การสังเคราะห์คาลิกซ์[4]อารีนสำหรับการแยกแอนไอออน

นายธีรภัทร์ โรจน์สัจจะกุล

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
ภาควิชาเคมี
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ. 2539

ISBN 974-633-151-5

SYNTHESIS OF CALIX[4]ARENES FOR ANION SEPARATIONS

Mr. Teerapat Rojsajjakul

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
Department of Chemistry
Graduate School
Chulalongkorn University
1996

ISBN 974-633-151-5

Thesis Title	Synthesis of Calix[4]arenes for Anion Separations
By	Mr. Teerapat Rojsajjakul
Department	Chemistry
Thesis Advisor	Associate Professor Ratana Magee, Ph.D.
Co-advisor	Associate Professor Sophon Roengsumran, Ph.D.

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree.

Santi Thoongsuwan
..... Dean of Graduate School
(Associate Professor Santi Thoongsuwan, Ph.D.)

Thesis Committee

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

Ratana Magee
..... Thesis Advisor
(Associate Professor Ratana Magee, Ph.D.)

..... Co-advisor
(Associate Professor Sophon Roengsumran, Ph.D.)

W. Trakarnpruk
..... Member
(Assistant Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D.)

Warinthorn Chavasiri
..... Member
(Assistant Professor Warinthorn Chavasiri, Ph.D.)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

ธีรภัทร์ โรจน์สัจจะกุล : การสังเคราะห์คาลิกซ์[4]อารีนสำหรับการแยกแอนไอออน (SYNTHESIS OF CALIX[4]ARENES FOR ANION SEPARATIONS) อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. รัตนา มากี, อ. ที่ปรึกษาร่วม : รศ. ดร. โสภณ เรืองสำราญ, 147 หน้า. ISBN 974-633-151-5

สามารถเตรียมสารประกอบใหม่ 2 ตัว 25,27-[2,2'-[(1,9-(2,5,8-triammonium)nonylene)-2,2'-diphenoxy]diphenyl]-*p-tert*-butylcalix[4]arene (5c) และ 25,27-[2,2'-[(1,9-(2,5,8-hexamethylammonium) nonylene)-2,2'-diphenoxy]diphenyl]-*p-tert*-butylcalix[4]arene (7b) สารประกอบ (5c) เตรียมได้จากการไฮโดรจีเนชันอนุพันธ์ซิฟเบส ด้วยโซเดียมโบโรไฮไดด์ แล้วตามด้วยการเติมกรดไฮโดรคลอริก สามารถพิสูจน์เอกลักษณ์ของ (5c) โดยเทคนิคทาง ^{1}H-NMR สเปกโตรสโกปี, แมสสเปกโตรเมตรี และ การวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบ สารประกอบ (7b) เป็นอนุพันธ์ของเมทิลแอมโมเนียมของ (5c) ซึ่งเตรียมได้โดยการเมทิลเลทรูปเบสของ (5c) โดยการทำปฏิกิริยากับเมทิลไอโอไดด์และไดเมทิลซัลเฟต สามารถพิสูจน์เอกลักษณ์ของ (7b) โดยเทคนิคทาง ^{1}H-NMR สเปกโตรสโกปี และ แมสสเปกโตรเมตรี เมื่อนำสารประกอบ (5c), อนุพันธ์แอมโมเนียมที่มีไนโตรเจน 3 อะตอม, (7a), อนุพันธ์เมทิลที่มีไนโตรเจน 2 อะตอม และ (7b), อนุพันธ์เมทิลที่มีไนโตรเจน 3 อะตอม มาศึกษาการจับกับ ไนเตรทไอออน และ คาร์บอเนทไอออน โดยเทคนิคทาง ^{1}H-NMR สเปกโตรสโกปี พบว่า สารประกอบทั้งสามจับกับ คาร์บอเนทไอออน ได้ดีกว่า ไนเตรทไอออน และ สารประกอบ (5c) สามารถจับได้ดีกว่า สารประกอบ (7a) และ (7b) โดยการจับเป็นแบบ 1 : 1 (LA) สารประกอบ (5c) แสดงการเลือกจดจำ คาร์บอเนทไอออนได้ดีกว่าไนเตรทไอออน

ภาควิชา เคมี ลายมือชื่อนิสิต ธีรภัทร์ โรจน์สัจจะกุล

สาขาวิชา เคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา รัตนา มากี

ปีการศึกษา 2539 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม โสภณ เรืองสำราญ

C625045 : MAJOR CHEMISTRY
KEY WORD: CALIX[4]ARENE / ANION / SEPARATION

TEERAPAT ROJSAJJAKUL : SYNTHESIS OF CALIX[4]ARENES FOR ANION SEPARATIONS : THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. RATANA MAGEE, Ph. D. : THESIS CO-ADVISOR : ASSOC. PROF. SOPHON ROENGSUMRAN, Ph. D. 147 pp. ISBN 974-633-151-5

Two novel compounds, 25,27-[2,2'-[(1,9-(2,5,8-triammonium)nonylene)-2,2'-diphenoxy] diethyl]-*p-tert*-butylcalix[4]arene (5c) and 25,27-[2,2'-[(1,9-(2,5,8-hexamethylammonium)nonylene)-2,2'-diphenoxy]diethyl]-*p-tert*-butylcalix[4]arene (7b) were synthesied. (5c) was synthesized by hydrogenation its Schiff base analog with sodium borohydride, followed by acidifying the product with hydrochloric acid to yield an ammonium derivative of *p-tert*-butylcalix[4]arene. The compound was characterized by ^{1}H-NMR spectroscopy, mass spectrometry and elemental analysis. (7b) was a methylammonium derivative of (5c), prepared by methylating the basic form of (5c) with methyl iodide and dimethyl sulfate and characterized by ^{1}H-NMR spectroscopy and mass spectrometry. Complexation studies with nitrate and carbonate ions by ^{1}H-NMR spectroscopy technique were performed on (5c) ammonium derivative of three nitrogen sites, (7a) methylated derivative of two nitrogen sites and (7b) methylated derivative of three nitrogen sites. In all cases, the extent of interaction of carbonate ion was greater than nitrate ion. The methylammonium derivatives (7a) and (7b) could bind the anions to a lesser extent than (5c). The complex was obserbed to be 1 : 1 type, LA. (5c) showed a recognition for carbonate over nitrate ion.

ภาควิชา เคมี ลายมือชื่อนิสิต ธีรภัทร์ โรจน์สัจจะกุล

สาขาวิชา เคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา รัตนา มาคี

ปีการศึกษา 2538 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

ACKNOWLEDGEMENT

I would like to express my sincerest gratitude to Assoc. Prof. Dr. Ratana Magee and Assoc. Prof. Dr. Sophon Roengsumran for their kindness, guidance, suggestions and assistance throughout the course of this thesis. I am very obliged to Assoc. Prof. Dr. Siri Varothai, Asst. Prof. Dr. Wimonrat Trakarnpruk and Asst. Prof. Dr. Warinthorn Chavasiri for their valuable suggestions as thesis examiners.

This thesis could not have been completed without the generous help of both the Supramolecular Chemistry Laboratory at Chemistry Department, Faculty of Science and the Graduate School, Chulalongkorn University by awarding scholarships.

Teerapat Rojsajjakul

CONTENTS

Page

Page

Page

Page

Page

LIST OF FIGURES

Page

Page

Page

Page

Page

Page

Page

LIST OF TABLES

Table Page

Table Page

LIST OF SCHEMES

Page