



26 ไร่.ย. 2532

KINETICS AND THERMODYNAMICS OF COMPLEX FORMATION REACTION  
OF HYDRAZONES WITH SOME METAL IONS  
IN AQUEOUS SOLUTION

SIRIWAN SRISORRACHATR

๒

อภินันทนาการ

จาก

นักศึกษาระดับปริญญาโท สาขาเคมี

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF  
THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF  
DOCTOR OF PHILOSOPHY  
(PHYSICAL CHEMISTRY)

IN

FACULTY OF GRADUATE STUDIES

MAHIDOL UNIVERSITY

1988

Copyright by Mahidol University

12214

ชื่อวิทยานิพนธ์ จลนศาสตร์และอุณหพลศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยาเชิงซ้อนของสารไฮดรอกไซด์กับออลิโกลิโบลบางชนิดในสารละลาย

ผู้วิจัย ศิริวรรณ ศรีสรณ์ดี

ปริญญา ปรัชญาดุษฎีบัณฑิต - เคมี (ชีวเคมี)

คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์

ดร. ประจักษ์ วิไลรัตน์

ดร. ปรีดีพร ลัมเจริญ

ดร. วเรศ วีระสัย

ดร. เมตตา ไชยคำ

วันที่สำเร็จการศึกษา 8 สิงหาคม 2531

### บทคัดย่อ

จากการศึกษาสารไฮดรอกไซด์ของไฮโดรเจนในออลิโบลไฮดรอกไซด์ โดยการใช่วิธีสเปกโตรโฟโตเมตรี พบว่าสารประกอบที่เป็นของแข็งซึ่งเตรียมโดยวิธีที่ต่างกันจะให้สารที่เป็นไฮโซเมอร์และมีสีต่างกัน สารดังกล่าวสามารถเปลี่ยนรูปไฮโซเมอร์ได้โดยการเกิดสมดุลในสารละลายเมทานอล

เมื่อผ่านแสงอุลตราไวโอเล็ตพบว่าสารประกอบในสารละลายเมทานอลเกิดการเปลี่ยนแปลงภายในโมเลกุลแต่สามารถเปลี่ยนกลับสู่สถานะเดิมเมื่อเก็บไว้ในที่มืด สารประกอบที่อยู่ในสารละลายกรดสามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสได้มากกว่าในสารละลายต่าง

ค่าคงที่ความเสถียรการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของสารไฮดรอกไซด์ไฮโดรเจนในออลิโบลไฮดรอกไซด์กับออลิโบลบางชนิด หาได้จากการศึกษาที่อุณหภูมิ 25.0 องศาเซลเซียสและความแรงของออลิโบลเป็น 0.10 โมลาร์ พบว่ามีค่า  $9.83 \times 10^3$  ต่อโมลาร์สำหรับนิกเกิล(II)  $7.84 \times 10^3$  ต่อโมลาร์สำหรับโคบอลต์(II) และ  $2.0 \times 10^4$  ต่อโมลาร์สำหรับแมกนีเซียม(II)

สำหรับการศึกษาทางจลนศาสตร์ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนดังกล่าวที่อุณหภูมิ 25.0 องศาเซลเซียส และความแรงของออลิโบลเป็น 0.30 โมลาร์ พบว่าปฏิกิริยาของออลิโบลที่มีประจุบวกสองเกิดขึ้นเร็วมากและต้องติดตามปฏิกิริยาโดยอาศัยเครื่องสโตปโฟล โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงให้เห็นว่ามีกลไกปฏิกิริยาเกิดผ่าน  $H_3L^+$  และ  $H_2L$  ในกรณีของออลิโบลนิกเกิล(II) และโคบอลต์(II) ส่วนในกรณีของแมกนีเซียม(II) พบว่าเกิดผ่าน  $HL^-$  และ  $L^{2-}$  สำหรับการศึกษาปฏิกิริยาของอลูมิเนียม(III) พบว่าปฏิกิริยาเกิดผ่านทาง  $H_3L^+$  ทำปฏิกิริยากับอลูมิเนียม(III) และไฮโดรเจนของอลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ และค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาสำหรับไฮโซเมอร์มีค่าสูงกว่าในกรณีแรกมาก

Thesis KINETICS AND THERMODYNAMICS OF COMPLEX FORMATION  
REACTION OF HYDRAZONES WITH SOME METAL IONS IN  
AQUEOUS SOLUTION

Name Siriwan Srisorrachatr

Degree Doctor of Philosophy (Physical Chemistry)

Thesis Supervisory Committee :

Prapin Wilairat, Ph.D

Preedeeporn Limcharoen, Ph.D.

Nopadol Chaikam, Ph.D.

Waret Veerasai, Dr. rer. nat.

Date of Graduation

August 3, 1988

#### ABSTRACT

Infrared and ultraviolet-visible spectrophotometric study of pyridoxal isonicotinoyl hydrazone (PIH) show the existence of isomeric forms of PIH. The hydrazone / azonium tautomerization exists only in solid state. In solution the compound is readily converted to the hydrazone (normal Schiff-base) structure. Methanolic solution of PIH undergoes photo-isomerization under ultraviolet light, but in solid state this does not occur to any significant extent.

The kinetic of the complex formation of Ni(II), Co(II), Mg(II) and Al(III) with PIH have been investigated in aqueous solution of ionic strength 0.30 M at 25.0 °C. The reactions of divalent metal ions involve the formation of monochelated complexes obtained from stopped-flow spectrophotometric measurements.

The rates of reactions are dependent on the hydrogen ion concentration and the pathways involving  $H_3^+L$  and  $H_2L$  species are proposed for Ni(II) and Co(II), whereas  $HL^-$  and  $L^{2-}$  are proposed in the case of Mg(II). The mechanism of these reactions can be interpreted as being a dissociative interchange ( $I_d$ ) type. In contrast, the reaction between Al(III) and PIH is proposed to involve  $Al^{3+}$  and  $Al_2(OH)_2^{4+}$  binding with  $H_3L^+$ .

The stability constants of the complex formation between Ni(II), Co(II) and Mg(II) and PIH have been obtained from spectrophotometric measurements in aqueous solution of ionic strength 0.10 M at 25.0°C. It was shown that the major species present are  $Ni(H_2L)^{2+}$ ,  $Co(H_2L)^{2+}$  and  $MgL$  respectively.