

กลุ่มโพรฟิออนเต ยกเว้น อะตอม C(23) ค่อนข้างแบนราบและค่อนข้างแบนราบในแนวเดียวกับระนาบของอะตอม Cu, N(2), N(5) โดยมุมไบทของลิแกนด์โพรฟิออนเต O(1)-Cu-O(2) มีค่าเท่ากับ 52.7° และ 53.71° สำหรับ (I) และ (II) ตามลำดับ อะตอม O(2) โคออร์ดิเนตยึดออกไปจากแนวแกน z ของโครโมฟอร์ $\text{CuN}_3\text{ON}'$ ซึ่งมีโครงสร้างแบบ square pyramidal ด้วยความยาวพันธะที่ยาวมากกว่า 2.6 Å แต่ก็ค่อนข้างใกล้กับไอออน Cu^{2+} มากพอที่จะรู้สึกถึงแรงกระทำแบบ off-the-z-axis⁴⁹ ได้ ความยาวพันธะเฉลี่ยของพันธะ C-O ซึ่งเท่ากับ 1.286 Å สำหรับ (I) และ 1.258 Å สำหรับ (II) มีค่าใกล้เคียงกับของลิแกนด์อะซิเตตซึ่งได้รายงานไว้ซึ่งมีค่าเท่ากับ 1.26 Å^{16,50} โดยความยาวของพันธะ C-O แต่ละพันธะจะแตกต่างกันไม่มาก (1.269 และ 1.304 Å สำหรับ (I) และ 1.271 และ 1.246 Å สำหรับ (II)) ทั้ง ๆ ที่ Cu-O(1) และ Cu-O(2) มีความยาวพันธะแตกต่างกันมาก, $\Delta\text{O} = 0.662$ Å และ 0.645 Å สำหรับ (I) และ (II) ตามลำดับ

ระยะห่างภายในโมเลกุลและระหว่างโมเลกุล (intra and intermolecular distances) ที่เกี่ยวข้องกับกลุ่มโพรฟิออนเตและอะตอมอื่น ๆ แสดงดังในตารางที่ 3.7 สำหรับ (I) และ ตารางที่ 3.9 สำหรับ (II) ส่วนความยาวพันธะภายในโมเลกุลของ N(5) กับอะตอมอื่น ๆ แสดงดังในตารางที่ 3.8 และ 3.10 สำหรับ (I) และ (II) ตามลำดับ อันตรกิริยาของ O(1)...N(1), O(1)...N(4) และ N(5)...N(4) สอดคล้องกับมุมที่แคบลงของ N(1)-Cu-N(4) [171.09°] และพันธะที่ยาวของ Cu-N(5) [2.143 Å] เมื่อเทียบกับพันธะ Cu-N ที่เหลือ

ตารางที่ 3.7 ระยะห่างภายในและระหว่างโมเลกุลของลิแกนด์ไพโรฟิออนตกับ
อะตอมอื่นๆของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)] \text{I} (\text{I})$

ระยะห่าง	ความยาว (Å)
ระยะห่างภายในโมเลกุล (Å) (intramolecular distances)	
O(2)---Cu	2.680
C(21)---Cu	2.739
O(1)---N(1)	2.787
O(1)---H(1)	2.640
O(1)---N(4)	2.693

ระยะห่าง	ความยาว (Å)
ระยะห่างระหว่างโมเลกุล (Å) (intermolecular distances)	
O(1)--- H(1)	2.640
O(1)--- H(2)	2.492
O(2)--- H(4)	2.606
O(2)--- N(3)	2.766
O(2)--- H(7)	2.861
O(23)--- C(19)	2.380

ตารางที่ 3.8 ระยะห่างภายในโมเลกุล (Å) ระหว่างพันธะที่ยึดออก N(5) กับอะตอมอื่น ๆ
ของสารประกอบเชิงซ้อน $(\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)] \text{I} (\text{I})$

ระยะห่าง	ความยาว (Å)
N(5)--- N(4)	2.836
N(5)--- C(15)	2.976
N(5)--- C(18)	2.760

ตารางที่ 3.9 ระยะห่างภายในและระหว่างโมเลกุลของลิแกนด์ไพร์พิอเนนดกับอะตอมอื่น ๆ ของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu(II)}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)][\text{NO}_3]$ (II)

ระยะห่าง	ความยาว (Å)
ระยะห่างภายในโมเลกุล (Å) (intramolecular distances)	
O(2)---Cu	2.664
C(21)---Cu	2.688
O(1)---N(1)	2.787
O(1)---C(1)	2.911
O(1)---N(4)	2.702
O(1)---H(2)	2.665
O(2)---H(4)	2.577
O(1)---N(1)	2.763
O(1)---C(1)	2.838

ตารางที่ 3.10 ระยะห่างภายในโมเลกุล (Å) ระหว่างพันธะที่ยึดออก (N(5) กับอะตอมอื่น ๆ ของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu(II)}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]$ $[\text{NO}_3]$ (II)

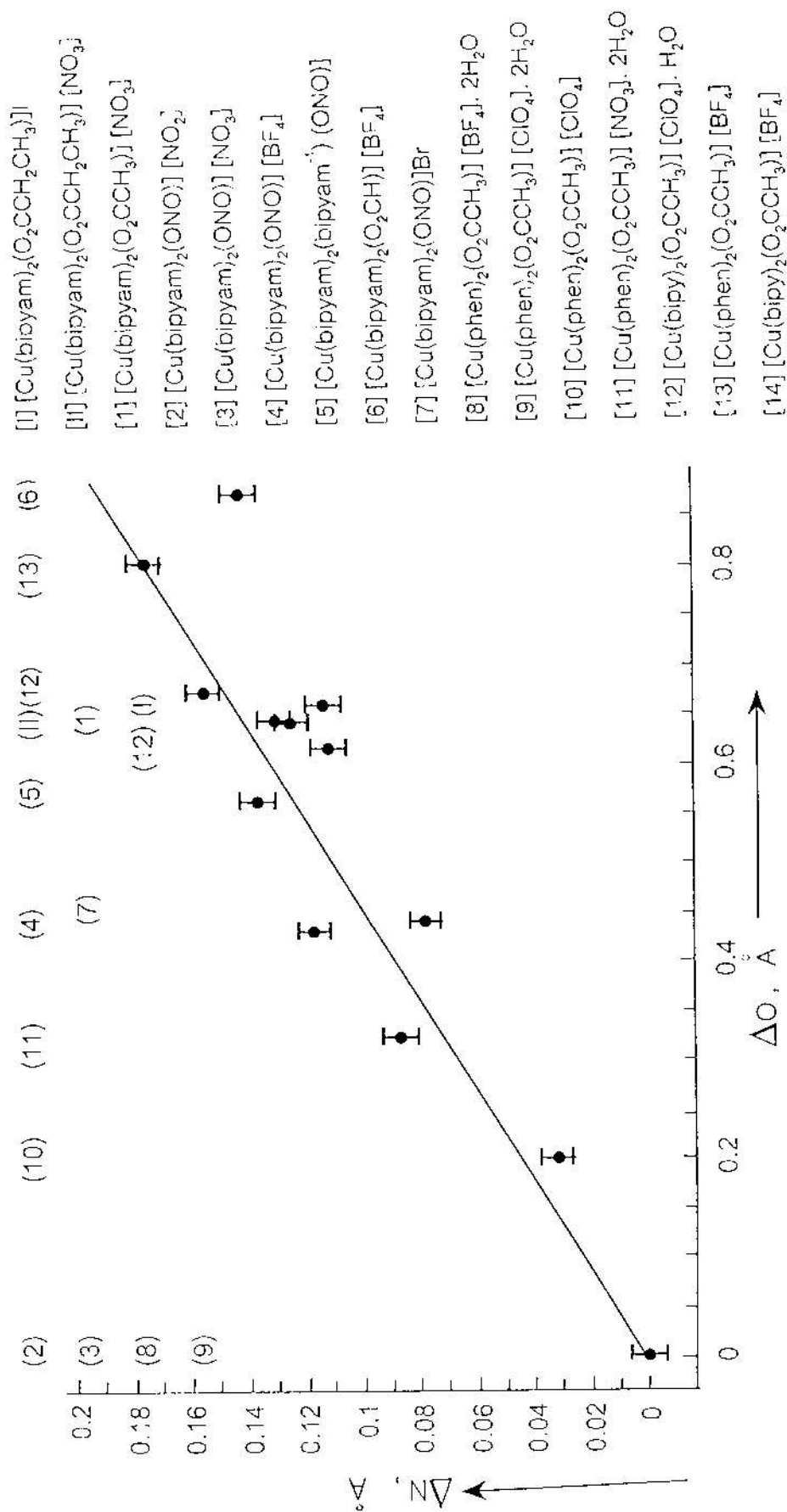
ระยะห่าง	ความยาว (Å)
ระยะห่างภายในโมเลกุล (Å)	
N(5)---N(4)	2.847
N(5)---C(15)	2.980
N(5)---N(6)	2.344
N(5)---C(17)	2.384
N(5)---C(18)	2.757
N(5)---C(19)	2.393

