

การสังเคราะห์และศึกษาสมบัติการจับแคโทไอออนของ
สารประกอบแมโครไซคลิกซิพเบส



นางสาวรีนฤติ ตรีนันทวัน

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2534

ISBN 974-578-466-4

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

017559: 117842648

SYNTHESIS AND CATION-BINDING PROPERTY STUDIES
OF MACROCYCLIC SCHIFF-BASE COMPOUNDS

Miss Ruenradee Trenuntawan

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

1991

ISBN 974-578-466-4

Copyright of Graduate School, Chulalongkorn University

Thesis Title Synthesis and Cation - binding Property
 Studies of Macrocyclic Schiff-base Com-
 pounds
By Ruenradee Trenuntawan
Department Chemistry
Thesis Advisor Assistant Professor Ratana Seangprasertkij



Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn
University Partial Fulfillment of the Requirement for the
Master's Degree/

.....*Thavorn Vajrabhaya*.....Dean of Graduate School
(Professor Thavorn Vajrabhaya, Ph.D.)

Thesis Committee

.....*M. Amorasit*.....Chairman
(Associate Professor Maen Amorasit)

.....*Ratana Seangprasertkij*.....Thesis Advisor
(Assistant Professor Ratana Seangprasertkij, Ph.D.)

.....*U. Titapiwatanakun*.....Member
(Assistant Professor Umaporn Titapiwatanakun, Ph.D.)

.....*O. Sanguanruang*.....Member
(Oravan Sanguanruang, Ph.D.)

ฉันทิตติ ดรรชนีบทวัน : การสังเคราะห์และศึกษาสมบัติการจับแคทไอออนของสารประกอบ
แมโครไซคลิก (SYNTHESIS AND CATION-BINDING PROPERTY STUDIES OF
MACROCYCLIC SCHIFF-BASE COMPOUNDS) อ.ที่ปรึกษา ผศ.ดร.รัตนา เขียงประเสริฐกิจ,
137 หน้า , ISBN 974-578-466-4

งานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบแมโครไซคลิกชนิด 2 ตัว คือ 3,4,9,10-dibenzo-
1,12-diaza-5,8-dioxa cyclopentadecane-1,11-diene: O-en-N-en และ 3,4,10,11-
dibenzo-1,13-diaza-5,9-dioxacyclohexadecane-1,12-diene: O-en-N-en จากปฏิกิริยา
ไซโคลเซชันของไดอัลดีไฮด์ด้วยไดเอมีน นอกจากนี้ได้สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนเปิดวงที่มีโครง-
สร้างใกล้เคียงกัน 2 สารคือ bis (salicylaldehyde)N,N'-ethylene diimine; Salen และ
bis(salicylaldehyde)N,N'-trimethylenediimine:Saltn โครงสร้างสารประกอบทั้งหมดได้รับการ
ยืนยันจากข้อมูลทางสเปกโทรสโกปี รวมทั้งการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุด้วย ได้ศึกษาความ
สามารถในการจับแคทไอออนของสารประกอบทั้งสี่โดยการสกัดด้วยคลอโรฟอร์ม พบว่า Salen มีประสิทธิ-
ภาพในการจับกับทองแดงไอออนค่อนข้างสูง ในช่วง pH 4.5 ถึง 7.2 อัตราส่วนลิแกนด์ต่อทองแดงเป็น
1:1 สำหรับลิแกนด์วงเปิดและ 2:1 สำหรับแมโครไซคลิกลิแกนด์ ได้เลือก Salen ในการศึกษาการเป็น
สารทางสเปกโทรสโกปีสำหรับการหาปริมาณทองแดงโดยวัดค่าการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงซ้อน
Cu-Salen ในคลอโรฟอร์มที่ 562 นาโนเมตรพบว่ากราฟมาตรฐานเป็นเส้นตรงถึงความเข้มข้นของ
ทองแดง มีค่าเท่ากับ 55 ฟิฟทีเอ็ม ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ที่ปริมาณทองแดงเข้มข้น 12.00 ฟิฟทีเอ็ม
มีค่าเท่ากับ 1.02% ค่าโมลาร์แอบซอร์บิตีฟิฟทีเอ็มมีค่าเท่ากับ 2.90×10^4 ลิตร โมล⁻¹ เซนติเมตร⁻¹ ขีดจำกัด
ของการวัดโดยวิธีนี้มีค่าเท่ากับ 0.4 ฟิฟทีเอ็ม ที่ค่าการดูดกลืนแสง 0.002 โลหะไอออนรบกวนที่เลือกศึกษา
คือ Cd(II) และ Mn(II) พบว่าไม่มีผลกระทบต่อการศึกษา ค่าร้อยละความผิดพลาดมีค่าเท่ากับ 1.50%
ระบบนี้ได้ถูกนำไปประยุกต์ใช้ในการหาปริมาณทองแดงในแท่งตะกั่วบัดกรี เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีอะตอมมิก
แอบซอร์ปชันสเปกโทรโฟโตเมตรี พบว่าทั้งสองวิธีให้ผลสอดคล้อง เป็นที่น่าพอใจ



ภาควิชา
สาขาวิชา
ปีการศึกษา
๒๕๓๓

ลายมือชื่อนิติ
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาช่วย

RUENRADEE TRENUNTAWAN : SYNTHESIS AND CATION-BINDING PROPERTY
STUDIES OF MACROCYCLIC SCHIFF-BASE COMPOUNDS. THESIS ADVISOR :
ASSI. PROF. RATANA SEANGPRASERTKI, Ph.D. 137 pp. ISBN 974-578-466-4

In this research work, two macrocyclic Schiff-base compounds, 3,4,9,10-dibenzo-1,12-diaza-5,8-dioxacyclopentadecane-1,11-diene; O-en-N-tn and 3,4,10,11-dibenzo-1,13-diaza-5,9-dioxacyclohexadecane-1,12-diene : O-tn-N-tn were synthesized from cyclization reaction of dialdehydes with diamines. In addition, two corresponding open-chain Schiff-base compounds, Bis (salicylaldehyde) N'N'-ethylenedimine ; Salen and Bis (Salicylaldehyde) N,N'-trimethylenediimine ; Saltn were also synthesized. The proposed structures of all compounds were confirmed by spectroscopic data and elemental analysis. Their cation binding abilities were investigated by solvent extraction method. It was found that Salen had a great affinity for copper ion in pH range of 4.5 to 7.2. The ratio of ligand to copper was 1:1 and 1:2 for open-chain and macrocyclic ligands respectively. Salen was selected in this study as being a reagent for the copper determination by measuring the absorbances of Cu(II)-Salen complex in chloroform at 562 nanometer. The calibration plot was found to be linear up to copper concentration of 55 ppm. The relative standard deviation at 12.00 ppm copper was 1.02 %, the molar absorptivity was $2.9 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, limit of detection was 0.4 ppm at absorbance 0.002. The coexisting ions, selected as Cd(II) and Mn(II), did not effect the analysis. The percent relative error was 1.50 %. The system was applied to the determination of copper in solder ingot sample. The results obtaining agreed well with the atomic absorption spectrophotometric method.

ภาควิชา
สาขาวิชา
ปีการศึกษา 2533

ลายมือชื่อนิติกร
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม



ACKNOWLEDGEMENT

This thesis was made possible with the assistance of several individuals. The author wishes to express her deepest gratitude to her advisor, Assistant Professor Dr. Ratana Seangprasertkij, for her guidance, advice, supports and kindness throughout the course of this research. She wishes to thank the committee members for their comments.

She is grateful to Assistant Professor Dr. Amorn Petsom and Dr. Prapaipit Chamsuksai for their kindness in helping interpreting the mass spectra. Thanks are also due to her graduate friends for their readiness to help.

Finally, she wishes to thank Professor Dr. Jean-Marie Lehn, University of Louis Pasteur, France, Mr. B. R. Hughe, May & Baker Company (Rhone-Poulenc group), Associate Professor Dr. Phichai Tovivich and the Embassy of France for the financial supports " Rhone-Poulenc Professor Lehn Scholarships " during her study.



CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN THAI)	
ABSTRACT (IN ENGLISH)	
ACKNOWLEDGMENT	vi
LIST OF TABLES	x
LIST OF FIGURES	xii
CHAPTER I : INTRODUCTION	
1.1 Macrocyclic Compounds and Their Chemistry.....1	
1.2 The Nature of Macrocyclic Ligand and Their Complexes.....9	
1.3 Ligand Solvation and the Macrocyclic Effect..12	
1.4 Stoichiometry of Salt Complexes.....13	
1.5 Schiff-Base and Their Chemistry.....17	
1.6 Macrocycle as Complexing Agent in Analytical Chemistry.....20	
1.7 Objectives of This Study.....22	
CHAPTER II : EXPERIMENT	
2.1 Synthesis of Macrocyclic and Open-chain Schiff-base Compounds.....23	
2.2 Complex Formation Study of the Synthetic Schiff-base Compounds.....28	
2.2.1 Solvent Extraction.....29	
2.2.2 Optimum Wavelength of Complex in Absolute Methanol.....31	

2.2.3	Stoichiometric and the Apparent Stability Constant Study of Complex in Absolute Methanol.....	31
2.3	Possibility of Copper Determination Using Bis(Salicylaldehyde) <i>N,N</i> -ethylenediimine as Spectrometric Reagent by Chloroform Extraction.....	32
2.3.1	Optimum Condition Study.....	32
2.3.2	Study of Working Range for Determination by Using Salen as Spectrometric Reagent.....	34
2.3.3	Conformation of Beer-Lambert's Law and Accuracy Measurement of Copper Using Salen as Spectrometric Reagent.....	35
2.3.4	Effect of Interfering Ions.....	35
2.3.5	Application of the Method of the Determination of Copper in Solder Ingot.....	36

CHAPTER III : RESULTS AND DISCUSSION

3.1	Synthesis of Macrocyclic and Open-chain Schiff-base Compounds.....	38
3.2	Structural Elucidation of the Synthesized Schiff-base Compounds.....	43
3.3	Cation Binding Property and Complex Formation Study.....	84

	PAGE
3.4 Possibility of Copper Determination Using Salen as Spectrometric Reagent.....	97
CHAPTER IV : CONCLUSION.....	109
REFERENCES.....	111
APPENDIX A Determination of Percentage Extraction.....	120
APPENDIX B Spectrophotometric Studies of Complex Ions in Solution.....	122
APPENDIX C Accuracy and Precision.....	127
APPENDIX D Sensitivity on UV Spectrometric Method.....	131
APPENDIX E Calculations of % Copper in Solder Ingot...	133
VITA.....	137

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
1.1 Diameters of selected cation and cyclicpolyether cavities.....	14
2.1 pH values and compositions of reagent solutions at room temperature.....	30
3.1 Physical properties of the synthetic compounds.....	42
3.2 assignment of vibrational modes of the Schiff-base compounds.....	44
3.3 ^1H NMR spectra data for the synthesized compounds..	48
3.4 ^{13}C NMR spectra data for the synthesized compounds.	50
3.5 Major features of the synthesized compound mass spectral fragmentation patterns.....	55
3.6 Elemental analysis data for the synthesized compounds.....	59
3.7 Percent extraction data various metal ions by using Schiff-base ligands.....	86
3.8 The apparent stability constants of the copper-Schiff-base complexes.....	96
3.9 Working range of Cu-Salen complex at 562 nm.....	100
3.10 Calibration data of Cu-Salen complex at 562 nm....	101
3.11 Effect of interfering ions on Cu(II)-Salen complex.....	102
3.12 Precision of method using Salen as spectrometric reagent at constant 10 ppm Cu.....	103

TABLE	PAGE
3.13 Accuracy of method using Salen as spectrometric reagent for Cu(II) determination.....	104
E.1 Percentage of Copper in Solder ingot.....	134
E.2 Calibration data of Cu-Salen complex at 562 nm....	136

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
1.1 Structure of Hexathia-18-crown-6.....	3
1.2 Common name assignments for cryptands.....	9
1.3 Relation between magnitude of stability constant (log K) and relation of the crown ether cavity and monovalent cations.....	11
1.4 1:1 Salt complex of dibenzo-18-crown-6.....	13
1.5 Crystalline complex of dicyclohexyl-18-crown-6 and CoCl ₂	16
1.6 Rough approximations of 1:2 and 2:3 complexes.....	17
1.7 Increase in the solubility of alkali salts in methanol. The solubility of these salts in greatly increased by the presence of dibenzo-18-crown-6...	21
3.1 IR spectrum of Bis(salicylaldehyde) <i>N,N'</i> -ethylenediimine in KBr;Salen.....	60
3.2 ¹ H NMR spectrum of Bis(salicylaldehyde) <i>N,N'</i> -ethylene- diimine in CDCl ₃ ;Salen.....	61
3.3 ¹³ C NMR spectrum of Bis(salicylaldehyde) <i>N,N'</i> - ethylenediimine in CDCl ₃ ;Salen.....	62
3.4 Mass spectrum of Bis(salicylaldehyde) <i>N,N'</i> -ethylene- diimine;Salen.....	63
3.5 IR spectrum of Bis(salicylaldehyde) <i>N,N'</i> -trimethylene- diimine in KBr;Saltn.....	64

FIGURE	PAGE
3.19 ^{13}C NMR spectrum of 3,4,9,10-Dibenzo-1,12-diaza-5,8-dioxacyclopentadecane-1,11-diene in CDCl_3 ; O-en-N-tn.....	78
3.20 Mass spectrum of 3,4,9,10-Dibenzo-1,12-diaza-5,8-dioxacyclopentadecane-1,11-diene ; O-en-N-tn.....	79
3.21 IR spectrum of 3,4,10,11-Dibenzo-1,13-diaza-5,9-dioxacyclohexadecane-1,12-diene in KBr;O-tn-N-tn..	80
3.22 ^1H NMR spectrum of 3,4,10,11-Dibenzo-1,13-diaza-5,9-dioxacyclohexadecane-1,12-diene in CDCl_3 ; O-tn-N-tn.....	81
3.23 ^{13}C NMR spectrum of 3,4,10,11-Dibenzo-1,13-diaza-5,9-dioxacyclohexadecane-1,12-diene in CDCl_3 ; O-tn-N-tn.....	82
3.24 Mass spectrum of 3,4,10,11-Dibenzo-1,13-diaza-5,9-dioxacyclohexadecane-1,12-diene ;O-tn-N-tn.....	83
3.25 UV absorption spectra of Cu(II)-Salen complex in absolute methanol at constant Salen concentration ($5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$).....	90
3.26 UV absorption spectra of Cu(II)-Saltn complex in absolute methanol at constant Saltn concentration ($5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$).....	91
3.27 UV absorption spectra of Cu(II)-[O-en-N-tn] complex in absolute methanol at constant O-en-N-tn concentration ($5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$).....	92

FIGURE	PAGE
3.28 UV absorption spectra of Cu(II)-[O-tn-N-tn] complex in absolute methanol at constant O-tn-N-tn concentration (5.0×10^{-4} M).....	93
3.29 The Job's method plot of Cu(II)-Salen complex at 562 nm.....	94
3.30 The Job's method plot of Cu(II)-Saltn complex at 356 nm.....	94
3.31 The Job's method plot of Cu(II)-[O-en-N-tn] at 352 nm.....	95
3.32 The Job's method plot of Cu(II)-[O-tn-N-tn] at 364 nm.....	95
3.33 UV absorption spectra of Cu(II)-Salen complex in chloroform phase at constant Salen concentration (5.0×10^{-3} M).....	105
3.34 Effect of Salen concentration on absorbance of Cu(II)-Salen complex at constant Cu concentration (1.0×10^{-3} M).....	106
3.35 Effect of shaking time on the absorbance of Cu(II)-Salen complex.....	106
3.36 Effect of shaking stroke on the absorbance of Cu(II)-Salen complex.....	107
3.37 Effect of standing time on the absorbance of Cu(II)-Salen complex.....	107
3.38 Working range plot of Cu(II)-Salen complex at 1.0×10^{-2} M Salen.....	108
3.39 Calibration curve of Cu(II)-Salen complex.....	108

FIGURE	PAGE
B.1 Plot of Job's method for the 1:2 complex ML_2	126
E.1 Plot of Calibration on Cu(II)-Salen complex at 562 nm, pH 4.5.....	135