ชื่อ-สกุล ผู้อธิบายงานวิจัย วีนัส คูณแสง

☐ นาย ■ น.ส. ☐ นาง ■ ดร. ■ อ. ☐ ผศ. ☐ รศ. ☐ ศ.

ที่ทำงาน ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
กรุงเทพฯ 10140 โทร. 427-0039 ต่อ 6161, 6152

สาขาวิชา:
■ กายภาพ ☐ เกษตร
☐ ชีวภาพ ☐ วิศวะ-เทคโน
☐ วิทย์-ศึกษา ☐ ทรัพย์-แวดล้อม
☐ แพทย์ ☐ ทั่วไป

THE CRYSTAL STRUCTURE OF $[Cu(Bipyam)_2(ONO)][NO_3]$ AT 122 K

Venus Koonsaeng*, B.J. Hathaway** and C.J. Simmons***

*Chemistry Department, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Thonburi, Bangkok 10140. **Chemistry Department, University College Cork, Ireland. ***Chemistry Department, University of Puerto Rico.

Key Word Index - Coordination Compound, Complex

The low temperature crystal structure (122 K) of $[Cu(bipyam)_2(ONO)][NO_3]$ is described and it is compared with the structure at room temperature (296 K). At 122 K, the regular cis-distorted octahedral CuN_4O_2 chromophore still retaines the C_2 symmetry of the room temperature structure and there is no significant difference in the Cu-ligand bond lengths and bond angles of the room and low temperature structure. An attempt to resolve the nitrito coordination from the C_2 axis resulted in an asymmetric CuN_4OO' (4+1+1*) structure, but required defixing of the N-O bond distances of the nitrito ligand.

โครงสร้างผลึกของ $[Cu(bipyam)_2(ONO)][NO_3]$ ที่ 122 K

วีนัส คูณแสง*, B.J. Hathaway** and C.J. Simmons***

*ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี กรุงเทพฯ 10140
**ภาควิชาเคมี มหาวิทยาลัยคอร์ก ไอร์แลนด์ ***ภาควิชาเคมี มหาวิทยาลัยเปอร์โตริโก

ได้อธิบายโครงสร้างผลึกของ $[Cu(bipyam)_2(ONO)][NO_3]$ ที่อุณหภูมิ 122 K และเปรียบเทียบกับโครงสร้างผลึกที่อุณหภูมิห้อง (296 K) โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนนี้ที่อุณหภูมิ 122 K ยังคงเป็นแบบ regular cis-distorted octahedral CuN_4O_2 chromophore โดยมี C_2 symmetry เหมือนกับโครงสร้างของผลึกที่อุณหภูมิห้อง ความยาวพันธะและมุมพันธะของโครงสร้างที่อุณหภูมิห้อง (296 K) และ 122 K ไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ได้พยายามแก้ไขให้ nitrito กรุ๊ฟเบี่ยงเบนออกจากแกน C_2 ผลปรากฏว่าสารนี้มีโครงสร้างแบบ asymmetric CuN_4OO' (4+1+1*) แต่จะต้องทำการ defix ความยาวพันธะ N-O ของ nitrito ligand

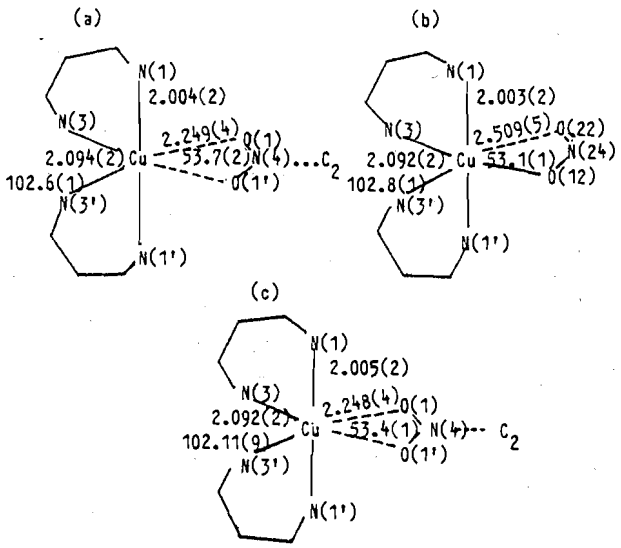
หมายเหตุ bipyam = 2,2'-bipyridylamine

ชื่อเรื่อง (ไทย) โครงสร้างผลึกของ $[Cu(bipyam)_2(ONO)][NO_3]$ ที่ 122 K

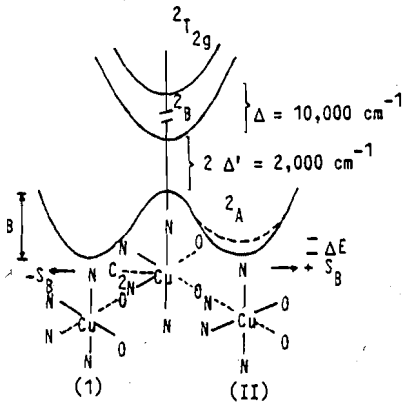
ผลการศึกษาหาโครงสร้างผลึกทาง X-ray ของสารประกอบเชิงซ้อน $[Cu(bipyam)_2(ONO)][NO_3]$ ที่อุณหภูมิ 122 K โดยเทคนิค Patterson และ Successive fourier พบว่าสารประกอบเชิงซ้อนตกผลึกใน space group Pccn มีความยาวและมุมของ unit cell ดังนี้ a = 11.479, b = 12.218, c = 14.578 Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ และใน 1 unit cell ประกอบด้วย 4 โมเลกุล (Z = 4) โครงสร้างของโมเลกุล (local molecular structure) เป็นไปได้ 2 แบบ คือ

1. regular cis-distorted octahedral CuN_4O_2 chromophore (มี average C_2 symmetry) (รูปที่ 1(a)) โครงสร้างนี้มีค่า R (final R value) = 0.0395
2. asymmetric cis-distorted octahedral CuN_4O_2 chromophore (รูปที่ 1 (b)) R = 0.0343

โครงสร้างทั้งสองแบบที่ปรากฏนี้สามารถอธิบายได้โดยใช้ Pseudo Jahn-Teller formalism ที่ประกอบด้วย potential energy surface model ดังแสดงในรูปที่ 2 ทั้งนี้ เนื่องจากเกิด Dynamic Pseudo Jahn-Teller Effect ดังนั้นโครงสร้าง regular cis-distorted octahedral ที่พบแท้ที่จริงแล้วคือ Pseudo cis-distorted octahedral CuN_4O_2 chromophore ซึ่งมี average C_2 symmetry ไม่ใช่ static C_2 symmetry เมื่อเปรียบเทียบโครงสร้างโมเลกุลที่ 122 K และ 296 K (รูปที่ 1(c)) แล้วความยาวพันธะและมุมพันธะไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ



รูปที่ 1 แสดงโครงสร้างโมเลกุลของ CuN_4O_2 chromophore (a) และ (b) ที่อุณหภูมิ 122 K (c) ที่อุณหภูมิ 296 K



รูปที่ 2 แสดง Pseudo Jahn-Teller potential energy surface ของ CuN_4O_2 chromophore: A, equivalent wells (——) B, non-equivalent wells (---)

References

1. B.J. Hathaway, Structure and Bonding (Berlin), 1984, 56, 57.
2. C.J. Simmons, A. Clearfield, W. Fitzgerald, S. Tyagi and B.J. Hathaway, Inorg. Chem, 1983, 22, 2463.
3. F. Clifford, E. Counihan, W. Fitzgerald, K. Seff, C.J. Simmons, S. Tyagi and B.J. Hathaway, J, Chem, Soc. Chem. Commun., 1982, 196.