

การศึกษาอิทธิพลของตัวทำละลายต่างๆที่มีต่ออัตราไวโอเลตสเปกตรัมของ  
โพลีอะเซททีลอะซีโทเนนทางตัว

4

นายสุรินทร์ ทมธนจันทร์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาคณะหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
แผนกวิชาเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2519

UV SOLVENT EFFECT STUDIES OF  
SOME METAL ACETYLACETONATES

Mr. Surin Monchan

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

Department of Chemistry

Graduate School

Chulalongkorn University

1976

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

*Kisid Prochnabool*  
.....

Dean of the Graduate School

Thesis Committee

*Salay Dhabanandana* Chairman  
.....

*Maen Amorasit*  
.....

*Sunt Techakungrak*  
.....

Thesis Supervisor

Dr. J.Y.H. Chau

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การศึกษา อิทธิพลของตัวทำละลายต่างๆ ที่มีต่อ อุลตราไวโอเลต สเปกตรัมของ โลหะอะเซทิลอะซิโตน บางตัว
ชื่อ	นาย สุรินทร์ หมอนจันทร์
แผนกวิชา	เคมี
ปีการศึกษา	2518

### บทคัดย่อ

การศึกษาเกี่ยวกับอิทธิพลของตัวทำละลายต่างๆ ที่มีต่อ อุลตราไวโอเลต แอ็บซอร์พชัน สเปกตรัม ของสารประกอบเชิงซ้อนของอะเซทิลอะซิโตนของโลหะ บางตัว คือ สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะที่มีวาเลนซ์เท่ากับสอง มีโลหะ นี้เกิด แมงกานีส โคบอลต์ สังกะสี ทองแดง พาลลาเดียม และสารประกอบเชิงซ้อนของ โลหะที่มีวาเลนซ์ เท่ากับสาม มีโลหะ แมงกานีส เหล็ก โครเมียม และโคบอลต์

จากการศึกษาเรื่องนี้ พบว่า สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะที่มีวาเลนซ์ เท่ากับสอง เมื่อละลายในตัวทำละลายที่เป็น แอลกอฮอล์หรือน้ำ โมเลกุลของ แอลกอฮอล์ หรือน้ำ จะเข้าไปจับกับตัวโลหะ ทำให้เกิดสารที่เป็นแบบ  $M(AcAc)_2 \cdot 2S$  โดยที่  $M(AcAc)_2$  คือสารประกอบเชิงซ้อนอะเซทิลอะซิโตน ของโลหะที่มี วาเลนซ์เท่ากับสอง ซึ่งมีโลหะ นี้เกิด แมงกานีส โคบอลต์ และสังกะสี ส่วน S คือ โมเลกุลของแอลกอฮอล์ หรือน้ำ และยังได้ศึกษา ส่วนที่เป็น monomer/polymer ในตัวทำละลายต่าง ๆ อีกด้วย

การศึกษาจากอุลตราไวโอเลต สเปกตรัม เพื่อดูการเกิดพันธะไฮโดรเจน (Hydrogen-bonding) ระหว่าง สารประกอบเชิงซ้อนอะเซทิลอะซิโตนของ โลหะที่กล่าวข้างต้น กับ ตัวทำละลาย คลอโรฟอร์ม และไดคลอโรมีเทน ผลที่ได้ ปรากฏว่า สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะที่มีวาเลนซ์สาม ของโลหะแมงกานีส เหล็ก และ สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะที่มีวาเลนซ์สอง ของโลหะ นี้เกิด และแมงกานีส

ได้เกิดพันธไฮโดรเจน ขึ้น ส่วนสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะที่มีวาเลนซ์สองของ โคบอลต์ สังกะสี ทองแดง พาลลาเดียม และสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะที่มี วาเลนซ์สามของ โครเมียมและโคบอลต์ ไม่เกิดพันธไฮโดรเจน ซึ่งเชื่อกันว่า การเกิดพันธไฮโดรเจนนี้ เกิดจาก พันธะระหว่างไฮโดรเจนอะตอมของตัวทำละลาย กับวงแหวน (chelate) ของสารประกอบเชิงซ้อนของอะเซทิลอะซีโตนะ มากกว่าที่จะเกิดกับ ออกซิเจนอะตอม ของสารประกอบเชิงซ้อนอะเซทิลอะซีโตนะ

และพบว่าสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ สังกะสี และโคบอลต์ ซึ่งมีโครงสร้างเป็นแบบเตทราฮีดร่า ได้เปลี่ยนโครงสร้างเป็นแบบพลาเนา เมื่อละลายในตัว ทำละลาย คลอโรฟอร์ม และในไดคลอโรมีเทน

นอกจากนี้ ยังพบว่า สารประกอบเชิงซ้อนอะเซทิลอะซีโตนะของโลหะ ดังกล่าวมาแล้วนี้ เมื่อละลายในตัวทำละลายต่าง ๆ กันจะทำให้ตำแหน่งของ อุดตราไวโอเลต สเปคตร่า เปลี่ยนแปลงไปเลย และมักจะพบว่ามี การเปลี่ยนแปลงมาก เมื่อละลายอยู่ในตัวทำละลายที่เป็นพวก Polar และ Coordinating แต่การ เปลี่ยนแปลงนี้ยังน้อยมาก เมื่อเปรียบเทียบกับกรณีที่เป็นสารพวกอินทรีย์เคมี ที่เป็น ไขมันก็เพราะว่า เนื่องจากผลของ ligand field และ central field ของโลหะ

Thesis Title : UV Solvent Effect Studies of Some Metal  
Acetylacetonates  
Name : Mr. Surin Monchan  
Department : Chemistry  
Academic Year : 1975

## ABSTRACT

Solvent effects studies of the ultraviolet absorption spectra of M(II) , M(III) acetylacetonates where M - Ni(II) , Mn(II) , Co(II) , Zn(II) , Cu(II) , Pd(II) , Mn(III) , Fe(III) , Cr(III) , and Co(III) are reported in a variety of solvents.

Evidence is presented for species containing adducts of the type  $M(\text{AcAc})_2 \cdot 2S$  , where AcAc is acetylacetone , S is an alcohol or water solvent molecule , and M is Ni(II) , Mn(II) , Co(II) and Zn(II) . Also monomers/polymers species are discussed.

The ultraviolet spectra examination of hydrogen bonding to above metal acetylacetonates complexes has been carried out using chloroform and dichloromethane as the hydrogen-bonding agents. The data obtained indicate that Mn(III) , Fe(III) , Ni(II) and Mn(II) form hydrogen bonding and no hydrogen bonding occur with Co(II) , Zn(II) , Cu(II) , Pd(II) , Cr(III) and Co(III) . It is believed that hydrogen bonding is via the chelate rings rather than the oxygen atoms .

Evidence that the tetrahedral Co(II) , and Zn(II) complexes change into planar form in chloroform and dichloromethane solution is presented .

A study of solvent shifts of M(II) and M(III) acetylacetonate is reported . Larger shifts are generally recorded in polar and coordinating solvents . These shifts are generally smaller than the ones reported in the organic compound. This is undoubtedly due to the ligand field and the central field of the metal playing their part.

## 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. I am very much obliged to Dr. Sunt Techakumpuch, Dr. Salag Dhabhanandha, and Mr. Mean Amornsit for their valuable suggestions as thesis examiners.

Appreciation is expressed to The Graduate School of Chulalongkorn University for providing a research grant for partially supporting this research.

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



## CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (in Thai)	iv
ABSTRACT	vi
ACKNOWLEDGEMENTS	viii
CHAPTER	
I. INTRODUCTION	1
1.1 The Frank-Condon Principle and Hydrogen Bonding	2
II. EXPERIMENTAL	
2.1 Reagents	7
2.2 Procedure	7
2.3 Acetylacetone and its Metal Complexes	9
III. RESULTS, DISCUSSION AND CONCLUSION	
3.1 General Features	12
3.2 Solvent Effect Study of the Polymeric/ Adducted and Monomeric Species of $M(\text{AcAc})_2$	33
3.3 Hydrogen Bonding of $\text{CHCl}_3$ and $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ to $M(\text{AcAc})_2$ and $M(\text{AcAc})_3$	40
3.4 Solvent Shifts	51
3.5 Comparison of Infrared, Nuclear Magnetic Resonance and UV-Visible Methods of Detections in Hydrogen Bonding	56
3.6 Summary and Conclusion	59

REFERENCE

61

VITA

64