การเตรียมและฉมบัติการเร่งปฏิกิริยาของสารประกอบอินคลูชัน ไซโคลเดกซ์ทริน-เฟอร์โรซินิลเอมีน

นางสาว การะเกด เทศศรี

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2542

ISBN 974-332-910-2

PREPARATION AND CATALYTIC PROPERTY OF CYCLODEXTRIN - FERROCENYLAMINE INCLUSION COMPOUNDS

Miss Karaked Tedsree

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science in Chemistry

Department of Chemistry

Graduate School

Chulalongkorn University

Academic Year 1999

ISBN 974-332-910-2

Thesis	PREPARATION AND CATALYTIC PROPERTY OF CYCLODEXTRIN-FERROCENYLAMINE INCLUSION COMPOUNDS
By	Miss Karaked Tedsree
Department	Chemistry
Thesis Advisor	Associate Professor Dr. Wimonrat Trakarnpruk

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

.....Dean of Graduate School

(Associate Professor Suchada Kiranandana, Ph.D.)

Thesis Committee

.....Chairman

(Associate Professor Dr. Udom Kokpol)

.....Thesis Advisor

(Associate Professor Dr. Wimonrat Trakarnpruk)

.....Member

(Assistant Professor Dr. Warinthorn Chavasiri)

.....Member

(Dr. Orawan Sanguanruang)

การะเกด เทศศรี : การเตรียมและสมบัติการเร่งปฏิกิริยาของสารประกอบอินคลูชันไซโคลเดกซ์ทริน-เฟอร์โรซินิลเอมีน (PREPARATION AND CATALYTIC PROPERTY OF CYCLODEXTRIN-FERROCENYLAMINE INCLUSION COMPOUNDS) อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. วิมลรัตน์ ตระการพฤกษ์; 162 หน้า. ISBN 974-332-910-2.

ได้เตรียมอนุพันธ์เฟอร์โรซินิลเอมีน *N, N*–dimethylaminomethylferrocene, *N, N*–dimethylaminomethylferrocene methiodide, α–methylferrocenylmethylamine, ferrocenylethylamine, diphenylaminomethylferrocene, Schiff base derivative, reduced Schiff base derivative, 6-ferrocenyl-2, 2′-bipyridine, 2–(α, α–diphenylhydroxylmethyl)dimethylaminomethylferrocene และอนุพันธ์เฟอร์โรซีนอื่นๆ คือ acetylferrocene, ferrocenylmethylalcohol และ α–hydroxyethylferrocene ตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคทางอินฟราเรดและโปรตอนเอ็นเอ็มอาร์

เตรียมสารประกอบอินคลูชันของอนุพันธ์เฟอร์โรซีนและอนุพันธ์ชนิดอื่นๆกับบีตาไซโคลเดกซ์ทริน โดยเติมอนุพันธ์เฟอร์โรซินิลเอมีนลงในสารละลายน้ำของบีตาไซโคลเดกซ์ทรินที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ได้เปอร์เซ็นต์ผลได้ 60-75 ตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารประกอบอินคลูชันโดยเทคนิคโปรตอนเอ็นเอ็มอาร์ อินฟราเรด และการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ อัตราส่วนที่หาด้วยการวิเคราะห์ธาตุเป็น 1:1 การวิเคราะห์ทางเทอร์โมเกรวิเมตรีแสดงว่าสารประกอบอินคลูชันเสถียรต่อความร้อน ข้อมูลทางโปรตอนเอ็นเอ็มอาร์แสดงให้เห็นว่าแรงกระทำระหว่างอนุพันธ์เฟอร์โรซินิลเอมีนเกิดอินคลูชัน ดิฟเฟอรกโตแกรมของรังสีเอ็กซ์ของสารประกอบอินคลูชันต่างจากของของผสมในชุดเดียวกัน ศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของอนุพันธ์เฟอร์โรซินิลเอมีนที่เตรียมได้ในแอลคิลเลชันของเบนซัลดีไฮด์ด้วยไดเอทิลซิงค์ ได้ผลได้ปานกลางถึงสูง (45-96%) แต่มีความเลือกจำเพาะทางอิแนนทิโอเมอร์ต่ำ ในทางตรงกันข้ามสารประกอบอินคลูชันให้ผลได้ที่ต่ำ (37-54%) แต่มีความเลือกจำเพาะทางอิแนนทิโอเมอร์ที่สูงกว่า

ภาควิชา เคมี ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา เคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

ปีการศึกษา 2542 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

3970094123 : MAJOR CHEMISTRY
KEY WORD:
β-CYCLODEXTRIN / FERROCENYLAMINE / ALKYLATION
KARAKED TEDSREE : PREPARATION AND CATALYTIC PROPERTY OF CYCLODEXTRIN-FERROCENYLAMINE INCLUSION COMPOUNDS. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. WIMONRAT TRAKARNPRUK, Ph.D. 162 pp. ISBN 974-332-910-2.

Ferrocenylamines : *N*, *N*-dimethylaminomethylferrocene, *N*, *N*-dimethylaminomethyl ferrocene methiodide, α-methylferrocenylmethylamine, ferrocenylethylamine, *N*, *N*-diphenylamino methylferrocene, Schiff base derivative, reduced Schiff base derivative, 6-ferrocenyl-2, 2′-dipyridine, 2-(α, α-diphenylhydroxylmethyl)dimethylaminomethylferrocene and other ferrocenyl derivatives: acetylferrocene, ferrocenylmethylalcohol, α-hydroxyethylferrocene were prepared and characterized by FTIR and ^{1}H NMR technique.

The inclusion compounds of the above complexes with β-cyclodextrin can be easily prepared 60-75 percent yields by adding ferrocenyl derivatives directly to an aqueous β-cyclodextrin solution at 60°C. The inclusion compounds were characterized by ^{1}H NMR, IR and X-ray diffraction techniques. Stoichiometries were determined by elemental analyses to be 1:1. Thermogravimetric analyses showed that inclusion compounds are thermally stable. ^{1}H NMR data indicate that the interaction between cyclodextrin and ferrocenyl derivative is a real inclusion phenomenon. X-ray diffractograms of the inclusion compounds were different from those of the corresponding mixtures. The synthesized ferrocenylamine derivatives were studied for the catalytic activity in the alkylation of benzaldehyde with diethylzinc. Moderate to high yields (45-96%) but low enantioselectivities were obtained. On the contrary, the inclusion compounds gave lower yields (37-54%) with higher enantioselectivities.

ภาควิชา เคมี ลายมือชื่อนิสิต .....
สาขาวิชา เคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....
ปีการศึกษา 2542 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

ACKNOWLEDGEMENT

The author wishes to express her deepest appreciation to her advisor, Associate Professor Dr. Wimonrat Trakarnpruk, for her assistance and encouragement throughout the course of this research, as well as personal friendship during her graduate study. She also would like to thank the members of her thesis committee, Associate Professor Dr. Udom Kokpol, Assistant Professor Dr. Warinthorn Chaovasiri and Dr. Orawan Sanguanruang for valuable discussion and advice. She would like to thank the lecturers and financial support from Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University. Moreover, she thanks the staffs of the Scientific and Technology Research Equipment Centre, Chulalongkorn University for sample analysis. She would like to thank Dr. Ichiyo Imae; Research Associate at Japan Advanced Institute of Science and Technology (JAIST), Japan for his help in high performance liquid chromatography.

She also would like to express her deepest gratitude to her parent for their great support and encouragement throughout the course of her education and finally she thanks all her friends for their friendships and help during her graduate study.

CONTENTS

Page

Page

Page

Page

Page

LIST OF ABBREVIATIONS

°C	degree Celcius
cm^{-1}	unit of wavenumber
mL	millilitre
hr	hour
^1H NMR	Proton nuclear magnetic resonance
δ	chemical shift (ppm)
J	coupling constant (Hz)
s	singlet
d	doublet
t	triplet
m	multiplet
dd	doublets of doublet
ddd	doublets of doublets of doublet
td	triplets of doublet
$CDCl_3$	deuterochoroform
DMSO-d_6	methyl sulfoxide-d_6
ppm	parts per million
FTIR	Fourier transform infrared
br	broad (IR)
s	strong (IR)
m	medium (IR)
w	weak (IR)
UV-vis	Ultraviolet-visible
ν max	wavelength at maximum absorption
ε	molar absorptivity
m/z	mass per charge
Fc	ferrocene
CD	cyclodextrin

LIST OF FIGURES

Figure **Page**

Figure **Page**

Figure **Page**

Figure **Page**

LIST OF SCHEMES

Scheme **Page**

LIST OF TABLES

Table **Page**

Table **Page**

Table **Page**