

บทที่ 3

โครงสร้างผลึก

ของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)][\text{NO}_3]$ (I)

3.1 การหาโครงสร้างผลึก (structure determination)

ได้ส่งผลึกเดี่ยวของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)][\text{NO}_3]$ ไปถ่ายภาพเอ็กซเรย์และบันทึกข้อมูลด้วยเครื่อง CAD4 four-circle single crystal diffractometer โดย Prof. Allan H. White แห่งมหาวิทยาลัยออสเตรเลียตะวันตก ประเทศออสเตรเลีย [ข้อมูลของผลึกและการขัดเกลตา (crystal and refinement data) แสดงดังในตารางที่ 3.1] โดยบันทึกบนเทปแม่เหล็กนำกลับมาใส่ (load) ลงบนเครื่องคอมพิวเตอร์ PC- เพื่อคำนวณโครงสร้างผลึกด้วยโปรแกรมสำเร็จรูป XTAL version 3.2 ความหนาแน่นของผลึก (D_m) หาโดยวิธี Floatation ในสารละลายผสม dibromomethane และ acetone

วิธีที่ใช้หาโครงสร้างผลึกใช้ทั้ง direct method และ heavy atom method และขัดเกลตาโดยเทคนิค full-matrix least-square โดย minimize $\sum w (|F_o| - |F_c|)^2$ พบว่า C(22) และ C(23) ของกลุ่มโพรพิออนเนตและอะตอม O(3), O(4), O(5) ของกลุ่มไนเตรตเกิด disorder โดยพิจารณาให้พันธะ C(21)-C(22) และ C(22)-C(23) ของกลุ่มโพรพิออนเนตและพันธะ N-O(3), N-O(4) และ N-O(5) ของกลุ่มไนเตรตแบ่งเป็น 2 กลุ่มที่มีทิศทางต่างกัน

จากการขัดเกลตา site occupancies ของ C(22) และ C(23) ของกลุ่มโพรพิออนเนต และ O(3), O(4), O(5) ของกลุ่มไนเตรตพบว่ามีค่าเท่ากับ 0.45 สำหรับ C(22)A, C(23)A และ 0.55 สำหรับ C(22) B และ C(23) B; 0.78 สำหรับ O(3)A, O(4)A, O(5)A และ 0.22 สำหรับ O(3)B, O(4)B และ O(5)B ได้ขัดเกลตาอะตอมที่ไม่ใช่ไฮโดรเจนทั้งหมดแบบ anisotropic อะตอมของไฮโดรเจนที่ C(22)A, C(22)B, C(23)A และ C(23)B ได้จากการคำนวณทางเรขาคณิตโดยกำหนดค่าความยาวพันธะ C-H เท่ากับ 0.95 Å และกำหนดให้ค่า temperature factor เท่ากับ 0.07 Å² ส่วนอะตอมไฮโดรเจนที่เหลือหาตำแหน่งโดย difference fourier map และขัดเกลตาแบบ isotropic การขัดเกลตา converged เมื่อค่า shift-to-error ของตัวแปรใด ๆ เท่ากับ 0.001 โดยขัดเกลตา weighting scheme $w = k/\sigma^2$

$|F_o|^2 + g|F_c|^2$ ข้อมูลที่ได้จากการขัดเกลาท้ายสุด (final refinement data) โดยวิธี blocked matrix least-square แสดงดังในตารางที่ 3.1 ค่าดัชนีความเชื่อถือเขียนในเทอมของ structure factor, $|F|$ ได้ดังนี้

$$R = (\sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|)$$

$$R_w = (\sum w ||F_o| - |F_c||^2 / \sum w |F_o|^2)^{1/2}$$

ในการหาโครงสร้างและคำนวณทั้งหมดใช้โปรแกรมสำเร็จรูป XTAL 3.2 ที่ติดตั้งบนคอมพิวเตอร์ PC ซึ่งประกอบด้วยโปรแกรมย่อยหลายโปรแกรมมีขั้นตอนหลัก ๆ 5 ขั้นตอนดังนี้

