

10 JAN 2003



STUDY OF THE AMPHIPHILIC COMPLEX FORMATION

WITTAYA PIMTONG

๒

With compliments
of

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยมหิดล

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILMENT
OF THE REQUIREMENTS FOR
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
(PHYSICAL CHEMISTRY)
FACULTY OF GRADUATE STUDIES
MAHIDOL UNIVERSITY

2002

TH

W827A

2002

C.2

ISBN 974-04-2389-2

COPYRIGHT OF MAHIDOL UNIVERSITY

Copyright by Mahidol University

4236046 SCPC/M: MAJOR: PHYSICAL CHEMISTRY; M.Sc. (PHYSICAL CHEMISTRY)

KEY WORDS : ALKYLTRIMETHYLAMMONIUM SALT/ AMPHIPHILE/
HOST-GUEST COMPLEX/ PHASE TRANSITION/
X-RAY DIFFRACTION

WITTAYA PIMTONG: STUDY OF THE AMPHIPHILIC COMPLEX FORMATION. THESIS ADVISORS: ORAPIN RANGSIMAN, Dr.rer.nat., KULTHIDA VONGBUPNIMIT, D.Eng., PONGCHAN THINAPONG, Ph.D., 146 p. ISBN 974-04-2389-2.

Amphiphilic molecules (host) have found application in many chemical industries, such as detergents, cosmetics, agriculture, pharmacy, etc., because these molecules have a strong self-organization ability. Furthermore, they can form complexes with some aromatic molecules (guest). In some cases, the selective molecular interactions could also be found in inclusion compounds. This is an advantage in chromatography application. In this study the aggregation of the quaternary ammonium salts and some effects on the amphiphilic complex formation were investigated.

Crystal structures of tetradecyltrimethylammonium bromide (TTAB) molecules and three complexes; tetradecyltrimethylammonium chloride with hydroquinone (TTAC/HQN), tetradecyltrimethylammonium chloride with catechol (TTAC/CTC), and hexadecyltrimethylammonium chloride with catechol (HTAC/CTC), were studied by using the x-ray single crystal diffraction method. Molecular packing in complexes are different from the host. They have the interdigitated bilayer packing of a herring-bone pattern with space group $P2_1/c$, but the TTAB molecules packed in an interdigitated bilayer of the flat sheet in space group $P2_1$.

Amphiphilic formation studies of the complexes showed that the guest molecules have little effect on their complex molecular packing, which is shown in the different H-bond packing patterns between TTAC/HQN and TTAC/CTC complexes. On the other hand, the host molecules have no effect on their complex molecular packing, as shown in the TTAC/CTC and HTAC/CTC complexes. The effect of hydrocarbon chain length of alkyltrimethylammonium bromide on the complex packing structure that they form with 3-aminopyridine was studied. The transition entropy was calculated from the DSC thermogram. The results implied that the increasing of carbon atoms in the hydrocarbon chain gave rise to a small effect on complex molecules.

Moreover, The phase diagram of TTAB/HQN was studied by using DSC, OM, and powder x-ray diffraction methods. Some ratios revealed some liquid crystalline phase in the range of 100-130 °C. Interestingly, for some compositions, the mixture can be recrystallized when the temperature is increased. The powder diffraction pattern implied that TTAB reacted with HQN to the inclusion compound in a 3:2 TTAB/HQN ratio.

4236046 SCPC/M: สาขาวิชา: เคมีเชิงฟิสิกส์; วท.ม. (เคมีเชิงฟิสิกส์)

วิทยา พิมพ์ทอง: การศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของสารแอมฟิไฟล์ (STUDY OF THE AMPHIPHILIC COMPLEX FORMATION). คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์: อรพินท์ รังสิมันต์, Dr.rer.nat., กุลธิดา วงศ์บุพนิมิตร, D.Eng., พงษ์จันทร์ ทิณพงษ์, Ph.D. 146 หน้า. ISBN 974-04-2389-2

เคมีอุตสาหกรรมหลายด้านมีการนำสารแอมฟิไฟล์ (host) ไปใช้ เช่น ผลิตภัณฑ์ทำความสะอาด เครื่องสำอาง การเกษตร และ เกษตรกรรม เป็นต้น เพราะสารกลุ่มนี้สามารถเกิดการจัดเรียงตัวจับกลุ่มกันได้ดี ยิ่งไปกว่านั้น สารกลุ่มนี้ยังสามารถเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับโมเลกุลของอะโรมาติก (guest) บางชนิดได้ ในบางกรณีพบว่าสารแอมฟิไฟล์มีความจำเพาะเจาะจงในการเลือกเกิดสารประกอบเชิงซ้อน ซึ่งเป็นประโยชน์ต่อการนำไปประยุกต์ใช้ในด้านโครมาโทกราฟี สำหรับงานวิจัยนี้ เป็นการศึกษาการจัดเรียงตัวของสารแอมฟิไฟล์ที่เป็นกลุ่มของเกลือ quaternary แอมโมเนียม และปัจจัยบางอย่างที่มีผลต่อการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของสารแอมฟิไฟล์

โครงสร้างผลึกของ เตตระเซซิล ไตรเมทิลแอมโมเนียม โบรไมด์ กับสารประกอบเชิงซ้อนอีกสามคู่ ได้แก่ เตตระเซซิล ไตรเมทิลแอมโมเนียม คลอไรด์กับไฮโดรควิโนน (TTAC/HQN) เตตระเซซิล ไตรเมทิลแอมโมเนียม คลอไรด์กับคาติคอล (TTAC/CTC) และ เฮกซะเซซิล ไตรเมทิลแอมโมเนียม คลอไรด์กับคาติคอล (HTAC/CTC) ได้จากการศึกษาโดยเทคนิค x-ray diffraction ของผลึกเดี่ยว พบว่าการจัดเรียงตัวของโมเลกุลของสารแอมฟิไฟล์ในสารประกอบเชิงซ้อนกับการจัดเรียงตัวของโมเลกุล TTAB จัดเรียงตัวแบบสองชั้นซึ่งหัวและหางของโมเลกุลแอมฟิไฟล์สลับกันไปเรื่อยๆ สำหรับชั้นที่อยู่ติดกัน แต่ในสารประกอบเชิงซ้อนมีรูปแบบเป็นแบบก้างปลา และมี space group เป็น $P2_1/c$ ในขณะที่ TTAB มีรูปแบบเป็นแบบแผ่นเรียบเสมอกันและมี space group เป็น $P2_1$

การศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของสารแอมฟิไฟล์แสดงให้เห็นว่า โมเลกุลของ guest นั้นมีผลต่อรูปแบบของการจัดเรียงตัวของโมเลกุลในสารประกอบเชิงซ้อนน้อยมาก นั่นคือ ต่างกันแค่รูปแบบของพันธะไฮโดรเจนเท่านั้น (TTAC/HQN กับ TTAC/CTC) ในขณะที่โมเลกุลของ host ไม่มีผลต่อรูปแบบของการรวมกันอยู่ของโมเลกุลในสารประกอบเชิงซ้อนเลย (TTAC/CTC กับ HTAC/CTC) จากการศึกษาผลของความยาวสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างอัลคิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ กับ 3-อะมิโนไพรีดีน ซึ่งคำนวณการเปลี่ยนแปลงของเอนโทรปีจากผลที่ได้จาก DSC พบว่าการเพิ่มขึ้นของอะตอมของคาร์บอนในสายโซ่ ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของเอนโทรปีน้อยมากในโมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อน

ยิ่งไปกว่านั้น เราได้ศึกษา phase diagram ของ TTAB/HQN โดยใช้ DSC OM รวมถึงเทคนิค x-ray diffraction สำหรับพบ พบว่าในบางอัตราส่วนนั้นเกิดเป็นผลึกเหลวบางชนิดในช่วงอุณหภูมิ 100 ถึง 300 องศาเซลเซียส เป็นที่น่าสนใจที่บางอัตราส่วนนั้นสามารถที่จะกลับมาตกผลึกได้อีก เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นหลังจากเปลี่ยนเป็นของเหลวแล้ว จากรูปแบบของการ diffraction TTAB น่าจะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ HQN ในอัตราส่วน 3:2