

สมบัติในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของฟีนอลิกไดเอซอคราเวนอีเทอร์  
กับไอออนโลหะแทรนซิชันและโลหะหนัก



นายณัฐวุฒิ กวีวิรัชชัย

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2547

ISBN 974-53-1256-8

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**COMPLEXING PROPERTIES OF PHENOLIC DIAZACROWN  
ETHERS WITH TRANSITION AND HEAVY METAL IONS**



**Mr. Nattawut Kaveevivitchai**

**ศูนย์วิทยทรัพยากร**  
**จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย**  
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 2004**

**ISBN 974-53-1256-8**

**Thesis title** COMPLEXING PROPERTIES OF PHENOLIC DIAZA  
CROWN ETHERS WITH TRANSITION AND HEAVY  
METAL IONS


**By** Mr. Nattawut Kaveevivitchai

**Field of study** Chemistry

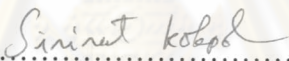
**Thesis Advisor** Assistant Professor Saowarux Fuangswasdi, Ph.D.

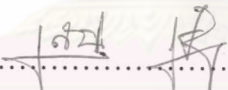
---


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

  
.....Dean of the Faculty of Science  
(Professor Piamsak Menasveta, Ph.D.)

Thesis committee

  
.....Chairman  
(Associate Professor Sirirat Kokphol, Ph.D.)

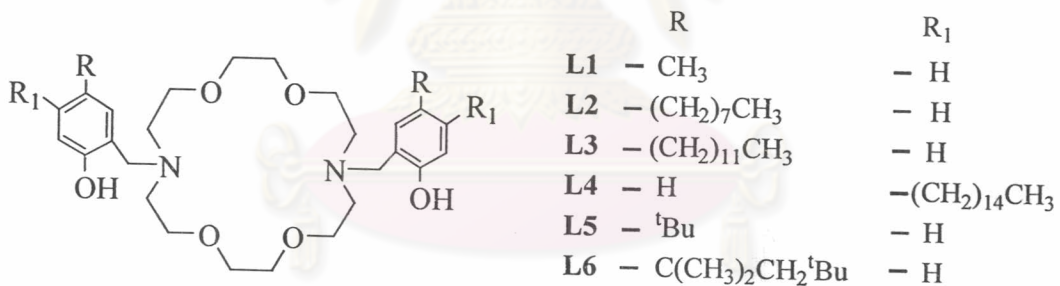
  
.....Thesis Advisor  
(Assistant Professor Saowarux Fuangswasdi, Ph.D.)

  
.....Member  
(Associate Professor Thawatchai Tuntulani, Ph.D.)

  
.....Member  
(Wanlapa Aeungmaitrepirom, Ph.D.)

ณัฐวุฒิ กวีวิรัชชัย : สมบัติในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของฟีนอลิกไดอะคราวน์อีเทอร์  
อีเทอร์กับไอออนโลหะทรานซิชันและโลหะหนัก (COMPLEXING PROPERTIES  
OF PHENOLIC DIAZACROWN ETHERS WITH TRANSITION METAL  
AND HEAVY IONS). อาจารย์ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. เสาวรักษ์ เฟื่องสวัสดิ์, 52 หน้า,  
ISBN 974-53-1256-8

ศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างอนุพันธ์ของฟีนอลิกไดอะคราวน์อีเทอร์  
(L1-L6) กับไอออนโลหะทรานซิชันและโลหะหนัก ได้แก่  $\text{Co}^{2+}$   $\text{Ni}^{2+}$   $\text{Cu}^{2+}$   $\text{Zn}^{2+}$   $\text{Cd}^{2+}$   $\text{Hg}^{2+}$  และ  
 $\text{Pb}^{2+}$  ด้วยเทคนิคยูวีสเปกโตรโฟโตเมตริกไทเทรชัน พบสารประกอบเชิงซ้อนแบบ ML เป็นส่วน  
ใหญ่ โดยเสถียรภาพของสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะสูงขึ้น เมื่อหมู่แทนที่ (R) มีความยาวมาก  
ขึ้น ยกเว้นสารประกอบเชิงซ้อนของ  $\text{Ni}^{2+}$  และ  $\text{Hg}^{2+}$  นอกจากนั้นพบว่าลิแกนด์ทุกตัวเกิดสาร  
ประกอบเชิงซ้อนที่มีเสถียรภาพสูงกับ  $\text{Pb}^{2+}$  จนไม่สามารถหาค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบ  
เชิงซ้อนที่ถูกต้องได้ ( $\log \beta_{\text{ML}} \geq 7$ ) ยกเว้น L6 ( $\log \beta_{\text{ML}} [\text{Pb}^{2+}\text{L6}] = 6.17$ ) ลำดับเสถียรภาพ  
สำหรับสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชันแถวแรกคือ  $\text{Zn}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Co}^{2+}$  และสำหรับ  
โลหะหมู่ IIB คือ  $\text{Zn}^{2+} < \text{Hg}^{2+} < \text{Cd}^{2+}$  ยกเว้นระบบของ L1 ซึ่งสารประกอบเชิงซ้อนของ  $\text{Hg}^{2+}$   
จะมีเสถียรภาพสูงสุด เมื่อเปรียบเทียบลำดับของความเฉพาะเจาะจงต่อโลหะพบว่ามีแนวโน้มเดียวกับ  
ลำดับของความเสถียร



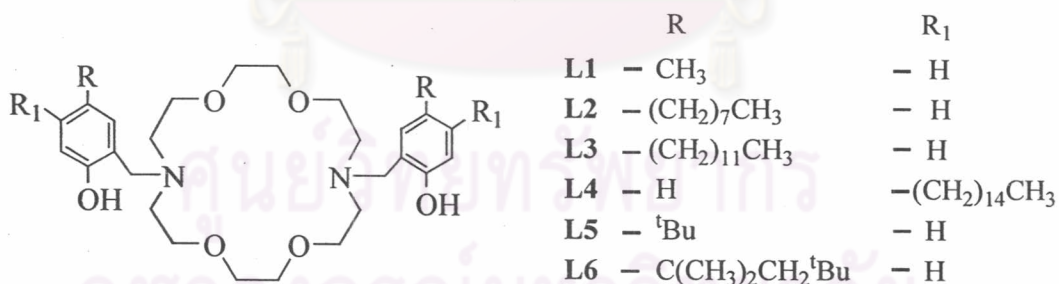
ภาควิชา.....เคมี..... ลายมือชื่อนิสิต..... นรวิศ กวีวิรัชชัย.....  
สาขาวิชา.....เคมี..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....  
ปีการศึกษา.....2547.....

## 4572294623: MAJOR CHEMISTRY

KEY WORDS: DIAZACROWN ETHER, TRANSITION METAL, HEAVY METAL, STABILITY CONSTANT

NATTAWUT KAVEEVIVITCHAI: COMPLEXING PROPERTIES OF PHENOLIC DIAZACROWN ETHERS WITH TRANSITION AND HEAVY METAL IONS. THESIS ADVISOR: ASST. PROF. SAOWARUX FUANGSWASDI, Ph.D. 52 pp. ISBN 974-53-1256-8

Stability constants of complexes between phenolic diazacrown ether derivatives (**L1-L6**) and transition and heavy metal ions, i.e.  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$ , were determined by UV spectrophotometric titration. Most of the systems studied exhibited ML complex formation, where a stability of complex increases, once substituents (R) extend, except for complexes of  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Hg}^{2+}$ . It has been additionally observed that  $\text{Pb}^{2+}$  forms very strong complexes with every ligand studied ( $\log \beta_{\text{ML}} \geq 7$ ) and exact stability constants cannot be determined except that of **L6** ( $\log \beta_{\text{ML}} = 6.17$ ). A stability order for first-row transition metal ions is:  $\text{Zn}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Co}^{2+}$  and that for IIB metal ions is:  $\text{Zn}^{2+} < \text{Hg}^{2+} < \text{Cd}^{2+}$ . The exception is found in the system of **L1** where  $\text{Hg}^{2+}$  forms the most stable complex. It has been compared and found that cation selectivity order shows the same trend as the stability orders.



Department... Chemistry..

Student's signature... *Nattawut kaveevitichai*

Field of study... Chemistry..

Advisor's signature... *[Signature]*

Academic year.... 2004.....

## ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express a deep sense of my gratitude to my advisor Asst. Prof. Saowarux Fuangwasdi, Ph.D. for her valuable suggestion and great kindness throughout my MS degree pursuit.

I am deeply grateful to Assoc. Prof. Sirirat Kokpol, Ph.D., Assoc. Prof. Thawatchai Tuntulani, Ph.D., and Wanlapa Aeungmaitrepirom, Ph.D. for constructive comments as thesis examiners.

Prof. Paul B. Savage, Brigham Young University, who supplied the series of novel ligands and performs X-ray measurements for this research, is gratefully acknowledged.

Financial support by the Thailand Research Fund together with the Office of Commission for Higher Education, and the Graduate School, Chulalongkorn University, as well as a Research Assistantship from Rachadapiseksomphot Endowment Fund are all gratefully acknowledged.

I acknowledge with thanks to every staff in the Supramolecular Chemistry Research Unit for their friendliness and encouragement.

Lastly, I would like to express my best respect to my mother and father, for their care, nurturing, and plenty of love.

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# CONTENTS

	Page
Abstract in Thai.....	iv
Abstract in English.....	v
Acknowledgements.....	vi
Contents.....	vii
List of Figures.....	ix
List of Tables.....	xii
<b>CHAPTER I INTRODUCTION.....</b>	<b>1</b>
1.1 Complex compounds.....	1
1.1.1 Chelate complexes.....	1
1.2 Crown ethers.....	4
1.3 Choosing techniques for determination of stability constants.....	9
1.4 The importance of metal ions studied.....	10
1.5 Objective of this research.....	11
<b>CHAPTER II EXPERIMENTAL SECTION.....</b>	<b>12</b>
2.1 Stability constant.....	12
2.2 UV-Vis spectrophotometry.....	16
2.2.1 Chromophores.....	17
2.2.2 Factors involved in the formation of absorbing compounds.....	17
2.2.3 Isosbestic point.....	19
2.2.4 Supporting electrolyte.....	19
2.3 General procedures.....	19

2.3.1	Analytical instrument and equipment.....	19
2.3.2	Materials.....	19
2.4	Complexation between phenolic diazacrown ethers and metal ions using UV spectrophotometric titration.....	20
2.5	Refinement of stability constants by program Sirko.....	21
<b>CHAPTER III RESULTS AND DISCUSSION.....</b>		<b>23</b>
3.1	Spectral variations of systems studied.....	23
3.2	Nature of complexes.....	26
3.3	Stability constants.....	26
3.3.1	Stability constants in terms of ligands.....	27
3.3.1.1	Ligands with linear hydrocarbon substituents.....	27
3.3.1.2	Ligands with branch hydrocarbon substituents.....	32
3.3.1.3	Comparison between ligands being equal in number of carbon atoms in substutents.....	34
3.3.2	Stability constants in terms of metal ions.....	35
3.4	Selectivity of ligands.....	39
<b>CHAPTER IV CONCLUSION.....</b>		<b>44</b>
<b>REFERENCES.....</b>		<b>46</b>
<b>BIOGRAPHY.....</b>		<b>52</b>



## LIST OF FIGURES

	Page
Figure 1.1	The chelate, macrocyclic and macrobicyclic effects..... 2
Figure 1.2	Molecular structures of tetramine (1) and cyclam (2)..... 3
Figure 1.3	Examplaxs of crown ethers: 18-crown-6 (3), 15-crown-5 (4), 12-crown-4 (5)..... 4
Figure 1.4	Molecular structure of diaza-18-crown-6..... 5
Figure 1.5	Molecular structure of 4,13- <i>N, N'</i> -dibenzyl-diaza-18-crown-6..... 5
Figure 1.6	Anti and syn arrangements in bibracchial lariat ethers..... 6
Figure 1.7	Molecular structure of benzo-15-crown-5 lariat ether and its derivatives..... 6
Figure 1.8	Complex stability constant ( <i>K</i> s) as a function of reciprocal ionic radius ( $r^{-1}$ , Å <sup>-1</sup> ) for the complexation of light lanthanoids with 8 (Δ), 9 (○), 10 (●), and 11 (▲) in acetonitrile at 25 °C..... 7
Figure 1.9	Molecular structure of phenolic diazacrown ether derivatives..... 8
Figure 1.10	Molecular structure and computer drawing of 15..... 9
Figure 2.1	Molecular structure of phenol diazacrown ethers studied in this thesis... 20
Figure 3.1	Spectral changes in the UV absorption of L1 ( $C_L \approx 1 \times 10^{-4}$ M) in MeOH (I = 0.01 M Et <sub>4</sub> NCl) upon addition of a: Cd <sup>2+</sup> ( $0 \leq C_M/C_L \leq 10$ ); b: Zn <sup>2+</sup> ( $0 \leq C_M/C_L \leq 255$ )..... 23
Figure 3.2	Spectral changes in the UV absorption of L3 ( $C_L \approx 1 \times 10^{-4}$ M) upon addition of Zn <sup>2+</sup> in MeOH (I = 0.01 M Et <sub>4</sub> NCl) a: $0 \leq C_M/C_L \leq 7.3$ ; b: $7.3 < C_M/C_L \leq 220.3$ ..... 24
Figure 3.3	Spectral changes in the UV absorption of L4 ( $C_L \approx 1 \times 10^{-4}$ M) upon addition of Hg <sup>2+</sup> in MeOH (I = 0.01 M Et <sub>4</sub> NCl) : $0 \leq C_M/C_L \leq 16$ ..... 24

Figure 3.4	Molar absorptivities of <b>L1</b> and metal ions studied in MeOH.....	25
Figure 3.5	Electron induced from alkyl substituents to hydroxy groups for <b>L1</b> .....	27
Figure 3.6	Stability constants ( $\log \beta_{ML}$ ) of complexes studied as a function of number of carbon atoms (linear chain).....	28
Figure 3.7	a: X-ray crystal structure of $[\text{Cu}_2(\mathbf{16-2H})]^{2+}$ [39], b: proposed binding mode for $M_2L$ complex of $[\text{Zn}^{2+}\mathbf{L1}]$ .....	30
Figure 3.8	Molar absorptivities of <b>L1</b> and its complex with $\text{Zn}^{2+}$ .....	30
Figure 3.9	Stability constants ( $\log \beta_{ML}$ ) as a function of number of carbon atoms ( <b>L1</b> , <b>L5</b> , and <b>L6</b> ).....	32
Figure 3.10	Proposed binding mode of $\text{Ni}^{2+}$ complex of <b>L6</b> .....	33
Figure 3.11	Stability constants ( $\log \beta_{ML}$ ) of <b>L2</b> and <b>L6</b> with different metal ions.....	34
Figure 3.12	Spectral changes in the UV absorption of <b>L6</b> ( $C_L \approx 1 \times 10^{-4}$ M) upon addition of $\text{Cu}^{2+}$ in MeOH ( $C_M / C_L \approx 1$ ).....	36
Figure 3.13	X-ray crystal structure of $[\text{CuL1}]$ showing the complex with the atom numbering scheme. The displacement ellipsoids are drawn at 50% probability level [45].....	36
Figure 3.14	Ionic radius ( $\text{\AA}$ ) of metal ions studied [17]; $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ (effective ionic radius, 6 coordinate), $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$ (effective ionic radius, no reported coordination number).....	37
Figure 3.15	X-ray crystal structure of complex $[\text{Pb17}]^{2+}$ showing the atomic numbering scheme. Hydrogen atoms are omitted for clarity. The ortep plot is at 30 % probability level [43].....	38
Figure 3.16	Percentage of free metal ions by each ligand studied as a function of ligand concentration ( $C_M = 1 \times 10^{-3}$ M).....	40

Figure 3.17 Percentage of free metal ions by each metal ion studied as a function of ligand concentration ( $C_M = 1 \times 10^{-3}$ M).....	41
Figure 3.18 Percentage of free $Zn^{2+}$ formed with either L4 or L2.....	42



ศูนย์วิจัยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## LIST OF TABLES

	Page
Table 2.1 Lower transparency limit of solvent in the ultraviolet region.....	18
Table 3.1 Stability constants ( $\log \beta$ ) of complexes between diazacrown diazacrown ethers and metal ions in methanol ( $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $I = 0.01\text{ M Et}_4\text{NCl}$ , except stated otherwise).....	26



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย