

การศึกษาสารประกอบของ 8 - ควิโนลีนอลกับโลหะ

STUDIES OF COMPLEXES OF 8 - QUINOLINOL WITH METALS



นิพัทธ์

จิตจง

NIPHAT

JITJONG

วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีศึกษา

มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

MASTER OF SCIENCE THESIS IN CHEMICAL STUDIES

PRINCE OF SONGKLA UNIVERSITY

2524

เลขที่	GD 173	263	3524
เลขที่ลงทะเบียน	013907		
วัน เดือน ปี	= 2 พ.ย. 2525		

Summary

The studies of compounds between various metals with oxine in the present work may be divided into two parts. The first part involved the syntheses of metal oxinates in aqueous solutions under controlled pH in accordance with the known methods in order to obtain products for comparison with those from the second part. Metals used in this part were Al^{+3} , Sb^{+3} , Bi^{+3} , Ca^{+2} , Cd^{+2} , Ce^{+4} , Cr^{+3} , Co^{+2} , Co^{+3} , Cu^{+2} , Fe^{+3} , Pb^{+2} , Mg^{+2} , Mn^{+2} , Mo^{+6} , Ni^{+2} , Th^{+4} , W^{+6} and Zn^{+2} . All of these metal oxinates are insoluble in water and do not melt below 320°C . They also show similar patterns of electronic absorptions due to oxine ligands within the complexes.

In the second part, salts of some first row transition metals : Fe^{+3} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cr^{+3} , Mn^{+2} and Cu^{+2} , were treated with oxine in ethanol. After refluxing each metal yielded the corresponding metal complex which exhibits common properties such as being insoluble in water, no melting points below 320°C with the exception of nickel complex which melted with decomposition at 210°C , and showing similar patterns of electronic absorptions as that of metal oxinates. From elemental analyses the empirical formula for these complexes can be written as $\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2\text{Cl}$, $\text{Co}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3\text{Cl}$, $\text{Co}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3\text{NO}_3$, $\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})(\text{C}_9\text{H}_7\text{ON})_2\text{NO}_3$, $\text{Cr}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$, $\text{Mn}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3\text{Cl}$ and $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$.

No similar complexes of Co, Fe, Mn and Ni as those from the second part have yet been reported. Attempts to assign structures

of these complexes were made on the basis of infrared and electronic spectra together with conductivity measurement. For the cobalt complex a dimeric structure in which each Co atom is tetrahedrally surrounded by ligands was proposed. The iron complex may be a square pyramid in monomer form, however, a dimeric form is also possible where Fe atoms can assume an octahedral environment with oxine as bridging groups. Complex of manganese was proposed to have a structure similar to that of cobalt. The nickel complex, the only complex that behaves as an electrolyte in chloroform, exhibits similar electronic absorption pattern as those found in other known octahedral nickel complexes. For these reasons, the complex was also assigned to have an octahedral structure.

สารสังเขป

การศึกษาเกี่ยวกับสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะต่างๆกับออกซินนี้แบ่งออกเป็นสองส่วน ส่วนแรกเป็นการสังเคราะห์สารประกอบที่เรียกโดยทั่วไปว่าโลหะออกซิเนทโดยใช้ไน้เป็นตัวทำละลายและมีการควบคุมความเป็นกรด-เบสของสารละลายตามวิธีที่ได้มีผู้รายงานไว้แล้ว เพื่อศึกษาสมบัติทางกายภาพซึ่งจะเป็นแนวทางสำหรับเปรียบเทียบกับส่วนที่สังเคราะห์ได้ในส่วนที่สอง ในส่วนแรกนี้ใช้โลหะหลายชนิดดังนี้ $Al^{+3}, Sb^{+3}, Bi^{+3}, Ca^{+2}, Ca^{+2}, Ce^{+4}, Cr^{+3}, Co^{+2}, Co^{+3}, Cu^{+2}, Fe^{+3}, Pb^{+2}, Mg^{+2}, Mn^{+2}, Mo^{+6}, Ni^{+2}, Th^{+4}, W^{+6}$ และ Zn^{+2} จากการศึกษาสมบัติทางกายภาพพบว่าสารที่สังเคราะห์ได้เหล่านี้ไม่ละลายน้ำและไม่หลอมเหลวที่อุณหภูมิต่ำกว่า $320^{\circ}C$ ส่วนลักษณะการดูดแสงพบว่ามีตำแหน่งและลักษณะการดูดกลืนแสงคล้ายกันซึ่งเนื่องมาจากลิแกนด์ออกซินในสารประกอบ

ในส่วนที่สองนั้นได้เปลี่ยนตัวทำละลายเป็นเอธานอลและใช้เกลือของพวกโลหะทรานซิชันในแถวแรกทำปฏิกิริยากับออกซิน โลหะที่ใช้มี เหล็ก นิกเกิล โคบอลต์ โครเมียม แมงกานีสและทองแดง ปฏิกิริยาเหล่านี้เมื่อผ่านการรีฟลักซ์แล้วได้สารประกอบสำหรับโลหะแต่ละชนิด จากการศึกษาสมบัติทางกายภาพพบว่าสารประกอบเหล่านี้ไม่ละลายในน้ำและไม่หลอมเหลวที่อุณหภูมิต่ำกว่า $320^{\circ}C$ ยกเว้นสารประกอบของนิกเกิลซึ่งสลายตัวที่อุณหภูมิ $210^{\circ}C$ ส่วนลักษณะการดูดแสงพบว่คล้ายกับโลหะออกซิเนทที่ได้จากส่วนแรก และจากการวิเคราะห์องค์ประกอบสรุปได้ว่า สารประกอบที่ได้ใหม่นี้มีสูตรอย่างง่ายเป็น $Fe(C_9H_6ON)_2Cl, Co_2(C_9H_6ON)_3Cl, Co_2(C_9H_6ON)_3NO_3,$

$Ni(C_9H_6ON)(C_9H_7ON)_2NO_3, Cr(C_9H_6ON)_3, Mn_2(C_9H_6ON)_3Cl$ และ $Cu(C_9H_6ON)_2$

สำหรับสารประกอบของโคบอลต์ เหล็ก แมงกานีสและนิกเกิล เป็นสารที่ไม่พบรายงานมาก่อน จากการพิจารณาข้อมูลอินฟราเรดสเปกตรัม การดูดกลืนแสงในช่วงรังสีอุลตราไวโอเลตและแสงปกติรวมทั้งสมบัติการนำไฟฟ้า ได้เสนอโครงสร้างที่น่าเป็นไปได้ของสารประกอบเหล่านี้ไว้ด้วยกล่าวคือ โคบอลต์เป็นไดเมอร์ (dimer) โดยแต่ละอะตอมของโคบอลต์มีรูปร่างเป็นเตตระฮีดรอล (tetrahedral) เหล็กคาดว่ามีรูปร่างเป็นแบบปิรามิดฐานสี่เหลี่ยมเมื่อเป็นโมโนเมอร์ (monomer) แต่ก็อาจเป็นไดเมอร์ได้เช่นกันโดย

ใช้ออกซิเจนเป็นตัวเชื่อม (bridge) ในกรณีหลังนี้เหล็กจะมีรูปร่างใกล้เคียงออกตะฮีดรอล (octahedral) ส่วนแมงกานีสคาดว่าก็มีรูปร่างคล้ายกับในกรณีของโคบอลต์ สำหรับสารประกอบนิกเกิลซึ่งนำไฟฟ้าในคลอโรฟอร์มและมีตำแหน่งการดูดกลืนแสงคล้ายกับสารประกอบนิกเกิลที่เป็นออกตะฮีดรอลอื่นที่ทราบโครงสร้างแล้ว จึงค่อนข้างแน่นอนว่าสารประกอบนี้มีโครงสร้างเป็นออกตะฮีดรอลเช่นกัน