SUPRAMOLECULAR STRUCTURE OF *N,N*-BIS(2-HYDROXYBENZYL)ALKYLAMINE AND AN APPROACH FOR MACROCYCLIC COMPOUND

Suttinun Phongtamrug

A Dissertation Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Philosophy
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
and Case Western Reserve University
2005

ISBN 974-9937-33-3

Thesis Title:	Supramolecular Structure of *N,N*-Bis(2-hydroxybenzyl)alkylamine and an Approach for Macrocyclic Compound
By:	Suttinun Phongtamrug
Program:	Polymer Science
Thesis Advisors:	Assoc. Prof. Suwabun Chirachanchai
	Prof. Mikiji Miyata

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Doctor of Philosophy.

.....College Director

(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

.....

(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

.....

(Assoc. Prof. Suwabun Chirachanchai)

.....

(Prof. Mikiji Miyata)

.....

(Prof. Pramuan Tangboriboonrat)

.....

(Assoc. Prof. Buncha Pulpoka)

ABSTRACT

4592002063: Polymer Science Program

Suttinun Phongtamrug: Supramolecular Structure of *N,N*-Bis(2-hydroxybenzyl)alkylamine and an Approach for Macrocyclic Compound

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Suwabun Chirachanchai and Prof. Mikiji Miyata, 81 pp. ISBN 974-9937-33-3

Keywords: Supramolecular chemistry/ Inclusion phenomena/ Molecular assembly/ *N,N*-Bis(2-hydroxybenzyl)alkylamine/ Host-guest formation/ Macrocyclic compound.

The present dissertation focuses on the molecular design and approaches for *N,N*-bis(2-hydroxybenzyl)alkylamine derivatives based supramolecules. *N,N*-Bis(2-hydroxybenzyl)alkylamine derivatives show an ion interaction with transition metal ions in solution state. *N,N*-Bis(2-hydroxybenzyl)alkylamine derivatives form supramolecular complex with copper ion via a dimeric *N,N*-bis(2-hydroxybenzyl)alkylamine network at the host-guest ratio of 1:1. A single crystal analysis clarifies that the structure of supramolecular complex is responsive for both coordinated charge transfer system with copper guest and hydrogen bond network without guest. *N,N*-Bis(2-hydroxybenzyl)alkylamine derivatives also perform a concerted contribution of coordination and hydrogen bonds which is a unique structure to accept ion species and neutral molecules simultaneously. The reaction of *N,N*-bis(2-hydroxybenzyl)alkylamine with 1,3-bis(tosyloxy)propane under simple condition without adding any template ion selectively gives dibenzo-monoaza-12-crown-3 macrocyclic compound.

บทคัดย่อ

สุทธินันท์ พงษ์ธรรมรักษ์ : โครงสร้างซุปปราโมเลกุลของเอ็น,เอ็น-บิส(2-ไฮดรอกซีเบนซิล)อัลคิลอามีนและกระบวนการนำไปสู่สารวงแหวน (Supramolecular Structure of *N,N*-Bis(2-hydroxybenzyl)alkylamine and an Approach for Macrocyclic Compound) อาจารย์ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร. สุวบุญ จิรชาญชัย และ ศาสตราจารย์ ดร. มิกิจิ มิยาตะ 81 หน้า ISBN 974-9937-33-3

งานวิจัยนี้เน้นถึงการออกแบบโมเลกุลและการศึกษาโครงสร้างซุปปราโมเลกุลของอนุพันธ์เอ็น,เอ็น-บิส(2-ไฮดรอกซีเบนซิล)อัลคิลอามีน เอ็น,เอ็น-บิส(2-ไฮดรอกซีเบนซิล)อัลคิลอามีนสร้างอันตรกิริยากับไอออนของโลหะทรานสิชัน เอ็น,เอ็น-บิส(2-ไฮดรอกซีเบนซิล)อัลคิลอามีนก่อตัวเป็นสารเชิงซ้อนซุปปราโมเลกุลกับไอออนทองแดงด้วยเครือข่ายของไดเมอร์เอ็น,เอ็น-บิส(2-ไฮดรอกซีเบนซิล)อัลคิลอามีนในอัตราส่วนสารหลัก-สารรองเท่ากับ 1:1 การศึกษาโครงสร้างผลึกเดี่ยวด้วยรังสีเอกซ์ชี้ให้เห็นว่าโครงสร้างซุปปราโมเลกุลของเอ็น,เอ็น-บิส(2-ไฮดรอกซีเบนซิล)อัลคิลอามีนรองรับทั้งโครงสร้างโคออดิเนตแบบระบบการส่งผ่านประจุกับสารรองของไอออนทองแดงและเครือข่ายพันธะไฮโดรเจนแบบไม่มีสารรอง เอ็น,เอ็น-บิส(2-ไฮดรอกซีเบนซิล)อัลคิลอามีนนี้ยังแสดงการเกิดพันธะโคออดิเนชันและพันธะไฮโดรเจนพร้อมกัน ซึ่งเป็นโครงสร้างเฉพาะในการรองรับไอออนและโมเลกุลที่เป็นกลางในขณะเดียวกัน ปฏิกิริยาระหว่างเอ็น,เอ็น-บิส(2-ไฮดรอกซีเบนซิล)อัลคิลอามีนกับ 1,3-บิส(โทซิลออกซี)โพรเพน ภายใต้สภาวะอย่างง่าย โดยปราศจากไอออนที่เป็นตัวตรึงวงแหวนใดๆ นั้น ทำให้เกิดสารวงแหวนแบบไดเบนโซ-มอนอาซา-12-คราวน์-3

ACKNOWLEDGEMENTS

The present dissertation would not have been accomplished without her Thai supervisor, Associate Professor Suwabun Chirachanchai, who not only originated this work, but also provided her continuous guidance, intensive recommendation, constructive criticism, invaluable suggestions and discussion, inspiration, and the opportunity to do the research in Japan.

She would like to express her appreciation to her Japanese co-advisor, Professor Mikiji Miyata (Department of Material and Life Science, Graduate School of Engineering, Osaka University, Japan), for the recommendation, worth advices, strong support, and concerns during her stays in Japan. Her acknowledgement also extends to Associate Professor Yoshiaki Inaki and Assistant Professor Norimitsu Tohnai for their helpful comments and warm hospitality during her stay in Japan.

A deep gratitude is expressed to Professor Kohji Tashiro (Department of Future Industry-Oriented Basic Science and Materials, Graduate School of Engineering, Toyota Technological Institute, Nagoya, Japan) for his fruitful discussion and invaluable guidance.

She is indebted to Associate Professor Buncha Pulpoka (Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University) for his comment and helps in NMR analysis.

She would like to thank the dissertation committee for their suggestion and comments. She wishes to thank all Professors who have tendered valuable knowledge to her at the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University.

Special thanks are to Dr. Apirat Laobuthee (Department of Material Engineering, Faculty of Engineering, Kasetsart University) for his wonderful comments and helps. She wishes to thank Dr. Nungruethai Yoswathananont and Dr. Amornrat Lertworasirikul for the many helps and extensive supports especially during her stays at Osaka University in Japan. Thanks to Dr. Rangrong Yoksan (Division of Physico-Chemical Process Technology, Faculty of Agro-Industry, Kasetsart University) for her friendship for all the time in the college. She wishes to

thank all members in SWB group for giving her helps and good memories during her study.

She is grateful to Mr. Takeyoshi Fukuda for his taking care and friendship during her research period in Japan of the first-year Ph.D. She would like to give a sincere thank to all members in Miyata's laboratory for their helps, good time, and good memories throughout her stays in Japan, especially Mr. Katsunari Inoue and Mr. Kazuaki Aburaya who make her understanding single crystal X-ray analysis clearly. She also wishes to thank all Thai friends in Japan for their encouragement, friendship, and lots of help.

She appreciates the financial support from The Thailand Research Fund through the Royal Golden Jubilee Ph.D. Program (Ph.D. Grant No. PHD/0189/2544). Also, she acknowledges Association of International Education, Japan (AIEJ) for supporting scholarships during her research periods in Japan.

Last but not least, she would like to express her gratitude to her family for their love, understanding, encouragement, limitless sacrifice, and for being a constant source of her inspiration throughout her study.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER PAGE

LIST OF SCHEMES

SCHEME **PAGE**

CHAPTER V

CHAPTER VI

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

CHAPTER IV

FIGURE **PAGE**

CHAPTER V

CHAPTER VI