

การสังเคราะห์สารประกอบประเภทไดเอไซด์ไทออกไซด์(4)ซารีน
สำหรับการแยกไอออนของโลหะหนัก



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2541

ISBN 974-331-058-4

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**SYNTHESIS OF DIAZADITHIOL CALIX[4]ARENE
FOR HEAVY METAL IONS SEPARATION**



Mr. Korakot Navakhun

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

**Department of Chemistry
Graduate School**

Chulalongkorn University

Academic Year 1998

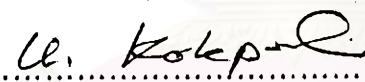
ISBN 974-331-058-4

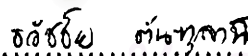
Thesis Title Synthesis of Diazadithiol Calix[4]arene for Heavy Metal Ions
 Separation
By Mr. Korakot Navakhun
Department Chemistry
Thesis Advisor Assistant Professor Thawatchai Tuntulani, Ph.D.


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

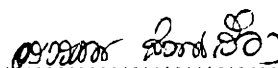

..... Dean of Graduate School
(Professor Supawat Chutivongse, M.D.)

Thesis Committee


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


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


..... Member
(Associate Professor Vithaya Ruangpornvisuti, Dr. rer. nat.)


..... Member
(Orawan Sanguanruang, Ph.D.)

กรกฎ นวฤณ : การสังเคราะห์สารประกอบประเภทไดอะซาไดโธลคาลิก[4]ซารินสำหรับ
แยกไอออนของโลหะหนัก (SYNTHESIS OF DIAZADITHIOL CALIX[4]ARENE FOR
HEAVY METAL IONS SEPARATION)

อาจารย์ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. ธวัชชัย ต้นทุทานิ ; 99 หน้า. ISBN 974-331-058-4.

การสังเคราะห์สารประกอบประเภทไดอะซาไดโธลคาลิก[4]ซาริน 4 ชนิด ได้แก่ 25,27-
((2,2'-diethoxy)benzyl)-3,7-dithianonane-1,9-diimine-*p-tert*-butylcalix[4]arene, 3, 25,27-((4,4'-
diethoxy)benzyl)-3,7-dithianonane-1,9-diimine-*p-tert*-butylcalix[4]arene, 4, 25,27-((2,2'-diethoxy)
benzyl)-3,6-dithiaoctane-1,8-diimine-*p-tert*-butylcalix[4]arene, 5 และ 25,27-((4,4'-diethoxy)benzyl)-
3,6-dithiaoctane-1,8-diimine-*p-tert*-butylcalix[4]arene, 6 ซึ่งเตรียมได้จากปฏิกิริยากอนเดนเซชันระหว่าง
ไดโธลคาลิกไดเอมีนที่เหมาะสมกับ 25,27-((2,2'-diethoxy)benzaldehyde)-*p-tert*-butylcalix[4]arene, 1 และ
25,27-((4,4'-diethoxy)benzaldehyde)-*p-tert*-butylcalix[4]arene, 2 เมื่อนำสาร 3 และ 4 ไปทำปฏิกิริยา
รีดักชันด้วย NaBH_4 ตามด้วยโปรโตเนชันโดยใช้ $\text{HCl}/\text{CH}_3\text{OH}$ ทำให้ได้ 25,27-((2,2'-diethoxy)benzyl)-
3,7-dithianonane-1,9-diamine-*p-tert*-butylcalix[4]arene dihydrogenchloride, 7 และ 25,27-((4,4'-
diethoxy)benzyl)-3,7-dithianonane-1,9-diamine-*p-tert*-butylcalix[4]arene dihydrogenchloride, 8 ตาม
ลำดับ สาร 7 และ 8 ถูกนำมาใช้ในการศึกษาการรับ-จ่ายโปรตอนและการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ
อนุพันธ์ที่เป็นกลางคือ 25,27-((2,2'-diethoxy)benzyl)-3,7-dithianonane-1,9-diamine-*p-tert*-butylcalix[4]
arene, 9 และ 25,27-((4,4'-diethoxy)benzyl)-3,7-dithianonane-1,9-diamine-*p-tert*-butylcalix[4]arene, 10
ค่าคงที่การรับ-จ่ายโปรตอนของสาร 9 และ 10 ใน 1.0×10^{-2} M NMe_4Cl ใน 10% $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ ที่ 25°C
โดยวิธีโพเทนชิโอเมตริกไทเทรชันพบว่า $\log K_1 = 9.30 \pm 0.04$, $\log K_2 = 7.80 \pm 0.09$ และ $\log K_1 =$
 9.23 ± 0.05 , $\log K_2 = 7.82 \pm 0.10$ ตามลำดับ สำหรับใน 5.0×10^{-2} M $\text{NBu}_4\text{CF}_3\text{SO}_3$ พบว่า $\log K_1 = 8.67 \pm 0.01$,
 $\log K_2 = 7.82 \pm 0.03$ และ $\log K_1 = 8.47 \pm 0.02$, $\log K_2 = 7.87 \pm 0.04$ ตามลำดับ การศึกษาการเกิดสาร
ประกอบเชิงซ้อนของสาร 9 และ 10 กับไอออน Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} และ Hg^{2+} ใน 5.0×10^{-2} M $\text{NBu}_4\text{CF}_3\text{SO}_3$
ใน 10% $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ ที่ 25°C โดยวิธีโพเทนชิโอเมตริกไทเทรชัน พบว่าสาร 9 และ 10 เกิดสาร
ประกอบเชิงซ้อนชนิด 1:1 กับ Cu^{2+} และคำนวณค่าคงที่ความเสถียร ($\log K$'s) ได้เท่ากับ 8.81 ± 0.04 และ
 7.21 ± 0.07 ตามลำดับ และเกิดสารประกอบเชิงซ้อนชนิด 1:1 กับ Hg^{2+} มีค่าคงที่ความเสถียร ($\log K$'s) เป็น
 4.47 ± 0.08 และ 3.20 ± 0.13 ตามลำดับ จากกราฟการกระจายตัวของสปีชีส์สาร 9 เกิดสารประกอบเชิงซ้อน
ชนิด 1:1 ในปริมาณสูงสุดกับ Cu^{2+} และ Hg^{2+} ที่ pH 5.8 และ 8.7 ตามลำดับ สำหรับสาร 10 ปริมาณสูงสุด
ของสารประกอบเชิงซ้อนชนิด 1:1 กับ Cu^{2+} และ Hg^{2+} เกิดที่ pH 6.2 และ 9.1 ตามลำดับ

ภาควิชา.....
สาขาวิชา.....
ปีการศึกษา.....

ลายมือชื่อผู้ผลิต.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

3970026523 : MAJOR CHEMISTRY

KEY WORD: DIAZADITHIOL CALIX[4]ARENE / HEAVY METAL IONS / SEPARATION COMPLEXATION / POTENTIOMETRIC TITRATION

KORAKOT NAVAKHUN: SYNTHESIS OF DIAZADITHIOL CALIX[4]ARENE FOR HEAVY METAL IONS SEPARATION THESIS ADVISOR : ASSIS. PROF. THAWATCHAI TUNTULANI, Ph.D. 99 pp. ISBN 974-331-058-4.

Four diazadithiol calix[4]arenes, 25,27-((2,2'-diethoxy)benzyl)-3,7-dithianonane-1,9-diimine-*p-tert*-butylcalix[4]arene, 3, 25,27-((4,4'-diethoxy)benzyl)-3,7-dithianonane-1,9-diimine-*p-tert*-butylcalix[4]arene, 4, 25,27-((2,2'-diethoxy)benzyl)-3,6-dithiaoctane-1,8-diimine-*p-tert*-butylcalix[4]arene, 5, and 25,27-((4,4'-diethoxy)benzyl)-3,6-dithiaoctane-1,8-diimine-*p-tert*-butylcalix[4]arene, 6, have been prepared by condensation reactions of appropriate dithia diamines and 25,27-((2,2'-diethoxy)benzaldehyde)-*p-tert*-butylcalix[4]arene, 1, as well as 25,27-((4,4'-diethoxy)benzaldehyde)-*p-tert*-butylcalix[4]arene, 2. Reduction of 3 and 4 with NaBH₄ and subsequent protonation by HCl/CH₃OH resulting in 25,27-((2,2'-diethoxy)benzyl)-3,7-dithianonane-1,9-diamine-*p-tert*-butylcalix[4]arene dihydrogenchloride, 7, and 25,27-((4,4'-diethoxy)benzyl)-3,7-dithianonane-1,9-diamine-*p-tert*-butylcalix[4]arene dihydrogenchloride, 8, respectively. The compounds 7 and 8 were then used for protonation and complexation studies of the neutral derivatives, 25,27-((2,2'-diethoxy)benzyl)-3,7-dithianonane-1,9-diamine-*p-tert*-butylcalix[4]arene, 9, and 25,27-((4,4'-diethoxy)benzyl)-3,7-dithianonane-1,9-diamine-*p-tert*-butylcalix[4]arene, 10. Protonation constants of the compounds 9 and 10 in 1.0x10⁻² M NMe₄Cl in 10% CH₂Cl₂/CH₃OH at 25 °C by potentiometric titrations are log K₁ = 9.30±0.04, log K₂ = 7.80±0.09 and log K₁ = 8.67±0.01, log K₂ = 7.82±0.03 and in 5.0x10⁻² M NBu₄CF₃SO₃ are log K₁ = 9.23±0.05, log K₂ = 7.82±0.10 and log K₁ = 8.47±0.02, log K₂ = 7.87±0.04, respectively. Complexation studies of 9 and 10 with Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ and Hg²⁺ ions in 5.0x10⁻² M NBu₄CF₃SO₃ in 10% CH₂Cl₂/CH₃OH at 25 °C were performed by potentiometric titrations. The compounds 9 and 10 form 1:1 complexes with Cu²⁺, and their stability constants (log K's) were estimated to be 8.81±0.04 and 7.21±0.07, respectively. Both compounds also form 1:1 complexes with Hg²⁺, and their stability constants (log K's) were estimated to be 4.47±0.08 and 3.20±0.13, respectively. From species distribution plots, the highest amount of 1:1 complexes of 9 with Cu²⁺ and Hg²⁺ occurred at pH 5.8 and 8.7, respectively. For 10, the highest amount of 1:1 complexes with Cu²⁺ and Hg²⁺ occurred at pH 6.2 and 9.1, respectively.

ภาควิชา..... ๑๖๓

สาขาวิชา..... ๑๖๓

ปีการศึกษา..... ๒๕๔๑

ลายมือชื่อผู้ผลิต..... ๓๓๗ ๕๑๐๘

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... ศาสตราจารย์ ดร. ทวีศักดิ์

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

ACKNOWLEDGMENTS



I wish to express my sincerest gratitude to my advisors Assis. Prof. Dr. Thawatchai Tuntulani and Assoc. Prof. Dr. Vithaya Ruangpornvisuti for their guidance, kindness, suggestions, supports and assistance throughout the course of the thesis. In addition, I wish to thank Assoc. Prof. Dr. Udom Kokphol and Dr. Orawan Sanguanruang for their valuable suggestions as committee members and thesis examiners.

This thesis could not be completed without generous helps of staffs in Supramolecular Physico-Chemical Laboratory and Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University.

Finally, I would like to thank Chulabhorn Research Institute and the Scientific and Technological Research Equipment Center, Chulalongkorn University for mass spectrometry and elemental analysis results. National Science and Technology Development Agency, the Department of Chemistry, Faculty of Science and Graduate School, Chulalongkorn University are gratefully acknowledged for financial support.

CONTENTS

	Page
Abstract in Thai	iv
Abstract in English	v
Acknowledgments	vi
List of Figures	x
List of Schemes	xvi
List of Tables	xvii
List of Abbreviations	xix
CHAPTER I INTRODUCTION	1
1.1 Review of Supramolecular Chemistry	1
1.2 Molecular Recognition	2
1.3 Calix[4]arenes	4
1.4 Modified Calix[4]arenes as Selective Complexants for	6
Heavy Metal Ions	
1.5 Objective and Scope of the Research	12
CHAPTER II THEORY	14
2.1 Classification of Metals and Ligands	14
2.1.1 Principle of Hard and Soft Acids and Bases	14
2.1.2 Ionic Size, Coordination Number, Oxidation	18
State and Stereochemistry	
2.2 Equilibrium Constants, Protonation Constants and	21
Stability Constants	

	Page
2.2.1 Equilibrium Constants	21
2.2.2 Equilibrium Constants Involving Concentrations	22
and Activities	
2.2.3 Protonation Constants	22
2.2.4 Stability Constants	23
2.2.5 Stoichiometric Stability Constants	24
2.3 Potentiometric pH Measurements	25
2.4 Computation of Equilibrium Constants by SUPERQUAD	26
Program	
2.5 Treatment of Data : Secondary Concentration Variables	28
2.5.1 The Protonation Function, \bar{p}	29
2.5.2 The Complex Formation Function, \bar{n}	30
2.5.3 The Degree of Formation, α_c	33
2.5.4 The Degree of Complex Formation, ϕ	34
CHAPTER III EXPERIMENT	35
3.1 Synthesis of Calix[4]arene Derivatives	35
3.1.1 General	35
3.1.2 Materials	35
3.1.3 Analytical Procedures	35
3.1.4 Synthetic Procedures	36
3.2 Potentiometric Titration	44
3.2.1 Preparation of the Solution	44
3.2.2 Stability Constant Determination	45

	Page
CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSION	50
4.1 Preparation and Characterization of Ligands	50
4.2 Basicity and Complexation Studies	53
4.2.1 Protonation Constants of Ligands	53
4.2.2 Complexation of 25,27-((2,2'-diethoxy)benzyl)-3,7- dithianonane-1,9-diimine- <i>p-tert</i> -butylcalix[4]arene, 9, and 25,27-((4,4'-diethoxy)benzyl)-3,7-dithianonane- 1,9-diimine- <i>p-tert</i> -butylcalix[4]arene, 10, with Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Cd ²⁺ and Hg ²⁺ ions.	65
CHAPTER V CONCLUSION	78
REFERENCES	80
APPENDIX	84
VITA	99

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

	Page
Figure 1.1 Simplified concept of supramolecular chemistry.	1
Figure 1.2 Preparation of calix[n]arenes.	5
Figure 1.3 Possible conformers of calix[4]arene.	6
Figure 1.4 Chemical modification of 1,3-dihydroxyl groups of calix[4]arene at the lower-rim.	7
Figure 1.5 Diaza benzo crown ether- <i>p-tert</i> -butylcalix[4]arene.	8
Figure 1.6 Schiff base <i>p-tert</i> -butylcalix[4]arenes.	9
Figure 1.7 <i>p-tert</i> -Butyltetramercaptocalix[4]arene	10
Figure 1.8 Binuclear complex of <i>p-tert</i> -butyltetramercaptocalix [4]arene with Hg ²⁺ ions.	10
Figure 1.9 Mononuclear complex of <i>p-tert</i> -butyl-1,3-dihydroxy- 2,4-disulfaxylcalix[4] arene with Hg ²⁺ ion.	11
Figure 1.10 Structures of 5,11,17,23-tetra- <i>tert</i> -butyl-25,26,27,28- tetrakis (2-bromo ethoxy)calix[4]arene, (a), 5,11,17, 23-tetra- <i>tert</i> -butyl-25,26,27,28-tetra(2- <i>N,N</i> dimethyl- dithiocarbamoylethoxy)calix[4]arene, (b), and 5,11, 17,23-tetra- <i>tert</i> -butyl-25,26,27,28-tetra(2-mercapto ethoxy)calix[4]arene, (c).	12
Figure 1.11 Benzo crown- <i>p-tert</i> -butylcalix[4]arene derivatives (a)	13
25,27-((2,2'-diethoxy)benzaldehyde)- <i>p-tert</i> -butylcalix [4]arene, (b) 25,27-((4,4'-diethoxy)benzaldehyde)- <i>p-tert</i> - butylcalix[4]arene, (c) <i>ortho</i> diazadithiol <i>p-tert</i> - butylcalix[4]arene compounds and (d) <i>para</i> diazadi- thiol <i>p-tert</i> -butylcalix[4]arene compounds.	

	Page
Figure 2.1 Plot of the protonation formation function (\bar{p}),30 against the logarithm of the free proton concentration ($\log[H^+]$) for tetraacid.	30
Figure 4.1 Structures of 25,27-((2,2'-diethoxy)benzyl))-3,7-di-54 thianonane-1,9-diamine- <i>p-tert</i> -butylcalix[4]arene, 9 , and 25,27-((4,4'-diethoxy)benzyl))-3,7-dithianonane- 1,9-diamine- <i>p-tert</i> -butyl-calix[4]arene, 10 .	54
Figure 4.2 Potentiometric titration curves of 9 in 10% CH ₂ Cl ₂ / 56 CH ₃ OH using A) 1.0x10 ⁻² M NMe ₄ Cl as electrolyte at various ratio of 9 : proton : (a) 0.37 mM : 2.29 mM, (b) 0.34 mM : 2.10 mM and (c) 0.38 mM : 1.59 mM and B) 5.0x10 ⁻² M NBu ₄ CF ₃ SO ₃ as electrolyte at various ratio of 9 : proton : (a) 0.77 mM : 3.86 mM, (b) 0.91 mM : 2.74 mM and (c) 0.95 mM : 2.38 mM.	56
Figure 4.3 Potentiometric titration curves of 10 in 10% CH ₂ Cl ₂ /57 CH ₃ OH using A) 1.0x10 ⁻² M NMe ₄ Cl as electrolyte at various ratio of 10 : proton : (a) 0.40 mM : 1.36 mM, (b) 0.40 mM : 1.36 mM and (c) 0.40 mM : 1.36 mM and B) 5.0x10 ⁻² M NBu ₄ CF ₃ SO ₃ as electrolyte at various ratio of 10 : proton : 0.95 mM : 2.39 mM, (b) 0.83 mM : 3.34 mM and (c) 0.77 mM : 3.86 mM.	57
Figure 4.4 Plot between \bar{p} and $\log [H^+]$ for 9 in 10% CH ₂ Cl ₂ / 58 CH ₃ OH using A) 1.0x10 ⁻² M NMe ₄ Cl as electrolyte at various ratio of 9 : proton : 0.37 mM : 2.29 mM and B) 5.0x10 ⁻² M NBu ₄ CF ₃ SO ₃ as electrolyte at various ratio of 9 : proton : 0.77 mM : 3.86 mM.	58

	Page
Figure 4.5 Plot between \bar{p} and $\log [H^+]$ for 10 in 10% $CH_2Cl_2/$59 CH_3OH using 1.0×10^{-2} M NMe_4Cl as electrolyte at various ratio of 10 : proton : 0.40 mM : 1.36 mM and B) 5.0×10^{-2} M $NBu_4CF_3SO_3$ as electrolyte at various ratio of 10 : proton : 0.95 mM:2.39 mM.	
Figure 4.6 25,27-((2,2'-diethoxy)benzyl)-1,5-diamine- <i>p-tert</i> -61 butylcalix[4]arene.	
Figure 4.7 Species distribution curves of 9 in 10% $CH_2Cl_2/$ 62 CH_3OH using A) 1.0×10^{-2} M NMe_4Cl as electrolyte at 25 °C, $C_L = 0.34$ mM and B) 5.0×10^{-2} M $NBu_4CF_3SO_3$ as electrolyte at 25 °C, $C_L = 0.77$ mM.	
Figure 4.8 Species distribution curves of 10 in 10% $CH_2Cl_2/$ 63 CH_3OH using A) 1.0×10^{-2} M NMe_4Cl as electrolyte at 25 °C, $C_L = 0.40$ mM and B) 5.0×10^{-2} M $NBu_4CF_3SO_3$ as electrolyte at 25 °C, $C_L = 0.77$ mM.	
Figure 4.9 Potentiometric titration curves of A) ligand 9 with67 Cu^{2+} ion at various ratio of 9 : Cu^{2+} : (a) 0.95 mM : 0 mM, (b) 0.77 mM : 0.78 mM, (c) 0.80 mM : 0.40 mM and (d) 0.78 mM : 0.59 mM and B) ligand 10 with Cu^{2+} ion at various ratio of 10 : Cu^{2+} : (a) 0.83 mM : 0 mM, (b) 0.78 mM : 0.59 mM, (c) 0.77 mM : 0.78 mM and (d) 0.80 mM : 0.40 mM.	
Figure 4.10 Potentiometric titration curves of A) ligand 9 with 68 Zn^{2+} ion at various ratio of 9 : Zn^{2+} : (a) 0.95 mM : 0 mM, (b) 0.77 mM : 0.78 mM, (c) 0.79 mM : 0.59 mM and (d) 0.81 mM : 0.40 mM and B) ligand 10	

with Zn^{2+} ion at various ratio of $10 : \text{Zn}^{2+}$ (a) 0.83 mM : 0 mM, (b) 0.78 mM : 0.78 mM, (c) 0.81 mM : 0.40 mM and (d) 0.78 mM : 0.59 mM.

Figure 4.11 Potentiometric titration curves of A) ligand 9 with 69

Cd^{2+} ion at various ratio of $9 : \text{Cd}^{2+}$: (a) 0.95 mM : 0 mM, (b) 0.78 mM : 0.78 mM, (c) 0.81 mM : 0.41 mM and (d) 0.79 mM : 0.60 mM and B) ligand 10 with Cd^{2+} ion at various ratio of $10 : \text{Cd}^{2+}$: (a) 0.83 mM : 0 mM, (b) 0.78 mM : 0.59 mM, (c) 0.77 mM : 0.78 mM and (d) 0.80 mM : 0.40 mM.

Figure 4.12 Potentiometric titration curves of A) ligand 9 with 70

Hg^{2+} ion at various ratio of $9 : \text{Hg}^{2+}$: (a) 0.95 mM : 0 mM, (b) 0.78 mM : 0.78 mM, (c) 0.81 mM : 0.41 mM and (d) 0.79 mM : 0.60 mM and B) ligand 10 with Hg^{2+} ion at various ratio of $10 : \text{Hg}^{2+}$: (a) 0.83 mM : 0 mM, (b) 0.78 mM : 0.59 mM, (c) 0.77 mM : 0.78 mM and (d) 0.80 mM : 0.40 mM.

Figure 4.13 Plot between \bar{n} and $\log [L]$ for Cu^{2+} complexes with 71

A) ligand 9 at the concentration ratio ($9 : \text{Cu}^{2+}$) of 0.80 mM : 0.40 mM and B) ligand 10 at the concentration ratio ($10 : \text{Cu}^{2+}$) of 0.77 mM : 0.78 mM.

Figure 4.14 Plot between \bar{n} and $\log [L]$ for Hg^{2+} complexes with

A) ligand 9 at the concentration ratio ($9 : \text{Hg}^{2+}$) of 0.80 mM : 0.40 mM and B) ligand 10 at the concentration ratio ($10 : \text{Hg}^{2+}$) of 0.77 mM : 0.78 mM.

