

บทที่ 3

โครงสร้างผลึกและสมบัติทางสเปกโทรสโกปีของสารประกอบเชิงซ้อน



สเตอริโอเคมีแบบ cis-distorted octahedral เป็นโครงสร้างของคอปเปอร์(II) ที่เกิดขึ้น และพบในปริมาณจำกัด จากการศึกษารูปร่างของสารประกอบเชิงซ้อนอนุกรม $[\text{Cu(II)}(\text{bipy})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)]\text{Y}^{16}$ และ $[\text{Cu(II)}(\text{phen})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)]\text{Y}^{15}$ พบว่ามีสเตอริโอเคมี ตั้งแต่ regular cis-distorted octahedral (4+2) ถึง asymmetric cis-distorted octahedral (4+1+1*) จนถึง square-pyramidal distorted octahedral (4+1+1*) ในบทนี้เป็นการศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu(II)}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{I}$ (I) และ $[\text{Cu(II)}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)][\text{NO}_3]$ (II) การที่เลือกลิแกนด์ bipyam เป็นคีเลตลิแกนด์ ที่มีดอนอร์ อะตอมเป็นไนโตรเจน 2 อะตอมในการศึกษาครั้งนี้ เนื่องจากเหตุผล 2 ประการคือ

(1) โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu(II)}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{Y}$ นี้ยัง ไม่มีการศึกษามาก่อน

(2) bipyam เป็นลิแกนด์ประเภทไดไนโตรเจนคีเลตลิแกนด์ที่ยืดหยุ่น (flexible) ได้มากกว่า bipy และ phen ในการเกิดพันธะกับไอออนคอปเปอร์(II) อาจให้โครงสร้างได้ มากมายครอบคลุมตั้งแต่สเตอริโอเคมีแบบ regular cis-distorted octahedral (4+2) ถึง asymmetric cis-distorted octahedral (4+1+1*) และจนถึงแบบ square-pyramidal distorted octahedral (4+1+1*)

บทนี้เป็นารายงานเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกและสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของสารประกอบเชิงซ้อน (I) และ (II) พร้อมเปรียบเทียบผลการทดลองกับของสารประกอบเชิงซ้อนอนุกรมเดียวกันนี้ของลิแกนด์ bipy และ phen และเปรียบเทียบสมบัติทางสเปกโทรสโกปีกับของสารประกอบเชิงซ้อนอนุกรมของ $[\text{Cu(II)}(\text{bipyam})_2(\text{OXO})]\text{Y}$ เมื่อ $\text{OXO} = [\text{ONO}]^-$, $[\text{O}_2\text{CH}]^-$ และ $[\text{O}_2\text{CCH}_3]^-$

3.1 การหาโครงสร้างผลึก (Structure determination)

3.1.1 สารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu(II)}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{I}$ (I)

ได้ส่งผลึกเดี่ยวของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu(II)}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{I}$ ไปถ่ายภาพเอกซเรย์และบันทึกข้อมูลด้วยเครื่อง CAD4 four-circle single crystal diffractometer โดย Prof. Allan H.White แห่งมหาวิทยาลัยออสเตรเลียตะวันตก ประเทศออสเตรเลีย โดยบันทึกบนเทปแม่เหล็กนำกลับมาใส่ (load) ลงบนเครื่องคอมพิวเตอร์ PC เพื่อคำนวณโครงสร้างผลึกด้วยโปรแกรมสำเร็จรูป XTAL version 3.2 และ SHELXTL-PC version 5.03 (ข้อมูลของผลึกและการขัดเกลาคrystal and refinement data)แสดงดังในตารางที่ 3.1) ความหนาแน่นของผลึกหา โดยวิธีFloation ในสารละลายผสม dibromomethane และ acetone

วิธีที่ใช้หาโครงสร้างผลึกใช้ทั้ง direct method และ heavy atom method และขัดเกลาโดยเทคนิค full-matrix least-square โดย minimized ด้วยฟังก์ชัน

$\sum w (|F_o| - |F_c|)^2$ เมื่อ w = ความเชื่อถือแต่ละข้อมูล (reflection weights), F_o = แพลเตอร์โครงสร้างจากการทดลอง F_c = แพลเตอร์โครงสร้างจากการคำนวณ พบว่า C(23) ของกลุ่มโพรฟิออนเนตเกิด disorder โดยพิจารณาให้พันธะ C(22)-C(23) แบ่งเป็น 2 กลุ่มที่มีทิศทางต่างกัน

จากการขัดเกลาค site occupancies ของ C(23) ของกลุ่มโพรฟิออนเนตพบว่ามีค่าเท่ากับ 0.56 สำหรับ C(23) และ 0.44 สำหรับ C(23') ขัดเกลาคอะตอมทั้งหมดที่ไม่ใช่อะตอมไฮโดรเจนแบบ anisotropic ส่วนตำแหน่งของไฮโดรเจนทั้งหมดได้จากการคำนวณทางเรขาคณิต สำหรับแต่ละอะตอมของ C และ N ซึ่งอะตอม H พันธะอยู่ด้วยโดยกำหนด (fixed) ค่าความยาวพันธะ C-H และ N-H เท่ากับ 0.95 Å และกำหนดให้ค่า temperature factor เท่ากับ 0.07 Å การขัดเกลาค converged เมื่อค่า shift-to-error ratio ของตัวแปร

ใด ๆ เท่ากับ 0.001 โดยขัดเกลาค weighing scheme $w = k/[\sigma^2 |F_o|^2 + g |F_c|^2]$ ด้วยข้อมูลที่ได้จากการขัดเกลาคท้ายสุด (final refinement data) โดยวิธี blocked matrix

least-square แสดงดังในตารางที่ 3.1 ค่าดัชนีความเชื่อถือเขียนในเทอมของ structure factor, $|F|$ ได้ดังนี้

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

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

ในการหาโครงสร้างและคำนวณทั้งหมดใช้โปรแกรมสำเร็จรูป XTAL 3.2 ที่ติดตั้งบนคอมพิวเตอร์ PC ที่ประกอบด้วยโปรแกรมย่อยหลายโปรแกรมมีขั้นตอนหลัก ๆ 5 ขั้นตอน คือ

(1) Getting started

ขั้นตอนนี้เป็นการสร้าง binary data file เพื่อเป็นข้อมูลเบื้องต้นในการหาโครงสร้าง ในขั้นต่อไปโดยใช้โปรแกรมย่อย 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% และพิจารณาดูว่าอะตอมต่าง ๆ พันธะกันหรือไม่ตลอดจนดูค่ามุมพันธะและความยาวพันธะว่าถูกต้องเหมาะสมหรือไม่โดยใช้โปรแกรมย่อย CRYLSQ, BONDLA, FOURR, PEKPIK และ BONDAT

(5) Finishing the analysis

ขั้นตอนนี้เป็นการนำข้อมูลที่ได้ออกมาโครงสร้างและจัดเตรียมข้อมูลต่าง ๆ สำหรับตีพิมพ์โดยใช้โปรแกรมย่อย LSQPL, PLOT, และ LISTFC

ตารางที่ 3.1 ข้อมูลผลึกและการขัดเกลาลำหรับสารประกอบเชิงซ้อน $\{\text{Cu(II)(bipyam)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)\text{I} \text{ (I)}$

Identification code	cubpi
Empirical formula	$\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{CuN}_6\text{O}_2$
Formula weight	605.91
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	$\text{P2}_1/\text{c}$
Unit cell dimensions	$a = 13.445(3) \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 8.471(2) \text{ Å}$ $\beta = 91.82(3)^\circ$ $c = 21.715(4) \text{ Å}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume, Z	$2471.9(9) \text{ Å}^3$, 4
Density (measured)	1.624 gcm^{-3}
Density (calculated)	1.628 gcm^{-3}
Absorption coefficient	2.164 mm^{-1}
F (000)	1204
Crystal size	-
θ range for data collection	1.52 to 24.99°
Limiting indices	$0 \leq h \leq 15$, $0 \leq k \leq 10$, $-25 \leq l \leq 25$
Reflections collected	4866
Independent reflections	4337 ($r_{\text{int}} = 0.0241$)
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	4337 / 0 / 387
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0476$, $wR2 = 0.1183$
R indices (all data)	$R1 = 0.0600$, $wR2 = 0.1286$
Largest diff. Peak and hole	1.215 and -1.799 eÅ^{-3}

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

พิกัดของอะตอมทั้งหมดซึ่งรวมทั้งตำแหน่งของอะตอมไฮโดรเจนทั้งหมด anisotropic temperature factor ความยาวพันธะ และมุมพันธะทั้งหมดแสดงไว้ในภาคผนวก ก ตารางที่ ผ1 ถึง ผ10 ตามลำดับ

ตารางที่ 3.2 สมการของระนาบ least-squares ในรูปแบบของ $AX+BY+CZ = D$
เมื่อ X, Y, Z เป็นแกน orthogonal พร้อมค่าเบี่ยงเบน (Å) ของอะตอมที่เกี่ยวข้อง
ในระนาบของสารประกอบประกอบเชิงซ้อน $[Cu(bipyam)_2(O_2CCH_2CH_3)]$ (1)

ระนาบ	A	B	C	D
(1)	N(1), C(1) - C(5) (r.m.s.d 0.011)			
	-2.285	8.012	6.120	7.233
(2)	C(6)- C(10) , N(2) (r.m.s.d 0.007)			
	0.887	7.041	11.937	7.983
(3)	N(1), C(1) - C(5), N(3), C(6) - C(10), N(2) (r.m.s.d 0.206)			
	-0.627	7.792	8.480	7.280
	[N(3) 0.340]			
(4)	N(4), C(11) - C(15) (r.m.s.d 0.015)			
	-10.962	-4.753	2.534	1.331
(5)	C(16)-C(20), N(5) (r.m.s.d 0.018)			
	10.661	-2.158	11.468	1.540

ตารางที่ 3.2 สมการของระนาบ least-squares ในรูปแบบของ $AX+BY+CZ = D$
 เมื่อ X, Y, Z เป็นแกน orthogonal พร้อมค่าเบี่ยงเบน (Å) ของอะตอมที่เกี่ยวข้อง
 ภายในระนาบของสารประกอบประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{I}$ (I) (ต่อ)

ระนาบ	A	B	C	D
(6)	N(4),C(11) - C(15), N(6), C(16) - C(20), N(5) (r.m.s.d 0.279)			
	11.414	-3.633	6.119	0.629
	[N(6) -0.456]			
(7)	O(1), O(2), C(21), C(22) (r.m.s.d 0.010)			
	11.821	3.373	5.071	5.713
	[C(21) 0.018]			
(8)	Cu, N(2), N(5), O(1), O(2), C(21), C(22) (r.m.s.d 0.069)			
	11.402	4.070	4.265	6.427
(9)	N(1), N(2), N(4), O(1) (r.m.s.d 0.191)			
	-4.662	3.905	17.968	5.339
	[O(1)- 0.060, Cu-0.019 , N(1)-0.194, N(2) 0.179, N(4)-0.188]			
Dihedral angle (°) ระหว่างระนาบ : (1) - (2) 22.07,				
(4) - (5) 29.10, (3) - (6) 109.01, (7) - (8) 4.10				

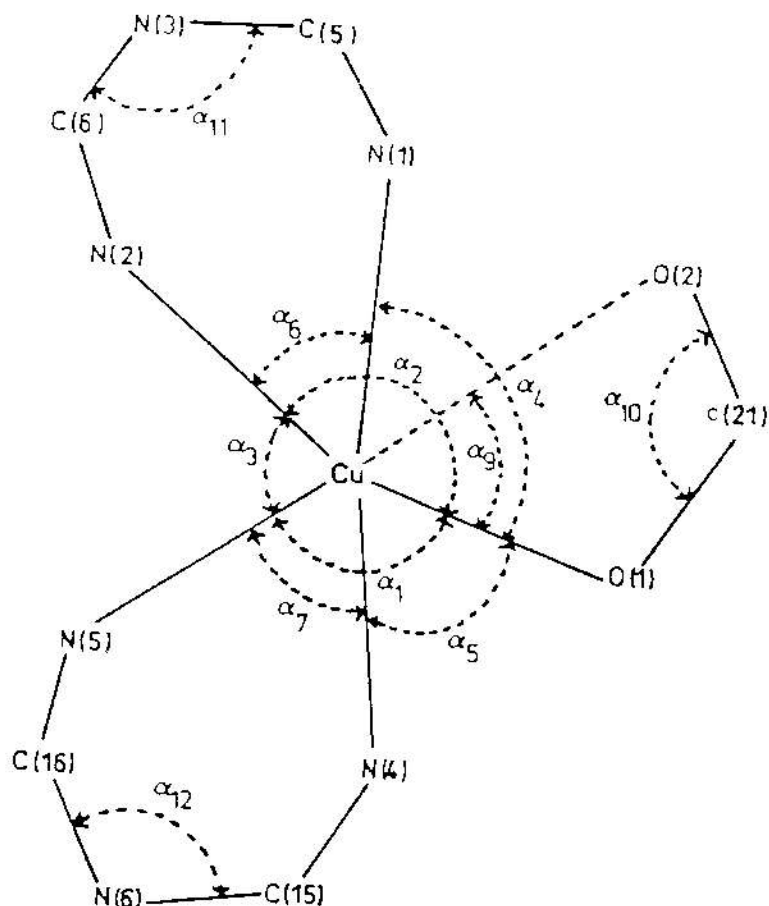
ตารางที่ 3.3 ความยาวพันธะ (Å) และมุมพันธะ (°) ที่สำคัญของสารประกอบเชิงซ้อน
 $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_2]\text{I}$ (I)

(ก) ความยาวพันธะ (Å)

Cu-N(1)	1.984(4)
Cu-N(2)	2.030(4)
Cu-N(4)	2.002(4)
Cu-N(5)	2.136(4)
Cu-O(1)	2.018(3)
Cu-O(2)	2.680(3)
O(1)-C(21)	1.269(5)
O(2)-C(21)	1.304(6)

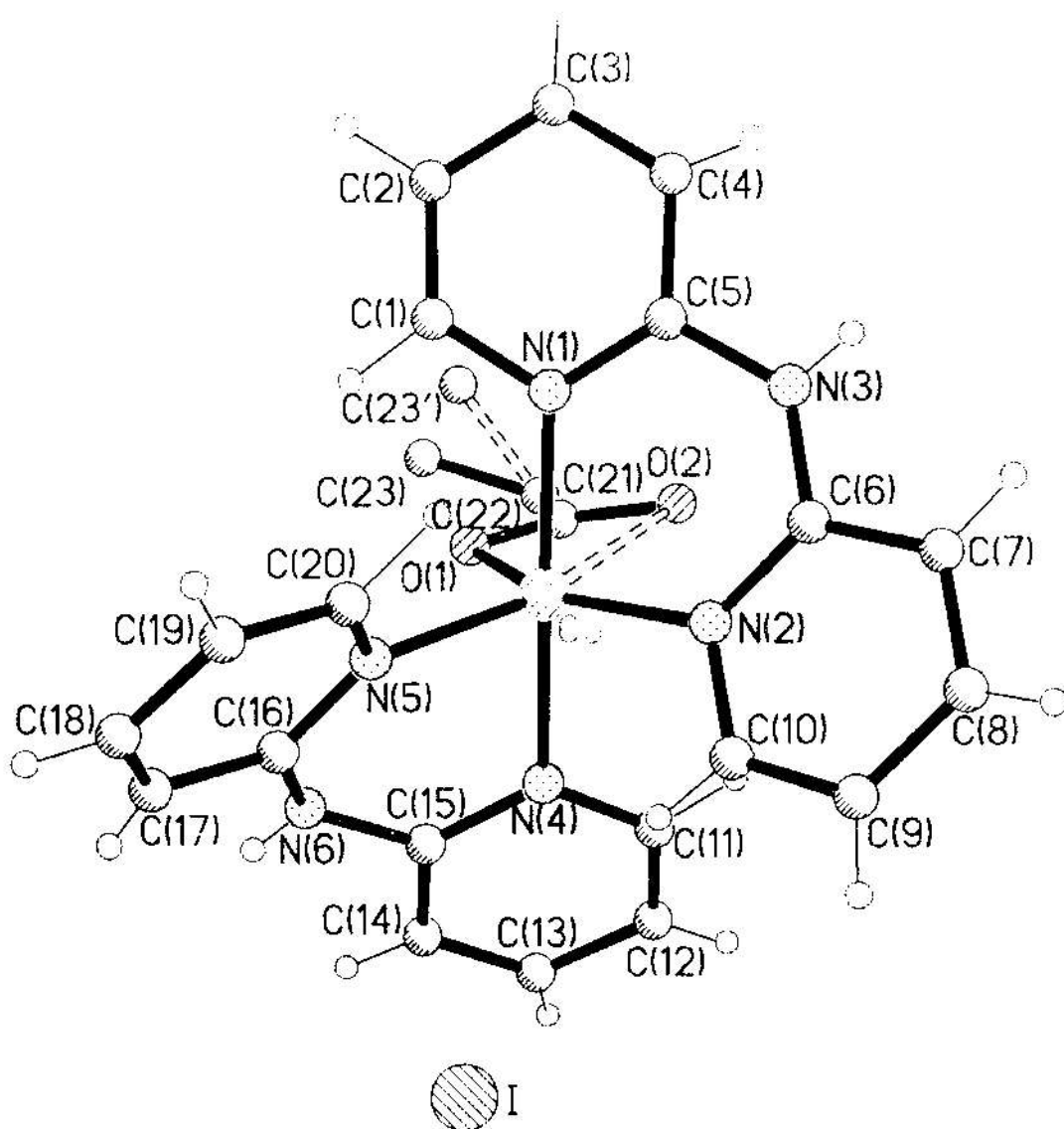
(ข) มุมพันธะ (°)

N(1)-Cu-N(2)	88.8 (2)
N(5)-Cu-N(1)	99.2 (2)
N(5)-Cu-N(2)	100.2 (2)
N(4)-Cu-N(2)	96.3(2)
N(4)-Cu-N(1)	171.6(2)
N(4)-Cu-N(5)	86.5(2)
C(6)-N(3)-C(5)	130.1(4)
C(6)-N(6)-C(15)	128.9(4)
O(1)-Cu-N(1)	88.3(2)
O(1)-Cu-N(2)	152.8(2)
O(1)-Cu-N(5)	106.9(2)
O(1)-Cu-N(4)	84.1(2)
O(1)-Cu-O(2)	52.7(2)
N(2)-Cu-N(5)	160.1(2)
O(2)-C(21)-O(1)	116.6(4)

