23 JUL 2002

LIBRARY AND INFORMATION CENTER
MAHIDOL UNIVERSITY

STUDIES ON THE INTERACTIONS OF PROTON-CRYPTAND, LITHIUM-CRYPTAND AND SOME CLOSED SHELL METAL-BIURET COMPLEXES

AIMORN SAKSAENGWIJIT

ได้รับพระราชทาน
จาก
บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยมหิดล

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENTS FOR
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
(PHYSICAL CHEMISTRY)
FACULTY OF GRADUATE STUDIES
MAHIDOL UNIVERSITY
2002

(ISBN 974-04-1824-4)

COPYRIGHT OF MAHIDOL UNIVERSITY

TH
A294A
2002
C.2

Copyright by Mahidol University

4236041 SCPC/M: MAJOR: PHYSICAL CHEMISTRY: M.Sc. (PHYSICAL CHEMISTRY)
KEY WORDS : HARTREE FOCK/ DENSITY FUNCTIONAL THEORY CRYPTAND/ BIURET/ ROTATIONAL BARRIER DYNAMIC NUCLEAR MAGNETIC RESOSNANCE/

AIMORN SAKSAENGWIJIT: STUDIES ON THE INTERACTIONS OF PROTON-CRYPTAND, LITHIUM-CRYPTAND AND SOME CLOSED SHELL METAL-BIURET COMPLEXES. THESIS ADVISORS: WARET VEERASAI, Dr.rer.nat., YUTHANA TANTIRUNGROTECHAI, Ph.D., PRAPIN WILAIRAT, Ph.D. 118 p. ISBN 974-04-1824-4.

The study of cation–ligand interactions plays important roles in many research fields. From theoretical and experimental consideration, multi-donor ligands consisting of oxygen and nitrogen atoms, cryptand and biuret, were selected as representative models; cage-liked and freely rotational structures. *Ab initio* quantum mechanical calculations were carried out at Hartree-Fock and Density Functional Theory levels. The preferential binding position and the effect of some closed shell cations upon the properties of ligand were investigated.

Theoretical studies show contraction of calculated cryptand geometry upon protonation and lithium complex formation. Electrostatic potential and repulsion energy studies reveal that an encapsulated proton binds with nitrogen in cryptand whereas encapsulated lithium is at the centre of the cryptand cage. Atoms In Molecules approach indicates that the proton forms a covalent bond with nitrogen in the protonation process and lithium cation is attracted to nitrogen and oxygen by non-covalent. The absence of a bond critical point between any oxygen donor atom and proton suggests that there is no hydrogen bond formation.

The effect of metal cations, Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+} and Zn^{2+}, on the rotational barrier about C-N amino bond of 1:1 metal-biuret complexes was investigated by dynamic NMR (DNMR) and quantum mechanical calculations. Both studies show the rotational barriers increasing from the effect of metal cations. The study shows an increase of the resonance structure in amide bond, which correlates with the geometry parameters, Mulliken charge and electron density analysis.

Copyright by Mahidol University

4236041 SCPC/M: สาขาวิชา: เคมีเชิงฟิสิกส์; วท.ม. (เคมีเชิงฟิสิกส์)

เอมอร ศักดิ์แสงวิจิตร: การศึกษาอันตรกิริยาในสารประกอบเชิงซ้อนของโปรตอนคริปเทรนด์และโลหะ CLOSED SHELL บางชนิดกับไบยูเรต (STUDIES ON THE INTERACTIONS OF PROTON-CRYPTAND, LITHIUM-CRYPTAND AND SOME CLOSED SHELL METAL-BIURET COMPLEXES) คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์: วเรศ วีระสัย, Dr.rer.nat., ยุทธนา ตันติรุ่งโรจน์ชัย, Ph.D., ประพิณ วิไลรัตน์, Ph.D. 118 หน้า. ISBN 974-04-1824-4.

การศึกษาอันตรกิริยาระหว่างโลหะอิออนกับลิแกนด์มีความสำคัญสำหรับการวิจัยในหลายสาขา คริปเทรนด์และไบยูเรตซึ่งเป็นลิแกนด์ที่มีโครงสร้างลักษณะเป็นกรงและโครงสร้างที่หมุนได้อิสระถูกใช้เป็นแบบจำลองในการวิจัยด้วยวิธีทางทฤษฎีและทางการทดลอง การศึกษาทางทฤษฎีด้วยระเบียบวิธีทางเคมีควอนตัมในระดับ Hartree Fock และ Density Functional Theory ถูกนำมาใช้ในงานวิจัยนี้เพื่อศึกษาตำแหน่งที่โลหะอิออนชอบยึดจับกับลิแกนด์และผลกระทบของโลหะอิออนที่มีต่อสมบัติต่างๆของลิแกนด์

จากการศึกษาทางทฤษฎีแสดงให้เห็นว่าโครงสร้างของคริปเทรนด์มีการหดตัวเนื่องจากผลกระทบจากการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโปรตอนและลิเทียมอิออน การศึกษาศักย์ทางไฟฟ้าและพลังงานการผลักกันแสดงให้เห็นว่าโปรตอนชอบยึดจับกับไนโตรเจนอะตอมภายในคริปเทรนด์ในขณะที่ลิเทียมอิออนชอบที่จะอยู่ตรงกลางในโครงสร้างแบบกรงของคริปเทรนด์ จากวิธีทาง Atoms In Molecules (AIM) สามารถศึกษาอันตรกิริยาระหว่างโปรตอนกับไนโตรเจนอะตอมของคริปเทรนด์เป็นพันธะโควาเลนท์ และอันตรกิริยาระหว่างลิเทียมอิออนกับอะตอมที่ให้อิเล็กตรอนของคริปเทรนด์ไม่เป็นพันธะโควาเลนท์ นอกจากนี้ยังแสดงให้เห็นว่าไม่มีพันธะไฮโดรเจนระหว่างโปรตอนกับออกซิเจนอะตอมของคริปเทรนด์

จากการศึกษาอิทธิพลของ K^+ Li^+ Na^+ Ca^{2+} Mg^{2+} และ Zn^{2+} ต่อพลังงานต้านการหมุนพันธะระหว่างคาร์บอนกับไนโตรเจนของไบยูเรตด้วยวิธี dynamic NMR และวิธีการคำนวณทางเคมีควอนตัมพบว่าพลังงานต้านการหมุนพันธะระหว่างคาร์บอนกับไนโตรเจนของไบยูเรตมีค่าเพิ่มขึ้นภายใต้อิทธิพลของโลหะอิออนเนื่องมาจากการเกิดโครงสร้างเรโซแนนซ์ซึ่งสัมพันธ์กับผลการคำนวณของโครงสร้าง ประจุมัลลิแคน และการศึกษาวิเคราะห์ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนของสารประกอบเชิงซ้อน

Copyright by Mahidol University