(1) Getting started

ขั้นตอนนี้เป็นการสร้าง binary data file เพื่อเป็นข้อมูลเบื้องต้นในการหาโครงสร้างในขั้นต่อไปโดยใช้โปรแกรมย่อย STARTX, DIFDAT, SORTF และ ADDREF

(2) solving the structure

ขั้นตอนนี้ใช้ทั้ง direct method และ heavy atom method ในการหาโครงสร้าง

(3) Refining atom parameters

ขั้นตอนนี้ใช้ full matrix least-square ในการคำนวณโดยการขัดเกลา (refinement) พิกัดอะตอม (atomic coordinates) และเทอร์มอลพารามิเตอร์ (thermal parameters) ต่าง ๆ พร้อมทั้งบอกค่าแฟคเตอร์ความเชื่อถือ (R-factor) ในการขัดเกลาแต่ละรอบ (cycle) โดยใช้โปรแกรมย่อย ADDATM, CRYLSQ และ RSCAN

(4) Checking geometry

ขั้นตอนนี้เป็นการตรวจสอบผลที่ได้ว่าถูกต้องหรือไม่โดยการตรวจค่า R-factor (R) โดยให้มีค่าน้อยสุดอยู่ในช่วง 0.02-0.06 หรือ 2-6% และพิจารณาว่าอะตอมต่าง ๆ พันธะกันหรือไม่ตลอดจนดูค่ามุมพันธะและความยาวพันธะว่าถูกต้องเหมาะสมหรือไม่โดยใช้โปรแกรมย่อย CRYLSQ, BONDLA, FOURR, PEKPIK และ BONDAT

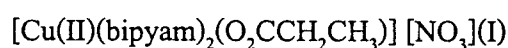
(5) Finishing the analysis

ขั้นตอนนี้เป็นการนำข้อมูลที่ได้มาวาดโครงสร้างและจัดเตรียมข้อมูลต่าง ๆ สำหรับตีพิมพ์โดยใช้โปรแกรมย่อย LSQPL, PLOT, และ LISTFC

ความยาวพันธะและมุมพันธะที่สำคัญของอะตอมแสดงในตารางที่ 3.2 ส่วน mean planes ที่เกี่ยวข้องพร้อม dihedral angles ระหว่างระนาบแสดงดังในตาราง 3.3 โครงสร้างโมเลกุลและการบรรจุโมเลกุลในเซลล์หน่วยแสดงในรูปที่ 3.1 และ 3.2 ตามลำดับ