3.2.2 การเปรียบเทียบโครงสร้างของแคตไอออน $[\text{Cu(II)}(\text{bipyam})_2$

$(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]^+$ กับแคตไอออนที่คล้ายกันของ $[\text{Cu}(\text{chelate})_2(\text{OXO})]^+$

ได้เปรียบเทียบข้อมูลทางคริสตัลโลกราฟีของสารประกอบเชิงซ้อน(I) และ (II) กับของสารประกอบเชิงซ้อนที่คล้ายคลึงกันในระบบของลิแกนด์ bipy และ phen ที่มี OXO เป็นลิแกนด์อะซิเตต (เนื่องจากลิแกนด์ไพริอูเอเนตในระบบเดียวกันนี้ยังไม่มีการศึกษามาก่อน) และเนื่องจากโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนในระบบของลิแกนด์ bipyam และ OXO ออกซิแอนไอออนอะซิเตตหรือไพริอูเอเนตมีจำนวนน้อย จึงได้เปรียบเทียบกับสารประกอบเชิงซ้อนในระบบเดียวกันนี้ของลิแกนด์ไนโตรท์และฟอร์เมตด้วย

โครงสร้าง(I)และ(II)จะแตกต่างจากของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{bipy})_2(\text{S}_3\text{O}_6)]^{51}$ และ $[\text{Cu}(\text{bipy})_2(\text{S}_4\text{O}_6)]^{52}$ ซึ่งมีโครงสร้างแบบ symmetrical elongated rhombic octahedral มีโครโมฟอร์แบบ (4+2) และแตกต่างจากสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{bipy})_2(\text{ClO}_4)_2]^{53}$ ซึ่งมีโครงสร้างแบบ asymmetrical rhombic octahedral มีโครโมฟอร์แบบ (4+1+1*) แต่จะคล้ายกับสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)[\text{BF}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{54,55}$, $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)][\text{ClO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{54,55}$, $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{ONO})][\text{NO}_2]^{29}$ และ $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{ONO})][\text{NO}_3]^{29}$ ซึ่งมีสเตอริโอเคมีแบบ cis-distorted rhombic octahedral ดังแสดงในตารางที่ 3.12 โดยกลุ่ม OXO โคออร์ดิเนตกับไอออนคอปเปอร์(II) อย่างเหมาะสม ความยาวพันธะ Cu-O(2) ทั้งสองมีค่าอยู่ระหว่าง 2.25-2.26 Å ซึ่งเป็นพันธะที่ยึดออก อย่างเห็นได้ชัด เมื่อเทียบกับความยาวพันธะที่สั้นของ Cu-O(1) ซึ่งยาวเท่ากับ 2.018 และ 2.019 Å สำหรับโครงสร้าง (I) และ(II) ตามลำดับ โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน (I) และ (II) มีความใกล้เคียงมากขึ้นกับโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)][\text{NO}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{54}$, $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)][\text{ClO}_4]^{54,55}$, $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{ONO})][\text{BF}_4]^{56}$ และ $[\text{Cu}(\text{bipyam})(\text{bipyam}^{-1})(\text{ONO})]^{29}$ โดยโครโมฟอร์ CuN_4O_2 ของสารประกอบเชิงซ้อนเหล่านี้มีรูปแบบของการโคออร์ดิเนตแบบ (4+1+1*) โดยอะตอม O(2) พันธะกับ Cu(II) ยึดออกไปทิศทางตรงข้ามกับพันธะ Cu-N(5) โดยมีค่า $\Delta N_{2,5} \{[\text{Cu}-\text{N}(5)]-[\text{Cu}-\text{N}(2)]\}$ และ $\Delta O_{1,2} \{[\text{Cu}-\text{O}(2)]-[\text{Cu}-\text{O}(1)]\}$ อยู่ในช่วง 0.032-0.136 และ 0.201-0.563 Å ตามลำดับ ซึ่งเป็นสเตอริโอเคมีแบบ asymmetric cis-distorted octahedral (4+1+1*) นอกจากนี้พบว่าโครงสร้างของ (I) และ (II) มีความใกล้เคียงกันมากที่สุดกับสารประกอบเชิงซ้อน Cu(II) ที่เหลือในตารางที่ 3.12 ทั้งหมด มีสเตอริโอเคมีแบบ square pyramidal distorted octahedral (4+1+1*) โดยมีค่า ΔN และ ΔO อยู่ในช่วง 0.112-0.176 และ 0.617-0.873 Å ตามลำดับ ถ้าพล็อตค่าความแตกต่างเหล่านี้ระหว่าง ΔN และ ΔO ของสารประกอบเชิงซ้อนทั้งหมดในตารางจะให้ความสัมพันธ์ ดังกราฟรูปที่ 3.7 พบว่าค่า ΔO จะเพิ่มขึ้นตามค่า ΔN ที่เพิ่ม แสดงว่าความยาวพันธะ Cu-O(2)

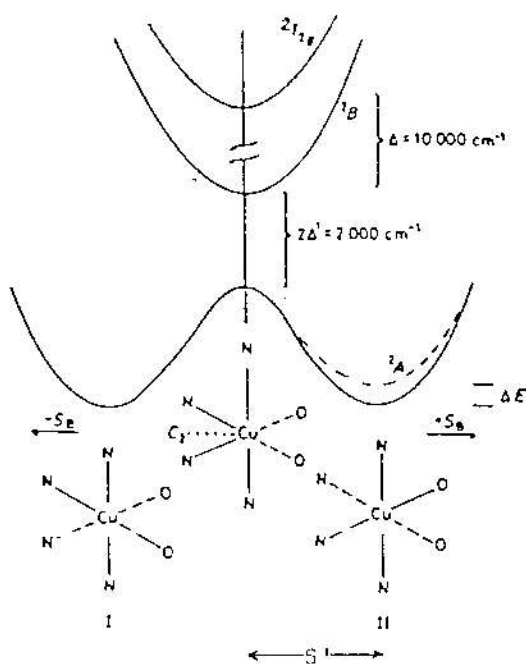


รูปที่ 3.7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ΔN และ ΔO ของสารประกอบเชิงซ้อน
อนุกรมของ $[\text{Cu}(\text{chelate})_2(\text{OXO})]\text{Y}$

จะเพิ่มขึ้นตามค่าความยาวพันธะ Cu-N(5) ที่เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าถึงแม้ความยาวพันธะ Cu-O(2) จะยาวถึง ~ 2.8 Å อะตอม O(2) ยังมีอิทธิกริยาอย่างอ่อน ๆ (weak off-the-axis bonding) กับไอออน Cu(II) แสดงว่าออกซิเจนไอออน OXO ทั้งหมดในตารางที่ 3.12 โคออร์ดิเนตแบบไบเดนเตตกับไอออน Cu(II) ในทิศทางของแนวแกน Cu-N(5) พบว่าค่าของ ΔN และ ΔO ของสารประกอบเชิงซ้อน (I) และ (II) เข้าใกล้และสอดคล้องกับความสัมพันธ์เชิงเส้น ในขณะที่ $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CH})][\text{BF}_4]^3$ จะเบี่ยงเบนไปจากความสัมพันธ์นี้ แสดงว่าความสัมพันธ์เชิงเส้น $\Delta N/\Delta O$ นี้จะมีค่าสูงสุดที่ 0.8 แสดงว่าโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนนี้อาจมีแนวโน้มไปทางแบบ square pyramidal ($4+1+1^*$) มากกว่าแบบ square-pyramidal distorted octahedral ($4+1+1^*$) เมื่อเทียบกับสารประกอบเชิงซ้อน (I) และ (II)

ในทำนองเดียวกันจากการพิจารณาข้อมูลของสารประกอบเชิงซ้อนอนุกรมของ $[\text{Cu}(\text{phen หรือ bipy หรือ bipyam})_2(\text{OXO})]\text{Y}$ พบว่าโครงสร้างโมเลกุลจะแตกต่างกันสำหรับ cation-distortion isomers แต่ละคู่ซึ่งอธิบายได้ในเทอมของ plasticity effect⁵⁷ ตัวอย่างเช่นสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)][\text{ClO}_4]$ มีความยาวพันธะ Cu-O ทั้งสองเท่ากับ 2.220 (4) และ 2.421 (5) Å แตกต่างจากของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)][\text{BF}_4]$ ซึ่งมีค่าเท่ากับ 1.999(4) และ 2.670 (5) Å สำหรับ Cu-O(1) และ Cu-O(2) ตามลำดับ โครงสร้างของโครโมฟอร์ CuN_4O_2 จะขึ้นกับอุณหภูมิ (temperature dependent) ตัวอย่างเช่นความยาวพันธะ Cu-O ทั้งสองของ $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)][\text{ClO}_4]$ มีค่าเท่ากับ 2.155(4) และ 2.532(4) Å ที่อุณหภูมิ 173 K และมีค่า 2.220(4) และ 2.41(5) Å ที่อุณหภูมิ 296 K ซึ่งสนับสนุนปรากฏการณ์ fluxional ของสเตอริโอเคมีที่มีโครโมฟอร์แบบ CuN_4O_2 ดังนั้น (I) และ (II) จึงเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่มีพฤติกรรม fluxional^{58,59,60} ซึ่งประกอบด้วยโครงสร้างสมมาตรสองโครงสร้างที่เกิดสลับไปมา (2 interconverting asymmetric structures) เนื่องจากปรากฏการณ์ dynamic pseudo-Jahn-Teller^{58,59} สอดคล้องกับ thermal energy minima 2 wells ดังนั้น fluxionality ของสารประกอบเชิงซ้อนที่มีปรากฏการณ์ pseudo-Jahn-Teller (PJT) อธิบายได้ในเทอมของ potential energy surface model^{58,59} ดังรูปที่ 3.8 กราฟ (ก) เกี่ยวข้องกับ Well(I) และ (II) ที่มีพลังงานเท่ากันและมี thermal population เท่ากัน สอดคล้องกับโครโมฟอร์ CuN_4O_2 ที่มีสมมาตร C_2 เช่นในสารประกอบเชิงซ้อน (1), (2), (7) และ (8) ซึ่งแลตทิซ มีสมมาตรสูง โดยทั่วไปพลังงานของ well I และ II จะไม่เท่ากัน แตกต่างกันเท่ากับ ΔE ดังกราฟ (ข) thermal population (n) ของ well I (nI) จะมากกว่าของ well II (nII) ดังนั้นโครงสร้างเฉลี่ย (weighted average) structure ของ populations ของ well I และ II เป็นโมเดลที่สอดคล้องกับโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน (I) และ (II)

ซึ่งเบี่ยงเบนไปค่อนข้างมากจากสมมาตร C_2 ของสารประกอบเชิงซ้อน cis-distorted octahedral จากโมเดลนี้สามารถพิจารณาปริมาณของการเบี่ยงเบนจากสมมาตร C_2 จากค่า δ [$\delta = \Delta O_{1,2} + \Delta N_{2,5} + \Delta N_{1,4}$] ถ้าเปรียบเทียบกับออกซิแอนไอออน $[\text{ONO}]^-$, $[\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3]^-$, $[\text{O}_2\text{CCH}_3]^-$ และ $[\text{OCH}]^-$ ของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{OXO})]\text{Y}$ จากโครงสร้างที่สมมาตรมากที่สุด พบว่ามีค่าเท่ากับ 0.586 Å สำหรับ $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{ONO})][\text{BF}_4]^{29}$, 0.795 Å สำหรับ $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)][\text{NO}_3]$, 0.772 Å สำหรับ $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)][\text{NO}_3]^{29}$ และ 1.032 Å สำหรับ $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CH})][\text{BF}_4]^3$ ดังตารางที่ 3.12 โดยพิจารณาจากค่า δ สรุปได้ว่าความแรงของลิแกนด์ของออกซิแอนไอออนเหล่านี้จะลดลงตามลำดับ $[\text{ONO}] > [\text{O}_2\text{CCH}_3] > [\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3] > [\text{O}_2\text{CH}]$ ซึ่งลำดับของลิแกนด์อะซิเตตจะต่างจากการพิจารณา ความแรงของลิแกนด์เหล่านี้ จากการเลื่อนไปของรีเฟลคแตนซ์สเปกตร่า ดังในตารางที่ 3.13 ในบทที่ 3 เนื่องจากค่า δ ได้จากเทคนิคทางคริสตัลโลกราฟี ซึ่งจะให้ time-averaged structure และสารประกอบเชิงซ้อนในอนุกรมของลิแกนด์อะซิเตต มีโครงสร้างที่ศึกษามาก่อนเพียง 1 โครงสร้างเท่านั้น ส่วนรีเฟลคแตนซ์สเปกตร่าสอดคล้องกับโครงสร้างแบบ static ของสารประกอบเชิงซ้อน อย่างไรก็ตามถ้าพิจารณาร่วมกันจากทั้งสองเทคนิค สรุปได้ว่า ความแรงของสนามลิแกนด์ของออกซิแอนไอออนเหล่านี้มีค่าลดลงตามลำดับ $[\text{ONO}] > [\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3] > [\text{O}_2\text{CCH}_3] > [\text{O}_2\text{CH}]$



รูปที่ 3.8 Pseudo-Jahn-Teller potential-energy surface ของโครโมฟอร์ CuN_4O_2 :

(ก) (—) equivalent wells ; (ข) (---) non-equivalent wells

ตารางที่ 3.11 ข้อมูลทางคริสตัลโลกราฟีของฟังกต์ของแอนไอออน $[\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3]^-$ และ $[\text{O}_2\text{CCH}_3]^-$

สารประกอบเชิงซ้อน	C-O(1)	C-O(2)	O(1)-C-O(2)	O(1)-M-O(2)
$[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{I}$ (I)	1.269(5)	1.304(6)	116.6(4)	52.7
$[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)][\text{NO}_3]\text{(II)}$	1.271(1)	1.246(1)	121.1	53.7
$[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)][\text{NO}_3]$	1.277(8)	1.237(8)	122.7	53.9
$[\text{Cu}(\text{bipy})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)][\text{ClO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.238(5)	1.241(5)	122.8	52.0
$[\text{Cu}(\text{bipy})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)][\text{BF}_4]$	1.270(6)	1.252(7)	122.2	52.0
$[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)][\text{ClO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.234(3)	1.234(3)	-	-
$[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)][\text{ClO}_4]$	1.175(6)	1.160(6)	121.7	52.1
$[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)][\text{BF}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.233	1.233	117.0	55.4
$[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)][\text{BF}_4]$	1.252(4)	1.228(4)	-	-
$[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)][\text{NO}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.225(5)	1.250(5)	-	-
$[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)][\text{BF}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.256(3)	1.256(3)	-	-

ตารางที่ 3.12 โครงสร้างพื้นฐานของโมเลกุลสำหรับสารประกอบเชิงซ้อนอนุกรม $[\text{Cu}(\text{chelate})_2(\text{OXO})]\text{Y}$

สารประกอบเชิงซ้อน	$[\text{Cu}(\text{bipyam})_2$ ($\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3$)]I (I)	$[\text{Cu}(\text{bipyam})_2$ ($\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3$)] $[\text{NO}_3]$ (II)	$[\text{Cu}(\text{bipyam})_2$ (O_2CCH_3)] $[\text{NO}_3]$ (1)	$[\text{Cu}(\text{bipyam})_2$ (ONO)] $[\text{NO}_2]$ (2)	$[\text{Cu}(\text{bipyam})_2$ (ONO)] $[\text{NO}_3]$ (3)
Cu-N(1)	1.984(4)	1.986(4)	2.011(5)	2.008(8)	2.005(2)
Cu-N(2)	2.030(4)	2.015(2)	2.037(6)	2.095(9)	2.005(2)
Cu-N(4)	2.002(4)	2.006(3)	2.007(6)	2.008(8)	2.092(2)
Cu-N(5)	2.136(4)	2.146(2)	2.162(6)	2.095(9)	2.092(2)
Cu-O(1)	2.018(3)	2.019(2)	2.030(5)	2.259(10)	2.248(2)
Cu-O(2)	2.680(3)	2.664(3)	2.673(6)	2.259(10)	2.248(2)
α_1	107.5(2)	103.8(9)	99.8(2)	96.5	102.4(1)
α_2	152.6(2)	157.2(4)	161.5(2)	162.9	155.4(1)
α_3	99.9(2)	99.0(9)	98.7(2)	100.5	102.1(9)
ΔN	0.114(5)	0.131(5)	0.125(8)	0.000	0.000
ΔO	0.662(5)	0.645(2)	0.643(8)	0.000	0.000
δ	0.886(4)	0.795	0.772	0.000	0.000

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

ตารางที่ 3.12 โครงสร้างพื้นฐานของโมเดลสำหรับสารประกอบเชิงซ้อนอนุกรม $[\text{Cu}(\text{chelate})_2(\text{OXO})]\text{Y}$ (ต่อ)

สารประกอบเชิงซ้อน	$[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{ONO})][\text{BF}_4]$ (4)	$[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{bipyam}^{-1})][\text{ONO}]$ (5)	$[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CH})][\text{BF}_4]$ (6)	$[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{ONO})\text{Br}]$ (7)	$[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)][\text{BF}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (8)
Cu-N(1)	1.985(4)	1.961(10)	1.999(7)	1.989(6)	2.000(4)
Cu-N(2)	2.022(5)	2.043(11)	2.021(7)	2.046(6)	2.123(4)
Cu-N(4)	1.015(4)	2.027(10)	2.015(7)	1.981(7)	2.000(4)
Cu-N(5)	2.139(5)	2.179(11)	2.164(7)	2.124(7)	2.123(4)
Cu-O(1)	2.111(4)	2.060(13)	2.003(6)	2.084(7)	2.261(5)
Cu-O(2)	2.550(5)	2.623(14)	2.876(7)	2.527(8)	2.261(5)
α_1	93.7(2)	103.4(5)	98.6(2)	99.4(3)	95.4(2)
α_2	163.5(2)	99.2(4)	162.6(2)	160.4(3)	149.5(2)
α_3	102.8(2)	0.136(15)	98.8(3)	100.2(3)	114.7(2)
ΔN	0.117(7)	0.563(19)	0.143(10)	0.078(9)	0.000
ΔO	0.439(6)	0.765	0.873(9)	0.443(10)	0.000
δ	0.586	0.795	1.032	0.529	0.000

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

ตารางที่ 3.12 โครงสร้างพื้นฐานของโมเลกุลสำหรับสารประกอบเชิงซ้อนอนุกรม $[\text{Cu}(\text{chelate})_2(\text{OXO})]\text{Y}$ (ต่อ)

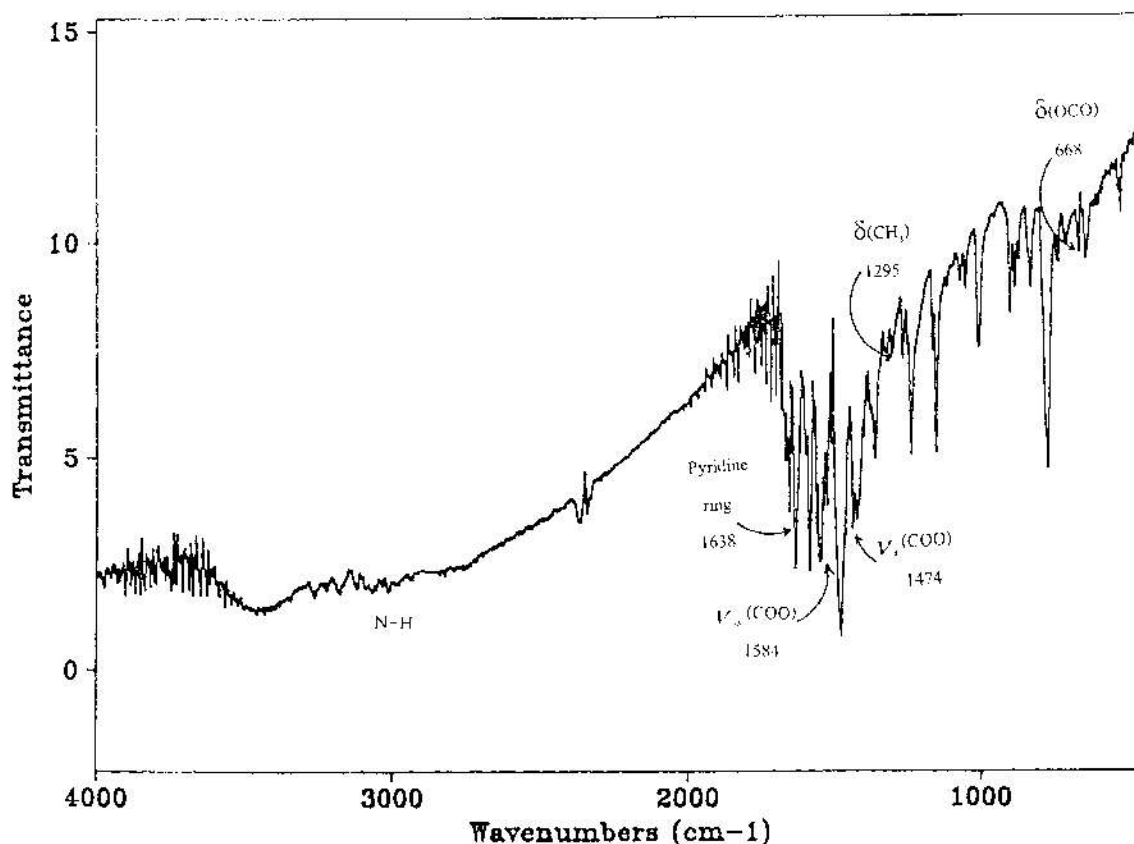
สารประกอบเชิงซ้อน	$[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2][\text{ClO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (9)	$[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2][\text{ClO}_4]$ (10)	$[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{O}_2\text{CCH}[\text{NO}_3]) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (11)	$[\text{Cu}(\text{bipy})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2][\text{ClO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (12)	$[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2][\text{BF}_4]$ (13)	$[\text{Cu}(\text{bipy})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2][\text{BF}_4]$ (14)
Cu-N(1)	1.999(2)	1.994(4)	2.000(3)	1.971(5)	2.010(2)	1.995(6)
Cu-N(2)	2.122(2)	2.083(4)	2.083(3)	2.056(5)	2.062(2)	2.033(5)
Cu-N(4)	1.999(2)	2.006(4)	2.019(5)	1.994(5)	2.025(2)	2.016(6)
Cu-N(5)	2.122(2)	2.130(4)	2.170(3)	2.168(5)	2.218(2)	2.209(6)
Cu-O(1)	2.252(3)	2.220(4)	2.123(5)	2.031(5)	1.996(2)	1.980(4)
Cu-O(2)	2.252(3)	2.421(5)	2.448(5)	2.648(5)	2.670(3)	2.795(5)
α_1	95.9(2)	91.1(1)	97.6(1)	100.7(2)	95.7(1)	92.3(2)
α_2	150.2(2)	154.7(2)	157.(2)	147.6(1)	160.5(1)	156.5(1)
α_3	113.4(2)	114.1(2)	104.3(1)	111.6(2)	103.5(1)	111.0(2)
ΔN	0.000	0.032(8)	0.087(4)	0.112(10)	0.156(3)	0.176(10)
ΔO	0.000	0.201(10)	0.325(7)	0.617(10)	0.674(4)	0.805(10)
δ	0.000	0.245	0.431	0.752	0.845	1.002

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

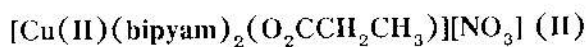
3.2.3 ฟลูออโรฟอสฟอรัสอินฟราเรดสเปกตรัมของ(I) และ(II)

[Cu(II)(bipyam)₂(O₂CCH₂CH₃)]I (I)

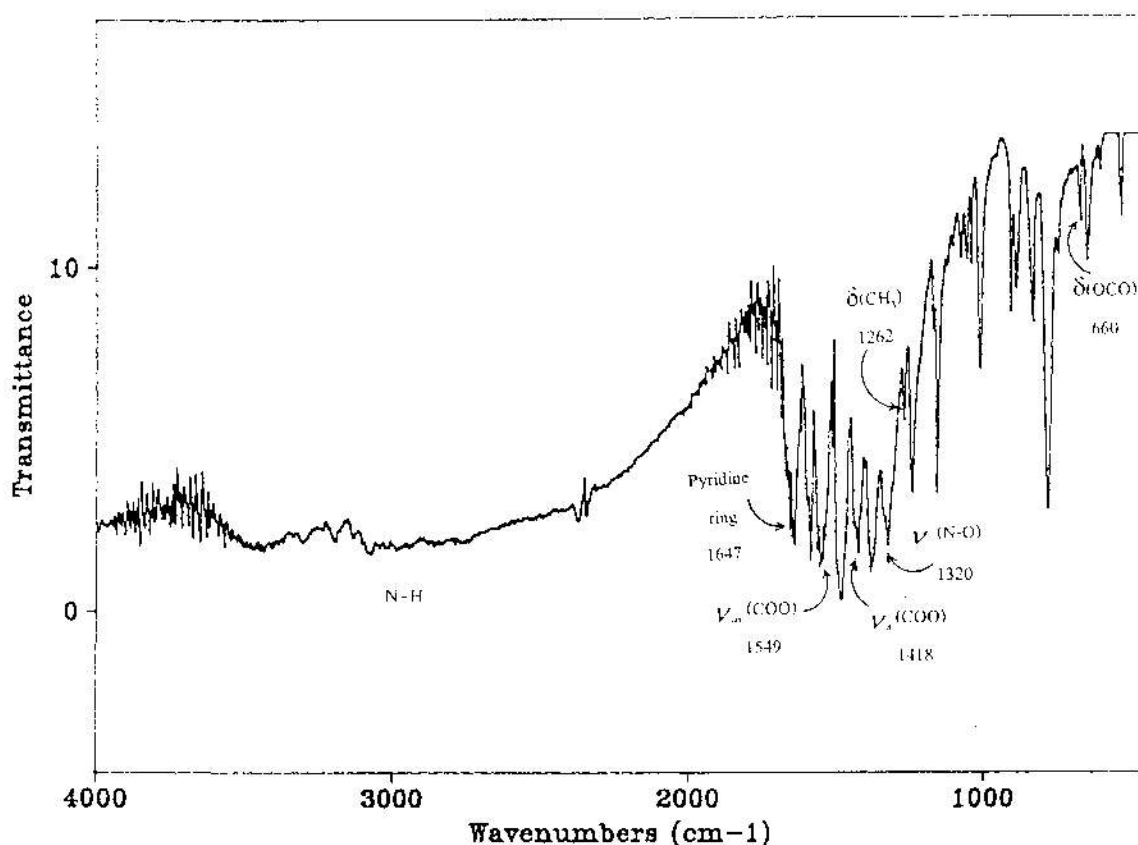
อินฟราเรดสเปกตรัมดังในรูปที่ 3.9 พบว่าพีกของลิแกนด์ไพริไดนเป็นแบนด์เข้มของ CO₂⁻ stretching ที่ตำแหน่ง 1584 cm⁻¹ และ 1474 cm⁻¹ ซึ่งเป็น antisymmetric-CO₂ และ symmetric-CO₂ ตามลำดับ และปรากฏพีกแบนด์เข้มปานกลางที่ตำแหน่ง 1295 cm⁻¹ ซึ่งเป็น CH₃ bending และที่ตำแหน่ง 668 cm⁻¹ ซึ่งเป็น OCO bending สอดคล้องกับการมีลิแกนด์ไพริไดนในสารประกอบเชิงซ้อนและปรากฏพีกแรกของ pyridine ring ที่ตำแหน่ง 1638 cm⁻¹ และ N-H stretching ที่ตำแหน่ง 3000 cm⁻¹ สอดคล้องกับระบบลิแกนด์ bipyam ในสารประกอบเชิงซ้อน



รูปที่ 3.9 อินฟราเรดสเปกตรัมของ [Cu(II)(bipyam)₂(O₂CCH₂CH₃)]I (I)



อินฟราเรดสเปกตรัมตั้งในรูปที่ 3.10 ปรากฏพีดของลิแกนด์ไพริไดนเป็นแบนด์เข้มของ CO_2^- stretching ที่ตำแหน่ง 1549 cm^{-1} และ 1418 cm^{-1} ซึ่งเป็น antisymmetric- CO_2 และ symmetric- CO_2 ตามลำดับและปรากฏแบนด์เข้มปานกลางที่ตำแหน่ง 1320 cm^{-1} ซึ่งเป็น NO stretching และที่ตำแหน่ง 1262 และ 660 cm^{-1} ซึ่งเป็น CH_3 และ OCO bending ตามลำดับ สอดคล้องกับลิแกนด์ไพริไดนในสารประกอบเชิงซ้อน และปรากฏพีดแรกของ pyridine ring ปรากฏที่ตำแหน่ง 1647 cm^{-1} และ N-H stretching ที่ตำแหน่งประมาณ 3000 cm^{-1}



รูปที่ 3.10 อินฟราเรดสเปกตรัมของ $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)][\text{NO}_3] \text{ (II)}$

3.2.4 อิเล็กทรอนิกส์ฟีลด์สเปกตรัมของ (I) และ (II)

