

การสังเคราะห์อนุพันธ์ของคาลิก[4]ซารินที่มีลักษณะคล้ายคริปแทนด์
และความสามารถในการยึดเหนี่ยวไอออนโลหะแทรนซิชัน



นายประพุทธ์ ถาวรยุติการต์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี


คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2544

ISBN 974-03-0524-5

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**SYNTHESIS OF CRYPTAND-LIKE CALIX[4]ARENE
DERIVATIVES AND THEIR BINDING ABILITIES TOWARDS
TRANSITION METAL IONS**



Mr. Praput Thavornyutikarn

**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 974-03-0524-5

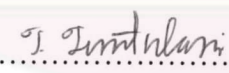
Thesis Title Synthesis of Cryptand-like Calix[4]arene Derivatives and Their Binding Abilities towards Transition Metal Ions
By Mr. Praput Thavornyutikarn
Field of Study Chemistry
Thesis Advisor Assistant Professor Thawatchai Tuntulani, Ph.D.
Thesis Co-Advisor Associate Professor Vithaya Ruangpornvisuti, Dr. rer. nat.


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



.....Dean of Faculty of Science
(Associate Professor Wanchai Phothiphichitr, Ph.D.)


Thesis Committee


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


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


.....Thesis Co-Advisor
(Associate Professor Vithaya Ruangpornvisuti, Dr. rer. nat.)


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


.....Member
(Assistant Professor Tirayut Vilaivan, D.Phil.)

ประพforth ภาวฤติการต์ : การสังเคราะห์ห่อนุพันธ์ของคาลิก[4]ซารีนที่มีลักษณะคล้ายคริปแทนด์และ
 ความสามารถในการยึดเหนี่ยวไอออนโลหะแทรนซิชัน (SYNTHESIS OF CRYPTAND-LIKE
 CALIX[4]ARENE DERIVATIVES AND THEIR BINDING ABILITIES TOWARDS
 TRANSITION METAL IONS) อ.ที่ปรึกษา : ผศ.ดร. ชวิชัย ต้นทุลานี; อ. ที่ปรึกษาร่วม : รศ.ดร.
 วิทยา เรืองพรวิสุทธิ; 87 หน้า, ISBN 974-03-0524-5

ทำการสังเคราะห์ลิแกนด์ **6a** คือ 25,26,27-*N, N', N''*-tris((2-ethoxy)benzyl)ethylene
 tetraamine-*p-tert*-butylcalix[4]arene และ **6b** คือ 25,26,27-*N, N', N''*-tris((4-ethoxy)benzyl)
 ethylenetetraamine-*p-tert*-butylcalix[4]arene นำอนุพันธ์แอมโมเนียมของสารประกอบ **6a** และ **6b**
 มาทำการศึกษาความสามารถในการรับโปรตอนและการยึดเหนี่ยวไอออนโลหะแทรนซิชันชนิดต่างๆ ได้แก่
 ไอออนโคบอลต์, ไอออนทองแดงและ ไอออนซิงค์ ด้วยวิธีโพเทนซิโอเมตริกไทเทรชัน การทดลองกระทำใน
 สารละลายเตตระบิวทิลแอมโมเนียม ไตรฟลูออโรมีเทนซัลโฟเนตความเข้มข้น 1.00×10^{-2} โมลาร์ ในตัวทำ
 ละลายเมทานอลที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ลิแกนด์ **6a** และ **6b** แสดงค่าการรับโปรตอนทั้งหมด 4 ค่าใน
 ช่วงค่าพีเอช ของสารละลายตั้งแต่ 2-11.5 ซึ่งบ่งบอกถึงความสามารถในการรับโปรตอนของทั้งหมู่แอมิน
 ทุติยภูมิและตติยภูมิในหน่วยของ ทริส(2-แอมิโนเอทิล)เอมีน (**tren**) ค่าคงที่การรับโปรตอนสองค่าแรกของ
 ลิแกนด์ **6a** มากกว่า **6b** ในขณะที่การรับโปรตอนตัวที่สามและสี่ใน **6b** เกิดขึ้นได้ง่ายกว่า ทั้ง **6a** และ **6b**
 สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนแบบ 1:1 ได้กับไอออนทองแดงและพบสารประกอบเชิงซ้อนแบบเดียวกันใน
 กรณีของไอออนโคบอลต์ อย่างไรก็ตามในกรณีของไอออนซิงค์ พบว่าสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนได้ทั้ง
 แบบโมโนนิวเคลียร์และไบนิวเคลียร์ ความสามารถในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ **6a** และ **6b** เป็นดัง
 นี้ ไอออนโคบอลต์ << ไอออนทองแดง >> ไอออนซิงค์ เสถียรภาพของสารประกอบเชิงซ้อนได้รับผลกระทบ
 เนื่องจากโครงสร้างที่เหมาะสมของไอออนโลหะและขนาดของหน่วยที่ใช้ยึดจับของโมเลกุล สำหรับสาร
 ประกอบพวกไฮดรอกโซพบในสารประกอบเชิงซ้อนแบบโมโนนิวเคลียร์ของ **6a** กับไอออนซิงค์และ **6b** กับ
 ไอออนโคบอลต์ในสารละลายที่เป็นต่าง

