

การสังเคราะห์สารประกอบแมโครไซคลิกพอลิเอมีด  
และการศึกษาสมบัติการจับไอออนของโลหะ



นางสาววารินทร์ สมนานธารณ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2532

015758

T 17518224

SYNTHESIS OF MACROCYCLIC POLYAMIDE COMPOUNDS  
AND STUDIES OF THEIR METAL ION BINDING PROPERTIES

Miss Warin Samarntarn

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

Department of Chemistry

Graduate School

Chulalongkorn University

1989

ISBN 974-576-898-7

Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University



Thesis Title      Synthesis of Macrocyclic Polyamide Compounds and  
                         Studies of their Metal Ion Binding Properties  
By                      Miss Warin Samarntarn  
Department        Chemistry  
Thesis Advisor     Ratana Seangprasertkij, Ph.D.

---

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

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

Thesis Committee

*Padet Sidisunthorn*  
..... Chairman  
(Professor Padet Sidisunthorn, Ph.D.)

*Surin Monchan*  
..... Member  
(Associate Professor Surin Monchan)

*Amorn Petsom*  
..... Member  
(Amorn Petsom, Ph.D.)

*S. Benjavongkulchai*  
..... Member  
(Assistant Professor Suntaree Benjavongkulchai, Ph.D.)

*Ratana Seangprasertkij*  
..... Member  
(Assistant Professor Ratana Seangprasertkij, Ph.D.)



วารินทร์ สมนานธารณ์ : การสังเคราะห์สารประกอบแมโครไซคลิกพอลิเอไมด์ และการศึกษาสมบัติการจับไอออนของโลหะ (SYNTHESIS OF MACROCYCLIC POLYAMIDE COMPOUNDS AND STUDIES OF THEIR METAL ION BINDING PROPERTIES) อ.ที่ปรึกษา : ผศ.ดร.รัตนา เลียงประเสริฐภิกข, 113 หน้า. ISBN 974-576-898-7

ได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบแมโครไซคลิกพอลิเอไมด์ที่มีไนโตรเจน 2 อะตอมที่หน้าที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอน จำนวนอะตอมในวง 8-9 อะตอม และมีหมู่เกาะเป็นหมู่ไนโตรเบนโซอิลหรือหมู่อะมิโน-เบนโซอิล ขบวนการคอนเดนเซชันระหว่างไดเอมีนกับไดแซซิดคลอไรด์ ให้สารประกอบไนโตรเบนโซ-แมโครไซคลิก 3,4-(4'-nitrobenzo)-1,6-diazacycloocta-3-en-2,5-dione (Ia) และ 3,4-(4'-nitrobenzo)-1,6-diazacyclonona-3-en-2,5-dione (IIa) ส่วนสารประกอบอะมิโนเบนโซแมโครไซคลิก 3,4-(4'-aminobenzo)-1,6-diazacyclonona-3-en-2,5-dione (Ib) และ 3,4-(4'-aminobenzo)-1,6-diazacyclonona-3-en-2,5-dione (IIb) ได้จากการรีดิวซ์สารประกอบไนโตรเบนโซแมโครไซคลิกด้วย  $H_2/Pd$  ได้ศึกษาสารประกอบที่เตรียมได้โดยวิธีการทางสเปกโทรโฟโตเมตริก และสรุปว่ามีโมเลกุลของน้ำเป็นองค์ประกอบอยู่ด้วย ได้ศึกษาความสามารถในการจับแคทไอออนของสารประกอบทั้งสี่โดยวิธีการสกัดด้วยตัวทำละลาย ซึ่งความสามารถในการสกัดโลหะต่าง ๆ มีผลแตกต่างกันมาก ไอออนของเหล็ก ตะกั่ว และ โซเดียม ให้ผลการจับที่ดี จากการศึกษาการเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง  $Pb(NO_3)_2$ ,  $NaNO_3$  กับสารประกอบแมโครไซคลิก พบว่าสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นเป็นแบบ 1 : 1 ในทุกกรณี

ภาควิชา ..... เคมี  
สาขาวิชา ..... เคมีอินทรีย์  
ปีการศึกษา ..... 2532

ลายมือชื่อนิสิต ..... วารินทร์ สมนานธารณ์  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ..... รศ.ดร. เลียงประเสริฐภิกข  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....



