

X - STRAALKRISTALLOGRAFIESE BEPALING VAN DIE
MOLEKULÊRE STRUKTUUR VAN ALFA- EN BETA-
DICHLORIDO - BIS - (4 - VINIELPIRIDIEN) - SINK(II)

DEUR

CAREL STEPHANUS ERASMUS

HONNS. B.Sc. (P.U. vir C.H.O.)

'n Verhandeling voorgelê ter gedeeltelike
nakoming van die vereistes vir die graad

M A G I S T E R S C I E N T I A E

in die Fakulteit Natuurwetenskappe, aan die
Potchefstroomse Universiteit vir
Christelike Hoër Onderwys

Scientia
Oktober 1967

aan HILERIA

V O O R W O O R D

Hierdie navorsingstudie in Fisiese Chemie is ten volle onderhou deur 'n beurstoekening van die Nasionale Instituut vir Metallurgie, Milner Park, Johannesburg.

Die kristallografiese ondersoek is uitsluitlik in die X-straal afdeling van die Nasionale Fisiese Navorsingslaboratorium, Scientia, Pretoria, uitgevoer. Alle fasiliteite wat aan lede van die Chemiese Fisika-groep van die S.A. Wetenskaplike en Nywerheidsnavorsingsraad beskikbaar is, was goedgunstiglik aan die skrywer vergun. Die X-straalkristallografiese struktuurondersoek is onder toesig en leiding van dr. G. Gafner hoof van die Chemiese Fisika-groep van die Nasionale Fisiese en Nasionale Chemiese Navorsingslaboratoriums, uitgevoer. Hierdie navorsingstudie het gedurende Maart 1966 begin en is aan die einde van April 1967 voltooi.

S A M E V A T T I N G

Die kristal en molekulêre strukture van alfa- en beta-dichlorido-bis-(4-viniel-piridien)-sink(II) is met enkelkristal X-straaldiffraksiemetodes bepaal.

Albei kristallyne modifikasies besit dieselfde monokliniese ruimtegroep, $C2/c$, maar verskil in die vorm van hulle eenheidselle wat elk vier formule eenhede bevat. Die molekulêre konfigurasies van die α en β strukture is stereochemies naverwant, as gevolg van die tetraëdriese koördinasie om die sentrale sink(II) atome, maar vertoon duidelik verskille ten opsigte van hulle vinieloriëntasies. Verhitting tot ongeveer 80°C , laat die metastabiele α -struktuur in die stabiele β -fase oorgaan. Laasgenoemde polimeriseer in die vastetoestand voordat dit smelt. Die oriëntasies van die molekule word vir beide strukture volledig beskryf en vertoon 'n mate van ondersteuning vir topochemiese beheer in vaste-toestandsreaksies.

A B S T R A C T

The crystal and molecular structures of alpha- and beta-dichlorido-bis-(4-vinylpyridine)-zinc(II) have been determined using single crystal X-ray diffraction methods. Both polymorphic modifications have the same monoclinic space group, $C2/c$, but differ in the form of their unit cells, each of which contains four formula units. The molecular configurations of the α and β structures are stereochemically closely related as a result of the tetrahedral co-ordination about the central zinc(II) atoms, but show significant differences with respect to their vinyl orientations. A thermally induced phase transition in the proximity of 80°C , converts the metastable α -structure into the stable β -phase. The latter, on further heating, polymerizes in the solid state before melting commences. The orientations of the molecules for both modifications, are fully described and indicate some support for topochemical control in solid state reactions.

I N H O U D

	BLADSY
VOORWOORD	iii
SAMEVATTING	iv
ABSTRACT	v
INHOUDSOPGAWE	vi
LYS VAN FIGURE	xi
LYS VAN TABELLE	xiii
EKSAMEN VRAESTEL	CXL
DANKBETUIGINGS	CXL1
HOOFSTUK 1	1
INLEIDING	1
1.1 METAAL-VINIELPIRIDIENKOMPLEKSE	1
1.2 X-STRAALSTRUKTUURANALISE EN VASTE-TOESTANDSPOLIMERISERING	2
1.3 LITERATUURONDERSOEK VAN VERWANTE KOMPLEKSE	4
1.4 PROBLEEMSTELLING	6
HOOFSTUK 2	10
X-STRAALKRISTALLOGRAFIESE STRUKTUURBEPALING	10
2.1 BASIESE KRISTALLOGRAFIE	10
2.1.1 Die kristal, eenheidsel en kristalvlakke	10
2.1.2 Simmetrie en puntgroepe	12
2.1.3 Kristalsisteme en Bravais roostertipes	13
2.1.4 Ruimtesimmetrie en ruimte-groepe	14
2.1.5 Die bepaling van ruimte- groep $C2/c$	15
2.2 DIE FISIESE DIFFRAKSIEPROSES	17
2.2.1 Diffraksie deur 'n drie- dimensionale rooster	18
2.2.2 Die resiproke rooster	20
2.2.3 Geometriese interpretasie van Bragg se vergelyking in terme van die resiproke rooster	21

2.2.4	Roterende-kristal-metodes	23
2.2.5	Bewegende-film-metodes	25
2.3	DIFFRAKSIESPEKTRA	28
2.3.1	Intensiteite van spektra	28
2.3.2	Intensiteitsopnames	28
2.3.3	Visuele intensiteits- bepaling	29
2.4	DIFFRAKSIE DEUR KRISTAL- STRUKTURE	29
2.4.1	Strooiing deur 'n elektron	29
2.4.2	Strooiing deur 'n atoom	30
2.4.3	Temperatuurfaktore	32
2.4.4	Strooiing deur 'n kristal- struktuur	33
2.5	X-STRAALPROEFSTRUKTUUR- BEPALING	34
2.5.1	Fourier-sintese	34
2.5.2	Die faseprobleem	37
2.5.3	Patterson-sintese	39
2.5.4	Die swaar-atoom-metode van fasebepaling	43
2.6	VERFYNING VAN DIE PROEF- STRUKTUUR	44
2.6.1	Mate van korrektheid van die struktuur	44
2.6.2	Verfyning	45
HOOFSTUK 3	DIE STRUKTUUR VAN ALFA- DICHLORIDO-BIS-(4-VINIEL- PIRIDIEN)-SINK(II)	47
3.1	ISO- EN DIMORFISME	47
3.2	KRISTALLOGRAFIESE DATA	49
3.3	INTENSITEITSOPNAMES	50
3.4	INTENSITEITSMETINGS	51
3.5	INTENSITEITSVERWERKINGS	52
3.6	INTENSITEITSKORREKSIES	53
3.7	DIE PROEFSTRUKTUUR	56
3.8	VERFYNING VAN DIE PROEF- STRUKTUUR	62

3.8.1	Voorbereiding	62
3.8.2	Toepassing van 'n gewigskema	63
3.8.3	Kleinste-kwadrate-funksies van ORXLS	64
3.8.4	Isotropiese verfyning	65
3.8.5	Die invloed van nie-waargenome refleksies	67
3.8.6	Die verskil-sintese	67
3.8.7	Die invloed van termiese beweging	68
3.8.8	Anisotropiese verfyning	68
3.9	DIE RESULTATE VAN KLEINSTE-KWADRATE-VERFYNING	70
3.10	DIE MOLEKULÊRE STRUKTUUR	78
3.10.1	Molekulêre geometrie	78
3.10.2	Molekulêre konfigurasie en koördinasie van die sinkatoom	80
3.10.3	Molekulêre simmetrie	
3.11	DIE KRISTALSTRUKTUUR	83
3.11.1	Molekulêre oriëntasie en konformasie	83
3.11.2	Molekulêre pakking	85
3.11.3	Intermolekulêre skeidings	89
3.12	VINIËL-VINIËL-AFSTANDE	91
HOOFSTUK 4	DIE STRUKTUUR VAN BETA-DICHLORIDO-BIS-(4-VINIËLPIRIDIEËN)-SINK(II)	92
4.1	MORFOLOGIE	92
4.2	RUIMTEGROEP EN SELDIMENSIES	93
4.3	INTENSITEITSDATA	94
4.4	HOL-INTENSITEITE	95
4.5	BEPALING VAN BENADERDE ATOOMPOSISIES	96
4.5.1	$P(u,v)$ -projeksie	96
4.5.2	$P(u,w)$ -projeksie	96
4.5.3	$P(u,v,w)$ -Patterson-sintese	98

4.5.3.1	Posisies van die molekule in die kristal	99
4.5.3.2	Koördinate vir asimmetriese eenheid x,y,z	100
4.6	VERFYNING VAN DIE BETA- STRUKTUUR	101
4.6.1	Voorlopige verfyning	101
4.6.2	Die invloed van nie- waargenome refleksies	104
4.6.3	Kontrole vir moontlike teen- strydighede	104
4.6.4	Finale isotropiese ver- fyning	104
4.6.5	Motivering vir anisotropiese verfyning	105
4.6.6	Anisotropiese verfyning	107
4.7	RESULTATE VAN KLEINSTE-KWADRATE- VERFYNING	109
4.8	MOLEKULÊRE STRUKTUUR	113
4.8.1	Molekulêre geometrie	113
4.8.2	Molekulêre konfigurasie en koördinasie van die sinkatoom	115
4.8.3	Molekulêre simmetrie	115
4.9	KRISTALSTRUKTUUR	115
4.9.1	Molekulêre oriëntasie en konformasie	115
4.9.2	Rangskikking van die molekule	117
4.9.3	Intermolekulêre-inter- atoomafstande	118
4.10	VINIËL-VINIËL-AFSTANDE	122
HOOFSTUK 5	BESPREKING	126
5.1	DIE ALFA NA BETA FASE- OORGANG	126
5.2	TOPOCHEMIESE BESKOUING VAN DIE FASE-OORGANG	127
5.3	TOPOCHEMIESE FAKTORE IN DIE BETA-STRUKTUUR	129

5.4	POLIMERISERINGSMEGANISMES	130
5.5	TOPOCHEMIESE MEGANISME VIR POLIMERISERING IN DIE VASTE TOESTAND	134

BRONNERYK

136

LYS VAN FIGURE

FIGUUR		BLADSY
1.1	Vinielpiridien-addisie	8
2.1	Ruimtelike konvensie vir die asrigtings	11
2.2	[001]-projeksie van ruimtegroep $C2/c$	17
2.3	Diffraksie deur 'n enkel roosterry	18
2.4	Die langer weglengte BCD	19
2.5	Die Ewald-konstruksie	22
2.6	Refleksie-meganisme van 'n roterende kristal	24
2.7	Selkonstantes vanaf ossillasie-opnames	24
2.8a	Laaglynskerm vir bewegende-film-metodes	26
b	Ekwi-inklinasie-metode vir hoër laaglyne	26
2.9a	Strooiing deur 'n enkel atoom	31
b	Strooiingsfaktorkurwes	31
2.10	'n Kristalstruktuur en sy Patterson-funksie	41
	α -Zn(4-VPy) ₂ Cl ₂	
3.1	Die infrarooispektra van Co- en Zn-(4-VPy) ₂ Cl ₂	48
3.2	[010]-projeksie van ruimtegroep $C2/c$	57
3.3	Gefidealiseerde molekule van Zn(4-VPy) ₂ Cl ₂	57
3.4	Interatomiese vektorbeeld van Zn(4-VPy) ₂ Cl ₂	57
3.5	[010]-Patterson-projeksie	59
3.6	Molulêre rangskikking in die α -proefstruktuur	61
3.7	Die gewig van 'n refleksie as funksie van F_{hkl}	64
3.8	Bindingslengtes uit die isotropiese verfyning	66
3.9	F_o/F_c -verhouding vir die nullaaglyn	69

FIGUUR		BLADSY
3.10	Bindingslengtes uit anisotropiese verfynings	71
3.11	Ortogonale koördinate X, Y en Z	71
3.12	Molekulêre geometrie	79
3.13	Bindingshoeke	79
3.14	Tetraëdriese konfigurasie	82
3.15	Kanteling van die vinielpiridien- vlakke	84
3.16a	[100]-projeksie	86
b	[010]-projeksie	87
c	[001]-projeksie	88
	β -Zn(4-VPy) ₂ Cl ₂	
4.1	[001]-Patterson-projeksie	
4.2	[010]-Patterson-projeksie	97
4.3a	Molekulêre geometrie van die Patterson-proefstruktuur	103
b	Interatoomafstande na isotropiese verfyning	103
4.4	Variasie van F_o/F_c -verhoudings	108
4.5	Atoomnomenklatuur, bindingslengtes en bandhoeke	114
4.6	Molekulêre konfigurasie	116
4.7	Kanteling van die vinielpiridien- ringe	116a
4.8a	[100]-projeksie	119
b	[010]-projeksie	120
c	[001]-projeksie	121
5.1	Die alfa-na-beta-fase-oorgang	128

LYS VAN TABELLE

TABEL		BLADSY
1.1	Metaalpiridienkomplekse	7
	α -Zn(4-VPy) ₂ Cl ₂	
3.1	Vektorpieke uit die P(u,v,w)-sintese	59
3.2	Fraksionele koördinate van die α -proefstruktuur	61
3.3	Verloop van isotropiese verfyning	66
3.4	Fraksionele koördinate na die isotropiese verfyning	66
3.5	Verloop van anisotropiese verfyning	69
3.6	Eenheidsgewig anisotropiese verfyning	69
3.7	Finale atoomparameters	71
3.8	Termiese bewegingsparameters	73
3.9	Waargenome en berekende struktuurfaktore	76
3.10	Bandlengtes	79
3.11	Intermolekulêre interatoomafstande	90
3.12	Viniel-viniel-afstande	90
	β -Zn(4-VPy) ₂ Cl ₂	
4.1	Eksperimentele gegewens	95
4.2	Fraksionele koördinate van die β -proefstruktuur	100
4.3	Parameters uit die isotropiese verfyning	103
4.4	Finale posisionele parameters	108
4.5	Termiese bewegingparameters	110
4.6	Waargenome en berekende struktuur- faktore	111
4.7	Vergelyking van α - en β -bandlengtes	114
4.8	Intermolekulêre interatoomafstande	123
4.9	Viniel-viniel-afstande	124

H O O F S T U K I

I N L E I D I N G

1.1 METAAL-VINIELPIRIDIENKOMPLEKSE

Dit is bekend dat die oorgangsmetale van die vierde periode, 'n groot groep verbindings met samestelling MX_2L_2 vorm, waarin die sentrale M(II)-atoom, 'n bivalente metaalioon soos Cr, Mn, Co, Ni, Cu of Zn kan wees, terwyl X 'n monobasiese suur-residu of pseudo-halied soos sianied (CN^-), tiosianaat (SCN^-) of selenosianaat ($SeCN^-$) is, en L water, ammoniak, piridien, gesubstitueerde piridien of ander organiese ligande is.

Die kobalt(II)-, nikkell(II)-, koper(II)-, en sink(II)-dihalido-bis-2 en 4-vinielpiridien, asook die metaal(II)-tetrakis-2 en 4-vinielpiridien, is onlangs deur Agnew en Larkworthy (1965) geïsoleer. Sekere van dié metaal-vinielpiridienkomplekse besit die besondere vermoë om klaarblyklik in die vaste toestand, termies te polimeriseer.

Vir die bestudering van hierdie vaste-toestandspolimerisering van dichlorido-bis-4-vinielpiridien van oorgangsmetale van die eerste reeks, het Agnew*, met varieerende mates van sukses, polimerisering gefinisieer deur termiese-, γ -straal en ultravioletbestraling. Deur termiese bestraling is redelik maklik polimere verkry. Ongeveer 80% van die metaalchloriede kon uit die polimere verwyder word met gedistilleerde water. Die res is verwyder deur die

* N.H. Agnew, N.C.N.L., Scientia, Pretoria.

polimere in verdunde soutsuur op te los en weer te presipiteer met ammoniumhidroksied.

Viskometriese bepalings van die molekulêre gewig van die metaal-vrye polimere, het massas van tot 200,000 aangedui, wat dus die teenwoordigheid van hoogpolimere bevestig. Vervolgens het vergelyking van die infrarooi en magnetiese kernresonansie spektra met dié van sintetiese polivinielpiridien, wat berei is met behulp van vryradikale en anione, bevestig dat die hoogpolimere lineêre kettingstrukture het. Die hoogpolimere is egter amorf en vertoon geen neiging tot kristallisering nie.

1.2 X-STRAALSTRUKTUURANALISE EN VASTE-TOESTANDS-POLIMERISERING

Die meganisme van reaksies in die vaste toestand is vroeër deur Garner (1955) en later deur de Boer (1961) bestudeer in terme van die aantal en aard van die roosterfoute of imperfeksies in kristalle, wat volgens hulle die beweging van reaktiewe spesies en gevolglik die snelheid van die reaksie bepaal. Deur die aandag op imperfeksies in die kristalrooster te vestig word die belangrikste eienskap van die kristallyne toestand, naamlik driedimensionale reëlmatigheid en die effek daarvan op die meganisme, snelheid en gevolglik produkte van die reaksie, oor die hoof gesien.

In teenstelling hiermee het Israelse navorsers aan die „Weizmann Institute of Science" aandag gevestig op topochemiese faktore, waarvolgens Cohen en Schmidt (1964) die postulaat geformuleer het dat „reaksies in die vaste toestand met 'n minimum mate van atomiese of molekulêre beweging plaasvind". Hiermee word gepostuleer dat die geometrie van die kristalrooster, wat die afstande en oriëntasies tussen potensiële reaksiesentra

bepaal, 'n definitiewe beheer oor reaksies in die vaste toestand uitoefen.

Cohen en Schmidt maak gebruik van strukturele voorbeelde uit die literatuur om die werking van topochemiese faktore te motiveer. Oorsigtelik mag hul bewyse as volg saamgevat word:

(a) Chemies naverwante verbindings vertoon duidelike verskille in hul chemiese gedrag in die vaste toestand, byvoorbeeld kaneel-amilideenmaloonsuur en kaneel-amilideenasynsuur dimeriseer onderskeidelik tot simmetriese en nie-simmetriese siklobutane.

(b) 'n Gegewe verbinding, byvoorbeeld trans-kaneelsuur dimeriseer slegs in die vaste toestand terwyl ultravioletbestraling van die vloeibare fases, geen fotochemiese reaksies ten gevolg het nie.

(c) Polimorfiese modifikasies van 'n gegewe verbinding vertoon duidelik verskille in chemiese reaksies - byvoorbeeld die twee kristallyne modifikasies van trans-kaneelsuur, waarvan die stabiele fase dimeriseer tot α -truksielsuur terwyl die metastabiele fase fotodimeriseer na β -truksiensuur.

Laasgenoemde waarneming, (c), impliseer dat die topochemiese beginsels waarvolgens 'n reaksie in die vaste toestand verloop, hoofsaaklik van die molekulêre rangskikking in die kristal afhang. Verder word bimolekulêre reaksies verwag tussen naaste bure en gevolglik beheer die geometrie van die reaktiewe spesies in die kristalstruktuur nie alleen die moontlikheid van reaksie nie, maar ook die aard van die reaksie en die molekulêre struktuur van die reaksieprodukte.

Hirshfeld en Schmidt (1964) het die topochemiese invloed op polimerisering in die vaste toestand ondersoek en op grond van bestaande literatuurvoorbeelde voorgestel dat polimerisering slegs plaasvind in polimeriseerbare sisteme indien die reaksiesentra 4 \AA

of minder van mekaar is in die molekulêre kristalroosters. Hierdie postulaat stel dus vir enige tipe vaste-toestandsreaksie 'n definitiewe afstandslimiet waarbo geen reaksie sal plaasvind nie. Hirshfeld en Schmidt het egter min bekende strukturele voorbeelde tot hul beskikking gehad waaruit die meganisme van polimerisering afgelei kon word. Dimerisering word algemeen as die inisieërende stap beskou waarna ketting voortplanting (propagering) deur 'n vry-radikaalmeganisme, gepaard gaan met die gevolglike verval van die kristalrooster. Die propageringsmeganisme, volgens Hirshfeld en Schmidt, is direk afhanklik van die geometriese beperkings in die kristalrooster, omdat daar verskeie voorbeelde van reaksiterminering na die dimeriserende stap bekend is.

Die uitgangstoestand van enige reaksiesisteen in die vaste toestand, kan dus akkuraat gedefinieer word deur die metodes van X-straalkristallografie. Struktuuranalise van die uitgangstowwe kan moontlik die verloop van die reaksie en gevolglik ook die chemiese en stereochemiese struktuur van die reaksie produkte aandui.

1.3 LITERATUURONDERSOEK VAN VERWANTE KOMPLEKSE

'n Aansienlike hoeveelheid navorsingswerk is op die paramagnetiese eienskappe van piridien en gesubstitueerde piridienkomplekse van oorgangsmetale van die eerste reeks uitgevoer. Besondere aandag is aan die Co(II)-dihalido-dipiridiene (Gill en Nyholm, 1961) gewy, wat in een of beide van twee isomeriese vorms kan bestaan. Deur magnetiese susseptibiliteit kan geredelik onderskei word tussen tetraëdries en oktaëdries gekoördineerde komplekse. Die aantal ongepaarde d-elektrone

bepaal die grootte van die magnetiese moment waaruit, vir 'n bekende elektroniese konfigurasie, die mate van kristalveldstabilisering afgelei kan word en gevolglik ook die koördinasiegetal van die sentrale metaalatoom. Komplekse van $\text{Ni(II)}X_2 \cdot 2$ piridien is op analoë wyse deur King, Körös en Nelson (1963) bestudeer, terwyl Cu(II) -verbindings minder aandag geniet het. Magnetiese susseptibiliteit kan nie aangewend word om Zn(II) -piridien en gesubstitueerde piridienkomplekse te ondersoek nie, omdat sink diamagneties is en die gebruik van die magnetiese balans vir die bepaling van die ligand-konfigurasies hierdeur verhoed word.

Veel klem is op die spektroskopiese ondersoek van $\text{M(II)}X_2L_2$ -komplekse gelê. Die elektroniese absorpsiespektra van byvoorbeeld Co(II) -dipiridien en bis-2-metielpiridien is deur King, Körös en Nelson (1963) beskryf, terwyl Nelson en Shepherd (1965) aan alle Ni(II) -komplekse, op grond van hul elektroniese spektraalbande, oktaëdriese- halogeenbrugstrukture, toeken. Die stereochemie van bogenoemde komplekse is uit die intensiteite van hul absorpsiebande afgelei, omdat tetraëdriese komplekse honderdmaal hoër intensiteite as aktaëdriese komplekse vertoon. Cu(II) -komplekse, volgens Clark en Williams (1964), en Goldstein et al. (1965), vertoon pseudo-oktaëdriese brugstrukture. Spektroskopies is egter baie min in verband met die analoë verbindings van Zu(II) uitgevoer.

Die infrarooi-absorpsiefrekwensies van feitlik alle oorgangsmetaalkomplekse is deur Gill en Nuttall (1961) in een publikasie saamgevat.

Belangstelling is eers onlangs vir kristallografiese struktuuranalise van oorgangsmetaalkomplekse openbaar. Dunitz (1957) het die probleem van $\text{Co(II)}Cl_2 \cdot 2$ piridien-isomerisme, bevredigend opgeklaar.

Hy het met behulp van X-straaldiffraksie die struktuur van die violetgekleurde fase van Co-dipiridien-dichloried bepaal en vasgestel dat dit polimeriese halogeenbrugbindings met oktaëdriese koördinasie om die kobaltatoom bevat. Dunitz rapporteer ook die karakteristieke tetragonale struktuur van die veelbesproke Cu(II)-komplekse. 'n Gedeeltelike X-straalanalise van Zn(II)-dichlorido-dipiridien deur Porai-Koshits et al. (1960), vertoon in projeksie 'n tetraëdriese konfigurasie om die metaalatoom.

Die vinielpiridien is feitlik gladnie as ligande vir oorgangsmetaalkomplekse bestudeer nie. In die enkele publikasie oor metaal-vinielpiridienkomplekse meld Agnew en Larkworthy die isolering en bereiding van kobalt-dichlorido-bis-2 en 4-vinielpiridienkomplekse. Hulle kon op grond van paramagnetiese en spektroskopiese metings slegs die stereochemie van dié komplekse verklaar.

Oorsigtelik word in Tabel 1.1 die struktuurtoekennings van 'n aantal komplekse saamgevat. Die tabel is ontleen aan Gill en Nyholm (1961). Hulle ken die stereochemie aan die strukture toe op grond van paramagnetiese gegewens, posisies en intensiteite van die spektraalbande en enkele kristallografiese struktuurbepalings van die komplekse in die vaste toestand. Die kleure van die komplekse is van beide die aard van die ligande en die stereochemie van die verbindings afhanklik.

1.4 PROBLEEMSTELLING

Uit die voorgaande bespreking is dit duidelik dat 'n ondersoek van die topochemiese faktore wat vastetoestandspolimerisering beheer en die invloed daarvan op die produkte van polimerisering, hoofsaaklik van 'n

strukturele kennis van die uitgangstowwe afhang. 'n Kristallografiese ondersoek van die monomeer-kompleksstrukture vorm dus 'n essensiële deel van die studie van polimerisering in die vaste toestand.

TABEL 1.1

Komplekse van die oorgangsmetale van die eerste reeks

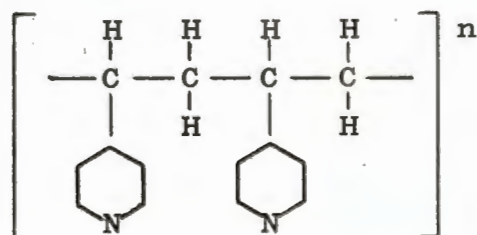
Py = piridien

Nie-bindende d-elektrone	Kompleks verbinding	Kleur van kompleks	Magnetiese moment in B.M.	Stereo-Chemie
4	$\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{Py}$	groen	4.66	tetraëdries
	$\text{CrBr}_2 \cdot 2\text{Py}$		4.43	
5	$\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{Py}$	pienk	5.89	oktaëdries
	$\text{MnBr}_2 \cdot 2\text{Py}$		5.96	
6	$\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{Py}$	geel	5.75	oktaëdries
	$\alpha\text{-CoCl}_2 \cdot 2\text{Py}$	violet	5.15	
7	$\beta\text{-CoCl}_2 \cdot 2\text{Py}$	blou	4.42	tetraëdries
	$\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{Py}$	blou	4.50	tetraëdries
	$\text{CoI}_2 \cdot 2\text{Py}$	groen-blou	4.47	tetraëdries
8	$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{Py}$	geel-groen	3.37	oktaëdries
9	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{Py}$	blou	1.85	tetragonaal
	$\text{CuBr}_2 \cdot 2\text{Py}$	groen	1.79	tetraëdries
10	$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{Py}$	wit	0.00	tetraëdries
	$\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{Py}$	wit		

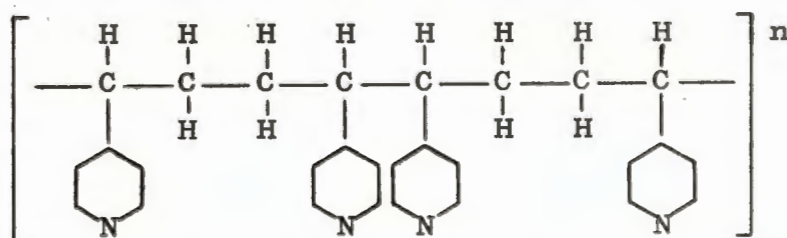
Die ondersoek in die geval van dichlorido-bis-2- en 4-vinielpiridien-metaal(II)-monomeerkomplekse, vereis gevolglik dat die intra- en intermolekulêre viniel-viniel afstande noukeurig bepaal moet word. Die 4-vinielpiridienkomplekse polimeriseer geredelik, terwyl 2-viniel piridienkomplekse dit nie doen nie. Daarom kan ook vasgestel word of die afstande tussen viniel-groepe of hul ruimtelike rangskikkings, op enige wyse verband hou met die polimeriseringsvermoë van die verskillende metaalvinielpiridienkomplekse.

Die amorge aard van die hoogpolimere of reaksieprodukte, beperk enige struktuurondersoek daarvan tot slegs empiriese afleidings. Die topochemiese benadering impliseer egter dat die strukture van die polimere grotendeels deur die ruimtelike rangskikking van die molekulêre vinielpiridiengroepe beheer word. Daar sal dus vasgestel kan word of die viniel-viniel-addisie byvoorbeeld 'n kop-aan-stert of kop-aan-kop oriëntering inneem.

FIGUUR 1.1



kop-aan-stert-addisie



kop-aan-kop-stert-aan-stert-addisie

Die enkel-kristal X-straaldiffraksiemetodes wat toegepas is vir die oplossing van die kristal en molekulêre strukture van dichlorido-bis-(4-vinielpiridien)-sink(II) en die finale resultate word in hierdie verhandeling beskryf. Die molekulêre oriëntasies word in duidelike besonderhede beskryf omdat meer klem op die omgewing van die vinielgroepe, as op die molekulêre geometrie self gelê word in hierdie ondersoek. Die benaming van die verbinding, dichlorido-bis-(4-vinielpiridien)-sink(II), word in die beskrywings gerieflikheidshalwe afgekort na $\text{Zn}(4\text{-VPy})_2\text{Cl}_2$.

H O O F S T U K 2

X-STRAALKRISTALLOGRAFIESE STRUKTUURBEPALING

Die teorie van X-straaldiffraksie deur enkel kristalle en die toepassing daarvan vir struktuurbepalings word in verskeie standaard handboeke behandel. Die gekompliseerdheid van X-straalstruktuurbepalings regverdig egter 'n beknopte teoretiese beskrywing van die kristallografiese en fisies-optiese beginsels wat in hierdie ondersoek toegepas word. Vir meer besonderhede kan die volgende bronne geraadpleeg word:

- (i) „The Crystalline State”, Volumes I, II en III, deur W.L. Bragg, R.W. James, en H. Lipson en W. Cochran, onderskeidelik.
- (ii) „X-Ray Crystallography”, M.J. Buerger.
- (iii) „Crystal-structure Analysis”, M.J. Buerger.
- (iv) „The Interpretation of X-ray Diffraction Photographs”, Henry, Lipson en Wooster.
- (v) „The Determination of Molecular Structure”, P.J. Wheatley.
- (vi) „International Tables for X-ray Crystallography”, Volumes I, II en III.

2.1 BASIESE KRISTALLOGRAFIE

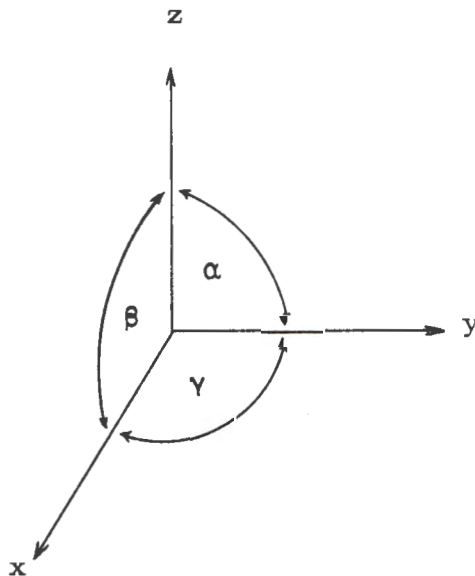
2.1.1 Die kristal, eenheidsel en kristalvlakke.

Enige stof verkeer in die vaste toestand indien die atomiese, ioniese of molekulêre wisselwerking groot genoeg en die temperatuur laag genoeg is. Onder hierdie kondisies nader die entropie tot nul in 'n sisteem van laagste potensiële energie met gevolglike digste moontlike pakking. Die vaste stof bestaan meestal uit klein kristalletjies waarin die atome, ione of molekule op 'n

ordelike wyse gerangskik is.

Die uitgangspunt in kristallografie is die eenheidsel, wat die kleinste driedimensionale eenheid is waaruit die hele makro-kristal opgebou kan word deur periodiese herhaling in drie dimensies. Die herhalingsrigtings word gedefinieer in terme van drie nie-ewewydige kristal-asse x , y en z met herhalingsafstande a , b en c onderskeidelik. Verskeie konvensies, soos byvoorbeeld in Figuur 2.1, bepaal die keuse van asrigting en seloorsprong, terwyl die posisies van atome in die sel altyd in terme van die seldimensies gegee word met betrekking tot die asstelsel wat die eenheidsel definieer. Die gestalte van 'n kristal-eenheidsel is altyd die van 'n parallelipedum, 'n liggaam begrens deur drie pare elk ewewydige vlakke.

FIGUUR 2.1



Ruimtelike konvensie vir die asrigtings

'n Kristal kan ook beskou word as bestaande uit verskillende stelle ewewydige atoomvlakke. Elke stel word gekarakteriseer deur 'n eie intervlakspasiëring en 'n bepaalde ruimtelike oriëntasie met betrekking tot die kristal-asrigtings. So 'n stel vlakke word in rigting en oriëntasie beskryf in terme van Miller-indekse (h,k,l) . Hierdie heeltallige parameters h , k en l , word gedefinieer as die resiproke van die fraksionele afsnitte wat die bepaalde vlak op die kristalasse $[a]$, $[b]$ en $[c]$ maak. Die wyse van indeksering is ekwivalent aan die wet van rasionele intersepte van Hüy. Die voorstelling volgens kristalvlakke lei tot die praktiese interpretasie van X-straaldiffraksie as refleksie vanaf die stelle vlakke.

2.1.2 Simmetrie en puntgroepe. Die posisies van die atome in die eenheidsel is dikwels onderling verwant, sodat hierdie verwantskap deur simmetrie-elemente weergegee kan word. 'n Voorgaande kennis van die simmetrie is uiters bruikbaar in struktuurbevestigings, want sodoende word die aantal onafhanklike strukturele parameters verminder. Dit is selfs moontlik dat sommige atome se posisies geheel-en-al vasgepen word uit simmetrie oorwegings. Die bepaling van die volle simmetrie vergemaklik dus 'n struktuurbevestiging.

Die moontlike simmetrie om 'n punt kan volgens vier tipes simmetrie-elemente beskryf word nl. spieëlvlakke, simmetriesenters, rotasieasse en rotasie-inversieasse. Deur die gesamentlike werking van sodanige simmetrie-elemente wat ten minste een punt in die ruimte onveranderd laat, word puntgroepe gevorm. Wiskundig gesproke, voldoen 'n puntgroep aan die vereistes van 'n groep. Die ordelike rangskikking van molekule of atome in 'n kristalrooster en die reëlmatige herhaling in drie dimensies, lê 'n beperking op die moontlike

puntgroepe wat in die praktyk oorweeg kan word. Die enigste toelaatbare ordes van rotasie- en rotasie-inversieasse is 1, 2, 3, 4 en 6. Dit impliseer egter nie dat molekule met 'n vyfvoudige-as nie 'n kristal kan vorm nie, maar dat die molekule nie kristallografies deur so 'n as verwant kan wees nie. Hierdie beperking het tot gevolg dat daar slegs 32 moontlike kombinasies van simmetrie operasies is, en daar bestaan gevolglik net 32 kristallografiese puntgroepe.

2.1.3 Kristalsisteme en Bravais roostertipes. Indien daar in 'n struktuur simmetrie teenwoordig is word die keuse van die eenheidsel daardeur beïnvloed. Strukture kan gerieflik onderverdeel word in kristalsisteme volgens die vorm en simmetrie van hul eenheidselle. Die twee-en-dertig puntgroepe gee aanleiding tot sewe kristalsisteme - nl. triklinies, monoklinies, ortorombies, tetragonaal, trigonaal, heksagonaal en kubies, elk met sy eie minimum simmetrie-eienskappe.

Bravais het in 1848 gewys dat in monokliniese, ortorombiese, tetragonale en kubiese kristalsisteme meer simmetrie teenwoordig kan wees as slegs die minimum wat vereis word en dat 'n ander keuse van eenheidsel dan moontlik is. Dit gee aanleiding tot veertien roosterklasse of Bravais roostertipes, elk waarvan die simmetrie van die ruimterooster ten volle vertoon. Benewens die primitiewe rooster, aangedui deur 'n simbool P, met roosterpunte slegs op die hoeke van die eenheidsel, ontstaan daar drie ander tipes gesentreerde roosters, elk met addisionele roosterpunte in die sel. So ontstaan die ruimteliksentreerde rooster met simbool I, wat 'n ekstra roosterpunt in die senter van die sel bevat; of die vlaksentreerde rooster F, met ekstra roosterpunte in die senter van elke selaansig; of laastens die gesigsentreerde roostertipe byvoorbeeld

C, wat slegs in die C-aansig of ab-vlak 'n ekstra roosterpunt bevat. Die ekstra roosterpunte wat in nie-primitiewe Bravais roosters teenwoordig is, het tot gevolg dat sekere bepaalde groepe refleksies of diffraksie ordes, ontbreek. 'n Primitiewe kristalrooster toon geen van hierdie afwesighede nie. Deur die refleksies te bestudeer kan die eenheidsel gekies word, die kristalsisteem bepaal word en dus ook die Bravais roostertipe afgelei word. As gevolg van Friedel se diffraksiewet is dit nie noodwendig altyd moontlik om die kristalklas uit die 32 moontlikhede wat ooreenstem met die puntgroepe te bepaal nie. Gewoonlik kan slegs die Laue simmetrie bepaal word, maar tesame met ruimtelike oorwegings is 'n volledige bepaling van die kristal-simmetrie in die meeste gevalle moontlik.

2.1.4 Ruimtesimmetrie en ruimtegroepe. In teenstelling met puntsimmetrie waar slegs rotasie en spieëling voorkom, word in ruimtesimmetrie addisionele simmetrie-operasies ingevoer wat translasië-elemente behels. Dit is duidelik dat translasië simmetrie-elemente nie binne beperkte molekule kan voorkom nie. In die geval van 'n molekulêre kristal, verplaas die translasië-elemente die atome van 'n molekule na soortgelyke atoomposisies behorende tot identiese molekule in ander posisies.

Daar bestaan twee tipes operasies wat translasië behels, nl. skroefasse en glyvlakke. Die internasionale notasie vir skroefasse is n_p . Dit gee die rotasie-orde $2\pi/n$, met n slegs 1, 2, 3, 4 en 6, asook die fraksie van die eenheidsel waardeur translasië plaasvind p/n , waar $p = 1, 2, 3, \dots, (n-1)$. Die operasie van 'n glyvlak bestaan uit spieëling deur die vlak, gevolg deur translasië langs die vlak in 'n bepaalde rigting vir 'n halwe (of soms 'n kwart) van die herhalingsafstand in daardie rigting.

Ruimtelike rangskikking van al die simmetrieelemente lei tot 230 moontlike driedimensionale ruimte-groepe. Die teenwoordigheid van simmetrieelemente wat translasië behels en die gevolglike onderlinge afhanklikheid van atoomposisies, lei tot die sogenaamde sistematiese afwesighede van sekere bepaalde spektra. 'n Tweevoudige skroefas, 2_1 , langs die b-as, sal byvoorbeeld veroorsaak dat die (0k0) aksiale refleksies vir k onewe, afwesig is. Op soortgelyke wyse gee glyvlakke karakteristieke sistematiese afwesighede. Deur 'n sistematiese ondersoek van die afwesighede op byvoorbeeld 'n stel Weissenberg-fotos, kan sodanige simmetrieelemente gevind en bepaal word. Tesame met die Laue simmetrie, lei 'n kennis van die translasië-elemente, meestal tot 'n eenduidige bepaling van die ruimtegroep. Soms lei so 'n bepaling tot 'n keuse tussen twee moontlike ruimte-groepe wat deur die aanwesigheid van 'n senter van simmetrie verskil. In hierdie gevalle mag onderskeiding moontlik wees deur statistiese metodes wat gebaseer is op sentriese intensiteitsdistribusie van die aanwesige spektra. Daar kan ook van pieso- en piro-elektriese toetse gebruik gemaak word om te onderskei, aangesien hierdie toetse vir sentrosimmetriese kristalle negatief is.

Die ruimtegroep word beskryf deur die Hermann-Mauguin-simbool, waarmee dit algemeen moontlik is om die ruimtelike simmetrie volledig te konstrueer as al die aanvaarde konvensies in ag geneem word. Die „International Tables for X-ray Crystallography“, volume I, word algemeen as standaard handleiding gebruik.

2.1.5 Bepaling van ruimtegroep $C2/c$. As tipiese voorbeeld van die bepaling van die simmetrie, kristal-tipe en ruimtegroep, word die geval van β -Zn-bis (4-

vinieelpiridien)-dichloried hier bespreek.

- (a) Onderzoek na intensiteitsgelykhede vertoon die verwantskap $I(hk\lambda) \equiv I(h\bar{k}\lambda) \neq [I(\bar{h}k\lambda) \equiv I(hk\lambda)]$, wat vir die monokliniese kristalsisteem geld. Die asse is gekies sodat b die unieke as is, d.w.s. loodreg op a en c.
- (b) Algemene afwesighede onder die $h k \lambda$ refleksies bepaal 'n nie-primitiewe rooster, nl. $I(hk\lambda) = 0$ vir $h + k$ onewe kom ooreen met 'n C-gesigsentreerde Bravais-rooster.
- (c) Onderzoek van die $(h0\lambda)$ refleksies vertoon spesiale afwesighede van $I(h0\lambda) = 0$ vir λ onewe refleksies, wat dus 'n c-glyvlak loodreg op die b-as, impliseer.
- (d) Aksiale refleksies met twee nul-indekse bv. $0k0$ dui die aanwesigheid van skroefasse aan. Sistematiese afwesighede is gevind vir $I(0k0)$ vir refleksies met k onewe. Dus is daar 'n 2_1 -as langs b, maar dit is alreeds geïmpliseer in (b) onder C-gesigsentrering.

