

### บทที่ 3

## การศึกษาหาโครงสร้างผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{Br}$ โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยว

บทนี้เป็นการศึกษาหาโครงสร้างผลึกและได้รายงานเกี่ยวกับ การวิเคราะห์หาโครงสร้างผลึก รายละเอียดของโครงสร้างและเปรียบเทียบโครงสร้าง และสมบัติสเปกโทรสโกปีกับของสารประกอบเชิงซ้อนอื่นในระบบเดียวกัน

### 3.1 การวิเคราะห์หาโครงสร้างผลึกด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์ SHELXTL PC V5.03

ได้ส่งผลึกเดี่ยวของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{Br}$  ที่สังเคราะห์ได้ไปถ่ายภาพเอกซเรย์และบันทึกข้อมูลด้วยเครื่อง CAD4 four-circle single crystal diffractometer โดย Prof. Allan H.White แห่งมหาวิทยาลัยออสเตรเลียตะวันตก ประเทศออสเตรเลีย โดยบันทึกเป็นไฟล์ข้อมูลผลึก นำกลับมาหาโครงสร้างผลึกด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์ SHELXTL PC V5.03 ซึ่งทำงานบนเครื่องคอมพิวเตอร์ AcerPowerPro ที่ใช้หน่วยประมวลผล Pentium Pro 200 MHz หน่วยความจำ 32 Mb การหาโครงสร้างผลึกใช้วิธีตรง ( Direct Method ) และจัดเกลตาตำแหน่งอะตอมด้วยเทคนิค full-matrix least-square โดยมีขั้นตอนการหาโครงสร้างผลึกด้วยโปรแกรม SHELXTL PC V5.03 ดังนี้

#### 3.1.1 การสร้างไฟล์เริ่มต้น

จากการส่งผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{Br}$  ไปถ่ายภาพเอกซเรย์และได้บันทึกข้อมูลผลึกส่งกลับมาในไฟล์ข้อมูลชื่อ Cubrpr.cad ได้ทำการเปลี่ยนรูปแบบไฟล์ข้อมูลเป็น Cubrpr.hkl โดยใช้โปรแกรม XtalV3.2 จากนั้นจึงทำการหาโครงสร้างต่อไปด้วยโปรแกรม SHELXTL PC V5.03 โดยใช้โปรแกรมย่อย XPREP

XPREP จะอ่านข้อมูลผลึกจากไฟล์ข้อมูล Cubrpr.hkl แล้วทำการคำนวณหา Space group และเตรียมไฟล์เริ่มต้น ในการทำงานในส่วนของโปรแกรม XPREP นี้จะมีขั้นตอน การหาดังนี้

#### 1. Search for higher metric symmetry

ในส่วนนี้โปรแกรมจะอ่านข้อมูลผลึกและคำนวณหาระบบผลึกของสาร จะได้ว่าสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{Br}$  มีระบบผลึกแบบ Monoclinic

## 2. การคำนวณหา Space Group

โปรแกรมจะทำการคำนวณหา Space Group ให้จะได้ว่าสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{Br}$  มี Space group  $P2_1/c$

## 3. การคำนวณหา Unit cell content

จากการเลือกหัวข้อ Define unit-cell contents และทำการป้อนสูตรโมเลกุลที่ถูกต้องของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{Br}$  จะได้ข้อมูลดังนี้

Formula:  $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Br}$

Formula weight = 558.92

Tentative Z (number of formula units/cell) = 4.0 giving  $\rho = 1.530$ ,

non-H atomic volume = 18.4 and following cell contents and analysis:

C	92.00	49.42 %	H	92.00	4.15 %
---	-------	---------	---	-------	--------

N	24.00	15.04 %	O	8.00	5.73 %
---	-------	---------	---	------	--------

Cu	4.00	11.37 %	Br	4.00	14.30 %
----	------	---------	----	------	---------

$F(000) = 1132.0$  Mo-K(alpha) radiation  $\mu(\text{mm}^{-1}) = 2.58$

## 4. เตรียมข้อมูลและบันทึกข้อมูล

เป็นการเลือกหัวข้อ Set up shelxtl files หลังจากจบการทำงานของโปรแกรมจะมีการสร้างไฟล์ข้อมูลขึ้น 3 ไฟล์ดังนี้

Cubrpr.ins เป็นไฟล์ข้อมูลผลึกซึ่งใช้ในการหาโครงสร้างต่อไป

Cubrpr.prp แสดงถึงขั้นตอนในการทำงานของโปรแกรม XPREP

Cubrpr.pcf เป็นไฟล์ข้อมูลใช้ในการพิมพ์ข้อมูลผลึกด้วยโปรแกรม XCIF

### 3.1.2 การคำนวณหาตำแหน่งอะตอม

ใช้ไฟล์ข้อมูล Cubrpr.ins ที่ได้จากโปรแกรม XPREP โดยใช้โปรแกรม XS ในการทำงาน และจะมีการสร้างไฟล์ข้อมูลใหม่ขึ้นมา 2 ไฟล์คือ

Cubrpr.res เป็นไฟล์ข้อมูลผลึกแสดงตำแหน่งของอะตอมซึ่งใช้ในการหาโครงสร้างต่อไป

Cubrpr.lst เป็นไฟล์ข้อมูลแสดงขั้นตอนการทำงานของโปรแกรม XS

### 3.1.3 การดูโครงสร้างอะตอมเบื้องต้น

โปรแกรมที่ใช้คือโปรแกรม XP ซึ่งสามารถดูโครงสร้างโมเลกุลและสามารถคัดเลือกอะตอมที่ถูกต้องและตัดอะตอมที่ไม่ถูกต้องออกได้ โดยการเรียกใช้คำสั่งต่าง ๆ

### 3.1.4 การขจัดเกลตาตำแหน่งอะตอมและหาอะตอมเพิ่ม

โปรแกรมที่ใช้คือ XL ใช้ในการขจัดเกลตาตำแหน่งอะตอมและหาอะตอมเพิ่มโดยมีการทำงานเช่นเดียวกับโปรแกรม XS โดยใช้ไฟล์ Cubrpr.ins เป็นไฟล์เริ่มต้น และทำการขจัดเกลตาตำแหน่งอะตอมเป็นรอบตามที่ได้กำหนดไว้ในไฟล์ Cubrpr.ins ในแต่ละรอบของการขจัดเกลตาจะมีการรายงานสถานะการทำงานออกทางหน้าจอ

### 3.1.5 การดูภาพโครงสร้างโมเลกุลและคัดเลือกอะตอมที่ถูกต้อง

ใช้โปรแกรม XP เช่นเดียวกับในขั้นตอนที่ 3 ในการดูภาพโครงสร้างโมเลกุลและการคัดเลือกอะตอมที่ถูกต้อง หลังจากคัดเลือกอะตอมที่ถูกต้องและตัดอะตอมที่ไม่ถูกต้องแล้ว ได้ทำการหาอะตอมที่ยังไม่ครบด้วยโปรแกรม XL จนได้อะตอมที่ถูกต้องครบทุกอะตอม(ยังไม่หาอะตอม H)

### 3.1.6 การใส่ Anisotropic และหา disorder atom

สมบัติ Anisotropic ถูกกำหนดให้กับอะตอมทุกอะตอมยกเว้นอะตอม H ดังนั้นจึงต้องมีการกำหนดสมบัติ Anisotropic ให้กับทุกอะตอมก่อนการหาไฮโดรเจน โดยการเพิ่มคำสั่ง Anis เข้าไปในไฟล์ Cubrpr.ins แล้วใช้โปรแกรม XL ในการคำนวณ

หลังจากใส่สมบัติ Anisotropic จะมีขั้นตอนการคำนวณบันทึกในไฟล์ Cubrpr.lst จากการเปิดดูไฟล์ดังกล่าวพบว่าอะตอม C23 มีการ disorder จึงทำการแยกออกเป็น 2 ส่วนคืออะตอม C23A และ C23B และได้ขจัดเกลตา site occupancies ของอะตอมทั้งสองส่วนได้ค่าเท่ากับ 0.60 และ 0.40 ตามลำดับ

### 3.1.7 การหา H อะตอม หรือกำหนด H อะตอม

การหา H อะตอมกระทำหลังจากการใส่สมบัติ Anisotropic กับทุกอะตอมแล้ว โดยหาด้วยวิธีเดียวกับการหาอะตอมอื่นๆ โดยใช้โปรแกรม XL หาอะตอมเพิ่ม แล้วใช้โปรแกรม XP ในการหาอะตอม H ที่ถูกต้องต่อไป สำหรับอะตอม C23A และ C23B นั้นไม่สามารถหาอะตอม H ได้เนื่องจากเกิด disorder ดังนั้นจึงทำการกำหนดอะตอม H โดยใช้โปรแกรม XP เป็นโปรแกรมกำหนดโดยใช้คำสั่ง HADD 3 C23A เพื่อกำหนด H 3 อะตอมให้กับโมเลกุล C23A ส่วนโมเลกุล C23B ก็ใช้คำสั่งเดียวกันในการกำหนดอะตอม H

### 3.1.8 การสร้าง CIF ไฟล์และการพิมพ์ข้อมูลผลึกเพื่อการนำเสนอ

ได้ทำการสร้าง CIF ไฟล์โดยการเพิ่มบรรทัดคำสั่ง ACTA เข้าไปในไฟล์ Cubrpr.ins จากนั้นเรียกใช้โปรแกรม XL ในการคำนวณเพื่อสร้างไฟล์ Cubrpr.cif หลังจากจบการทำงานของโปรแกรม XL จะได้ไฟล์ Cubrpr.cif ซึ่งประกอบไปด้วยข้อมูล X-ray diffraction , ความยาวพันธะ , มุมพันธะ , ตำแหน่งอะตอม , thermal parameter

ทำการพิมพ์ข้อมูลผลึกโดยการเรียกใช้โปรแกรม XCIF ซึ่งได้เลือกพิมพ์ข้อมูลผลึกทั้งหมดจากไฟล์ Cubrpr.cif ดังแสดงไว้ในภาคผนวก ข

### 3.1.9 การใช้โปรแกรม PARST พิมพ์ข้อมูลผลึก

โปรแกรม PARST เป็น Free Ware ที่ใช้ในการพิมพ์ข้อมูลผลึกจากไฟล์ Cubrpr.cif ได้ใช้โปรแกรมนี้เนื่องจากว่าการพิมพ์ข้อมูลผลึกด้วยโปรแกรม PARST จะมีการพิมพ์ ตำแหน่งอะตอม H ซึ่งในโปรแกรม XCIF ไม่สามารถทำได้ ทั้งยังมีการใช้งานที่ง่ายกว่าโปรแกรม XCIF โดยมีคำสั่งการเรียกใช้ดังนี้

```
C:\PROJECT>prep93 Cubrpr
```

```
C:\PROJECT>Parst
```

```
:>Cubrpr.pin
```

```
:>Cubrpr.pot
```

จากการพิมพ์คำสั่งดังกล่าวข้อมูลผลึกจะถูกพิมพ์ออกทางเครื่องพิมพ์ (ดังแสดงในตารางที่ 3.1, 3.2, และ 3.3 )โดยอัตโนมัติและบันทึกไว้ในไฟล์ Cubrpr.pot

ตารางที่ 3.1 ข้อมูลผลึกและการขัดเกลตาสำหรับสารประกอบเชิงซ้อน [Cu(II)(bipyam)<sub>2</sub>  
(O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)]Br

Identification code	Cubrpr
Empirical formula	C <sub>23</sub> H <sub>23</sub> BrCuN <sub>6</sub> O <sub>2</sub>
Formula weight	558.92
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 <sub>1</sub> /c
Unit cell dimensions	a = 13.119(3) Å alpha = 90° b = 8.530(2) Å beta = 90.82° c = 21.688(4) Å gamma = 90°
Volume, Z	2426.7(8) Å <sup>3</sup> , 4
Density (measured)	Do not measured
Density (calculated)	1.530 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	2.578 mm <sup>-1</sup>
F (000)	1132
Crystal size	-
θ range for data collection	1.55 to 23.74°
Limiting indices	-11 ≤ h ≤ 14, -6 ≤ k ≤ 9, -24 ≤ l ≤ 24
Reflections collected	3740
Independent reflections	3698 (R <sub>int</sub> = 0.0198)
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	3698 / 0 / 385
Final R indices [I > 2σ (I)]	R1 = 0.0522, wR2 = 0.1292
R indices (all data)	R1 = 0.0674, wR2 = 0.1425
Largest diff. Peak and hole	0.926 and -0.976 eÅ <sup>-3</sup>

ตารางที่ 3.2 ความยาวพันธะ (Å) ,มุมพันธะ (°) และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานที่สำคัญของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu(II)(bipyam)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{Br}$

(a) ความยาวพันธะ (Å)

Cu-N(1)	1.987(4)
Cu-N(2)	2.023(4)
Cu-N(4)	2.005(4)
Cu-N(5)	2.142(4)
Cu-O(1)	2.015(3)
Cu-O(2)	2.687(3)
O(1)-C(21)	1.283(6)
O(2)-C(21)	1.242(7)

(b) มุมพันธะ (°)

N(1)-Cu-N(2)	89.3 (2)
N(5)-Cu-N(1)	99.9 (2)
N(5)-Cu-N(2)	99.7 (2)
N(4)-Cu-N(2)	96.1(2)
N(4)-Cu-N(1)	170.7(2)
N(4)-Cu-N(5)	86.7(2)
C(6)-N(3)-C(5)	131.4(5)
C(16)-N(6)-C(15)	131.5(5)
O(1)-Cu-N(1)	88.1(2)
O(1)-Cu-N(2)	154.1(2)
O(1)-Cu-N(5)	106.1(2)
O(1)-Cu-N(4)	83.7(2)
O(1)-Cu-O(2)	53.5(2)
N(2)-Cu-N(5)	99.7(2)
O(2)-C(21)-O(1)	121.2(2)

ตารางที่ 3.3 สมการของ least-squares planes ในรูปแบบของ  $AX+BY+CZ = D$  เมื่อ X,Y,Z เป็นแกน orthogonal พร้อมค่าเบี่ยงเบน (Å) ของอะตอมที่เกี่ยวข้องในระนาบของสารประกอบประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu(II)(bipyam)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{Br}$

ระนาบ	A	B	C	D
(1)	N(1), C(1) - C(5) (r.m.s.d 0.012)			
	2.002	8.080	-6.163	5.834
(2)	C(6)- C(10), N(2) (r.m.s.d 0.009)			
	-0.819	7.067	-12.048	2.188
(3)	N(1), C(1) - C(5), N(3), C(6) - C(10), N(2) (r.m.s.d 0.200)			
	0.630	7.833	-8.538	4.735
	[N(3) -0.326]			
(4)	N(4), C(11) - C(15) (r.m.s.d 0.019)			
	11.174	4.300	2.834	11.266
(5)	C(16) -C(20), N(5) (r.m.s.d 0.015)			
	10.641	2.153	11.190	10.060
(6)	N(4), C(11) - C(15), N(6), C(16) - C(20), N(5) (r.m.s.d 0.246)			
	11.369	3.405	6.222	11.581
	[N(6) -0.377]			
(7)	O(1), O(2), C(21), C(22) (r.m.s.d 0.019)			
	11.663	-3.301	5.034	6.385
	[C(21) -0.032]			
(8)	Cu, N(2), N(5), O(1), O(2), C(21), C(22) (r.m.s.d 0.096)			
	11.043	-4.287	4.014	5.622

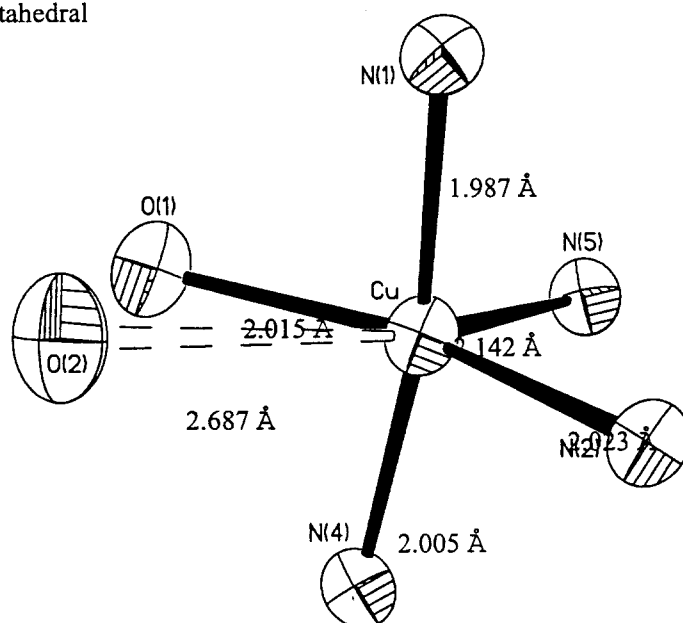
ตารางที่ 3.3 สมการของ least-squares planes ในรูปแบบของ  $AX+BY+CZ = D$  เมื่อ X,Y,Z เป็นแกน orthogonal พร้อมค่าเบี่ยงเบน ( $\text{\AA}$ ) ของอะตอมที่เกี่ยวข้องในระนาบของสารประกอบประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu(II)(bipyam)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{Br}$  (ต่อ)

ระนาบ	A	B	C	D
(9)	N(1), N(2), N(4), O(1) (r.m.s.d 0.172)			
	4.416	-3.961	17.869	2.793
	[O(1)- 0.182. Cu 0.280]			
(10)	N(2), N(5), O(1), O(2) (r.m.s.d 0.030)			
	10.746	-4.635	3.727	5.177
	[Cu -0.007 ]			
Dihedral angle ( $^\circ$ ) between normals toplanes: (1) - (2) 21.22,				
(4) - (5) 26.69, (3) - (6) 73.11, (7) - (8) 7.67				

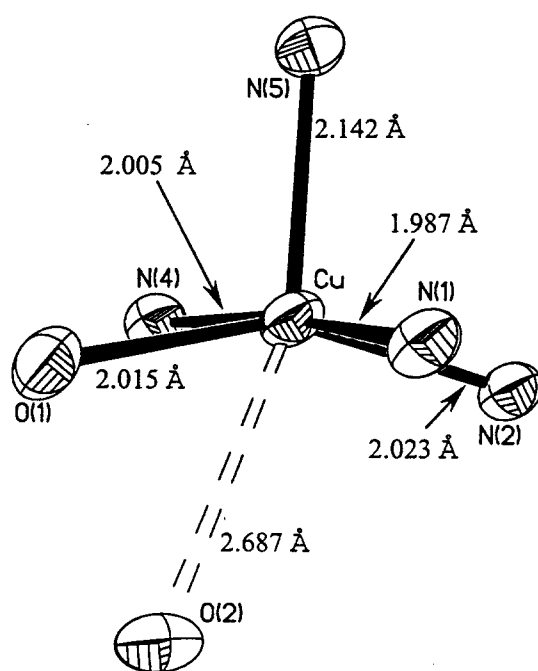
### 3.2 โครงสร้างผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{Br}$

สารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{Br}$  ประกอบด้วยแคตไอออน  $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]^+$  ซึ่งเป็นไอออนเชิงซ้อนและแอนไอออน  $\text{Br}^-$  ไอออนเชิงซ้อนนี้มีโครโมฟอร์ชนิด  $\text{CuN}_4\text{O}_2$  มีสเตอริโอเคมีพื้นฐานแบบ cis-distorted octahedral ที่เป็นแบบ asymmetric cis-distorted octahedral เนื่องจากอะตอม O ทั้งสองของลิแกนด์ไพริพรีอเนตโคออร์ดิเนตกับ Cu (II) แบบอสมมาตรมาก ๆ ( $\Delta O = [(\text{Cu}-\text{O}2) - (\text{Cu}-\text{O}1)] = [2.687 - 2.015] = 0.672 \text{ \AA}$ ) มุมไบท์ของลิแกนด์ไพริพรีอเนต  $[\text{O}(1)-\text{Cu}-\text{O}(2)]$  มีค่าน้อยกว่า  $90^\circ$  มาก คือเท่ากับ  $53.5^\circ$  มุม  $\text{N}(1)-\text{Cu}-\text{N}(4)$  เป็นมุมในตำแหน่ง axial (มุมนอกระนาบฐานสี่เหลี่ยม) ที่เกือบจะเป็นเส้นตรงมีค่าเท่ากับ  $170.7^\circ$  ระนาบฐานสี่เหลี่ยมประกอบด้วยอะตอม  $\text{N}(2)$ ,  $\text{N}(5)$ ,  $\text{O}(1)$  และ  $\text{O}(2)$  ดังรูปที่ 3.1 มุม  $\text{O}(1)-\text{Cu}-\text{N}(2)$  และ มุม  $\text{O}(2)-\text{Cu}-\text{N}(5)$  ซึ่งเป็นมุมภายในของระนาบฐานสี่เหลี่ยมมีค่าน้อยกว่า  $180^\circ$  ค่อนข้างมากโดยมีค่าเท่ากับ  $154.1^\circ$  และ  $159.1^\circ$  ตามลำดับ

สำหรับพันธะ  $\text{Cu}-\text{O}(1)$  มีความยาวเท่ากับ  $2.015 \text{ \AA}$  ซึ่งสอดคล้องกับความยาวพันธะปกติของพันธะ  $\text{Cu}-\text{O}$  ( $\approx 2.00 \text{ \AA}$ ) ความยาวพันธะในตำแหน่ง axial  $[\text{Cu}-\text{N}(1)$  และ  $\text{Cu}-\text{N}(4)]$  มีค่าเกือบเท่ากัน โดยมีค่า  $\Delta N_{1,4} = (\text{Cu}-\text{N}4) - (\text{Cu}-\text{N}1) = (2.005 - 1.987 \text{ \AA}) = 0.018 \text{ \AA}$  ดังแสดงในรูปที่ 3.1 สำหรับความยาวพันธะ  $\text{Cu}-\text{N}(2)$  และ  $\text{Cu}-\text{N}(5)$  มีค่าแตกต่างกันค่อนข้างมากโดยมีค่า  $\Delta N_{2,5} = (\text{Cu}-\text{N}5) - (\text{Cu}-\text{N}2) = (2.142 - 2.023 \text{ \AA}) = 0.119 \text{ \AA}$  โดยพันธะ  $\text{Cu}-\text{N}(5)$  ที่ยาวจะอยู่ตรงข้ามกับพันธะที่ยาวของ  $\text{Cu}-\text{O}(2)$  ซึ่งพบเสมอและเกิดขึ้นตามปกติสำหรับโครงสร้างแบบ asymmetric cis-distorted octahedral



รูปที่ 3.1 แสดงโครงสร้างแบบ asymmetric cis-distorted octahedral และ ORTEP thermal ellipsoid plot, 30 % probability ellipsoids ของโครโมฟอร์  $\text{CuN}_4\text{O}_2$  ของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{Br}$



รูปที่ 3.2 แสดงโครงสร้างแบบ distorted square-based pyramidal five-coordinate ของโครโมฟอร์  $\text{CuN}_3\text{O}_2\text{N}'$  ที่มีพันธะที่ 6 ยาวมาก

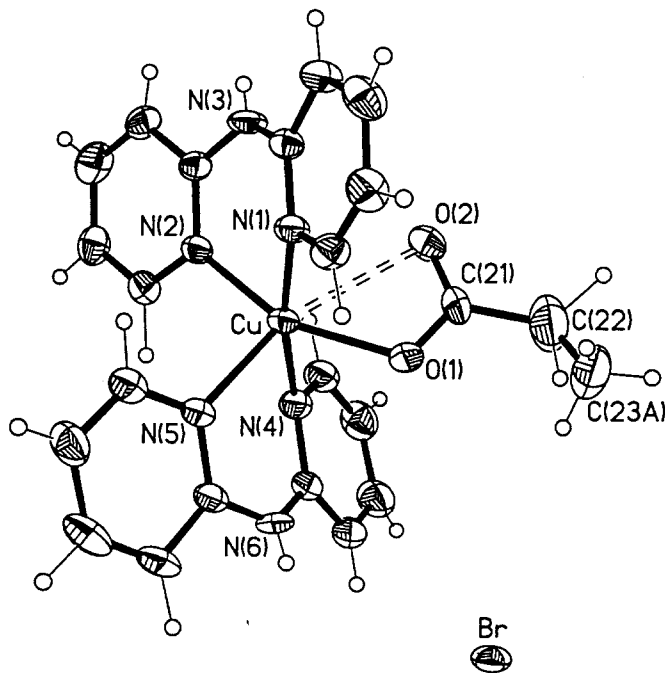
จากโครงสร้างในรูปที่ 3.2 หากไม่พิจารณาพันธะ  $\text{Cu-O}(2)$  ซึ่งเป็นพันธะที่ยาว  $>2.6$  Å ไอออนเชิงซ้อนนี้จะมีโครงสร้างแบบ five-coordinate ที่มีพันธะ  $\text{Cu-N}(5)$  เป็นพันธะในแนว axial ที่มีค่าเท่ากับ 2.142 Å ซึ่งเป็นพันธะที่ยาวมากกว่าพันธะทั้งสี่ที่ฐานสี่เหลี่ยม [อะตอม  $\text{O}(1)$ ,  $\text{N}(1)$ ,  $\text{N}(4)$ ,  $\text{N}(2)$  เป็นอะตอมที่ฐานสี่เหลี่ยม] โดยที่อะตอม  $\text{Cu}$  ยกขึ้นเหนือระนาบฐานสี่เหลี่ยมนี้เท่ากับ 0.28 Å ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะตามปกติของโครงสร้างแบบ square pyramidal มีมุม  $\text{O}(1)\text{-Cu-N}(2)$  เป็น basal angle ที่อยู่ตรงข้ามกับพันธะ  $\text{Cu-N}(5)$  ซึ่งเป็นพันธะที่ยาว ระนาบฐานสี่เหลี่ยมนี้จะบิดเบี้ยวไปจากโครงสร้างแบบ regular square pyramidal เล็กน้อย  $\tau = \{[\text{N}(1)\text{-Cu-N}(4)] - [\text{N}(2)\text{-Cu-O}(1)]\} / 60$  เท่ากับ 0.28 ซึ่งเป็นค่าที่ใกล้เคียงกับของสารประกอบเชิงซ้อนที่มีโครงสร้างแบบ regular square pyramidal ( $\tau=0$ ) ทำให้ได้โครงสร้างแบบ distorted square-based pyramidal ที่มีพันธะที่ 6 โคออร์ดิเนตกับ  $\text{Cu(II)}$  ด้วยพันธะที่ยาว

ถึงแม้อะตอม  $\text{O}(2)$  จะโคออร์ดิเนตยึดออกไปจากแนวแกน  $z$  ของโครโมฟอร์  $\text{CuN}_3\text{ON}'$  (ซึ่งเป็นโครงสร้างแบบ square pyramidal) ด้วยความยาวพันธะมากกว่า 2.6 Å แต่ก็ค่อนข้างใกล้กับไอออน  $\text{Cu}^{2+}$  มากพอที่จะรู้สึกถึงแรงกระทำแบบ off-the-z-axis ได้ ดังนั้นโครงสร้างที่เหมาะสมที่สุดที่อธิบายถึงการจัดเรียงอะตอมของโครโมฟอร์  $\text{CuN}_4\text{O}_2$  คือโครงสร้างแบบ square-pyramidal cis-distorted octahedral ( $4+1+1^*$ ) ซึ่งเป็นโครงสร้างที่อยู่ระหว่างโครงสร้างแบบ

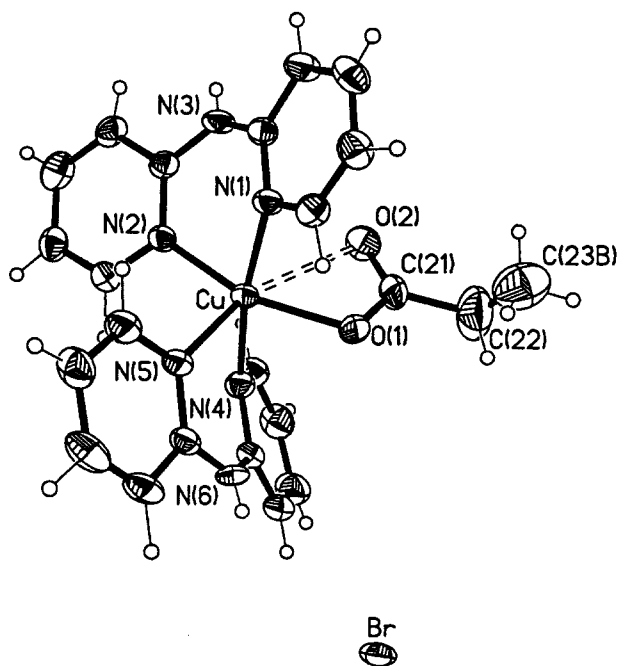
asymmetric cis-distorted octahedral และแบบ distorted square - based pyramidal five - coordinate ที่มีอะตอม O(2) ของลิแกนด์โพรพิออนेटโคออร์ดิเนตเป็นพันธะที่ 6 กับ Cu(II) ด้วยพันธะที่ยาวมากกว่า 2.6 Å รูปที่ 3.3 และ 3.4 แสดงโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{Br}$  ที่มี C(23) ของลิแกนด์โพรพิออนेट disorder ด้วย site occupation factor 60% และ 40% ตามลำดับ

ฟิริตินแต่ละวงของลิแกนด์ bipyam จะแบนราบ (planar) ส่วนลิแกนด์ bipyam ไม่แบนราบ (non-planar) จะบิด (twisted) ไปเล็กน้อยรอบพันธะ N-C ของเอมีน มุมไดฮีดรอล (dihedral angles) ระหว่างวงฟิริตินของ bipyam N(1)/N(2) และ N(4)/N(5) มีค่าเท่ากับ 21.22° และ 26.69° มุมไบท์ (bite angles) ของลิแกนด์ bipyam เท่ากับ 89.3° และ 86.7° ตามลำดับ ระนาบเฉลี่ย (mean planes) ของลิแกนด์ bipyam ทำมุมซึ่งกันและกันเท่ากับ 73.11°

กลุ่มโพรพิออนेट ยกเว้นอะตอม C(23) ค่อนข้างแบนราบ และค่อนข้างแบนราบในแนวเดียวกับระนาบของอะตอม Cu, N(2), N(5) โดยมุมไบท์ของลิแกนด์โพรพิออนेट O(1)-Cu-O(2) มีค่าเท่ากับ 53.5° ความยาวพันธะเฉลี่ยของพันธะ C-O ซึ่งเท่ากับ 1.263 Å โดยความยาวของแต่ละพันธะ C-O จะแตกต่างกันไม่มาก (1.283 และ 1.242 Å) ทั้ง ๆ ที่ Cu-O(1) และ Cu-O(2) มีความยาวพันธะแตกต่างกันมาก,  $\Delta O = 0.672$  Å อย่างไรก็ตามความยาวและมุมพันธะระหว่างอะตอม O(1), O(2) กับ C21 และระหว่างอะตอม O(1), O(2) กับ Cu มีค่าสอดคล้องกับของสารประกอบเชิงซ้อนในระบบเดียวกันและระบบของลิแกนด์อะซีเตตดังตารางที่ 3.4



รูปที่ 3.3 แสดงโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{Br}$ , site occupation factor ของ C(23) 60%

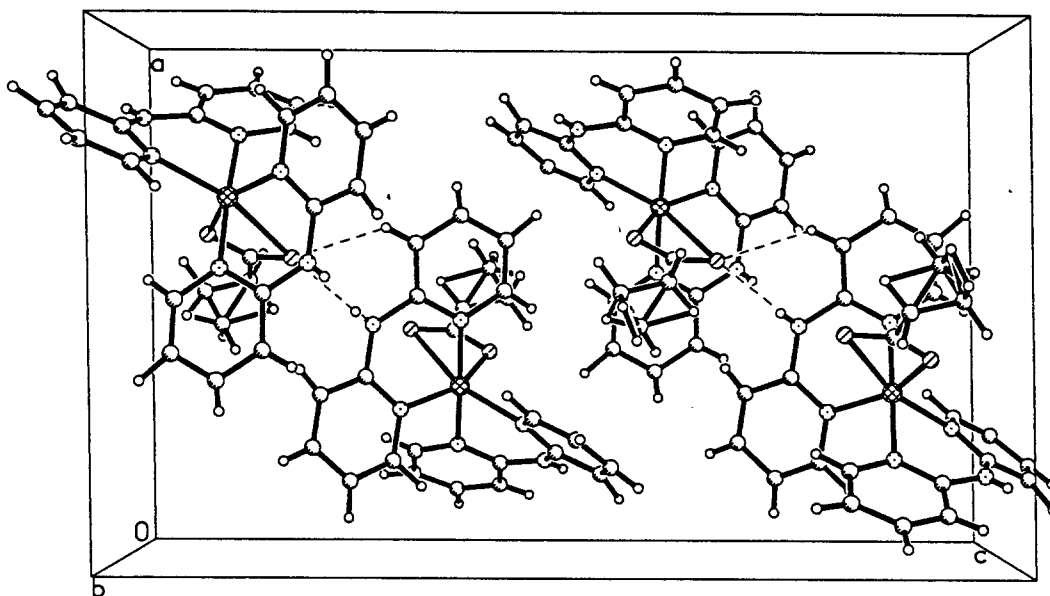


รูปที่ 3.4 แสดงโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu(II)(bipyam)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{Br}$ ,

site occupation factor ของ C(23) 40%

ตารางที่ 3.4 ข้อมูลทางคริสตัลโลกราฟีของแอนไอออน  $[\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3]^-$  และ  $[\text{O}_2\text{CCH}_3]^-$

สารประกอบเชิงซ้อน	C-O(1)	C-O(2)	O(1)-C-O(2)	O(1)-M-O(2)
$[\text{Cu(bipyam)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{Br}$	1.283(6)	1.242(7)	121.2(2)	53.5(2)
$[\text{Cu(bipyam)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)][\text{NO}_3]$	1.271(1)	1.246(1)	121.1	53.7
$[\text{Cu(bipyam)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{I}$	1.269(5)	1.304(6)	116.6(4)	52.7
$[\text{Cu(bipyam)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{Cl}$	1.261(4)	1.230(6)	122.6(4)	54.1
$[\text{Cu(bipyam)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)][\text{NO}_3]$	1.277(8)	1.237(8)	122.7	53.9
$[\text{Cu(bipy)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)][\text{ClO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.238(5)	1.241(5)	122.8	52.0
$[\text{Cu(bipy)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)][\text{BF}_4]$	1.270(6)	1.252(7)	122.2	52.0
$[\text{Cu(phen)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)][\text{ClO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.234(3)	1.234(3)	-	-
$[\text{Cu(phen)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)][\text{ClO}_4]$	1.175(6)	1.160(6)	121.7	52.1
$[\text{Cu(phen)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)][\text{BF}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.233	1.233 <sup>a</sup>	117.0	55.4
$[\text{Cu(phen)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)][\text{BF}_4]$	1.252(4)	1.228(4)	-	-



รูปที่ 3.5 แสดงเซลล์หน่วยของ  $[\text{Cu(II)(bipyam)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{Br}$

### 3.3 การเปรียบเทียบโครงสร้างผลึกและสมบัติสเปกโทรสโกปี

#### 3.3.1 โครงสร้างผลึก

ได้ทำการเปรียบเทียบโครงสร้างผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu(II)(bipyam)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{Br}$  [1] กับโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนที่ได้มีการศึกษามาก่อนในระบบเดียวกัน คือสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu(II)(bipyam)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{Y}$  เมื่อ  $\text{Y} = \text{NO}_3^-$  [2],  $\text{I}^-$  [3],  $\text{Cl}^-$  [4] ดังตารางที่ 3.5 จะเห็นว่าสารประกอบเชิงซ้อนทั้ง 4 ตกผลึกในระบบโมโนคลินิก มีหมู่ปริภูมิ  $P2_1/c$  และ  $Z = 4$  [ยกเว้นสาร [4] ที่ตกผลึกในระบบไตรคลินิก มีหมู่ปริภูมิ  $P-1$  และ  $Z = 2$ ] ประกอบด้วยแคตไอออนที่เหมือนกันคือ  $[\text{Cu(II)(bipyam)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]^+$  ซึ่งมีโครโมฟอร์ชนิด  $\text{CuN}_4\text{O}_2$  เหมือนกัน มีสเตอริโอเคมีพื้นฐานแบบ cis-distorted octahedral โดยมีอะตอม O(2) จากกลุ่มโพพิอเนตโคออร์ดิเนตกับไอออน Cu(II) อย่างสมมาตรมาก ๆ,  $\Delta\text{O} > 0.600 \text{ \AA}$  ดังนั้นสเตอริโอเคมีของสารประกอบเชิงซ้อนทั้ง 4 จึงใกล้เคียงกันมากและเป็นแบบ square pyramidal distorted octahedral ที่มีโครโมฟอร์ชนิด  $\text{CuN}_4\text{OO}'$  ซึ่งมีรูปแบบการโคออร์ดิเนตกับไอออน Cu(II) ที่เหมือนกันคือชนิด  $(4+1+1^*)$  โดยมีการบิดเบี้ยวของโครงสร้าง (ความยาวพันธะและมุมพันธะ) ที่แตกต่างกันเล็กน้อย และมีค่า  $\tau$  ต่างกันเล็กน้อยคือเท่ากับ 0.28, 0.22, 0.31 และ 0.22 สำหรับสารประกอบเชิงซ้อน [1]-[4] ตามลำดับ ความยาวพันธะ Cu-O(2) ของสารประกอบเชิงซ้อนทั้ง 4 มีค่าใกล้เคียงกันโดยมีค่า  $\Delta\text{O}$  เท่ากับ 0.672, 0.645, 0.662 และ 0.647 ตามลำดับ แสดงว่า cation distorted isomers เหล่านี้มีความบิดเบี้ยวของโครโมฟอร์และโมเลกุลที่ใกล้เคียงกันมาก

ตารางที่ 3.5 แสดงข้อมูลโครงสร้างโมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)][\text{Y}]$  เมื่อ  $[\text{Y}] = \text{Br}^-$  [1],  $\text{NO}_3^-$  [2],  $\text{I}^-$  [3] และ  $\text{Cl}^-$  [4]

สารประกอบ เชิงซ้อน	[1] $\text{Br}^-$	[2] $\text{NO}_3^-$	[3] $\text{I}^-$	[4] $\text{Cl}^-$
Space group	$\text{P2}_1/\text{c}$	$\text{P2}_1/\text{c}$	$\text{P2}_1/\text{c}$	$\text{P}\bar{1}$
a, Å	13.119	13.058	13.445	9.275
b, Å	8.530	8.677	8.471	10.390
c, Å	21.688	21.482	21.714	14.079
$\alpha$ , °	-	-	-	98.50
$\beta$ , °	90.82	92.79	91.82	90.82
$\gamma$ , °	-	-	-	99.95
Z	4	4	4	2
Cu – N(1)	1.987(4)	1.986(4)	1.987(4)	1.994(4)
Cu – N(2)	2.023(4)	2.015(4)	2.030(4)	2.023(2)
Cu – N(4)	2.005(4)	2.006(4)	2.002(4)	2.031(2)
Cu – N(5)	2.142(4)	2.146(4)	2.136(4)	2.188(3)
Cu – O(1)	2.015(3)	2.019(2)	2.018(3)	1.992(2)
Cu – O(2)	2.687(3)	2.664(3)	2.680(3)	2.639(3)
C21 – O(1)	1.283(6)	1.271(6)	1.269(5)	1.261(5)
C21 – O(2)	1.242(7)	1.246(5)	1.304(6)	1.230(6)
$\alpha_1$	154.1(2)	157.2(4)	152.8(2)	158.9(11)
$\alpha_2$	106.1(2)	103.8(9)	106.9(2)	100.7(10)
$\alpha_3$	99.7(2)	99.0(9)	100.2(2)	100.5(10)
$\Delta\text{O}$	0.672	0.645	0.662	0.647
$\Delta\text{N}_{2,5}$	0.119	0.131	0.106	0.165
$\delta$	0.809	0.796	0.783	0.841
$\tau$	0.28	0.22	0.31	0.22

$$\Delta\text{O} = [(\text{Cu}-\text{O}(2)) - (\text{Cu}-\text{O}(1))], \Delta\text{N}_{2,5} = [(\text{Cu}-\text{N}(5)) - (\text{Cu}-\text{N}(2))], \delta = [\Delta\text{O} + \Delta\text{N}_{2,5} + \Delta\text{N}_{1,4}]$$

$$\alpha_1 = [ \text{O}(1) - \text{Cu} - \text{N}(2) ], \alpha_2 = [ \text{O}(1) - \text{Cu} - \text{N}(5) ], \alpha_3 = [ \text{N}(2) - \text{Cu} - \text{N}(5) ]$$

$$\tau = \{ [ \text{N}(1) - \text{Cu} - \text{N}(4) ] - [ \text{N}(2) - \text{Cu} - \text{O}(1) ] \} / 60$$

### 3.3.2 อิเล็กทรอนิกส์ฟิวส์รีเฟลคแตนซ์สเปกตรัม

อิเล็กทรอนิกสฟิวส์รีเฟลคแตนซ์สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu(II)(bipyam)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{Y}$  เมื่อ  $\text{Y} = \text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{I}^-$  และ  $\text{Cl}^-$  มีลักษณะคล้ายกันมากดังแสดงในรูปที่ 2.2 และตารางที่ 3.6 ประกอบด้วยพีคหลัก 2 พีคที่มีความเข้มเกือบเท่ากัน ที่ตำแหน่ง 9.5, 9.7, 9.2 และ 9.5 kK ตามลำดับสำหรับพีคที่พลังงานต่ำ และที่ตำแหน่ง 14.4, 15.0, 14.2 และ 14.9 kK ตามลำดับสำหรับพีคที่เกิดที่พลังงานสูง โดยพีคทั้งสองห่างกันเท่ากับ 4.9, 5.3, 5.0 และ 5.4 kK ตามลำดับ เมื่อ  $\text{Y} = \text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{I}^-$  และ  $\text{Cl}^-$  ซึ่งสอดคล้องกับรูปแบบของอิเล็กทรอนิกสเปกตรัมของโครโมฟอร์  $\text{CuN}_4\text{O}_2$  ที่มีสเตอริโอเคมีแบบ cis-distorted octahedral

ตารางที่ 3.6 แสดงรีเฟลคแตนซ์สเปกตรัมของ  $[\text{Cu(II)(bipyam)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{Y}$  เมื่อ  $\text{Y} = \text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{I}^-$  และ  $\text{Cl}^-$

Complexes	Reflectance Spectra, kK	Cu - O1 Å	Cu - O2 Å	$\Delta\text{O}$ Å	$\Delta\text{N}$ Å
$[\text{Cu(II)(bipyam)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)][\text{Br}^-]$	14.4, 9.5	2.015	2.687	0.672	0.119
$[\text{Cu(II)(bipyam)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)][\text{NO}_3^-]$	15.0, 9.7	2.020	2.669	0.645	0.131
$[\text{Cu(II)(bipyam)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)][\text{I}^-]$	14.2, 9.2	2.024	2.686	0.662	0.106
$[\text{Cu(II)(bipyam)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)][\text{Cl}^-]$	14.9, 9.5	1.992	2.687	0.695	0.172

$$\Delta\text{O} = [\text{Cu-O}(2)] - [\text{Cu-O}(1)], \Delta\text{N} = [\text{Cu-N}(5)] - [\text{Cu-N}(2)]$$

และมีสถานะพื้นเป็น  $d_{x^2-y^2}$  ดังนั้นพีคทั้งสองเกิดจากการทรานซิชันของอิเล็กตรอนจาก

$d_{xy} \longrightarrow d_{x^2-y^2}$  และ  $(d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}) \longrightarrow d_{x^2-y^2}$  สำหรับพีคที่มีพลังงานต่ำและสูงตามลำดับ ถ้า

พิจารณาสเตอริโอเคมีของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Cu(II)(bipyam)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{Y}$  แบบ distorted square - based pyramidal (4+1+1\*) ที่มีพันธะที่ 6 (Cu-O2) ยาวมากดังตารางที่ 3.6 สารประกอบเชิงซ้อนเหล่านี้จะมีสถานะพื้นเป็น  $d_{x^2-y^2}$  และพีคทั้งสองจะเกิดจากการทรานซิชันของอิเล็กตรอนจาก

$d_{x^2-y^2} \longrightarrow d_{x^2-y^2}$  และ  $(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) \longrightarrow d_{x^2-y^2}$  สำหรับพีคที่มีพลังงานต่ำและสูงตามลำดับ