

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ MRG4880176
ชื่อโครงการ การสังเคราะห์สารประกอบเบนซีนที่มีหมู่ฟังก์ชันแยกกันในแต่ละด้านเพื่อใช้เป็นโครงสร้างเจ้าบ้านและอุปกรณ์ตรวจวัดระดับโมเลกุล
ชื่อนักวิจัย ยงศักดิ์ ศรีธนาอนันต์
E-mail Address: yongsak.s@chula.ac.th
ระยะเวลาโครงการ มี.ย. 2548 – ม.ค. 2552

ปฏิกิริยาการเติมหมู่เอซิดลงบนฟลอโรกลูซินอล เพื่อให้ได้อนุพันธ์ 1,3,5-triacyl-2,4,6-trihydroxybenzene หรือ triacylphloroglucinol สามารถทำได้ด้วยวิธีการทำปฏิกิริยาระหว่างฟลอโรกลูซินอลกับแอซิดคลอไรด์ที่มากเกินไป โดยมี aluminum chloride เป็นกรดลิวอิสที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุด อนุพันธ์ triacetyl (**7**) สังเคราะห์ได้ถึง 85% ในขณะที่อนุพันธ์อื่นๆ เช่น tribenzoyl (**8**), trioctanoyl (**9**), triformyl (**10**) สังเคราะห์ได้ในปริมาณน้อยกว่า (10-54%) ส่วนอนุพันธ์ tris-chloroacetyl (**11**), tricarbamoyl (**15**) นั้น ยังไม่ประสบความสำเร็จ หรือยังไม่สามารถยืนยันโครงสร้างของผลิตภัณฑ์ได้อย่างชัดเจน อนุพันธ์อื่นๆ นอกเหนือจากหมู่เอซิดที่ได้ทดลองคือ อนุพันธ์ tris-diazo (**17**) ที่สังเคราะห์ได้ถึง 99% แต่อนุพันธ์ triallyl ยังไม่สามารถสังเคราะห์ได้ อนุพันธ์ที่สังเคราะห์ได้ในกลุ่มนี้ทุกชนิดจะมีค่า chemical shift ของฟีนอลิกโปรตอนใน ^1H NMR spectra ที่ downfield มากเป็นพิเศษอันเนื่องมาจากการเกิด intramolecular hydrogen bond และเมื่อทดลองเติมหมู่ฟังก์ชันลงบนหมู่ไฮดรอกซีของสาร **7** พบว่าสามารถเติมหมู่เมทิลและเบนซิลได้ผลิตภัณฑ์เป็นสาร **18** และ **19** ในปริมาณ 87% และ 65% ตามลำดับ แต่หมู่ chloroacetyl จะเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องให้ผลิตภัณฑ์เป็น trifuranyl triester **21** แทน สำหรับการทดลองเติมหมู่ฟังก์ชันที่หมู่คาร์บอนิลของสาร **7** สามารถสังเคราะห์อนุพันธ์ tris-phenylhydrazone (**22**) ได้ในปริมาณ 18% แต่ยังไม่สามารถสังเคราะห์ tris-oxime ได้ โดยคาดว่าจะเกิดจากปฏิกิริยาข้างเคียงบนวงอะโรมาติกที่ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์หลายชนิดที่แยกออกจากกันไม่ได้ อย่างไรก็ตาม เมื่อใช้สารตั้งต้น **18** ที่เติมหมู่เมทิลไว้ก่อนแล้ว ก็สามารถทำปฏิกิริยาได้ผลิตภัณฑ์ tris-oxime (**23**) ได้ในปริมาณ 53% ได้ทดลองนำสาร **23** ไปทดสอบการยึดจับแคตไอออนของโลหะทรานสิชัน แต่กลับพบว่า สารนี้ไม่สามารถเกิดสารเชิงซ้อนกับไอออนของโลหะที่ใช้ในการทดสอบ

คำหลัก: ลิแกนด์สามขา, เบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 6 หมู่, ฟลอโรกลูซินอล

Abstract

Project Code: MRG4880176
Project Title: Development of Functionalized, Facially Segregated Benzenes Towards Host Structures and Molecular Sensing Devices
Investigator: Yongsak Sritana-anant
E-mail Address: yongsak.s@chula.ac.th
Project Period: June 2005 – January 2009

The acylation reactions on phloroglucinol towards 1,3,5-triacyl-2,4,6-trihydroxybenzene derivatives or triacylphloroglucinols had been carried out by the reactions of phloroglucinol with excess acid chlorides in the presence of aluminum chloride as the best Lewis acid catalyst. The triacetyl derivative (**7**) could be prepared in 85% yield while other derivatives, the tribenzoyl (**8**), trioctanoyl (**9**) and triformyl (**10**), were obtained in lower yields (10-54%), whereas the syntheses of the tris-chloroacetyl (**11**) and tricarbamoyl (**15**) derivatives had not yet been successfully achieved or the structures of the products could not be confirmed. Apart from the acyl derivatives, the tris-diazo derivative (**17**) was synthesized in 99% yield while the attempt for the triallyl analog failed to yield the desired product. All derivatives in this group showed very large downfield shift of the chemical shift of the phenolic proton signal in the ^1H NMR spectra due to the intramolecular hydrogen bond. Upon the functionalizations of the hydroxy groups of compound **7**, methyl and benzyl groups could be added to yield the products **18** and **19** in 87% and 65% yields respectively. However, the attempt to add the chloroacetyl groups triggered a domino reaction to give trifuranyl triester **21** instead. In the functionalizations of the carbonyl groups of compound **7**, the synthesis of tris-phenylhydrazone (**22**) was accomplished in 18% yield while that of the tris-oxime could not yet been confirmed, probably because of the potential side reactions on the aromatic ring, providing many inseparable products. Nevertheless, when the pre-methylated precursor **18** was used, the preparation of the tris-oxime product (**23**) could be furnished in 53% yield. Finally, compound **23** was tested on its binding capability of the cations of some transition metals. Unfortunately, none of the tested cations was found to form complexes with this compound.

Keywords: tripodal ligand, hexasubstituted benzene, phloroglucinol
