

การเตรียมและการศึกษาทางกายภาพของสารประกอบเชิงซ้อน

ไทเฟนนิลแทลเลียม และเฟนนิลเมอคิวรี



นางสาวพรรณี มุกดีพร้อม

001909

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

แผนกวิชาเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. ๒๕๒๑

I16630117

PREPARATIONS AND PHYSICAL STUDIES OF DIPHENYLTHALLIUM
AND PHENYLMERCURY (20) COMPLEXES

MISS PANNEE MUKDEEPROM

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science

Department of Chemistry

Graduate School

Chulalongkorn University

1978

Thesis Title : Preparations and Physical Studies of Diphenyl-
thallium (I) and Phenylmercury (I) Complexes.
By : Miss Pannee Mukdeeprom
Department : Chemistry
Thesis Advisor : Associate Professor Salag Dhabanandana, Ph.D.

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University
in partial fulfillment of the requirements for the Master's degree.

S. Bunnag

.....Dean of Graduate School
(Associate Professor Supradit Bunnag, Ph.D.)

Thesis Committee

Sunt Techakumpuch

.....Chairman
(Associate Professor Sunt Techakumpuch, Ph.D.)

Krisna Chutima

.....Member
(Professor Krisna Chutima, Ph.D.)

Rosna Autchakit

.....Member
(Archan Rosna Autchakit, M.Sc.)

Suchata Jinachitra

.....Member
(Assistant Professor Suchata Jinachitra, M.Phil.)

Salag Dhabanandana

.....Member
(Associate Professor Salag Dhabanandana, Ph.D.)

- หัวข้อวิทยานิพนธ์ : การเตรียมและการศึกษาทางกายภาพของสารประกอบเชิงซ้อน
ไดเฟนนิลแทลเลียมและเฟนนิลเมอควิรี
- ชื่อนิสิต : นางสาวพรรณี มุกดีพร้อม
- อาจารย์ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ศลักษณ์ ทรพณันท์
- แผนกวิชา : เคมี
- ปีการศึกษา : ๒๕๒๑



บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้มีการเตรียมสารประกอบออร์แกโนแทลเลียม และออร์แกโนเมอควิรี คือ ไดเฟนนิลแทลเลียมโบรไมด์ และ เฟนนิลเมอควิรีโบรไมด์ เพื่อนำไปเตรียมสารประกอบเชิงซ้อนโดยมี ฟิรีดิน และ 1, 10-ฟีแนนโทรลีน เป็นลิแกนด์ ได้นำผลผลิตที่ได้จากปฏิกิริยาในขั้นตอนที่สำคัญไปศึกษาสมบัติทางกายภาพโดยการวัดการนำไฟฟ้า, วิธีการทางสเปกโตรสโคปี ซึ่งประกอบด้วยอินฟราเรด, อุลตราไวโอเลต และนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ รวมทั้งการทดลองแบบดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มัลอนาลิซิส (Differential thermal analysis)

ข้อมูลที่ได้แสดงว่าสารประกอบไดเฟนนิลแทลเลียมโบรไมด์ และ เฟนนิลเมอควิรีโบรไมด์ในตัวทำละลาย อะซีโตไนทริล, อะซีโตน และเอทานอล มีค่าการนำไฟฟ้าต่ำมาก จากอินฟราเรด สเปกตรัมแสดงให้เห็นว่า สารประกอบทั้งสองมีกลุ่มสมมาตร (symmetry groups) แบบ C_{2v} โดยพันธะ C-Hg-Br ในสารประกอบ $PhHgBr$ เป็นเส้นตรง ส่วนพันธะ C-Tl-C ในสารประกอบ Ph_2TlBr ไม่เป็นเส้นตรง

ข้อมูลทางสเปกโตรสโคปี แสดงให้เห็นว่า สารประกอบเชิงซ้อน $Ph_2Tl(L)_2Br$ (L คือ ลิแกนด์) ประกอบด้วย อะตอมแทลเลียม ที่มีจำนวนอนุภาคล้อมรอบเป็นห้า ส่วนอะตอมเมอควิรีในสารประกอบเชิงซ้อน $PhHg(L)_2Br$ มีจำนวนอนุภาคล้อมรอบเป็นสี่

แม้ว่าการทดลองแสดงว่าสารประกอบเชิงซ้อน PhHg(Phen)Br ในตัวทำละลายที่ศึกษามีสมบัติเป็น อิเล็กโตรไลต์อย่างอ่อน แต่ก็ยังสามารถนำไฟฟ้าได้มากกว่าสารประกอบเชิงซ้อน $\text{PhHg(py)}_2\text{Br}$.

การทำโครงสร้างของสาร $\text{Ph}_2\text{Tl(L)}_2\text{Br}$ อาศัยผลงานของนักวิจัยในงานทำนองเดียวกันและแบบจำลองของ $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Tl(L)}_2\text{Br}$ ซึ่งเป็นสารคล้ายคลึงกัน (analogous substance) พบว่ามีโครงสร้างแบบไตรโกนัล ไบพิรามิด (Trigonal bipyramid) ส่วน $\text{PhHg(L)}_2\text{Br}$ คาดว่ามีโครงสร้างแบบจตุรระนาบ (square planar) นอกจากนั้นได้มีการคำนวณ) และวิเคราะห์ค่าคงที่ในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน และสมบัติทางกายภาพของสารที่เตรียมได้

Thesis Title : Preparations and Physical Studies of Diphenyl-
thallium and Phenylmercury Complexes.
Name : Miss Pannee Mukdeeprom
Thesis Advisor : Associate Professor Salag Dhabanandana, Ph.D.
Department : Chemistry
Academic Year : 1978

Abstract

In this report the organothallium and organomercury compounds namely diphenylthallium bromide and phenylmercury bromide were synthesised and used in the preparation of pyridine and 1,10-phenanthroline complexes of the two compounds. The physical properties of the products obtained from the main reaction were investigated by means of the conductometric and spectroscopic methods including infrared, ultraviolet and nuclear magnetic resonance techniques together with the differential thermal analysis.

It was found that diphenylthallium bromide and phenylmercury bromide have very low conductance in acetonitrile, acetone and ethanol. The infrared spectra of these compounds suggest the symmetry groups C_{2v} for their molecular structure with the linear C-Hg-Br bond for PhHgBr and non-linear C-Tl-C bond for Ph₂TlBr. The spectroscopic data indicated that thallium in Ph₂Tl(L)₂Br complex is five-coordinate thallium atom whereas mercury in PhHg(L)₂Br complex is four.

Though PhHg(Phen)Br complex is weak electrolyte in the solvents under investigation, it is stronger than $\text{PhHg(py)}_2\text{Br}$ complex.

Based on the treatment employed by the previous worker using the model of the analogous substance, $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Tl(L)}_2\text{Br}$, the trigonal bipyramidal structure of $\text{Ph}_2\text{Tl(L)}_2\text{Br}$ was proposed and the square planar structure are expected for $\text{PhHg(L)}_2\text{Br}$ complex. The physical properties of the compounds and the first formation (K_f) constants of the complexes were calculated and discussed.



ACKNOWLEDGEMENT

The author wishes to express her deep gratitude to Associate Professor Salag Dhabanandana for the guidance and patient assistance in the experimental works and the preparation of this thesis.

She wishes to thank Assistant Professor Suchata Jinachitra for her advice on the parts of the organic reactions and for the reviewing of this paper.

She is very much obliged to Associate Professor Sunt Techakumpuch, Professor Krisna Chutima, Archan Rosna Autchakit and Assistant Professor Suchata Jinachitra for their valuable comments as thesis committee. Thanks are due to her friends for their discussion with her in many problems during the experiment.

She is indebted to Kasetsart University for granting a leave for study and to the Department of Chemistry, the Graduate School of Chulalongkorn University for their support of this research. Appreciations are due to the Chemistry Department of Mahidol University on performing of the NMR spectra, to the Department of Science, Ministry of Industry for the elemental analysis of the compounds under investigation.

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
3.1	The elemental analysis of the synthetic compounds	20
3.2	A series of solution made for the absorbance measurements	24
3.3	The weight ratio of the organometallic compounds (M) and 1,10-phenanthroline (L)	28
4.1	Molar conductances of the organometallic compounds in acetonitrile, acetone, and ethanol at 25°C	35
4.2	Formation constants (Kf) of the organometallic compounds (M) with pyridine and 1,10-phenanthroline (L)	42
5.1	Molar conductances of the organometallic compounds in acetonitrile, acetone and ethanol	52
5.2	Infrared absorption frequencies for diphenylthallium bromide, phenylmercury bromide and iodobenzene	54
5.3	Physical properties of diphenylthallium bromide, phenylmercury bromide and their complexes	58

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
3.1	Mole-ratio plots for a 1:1 complex and 1:2 complex.	23
3.2	Typical differential thermal analysis curve.	26
4.1	The infrared spectra of diphenylthallium bromide and its complexes.	31
4.2	The infrared spectra of phenylmercury bromide and its complexes.	32
4.3	The NMR spectra of diphenylthallium bromide and its phenanthroline complexes.	33
4.4	The DTA curves of the organothallium and organomercury derivatives.	37
4.5	The UV-spectra of the series of solution of pyridine and 1,10-phenanthroline with the organometallic compounds.	39
4.6	Mole-ratio plots for 1:1 and 1:2 complexes of the organometallic compounds and the ligands.	40-41
4.7	The DTA curves of the mixture of 1,10-phenanthroline- Ph_2TlBr system.	44

LIST OF FIGURES(continued)

FIGURE		PAGE
4.8	The DTA curves of the mixture of 1,10-phenanthroline-PhHgBr system.	45
5.1	The infrared spectra of the free ligands compared with their organometallic complexes.	48
5.2-5.4	The phoreograms of the organometallic compounds and their complexes in various solvents.	50-51