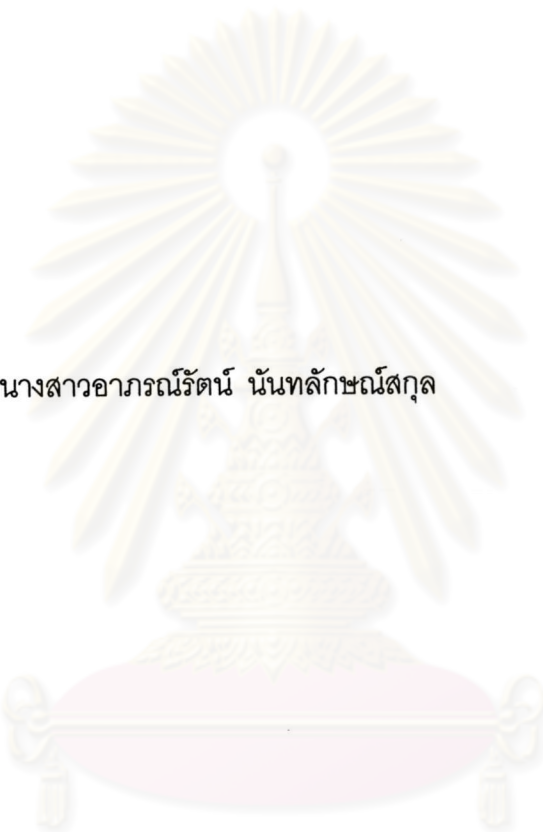


พอลิอีเธอร์ชนิดใหม่ที่มีสารประกอบเชิงซ้อนของโคโรลาเลนเป็นส่วนประกอบ



นางสาวอาภรณ์รัตน์ นันทลักษณ์สกุล

ศูนย์วิทยทรัพยากร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2544

ISBN 974-17-014-4

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

NOVEL POLYETHER CONTAINING CHIRAL SALEN COMPLEXES



Miss Arpornrat Nanatalaksakul

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Chemistry

Department of Chemistry

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2001

ISBN 974-17-0145-4

Thesis Title : Novel polyether containing chiral salen complexes
By : Miss Arpornrat Nantalaksakul
Field of Study : Chemistry
Thesis Advisor : Assistant Professor Thawatchai Tuntulani, Ph.D.
Thesis Co-advisor : Assistant Professor Mongkol Sukwattanasinitt, Ph.D.

Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's degree

Pipat Karntiang
.....Deputy Dean for Administrative Affairs,
Acting Dean, Faculty of Science
(Associate Professor Pipat Karntiang, Ph.D.)

Thesis Committee

U. Kokpol
.....Chairman
(Professor Udom Kokpol, Ph.D.)

Dr. Tuntulani
.....Thesis Advisor
(Assistant Professor Thawatchai Tuntulani, Ph.D.)

Mongkol Sukwattanasinitt
.....Thesis Co-advisor
(Assistant Professor Mongkol Sukwattanasinitt, Ph.D.)

N. Jaiboon
.....Member
(Nongnuj Jaiboon, Ph.D.)

W. Aeungmaitrepirom
.....Member
(Wanlapa Aeungmaitrepirom, Ph.D.)

อาภรณ์รัตน์ นันทลักษณะกุล : พอลิเอเธอร์ชนิดใหม่ที่มีสารประกอบเชิงซ้อนของไครัล
ซาเลนเป็นส่วนประกอบ (NOVEL POLYETHER CONTAINING CHIRAL SALEN
COMPLEXES) อาจารย์ที่ปรึกษา: ผศ.ดร. รัชชัย ต้นทุลานี อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม:
ผศ.ดร. มงคล สุขวัฒนาสินธิ์ 74 หน้า. ISBN 974-17-0145-4

สารประกอบของพอลิเมอร์ของซาเลนที่มีสายยึดหยุ่นของไกลคอลถูกเตรียมผ่านปฏิกิริยา
การเกิดพอลิเมอร์แบบควบคุมแน่นของสารประกอบอัลดีไฮด์ที่เหมาะสมกับ (R,R)-1,2-ไดอะมิโนไซโคล
เฮกเซน ความแตกต่างของมวลโมเลกุลที่ได้จากวิธี ¹H-NMR และ GPC บ่งชี้ว่ามีการเกิดวงแหวน
ออลิโกเมอร์ระหว่างปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ สมบัติการละลายของพอลิเมอร์ยืนยันว่าสาย
ไกลคอลที่ยาวมีความจำเป็นต่อการเพิ่มการละลายและความสามารถในการนำไปใช้งานของซาเลน
พอลิเมอร์และสารประกอบเชิงซ้อนของซาเลน การศึกษาทางเคมีไฟฟ้าแสดงให้เห็นว่าขั้วไฟฟ้าที่
เคลือบด้วยสารประกอบเชิงซ้อนของซาเลนที่ละลายได้นี้ สามารถตอบสนองต่อสารอินทรีย์ที่มี
อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวได้และมีแนวโน้มที่จะนำไปใช้งานเป็นตัวตรวจวัดได้อีกด้วย การศึกษาเชิง
ปริมาณแสดงให้เห็นว่าขั้วไฟฟ้าที่เตรียมขึ้นนั้น มีการตอบสนองในช่วงความเข้มข้นต่าง ๆ กันขึ้นกับ
ตัวที่วิเคราะห์