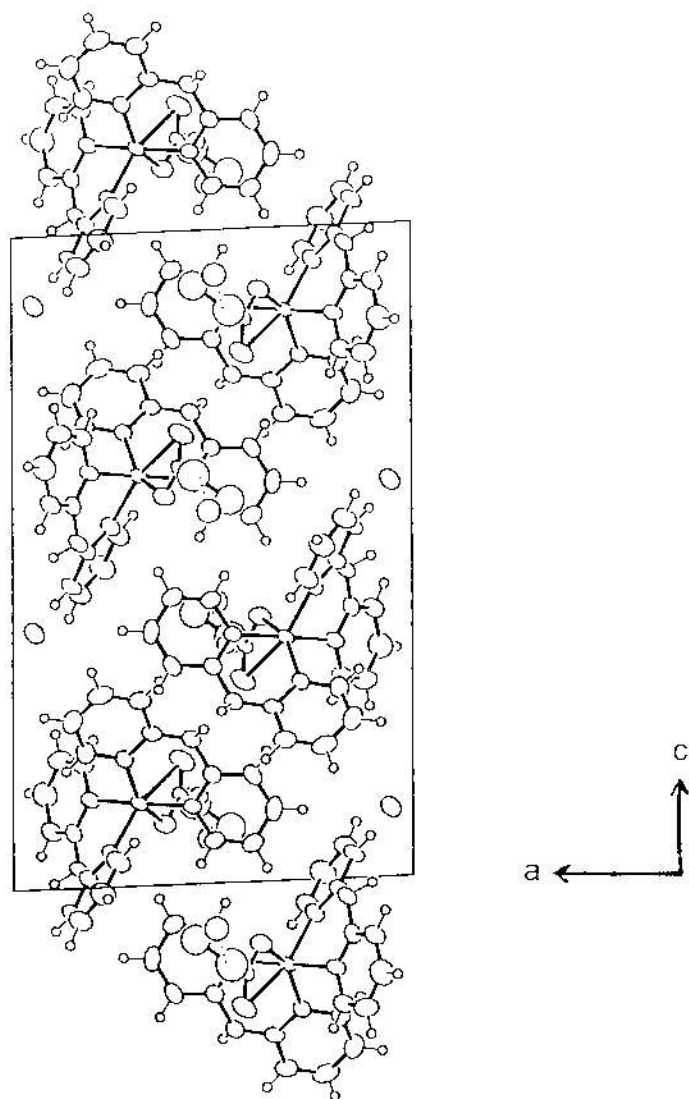


α_1 = O(1)-Cu-N(5)	α_9 = O(1)-Cu-O(2)
α_2 = O(1)-Cu-N(2)	α_{10} = O(1)-C(21)-O(2)
α_3 = N(2)-Cu-N(5)	α_{11} = C(5)-N(3)-C(6)
α_4 = O(1)-Cu-N(1)	α_{12} = C(15)-N(6)-C(16)
α_5 = O(1)-Cu-N(4)	α_{13} = angle between N(1) and N(2) pyridine rings
α_6 = N(1)-Cu-N(2)	α_{14} = angle between N(4) and N(5) pyridine rings
α_7 = N(4)-Cu-N(5)	
α_8 = N(1)-Cu-N(4)	

รูปที่ 3.1 รูปแบบการเรียงอะตอมที่ใช้สำหรับโครโมฟอร์ CuN_4OO^* ของสารประกอบ
 เชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{I}$ (I)
 และ $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)][\text{NO}_3]$ (II)



รูปที่ 3.2 โครงสร้างโมเลกุลของ $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{I}$ (1)



รูปที่ 3.3 เซลล์หน่วยของ $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{I}$ (1)

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

ได้ส่งผลึกเดี่ยวบริสุทธิ์ของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{[NO}_3\text{]}$ ไปถ่ายภาพเอ็กซเรย์และเก็บบันทึกข้อมูลด้วยเครื่อง Siemens P4 diffractometer โดย Prof. Hoong Kun Fun ที่ X-ray Crystallography Unit, School of Physics แห่งมหาวิทยาลัย Sains Malaysia, Penang ประเทศมาเลเซีย (ข้อมูลผลึกและการขัดเกลาแสดงดังในตารางที่ 3.4) โดยบันทึกบนแผ่นบันทึกข้อมูล แล้วมาอ่านด้วยเครื่องคอมพิวเตอร์ PC เพื่อคำนวณหาโครงสร้างผลึกด้วยโปรแกรมสำเร็จรูป SHELXTL-PC version 5.03

วิธีหาโครงสร้างผลึกใช้ direct method และขัดเกลาโดยเทคนิค full-matrix least-square พบว่า C(22) และ C(23) ของกลุ่มไพโรฟอเนตและอะตอม O(3), O(4), O(5) ของกลุ่มไนเตรตเกิด disorder โดยพิจารณาให้พันธะ C(21)-C(22) และ C(22)-C(23) ของกลุ่มไพโรฟอเนตและพันธะ N-O(3), N-O(4) และ N-O(5) ของกลุ่มไนเตรตแบ่งเป็น 2 กลุ่มที่มีทิศทางต่างกัน

จากการขัดเกลา site occupancies ของ C(22) และ C(23) ของกลุ่มไพโรฟอเนต และ O(3), O(4), O(5) ของกลุ่มไนเตรต พบว่ามีค่าเท่ากับ 0.45 สำหรับ C(22), C(23) และ 0.55 สำหรับ C(22') และ C(23') ; 0.78 สำหรับ O(3), O(4), O(5) และ 0.22 สำหรับ O(3'), O(4') และ O(5') อะตอมที่ disorder ทั้งหมดได้ขัดเกลาแบบ anisotropic อะตอมของไฮโดรเจนที่ C(22), C(22'), C(23) และ C(23') ได้จากการคำนวณทางเรขาคณิต ส่วนอะตอมไฮโดรเจนที่เหลือหาตำแหน่งโดย difference fourier map และขัดเกลาแบบ isotropic

ในการหาโครงสร้างและคำนวณทั้งหมดใช้โปรแกรมสำเร็จรูป SHELXTL-PC version 5.03 ที่ติดตั้งบนคอมพิวเตอร์ PC ซึ่งมีขั้นตอนหลัก ๆ 7 ขั้นตอนคือ

(1) บันทึกข้อมูล Intensities, $I(hkl)$ โดยเครื่อง diffractometer ซึ่งจะได้ค่า absolute structure factor โดย Fourier analysis

(2) Data reduction

เป็นขั้นตอนการทำ LP correction พร้อมหา space group ที่ถูกต้องโดยใช้โปรแกรมย่อย XPREP

(3) หา phases ที่ถูกต้อง

ขั้นตอนนี้เป็นการหา phases ที่ถูกต้องเพื่อจะหาโครงสร้างในขั้นตอนต่อไปโดยใช้โปรแกรมย่อย XS

(4) คำนวณหาความหนาแน่นอิเล็กตรอน, $\rho(x,y,z)$ โดย Fourier synthesis เพื่อให้ได้โครงสร้าง (structure solution) โดยใช้โปรแกรมย่อย XS

(5) ชัดเกลาคโครงสร้าง (structure refinement)

ขั้นตอนนี้เป็นารชัดเกลาคโครงสร้างเพื่อให้ได้โครงสร้างที่ถูกต้องโดยใช้โปรแกรมย่อย

XL

(6) Molecular graphics และ Molecular calculation

ขั้นตอนนี้เป็นารวาดรูปโครงสร้างสุดท้ายที่ถูกต้องของโมเลกุล เซลล์หน่วยและอื่น ๆ รวมทั้งการคำนวณทั้งหมดเกี่ยวกับโมเลกุลโดยใช้โปรแกรมย่อย XP และ PARST

(7) สร้าง Crystallographic information file (CIF)

ขั้นตอนนี้เป็นารจัดเตรียมข้อมูลต่าง ๆ สำหรับตีพิมพ์ผลงานทางวิชาการโดยใช้โปรแกรมย่อย XCIF

ตารางที่ 3.4 ข้อมูลผลึกและการขัดเกลาลำหรับสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)][\text{NO}_3]$ (II)

Identification code	cvgl
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	$a = 13.058(3) \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 8.677(10) \text{ Å}$ $\beta = 92.790(10)^\circ$ $c = 21.842(3) \text{ Å}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume, Z	$2471.9(9) \text{ Å}^3$, 4
Density (measured)	1.423 g cm^{-3}
Density (calculated)	1.454 g cm^{-3}
Absorption coefficient	0.932 mm^{-1}
F (000)	1116
Crystal size	–
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 ($R_{\text{int}} = 0.0209$)
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 e Å^{-3}

ตารางที่ 3.5 สมการของระนาบ least - square ในรูปแบบของ $AX+BY+CZ = D$ เมื่อ X,Y,Z เป็นแกน orthogonal พร้อมค่าเบี่ยงเบน (Å) ของอะตอมที่เกี่ยวข้อง ในระนาบของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)][\text{NO}_3]$ (II)

ระนาบ	A	B	C	D
(1)	N(1), C(1)- C(5), (r.m.s.d 0.009)			
	-2.507	8.196	6.016	2.019
(2)	C(6)- C(10), N(2), (r.m.s.d 0.010)			
	0.890	7.175	12.174	5.042
(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]			
(4)	N(4), C(11)- C(15) (r.m.s.d 0.017)			
	10.932	-4.506	2.849	6.651
(5)	C(16)-C(20), N(5), (r.m.s.d 0.014)			
	10.338	-2.164	11.325	7.746
(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]			
(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]			

ตารางที่ 3.5 สมการของระนาบ least - square ในรูปแบบของ $AX+BY+CZ = D$ เมื่อ X,Y,Z เป็นแกน orthogonal พร้อมค่าเบี่ยงเบน ($\text{\AA}$) ของอะตอมที่เกี่ยวข้อง ในระนาบของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)](\text{NO}_3)$ (II) (ต่อ)

ระนาบ	A	B	C	D
(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
(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]			
Dihedral angle ($^{\circ}$) ระหว่างระนาบ : (1)-(2) 23.86, (4)-(5) 27.50, (3)-(6) 106.93; (7)-(8) 10.93				

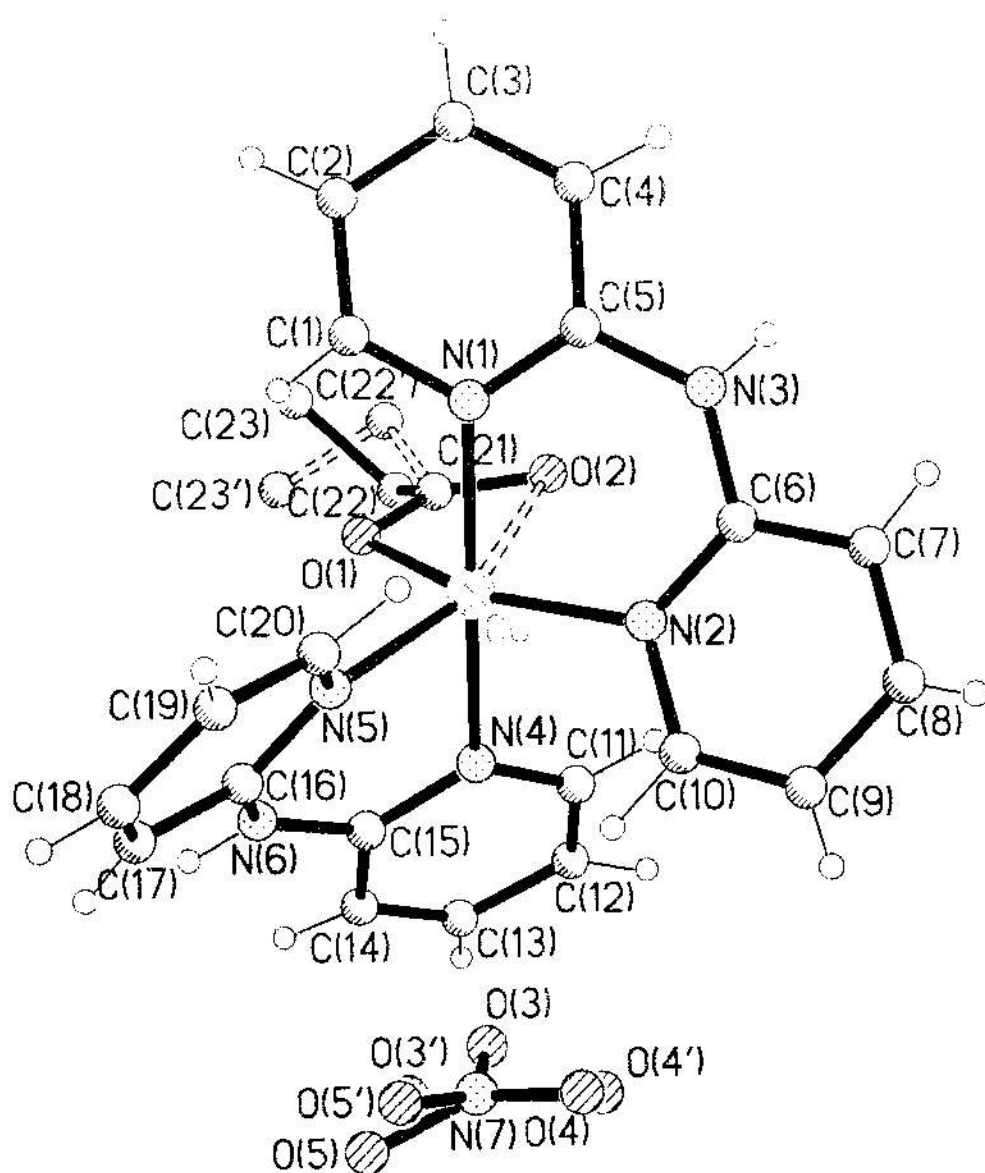
ตารางที่ 3.6 ความยาวพันธะ (Å) และมุมพันธะ (°) ที่สำคัญของสารประกอบ
เชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)] [\text{NO}_3] (\text{II})$

(ก) ความยาวพันธะ (Å)

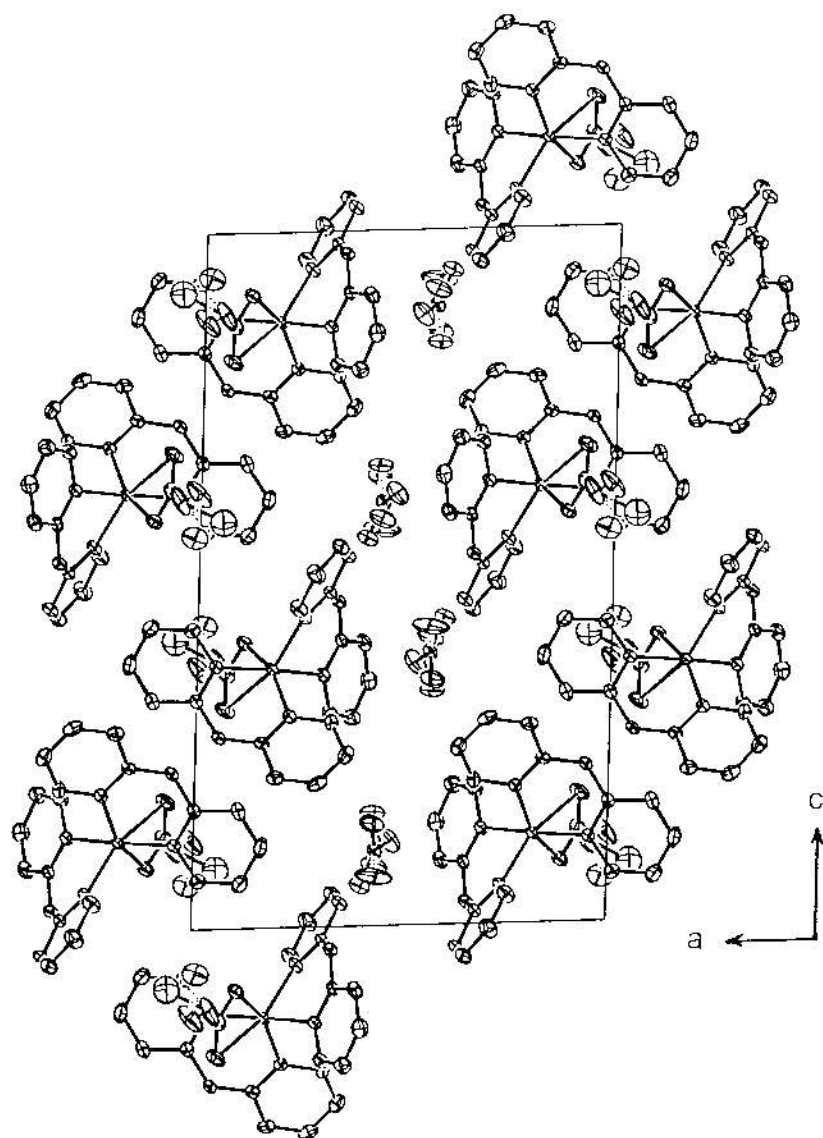
Cu-N(1)	1.986(4)
Cu-N(2)	2.015(2)
Cu-N(4)	2.005(3)
Cu-N(5)	2.146(2)
Cu-O(1)	2.019(2)
Cu-O(2)	2.664(2)
O(1)-C(21)	1.271(1)
O(2)-C(21)	1.246(1)
N(7)-O(3)	1.232(1)
N(7)-O(4)	1.217(1)
N(7)-O(5)	1.225(1)

(ข) มุมพันธะ (°)

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



รูปที่ 3.4 โครงสร้างโมเลกุลของ $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)] [\text{NO}_3]$ (II)



รูปที่ 3.5 เซลล์หน่วยของ $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)][\text{NO}_3] (\text{II})$

3.2 ผลการทดลองและวิจารณ์

3.2.1 โครงสร้างผลึก

สารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu(II)}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{I(I)}$ และ $[\text{Cu(II)}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{NO}_3\text{(II)}$ ประกอบด้วยแคตไอออน $[\text{Cu(II)}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]^+$ และแอนไอออนไอโอไดต์และไนเตรตตามลำดับ พบว่าไม่มีพันธะแบบ semi-coordinate⁴³ เกิดขึ้นระหว่างอะตอม Cu กับแอนไอออนไอโอไดต์หรือไนเตรต ความยาวพันธะและมุมพันธะของลิแกนด์ไพริอานาตอยู่ในช่วงปกติ ยกเว้นความยาวพันธะและมุมพันธะที่เกี่ยวข้องกับ C(23) ของ (I) และ (II) และ C(22) ของ (II) ซึ่งเป็นอะตอมที่เกิด disorder และมี site occupancies เท่ากับ 0.56 และ 0.44 และเท่ากับ 0.45 และ 0.55 สำหรับ C(23) และ C(23') ของ (I) และ (II) ตามลำดับ ส่วน C(22) และ C(22') ของ (II) มี site occupancies เท่ากับ 0.45 และ 0.55 อะตอมออกซิเจนของกลุ่มไนเตรตของสารประกอบเชิงซ้อน (II) เกิด disorder เป็น 2 กลุ่มซึ่งมี site occupancies เท่ากับ 0.78 และ 0.22 ทำให้ความยาวพันธะและมุมพันธะผิดปกติ ดังนั้นในการขัดเกลารูปภาพจึงได้จำกัด (restrained) ความยาวพันธะและมุมพันธะของอะตอมที่เกิด disorder ทั้งหมดให้อยู่ในช่วงปกติโดยกำหนดความยาว C-C เท่ากับ 1.5 Å, N-N เท่ากับ 1.1 Å และ O-O เท่ากับ 1.3 Å

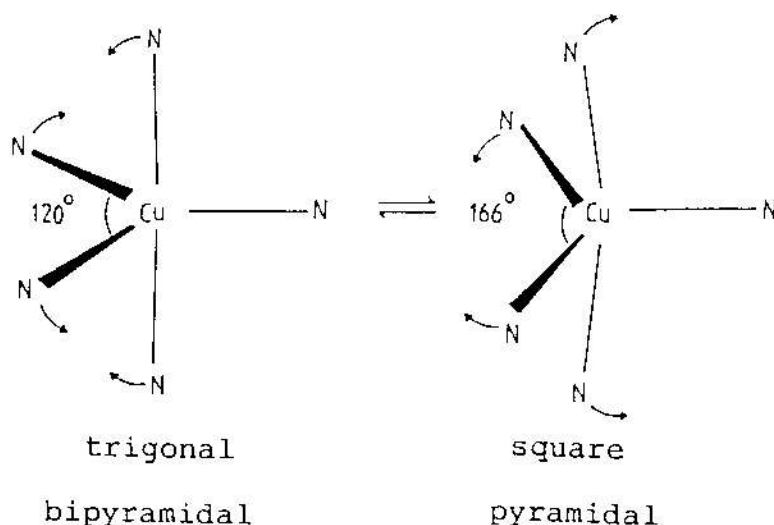
โครงสร้างพื้นฐานของโครโมฟอร์ CuN_4O_2 ของ (I) และ (II) เป็น cis-distorted octahedral (ดังรูปที่ 3.2 และ 3.4) ที่มีแอนไอออนไพริอานาตโคออร์ดิเนตอย่างสมมาตรมาก ๆ สิ่งแวดล้อมของ Cu ของแคตไอออน $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]^+$ โดยพื้นฐานแล้วเป็นแบบ 5-โคออร์ดิเนต แต่มีอะตอม O(2) ของกลุ่มไพริอานาตโคออร์ดิเนตเป็นตำแหน่งที่ 6 ด้วยความยาวที่มากกว่า 2.6 Å คือ 2.680(5) Å และ 2.664(3) Å สำหรับ (I) และ (II) ตามลำดับ ความยาวพันธะที่สั้นของ Cu-O เท่ากับ 2.018 Å สำหรับ (I) และ 2.019 Å สำหรับ (II) สอดคล้องกับความยาวพันธะปกติซึ่งมีค่าเท่ากับ 2.00 Å⁴⁴ กลุ่มไพริอานาตของสารประกอบเชิงซ้อนทั้งสองโคออร์ดิเนตอย่างสมมาตรมาก ๆ โดยมีค่า $\Delta\text{O}_{1,2} \{[\text{Cu}-\text{O}(2)] - [\text{Cu}-\text{O}(1)]\}$ เท่ากับ 0.662 Å และ 0.645 Å สำหรับ (I) และ (II) ตามลำดับ ความยาวพันธะที่ตำแหน่ง axial ของ Cu-N(1) และ Cu-N(4) มีความแตกต่างกันอย่างไม่มีนัยสำคัญโดยมีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 1.990 Å $\{\Delta\text{N}_{1,4} \text{ เท่ากับ } 0.008 \text{ Å สำหรับ (I) และ } 0.019 \text{ Å สำหรับ (II)}\}$ ค่าเฉลี่ยของความยาวพันธะ Cu-N ในระนาบฐานสี่เหลี่ยม [2.084 Å สำหรับ (I) และ 2.08 Å สำหรับ (II)] ยาวกว่าค่าเฉลี่ยของพันธะนี้ในแนว axial ประมาณ 0.01 Å และความยาวพันธะ Cu-N ในระนาบฐานสี่เหลี่ยมนี้จะแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญโดยมีค่า $\Delta\text{N}_{2,5} \{[\text{Cu}-\text{N}(5)] - [\text{Cu}-\text{N}(2)]\} = 0.114 \text{ Å สำหรับ (I) และ } 0.131 \text{ Å สำหรับ (II)}$

มุม $N(1)-Cu-N(4)$ ซึ่งเป็นมุมนอกระนาบฐานสี่เหลี่ยมของ (I) และ (II) เกือบเป็นเส้นตรงคือมีค่าเท่ากับ 171.6° และ 170.58° ตามลำดับ มุมนอกระนาบฐานสี่เหลี่ยมของ (I) และ (II) ซึ่งเกิดจากอะตอม $N(1)$ และ $N(4)$ ไปยังอะตอมที่ฐานสี่เหลี่ยม $\{N(2), N(5), O(1)$ และ $O(2)\}$ มีค่าอยู่ในช่วงปกติคือระหว่าง 80 และ 100° (ดังตารางที่ 3.3 และ 3.6) ส่วนมุมในระนาบฐานสี่เหลี่ยมจะแตกต่างกันมากกว่าอย่างมีนัยสำคัญ มุม $O(1)-Cu-N(2)$ มีค่าน้อยกว่า 180° ค่อนข้างมากคือ เท่ากับ 152.6 และ 157.16° สำหรับ (I) และ (II) ตามลำดับ มุม $O(1)-Cu-N(5)$ และ $N(2)-Cu-N(5)$ มีค่าเกือบเท่ากัน แต่เป็นค่าที่มากกว่า 90° ค่อนข้างมากอย่างมีนัยสำคัญ [เท่ากับ 106.9 และ 100.2° สำหรับ (I) และเท่ากับ 103.80 และ 99.0° สำหรับ (II)] จะเห็นว่าทั้งในสารประกอบ (I) และ (II) มีมุม $O(1)-Cu-N(2)$ ซึ่งเป็นมุมกว้างอยู่ตรงข้ามกับพันธะ $Cu-N(5)$ ซึ่งเป็นพันธะที่ยาว (elongated direction) สามารถพิจารณาให้เป็นมุมฐาน (basal angle) ของสเทอริโอเคมีแบบ square pyramidal ได้โดยมี $Cu-N(5)$ เป็นพันธะในแนว axial และที่ยึดออก มุม $O(1)-Cu-N(5)$ และ $N(2)-Cu-N(5)$ มีขนาดเกือบเท่ากันสำหรับโครงสร้างโมเลกุลชนิดนี้ ทำให้ได้สเทอริโอเคมีแบบ square-pyramidal distorted octahedral ที่มีโครโมฟอร์แบบ $(4+1+1)^6$ อะตอม Cu ยกขึ้นเหนือระนาบฐานสี่เหลี่ยมซึ่งประกอบด้วยอะตอม $N(1), N(2), N(4)$ และ $O(1)$ ไปในทิศทางของอะตอม $N(5)$ เท่ากับ $0.019 \text{ \AA}$ สำหรับ (I) และ $0.260 \text{ \AA}$ สำหรับ (II)

ระนาบฐานสี่เหลี่ยมที่เกิดจากอะตอม $N(1), N(2), N(4)$ และ $O(1)$ เกิดการบิดเบี้ยวแบบ trigonal เล็กน้อย (ดังตารางที่ 3.2 และ 3.5) มุม $N(1)-Cu-N(4)$ และ $O(1)-Cu-N(2)$ มีค่าเท่ากับ 171.6° และ 152.6° สำหรับ (I) และ 170.58° และ 157.16° สำหรับ (II) ตามลำดับ แต่อย่างไรก็ตามสเทอริโอเคมีที่พิจารณาแบบ square pyramidal ของ (I) และ (II) นี้จะไม่เป็นโครงสร้างที่ regular เหมือนของสารประกอบเชิงซ้อน $K[Cu(NH_3)_5][PF_6]_3$ ซึ่งมีมุมฐานเกือบเท่ากันมีค่าเท่ากับ $166 \pm 1^\circ$ ทำให้ r.m.s.d ของระนาบนี้มีค่าสูงเท่ากับ 0.191 และ $0.139 \text{ \AA}$ สำหรับ (I) และ (II) ตามลำดับ เมื่อเทียบกับของสารประกอบเชิงซ้อน $K[Cu(NH_3)_5][PF_6]_3$ ซึ่งมีค่าเท่ากับ $0.0105 \text{ \AA}$ ดัชนีที่บอกถึง trigonal distortion อธิบายในเทอมของ ค่า τ ($\tau = [|N(1)-Cu-N(4)| - |N(2)-Cu-O(1)|] / 60^{45}$) ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.31 และ 0.22 สำหรับ (I) และ (II) ตามลำดับ เป็นค่าที่มีแนวโน้มเข้าใกล้กับของสเทอริโอเคมีแบบ regular square pyramidal ของโครโมฟอร์ CuN_4N' ซึ่งมีค่า $\tau = 0$

การบิดเบี้ยวของระนาบฐานสี่เหลี่ยมของอะตอม $N(1), N(2), N(4)$ และ $O(1)$ สัมพันธ์กับวิถีทางของกลไกแบบ Berry twist⁴⁶ ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างสเทอริโอเคมีของ 5-โคออร์ดิเนตของไอออน $Cu(II)$ แบบ trigonal bipyramidal และแบบ square pyramidal⁴⁷

ดังรูปที่ 3.6 ซึ่งมีการศึกษามาก่อนในระบบของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu(II)}(\text{bipy})_2 \text{X}]\text{Y}^{48}$ อย่างไรก็ดีตามสารประกอบเชิงซ้อน (I) และ (II) สามารถอธิบายโครงสร้างได้ดีที่สุดโดยพิจารณาได้ว่ามีโครงสร้างอยู่ระหว่างแบบ distorted square-based pyramidal five-coordinate ที่มีอะตอม O(2) โคออร์ดิเนตกับ Cu(II) เป็นพันธะที่ 6 ด้วยพันธะที่ยาวและแบบ asymmetric cis-distorted octahedral ซึ่งโครงสร้างทั้งสองแบบมีรูปแบบของการโคออร์ดิเนตที่เหมือนกันคือเป็นชนิด $(4+1+1*)^6$



รูปที่ 3.6 Berry Twist process

พริตตินแต่ละวงของลิแกนด์ bipyam จะแบนราบ (planar) ส่วนลิแกนด์ bipyam ไม่แบนราบ (non-planar) จะบิด (twisted) ไปเล็กน้อยรอบพันธะ N-C ของเอมีน มุม ไดฮีดรอล (dihedral angles) ระหว่างวงพริตตินของ bipyam N(1)/N(2) และ N(4)/N(5) มีค่าเท่ากับ 22.06° และ 29.10° สำหรับ (I) และเท่ากับ 23.58° และ 27.50° สำหรับ (II) ตามลำดับ มุมไบท์ (bite angles) ของลิแกนด์ bipyam เท่ากับ 88.8° และ 86.6° สำหรับ (I) และเท่ากับ 88.93° และ 86.52° สำหรับ (II) สำหรับ bipyam N(1)/N(2) และ N(4)/N(5) ตามลำดับ ระนาบเฉลี่ย (mean planes) ของลิแกนด์ bipyam ทำมุมซึ่งกันและกันเท่ากับ 109.01° และ 106.93° สำหรับ (I) และ (II) ตามลำดับ