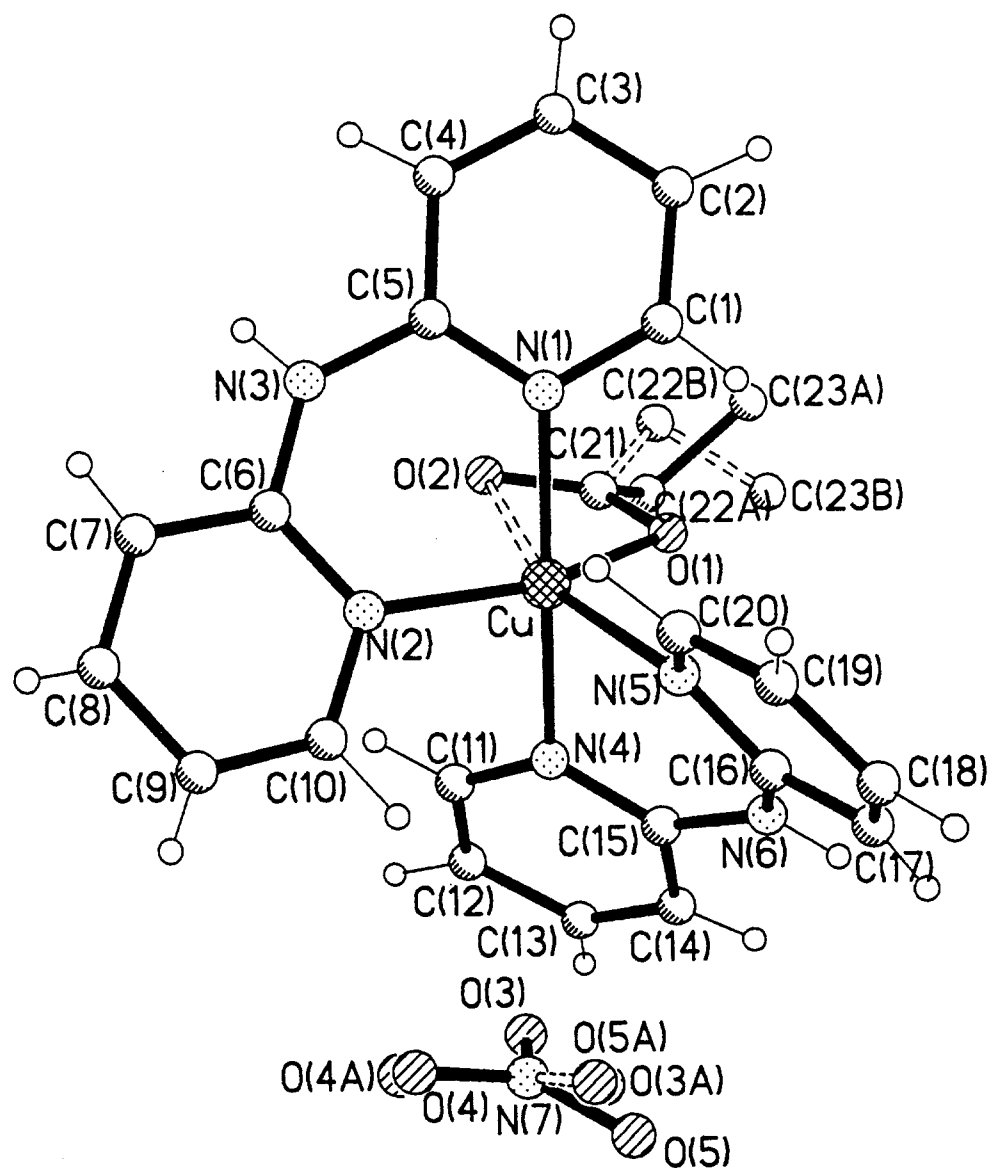
พิกัดของอะตอมทั้งหมดซึ่งรวมทั้งตำแหน่งของอะตอมไฮโดรเจนทั้งหมด anisotropic temperature factor ความยาวพันธะ และมุมพันธะทั้งหมดแสดงไว้ในภาคผนวก ข ตารางที่ ผ1 ถึง ผ5 ตามลำดับ ส่วนผลงานตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ [Acta Cryst.C (1998). C54, 199-201] ได้แนบมาดังในภาคผนวก ค