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....เคมี..... ลายมือชื่อนิสิต.....อนรรฆะนันท์ นันทลักษณะกุล.....
สาขาวิชา.....เคมี..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... รัชชัย ต้นทุลานี.....
ปีการศึกษา.....2544..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

427 24836 23 : MAJOR CHEMISTRY

KEY WORDS : POLYMERIC SALEN/ COMPLEX/ CYCLIC VOLTAMMETRY/
SENSOR

ARPORN RAT NANTALAKSAKUL : NOVEL POLYETHER
CONTAINING CHIRAL SALEN COMPLEXES : THESIS

ADVISOR : ASSISTANT PROFESSOR THAWATCHAI TUNTULANI,
Ph.D.; THESIS CO-ADVISOR : ASSISTANT PROFESSOR MONGKOL
SUKWATTANASINITT, Ph.D., 74 pp., ISBN 974-17-0145-4

The novel chiral polymeric salen containing flexible glycolic chain were prepared through the polycondensation of the corresponding dialdehyde compounds with (*R,R*)-1,2-diaminocyclohexane. The difference of the molecular weight of all synthesized polymers obtained from ¹H-NMR and GPC inferred the occurrence of cyclic oligomers during the polymerization. The solubility of the synthesized polymers verified that the long glycolic chain was necessary for increasing the solubility and processability of the polymeric salens and their complexes. The electrochemical study revealed that the soluble metal-salen coated electrodes were sensitive to the organic compounds containing lone pair electrons and are promising to be used as electrochemical sensors. The quantitative study indicated that the linear response of the modified electrodes was obtained in various ranges of concentration depending on analytes.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Department..... Chemistry..... Student's signature..... A. Nantalaksakul.....
Field of study..... Chemistry..... Advisor's signature..... T. Tuntulani.....
Academic year..... 2001..... Co-advisor's signature..... M. Sukwattanasinitt.....

ACKNOWLEDGEMENTS

I owe my involvement in this research to many people. First of all, I gratefully acknowledge the financial support from the Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University and also Local Graduate Scholarship from National Science and Technology Development Agency (NSTDA).

Moreover, I wish to express my thankfulness to Dr. Orawan Chailapakul and all students in her group for their suggestions on electrochemistry and also their kindness for a permission to use electrochemical equipments. Besides, The atomic absorption measurement could not be fulfilled without the kind assistance from Dr. Narong Parpairaksit who deserved my special thanks.

For one year, I had been associated with the group of Prof. Hisaya Sato, to whom I am indebted for his lucid background about electroluminescent materials which it can be applied to any field of the chemical research.

Additionally, I am fortunate to have joined my work with all of my warm-hearted and greatly enthusiastic colleagues in Dr. Mongkol's group. Their worthy discussions and wholehearted assistance are very importance to fill up the deficiency and complete all of my research work.

Finally, I wish to express my sincere gratitude to my thesis advisor, Dr. Thawatchai Tantulani and Dr. Mongkol Sukwattanasinitt, for their valuable scientific suggestions, great encouragement and, above all else, their infinite patience. Furthermore, I would like to thank all of my committee for their kind suggestions and comments in this research.

