DEVELOPMENT OF *N,N*-BIS(2-HYDROXYALKYLBENZYL) ALKYLAMINE DERIVATIVES TO CROWN ETHERS BASED MACROCYCLES

Thitiporn Rungsimanon

A Dissertation Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Philosophy
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
and Case Western Reserve University
2008

Thesis Title:	Development of *N,N*-Bis(2-hydroxyalkylbenzyl)alkylamine Derivatives to Crown Ethers based Macrocycles
By:	Thitiporn Rungsimanon
Program:	Polymer Science
Thesis Advisors:	Assoc. Prof. Suwabun Chirachanchai
	Prof. Mikiji Miyata
	Asst. Prof. Apirat Laobuthee

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Doctor of Philosophy.

Nantaya Yanumet ..... Dean

(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

Nantaya Yanumet .....
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Suwabun Chirachanchai .....
(Assoc. Prof. Suwabun Chirachanchai)

Mikiji Miyata .....
(Prof. Mikiji Miyata)

Apirat Laobuthee .....
(Asst. Prof. Apirat Laobuthee)

.....
(Assoc. Prof. Mongkol Sukwattanasinitt)

.....
(Asst. Prof. Manit Nithitanakul)

Suttinun Phongtamrug .....
(Dr. Suttinun Phongtamrug)

บทคัดย่อ

ธิติพร รุ่งสิมานนท์: การพัฒนา*เอ็น,เอ็น*-บิส(2-ไฮดรอกซีอัลคิลเบนซิล)อัลคิลเอมีนไปสู่สารวงแหวนคราวน์อีเทอร์ (Development of *N,N*-Bis(2-hydroxyalkylbenzyl)alkyl amine to Crown Ethers based Macrocycles) อ. ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร. สุวบุญ จิรชาญชัย, ศาสตราจารย์ ดร. มิกิจิ มิยาตะ, และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อภิรัตน์ เลาห์บุตรี 77 หน้า

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้มุ่งเน้นไปที่การพัฒนาอนุพันธ์*เอ็น,เอ็น*-บิส(2-ไฮดรอกซีอัลคิลเบนซิล)อัลคิลเอมีนไปสู่สารวงแหวนคราวน์อีเทอร์ อนุพันธ์*เอ็น,เอ็น*-บิส(2-ไฮดรอกซีอัลคิลเบนซิล)อัลคิลเอมีนประกอบไปด้วยสองหน่วยของฟีนอลเชื่อมต่อด้วยสายโซ่อาซาเมทิลีนภายใต้โครงร่างที่แข็งแรงทั้งระหว่างและภายในโมเลกุลด้วยพันธะไฮโดรเจน โครงสร้างที่เป็นเอกลักษณ์ของอนุพันธ์เหล่านี้น่าจะทำให้ปฏิกิริยาการเกิดสารวงแหวนเป็นแบบจำเพาะ ส่วนแรกเป็นการศึกษาถึงการเกิดสารวงแหวนคราวน์อีเทอร์ชนิด [1+1] และ [2+2] ที่เตรียมจาก*เอ็น,เอ็น*-บิส(2-ไฮดรอกซีอัลคิลเบนซิล)อัลคิลเอมีนทั้งที่ประกอบด้วยหมู่ออร์โทและปราศจากหมู่ออร์โทในหน่วยของฟีนอล ในส่วนแรกนี้ยังครอบคลุมไปถึงปรากฏการณ์การรวมตัวของสารวงแหวนจำเพาะเหล่านี้กับไอออนอัลคาไลน์ ในส่วนที่สองว่าด้วยเรื่องของความหลากหลายของสารวงแหวนที่ถูกควบคุมโดยโครงสร้างของ*เอ็น,เอ็น*-บิส(2-ไฮดรอกซีอัลคิลเบนซิล)อัลคิลเอมีนเอง ภายหลังจากการทำปฏิกิริยาการเกิดสารวงแหวนด้วยสารประเภทไดโทซิลเลตเตดที่มีความยาวของสายโซ่แตกต่างกัน ในส่วนที่สามรายงานถึงผลของการส่งเสริมกันของพันธะไฮโดรเจนและการใช้โลหะจำเพาะในการเป็นรูปแบบที่ใช้ควบคุมการเกิดปฏิกิริยาการเกิดสารวงแหวนของอนุพันธ์*เอ็น,เอ็น*-บิส(2-ไฮดรอกซีอัลคิลเบนซิล)อัลคิลเอมีนเพื่อให้ได้สารวงแหวนชนิดเดียว ส่วนสุดท้ายเน้นถึงวิธีการเตรียมอย่างง่ายแต่มีประสิทธิภาพเพื่อให้ได้สารไดเบนโซโมโนอาซาคราวน์ที่มีขนาดวงแหวนต่างๆและอธิบายถึงโครงสร้างของสารไดเบนโซโมโนอาซาคราวน์เหล่านี้เกี่ยวข้องกับการเลือกจับโลหะอย่างไร

ABSTRACT

4682008063: Polymer Science Program

Thitiporn Rungsimanon: Development of *N,N*-Bis(2-hydroxyalkylbenzyl)alkylamine to Crown Ethers based Macrocycles. Thesis Advisors: Assoc. Prof. Suwabun Chirachanchai, Prof. Mikiji Miyata, and Asst. Prof. Apirat Laobuthee 77 pp.

Keywords: *N,N*-Bis(2-hydroxyalkylbenzyl)alkylamine/ Benzoxazine/ Crown ether/ Metal template/ Hydrogen bonding/ Macrocyclization/ Macrocyclic compound/ Ditosylated compound/ Host-guest ratio/ Inclusion phenomena/ Pedersen's technique/ Molar ratio method

The present work focuses on the development of *N,N*-bis(2-hydroxyalkyl benzyl)alkylamine derivatives to crown ether based macrocycles. As *N,N*-bis(2-hydroxyalkylbenzyl)alkylamine derivatives consist of two phenol units linked with aza-methylene linkage under the strong networks of inter- and intramolecular hydrogen bonds, their unique structures are expected for providing a specific macrocyclization. The first part involves with [1+1] and [2+2] crown ethers derived from *N,N*-bis(2-hydroxyalkylbenzyl)alkylamine with or without ortho-substituted group in phenol group. The first part also covers the inclusion phenomena of the selective macrocycles with alkali ions. The second part is about a variety of macrocycles after cyclization with various chain lengths of ditosylated compound induced by the structure of *N,N*-bis(2-hydroxyalkylbenzyl)alkylamine itself. In the third part, synergistic effects of a specific metal template and H-bonds in controlling macrocyclization of *N,N*-bis(2-hydroxyalkylbenzyl)alkylamine derivatives to obtain a single type of macrocycle are reported. The final part concentrates on a simple but effective preparation of ring-enlarged dibenzo-monoaza-crowns and how their structures are involved with the metal ion selectivity.

ACKNOWLEDGEMENTS

The present dissertation would not have been accomplished without the author supervisor, Associate Professor Suwabun Chirachanchai, who not only originated this work, but also provided her invaluable suggestions and discussion, continuous guidance, intensive recommendation, constructive criticism, inspiration, and the opportunity to do the research in Japan.

She would like to express her sincere gratitude to her Japanese co-advisor, Professor Mikiji Miyata (Department of Material and Life Science, Graduate School of Engineering, Osaka University, Osaka, Japan), for the valuable guidance on X-ray single crystal analysis, helpful suggestions, strong supports, and good taking care during her stay in Japan. Her acknowledgement also extends to Associate Professor Norimitsu Tohnai and Assistant Professor Ichiro Hisaki for their kind discussions, helpful comments, the knowledges, and warm hospitality during her stay at Osaka University in Japan.

She is deeply grateful to her Thai co-advisor, Assistance Professor Apirat Laobuthee (Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Kasetsart University) for his valuable guidance, wonderful comments, and helps.

A deep appreciation is expressed to Professor Kohji Tashiro (Department of Future Industry-Oriented Basic Science and Materials, Graduate School of Engineering, Toyota Technological Institute, Nagoya, Japan) for giving her informative discussion on the X-ray single crystal analysis, and invaluable comments.

She would like to acknowledge Assistant Professor Buncha Pulpoka (Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University) for his help in NMR analysis.

Special thanks are extended to Dr. Suttinun Phongtamrug for her helps in the X-ray single crystal analysis, and encouragement during her stays in Japan.

She is grateful to Mr. Masaaki Matsumoto, Ms. Yuka Itoh for their helps, taking care, and friendship during her stays in Japan. She would like to give a sincere thank to all members in Miyata's laboratory for their helps, good time, good memories, and warm hospitality throughout her stays in Japan, especially Mr. Kazuaki Aburaya, and Mr. Yu Sakamoto for their helps in the mass measurement

and X-ray single crystal analysis. She also wishes to thank all Thai friends in Japan for their encouragement, friendship, and lots of help.

She appreciates the financial support from Thailand Research Fund through the Royal Golden Jubilee Ph.D. Program (Ph.D. Grant No. PHD/0068/2548). Also, she is grateful for the partial scholarship and partial funding of the thesis work provided by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium). Her acknowledge also extends to National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemical, and Advanced Materials, NCE-PPAM for the financial support during the participation in academic conference in Germany.

She would like to express her appreciation to the dissertation committee for their suggestions and comments. She reminds all Professors who have tendered invaluable knowledge to her at the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University. She never forgets the college staff members, and all her friends at the Petroleum and Petrochemical College, especially SWB members for their encouragement, friendship, and lots of help.

Last but not least, she wishes to express her gratitude to her family for their love, encouragement, understanding, limitless sacrifice, and for being a constant source of her inspiration throughout her study.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER PAGE

CHAPTER PAGE

CHAPTER **PAGE**

LIST OF SCHEMES

LIST OF CHARTS

CHART **PAGE**

CHAPTER III

LIST OF TABLE

TABLE **PAGE**

CHAPTER IV

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

CHAPTER VI