

การศึกษาอิทธิพลของตัวทำละลายต่าง ๆ และค่าคงที่ของแรงยูเรย์-บรอดเลย์
ในโมเลกุลของสารอินทรีย์บางชนิด



นางสาว ภควดี หาญประสพวัฒน์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
แผนกวิชาเคมี
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

002227

I16824118

STUDIES OF SOLVENT SHIFTS AND UREY-BRADLEY
FORCE CONSTANTS OF SOME INORGANIC MOLECULES

Miss Pakawadee Hanprasopwattana

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
Department of Chemistry
Graduate School
Chulalongkorn University

1974

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University,
in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of
Master of Science.

..... *B. Tamthai*

Dean of the Graduate School

Thesis Committee

Sant Teetakun Chairman

Salag Dhabanandana

Jun E. Kenney

.....

Thesis Supervisor

Dr. J.Y.H. Chau

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การศึกษาอิทธิพลของตัวทำละลายต่างๆและและค่าคงที่ของแรง
 ยูเรย์ - บรอดเลย์ในโมเลกุลของสารอนินทรีย์บางชนิด
 ชื่อ นางสาว ภควดี หาญประสพวัฒน์
 แผนกวิชา เคมี
 ปีการศึกษา 2517



บทคัดย่อ

วิทยานิพนธ์นี้ประกอบด้วย 2 ส่วนคือ

ส่วนแรกเป็นการวิจัยที่อาศัยการทดลองเป็นพื้นฐาน (experimental research) ได้แก่การศึกษาเกี่ยวกับอิทธิพลของตัวทำละลายต่างๆ ที่มีต่อสารประกอบเชิงซ้อนของอเซทิลลอสซีโตเนทของโลหะทรานสิชัน 10 ตัว คือ สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะที่มีวาเลนซ์เท่ากับ 2 มีโลหะพาลลาเดียม (Pd) ทองแดง (Cu) สังกะสี (Zn) โคบอลต์ (Co) แมงกานีส (Mn) นิกเกิล (Ni) และสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะที่มีวาเลนซ์เท่ากับสาม มีโลหะโคบอลต์ โครเมียม เหล็ก และแมงกานีส สารประกอบเชิงซ้อนพวกนี้มีโครงสร้างของโมเลกุล เป็นแบบ "bonded system" ซึ่งยังไม่มีใครเคยศึกษาเกี่ยวกับอิทธิพลของตัวทำละลายต่างๆที่มีต่อสารประกอบเชิงซ้อนพวกนี้มาก่อน เครื่องมือที่ใช้ในการศึกษาอิทธิพลดังกล่าวคือ อินฟราเรด สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ และศึกษาเฉพาะในช่วงความถี่ 1750 ถึง 1250 เซนติเมตรกำลังลบหนึ่ง

จากการศึกษาเรื่องนี้ ทำให้เราสามารถ กำหนดลงไปได้ว่าการสั่นพื้นฐานอันเนื่องมาจากการยืดของพันธะ $C=O$ และ $C=C=C$ เกิดที่ความถี่ใด นอกจากนี้ยังพบในแถบ (band) อื่นๆนอกเหนือจากที่มีผู้เคยพบในสารประเภทนี้ ซึ่งอาจจะเนื่องมาจาก combination bands, overtones, polymeric species และ ligand - crystal field effects

ยิ่งกว่านั้นยังได้คำนึงถึงโอกาสของการเกิดปรากฏการณ์ Fermi resonance ขึ้นในระบบที่ศึกษา ขอบเขตของ electrons ที่กระจายอยู่ใน chelate rings

และความแข็งแรงของพันธะทางเคมี ระหว่างโลหะ กับออกซิเจนในสารประกอบ
เชิงซ้อนพวกนี้

ส่วนที่ต้องเป็นส่วนที่ต้องการฝึกการวิจัยที่ใช้เหตุผลเป็นพื้นฐาน (theoretical
research) ได้แก่การทำนายความถี่ซึ่งยังไม่สามารถตรวจพบได้ ด้วยการทดลอง
กับโมเลกุลรูปสามเหลี่ยม สี่รูปประภทกัน (tetrahedral molecule) บางตัว
โดยใช้วิธีที่เรียกว่า " empirical plots " คือการเขียนกราฟระหว่างความถี่ที่
วัดได้ กับมวลของโมเลกุลแล้วอ่านความถี่ที่ต้องการทราบจากความถี่ที่เรานำไป
คำนวณค่าคงที่ของแรงยูเรย์-บรอดเลซ์ และเปรียบเทียบค่าที่ได้กับค่าคงที่นี้ของ
โมเลกุล อื่น ๆ ที่อยู่ในหมู่เดียวกัน พบว่าค่า คงที่เหล่านี้มีเครื่องหมายชนิดเดียวกัน
ความถี่ที่ได้จากการทำนายโดยวิธีนี้ เมื่อเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการใช้
" product rule " พบว่าส่วนใหญ่แล้ว ความผิดพลาดจากการใช้วิธีนี้จะน้อยกว่า

Thesis Title : Studies of Solvent Shifts and Urey-Bradley
Force Constants of Some Inorganic Molecules.
Name : Miss Pakawadee Hanprasopwattana
Department : Chemistry
Academic Year : 1974

ABSTRACTS

The thesis consists of two parts.

Part I: Solvent shifts studies of M(II) and M(III) acetylacetonates where M=Pd(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II), Co(II), Co(III), Cr(III), Fe(III), Mn(II) and Mn(III) are reported between 1750-1250 cm^{-1} region in twenty odd solvents. It is the first time that a "bonded" system has been studied. Definitive assignments are made on fundamental C=O and C=C-C stretching vibrations. New bands are also reported. These are probably due to combination bands/overtones, polymeric species, and Ligand-crystal field effects. The possibility of Fermi resonance; the degree of π electron delocalization in the chelate rings and M-O bond strengths are also discussed.

Part II: The unobserved frequencies of some tetrahedral molecules are predicted by a new empirical plot method: frequency against mass. Then the Urey-Bradley force constants of these molecules are calculated, and compared with those molecules of the same family group. The trends of the force constants of the same family group are satisfactory. The predicted

frequencies are comparable to those obtained from the product rule. In most cases, the errors are smaller than the product rule method.

ACKNOWLEDGEMENTS

Grateful acknowledgement is accorded to my supervisor, Dr. J.Y.H. Chau, who was especially helpful in guiding, advising and encouraging me throughout this research and also in preparing this thesis. I am very much obliged to Dr. Sunt Techakumpuch, Dr. Salag Dhabhanandha, and Dr. Jean Kronberg for their valuable suggestions as thesis examiners.

Appreciation is expressed to the Department of Chemistry of Chulalongkorn University for providing a University Development Commission (UDC) scholarship for this work; to the University Development Commission (UDC) for supporting the research programme and granting a fellowship.

I wish to thank my friends who were always helpful in typing the manuscript, drawing figures, proof reading, and so on as the successive chapters appeared.

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (in Thai)	iv
ABSTRACT	vi
ACKNOWLEDGEMENTS	viii
PART I	
CHAPTER	
I. INTRODUCTION	1
II. EXPERIMENTAL	
2.1 Reagents	8
2.2 Procedure	8
III. RESULTS, DISCUSSION AND CONCLUSION	
3.1 General Features	10
3.2 Assignments of Divalent and Trivalent Metal Acetylacetonate Complexes	28
3.3 The Pd(II) Anomaly	35
3.4 Fermi Resonance and Jahn-Teller Splitting in M(III)	38
3.5 Polymeric Species, Overtones, and Combination Bands in M(II)	39
3.6 Electron Delocalization of Chelate Ring	39
3.7 Solvent Shifts of C=O and M-O Bond Strengths in M(II) and M(III)	40

	PAGE
3.8 Conclusion	44
REFERENCES	46
 PART II	
CHAPTER	
I. INTRODUCTION	49
II. THEORETICAL CONSIDERATIONS AND CALCULATIONS	
2.1 Principle of the Wilson GF Matrix Method	52
2.2 The Urey-Bradley Force Field (UBFF)	56
2.3 The Teller-Redlich Product Rule	59
III. RESULTS, DISCUSSION AND CONCLUSION	
3.1 Empirical Plots	62
3.2 The Product Rule	62
3.3 The Urey-Bradley Force Field (UBFF)	68
3.4 Discussion	69
3.5 Conclusion	71 a
REFERENCE	78
VITA	79

Part I

Infrared Solvent Shifts Studies of Some Acetylacetonate Complexes.