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS (continued)

	Page
2.2.1.4 Preparation of polymeric diethyleneglycolic salen, 7	21
2.2.2 Synthesis of polymeric triethyleneglycolic salen.....	22
2.2.2.1 Tosylate ester of triethyleneglycol, 2	22
2.2.2.2 Triethyleneglycol bis (4-salicylyl)ether, 5	23
2.2.2.3 Preparation of polymeric triethyleneglycolic salen, 8	24
2.2.3 Synthesis of polymeric tetraethyleneglycolic salen.....	25
2.2.3.1 Tosylate ester of tetraethyleneglycol, 3	25
2.2.3.2 Tetraethyleneglycol bis (4-salicylyl)ether, 6 ...	26
2.2.3.3 Preparation of polymeric tetraethyleneglycolic salen, 9	27
2.3 Complexation studies and their solubility tests.....	28
2.3.1 The complexation reaction of polymeric diethyleneglycolic salen with Ni^{2+} , Co^{2+} , V^{4+} and Mn^{2+} ions, 11	28
2.3.2 The complexation reaction of polymeric triethyleneglycolic salen with Ni^{2+} , Co^{2+} , V^{4+} and Mn^{2+} ions, 12	29
2.3.3 The complexation reaction of polymeric tetraethyleneglycolic salen with Ni^{2+} , Co^{2+} , V^{4+} and Mn^{2+} ions, 13	30
2.4 The determination of degree of complexation by Atomic Absorption Spectroscopy (AAS).....	31
2.4.1 Standard preparation.....	31
2.4.2 Sample preparation.....	31
2.4.3 Sample preparation for standard addition method.....	31
2.5 Electrochemical studies.....	32
2.5.1 Apparatus.....	32
2.5.2 Electrode Preparation.....	32

CONTENTS (continued)

	Page
2.5.4 Sensitivity of metal-salen modified electrode to the selected analytes.....	33
2.5.5 The linear range of modified electrode to the analytes..	33
CHAPTER 3 RESULTS AND DISCUSSIONS.....	34
3.1 Synthesis and characterization of polymeric salens containing glycolic chain, 7,8 and 9	34
3.2 Molecular Weight Determination.....	39
3.3 The complexation studies and their solubility tests.....	42
3.4 Electrochemical studies.....	45
3.4.1 The studies of the effect of electrolyte.....	45
3.4.2 The sensitivity of metal-salen modified electrode to selected organic compounds.....	48
3.4.3 The linear range of modified electrode to the analytes..	56
CHAPTER 4 CONCLUSIONS.....	59
REFERENCES.....	61
APPENDICES.....	64
APPENDIX A.....	65
APPENDIX B.....	70
VITAE.....	74

LIST OF SCHEME

Page

Scheme 3.1 Synthetic pathway of polymeric salens containing flexible glycolic chain.....	35
--	----



ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

	Page
Figure 1.1 The general structure of salen.....	1
Figure 1.2 The structure of salens with liquid crystal property.....	2
Figure 1.3 The structure of copper salen complex.....	2
Figure 1.4 The structure of polymeric copper salens.....	3
Figure 1.5 The structure of Ni-salen electropolymerized for NO sensing.....	4
Figure 1.6 The structure of copper complex electropolymerized for testing electroreduction of imino compounds.....	5
Figure 1.7 Series of imino compounds used in electroreduction study.....	5
Figure 1.8 Use of Mn-salen complex in epoxidation of unfunctionalised olefin.....	6
Figure 1.9 Jacobsen's catalyst linked with polymer in heterogeneous system.....	7
Figure 1.10 Polymeric Mn-salen with flexible linkers	8
Figure 1.11 Schematic of typical gel permeation chromatograph....	10
Figure 1.12 The typical gel permeation chromatogram.....	11
Figure 1.13 Cyclic voltammetric excitation signal used to obtain voltammogram.....	12
Figure 1.14 Cyclic Voltammogram.....	13
Figure 3.1 The ¹ H-NMR spectrum of tosylate ester of diethyleneglycol, 1	36
Figure 3.2 The ¹ H-NMR spectrum of diethyleneglycol bis(4-salicylyl)ether, 4	37
Figure 3.3 The ¹ H-NMR spectrum of polymeric diethylene glycol chain, 7	38
Figure 3.4 ¹ H-NMR of 2 types of chain termini obtained from synthesized polymers.....	39
Figure 3.5 Voltammogram of Pt and (Ni-(EG) ₄ sal) _n coated electrode.....	45

LIST OF FIGURES (continued)

	Page
Figure 3.6 Voltammograms of metal-salen complexes modified electrode.....	46
Figure 3.7 The voltammogram of (Ni-(EG) ₄ sal) _n modified electrode with (a) 1 st , (b) 5 th , (c) 10 th , (d) 15 th and (d) 20 th scan.....	47
Figure 3.8 The cyclic voltammogram in the free electrolyte and electrolyte containing 2.48 x 10 ⁻¹ M pyridine using (Ni-(EG) ₄ sal) _n as working electrode.....	48
Figure 3.9 The voltammogram of (Ni-(EG) ₄ sal) _n modified electrode in the presence of 2.48 x 10 ⁻¹ M pyridine on the repetitive scan.....	49
Figure 3.10 The voltammogram of recycle (Ni-(EG) ₄ sal) _n modified electrode in electrolyte containing 1.24 x 10 ⁻¹ M pyridine.....	50
Figure 3.11 The voltammogram of glassy carbon electrode in the presence of 2.48 x 10 ⁻¹ M pyridine.....	51
Figure 3.12 The voltammogram in the absence and presence of (a) styrene oxide, (b) methanol.....	52
Figure 3.13 The cyclic voltammogram of (Ni-(EG) ₄ sal) _n modified electrode in the presence of 7.86 x 10 ⁻² M methylbenzylamine.....	52
Figure 3.14 Cyclic voltammogram of (Mn-(EG) ₄ sal) _n modified electrode in the presence of methylbenzylamine at different concentration.....	54
Figure 3.15 Cyclic voltammogram in electrolyte containing 7.86 x 10 ⁻² M methylbenzylamine using a different working electrode.....	54
Figure 3.16 Cyclic voltammogram in electrolyte containing (R,R) and (S,S)-1,2-diaminocyclohexane using (Ni-(EG) ₄ sal) _n as working electrode.....	55

LIST OF FIGURES (continued)

	Page
Figure 3.17 The plot between the potential shift and the concentration of pyridine.....	56
Figure 3.18 The plot between the potential shift and the concentration of (a) (<i>R,R</i>)- and (b) (<i>S,S</i>)-1,2-diaminocyclohexane.....	57
Figure 3.19 The plot between the current and concentration of methylbenzylamine.....	58
 APPENDIX A	 65
Figure A1 The ¹ H-NMR spectrum of tosylate ester of diethyleneglycol, 1	65
Figure A2 The ¹ H-NMR spectrum of tosylate ester of triethyleneglycol, 2	65
Figure A3 The ¹ H-NMR spectrum of tosylate ester of tetraethyleneglycol, 3	66
Figure A4 The ¹ H-NMR spectrum of diethyleneglycol bis (4-salicylyl)ether, 4	66
Figure A5 The ¹ H-NMR spectrum of triethyleneglycol bis (4-salicylyl)ether, 5	67
Figure A6 The ¹ H-NMR spectrum of tetraethyleneglycol bis (4-salicylyl)ether, 6	67
Figure A7 The ¹ H-NMR spectrum of polymeric diethyleneglycol salen, 7	68
Figure A8 The ¹ H-NMR spectrum of polymeric triethyleneglycol salen, 8	68
Figure A9 The ¹ H-NMR spectrum of polymeric tetraethyleneglycol salen, 9	69

LIST OF FIGURES (continued)

	Page
APPENDIX B	65
Figure B1 The calibration curve of $(\text{Mn}-(\text{EG})_4\text{sal}_n)$ obtained from standard addition method.....	70
Figure B2 The calibration curve of $(\text{Ni}-(\text{EG})_4\text{sal}_n)$ obtained from standard addition method.....	72



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

	Page
Table 3.1 Molecular Weight of all polymers obtained from ¹ H-NMR and GPC.....	40
Table 3.2 The color of synthesized metal salen complexes.....	42
Table 3.3 The solubility tests of all metal salen complexes.....	43
Table 3.4 Degree of complexation obtained from AAS.....	44
Table 3.5 The redox potential of all complexes in non-aqueous solution.....	46
Table 3.6 The concentration and potential shift of all analytes detected by (Ni-(EG) ₄ sal) _n modified electrode.....	53



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF ABBREVIATIONS AND SIGNS

Amp	Ampere
°C	Celsius
δ	Chemical shift
J	Coupling constant
DMAP	4,4-dimethylaminopyridine
dd	Double of doublet
d	Doublet
GPC	Gel Permeation Chromatography
g	Gram
Hz	Hertz
μL	Microliter
mg	Milligram
mL	Milliliter
mmol	Millimole
mV/s	Millivolt per second
M	Molar
m	Multiplet
M_n	Number Average Molecular Weight
E_{ox}	Oxidation potential
ppm	Part per million
$((\text{EG})_2\text{sal})_n$	Polymeric diethyleneglycolic salen
$((\text{EG})_4\text{sal})_n$	Polymeric tetraethyleneglycolic salen
$((\text{EG})_3\text{sal})_n$	Polymeric triethyleneglycolic salen
$^1\text{H-NMR}$	Proton Nuclear Magnetic Resonance
E_{red}	Reduction potential
RT	Room Temperature
s	Singlet
t	Triplet
UV	Ultraviolet
V	Volt

LIST OF ABBREVIATIONS AND SIGNS (continued)

λ	Wavelength
M_w	Weight Average Molecular Weight



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย