คาลิกซ์[4]เอรีนที่มีเฟอโรซีนหรือนิกเกิลไดไธอาไดเอซาเป็นองค์ประกอบสำหรับเป็นตัวตรวจวัดแอนไอออน

นางสาว บุษยรัตน์ ธรรมพัฒนกิจ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต
สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2545

ISBN 974-17-2195-1

CALIX[4]ARENE CONTAINING FERROCENE OR NICKEL DITHIA DIAZA AS ANION SENSOR

Miss Boosayarat Tomapatanaget

A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Philosophy in Chemistry

Department of Chemistry

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic year 2002

ISBN 974-17-2195-1

Thesis Title	Calix[4]arene containing ferrocene or dithia diaza as anion sensor
By	Miss Boosayarat Tomapatanaget
Field of Study	Chemistry
Thesis Advisor	Assistant Professor Thawatchai Tuntulani, Ph.D.
Thesis Co-advisor	Assistant Professor Orawon Chailapakul, Ph.D.

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

..... Deputy Dean for Administrative Affairs, Acting Dean, Faculty of Science (Associate Professor Pipat Karntiang, Ph.D.)

Thesis Committee

..... Chairman
(Associate Professor Sophon Roengsumran, Ph.D)

..... Thesis Advisor
(Assistant Professor Thawatchai Tuntulani, Ph.D.)

..... Thesis Co-advisor
(Assistant Professor Orawon Chailapakul, Ph.D.)

..... Member
(Associate Professor Apichart Suksamrarn, Ph.D.)

..... Member
(Associate Professor Vithaya Ruangpornvisuti, Dr. rer. nat.)

..... Member
(Oravan Sanguanruang, Ph.D.)

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

บุษยรัตน์ ธรรมพัฒนกิจ : คาลิกซ์[4]เอรีนที่มีเฟอโรซีนหรือนิกเกิลไดไธอาไดเอซา เป็นองค์ประกอบสำหรับเป็นตัวตรวจวัดแอนไอออน (CALIX[4]ARENE CONTAINING FERROCENE OR NICKEL DITHIA DIAZA AS ANION SENSORS) อาจารย์ที่ปรึกษา : ผศ.ดร. ธวัชชัย ตันฑุลานิ; อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม: ผศ.ดร. อรวรรณ ชัยลาภกุล; 156 หน้า. ISBN 974-17-2195-1

ได้ทำการสังเคราะห์ลิแกนด์ **6** ที่สามารถจับโลหะทรานสิชัน คือ 25,27-*N*,*N*'-bis(mercaptoethyl)-1,5-diazacyclooctaneethyl-*p*-*tert*-butylcalix[4]arene ซึ่งสามารถสังเคราะห์ได้ 2 วิธี วิธีแรกทำการสังเคราะห์โดยปฏิกิริยาระหว่าง dibromoethyl-calix[4]arene (**2a**) กับ Ni(bme-daco) โดยนิกเกิลทำหน้าที่เป็นโลหะเทมเพลตในอะซิโตไนไตรล์ซึ่งจะได้ผลิตภัณฑ์ของ Ni(bme-daco)calix[4]arene (**4a.Br$_2$**) โดยในขั้นการสังเคราะห์สารประกอบ **2a** จะได้สารประกอบที่ไม่ต้องการ dimericcalix[4]arene (**3**) ในปริมาณมาก ส่วนวิธีที่ 2 สังเคราะห์โดยปฏิกิริยาระหว่าง dichloroethyl-calix[4]arene (**2b**) กับ Ni(bme-daco) ซึ่งใช้โซเดียมไอโอไดด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในอะซิโตไนไตรล์จะได้ผลิตภัณฑ์ของ Ni(bme-daco)calix[4]arene (**4b.I$_2$**) และ BisNi(bme-daco)calix[4]arene เป็น by-product จากนั้นเอานิกเกิลออกจากสาร **4** โดยการรีฟรักซ์กับโปแตสเซียมไซยาไนด์ ในอะซิโตไนไตรล์จะได้ลิแกนด์ **6**

ได้สังเคราะห์สารประกอบคาลิกซ์[4]เอรีนที่มีเอมีดเฟอโรซีนสำหรับจับแอนไอออนที่ตำแหน่ง upper rim และเอทธิลเอสเทอร์สำหรับจับแคทไอออนที่ตำแหน่ง lower rim ของ 5,7-diamideferrocenyl-25,26,27,28-tetraalkylcalix[4]arene (**5a**, **5b** และ **5c**) โดยการทำปฏิกิริยาระหว่าง tetraalkyldiaminocalix[4]arene (**4a**, **4b** และ **4c**) และ 1,1-Bis(chlorocabonyl)ferrocene การพิสูจน์โครงสร้างของสารที่สังเคราะห์ได้โดยวิธีเอ็นเอ็มอาร์สเปกโตรสโกปีพบว่าสารประกอบ **5a** และ **5b** มีคอนฟอร์เมชันที่อยู่ในสมดุลระหว่างโคนคอนฟอร์เมชันและพาเชียลโคนคอนฟอร์เมชัน ส่วนสารประกอบ **5c** อยู่ในรูปโคนคอนฟอร์เมชันและผลทางเอกซเรย์พบว่า **5a** จะอยู่ในรูปพาเชียลโคนคอนฟอร์เมชัน ส่วนสารประกอบ **5b** จะอยู่ในรูปโคนคอนฟอร์เมชัน นอกจากนี้ได้ทำการศึกษาความสามารถในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับแอนไอออนโดยวิธีโปรตอนเอ็นเอ็มอาร์ไตเตรชัน วิธีไซคลิกโวลแทรมเมทรี และวิธีสแควร์เวฟโวลแทรมเมทรีในอะซิโตไนไตรล์พบว่าลิแกนด์ **5a**, **5b** และ **5c** ชอบที่จะจับกับคาร์บอกซิเลตแอนไอออนมากกว่า $H_2PO_4^-$ และ Cl^- และยังพบว่าความสามารถของลิแกนด์ในการจับกับแอนไอออนเป็นไปตามลำดับคือ **5c** > **5a** > **5b** นอกจากนี้พบว่าเอทธิลเอสเทอร์ที่ตำแหน่ง lower rim ของลิแกนด์ **5c** สามารถจับกับโซเดียม โพแทสเซียม รูบีเดียม และซีเซียมไอออน โดยศึกษาจากเทคนิคอิเลคโตรสเปรย์ไอออไนเซชันแมสสเปกโตรเมทรี

ภาควิชา เคมี ลายมือชื่อนิสิต บุษยรัตน์ ธรรมพัฒนกิจ

สาขาวิชา เคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ธวัชชัย ตันฑุลานิ

ปีการศึกษา 2545 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม อรวรรณ ชัยลาภกุล

4172338223 : MAJOR CHEMISTRY.

KEY WORDS: DIAZA DIOXA DITHIA, FERROCENE AMIDE ANION RECEPTOR, SENSOR, ^{1}H-NMR TITRATION, CYCLIC VOLTAMMETRY, BOOSAYARAT TOMAPATANAGET: CALIX[4]ARENE CONTAINGING FERROCENE OR NICKEL DITHIA DIAZA AS ANION SENSOR. THESIS ADVISOR: ASSISTANT PROF. THAWATCHAI TUNTULANI, Ph.D. THESIS CO-ADVISOR: ASSISTANT PROF. ORAWAN CHAILAPAKUL, 156 pp ISBN 974-17-2195-1

25,27-*N*,*N*'-bis(mercaptoethyl)-1,5-diazacyclooctaneethyl-*p*-*tert*-butylcalix[4]arene (**6**) can be synthesized by 2 methods. In the first method, coupling reaction of dibromoethylcalix[4]arene (**2a**) and Ni(bme-daco) bearing Ni acting as a metal template in CH_3CN afforded Ni(bme-daco)calix[4]arene (**4a.Br$_2$**). Interestingly, synthesis of dibromoethylcalix[4]arene (**2a**) produced the large amount of the by-product of dimericcalix [4]arene (**3**). In the second method, the reaction of dichloroethyl-calix[4]arene (**2b**) and Ni (bme-daco) in the presence of NaI as a catalyst in CH_3CN provided the Ni(bme-daco)calix[4] arene (**4b.I$_2$**) and the by-product, BisNi(bme-daco)calix[4]arene (**5**). Ni(II) was removed by refluxing compound **4** with KCN in CH_3CN to provide compound **6**.

5,7-Diamideferrocenyl-25,26,27,28-tetraalkylcalix[4]arenes (**5a**, **5b** and **5c**) were prepared by coupling reactions of tetraalkyldiaminocalix[4]arenes (**4a, 4b** and **4c**) and 1,1-Bis(chlorocabonyl)ferrocene in dichloromethane with triethylamine as base. Elucidation of the structures by NMR spectroscopy found that **5a** and **5b** were in the equilibrium of cone and partial cone conformations while **5c** was in cone conformation. Binding abilities were investigated by ^{1}H-NMR titrations, cyclic voltammetry and squarewave voltammetry in CH_3CN. Ligands **5a**, **5b** and **5c** were found to bind carboxylate anions significantly better than $H_2PO_4^-$ and Cl^-. The binding ability order of ligands towards anions is **5c** > **5a** > **5b**. Additionally, **5c** can bind alkali metals at tetraethyl ester units as studied by electrospray ionization mass spectrometry.

Department.....Chemistry..... student's signature.....Boosayarat Tomapatanaget.....

Field of study .....Chemistry..... Advisor's signature.....T. Tuntulani.....

Acadamic year.....2002..... Co-advisor's signature .....

Acknowledgement

I wish to express highest appreciation to my thesis advisor, Assist. Prof. Dr. Thawatchai Tuntulani, my thesis co-advisor, Assist. Prof. Dr. Orawan Chailapakul and Prof. Paul D Beer for their invaluable guidance, kind supervision, profound assistance, encouragement and especially sincere forgiveness for my harsh mistakes throughout my course of study. In addition, I would like to thank and pay my respect to Assoc. Prof. Sophon Roengsumran, Assoc. Prof. Apichart Suksamrarn, Dr. Orawan Sanguanruang, Assoc. Prof. Vithaya Ruangpornvisuti and Assist. Prof. Warinthorn Chavasiri for their valuable suggestions and comments as committee members and thesis examiners.

Additionally, I would like to express my gratitude to Dr. Roderick W. Bates, Assist. Prof. Thammarat Aree, Assist. Prof. Mongkol Sukwattanasinitt, Assist. Prof. Tirayut Vilaivan and Assist. Prof. Buncha Pulpoka for their generous helps and suggestions.

Absolutely, this thesis cannot be completed without kindness and helps of many people on analytical equipments. First, I'm grateful to the Scientific and Technological Research Equipment Center of Chulalongkorn University, particularly, Mrs. Wanna Sririnnuth and Mrs Wanwimon Megboonsonglarp for variable temperature NMR results and Miss Amporn Aengpakornkaew for elemental analysis results. I would like to thank Simon Coles and Prof. Mike B. Hursthouse for X-ray structures and the National Center for Genetic Engineering and Biotechnology (BIOTEC), especially, Dr. Bongkoch Tarnchompoo for 2D-NMR results. Finally, I'm grateful to Oxford University for my research experience and for allowing me to use some equipments such as an NMR machine and an Electrospray Ionozation Mass Spectrometer. The Thailand Research Fund is gratefully acknowledged for the Royal Golden Jubilee grant during my Ph.D. degree.

My appreciation would be expressed to all of my friends and colleagues for their helps and encouragement throughout my study.

I would like to express my deepest gratitude to my parents and family for their love, kindness, encouragement, and financial support throughout my life. I would like to thank Mr. Sanchai Ekthawatchai for his encouragement, excellent research helps, care and understanding. Finally, I appreciate Assoc. Prof. Ratana Seangprasertkij-Magee for her encouragement and sincere supports throughout my academic career.

CONTENTS

CONTENTS (continue) **Page**

CONTENTS (continued) **Page**

List of Abbreviations and Signs

Å	Angstrom
K_{ass}	Association constant
^{13}C-NMR	Carbon Nuclear Magnetic Resonance
^{o}C	Degree Celcius
δ	Chemical shift
CIS	Complexation Induced Shift
J	Coupling constant
DEPT	Distortionless Enhancement of NMR signals by Polarization Transfer
g	Gram
Hz	Hertz
MALDI-TOF	Marrix Assistance Laser Desorption/Ionization-Time of Flight
mL	Milliliter
mmol	Millimol
2D	Two-dimentional
NOESY	Nuclear Overhauser Enhancement SpectroscopY
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Coherence
HSAB	Hard-Soft Acid-Base
HMBC	Heteronuclear Multiple Quantum Bond Correlation
COSY	Correlated Spectroscopy
EXSY	Exchange Spectroscopy
ROESY	Rotation Overhauser Effect Spectroscopy
ppm	Part per million
M^{-1}	Per molar
^{1}H-NMR	Proton Nuclear Magnetic Resonance
RT	Room Temperature
2D-NMR	Two-Dimentional Nuclear Megnetic Resonance
CV	Cyclic Voltammetry
SW	Square Wave Voltammetry
BEF	Binding Enhancement Factor

List of Abbreviations and Signs (continue)

A	Ampere
V	Volt
E	Potential
ΔG	Gibb's energy
F	Faraday constant
TBAPF	Tetrabutylammonium hexafluorophosphate
AN	Acetonitrile
TBA	Tetrabutylammonium
ESI-TOF MS	Electrospry Ionization Time of Flight Mass Spectrometry
PC	Partial Cone conformation
C	Cone conformation
1,3-alt	1,3-alternate conformation
Fc	Ferrocene

List of Figures

List of Figures

List of Figures (continued)

List of Figures (continued)

List of Figures (continued)

List of Figures (continued)

LIST OF SCHEMES

LIST OF TABLES

LIST OF CHARTS

Chart **Page**