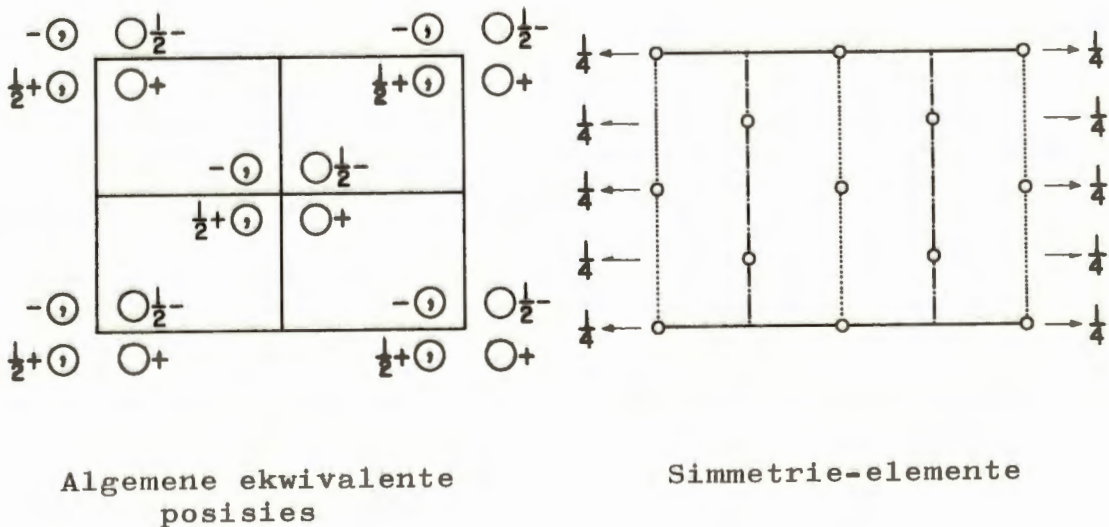
Hierdie simmetrie-kombinasie is moontlik vir twee ruimtegroepe, nl. Cc (nie-sentrosimmetries) en $C2/c$ (sentrosimmetries), nommers 9 en 15 onderskeidelik in die „International Tables, Vol. I“, en sonder verdere inligting kan geen beslissende keuse gemaak word nie.

Op grond van chemiese oorwegings is altwee ruimtegroepe moontlik. Van die digtheidsbepalings en grootte van die eenheidsel, word afgelei dat daar 4 molekule per sel is. Die verwagte tetraëdriese konfigurasie van die Zn-atoom se kovalente bindings, maak

die plasing van die molekule in spesiale posisies, op die tweevoudige asse in $C2/c$ hoogs waarskynlik. Hierdie ruimtegroep is dus eerste oorweeg. Die rangskikking van simmetrie-elemente en algemene ekwivalente posisies vir ruimtegroep $C2/c$ word in Figuur 2.2 aange-
toon.

FIGUUR 2.2

$[001]$ -projeksie van ruimtegroep $C2/c$



2.2 DIE FISIESE PROSES VAN DIFFRAKSIE

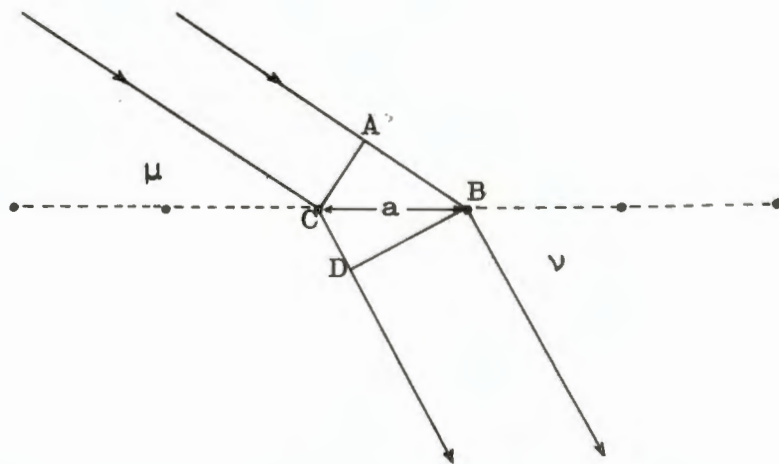
X-strale is 'n vorm van elektromagnetiese straling en dié wat in struktuurbeplasing bruikbaar is, het golflengtes tussen 0.5 en 3.0 Å. Wanneer 'n bundel X-strale op 'n enkel kristal val, sal die gelaaide deeltjies, nl. die kerne en elektrone, in die elektromagne-

tiese veld ossilleer en dan self bronne word wat elektromagnetiese straling van dieselfde golflengte uitstraal. Die atoomkerne is swaar a.g.v. hul relatiewe groot massas en daarom is hul strooiingseffekte feitlik nul. Elke elektron in die atoom strooi egter X-strale, sodat die atoom as 'n geheel 'n amplitude eweredig aan sy aantal elektrone strooi. Aangesien die sekondêre straling of strooiing van die atome dieselfde golflengte het as die invallende straal, kan interferensie plaasvind. Sekere bepaalde faseverwantskappe tussen dié sekondêre X-straalgolwe, laat konstruktiewe diffraksie plaasvind.

2.2.1 Diffraksie deur 'n driedimensionale rooster.

Beskou 'n ry strooiingsentra met spasiëring a , soos in Figuur 2.3 aangedui word. Die invallende X-straal het golflengte λ en maak 'n hoek μ met die ry. Om diffraksie in rigting ν te kry moet die verskil padlengte ($AB-CD$), gelyk aan 'n heelgetal golflengte wees,

FIGUUR 2.3



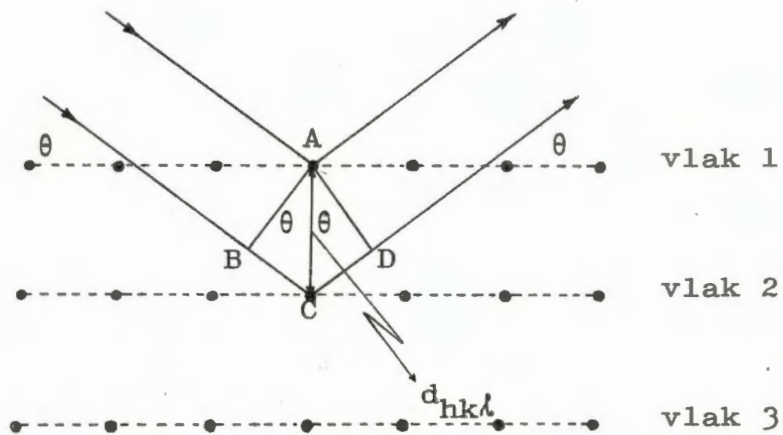
Diffraksie deur 'n enkel roosterry, $(AB-CD) = n\lambda$

sodat die voorwaarde $n\lambda = a(\cos\mu - \cos\nu)$ geld, waarin heelgetal n , die orde van diffraksie voorstel. Vir driedimensionale roosters moet drie sulke vergelykings gelyktydig bevredig word voordat diffraksie waargeneem sal word, nl. die Laue vergelykings vir X-straaldiffraksie.

'n Duideliker voorstelling van die fisiese proses van diffraksie word in terme van refleksie vanaf atoomvlakke in die kristal gegee, deur Bragg se vergelyking. Dit kan bewys word, dat wanneer die inval- en uittreehoeke gelyk is, soos in Figuur 2.4 aangedui word, sal diffraksie waargeneem word as

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta_{hkl}.$$

FIGUUR 2.4



Die langer weglengte $BCD = 2d_{hkl} \sin\theta_{hkl} = n\lambda$

Sodanige refleksie vind plaas as die kristalvlak reg georiënteerd is met betrekking tot die invalstraal. Die Bragg-vergelyking bepaal die invalshoek θ_{hkl} en

vir 'n gegewe golflengte is die hoekwaarde slegs afhanklik van die spasiëring $d_{hk\ell}$ tussen die vlakke. Hierdie voorwaardes stem ooreen met die vereistes vir die gelyktydige bevrediging van die drie Laue-vergelykings.

2.2.2 Die resiproke rooster. Die diffraksie eienskappe van 'n periodieke driedimensionale elektronverdeling soos dié in 'n kristal, word baie gerieflik in terme van die resiproke rooster beskryf. Die vektorontleding van hierdie konsep is reeds in 1921 deur Ewald voorgestel, terwyl die praktiese toepassing deur Bernal, tot die belangrikste hulpmiddel in X-straaldiffraksie, ontwikkel is.

Beide die oriëntasies en spesiërings van atoomvlakke in die kristalrooster, word voorgestel deur punte in die resiproke rooster. Dit wil sê elke stel vlakke $(hk\ell)$, in die kristal wat aanleiding gee tot 'n diffraksie-orde, word deur een resiproke roosterpunt, $hk\ell$, voorgestel.

Die resiproke rooster vir enige kristalrooster word opgebou deur uit die seloorsprong, loodlyne met lengtes $\lambda/d_{(hk\ell)}$ deur elke stel vlakke $(hk\ell)$, te trek en punte aan die eindpunte van hierdie sogenaamde $\sigma_{hk\ell}$ vektore, te plaas. Die intensiteite van die spektra word aan hierdie resiproke roosterpunte toegeken.

Die resiproke rooster word deur die volgende eienskappe saamgevat:

(1) Die vektor $\sigma_{hk\ell}$, wat uit die resiproke rooster oorsprong na enige punt met koördinate $hk\ell$ getrek word, is loodreg op die kristalroostervlak met Miller indekse $h k \ell$. In besonder is \underline{a}^* byvoorbeeld loodreg op \underline{b} en \underline{c} .

(2) Die lengte van die vektor $\sigma_{hk\ell}$ is gelyk aan die omgekeerde van die intervlakspasiëring d , van die stel vlakke $(hk\ell)$ en word uitgedruk as

$$\sigma_{hkl} = \lambda / d_{(hkl)}.$$

Uit bogenoemde verbande volg dat die resiproke-rooster-opstelling van punte die kristal volledig beskryf, in die sin dat elke resiproke-roosterpunt hkl , die oriëntasie en spasiëring van 'n stel vlakke (hkl) in die kristal verteenwoordig. Daarom bestaan daar vir enige kristal 'n direkte kristalrooster en 'n resiproke rooster, sodanig dat laasgenoemde die kristal as 'n diffrakterende eenheid voorstel.

2.2.3 Geometriese interpretasie van Bragg se vergelyking in terme van die resiproke rooster. Die manier waarop diffraksie-spektra opgewek word kan duidelik deur die refleksiesfeer-konsep van Ewald voorgestel word.

Die fundamentele Bragg voorwaarde vir refleksie van X-strale deur 'n stel kristalvlakke (hkl) ,

$$\lambda = 2d_{(hkl)} \sin\theta_{(hkl)}$$

mag geskryf word

$$\sin\theta_{(hkl)} = \lambda / 2d_{(hkl)}$$

sodat die resiproke rooster vektor,

$$\lambda / d_{(hkl)} = \sigma_{(hkl)}$$

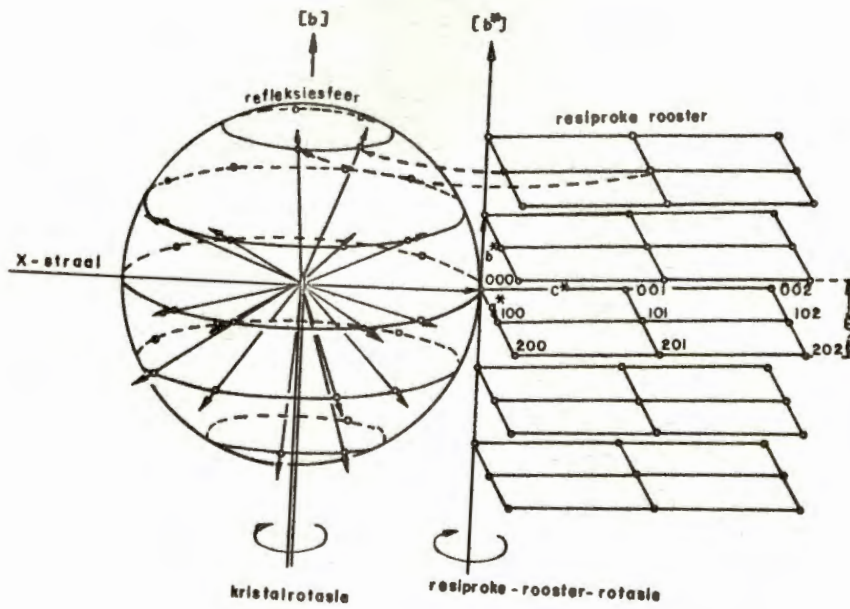
in die vergelyking voorkom. 'n Direkte geometriese interpretasie van dié vergelyking word deur die Ewald-konstruksie, in Figuur 2.5 gegee. Hierdie konstruksie is 'n vektordiagram met die volgende belangrike eienskappe:

(i) OA word nie slegs as eenheidslengte geneem nie, maar ook as die rigting van die invallende

Die antwoord op die uiters belangrike probleem, nl. wanneer en in watter rigting sal diffraksie plaasvind, volg duidelik uit Figuur 2.5, nl. diffraksie vind alleenlik plaas as die oriëntasie van die reflektierende kristalvlakke sodanig is dat 'n resiproke-roosterpunt $P_{(hkl)}$, die oppervlakte van 'n eenheidstraal refleksiesfeer sny. Dit laat slegs resiproke-roosterpunte met $\sigma_{hkl} \leq 2$ toe om te diffrakteer (limiet $\sin \theta = 1$) en die locus van sulke resiproke-roosterpunte lê binne 'n sfeer met straal 2 wat bekend staan as die limietsfeer.

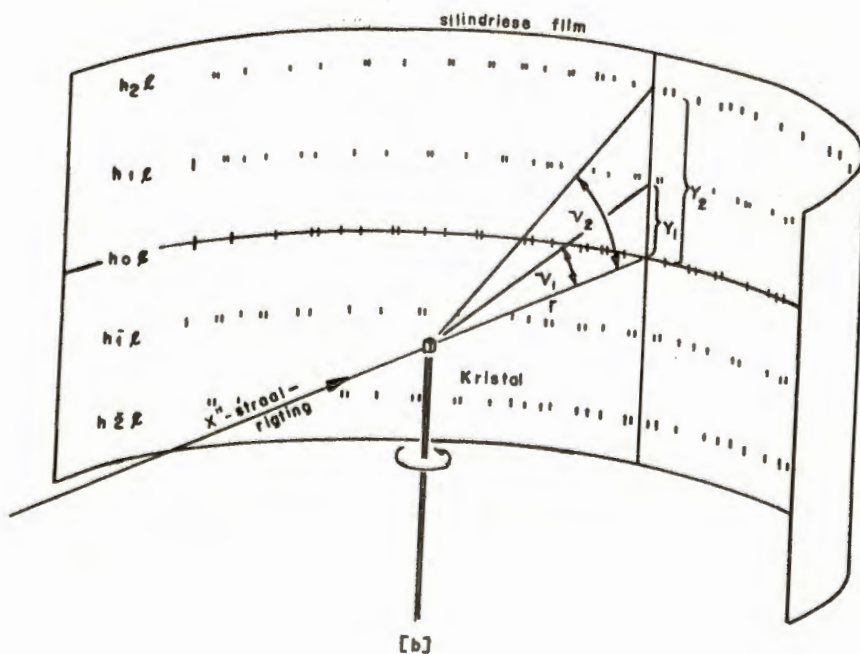
2.2.4 Roterende-kristal-metodes. 'n Stasionêre enkel kristal, arbitrêr georiënteerd t.o.v. die invallende monochromatiese X-straalbundel, sal in die algemeen geen refleksies gee nie. As die kristal roteer word, draai die kristalvlakke deur die Bragg-hoeke en refleksie vind plaas. In terme van die resiproke rooster en refleksiesfeer-konsepte, sal rotasie van die kristal, die resiproke rooster saam draai en enige resiproke punte binne bereik sal die refleksiesfeer sny en refleksies veroorsaak. Aangesien die direkte kristalrooster en die resiproke rooster, resiproke van mekaar is, sal rye punte in een rooster wederkerig vlakke punte in die ander voorstel, sodanig dat die intervlakspasiëring in die resiproke rooster, ζ , omgekeerd eweredig met die herhalingsafstand van die puntrye in die kristalrooster is. 'n Bepaling van $\zeta = n\lambda/b$, sal gevolglik die periodisiteit van die kristal-rotasie-as gee.

Figuur 2.7 is 'n voorstelling van die refleksies vanaf 'n roterende-kristalopname. Die refleksies in die verskillende laaglyne beskryf kegels, wat sirkelvormige afsnitte op 'n silindriese film met straal r , maak. Die film is koaksiaal met die $[b]$ -rotasie-as,



FIGUUR 2.6

Die refleksie-meganisme vir 'n monokliniese kristal in terme van sy resiproke rooster met rotasie om die b-as



FIGUUR 2.7

Bepaling van selkonstantes vanaf ossillasie-opnames

om die kristal en sy refleksiesfeer, geleë. As dit oopgelê word, beskryf die sirkelvormige afsnitte 'n reeks ewewydige reguit lyne, nl. die sogenaamde laaglyne.

Hierdie rotasiefoto word vir die bepaling van die b -selkonstante van die kristal gebruik. Omdat

$$\tan \nu_n = y_n/r$$

en
$$n\lambda = b \sin \nu_n,$$

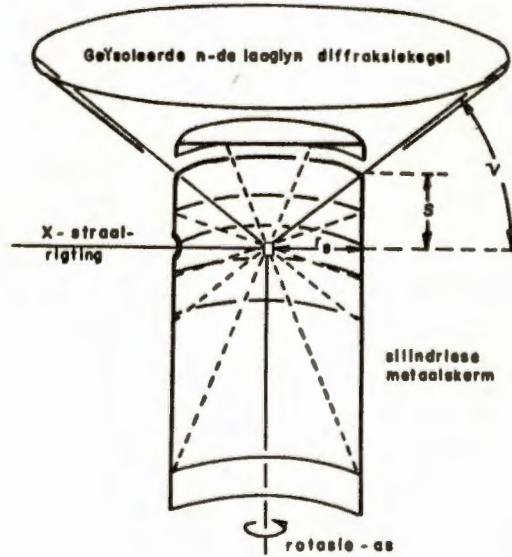
volg dat
$$b = n\lambda / \sin \nu_n = n\lambda / \sin(\tan^{-1} y_n/r)$$

Die eenheidselkonstantes vir die kristal kan dus, deur beurtelings om elk van die drie translasiemasrigtings te roteer, bepaal word.

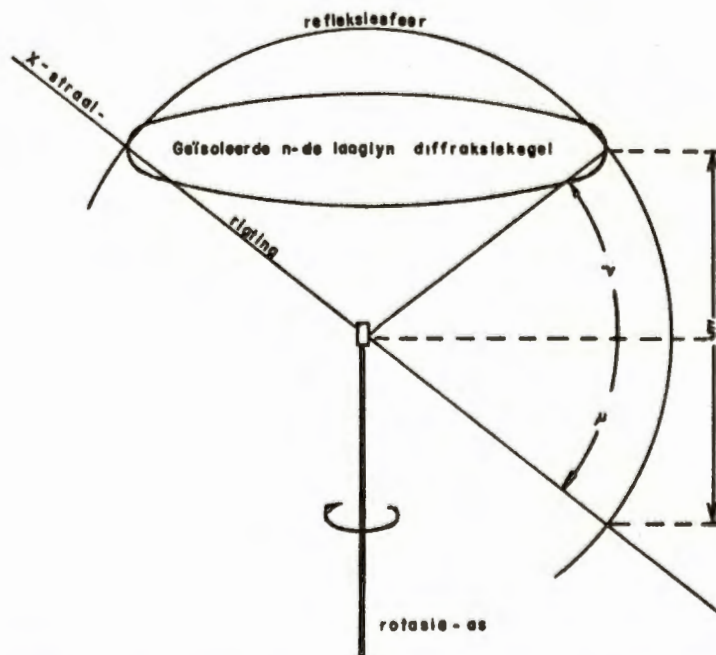
2.2.5 Bewegende-film-metodes. 'n Vereiste in X-straalstruktuurbeepaling is dat elke refleksie op so 'n wyse geregistreer word, dat dit ondubbelsinnig geïdentifiseer en dus geïndekseer kan word. Deur 'n kristal om 'n prominente sone-as te roteer, word elke laaglyn goed gedefinieer op die rotasiefoto, maar 'n groot aantal van dié refleksies oorvleuel.

Die bewegende film bied 'n elegante tegniek om X-straaldiffraksiedata vir struktuuranalises te versamel. Die gewildste bewegende-film-tegniek is deur Weissenberg in 1924 ontwikkel. In hierdie metode word een besondere laaglyn afgesonder deur 'n silindriese metaalskerm waarvan 'n deursnee in Figuur 2.8a voorgestel word. Die posisie van 'n spleet in die verskuifbare skerm laat alleenlik refleksies van een gekose laaglyn na die silindriese film deur. Om te verhoed dat die refleksies van die geïsoleerde laaglyn oorvleuel soos in 'n rotasie-opname, word die film-houer met die rotasie-meganisme gekoppel. Dit laat die film

FIGUUR 2.8



(a) LAAGLYNSKERM VIR BEWEGENDE-FILM-METODES



(b) EKWI-INKLINASIE-METODE VIR HOËR LAAGLYNE,
 MET $\mu = -v = \sin^{-1} \zeta / 2 = \sin^{-1} n\lambda / 2b$

parallel aan die kristal-rotasie-as heen en weer verby die spleet beweeg terwyl die kristal ossilleer. So doende word die refleksies van een gekose laaglyn dwarsoor die hele film-oppervlakte versprei. Twee refleksies kan nie meer dieselfde posisie op die film inneem nie, sodat h , k en l indekse aan elke refleksie ooreenkomstig sy stel kristalvlakke van herkoms, toegeken kan word.

Sover is stilswyend die normaalstraal tegniek, waarin die direkte X-straal loodreg op die rotasie-as inval, beskryf. As die invallende X-straal 'n inklinasiehoek μ gelyk aan die laaglyn-kegelhoek ν maak, staan dit bekend as die Weissenberg-ekwi-inklinasie-metode. Dié tegniek word in Figuur 2.8b voorgestel. Dit vereenvoudig die interpretasie en indeksering van hoër laaglyn-fotos. In die normaalstraal-metode is $\mu = 0$ sodat hierdie metode vir nullaaaglynopnames gebruik word, terwyl die ekwi-inklinasie tegniek met

$$\mu = -\nu = \sin^{-1} \zeta/2 = \sin^{-1} (n\lambda/2 \times \text{rotasie-aslengte}),$$
 vir hoër laaglyn-opnames gebruik word.

Indeksering word direk op die film met behulp van standaard roosterrytemplate gedoen. Die beginsels van indeksering met roosterrytemplate word volledig deur Buerger bespreek en sal nie herhaal word nie.

Die verlangde laaglyn word vooraf gekies deur die laaglynskerm die regte hoeveelheid aan te skuif. As die nul verstelling van die skerm, die nullaaagkegel deur die spleet laat, volg uit Figuur 2.8a dat die skerm verstelling vir die n -de laaglyn met 'n kegelhoek ν_n ,

$$S_n = r_s \tan \nu_n \text{ is.}$$

Die laaglynkegelhoek ν_n , word uit die betrokke laaglynhoogte Y_n vanaf 'n rotasie- of ossillasiefoto bereken

aangesien

$$\nu_n = \tan^{-1} Y_n / r$$

is. 'n Roterende-kristal-opname word dus algemeen as voorbereiding vir die bewegende-film-opnames gemaak.

2.3 DIFFRAKSIESPEKTRA

2.3.1 Intensiteite van spektra. Tot dusver is aangetoon hoe die posisies van refleksies die eenheidsel definieer en verskillende simmetrie-elemente sekere beperkings op die rangskikking van atome in die sel plaas. Die posisies van die atome in die eenheidsel affekteer egter die intensiteite van die refleksies. Een stel kristalvlakke kan 'n hoë digtheid atome bevat in welke geval X-strale sterk gediffrakteer word sodat 'n intense refleksie ontstaan. In teenstelling mag daar vir 'n ander stel kristalvlakke net soveel atome op die vlakke as tussen die vlakke lê. Dit sal aanleiding gee tot 'n swak gediffrakteerde straal en gevolglik 'n refleksie met lae intensiteit. Verdere besonderhede aangaande intensiteite van refleksies word in paragraaf 2.4.4 gegee.

2.3.2 Intensiteitsopnames. Normaalstraal en ekwi-inklinasie Weissenberg-metodes word meestal gebruik om refleksiedata te versamel. Ossillasie om die kristalnaaldrigting word normaalweg toegepas om die refleksies van soveel laaglyne as wat prakties moontlik is, op fotografiese film te registreer.

'n Wye intensiteitsgebied word ingesluit deur die sogenaamde veelvoudige film-tegniek, toe te pas. In hierdie metode word drie of meer films gelyktydig in die kamera geplaas sodat 'n stapel films aan die gediffrakteerde X-strale blootgestel word. Die

intensiteit neem deur een film na die volgende met 'n faktor van ongeveer 3 ± 1 af. Gevolglik kan refleksies wat te intens is vir meting op die voorste film, laer af in die stapel wel gemeet word. Deur van die ekwi-inklinasie-metode gebruik te maak, kan die refleksies van al die laaglyne met dieselfde standaard Weissenberg-templaar geïndekseer word.

2.3.3 Visuele intensiteitsbepaling. Meestal word die intensiteite gemeet deur visuele vergelyking met 'n reeks standaard intensiteite op 'n kalibrasiefoto. So 'n foto word geneem deur 'n geskikte refleksie van verkieslik dieselfde kristal vir verskillende bekende tydsintervalle te fotografeer. Die laagste waarneembare intensiteit van hierdie refleksie op die kalibrasiefoto, word arbitrêr as eenheid gebruik. Die oog is 'n goeie integreerder en met behulp van 'n standaard tipe komparator kan die swarting van elke refleksie, met $\pm 20\%$ noukeurigheid, bepaal word.

2.4 DIFFRAKSIE DEUR KRISTALSTRUKTURE

2.4.1 Strooiing deur 'n elektron. X-strale word deur elektrone verstrooi. Die verstrooide strale wat in X-straalstruktuurbevestigings aandag geniet, is die wat sonder energie verandering, d.w.s. elasties, verstrooi word. Onder sulke omstandighede ontstaan diffraksie-effekte kenmerkend aan koherente sekondêre straling. Die sekondêre straling ontstaan deurdat die wisselende elektromagnetiese veld van die invallende X-straal, die elektrone van die skyfatom laat vibreer met dieselfde frekwensie d.w.s. sonder verlies aan energie. Sodoende word elke elektron 'n bron van dieselfde straling as die golflengte van die invallende X-straal.

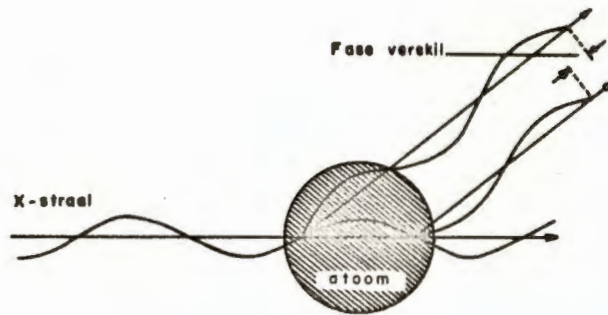
Alhoewel elektrone X-strale in alle rigtings strooi, het Thomson bevind dat die intensiteit I van ongepolariseerde strale wat deur 'n enkel elektron met lading e en massa m verstrooi word, op 'n afstand r vanaf die elektron nogtans van die strooiingshoek θ afhanklik is. Die Thomson-intensiteitsvergelyking is soos volg:

$$I = I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \text{erg/cm}^2/\text{sek}$$

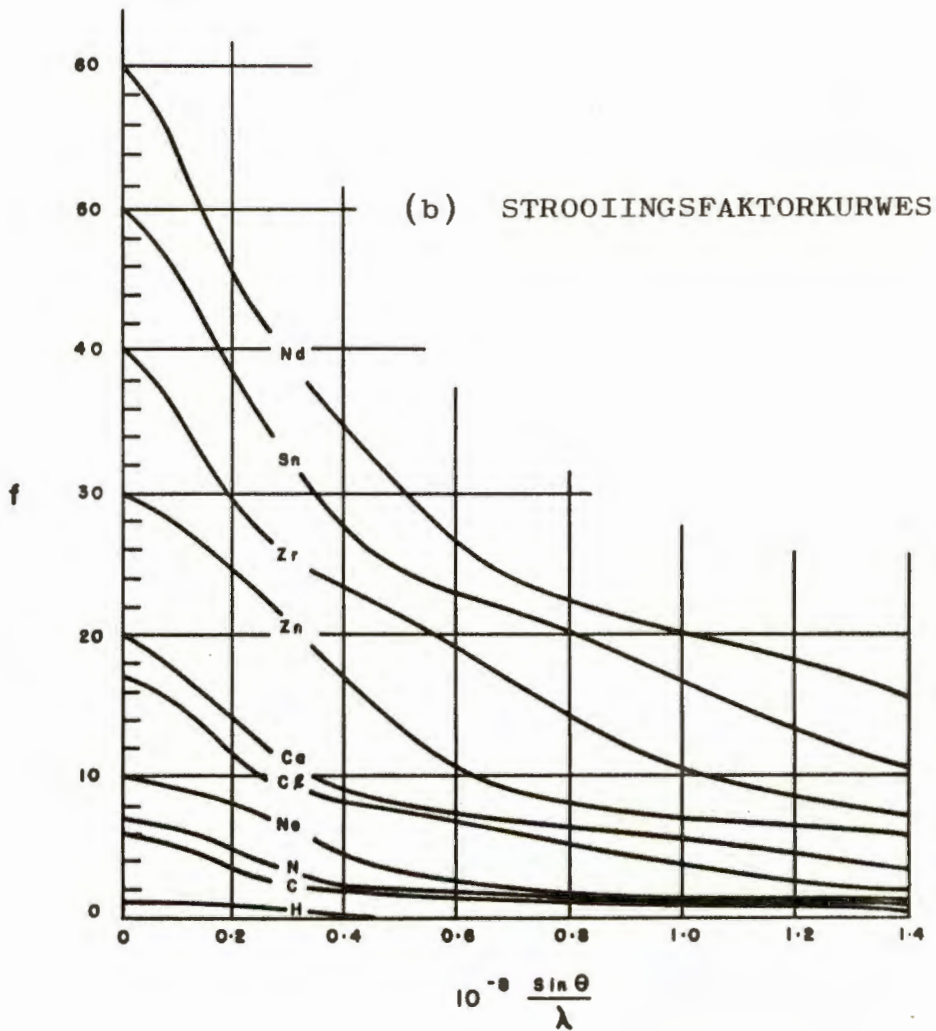
waarin I_0 die intensiteit van die invallende straal en c die ligsnelheidskonstante is. Dié vergelyking beskryf die absolute intensiteit van die verstrooide straal, in terme van die absolute intensiteit van die invallende straal. Hierdie absolute intensiteit I is moeilik berekenbaar òf meetbaar, maar relatiewe waardes is gelukkig voldoende vir alle praktiese diffraksieprobleme. Alle terme behalwe die laaste faktor bly konstant gedurende diffraksie-opnames en kan dus wegge laat word. Die laaste faktor $\frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta)$, kom in die vergelyking voor omdat die invallende strale ongepolariseerd is en staan bekend as die polarisasiefaktor. 'n Korreksie moet altyd hiervoor aangebring word.

2.4.2 Strooiing deur 'n atoom. Die intensiteit van die straling wat verstrooi word deur 'n atoom is afhanklik van die aantal en distribusie van die elektrone in die atoom. Die effektiewe strooiing vanaf 'n enkel atoom varieer met die invalshoek θ omdat die elektrone in verskillende dele van die atoom nie presies in fase strooi nie. Hierdie interferensie verswak die totale strooiingsamplitude veral by hoë hoeke. Die effektiewe strooiingsvermoë van 'n gegewe atoom word vir 'n bepaalde rigting deur die atoomstrooiingsfaktor f voorgestel. Atoomstrooiingsfaktore word soos volg

FIGUUR 2.9



(a) STROOIING DEUR 'n ENKEL ATOOM



gedefinieer:

$$f = \frac{\text{totale amplitude van strooiing deur die atoom}}{\text{amplitude van strooiing deur een elektron}}$$

Vir klein diffraksiehoeke ($\theta \sim 0$) is die totale amplitude van strooiing deur 'n atoom gelyk aan die som van die strooiingsamplitudes van die individuele elektrone van die atoom, m.a.w. f is gelyk aan die atoomnommer Z . As die diffraksiehoek toeneem word die fase verskil (Figuur 2.9a) groter en interferensie verlaag die atoomstrooiingsvermoë sodat f kleiner as Z word.

Atoomstrooiingsfaktore word soms eksperimenteel bepaal maar word algemeen uit elektroniese golf-funksies bereken.

2.4.3 Temperatuurfaktore. Atoomstrooiingsfaktore word uit die elektrondistribusies van stasionêre atome bereken, terwyl normale atome by alle temperature insluitende absolute nul klein ossillasie-vibrasie-amplitudes besit. Termiese beweging van die atome het die ongunstige effek dat ekwivalente atome in naburige eenheidselle effens uit fase strooi en effektief die atoomstrooiingsvermoë verlaag. Debye (1914) het 'n teoretiese verband tussen die stasionêre atoomstrooiingsfaktor (f_0) en dié van 'n vibrerende atoom (f) afgelei. Die vergelyking van Debye,

$$f = f_0 \text{ eksp.}(-B \sin^2 \theta / \lambda^2) ,$$

bewys dat die temperatuur-effek met die diffraksiehoek (θ) toeneem. Die konstante B staan bekend as die temperatuurfaktor. Hierdie sogenaamde B -faktor is 'n funksie van die gemiddelde-kwadraatverplasing (\bar{U}^2) van die atome uit hul gemiddelde posisies en word deur

$$B = 8\pi^2 \bar{U}^2$$

gegees. Streng gesproke is die B -faktor nie konstant

nie maar varieer vir verskillende atome van dieselfde struktuur.

Dit is moeilik om vir termiese beweging te kompenseer maar in teenstelling hiermee is die temperatuurfaktor fisies bruikbaar. Dit mag beskou word as 'n empiriese konstante wat uit die intensiteite van X-straalrefleksies afgelei kan word. Sodanig kan isotropiese temperatuurfaktore vir die individuele atome se onafhanklike, sferiese, termiese bewegings bereken word; ðf die anisotropiese temperatuurbeveging kan vir verskillende kristalrigtings bereken word.

2.4.4 Strooing deur 'n kristalstruktuur. Om 'n uitdrukking vir die intensiteit van 'n diffraksie orde te kry, is dit slegs nodig om die fase-verwantskappe wat tussen die kontribusies vanaf die verskillende atome bestaan, in aanmerking te neem.

Die diffraksie $hk\lambda$ kan volgens die Bragg-voorstelling as 'n refleksie vanaf stelle vlakke met Miller indekse $(hk\lambda)$ beskou word. Die gediffrakteerde golf vanaf 'n atoom met koördinate (x,y,z) , se fase met betrekking tot die seloorsprong word gegee deur

$$2\pi(hx/a + ky/b + \lambda z/c).$$

Refleksie vind by 'n hoek θ plaas en die strooifaktor vir die atoom in hierdie rigting is $f(\sin\theta/\lambda)$ en word kortliks as f aangedui. Wanneer meer as een atoom in die eenheidsel teenwoordig is, moet die resultante golf verkry word deur die individuele golwe vektoriaal te sommer. Dit word met byvoorbeeld 'n komplekse golf notasie gedoen. Die resultante golf-vergelyking is soos volg:

$$F(hk\lambda) = \sum_j^N f_j \text{ eksp. } [2\pi i(hx_j/a + ky_j/b + \lambda z_j/c)],$$

waar sommasie oor al die atome (j tot N) in die eenheidsel geneem word. Die intensiteit $I_{(hkl)}$ van die refleksie is eweredig aan $F_{(hkl)}^2$, waar F die strukturfaktor van die refleksie genoem word. Die term $\exp.(2\pi iK)$ is 'n komplekse faktor wat as $\cos 2\pi K + i \sin 2\pi K$ geskryf kan word. Dit is duidelik dat verskillende eenheidselle vir dieselfde refleksie- of diffraksieorde in fase strooi.

Die strukturfaktorvergelyking vereenvoudig egter as die ruimtgroep van die kristalstruktuur senters van simmetrie bevat wat as seloorsprong gekies word. In so 'n geval is daar vir elke atoom met koördinate (x, y, z) 'n ekwivalente, sentrosimmetriese verwante atoom by $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$. $\sin 2\pi(h\bar{x}/a + k\bar{y}/b + l\bar{z}/c)$ kan uitgedruk word as $-\sin 2\pi(hx/a + ky/b + lz/c)$ en daarom kanselleer ekwivalente sinus-terme in die sommering. As die struktuur meer as een paar sentrosimmetriese atome bevat word die intensiteitsuitdrukking

$$I_{(hkl)} \propto |F_{(hkl)}|^2 = 2^2 f_1^2 \cos^2 2\pi(hx_1/a + ky_1/b + lz_1/c) \\ + 2^2 f_3^2 \cos^2 2\pi(hx_3/a + ky_3/b + lz_3/c) \\ + \dots$$

Dié vergelyking word gebruik om intensiteite vir die bepaling van die atoomposisies in sentrosimmetriese kristalstrukture te bereken.

2.5 X-STRAALPROEFSTRUKTUURBEPALING

2.5.1 Fourier-sintese. Deur die definisie van die strukturfaktor is afgelei hoe om vir gegewe atoom-koördinate die intensiteite van die refleksies te bereken. Inteendeel moet die omgekeerde vraag beant-

woord word nl. as die intensiteite gegee word bepaal dan die atoomposisies.

As $\rho(x,y,z)$ die elektrondigtheid van 'n punt (x,y,z) is, sal die hoeveelheid strooiingsmateriaal in die volume element $V dx dy dz$ van die eenheidsel gelyk aan $\rho V dx dy dz$ wees. Die struktuurfaktor-vergelyking,

$$F(hkl) = \sum_j^N f_j e^{2\pi i(hx/a + ky/b + lz/c)},$$

of amplitude-vergelyking kan in die volgende integraal-vorm geskryf word,

$$F(hkl) = (\text{konst.}) \int_0^a \int_0^b \int_0^c \rho(xyz) e^{2\pi i(hx/a + ky/b + lz/c)} dx dy dz.$$

Enige eendimensionale periodiese funksie kan deur 'n Fourier-reeks voorgestel word, nl.

$$\begin{aligned} F(x) &= A_0 + A_1 \cos 2\pi(x/a + \alpha_1) + A_2 \cos 2\pi(2x/a + \alpha_2) + \dots \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} A_n \cos 2\pi(nx/a + \alpha_n), \end{aligned}$$

waar A die amplitude van elke cosinus-golf,
 α die fasehoek, en
 a die herhalingsafstand is.

As die funksie sentrosimmetries is, met die oorsprong as senter, kan die fasehoek α , slegs 0° of 180° wees en die vergelyking vereenvoudig na,

$$F(x) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n \cos 2\pi n x/a.$$

Elke koëffisiënt moet dus die regte teken besit, nl. positief as die fasehoek nul is en negatief as die fasehoek 180° is. Die vergelyking impliseer dus dat enige eendimensionale, sentrosimmetriese patroon wat herhaal na 'n sekere afstand a , akkuraat voorgestel kan word

deur die sommering van 'n oneindige aantal cosinusgolwe van verskillende amplitudes en golflengtes.

Die elektrondigtheidsfunksie, $\rho(x,y,z)$ van 'n kristal is ook 'n periodiese funksie, maar in drie dimensies met periodisiteite a, b, c en kan voorgestel word as 'n Fourier-reeks:

$$\rho(x,y,z) = \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} A(h'k'l) e^{2\pi i(hx/a + ky/b + lz/c)},$$

waar h, k, l heelgetalle met waardes van $-\infty$ tot $+\infty$ is, en $A(h'k'l)$ die koëffisiënte van die Fourier-reeks is wat bepaal moet word.

Berekening van die Fourier-koëffisiënte volg deur die waarde van $\rho(x,y,z)$ hierbo in die struktuur-faktor-vergelyking te substitueer, naamlik

$$F(hkl) = (\text{konst.}) \int_0^a \int_0^b \int_0^c \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} A(h'k'l) x e^{2\pi i(\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c})} \cdot e^{2\pi i(\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c})} \cdot dx dy dz$$

Die terme soos $\int_0^a e^{2\pi i\theta/a}$ word nul en elimineer al die

terme in die reeks behalwe dié waarvoor $h = -h, k = -k, l = -l$ en die eksponensiële term $e^{2\pi i(0)} = 1$ is. Die eindresultaat van al die sommasies en integrasies is

$$F(hkl) = (\text{konst.}) a \cdot b \cdot c \cdot A(-h, -k, -l)$$

of

$A(-h, -k, -l) = F(hkl) / (\text{konst.}) a \cdot b \cdot c = F(hkl) / (\text{konst.}) \cdot \text{Volume}$.
Dit is duidelik dat die indekse h, k, l , ekwivalent is aan $-h, -k, -l$, en gevolglik kan die Fourier-koëffisiënt, $A(h, k, l)$ deur die struktuurfaktore $F(hkl)$

vervang word as deur die eenheidsel volume gedeel word. Die elektrondigtheidsvergelyking wat gebruik word vir 'n Fourier-sintese is soos volg:

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F(hkl) e^{-2\pi i(hx/a + ky/b + lz/c)}.$$

In beginsel kan met hierdie Fourier-vergelyking 'n kristalstruktuur opgelos word as die seldimensies en struktuurfaktore bekend is. 'n Fourier-sommasie sal die atoomposisies as maksima in die elektrondigheidsfunksie $\rho(x, y, z)$ aandui, met piekhoogtes eweredig aan die aantal elektrone per atoom.

Die Fourier-koëffisiënte, $F(hkl)$, word op 'n relatiewe skaal vanaf die vierkantswortels van die gemete intensiteite verkry nadat die nodige korreksies aangebring is. As die tekens of fases van die $F(hkl)$ bekend was, kon die elektrondigtheid vir enige punt (x, y, z) in die eenheidsel bepaal word deur slegs die Fourier-sommasie uit te voer. Die tekens is gewoonlik nie beskikbaar nie en gee aanleiding tot die sogenaamde fase-probleem.

Die struktuur, soos in 'n 2D projeksie gesien, kan ook deur 'n 2D Fourier-sommasie voorgestel word. Byvoorbeeld om die elektrondigtheid in projeksie langs die b-as af te sien is dit slegs nodig om die $F(h0l)$ -struktuurfaktore te hê. Alhoewel projeksies soms aanskoulike diagramme maak en driedimensionale sommasies beswaarlik in 'n enkel diagram voorgestel kan word, word met elektroniese rekenoutomate hoofsaaklik in drie dimensies gewerk omdat die informasie uit 'n projeksie nie volledig is nie.

2.5.2 Die faseprobleem. Vir sentrosimmetriese strukture is die vergelyking vir die struktuurfaktor

soos volg:

$$F_{(hkl)} = 2 \sum_j^{N/2} f_j \cos 2\pi (hx_j/a + ky_j/b + lz_j/c).$$

Die waargenome intensiteit is eweredig aan die vierkant van die strukturfaktor, m.a.w. $I_{(hkl)} = |F_{(hkl)}|^2$. In die teken van $F_{(hkl)}$ word die fasehoek ingesluit, nl. $F \geq 0$ beteken 'n fasehoek van 0° en $F < 0$ 'n fasehoek van 180° . Sodanig is die numeriese waarde van elke $F_{(hkl)}$ bepaalbaar terwyl die tekens ontbreek.

Die elektrondigheidsfunksie kan in terme van 'n Fourier-reeks sentrosimmetries vereenvoudig word soos volg:

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F_{(hkl)} \cos 2\pi (hx/a + ky/b + lz/c),$$

waar $F_{(hkl)}$ 'n reële, positiewe of negatiewe getal is. Hierdie Fourier-reeks vir die elektrondigtheid van sentrosimmetriese kristalle is alleenlik bruikbaar mits 'n wyse gevind kan word waardeur tekens aan die koëffisiënte $F_{(hkl)}$, toegeken kan word.

In nie-sentrosimmetriese strukture kan die fasehoek enige waarde tussen 0° en 360° aanneem sodat die faseprobleem aansienlik moeiliker is en daarom nie verder beskou word nie.

Daar bestaan ingewikkelde direkte statistiese metodes om fases te bepaal as die struktuur geen swaar atome bevat nie. Wanneer die sel 'n swaar atoom bevat kan die posisie daarvan bepaal word en benaderde amplitudes en fasehoeke bereken word. Die geldigheid van sodanig berekende amplitudes en fasehoeke kan gekontroleer word deur vergelyking van die berekende struktuur-

amplitudes (F_c) met die gemete of waargenome struktuur-faktore (F_o). Verskeie metodes bestaan om swaar-atoomposisies en dit wil sê 'n proefstruktuur af te lei, maar slegs die twee wat van toepassing is op hierdie struktuurondersoek sal kortliks bespreek word.

2.5.3 Patterson-sintese. Patterson het bepaal hoeveel strukturele informasie uit die waargenome maar faselese waardes van $|F_{hkl}|^2$ afgelei kan word. Hy kon aantoon dat, as 'n Fourier-sintese uitgevoer word met die intensiteite $I_{(hkl)} = |F_{(hkl)}|^2$ as koëffisiënte, die sommasie betekenis in terme van die elektron-digtheidsfunksie het en sodoende informasie omtrent die atoomposisies gee.

Die Patterson-funksie $P(u,v,w)$ van 'n elektron-digtheidsdistribusie,

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F_{(hkl)} e^{-2\pi i (hx/a + ky/b + lz/c)},$$

word gedefinieer as,

$$P(u,v,w) = \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho(x,y,z) \cdot \rho(x+u,y+v,z+w) V dx dy dz$$

en deur substitusie kan laasgenoemde as 'n Fourier-reeks voorgestel word:

$$P(u,v,w) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} |F_{(hkl)}|^2 \cos 2\pi (hu + kv + lw).$$

In hierdie funksie is u,v,w die koördinate van 'n punt in 'n eenheidsel met dieselfde grootte en vorm as die kristaleenheidsel. $P(u,v,w)$ is die waarde van die Patterson-funksie vir so 'n punt (u,v,w) .

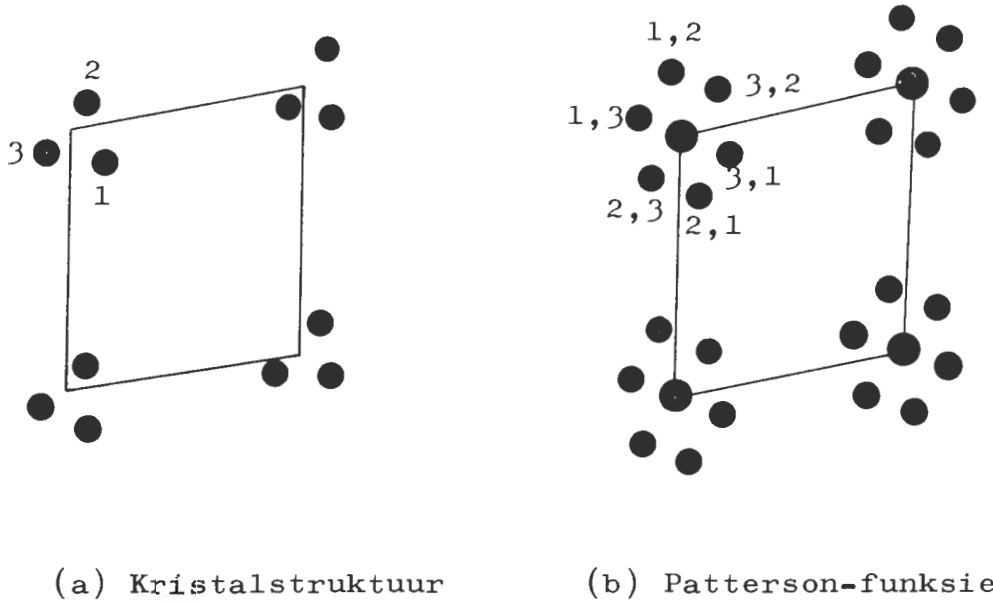
Vir elke paar atome in die kristaleenheidsel met koördinate $x_j y_j z_j$ en $x_k y_k z_k$ sal daar 'n piek in die Patterson-funksie by $u = x_j - x_k$, $v = y_j - y_k$, $w = z_j - z_k$ wees en wel op die endpoint van die vektor vanaf atoom k na atoom j . Die piek het 'n hoogte of gewig $Z_j \cdot Z_k$; waar Z die atoomnommers van die atome j en k is, m.a.w. die piekhoogte is gelyk aan die produk van die aantal elektrone in atome j en k . Die Patterson-funksie gee dus informasie oor interatoomafstande maar geen direkte informasie aangaande atoomposisies nie. 'n Voorbeeld dien beter om die stelling te verduidelik.

Beskou die projeksie van 'n kristalstruktuur, Figuur 2.10a, met drie atome per eenheidsel. Die Patterson-sintese word uitgevoer deur die gemete intensiteite $I(hkl)$ in die $P(u,v,w)$ -funksie te plaas, naamlik

$$P(u,v,w) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} I(hkl) \cos 2\pi (hx/a + ky/b + lz/c)$$

en dan word die resulterende Patterson-funksie in Fig 2.10b verkry. Dit is duidelik dat driedimensionale funksies of vereenvoudigde tweedimensionale projeksies op dieselfde manier as Fourier-sommasies bereken kan word. Die eenheidsel van die kristal bevat drie atome, elk waarvan beskou word asof dit deur 'n vektor aan elk van die ander en ook aan homself verbind is. As elke vektor uit die oorsprong begin en aan sy punt 'n gewig gelyk aan die atoomnommers van die twee atome wat dit definieer dra, is die resultaat die Patterson-funksie in (b). Die oorsprong-piek is swaar (hoog) en gelyk aan die gewig van die drie nul-lengte-vektore d.w.s. van die vektore tussen atome en hulself. Behalwe die oorsprong-piek is daar vektore tussen elke atoom en elk van die ander en ses pieke ontstaan hieruit.

Figuur 2.10



Die verband tussen 'n kristalstruktuur en sy
ooreenstemmende Patterson-funksie

Algemeen as daar N atome in die eenheidsel is sal daar N^2 pieke in die Patterson-funksie wees. N hiervan lê op die oorsprong en $N(N-1)$ lê in die Patterson-sel. Hierdie $N(N-1)$ -pieke kom in pare voor en is verwant deur 'n simmetrie-senter op die oorsprong. Daarom is die Patterson-funksie altyd sentrosimmetries, en dus $\frac{1}{2}N(N-1)$ verskillende pieke in die eenheidsel van die Patterson-funksie.

Dit is duidelik dat die interpretasie van die Patterson-funksie algemeen moeilik is veral omdat oorvleueling meestal voorkom, en dat dit selde moontlik is om al die pieke eenduidig toe te ken aan die korrekte atoompare.

Harker (1936) het aangetoon dat interpretasie van die Patterson-sintese baie vergemaklik word as die simmetrie eienskappe van die kristal in aanmerking ge-

neem word. Interatoom vektore tussen simmetrie verwante atome kan geïsoleer word en dit maak identifika-sie dan moontlik. In die geval van ruimtegroep $C2/c$ is daar vir enige atoom met koördinate (x_j, y_j, z_j) 'n ooreenstemmende atoom in die eenheidsel as gevolg van die \underline{c} -glyvlak, wat dan koördinate $(x_j, -y_j, z_j + \frac{1}{2})$ het. Hierdie paar atome sal 'n piek in die Patterson-funksie by $u, v, w = 0, 2y_j, \frac{1}{2}$ gee, met 'n hoogte Z_j^2 , wat ooreenstem met die vektor tussen dié twee ekwivalente atome. Hierdie stelsel pieke tussen simmetrie verwante atome word Harker-pieke genoem en kan op die ooreenstemmende Harker-seksie $u = 0, w = \frac{1}{2}$ opgespoor word. Genoeg informasie kan gewoonlik uit hierdie Harker-pieke verkry word om sommige atome, veral die swaar atome in die molekule, te lokaliseer.

Vir die interpretasie van Patterson-funksies kan goeie gebruik gemaak word van die bekende inter-atoomafstande en die naaste afstande tussen twee atome in buurmolekule, naamlik die sogenaamde van der Waals afstande. In dié verband word twee benaderings gebruik om pieke in die omgewing van die oorsprong van die Patterson-funksie te interpreteer omdat dié pieke aan intramolekulêre vektore toegeskryf kan word. Eerstens kan 'n ideale model van die molekule gepostuleer word uit die bekende gegewens soos bandlengtes en moontlike planêriteit. Die vektorbeeld van hierdie ideale molekule kan vervolgens gekonstrueer word met relatiewe posisies en gewigte toegeken aan al die pieke. Soms word hierdie pieke in die omgewing van die Patterson-oorsprong maklik geïdentifiseer. Alternatief kan 'n model van die pieke in die omgewing van die oorsprong van 'n driedimensionale Patterson-sintese gebou word. 'n Vektorbeeld van die molekule word dikwels uit so 'n model waargeneem.

Die proefstruktuur wat uit so 'n ideale molekule

òf modelkonstruksie afgelei is, kan gebruik word om fases vir 'n Fourier-sintese te bereken òf die proefstruktuur kan direk verfyn word.

2.5.4 Die swaar-atoom-metode van fasebepaling. Die metode geld vir die bepaling van kristalstrukture wat een swaar atoom in die asimmetriese eenheid besit. Die strooiingsvermoë van sulke atome domineer die intensiteite en mag bepalend wees vir sommige of al die fases van die refleksies. Daar is ten minste twee metodes waardeur die posisie van 'n swaar atoom in die eenheidsel gevind kan word sonder enige verdere kennis omtrent die kristalstruktuur. Die eerste is gebaseer op simmetrie oorwegings en ontstaan wanneer die getal swaar atome in die eenheidsel so klein is dat hulle op een of meer stelle ekwivalente posisies moet lê sonder enige vryheidsgrade, of ten minste sonder vryheidsgrade in projeksie. 'n Tweede doeltreffende wyse om swaar atoom posisies te lokaliseer, is met behulp van Patterson-sintese.

Die fasehoeke, of tekens, wat deur die swaar atoom alleen bepaal word, kan dus bereken word. Dit word aangeneem dat die swaar atoom die fases van al die refleksies bepaal en sodanig 'n Fourier-sommering uitgevoer, wat 'n goeie benadering van die hele struktuur is. Addisionele atoomposisies word sodoende verkry en deur die proses te herhaal word meer refleksies met korrekte fases ingesluit totdat die volledige struktuur bepaal is. Die doeltreffendheid van die metode kan gesien word deur die struktuurfaktor van 'n kristal met een metaalatom in die eenheidsel neer te skryf, nl.

$$F(hk\lambda) = f_s \text{ eksp.}[2\pi i(hx_{s/a} + ky_{s/b} + \lambda z_{s/c})] + \sum_L f_L \text{ eksp.}[2\pi i(hx_{L/a} + ky_{L/b} + \lambda z_{L/c})]$$

waar onderskrif s na die swaar atoom met bekende parameters x_s, y_s, z_s verwys; terwyl L na die res van die ligter atome verwys. As f_s baie groter as f_L is, sal die eerste term neig om baie groter as die tweede te wees omdat die sommering oor verskeie atome nogtans relatief klein is.

Dit is dus onnodig en gladnie aan te bevele, dat $f_s \gg \sum f_L$ moet wees nie, m.a.w. die swaar atoom hoef nie meer te strooi as al die ander atome saam nie. Tewens as f_s te groot is, sal die daarop volgende Fourier-sintese neig om slegs die swaar atoom aan te dui terwyl die ligter atome gladnie, of moeilik, waarneembaar sal wees. As 'n ruwe maatstaf vir suksesvolle gebruik van hierdie metode, moet die som van die kwadrate van die atoomgetalle van die ligter atome gelyk of ongeveer gelyk aan dié van die swaar atoom wees. Die tekens van ongeveer driekwart van die struktuurfaktore sal dan korrek wees, d.w.s. deur die swaar atoom-bydrae bepaal word. Dit kan uit

$$\overline{I(hkl)} = \sum_j f_j^2$$

gesien word dat die gemiddelde intensiteit 'n bydrae gelyk aan die kwadraat van 'n enkel atoom se strooiingsfaktor ontvang.

2.6 VERFYNING VAN DIE PROEFSTRUKTUUR

2.6.1 Mate van korrektheid van die struktuur. Twee kristalle wat in alle opsigte identies is, lewer identiese stelsel diffraksiemaksima. Laat een van die twee kristalstrukture die werklike struktuur wat ondersoek word wees en sy diffraksiemaksima die stel waargenome struktuurfaktore F_o . Die ander struktuur word dan die voorgestelde proefstruktuur met berekende struktuur-

faktore F_c . Die voorwaarde dat die voorgestelde proefstruktuur korrek moet wees, is dat die berekende struktuurfaktore (met alle betrokke fisiese kondisies soos absorpsie, uitdowing, temperatuureffek, ensomeer in ag geneem) die waargenomes sal dupliseer. Die algehele ooreenkoms word in terme van die residuelefaktor of gemiddeldeverskil R uitgedruk,

$$R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|} ,$$

waar die F_o -waardes op dieselfde skaal as die berekende absolute waardes F_c geplaas is. Die waarde van R moet relatief klein wees as die struktuur korrek is, en word gevolglik die betroubaarheidsfaktor of R-faktor genoem en word gewoonlik as 'n persentasie uitgedruk.

2.6.2 Verfyning. Die atoomposisies van die voorgestelde struktuur, soos in 2.6.1 verduidelik, word gebruik om F_c -waardes vir al die refleksies te bereken en as die ooreenkoms tussen al die F_o en F_c redelik is sal dit 'n korrekte proefstruktuur wees. Dit is egter moontlik om die ooreenkoms te verbeter, d.w.s. om R te verlaag deur sekere klein veranderings in die parameters te maak. Hierdie proses word verfyning genoem.

As 'n gevolg van die groot aantal waarnemings (gemete intensiteite) en die groot aantal veranderlikes (atoomkoördinate, temperatuurfaktore, skaalfaktore, ensomeer) is hierdie proses net prakties uitvoerbaar op 'n rekenoutomaat. Dit word volgens statistiese beginsels gedoen.

Die funksie wat gerieflik geminimiseer word is gewoonlik

$$R_1 = \left[\frac{\sum w (|F_o| - |F_c|)^2}{\sum w |F_o|^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

en daarom staan die metode bekend as kleinste kwadratevermening. So 'n proses behels onder andere (a) die bepaling van die afgeleide van R_1 met betrekking tot al die veranderlikes wat verfyn word, (b) die opstel van die sogenaamde normaalvergelykings, (c) die oplos van die normaalvergelykings deur matriks omkering en laastens (d) die berekening van die verskuiwings wat aangewend moet word. w stel hier die gewig voor wat aan elke waargenome F_o toegeken word, en dit word gewoonlik as $w = \frac{1}{\sigma^2}$ geneem, waar σ die standaardafwyking van F_o is.

'n Verfyningsproses bestaan dus uit verskeie siklusse en word beëindig wanneer geen noemenswaardige verbetering in R_1 of R verkry word nie.

H O O F S T U K 3

DIE STRUKTUUR VAN ALFA-DICHLORIDO-BIS-
(4-VINIELPIRIDIEN)-SINK(II)

3.1 ISO- EN DIMORFISME

Gedurende die verloop van die kristallografiese ondersoek is die gelyktydige bestaan van twee fases van $\text{Zn}(4\text{-VPy})_2\text{Cl}_2$ (afgekort hierna) bevind. Die fases kristalliseer tesame en onder skynbaar dieselfde kondisies vanuit een moederoplossing. Die kristalle is deurskynende wit naalde wat uit 'n versadigde etanoloplossing van $\text{Zn}(4\text{-VPy})_2\text{Cl}_2$ kristalliseer met stadige afkoeling. Ongeveer 20% van die kristalle vertoon reguit uitdowing onder gepolariseerde lig en word die α -fase genoem. Die groter persentasie kristalle vertoon skuins uitdowing onder gepolariseerde lig en word vervolgens die β -fase van $\text{Zn}(4\text{-VPy})_2\text{Cl}_2$ genoem. Die fases kan gerieflik geskei word deur met die hand onder 'n polariserende mikroskoop uit te soek. $\alpha\text{-Zn}(4\text{-VPy})_2\text{Cl}_2$ is isomorf met die analoë Co-verbinding terwyl die β -modifikasie 'n ander kristalstruktuur en molekulêre konformasie besit. Die verskil in molekulêre konformasie word duidelik deur die molekulêre infrarooispektra van hierdie verbindings in Figuur 3.1 aangedui. Vergelyking van spektrogramme (b) en (c) vertoon 'n frekwensieverskuiwing van die vinielrekvibrasie by 950 cm^{-1} terwyl die skeletbuigingfrekwensie tussen 440 en 480 cm^{-1} varieer.

Dimorfisme van dichlorido-dipiridien-Co(II)-komplekse is lank reeds bekend en volledig deur Gill

en Nyholm (1961) bespreek. In dié verband maak Fraser en Harding (1967), net soos vir α - en β -dichlorido-bis-(4-vinielpiridien)-sink(II), melding van α - en β -modifikasies vir Zn-piridien-bis-(N, N-dimetiolditiokarbama-to) wat verskillende oriëntasies van die piridienringe besit. Gevolglik kan iso- en dimorfisme as algemene eienskappe van sink- en kobaltpiridienkomplekse beskou word.

3.2 KRISTALLOGRAFIESE DATA

Seldimensies is vanaf ossillasie en Weissenberg X-straalfotos bepaal wat met CuK_α -straling ($\lambda_{\alpha_1} = 1.5405 \text{ \AA}$ en $\lambda_{\alpha_2} = 1.5443 \text{ \AA}$) geneem is. Die kristal-naald-richting kon as die unieke \underline{b} -as geïdentifiseer word. Die simmetrie verwantskap $I(hk\lambda) = I(h\bar{k}\lambda)$ en die sistematiese afwesighede $I(hk\lambda) = 0$ vir $h + k \neq 2n$ en $I(h0\lambda) = 0$ vir $\lambda \neq 2n$ bepaal die ruimtegroep as monoklinies $C2/c$ of Cc wat onderskeidelik sentrosimmetries en nie-sentrosimmetries is. Die kristaldigtheid is deur piknometriese flotasiemetodes (International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. II, 17 - 20, 1959) met etieljodied en o-xileen as floteermiddels bepaal. Die gemete digtheid is in goeie ooreenstemming met die waarde wat uit die selkonstantes en vier molekule per sel bereken is. Berekeninge uit die molekulêre samestelling en kristaldigtheid het aange-ton dat die lineêre absorpsiekoëffisiënt μ , van dichlorido-bis-(4-vinielpiridien)-sink(II), hoër vir CoK_α straling ($\mu_{\text{CoK}_\alpha} = 80.7 \text{ cm}^{-1}$) as vir CuK -straling is. Gevolglik is Cu -straling deurgaans gebruik. Die verkreë kristallografiese data word hieronder opgesom. Die vermeldde standaardafwykings is uit verskeie opnames en metings by 20°C bereken.

a	=	20.09	±	0.02	Å
b	=	6.46	±	0.02	Å
c	=	14.87	±	0.02	Å
β	=	126°	±	0.5°	
ρ (gemeet)	=	1.50	g	cm ⁻³	
ρ (bereken)	=	1.47	g	cm ⁻³	
Z	=	4	molekule	/sel	
μ _{CuK_α}	=	52.77	cm ⁻¹		

Ruimtegroep C2/c of Cc.

3.3 INTENSITEITSOPNAMES

'n Kristal 0.10 mm breed, 0.11 mm dik en 0.44 mm lank is met [010] as ossillasie-as gemonteer, en het geskikte intensiteitsfotos met 70 uur bestralingstye gegee. Die standaard veelvoudige filmtegniek wat volledig deur Buerger (Crystal Structure Analysis, 1960, p. 86-90 beskryf word is vir die fotografiese intensiteitsopname van die h0 ℓ -h5 ℓ -laaglyne gebruik. Gewoonlik word lang en kort blootstellings met 4 films in die kamera gemaak om beide swak en intense refleksies te registreer. Dit was egter moontlik om 7 films tegelyk in die kamera te laai en 'n wye intensiteitsgebied van ongeveer 5500 tot 1, kon ingesluit word deur slegs een blootstelling vir elke laaglyn te maak. CuK_α (Ni-gefiltreerde)-straling en 'n ekwi-inklinasie Weissenberg-kamera is vir al die intensiteitsopnames gebruik. Die ekwi-inklinasiemetode wat bondig beskryf word deur Henry, Lipson en Wooster (The Interpretation of X-Ray Diffraction Photographs, 1960, p. 90), is algemeen toegepas omdat dit gerieflike indeksering toelaat. Die nullaaglyn en hoër laaglyn

ekwi-inklinasiefotos is volgens Buerger (X-Ray Crystallography, 1962, p. 280 - 283), deur middel van 'n standaard Weissenberg-templaat geïndekseer. Skoon film is gebruik om template vir al die laaglyne te maak sodat die refleksies eenduidig geïndekseer kon word. Die ossilasie- λ -as b en die positiewe rigtings van die a^* en c^* reëlproke asse is gekies om 'n regterhandse stel asse te gee. Die keuse was eenvoudig aangesien $\beta > 90^\circ$ moet wees. Dieselfde kristal is vir al die intensiteitsfotos gebruik sodat die indeksering deurgaans konsekwent was.

3.4 INTENSITEITSMETINGS

Deur visuele vergelyking met 'n reeks standaard intensiteite op 'n kalibrasiefoto is die intensiteite van 1095 hkl -spektra gemeet. 161 van hierdie refleksies het $I_0 = 0$ terwyl tien sterk refleksies met klein θ -waardes die straalvanger getref het en gevolglik nie gefotografeer kon word nie. Die kalibrasie-foto of „wig” is met dieselfde kristal gefotografeer as wat gebruik is vir die intensiteitsopnames. 'n Matige sterk kolletjie met geskikte fatsoen is gelokaliseer en met 'n toetsstrokje is gekontroleer dat die refleksiese intensiteit en intensiteitsverdeling bevredigend is. Die intensiteit van hierdie refleksie wat op 'n film na een volledige translasie van die kamera verkry word, is willekeurig as eenheid geneem. Op dieselfde manier is 'n reeks van 25 kolletjies met intensiteite van 1 tot 60 op die film gefotografeer. Hierdie film met 'n bruikbare intensiteitsgebied van $I_0 = 1$ tot 40, is vir al die laaglyne as kalibrasie-foto gebruik. Deur 'n standaard tipe komparator te gebruik is piekhoogtes eerder as die geïntegreerde intensiteite gemeet. Vir alle hoër

laaglynfotos word die kolle op een helfte van die film verleng en op die ander helfte verkort. Korreksie hiervoor is slegs moontlik (soos deur Phillips (1954) aanbeveel word) as metings op die verlengde kolle gemaak word. Vir die betrokke Weissenberg kamera is die verlengde kolletjies op die onderste helfte van die films geneet.

Aan die 161 nie-waargenome refleksies (nl. swak refleksies met intensiteite kleiner as die minimum meetbare intensiteit), is een derde van die minimum meetbare intensiteitswaarde ($\frac{1}{3} I_{\min}$) toegeken. Hierdie toekenning is gemaak in ooreenstemming met die teoretiese oorwegings van Hamilton (1955) vir sentrosimmetriese strukture. Hoë simmetrie word in die molekule verwag en gevolglik behoort daar ook hoë simmetrie in die ruimtgroep te wees. Van die twee moontlike ruimtgroepen, $C2/c$ en Cc , is die een van hoër simmetrie, naamlik die sentrosimmetriese $C2/c$, die waarskynlikste. Gevolglik is dié aanname aan die begin van die ondersoek gemaak. Die latere suksesvolle struktuuranalise regverdig hierdie aanname.

3.5 INTENSITEITSVERWERKINGS

Toepassing van die veelvoudige filmtegniek lewer 'n stel ongekorrigeerde intensiteite oor 'n gebied veel wyer as wat op 'n enkel fotografiese film geakkommodeer kan word. Om die totale waargenome intensiteit I_0 vir elke refleksie te bereken, word al die intensiteitsmetings vir elke van die 7 films van 'n laaglyn op dieselfde arbitrêre skaal geplaas deur filmfaktore aan te wend. Die filmfaktore word verkry deur interfilmfaktore uit die gemete intensiteite te bereken. Vir twee opeenvolgende films 1 en 2 word die interfilm-

faktor $f_{2:1}$ uit

$$f_{2:1} = 1/n \sum (I_1/I_2)$$

bereken, waar I_1 die intensiteit van enige refleksie op film een en n die aantal refleksies is. Die sommasie word uitgevoer oor alle pare refleksies wat noukeurig meetbaar is op albei films. In hierdie berekening van interfilmfaktore is intensiteite laer as 3 en hoër as 40 nie in aanmerking geneem nie. Die absorpsie van CuK_α -straling deur Ilford Industrial G' X-straalfilm wat in hierdie geval gebruik is, het interfilmfaktore tussen 2.9 en 3.1 gegee. Die individuele filmfaktor van die derde film f_3 , word vir enige laaglyn as $f_{2:1} \times f_{3:2} = f_3$ bereken. Vir die aanwending van die filmfaktore is intensiteitsmetings tussen 1 en 40 gebruik. Die waargenome intensiteit I_0 word vir elke refleksie geneem as die gemiddelde (intensiteitsmeting \times filmfaktor) van die waardes wat op elke film gemeet is.

Die program PB 06 PROCES van Boonstra (doktorale proefskrif, Universiteit van Natal, Nov. 1966, p. 122 - 133) was beskikbaar om al die intensiteitsverwerkings vir elke laaglyn uit te voer.

3.6 INTENSITEITSKORREKSIES

'n Aantal korreksiefaktore moet vir elke refleksie toegepas word voordat vierkantswortels geneem word om die waargenome intensiteite (I_0) na gemete struktuuramplitudes (F_0) te omskep. Die standaard uitdrukkings vir ekwi-inklinasie Weissenberg-opnames is deur Herbstein in 'n interne laboratoriumverslag geformuleer. Die gekorrigeerde intensiteit

$$I_c = \frac{I_o \cdot s \cdot C \cdot A^* \cdot S^*}{L_p} = |F_o|^2, \quad \text{waar}$$

- S = skaalfaktor wat toegepas word op die intensiteite van elke laaglyn om F_o op 'n absolute skaal te plaas, of andersins 'n toepaslike arbitrêre skaal soos wat in hierdie geval gebruik is,
- C = splitsingsfaktor en word aangewend vir die toenemende splitsing van die α_1, α_2 doeblette van die K_α straling, volgens die Rae en Barker funksie (1961) wat toepaslik deur Boonstra (1966) uitgebrei is.
- A* = absorpsiekorreksie wat in meer besonderhede hieronder bespreek word,
- S* = kolvormfaktor wat toegepas word op refleksies vir hoër laaglyne om volgens Phillips (1954, 1956) die ongerekte intensiteit van die verlengde of uitgerekte kolletjies te kry, en
- Lp = gekombineerde Lorents- en polasisasiefaktor, steeds die oorspronklike korreksie vir ekwi-inklinasiefotos wat deur Cochran (1948) gegee is.

Hierdie standaard θ -afhanklike korreksies vir die groot aantal refleksies van elke laaglyn is deur die program PB 07 INTCOR aangewend. Hierdie program is suksesvol aangepas en volledig beskryf deur Boonstra (doktorale proefskrif, Universiteit van Natal, Nov. 1966, p. 133-139). Dit is ontwerp met varieerbare invoer- en uitvoerformaat om uiters buigsaam te wees. Elke korreksie is in die vorm van 'n subroetine geskryf sodat enige faktor na willekeur opgeroep kan word.

Absorpsiefaktore (A*) is, naas Lp-faktore, die

grootste absolute korreksies. Op 'n relatiewe skaal is die korreksies klein maar belangrik omdat dit 'n sistematiese fout uitskakel. Vir die kristal wat gebruik is vir intensiteitsopnames het die relatiewe absorpsiekorreksie van 10 tot 20% tussen die nulde en vyfde laaglyne gevarieer. Die korreksiemetode vir 'silindriese kristalle wat geheel bestraal word' (International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. II, p. 291, 1959), is 'n geregverdigde aanname vir klein kristalle met vierkantige dwars deursnee en is in hierdie bepaling toegepas. Die lineêre absorpsiekoëffisiënt μ vir CuK_α -straling is volgens Buerger (Crystal Structure Analysis, 1960, p. 205) uit die molekulêre samestelling, berekende kristaldigtheid en die massa-absorpsiekoëffisiënte van Zu, Cl, N en C bereken. Die massa-absorpsiekoëffisiënte kan uit tabelle (International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. III, p. 164, 1962) verkry word terwyl die silindriese kristalradius, R , uit die vierkantige kristal-deursnee-oppervlakte bereken is. Die effektiewe absorpsieradius vir die nullaa glyne (R_0) en die betrokke kristalgrootte, is gelyk aan 0.006 cm. Uit die berekende lineêre-absorpsiekoëffisiënt vir CuK_α -straling word dan die verlangde produk $\mu R_0 = 0.317$ verkry. Vir hoër laaglyne neem die effektiewe absorpsieradii (ooreenkomstig Buerger en Niizeki (1958) met die secans van die ekwi-inklinasiehoek toe. Die waardes van $R_1 \dots R_5$ is dienooreenkomstig bereken. Die ooreenstemmende absorpsiekorreksies vir die verskillende μR -waardes is deur grafiese interpolasie vanaf tabelle (International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. II, p. 295, 1959), vir θ -hoeke tussen 0 en 90° ingevoer.

Die intensiteite van die verskillende laaglyne is nie noukeurig op dieselfde skaal gebring nie aangesien betroubare skaalfaktore gedurende isotropiese

kleinste-kwadrante-verfyning bereken sou word. 'n Toepaslike skaalfaktor is egter aangebring deur die bestralingstye van elke laaglyn op 'n tydskaal van 100 uur te plaas. Die gekorrigeerde intensiteitsdata is sodoende op ongeveer dieselfde skaal geplaas en kon hierna direk vir die berekening van Patterson-funksies gebruik word.

3.7 DIE PROEFSTRUKTUUR

Die digtheid en seldimensies het bewys dat daar vier molekule per eenheidsel is. Dus is daar minder molekule as die agt algemene ekwivalente posisies in ruimtegroep $C2/c$, sodat dié ruimtegroep sentrosimmetriese rangskikking van die swaar-atoomsentra in spesiale posisies vereis. Die simmetrieelemente van ruimtegroep $C2/c$ is simmetriesenters, 2 , 2_1 , \underline{c} - en \underline{n} -glyvlakke. Die twee helftes van 'n eindige molekule kan nie deur simmetrieelemente wat translasië behels verwant wees nie. Gevolglik moet die molekule òf op simmetriesenters òf op tweevoudige-asse lê. Die simmetrieelemente en die agt algemene ekwivalente posisies van ruimtegroep $C2/c$, word in Figuur 3.2 vir 'n $[010]$ -projeksie weergegee; die $[001]$ -projeksie word in die voorgaande hoofstuk (Figuur 2.2) bespreek. Figuur 3.2 vertoon drie onafhanklike stelle sentra om die molekule òf op simmetriesenters òf op tweevoudige-asse te plaas, naamlik

$$0,0,0 (\bar{1}); \quad \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0 (\bar{1}); \quad \text{en} \quad 0, y, \frac{1}{4} (2).$$

Dit volg duidelik dat wanneer 'n molekule in een van hierdie posisies geplaas word die oorblywende drie molekule outomaties in simmetrie verwante posisies lê. Om tussen bogenoemde drie stelle spesiale posisies vir die sinkatome (molekulêre middelpunte) te onderskei is van

Patterson-sintese gebruik gemaak.

Twee- en driedimensionale Patterson-funksies is deur middel van Sly en Shoemaker (1960) se Fourier-program MIFR1, bereken. Om interpretasie van hierdie sintese moontlik te maak is die geïdealiseerde molekule in Figuur 3.3 en die molekulêre interatomiese vektorbeeld in Figuur 3.4 volgens skaal geteken. Benaderde bindingslengtes vir die molekule is uit die literatuur (Bak, et al. (1954); MacGillavry en Bijvoet; Pauling, (1960); Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, M 179, (1958)) saamgestel. Figuur 3.4 is 'n voorstelling van betekenisvolle intramolekulêre interatoomvektore met gemeenskaplike oorsprong op die swaar-atoomsentra. Die hoogtes van die ZnCl-, ZnN- en ZnC-Patterson-pieke is gelyk aan die produkte van hul onderskeidelike atoomgetalle d.w.s. in die verhouding $30 \times 17:30 \times 7:30 \times 6$ en dié van ClCl, ClN en ClC in die verhouding $17 \times 17:17 \times 7:17 \times 6$. Die hoogte van die piek op die Patterson-oorsprong word deur die som $(30 \times 30 + 17 \times 17 + 7 \times 7 + 6 \times 6 \times 7)$ van die ZnZn, ClCl, NN en 7xCC atoomgetalprodukte gegee.

Die h0l-Patterson-sintese in Figuur 3.5 vertoon 'n duidelike vektorbeeld van die molekule. Die vektorpieke is almal identifiseerbaar behalwe die sink-viniel-piek wat deur die swaar Cl-Cl-vektorpiek van die buurmolekule bedek word. Uit dié projeksie volg duidelik dat die lang-as van die molekule ongeveer loodreg op die z-rigting van die kristal lê. Die sinkatoomposisies kan egter nie uit 'n Patterson-projeksie bepaal word nie.

Die proefstruktuur is finaal uit 'n driedimensionale Patterson-sintese afgelei. Die funksie $P(u,v,w)$ is vir die gebied $u=1$, $v=\frac{1}{2}$, $w=\frac{1}{2}$ vir intervalle van $\frac{1}{30}$ in u , v en w met snitte in die u , w -vlak, bereken. Die Harker-seksies $u,v,w = 0, 2y, \frac{1}{2}$ en

FIGUUR 3.5 [010]-PATTERSON-PROJEKSIE VAN ALFA-
 $\text{Zn}(4\text{-CPy})_2\text{Cl}_2$; KONTOERE IS VIR
 GELYKE MAAR WILLEKEURIGE INTER-
 VALLE GETREK



TABEL 3.1

Vektorpeke uit die $P(u,v,w)$ -sintese
 in eenhede van dertigstes

Interatoomvektor	u	v	w
Zn - Zn*	0	10.0	15.0
Zn - Zn*	15.0	15.0	0
Cl - Cl	3.0	0	9.0
Zn - Cl	1.4	-10.6	4.7
Zn - N	2.9	0.5	1.1
Zn - C ₁	5.2	-1.5	3.3
Zn - C ₂	7.2	2.3	4.4
Zn - C ₃	6.8	7.8	2.8
Zn - C ₄	4.4	9.8	0.4
Zn - C ₅	2.5	6.1	-0.4
Zn - C ₆	8.9	12.3	3.7
Zn - C ₇	11.2	10.6	5.4

* Intermolekulêre Harker-vektore

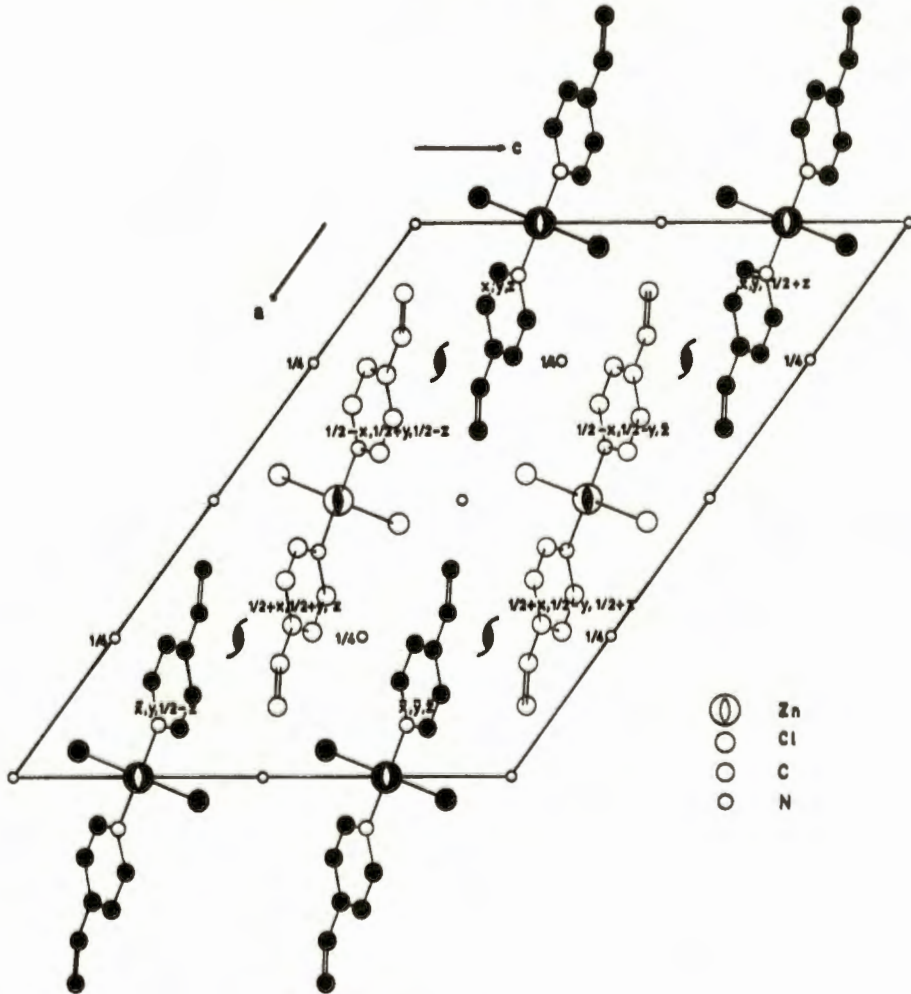
$u, v, w = \frac{1}{2} - 2x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - 2z$ is ondersoek en twee Zn-Zn-Harkerpieke kon hieruit geïdentifiseer word. Die koördinate van hierdie Zn-Zn-pieke is onderskeidelik $u, v, w = 0, 10/30, \frac{1}{2}$ en $u, v, w = 15/30, \frac{1}{2}, 0$. Die koördinate van die sinkatoom kon eenduidig hieruit bereken word as $x, y, z = 0, 5/30, \frac{1}{4}$ d.w.s. die sinkatoom lê op die tweevoudige-as $0, y, \frac{1}{4}$. Identifisering van die intramolekulêre Cl-Cl-vektorpiek by $u, v, w = 3/30, 0, 9/30$ bewys dat albei chlooratome op dieselfde y-koördinaat lê en bevestig dat die molekulêre simmetrie deur die tweevoudige-as bepaal word.

Omdat die struktuur 'n swaar atoom bevat sal vektorpieke in die omgewing van die Patterson-oorsprong 'n vektorbeeld van die molekule voorstel. Gevolglik is 'n driedimensionale model gebou met hierdie Pattersonpieke as koördinate vir die atome. Dié vektorpieke wat bevredigend geïdentifiseer kon word verskyn in Tabel 3.1. Die sinkatome in die eenheidsel besit dus die koördinate van die tweevoudige-asse in ruimtegroep $C2/c$, naamlik

$$0, y, \frac{1}{4}; 0, \bar{y}, \frac{3}{4}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{4}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, \frac{3}{4} \text{ waar } y = -5/30.$$

Sodanig word die agt algemene ekwivalente posisies van $C2/c$ elk deur 'n halwe molekule beset. Hierdie halwe molekule vorm dus die asimmetriese eenheid. In Figuur 3.6 word die koördinate van hierdie asimmetriese eenhede (d.w.s. die koördinate van die simmetrie verwante posisies in Figuur 3.2) in samehang met die rangskikking en oriëntasie van molekule in die proefstruktuureenheidsel, aangedui. Die atoomposisies wat met behulp van die Patterson-sintese bepaal is (Tabel 3.1) word na fraksionele koördinate bereken d.w.s. koördinate uitgedruk as 'n breuk van die betrokke selkonstante. Die fraksionele koördinate van die proefstruktuur in Tabel 3.2 dien as beginkoördinate vir 'n kleinste-kwadrante-verfyning.

FIGUUR 3.6 [010]-PROJEKSIE VAN DIE MOLEKULÊRE RANGSIKKING IN DIE ALFA-
Zn(4-VPy)₂Cl₂-PROEFSTRUKTUUR



TABEL 3.2

Fraksionele atoomkoördinate vir die proefstruktuur van α -Zn(4-VPy)₂Cl₂

Atoom	x	y	z
Zn	0.0000	-0.1667	0.2500
Cl	0.0467	-0.3533	0.4067
N	0.0967	0.0167	0.2867
C ₁	0.1733	-0.0500	0.3600
C ₂	0.2400	0.0767	0.3967
C ₃	0.2267	0.2600	0.3433
C ₄	0.1467	0.3267	0.2633
C ₅	0.0833	0.2033	0.2367
C ₆	0.2967	0.4100	0.3733
C ₇	0.3733	0.3533	0.4300

3.8 VERFYNING VAN DIE PROEFSTRUKTUUR

3.8.1 Voorbereiding. Die verfyning van die struktuur is op 'n IBM 704 elektroniese rekenoutomaat uitgevoer. Die kleinste-kwadrates-verfyningprogram ORXLS, van drs. W.R. Busing en H.A. Levy (1959a) was deurgaans beskikbaar. Die atoomstrooiingsfaktore is deur grafiese interpolasie van „International Tables for X-Ray Crystallography (1962)“-waardes verkry wat reeds die effek van uitruiling insluit. Die gepaste Hönl-korreksie vir onreëlmatige dispersie deur Dauben en Templeton (1955) is vir sink en chloor aangebring. Aangesien die asimmetriese eenheid slegs 'n halwe molekule is en die sinkatoom deur beide helftes gedeel word, is slegs die helfte van die sink-f-waardes gebruik. Waterstofstrooiingbydraes is nie bereken nie en gevolglik is waterstofatome uit die hele verfyningproses gesluit.

Ruimtegroep $C2/c$ is sentrosimmetries sodat alleenlik die helfte van die algemene ekwivalente posisies in die verfyning gebruik word (nl. die nie-sentrosimmetries verwante posisies x, y, z ; $\bar{x}, y, \frac{1}{2}-z$; $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, z$ en $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$).

Aangesien verfyning 'n suiwer matematiese operasie is moet die parameter veranderinge wat deur die rekenoutomaat aangewend word ten opsigte van hul fisiese aanvaarbaarheid gekontroleer word. Daarom word die parameterverskuiwings nie deur chemiese struktuuroorwegings beperk nie.

Die sinkatome word egter deur simmetrie oorwegings tot spesiale x en z koördinate (0 en $\frac{1}{4}$ respektiewelik) beperk en gevolglik besit hulle slegs een vryheidsgraad, y . Daarom is die verskuiwings van die sinkatome alleenlik die y -rigting toegelaat. Alle ander atome in die proefstruktuur besit elk drie vryheidsgrade en

parameterverandering is in alle rigtings toegelaat.

3.8.2 Toepassing van 'n gewigskema. Dit word algemeen aanvaar dat 'n geskikte gewigskema veral in die finale stadia van die verfyning vir die refleksiedata gebruik moet word. 'n Empiriese gewigskema is deur Abrahams (1953) aanbeveel wat die gewig (w) van 'n refleksie ($F_{hk\lambda}$) omgekeerdeweredig aan die vierkant van die standaardafwyking (σ) van die waargenome strukturfaktor ($F_{hk\lambda}$) definieer, naamlik

$$w_{hk\lambda} = 1/\sigma_{hk\lambda}^2 .$$

'n Toepaslike gewigskema is volgens Hughes (1941) ingevoer wat die relatiewe gewig van 'n refleksie as volg definieer:

$$w_{hk\lambda} \propto \left[\frac{4 F_{\min}}{F_{hk\lambda}} \right]^2 \quad \text{vir } F_{hk\lambda} \geq 4 F_{\min}$$

en

$$w_{hk\lambda} \propto \left[\frac{F_{hk\lambda}}{4 F_{\min}} \right]^2 \quad \text{vir } F_{hk\lambda} < 4 F_{\min}$$

waar $|F_{\min}| = |I_{\min}|^{\frac{1}{2}}$ die strukturaamplitudewaarde van die minimum meetbare intensiteitswaarde is. Die volgende gerieflike aanpassings tot die Hughes-skema het betekenisvolle verfyning gelever,

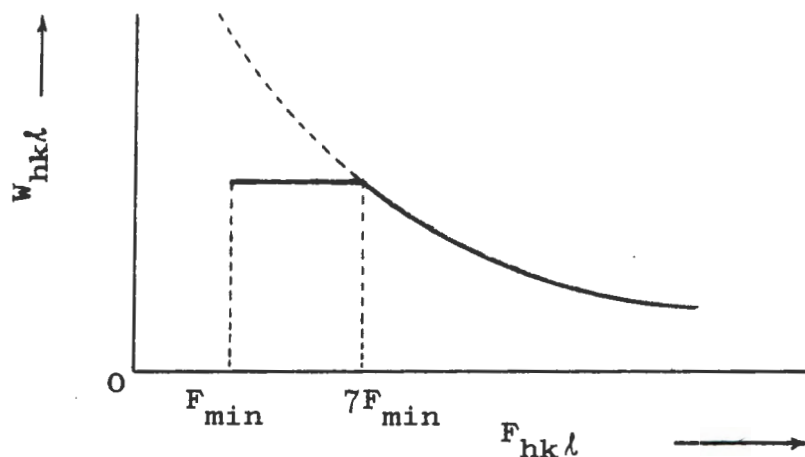
$$\sigma = \frac{F}{10} \quad \text{vir } F \geq 7 F_{\min} \quad \text{en}$$

$$\sigma_{\min} = \frac{> F_{\min}}{10} = \text{konstante vir } F < 7 F_{\min}$$

insluitende nie-waargenome refleksies. Effektief kan hierdie aangepaste gewigskema skematies soos volg

voorgestel word:

Figuur 3.7



3.8.3 Kleinste-kwadrates-funksies van ORXLS. Die funksies wat in hierdie verfyning gebruik is word soos volg gedefinieer:

s = laaglynskaalfaktor

w = relatiewe gewig van 'n refleksie

F_o = waargenome struktuurfaktor op arbitrêre skaal

F_c = berekende struktuurfaktor op absolute skaal bereken

$\Delta = F_o - sF_c$

$R = \frac{\sum_{hk\ell} |\Delta|}{\sum_{hk\ell} F_o}$, die ongeweegde R-waarde.

Die funksie wat verklein word is

$R_1 = \left(\frac{\sum_{hk\ell} w_{hk\ell} |\Delta|^2}{\sum_{hk\ell} w_{hk\ell} F_o^2} \right)^{\frac{1}{2}}$, nl. die

geweegde R-waarde.

$E = \left(\frac{\sum_{hk\ell} w_{hk\ell} |\Delta|^2}{m-n} \right)^{\frac{1}{2}}$ is die passingsfout

met m die getal refleksies met nie-zerogewig

en n die getal parameters wat in elke siklus kleinste-kwadratverfyning verander word. Die sommasies word oor al die refleksies geneem. Verkleining van die geweegde R_1 waarde dien as die kriterium van die verfyningsproses. Die program ORXLS verfyn die individuele laaglynskaalfaktore, posisionele atoomparameters asook n algehele isotropiese temperatuurfaktor B . Indien dit verlang word kan individuele isotropiese of anisotropiese temperatuurfaktore verfyn word.

3.8.4 Isotropiese verfyning. Aanvanklik is verfyning met alle hk^l -refleksiedata (1095 F_0 struktuuramplitudes) en die atoomkoördinate van die proefstruktuur in Tabel 3.2 uitgevoer. Eenheidskaalfaktore ($s=1$) en n algehele isotropiese temperatuurfaktor van vier, is ingevoer. Betekenisvolle verfyning het na aanpassing van die laaglynskaalfaktore gevolg maar die algehele isotropiese temperatuurfaktor het egter toegeneem tot $B = 6.2 \text{ \AA}^2$.

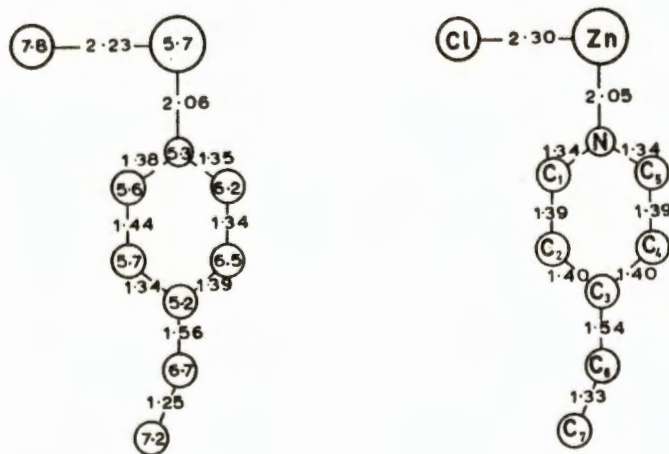
Diffuse strooiingsringe kan egter om sterk refleksies op alle laaglynfotos waargeneem word. Hierdie diffuse strooiing is aan termiese agitatie toe te skryf en dui dus aan dat die invloed van termiese beweging ernstige gevolge het. Individuele isotropiese temperatuurfaktore is gevolglik verfyn. Na ses siklusse verfyning het die R -faktor tot 23.4% gedaal en konvergensie was volledig. Verfyning is gestaak en struktuur-faktore uitgedruk. Die verloop van die isotropiese verfyning is in Tabel 3.3 saamgevat. Die fraksionele atoomkoördinate en individuele isotropiese temperatuurfaktore van die finale siklus isotropiese verfyning verskyn in Tabel 3.4. Die interatoomafstande wat uit hierdie resultate bereken is word in Figuur 3.8(a) teenoor die literatuurwaardes ((b)) voorgestel. Die literatuurbronne vir (b) is reeds in afdeling 3.7 gegee.

TABEL 3.3

Verloop van isotropiese verfyning

Siklus	R%	R ₁ %	E
0	137.0	212.8	12.491
1	43.0	64.2	3.845
2	27.4	34.3	2.057
3	24.0	30.1	1.801
4	23.5	29.8	1.784
5	23.4	29.8	1.783

FIGUUR 3.8



- (a) Bindingslengtes (\AA) en B-faktore (\AA^2) van die finale isotropiese verfyning met $R = 23.4\%$
- (b) Literatuurbindingslengtes

TABEL 3.4

Fraksionele atoomkoördinate na die finale siklus isotropiese verfyning met

 $R = 23.4\%$

Atoom	x	y	z	B(\AA^2)
Zn	0.0000	-0.1756	0.2500	5.73
Cl	0.0447	-0.3535	0.4045	7.82
N	0.0958	0.0173	0.2885	5.26
C ₁	0.1745	-0.0490	0.3699	5.60
C ₂	0.2405	0.0810	0.3949	5.74
C ₃	0.2274	0.2616	0.3432	5.17
C ₄	0.1465	0.3163	0.2611	6.45
C ₅	0.0823	0.1986	0.2364	6.23
C ₆	0.2989	0.4110	0.3747	6.70
C ₇	0.3720	0.3515	0.4273	7.22

Inspeksie van hierdie isotropiese resultate vertoon 'n hoër temperatuureffek as wat normaalweg verwag word. Die termiese beweging (B-faktore) van atome vêr verwyderd van die swaar-atoomsentrum is byvoorbeeld buite verhouding met die ringwaardes. Die bindingslengtes vergelyk gunstig met die literatuurwaardes maar is nogtans onderhewig aan bogenoemde temperatuureffekte.

3.8.5 Die invloed van nie-waargenome refleksies. Die 161 nie-waargenome refleksies is uit die data verwyder en 'n R-waarde vir alleenlik die waargenome refleksies bereken. Die verbetering in R-waarde ($R = 21.4\%$ en $R_1 = 27.3\%$) het gepaard gegaan met klein veranderinge in die posisionele parameters, wat agter die bindingslengtes verswak en temperatuurfaktore effens laat toeneem het. Vervolgens is aan die nie-waargenome refleksies van elke laaglyn 'n afsonderlike skaalfaktor toegeken en verfyning met al die data voortgesit. Die R-faktor het egter teruggekeer na die vroeëre waarde van 23.4% . Aangesien die toegepaste gewigskema nie veel gewig aan die swak en nie-waargenome refleksies gee nie, kan met sekerheid aanvaar word dat die enigste nadelige effek van hierdie refleksies 'n effense (2%) verhoging van die R-waarde is. Gevolglik is alle data vir verdere verfynings met slegs een skaalfaktor per laaglyn ingesluit.

3.8.6 Die verskil-sintese. Die berekende struktuuramplitudes uit die isotropiese verfyning is gebruik om 'n driedimensionale Fourier-verskil-sintese te bereken. Die program MIFR1 van Sly en Shoemaker (1960) is vir hierdie ($F_o - F_c$)-sintese gebruik. Duidelike anisotropiese beweging kon veral vir die sink- en chlooratome waargeneem word. As gevolg van die swaar atoom en strawwe termiese effekte kon geen waterstofpieke waar-

geneem word nie. Die maksimum afwyking van zero-elektrondigtheid was $0.8 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Die juistheid van die voorgestelde struktuur word hierdeur bevestig.

3.8.7 Die invloed van termiese beweging. Die struktuurfaktore wat uitgedruk is na die isotropiese verfyning is ondersoek vir sistematiese foute. Die verhouding van F_o/F_c vir die nullaa gly n-struktuurfaktore is op die resiproke rooster (Figuur 3.9) gestip. Isotropiese termiese beweging behoort 'n eenheidsverhouding vir F_o/F_c te gee. Langs die c- en a*-asrigtings varieer die verhouding onderskeidelik van 0.5 tot 2.7. Uit hierdie verhouding in Figuur 3.9 volg dat termiese beweging anisotropies is en daar regverdiging vir verdere verfyning met anisotropiese temperatuurfaktore bestaan.

3.8.8 Anisotropiese verfyning. Gelyktydige verfyning van al 96 parameters was moontlik op die IBM 704 rekenoutomaat met 8K bergingskapasiteit. Vir die 1095 struktuuramplitudes en 10 gelyktydige veranderlikes per atoom het elke siklus verfyning 60 minute geneem. Na twee siklusse is struktuurfaktore vir inspeksie uitgedruk. Die enigste teenstrydighede wat verklaar kon word was toe te skryf aan:

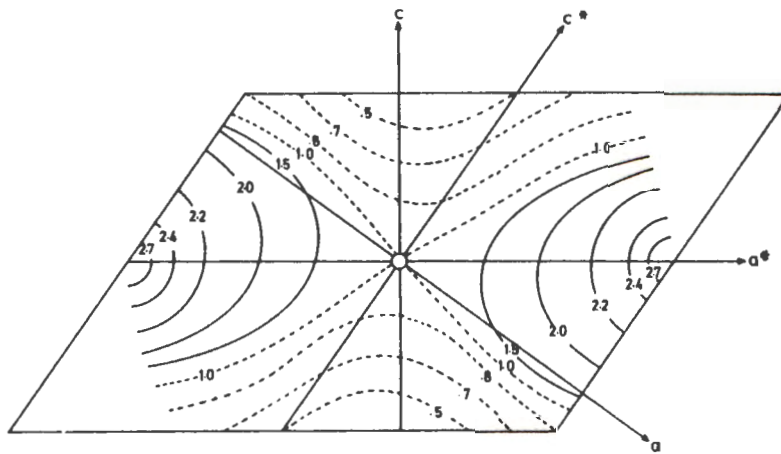
- (i) enkele foute met die voorbereiding van die intensiteitsdata;
- (ii) sekondêre uitdowing by sommige sterk refleksies; en
- (iii) enkele nie-waargenome refleksies waar selfs die minimum waarde veels te groot was.

Na korreksie vir (i) is die verfyning voortgesit. Die R-faktor het van 23.5% tot 13.4% gedaal terwyl die passingsfout $E = (\sum w (F_o - F_c)^2 / (m-n))^{1/2}$ van 1.783 na 0.966 verbeter het. Die verloop van hierdie verfyning

TABEL 3.5

Verloop van anisotropiese verfyning met
geweegde data

Siklus	R%	R ₁ %	E
0	23.5	29.8	1.746
1	14.4	18.1	1.109
Struktuurfaktore vir inspeksie uitgedruk			
2	14.0	16.7	1.019
3	13.7	16.1	0.948
4	13.4	15.8	0.966



FIGUUR 3.9 Die verhouding van F_0 tot F_c vir
 α -Zn(4-VPy)₂Cl₂

TABEL 3.6

Die verloop van die anisotropiese verfyning met
konstante, eenheidsgewig struktuuramplitudes

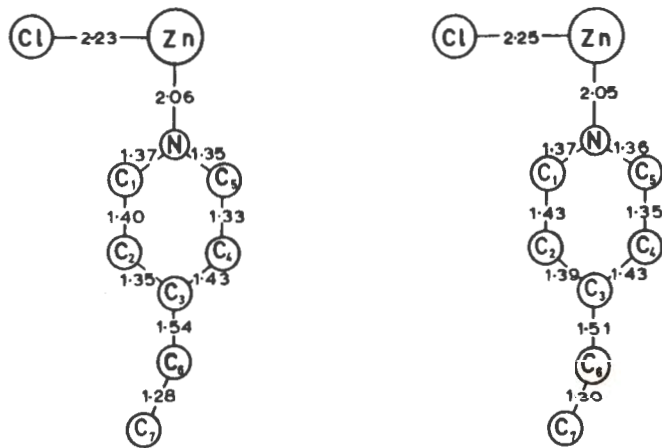
Siklus	R%	R ₁ %	E
0	13.7	12.8	3.362
1	13.8	11.9	3.270
2	13.6	11.9	3.131
3	13.2	10.9	2.875
4	12.5	10.5	2.872
5	12.4	10.5	2.868
6	12.4	10.5	2.751
Struktuurfaktore finaal uitgedruk			

word in Tabel 3.5 aangedui. 'n Laaste verbetering kon moontlik aangebring word deur die geldigheid van die toegepaste gewigskema op die proef te stel. Eenheids-gewig is aan alle nie-zerogewig refleksies toegeken. Na sewe siklusse anisotropiese verfyning met konstante gewigsdata, was verfyning volledig. Atoomparameters het slegs met veranderings kleiner as 10% van die berekende standaardafwykings geossilleer. Die resultate met konstantegewig is inderdaad beter soos deur Figuur 3.10 aangedui word. Afgesien van die 1% verbetering in R-waarde vergelyk hierdie bindingslengtes baie goed met dié in Figuur 3.8b. Die R-faktore (Tabel 3.6) het tot die finale waardes $R = 12.4\%$ en $R_1 = 10.5\%$ verbeter.

3.9 DIE RESULTATE VAN KLEINSTE-KWADRATE-VERFYNING

Die finale atoomparameters en hulle ooreenkomstige foute is in Tabel 3.7 saamgestel. Voordat hierdie resultate gebruik kan word om die molekulêre konfigurasie te beskryf, moet die fraksionele koördinate omreken word na absolute koördinate x' , y' en z' (Å). Inter-atoomafstande kan alleenlik met ortogonale koördinate X , Y en Z bereken word. Die metode van ortogonalisering wat toegepas is vir die berekening van bandlengtes vir hierdie struktuur is as volg: (i) fraksionele koördinate x'/a , y'/b , z'/c onderskeidelik met die eenheidselkantlengtes a , b en c vermenigvuldig om absolute eenheidselkoördinate x' , y' en z' in Å te gee; (ii) x' , y' en z' word geortogonaliseer soos in Figuur 3.11 vir 'n monokliniese sisteem aangedui word. In hierdie geval word X loodreg op z geneem terwyl in die monokliniese sel wat hier gebruik is, is die unieke b -as loodreg op a en c . Die y' koördinate is dus ortogonaal sonder transformasie.

FIGUUR 3.10



Bindingslengtes van die anisotropiese verfyning met 'n gewigskema;

$$R = 13.4\%$$

Finale bindingslengtes uit die anisotropiese verfyning met konstante gewig

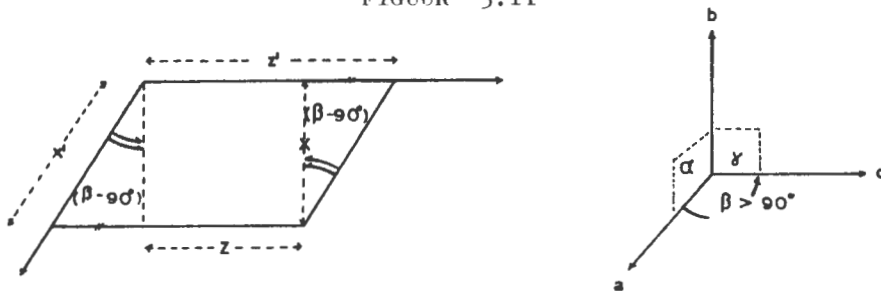
$$R = 12.4\%$$

TABEL 3.7

Finale atoomparameters vir α -Zn(4-VPy)₂Cl₂ uit die konstantegewig anisotropiese verfyning met $R = 12.4\%$ en $R_1 = 10.5\%$; en hul ooreenstemmende standaardafwykings.

Atoom	Fraksionele koördinate			Berekende standaard afwykings		
	x	y	z	(x)	(y)	(z)
Zn	0.00000	-0.17471	0.25000		0.00049	
Cl	0.04482	-0.35530	0.40504	0.00018	0.00079	0.00028
N	0.09504	0.01578	0.28914	0.00048	0.00223	0.00075
C ₁	0.17327	-0.05309	0.36918	0.00057	0.00283	0.00089
C ₂	0.24027	0.07612	0.39554	0.00067	0.00278	0.00089
C ₃	0.22864	0.26472	0.34353	0.00065	0.00277	0.00090
C ₄	0.14542	0.32631	0.26094	0.00074	0.00287	0.00103
C ₅	0.08354	0.20114	0.23879	0.00073	0.00332	0.00103
C ₆	0.29860	0.40642	0.37381	0.00071	0.00309	0.00102
C ₇	0.37511	0.35131	0.42904	0.00078	0.00326	0.00100

FIGUUR 3.11



Verband tussen eenheidsel-koördinate x' , z' en ortogonale koördinate x , z .

Monoklinies met unieke b -as, $a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$
 $\beta \neq 90^\circ$.

Ortogonale X en Z volg eenvoudig uit die verbande

$$X = x' \cos (\beta - 90^\circ), \text{ en}$$

$$Z = z' - x' \sin (\beta - 90^\circ).$$

Interatoomafstande kan dan volgens die Pythagoras verband bereken word.

In ORXLS resultate word die anisotropiese termiese beweging deur die b_{ij} terme voorgestel, sodanig dat die temperatuurfaktor verkry word deur te substitueer in die Busing en Levy (1959a) anisotropiese temperatuuruitdrukking:

$$\text{eksp.} [-(b_{11}h^2 + b_{22}k^2 + b_{33}l^2 + 2b_{12}hk + 2b_{13}hl + 2b_{23}kl)].$$

Cruickshank (1965) het aanbeveel dat termiese beweging nie in terme van die b_{ij} -faktore voorgestel word nie, maar in terme van die gemiddelde-vierkant-amplitude-tensor, $U_{ij} = \bar{u}^2$. Die b_{ij} terme van hierdie resultate is getransformeer na U_{ij} -tensore deur Cruickshank (1956a) se vergelykings van die tipe

$$2\pi^2 a^* \cdot a^* U_{11} = b_{11}, \quad 2(2\pi^2 a^* b^* U_{12}) = b_{12} \text{ ens.}$$

Dié U_{ij} -waardes vir die termiese bewegings parameters word in Tabel 3.8 voorgestel. Die U_{ij} -waardes duidurgaans 'n hoë termiese beweging aan en onbetwisbare anisotropiese beweging wat veral waarneembaar is vir Zn, Cl, en die viniel-groepe. Vir die vinielatome (C_6 en C_7) word die mate van termiese beweging bo die piridienring se gemiddelde in terme van die vierkantswortel van die gemiddelde-vierkant-amplitude (\bar{u}_{ij}) in Tabel 3.8 aangedui.

'n Volledige ontleding van die termiese beweging van die molekule is nie fundamenteel 'n doelstelling van hierdie ondersoek nie en val buite die bestek van

TABEL 3.8

DIE TERMIESE BEWEGINGS PARAMETERS EN STANDARDAFWYKINGS VAN ALFA-Zn(4-VPy)₂Cl₂ MET
R = 12.4%

Atoom	Termiese bewegings parameters in Å ²						Berekende standaardafwykings in Å ²					
	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃	σ(U ₁₁)	σ(U ₂₂)	σ(U ₃₃)	σ(U ₁₂)	σ(U ₁₃)	σ(U ₂₃)
Zn	0.06764	0.05226	0.11313		0.00821		0.00139	0.00243	0.00197		0.00070	
Cl	0.10377	0.07504	0.14046	0.00412	0.01477	-0.00938	0.00247	0.00415	0.00330	0.00136	0.00120	0.00160
N	0.07130	0.05320	0.09781	0.00312	0.01107	-0.00099	0.00652	0.01075	0.00855	0.00379	0.00310	0.00420
C ₁	0.06604	0.09367	0.09954	-0.00027	0.01081	-0.00049	0.00734	0.01595	0.00994	0.00482	0.00362	0.00554
C ₂	0.10264	0.06666	0.08642	-0.00013	0.02093	-0.00461	0.01000	0.01490	0.00963	0.00516	0.00419	0.00533
C ₃	0.09522	0.06666	0.08956	0.00375	0.02387	0.00379	0.00951	0.01446	0.00986	0.00514	0.00414	0.00529
C ₄	0.10910	0.07730	0.12887	-0.00129	0.03196	-0.00036	0.01065	0.01572	0.01251	0.00577	0.00503	0.00613
C ₅	0.09524	0.09460	0.11121	-0.00366	0.02310	-0.00369	0.01035	0.01814	0.01205	0.00601	0.00471	0.00644
C ₆	0.10575	0.11344	0.12607	0.00785	0.03470	0.00047	0.01039	0.01875	0.01230	0.00615	0.00499	0.00657
C ₇	0.12781	0.13106	0.11109	0.01305	0.03410	0.00971	0.01206	0.02044	0.01157	0.00701	0.00518	0.00681
	0.08992	0.07535	0.10223	0.00025	0.02029	-0.00106	Gemiddelde U _{ij} -waardes vir die piridienring (Å ²)					
	0.01583	0.03809	0.02384	0.00760	0.01441	0.00153	$\left. \begin{matrix} C_6 \\ C_7 \end{matrix} \right\} U_{ij}\text{-waardes bo die ring-gemiddelde (Å}^2\text{)}$					
	0.03789	0.05571	0.00886	0.01280	0.01381	0.01077						
	0.1258	0.1951	0.1544	0.0872	0.1200	0.0391	$\left. \begin{matrix} C_6 \\ C_7 \end{matrix} \right\} \text{Termiese bewegings amplitudes } \bar{u}_{ij} \text{ (Å) bo die ring-gemiddelde}$					
	0.1946	0.2360	0.0941	0.1131	0.1175	0.1037						

hierdie verhandeling. 'n Maatstaf van die molekulêre beweging kan nuttig toegepas word en in projeksie, semi-empiries as volg afgelei word:-

Die berekende struktuurfaktor = g.sf. x $e^{-B \sin^2 \theta / \lambda^2}$

waar, g.sf. = geometriese struktuur-
faktor

B = isotropiese temperatuur-
faktor (\AA^2)

θ = diffraksiehoek $^\circ$

λ = golflengte van X-
straling (\AA).

Aan die oppervlakte van die refleksiesfeer word $\sin \theta \sim 1$ en met λ vir CuK_α straling = 1.54\AA , volg

dat
$$\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2 = 0.4212.$$

Die verhouding van F_o tot F_c (Figuur 3.9) vertoon 'n maksimum (2.7) langs die a^* -as en 'n minimum (0.5) in die c -asrigting.

Vir die a^* -rigting geld dus:

$$F_o/F_c = \frac{g.\text{sf.} \times e^{-B_{a^*} \times 0.4212}}{g.\text{sf.} \times e^{-6.19 \times 0.4212}},$$

waar B_{a^*} = die temperatuurfaktor in die a^* -rigting, en 6.19 = die gemiddelde eksperimentele isotropiese temperatuurfaktor wat ooreenkom met Figuur 3.9.

$$\text{Daarom } 2.7 = \frac{e^{-0.4212 B_{a^*}}}{e^{-2.607}} = \frac{e^{-0.4212 B_{a^*}}}{0.0735},$$

en dit gee $0.1985 = e^{-0.4212 B_{a^*}} = e^{-1.617}$,

sodat $B_{a^*} = 3.84 \text{\AA}^2$.

Vir die c -rigting kan op dieselfde manier bereken word dat $B_c = 7.84 \text{\AA}^2$.

Die isotropiese temperatuurfaktor kan in terme van die gemiddelde-vierkant-amplitude-vibrasie (\bar{u}^2), deur die

verband $B = 8\pi^2\bar{u}^2$ uitgedruk word, volgens vergelyking 300.3, Lipson en Cochran (1966).

$$\text{Dus } \bar{u}_{a^*}^2 = \frac{3.84}{78.957} \text{ \AA}^2 \quad \text{en} \quad \bar{u}_c^2 = \frac{7.84}{78.957} \text{ \AA}^2$$

$$\text{daarom } \bar{u}_{a^*} = 0.22 \text{ \AA} \quad \text{en} \quad \bar{u}_c = 0.32 \text{ \AA}$$

In samehang met die bekende molekulêre oriëntasie (Figuur 3.15) mag die volgende belangrike gevolgtrekkings gemaak word:

(a) Langs die molekulêre lang-as (ζ) is die vierkantswortel van die gemiddelde-kwadraat-amplitude van vibrasie $\bar{u}_{a^*} = 0.22 \text{ \AA}$, terwyl dwars oor die lengte van die molekule is die wortel-gemiddelde-kwadraat-amplitude van vibrasie $\bar{u}_c = 0.32 \text{ \AA}$.

(b) Die molekulêre beweging is oorwegend translasioneel en ongeveer 50% meer oor die dwarste (\bar{u}_c) as langs die lengte (\bar{u}_{a^*}) van die molekule.

(c)* Die molekulêre beweging bestaan hoofsaaklik uit akoestiese vibrasies wat voortgeplant word deur die hele kristal. Gevolglik sal daar min verandering in die afstande tussen molekule plaasvind.

Die finale stel waargenome en berekende struktuur-faktore wat na die laaste siklus anisotropiese verfyning uitgedruk is word in Tabel 3.9 gegee. In hierdie tabel word die waargenome ($|F_o|$) en berekende (F_c) struktuurfaktorwaardes op $10 \times$ absolute skaal aangegee. Nie-waargenome refleksies word met 'n asterik aangedui terwyl refleksies wat deur die straalvanger afgesny is deur 'n waarde van nul in die $|F_o|$ kolomme aangedui word.

TABEL 3.9

WAARGENOME EN BEREKENDE STRUKTUURFAKTORE VAN
ALFA-Zn(4-VPy)₂Cl₂ OP 10 x ABSOLUTE SKAAL

H L 10F ₀ 10F _C		H L 10F ₀ 10F _C		H L 10F ₀ 10F _C		H L 10F ₀ 10F _C		H L 10F ₀ 10F _C		H L 10F ₀ 10F _C		H L 10F ₀ 10F _C															
K = 0																											
2	0	8	1005	-16	4	513	-490	7	3	413	410	-15	2	102	-87	-9	11	94	78	0	5	350	-334	-12	4	161	-187
4	0	845	923	-18	6	37	43	9	3	628	630	-17	2	108	-86	-11	11	134	132	2	5	31	-48	-14	4	168	-206
6	0	254	241	-20	6	191	-233	11	3	434	463	-19	2	135	-160	-13	11	139	136	4	5	60	39	-16	4	175	-177
8	0	457	428	-22	6	516	444	13	3	310	328	-21	2	41	-61	-15	11	150	176	6	5	39	-19*	-18	4	133	-141
10	0	222	202	-4	8	1015	956	15	3	176	218	-1	3	1119	-1019	-17	11	180	188	8	5	239	-245	-20	4	67	-72
12	0	279	264	-6	8	844	749	17	3	119	148	-3	3	1534	1457	-19	11	107	120	10	5	45	-38*	-2	5	1095	-958
14	0	130	112	-8	8	448	398	1	4	501	437	-5	3	930	841	-1	12	36	-40	12	5	117	-194	-4	5	654	-623
16	0	141	128	-10	8	357	335	3	4	326	330	-7	3	923	969	-3	12	151	177	14	5	158	-210	-6	5	927	-1099
18	0	169	166	-12	8	511	452	5	4	186	-148	-9	3	980	911	-5	12	34	50*	0	6	454	408	-8	5	946	-1012
20	0	150	156	-14	8	203	187	7	4	29	141*	-11	3	644	680	-7	12	247	261	2	6	535	610	-10	5	385	-471
0	2	1608	-1655	-16	8	35	66	11	4	36	10*	-13	3	496	564	-9	12	33	44*	4	6	274	238	-12	5	86	-45
2	2	167	-90	-12	10	367	-307	15	5	39	-35	-11	4	242	268	-11	13	61	-40	6	6	77	-43	-16	5	106	-68
4	2	259	293	-12	10	99	-101	13	4	83	83	-13	4	70	71	-13	13	61	-53	10	6	105	119	-18	5	45	-34*
6	2	266	265	-24	8	94	75	1	5	553	-493	-21	3	66	40	-15	12	40	6	12	6	88	93	-20	5	70	-33
8	2	287	-298	-2	10	125	-150	3	5	918	-921	-1	4	838	884	-17	12	30	-7	14	6	54	71	-2	6	514	453
10	2	607	-610	-4	10	68	-38	5	5	709	-753	-3	4	2250	2008	-1	13	82	-68	0	7	24	29*	-4	6	280	-222
12	2	718	-492	-4	10	135	-87	7	5	536	-601	-5	4	253	-139	-3	13	180	-203	2	7	193	211	-6	6	412	491
14	2	300	-284	-8	10	443	-435	9	5	416	-459	-7	4	164	188	-5	13	108	-136	4	7	174	173	-8	6	359	456
16	2	356	-339	-10	10	398	-362	11	5	76	-82	-9	4	146	146	-7	13	106	-115	6	7	323	400	-10	6	77	138
18	2	114	-123	-12	10	367	-307	13	5	76	-82	-11	4	242	268	-9	13	61	-40	8	7	231	286	-12	6	68	104
0	4	195	-168	-12	10	54	31	1	6	73	-65	-15	4	32	-8*	-13	13	61	-53	10	7	199	259	-14	6	74	53
2	4	816	825	-16	10	127	-58	3	6	153	175	-17	4	35	-49*	-15	13	36	-28*	12	7	86	147	-16	6	110	114
4	4	266	298	-18	10	186	-157	5	6	75	47	-19	4	85	69	-17	13	62	-78	0	8	151	-146	-18	6	102	102
6	4	927	910	-20	10	57	16	7	6	144	-169	-21	4	87	72	-1	14	29	42*	2	8	76	-80	-2	7	78	-95
8	4	1060	910	-22	10	73	-37	9	6	277	-323	-1	5	510	-494	-3	14	57	4	4	8	45	-37*	-4	7	120	-135
10	4	647	578	-24	10	58	-42	11	6	82	-71	-3	5	407	-382	-5	14	85	-63	6	8	81	25*	-6	7	635	632
12	4	328	357	-2	12	173	141	13	6	130	-152	-5	5	389	-325	-7	14	36	-37*	8	8	80	-106	-8	7	222	246
14	4	258	224	-4	12	36	46	1	7	417	457	-5	5	108	101	-9	14	36	-56*	10	8	28	-62	-10	7	404	451
16	4	39	47	-8	12	179	210	3	7	461	486	-9	5	487	-483	-11	14	36	-50*	0	9	372	-428	-12	7	257	338
0	6	1542	-1451	-10	12	92	-97	7	7	87	82	-13	5	332	-330	-15	14	62	-27	2	9	219	-243	-14	7	219	387
2	6	403	-423	-12	12	276	231	9	7	85	94	-15	5	276	-255	-17	14	85	-72	4	9	231	-293	-16	7	78	53
4	6	442	-447	-14	12	140	118	11	7	51	44	-17	5	440	-481	-1	15	56	10	6	9	178	-364	-18	7	73	79
6	6	319	-384	-16	12	136	73	13	7	35	55	-21	5	92	-113	-3	15	68	88	8	9	24	-48*	-2	8	242	-214
8	6	81	-44	-20	12	122	96	1	8	90	88	-1	6	54	-35	-7	15	76	86	0	10	224	254	-4	8	81	-77
10	6	29	-14*	-22	12	96	44	3	8	170	181	-1	6	54	-35	-9	15	84	54	2	10	110	112	-6	8	137	-207
12	6	52	-63	-24	12	56	32	5	8	244	268	-3	6	462	-420	-11	15	85	86	4	10	74	103	-8	8	484	-593
0	8	671	655	-2	14	94	-89	9	8	240	237	-5	6	409	-388	-13	15	60	37	6	10	64	16	-10	8	145	-168
2	8	77	15	-4	14	162	-139	11	8	59	79	-9	6	243	-256	-13	15	60	37	8	10	48	78	-12	8	169	-242
4	8	135	135	-6	14	172	-147	13	8	59	79	-9	6	293	-318	-3	16	51	-19	8	10	48	78	-14	8	40	-34*
6	8	32	12*	-8	14	101	-74	1	9	57	42	-11	6	540	-601	-5	16	45	53	0	11	190	209	-16	8	74	-57
8	8	67	85	-10	14	142	-100	3	9	61	-58	-13	6	193	-196	-7	16	50	-12	2	11	43	17*	-18	8	45	12*
10	8	103	139	-12	14	33	-19*	5	9	108	-112	-15	6	163	-192	-9	16	53	25	0	12	171	-206	-20	8	74	-101
0	10	100	-98	-14	14	34	-15*	7	9	132	-133	-17	6	60	-38	-11	16	50	4	2	12	38	-67*	-2	9	263	-235
2	10	26	20	-16	14	33	-32*	9	9	100	-121	-31	6	54	-53	16	16	50	4	4	12	38	-67*	-4	9	266	-271
4	10	133	-137	-18	14	32	25*	1	10	105	-88	-1	7	666	645	2	0	585	-734	2	13	31	-30*	-6	9	35	9*
6	10	259	-283	-20	14	73	-52	3	10	88	-99	-3	7	619	598	4	0	718	-608	4	0	718	-608	-8	9	61	-58
8	10	101	-123	-22	14	64	-56	5	10	101	-109	-5	7	1337	1243	6	0	465	-360	0	14	53	40	-10	9	26	38*
10	10	110	-147	-24	14	35	3	7	10	70	-50	-7	7	353	344	8	0	447	-389	-2	0	0	-734	-12	9	66	-98
0	12	145	168	-4	16	40	85	1	11	108	114	-11	7	109	116	10	0	60	-50	-4	0	654	-608	-14	9	100	-113
2	12	160	191	-6	16	79	86	3	11	144	170	-13	7	28	-25*	14	0	231	-246	-4	0	396	-369	-16	9	129	-158
4	12	178	201	-8	16	50	42	5	11	119	121	-15	7	127	141	16	0	106	-101	-8	0	396	-369	-18	9	134	-143
6	12	58	68	-10	16	131	141	7	11	93	158	-17	7	139	144	18	0	88	-21	-10	0	62	-50	-20	9	105	-161
0	14	63	-84	-12	16	30	-15*	9	11	144	170	-13	7	28	-25*	14	0	231	-246	-12	0	40	-44*	-2	10	41	-47*
2	14	34	-44	-14	16	53	30	1	12	20	2*	-19	7	153	137	20	0	37	-38	-14	0	193	-246	-4	10	40	52*
-2	0	0	1005	-16	16	73	52	3	12	52	18	-21	7	98	77	0	1	0	-503	-16	0	106	-101	-6	10	115	-123
-4	0	1006	923	-18	16	49	9	5	12	40	18	-23	7	78	89	2	1	671	-585	-16	0	86	-71	-8	10	196	285
-6	0	247	241	-20	16	44	14	7	13	89	-113	-1	8	189	177	4	1	847	-716	-20	0	21	-38*	-10	10	168	174
-8	0	440	428	-22	16	37	-3	9	13	59	-90	-3	8	132	-117	6	1	1665	-1383	-2	1	0	640	-12	10	142	21*
-10	0	211	202	-24	16	35	3	11	13	10	-36*	-5	8	497	4												

TABEL 3.9 (VERVOLG)

WAARGENOME EN BEREKENDE STRUKTUURFAKTORE VAN
ALFA-Zn(4-VPy)₂Cl₂ OP 10 x ABSOLUTE SKAAL

H	L	10F ₀	10F _c	H	L	10F ₀	10F _c	H	L	10F ₀	10F _c	H	L	10F ₀	10F _c	H	L	10F ₀	10F _c	H	L	10F ₀	10F _c				
7	0	729	-607	1	9	125	-77	-5	5	376	368	-9	12	126	-186	0	9	157	148	-4	8	228	-302	3	7	93	-119
9	0	787	-643	3	9	154	198	-7	5	137	169	-11	12	154	-208	2	9	157	159	-8	8	99	-128	5	7	154	-59
11	0	595	-638	5	9	85	-35	-9	5	37	36*	-13	12	90	-101	4	9	102	130	-10	8	102	-154	1	8	161	107
13	0	374	-356	7	9	102	128	-11	5	42	-11*					0	10	111	-47	-12	6	106	98	3	8	90	85
15	0	369	-336	1	10	221	312	-13	5	46	33*					2	10	103	27					5	8	78	63*
17	0	128	-150	3	10	148	198	-15	5	50	-60*	2	0	402	-417	-2	0	382	-417	-2	9	252	293	1	9	157	-36
1	1	324	-232	5	10	75	37*	-17	5	52	-17*	4	0	244	-264	-4	0	291	-294	-4	9	183	213	3	9	80	8*
3	1	459	420	1	11	49	-50*	-19	5	48	23*	8	0	54	41*	-6	0	239	-264	-6	9	147	166	-1	0	274	353
5	1	70	-0	3	11	44	7*	-1	6	152	124	10	0	242	176	-8	0	54	41*	-8	9	60	105	-3	0	321	323
7	1	455	385	1	12	76	-89	-3	6	35	60*	12	0	156	151	-10	0	180	176	-10	9	60	33*	-3	0	274	353
9	1	179	158	3	12	62	-34	-7	6	437	420	14	0	109	-13	-12	0	110	151	-12	10	80	-2	-3	0	321	323
11	1	49	69*	5	12	62	-34	-9	6	533	666	0	1	449	450	-14	0	109	-13	-14	10	63	-94*	-9	0	144	11*
13	1	52	36*	-1	0	0	34	-11	6	375	499	2	1	419	406	-2	1	206	196	-2	1	108	46	-9	0	154	131
15	1	46	-6*	-3	0	530	-481	-13	6	87	133	6	1	544	502	-4	1	234	244	-4	10	108	99	-11	0	280	211
17	1	38	-54*	-5	0	553	-484	-15	6	239	302	4	1	458	378	-4	1	306	276	-4	10	108	99	-1	1	445	497
1	2	1174	1047	-7	0	574	-607	-17	6	128	158	8	1	718	656	-8	1	323	349	-2	11	110	-109	-5	1	403	456
3	2	1389	1341	-9	0	646	-663	-19	6	85	66	10	1	263	224	-10	1	234	259	-10	11	111	-137	-7	1	138	153
5	2	988	963	-11	0	435	-538	-17	6	85	66	12	1	259	232	-12	1	154	207	-6	11	157	-208	-9	1	264	282
7	2	613	519	-13	0	346	-356	-1	7	42	13*	14	1	59	142	-14	1	193	263	-8	11	111	-126	-11	0	92	43
9	2	361	315	-15	0	263	-336	-3	7	39	-11*	0	2	235	-178	-2	2	33	40*					-1	2	394	-301
11	2	263	233	-17	0	128	-150	-7	7	154	-94	2	2	40	20*	-4	2	559	522	1	0	257	353	-3	2	309	-374
13	2	155	138	-19	0	28	-41*	-7	7	38	16*	4	2	206	-166	-6	2	503	559	3	0	272	333	-6	2	68	-100
15	2	77	69	-1	1	167	-146	-11	7	75	89	6	2	93	52	-8	2	342	422	5	0	73	17*	-7	2	135	-169
17	2	30	32*	-3	1	93	46	-13	7	140	-249	8	2	179	-108	-10	2	98	90	7	0	144	114	-9	2	84	-132
1	3	438	-389	-5	1	147	-170	-15	7	50	11*	10	2	63	48*	-12	2	61	32*	9	0	156	131	-11	2	159	-251
3	3	59	-4*	-7	1	84	-5	-17	7	90	-35	12	2	156	112	-14	2	64	12*	11	0	280	211	-1	3	65	-61
5	3	203	-186	-9	1	120	119	-19	7	49	-9*	14	2	132	163	-2	3	753	-632	1	1	247	306	-3	3	111	-87
7	3	134	-99	-11	1	136	159	-1	8	136	-129	0	3	617	-608	-4	3	410	-393	3	1	272	276	-5	3	292	-315
9	3	49	7*	-13	1	50	80*	-3	8	43	-64*	2	3	540	-472	-6	3	542	-613	5	1	135	-94	-7	3	188	-148
11	3	52	40	-15	1	52	81*	-5	8	41	-56*	4	3	356	-304	-8	3	49	-48*	7	1	84	-34*	-9	3	254	-306
13	3	49	51*	-17	1	46	76*	-7	8	41	-3*	6	3	443	-445	-10	3	165	-253	9	1	92	73*	-11	3	272	-377
15	3	38	3*	-19	1	35	-16*	-9	8	140	-203	8	3	264	-241	-12	3	60	-66	11	1	93	42*	-1	4	218	240
1	4	878	-740	-3	2	599	554	-13	8	142	-208	10	3	64	-90	-14	3	111	-161	1	2	259	-313	-3	4	210	176
3	4	589	-378	-5	2	344	392	-15	8	150	-174	12	3	59	-105	-2	4	320	284	3	2	221	-124	-5	4	216	201
5	4	369	-333	-7	2	81	26	-17	8	90	-153	14	3	81	-75	-4	4	101	108	5	2	144	-108	-7	4	77	12*
7	4	48	17*	-9	2	115	97	-19	8	123	-179	0	4	197	168	-6	4	44	4*	7	2	89	-45*	-9	4	207	240
9	4	51	31*	-11	2	274	255	-1	9	120	115	2	4	50	-41*	-8	4	254	-291	11	2	157	-143	-1	5	195	183
11	4	126	-103	-13	2	253	243	-3	9	47	-18*	4	4	235	-242	-10	4	133	-95	9	2	228	-217	-11	4	156	233
13	4	187	-180	-15	2	262	331	-5	9	45	39*	6	4	319	-320	-12	4	179	-201	1	3	71	92*	-1	5	195	183
15	4	130	-152	-17	2	198	277	-7	9	44	-39*	8	4	156	-160	-14	4	110	-120	3	3	79	-29*	-5	5	132	132
1	5	252	178	-19	2	97	149	-9	9	78	-60	10	4	63	-119	-2	5	423	406	5	3	87	-20*	-7	5	79	13*
3	5	316	-315	-11	3	234	-246	-11	9	46	-40*	12	4	93	-84	-4	5	395	360	7	3	226	-227	-9	5	84	-60
5	5	196	158	-13	3	109	-93	-13	9	48	8*	0	5	346	353	-6	5	407	542	9	3	228	-177	-11	5	156	185
7	5	150	-146	-15	3	145	-184	-15	9	88	115	2	5	54	61*	-8	5	366	447	11	3	204	-241	-1	6	209	-181
9	5	91	70	-17	3	97	81	-17	10	206	283	4	5	276	283	-10	5	203	237	1	4	193	185	-3	6	142	-159
11	5	38	22*	-19	3	163	197	-19	10	256	282	6	5	157	130	-12	5	178	240	3	4	148	86	-5	6	81	-112
13	5	48	23*	-11	3	74	-36	-5	10	145	174	10	5	143	173	-2	6	51	46*	5	4	158	122	-7	6	82	58
15	5	283	278	-13	3	48	95*	-7	10	117	98	0	6	369	389	-4	6	85	-9	7	4	141	107	-9	6	150	-122
1	6	183	147	-15	3	51	-25*	-9	10	142	215	2	6	236	239	-6	6	49	36*	9	4	219	179	-11	6	154	-134
3	6	90	84	-17	3	51	-85*	-11	10	145	192	4	6	323	329	-8	6	51	49*	11	4	73	112*	-1	7	220	-230
5	6	213	250	-19	3	43	-10*	-13	10	50	-49*	6	6	64	50	-10	6	96	-147	1	5	254	257	-3	7	262	-366
7	6	179	262	-1	4	793	-765	-15	10	51	-21	8	6	61	25*	-12	6	59	-97	3	5	220	232	-5	7	211	-173
9	6	120	190	-3	4	993	-995	-1	11	52	3*	10	6	88	-50	-14	6	63	11*	5	5	279	286	-7	7	211	-173
1	7	228	225	-5	4	763	-880	-3	11	127	-121	0	7	176	-159	-2	7	167	-161	7	5	227	216	-1	8	160	133
3	7	49	-25*	-7	4	497	-531	-5	11	88	-87	2	7	62	-102	-4	7	131	-195	9	5	80	139*	-3	8	158	262
5	7	89	-65	-9	4	416	-450	-7	11	87	-102	4	7	192	-236	-6	7	130	-129	11	5	58	93*	-5	8	154	101
7	7	90	-78	-11	4	216	-267	-9	11	86	148	6	7	190	-214	-8	7	230	-346	1	6	219	-154	-7	8	89	76
9	7	79	-104	-13	4	47	-26*	-11	11	87	-105	8	7	165	-211	-10	7	57	6*	3	6	160	-150	-1	9	161	-18
1	8	332	-334	-15	4	51	30*	-13	11	125	154	0	8	107	-108	-12	7	180	-234	5	6	93	-100	-3	9	161	134
3	8	440	-507	-17	4	128	-174	-1	12	85	-56	2	8	64	-33*	-14	7	154	-256	7	6	85	-115	-5	9	92	169
5	8	264	-281	-19	4	79	-104	-																			

3.10 DIE MOLEKULÊRE STRUKTUUR

3.10.1 Molekulêre geometrie. Die geometrie van die molekule is uit die resultate van die finale kleinste kwadrate-siklus ($R = 12.4\%$) bereken. Vir die doel is van die program ORXFE van Busing en Levy (1959b) gebruik gemaak. Die berekende bindingslengtes en atoomnomenklatuur volg in Figuur 3.12. Die ooreenkomstige foute word in hakies aangedui terwyl bindingshoeke op analoë wyse in Figuur 3.13 voorgestel word. Omdat waterstofpieke nie in die ($F_o - F_c$)-sintese waargeneem kon word nie is waterstofbindingslengtes en -hoeke uit die diagramme weggelaat.

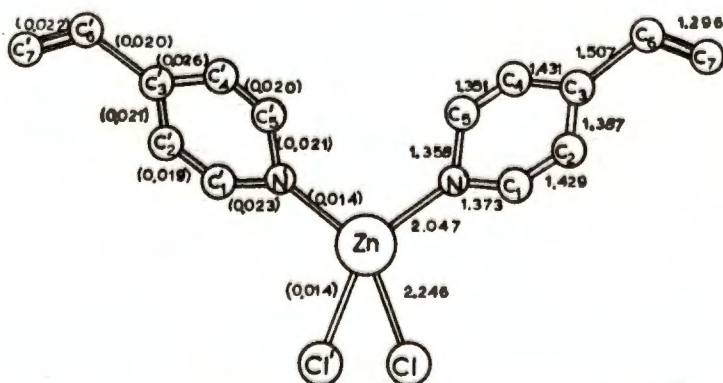
Die gemiddelde standaardafwyking is 0.02 \AA vir bindingslengtes en ongeveer 1.22° vir bindingshoeke. Hierdie bindingslengtes vergelyk gunstig met die saamgestelde literatuurwaardes (Figuur 3.3). In die literatuur word geen geometriese besonderhede oor viniel-piridienstrukture self vermeld nie. Die bandlengtes vir die piridienring vergelyk egter besonder goed met Dunitz (1957) se resultate vir Co- en Cu-dichloridodipiridienkomplekse. In Tabel 3.10 word die verkreë en saamgestelde literatuurwaardes teen die resultate van Dunitz gestel. Let daarop dat die halogeen-brugstrukture wat Dunitz vir hierdie polimeriese Co- en Cu-komplekse voorstel, met 'n aansienlike stabilisering van die kristalstrukture gerym kan word. Die eksperimentele $\alpha\text{-Zn}(4\text{-VPy})_2\text{Cl}_2$ -waardes vergelyk goed met die sink-piridien-bandlengtes van Fraser en Harding (1967) in die laaste kolom van Tabel 3.10. Hierdie noukeurige, kristallografies bepaalde waardes is onlangs in die struktuurondersoek van bis-(N,N-dimetiolditiokarbamato)-piridien-sink(II) verstrekk. Die goeie N-C-bindingslengte is opvallend in hierdie resultate.

TABEL 3.10

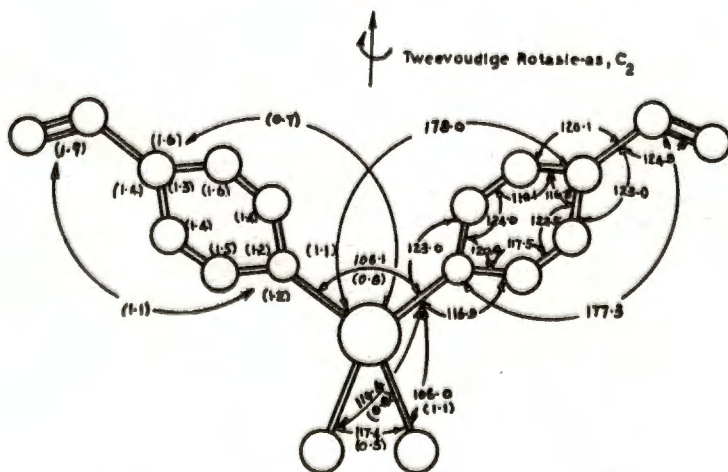
Vergelyking van $\alpha\text{-Zn(4-VPy)}_2\text{Cl}_2$ -bindingslengtes met die saamgestelde literatuurwaardes, teenoor die resultate van Dunitz (1957) en dié van Fraser en Harding* (1967) gestel

Atoompaar	$\alpha\text{-Zn(4-VPy)}_2\text{Cl}_2$	Literatuur-waarde	CoPy_2Cl_2	CuPy_2Cl_2	$(\text{ZnPy})^*$
Metaal-Cl	2.25	2.30	2.49	2.28	-
Metaal-N	2.05	2.05	2.14	2.02	2.08
N - C ₁	1.37	1.34	1.31	1.39	1.32
N - C ₅	1.36	1.34	1.30	1.32	1.34
C ₁ - C ₂	1.43	1.39	1.40	1.35	1.38
C ₅ - C ₄	1.35	1.39	1.44	1.40	1.37
C ₂ - C ₃	1.39	1.40	1.39	1.45	1.38
C ₄ - C ₃	1.43	1.40	1.35	1.35	1.41
C ₃ - C ₆	1.51	1.54	-	-	-
C ₆ - C ₇	1.30	1.33	-	-	-

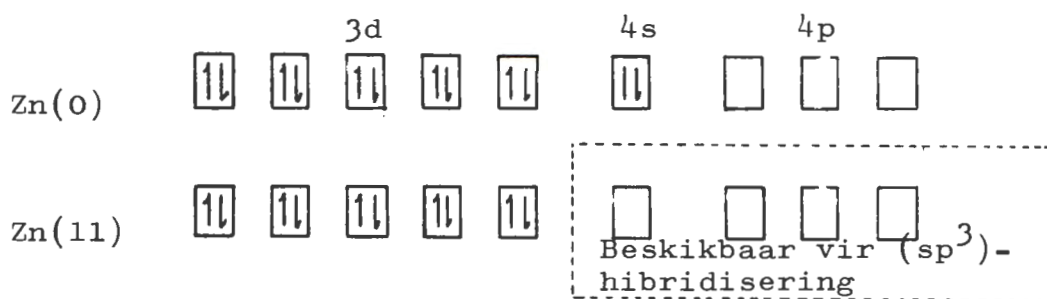
* bis-(N,N-dimetielditiokarbamato)-piridien-sink(II)



FIGUUR 3.12. Die molekulêre geometrie van $\alpha\text{-Zn(4-VPy)}_2\text{Cl}_2$; atoomnomenklatuur en bindingslengtes (\AA) met standaardafwykings in hakies



3.10.2 Molekulêre konfigurasie en die koördinasie van die sink(II)-atoom. Onder die elektronkonfigurasies van oorgangsmetale van die eerste kortreeks, vertoon slegs Ni(0), Cu(1) en Zn(11) (4s)- en (4p)-orbitale vir kovalente binding gedurende kompleksvorming. Die (3d)-orbitale is volkome deur gepaarde elektrone gevul, met die gevolg dat spinvrye diamagnetiese buiteorbitaalkomplekse met hierdie ione ontstaan. Die besetting van valensorbitale in sink(0)- en sink(II)-komplekse (Kleinberg, Argersinger en Griswold, 1960) word soos volg voorgestel:



Die sink(II)-ioon vertoon vier leë valensorbitale wat dus vir (sp³)-hibridisering beskikbaar is. Hierdie vier ekwivalente bindingsorbitale of sp³-hibriedorbitale word deur die volgende elektronfunksies beskryf:

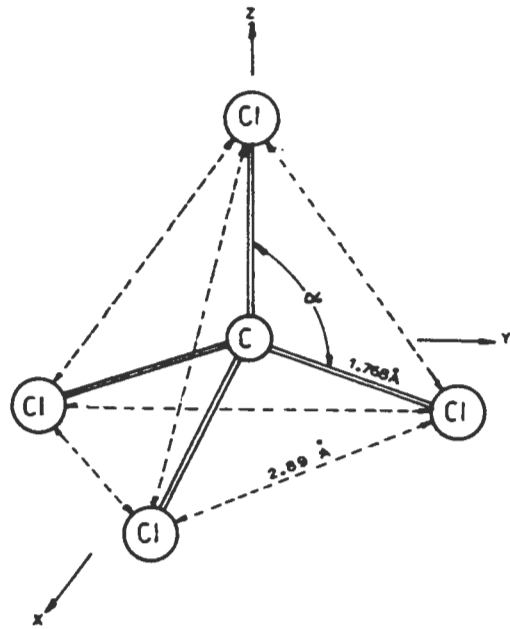
$$\begin{aligned} \varphi_1 &= \frac{1}{2}[\varphi_{4s} + \varphi_{4p_x} + \varphi_{4p_y} + \varphi_{4p_z}] \\ \varphi_2 &= \frac{1}{2}[\varphi_{4s} + \varphi_{4p_x} - \varphi_{4p_y} - \varphi_{4p_z}] \\ \varphi_3 &= \frac{1}{2}[\varphi_{4s} - \varphi_{4p_x} + \varphi_{4p_y} - \varphi_{4p_z}] \\ \varphi_4 &= \frac{1}{2}[\varphi_{4s} - \varphi_{4p_x} - \varphi_{4p_y} + \varphi_{4p_z}] \end{aligned}$$

Dié funksies vertoon maksimum bindingsenergieë langs tetraëdriese asse in die ruimte. Die Zn(II)-atoom in vier-gekoördineerde komplekse maak dus van (sp³)-hibriedorbitale gebruik om vier gerigte kovalente

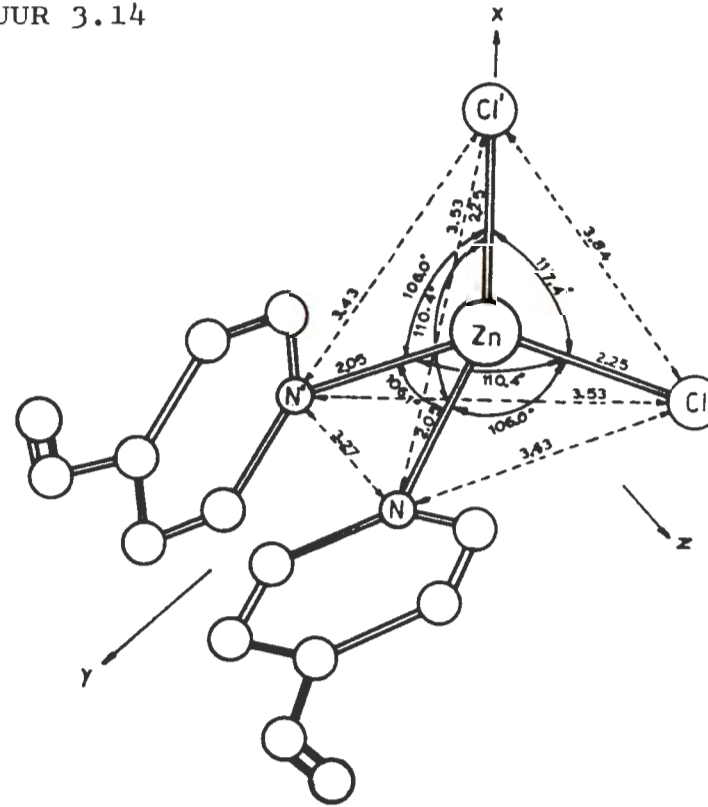
bande met 'n tetraëdriese hoek van $109^{\circ}28'$ te vorm. Selfs al is die verskil in elektronegatiwiteit tussen die sentrale- en ligandatome so groot dat die bindings 'n groot mate ioniese karakter besit, byvoorbeeld Zn en Cl, word steeds 'n tetraëdriese rangskikking vir vier-gekoördineerde komplekse verwag. Die rede vir sodanige gedrag in vier-gekoördineerde komplekse is dat tetraëdriese rangskikking steeds met 'n minimum elektrostatische potensiele energie ooreenstem. Dié aspek word duidelik deur die tetraëdriese konfigurasie van $\text{Zn}(4\text{-VPy})_2\text{Cl}_2$ bevestig.

Simmetriese pentatomiese molekule soos koolstof-tetrachloried besit reëlmatige tetraëdriese konfigurasies. Eksperimentele waardes vir die bindingshoeke van C Cl_4 (deur middel van die Bjerrum-vergelyking uit Ramanspektra bepaal) is volgens Moelwyn-Hughes (1964) almal gelyk aan die bekende tetraëdriese hoek $\alpha = \cos^{-1} - 1/3$. Die konfigurasie van $\text{Zn}(4\text{-VPy})_2\text{Cl}_2$ -molekule stem met onsimmetries-gesubstitueerde metaanhaliëde ooreen deur 'n stelselmatige vergroting van die haliedvalenshoeke. Die oopbuiging van valenshoeke neem met die grootte van die substituent toe soos aangedui word deur: CH_3H met $\alpha = 109^{\circ}28'$; CH_3Cl met $\alpha = 111^{\circ}58'$; CH_3Br met $\alpha = 112^{\circ}6'$; CH_3I met $\alpha = 112^{\circ}12'$. Dié waardes is ontleen aan Moelwyn-Hughes (1964). Die effens verwronge tetraëdriese konfigurasie van $\alpha\text{-Zn}(4\text{-VPy})_2\text{Cl}_2$ word in Figuur 3.14 teenoor die normale C Cl_4 -tetraëder gestel. Die intramolekulêre Cl ... Cl-afstand (3.84 \AA) is 0.24 \AA groter as die gewone van der Waals-afstand tussen Cl-atome in verskillende molekule (nl. 3.6 \AA , Nyburg, 1961). Ooreenstemmend is die intramolekulêre N ... N-afstand (3.27 \AA) met 0.27 \AA groter as die van der Waals-N...N-skeiding tussen molekule (3.0 \AA , Nyburg, 1961). Aangesien bindingsrekkingskonstantes

FIGUUR 3.14



(a) Die koolstoftetrachloriedmolekuul as 'n reëlmatige tetraëder met identiese interchloorafstande en valenshoeke $\alpha = 109^{\circ}28'$



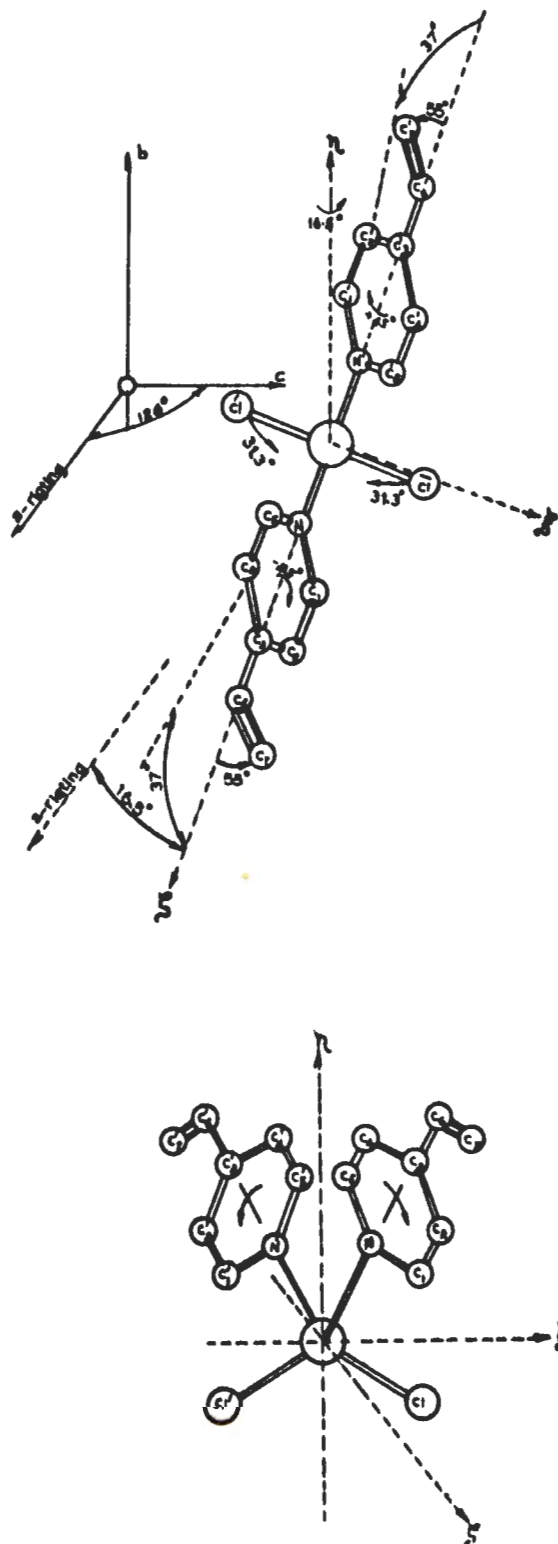
(b) Die effe verwronge tetraëdriese konfigurasie van $\alpha\text{-Zn(4-VPy)}_2\text{Cl}_2$

groter as hoekbuigingkragkonstantes is, is die afwykings van normale tetraëdriese hoeke betekenisvol uit die oogpunt van steriese effekte. Die verskil in kovalente atoomradii van Cl(0.99 Å) en N(0.74 Å) en die klaarblyklike ioniese karakter van die Zn-Cl binding (Cl ioonradius is 1.81 Å) bied moontlike verklarings vir die vergroting van die Cl-Zn-Cl'-valenshoek en vermindering van die N-Zn-N'-valenshoek met 7.9° en 3.4° onderskeidelik. Dit is opmerklik dat die konfigurasie uit 'n steriese oogpunt meer simmetries is as sou die geval wees met reëlmatige tetraëdriese hoeke.

3.10.3 Molekulêre simmetrie. Die molekulêre simmetrie is nie hoër as wat deur die ruimtegroep vereis word nie, nl. C_2 — 2 soos aangedui in Figuur 3.13. Die uitvlak kanteling van die vinielpiridienringe om hulle bindingsasse laat slegs 'n tweevoudige rotasie-asse as die enigste simmetrieelement toe. Die afwyking vanaf C_{2v} — mm, die simmetrie wat die molekule in die vrye toestand mag besit, is hoogs betekenisvol.

3.11 DIE KRISTALSTRUKTUUR

3.11.1 Molekulêre oriëntasie en konformasie. Die molekulêre oriëntasie en konformasie van α -Zn(4-VPy)₂Cl₂ kan gerieflik beskryf word deur uit te gaan van 'n denkbeeldige lineêre planêre model. In terme van 'n stel regterhandse ortogonale molekulêre-asse ξ , η , ζ , waarvan die rigtings met a, b en c* saamval, word die sinkatoomposisie van die asimmetriese eenheid as molekulêre oorsprong gekies. Om die oriëntasie en konformasie in Figuur 3.15 te ontwikkel: buig die C₇-binding, in die molekulêre-vlak ($\xi\xi$) + 55° ten opsigte van ξ , roteer die molekule deur + 16.5° om η en kantel die

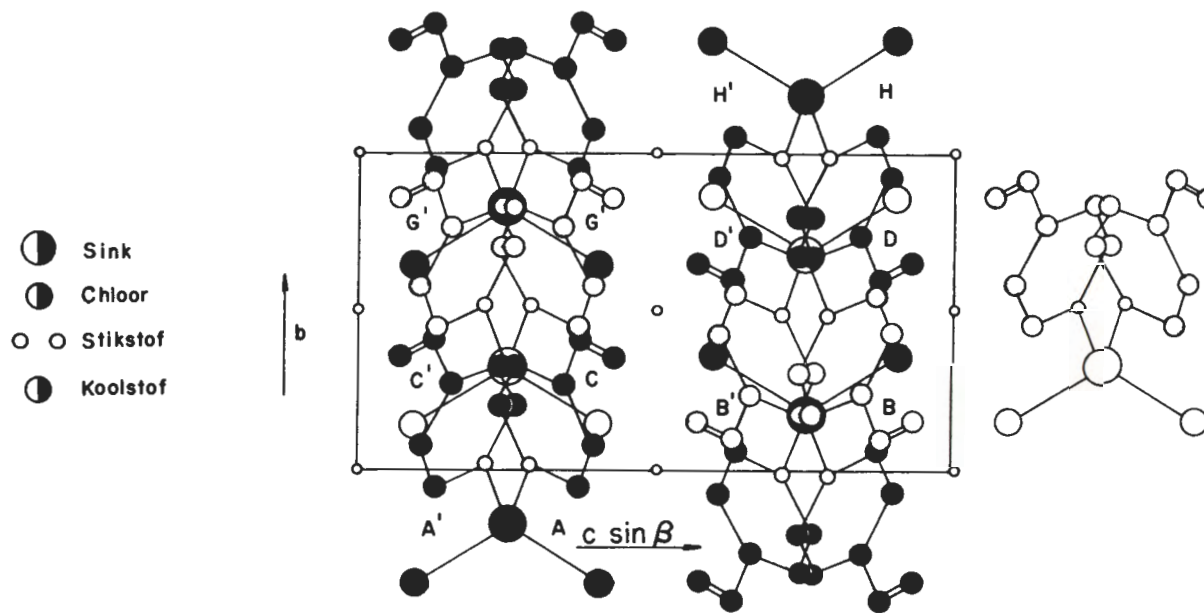


FIGUUR 3.15 Kanteling van die vinielpiridienvlakke
in die α - $\text{Zn}(\text{4-VPy})_2\text{Cl}_2$ -konformasie

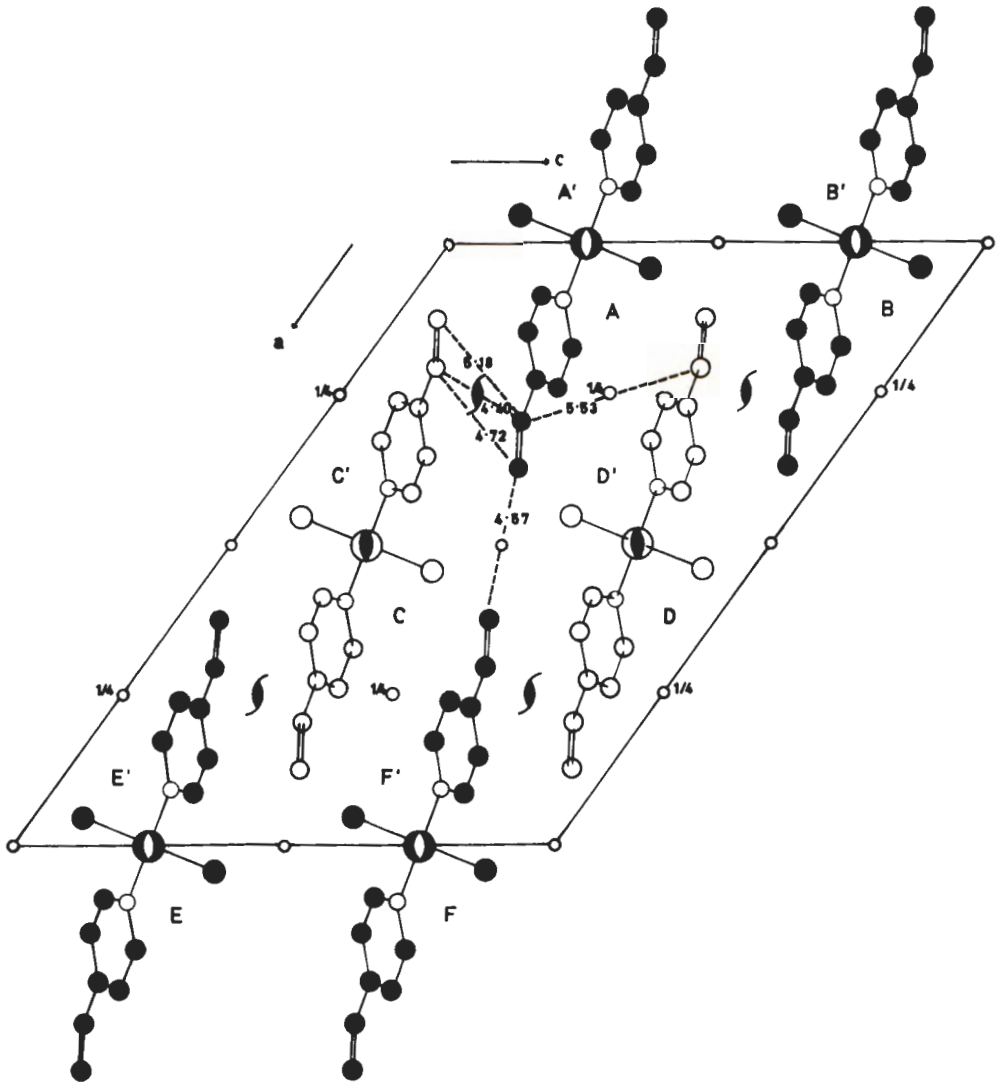
vinielpiridienringvlakke teenoor mekaar deur $+45^\circ$ en -45° om ζ onderskeidelik; elke vinielpiridienhelfte word deur 37° in die $+\eta$ -rigting opgebuig terwyl die chlooratome deur 31.3° in die $-\eta$ -rigting afgebuig word. Die twee helftes van die molekule is op dieselfde wyse vervorm sodat die simmetrie van die tweevoudige as (η) behoue bly en terselfdertyd die karakteristieke tetraëdriese konformasie ook gehandhaaf word. Die sentrosimmetries-verwante enantiomorf van die molekule onder bespreking nl. $(0, y, \frac{1}{4})$, d.w.s. die molekule wat gesentreerd is by $(0, y, \frac{1}{4})$ het presies die teenoorgestelde kanteling van vinielpiridienringvlakke. Die konformasie van die vinielgroepe word dus nie verander deur die kantelingsrigting nie.

3.11.2 Molekulêre pakking. Die kristalstruktuur van $\alpha\text{-Zn}(4\text{-VPy})_2\text{Cl}_2$ word in projeksie langs die drie kristallografiese asrigtings in Figuur 3.16 (a), (b) en (c) vertoon. Die molekule wat deur ope-sirkelmodelle voorgestel word in die $[100]$ -en $[010]$ -projeksies is by $\frac{1}{2}$ en $\frac{1}{2} \pm 1.129 \text{ \AA}$ van die onderskeidelike projeksie-asse gesentreerd, terwyl die volsirkel-molekule by 0 en 0 in die $[100]$ - en 0 en 1 ($\pm 1.129 \text{ \AA}$) in die $[010]$ -projeksies se onderskeidelike sone-asse gesentreerd is. In die $[001]$ -projeksie is ope-sirkel-molekule by $\frac{1}{4}$ en volsirkel-molekule by $\frac{3}{4}$ van die c-as gesentreerd.

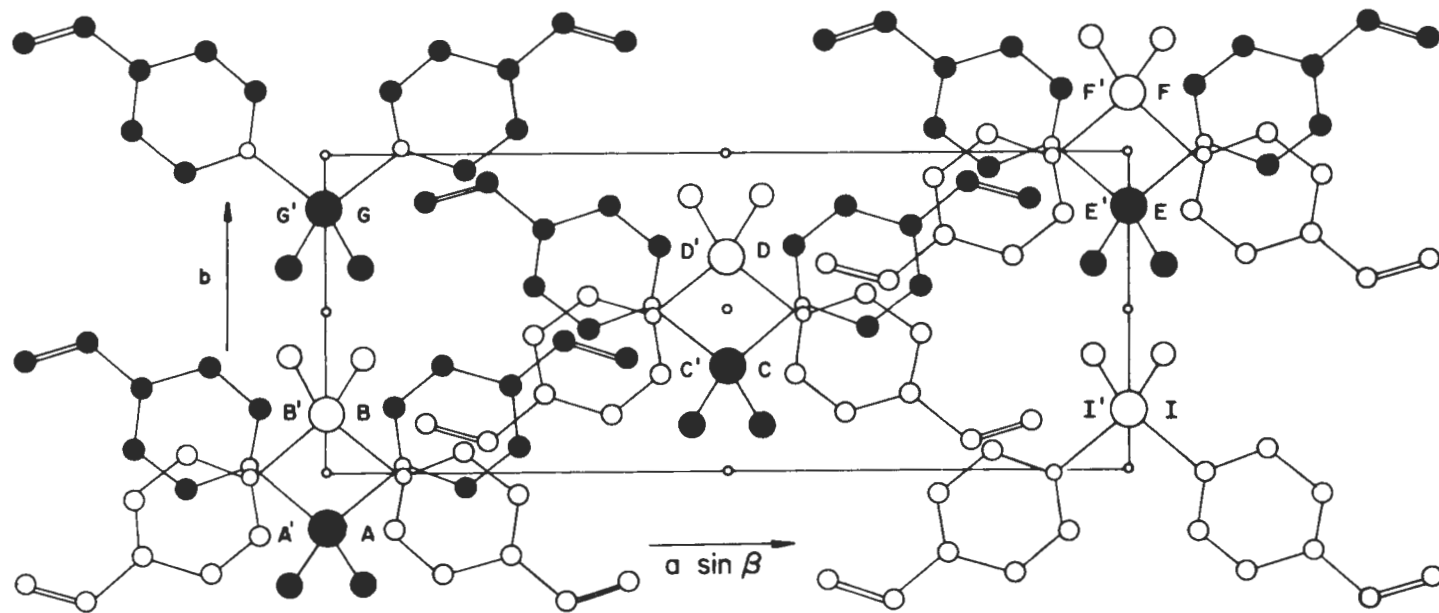
Die tetraëdriese molekule is in stapels langs die $[001]$ -rigting gerangskik terwyl elke stapel deur vier naaste-bure (Figuur 3.16 (c)) omring word. Die C-gesinsentreerde stapel $((\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -))$ word uit die oorsprongstapel $((0, 0, -))$ deur die werking van die n-glyvlak ontwikkel. Molekule binne elke stapel is deur die werking van die c-glyvlak sentrosimmetries verwant. Hierdie operasie halveer effektief die c-kantlengte in die $[100]$ - en $[010]$ -projeksies.



FIGUUR 3.16 (a) DIE INHOUD VAN DIE α -Zn(4-VPy)₂Cl₂-EENHEIDSEL IN [100]-
 PROJEKSIE; DUIDELIKHEIDSHALWE IS EEN MOLEKUUL VAN DIE
 AANGRENSENDE SEL INGESLUIT



FIGUUR 3.16 (b) DIE INHOUD VAN DIE EENHEIDSEL
IN $[010]$ -PROJEKSIE



FIGUUR 3.16 (c) DIE INHOUD VAN DIE EENHEIDSEL IN [001]-PROJEKSIE, MET TWEE VAN DIE MOLEKULE DUIDELIKHEIDSHALWE WEGGELAAT

Diagramme (a) en (b) vertoon sigsag viniel-viniel-oriëntasies wat spiraalvormig om die tweevoudige skroef-asse in die [010]-rigting loop.

3.11.3 Intermolekulêre skeidings. Alle intermolekulêre interatoomafstande kleiner as 6 \AA is vir die gebied 2.5a, 2.5b, 1.5c met behulp van die program ORXFE van Busing en Levy (1959b) bereken.

Die kortste intermolekulêre interatoomafstande in die α -struktuur is tussen stapels wat molekule op dieselfde z-koördinate gesentreerd het (nl. die ry stapels langs [010]). Die kortste hiervan is die aanraking tussen chloor- en koolstofatome van asimmetriese eenhede A en G' nl. $d(C_5 \dots Cl') = 3.60 \text{ \AA}$. Dié afstand is net weinig meer as die som van die van der Waals-radii van chloor (1.8 \AA) en koolstof (1.7 \AA) volgens die waardes van Nyburg (1961). In teenstelling hiermee is die naaste kontakte tussen stapels waarin die molekule verspringend ten opsigte van aangrensende stapels is, tussen koolstof-koolstof-kontakte van oorevleuelende asimmetriese eenhede. Hierdie kortste C ... C-afstande is 3.64 \AA tussen $C_1(A)$ en $C'_6(D')$, 3.66 \AA tussen $C_2(A)$ en $C'_2(D')$ en 3.69 \AA tussen $C_2(A)$ en $C'_3(D')$. Die naaste Cl ... Cl-aanraking is tussen verspringende asimmetriese eenhede G en B' nl. $d(Cl \dots Cl') = 4.55 \text{ \AA}$; 'n skeiding van ongeveer 1 \AA meer as die normale van der Waals-afstand tussen chlooratome (3.6 \AA). Tabel 3.11 gee 'n opsomming van die korter intermolekulêre interatoomafstande. Die benaming van die ouer en naburige asimmetriese eenhede word in Figuur 3.16 (a), (b) en (c) aangedui. In hierdie figure is die aanwysende letters A, B, C, ens., vir elke asimmetriese eenheid tussen en aan die kant van Cl en C_1 aangebring terwyl die atoomnomenklatuur onveranderd bly soos in Figuur 3.15 aangedui word.

TABEL 3.11

Die korter intermolekulêre interatoomafstande in α -Zn(4-VPy)₂Cl₂ ooreenkomstig die benaming van asimmetriese eenhede in Figuur 3.16 en atoomnomenklatuur in Figuur 3.15

Die atoom	in ouer asimmetriese eenheid	tot die atoom	in buur-asimmetriese eenheid	het 'n interatoomafstand (Å)
C1	A	C'7	D'	3.82
N	A	C'7	D'	3.96
C ₁	A	C'3	D'	3.96
C ₁	A	C'6	D'	3.64
C ₁	A	C'7	D'	3.88
C ₂	A	C'2	D'	3.66
C ₂	A	C'3	D'	3.69
C ₂	A	C'6	D'	3.94
C ₃	A	C'2	D'	3.69
C ₄	A	C1'	G'	3.72
C ₅	A	C1'	G8	3.60
C ₆	A	C'1	C'	3.98
C ₆	A	C'2	D'	3.94
C ₆	A	C'2	C'	3.76
C ₆	A	C'3	C'	3.74
C ₆	A	C'4	C'	3.91
C ₆	A	C'5	C'	4.09
C ₇	A	C1	C	3.87
C ₇	A	N'	C'	3.78
C ₇	A	N'	D'	3.96
C ₇	A	C'1	C'	3.99
C ₇	A	C'4	C'	4.02
C ₇	A	C'5	C'	3.80
C ₇	A	C'5	D	4.02
C1	G	C1'	B'	4.55
C1	G	C'2	D'	3.80
C1	G	C'7	D'	3.78

TABEL 3.12

Die kortste vinel-vinel-afstande met die benaming vir asimmetriese eenhede soos in Figuur 3.15 aangedui word

Atoom	in asimmetriese eenheid	tot atoom	in buur-asimmetriese eenheid	het 'n interatoomafstand ... (Å)	en standaard-afwyking ... (Å)
C ₆	A	C'6	C'	4.398	0.029
C ₆	A	C'6	D'	5.530	0.033
C ₆	A	C'7	D'	5.963	0.031
C ₆	A	C'7	C'	4.715	0.052
C ₇	A	C'7	C'	5.707	0.069
C ₇	A	C'7	F'	4.568	0.043
C ₇	A	C'6	F'	5.605	0.052
C ₇	A	C'6	C'	5.180	0.050
C ₇	A	C'6	D'	5.963	0.031

'n Belangrike gevolgtrekking uit Tabel 3.11 is die betreklike los-interaksie tussen alle tipes atome wat deels toegeskryf kan word aan die onbekende waterstof-posisies. Volgens Nyburg (1961) is die van der Waals-radii van metien ($\equiv \text{CH}$) en metileen ($= \text{CH}_2$) funksionele groepe 2.0 \AA . Insluiting van hierdie waarde sal steeds 'n los-interaksie tussen vinielgroepe met ander tipes atome toelaat byvoorbeeld deur slegs die gemiddelde naaste kontakte van C_6 (3.90 \AA) en C_7 (3.92 \AA) in aanmerking te neem. (Volgens Nyburg (1961), is die van der Waals $r_N = 1.5 \text{ \AA}$, $r_C = 1.7 \text{ \AA}$ en $r_{\text{C1}} = 1.8 \text{ \AA}$).

3.12 VINIEL-VINIEL-AFSTANDE

Die kortste afstande tussen viniel-vinielatoompare word in Tabel 3.12 opgesom. Dit is opvallend dat die kortste intervinielafstande tussen gelyksoortige metien-metien groepe 4.40 \AA en tussen metileen-metileen groepe 4.57 \AA is. Hierdie is onderskeidelik die sogenaamde stert-aan-stert- en kop-aan-kop-aanrakings.

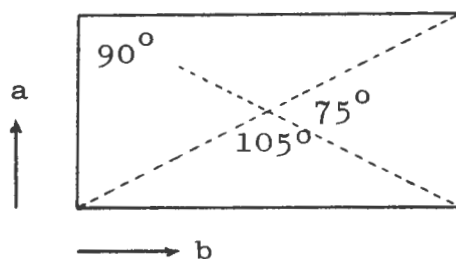
Die naaste vinielbure is ongetwyfeld dié wat deur tweevoudige skroefasse verwant is, d.w.s. die wat sigsag-spiraalvormig om die 2_1 -asse in die $[010]$ rigting georiënteerd is. Dit moet beklemtoon word dat geen kort intervinielafstande ($\leq 4.0 \text{ \AA}$) in die α -struktuur waargeneem word nie.

H O O F S T U K 4

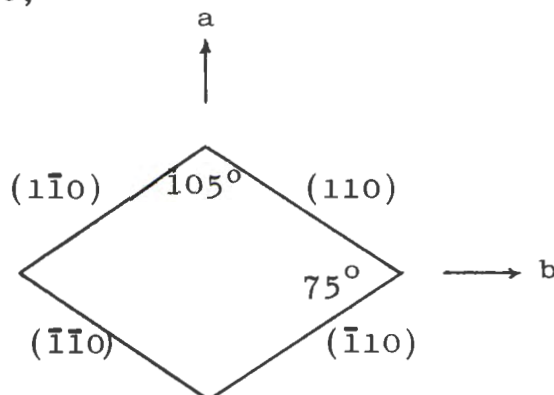
DIE STRUKTUUR VAN BETA-DICHLORIDO-BIS-
(4-VINIELPIRIDIEN)-SINK(II)

4.1 MORFOLOGIE

Die lang naaldagtige kristalle vertoon skuins uitdowing onder gepolariseerde lig en is ongeveer vierkantig met goedgevormde kristalvlakke. Goniometries is kristalhoeke van 75° en 105° gemeet en die kristaleenheidsel kon soos volg geteken word:



Uit hierdie tekening is dit duidelik dat die hoeke tussen die seldiagonale met die waargenome intervlak-kristalhoeke ooreenstem. Die keuse van die kristalnaaldrigting as die c -as bied die volgende indekse vir die kristalvlakke,



4.2 RUIMTEGROEP EN SELDIMENSIES

Ossillasie- en Weissenberg-fotos met CuK_α ($\lambda_{\alpha_1} = 1.5405\text{\AA}$) straling is vir die bepaling van kristallografiese data gebruik. Konvensionele keuse van asse vereis die simmetrie verwantskap $I(hkl) = I(h\bar{k}l)$ en sistematiese afwesighede $I(hkl) = 0$ vir $h + k \neq 2n$, $I(h0l) = 0$ vir $l \neq 2n$, wat weereens die ruimtegroep definieer as $C2/c$ (sentrosimmetries) òf Cc (nie-sentrosimmetries). Hierdeur is die kristalnaaldrigting as die kristallografiese c -as geïdentifiseer. Die monokliniese β -hoek is vanaf 'n $h0l$ -Weissenberg-foto bepaal, wat die a^* en c^* resiproke-roosterasse 90° van mekaar aangedui het. Die digtheid is piknometries met etieljodied en orto-xileen as floteermiddels bepaal en stem goed ooreen met die waarde wat uit selkonstantes en vier molekule per sel bereken is. Die lineêre absorpsiekoëffisiënt (μ) is volgens die molekulêre samestelling en kristaldigtheid vir CuK_α -straling bereken. Opsommend is die kristallografiese konstantes en hul standaardafwykings soos volg:

a	$= 9.14 \pm 0.06 \text{\AA}$
b	$= 11.97 \pm 0.05 \text{\AA}$
c	$= 14.53 \pm 0.08 \text{\AA}$
β	$= 90^\circ \pm 1^\circ$
ρ (gemeet)	$= 1.454 \text{ g.cm}^{-3}$
ρ (bereken)	$= 1.449 \text{ g.cm}^{-3}$
Z	$= 4$ molekule/sel
μ_{CuK_α}	$= 52.05 \text{ cm}^{-1}$

Ruimtegroep $C2/c$ of Cc .

4.3 INTENSITEITSDATA

Die intensiteite van 1342 hkl-refleksies met $l = 0$ tot 12, is met $\text{CuK}\alpha$ (Ni-gefiltreerde) straling gefotografeer. 'n Ekwi-inklinasie-Weissenbergkamera en die standaard veelvoudige-film-tegniek (Buerger, "Crystal Structure Analysis" p. 86, 1960) is vir die opnames gebruik. Die kristal, 0.19 mm breed, 0.20 mm dik en 0.74 mm lank, met [001]-ossillasie-as het geskikte intensiteitsfotos vir slegs 24 uur bestralings gegee. Die eksperimentele ekwi-inklinasiehoeke (μ), laaglyn-skermverstellings (s) en blootstellingstye van die opnames is in Tabel 4.1 saamgestel. Die dertiende laaglyn het geen noemenswaardige refleksies opgelewer nie.

Die intensiteite is deur visuele vergelyking met 'n kalibrasiefoto gemeet. Vir die hoër laaglyne is die verlengde kolletjies gemeet soos deur Phillips (1954) aanbeveel word. Die 296 nie-waargenome refleksies is, volgens die Hamilton-metode (1955) vir sentrosimmetriese strukture, met 'n intensiteitswaarde van $\frac{1}{3} I_{\min}$ ingesluit. Reeds op hierdie vroeë stadium is die keuse van sentrosimmetriese ruimtengroep $C2/c$ vir die struktuur gemaak.

Berekening van die interfilmfaktore en verwerking van die gemete intensiteite is met die program PB 06 PROCES van Boonstra (1966) uitgevoer.

Die gewone intensiteitskorreksies, nl. Lorentz-polarisasie-, a_1 - a_2 -splittings-, kolvorm- en absorpsiefaktore, is gerieflik deur die program PB 07 INTCOR van Boonstra (1966) aangebring. Die absorpsiekorreksies is toegepas met die geregverdigde aanname van silindriese kristalle wat volledig in die X-straal bundel is. Die relatiewe korreksie tussen die nulde en twaalfde laaglyne het van 12% tot 27% absorpsie gevarieer.

TABEL 4.1

Eksperimentele ekwi-inklinasiehoeke (μ), laaglynskermverstellings (s) en bestralingstye vir die opname van die dertien laaglyne met $\text{CuK}\alpha$ -straling en 'n 14.53 \AA ossillasie-as, [001].

Laaglyn	μ°	s mm	uur
0	0.00	0.70	21.0
1	3.05	2.02	21.3
2	6.08	3.34	22.5
3	9.16	4.69	22.0
4	12.26	6.08	22.0
5	15.38	7.51	22.0
6	18.57	9.01	22.0
7	21.80	10.60	22.0
8	25.12	12.30	22.0
9	28.53	14.15	24.0
10	32.05	16.20	22.0
11	35.72	18.50	22.0
12	39.55	21.14	22.0
13	43.63	24.29	24.0

Klein korreksies is ook vir verskillende beligtingstye, variasie in ekwi-inklinasiehoek en kristalgrootte aangebring. Die verskillende laaglyne se intensiteite kon dus op ongeveer dieselfde skaal geplaas word vir die berekening van Patterson-funksies.

4.4 HOL-INTENSITEITE

Vir die struktuurbeplanning sou intensiteite vir 'n b-as projeksie moontlik van waarde wees om die molekulêre oriëntasie af te lei. Daarom is besluit om 'n stel h0l-intensiteitsfotos te neem. Hiervoor is 'n geskikte naaldagtige kristal gekies en versigtig onder 'n mikroskoop gesny om 'n kubiese vorm te kry. Hierdie kristal, 0.14 mm lank en breed, is gemonteer met [010] as ossillasie-as. Montering is deur die goniometriese gegewens vergemaklik. Omrede die kleiner kristal was 'n

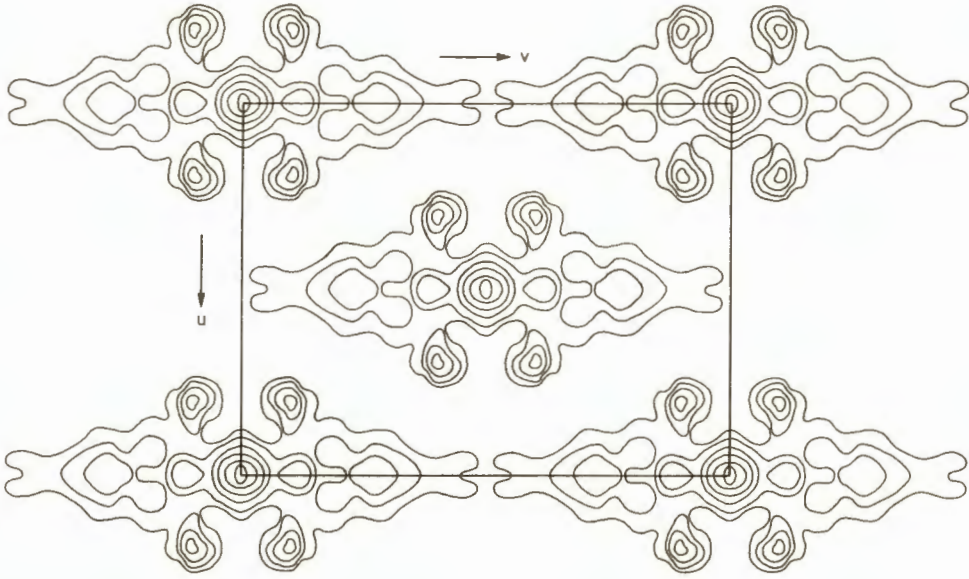
blootstelling van 63 uur nodig. Die 85 h0l-intensiteite is met 'n afsonderlike kalibrasiefoto (spesifiek vir die kristal) gemeet en op dieselfde manier verwerk as wat hier-bo vir die hk0 - 12-laaglyne beskryf is.

4.5 BEPALING VAN BENADERDE ATOOMPOSISIES

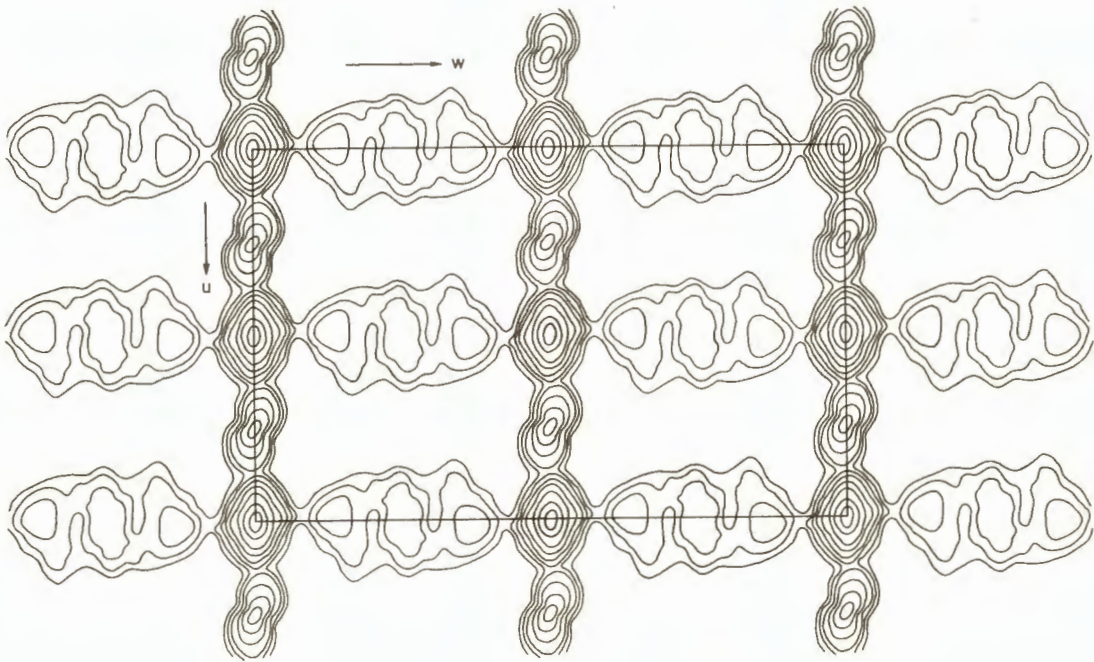
Die bepaling van benaderde atoomposisies is vir die beta-struktuur ook op die Patterson-metode gebaseer. Die Fourier-program (MIFR1) van Sly en Shoemaker (1960) is vir die berekening van twee- en driedimensionele Patterson-funksies opgestel.

4.5.1 P(u,v)-projeksie. Nullaaglyndata is eerste opgeneem en dadelik verwerk sodat hk0-intensiteite die vroegste beskikbaar was. 'n [001]-Patterson-projeksie, P(u,v), is vir hierdie 68 refleksies bereken. Die simmetrie van dié projeksie in Figuur 4.1 is cmm. Vier Zn-Cl-vektorpieke naby die Patterson-oorsprong bewys dat twee molekule in die [001]-rigting oorvleuel. Enige verdere afleidings word hierdeur belemmer.

4.5.2 P(u,w)-projeksie. Die eerste leidraad tot die molekulêre oriëntasie het uit die [010]-Patterson-projeksie in Figuur 4.2 gevolg. Hierdie projeksie is uit die 85 h0l-intensiteite bereken. Die simmetrie van die P(u,w)-projeksie is p2 terwyl die kontoerdiagram pseudo-spieëlvlakke loodreg op mekaar by $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$ en $\frac{3}{4}$ in beide die x en z rigtings vertoon. Gedagtig aan die model van die molekule in Figuur 3.3, is dit duidelik dat pseudo-simmetrievlakke alleenlik oor die lengte (N - Zn - N') of oor die dwarste (Cl - Zn - Cl') kan voorkom. Die kontoerdiagram vertoon dat die molekule in projeksie ewewydig aan mekaar is en die Cl - Zn - Cl'-rigting met die x-rigting saamval. Dit beteken dat die



FIGUUR 4.1 [001]-PATTERSON-PROJEKSIE VAN β -Zn(4-VPy)₂Cl₂;
DIE KONTOERE IS ALMAL POSITIEF EN IS MET
ARBITRÊRE MAAR GELYKE INTERVALLE GETEKEN



FIGUUR 4.2 [010]-PATTERSON-PROJEKSIE VAN β -Zn(4-VPy)₂Cl₂;
DIE POSITIEWE VEKTORPIEKE IS VIR ARBITRÊRE
MAAR GELYKE INTERVALLE INGEVUL

molekulêre lang-as in die z-rigting lê. Ook in hierdie projeksie oorvleuel die vinielpiridienvektorpieke van molekule wat op dieselfde x-waarde lê. Die Zn-Cl-pieke is duidelik maar saamgestel met dié van molekule in die x-rigting. Die atoomposisies kan alleenlik uit 'n driedimensionale sintese bepaal word. Die reeds bekende lang-asrigting van die molekule is 'n goeie beginpunt vir die interpretasie van die 3D-sintese. Sodanig het die Patterson-projeksies nogtans 'n belangrike probleem beantwoord.

4.5.3 $P(u,v,w)$ -Patterson-sintese. Pieke in die vektorfunksie $P(u,v,w)$ stem ooreen met interatoomafstande in die kristalstruktuur, terwyl die piekhoogtes ongeveer eweredig is aan die produkte van die atoomgetalle van die betrokke atome. Prominente interatoomvektore tussen simmetrie verwante atome gee die sogenaamde Harker-pieke wat normaalweg lei tot suksesvolle interpretasie van die Patterson-sintese. Vir enige atoom geleë by x, y, z in die huidige struktuur, is daar 'n ooreenstemmende atoom met koördinate $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$ deur die werking van die 2_1 -skroefas. Die Harker-piek vir die vektor tussen dié twee atome sal dus by $u, v, w = \frac{1}{2}-2x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}-2z$ in Patterson-ruimte gevind word. Op dieselfde manier sal Harker-pieke vir die c -glyvlaktranslasie by $u, v, w = 0, 2y, \frac{1}{2}$ en vir die diagonale n-glyvlaktranslasie by $u, v, w = \frac{1}{2}, \frac{1}{2}-2y, \frac{1}{2}$ op die onderskeidelike Harker-seksies $0, v, \frac{1}{2}$ en $\frac{1}{2}, v, \frac{1}{2}$ teenwoordig wees.

Die driedimensionale Patterson-funksie is uit 1342 intensiteite van die $hk0 - 12$ -laaglyne bereken. Die ruimtesimmetrie van die funksie $P(u,v,w)$ is vir die β -struktuur $C2/m$ en daarom is dit net vir die gebied $0 \leq u \leq \frac{1}{2}, 0 \leq v \leq \frac{1}{2}, 0 \leq w \leq 1$ bereken. 'n Uitleg is gekies om snitte in die u, w -vlak met intervalle van dertigstes in u, v en w te bereken.

4.5.3.1 Posisies van die molekule in die kristal. Sentrosimmetriese ruimtgroep $C2/c$ is op grond van die verwagte hoë molekulêre simmetrie vir die struktuur aangeneem omdat die ander moontlikheid, die nisentrosimmetriese ruimtgroep Cc , laer simmetrie het en daarom minder waarskynlik is. Die suksesvolle bepaling van die β -struktuur regverdig hierdie aanname.

Die simmetrie elemente van ruimtgroep $C2/c$ in Figure 2.2 en 3.2, is $\bar{1}$, 2 , 2_1 , c - en n -glyvlakke waaruit agt algemene ekwivalente posisies ontwikkel word. Seldimensies en kristaldigtheid bepaal slegs vier molekule per eenheidsel sodat die ruimtesimmetrie sentrosimmetriese rangskikking van die swaar molekulêre sentra in spesiale posisies vereis. Die helfte van elke molekuul word dus 'n asimmetriese eenheid. Aangesien die twee helftes van 'n eindige molekuul beslissie deur simmetrieelemente met translasie (2_1 , c en n) verwant kan wees nie is daar vir dié ruimtgroep drie onafhanklike stelle sentra beskikbaar om die molekule te plaas, nl. òf op een van die twee stelle simmetriesters, òf op die stel tweevoudige-asse. Die tweevoudige-asposisies is meer waarskynlik omdat tetraëdriese koördinasie vir die sinkatome verwag word.

Ondersoek van die $P(u,v,w)$ -sintese het tot identifikasie van die intramolekulêre $Cl - Cl'$ -vektorpiek by $u, v, w = 13/30, 0, 0$ gelei. Albei chlooratome lê gevolglik op dieselfde hoogte (y -koördinaat), wat die simmetrie van die molekule as tweevoudige-rotasie bevestig. Die molekulêre sentra of sinkatome lê dus op die stel tweevoudige-asse by $0, y, \frac{1}{4}$; $0, \bar{y}, \frac{3}{4}$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{4}$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-y, \frac{3}{4}$.

Interpretasie van die Harker-seksies $0, v, \frac{1}{2}$ en $\frac{1}{2}, v, \frac{1}{2}$ het die Zn-Zn- en Cl-Cl-Harker-pieke geïdentifiseer. Die y -koördinaat van die sink-atoom is eenduidig uit die posisie van die Zn-Zn-piek by $u, v, w = 0, 0, \frac{1}{2}$

op die Harker-snit $0,2y, \frac{1}{2}$ bereken.

4.5.3.2 Koördinate vir asimmetriese eenheid x, y, z . Die koördinate van die sink-atoom is reeds as $x, y, z = 0, 0, \frac{1}{4}$ bepaal. Die posisie van die Zn-Cl-Patterson-piek is uit die Cl-Cl-Harker-piek by $u, v, w = \frac{1}{2}, \frac{9}{30}, \frac{1}{2}$ op die n -glyvlak-Harker-snit $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-2y, \frac{1}{2}$ bereken. Hieruit volg dat $v = \frac{3}{30}$ moet wees terwyl die intramolekulêre Cl-Cl'-piek by $u, v, w = \frac{13}{30}, 0, 0$ en sy Patterson-koördinate $(2x, 2y, 2z)$ $u = \frac{6.5}{30}$ en $w = 0$ gee.

Aangesien die struktuur 'n swaar atoom bevat sal in die omgewing van die oorsprongpiek in Patterson-ruimte 'n vektorbeeld van die molekule waargeneem word. Gevolglik is 'n driedimensionale model met posisies van pieke in die $P(u, v, w)$ -sintese as koördinate vir die atome gekonstrueer. Die piridienring kon onmiddellik geïdentifiseer word met uitsondering van die metien-posisie (C_7) wat onduidelik was. Die koördinate van Patterson-pieke wat bevredigend as atoomposisies geïnterpreteer kon word verskyn in Tabel 4.2.

TABEL 4.2

Fraksionele koördinate van die proefstruktuur

Atoom	x	y	z
Zn	.0000	.0000	.2500
Cl	.2000	-.1000	.2500
N	.0167	.1000	.3500
C_1	.1000	.0667	.4333
C_2	.0667	.1667	.5167
C_3	-.0333	.2667	.5000
C_4	-.1000	.2667	.4500
C_5	-.1333	.2000	.3667
C_6	.0000	.3333	.5833
C_7	.0000	.2333	.6500

Hierdie fraksionele koördinate is direk in 'n voorlopige verfyning van die proefstruktuur gebruik.

4.6 VERFYNING VAN DIE BETA-STRUKTUUR

4.6.1 Voorlopige verfyning. Die gewone voorbereiding van data vir kleinste-kwadrante-verfyning met die vol-matriksprogram ORXLS van Busing en Levy vir die IBM 704 rekenoutomaat is ooreenkomstig paragrawe 3.8.1 en 3.8.2 toegepas. Die $hk\ell$ -spektra van alle laaglyne (1342 waargenome struktuur-amplitudes) is vir die verfyning gebruik.

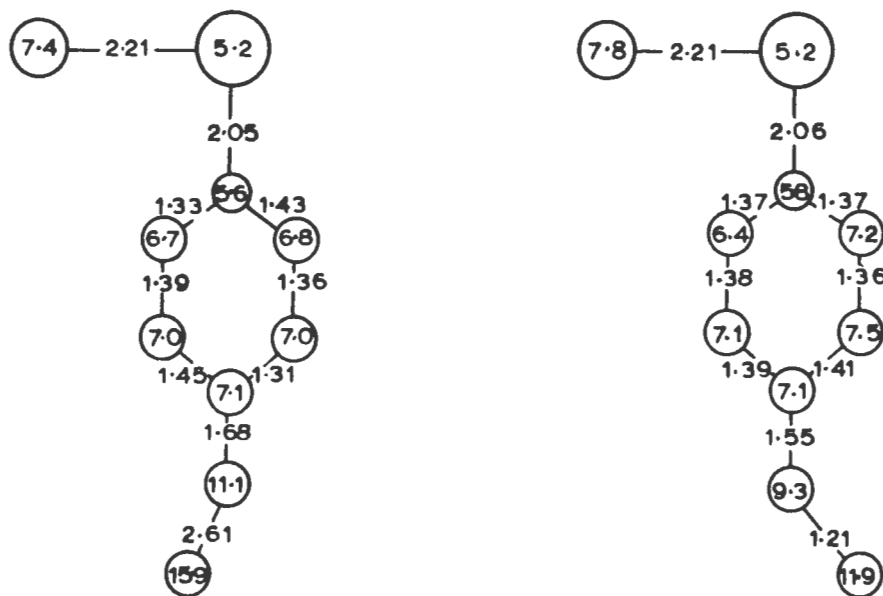
'n Voorlopige verfyning is onderneem om die benaderde atoomposisies, wat vir die proefstruktuur deur Patterson-metodes afgelei is, op die proef te stel. In die vroeë siklusse is die dertien $hk0$ - 12-laaglynskaalfaktore asook die posisionele parameters en individuele isotropiese temperatuurfaktore van al tien atome verfynd. Na ses siklusse het die R-faktor tot 24.7% afgeneem. Hierdie verbetering in R-waarde is bevredigend maar vir al die atome word termiese beweging waargeneem. Die individuele temperatuurfaktore (Figuur 4.3a) van die vinielgroepatome, in besonder vir koolstofatoom C_7 , is buitensporig hoog. Gevolglik is die molekulêre geometrie bereken om vas te stel of die voorgestelde atoomposisies sinvol verfynd word. Hierdie berekende interatoomafstande (\AA) en die isotropiese B-faktore (\AA^2) word in Figuur 4.3a gegee. Die piridienwaardes is bevredigend maar die $C_3 - C_6$ en $C_6 - C_7$ interatoomafstande weerspreek die voorgestelde vinielgroep-atoomposisies. 'n Driedimensionale Fourier-sintese kan egter onder normale omstandighede so 'n probleem oplos. Die vinielgroep-atome C_6 en C_7 is vervolgens uit die verfyning onttrek en struktuur-faktore vir slegs die sink-, chloor- en piridienring-

bydraes bereken.

Meeste van die 1342 refleksies is in die Fourier-sintese ingesluit. Uit hierdie driedimensionale $\rho(x,y,z)$ -sintese is nuwe posisies vir beide vinielgroep-atome gevind en nuwe fraksionele koördinate is vir $C_6(.01, .33, .59)$ en vir $C_7(-.06, .42, .60)$ afgelei. Kleinste-kwadrates-verfyning is hervat en na vyf siklusse het R konstant gebly op 18.6%.

Die nuwe posisie van atoom C_7 is steeds betwisbaar vanweë sy hoë temperatuurfaktor $B = 12.9 \text{ \AA}^2$ en omdat die resulterende konformasie van die vinielgroep die omgekeerde is van dié van die α -fase. Die oorspronklike Patterson-koördinate vir koolstof C_7 (naamlik konformasie 4.3a) stem met die α -fasekonformasie ooreen en daarom word hierna onderskeidelik na die α (Patterson) en β (Fourier) posisies van atoom C_7 verwys. Om enige twyfel uit die weg te ruim is strooiingsfaktore vir halwes, derdes en vyfdes van koolstofatome bereken en toegepas in drie stelle verfynings met $\frac{1}{2}:\frac{1}{2}$, $2/3:1/3$, $4/5:1/5$ koolstofverhoudings in die β (Fourier)- en α (Patterson)-posisies onderskeidelik. Twee siklusse verfyning vir elke stel het 5.5:25.3, 8.0:16.8 en 9.4:13.3 $C_7(\beta):C_7(\alpha)$ temperatuurfaktorverhoudings vir bogenoemde koolstofverhoudings gegee. Die β -posisie het onveranderd gebly met die vinielbandlengte 1.22 \AA terwyl die $C_6 - C_7(\alpha)$ -vektor stelselmatig ingekort het van 1.64 deur 1.21 tot 1.09 \AA - laasgenoemde is duidelik 'n waterstofbinding vir die 1.2 elektrone of $1/5$ koolstofatoom. Die hoë B-faktore (9.9 en 12.9 \AA^2) vir die vinielkoolstowwe (C_6 en C_7) kan dus toegeskryf word aan hewige termiese beweging van die groepe of atome wat ver van die senter van die molekule is. Dit is duidelik dat op dié stadium 'n korrekte proefstruktuur afgelei is en verdere verbeteringe in die verfyning aangebring kan word.

FIGUUR 4.3



- (a) Molekulêre geometrie van die Patterson-proefstruktuur, bereken op 'n vroeë stadium van die verfyning met $R = 24.7\%$; individuele isotropiese temperatuurfaktore word aangedui
- (b) Interatoomafstande na die finale isotropiese verfyning met $R = 18.4\%$

TABEL 4.3

Atoomparameters van die finale isotropiese verfyning met $R = 18.4\%$

Atoom	x	σ	y	σ	z	σ	B	σ
Zn	.0000		.0044	.0002	.2500		5.221	.094
C1	.2074	.0005	-.0903	.0004	.2522	.0003	7.787	.127
N	.0053	.0011	.1130	.0009	.3598	.0008	5.754	.234
C ₁	.0943	.0015	.0944	.0012	.4325	.0011	6.355	.301
C ₂	.0949	.0017	.1647	.0013	.5094	.0012	7.099	.348
C ₃	.0046	.0016	.2571	.0015	.5124	.0011	7.055	.361
C ₄	-.0880	.0018	.2766	.0014	.4360	.0012	7.524	.366
C ₅	-.0851	.0017	.2042	.0013	.3630	.0012	7.200	.356
C ₆	.0126	.0022	.3308	.0017	.5968	.0015	9.270	.478
C ₇	-.0521	.0027	.4199	.0021	.5991	.0018	11.925	.640

4.6.2 Die invloed van nie-waargenome refleksies. Die 296 refleksies wat te swak was vir meting, maar wel in die verfyning ingesluit is, beïnvloed normaalweg die resultate. Die probleem is ondersoek deur alle nie-waargenome refleksies gedurende twee sikluse isotropiese verfyning uit die ORXLS-data te onttrek. Die R-faktor het paslik van 18.6% tot 17.0% verbeter, waar die gevolglike verswakking in molekulêre geometrie het die hoër R-waarde geregverdig. Gevolglik is alle refleksiedata vir verdere verfyning gebruik.

4.6.3 Kontrole vir moontlike teenstrydighede. Die indeksering van alle laaglyn-refleksies is nagegaan sonder enige twyfelagtige gevolge. Vervolgens is al die berekeninge vir een laaglyn se refleksies sorgvuldig met die hand gekontroleer. Die foutiewe aanwending van $\alpha_1 - \alpha_2$ -splitsingsfaktore is opgespoor. Nadat dié teenstrydigheid in die intensiteitskorreksieprogram (PB 07) herstel is, is alle data weer geprosesseer voor verdere verfyning.

Deur inspeksie van F_o en F_c waardes is sewe refleksies met

$$\frac{F_o - F_c}{\sigma} \geq 2.00$$

waargeneem, waar sigma die berekende standaardafwyking of moontlike fout in F_o is. Vir hierdie swak nie-waargenome refleksies was selfs die $1/3$ I minimum waarde veels te groot, terwyl twee matige sterk refleksies noukeurig nagegaan is sonder enige moontlike verklaring vir hul afwykings.

4.6.4 Finale isotropiese verfyning. Die laaste stadium van die isotropiese verfyning is met die verbeterde proefstruktuurkoördinate en al die 1342 herkorrigeerde refleksiedata uitgevoer. Na ses sikluse

was konvergensie volledig met parameter verskuiwings minder as 10% van die berekende foute. Die gewone R-faktor en die funksie wat in die verfyning 'n minimum gemaak het word

$$R_1 = \left(\frac{\sum w (F_o - sF_c)^2}{\sum w F_o^2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

(waar w = relatiewe gewig van 'n refleksie en s = laaglynskaalfaktor) het die finale waardes $R = 18.6\%$ en $R_1 = 21.0\%$ aangeneem. Die parameter-waardes en mee-gaande foute word in Tabel 4.3 opgesom, terwyl die molekulêre geometrie in Figuur 4.3b uit hierdie resultate bereken is.

4.6.5 Motivering vir anisotropiese verfyning. Die invloed van termiese beweging op die noukeurigheid van atoomkoördinate is duidelik in Tabel 4.3 waarneembaar. Dit is opmerklik uit die resultate dat hoe verder 'n atoom van die molekulêre sentrum (sink-posisie) verwyderd is, hoe hoër is die temperatuurfaktor en hoe groter die verlies aan akkuraatheid. Dit stem ooreen met librasie van die hele molekule. Aangesien enkelgebonde funksionele groepe minder gestabiliseer word en vryer beweging geniet, het chloor en die vinielgroep-atome gevolglik hoër B-faktore. Die veel groter strooiingsvermoë van chloor (17 elektrone teenoor 6 vir koolstof) dra egter tot meer struktuuramplitudes by as 'n enkel koolstof en daarom is Cl-atoom se posisionele koördinate noukeuriger bepaal gedurende verfyning.

Op grond van die verwagte noukeurigheid van die intensiteitsmeting en verwerking word hoër akkuraatheid as die huidige verwag. Daarom is die struktuur-faktore van die finale siklus isotropiese verfyning uitgedruk en vir sistematiese afwykings ondersoek.

Die distribusie van F_o/F_c -verhoudings is op die resiproke-nullaag-net van die refleksiesfeer gestip soos in Figuur 4.4 voorgestel word. Isotropiese temperatuur-beweging behoort normaalweg 'n eenheidsverhouding te gee. Die berekende F_o/F_c -verhoudings varieer egter met maksimum (1.4) en minimum (0.7) waardes onderskeidelik langs die b^* en a^* asrigtings. 'n Benaderde maatstaf vir die molekulêre beweging kan in projeksie as volg bereken word deur slegs enkele semi-empiriese aannames te maak.

Die berekende struktuurfaktor is gelyk aan die produk van die geometriese struktuurfaktor (g.sf.) en eksponensieel ($-B \sin^2\theta / \lambda^2$), terwyl aan die oppervlakte van die refleksiesfeer $\sin\theta \sim 1$ is. Vir die golflengte van $\text{CuK}\alpha$ -straling volg $(\sin\theta / 1.54)^2 = 0.4212$. Die paslike isotropiese temperatuurfaktor B_{a^*} , volg deur die minimum F_o/F_c -verhouding langs a^* (0.7) en die gemiddelde eksperimentele isotropiese temperatuurfaktor $B = 7.53$ (Tabel 4.3) in die verband

$$F_o/F_c = \frac{\text{g.sf.} \times e^{-B_{a^*} \times 0.4212}}{\text{g.sf.} \times e^{-B \times 0.4212}}$$

te substitueer.

Dus $B_{a^*} = 8.37 \text{ \AA}^2$, en op dieselfde manier word

$$B_{b^*} = 6.73 \text{ \AA}^2 \text{ bereken.}$$

Die gemiddelde-vierkantamplitude van vibrasie (\bar{u}^2) volg uit die isotropiese temperatuur vergelyking $B = 8\pi^2 \bar{u}^2$, sodat $\bar{u}_{a^*} = 0.33 \text{ \AA}$ en $\bar{u}_{b^*} = 0.29 \text{ \AA}$. In samehang met die reeds bekende molekulêre oriëntasie volg hieruit dat die vierkantswortel-gemiddelde-kwadraatamplitude van molekulêre verplasing (\bar{u}) oor die dwarste van die molekule (x) 11.7% groter is as langs die tweevoudige-asrigting (y). (Omdat die a^* -rigting vir dié struktuur met die kristallografiese a -asrigting saamval en

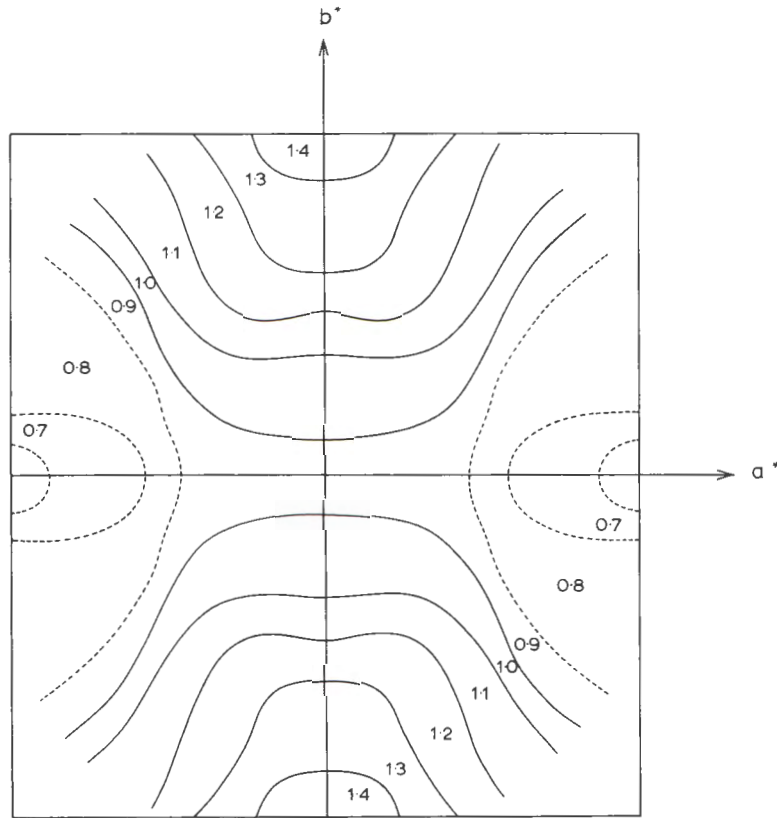
b^* met die b -asrigting saamval). Alhoewel molekulêre beweging oorwegend translasie is dui die stelselmatige toename in B -waardes (5.2, 5.7, 7.0, 9.2, 11.9) oor die lengte van die molekule dat die hele molekule libereer. Deur te kompenseer vir die anisotropiese beweging van individuele atome kan gewis 'n verdere verbetering in die verfyning ingevoer word.

4.6.6 Anisotropiese verfyning. Die verfyning van 96 posisionele- en anisotropiese temperatuurparameters is vir al tien atome gelyktydig uitgevoer. Die spesiale x - en z -koördinate en gevolglik ook die b_{12} - en b_{23} -terme in die anisotropiese temperatuuruitdrukking

$$\text{eksp.}(-b_{11}h^2 - b_{22}k^2 - b_{33}l^2 - 2b_{12}hk - 2b_{13}hl - 2b_{23}kl),$$

is gedurende verfyning vir die sinkatoom konstant gehou. Laaglynskaalfaktore is afsonderlik met alternerende siklusse anisotropiese verfyning aangepas. Drie siklusse vol-matriksverfyning het die R -waarde van 18.4% tot 11.7% verbeter, terwyl die passingsfout $E = (\sum w (F_o - sF_c)^2 / (m-n))^{\frac{1}{2}}$, vir $m = 1342$ refleksies en $n = 96$ parameters tot 0.690 verbeter het teenoor 1.060 vir die isotropiese verfyning met 51 parameters.

'n Finale verbetering is aangebring deur die geldigheid van die aangepaste Hughes-gewigskema op die proef te stel. Aan al die refleksies is eenheids-gewig toegeken en die anisotropiese verfyning is hervat. Konvergensie was volledig na vyf siklusse met finale waardes van $R = 11.2\%$ en $R_1 = 9.2\%$, terwyl alle parameterverfynings reeds kleiner as 10% van die berekende foute was. Die finale interatoombindingslengtes is inderdaad veel beter as die resultate vir geweegde verfyning en vergelyk (Tabel 4.7) baie gunstig met beskikbare literatuurwaardes.



FIGUUR 4.4 VARIASIE VAN F_o/F_c -VERHOUDINGS OP DIE RESIPROKE NULLAAG-NET VAN DIE REFLEKSIE-SFEER GESTIP

TABEL 4.4

Posisionele parameters vir β -Zn(4-VPy)₂Cl₂ uit die anisotropiese verfyning met eenheidsgewigrefleksies en finale residuele waardes $R = 11.2\%$ en $R_1 = 9.2\%$

Atoom	Fraksionele koördinate			Standaardafwykings		
	x	y	z	(x)	(y)	(z)
Zn	0.00000	0.00438	0.25000		0.00012	
Cl	0.20783	-0.09004	0.25196	0.00030	0.00021	0.00021
N	0.00497	0.11343	0.36016	0.00080	0.00057	0.00056
C ₁	0.09572	0.09392	0.43323	0.00104	0.00080	0.00071
C ₂	0.09774	0.16483	0.50976	0.00111	0.00085	0.00075
C ₃	0.00245	0.25728	0.51049	0.00118	0.00087	0.00073
C ₄	-0.08867	0.27846	0.43432	0.00116	0.00085	0.00080
C ₅	-0.08664	0.20370	0.36096	0.00114	0.00080	0.00080
C ₆	0.01647	0.33039	0.59705	0.00149	0.00107	0.00109
C ₇	-0.05217	0.42116	0.60102	0.00175	0.00141	0.00110

Struktuurfaktore is uitgedruk vir die berekening van 'n driedimensionale verskilsintese $(\rho_o - \rho_c)x, y, z$. Geen anomalieë is uit dié sintese opgemerk nie en as gevolg van die swaar atome en hoë termiese effekte, kon geen waterstofpeke waargeneem word nie.

4.7 RESULTATE VAN KLEINSTE-KWADRATE - VERFYNING

Die finale parameterwaardes vir die atoomposisies en hulle standaardafwykings verskyn in Tabel 4.4 terwyl die atoomnomenklatuur onveranderd in Figuur 4.5(a) aangedui word. Termiese beweging is op aanbeveling van Cruickshank (1965) nie in terme van die b_{ij} -parameters voorgestel nie, maar na die gemiddelde-vierkant-amplitude-tensore (U_{ij}) getransformeer deur vergelykings van die tipe

$$b_{ij} = 2\pi^2 U_{ij} a_i^* a_j^*$$

Die U_{ij} -waardes in Tabel 4.5 vertoon 'n hoë termiese vibrasie vir meeste atome en duidelike anisotropiese beweging vir die chloor- en vinielatome. Vir laasgenoemde atome is die mate van termiese beweging bo die gemiddelde van die piridienring-waardes, in terme van die vierkantswortel-gemiddelde-kwadraat-amplitude-vibrasie (\bar{u}_{ij}), aangedui. Vir die vinielatoom C_6 is die verplasing in die c^* -rigting ongeveer 0,5 Å meer as vir die ring terwyl atoom C_7 minder anisotropies maar hewiger vibreer. Die algemene effek is dus 'n oormaat librasie van die vinielgroepe.

Die finale steël waargenome en berekende struktuurfaktore van die anisotropiese verfyning met eenheids-gewigte is na die laaste siklus met $R = 11.2\%$ uitgedruk en word in Tabel 4.7 aangegee. In die tabel verskyn

TABEL 4.5

TERMIESE BEWEGING PARAMETERS VIR BETA-Zn(4-VPy)₂Cl₂ UIT DIE FINALE ANISOTROPIESE
 VERFYNING MET R = 11.2% EN R₁ + 9.2%

Atoom	Termiese-vibrasie-tensorkomponente in Å ²						Berekende standaardafwykings in Å ²					
	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃	σ(U ₁₁)	σ(U ₂₂)	σ(U ₃₃)	σ(U ₁₂)	σ(U ₁₃)	σ(U ₂₃)
Zn	0.08535	0.05731	0.06146	0.00000	-0.01037	0.00000	0.00107	0.00083	0.00124		0.00043	
Cl	0.11305	0.08514	0.10851	0.01411	-0.01524	-0.00157	0.00201	0.00156	0.00236	0.00072	0.00082	0.00074
N	0.08467	0.06185	0.09128	0.00056	-0.00504	-0.00062	0.00498	0.00402	0.00650	0.00181	0.00213	0.00194
C ₁	0.09012	0.08537	0.07079	-0.00143	-0.01022	0.00744	0.00649	0.00617	0.00748	0.00253	0.00262	0.00264
C ₂	0.09683	0.08038	0.09113	-0.00561	-0.00597	-0.00475	0.00714	0.00623	0.00875	0.00274	0.00291	0.00286
C ₃	0.10713	0.07816	0.07418	-0.01638	0.00612	-0.00698	0.00749	0.00621	0.00808	0.00277	0.00295	0.00262
C ₄	0.10329	0.08778	0.08477	0.00117	-0.00218	-0.00460	0.00753	0.00676	0.00867	0.00285	0.00309	0.00295
C ₅	0.10430	0.07216	0.10976	0.00901	-0.00953	-0.00682	0.00754	0.00578	0.00941	0.00269	0.00318	0.00290
C ₆	0.13148	0.08985	0.16743	-0.00897	0.03078	-0.00167	0.01069	0.00806	0.01456	0.00382	0.00478	0.00442
C ₇	0.16586	0.15244	0.13665	-0.01005	0.01973	-0.01145	0.01409	0.01355	0.01382	0.00574	0.00521	0.00562
	0.09772	0.07762	0.08699	-0.00211	-0.00447	-0.00272	Gemiddelde U _{ij} -waardes vir die piridienring					
	0.03376	0.01223	0.08044	-0.00686	0.03525	0.00105	C ₆ } U _{ij} -waardes bokant die piridienring-gemiddeld C ₇ }					
	0.06814	0.07482	0.04966	-0.00794	0.02420	-0.00873						
	0.1838	0.1106	0.2836	—	0.1877	0.0324	C ₆ } \bar{u}_{ij} -vibrasieamplitudes bo die ringgemiddeld in Å C ₇ }					
	0.2611	0.2735	0.2228	—	0.1556	—						

TABEL 4.6
 WARGENOME EN BEKEKENDE STRUKTUURFAKTORE VAN
 BETA-Zn(4-VPY)₂Cl₂ OP 10 X ABSOLUTE SKAAL

H	K	10 ⁶ e	10 ⁶ e	H	K	10 ⁶ e	10 ⁶ e	H	K	10 ⁶ e	10 ⁶ e	H	K	10 ⁶ e	10 ⁶ e	H	K	10 ⁶ e	10 ⁶ e		
2	0	2025	2013	6	4	46	-46°	7	3	212	-244	2	11	17	-15°	4	10	43	82		
4	0	1078	1045	1	7	7	-34°	0	4	1179	-169	4	0	0	0	0	0	0	0		
0	0	287	278	3	3	36	-34°	0	4	1179	-214	2	12	146	-46°	4	0	45	25		
0	0	171	171	5	3	7	-45°	4	4	402	-381	-4	-12	50	-31°	5	5	65	28		
10	0	1500	1664	7	7	97	-72°	6	4	145	-168	-4	-12	113	-122°	4	0	20	20		
1	1	173	229	0	8	208	-238	1	5	1022	-299	-4	-13	85	-99	-4	12	30	56		
3	1	737	715	2	8	220	-411	0	4	809	-156	-4	-13	133	-85	-4	13	58	56		
7	1	101	106	4	8	239	-431	3	5	227	-421	2	14	55	-46°	2	13	12	12		
9	0	194	188	1	9	87	-85	9	5	68	-47	-4	14	48	-46°	2	14	45	23		
0	2	428	453	3	9	65	-47°	0	6	1214	-1190	1	3	1	-15°	2	0	23	23		
2	2	103	108	9	9	173	-196	4	6	340	-338	1	1	1	0	0	0	0	0		
4	2	773	744	7	10	196	-194	6	6	340	-338	1	1	1	0	0	0	0	0		
4	2	773	744	10	10	152	-118°	6	6	340	-338	1	1	1	0	0	0	0	0		
8	2	133	128	2	10	44	-18°	6	6	340	-338	1	1	1	0	0	0	0	0		
10	2	70	48	4	10	44	-18°	7	7	230	-411	0	2	1704	-1777	4	0	41	40		
3	3	624	570	1	11	167	-183	3	7	530	-498	2	2	640	600	10	1	61	100		
3	3	995	930	3	11	168	-171	3	7	188	-136	4	2	2	183	-161	3	1	1303	1189	
7	3	524	534	5	11	64	-49°	7	7	188	-136	4	2	2	183	-161	3	1	1303	1189	
7	3	289	257	0	12	48	-32°	9	7	7	188	-136	4	2	2	183	-161	3	1	1303	1189
7	3	289	257	0	12	48	-32°	9	7	7	188	-136	4	2	2	183	-161	3	1	1303	1189
7	3	289	257	0	12	48	-32°	9	7	7	188	-136	4	2	2	183	-161	3	1	1303	1189
7	3	289	257	0	12	48	-32°	9	7	7	188	-136	4	2	2	183	-161	3	1	1303	1189
7	3	289	257	0	12	48	-32°	9	7	7	188	-136	4	2	2	183	-161	3	1	1303	1189
7	3	289	257	0	12	48	-32°	9	7	7	188	-136	4	2	2	183	-161	3	1	1303	1189
7	3	289	257	0	12	48	-32°	9	7	7	188	-136	4	2	2	183	-161	3	1	1303	1189
7	3	289	257	0	12	48	-32°	9	7	7	188	-136	4	2	2	183	-161	3	1	1303	1189
7	3	289	257	0	12	48	-32°	9	7	7	188	-136	4	2	2	183	-161	3	1	1303	1189
7	3	289	257	0	12	48	-32°	9	7	7	188	-136	4	2	2	183	-161	3	1	1303	1189
7	3	289	257	0	12	48	-32°	9	7	7	188	-136	4	2	2	183	-161	3	1	1303	1189
7	3	289	257	0	12	48	-32°	9	7	7	188	-136	4	2	2	183	-161	3	1	1303	1189
7	3	289	257	0	12	48	-32°	9	7	7	188	-136	4	2	2	183	-161	3	1	1303	1189
7	3	289	257	0	12	48	-32°	9	7	7	188	-136	4	2	2	183	-161	3	1	1303	1189
7	3	289	257	0	12	48	-32°	9	7	7	188	-136	4	2	2	183	-161	3	1	1303	1189
7	3	289	257	0	12	48	-32°	9	7	7	188	-136	4	2	2	183	-161	3	1	1303	1189
7	3	289	257	0	12	48	-32°	9	7	7	188	-136	4	2	2	183	-161	3	1	1303	1189
7	3	289	257	0	12	48	-32°	9	7	7	188	-136	4	2	2	183	-161	3	1	1303	1189
7	3	289	257	0	12	48	-32°	9	7	7	188	-136	4	2	2	183	-161	3	1	1303	1189
7	3	289	257	0	12	48	-32°	9	7	7	188	-136	4	2	2	183	-161	3	1	1303	1189
7	3	289	257	0	12	48	-32°	9	7	7	188	-136	4	2	2	183	-161	3	1	1303	1189
7	3	289	257	0	12	48	-32°	9	7	7	188	-136	4	2	2	183	-161	3	1	1303	1189
7	3	289	257	0	12	48	-32°	9	7	7	188	-136	4	2	2	183	-161	3	1	1303	1189
7	3	289	257	0	12	48	-32°	9	7	7	188	-136	4	2	2	183	-161	3	1	1303	1189
7	3	289	257	0	12	48	-32°	9	7	7	188	-136	4	2	2	183	-161	3	1	1303	1189
7	3	289	257	0	12	48	-32°	9	7	7	188	-136	4	2	2	183	-161	3	1	1303	1189
7	3	289	257	0	12	48	-32°	9	7	7	188	-136	4	2	2	183	-161	3	1	1303	1189
7	3	289	257	0	12	48	-32°	9	7	7	188	-136	4	2	2	183	-161	3	1	1303	1189
7	3	289	257	0	12	48	-32°	9	7	7	188	-136	4	2	2	183	-161	3	1	1303	1189
7	3	289	257	0	12	48	-32°	9	7	7	188	-136	4	2	2	183	-161	3	1	1303	1189
7	3	289	257	0	12	48	-32°	9	7	7	188	-136	4	2	2	183	-161	3	1	1303	1189
7	3	289	257	0	12	48	-32°	9	7	7	188	-136	4	2	2	183	-161	3	1	1303	1189
7	3	289	257	0	12	48	-32°	9	7	7	188	-136	4	2	2	183	-161	3	1	1303	1189
7	3	289	257	0	12	48	-32°	9	7	7	188	-136	4	2	2	183	-161	3	1	1303	1189
7	3	289	257	0	12	48	-32°	9	7	7	188	-136	4	2	2	183	-161	3	1	1303	1189
7	3	289	257	0	12	48	-32°	9	7	7	188	-136	4	2	2	183	-161	3	1	1303	1189
7	3	289	257	0	12	48	-32°	9	7	7	188	-136	4	2	2	183	-161	3	1	1303	1189
7	3	289	257	0	12	48	-32°	9	7	7	188	-136	4	2	2	183	-161	3	1	1303	1189
7	3	289	257	0	12	48	-32°	9	7	7	188	-136	4	2	2	183	-161	3	1	1303	1189
7	3	289	257	0	12	48	-32°	9	7	7	188	-136	4	2	2	183	-161	3	1	1303	1189
7	3	289	257	0	12	48	-32°	9	7	7	188	-136	4	2	2	183	-161	3	1	1303	1189
7	3	289	257	0	12	48	-32°	9	7	7	188	-136	4	2	2	183	-161	3	1	1303	1189
7	3	289	257	0	12	48	-32°	9	7	7	188	-136	4	2	2	183	-161	3	1	1303	1189
7	3	289	257	0	12	48	-32°	9	7	7	188	-136	4	2	2	183	-161	3	1	1303	1189
7	3	289	257	0	12	48	-32°	9	7	7	188	-136	4	2	2	183	-161	3	1	1303	1189
7	3	289	257	0	12	48	-32°	9	7	7	188	-136	4	2	2	183	-161	3	1	1303	1189
7	3	289	257	0	12	48	-32°	9	7	7	188	-136	4	2	2	183	-161	3	1	1303	1189
7	3	289	257	0	12	48	-32°	9	7	7	188	-136	4	2	2	183	-161	3	1	1303	1189
7	3	289	257	0	12	48	-32°	9	7	7	188	-136	4	2	2	183	-161	3	1	1303	1189
7	3	289	257	0	12	48	-32°	9	7	7	188	-136	4	2	2	183	-161	3	1	1303	1189
7	3	289	257	0	12	48	-32°	9	7	7	188	-136	4	2	2	183	-161	3	1	1303	1189
7	3	289	257	0	12	48	-32°	9	7	7	188	-136	4	2	2	183	-161	3	1	1303	1189
7	3	289	257	0	12	48	-32°	9	7	7	188	-136	4	2	2	183	-161	3	1	1303	1189
7	3	289	257	0	12	48	-32°	9	7	7	188	-136	4	2	2	183	-161	3	1	1303	1189
7	3	289	257	0	12	48	-32°	9	7	7	188	-136	4	2	2	183	-161	3	1	1303	1189
7	3	289	257	0	12	48	-32°	9	7	7	188	-136	4	2	2	183	-161	3	1	1303	1189
7	3	289	257	0	12	48	-32°	9	7	7	188	-136	4	2	2	183	-161	3	1	1303	1189
7	3	289	257	0	12	48	-32°	9	7	7	188	-136	4	2</							

TABEL 4.6 (VERVOLG)

WAARGENOME EN BEREKENDE STRUKTUURFAKTORE OP 10 x ABSOLUTE SKAAL

Table with 12 columns and multiple rows of numerical data. Columns are grouped into pairs (M, K) and (10%, 10%) for each of the six groups. The data includes various numerical values, some with negative signs, and some with subscripts. The table is organized into sections labeled L=7, L=8, L=9, and L=12.

$|F_o|$ - en F_c -waardes op $10 \times$ absolute skaal en alle nie-waargenome refleksies is deur 'n asterik na die F_c -waarde aangedui.

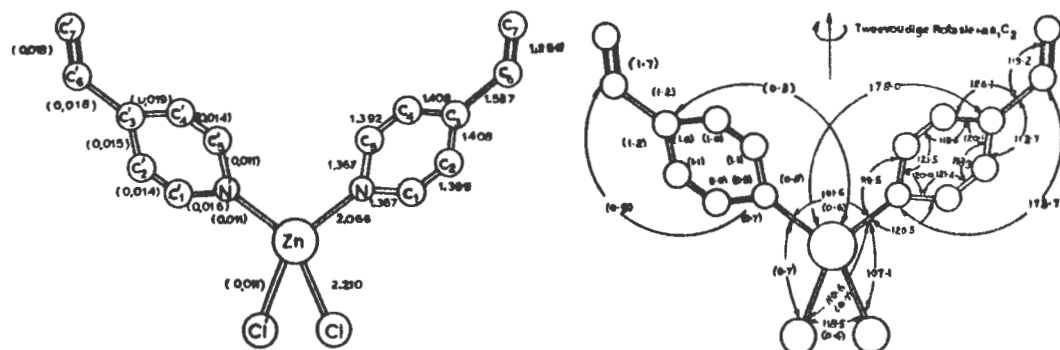
4.8 MOLEKULÊRE STRUKTUUR VAN β -Zn(4-VPy) $_2$ Cl $_2$

4.8.1 Molekulêre geometrie. Die geometrie van die molekule is uit die resultate van die finale kleinste-kwadrante-verfyning ($R = 11.2\%$) deur die program ORXFE van Busing en Levy (1959b) bereken. Die bindingslengtes met hulle berekende standaardafwykings in hakies, verskyn in Figuur 4.5(a) met die gewone benaming vir die atome. Die bandhoeke vir die β -struktuur word soortgelyk in Figuur 4.5(b) aangedui. Waterstofposisies kon nie afgelei word nie en is gevolglik nie in die diagramme ingesluit nie.

Tabel 4.7 laat gerieflike vergelyking van die α - en β -struktuurbindingslengtes onderling en met literatuurwaardes (Figuur 3.3) toe. Die β -struktuurbindingslengtes besit 'n veel hoër noukeurigheid en is, teenoor die literatuurgegewens, algemeen meer akkuraat as die α -struktuurwaardes. Dié verskil word ook in die berekende standaardafwykings vir die y -koördinate van die α -struktuur (Tabel 3.7) waargeneem wat ongeveer driemaal hoër as die $\sigma(y)$ van die β -struktuur (Tabel 4.4) is. Die noukeurigheid waarmee die y -parameters bepaal kan word is van die aantal refleksiordes afhanklik wat in die y -rigting waargeneem kan word, m.a.w. hoe groot die k -indeks in die waargenome intensiteite word.

In die α -struktuur is k tot 5 waarneembaar en as gevolg van hierdie lae waarde is die noukeurigheid van die y -parameters in dié struktuur laer. In teenstelling is h en l tot 24 en 16 waargeneem en gevolglik is die x - en z -parameters noukeuriger tot ongeveer

FIGUUR 4.5



(a) DIE ATOOMNOMENKLATUUR, BINDINGSLENGTES MET HULLE STANDAARD AFWYKINGS IN HAKIES, IN Å VIR β - $Zn(4-vpy)_2Cl_2$

(b) MOLEKULÄRE SIMMETRIE, C_2 ; BANDHOEKE IN GRADE MET HULLE STANDAARD AFWYKINGS IN HAKIES AANGEDUI

TABEL 4.7

Interatoom- vektor	α -STRUKTUUR		β -STRUKTUUR		Literatuur- waarde
	bandlengte	σ	bandlengte	σ	
Zn — Cl	2.246	0.014	2.210	0.011	2.30
Zn — N	2.047	0.014	2.066	0.011	2.05
N — C ₁	1.373	0.023	1.367	0.016	1.34
N — C ₅	1.358	0.021	1.367	0.011	1.34
C ₁ — C ₂	1.429	0.019	1.399	0.014	1.39
C ₅ — C ₄	1.351	0.020	1.392	0.014	1.39
C ₂ — C ₃	1.387	0.021	1.408	0.015	1.40
C ₄ — C ₃	1.431	0.026	1.408	0.019	1.40
C ₃ — C ₆	1.507	0.020	1.537	0.018	1.54
C ₆ — C ₇	1.296	0.022	1.256	0.018	1.34

0.01 Å bepaal.

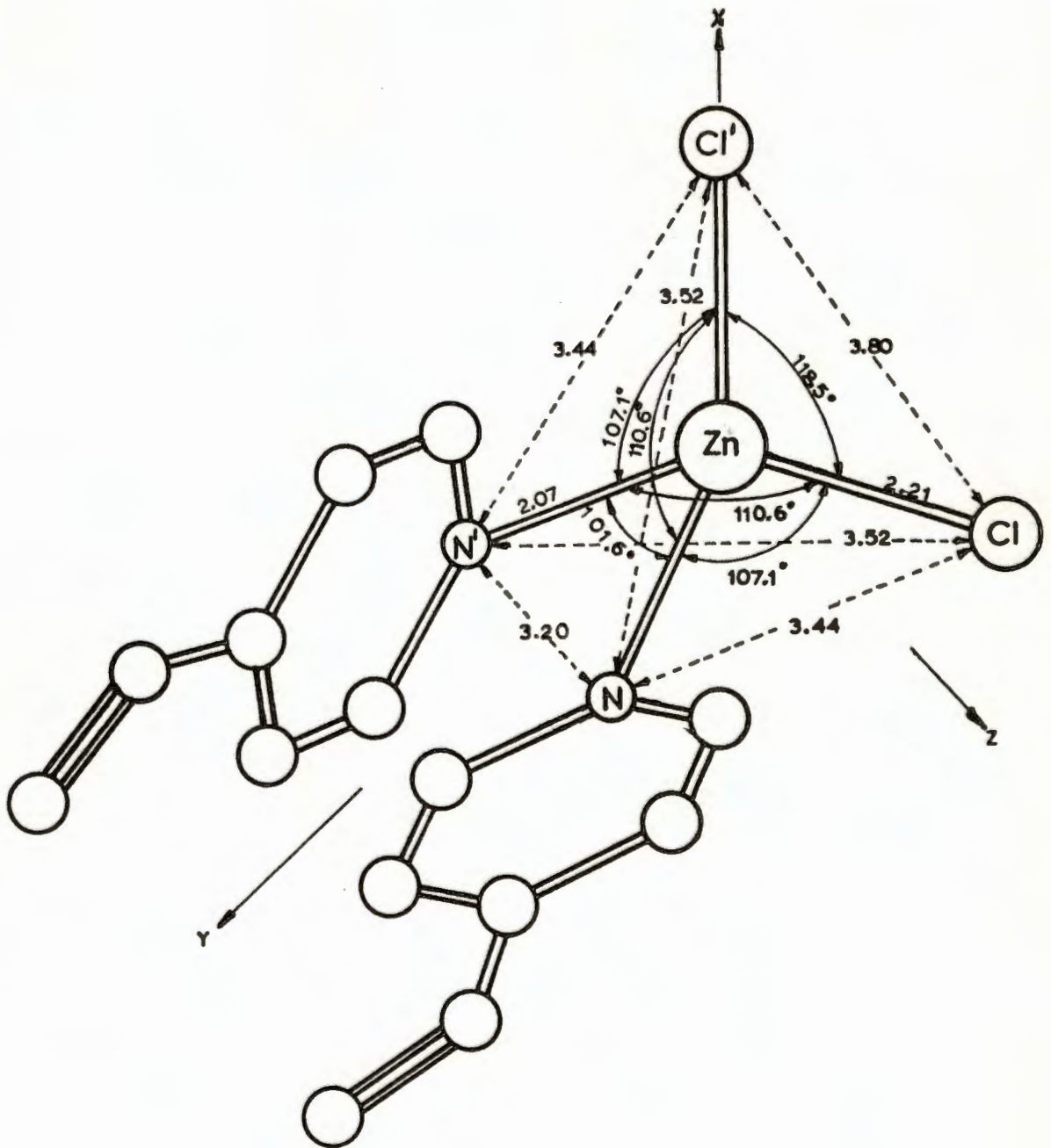
In die β -struktuur is die eenheidsel nader aan kubies (die optimum) en die perke van die indekse is $h = 10$, $k = 14$ en $l = 12$. Gevolglik is alle parameters noukeurig bepaalbaar en die resultaat hiervan is die oortuigende molekulêre geometrie van die β -struktuur wat in Figuur 4.5 aangegee word.

4.8.2 Molekulêre konfigurasie en koördinasie van die sinkatoom. Die vier-gekoördineerde sinkatome in Figuur 4.6, vertoon 'n effens meer verwronge tetraëdriese konfigurasie as dié van die α -struktuur. In vergelyking is die Cl - Zn - Cl' valenshoek 1.1° meer oopgebuig terwyl die hoek N - Zn - N' 4.5° meer toegebuig as die α -konfigurasie in Figuur 3.14(b) is. Die Cl ... Cl'-, N ... N'-, Cl ... N- en Cl ... N'- interatoomvektore behou ongeveer dieselfde waardes vir albei konfigurasies. Afwyking van die normale tetraëdriese valenshoek ($109^\circ 28'$) in die β -konfigurasie stem duidelik ooreen met die steriese effek wat vir die α -rangskikking voorgestel is.

4.8.3 Molekulêre simmetrie. Tweevoudige rotasie C_2 — 2, is die enigste simmetrieelement wat deur ruimtengroep $C2/c$ vir die tetraëdriese konfigurasie toegelaat word.

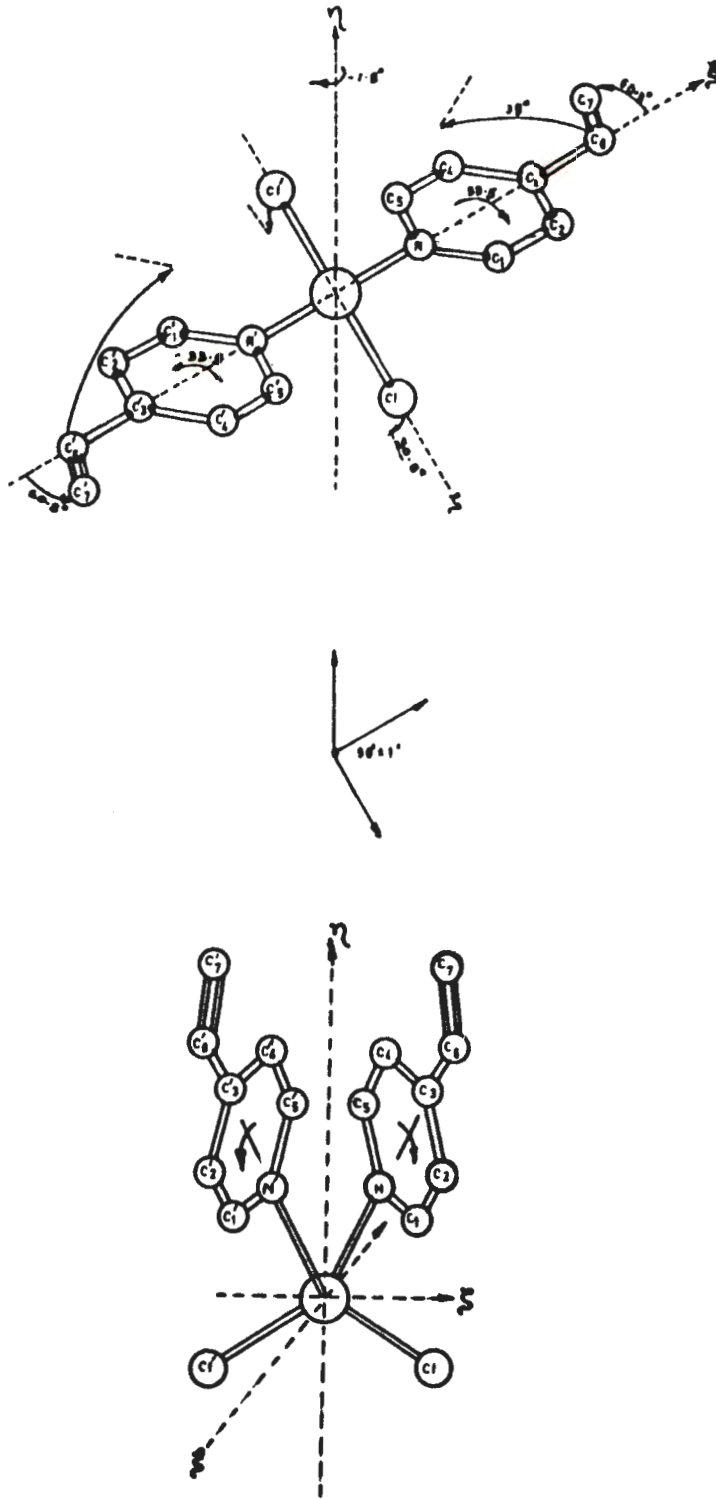
4.9 KRISTALSTRUKTUUR VAN β -Zn(4-VPy)₂Cl₂

4.9.1 Molekulêre oriëntasie en konformasie. 'n Stel regterhandse, ortogonale molekulêre asse ζ, η, ξ , waarvan die rigtings met die kristallografiese x, y en z asse saamval, word vir die molekulêre beskrywing gekies. Die posisie van die sinkatoom word as molekulêre oorsprong gekies.



FIGUUR 4.6

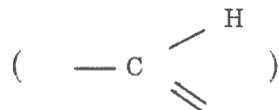
EFFENS VERWRONGE TETRAËDRIESE KONFIGURASIE
 VAN BETA- $Zn(4-VPy)_2Cl_2$



FIGUUR 4.7 KANTELING VAN DIE VINIELPIRIDIEN-VLAKKE
IN DIE β - $\text{Zn}(\text{4-VPy})_2\text{Cl}_2$ -KONFORMASIE

Uitgaande van 'n planêre en lineêre model word die konformasie in Figuur 4.7 as volg ontwikkel: buig die C_7 -binding in die molekulêre vlak ($\zeta\xi$) $+60.8^\circ$ ten opsigte van ξ ; roteer die molekulêre lang-as deur -1.5° om η met betrekking tot die z-rigting; kantel asimmetriese eenheid x, y, z deur $+33.5^\circ$, dit wil sê antikloksgewys om ξ ; buig elke chloratoom deur 30.8° in die $-\eta$ -rigting terwyl die vinielparidiengroep opgebui ($+\eta$ -rigting) word deur 39° . Die twee helftes van die molekule is soortgelyk vervorm om die simmetrie van die tweevoudige as (η) te gehoorsaam.

Deur ekwivalente molekulêre projeksies van die α - en β -strukture te vergelyk word maklik opgemerk dat die konformasies van die vinielgroepe in die twee fases verskil. In die α -struktuur (Figuur 3.15) wys die vinielgroepe na onder terwyl in die molekulêre projeksies van die β -struktuur (Figuur 4.7) wys die vinielgroepe na bo. Vir laasgenoemde fase het die metileen-groep ($=CH_2$) gevolglik posisie verwissel met die waterstofatoom in die metiengroep



van die α -fase.

Die feit dat die molekule wat as voorbeelde vir die beskrywing van die selinhoude van die α - en β -fases gebruik is, spieëlbeelde van mekaar is (met uitsondering van die vinielkonformasies), is bloot toeval-lig. Beide enantiomorfe word in albei strukture gevind en is sentrosimmetries verwant met mekaar.

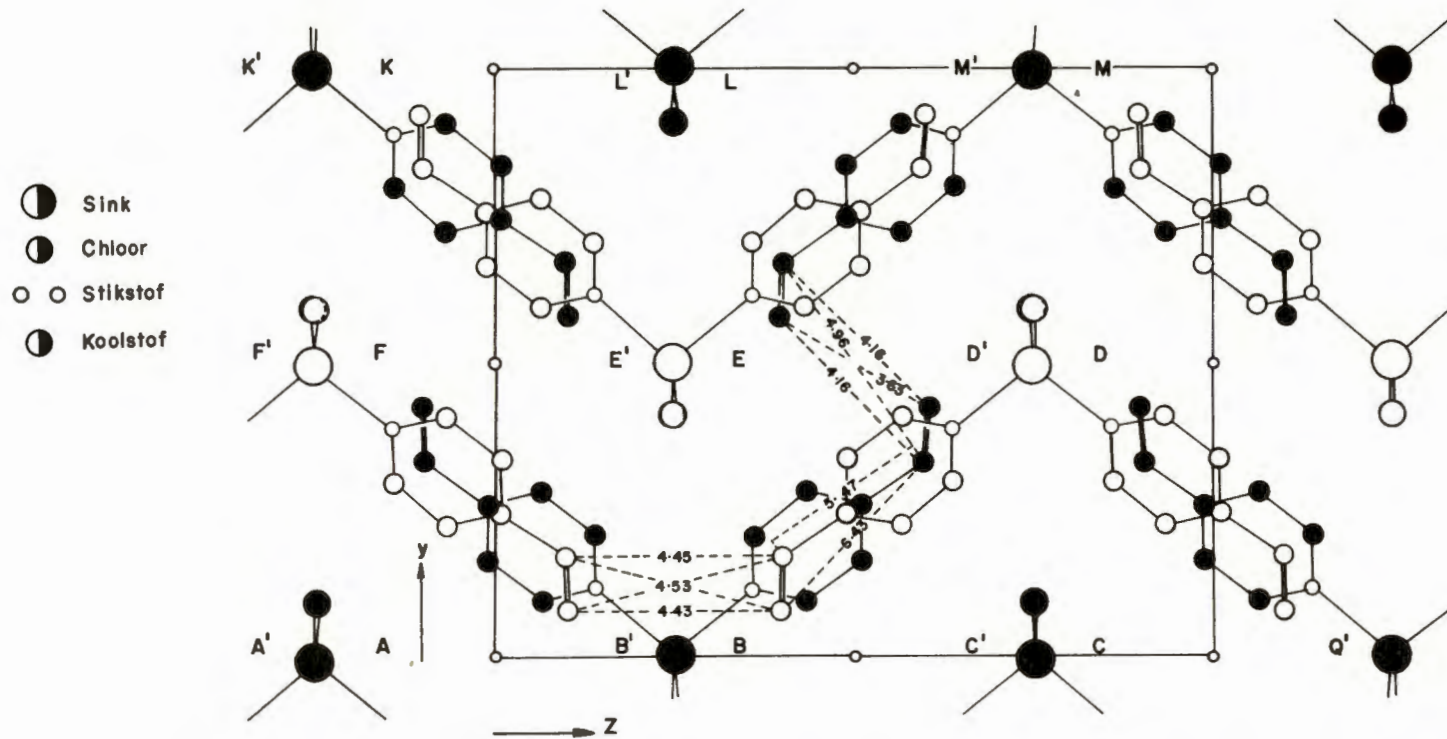
4.9.2 Rangskikking van die molekule. Die finale kristalstruktuur is in Figure 4.8(a), (b) en (c) langs die drie kristallografiese asrigtings geprojekteer. Die molekule wat deur vol-sirkel modelle in die

[100]-, [010]- en [001]-projeksies voorgestel word, is by 0 , $0 \pm 0.05 \text{ \AA}$ en $\frac{1}{4}$ van die respektiewelike projeksie-asse gesentreerd. Die ope-sirkel molekule is by $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} \pm 0.05 \text{ \AA}$ en $\frac{3}{4}$ in die onderskeidelike a , b en c rigtings gesentreerd.

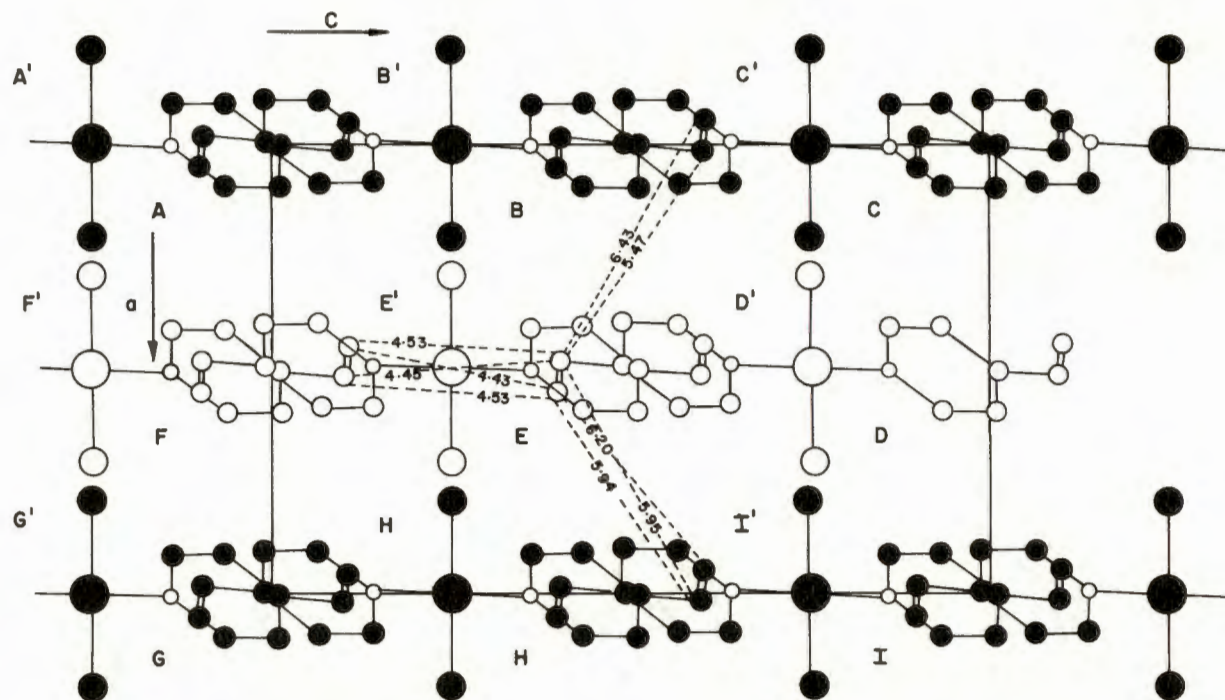
Die ooreenkoms tussen die [010]- en [001]-projeksies met die ooreenstemmende $P(u,w)$ - en $P(u,v)$ -Patterson-projeksies is noemenswaardig.

4.9.3 Intermolekulêre-interatoomafstande. Alle intermolekulêre-interatoomafstande $\leq 6 \text{ \AA}$ binne die gebied 1.5a, 1.5b, 1.5c is met behulp van die program ORXFE van Busing en Levy, bereken.

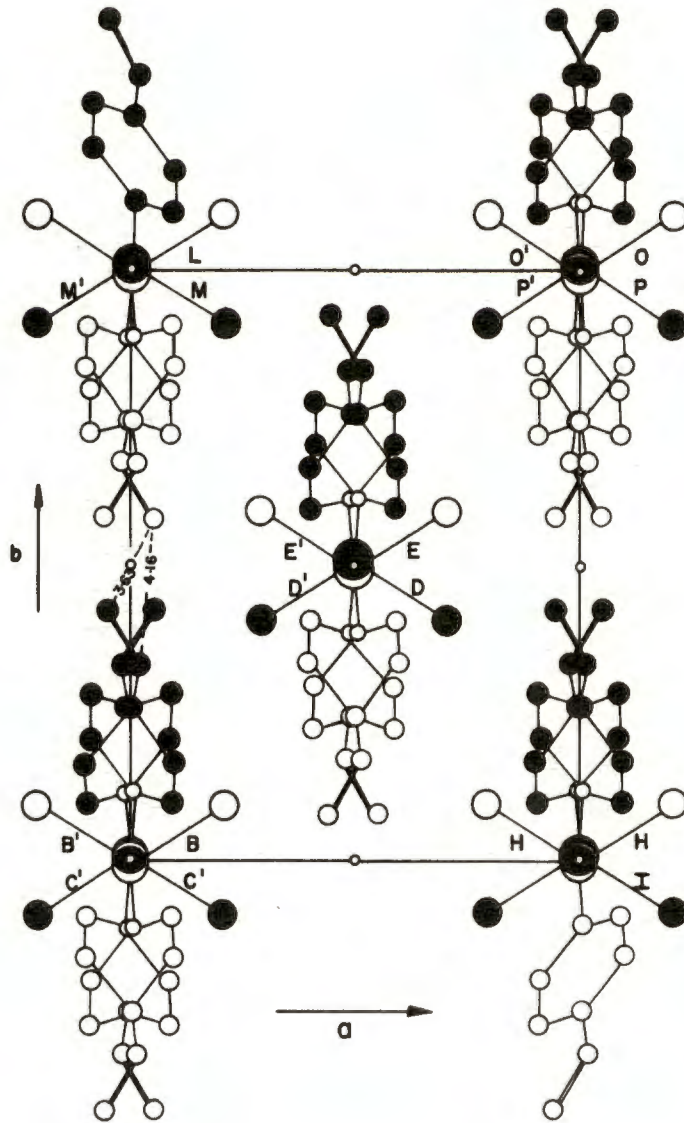
Die naaste aanraking tussen pare atome is die $d(C_2 \dots C_2') = 3.45 \text{ \AA}$ koolstofafstand tussen asimmetriese eenhede B en D'. Die kontak is net weinig meer as die normale van der Waals-skeiding van 3.4 \AA (Nyburg 1961) tussen koolstofatome. Die kortste Cl \dots C-afstand, $d(Cl' \dots C_5') = 3.47 \text{ \AA}$, tussen molekule B en E is effens korter as die som van die van der Waals-radii van chloor en koolstof wat respektiewelik 1.8 \AA en 1.7 \AA volgens Nyburg (1961) se waardes is. Die waardes vir bogenoemde interatoomafstande is veel korter as die ooreenstemmende waardes in die α -struktuur waar die naaste aanrakings $d(C \dots C) = 3.64 \text{ \AA}$ en $d(Cl \dots C) = 3.60 \text{ \AA}$ is. Die kortste Cl \dots Cl-afstand in die β -struktuur is tussen asimmetriese eenhede B en H' met $d(Cl \dots Cl') = 5.33 \text{ \AA}$. Dit is 'n skeiding van ongeveer 2 \AA meer as die normale van der Waals-afstand van 3.6 \AA tussen chloor atome. Tabel 4.8 bied 'n opsomming van die korter intermolekulêre-interatoomafstande. Die benaming van die oer- en naburige-asimmetriese eenhede is vir dié tabel in Figure 4.8(a), (b) en (c) aangedui. Die aanwysende letters A, B, C ensameer, is in die diagramme tussen



FIGUUR 4.8 (a) [100]-PROJEKSIE VAN DIE MOLEKULÊRE RANGSIKKING IN DIE β -Zn-(4-vpy)₂Cl₂ KRISTAL STRUKTUUR



FIGUUR 4.8 (b) [010]-PROJEKSIE VAN DIE MOLEKULÊRE RANGSKIKKING IN DIE β -Zn(4-VPy)₂Cl₂-KRISTALSTRUKTUUR, DUIDELIKHEIDSHALWE IS EEN VINIELPIRIDIEN GROEP WEGGELAAT



FIGUUR 4.8 (c)

[001]-PROJEKSIE VAN DIE MOLEKULÊRE RANGSIKKING
 IN DIE β - $\text{Zn}(\text{4-vpy})_2\text{Cl}_2$ -KRISTALSTRUKTUUR

en aan die kant van C_1 en C_1 van elke asimmetriese eenheid aangebring, terwyl die benaming van die atome onveranderd soos in Figuur 4.7 bly. Die intermolekulêre-interatoomafstande in Tabel 4.8 vertoon algemeen 'n los interaksie tussen meeste tipes atome wat gedeeltelik aan die onbekende waterstofposisies toegeskryf mag word. Teenstrydig met die effense laer digtheid van die β -fase word meer korter interaksies tussen atoompare in Tabel 4.9 opgemerk as wat vir die α -struktuurwaardes waargeneem is.

4.10 VINIEL-VINIËL-AFSTANDE

Een van die hoof doelstellinge van die struktuurondersoek is die noukeurige bepaling van die intervinielafstande. Sodanige afstande korter as 6 \AA is gelyktydig met die intermolekulêre-interatoomafstande bereken en verskyn met hulle berekende standaard afwykings in Tabel 4.9. Duidelikheidshalwe is die langer intervinielafstande, vir die vinielomgewing van vinielgroep $(C_6^i = C_7^i)D^i$, noukeurig met die hand bereken en tot die resultate in Tabel 4.9 bygevoeg.

Dit is opvallend dat een stel intervinielafstande, van die tipe $(C_6 = C_7)B$ tot $(C_6^i = C_7^i)M^i$, baie korter as enige van die ooreenkomstige afstande in die α -struktuur is. Hierdie metien-metileenaftand $d(C_6 \dots C_7^i) = 4.16 \text{ \AA}$, maak kop-aan-stert dimerisering moontlik, maar is egter nie die kortste intervinielafstand in die β -struktuur nie. Dié kop-aan-stert vinielafstand is ook langer as die 4 \AA -afstand wat Hirschfeld en Schmidt (1964) as maksimum afstand tussen reaksiesentra in polimeriseerbare sisteme voorstel. In teenstelling met bogenoemde 4.16 \AA intervinielafstand is die kortste afstand 'n metileen-metileensaftand nl.

TABEL 4.8

Die korter intermolekulêre-interatoomafstande met verwysing tot die asimmetriese eenhede in Figuur 4.8 en die benaming van atome in Figuur 4.7

atoom	ouer- asimmetriese eenheid	tot atoom	in buur- asimmetriese eenheid	inter- atoomafstand (Å)
Zn	B	C1'	E'	5.53
Zn	E	C ₂ '	D'	4.14
Cl	B	C1'	H'	5.33
Cl'	E'	C ₂ '	D'	3.77
Cl'	E'	C ₄ '	B'	3.60
Cl'	E'	C ₅ '	B'	3.47
Cl'	E'	C ₆ '	D'	4.04
Cl'	E'	C ₇ '	M'	3.71
N	E	C ₂ '	D'	3.94
C ₁	B	C ₂ '	D'	4.10
C ₁	E	C ₂ '	D'	3.66
C ₁	B	C ₆ '	D'	3.69
C ₂	B	C ₂ '	D'	3.45
C ₃	B	C ₂ '	D'	3.78
C ₄ '	B'	C ₃	F	3.89
C ₄ '	B'	C ₄	F	3.57
C ₄ '	B'	C ₇	F	4.09
C ₄ '	B'	C ₇	K	3.86
C ₅ '	B'	C ₆	F	4.00
C ₅ '	B'	C ₇	F	3.68
C ₆	B	C ₂ '	D'	3.86
C ₇	B	C ₇ '	M'	3.63

T A B E L 4.9

DIE INTERVINIELAFSTANDE VAN BETA-Zn(4-VPy)₂Cl₂
 MET VERWYSING TOT DIE ASIMMETRIESE EENHEDE
 IN FIGUUR 4.8 EN DIE ATOOMNOMENKLATUUR
 IN FIGUUR 4.7

Die viniel- atoom	in asimmetriese eenheid	tot die viniel- atoom	in buur- asimmetriese eenheid	het n inter- atoomafstand (Å)	en standaard- afwyking (Å)	Die viniel- atoom	in asimmetriese eenheid	tot die viniel- atoom	in buur- asimmetriese eenheid	het n inter- atoomafstand (Å)
C ₆	M'	C ₆	B	4.961	0.045	C ₆	D'	C ₆	G	8.901
C ₆	M'	C ₇	B	4.159	0.029	C ₆	D'	C ₇	G	9.338
C ₇	M'	C ₆	B	4.159	0.029	C ₇	D'	C ₆	G	7.823
C ₇	M'	C ₇	B	3.626	0.030	C ₇	D'	C ₇	G	8.221
N = (G + 1y)										
C ₆	D'	C ₆	F	4.448	0.048	C ₆	D'	C ₆	N	8.901
C ₆	D'	C ₇	F	4.526	0.035	C ₆	D'	C ₇	N	7.823
C ₇	D'	C ₆	F	4.526	0.035	C ₇	D'	C ₆	N	9.338
C ₇	D'	C ₇	F	4.427	0.045	C ₇	D'	C ₇	N	8.221
C ₆	D'	C ₆	B	5.466	0.054	C ₆	D'	C ₆	O'	7.530
C ₆	D'	C ₇	B	6.427		C ₆	D'	C ₇	O'	8.095
C ₇	D'	C ₆	B	6.427		C ₇	D'	C ₆	O'	7.142
C ₇	D'	C ₇	B	7.475		C ₇	D'	C ₇	O'	7.530
J = (E - 1y)										
C ₆	D'	C ₆	J	4.961	0.045	C ₆	D'	C ₆	M'	7.530
C ₆	D'	C ₇	J	4.159	0.029	C ₆	D'	C ₇	M'	6.288
C ₇	D'	C ₆	J	4.159	0.029	C ₇	D'	C ₆	M'	8.775
C ₇	D'	C ₇	J	3.626	0.030	C ₇	D'	C ₇	M'	7.530
C ₆	D'	C ₆	H	5.947	0.039	C ₆	D'	C ₆	A	8.588
C ₆	D'	C ₇	H	5.943	0.047	C ₆	D'	C ₇	A	9.652
C ₇	D'	C ₆	H	5.943	0.047	C ₇	D'	C ₆	A	8.195
C ₇	D'	C ₇	H	6.199		C ₇	D'	C ₇	A	9.221
K = (A + 1y)										
C ₆	D'	C ₆	I'	7.530		C ₆	D'	C ₆	K	8.588
C ₆	D'	C ₇	I'	8.775		C ₆	D'	C ₇	K	8.195
C ₇	D'	C ₆	I'	6.288		C ₇	D'	C ₆	K	9.652
C ₇	D'	C ₇	I'	7.530		C ₇	D'	C ₇	K	9.221
P' = (I' + 1y)										
C ₆	D'	C ₆	P'	7.530		C ₆	D'	C ₆	E	8.397
C ₆	D'	C ₇	P'	7.142		C ₆	D'	C ₇	E	9.444
C ₇	D'	C ₆	P'	8.095		C ₇	D'	C ₆	E	9.444
C ₇	D'	C ₇	P'	7.530		C ₇	D'	C ₇	E	10.540

$d(C_7B \dots C_7^iM) = 3.63 \text{ \AA}$ wat egter kop-aan-kop dimerisering sal veroorsaak. Hierdie kop-aan-kop oriëntasie geniet dieselfde voorkeur in die ander stel kort intervinieelafstande nl. $d(C_7^iD^i \dots C_7F) = 4.43 \text{ \AA}$. Dié verskynsel word ook in die α -struktuur waargeneem.

H O O F S T U K 5

B E S P R E K I N G

5.1 DIE ALFA NA BETA FASE-OORGANG

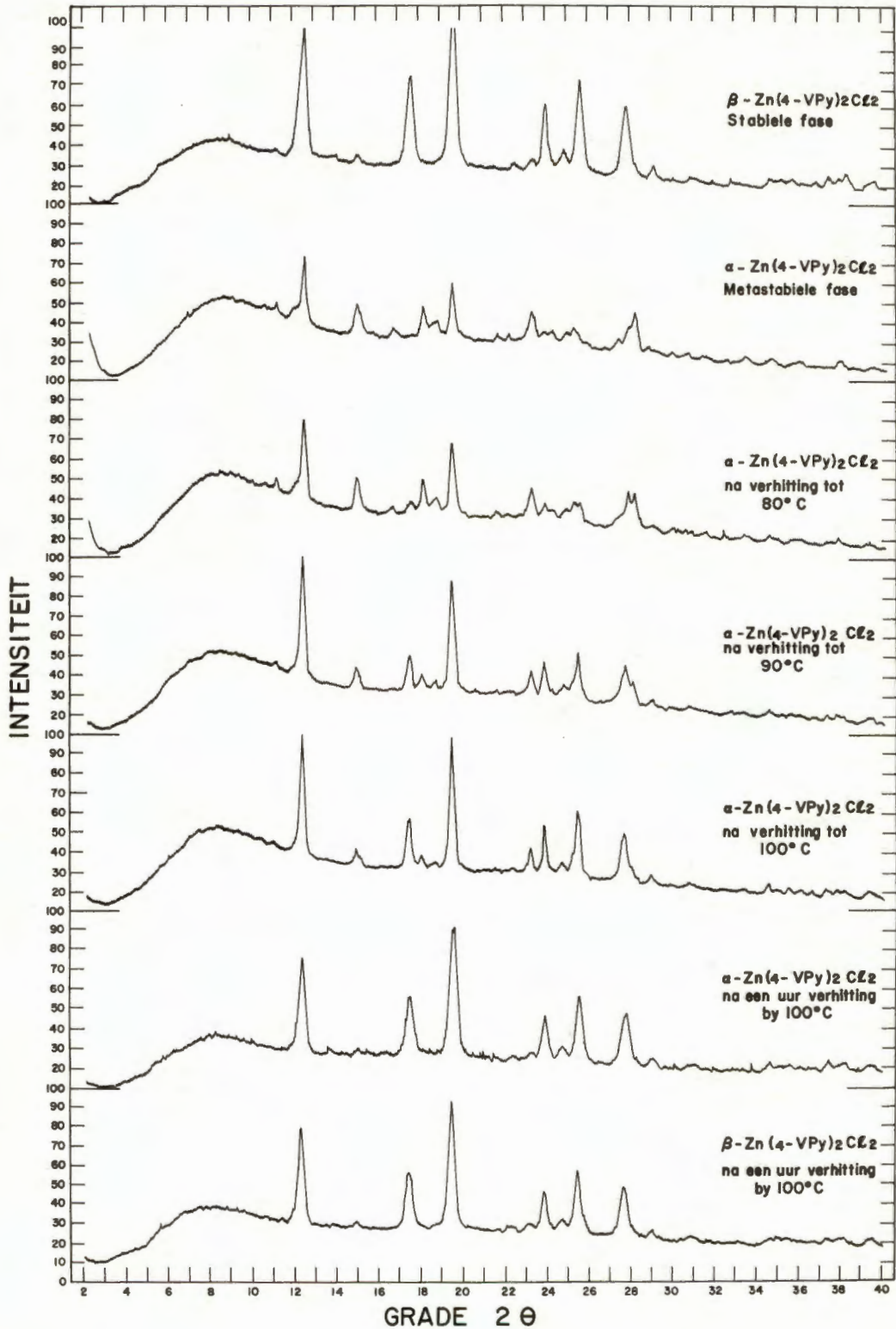
Die langer intervinielafstande van die α -struktuur was 'n aanduiding dat hierdie polimorfe modifikasie van dichlorido-bis-(4-vinielpiridien)-sink(II), of nie sou polimeriseer nie omdat die reaktiewe vinielsentra volgens die hipotese van Hirshfeld en Schmidt (1964) te ver van mekaar is; of volgens Cohen en Schmidt (1964) se bevindings met trans-kaneelsuur ook karakteristieke verskille in chemiese gedrag sou vertoon. Eersgenoemde moontlikheid is op grond daarvan dat mengsels van die twee fases volledig polimeriseer, verwerp. As gevolg van die ongewone hoë termiese effekte wat vir albei strukture waargeneem is, is 'n faseoorgang in die lae temperatuurgebied tussen 0°C en 0°K verwag. Die eksperimentele X-straaldiffraksie-opstelling wat Snyman (1965) beskryf, is toegepas om hierdie lae temperatuurgebied (tot -160°C) vir moontlike faseveranderinge te ondersoek. Beide α - en β -fases was oor dié temperatuurgebied stabiel. Die enigste ander moontlikheid was dus 'n fase-oorgang in die temperatuurgebied tussen kamertemperatuur en 110°C waarby polimerisering begin.

Reguit-uitdowing van die α -fasekristalle teenoor die skuins-uitdowing van die β -fase onder gepolariseerde lig het 'n gerieflike metode van ondersoek aan die lig gebring. Die α -fasekristalle is op 'n verhitingsplaatvorm onder 'n polariserende mikroskoop verhit.

Duidelike veranderinge in die geaardheid van die uitdowing is in die omgewing van $74 - 80^{\circ}\text{C}$ waargeneem. Die poeierdiffraksiepatroon van die α -fase voor verhitting het duidelik van dié na verhitting verskil, terwyl laasgenoemde dieselfde as dié van die β -fase is. Voordat polimerisering 'n aanvang neem gaan die metastabiele α -struktuur dus deur 'n fase-verandering in die stabiele β -struktuur oor. Oortuigende bewys hiervoor volg uit die X-straaldiffraktogramme in Figuur 5.1, waarin die α -fase voor verhitting met die α -fase na verhitting vergelyk word. Laasgenoemde stem presies met die diffraktogram van die β -fasekristalle ooreen.

5.2 TOPOCHEMIESE BESKOUIING VAN DIE FASE-OORGANG

Die metastabiele α -struktuur se kortste intervinieelafstande (4.40 en 4.57 \AA) is albei langer as die 4 \AA limietwaarde wat deur Hirshfeld en Schmidt (1964) voorgestel is. Dat hierdie fase nie regstreeks polimeriseer nie maar eerder in die β -struktuur met sy veel gunstiger (3.63 en 4.16 \AA) intervinieelafstande oorgaan, is dus 'n oortuigende bevestiging van Hirshfeld en Schmidt se postulaat. Die geometriese beheer wat deur die kristalrooster op reaksies in die vaste toestand uitgeoefen word, word duidelik deur dié gedrag van die α -struktuur geïllustreer. Die langer intervinieelafstande en die molekulêre oriëntasies in dié struktuur is skynbaar 'n ongunstige toestand waarin te veel molekulêre beweging vir 'n vaste-toestandsreaksie vereis word, of gestel in Hirshfeld en Schmidt-terminologie — reaksies wat molekulêre diffusie vereis. Hierdie waarneming is in ooreenstemming met die topochemiese postulaat van Cohen en Schmidt (1964) nl. dat reaksies in die vaste toestand met 'n minimum mate van atomiese of molekulêre beweging plaasvind. Die α - na β -fase-



FIGUUR 5.1 DIE FASE-OORGANG VAN α - NA β -DICHLORIDO-BIS-(4-VINIELPIRIDIE)-SINK(II) DEUR 'n VERGELYKING VAN X-STRAALDIFFRAKTOGRAMME

oorgang bevestig sodanig dat daar beherende topochemiese of geometriese faktore vir reaksies in die vaste toestand bestaan en bewys dus die daaruit voortvloeiende gevolgtrekking dat vir enige reaksiesisteen in die vaste toestand, 'n afstandslimiet tussen sy reaksie-sentra bestaan waarbo reaksie nie meer kan plaasvind nie.

5.3 TOPOCHEMIESE FAKTORE IN DIE BETA-STRUKTUUR

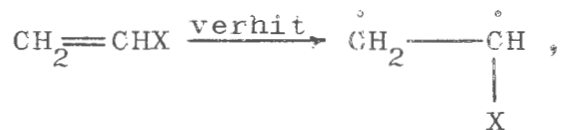
In β -dichloridó-bis-(4-vinielpiridien)-sink(II) word die omgewing van elke $>C=C<$ -sentrum deur twee naaste vinielbure gekarakteriseer. Hierdie vinielbure word deur die drie kortste stelle intervinielafstande in Figuur 4.8a aangedui. Die korter stel afstande, tussen die vinielgroepe van asimmetriese eenhede B en M' byvoorbeeld, het een kop-na-kop kontak van 3.63 \AA (tussen atome $C_7(B)$ en $C_7'(M')$). Hierdie twee vinielgroepe is deur 'n simmetriesenter by $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ verwant. Dié tipe kontak stem merkwaardig met die 3.7 \AA waarde van Hirshfeld en Schmidt (1964) vir die inter- $>C=C<$ -skeiding in trans-kaneelsuur ooreen wat ook oor 'n senter van simmetrie is. Trans-kaneelsuur dimeriseer in die vaste toestand met ultraviolet bestraling. Die 4.16 \AA kop-na-stert afstand tussen atome $C_7'(M')$ en $C_6(B)$ is egter veel langer as die gemiddelde van die korter afstande wat Hirshfeld en Schmidt (1964) vir verskeie ander sisteme, wat in die vaste toestand polimeriseer, aangee. Die tweedekortste stel afstande in die β -struktuur is tussen die vinielgroepe van B en Q. Alhoewel hierdie waardes veel langer as die hipotetiese 4 \AA limietwaarde is, bly die afstande vir die kettingvoortplantingsmeganisme, gedurende polimerisering, steeds belangrik. Hirshfeld *et al.* (1964) maak ooreenkomstig van twee stelle korter intervinielafstande melding in hul model vir die polimerisering

van akrielsuur met radiale kettinginkrimping en alternerende kop-aan-kop en stert-aan-stert-skakeling.

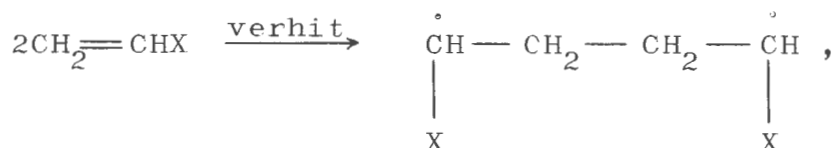
Volgens Hirshfeld en Schmidt (1964) sal absorpsie van die aktiverende straling die molekulêre struktuur, essensieel onveranderd laat. Gevolglik is dit baie betekenisvol dat die β -struktuur een intervinieelafstand korter as 4 \AA het en wel polimeriseer teenoor die α -struktuur wat net intervinieelafstande langer as 4 \AA het en nie polimeriseer nie. Hierdie waarneming is sodanig 'n noodsaaklike topochemiese voorvereiste dat dimerisering moet plaasvind voordat kettingvoortplanting kan begin.

5.4 POLIMERISERINGSMEGANISMES

Om volgens topochemiese oorwegings 'n aanneemlike meganisme vir polimerisering in die vaste toestand vir die β -struktuur voor te stel, is duidelik teenstrydig met die algemene opvatting van kop-aan-stert polimerisering. Die reaksiemeganisme word verder gekompliseer deurdat dusver nie 'n definitiewe inisieëringsmeganisme bekend is nie. Termiese inisieëring kan op grond van energie-oorwegings nie sondermeer aanvaar word nie. Volgens Flory (1953) kan unimolekulêre termiese inisieëringsmeganismes, soos byvoorbeeld die opening van die dubbelband om 'n monomeriese diradikaal te vorm,

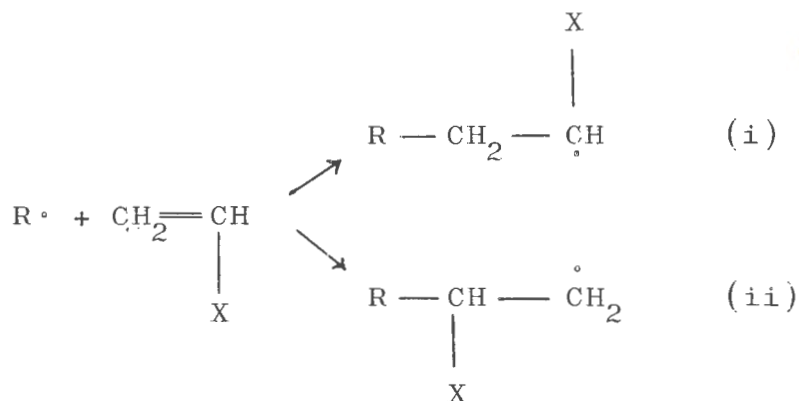


eenvoudig verwerp word vanweë die hoë aktiveringsenergie (ongeveer 50 k.kal.) wat benodig word. In teenstelling hiermee is die aktiveringsenergie vir die bimolekulêre reaksie,



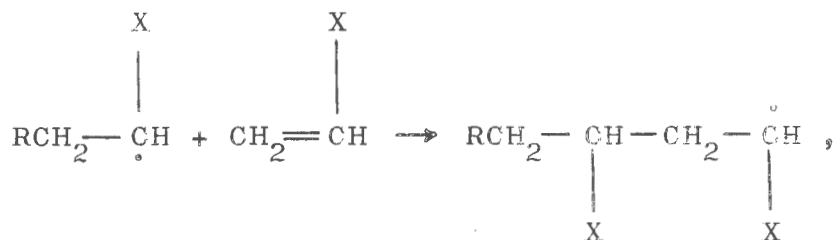
slegs 20 tot 30 k.kal. per mol (Flory, 1937) en dus energeties 'n veel aantrekliker moontlikheid.

Die waarskynlikheid van 'n vryradikaal inisieëringsmeganisme mag nie uitgesluit word nie. Staudinger en Urich (1929) het byvoorbeeld bewys dat metielakrielaat met verhitting tot 100°C in die afwesigheid van suurstof nie polimeriseer nie, maar met toelating van lug-suurstof onmiddellik reageer. Van belang egter is die meganismes waarvolgens vryradikaal-polimerisering plaasvind. Volgens Billmeyer (1962) kan die addisie van 'n vinielmonomeer aan 'n vryradikaal R^{\cdot} as volg voorgestel word,

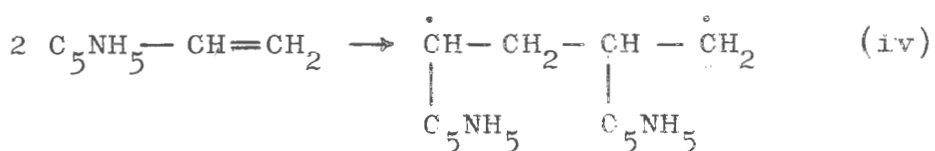
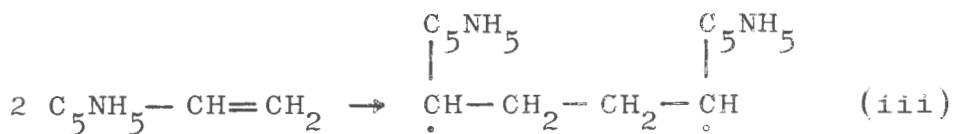


Die reaksie wat lei tot die mees stabiele produk word algemeen begunstig omdat die radikaal $\text{RCH}_2 - \overset{\cdot}{\text{C}}\text{H} \text{X}$ (i) deur resonansie met die substituent X baie meer as radikaal (ii) gestabiliseer word. Resonansie-stabilisering deur onversadigde substituent soos byvoorbeeld X = feniel, piridien en viniel, gee 'n laer aktiveringsenergie. Aangesien radikaal-(i) sodanig die laagste energie besit word resonansie-stabilisering dus bepalend vir die inisieëringsproses. Die daaropvolgende

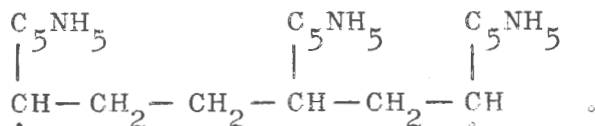
addisie-stappe (uit 'n stabiliseringsoogpunt) word ooreenkomstig deur die substituentresonansie bepaal. Kop-aan-stert addisie,



geniet dus voorkeur sonder enige verandering van die resonansie-stabiliseringsenergie. 'n Soortgelyke stabiliseringsmeganisme kan vir die bimolekulêre reaksie van Flory (1953) afgelei word. Vinielpiridien-dimerisering sal dus as volg plaasvind:



Van hierdie twee diradikale is die kop-aan-kop vorm (iii), as gevolg van sy laer aktiveringsenergie, die waarskynlikste. Addisie aan (iii) sal in alle verdere stappe, op grond van hierdie kinetiese oorwegings, slegs kop-aan-stert plaasvind:



Een kop-aan-kop skakeling met (iv) is nodig om dieselfde stabilisering en gevolglik ook dieselfde produk te gee.

Baie teenstrydighede waarin die moontlikheid van uitsluitlike kop-aan-stert of kop-aan-kop-stert-aan-stert-addisie bepleit word kom in die literatuur voor. Deur ortodokse chemiese metodes het Marvel en

sy medewerkers (1938, 1939) bevestig dat hoofsaaklik kop-aan-stert-addisie in die meeste vinyl-polimeriseringsreaksies plaasvind. Marvel en Levesque (1939) weerspreek egter hul eie bevindings deur te bewys dat peroksied-inisieëring van akrilielchloried slegs kop-aan-kop-stert-aan-stert-polimerisering gee. Van meer waarde is die resultate van Charles, Spector en Tumbolo (1967) waardeur poli-propileenoksied deur volledige katalitiese osonolise tot basiese produkte wat dipropi-leenglikool bevat het, afgebreek is. Hul het dus bewys dat 'n sekere mate van kop-aan-kop-stert-aan-stert polimerisering wel in reaksies wat oorwegend kop-aan-stert verloop, plaasvind. Hierdie gevolgtrekking is in die literatuur deur verskeie ander ondersoekers ondersteun.

Dieselfde mate van onsekerheid volg uit 'n korrelasie van die verskillende energie-waardes vir hierdie reaksie-tipes. Evans en Polanyi (1943) het byvoorbeeld die volgende waardes vir isobuteen bereken:

kop-aan-stert-addisie : 19.5 k.kal.,
 stert-aan-stert-addisie: 27.0 k.kal.,
 kop-aan-kop-addisie : 12.0 k.kal.

per mol vir dié eksotermiese reaksies. Die ooreenstemmende polimerisasieenergie is 12.8 k.kal. per mol (Bawn, 1948). Hierdie ooreenkoms aan die kop-aan-kop-energiewaarde skryf Evans en Polanyi (1948) aan steriese effekte wat die kop-aan-stert polimerisasiewarmte met 7 k.kal. sou verlaag, toe.

Betroubare polimerisasiewarmtes is vir die reaksie van 2-vinielpiridien deur Bengough en Henderson (1965) bepaal. Vir 'n polimeriseringsnelheid van 2.88%/uur by 25^o C het hul 'n gemiddelde $\Delta H=17.3$ k.kal./mol, bepaal.

Uit die voorgaande bespreking kan afgelei word

dat vinielpolimerisering tot 'n groot mate deur kop-aan-stert-skakelings plaasvind en dat klein persentasies kop-aan-kop-stert-aan-stert reaksies wel moontlik is. Die mate van kop-aan-kop-stert-aan-stert-polimerisering sal noodwendig van die monomeerstrukture, meganisme van inisieëring (wat resonansie-stabilisering vir vryradikaalmeganismes insluit) en van topochemiese faktore vir polimerisering in die vaste toestand afhang.

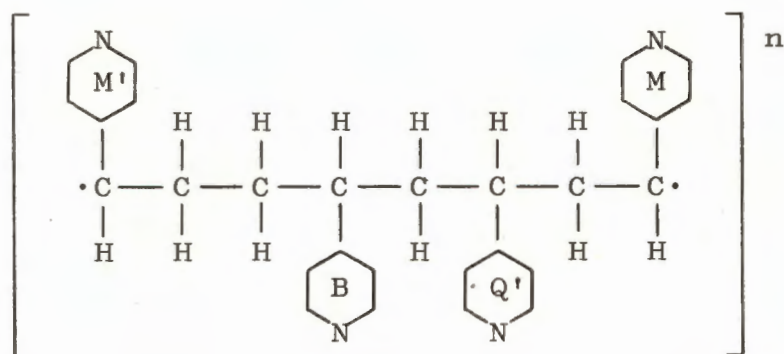
5.5 TOPOCHEMIESE MEGANISME VIR POLIMERISERING IN DIE VASTE TOESTAND

'n Moontlike meganisme sonder diffusie, dit wil sê volgens geometriese oorwegings alleen, kan aan die hand van die β -struktuur vir polimerisering in die vaste toestand voorgestel word.

By temperature hoër as kamertemperatuur sal verwag word dat die vinielgroepe meer libreer, sodat die simmetrie-senter-verwante atome nader aan mekaar ossilleer. Dit is dus waarskynlik dat die C_7 -atome van een paar vinielgroepe, byvoorbeeld dié van asimmetriese eenhede B en M' in Figuur 4.8a, kop-aan-kop sal skakel. Die gevormde diradikaal, $CH_2=CH-C_5H_5N-ZnCl_2-NC_5H_5-CH-CH_2-CH_2-CH-C_5H_5N-ZnCl_2-NC_5H_5-CH=CH_2$ word deur resonansie met die piridienringe gestabiliseer. Deur die dimerisering word die $\cdot C_6(B)$ - en $\cdot C_6(M)$ -koolstofradikale gunstiger ten opsigte van die $C_7(Q')$ - en $C_7(K)$ -vinielatome georiënteer. Daar word aangeneem dat die kettingvoortplantingstap nie so afstandsaafhanklik as die inisieëringstap is nie omdat eersgenoemde essensieel 'n vryradikaalreaksie is. Kettingvoortplanting kan deur stert-aan-kop-skakeling van $C_6(B)$ met $C_7(Q')$ en $C_6(Q')$ met $C_7(M)$, sonder enige verlies aan stabiliseringsenergie, plaasvind. Dit is duidelik dat gelyktydige kettinginkrimpings met die

verval van die kristalrooster gepaard sal gaan. Die reeds oorspanne Zn - N-bindings sal gevolglik maklik deur protonisering verbreek word.

Die resulterende polimeer-kettingstruktuur sal, volgens die benaming van vinielpiridiengroepe in Figuur 4.8a, soos volg wees:



Elke polimeer-ketting behoort, as die voortplantingsreaksie langs een rigting in die kristal verloop, dus ten minste een kop-aan-kop skakel te bevat. Die persentasie kop-aan-kop-addisies sal dus bepaal word deur die aantal posisies in die kristal waarby dimerisering plaasvind. Die polimeriseringsprodukte behoort dus ook stereonormaal te wees as die persentasie kop-aan-kop addisies klein is.

Verskeie van die dichlorido-bis-(2- en 4-vinielpiridien)-metaal(II) en tetrakis-(2- en 4-vinielpiridien)metaal(II) verbindingsreeks bly nog struktureel onaangeraak wat waardevolle informasie oor reaksies in die vaste toestand aan die lig mag bring.

B R O N N E R Y K

Die afkortings vir wetenskaplike joernale is sover moontlik uit die „World List of Scientific Periodicals“ (1963), geneem.

ABRAMS, S.C., 1953. Acta Crystallogr. 8, 661.

ARNEW, N.H. & LARKWORTHY, L.F., Sept. 1965. J. Chem. Soc. 868, 4669-71.

BAK, B., HANSEN, L. & RASTRUP-ANDERSEN, J., 1954. J. Chem. Phys. 22, 2013.

BAWN, C.E.H., 1948. The Chemistry of High Polymers, 183. Butterworths, London.

BENGOUGH, W.I. & HENDERSON, W., 1965. Trans. Faraday Soc. 61, 141-149.

BILLMEYER, F.W., 1962. Textbook of Polymer Science. 262-270. Interscience, New York & London.

BOONSTRA, E.G., 1966. Doktorale proefskrif, Universiteit van Natal. 122-139.

BOONSTRA, E.G., 1966. Acta Crystallogr. 21, 834.

BRAGG, L.W., The Crystalline State, Volume I (A General Survey). 6e uitgawe, G. Bell & Sons, London.

BUERGER, M.J., 1960. Crystal Structure Analysis. Wiley, New York.

BUERGER, M.J., 1962. X-Ray Crystallography. Wiley, New York.

BUERGER, M.J., & NIIZEKI, N., 1958. Am. Min. 43, 726.

BUSING, W.R. & LEVY, H.A., 1959a. A Crystallographic Least-Squares Refinement Program for the IBM 704 (ORXLS). Oak Ridge National Laboratory. Report No. 59-4-37.

BUSING, W.R. & LEVY, H.A., 1959. A Crystallographic Function and Error Program for the IBM 704 (ORXFE), Oak Ridge National Laboratory. Report No. 59-12-3.

CHARLES, C.P., SPECTOR, R. & TUMOLO, A.L., 1967. J. Polymer Sci. Part A-1, 5, 407-416.

- CLARK, R.J.H. & WILLIAMS, C.S., 1964. Chem. & Indust. 1317.
- COCHRAN, W., 1948. J. Scient. Instrum. 25, 253.
- COHEN, M.D. & SCHMIDT, G.M.J., 1964. J. Chem. Soc., 383, 1996-2000.
- CRUICKSHANK, D.W.J., 1956a. Acta Crystallogr. 2, 747.
- CRUICKSHANK, D.W.J., 1965. Acta Crystallogr. 19, 153.
- DAUBEN, C.H. & TEMPLETON, D.H., 1955. Acta Crystallogr. 8, 841.
- DE BOER, J.H., 1961. Reactivity of Solids, 7. Elsevier, Amsterdam.
- DUNITZ, J.D., 1957. Acta Crystallogr. 10, 307-313.
- EVANS, A.G. & POLANYI, M., 1947. J. Chem. Soc. 252.
- EVANS, A.G. & POLANYI, M., 1943. Nature. 125, 738.
- FLORY, P.J., 1937. J. Am. Chem. Soc. 59, 241.
- FLORY, P.J., 1953. Principles of Polymer Chemistry, 130. Cornell University Press, Ithaca, New York.
- FRASER, K.A. & HARDING, M.M., 1967. Acta Crystallogr. 22, 75.
- GARNER, W.E., 1955. The Chemistry of the Solid State. Butterworths, London.
- GILL, N.S., NUTTAL, SCAIFE & SHARP., 1961. J. Inorg. Nucl. Chem. 18, 79.
- GILL, N.S., NYHOLM, R.S., BARCLAY, G.A., CHRISTIE, T.I. & PAULING, P.J., 1961. J. Inorg. Nucl. Chem. 18, 88-97.
- GOLDSTEIN, K., MOONEY, E.F., ANDERSON, A. & GEBBIE, H.A., 1965. Spectrochim. Acta. 21, 105.
- HAMILTON, W.C., 1955. Acta Crystallogr. 8, 185.
- HENRY, N.F.M., LIPSON, H. & WOOSTER, W.A., 1960. The Interpretation of X-Ray Diffraction Photographs. MacMillan, London.
- HIRSHFELD, F.L. & SCHMIDT, G.M.L., 1964. J. Polymer Sci. Part A-1, 2, 2181-2190.

HUGHES, E.W., 1941. J. Am. Chem. Soc. 63, 1737.

INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRYSTALLOGRAPHY.

1952. Volume I.
1959 . Volume II.
1962 . Volume III. Kynoch Press, Birmingham.

JAMES, R.W., 1948. The Crystalline State, Volume II (The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays). G. Bell & Sons, London.

KING, H.C.A., KÖRÖS, E. & NELSON, S.M., 1963. J. Chem. Soc. 1039, 5449-5459.

KLEINBERG, J., ARGERSINGER, N.J. & GRISWOLD, E., 1960. Inorganic Chemistry. Heath & Co., Boston.

LIPSON, H. & COCHRAN, W., 1966. The Crystalline State, Volume III (The Determination of Crystal Structures). G. Bell & Sons, London.

MACGILLAVRY, C.H. & BIJVOET, J.M., Z. Kristallogr. 94, 249.

MARVEL, C.S. & LEVESQUE, C.L., 1939. J. Am. Chem. Soc. 61, 3244.

MARVEL, C.S. et al. J. Am. Chem. Soc. 1938 60, 280. 1045.
1939 61, 3241.

MOELWYN-HUGHES, E.A., 1964. Physical Chemistry. Pergamon Press.

NELSON, S.M. & SHEPHERD, T.M., 1965. J. Chem. Soc. 3276.

NYBURG, S.C., 1961. X-Ray Analysis of Organic Structures, 303. Academic Press, New York & London.

PAULING, L., 1960. The Nature of the Chemical Bond. Cornell Univ. Press, New York.

PHILLIPS, D.C., 1954. Acta Crystallogr. 7, 746.

PHILLIPS, D.C., 1956. Acta Crystallogr. 9, 819.

PORAI-KOSHITS, M.A., ATOVMYAN, L.O. & TISHCHENKO, G.N., 1960. Zhurnal Strukturnoi Khimii, 1, no.3, 337-341.

RAE, A.I.M. & BARKER, W.W., 1961. Acta Crystallogr. 14, 1208-9.

SLY, W.G. & SHOEMAKER, D.P., 1960.

MIFR1: Two- & Three-Dimensional Crystallographic
Fourier Summation Program for the IBM 704 Computer.
M.I.T. Tech. Rep.

SNYMAN, J.A., 1965. MSc-verhandeling,
Univ. van S.A. 10-18.

ST. DINGER, H. & URICH, E., 1929.
Helv. Chim. Acta. 62, 1127.

The Chemical Society, London, 1958.
Tables of Interatomic Distances and Configuration
in Molecules and Ions. M 179.

POTCHEFSTROOMSE UNIVERSITEIT VIR C.H.O.

M.Sc.-eksamen, November 1966

CHEMIE

Maks.: 100

Tyd: 3 uur

Eksaminatore: 1. Prof. J.A. van den Berg
2. Dr. G. Gafner.

Beantwoord VIER vrae.

1. Verduidelik die fisies-chemiese grondslag van infrarooispektra as 'n metode om molekulêre struktuur vas te stel.
2. Gee 'n teoretiese uiteensetting van magnetiese kern- en spinresonans as 'n fisies-chemiese metode om molekulêre struktuur te bepaal.
3. Beskryf molekulêre simmetrie met behulp van die sogenaamde puntgroepe. Lig dit toe met verklarende voorbeelde.
4. Gee 'n verduideliking uit fisies-chemiese gesigspunt van elektrondiffraksie as 'n metode om informasie in verband met molekulêre struktuur te verkry.
5. Beskryf die massaspektrometriese metode van struktuurbevestiging. Dui aan hoe informasie in verband met molekulêrgewig en bindingsenergieë verkry kan word.
6. Gee 'n verduideliking van Fourier-sintese as 'n metode om 'n elektrondigtheidsdiagram af te lei.

DANKBETUIGINGS

Die skrywer wil hiermee sy opregte waardering aan die Nasionale Instituut vir Metallurgie en aan die Nasionale Fisisiese Navorsingslaboratorium van die Suid-Afrikaanse Wetenskaplike Nywerheidsnavorsingsraad betuig; en sy dank aan die volgende wetenskaplikes oordra:

Dr. G. Gafner, hoof van die Chemiese Fisika-groep van die Nasionale Fisiese en Nasionale Chemiese Navorsingslaboratoriums, vir sy onderrig gedurende die ondersoek;

Professor dr. J.A. van den Berg, hoof van die Department Chemie en die afdeling Fisiese-Chemie aan die Potchefstroomse Universiteit vir Christelike Hoër Onderwys, wat as leier van hierdie navorsingstudie opgetree het;

Professor dr. P.H. Stoker, hoof van die Departement Fisika aan die Potchefstroomse Universiteit vir Christelike Hoër Onderwys, wat die reëlins vir hierdie studie aangevoer het;

Dr. N.H. Agnew van die Nasionale Chemiese Navorsingslaboratorium, wat die probleem voorgestel en die betrokke verbindings gesintetiseer het;

Drr. E.G. Boonstra, J.C.A. Boeyens en mnr. L.J. Admiraal, X-straalkristallograwe van die Nasionale Fisiese Navorsingslaboratorium, vir hul belangstelling;

Dr. S.A. Hiemstra, hoof van die afdeling Mineralogie van die Nasionale Instituut vir Metallurgie, vir sy belangstelling as skakelbeampte;

Dr. A.E. Robinson, Direkteur van die Nasionale Instituut vir Metallurgie en dr. A. Strasheim, Direkteur van die Nasionale Fisiese Navorsingslaboratorium, vir hul toestemming om hierdie verhandeling te publiseer.