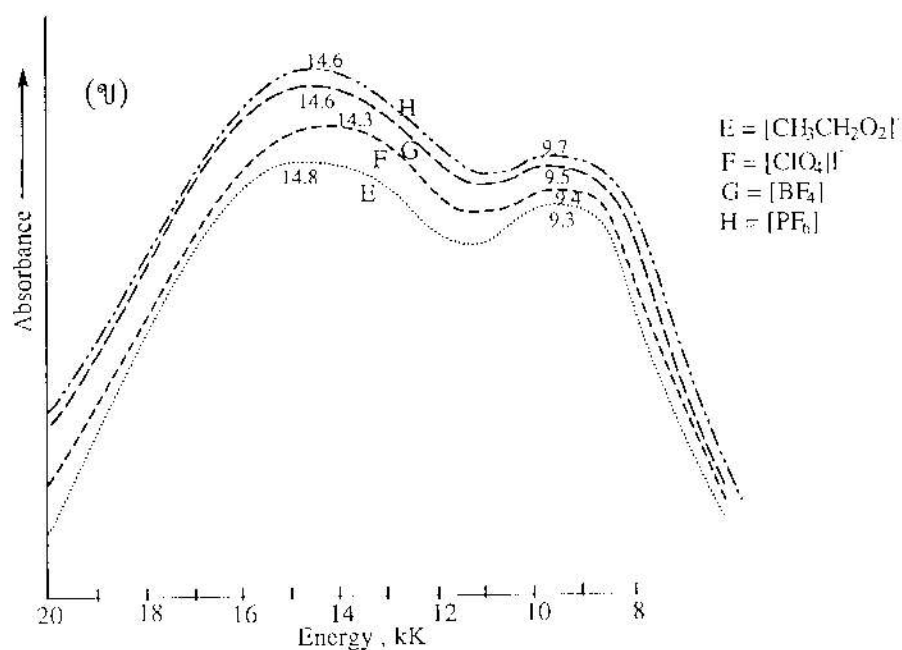
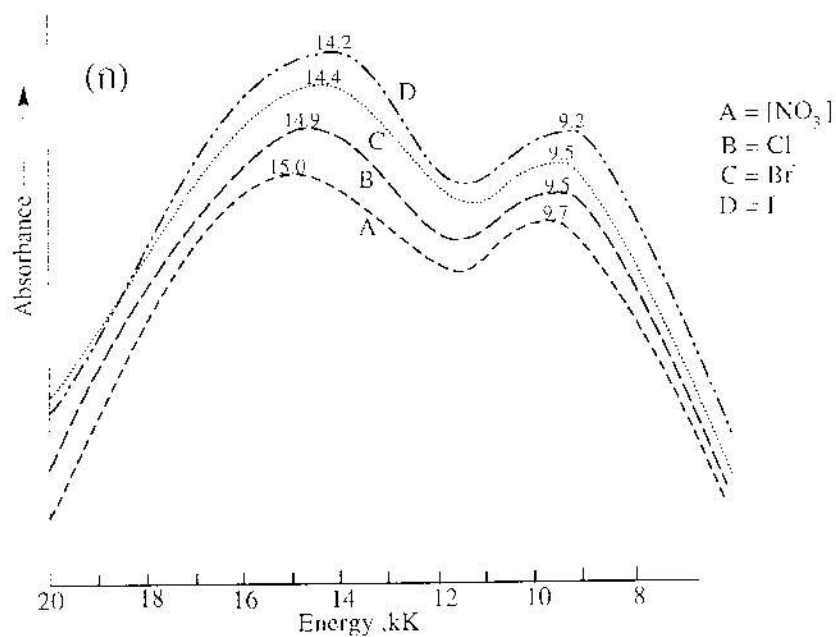
อิเล็กทรอนิกส์ฟีลด์สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu(II)(bipyam)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{I}$ (I) และ $[\text{Cu(II)(bipyam)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{[NO}_3\text{]}$ (II) ประกอบด้วยพีค 2 พีคที่มีความเข้มเกือบเท่ากันปรากฏที่ตำแหน่ง 9.2 และ 14.2 kK สำหรับ (I) และประมาณ 9.7 และ 15.0 kK สำหรับ (II) ดังรูปที่ 3.11 A และ D โดยพีคทั้งสองห่างกันประมาณ 5 kK สอดคล้องกับรูปแบบอิเล็กทรอนิกส์สเปกตรัมของโครโมฟอร์ CuN_4O_2 ที่มีสเทอริโอเคมีแบบ cis-distorted octahedral ของสารประกอบเชิงซ้อนที่มีพฤติกรรม fluxional สารประกอบเชิงซ้อนทั้งสองมีสถานะพื้นเป็น d_{z^2} แบนด์ทั้งคู่เกิดจากการแทรกซ้อนของอิเล็กตรอนจาก

$d_{xy} \rightarrow d_{z^2}$ และ $(d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}) \rightarrow d_{z^2}$ สำหรับแบนด์ที่มีพลังงานต่ำและพลังงานสูงตามลำดับ ในทางตรงข้าม ถ้าพิจารณาสเทอริโอเคมีแบบ square-pyramidal distorted octahedral ($4+1+1^*$) ของ (I) และ (II) สถานะพื้นจะเป็น $d_{x^2-y^2}$ และแบนด์ทั้งคู่จะสอดคล้องกับการแทรกซ้อนของอิเล็กตรอนจาก และ $d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ และ

$(d_{xz}, d_{yz}, d_{xy}) \rightarrow d_{x^2-y^2}$ สำหรับแบนด์ที่มีพลังงานต่ำและสูงตามลำดับ นอกจากนี้ทั้ง 2 แบนด์ยังสอดคล้องกับการเกิดแทรกซ้อน 2 แทรกซ้อนซึ่งทำนายจาก pseudo-Jahn-Teller potential energy surface model³¹ ดังรูปที่ 3.8 ซึ่งเป็นการแทรกซ้อนของ $^2A \rightarrow ^2B$ และ $^2A \rightarrow ^2T_{2g}$ สำหรับแบนด์ที่มีพลังงานต่ำและพลังงานสูงตามลำดับ

อิเล็กทรอนิกส์ฟีลด์สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อนในอนุกรมของ $[\text{Cu(bipyam)}_2(\text{OXO})]\text{Y}$ เมื่อ $\text{OXO} = \text{OCCCH}_2\text{CH}_2^-, \text{NO}_2^-, \text{O}_2\text{CCH}_2^-$ และ O_2CH^- ทั้งที่มีการศึกษาโครงสร้างมาก่อนและยังไม่มีการศึกษาแสดงดังในรูปที่ 3.11-3.14 ตามลำดับ และตารางที่ 3.13 สำหรับสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu(bipyam)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)]\text{Y}$ เฉพาะ $\text{Y} = [\text{NO}_3]^-$ และสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu(bipyam)}_2(\text{O}_2\text{CH})]\text{Y}$ เฉพาะ $\text{Y} = [\text{BF}_4]^-$ เท่านั้นที่มีการศึกษาโครงสร้างมาก่อน จากตารางที่ 3.13 จะเห็นว่าโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนที่มีออกซิแอนไดออนไนไตรท์มีฟีลด์สเปกตรัมที่คล้ายกันมากถึงแม้จะมีโครงสร้างเปลี่ยนแปลงตั้งแต่ pseudo cis-distorted octahedral, $\Delta O = 0.000 \text{ \AA}$ ถึง asymmetric cis-distorted octahedral, $\Delta O < 0.600 \text{ \AA}$ จนถึง square pyramidal distorted octahedral, $\Delta O > 0.600 \text{ \AA}$ (ซึ่งเป็นผลเนื่องจากสิ่งแวดล้อมในโครงผลึกหรือในเซลล์หน่วยที่ต่างกันของ cation-distortion isomers เหล่านี้) เนื่องจากอิเล็กทรอนิกส์ฟีลด์สเปกตรัมจะสัมพันธ์กับโครโมฟอร์อสมมาตรแบบเฉพาะอันใดอันหนึ่ง (underlying static asymmetric chromophore) ส่วน

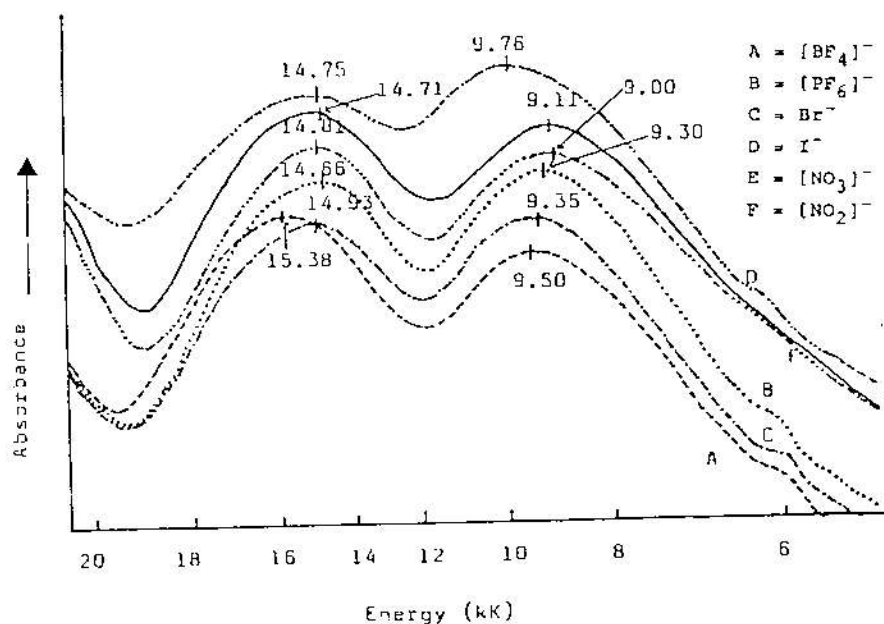
โครงสร้างที่ได้จากเทคนิคคริสตัลโลกราฟีจะเป็นโครงสร้างเฉลี่ย (time averaged structure) ทำให้ไม่มีความสัมพันธ์กันโดยตรงจากข้อมูลทั้งสอง



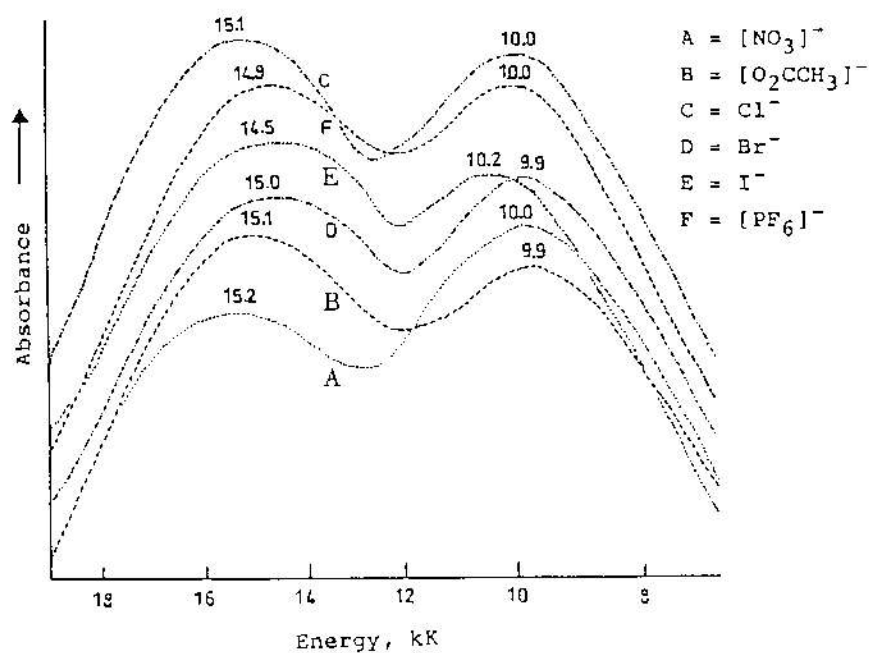
รูปที่ 3.11 แสดงอิเล็กทรอนิกส์เฟลคแทนซ์เปกตราในระบบโพรฟิออนเตของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{II})(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{Y}$ เมื่อ

(ก) $\text{Y} = [\text{NO}_3]^-$, Cl^- , Br^- , I^-

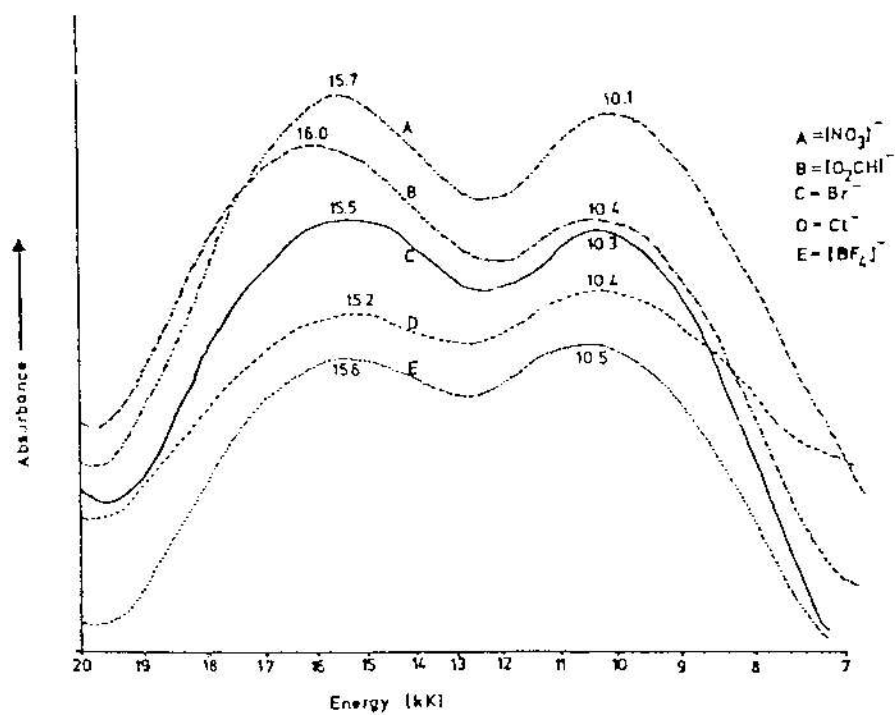
(ข) $\text{Y} = [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2]^-$, $[\text{ClO}_4]^-$, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$



รูปที่ 3.12 แสดงอิเล็กตรอนิครีเฟลคแตนซ์สเปกตราในระบบไนไตรท์ของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{ONO})]\text{Y}$



รูปที่ 3.13 แสดงอิเล็กตรอนิครีเฟลคแตนซ์สเปกตราในระบบอะซิเตทของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)]\text{Y}$



รูปที่ 3.14 แสดงอิเล็กตรอนรีเฟลคแตนซ์สเปกตราในระบบฟอร์มेटของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CH})]\text{Y}$

ตารางที่ 3.13 แสดงอิเล็กตรอนรีเฟลคแตนซ์สเปกตราสำหรับอนุกรมของ

$[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{OXO})]\text{Y}$ เมื่อ $\text{OXO} = (\text{ONO})^-$, $(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)^-$,
 $(\text{O}_2\text{CCH}_3)^-$ และ $(\text{O}_2\text{CH})^-$

สารประกอบเชิงซ้อน	รีเฟลคแตนซ์สเปกตรา			
	E_1	E_2	ΔE	$\Delta O, \text{\AA}^\circ$
$[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{ONO})][\text{NO}_3]$	9.1	14.7	5.6	0.000
$[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{ONO})][\text{NO}_2]$	9.0	14.8	4.8	0.000
$[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{ONO})]\text{Br}$	9.3	14.9	5.6	0.443
$[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{ONO})]\text{I}$	9.8	14.8	5.0	0.226
$[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{ONO})][\text{BF}_4]$	9.5	15.4	5.9	0.436
$[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{ONO})][\text{PF}_6]$	9.3	14.7	5.4	0.225
$[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	9.5	14.9	5.4	-
$[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{Br}$	9.5	14.4	4.9	-
$[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{I}$ (I)	9.2	14.2	5.0	0.662
$[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)][\text{NO}_3]$ (II)	9.7	15.0	5.3	0.645
$[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)][\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	9.3	14.8	5.5	-
$[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)][\text{ClO}_4]$	9.4	14.3	4.9	-
$[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)][\text{BF}_4]$	9.5	14.6	5.1	-
$[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)][\text{PF}_6]$	9.7	14.6	4.9	-
$[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)][\text{NO}_3]$	10.0	15.2	5.2	0.643
$[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)][\text{CH}_3\text{CO}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	9.9	15.1	5.2	--
$[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)]\text{Cl}$	10.0	15.1	5.1	-
$[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)]\text{Br}$	9.9	15.0	5.1	-
$[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)]\text{I}$	10.2	14.5	4.3	-
$[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)][\text{PF}_6]$	10.0	14.8	4.8	-
$[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CH})][\text{NO}_3]$	10.1	15.7	5.6	-
$[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CH})][\text{HCO}_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	10.4	16.0	5.6	-
$[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CH})]\text{Cl}$	10.4	15.2	4.8	-
$[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CH})]\text{Br}$	10.3	15.5	5.2	-
$[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CH})][\text{BF}_4]$	10.5	15.6	5.1	0.873

อิเล็กตรอนิครีเฟลคแดนซ์สเปกตร้าของสารประกอบเชิงซ้อนอนูกรม $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{Y}$ มีลักษณะคล้ายกันมาก ปรากฏที่ E_1 และ E_2 เฉลี่ยที่ตำแหน่ง 9.5 และ 14.6 kK ตามลำดับดังรูปที่ 3.11 (ก) และ (ข) และตารางที่ 3.13 โดยเปรียบเทียบกับสเปกตร้าและโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนอนูกรมเดียวกันนี้ของไนไตรท์ ทำนายได้ว่าโครงสร้างที่เป็นไปได้ของสารประกอบเชิงซ้อนอนูกรม $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{Y}$ นี้ อาจเป็นโครงสร้างที่เปลี่ยนแปลงได้ตั้งแต่แบบ regular cis-distorted octahedral, $\Delta O = 0.000 \text{ \AA}$ จนถึงแบบ square-pyramidal distorted octahedral, $\Delta O > 0.600 \text{ \AA}$ ซึ่งกรณีหลังเป็นโครงสร้างของ $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{I}$ (I), $\Delta O = 0.661 \text{ \AA}$ และ $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{[NO}_3\text{]}$ (II), $\Delta O = 0.645 \text{ \AA}$ เพื่อสนับสนุนโครงสร้างดังกล่าว จำเป็นต้องมีการศึกษาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนอนูกรมนี้อีกต่อไป โดยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ คริสตัลโลกราฟี

จากตารางที่ 3.13 จะเห็นว่าอิเล็กตรอนิครีเฟลคแดนซ์ของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{Y}$ เลื่อนไปทางด้านพลังงานสูงขึ้น เมื่อเทียบกับของไนไตรท์ และถ้าเปรียบเทียบกับอิเล็กตรอนิครีเฟลคแดนซ์ของสารประกอบเชิงซ้อนอนูกรมต่าง ๆ พบว่าอิเล็กตรอนิครีเฟลคแดนซ์จะเลื่อนไปทางด้านพลังงานสูงขึ้นตามลำดับ $[\text{O}_2\text{CH}]^- > [\text{O}_2\text{CCH}_3]^- > [\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3]^- > [\text{NO}_2]^-$ ถึงแม้ว่า ΔE จะมีค่าใกล้เคียงกันสำหรับออกซิแอนไอออนเหล่านี้ การเลื่อนไปของอิเล็กตรอนิครีเฟลคแดนซ์อาจเกิดเนื่องจากออกซิแอนไอออนมีความแรงที่ต่างกัน

โดยพิจารณาข้อมูลจากค่า δ (จากเทคนิคคริสตัลโลกราฟี) และจากการเลื่อนไปของรีเฟลคแดนซ์สเปกตร้าของสารประกอบเชิงซ้อนอนูกรมไนไตรท์ ไพรอูเอเนตอะซิเตต และฟอร์เมต สรุปได้ว่าความแรงสนามลิแกนด์ของออกซิแอนไอออนเหล่านี้ลดลงตามลำดับ $[\text{ONO}]^- > [\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3]^- > [\text{O}_2\text{CCH}_3]^- > [\text{O}_2\text{CH}]^-$

3.2.5 การทำนายสเทอริโอเคมีของ $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{Y}$

เมื่อ $\text{Y} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2]^-$, $[\text{ClO}_4]^-$, $[\text{BF}_4]^-$ และ $[\text{PF}_6]^-$

ได้สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนอนูกรมของ $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)]\text{Y}$ เมื่อ $\text{Y} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, [\text{NO}_3]^-$, $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2]^-$, $[\text{ClO}_4]^-$, $[\text{BF}_4]^-$ และ $[\text{PF}_6]^-$ เพื่อเปรียบเทียบข้อมูลทางสเปกโทรสโกปี กับของสารประกอบเชิงซ้อน (I) และ (II) จากการวิเคราะห์ธาตุโดยเทคนิค elemental microanalysis พบว่าสอดคล้องกับปริมาณสารสัมพันธ์เหล่านี้และอินฟราเรดสเปกตร้าก็สอดคล้องกับสารประกอบเชิงซ้อนของลิแกนด์เหล่านี้ ส่วนอิเล็กตรอนิครีเฟลคแดนซ์สเปกตร้าของสารประกอบเชิงซ้อนที่มีลิแกนด์ไพรอูเอเนตเหล่านี้คล้ายคลึงกันมาก และสอดคล้องกับสเทอริโอเคมีแบบ cis-distorted octahedral ของโครโมฟอร์ CuN_4O_2 ของสารประกอบเชิงซ้อนที่มีพฤติกรรม fluxional ดังรูปที่ 3.8 และตารางที่ 3.13

เพื่อสนับสนุนปรากฏการณ์ fluxionality ของสารประกอบเชิงซ้อนเหล่านี้จำเป็นต้องมีการศึกษาโครงสร้างผลึกที่อุณหภูมิต่ำต่อไปโดยเทคนิคเอ็กซเรย์คริสตัลโลกราฟี

อิเล็กตรอนิกส์เปกตราของสารประกอบเชิงซ้อนในอนุกรมของลิแกนด์ไพรฟิออเนตนี้แตกต่างกันเล็กน้อย อาจเนื่องจาก cation distortion isomers เหล่านี้มีสเตอริโอเคมีแบบ static ที่แตกต่างกันของโครโมฟอร์ CuN_4O_2 เนื่องจากมีสิ่งแวดล้อมของแอนไอออนที่ต่างกัน อย่างไรก็ตามสเตอริโอเคมีที่เป็นไปได้ของสารประกอบเชิงซ้อนของลิแกนด์ไพรฟิออเนตเหล่านี้อาจพบได้ตั้งแต่ regular cis-distorted octahedral (4+2) ถึง asymmetric cis-distorted octahedral (4+1+1*) จนถึง square pyramidal distorted octahedral (4+1+1*)