ตารางที่ 3.1 ข้อมูลผลึกและการขัดเงาสำหรับสารประกอบเชิงซ้อน

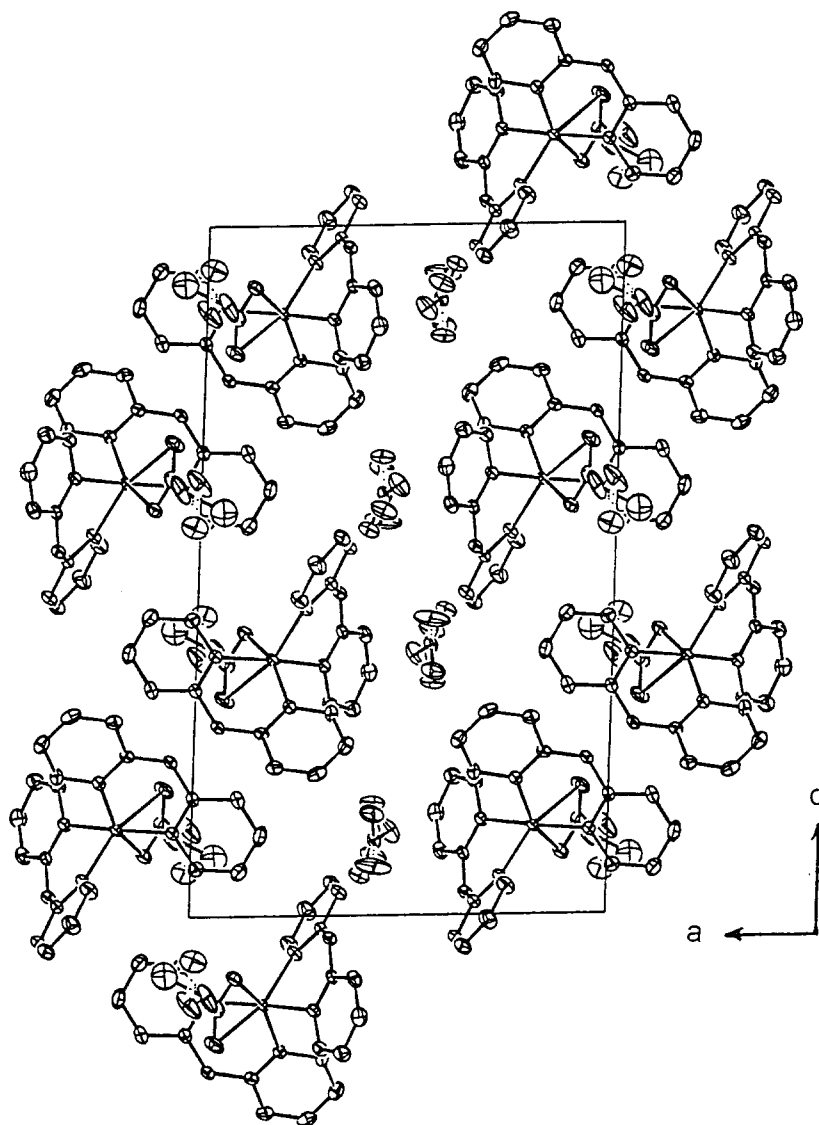


Identification code	cvg1
Empirical formula	$\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{CuN}_7\text{O}_5$
Formula weight	541.02
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P2_1/c$
Unit cell dimensions	$a = 13.058(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 8.677(10) \text{ \AA}$ $\beta = 92.790(10)^\circ$ $c = 21.842(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume, Z	$2471.9(9) \text{ \AA}^3, 4$
Density (measured)	1.423 Mg/m^3
Density (calculated)	1.454 Mg/m^3
Absorption coefficient	0.932 mm^{-1}
F (000)	1116
θ range for data collection	1.56 to 25.01°
Limiting indices	$0 \leq h \leq 14, -1 \leq k \leq 10, -25 \leq l \leq 25$
Reflections collected	5640

Independent reflections	4337 ($R_{int} = 0.0209$)
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	4333 / 16 / 372
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0376$, $wR2 = 0.1021$
R indices (all data)	$R1 = 0.0520$, $wR2 = 0.1080$
Largest diff. peak and hole	0.360 and $-0.339 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$



รูปที่ 3.1 โครงสร้างผลึกของ $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)][\text{NO}_3]$ (I)



รูปที่ 3.2 หน่วยเซลล์ของ [Cu(II)(bipyam)₂(O₂CCH₂CH₃)] [NO₃] (I)

ตารางที่ 3.2 ความยาวพันธะ (Å) และมุมพันธะ (°) ที่สำคัญของสารประกอบ

เชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)][\text{NO}_3]$

(a) ความยาวพันธะ (Å)

Cu-N(1)	1.986(4)	O(1)-C(21)	1.271(1)
Cu-N(2)	2.015(2)	O(2)-C(21)	1.246(1)
Cu-N(4)	2.005(2)	N(7)-O(3)	1.232(1)
Cu-N(5)	2.146(2)	N(7)-O(4)	1.217(1)
Cu-O(1)	2.019(2)	N(7)-O(5)	1.225(1)
Cu-O(2)	2.664(2)		

