อนุพันธ์อะมิโนคาลิกซ์[4]เอรีนสำหรับเป็นตัวสกัดโครเมตไอออน

นางสาวศุภามณี ไชยอัชนรัตน์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2545

ISBN 974-17-2249-4

AMINOCALIX[4]ARENE DERIVATIVES AS EXTRACTANT FOR CHROMATE ION

Miss Supamanee Chaiatchanarat

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
Acadamic Year 2002

ISBN 974-17-2249-4

Thesis Title	Aminocalix[4]arene Derivatives as Extractant for Chromate Ion
By	Miss Supamanee Chaiatchanarat
Field of Study	Chemistry
Thesis Advisor	Wanlapa Aeungmaitrepirom, Ph.D.

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
(Associate Professor Siri Varothai, Ph.D.)

W. Aeungmaitrepirom
..... Thesis Advisor
(Wanlapa Aeungmaitrepirom, Ph.D.)

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

..... Member
(Apichat Imyim, Ph.D.)

ศุภามณี ไชยอัชนรัตน์ : อนุพันธ์อะมิโนคาลิกซ์[4]เอรีนสำหรับเป็นตัวสกัดโครเมตไอออน (AMINOCALIX[4]ARENE DERIVATIVES AS EXTRACTANT FOR CHROMATE ION)อ. ที่ปรึกษา : อ. ดร. วัลภา เอื้องไมตรีภิรมย์; 148 หน้า, ISBN 974-17-2249-4.

ทำการศึกษาการสกัดออกโครเมียมแอนไอออนจากชั้นน้ำโดยใช้ 25,27-*N,N*-di-((2-ethoxy) benzyl) propylenediamine-*p*-*tert*-butylcalix[4]arene dichloride (**1b**), 25,27-{2,2'-[2,2'-((2,5,8-triammonium)nonyl)diphenoxyl]diethyl}-*p*-*tert*-butylcalix[4]arene trichloride (**2b**), 25,27-di-((2-ethoxy) benzylamine)-calix[4]arene (**3**) และ 3,3'-dihexylurea azobenzene (**4**) เป็นตัวสกัดในตัวทำละลายคลอโรฟอร์ม โดยได้ทำการศึกษาอิทธิพลของปัจจัยต่างๆเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการสกัด ได้แก่ เวลาที่ใช้ในการสกัด pH ของสารละลาย ความเข้มข้นของตัวสกัด สารละลายตัวกลาง จากผลการทดลองพบว่า **1b** และ **2b** มีประสิทธิภาพในการสกัดสูงเมื่อตัวสกัดอยู่ในรูปของการรับโปรตอน ในขณะที่ **3** และ **4** ไม่แสดงการสกัดได้อย่างมีนัยสำคัญ และยังพบว่าประสิทธิภาพการสกัดสูงที่สุดเมื่อสารละลายตัวกลางคือโพแทสเซียมคลอไรด์ความเข้มข้น 0.01 โมลาร์ ที่ pH 2.37 สำหรับการสกัดโครเมียมแอนไอออนภายใต้สภาวะที่มีออกซีแอนไอออนอื่นๆ ปนอยู่ด้วยที่ความเข้มข้นเป็น 5 เท่าของโครเมียม ด้วยตัวสกัด **1b** และ **2b** พบว่ากลุ่มแอนไอออนดังกล่าวส่งผลรบกวนต่อการสกัดโครเมียมโดยมีลำดับดังนี้ ไนเตรต > ไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ≈ ซัลเฟต ทั้ง **1b** และ **2b** เกิดสารประกอบเชิงซ้อนแบบ 1: 1 ได้กับไบโครเมตและไดโครเมต และยังนำตัวสกัดกลับมาใช้สกัดใหม่ถึง 7 ครั้ง โดยที่ยังคงให้ประสิทธิภาพการสกัดที่ค่อนข้างสูง นอกจากนี้ยังได้ทำการศึกษาการสกัดด้วยเฟสของแข็งโดยใช้วิธีเคลือบ **1b** หรือ **2b** แบบไดนามิกบนซิลิกาซึ่งใช้เป็นของแข็งรองรับ พบว่าตัวสกัดทั้งสองให้ประสิทธิภาพการสกัดสูงกว่าในกรณีสกัดด้วยเฟสของเหลว และเมื่อทดลองนำตัวสกัดกลับมาใช้สกัดใหม่ถึง 3 ครั้ง พบว่าตัวสกัดของแข็งทั้งสองนี้ยังคงให้ประสิทธิภาพการสกัดที่ค่อนข้างสูงเช่นกัน

ภาควิชา.....เคมี.....
สาขาวิชา.....เคมี.....
ปีการศึกษา.....2545.....

ลายมือชื่อนิสิต.....ศุภามณี ไชยอัชนรัตน์.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....[signature].....

4372429923 : MAJOR CHEMISTRY

KEY WORDS: CALIX[4]ARENE, EXTRACTANT, PROTONATED, LIQUID-LIQUID EXTRACTION, SOLID-PHASE EXTRACTION
SUPAMANEE CHAIATCHANARAT: AMINOCALIX[4]ARENE DERIVATIVES AS EXTRACTANT FOR CHROMATE ION. THESIS ADVISOR: WANLAPA AEUNGMAITREPIROM, Ph.D. 148 pp. ISBN 974-17-2249-4.

This work consisted of the study of extraction properties of 25,27-*N,N*-di-((2-ethoxy)benzyl) propylenediamine-*p-tert*-butylcalix[4]arene dichloride (**1b**), 25,27-{2, 2'-[2,2'-((2,5,8-triammonium)nonyl)diphenoxyl]diethyl}-*p-tert*-butylcalix[4]arene trichloride (**2b**), 25,27-di-((2-ethoxy)benzylamine)-calix[4]arene (**3**) and 3,3'-dihexyl urea azobenzene (**4**) as extractant towards oxyanions, particularly towards Cr(VI) which plays the important role in biology and environment. The influence of several parameters such as extraction time, pH, extractant concentration and mediums has been investigated in order to determine the optimal conditions for extractions. The results showed that the protonated forms of **1b** and **2b** were effective hosts for Cr(VI) while **3** and **4** showed no significant extraction from aqueous solution into chloroform layer. The highest extraction ability of Cr(VI) was found in a 0.01 M chloride medium at pH 2.37. Effects of other oxyanions were also studied at five-fold excess of K_2CrO_4. The relative affinities of three oxyanions to **1b** and **2b** were in the order of $NO_3^- > H_2PO_4^- \approx SO_4^{2-}$. The extraction mechanisms were determined by the classical slope analysis method, from which 1:1 complex formation was indicated. The anion extracted might be either $HCrO_4^-$ or $Cr_2O_7^{2-}$. The solid-phase extraction studies with dynamic coating of **1b** and **2b** on silica as solid-support showed higher extraction efficiencies than liquid-liquid extraction. Compounds **1b** and **2b** retained quite high extraction ability at seven and three extraction cycles for liquid-liquid extraction and solid-phase extraction, respectively.

Department.....Chemistry.....
Field of study.....Chemistry.....
Academic year.....2002.....

Student's signature Supamanee Chaiatchanarat
Advisor's signature W. Aeungmaitrepirom

ACKNOWLEDGEMENT

I wish to express the highest appreciation to my advisor, Dr. Wanlapa Aeungmaitrepirom, for her suggestions, profound assistance, kindness and forgiveness for my mistakes. In addition, I would like to thank and pay my respect to Assoc. Prof. Dr. Siri Varothai, Assist. Prof. Dr. Thawatchai Tuntulani, Dr. Apichat Imyim, for their valuable suggestions as committees and thesis examiners.

This thesis cannot be complete without kindness and helps of many people. I am grateful to the Supramolecular Chemistry Research Unit of Chulalongkorn University especially Assist. Prof. Dr. Thawatchai Tuntulani, Mr. Somchai Keawwangchai, Miss Wanwisa Janrungroatsakul and Mr. Surachan Chugrajang for providing calixarenes. Furthermore, I would like to thank and pay my respect to Dr. Sauwarux Fuangswasdi and Dr. Fuangfa Unob for their valuable suggestions and helps. I appreciate all juniors in Environmental Analysis Research Group for their helps and encouragement particularly Miss Punthip Talapatcharoenkij and Mr. Wittaya Ngeontae. Moreover, I wish to thank entire staffs of the Department of Chemistry of Chulalongkorn University, and especially Mr. Monchai Rungtongpongumpai for their assistance throughout my graduate study. In addition, the Graduate School of Chulalongkorn University is gratefully acknowledged.

Finally, I would like to express my gratitude to my family, especially my father and mother for their kindness and financial supports throughout my life. Cordially, I would like to dedicate this thesis to my father, Mr. Manchai Chaiatchanarat, who has no opportunity to see my success since he passed away on May 20th, 1997. His love is deeply kept in my mind forever.

CONTENTS

Page

Page

List of Figures

Figure **Page**

List of Schemes

List of Tables

List of Abbreviation and Symbols

$\overset{0}{A}$	Angstrom
aq	Aqueous phase
^0C	Degree Celcius
D	Distribution ratio
EPA	Environmental protection agency
% E	Extraction percentage
E	Redox potential (Volts)
E^0	Standard electrode potential (Volts)
g	Gram
^{1}H-NMR	Proton nuclear magnetic resonance
HC	High capacity
ICP-AES	Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy
K_D	Distribution coefficient
K_{ex}	Extraction equilibrium constant
K	Stepwise stability constant/stepwise formation constant
L	Ligand
LC	Low capacity
LLE	Liquid-liquid extraction
μmol	Micromole
mL	Milliliter
mm	Millimeter
mM	Millimolar
min	Minute
mmol	Millimole
M	Molar concentration
nm	Nanometer
org	Organic phase
ppb	Part per billion
ppm	Part per million
rpm	Round per minute
% R	Recovery percentage

SPE	Solid-phase extraction
UV-vis	Ultraviolet-visible