WARIN SAMARNTARN : SYNTHESIS OF MACROCYCLIC POLYAMIDE COMPOUNDS AND STUDIES OF THEIR METAL ION BINDING PROPERTIES. THESIS ADVISOR : ASSI. PROF. RATANA SEANGPRASERTKIJ, Ed.D. 113 pp.

Macrocyclic polyamide derivatives containing two nitrogens as donor atoms, 8-9 membered and pendant arm of nitrobenzo or aminobenzo have been synthesized. The nitrobenzo macrocycles, 3,4-(4'-nitrobenzo)-1,6-diazacycloocta-3-en-2,5-dione (Ia) and 3,4-(4'-nitrobenzo)-1,6-diazacyclonona-3-en-2,5-dione (IIa), were obtained from condensation of diamine with diacid chloride and reduced to their aminobenzo derivatives, 3,4-(4'-aminobenzo)-1,6-diazacycloocta-3-en-2,5-dione (Ib) and 3,4-(4'-aminobenzo)-1,6-diazacyclonona-3-en-2,5-dione (IIb), with  $H_2/Pd$ . The synthetic products were characterized spectrophotometrically and concluded to contain some water molecules. Their cation binding abilities were investigated by solvent extraction method. Several metals were extracted and their extractabilities varied considerably. The macrocyclic compounds bound effectively with  $Fe(III)$ ,  $Pb(II)$  and  $Na(I)$  ions. A study of complex formation between  $Pb(NO_3)_2$ ,  $NaNO_3$  and four synthesized macrocycles indicates 1:1 complexes.

ภาควิชา ..... เคมี  
สาขาวิชา ..... เคมีอินทรีย์  
ปีการศึกษา ..... 2532

ลายมือชื่อนิสิต ..... วรินทร์ สมานธรรม์

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ..... รศ.ดร. วิมลพร เสรีรักษ์

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....



#### ACKNOWLEDGEMENT

The author wishes to express her sincere appreciation to her advisor, Dr Ratana Seangprasertkij, for the suggestion and supervision throughout the course of this research. She wishes to thank the committee members for their comments. Thanks are also due to her graduate friends for their readiness to help.



## CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN THAI)	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH)	v
ACKNOWLEDGEMENT	vi
LIST OF TABLES	ix
LIST OF FIGURES	xi
CHAPTER I : INTRODUCTION	
1.1 Macrocyclic Compounds and their Chemistry .....	1
1.2 Synthesis of Free Macrocycles .....	4
1.3 Cation Binding Properties .....	9
1.4 Reason for Undertaking this Work .....	17
CHAPTER II : THEORY	
2.1 Coordination Compounds and the Lewis Acid- Base Concept .....	20
2.2 Liquid - Liquid Extraction .....	27
CHAPTER III: EXPERIMENT	
3.1 Synthesis of the Macrocyclic Polyamide Compounds .....	33
3.2 Complex Formation Study of the Synthetic Macrocyclic Polyamide Compounds .....	37
CHAPTER IV : RESULTS AND DISCUSSION	
4.1 Synthesis of the Macrocyclic Polyamide Compounds .....	40
4.2 Structural Elucidation of the Synthesized Macrocyclic Polyamide Compounds .....	44
4.2.1 4-Nitrophthaloyl Chloride .....	44

4.2.2	3,4-(4'-nitrobenzo)-1,6-diazacyclo- octa-3-en-2,5-dione (Ia) and 3,4- (4'-nitrobenzo)-1,6-diazacyclonona- 3-en-2,5-dione (IIa) .....	47
4.2.3	3,4-(4'-aminobenzo)-1,6-diazacyclo- octa-3-en-2,5-dione (Ib) and 3,4- (4'-aminobenzo)-1,6-diazacyclonona- 3-en-2,5-dione (IIb) .....	67
4.3	Cation Binding Property and Complex Formation Study .....	88
CHAPTER V	: CONCLUSION .....	97
REFERENCES		99
VITA		





## LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
1.1	Log K Values for the Formation of Several 1:1 $\text{Cu}^{2+}$ - Tetramine Complexes .....	13
1.2	Equilibrium Constants for the Interaction of Potassium and Silver(I) with Mixed Dentate Macrocycles at 25°C .....	16
1.3	Percent Extraction of Various Kind of Metals by Thiacrown Ethers .....	17
2.1	Hard and Soft Acids and Bases .....	24
4.1	Assignments of Peaks in IR Spectrum of 4-Nitro- phthaloyl Chloride .....	44
4.2	Assignments of Peaks in $^1\text{H-NMR}$ Spectrum of 4-Nitrophthaloyl Chloride .....	46
4.3	Assignments of Peaks in IR Spectrum of 3,4- (4'-nitrobenzo)-1,6-diazacycloocta-3-en-2,5-dione (Ia) ...	49
4.4	Assignments of Peaks in IR Spectrum of 3,4- (4'-nitrobenzo)-1,6-diazacyclonona-3-en-2,5-dione (IIa) ..	51
4.5	Assignments of Peaks in $^1\text{H-NMR}$ Spectrum of 3,4- (4'-nitrobenzo)-1,6-diazacycloocta-3-en-2,5-dione (Ia) ...	53
4.6	Assignments of Peaks in $^{13}\text{C-NMR}$ Spectrum of 3,4- (4'-nitrobenzo)-1,6-diazacycloocta-3-en-2,5-dione (Ia) ...	55
4.7	Assignments of Peaks in $^1\text{H-NMR}$ Spectrum of 3,4- (4'-nitrobenzo)-1,6-diazacyclonona-3-en-2,5-dione (IIa) ..	58
4.8	Assignments of Peaks in $^{13}\text{C-NMR}$ Spectrum of 3,4- (4'-nitrobenzo)-1,6-diazacyclonona-3-en-2,5-dione (IIa) ..	58
4.9	Elemental Analysis Data of 3,4-(4'-nitrobenzo)-	

	1,6-diazacycloocta-3-en-2,5-dione (Ia) and 3,4-	
	(4'-nitrobenzo)-1,6-diazacyclonona-3-en-2,5-dione (IIa) ..	64
4.10	Assignments of Peaks in IR Spectrum of 3,4-	
	(4'-aminobenzo)-1,6-diazacycloocta-3-en-2,5-dione (Ib) ...	69
4.11	Assignments of Peaks in IR Spectrum of 3,4-	
	(4'-aminobenzo)-1,6-diazacyclonona-3-en-2,5-dione (IIb) ..	71
4.12	Assignments of Peaks in $^1\text{H}$ -NMR Spectrum of 3,4-	
	(4'-aminobenzo)-1,6-diazacycloocta-3-en-2,5-dione (Ib) ...	73
4.13	Assignments of Peaks in $^{13}\text{C}$ -NMR Spectrum of 3,4-	
	(4'-aminobenzo)-1,6-diazacycloocta-3-en-2,5-dione (Ib) ...	75
4.14	Assignments of Peaks in $^1\text{H}$ -NMR Spectrum of 3,4-	
	(4'-aminobenzo)-1,6-diazacyclonona-3-en-2,5-dione (IIb) ..	77
4.15	Assignments of Peaks in $^{13}\text{C}$ -NMR Spectrum of 3,4-	
	(4'-aminobenzo)-1,6-diazacyclonona-3-en-2,5-dione (IIb) ..	79
4.16	Elemental Analysis Data of 3,4-(4'-aminobenzo)-	
	1,6-diazacycloocta-3-en-2,5-dione (Ib) and 3,4-	
	(4'-aminobenzo)-1,6-diazacyclonona-3-en-2,5-dione (IIb) ..	85
4.17	Data for the Extraction of Various Metals with	
	the Synthesized Macrocyclic Polyamide Ligands in	
	Chloroform Solution .....	89



## LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
1.1	Representative Synthetic Macrocyclic Compounds .....	2
1.2	Relation between Magnitude of Binding Constant and Sizes of the Polyether cavity and Metal Ion .....	11
2.1	The Molar Ratio Method Plot of Complex ML .....	32
4.1	IR Spectrum of 4-Nitrophthaloyl Chloride .....	43
4.2	<sup>1</sup> H-NMR Spectrum of 4-Nitrophthaloyl Chloride .....	45
4.3	IR Spectrum of 3,4-(4'-nitrobenzo)-1,6-diaza- cycloocta-3-en-2,5-dione (Ia) .....	48
4.4	IR Spectrum of 3,4-(4'-nitrobenzo)-1,6-diaza- cyclonona-3-en-2,5-dione (IIa) .....	50
4.5	<sup>1</sup> H-NMR Spectrum of 3,4-(4'-nitrobenzo)-1,6- diazacycloocta-3-en-2,5-dione (Ia) .....	52
4.6	<sup>13</sup> C-NMR Spectrum of 3,4-(4'-nitrobenzo)-1,6- diazacycloocta-3-en-2,5-dione (Ia) .....	54
4.7	<sup>1</sup> H-NMR Spectrum of 3,4-(4'-nitrobenzo)-1,6- diazacyclonona-3-en-2,5-dione (IIa) .....	56
4.8	<sup>13</sup> C-NMR Spectrum of 3,4-(4'-nitrobenzo)-1,6- diazacyclonona-3-en-2,5-dione (IIa) .....	57
4.9	Mass Spectrum of 3,4-(4'-nitrobenzo)-1,6-diaza- cycloocta-3-en-2,5-dione (Ia) .....	60
4.10	Mass Spectrum of 3,4-(4'-nitrobenzo)-1,6-diaza- cyclonona-3-en-2,5-dione (IIa) .....	62
4.11	UV Spectra of 3,4-(4'-nitrobenzo)-1,6-diaza- cycloocta-3-en-2,5-dione (Ia) and 3,4-(4'-nitro- benzo)-1,6-diazacyclonona-3-en-2,5-dione (IIa) .....	66

4.12	IR Spectrum of 3,4-(4'-aminobenzo)-1,6-diazacycloocta-3-en-2,5-dione (Ib) .....	68
4.13	IR Spectrum of 3,4-(4'-aminobenzo)-1,6-diazacyclonona-3-en-2,5-dione (IIb) .....	70
4.14	<sup>1</sup> H-NMR Spectrum of 3,4-(4'-aminobenzo)-1,6-diazacycloocta-3-en-2,5-dione (Ib) .....	72
4.15	<sup>13</sup> C-NMR Spectrum of 3,4-(4'-aminobenzo)-1,6-diazacycloocta-3-en-2,5-dione (Ib) .....	74
4.16	<sup>1</sup> H-NMR Spectrum of 3,4-(4'-aminobenzo)-1,6-diazacyclonona-3-en-2,5-dione (IIb) .....	76
4.17	<sup>13</sup> C-NMR Spectrum of 3,4-(4'-aminobenzo)-1,6-diazacyclonona-3-en-2,5-dione (IIb) .....	78
4.18	Mass Spectrum of 3,4-(4'-aminobenzo)-1,6-diazacycloocta-3-en-2,5-dione (Ib) .....	81
4.19	Mass Spectrum of 3,4-(4'-aminobenzo)-1,6-diazacyclonona-3-en-2,5-dione (IIb) .....	83
4.20	UV Spectra of 3,4-(4'-aminobenzo)-1,6-diazacycloocta-3-en-2,5-dione (Ib) and 3,4-(4'-aminobenzo)-1,6-diazacyclonona-3-en-2,5-dione (IIb) .....	87
4.21	Complex Formation of Ia - Pb(II) and Ia - Na(I) Complexes .....	93
4.22	Complex Formation of IIa - Pb(II) and IIa - Na(I) Complexes .....	94
4.23	Complex Formation of Ib - Pb(II) and Ib - Na(I) Complexes .....	95
4.24	Complex Formation of IIb - Pb(II) and IIb - Na(I) Complexes .....	96