

อนุพันธ์อะมิโนคาบิกซ์[4]เอรินสำหรับเป็นตัวสกัดโครเมตไอออน

นางสาวศุภามณี ไชยอักษรรัตน์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2545

ISBN 974-17-2249-4

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**AMINOCALIX[4]ARENE DERIVATIVES AS EXTRACTANT
FOR CHROMATE ION**

Miss Supamanee Chaiatchanarat



ศูนย์วิทยทรัพยากร

**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 2002

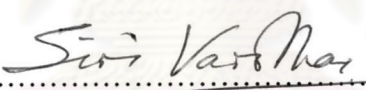
ISBN 974-17-2249-4

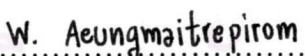
Thesis Title Aminocalix[4]arene Derivatives as Extractant for Chromate Ion
By Miss Supamanee Chaiatchanarat
Field of Study Chemistry
Thesis Advisor Wanlapa Aeungmaitrepirom, Ph.D.


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

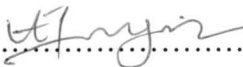

..... Dean of Faculty of Science
(Associate Professor Wanchai Phothiphichitr, Ph.D.)

Thesis Committee


..... Chairman
(Associate Professor Siri Varothai, Ph.D.)


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


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


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

ศุภามณี ไชยอักษรรัตน์ : อนุพันธ์อะมิโนคาลิกซ์[4]เอรีนสำหรับเป็นตัวสกัดโครเมตไอออน (AMINOCALIX[4]ARENE DERIVATIVES AS EXTRACTANT FOR CHROMATE ION) อ. ที่ปรึกษา : อ. ดร. วัลภา เอื้องไมตรีภิมย์; 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**) เป็นตัวสกัดในตัวทำละลาย คลอโรฟอร์ม โดยได้ทำการศึกษาอิทธิพลของปัจจัยต่างๆเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการสกัด ได้แก่วเวลาที่ใช้ในการสกัด pH ของสารละลาย ความเข้มข้นของตัวสกัด สารละลายตัวกลาง จากผลการทดลองพบว่า **1b** และ **2b** มีประสิทธิภาพในการสกัดสูงเมื่อตัวสกัดอยู่ในรูปของการรับโปรตอน ในขณะที่ **3** และ **4** ไม่แสดงการสกัดได้อย่างมีนัยสำคัญ และยังพบว่าประสิทธิภาพการสกัดสูงสุดเมื่อสารละลายตัวกลางคือโพแทสเซียมคลอไรด์ความเข้มข้น 0.01 โมลาร์ ที่ pH 2.37 สำหรับการสกัดโครเมียมแอนไอออนภายใต้สภาวะที่มีออกซิเจนไอออนอื่นๆ ปนอยู่ด้วยที่ความเข้มข้นเป็น 5 เท่าของโครเมียมด้วยตัวสกัด **1b** และ **2b** พบว่ากลุ่มแอนไอออนดังกล่าวส่งผลกระทบต่อกรสกัดโครเมียมโดยมีลำดับดังนี้ ไนเตรต > ไดไฮโดรเจนฟอสเฟต \approx ซัลเฟต ทั้ง **1b** และ **2b** เกิดสารประกอบเชิงซ้อนแบบ 1:1 ได้กับไบโครเมตและโคโครเมต และยังสามารถนำตัวสกัดกลับมาใช้สกัดใหม่ถึง 7 ครั้ง โดยที่ยังคงให้ประสิทธิภาพการสกัดที่ค่อนข้างสูง นอกจากนี้ยังได้ทำการศึกษาการสกัดด้วยเฟสของแข็งโดยใช้วิธีเคลือบ **1b** หรือ **2b** แบบไดนามิกบนซิลิกาซึ่งใช้เป็นของแข็งรองรับ พบว่าตัวสกัดทั้งสองให้ประสิทธิภาพการสกัดสูงกว่าในกรณีสกัดด้วยเฟสของเหลว และเมื่อทดลองนำตัวสกัดกลับมาใช้สกัดใหม่ถึง 3 ครั้ง พบว่าตัวสกัดของแข็งทั้งสองนี้ยังคงให้ประสิทธิภาพการสกัดที่ค่อนข้างสูงเช่นกัน

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

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

ลายมือชื่อนิสิต.....ศุภามณี ไชยอักษรรัตน์.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....อ.ดร. วัลภา เอื้องไมตรีภิมย์.....

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 K₂CrO₄. The relative affinities of three oxyanions to **1b** and **2b** were in the order of NO₃⁻ > H₂PO₄⁻ ≈ SO₄²⁻. 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 HCrO₄⁻ or Cr₂O₇²⁻. 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 *Supamane Chaiatchanasat*
 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
Abstract in Thai	iv
Abstract in English	v
Acknowledgement	vi
List of Figures	xi
List of Schemes	xiii
List of Tables	xiv
List of Abbreviation and Symbols	xv
CHAPTER I INTRODUCTION	1
1.1 Rationale.....	1
1.2 Objectives.....	4
1.3 Scope.....	4
1.4 Potential Applications.....	6
CHAPTER II THEORY AND RELATED RESEARCH	7
2.1 Calixarenes.....	7
2.1.1 Amine Based Anion Receptors.....	8
2.1.2 Amide Based Anion Receptors.....	14
2.1.3 Imine Based Anion Receptors.....	17
2.1.4 Urea and Thiourea Based Anion Receptors.....	19
2.2 Chromium.....	21
2.2.1 Industrial Use and Sources of Chromium.....	21
2.2.2 The Chemistry of Chromium.....	22
2.2.2.1 The Chemistry of Cr (VI): Chromate and Dichromate Ions.....	22
2.2.2.2 General Oxidation and Reduction Reactions.....	23
2.2.2.3 Precipitation and Dissolution Reactions.....	24
2.2.2.4 Sorption Reaction.....	26
2.2.3 Absorption, Metabolism, and Toxicology of Chromium.....	26

	Page
3.3.1.7 Recycling of Ligand	54
3.3.2 Solid-phase Extraction Studies	55
3.3.2.1 Extraction with SiO ₂ (Blank Test)	55
3.3.2.2 Extraction with Ligand Coated on SiO ₂	55
3.3.2.3 Recycling of Ligand Coated on SiO ₂	55
3.3.2.4 Leaching of Ligand from SiO ₂ by Chloroform	55
3.4 Preparation of the Solution	56
3.4.1 Liquid-liquid Extraction Experiments	56
3.4.1.1 Preparation of K ₂ CrO ₄ Solution	56
3.4.1.2 Preparation of the Extracting Solution	56
3.4.2 Solid-phase Extraction Experiments	57
3.4.2.1 Preparation of K ₂ CrO ₄ Solution	57
3.4.2.2 Preparation of Ligand Coated on SiO ₂	57
3.5 Analytical Procedure	58
3.5.1 Liquid-liquid Extraction Procedure	58
3.5.2 Solid-phase Extraction Procedure	61
CHAPTER IV RESULT AND DISCUSSION	62
4.1 Liquid-liquid Extraction Studies	62
4.1.1 Extraction Efficiency by Chloroform (Blank Test)	64
4.1.2 Influence of Initial pH in K ₂ CrO ₄ Solution	64
4.1.3 Influence of Extraction Time	67
4.1.4 Influence of Type and Concentration of Mediums	68
4.1.5 Influence of Competitive Anions	69
4.1.6 Influence of Concentration of Extractant in Various Mediums	70
4.1.7 Recycling of Ligand	85
4.2 Solid-phase Extraction Studies	88
4.2.1 Extraction with SiO ₂ (Blank Test)	88
4.2.2 Extraction with Ligand Coated on SiO ₂	89
4.2.3 Recycling of Ligand Coated on SiO ₂	92
4.2.4 Leaching of Ligand from SiO ₂ by Chloroform	93

	Page
CHAPTER V CONCLUSION	95
References	98
Appendix	109
Vita	148



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

List of Figures

Figure	Page
1.1 25, 27- <i>N, N</i> -di-((2-ethoxy)benzyl) propylenediamine- <i>p-tert</i> -butylcalix[4]arene dichloride (compound 1b).....	4
1.2 25,27-{2, 2'- [2,2'- ((2,5,8-triammonium)nonyl)diphenxyl]diethyl} - <i>p-tert</i> -butylcalix[4]arene trichloride (compound 2b).....	5
1.3 25, 27-di-((2-ethoxy)benzylamine)-calix[4]arene (compound 3).....	5
1.4 3, 3'-dihexylurea azobenzene (compound 4).....	6
2.1 General formula of calixarenes (a) and calix[4]arene (b).	7
2.2 Four conformations of calix[4]arenes.....	8
2.3 5, 11, 17, 23-tetra- <i>p-tert</i> -butyl-25,27-bis{butylammonium chloride-oxy} -26, 28-dihydroxy-calix[4]arene dichloride (calixarene 1).	9
2.4 25, 27- <i>N, N</i> -di-((2-ethoxy)benzyl) propylenediamine- <i>p-tert</i> -butylcalix[4] arene dichloride (calixarene 2).....	9
2.5 25, 27-{2, 2'- [2,2'- ((2,5,8-triammonium)nonyl)diphenxyl]diethyl} - <i>p-tert</i> -butylcalix[4]arene trichloride (calixarene 3).....	10
2.6 25, 27-{2, 2'- [2,2'- ((2,5,8-dimethylammonium)nonyl)diphenxyl] diethyl}- <i>p-tert</i> -butylcalix[4]arene (calixarene 4).....	11
2.7 5, 11, 17, 23-tetra- <i>tert</i> -butyl-25, 27-bis(2-aminoethoxy)-26, 28, dihydroxycalix[4]arene bis hydrochloride (calixarene 5).....	12
2.8 Structures of amine and carbamoyl substituted calix[4]arenes (calixarenes 6-12).....	13
2.9 Structure of (dibutylcarbamoyl)methoxy- <i>tert</i> -butylcalix[4]arene derivatives (calixarenes 13-15).....	14
2.10 Structure of ruthenium(II) and rhenium(I) bipyridyl calix[4]diquinone receptors (calixarenes 16-17).....	15
2.11 Structure of upper-rim cobaltocenium calix[4]arene receptors (calixarenes 18-20).....	16
2.12 Structure of a heteroditopic calix[4]arene receptor (calixarene 21).....	17
2.13 Structure of calix[4]arene-bases azacrown ionophores (calixarenes 22 and 23).....	18

Figure	Page
2.14 Structure of 1,3 - alternate conformation calix[4]arene based bifunctional receptors (calixarenes 24 and 25).....	19
2.15 Structure of calix[4]diquinone with appended urea groups (calixarene 26).....	19
2.16 Structure of ditopic calix[4]arene based ion pair receptors (calixarenes 27 and 28).....	20
2.17 Structure of the dichromate ion as found in Na ₂ CrO ₇	23
2.18 Solute concentration ranges for separation technologies.....	30
2.19 Structure of a silica gel showing siloxane bond, single free silanol, geminal silanols, and vicinal silanols.....	46
2.20 Solid-phase extractants utilizing non-polar, polar, and electrostatic interactions.....	49
3.1 Structures of compounds 3 and 4	53
4.1 Absorption spectra of Cr(VI) solutions at (1) pH 7.84, (2) pH 7.15, (3) pH 6.51, (4) pH 4.17, (5) pH 3.31, and (6) pH 2.18 in 0.01 M KCl.....	63
4.2 Effect of initial pH of aqueous solution on % E for Cr(VI).....	65
4.3 Effect of extraction time on % E for Cr(VI).....	67
4.4 Effect of type and concentration of mediums on % E for Cr(VI).....	68
4.5 Diagram of % E of Cr (VI) in the presence of competitive anions.....	70
4.6 Extraction of HCrO ₄ ⁻ anion by compound 1b in chloroform at 25 °C.....	73
4.7 Extraction of Cr ₂ O ₇ ²⁻ anion by compound 1b in chloroform at 25 °C.....	74
4.8 Extraction of HCrO ₄ ⁻ anion by compound 2b in chloroform at 25 °C.....	76
4.9 Extraction of Cr ₂ O ₇ ²⁻ anion by compound 2b in chloroform at 25 °C.....	77
4.10 The different species of Cr(VI) anions in water as a function of pH and its concentration.....	81
4.11 Results of 7 extraction cycles of 0.257 mM K ₂ CrO ₄ in 0.01M KCl at initial pH 2.37±0.01 using 0.01 M NaOH as strippant.....	86
4.12 Effect of extraction time on extraction percentages of Cr(VI) for SPE.	91
4.13 Results of three extraction cycles for SPE.....	92
4.14 Leaching percentage of compounds 1b -HC and 2b -HC by chloroform.....	93
5.1 Structures of 1b · A ⁿ⁻ and 2b · A ⁿ⁻	96

List of Schemes

Scheme	Page
3.1 Synthetic route of compounds 1b and 2b	52
3.2 Liquid-liquid extraction pathway.....	59
3.3 Recycle pathway for liquid-liquid extraction.....	60



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

List of Tables

Table	Page
1.1 The geometry and size of various anions.....	1
1.2 Structures of major oxyanions of P(V), Se(VI), V(V), Re(VII), Cr(VI), Mo(VI), and W(VI) at pH 1 and pH 7.....	2
2.1 Example of possible oxidation/reduction reactions.....	23
2.2 Example of solubilization and precipitation reactions.....	25
2.3 Bonded-phase silica-modified materials used in solid-phase extraction.....	47
3.1 Volume used for each phase of 7 extraction cycles.....	60
4.1 Extraction of Cr(VI) with chloroform.....	64
4.2 The formation constants of the 1:1 complexes $\text{SeO}_4^{2-} : \text{L}$	66
4.3 Hypothesis of extraction equilibria for compound 1b	78
4.4 Hypothesis of extraction equilibria for compound 2b	79
4.5 K'_{ex1} of Cr(VI) extraction with compound 1b	80
4.6 K'_{ex2} of Cr(VI) extraction with compound 1b	80
4.7 K'_{ex3} of Cr(VI) extraction with compound 2b	80
4.8 K'_{ex4} of Cr(VI) extraction with compound 2b	80
4.9 Extraction percentages of Cr(VI) by SiO_2	88
4.10 The ligand capacity and moles of ligand used in the extraction.....	90

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

List of Abbreviation and Symbols

Å	Angstrom
aq	Aqueous phase
°C	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



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย