# การศึกษาคุณสมบัติของสารประกอบ 1,10–ฟีแนนทรอลีน และอนุพันธ์ของ 1,10–ฟีแนนทรอลีนโดยวิธีโพลาโรกราฟี

นาย สิทธิชัย ลีพิพัฒน์ไพบูลย์

005434

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
แผนกเคมี
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณมหาวิทยาลัย

I 17917293

# POLAROGRAPHIC STUDY OF 1,10-PHENANTHROLINE AND SOME SUBSTITUTED 1.10-PHENANTHROLINE COMPOUNDS

Mr.Sittichai Leepipatpiboon

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the
Requirements for the Degree of Master of Science
Department of Chemistry
Graduate School
Chulalongkorn University
1974

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University, in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science.

B. Tamthai
.....
Dean of the Graduate School

Thesis Committee .....T. Somavasit..... Chairman

.....Padet S. Naka.....

.....M. Amarasit.....

Thesis Supervisor Dr. Proespun Kanatharana

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การศึกษาคุณสมบัติของสารประกอบ 1,10-ฟีแนนทรอลีนและอนุพันธ์ของ 1,10-ฟีแนนทรอลีนโดยวิธีโพลาโรกราฟี
ชื่อ นายสิทธิชัย ลีพิพัฒน์ไพบูลย์
ปีการศึกษา 2517

## บทคัดย่อ

ความบริสุทธิ์และการพิสูจน์ว่าสารประกอบนั้นเป็นชนิดเดียวกันกับ 1,10-ฟีแนนทรอลีน, 2-คาร์บอกซี-, 2-ไซยาโน-, 5-ไนโตร-1,10-ฟีแนนทรอลีน, 1,10-ฟีแนนทรอลีน-1-ออกไซด์ และ 4-ไนโตร-1,10-ฟีแนนทรอลีน-1-ออกไซด์ ได้ทำโดยการหาจุดหลอมเหลวและอินฟราเรดสเปคตรา (IR Spectra)

การศึกษาคุณสมบัติทางโพลาโรกราฟีของสารประกอบ 1,10-ฟีแนนทรอลีนและอนุพันธ์ของ 1,10-ฟีแนนทรอลีนได้ทำในสารละลายที่ประกอบด้วยเมธานอลประมาณ 67% ในช่วง pH 3.20 ถึง 7.10 สารประกอบพวกนี้จะให้โพลาโรแกรมที่ดีในช่วง pH 6.00 ถึง 6.50 อย่างไรก็ดี ขบวนการอีเลคโทรด (electrode process) ของสารประกอบพวกนี้ในช่วง pH นี้ เป็นเออรีเวิสซิเบิล (irreversible) ยกเว้น 1,10-ฟีแนนทรอลีน-1-ออกไซด์ และ 4-ไนโตร-1,10-ฟีแนนทรอลีน-1-ออกไซด์ นอกจากนี้ยังได้พิสูจน์ว่า ขบวนการอีเลคโทรดในช่วงความเข้มข้นของ 1,10-ฟีแนนทรอลีนจาก 2 ถึง 5 มิลลิโมลาร์ ที่ pH 6.50 เป็นดิฟฟิวชั่นคอนโทรล (Diffusion controlled)

ค่าของฮาล์ฟเวฟโพเทนเทียล (half wave potential) และความสูงของเวฟ (wave height) ของสารประกอบ 1,10-ฟีแนนทรอลีนและอนุพันธ์ของ1,10-ฟีแนนทรอลีน ขึ้นอยู่กับ pH นอกจากนี้ยังได้มีการวิจารณ์เกี่ยวกับกลไก (mechanism) ของการเปลี่ยนแปลงโปรตอนและอีเลคตรอนของสารประกอบเหล่านี้ จนถึงการสรุปผลของกลุ่มต่าง ๆ ที่มาต่อกับ 1,10-ฟีแนนทรอลีนโดยพิจารณาจากค่าฮาล์ฟเวฟโพเทนเทียลในช่วง pH 3.20 ถึง 7.10 ซึ่งสามารถเรียงลำดับได้ดังนี้

4-ไนโตร-1,10-ฟีแนนทรอลีน-1-ออกไซด์ > 5-ไนโตร-1,10-ฟีแนนทรอลีน > 1,10-ฟีแนนทรอลีน-1-ออกไซด์ > 2-คาร์บอกซี-1,10-ฟีแนนทรอลีน ≥ 2-ไซยาโน-1,10-ฟีแนนทรอลีน ≥ 1,10-ฟีแนนทรอลีน

Thesis Title Polarographic study of 1,10-phenanthroline and some substituted 1,10-phenanthroline compounds

Name Mr. Sittichai Leepipatpiboon

Academic Year 1974

## Abstract

The purity and identification of 1,10-phenanthroline, 2-carboxy-, 2-cyano-, 5-nitro-1,10-phenanthroline, 1,10-phenanthroline-1-oxide and 4-nitro-1,10-phenanthroline-1-oxide were confirmed by their melting points and IR spectra.

The polarographic behavior of 1,10-phenanthroline and substituted 1,10-phenanthroline compounds were studied in ca.67% methanol in the pH range of 3.20 to 7.10. Most of these compounds give well-defined waves in the pH range of 6.00 to 6.50. However, the electrode processes of these compounds in this pH range are irreversible except 1,10-phenanthroline-1-oxide and 4-nitro-1,10-phenanthroline-1-oxide systems which seem to be reversible processes. Moreover, in the concentration range of 2 to 5 mM 1,10-phenanthroline the electrode process is proved to be diffusion controlled at pH of 6.50. The dependence of the half wave potential and the wave height on the pH range of 3.20 to 7.10 for 1,10-phenanthroline and substituted 1,10-phenanthroline compounds are reported. The proton transported and electron transferred mechanisms of these compounds are also discussed. In addition, the substituent effects of 1,10-phenanthroline for these compounds are concluded as a

decreasing order of the range of half wave potentials:

4-Nitro-1,10-phenanthroline-1-oxide > 5-nitro-1,10-phenanthroline > 1,10-phenanthroline-1-oxide > 2-carboxy-1,10-phenanthroline ≥ 2-cyano-1,10-phenanthroline ≥ 1,10-phenanthroline.

# ACKNOWLEDGEMENTS

Grateful acknowledgement is accorded to my supervisor, Dr.Proespun Kanatharana, who was especially helpful in guiding, advising and encouraging me throughout this research and also in preparing this thesis. I am very much obliged to Dr.Torbongs Donavanik, Dr.Padet Sidhisunthorn and Mr.Maen Amorasithi for their valuable suggestions as thesis examiners.

Appreciation is expressed to the Graduate School of Chulalongkorn University for providing a research grant for partially supported this research

CONTENTS

PAGE

Abstract (Thai) ..... iv

Abstract (English) ..... vi

List of Tables ..... xi

List of Figures ..... xiii

Chapter

1 INTRODUCTION ..... 1

2 EXPERIMENTAL ..... 14

2.1 CHEMICALS ..... 14

2.2 APPARATUS ..... 14

2.3 PROCEDURE ..... 15

3 PHYSICAL PROPERTIES OF 1,10-PHENANTHROLINE AND SUBSTITUTED 1,10-PHENANTHROLINE COMPOUNDS ..... 20

3.1 MELTING POINTS AND IR SPECTRA ..... 20

3.2 SOLUBILITIES ..... 21

4 POLAROGRAPHIC BEHAVIOR OF 1,10-PHENANTHROLINE AND SUBSTITUTED 1,10-PHENANTHROLINE COMPOUNDS... 25

4.1 1,10-PHENANTHROLINE ..... 25

4.1.1 EFFECT OF pH ON THE HALF WAVE POTENTIAL ..... 25

4.1.2 DIFFUSION CONTROLLED PROCESS ..... 29

4.1.3 REVERSIBILITIES ..... 33

4.2 SUBSTITUTED 1,10-PHENANTHROLINE ..... 38

PAGE

4.2.1 1,10-PHENANTHROLINE-1-OXIDE ..... 38

4.2.2 2-CARBOXY-1,10-PHENANTHROLINE ..... 43

4.2.3 2-CYANO-1,10-PHENANTHROLINE ..... 43

4.2.4 4-NITRO-1,10-PHENANTHROLINE-1-OXIDE... 51

4.2.5 5-NITRO-1,10-PHENANTHROLINE..... 58

4.3 SUBSTITUENT EFFECTS ..... 54

5 CONCLUSIONS ..... 68

BIBLIOGRAPHY ..... 72

VITA ..... 74

# LIST OF TABLES


| TABLE | | PAGE |
|---|---|---|
| 1 | MELTING POINTS AND IR SPECTRA OF 1,10-PHENANTHROLINE AND ITS DERIVATIVES | 22 |
| 2 | SOLUBILITIES OF 1,10-PHENANTHROLINE AND ITS DERIVATIVES IN WATER AND METHANOL | 23 |
| 3 | EFFECT OF pH ON THE HALF WAVE POTENTIAL FOR 1,10-PHENANTHROLINE SYSTEM | 26 |
| 4 | DATA OF 1,10-PHENANTHROLINE SYSTEMS AT A CONSTANT MERCURY HEIGHT | 31 |
| 5 | DATA OF 1,10-PHENANTHROLINE SYSTEMS AT VARIOUS MERCURY HEIGHTS | 31 |
| 6 | DATA FOR TESTING REVERSIBILITIES OF 1,10-PHENANTHROLINE AT pH 6.00 AND AT pH 6.40 | 35 |
| 7 | POLAROGRAPHIC DATA FOR 1,10-PHENANTHROLINE-1-OXIDE SYSTEM | 39 |
| 8 | DATA FOR TESTING REVERSIBILITIES OF 1,10-PHENANTHROLINE-1-OXIDE AT pH = 6.10 AND AT pH = 6.50 | 44 |
| 9 | POLAROGRAPHIC DATA FOR 2-CARBOXY-1,10-PHENANTHROLINE SYSTEM | 46 |
| 10 | POLAROGRAPHIC DATA FOR 2-CYANO-1,10-PHENANTHROLINE SYSTEM | 49 |
| 11 | POLAROGRAPHIC DATA FOR 4-NITRO-1,10-PHENANTHROLINE-1-OXIDE SYSTEM | 53 |

TABLE PAGE

12 DATA FOR TESTING THE REVERSIBILITIES OF 4-NITRO-1,10-PHENANTHROLINE-1-OXIDE AT pH 6.05 AND AT pH 6.50 ..... 56

13 POLAROGRAPHIC DATA FOR 5-NITRO-1,10-PHENANTHROLINE SYSTEM ..... 59

14 DATA FOR TESTING THE REVERSIBILITIES OF 5-NITRO-1,10-PHENANTHROLINE AT pH 6.00 AND AT pH 6.40 ..... 62

15 DATA FOR SUBSTITUENT EFFECTS OF 1,10-PHENTHROLINE ON THE HALF WAVE POTENTIAL ..... 65

16 SUMMARY OF POLAROGRAPHIC BEHAVIOR OF 1,10-PHENANTHROLINE AND SUBSTITUTED 1,10-PHENANTHROLINE 71

# LIST OF FIGURES


| FIGURE | | PAGE |
|---|---|---|
| 1 | THE POLAROGRAMS OF 1,10-PHENANTHROLINE AT pH 3.80 AND 6.40 ..... | 27 28 |
| 2 | THE POLAROGRAM OF 1,10-PHENANTHROLINE AT pH 4.90 | |
| 3 | THE EFFECT OF pH ON THE HALF WAVE POTENTIAL FOR 1,10-PHENANTHROLINE SYSTEM ..... | 30 |
| 4 | THE DEPENDENCE OF LIMITING CURRENT ON THE CONCENTRATION OF 1,10-PHENANTHROLINE ..... | 32 |
| 5 | THE DEPENDENCE OF LIMITING CURRENT ON THE SQUARE ROOT OF MERCURY HEIGHT FOR 1,10-PHENANTHROLINE... | 34 |
| 6 | GRAPH OF $\log \frac{i}{i_l - i}$ VERSUS $E_{de}$ FOR 1,10-PHENANTHROLINE SYSTEM AT pH 6.00 ..... | 36 |
| 7 | GRAPH OF $\log \frac{i}{i_l - i}$ VERSUS $E_{de}$ FOR 1,10-PHENANTHROLINE SYSTEM AT pH 6.40 ..... | 37 |
| 8 | THE POLAROGRAM OF 1,10-PHENANTHROLINE-1-OXIDE AT pH 3.70 ..... | 40 |
| 9 | THE POLAROGRAM OF 1,10-PHENANTHROLINE-1-OXIDE AT pH 6.50 ..... | 41 |
| 10 | THE EFFECT OF pH ON THE HALF WAVE POTENTIAL FOR 1,10-PHENANTHROLINE-1-OXIDE SYSTEM ..... | 42 |
| 11 | GRAPH OF $\log \frac{i}{i_l - i}$ VERSUS $E_{de}$ FOR 1,10-PHENANTHROLINE-1-OXIDE SYSTEMS AT pH 6.00 and pH 6.50 ..... | 45 |
| 12 | THE POLAROGRAMS OF 2-CARBOXY-1,10-PHENANTHROLINE AT pH 3.20 AND pH 6.50 ..... | 47 |

FIGURE PAGE

13 THE DEPENDENCE OF pH ON THE HALF WAVE POTENTIAL FOR 2-CARBOXY-1,10-PHENANTHROLINE SYSTEM ..... 48

14 THE POLAROGRAMS OF 2-CYANO-1,10-PHENANTHROLINE AT pH 3.20 AND pH 6.50 ..... 50

15 THE EFFECT OF pH ON THE HALF WAVE POTENTIAL FOR 2-CYANO-1,10-PHENANTHROLINE SYSTEM ..... 52

16 THE POLAROGRAM OF 4-NITRO-1,10-PHENANTHROLINE-1-OXIDE AT pH 6.05 ..... 54

17 THE EFFECT OF pH ON THE HALF WAVE POTENTIAL FOR 4-NITRO-1,10-PHENANTHROLINE-1-OXIDE SYSTEM ..... 55

18 GRAPH OF $\log \frac{i}{i_l - i}$ VERSUS $E_{de}$ FOR 4-NITRO-1,10-PHENANTHROLINE-1-OXIDE AT pH 6.05 AND pH 6.50.... 57

19 THE POLAROGRAM OF 5-NITRO-1,10-PHENANTHROLINE AT pH 6.40 ..... 60

20 THE EFFECT OF pH ON THE HALF WAVE POTENTIAL FOR 5-NITRO-1,10-PHENANTHROLINE SYSTEM ..... 61

21 GRAPH OF $\log \frac{i}{i_l - i}$ VERSUS $E_{de}$ FOR 5-NITRO-1,10-PHENANTHROLINE AT pH 6.00 AND pH 6.40 ..... 63

22 SUBSTITUENT EFFECTS OF 1,10-PHENANTHROLINE ON THE HALF WAVE POTENTIAL ..... 66