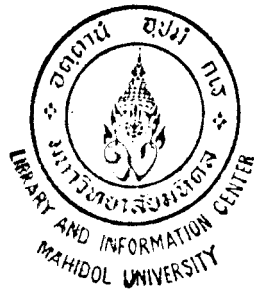


12 JUL 2000



**PHOTOISOMERIZATION STUDIES OF
SOME HYDRAZONE COMPOUNDS**

OPAS TOJIRA

อภิรักษ์ ทนถาวร

จาก

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

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

2000

ISBN 974-664-103-4

COPYRIGHT OF MAHIDOL UNIVERSITY

TH
061p
2000
C. 2
44645 e. 2

3936141 SCPC/M: MAJOR: PHYSICAL CHEMISTRY; M.Sc. (PHYSICAL CHEMISTRY)

KEY WORDS : PHOTOISOMERIZATION / ZWITTERIONIC FORM / THERMAL CIS-TRANS ISOMERIZATION REACTION / PYRIDOXAL ISONICOTINOYL HYDRAZONE / KINETICS

OPAS TOJIRA: PHOTOISOMERIZATION STUDIES OF SOME HYDRAZONE COMPOUNDS. THESIS ADVISORS: PRAPIN WILAIRAT, Ph.D., SAUVAROP LIMCHAROEN, Dr.rer.nat., ORAPIN RANGSIMAN, Dr.rer.nat., 187 p. ISBN 974-664-103-4.

The photosensitive imine compound, pyridoxal isonicotinoyl hydrazone (PIH), and structural analogues, pyridoxal benzoyl hydrazone (PBH), pyridoxal salicyloyl hydrazone (PSH), benzaldehyde isonicotinoyl hydrazone (BIH), benzaldehyde benzoyl hydrazone (BBH), benzaldehyde salicyloyl hydrazone (BSH), salicylaldehyde isonicotinoyl hydrazone (SIH), salicylaldehyde benzoyl hydrazone (SBH) and salicylaldehyde salicyloyl hydrazone (SSH) were synthesized and characterized using electronic absorption, fluorescence excitation and emission, and infrared absorption spectroscopic techniques.

The existence of tautomeric forms of PIH in the solid state was investigated and confirmed using recrystallization, infrared spectroscopy and X-ray diffraction. There is formation of the zwitterionic form of the pyridoxal due to the transfer of the phenolic proton to the pyridoxal nitrogen when PIH crystallizes in the hydrated structure (1:1 PIH-to-water). UV-Visible and fluorescence spectral data indicate that the Schiff-base/pyridinium phenolate tautomeric forms only occur in the solid state. In solution state, the compound is readily converted to the normal Schiff-base (non-dipolar) form.

The configurational change of the two diastereomers associated with the carbon-nitrogen double bond of PIH and analogues has been observed via the change in electronic absorption spectra when their methanolic solutions are exposed to light. Upon keeping in the dark, the spectra slowly convert to the initial state at ambient temperature. In solid state, this behaviour does not occur to any significant extent.

The kinetics of the thermal cis-trans isomerization reactions of all the hydrazones in methanolic solutions have been investigated at four temperatures: 25.0, 30.0, 35.0 and 40.0 °C using UV-visible spectrophotometry. The results show that these reactions are first order, with the activation energies of 10–19 kcal mol⁻¹ (42–80 kJ mol⁻¹) and logarithm of preexponential factors of 3–10. The temperature dependence of the first-order rate constant has also been analyzed using the Activated Complex Theory of reaction rate.

The activation energies and the preexponential factors are related to the *cis*-molecular structures of the hydrazones. It is difficult to directly compare the rates of the thermal cis-trans isomerizations of the various hydrazones. However, with hydrazones having the same value of the preexponential factors, their rates of reactions can be compared.

3936141 SCPC/M: สาขาวิชา: ฟิสิกัลเคมี; วท.ม. (ฟิสิกัลเคมี)

โอกาส โดจิระ: การศึกษาการเปลี่ยนรูปไอโซเมอร์ของสารประกอบไฮดราโซนบางชนิดเมื่อกระตุ้นด้วยแสง (PHOTOISOMERIZATION STUDIES OF SOME HYDRAZONE COMPOUNDS). คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์: ประพิน วิไลรัตน์, Ph.D., เสาวภรณ์ ลิ้มเจริญ, Dr.rer.nat., อรพินท์ รังสิมันต์, Dr.rer.nat. 187 หน้า. ISBN 974-664-103-4

งานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบซึ่งไวต่อแสง pyridoxal isonicotinoyl hydrazone (PIH) และสารประกอบที่มีโครงสร้างสัมพันธ์กับ PIH ได้แก่ pyridoxal benzoyl hydrazone (PBH), pyridoxal salicyloyl hydrazone (PSH), benzaldehyde isonicotinoyl hydrazone (BIH), benzaldehyde benzoyl hydrazone (BBH), benzaldehyde salicyloyl hydrazone (BSH), salicylaldehyde isonicotinoyl hydrazone (SIH), salicylaldehyde benzoyl hydrazone (SBH) และ salicylaldehyde salicyloyl hydrazone (SSH) และทำการตรวจสอบโดยใช้เทคนิคทางแสง electronic absorption, fluorescence excitation กับ emission และ infrared absorption

การศึกษาโครงสร้างของ PIH ในสถานะของแข็ง โดยการใช้ recrystallization, infrared spectroscopy และ X-ray diffraction พบว่า PIH สามารถเกิดผลึกแบบมีน้ำรวมอยู่ในโครงสร้างในสัดส่วนระหว่างโมเลกุลของ PIH กับ น้ำเป็นหนึ่งต่อหนึ่ง ในโครงสร้างนี้ไฮโดรเจนอะตอมจะเคลื่อนย้ายจาก phenolic-hydroxyl group ไปยังไนโตรเจนอะตอมของ pyridoxal เกิดเป็น zwitterion ผลจากสเปกตรัมของ UV-visible และ fluorescence ยังแสดงให้เห็นว่าโครงสร้างผสมระหว่าง Schiff base และ pyridinium phenolate เกิดขึ้นเฉพาะในของแข็งเท่านั้น ในสารละลาย PIH จะเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของ Schiff base ทั้งหมด

เมื่อโดนแสง PIH และไฮดราโซนที่มีโครงสร้างสัมพันธ์ในสารละลายเมธานอล จะเกิดการเปลี่ยนรูปไอโซเมอร์ โดยหมุนรอบพันธะคู่ระหว่างคาร์บอนกับไนโตรเจน ซึ่งมีผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงในสเปกตรัมของ electronic absorption แต่เมื่อนำสารละลายเหล่านี้มาเก็บไว้ในที่มืด สเปกตรัมจะเปลี่ยนกลับสู่สภาวะเดิมอย่างช้าๆ คุณสมบัติดังกล่าวนี้ไม่มีการเกิดขึ้นเมื่อสารประกอบอยู่ในสถานะของแข็ง

การศึกษากลศาสตร์ของการเปลี่ยนรูปไอโซเมอร์จาก cis เป็น trans โดยอาศัยความร้อนของไฮดราโซนทั้งหมดในสารละลายเมธานอลที่อุณหภูมิ 25.0, 30.0, 35.0 และ 40.0 °C โดยการใช้ UV-visible spectrophotometry แสดงว่า ปฏิกิริยาเหล่านี้เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง ซึ่งมีพลังงานกระตุ้น 10–19 กิโลแคลอรีต่อโมล (42–80 กิโลจูลต่อโมล) และมีค่าแฟกเตอร์แห่งความถี่ในรูปของลอการิทึมเป็น 3–10 ในงานวิจัยนี้มีการวิเคราะห์ผลของอุณหภูมิที่มีต่ออัตราเร็วของปฏิกิริยา โดยใช้ทฤษฎี Activated Complex ด้วย

การพิจารณาค่าพลังงานกระตุ้นและค่าแฟกเตอร์แห่งความถี่ของทุกไฮดราโซนในสัมพันธ์กับโครงสร้างของโมเลกุล แสดงว่าการเปรียบเทียบอัตราเร็วของปฏิกิริยาโดยตรงจากค่าทั้งสองเป็นไปได้ ยกเว้นสำหรับบางปฏิกิริยาซึ่งมีค่าของแฟกเตอร์แห่งความถี่ใกล้เคียงกัน