ภาควิชา.....เคมี.....

สาขาวิชา.....เคมี.....

ปีการศึกษา.....2544.....

ลายมือชื่อนิสิต.....วิมลพรรัตน์ ชลวณิชกุล.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....ธอไชย ต้นทุลานี.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม..........

4172347923 : MAJOR CHEMISTRY.

KEY WORDS: FIRST-ROW TRANSITION METAL IONS, BINDING ABILITY
CALIX[4]ARENE, POTENTIOMETRIC TITRATION
PRAPUT THAVORNYUTIKARN : STYNTHESES OF CRYPTAND-
LIKE CALIX[4]ARENE DERIVATIVES AND THEIR BINDING
ABILITIES TOWARDS TRANSITION METAL IONS. THESIS
ADVISOR: ASSIST. PROF. THAWATCHAI TUNTULANI, Ph.D.
THESIS CO-ADVISOR: ASSOC. PROF. VITHAYA
RUANGPORNVISUTI, Dr. rer. nat. 87 pp. ISBN 974-03-0524-5.

25,26,27-*N*, *N'*, *N''*-tris((2-ethoxy)benzyl)ethylenetetraamine-*p*-*tert*-butylcalix [4]arene, **6a**, and 25,26,27-*N*, *N'*, *N''* -tris((4-ethoxy)benzyl)ethylenetetraamine-*p*-*tert*-butylcalix[4]arene, **6b**, have been synthesized. Ammonium derivatives of **6a** and **6b** were used for the investigation of proton affinity and binding properties towards transition metal ions including Co^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} by means of potentiometric titration. The titrations were carried out in 1.00×10^{-2} M $\text{Bu}_4\text{NCF}_3\text{SO}_3$ in methanol at 25 °C. Ligands **6a** and **6b** exhibited 4 protonation constants in the pH range of 2-11.5 that revealed to proton affinity of both secondary and tertiary amine groups in the *tris* (2-aminoethyl)amine (**tren**) moiety. First two protonation constants of ligand **6a** were higher than that of **6b** while the third and fourth proton affinity in **6b** were higher than **6a**. Both **6a** and **6b** were able to form 1:1 complexes with Cu^{2+} ion as well as Co^{2+} . However, in case of Zn^{2+} ions, both mononuclear and dinuclear complexes were formed. The complexation ability of both **6a** and **6b** varied as follows: $\text{Co}^{2+} \ll \text{Cu}^{2+} \gg \text{Zn}^{2+}$. The stability of metal complexes for **6a** and **6b** may be affected from the geometry of each metal ion and a size of the binding unit in their molecules. Hydroxo species were found in mononuclear complexes of Zn^{2+} with **6a** and Co^{2+} with **6b** in alkaline solutions.

Department.....*Chemistry*.....
Field of study.....*Chemistry*.....
Academic year.....*2001*.....

Student's signature.....*P. Thavornyutikarn..*
Advisor's signature.....*T. Tuntulani*.....
Co-advisor's signature.....*P. Ruangpornvisuti..*.....

Acknowledgement

I wish to express highest appreciation to my thesis advisor, Assist. Prof. Dr. Thawatchai Tuntulani, and my thesis co-advisor, Assoc. Prof. Dr. Vithaya Ruangpornvisuti, for their suggestions, profound assistance, encouragement, dedication, kindness and especially sincere forgiveness for my harsh mistakes throughout my master degree career. In addition, I would like to thank and pay my respect to Prof. Dr. Udom Kokpol, Dr. Oravan Sanguanruang and Assist. Prof. Dr. Tirayut Vilaivan for their valuable suggestions and comments as committee members and thesis examiners.

This thesis cannot be completed without kindness and helps of many people. First, I am grateful to the Scientific and Technological Research Equipment Center of Chulalongkorn University particularly Mrs. Wanwimon Megboonsonglarp for NMR results and Miss Amporn Aengpakornkaew for elemental analysis results. Then, I wish to thank all former and present staff in Supramolecular Chemistry Laboratory especially Miss Sirilux Poompradub, Miss Boosayarat Tomapatanaget and Miss Matinee Jamkratoke for their personal friendship and excellent research partners. In addition, the Thailand Research Fund and the Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University is gratefully acknowledged for financial supports.

Furthermore, I appreciate all of my best friends for their helps, encouragement and warm-hearted friendship particularly Miss Netnapa Charoensettakul, Miss Nuengrutai Saeseangseerueng and Miss Wanida Wiriyawaree. My best old friend, Mr. Pongsak Laosawatchaikul, is absolutely acknowledged for his eternally sentimental friendship since my first arrival in Bangkok in 1994.

Finally, I would like to express my deepest gratitude to my family, especially my mother and my father, Mrs Phrimprao and Assoc. Prof. Dr. Prasak Thavornyutikarn, for their kindness, encouragement, financial supports and important assistance throughout my life. Cordially, I would like to dedicate this thesis to my grandmother, Mrs. Khampong Yongsiriwattana, who has no chance to see my success since she passed away on May 6th, 2001. Her sincere kindness is kept in my mind forever.

CONTENTS

	Page
Abstract in Thai	iv
Abstract in English	v
Acknowledgement	vi
List of Figures	ix
List of Schemes	xiii
List of Tables	xiv
List of Abbreviation and Symbols	xv
CHAPTER I INTRODUCTION	1
1.1 The importance of transition metals and their compounds.....	1
1.1.1 Industrially.....	1
1.1.2 Environmentally.....	1
1.1.3 Biologically.....	2
1.1.4 Medically.....	2
1.2 Concept of supramolecular chemistry.....	3
1.3 Molecular recognition and molecular receptors.....	3
1.4 Calixarenes.....	4
1.5 Calixarene-based molecular receptors for transition metal ions.....	5
1.5.1 Calixarene ligands possessing transition metal on phenolic oxygen atoms.....	6
1.5.2 Calixarene ligands possessing transition metal on pendant binding sites.....	6
1.5.2.1 Calixarenes containing phosphorous donors.....	7
1.5.2.2 Calixarene ligands with O and S donor atoms.....	9
1.5.2.3 Calixarene derivatives containing nitrogen donors.....	11
1.6 Measurement of binding constants: Potentiometric titration.....	15
1.7 Objectives and scope of this thesis.....	17

CHAPTER II EXPERIMENTAL SECTION.....	18
2.1 Synthesis of calix[4]arene derivatives.....	18
2.1.1 General procedure.....	18
2.1.1.1 Analytical measurement.....	18
2.1.1.2 Materials.....	19
2.1.2 Experimental procedure.....	20
2.1.2.1 Preparation of 4-(2'-bromoethoxy)benzaldehyde, 1b	20
2.1.2.2 Preparation of 25,26,27-tri((4-ethoxy)benzaldehyde) <i>p</i> - <i>tert</i> -butylcalix[4]arene, 3b	21
2.1.2.3 Preparation of 25,26,27- <i>N</i> , <i>N'</i> , <i>N''</i> - <i>tris</i> ((4-ethoxy)- benzyl)ethylenetriimine- <i>p</i> - <i>tert</i> -butylcalix[4]arene, 4b	24
2.1.2.4 Preparation of 25,26,27- <i>N</i> , <i>N'</i> , <i>N''</i> - <i>tris</i> ((4-ethoxy)- benzyl)ethylenetetraamine- <i>p</i> - <i>tert</i> -butylcalix[4]arene. 4HCl, 5b	26
2.1.2.5 Preparation of 25,26,27- <i>N</i> , <i>N'</i> , <i>N''</i> - <i>tris</i> ((4-ethoxy)- benzyl)ethylenetetraamine- <i>p</i> - <i>tert</i> -butylcalix[4]arene, 6b	28
2.2 Studies of binding abilities by potentiometric titration.....	30
2.2.1 General procedure.....	30
2.2.1.1 Apparatus.....	30
2.2.1.2 Chemicals.....	30
2.2.2 Preparation of the solutions.....	31
2.2.3 Determination of protonation and stability constants.....	32
CHAPTER III RESULTS AND DISCUSSION.....	36
3.1 Synthesis and characterization of cryptand-like calix[4]arene derivatives.....	36
3.2 Basicity and metal ions complexation studies.....	41
3.2.1 Protonation constants of ligands 6a and 6b	41

3.2.2 Complexation properties of ligands 6a and 6b towards Co ²⁺ , Cu ²⁺ and Zn ²⁺ ions.....	51
3.2.2.1 Nature of the complexes between calix[4]arenes 6a and 6b with Cu ²⁺ , Zn ²⁺ and Co ²⁺ ions.....	60
3.2.2.2 Stability of the complexes of calix[4]arenes 6a and 6b with Cu ²⁺ , Zn ²⁺ and Co ²⁺ ions.....	68
3.2.2.3 Complexation selectivity of calix[4]arenes 6a and 6b towards Cu ²⁺ , Zn ²⁺ and Co ²⁺ ions.....	73
CHAPTER IV CONCLUSION	74
References	76
Appendix	82
Vita	87


 ศูนย์วิทยทรัพยากร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

List of Figures

Figure		Page
1.1	Conformational isomers of calix[4]arene.....	5
1.2	a) A monophosphino diester <i>p-tert</i> -butylcalix[4]arene.....	8
	b) A diphosphino diester <i>p-tert</i> -butylcalix[4]arene.....	8
	c) A gold(I) complex of tetraphosphine calix[4]arene.....	8
1.3	a) Structure of a upper rim diphosphine derivatized-calix[4]arene....	9
	b) Structure of a rhodium-norbornadine complex of diphosphine calix[4]arene.....	9
1.4	a) Structure of a triethoxysilane derivative of tetrahydroxamic calix[4]arene.....	10
	b) Structure of a dipyrenyl hydroxamate calix[4]arene fluorescent sensor.....	10
1.5	Structures of lower rim sulfur-derivatized <i>p-tert</i> -butylcalix[4]arenes	
	a) A tetrathiocarbamoyl <i>p-tert</i> -butylcalix[4]arene	11
	b) A tetramethylthioethoxy <i>p-tert</i> -butylcalix[4]arene.....	11
1.6	1) A dinuclear Ni(II) complex of bis(triazanonane) calix[4]arene....	12
	2) Structure of Schiff base <i>p-tert</i> -butylcalix[4]arenes.....	12
1.7	Structures of some 2,2'-bipyridine and 2,2'-bithiazole functionalized calix[4]arenes.....	14
1.8	The ORTEP diagram of a Co ²⁺ monobipyridine calix[4]arene Complex.....	14
1.9	Structures of cryptand-like tetraaza crown <i>p-tert</i> -butylcalix[4] arenes 6a and 6b	17
3.1	Potentiometric titration curves of 6a in 1.00 x 10 ⁻² M Bu ₄ NCF ₃ SO ₃ in methanol at various ratio of 6a : proton: (a) 1.014 mM : 4.056 mM, (b) 0.922 mM : 8.912 mM, (c) 0.845 mM : 8.912 mM and (d) 0.922 mM : 8.912 mM.....	44

Figure	Page
3.2 Potentiometric titration curves of 6b in 1.00×10^{-2} M $\text{Bu}_4\text{NCF}_3\text{SO}_3$ in methanol at various ratio of 6b : proton: (a) 1.007 mM : 4.028 mM, (b) 1.007 mM : 4.028 mM, (c) 0.839 mM : 11.557 mM and (d) 0.915 mM : 8.134 mM.....	44
3.3 Plot between \bar{p} and $\log [\text{H}^+]$ for 6a in 1.00×10^{-2} M $\text{Bu}_4\text{NCF}_3\text{SO}_3$ in methanol at ratio of 6a : proton = 0.922 mM : 8.912 mM.....	45
3.4 Plot between \bar{p} and $\log [\text{H}^+]$ for 6b in 1.00×10^{-2} M $\text{Bu}_4\text{NCF}_3\text{SO}_3$ in methanol at ratio of 6b : proton = 0.915 mM : 8.134 mM.....	45
3.5 Species distribution plot of 6a in 1.00×10^{-2} M $\text{Bu}_4\text{NCF}_3\text{SO}_3$ in methanol at 25°C , $C_L = 0.922$ mM.....	48
3.6 Species distribution plot of 6b in 1.00×10^{-2} M $\text{Bu}_4\text{NCF}_3\text{SO}_3$ in methanol at 25°C , $C_L = 0.915$ mM.	48
3.7 Structures of polyazacryptands R3Bm, R3Bp and RGT.....	49
3.8 Potentiometric titration curves of A) ligand 6a with Cu^{2+} ion at various ratio of 6a : Cu^{2+} : (a) 0.922 mM : 0 mM, (b) 0.882 mM : 0.833 mM, (c) 0.845 mM : 0.846 mM, (d) 0.811 mM : 1.625 mM and (e) 0.780 mM : 1.562 mM.....	53
B) ligand 6b with Cu^{2+} ion at various ratio of 6b : Cu^{2+} : (a) 0.915 mM : 0 mM, (b) 0.922 mM : 0.923 mM, (c) 0.845 mM : 0.846 mM, (d) 0.845 mM : 0.846 mM and (e) 0.780 mM : 1.562 mM.....	53
3.9 Potentiometric titration curves of A) ligand 6a with Zn^{2+} ion at various ratio of 6a : Zn^{2+} : (a) 0.922 mM : 0 mM, (b) 0.875 mM : 0.885 mM, (c) 0.839 mM : 0.845 mM, (d) 0.805 mM : 1.629 mM and (e) 0.774 mM : 1.566 mM.....	54

Figure	Page
<p>B) ligand 6b with Zn^{2+} ion at various ratio of 6b : Zn^{2+} : (a) 0.915 mM : 0 mM, (b) 0.840 mM : 0.835 mM, (c) 0.876 mM : 0.871 mM, (d) 0.806 mM : 1.629 mM and (e) 0.775 mM : 1.566 mM.....</p>	54
<p>3.10 Potentiometric titration curves of A) ligand 6a with Co^{2+} ion at various ratio of 6a : Co^{2+} : (a) 0.922 mM : 0 mM, (b) 0.876 mM : 0.871 mM, (c) 0.839 mM : 0.835 mM, (d) 0.839 mM : 0.835 mM and (e) 0.805 mM : 1.602 mM.....</p>	55
<p>B) ligand 6b with Co^{2+} ion at various ratio of 6b : Co^{2+} : (a) 0.915 mM : 0 mM, (b) 0.873 mM : 0.883 mM, (c) 0.837 mM : 0.847 mM, (d) 0.873 mM : 0.869 mM and (e) 0.772 mM : 0.771 mM.....</p>	55
<p>3.11 Plots between \bar{n} versus the log [L] for Cu^{2+} complexes with A) ligand 6a at the concentration ratio (6a:Cu^{2+}) of 0.811 mM : 1.625 mM and B) ligand 6b at the concentration ratio (6b:Cu^{2+}) of 0.845 mM : 0.846 mM.....</p>	56
<p>3.12 Plots between \bar{n} versus the log [L] for Zn^{2+} complexes with A) ligand 6a at the concentration ratio (6a:Zn^{2+}) of 0.805 mM : 1.629 mM and B) ligand 6b at the concentration ratio (6b:Zn^{2+}) of 0.775 mM : 1.566 mM.....</p>	57
<p>3.13 Plots between \bar{n} versus the log [L] for Co^{2+} complexes with A) ligand 6a at the concentration ratio (6a:Co^{2+}) of 0.839 mM : 0.835 mM and B) ligand 6b at the concentration ratio (6b:Co^{2+}) of 0.837 mM : 0.847 mM.....</p>	58
<p>3.14 Species distribution diagrams of the Cu^{2+} complexes in 1.00×10^{-2} M $Bu_4NCF_3SO_3$ in methanol at 25 °C with A) ligand 6a at the concentration ratio (6a:Cu^{2+}) of 0.811 mM : 1.625 mM and B) ligand 6b at the concentration ratio (6b:Cu^{2+}) of 0.845 mM : 0.846 mM.....</p>	63

Figure	Page
3.15 Species distribution diagrams of the Zn^{2+} complexes in 1.00×10^{-2} M $Bu_4NCF_3SO_3$ in methanol at 25 °C with A) ligand 6a at the concentration ratio (6a : Zn^{2+}) of 0.805 mM : 1.629 mM and (B) ligand 6b at the concentration ratio (6b : Zn^{2+}) of 0.775 mM : 1.566 mM.....	64
3.16 Species distribution diagrams of the Co^{2+} complexes in 1.00×10^{-2} M $Bu_4NCF_3SO_3$ in methanol at 25 °C with A) ligand 6a at the concentration ratio (6a : Co^{2+}) of 0.839 mM : 0.835 mM and (B) ligand 6b at the concentration ratio (6b : Co^{2+}) of 0.837 mM : 0.847 mM.....	65
3.17 Proposed structures of complexes of 6a and 6b with Co^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} a) 1:1 complexes and b) 1:2 complexes.	67
A.1 1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$) spectrum of <i>p</i> - <i>tert</i> -butylcalix[4]arene (complex with toluene in the ratio of 1:1).....	83
A.2 1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$) spectrum of 4-(2'-bromoethoxy) benzaldehyde, 1b	83
A.3 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) spectrum of 25,27-di((4-ethoxy)-benzaldehyde)- <i>p</i> - <i>tert</i> -butylcalix[4]arene, 2b	84
A.4 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) spectrum of 25,26,27-tri((4-ethoxy)-benzaldehyde)- <i>p</i> - <i>tert</i> -butylcalix[4]arene, 3b	84
A.5 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) spectrum of 25,26,27- <i>N</i> , <i>N'</i> , <i>N''</i> , - tris((4-ethoxy)benzyl)ethylenetriamine- <i>p</i> - <i>tert</i> -butylcalix[4]arene, 4b	85
A.6 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) spectrum of 25,26,27- <i>N</i> , <i>N'</i> , <i>N''</i> , - tris((4-ethoxy)benzyl)ethylenetetraamine- <i>p</i> - <i>tert</i> -butylcalix[4]arene. 4HCl, 5b	85
A.7 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) spectrum of 25,26,27- <i>N</i> , <i>N'</i> , <i>N''</i> , - tris((4-ethoxy)benzyl)ethylenetetraamine- <i>p</i> - <i>tert</i> -butylcalix[4]arene, 6b	86

List of Schemes

Scheme		Page
3.1	Synthetic pathway of calix[4]cryptand 6b	40



ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

List of Tables

Table	Page
3.1 Logarithm of the protonation constants of calix[4]arenes 6a and 6b in 1.00×10^{-2} M $\text{Bu}_4\text{NCF}_3\text{SO}_3$ at 25°C	43
3.2 Logarithm of the protonation constants of R3Bm, R3Bp and RGT in 0.1 M Et_4NClO_4 in water at 25°C	49
3.3 Stability constants of complexes of 6a and 6b towards Co^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} ions in 1.00×10^{-2} M $\text{Bu}_4\text{NCF}_3\text{SO}_3$ in methanol at 25°C	59
3.4 Stepwise formation constants of complexes of 6a and 6b towards Zn^{2+} in 1.00×10^{-2} M $\text{Bu}_4\text{NCF}_3\text{SO}_3$ in methanol at 25°C	59
3.5 Stepwise formation constants of complexes of 6a and 6b towards Zn^{2+} in 1.00×10^{-2} M $\text{Bu}_4\text{NCF}_3\text{SO}_3$ in methanol at 25°C	60
3.6 Kinetic parameters for methanol exchange of first-row divalent transition metal ions, $\text{M}(\text{CH}_3\text{OH})_6^{2+}$ at 25°C	70
3.7 Logarithm of stability constants of complexes of compounds Me_6tren , RGT, R3Bm and R3Bp with transition metal cations at 25°C . (Shown only the stability constants of important species such as ML^{2+} , M_2L^{4+} , MLOH^+ or partially protonated species).....	71
3.8 Selectivities of complexation for calix[4]arene derivatives 6a and 6b with Co^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} : $S_1(\text{M}^1/\text{M}^2) = \beta_{110}(\text{M}^1) / \beta_{110}(\text{M}^2)$	73

List of Abbreviations and Symbols

Å	Angstrom
δ	Chemical shift
¹³ C-NMR	13-Carbon nuclear magnetic resonance
°C	degree Celcius
COSY	Correlation spectroscopy
DEPT	Distortionless enhancement of NMR signals by polarization
2D-NMR	Two dimensional nuclear magnetic resonance
equiv.	Equivalent
g	Gram
¹ H-NMR	Proton nuclear magnetic resonance
Hz	Hertz
HMQC	Heteronuclear multiple quantum coherence
<i>J</i>	Coupling constant
MALDI-TOF	Matrix assistance laser desorption/ionization-time of flight
mp	Melting point
mL	Milliliter
mmol	Millimole
ppm	Part per million
β	Overall stability constant
K	Stepwise stability constant/stepwise formation constant
tren	<i>Tris</i> (2-aminoethyl)amine