(b) มุมพันธะ (°)

N(1)-Cu-N(2)	89.93 (8)	C(16)-N(6)-C(15)	129.61(2)
N(5)-Cu-N(1)	100.70 (1)	O(1)-Cu-N(1)	88.08(1)
N(5)-Cu-N(2)	99.00 (9)	O(1)-Cu-N(2)	157.16(4)
N(4)-Cu-N(2)	95.94 (9)	O(1)-Cu-N(5)	103.80(9)
N(4)-Cu-N(1)	170.58(1)	O(1)-Cu-N(4)	84.29(1)
N(4)-Cu-N(5)	86.52(1)	N(2)-Cu-N(5)	99.00(9)
C(6)-N(3)-C(5)	129.58(7)	O(2)-C(21)-O(1)	121.15(7)
O(1)-Cu-O(2)	53.71(7)		

ตารางที่ 3.3 สมการของ least - square planes ในรูปแบบของ $AX+BY+CZ = D$ เมื่อ

X,Y,Z เป็นแกน orthogonal พร้อมค่าเบี่ยงเบน (Å) ของอะตอมที่เกี่ยวข้องใน

ระนาบของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)][\text{NO}_3]$

	A	B	C	D
Plane(1):	N(1), C(1)- C(5), (r.m.s.d 0.009)			
	-2.507	8.196	6.016	2.019
Plane(2):	C(6)- C(10), N(2), (r.m.s.d 0.010)			
	0.890	7.175	12.174	5.042
Plane(3):	N(1), C(1)- C(5), N(3), C(6)-C(10), N(2) (r.m.s.d 0.223)			
	-0.787	7.987	8.489	3.048

	[N(3) 0.274]			
Plane(4):	N(4), C(11)- C(15) (r.m.s.d 0.017)			
	10.932	-4.506	2.849	6.651
Plane(5):	C(16)-C(20), N(5), (r.m.s.d 0.014)			
	10.338	-2.164	11.325	7.746
Plane(6):	N(4), C(11)- C(15), N(6), C(16) -C(20), N(5) (r.m.s.d 0.255)			
	11.162	-3.347	6.305	8.026
	[N(6)- 0.408]			
Plane(7):	O(1), O(2), C(21), C(22) (r.m.s.d 0.050)			
	12.112	2.427	5.017	9.272
	[C(21) -0.086]			
Plane(8):	Cu, N(2), N(5), O(1), O(2), C(21), C(22) (r.m.s.d 0.160)			
	11.023	4.183	4.220	9.868
Plane(9):	N(1), N(2), N(4), O(1) (r.m.s.d 0.139)			
	-4.859	4.080	17.854	1.000
	[O(1) 0.001, Cu-0.260, N(1) -0.141, N(2) 0.132, N(4) -0.137]			
Plane(10):	Cu, N(2), N(5) (r.m.s.d 0.000)			
	10.508	4.833	3.631	9.695
	[Cu 0.000, N(2) 0.000, N(5) 0.000]			

Dehedral angle ($^{\circ}$) between normals to planes: (1)-(2) 23.86, (4)-(5) 27.50, (3)-(6) 106.93;
(7)-(8) 10.93

3.2 โครงสร้างผลึกของ $[\text{Cu(II)(bipyam)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)][\text{NO}_3]$ (I)

สารประกอบเชิงซ้อน (I) ประกอบด้วยแคตไอออน $[\text{Cu(II)(bipyam)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]^+$ และแอนไอออน พบว่าไม่มีพันธะแบบ semi-coordinate เกิดขึ้นระหว่างอะตอม Cu กับแอนไอออนไนเตรต ความยาวพันธะและมุมพันธะของลิแกนด์โพรฟิอเนตอยู่ในช่วงปกติยกเว้นความยาวพันธะและมุมพันธะที่เกี่ยวข้องกับ C22 และ C(23) ซึ่งเป็นอะตอมที่เกิด disorder และมี site occupancies เท่ากับ 0.45 สำหรับ C(22) และ C(23) และ 0.55 สำหรับ C(22') และ C(23') อะตอมออกซิเจนทั้งสามของกลุ่มไนเตรตเกิด disorder เป็น 2 กลุ่มซึ่งมี site occupancies เท่ากับ 0.78 และ 0.22 ทำให้ความยาวพันธะและมุมพันธะผิดปกติ ดังนั้นในการขัดเกลารูปโครงสร้างจึงได้จำกัด (restrained) ความยาวพันธะและมุมพันธะของอะตอมที่เกิด disorder ทั้งหมดให้อยู่ในช่วงปกติโดยกำหนดความยาว C-C เท่ากับ 1.5 Å, N-N เท่ากับ 1.1 Å และ O-O เท่ากับ 1.3 Å

โครงสร้างพื้นฐานของโครโมฟอร์ CuN_4O_2 ของ (I) เป็น cis-distorted octahedral ดังรูปที่ 3.1 ที่มีแอนไอออนโพรฟิอเนตโคออร์ดิเนตอย่างสมมาตรมาก ๆ สิ่งแวดล้อมของ Cu(II) ในแคตไอออน $[\text{Cu(bipyam)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]^+$ เป็นแบบ 5-โคออร์ดิเนต แต่มีออกซิเจนอะตอมที่สองของกลุ่มโพรฟิอเนตโคออร์ดิเนตกับ Cu(II) เป็นตำแหน่งที่ 6 ด้วยความยาวที่มากกว่า 2.6 Å คือ 2.664(3) Å ความยาวพันธะที่สั้นของ Cu-O เท่ากับ 2.019 Å สอดคล้องกับความยาวพันธะปกติของ Cu-O ซึ่งมีค่าเท่ากับ 2.00 Å ฉะนั้นกลุ่มโพรฟิอเนตโคออร์ดิเนตอย่างสมมาตรมาก ๆ โดยมีค่า $\Delta\text{O}_{1,2} \{ \text{Cu} - \text{O}(2) - (\text{Cu} - \text{O}(1)) \}$ เท่ากับ 0.645 Å ความยาวพันธะที่ตำแหน่ง axial ของ Cu-N(1) และ Cu-N(4) มีความแตกต่างกันอย่างไม่มีนัยสำคัญโดยมีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 1.990 Å [$\Delta\text{N}_{1,4}$ เท่ากับ 0.019 Å] ค่าเฉลี่ยของความยาวพันธะ Cu-N ที่ตำแหน่ง equatorial (ในระนาบฐานสี่เหลี่ยม) ยาวกว่าค่าเฉลี่ยของพันธะนี้ในแนว axial ประมาณ 0.01 Å และความยาวพันธะ Cu-N ในระนาบฐานสี่เหลี่ยมนี้จะแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญโดยมีค่า $\Delta\text{N}_{2,5} \{ [\text{Cu-N}(5)] - [\text{Cu-N}(2)] \} = 0.131 \text{ Å}$

มุม N(1)-Cu-N(4) ซึ่งเป็นมุมนอกระนาบฐานสี่เหลี่ยมของ (I) เกือบเป็นเส้นตรงคือมีค่าเท่ากับ 170.58 ° มุมนอกระนาบฐานสี่เหลี่ยมซึ่งเกิดจากอะตอม N(1) และ N(4) ไปยังอะตอมที่ฐานสี่เหลี่ยม {N(2),N(5),O(1) และ O(2)} มีค่าอยู่ในช่วงปกติคือระหว่าง 80 และ 100° (ดังตารางที่ 3.2) ส่วนมุมในระนาบฐานสี่เหลี่ยมจะแตกต่างกันมากกว่า มุม O(1)-Cu-N(5) มีค่าน้อยกว่า 180° ค่อนข้างมากคือ เท่ากับ 157.16° มุม O(1)-Cu-N(5) และ N(2)-

Cu-N(5) มีค่าเกือบเท่ากัน แต่เป็นค่าที่มากกว่า 90° ค่อนข้างมาก [เท่ากับ 103.80 และ 99.0° ตามลำดับ] จะเห็นว่าสารประกอบ (I) มีมุม O(1)-Cu-N(2) ซึ่งเป็นมุมกว้างอยู่ตรงข้ามกับพันธะ Cu-N(5) ซึ่งเป็นพันธะที่ยาว (elongated direction) สามารถพิจารณาให้เป็นมุมฐาน (basal angle) ของสเตอริโอเคมีแบบ square pyramidal ได้โดยมี Cu-N(5) เป็นพันธะที่ยึดออกในแนว axial และมุม O(1)-Cu-N(5) และ N(2)-Cu-N(5) มีขนาดเกือบเท่ากันสำหรับโครงสร้างโมเลกุลชนิดนี้ ทำให้ได้สเตอริโอเคมีแบบ square-pyramidal octahedral ที่มีโครโมฟอร์แบบ $(4+1+1^*)$ อะตอม Cu ยกขึ้นเหนือระนาบฐานสี่เหลี่ยมซึ่งประกอบด้วยอะตอม N(1), N(2), N(4) และ O(1) ไปในทิศทางของอะตอม N(5) เท่ากับ 0.260 \AA

ระนาบฐานสี่เหลี่ยมที่เกิดจากอะตอม N(1), N(2), N(4) และ O(1) เกิดการบิดเบี้ยวแบบ trigonal เล็กน้อย (ดังตารางที่ 3.3) มุม N(1)-Cu-N(4) และ O(1)-Cu-N(2) มีค่าเท่ากับ 170.58° และ 157.16° ตามลำดับ แต่อย่างไรก็ตามสเตอริโอเคมีที่พิจารณาแบบ square pyramidal ของ (I) นี้จะไม่ใช่โครงสร้างที่ regular เหมือนของสารประกอบเชิงซ้อน $K[Cu(NH_3)_5][PF_6]_3$ ซึ่งมีมุมฐานเกือบเท่ากันมีค่าเท่ากับ $166 \pm 1^\circ$ ทำให้ r.m.s.d ของระนาบนี้มีค่าสูงเท่ากับ 0.139 \AA เมื่อเทียบกับของสารประกอบเชิงซ้อน $K[Cu(NH_3)_5][PF_6]_3$ ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.0105 \AA ดัชนีที่บอกระดับ trigonal distortion อธิบายในเทอมของ ค่า τ ($\tau = \{[N(1)-Cu-N(4)] - [N(2)-Cu-O(1)]\} / 60$) ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.22 เป็นค่าที่มีแนวโน้มเข้าใกล้กับของสเตอริโอเคมีแบบ regular square pyramidal ของโครโมฟอร์ CuN_5N' ซึ่งมีค่า $\tau = 0$

การบิดเบี้ยวของระนาบฐานสี่เหลี่ยมของอะตอม N(1), N(2), N(4) และ O(1) สัมพันธ์กับวิถีทางของกลไกแบบ Berry twist ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างสเตอริโอเคมีของ 5-โคออร์ดิเนตของไอออน Cu(II) แบบ trigonal bipyramidal และแบบ square pyramidal ดังรูปที่ 3.3 ซึ่งมีการศึกษามาก่อนในระบบของสารประกอบเชิงซ้อน $[Cu(II)(bipy)_2(OXO)]Y$ อย่างไรก็ตามสำหรับสารประกอบเชิงซ้อน (I) สามารถอธิบายโครงสร้างได้ดีที่สุดโดยพิจารณาได้ว่ามีโครงสร้างอยู่ระหว่างแบบ distorted square-based pyramidal five-coordinate ที่มีอะตอม O(2) โคออร์ดิเนตกับ Cu(II) เป็นพันธะที่ 6 ด้วยพันธะที่ยาวและแบบ asymmetric cis-distorted octahedral ซึ่งโครงสร้างทั้งสองแบบมีรูปแบบของการโคออร์ดิเนตที่เหมือนกันคือเป็นชนิด $(4+1+1^*)$

