

อังคณา เกียรติพิชิตพงษ์: โครงสร้างซูปราโมเลคิวลาร์ของสารประกอบเชิงซ้อน ลิโคออร์ดิเนตนิเกิลไนโตรซิลบิสไตรฟีนิลฟอสฟีน

(SUPRAMOLECULAR STRUCTURES OF FOUR-COORDINATE NICKEL NITROSYL
BIS(TRIPHENYLPHOSPHINE) COMPLEXES)

อาจารย์ที่ปรึกษา : รศ. ดร. เค็นเนท เจ. แสลดอร์, 102 หน้า. ISBN 974-533-170-8

โครงสร้างผลึกของ $\text{Ni(X)(NO)(P(C}_6\text{H}_5)_3)_2$ ได้ถูกวิเคราะห์ในเทอมของอันตรกิริยาของซูปราโมเลคิวลาร์ของการเกาะกันของฟีนิลจำนวนมาก ทำให้เพิ่มความเข้าใจโครงสร้างทางเคมีของผลึกนี้ ซึ่งส่วนหนึ่งของกลุ่มซูปราโมเลคิวลาร์เกี่ยวข้องกับอันตรกิริยาการแบบคิงดูระหว่างฟีนิลซึ่งสามารถเกิดอันตรกิริยารวมกันแบบ face-to-face (*off*) stacking ระหว่างไฮโดรเจนอะตอมและระบบ π ของวงอะโรเมติกข้างเคียง และแบบ edge-to-edge (*ef*) เป็น “herringbone” stacking ระหว่างไฮโดรเจนอะตอมของกลุ่ม C-H ของวงฟีนิลหนึ่งและระบบ π ของวงฟีนิลอีกวงหนึ่ง อันตรกิริยาแบบ *off* หรือ *ef* มีพลังงานเพียง 2-3 kcal/mole โดยทั่วไปฟีนิล 6 วงของไตรฟีนิลฟอสฟีน (TPP) ลิแกนด์ที่อยู่ใกล้กันสามารถที่จะจัดตัวโดยเกิดอันตรกิริยาแบบ *ef* มีจำนวน 6 ลักษณะโดยสลับกันไปจากลิแกนด์ A ไปลิแกนด์ B, จาก B ไป A, จาก A ไป B สลับกันไป การเกาะร่วมกันของวงฟีนิลจำนวน 6 วง six fold phenyl embrace (6PE) เป็นรูปแบบที่มีแนวโน้มทำให้อันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลแข็งแรงที่สุดในโมเลกุลผลึก เมื่อบางฟีนิลจาก TPP ของ 2 ลิแกนด์มีการจัดโครงสร้างแบบ C_3 ซึ่งสัมพันธ์กับ inversion center ทำให้เกิด 6PE ซึ่งอันตรกิริยาของโครงสร้างซูปราโมเลคิวลาร์ถูกพิสูจน์โดยการคำนวณระยะทางและมุมพร้อมทั้งทำการตรวจสอบด้วยกราฟิกของทั้งโมเลกุลและส่วนต่างๆของโมเลกุล สำหรับ 6PE พิสูจน์จากระยะทางระหว่างอะตอมของฟอสฟอรัสแต่ละโมเลกุลโดยที่ $d[\text{P}\cdots\text{P}] < 8 \text{ \AA}$ และ $\angle[\text{M}-\text{P}\cdots\text{P}-\text{M}]$ อยู่ในแนวเดียวกันในช่วง $160-180^\circ$

อันตรกิริยาเพิ่มเติมระหว่างโมเลกุลที่อาจจะเกิดขึ้นได้ถูกพิสูจน์โดยการคำนวณระยะทางระหว่างโมเลกุลไปยังตำแหน่งของไฮโดรเจนอะตอม (edge-to-face contacts) คาร์บอนอะตอมของฟีนิล (face-to-face contacts) และ hydrogen bond acceptors สำหรับ nonbonded อื่น ๆ เมื่อพิจารณาถึงระยะสัมผัสของวง $\text{C}\cdots\text{H} < 3.4 \text{ \AA}$ ได้ถูกตรวจสอบด้วยกราฟิกเพื่อที่จะบ่งบอกถึงการสัมผัสแบบ face-to-face ส่วนระยะสัมผัสของวง $\text{C}\cdots\text{H} < 3.2 \text{ \AA}$ ที่เหลือก็จะถูกตรวจสอบเพื่อบ่งชี้ว่าเป็นการสัมผัสแบบ edge-to-face contacts หรือแบบ van der Waals edge-to-edge contacts

อันตรกิริยาแบบคิงดูของ $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ แบบ *ef* ของ ฟีนิล-ฟีนิลที่เกี่ยวข้องกับ 6PE มีพลังงานอันตรกิริยาที่มากเพียงพอที่ทำให้เกิดเป็นกลุ่มซูปราโมเลคิวลาร์หลักสำหรับสารประกอบเชิงซ้อน TPP ในสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ni(X)(NO)(P(C}_6\text{H}_5)_3)_2$ ซึ่ง X เป็น NCS^- , N_3^- หรือ Cl^- ที่ต้องการศึกษามีความคล้ายคลึงกันแต่มีโครงสร้างซูปราโมเลคิวลาร์ที่มีความแตกต่างกัน

สำหรับสารประกอบเชิงซ้อน isothiocyanato คาดว่ามีอันตรกิริยาที่ต่อเนื่อง 6PE ระหว่างลิแกนด์ TPP ข้างเคียงซึ่งเกิดขึ้นภายในแถวเดียวกันสลับกันไปโดยมี $d[\text{P}\cdots\text{P}] = 7.087 \text{ \AA}$, colinearity = 176.9° และ $d[\text{P}\cdots\text{P}] = 7.246 \text{ \AA}$, colinearity = 173° ของ 6PE ในระหว่างแถวเชื่อมกัน

ด้วยอันตรกิริยาของวงฟีนิลจำนวน 4 วงที่อยู่ในบริเวณใกล้เคียงกันทำให้เกิดเป็นชั้นของสารประกอบโดยอันตรกิริยาของ C-H... π แบบ *ef* และในระหว่างชั้นเชื่อมกันด้วยอันตรกิริยาของไนโตรซิล-ฟีนิลและฟีนิล-ฟีนิล

สารประกอบเชิงซ้อน chloro ประกอบด้วยเบนซีนโซเวตซึ่งสามารถเห็นได้ว่าเบนซีนวางอยู่ในโพรง ด้วยปลายข้างหนึ่งสอดเข้าไปในรอยแยกของ bis-TPP nickel fragment ที่ตั้งอยู่บน pseudo two-fold axis ทำให้เกิดอันตรกิริยาแบบ *ef* จากเบนซีนไปสารประกอบและจากสารประกอบไปเบนซีนในแต่ละ TPP ลิแกนด์ และที่บริเวณตรงกลางของโพรงจะถูกยึดไว้ด้วยอันตรกิริยาของ *ef* จำนวน 6 อันตรกิริยา และมีการเกิดโพรงอย่างสมบูรณ์โดยลิแกนด์ของคลอโรและไนโตรซิลของอีกโมเลกุลหนึ่ง ดังนั้นเบนซีนสามารถที่จะเกิดอันตรกิริยาของ C-H... π ได้มากกว่าจึงเป็นอันตรกิริยาหลักในการเชื่อมระหว่างโมเลกุลรอบๆรวมทั้งอันตรกิริยาของ 6PE ของโครงสร้างซูปราโมเลคิวลาร์ของสารประกอบเชิงซ้อน chloro

สารประกอบเชิงซ้อน azido มีระยะของ P...P ที่สั้นที่สุดเป็น 7.411 และ 7.825 Å, colinearity 86.9 และ 117° แต่ไม่เกิดอันตรกิริยาของ 6PE ซึ่งอันตรกิริยาของ nonbonded ที่แข็งแรงที่สุดเป็นอันตรกิริยา ภายในโมเลกุลของ C-H... π ที่ lone pair ของไนโตรเจนที่เกาะกับนิเกิลเป็นการทำลาย pseudo three-fold symmetry ของ TPP ลิแกนด์ของอีกลิแกนด์หนึ่งขณะที่อันตรกิริยา C-H... π ของ TPP ลิแกนด์อื่นกับ π cloud ของ azido ก็เกิดเป็นอันตรกิริยาที่แข็งแรงแบบภายในโมเลกุลด้วย ดังนั้นทั้งสองอันตรกิริยาจึงเป็นไปได้ที่จะรบกวนการเกิด 6PE และความแข็งแรงที่สุดของ hydrogen bond acceptor ของ azido ลิแกนด์กลายเป็นส่วนที่สำคัญที่กำหนดโครงสร้างซูปราโมเลคิวลาร์ของสารประกอบเชิงซ้อน azido

สาขาวิชาเคมี
ปีการศึกษา 2545

ลายมือชื่อนักศึกษา
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

ANGKANA KIATPICHITPONG: SUPRAMOLECULAR STRUCTURES OF FOUR-COORDINATE NICKEL NITROSYL BIS(TRIPHENYLPHOSPHINE) COMPLEXES

THESIS ADVISOR: ASSOCIATE PROFESSOR KENNETH J. HALLER, Ph.D.,
102 PP. ISBN 974-533-170-8

Crystal structures of $\text{Ni}(\text{X})(\text{NO})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$ have been analyzed in terms of the supramolecular interaction of multiphenyl embraces to increase understanding of their structural chemistry. One type of supramolecular motif is the concerted attractive directional interaction between phenyl rings which are able to engage in offset face-to-face (*off*) stacking interactions between ring hydrogen atoms and the π system of the adjacent aromatic ring and in the edge-to-face (*ef*) “herringbone” stacking interactions between hydrogen atoms of the C–H groups of one ring and the π system of another. An individual *off* or *ef* interaction is only a few kcal/mole. In the most common motif the six phenyl groups of two adjacent triphenylphosphine (TPP) ligands can arrange such that there are six concerted *ef* interactions alternating from ligand A to ligand B, B to A, A to B, *etc.* The concerted six fold phenyl embrace (6PE) thus formed will often be the strongest intermolecular interaction in a molecular crystal. Sextuple phenyl embraces result when the phenyl rings of two TPP ligands are arranged in interlocking C_3 propeller configurations, usually related by an inversion center. The supramolecular structure interactions were identified by a combination of distance and angle calculations along with examination of graphical images of molecules and fragments of molecules. Six-fold phenyl embraces are characterized by intermolecular $d[\text{P}\cdots\text{P}] < 8 \text{ \AA}$ and $\angle[\text{M}-\text{P}\cdots\text{P}-\text{M}]$ colinearity in the range $160-180^\circ$.

Additional potential intermolecular contacts were identified by calculating contact distances to the idealized hydrogen atom positions (edge-to-face contacts), to the phenyl carbon atoms (face-to-face contacts), and to the hydrogen bond acceptors for other nonbonded contacts. Ring $\text{C}\cdots\text{H}$ contact distances less than 3.4 \AA were examined graphically to determine if they were face-to-face contacts. Remaining ring $\text{C}\cdots\text{H}$ contact distances less than 3.2 \AA were examined to determine if they were edge-to-face contacts or van der Waals edge-to-edge contacts.

The multiple phenyl-phenyl edge-to-face (*ef*) $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ attractive interactions of the concerted 6PE give a sum of interaction energy sufficient to make it a dominant supramolecular motif for TPP complexes. The title complexes $\text{Ni}(\text{X})(\text{NO})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$, with $\text{X} = \text{NCS}^-$, N_3^- , or Cl^- ; while closely related have quite different supramolecular structures.

The primary extended interactions in the isothiocyanato complex are the expected 6PE between adjacent TPP ligands which occur in parallel chains made up of alternating; $d[\text{P}\cdots\text{P}] = 7.087 \text{ \AA}$, colinearity = 176.9° and $d[\text{P}\cdots\text{P}] = 7.246 \text{ \AA}$, colinearity = 173.0° , 6PE. Adjacent chains are joined by four phenyl ring regions to form layers dominated by *ef* $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ interactions. Layers are joined together by nitrosyl-phenyl and phenyl-phenyl interactions.

The chloro complex contains a benzene solvate which can be viewed as lying within a cavity with one end inserted into the cleft of a bis-TPP nickel fragment

located on a pseudo two-fold axis utilizing one complex-to-benzene *ef* and one benzene-to-complex *ef* interaction to each of the TPP ligands. The central region of the cavity is occupied by six additional *ef* interactions, and the cavity is completed by the chloro and nitrosyl ligands of another molecule. Thus, the benzene molecule, able to form considerably more C–H $\cdots\pi$ interactions, becomes the major link between surrounding molecules. 6PE also contribute to the supramolecular structure.

The shortest intermolecular P \cdots P distances in the azido complex are 7.411 Å and 7.825 Å with colinearities of 86.9° and 117.7°, thus not 6PE. The strongest nonbonded interaction is a 2.493 Å *intramolecular* C–H $\cdots\pi$ interaction to the lone pair on the N bonded to Ni destroying the pseudo three-fold symmetry of one TPP ligand, while another strong *intramolecular* C–H $\cdots\pi$ interaction to the azido ligand π cloud involves the other TPP ligand, thus disrupting the both possibilities to form 6PEs. The azido ligand is also involved in intermolecular nonbonded interactions. Thus, as the strongest hydrogen bond acceptor, the azido ligand becomes the most important determiner of the supramolecular structure.

School of Chemistry
Academic Year 2002

Student
Advisor
Coadvisor
Coadvisor