Figure 4.15 $(\text{Znbme-daco})_2$ complex, 12. 73

Figure 4.16 Species distribution curves of the Cu^{2+} complexes in	74
10% $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ using 5.0×10^{-2} M $\text{NBu}_4\text{CF}_3\text{SO}_3$	
as electrolyte at 25°C A) for 9 at the concentration	
ratio (9 : Cu^{2+}) of 0.40 mM : 0.80 mM and B) for 10	
at the concentration ratio (10 : Cu^{2+}) of 0.59 mM :	
0.78 mM.	
Figure 4.17 Species distribution curves of the Hg^{2+} complexes in	75
10% $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ using 5.0×10^{-2} M $\text{NBu}_4\text{CF}_3\text{SO}_3$	
as electrolyte at 25°C A) for 9 at the concentration	
ratio (9 : Hg^{2+}) of 0.39 mM : 0.78 mM and B) for 10	
at the concentration ratio (10 : Hg^{2+}) of 0.39 mM :	
0.78 mM.	
Figure A.1 ^1H NMR (CDCl_3) spectrum of 25,27-((2,2'-diethoxy)	85
benzaldehyde)- <i>p-tert</i> -butylcalix[4]arene, 1 .	
Figure A.2 IR (KBr pellet) spectrum of 25,27-((2,2'-diethoxy)	86
benzaldehyde)- <i>p-tert</i> -butylcalix[4]arene, 1 .	
Figure A.3 ^1H NMR (CDCl_3) spectrum of 25,27-((4,4'-diethoxy)	87
benzaldehyde)- <i>p-tert</i> -butylcalix[4]arene, 2 .	
Figure A.4 IR (KBr pellet) spectrum of 25,27-((4,4'-diethoxy)	88
benzaldehyde)- <i>p-tert</i> -butylcalix[4]arene, 2 .	
Figure A.5 ^1H NMR (CDCl_3) spectrum of 25,27-((2,2'-diethoxy)	89
benzyl)-3,7-dithianonane-1,9-diimine- <i>p-tert</i> -butyl-	
calix[4]arene, 3 .	
Figure A.6 IR (KBr pellet) spectrum of 25,27-((2,2'-diethoxy)	90
benzyl)-3,7-dithianonane-1,9-diimine- <i>p-tert</i> -butyl-	

	Page
calix[4]arene, 3.	
Figure A.7 ^1H NMR (CDCl_3) spectrum of 25,27-((4,4'-diethoxy)benzyl)-3,7-dithianonane-1,9-diimine- <i>p</i> - <i>tert</i> -butyl-calix[4]arene, 4.	91
Figure A.8 IR (KBr pellet) spectrum of 25,27-((4,4'-diethoxy)benzyl)-3,7-dithiaoctane-1,9-diimine- <i>p</i> - <i>tert</i> -butyl-calix[4]arene, 4.	92
Figure A.9 ^1H NMR (CDCl_3) spectrum of 25,27-((2,2'-diethoxy)benzyl)-3,6-dithiaoctane-1,8-diimine- <i>p</i> - <i>tert</i> -butyl-calix[4]arene, 5.	93
Figure A.10 IR (KBr pellet) spectrum of 25,27-((2,2'-diethoxy)benzyl)-3,6-dithiaoctane-1,8-diimine- <i>p</i> - <i>tert</i> -butyl-calix[4]arene, 5.	94
Figure A.11 ^1H NMR (CDCl_3) spectrum of 25,27-((4,4'-diethoxy)benzyl)-3,6-dithiaoctane-1,8-diimine- <i>p</i> - <i>tert</i> -butyl-calix[4]arene, 6.	95
Figure A.12 IR (KBr pellet) spectrum of 25,27-((4,4'-diethoxy)benzyl)-3,6-dithiaoctane-1,8-diimine- <i>p</i> - <i>tert</i> -butyl-calix[4]arene, 6.	96
Figure A.13 ^1H NMR (CDCl_3) spectrum of 25,27-((2,2'-diethoxy)benzyl)-3,7-dithianonane-1,9-diimine- <i>p</i> - <i>tert</i> -butyl-calix[4]arene dihydrogenchloride, 7.	97
Figure A.14 ^1H NMR (CDCl_3) spectrum of 25,27-((4,4'-diethoxy)benzyl)-3,7-dithianonane-1,9-diimine- <i>p</i> - <i>tert</i> -butyl-calix[4]arene, dihydrogenchloride, 8.	98

LIST OF SCHEMES

	Page
Scheme 4.1 Procedures for preparation of compounds 3–8.	52



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

	Page
Table 2.1 Properties of Hard and Soft Acids and Bases.	16
Table 2.2 Hard and Soft Acids and Bases.	17
Table 2.3 Summary of the secondary concentration variables, \bar{n} , α_c and ϕ	34
Table 3.1 Experimental data used in computer refinements for determining the protonation constants of the compounds 9 and 10 (L) in 10% CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ OH (25 °C) using 1.0x10 ⁻² M NMe ₄ Cl as electrolyte.	46
Table 3.2 Experimental data used in computer refinements for determining the protonation constants of the compounds 9 and 10 (L) in 10% CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ OH (25 °C) using 5.0x10 ⁻² M NBu ₄ CF ₃ SO ₃ as electrolyte.	47
Table 3.3 Experimental data used in computer refinements for determining the stability constants of the compounds 9 and 10 (L) with Cu ²⁺ in 10% CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ OH (25 °C) using 5.0x10 ⁻² M NBu ₄ CF ₃ SO ₃ as electrolyte.	47
Table 3.4 Experimental data used in computer refinements for determining the stability constants of the compounds 9 and 10 (L) with Zn ²⁺ in 10% CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ OH (25 °C) using 5.0x10 ⁻² M NBu ₄ CF ₃ SO ₃ as electrolyte.	48
Table 3.5 Experimental data used in computer refinements for determining the stability constants of the compounds 9 and 10 (L) with Cd ²⁺ in 10% CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ OH (25 °C) using 5.0x10 ⁻² M NBu ₄ CF ₃ SO ₃ as electrolyte.	48

	Page
Table 3.6 Experimental data used in computer refinements for determining the stability constants of the compounds 9 and 10 (L) with Hg^{2+} in 10% $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ (25 °C) using 5.0×10^{-2} M $\text{NBu}_4\text{CF}_3\text{SO}_3$ as electrolyte.	49
Table 4.1 Protonation constants of 9 and 10 in 10% $\text{CH}_2\text{Cl}_2/$ CH_3OH (25 °C) using 1.0×10^{-2} M NMe_4Cl as electrolyte.	54
Table 4.2 Protonation constants of 9 and 10 in 10% $\text{CH}_2\text{Cl}_2/$ CH_3OH (25 °C) using 5.0×10^{-2} M $\text{NBu}_4\text{CF}_3\text{SO}_3$ as electrolyte.	55
Table 4.3 Stability constants of complexes of 9 and 10 towards Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} and Hg^{2+} ions in 10% $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ (25 °C) using 5.0×10^{-2} M $\text{NBu}_4\text{CF}_3\text{SO}_3$ as electrolyte.	65

LIST OF ABBREVIATIONS

$^1\text{H NMR}$	Proton Nuclear Magnetic Resonance
FTIR	Fourier Transform Infrared
UV-Vis	Ultraviolet-Visible
FAB	Fast Atom Bombardment
MHz	megahertz
Anal. Calcd.	analysis calculated
$^{\circ}\text{C}$	degree Celsius
conc	concentration
mmol	millimole
mol	mole
mM	millimolar
M	molar
ml	milliliter
L	liter
g	gram

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย