



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ สมบัติการรวมตัวกันของสารรับไอออนลบชนิดเอไมด์

โดย ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.กรกฎ นวคุณ และคณะ

กรกฎาคม 2552

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ สมบัติการรวมตัวกันของสารรับไอออนลบชนิดเอไมด์

คณะผู้วิจัย

สังกัด

1. ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.กรกฎ นวคุณ มหาวิทยาลัยรามคำแหง
2. รองศาสตราจารย์ ดร.วิทยา เรืองพรวิสุทธิ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

บทคัดย่อ

รายงานนี้กล่าวถึงการสังเคราะห์และการศึกษาด้วยแบบจำลองโมเลกุลของสมบัติการรวมตัวกันของสารรับไอออนลบชนิดเอไมด์ เรื่องแรก ศึกษาโครงสร้างโมเลกุลของ 3,4-dichloro-2,5-diamidopyrrole สปีชีส์ที่สูญเสียโปรตอน สปีชีส์ไดเมอร์ที่รวมตัวกันเองและสารประกอบเชิงซ้อนกับฟลูออไรด์ คลอไรด์ และไฮดรอกไซด์โดยใช้การคำนวณ DFT โครงสร้างที่เหมาะสมของสปีชีส์ไดเมอร์ที่รวมตัวกันเองและมีเตตระบิวทิลแอมโมเนียมเคาเตอร์ไอออนแสดงถึงความสอดคล้องกับโครงสร้างผลึกทางเอกเรย์

เรื่องที่สอง หาโครงสร้างโมเลกุลของ 4-aminomethyl-phenylamino-bis-(3,4-dichloro-5-phenylcarbamoyl-1H-pyrrole-2-carboxamide) สปีชีส์ที่สูญเสียโปรตอนและสารประกอบเชิงซ้อนกับฟลูออไรด์ คลอไรด์ และไฮดรอกไซด์ได้โดยใช้วิธี DFT/B3LYP/6-31G(d) รายงานถึงพลังงานและค่าคงที่เทอร์โมไดนามิกและค่าคงที่สมดุลของกระบวนการสูญเสียโปรตอนของสารประกอบเมื่อมีและไม่มีฟลูออไรด์ คลอไรด์ และไฮดรอกไซด์ไอออน รวมทั้งของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่ได้จากการคำนวณระดับ B3LYP/6-31G(d) กับ ZPVE correction และ B3LYP/6-31+G(d,p)/B3LYP/6-31G(d)

นอกจากนี้ได้ศึกษาสมบัติการรวมตัวกันของตัวรับไอออนลบชนิดไอโซพทาลาไมด์สามสารคือ *N,N'*-diphenylisophthalamide, *N,N'*-bis-(3-nitrophenyl)isophthalamide และ *N,N'*-bis-(3,5-dinitrophenyl)isophthalamide โดยใช้วิธีการคำนวณ หาโครงสร้างที่เหมาะสมและสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกของสารประกอบเชิงซ้อนของสารเหล่านี้กับฟลูออไรด์ คลอไรด์ และโบรไมด์ไอออน

สุดท้าย สังเคราะห์อนุพันธ์ไอโซพทาลาไมด์ *N,N'*-bis(4-nitrophenyl)isophthalamide และ *N,N'*-bis-(4-trifluoromethyl-phenyl)isophthalamide ศึกษาสมบัติการจับเฮลิคัลโดยเทคนิคเอกเรย์สเปกโตรสโคปีแบบผลึกเดี่ยว นิวเคลียร์แมกนีติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปีพร้อมด้วยวิธีคำนวณ DFT

คำสำคัญ: เคมีโคออร์ดิเนชันของไอออนลบ, สมบัติการรวมตัว, สารรับไอออนลบชนิดเอไมด์, เคมีคำนวณ, ดีเอฟที

Abstract

This report describes the synthesis and molecular modeling study of assembly properties of amide based anion receptors. Firstly, the molecular structures of 3,4-dichloro-2,5-diamidopyrrole, its deprotonated species, self-assembly dimeric species and its fluoride, chloride and hydroxide complexes were obtained using the DFT calculations. The optimized structures of the self-assembly dimer co-existing with tetrabutylammonium counter ions show good agreement with its X-ray crystallographic structure.

Secondly, the molecular structures of the 4-aminomethyl-phenylamino-bis-(3,4-dichloro-5-phenylcarbamoyl-1*H*-pyrrole-2-carboxamide), its deprotonated species and the complexes with fluoride, chloride and hydroxide ions were obtained using the DFT/B3LYP/6-31G(d) method. Energetics, and thermodynamics and equilibrium constants of the deprotonation process of the compound in the presence and absence of the fluoride, chloride and hydroxide ions including their complexations calculated at the B3LYP/6-31G(d) level with ZPVE correction and the B3LYP/6-31+G(d,p)//B3LYP/6-31G(d) are reported.

Additionally, assembly properties of three isophthalamide based anion receptors, *N,N'*-diphenylisophthalamide, *N,N'*-bis-(3-nitrophenyl)isophthalamide, and *N,N'*-bis-(3,5-dinitrophenyl)isophthalamide were studied using the computational methods. Optimized structures and thermodynamic properties of their complexes with fluoride, chloride and bromide ions were investigated.

Finally, isophthalamide derivatives, *N,N'*-bis(4-nitrophenyl)isophthalamide and *N,N'*-bis-(4-trifluoromethyl-phenyl)isophthalamide, were synthesized. Their halide binding properties were studied *via* the single crystal X-ray Spectroscopy, nuclear magnetic resonance spectroscopy techniques and also the DFT calculation methods.

Keywords: Anion coordination chemistry, assembly properties, amide based anion receptors, computational chemistry, DFT

หน้าสรุปโครงการ (Executive Summary)
ทุนพัฒนาศักยภาพในการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่

1. ชื่อโครงการ (ภาษาไทย) . . .สมบัติการรวมตัวกันของสารรับไอออนลบชนิดเอไมด์
.
(ภาษาอังกฤษ) . .Assembly Properties of Amide Based Anion Receptors

2. ชื่อหัวหน้าโครงการ หน่วยงานที่สังกัด ที่อยู่ หมายเลขโทรศัพท์ โทรสาร และ e-mail
. . . นาย กรกฎ นวคุณ.
. . . ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยรามคำแหง บางกะปิ กรุงเทพฯ 10240.

3. สาขาวิชาที่ทำการวิจัย . . .เคมีโคออร์ดิเนชัน , เคมีซูพราโมเลกุลาร์.

5. ระยะเวลาดำเนินงาน 2 ปี.

6. ความสำคัญและที่มาของปัญหา

สมบัติการรวมตัวกันของสารรับไอออนลบ (anion receptor) ที่ถูกชักนำโดยประจุและ/หรือไอออนลบทั้งจากภายในและภายนอกโมเลกุล เป็นงานวิจัยสาขาหนึ่งที่มีนักวิจัยหลายกลุ่มให้ความสนใจ เนื่องจากในการศึกษาสมบัติดังกล่าว มีความจำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องมีการออกแบบโมเลกุลของสารรับไอออนลบให้เหมาะสม โดยพิจารณาว่าไอออนลบที่สามารถชักนำให้เกิดกระบวนการรวมตัวกันของสารรับไอออนลบที่ต้องการศึกษานั้น เป็นชนิดใดและอยู่ในสภาวะแวดล้อมแบบใด นอกจากนี้หมู่ฟังก์ชันที่ใช้เป็นองค์ประกอบในโมเลกุลของสารรับไอออนลบก็มีความสำคัญ หมู่เอไมด์ (amide) เป็นหมู่ฟังก์ชันหนึ่งที่พบว่าเป็นส่วนประกอบที่สำคัญในสารประกอบเคมีที่มีอยู่ในธรรมชาติ เช่น พันธะเปปไทด์ (peptide bond) ในโปรตีน และสายดีเอ็นเอ เป็นต้น ซึ่งหมู่เอไมด์นี้สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนผ่านหมู่อะมิโด (amido) NH จึงสามารถใช้เป็นองค์ประกอบหลักหนึ่งในการออกแบบสารรับไอออนลบที่สมบัติในการเกิดการรวมตัวกันที่ถูกชักนำจากประจุลบและ/หรือไอออนลบทั้งจากภายในและภายนอกโมเลกุลได้ ดังนั้นการวิจัยในด้านดังกล่าวจะทำให้เข้าใจถึงกระบวนการ และปัจจัยที่เหมาะสมของการเกิดการรวมตัวกันของสารรับไอออนลบที่ถูกชักนำโดยประจุลบและ/หรือไอออนลบ และอาจพบโครงสร้างชนิดใหม่ๆ รวมถึงอาจนำไปใช้พัฒนาเป็นเครื่องมือนาโนได้ต่อไป

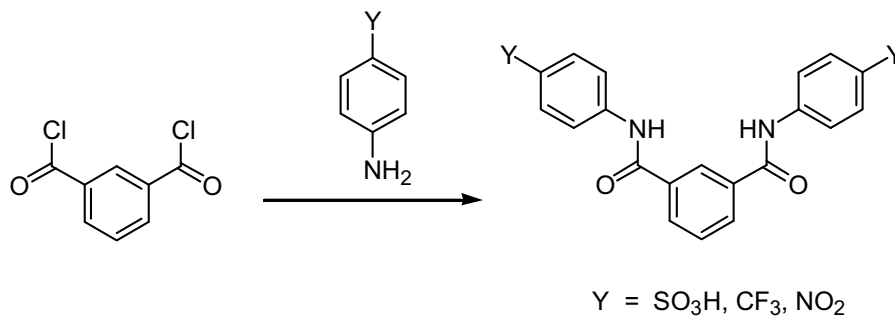
7. วัตถุประสงค์

- 7.1 เพื่อสังเคราะห์สารรับไอออนลบบางชนิดที่มีหมู่เอไมด์เป็นองค์ประกอบ

- 7.2 เพื่อศึกษาถึงสมบัติการจับกับไอออนลบบางชนิดของสารที่สังเคราะห์ได้
- 7.3 เพื่อหาโครงสร้างที่เสถียรและคำนวณหาค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์ของสารประกอบเชิงซ้อนของสารรับไอออนลบชนิดเอไมด์บางชนิดกับไอออนลบโดยวิธีทางเคมีคำนวณ
- 7.4 เพื่อศึกษาถึงกลไกการเกิดการรวมตัวของสารรับไอออนลบชนิดเอไมด์บางชนิด โดยอาศัยประจุลบและ/หรือไอออนลบทั้งจากภายในและภายนอกโมเลกุลโดยวิธีทางเคมีคำนวณ และเปรียบเทียบกับข้อมูลจากการทดลอง ทางเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปี และข้อมูลทางโครงสร้างจากเทคนิคเอ็กซ์เรย์สเปกโตรสโคปี

8. ระเบียบวิธีวิจัย

- 8.1 สังเคราะห์สารรับไอออนลบบางชนิดที่มีหมู่เอไมด์และโครงสร้าง isophthalamide เป็นองค์ประกอบ โดยใช้ปฏิกิริยาควนั่นของหมู่ฟังก์ชันแอซิดคลอไรด์กับหมู่เอมีโน ดังแสดงในแผนภาพที่ 1 ระยะเวลา 6 เดือน



แผนภาพที่ 1

- 8.2 พิสูจน์ทราบสารที่สังเคราะห์ได้ในข้อ 8.1 โดยใช้เครื่องมือทางสเปกโตรสโคปี ได้แก่ นิวเคลียร์ แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปี แมสสเปกโตรสโคปี เอกซ์เรย์สเปกโตรสโคปี และการวิเคราะห์หาธาตุองค์ประกอบ ระยะเวลา 12 เดือน
- 8.3 ศึกษาสมบัติการรวมตัวกันของสารที่สังเคราะห์ได้ในข้อ 8.1 กับไอออนลบ เช่น เฮไลต์และไฮดรอกไซด์ไอออน โดยใช้วิธีทางนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปี และ/หรือ เอกซ์เรย์สเปกโตรสโคปี และวิธีทางเคมีคำนวณ ระยะเวลา 15 เดือน
- 8.4 ศึกษาสมบัติการรวมตัวกันของสารรับไอออนลบชนิดเอไมด์บางชนิดที่มีผู้รายงานไว้ โดยใช้วิธีทางเคมีคำนวณ เปรียบเทียบกับผลจากการทดลองทางเทคนิคทางนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปี และ/หรือ เอกซ์เรย์สเปกโตรสโคปี ระยะเวลา 18 เดือน
- 8.5 เพื่อศึกษาถึงกลไกการเกิดการรวมตัวของสารรับไอออนลบชนิดเอไมด์บางชนิด โดยอาศัยประจุลบและ/หรือไอออนลบทั้งจากภายในและภายนอกโมเลกุลโดยวิธีทางเคมีคำนวณ และเปรียบเทียบกับข้อมูลจากการทดลองทางเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเร

โซแนนซ์ และข้อมูลทางโครงสร้างจากเทคนิคเอ็กซ์เรย์สเปกโตรสโคปี ระยะเวลา 18 เดือน

9. แผนการดำเนินงานตลอดโครงการ

การวิจัยแบ่งออกเป็น 6 ขั้นตอนดังแสดงในตารางนี้

เดือน	1-6	7-12	13-18	19-24
ลักษณะงาน				
1. ศึกษาและค้นคว้าเอกสาร การวิจัยและทำการสังเคราะห์ สาร	←→			
2. พิสูจน์ทราบสารที่ สังเคราะห์ได้		←→		
3. ศึกษาสมบัติการรวมตัวกัน ของสารที่สังเคราะห์ได้กับ ไอออนลบโดยการทดลอง		←→		
4. ศึกษาสมบัติการรวมตัวกัน ของสารที่สังเคราะห์ได้กับ ไอออนลบโดยการคำนวณ		←→		
5. ศึกษาสมบัติการรวมตัวกัน ของสารรับไอออนลบชนิดเอ ไมด์บางชนิดโดยการคำนวณ	←→			
6. สรุปผลและเขียนรายงาน การวิจัย			←→	

10. ผลงาน/หัวข้อเรื่องที่คาดว่าจะตีพิมพ์วารสารระดับนานาชาติในแต่ละปี

ปีที่ 1: ชื่อเรื่องที่คาดว่าจะตีพิมพ์: Effects of Anions on Self-assembly Process of Amido Pyrrole Derivatives: a DFT Study.

ชื่อวารสารที่คาดว่าจะตีพิมพ์: J. Mol. Struct.(Theochem) มี impact factor 1.045

ปีที่ 2: ชื่อเรื่องที่คาดว่าจะตีพิมพ์: Anion Assembly Properties of Isophthalamide Derivatives.

ชื่อวารสารที่คาดว่าจะตีพิมพ์: Tetrahedron Letters มี impact factor 2.477

เนื้อหาการวิจัย

1. ศึกษาโครงสร้างโมเลกุลของ 3,4-dichlor-2,5-diamidopyrrole สปีชีส์ที่สูญเสียโปรตอน สปีชีส์ไดเมอร์ที่รวมตัวกันเองและสารประกอบเชิงซ้อนกับฟลูออไรด์ คลอไรด์ และไฮดรอกไซด์โดยใช้การคำนวณ DFT โครงสร้างที่เหมาะสมของสปีชีส์ไดเมอร์ที่รวมตัวกันเองและมีเตตระบิวทิลแอมโมเนียมเคาเตอร์ไอออนแสดงถึงความสอดคล้องกับโครงสร้างผลึกทางเอกเรย์ ดังเอกสารแนบ 1.1 และ 2.6 ในภาคผนวก

2. หาโครงสร้างโมเลกุลของ 4-aminomethyl-phenylamino-bis-(3,4-dichloro-5-phenylcarbamoyl-1*H*-pyrrole-2-carboxamide) สปีชีส์ที่สูญเสียโปรตอนและสารประกอบเชิงซ้อนกับฟลูออไรด์ คลอไรด์ และไฮดรอกไซด์ได้โดยใช้วิธี DFT/B3LYP/6-31G(d) รายงานถึงพลังงานและค่าคงที่เทอร์โมไดนามิกและค่าคงที่สมดุลของกระบวนการสูญเสียโปรตอนของสารประกอบเมื่อมีและไม่มีฟลูออไรด์ คลอไรด์ และไฮดรอกไซด์ไอออน รวมทั้งของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่ได้จากการคำนวณระดับ B3LYP/6-31G(d) กับ ZPVE correction และ B3LYP/6-31+G(d,p)/B3LYP/6-31G(d) ดังเอกสารแนบ 1.2 และ 2.3 ในภาคผนวก

3. ศึกษาสมบัติการรวมตัวกันของตัวรับไอออนลบชนิดไอโซพทาลาไมด์สามสารคือ *N,N'*-diphenylisophthalamide, *N,N'*-bis-(3-nitrophenyl)isophthalamide และ *N,N'*-bis-(3,5-dinitrophenyl)isophthalamide โดยใช้วิธีการคำนวณ หาโครงสร้างที่เหมาะสมและสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกของสารประกอบเชิงซ้อนของสารเหล่านี้กับฟลูออไรด์ คลอไรด์ และโบรไมด์ไอออน ดังเอกสารแนบ 2.2 และ 2.4 ในภาคผนวก

4. สังเคราะห์อนุพันธ์ไอโซพทาลาไมด์ *N,N'*-bis(4-nitrophenyl)isophthalamide และ *N,N'*-bis-(4-trifluoromethyl-phenyl)isophthalamide ศึกษาสมบัติการจับเฮไลต์โดยเทคนิคเอกเรย์สเปกโตรสโคปีแบบผลึกเดี่ยว นิวเคลียร์แมกนีติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปี พร้อมด้วยวิธีคำนวณ DFT ดังเอกสารแนบ 2.1, 2.5 และ 2.7 ในภาคผนวก

Output ที่ได้จากโครงการ

1. ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

- 1.1 **Korakot Navakhun**, Vithaya Ruangpornvisuti. Anion binding of 3,4-dichloro-2,5-diamidopyrrole and anionic self-assembly dimerization of its deprotonated species. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM 2008, 864, 26-30.
- 1.2 **Korakot Navakhun**, Vithaya Ruangpornvisuti. Non-rigid bis-(2,5-diamidopyrrole) receptor, its deprotonated species and their complexes with fluoride, chloride and hydroxide ions. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM 2009, doi: 10.1016/j.theochem.2009.04.029.

2. กิจกรรมอื่นๆ ที่เกี่ยวข้อง

ผลงานอื่นๆ

- 2.1 โครงการโครงงานอุตสาหกรรมสำหรับนักศึกษาปริญญาตรี ประจำปี 2550 เลขที่ R50A02001 เรื่อง “การสังเคราะห์สารอนุพันธ์ไอโซพธาลาไมด์เพื่อใช้เป็นสารรับไอออนลบ”
- 2.2 โครงการโครงงานอุตสาหกรรมสำหรับนักศึกษาปริญญาตรี ประจำปี 2550 เลขที่ R50A02002 เรื่อง “สมบัติการรวมตัวกันของสารรับไอออนลบชนิดไอโซพธาลาไมด์”
- 2.3 **Korakot Navakhun**, Vithaya Ruangpornvisuti. Deprotonation Properties of 3,4-Dichloro-2,5-Diamido-Substituted Pyrrole Derivatives in the Anions Environment. Proceeding of Pure and Applied Chemistry International Conference 2008. Sofitel Centara Grand, Bangkok. No.67, 391.
- 2.4 **Korakot Navakhun**, Ranu Sawangsri. Assembly Properties of Isophthalamide Based Anion Receptors. Proceeding of Ramkhamhaeng University Research Conference 2008. Ramkhamhaeng University, Bangkok. SC-P-01, 362 (in Thai).
- 2.5 **Korakot Navakhun**, Kamonwan Noikamon. Synthesis of Isophthalamide Derivatives as Anion Receptors. Proceeding of Ramkhamhaeng University Research Conference 2008. Ramkhamhaeng University, Bangkok. SC-P-02, 369 (in Thai).
- 2.6 **Korakot Navakhun**, Vithaya Ruangpornvisuti. ANIONIC SELF-ASSEMBLY DIMER FORMATION OF 3,4-DICHLORO-2,5-DIAMIDOPYRROLE: DFT CALCULATION STUDY. Proceeding of 34nd Congress on Science and Technology of Thailand. 2008, Queen Sirikit National Convention Center, Bangkok. C2_C0015.

- 2.7 โครงการโครงการอุตสาหกรรมสำหรับนักศึกษาปริญญาตรี ประจำปี 2551 เลขที่ R51A02002 เรื่อง “การสังเคราะห์สารอนุพันธ์ไอโซพทาเลไมด์ที่มีหมู่แทนที่เป็นหมู่ดึงอิเล็กตรอนเพื่อใช้เป็นสารรับไอออนลบ”
- 2.8 วิทยากรรับเชิญบรรยายพิเศษ สาขาวิชาเคมี สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี นครราชสีมา วันที่ 23 ธันวาคม 2551
- 2.9 วิทยากรรับเชิญ Pure and Applied Chemistry International Conference 2009. January 14th -16th , 2009, Naresuan University, Phitsanulok, Thailand.

การเชื่อมโยงทางวิชาการกับนักวิชาการอื่น ๆ ทั้งในและต่างประเทศ

- 1) ศูนย์นวัตกรรมทางเคมี: โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและการวิจัยทางเคมี (Center for Innovation in Chemistry: Postgraduate Education and Research Program in Chemistry (PERCH-CIC)
- 2) ศาสตราจารย์ ดร. อภิชาติ สุขสำราญ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยรามคำแหง
- 3) รองศาสตราจารย์ ดร. วิทยา เรืองพรวิสุทธิ์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย (ที่ปรึกษาโครงการ)
- 4) รองศาสตราจารย์ ดร. ธวัชชัย ต้นทุลลณี ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
- 5) รองศาสตราจารย์ ดร. พลังพล คงเสรี ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล

ภาคผนวก

23 ธันวาคม 2551

6028
44-00-51
10.10.5

สาขาวิชาเคมี สำนักวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี มีความประสงค์เรียนเชิญ อ.ดร.กรกฎ นวคุณ เพื่อมาบรรยายพิเศษ เรื่อง Self-Assembly Properties of Amide Based Anion Receptors ให้กับนักศึกษาระดับบัณฑิตศึกษา ในวันที่ 23 ธันวาคม 2551 เวลา 14.00-15.00 น. ณ ห้องประชุมสาขาวิชาเคมี ชั้น 2 ในการนี้ สาขาวิชาเคมี สำนักวิทยาศาสตร์ เห็นว่า อ.ดร.กรกฎ นวคุณ เป็นผู้มีความรู้ความสามารถ จึงขอเรียนเชิญท่านเป็นวิทยากรในวันและเวลาดังกล่าวด้วย จักขอขอบคุณยิ่ง

ขอแสดงความนับถือ

หัวหน้าสาขาวิชาเคมี

ବିଧାନ ସଭା

- ผลิตยาเคมีภัณฑ์
- ผลิตสารเคมีภัณฑ์อื่น ๆ เช่น ยาฆ่าแมลง ยาฆ่าวัชพืช ยาฆ่าเชื้อรา ยาฆ่าเชื้อแบคทีเรีย ยาฆ่าเชื้อไวรัส ยาฆ่าเชื้อฟังไจ ยาฆ่าเชื้อปรสิต ยาฆ่าเชื้อเห็บ ยากันยุง ยาฆ่าเชื้อเห็บ ยากันยุง ยาฆ่าเชื้อเห็บ ยากันยุง

Don

24 Oct. 51

- ୧୫୩୩

- 1155 မာတုလိ, ၈, ၁၈၅၅

Stewart

(รองศาสตราจารย์ปรีชา พหลเทพ)

ททบสก็คณะวิทยาศาสตร์

24 S.A. 2551

111 ถนนมหาวิทยาลัย ตำบลสุรนารี อำเภอเมือง จังหวัดนครราชสีมา 30000 โทรศัพท์ (044) 223000 โทรสาร (044) 224070
SURANAREE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY
111 UNIVERSITY AVENUE, SUB DISTRICT SURANAREE, MUANG DISTRICT, NAKHON RATCHASIMA 30000, THAILAND Tel. (044) 223000 Fax. (044) 224070



PACCON 2009

Pure and Applied Chemistry International Conference 2009

January 14th -16th , 2009, Naresuan University, Phitsanulok, Thailand

December 4th , 2008

Pure and Applied Chemistry International Conference 2009
Department of Chemistry, Faculty of Science,
Naresuan University, Phitsanulok 65000
THAILAND
Tel: +66-55-261000-4 ext. 3401 Fax: +66-55-261025
email: paccon2009@nu.ac.th

Dear Dr. Korakot Navakham,

On behalf of the organizing committee of "Pure and Applied Chemistry International Conference 2009" (PACCON 2009), we are very pleased to have the honor of inviting you to be our invited lecturer of the Inorganic Chemistry session. We will subsequently keep you informed the schedule of the conference. You will be granted the registration fee waive.

Date: January 14th - 16th, 2009.

Place: Naresuan University, Phitsanulok, Thailand

If you have any other requirements, please do not hesitate to contact us as soon as possible. We look forward to seeing you at PACCON 2009, Naresuan University, Phitsanulok next January.

Yours sincerely,

Associate Professor Dr. Sumrit Mopoung
Chairperson,
PACCON2009
Organizing Committee



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Molecular Structure: THEOCHEM

journal homepage: www.elsevier.com/locate/theochem

Anion binding of 3,4-dichloro-2,5-diamidopyrrole and anionic self-assembly dimerization of its deprotonated species

Korakot Navakhun^a, Vithaya Ruangpornvisuti^{b,*}^a Department of Chemistry, Faculty of Science, Ramkhamhaeng University, Huamark, Bangkok 10240, Thailand^b Supramolecular Chemistry Research Unit, Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:

Received 23 April 2008

Received in revised form 25 May 2008

Accepted 29 May 2008

Available online 7 June 2008

Keywords:

Supramolecular complex

Anion coordination

Anionic self-assembly dimer

Pyrrole anion dimer

DFT

ONIOM

ABSTRACT

The molecular structures of 3,4-dichloro-2,5-diamidopyrrole **LH**, its deprotonated species **L⁻**, self-assembly dimeric species and its complexes with fluoride, chloride and hydroxide ions were obtained using the B3LYP/6-31G(d) calculations. The optimized structures at the B3LYP/6-31G(d) and ONIOM(B3LYP/6-31G(d):PM3) levels of the self-assembly dimer co-existing with TBA (tetrabutylammonium) as [L₂.2TBA] were obtained and their geometrical data show good agreement with the X-ray crystallographic structure. In the presence of hydroxide (as TBA.OH), deprotonation of **LH** and dimerization of **L⁻** are the most favorable reaction as compared to systems in the presence of fluoride and chloride ions. The hydroxide ion is able to draw a pyrrole proton from the **LH** and afford one water molecule via proton-transfer process.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

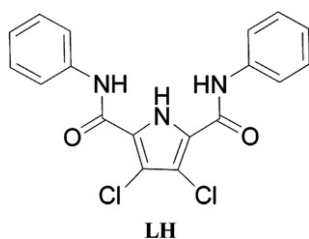
Anionic self-assembly of the compounds resulting from performing new noncovalently linked molecular architectures have had an immense interest for supramolecular chemists to understand these unusual processes [1–4]. Anion receptor containing both amidopyrrole and electron withdrawing groups which increase the acidity of NH hydrogen bond donor groups deprotonate at the NH-pyrrole protons in the presence of basic anion and reveal the formation of an anionic self-assembly dimer in the solid-state [5–8]. Functionalized isophthalamide with nitro-aromatic substitution as 3,5-dinitrophenyl groups revealed a double helix anion-directed assembly formed around two fluoride anions via NH...F⁻ hydrogen bonds and π - π interactions in the solid-state [9,10]. Gale and coworkers synthesized two 2,5-diamidopyrrolic compounds which contain 4-nitrophenyl and 3,5-dinitrophenyl groups appended to the amide positions and investigated their anion binding properties. In solid-state, the 3,5-dinitrophenyl derivative has been shown to deprotonate at the NH-pyrrole in the presence of tetrabutylammonium (TBA) fluoride and also tetrabutylammonium hydroxide resulting in the formation of the anionic self-assembly dimer via N⁻...NH

interactions [11]. In case of the electron withdrawing groups as chlorine substitution at the 3- and 4-positions of the pyrrole ring, 1,3-phenylene-bis-(3,4-dichloro-5-phenylcarbamoyl-1H-pyrrole-2-carboxylic acid amide) and 1,4-phenylene-bis-(3,4-dichloro-5-phenylcarbamoyl-1H-pyrrole-2-carboxylic acid amide), have been reported their formation of the interlocked pyrrole anion dimers in the fluoride ion environment which played as a catalyst in the deprotonation reactions [12–14]. These phenomenon have been confirmed with the density functional theory (DFT) calculations methods [15,16]. Moreover, they also reported the solid-state structure of the narcissistic dimer which crystallized from 3,4-dichloro-1H-pyrrole-2,5-dicarboxylic acid phenyl amide, **LH**, solution in the presence of TBA fluoride [17]. In this structure, the pyrrole group has been deprotonated and the N⁻ center was stabilized by the formation of two amide NH...N⁻ hydrogen bonds from another anion. Vice versa, another N⁻ was stabilized in the same way from the opposite anionic pyrrole resulting in the formation of their anionic self-assembly dimer.

In this report, the effect of fluoride ion to the deprotonation and anionic self-assembly formation processes of **LH** have been studied using DFT calculation (Scheme 1). The geometrical structures of all species, deprotonation, their halide complexes and anionic self-assembly dimer, have been considered in terms of their stabilities and thermodynamic properties and compared to the X-ray crystallographic data.

* Corresponding author. Tel.: +66 2218 7644; fax: +66 2254 1309.

E-mail address: vithaya.r@chula.ac.th (V. Ruangpornvisuti).



Scheme 1.

2. Computational methods

Structures of 3,4-dichloro-2,5-diamidopyrrole **LH**, its deprotonated species **L[−]**, dimeric species of anionic self-assembly and complexes with fluoride, chloride and hydroxide were optimized using the density functional theory (DFT) and the two-layered ONIOM(MO:MO) method [18–19] for the anionic self-assembly dimer. DFT calculations have been performed with the Becke's three-parameter exchange functional [20] with the Lee–Yang–Parr correlation functional (B3LYP) [21]. All geometry

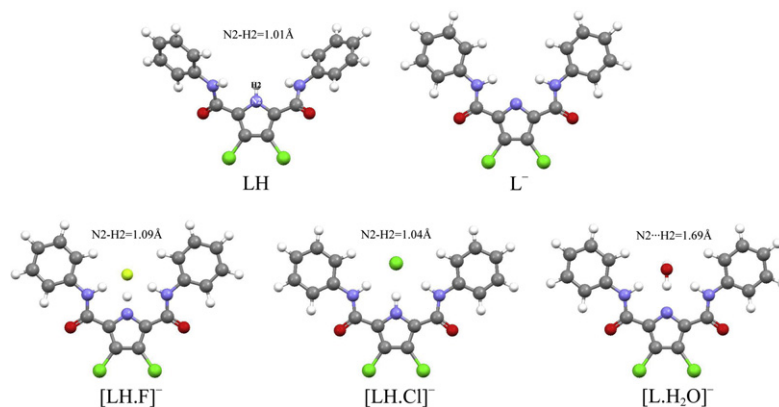


Fig. 1. The B3LYP/6-31G(d) optimized structures of **LH**, deprotonated species **L[−]** and its complexes with fluoride, chloride and hydroxide ions.

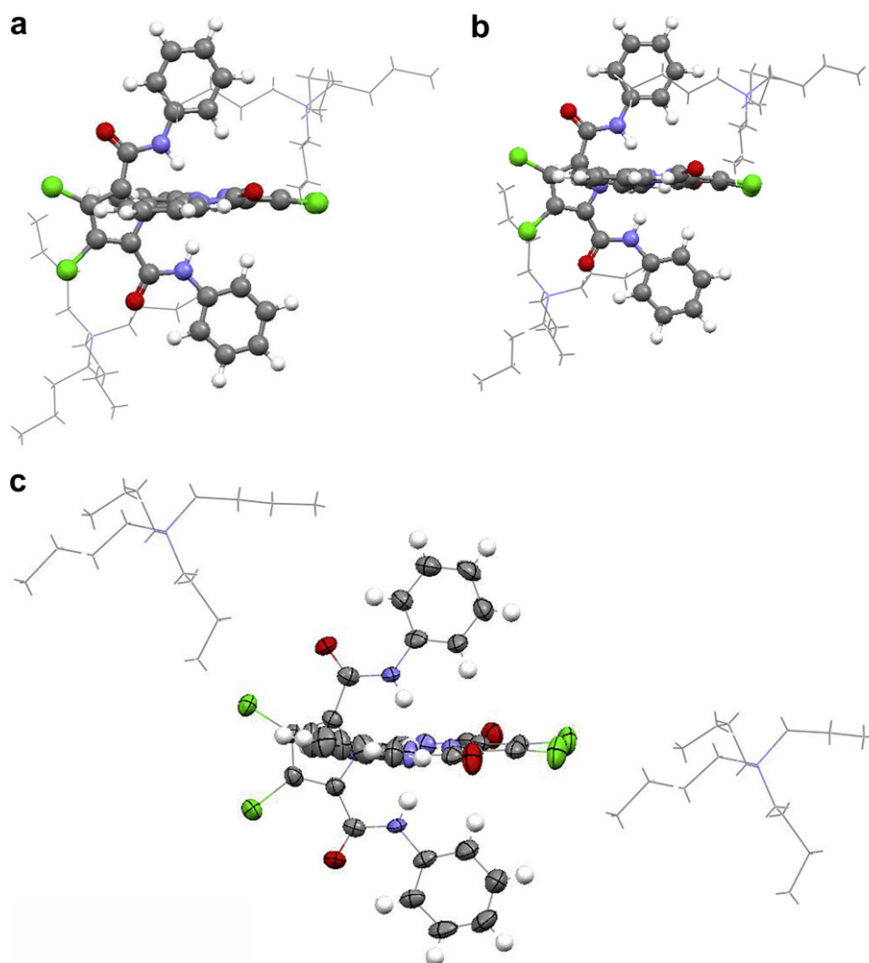
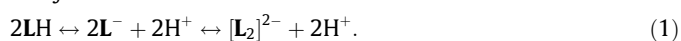


Fig. 2. The anionic self-assembly dimer as **[L₂.2TBA]** obtained from (a) the B3LYP/6-31G(d)-optimized, (b) ONIOM(B3LYP/6-31G(d):PM3)-optimized and (c) X-ray crystallographic structures.

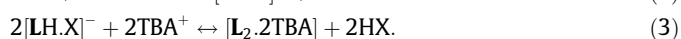
optimizations have been carried out using the MO computations at the B3LYP/6-31G(d) level and single point calculations at the B3LYP/6-31+G(d,p)//B3LYP/6-31G(d) level. The two-layered ONIOM(B3LYP/6-31G(d):PM3) method [22] was employed to optimize the large structure of anionic self-assembly dimer co-existing with two molecules of TBA as $[L_2.2TBA]$. Atoms of L_2 molecule and two TBA molecules were treated as high and low levels of theory, respectively. All calculations were performed with the Gaussian 03 program [23]. The Molden 4.2 program [24] was utilized to display the molecular structure, monitor the geometrical parameters and observe the molecular geometry convergence via the Gaussian output file. The molecular graphics of all related species were generated with the Mercury 1.4.2 program [25].

Stepwise deprotonation reactions of the system in presence and absence of the fluoride, chloride and hydroxide ions (X^-) are described by the following equations.

System without X^- :



System with X^- :



3. Results and discussion

3.1. Geometrical structure

The B3LYP/6-31G(d) optimized structures of LH, deprotonated species L^- and its complexes with fluoride $[LH.F]^-$, chloride

$[LH.Cl]^-$ and hydroxide ions in form of $[LH_2O]^-$ are shown in Fig. 1. It was found that the anionic self-assembly dimer in gas phase does not exist without two molecules of TBA (tetrabutylammonium) co-existing as counter ions. The gas phase of anionic self-assembly dimer is therefore present as species $[L_2.2TBA]$. The B3LYP/6-31G(d) and ONIOM(B3LYP/6-31G(d):PM3) optimized structures of $[L_2.2TBA]$ compared to the X-ray structure are shown in Fig. 2. It shows that two TBA molecules of the computed and the X-ray structures are situated in different space positions. It was found that the interaction between two L^- species in $[L_2.2TBA]$ is caused by salt-bridges $N1H1 \cdots N2'$, $N3H3 \cdots N2'$, $N1'H1' \cdots N2$ and $N3'H3' \cdots N2$, where prime mark (') indicates atom belonging to the other L^- ion.

Selected geometrical data for their structures in gas phase and the X-ray crystal structure of $[L_2.2TBA]$ are given in Table 1; their atoms are referred to atomic numbering as defined in Fig. 3.

3.2. Reaction energies

Reaction energies of deprotonation of the 3,4-dichloro-2,5-diamidopyrrole LH and dimerization of its deprotonated species L^- in systems with and without fluoride, chloride and hydroxide ions computed at the B3LYP/6-31G(d) and B3LYP/6-31+G(d,p)//B3LYP/6-31G(d) levels are shown in Table 2. Reaction energies of dimerization listed in Table 2 were derived from the total energies of $[L_2]^{2-}$ at the B3LYP/6-31G(d)//B3LYP/6-31G(d) and B3LYP/6-31+G(d,p)//B3LYP/6-31G(d) levels.

Relative stabilities of the anionic self-assembly dimers, $[L_2.2TBA]$ depending on anions of TBA-salts based on either the B3LYP/6-31+G(d,p)//B3LYP/6-31G(d) or B3LYP/6-31G(d) energies are in order: hydroxide $\gg$ fluoride $\gg$ chloride. Based on the

Table 1
Selected geometrical data for the structures of 3,4-dichloro-2,5-diamidopyrrole LH, L^- , $[LH.F]^-$, $[LH.Cl]^-$, $[LH_2O]^-$ and $[L_2.2TBA]$ dimer computed at the B3LYP/6-31G(d) level and the ONIOM(B3LYP/6-31G(d):PM3) for the $[L_2.2TBA]$

Parameter ^a	LH ^b	L ^{−b}	[LH.F] ^{−b}	[LH.Cl] ^{−b}	[L.H ₂ O] ^{−b}	[L ₂ .2TBA]		
						DFT ^b	ONIOM ^c	X-ray ^d
Bond distances (Å)								
C6–N1	1.4157	1.3901	1.4010	1.4084	1.3978	1.4046	1.4095	1.4007
C7–N1	1.3865	1.3956	1.4010	1.3770	1.3918	1.3879	1.3745	1.3750
C7–C8	1.4854	1.4703	1.4850	1.4872	1.4765	1.4787	1.4666	1.4676
C8–N2	1.3778	1.3599	1.3631	1.3712	1.3652	1.3626	1.3642	1.3646
C11–N2	1.3778	1.3599	1.3631	1.3712	1.3652	1.3635	1.3627	1.3641
C11–C12	1.4854	1.4703	1.4850	1.4871	1.4766	1.4703	1.4784	1.4652
C12–N3	1.3865	1.3956	1.3805	1.3770	1.3918	1.3732	1.3887	1.3759
C13–N3	1.4156	1.3901	1.4010	1.4084	1.3978	1.4106	1.4035	1.4052
N1–H1	1.0122	1.0156	1.0332	1.0243	1.0140	1.0201	1.0192	0.8811
N2–H2	1.0100	–	1.0879	1.0384	–	–	–	–
N3–H3	1.0122	1.0156	1.0333	1.0243	1.0141	1.0192	1.0191	0.8807
Bond angles (°)								
C6–N1–C7	128.19	129.68	127.98	127.36	128.67	127.18	127.91	127.83
N1–C7–C8	113.01	111.54	113.13	116.22	114.73	114.48	115.37	115.64
C7–C8–N2	122.90	120.74	121.62	125.55	123.80	122.91	122.49	121.44
C8–N2–C11	111.05	107.35	111.23	111.43	107.85	107.43	107.25	106.69
N2–C11–C12	122.91	120.74	121.62	125.55	123.81	122.33	122.78	121.73
C11–C12–N3	113.02	111.54	113.12	116.22	114.77	115.11	114.43	113.97
C12–N3–C13	128.19	129.68	127.98	127.37	128.67	128.26	127.12	127.50
Dihedral angles (°)								
C6–N1–C7–C8	176.74	−179.99	−170.97	−179.74	−177.25	177.28	176.81	−169.88
N1–C7–C8–N2	−33.49	0.00	12.55	1.16	6.81	−5.38	15.67	−1.04
C7–C8–N2–C11	179.44	180.00	−175.15	179.91	−179.83	179.49	179.59	178.02
C8–N2–C11–C12	179.43	−179.98	175.12	−179.91	179.88	−179.08	−179.76	177.45
N2–C11–C12–N3	−33.51	0.00	−12.50	−1.16	−6.21	12.62	−4.66	−2.42
C11–C12–N3–C13	176.73	179.99	170.98	179.74	177.59	178.15	175.47	−176.81

^a Atomic numbering is defined in Fig. 3.

^b At the B3LYP/6-31G(d) level of theory.

^c At the ONIOM(B3LYP/6-31G(d):PM3) approach, atoms of L_2 molecule and two TBA molecules treated as high and low levels of theory, respectively (see Fig. 2b).

^d Taken from Ref. [17].

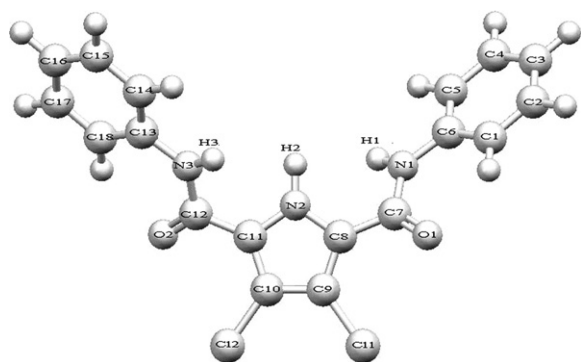


Fig. 3. Atomic numbering for LH structure.

Table 2

Reaction energies of deprotonation and dimerization of 3,4-dichloro-2,5-diamidopyrrole LH in systems with and without fluoride, chloride and hydroxide ions, computed at the B3LYP/6-31G(d) and B3LYP/6-31+G(d,p)//B3LYP/6-31G(d) levels

System/reactions	$\Delta_r E^a$	
	B3LYP/6-31+G(d,p)// B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-31G(d)
In the absence of X^- :		
$LH \leftrightarrow L^- + H^+$	308.48	313.25
$2L^- \leftrightarrow [L_2]^{2-}$ ^b	34.63	32.89
In the presence of F^- :		
Stepwise deprotonation		
$LH + TBA.F \leftrightarrow [LHF]^- + TBA^+$	15.10	10.97
$[LHF]^- \leftrightarrow L^- + HF$	18.13	29.72
Overall deprotonation		
$LH + TBA.F \leftrightarrow L^- + HF + TBA^+$	36.66	40.69
Dimerization		
$2[LHF]^- + 2TBA^+ \leftrightarrow [L_2.2TBA] + 2HF$	−79.34	−75.58
In the presence of Cl^- :		
Stepwise deprotonation		
$LH + TBA.Cl \leftrightarrow [LH.Cl]^- + TBA^+$	24.92	24.92
$[LH.Cl]^- \leftrightarrow L^- + HCl$	30.39	34.58
Overall deprotonation		
$LH + TBA.Cl \leftrightarrow L^- + HCl + TBA^+$	55.30	59.5
Dimerization		
$2[LH.Cl]^- + 2.TBA^+ \leftrightarrow [L_2.2TBA] + 2HCl$	−61.69	−66.88
In the presence of OH^- :		
Stepwise deprotonation		
$LH + TBA.OH \leftrightarrow [L.H_2O]^- + TBA^+$	4.82	−1.08
$[L.H_2O]^- \leftrightarrow L^- + H_2O$	8.86	14.00
Overall deprotonation		
$LH + TBA.OH \leftrightarrow L^- + H_2O + TBA^+$	13.68	12.92
Dimerization		
$2[L.H_2O]^- + 2.TBA^+ \leftrightarrow [L_2.2TBA] + 2H_2O$	−104.75	−107.03

^a In kcal/mol.

^b The structure was taken from the B3LYP/6-31G(d)-optimized geometry of $[L_2]^{2-}$ in $[L_2.2TBA]$ of which two TBA molecules were removed.

B3LYP/6-31+G(d,p)//B3LYP/6-31G(d)-energy calculations, deprotonation energies of 3,4-dichloro-2,5-diamidopyrrole LH in the presence of fluoride, chloride and hydroxide ions are more stable than those systems without the halide ions by 271.82, 253.48 and 294.80 kcal/mol, respectively. Dimerization of its deprotonated species L^- in the presence of fluoride, chloride and hydroxide ions are, respectively, stabilized by −79.34, −61.69 and −104.75 kcal/mol and more stable than the systems without fluoride, chloride

and hydroxide ions by 113.96, 96.32 and 139.38 kcal/mol, respectively.

Relative energy profile for deprotonation and dimerization of anionic self-assembly of systems without any anion is shown in Fig. 4. Relative energy profiles for deprotonation and dimerization of anionic self-assembly of systems with fluoride, chloride and hydroxide ions are shown in Figs. 5–7, respectively. The Relative energy profile for the system with hydroxide ion (see Fig. 7) is obviously different from the relative energy profiles for fluoride and chloride systems (see Figs. 5 and 6).

4. Conclusions

Relative stabilities of the anionic self-assembly dimer depended on the TBA-salts of anion are in order: hydroxide $\gg$ fluoride $\gg$ chloride. Based on the B3LYP/6-31+G(d,p)//B3LYP/6-31G(d)-energy calculations, deprotonation energies of 3,4-dichloro-2,5-diamidopyrrole LH in the presence of fluoride, chloride and hydroxide ions are more stable than those systems without the

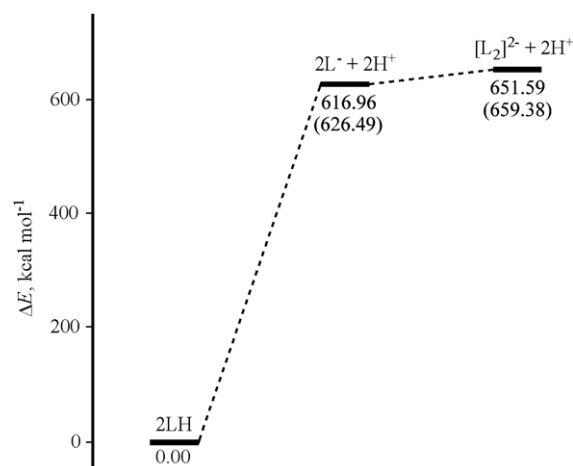


Fig. 4. Relative energy profile for deprotonation and anionic self-assembly dimerization of system without anion of LH computed at the B3LYP/6-31+G(d,p)//B3LYP/6-31G(d) and B3LYP/6-31G(d) (in parenthesis) levels.

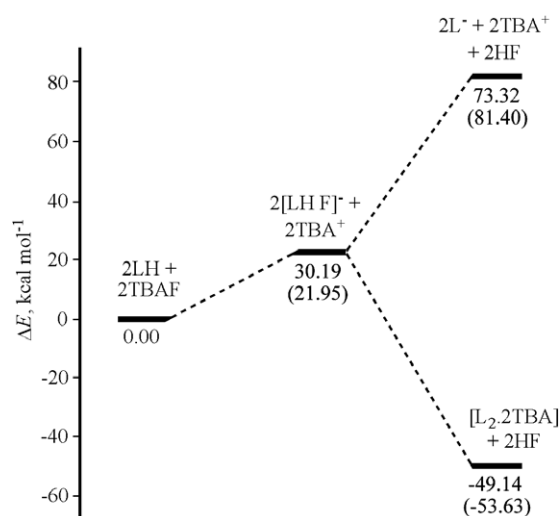


Fig. 5. Relative energy profile for deprotonation and anionic self-assembly dimerization of system with fluoride ion of LH computed at the B3LYP/6-31+G(d,p)//B3LYP/6-31G(d) and B3LYP/6-31G(d) (in parenthesis) levels.

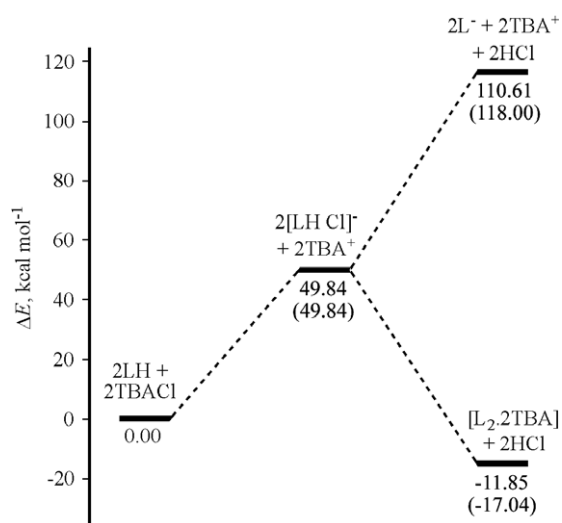


Fig. 6. Relative energy profile for deprotonation and anionic self-assembly dimerization of system with chloride ion of LH computed at the B3LYP/6-31+G(d,p)//B3LYP/6-31G(d) and B3LYP/6-31G(d) (in parenthesis) levels.

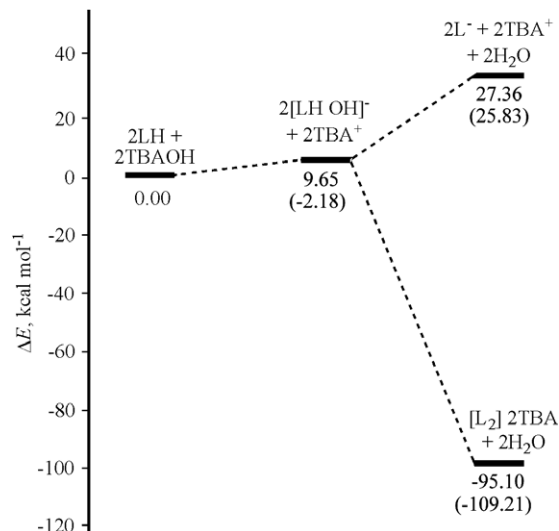


Fig. 7. Relative energy profile for deprotonation and anionic self-assembly dimerization of system with hydroxide ion of LH computed at the B3LYP/6-31+G(d,p)//B3LYP/6-31G(d) and B3LYP/6-31G(d) (in parenthesis) levels.

halide ions by 271.82, 253.48 and 294.80 kcal/mol, respectively. Dimerization of its deprotonated species L^- in the presence of fluoride, chloride and hydroxide ions are, respectively, stabilized by -79.34 , -61.69 and -104.75 kcal/mol and more stable than the systems without fluoride, chloride and hydroxide ions by 113.96, 96.32 and 139.38 kcal/mol, respectively.

The B3LYP/6-31G(d)-optimized structure of self-assembly dimer obtained as co-existing with TBA ions as $[L_2 \cdot 2TBA]$ shows good agreement with its X-ray crystallographic structure. Both deprotonation of LH and dimerization of L^- in the presence of hydroxide as TBA.OH are the most stable reactions as compared to the systems of fluoride and chloride ions. Only hydroxide can induce a pyrrole proton transfer from a molecule of LH to afford a molecule of water.

nation of LH and dimerization of L^- in the presence of hydroxide as TBA.OH are the most stable reactions as compared to the systems of fluoride and chloride ions. Only hydroxide can induce a pyrrole proton transfer from a molecule of LH to afford a molecule of water.

Acknowledgements

We thank the Thailand Research Fund (TRF) and Center for Innovation in Chemistry: Postgraduate Education and Research Program in Chemistry (PERCH-CIC) for financial support (to K.N.). The Sila Cluster Computer Center, the Research and Development Institute, Ramkhamhaeng University is acknowledged for providing us the computing time. We also thank Professor Dr. Apichart Suksamrarn for his helpful suggestions.

References

- [1] P.D. Beer, P.A. Gale, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001) 486.
- [2] T. Gunnlaugsson, M. Glynn, G.M. Tocci (née Hussey), P.E. Kruger, F.M. Pfeffer, *Coord. Chem. Rev.* 250 (2006) 3094.
- [3] S.O. Kang, D. Powell, V.W. Day, K. Bowman-James, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 1921.
- [4] I.G. Shenderovich, P.M. Tolstoy, N.S. Golubev, S.N. Smirnov, G.S. Denisov, H.H. Limbach, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 11710.
- [5] L.S. Evans, P.A. Gale, M.E. Light, R. Quesada, *Chem. Commun.* (2006) 965.
- [6] S.J. Brooks, L.S. Evans, P.A. Gale, M.B. Hursthouse, M.E. Light, *Chem. Commun.* (2005) 734.
- [7] A.M. Costero, M.J. Banuls, M.J. Aurell, M.D. Ward, S. Argent, *Tetrahedron* 60 (2004) 9471.
- [8] B. Liu, H. Tian, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 2681.
- [9] S.J. Coles, J.G. Frey, P.A. Glæ, M.B. Hursthouse, M.E. Light, K. Navakhun, G.L. Thomas, *Chem. Commun.* (2003) 568.
- [10] M.E. Light, P.A. Gale, K. Navakhun, *Acta Cryst. E62* (2006) o1097.
- [11] S. Camiolo, P.A. Gale, M.B. Hursthouse, M.E. Light, *Org. Biomol. Chem.* 1 (2003) 741.
- [12] P.A. Gale, K. Navakhun, S. Camiolo, M.E. Light, M.B. Hursthouse, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 11228.
- [13] M.E. Light, P.A. Gale, K. Navakhun, *Acta Cryst. E61* (2005) o1300.
- [14] M.E. Light, P.A. Gale, K. Navakhun, *Acta Cryst. E61* (2005) o1302.
- [15] K. Navakhun, V. Ruangpornvisuti, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 772 (2006) 23.
- [16] K. Navakhun, V. Ruangpornvisuti, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 806 (2007) 145.
- [17] S. Camiolo, P.A. Gale, M.B. Hursthouse, M.E. Light, A.J. Shi, *Chem. Commun.* (2002) 758.
- [18] F. Maseras, K. Morokuma, *J. Comput. Chem.* 16 (1995) 1170.
- [19] S. Humbel, S. Sieber, K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* 105 (1996) 1959.
- [20] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
- [21] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B37* (1988) 785.
- [22] B. Wanno, A.J. Du, V. Ruangpornvisuti, S.C. Smith, *Chem. Phys. Lett.* 436 (2007) 218.
- [23] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian 03, Revision B.03, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2003.
- [24] MOLDEN 4.2: G. Schaftenaar, CAOS/CAMM Center Nijmegen, Toernooiveld, Nijmegen, The Netherlands, 1991.
- [25] MERCURY 1.4.2: The Cambridge Crystallographic Data Centre, Cambridge, UK, 2004.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Molecular Structure: THEOCHEM

journal homepage: www.elsevier.com/locate/theochem

Short communication

Non-rigid bis-(2,5-diamidopyrrole) receptor, its deprotonated species and their complexes with fluoride, chloride and hydroxide ions

Korakot Navakhun^a, Vithaya Ruangpornvisuti^{b,*}^aDepartment of Chemistry and Center of Excellence for Innovation in Chemistry, Faculty of Science, Ramkhamhaeng University, Huamark, Bangkok, Bangkok 10240, Thailand^bSupramolecular Chemistry Research Unit, Department of Chemistry, Faculty of Science, Center for Petroleum, Petrochemicals and Advanced Materials, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:

Received 28 January 2009

Received in revised form 21 April 2009

Accepted 22 April 2009

Available online xxxx

Keywords:

2,5-Diamidopyrrole derivative

Deprotonation

Halide complexes

DFT

Energetics

Thermodynamics

ABSTRACT

The molecular structures of the 4-aminomethyl-phenylamino-bis-(3,4-dichloro-5-phenylcarbamoyl-1*H*-pyrrole-2-carboxamide), (LH_2), its deprotonated species (LH^- and L^{2-}) and their complexes with the fluoride, chloride and hydroxide ions were obtained using the DFT/B3LYP/6-31G(d) method. Energetics, and thermodynamics and equilibrium constants of the deprotonation process of the LH_2 in the presence and absence of the fluoride, chloride and hydroxide ions including their complexations obtained at the B3LYP/6-31G(d) level with ZPVE correction and the B3LYP/6-31+G(d,p)//B3LYP/6-31G(d) (for the energies) are reported. The B3LYP/6-31G(d)-optimized geometrical data for the species L^{2-} is in good agreement with its corresponding X-ray crystallographic data. The energy profiles for deprotonation of the LH_2 and their complexes with the fluoride, chloride and hydroxide ions are demonstrated.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Pyrrole-containing amide groups which appended to the 2,5-positions of the pyrrole ring have been used as anion receptors [1–7]. These 2,5-diamidopyrroles systems probably refer to the isophthalic amide anion receptors synthesized by Crabtree and co-workers which their derivatives have been also studied continuously [8–10]. To enhance the anions binding properties of these receptors, the functional groups, quite often are electron withdrawing groups, must be attached into the structure of the compounds. For example, the nitro group is the one that has been also used as electron withdrawing groups to the amide links [11]. The chlorine moieties were added in 3- and 4-positions of the pyrrole rings increasing the acidity of pyrrole NH groups and therefore allow the receptors to form the stronger hydrogen bonds to the putative anionic guests [9–11]. Not only the anion binding affinity of these receptors has been improved but also the unusual deprotonation process at the NH-pyrrolic proton was obtained in the present of fluoride and hydroxide ions [12–14]. However, chloride ion, in this case, prefers to induce the complexation process than acts as the catalyst in the deprotonation reaction [15]. These processes have been studied using the molecular models calculating with the molecular orbital theory, the density functional theory

(DFT) [16–18]. In this work, 4-aminomethyl-phenylamino-bis-(3,4-dichloro-5-phenylcarbamoyl-1*H*-pyrrole-2-carboxamide), LH_2 , containing two 3,4-dichloro-2,5-diamidopyrrole subunits and non-rigid linker, 1,4-dimethylphenyl group, has been theoretically investigated using DFT method. The geometrical structures of all species were evaluated in terms of stabilities and thermodynamic properties of all deprotonation reactions with and without anions (F^- , Cl^- and OH^-) comparing to the X-ray crystallographic data.

2. Computational details

Geometries of various species of the compound LH_2 , its deprotonated species and its complexes with fluoride, chloride and hydroxide ions were optimized using density functional theory (DFT) method. DFT calculations have been performed with the Becke's three-parameter exchange functional [19] with the Lee–Yang–Parr correlation functional (B3LYP) [20]. All geometry optimizations have been carried out using the MO computations at the B3LYP/6-31+G(d)//B3LYP/6-31G(d) level and B3LYP/6-31G(d) with ZPVE correction. All calculations were performed with the Gaussian 03 program [21]. The molecular graphics of all related species were generated with the GaussView 3.07 program [22]. The standard enthalpy ΔH_{298} and Gibbs free energy changes ΔG_{298} of all deprotonation of LH_2 systems have been derived from the frequency calculations at the B3LYP/6-31G(d) level of theory. Deprotonation constant, K at 298.15 K and 1 atm for all reactions

* Corresponding author. Tel.: +66 2218 7644; fax: +66 2254 1309.

E-mail address: vithaya.r@chula.ac.th (V. Ruangpornvisuti).

is evaluated using a thermodynamic equation $\Delta G^0 = -RT \ln K$ as applied in the previous works [23–26].

Stepwise deprotonation reactions of the system in are defined as shown in Eqs. (1) and (2). The system in presence of each anion, X^- (fluoride, chloride and hydroxide ions), reaction mechanisms are separated into two paths. Therefore, all related reaction steps are shown in Eqs. (3)–(7).



System with X^- :



3. Results and discussion

The B3LYP/6-31G(d)-optimized structures of the deprotonated species, neutral forms, their complexes with fluoride, chloride

and hydroxide ions are shown in Fig. 1. The B3LYP/6-31G(d)-optimized geometrical data for the deprotonated form represented as species L^{2-} are in good agreement with its corresponding X-ray crystallographic data. The magnitudes of the dihedral angles C12–N3–C13–C14 and N2–C11–C12–N3 are in increasing orders: $\text{LH}^- \approx \text{LH}_2 < \text{L}^{2-}$ and $\text{LH}^- \approx \text{L}^{2-} < \text{LH}_2$, respectively.

The deprotonation mechanism of the LH_2 is composed of two reaction steps as shown in Eqs. (1) and (2). The relative energy profile for the deprotonation process of the absence of anion for LH_2 is shown in Fig. 2. In the absence of halide ion, the first and second deprotonations of the LH_2 computed at the B3LYP/6-31+G(d,p)//B3LYP/6-31G(d) level are 339.92 and 680.06 kcal/mol (335.52 and 672.77 kcal/mol at the B3LYP/6-31G(d) energies), respectively, see Fig. 2(a). The relative stabilities of all species of the LH_2 are in decreasing order: $\text{LH}_2 > \text{LH}^- > \text{L}^{2-}$. These results correspond to the relative stabilities of protonated species of calix[4]-cyclen-benzo-crown-6 [27] and salicylaldehydes and triethylenetetramine [28]. The energy profile for the complexation of the LH_2 with the fluoride ion and their dissociation is shown in Fig. 2(a). The relative energies in kcal/mol of all related species based on mass balance of $\text{LH}_2 + 2\text{F}^-$, computed at the B3LYP/6-31G(d) with ZPVE correction are listed in Table 1. The reaction energies and thermodynamic quantities of the deprotonated species of the LH_2 , their complexations with halide anions and equilibrium constants, computed at the B3LYP/6-31G(d) level

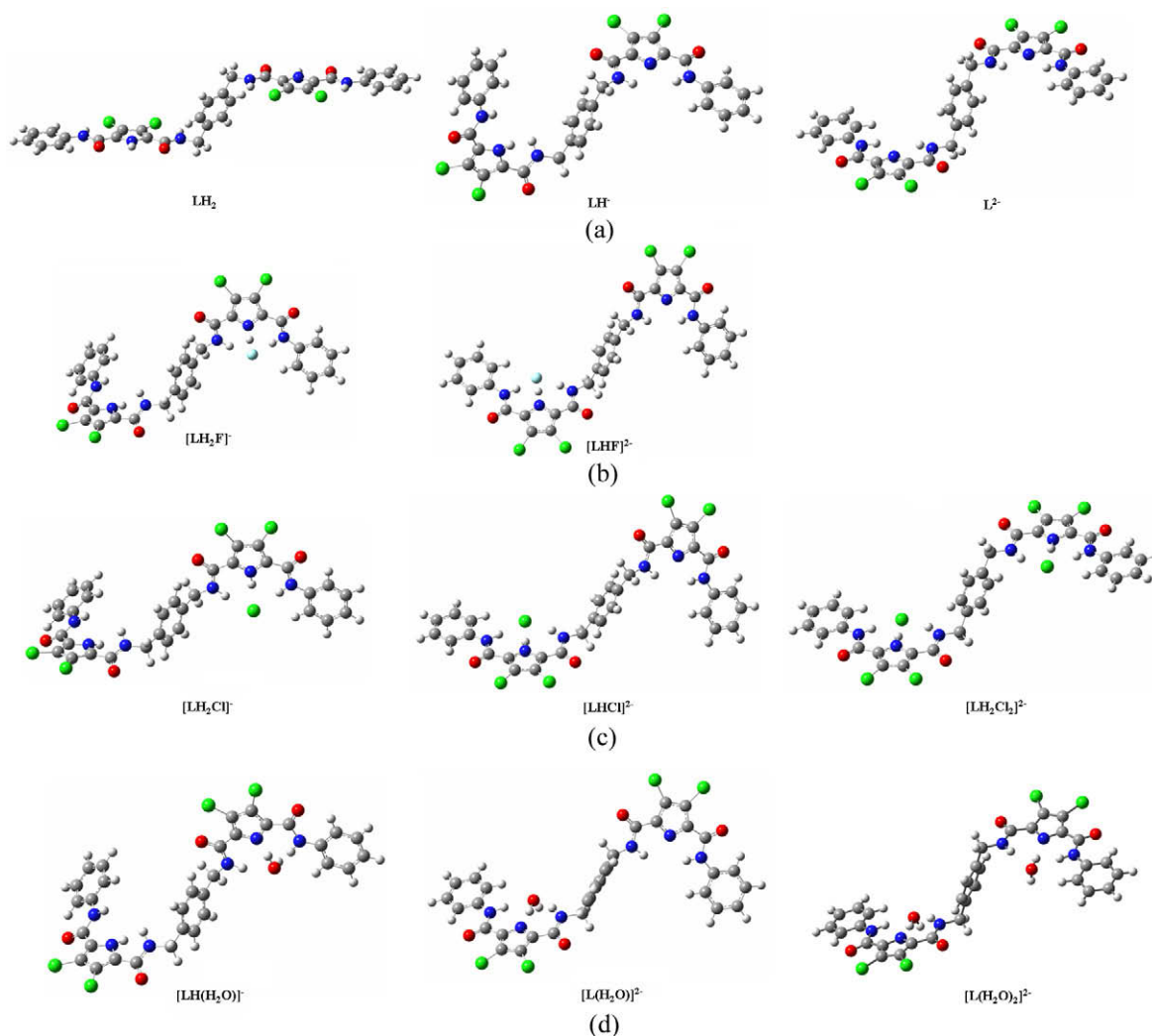


Fig. 1. The B3LYP/6-31G(d)-optimized structures of (a) the various species of the LH_2 , their complexes with (b) fluoride, (c) chloride and (d) hydroxide ions.

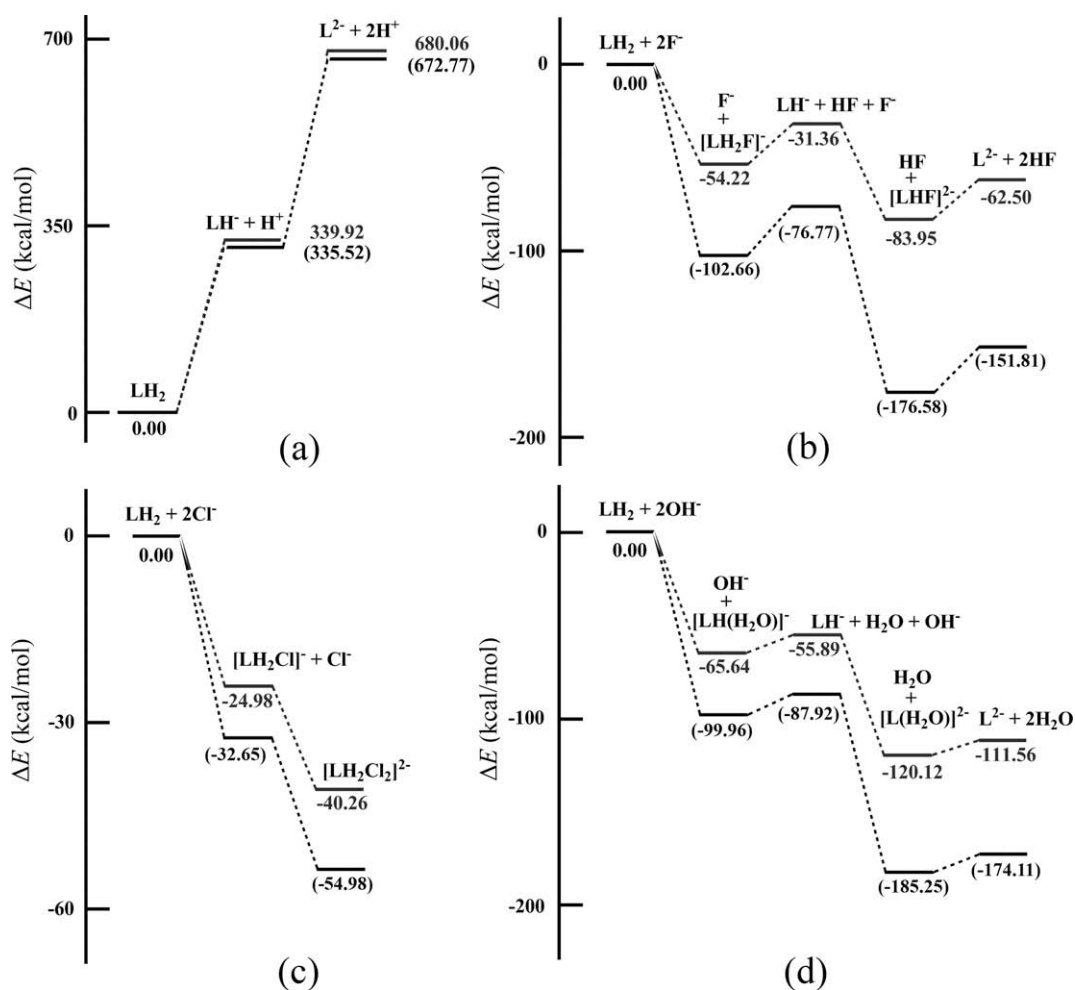


Fig. 2. The relative energy profile for deprotonation of the LH_2 in the system (a) without anion, (b) the presence of fluoride ion, (c) the presence of chloride ion and (d) the presence of hydroxide ion, computed at the B3LYP/6-31+G(d,p)//B3LYP/6-31G(d) and the B3LYP/6-31G(d) with ZPVE correction (in parentheses).

of theory are listed in Table 2. Their reaction steps for the complexes with fluoride ion correspond to Eqs. (3)–(6). The energy profile for the complexation of the LH_2 with the fluoride ion and their dissociation is shown in Fig. 2(b). The relative energies in kcal/mol of all related species based on mass balance of $\text{LH}_2 + 2\text{Cl}^-$, computed at the B3LYP/6-31G(d) with ZPVE correction are listed in Table 1. Their reaction steps for the complexes with chloride ion correspond to Eqs. (3)–(5) and (7). The energy profile for the complexation of the LH_2 with the fluoride ion and their dissociation is shown in Fig. 2(c). The relative energies in

kcal/mol of all related species based on mass balance of $\text{LH}_2 + 2\text{OH}^-$, computed at the B3LYP/6-31+G(d,p)//B3LYP/6-31G(d) and B3LYP/6-31G(d) levels are listed in Table 1. Their reaction steps for the complexes with hydroxide ion correspond to Eqs. (3)–(6). Fig. 2(d) shows that proton transfer occur during the complexations of the LH^- and L^{2-} complexes with hydroxide ion and afford mono- ($[\text{LH}(\text{H}_2\text{O})]^-$) and diaqua ($[\text{L}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$) complexes, respectively. The complexations of all studied complexes as listed in Table 2 are spontaneous and exothermic reactions. The fluoride and hydroxide complexes are very stable and much

Table 1

The relative energies of all involved species relative to reactants $\text{LH}_2 + 2\text{X}^-$ ($\text{X}^- = \text{F}^-, \text{Cl}^-$ and OH^-), computed at the B3LYP/6-31+G(d,p)//B3LYP/6-31G(d) and B3LYP/6-31G(d) (in parentheses).

System/anionic guest	ΔE^a					
In presence of X^-	$\text{LH}_2 + 2\text{X}^-$	$[\text{LH}_2\text{X}]^- + \text{X}^-$	$\text{LH}^- + \text{HX} + \text{X}^-$	$[\text{LH}_2\text{X}]^{2-} + \text{HX}$	$\text{L}^{2-} + 2\text{HX}$	$[\text{LH}_2\text{X}_2]^{2-}$
F^-	0.00	-54.22 (-102.66)	-31.36 (-76.77)	-83.95 (-176.58)	-62.50 (-151.81)	- ^b
Cl^-	0.00	-24.98 (-32.65)	- ^b	- ^b	- ^b	-40.26 (-54.98)
OH^-	0.00	-65.64 (-99.96)	-55.89 (-87.92)	-120.12 (-185.25)	-111.56 (-174.11)	- ^b
In absence of X^-	LH_2		$\text{LH}^- + \text{H}^+$		$\text{L}^{2-} + 2\text{H}^+$	
	0.00		339.92 (335.52)		680.06 (672.77)	

^a In kcal/mol.

^b Not exist.

Table 2

The reaction energies and thermodynamic quantities of the deprotonated species of LH_2 , their complexations with anions and equilibrium constants, computed at the B3LYP/6-31G(d) level with ZPVE correction.

System/reaction	ΔE^a	ΔH_{298}^a	ΔG_{298}^a	K_{298}
<i>In the absence of X^-</i>				
$\text{LH}_2 \rightarrow \text{LH}^- + \text{H}^+$	335.52	335.68	334.14	--^b
$\text{LH}^- \rightarrow \text{L}^{2-} + \text{H}^+$	337.25	337.02	337.95	--^b
<i>In the presence of F^-</i>				
$\text{LH}_2 + \text{F}^- \rightarrow [\text{LH}_2\text{F}]^-$	−102.66	−103.20	−95.42	1.57×10^{70}
$[\text{LH}_2\text{F}]^- \rightarrow \text{LH}^- + \text{HF}$	25.89	27.19	15.84	2.22×10^{-12}
$\text{LH}^- + \text{F}^- \rightarrow [\text{LHF}]^{2-}$	−99.81	−100.69	−90.89	7.38×10^{66}
$[\text{LHF}]^{2-} \rightarrow \text{L}^{2-} + \text{HF}$	24.77	26.02	15.12	7.51×10^{-12}
<i>In the presence of Cl^-</i>				
$\text{LH}_2 + \text{Cl}^- \rightarrow [\text{LH}_2\text{Cl}]^-$	−32.65	−32.10	−26.06	1.50×10^{19}
$[\text{LH}_2\text{Cl}]^- \rightarrow \text{LH}^- + \text{HCl}$	31.33	31.53	21.57	1.37×10^{-16}
$\text{LH}^- + \text{Cl}^- \rightarrow [\text{LHCl}]^{2-}$	−29.66	−29.51	−21.39	5.42×10^{15}
$[\text{LHCl}]^{2-} \rightarrow \text{L}^{2-} + \text{HCl}$	30.07	30.29	20.69	5.98×10^{-16}
$[\text{LH}_2\text{Cl}]^- + \text{Cl}^- \rightarrow [\text{LH}_2\text{Cl}_2]^{2-}$	−22.32	−23.94	−9.18	5.69×10^6
<i>In the presence of OH^-</i>				
$\text{LH}_2 + \text{OH}^- \rightarrow [\text{LH}(\text{H}_2\text{O})]^-$	−99.96	−99.71	−92.14	6.05×10^{67}
$[\text{LH}(\text{H}_2\text{O})]^- \rightarrow \text{LH}^- + \text{H}_2\text{O}$	12.04	11.25	1.97	3.53×10^{-2}
$\text{LH}^- + \text{OH}^- \rightarrow [\text{L}(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$	−97.33	−97.41	−88.06	6.06×10^{64}
$[\text{L}(\text{H}_2\text{O})]^{2-} \rightarrow \text{L}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	11.15	11.29	1.70	5.59×10^{-2}
$[\text{LH}(\text{H}_2\text{O})]^- + \text{OH}^- \rightarrow [\text{L}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$	−96.90	−96.97	−88.05	5.94×10^{64}
<i>Overall reactions</i>				
$\text{LH}_2 \rightarrow \text{L}^{2-} + 2\text{H}^+$	672.77	672.71	672.08	--^b
$\text{LH}_2 + 2\text{F}^- \rightarrow \text{L}^{2-} + 2\text{HF}$	−151.81	−150.69	−155.35	--^c
$\text{LH}_2 + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{L}^{2-} + 2\text{HCl}$	−0.90	0.22	−5.19	6.62×10^3
$\text{LH}_2 + 2\text{Cl}^- \rightarrow [\text{LH}_2\text{Cl}_2]^-$	−54.98	−56.03	−35.25	8.52×10^{25}
$\text{LH}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{L}^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	−174.11	−173.58	−176.52	--^c
$\text{LH}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow [\text{L}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$	−196.86	−196.69	−180.18	--^c

^a In kcal/mol.

^b Very small value.

^c Very large value.

more stable than the chloride complexes. The overall association constants based on their basic components namely the LH_2 , fluoride, chloride and hydroxide, listed in Table 2 show also their spontaneous complexation.

The structures of the 4-aminomethyl-phenylamino-bis-(3,4-dichloro-5-phenylcarbamoyl-1H-pyrrole-2-carboxamide), its deprotonated species and their complexes with the fluoride, chloride and hydroxide ions were obtained using the B3LYP/6-31G(d) calculations. Energetics, and thermodynamics and equilibrium constants of the deprotonation process of the LH_2 in the presence and absence of the fluoride, chloride and hydroxide ions including their complexations obtained at the B3LYP/6-31G(d) level with ZPVE correction and the B3LYP/6-31+G(d,p)//B3LYP/6-31G(d) (for the energy profiles) are reported. The B3LYP/6-31G(d)-optimized geometrical data for the species L^{2-} is in good agreement with its corresponding X-ray crystallographic data. The complexations of all the studied complexes either in terms of the cumulative or overall reaction are a spontaneous process.

Acknowledgements

We thank the Thailand Research Fund (TRF) for financial support to K.N. The Center of Excellence for Innovation in Chemistry (PERCH-CIC), Commission on Higher Education, Ministry of Education and the Sila Cluster Computer Center, the Research and Development Institute, Ramkhamhaeng University are gratefully acknowledged.

References

- [1] P.D. Beer, P.A. Gale, Angew. Chem. Int. Ed. 40 (2001) 486.
- [2] J.L. Sessler, S. Camiolo, P.A. Gale, Coord. Chem. Rev. 240 (2003) 17.
- [3] P.A. Gale, Coord. Chem. Rev. 240 (2003) 191.
- [4] P.A. Gale, R. Quesada, Coord. Chem. Rev. 250 (2006) 3219.
- [5] J.L. Sessler, P.A. Gale, W.-S. Cho, in: J.F. Stoddart (Ed.), Anion Receptor Chemistry (Monographs in Supramolecular Chemistry), RSC, Cambridge, 2006.
- [6] K. Navakhun, P.A. Gale, S. Camiolo, M.E. Light, M.B. Hursthouse, Chem. Commun. (2002) 2084.
- [7] P.A. Gale, M.E. Light, B. McNally, K. Navakhun, K.E. Sliwinski, B.D. Smith, Chem. Commun. (2005) 3773.
- [8] K. Kavallieratos, S.R. de Gala, D.J. Austin, R.H. Crabtree, J. Am. Chem. Soc. 119 (1997) 2325.
- [9] S.J. Coles, J.G. Frey, P.A. Gale, M.B. Hursthouse, M.E. Light, K. Navakhun, G.L. Thomas, Chem. Commun. (2003) 568.
- [10] M.E. Light, P.A. Gale, K. Navakhun, Acta Crystallogr. E62 (2006) o1097.
- [11] S. Camiolo, P.A. Gale, M.B. Hursthouse, M.E. Light, Org. Biomol. Chem. 1 (2003) 741.
- [12] S. Camiolo, P.A. Gale, M.B. Hursthouse, M.E. Light, A.J. Shi, Chem. Commun. (2002) 758.
- [13] P.A. Gale, K. Navakhun, S. Camiolo, M.E. Light, M.B. Hursthouse, J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) 11228.
- [14] M.E. Light, P.A. Gale, K. Navakhun, M. Maynard-Smith, Acta Crystallogr. E61 (2005) o1302.
- [15] M.E. Light, P.A. Gale, K. Navakhun, Acta Crystallogr. E61 (2005) o1300.
- [16] K. Navakhun, V. Ruangpornvisuti, J. Mol. Struct. (Theochem) 772 (2006) 23.
- [17] K. Navakhun, V. Ruangpornvisuti, J. Mol. Struct. (Theochem) 806 (2007) 145.
- [18] K. Navakhun, V. Ruangpornvisuti, J. Mol. Struct. (Theochem) 864 (2008) 26.
- [19] A.D. Becke, J. Chem. Phys. 98 (1993) 5648.
- [20] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev. B37 (1988) 785.
- [21] M.J. Frisch et al., Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2006.
- [22] GaussView 03, Revision 3.07, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2006.
- [23] K. Thipyaopong, Y. Arano, V. Ruangpornvisuti, J. Mol. Struct. (Theochem) 14 (2004) 65.
- [24] V. Ruangpornvisuti, B. Wann, J. Mol. Model. 10 (2004) 418.
- [25] B. Wann, V. Ruangpornvisuti, Chem. Phys. Lett. 415 (2005) 176.
- [26] K. Thipyaopong, V. Ruangpornvisuti, J. Mol. Struct. 891 (2008) 1.
- [27] T. Boonchu, B. Pulpoka, V. Ruangpornvisuti, Bull. Korean Soc. 25 (2004) 819.
- [28] N. Chantarasiri, V. Ruangpornvisuti, N. Muangsiri, H. Detsen, T. Mananunsap, C. Batiya, N. Chaichit, J. Mol. Struct. 701 (2004) 93.

การสังเคราะห์สารอนุพันธ์ไอโซพทาลาไมด์เพื่อใช้เป็นสารรับไอออนลบ

กมลวรรณ น้อยกมล และ กรกฎ นวคุณ*

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยรามคำแหง บางกะปิ กรุงเทพฯ 10240

E-mail : korakot@ram1.ru.ac.th, n_korakot@ru.ac.th

บทคัดย่อ

สังเคราะห์สาร N,N'-bis(4-Nitrophenyl)Isophthalamide โดยใช้ Isophthaloyl Chloride และ 4-Nitroaniline เป็นสารตั้งต้น ศึกษาถึงสมบัติการรับไอออนลบโดยการตกผลึกร่วมกับ Tetrabutylammonium fluoride (TBAF) และ Tetrabutylammonium chloride (TBACl) พบว่าได้ผลึกเป็นรูปแท่งและแผ่น ตามลำดับ สามารถหาโครงสร้างได้จากเทคนิค X-ray Spectroscopy และศึกษาสมบัติการรับไอออนลบโดยใช้วิธีเคมีคำนวณเพื่อหาโครงสร้างที่เหมาะสมและหาค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์โดยใช้โปรแกรม GAUSSIAN03 พบว่า N,N'-bis(4-Nitrophenyl)Isophthalamide สามารถรับ F^- ได้ดีกว่า Br^- และ Cl^- ตามลำดับ

คำสำคัญ เคมีโคออร์ดิเนชันของไอออนลบ, เคมีซูปรามอเลคิวลาร์, สารรับไอออนลบชนิดไอโซพทาลาไมด์, การจับไอออนลบ, ดีเอฟที

Keywords Anion coordination chemistry, Supramolecular chemistry, Isophthalamide based Anion receptors, Anion binding, DFT

1. บทนำ

ในการศึกษาสมบัติการจับกับไอออนลบของสารรับไอออนลบนั้น มีความจำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องมีการออกแบบโมเลกุลของสารรับไอออนลบให้เหมาะสม โดยพิจารณาว่าไอออนลบที่ต้องการศึกษานั้นเป็นชนิดใด และอยู่ในสภาวะแวดล้อมแบบใด นอกจากนี้หมู่ฟังก์ชันที่ใช้เป็นองค์ประกอบในโมเลกุลของสารรับไอออนลบ ก็มีความสำคัญ โครงสร้างไอโซพทาลาไมด์เป็นโครงสร้างหนึ่งที่ถูกใช้เป็นส่วนประกอบที่สำคัญในการออกแบบสารรับไอออนลบที่มีสมบัติในการจับกับไอออนลบได้ดียิ่งขึ้น ดังนั้นการวิจัยในด้านดังกล่าวจะทำให้ได้สารรับไอออนลบชนิดไอโซพทาลาไมด์จากการสังเคราะห์กระบวนการ และปัจจัยที่เหมาะสมของการเกิดจับกับไอออนลบของสารรับไอออนลบชนิดไอโซพทาลาไมด์ รวมถึงอาจนำไปใช้พัฒนาเป็นเครื่องมือนาโนได้ต่อไป

2. วัตถุประสงค์

2.1 เพื่อสังเคราะห์สารรับไอออนลบบางชนิดที่มีโครงสร้างไอโซพทาลาไมด์เป็นองค์ประกอบ

2.2 เพื่อศึกษาถึงสมบัติการจับกับไอออนลบบางชนิดของสารที่สังเคราะห์ได้

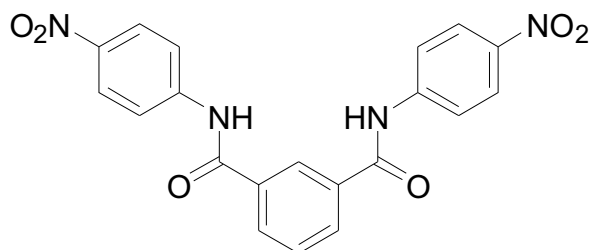
2.3 เพื่อหาโครงสร้างที่เสถียรและคำนวณหาค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์ ของสารประกอบเชิงซ้อนของสารรับไอออนลบชนิดไอโซพทาลาไมด์บางชนิด กับไอออนลบโดยวิธีทางเคมีคำนวณ

3. วิธีการดำเนินงานวิจัย

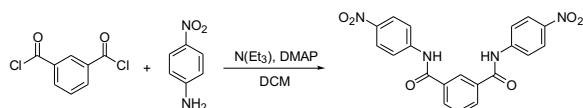
3.1 การสังเคราะห์

สังเคราะห์สารรับไอออนลบที่มีโครงสร้างของ

Isophththalamide เป็นองค์ประกอบ ซึ่งก็คือ N,N'-bis(4-Nitrophenyl)Isophththalamide



รูปที่ 3.1 สารประกอบ N,N'-bis(4-Nitrophenyl) Isophththalamide



รูปที่ 3.2 สมการเคมีแสดงการสังเคราะห์สารประกอบ N,N'-bis(4-Nitrophenyl)Isophththalamide

3.2 สารเคมีและอุปกรณ์

3.2.1 สารเคมี

- Isophthaloyl Chloride
- 4-Nitroaniline
- Triethylaniline (N(Et)₃)
- 4-Dimethylaminopyridine(DMSO)
- Dichloromethane (DCM)
- Methanol
- Distilled Water

3.2.2 อุปกรณ์

- เครื่อง NMR Spectroscopy
- เครื่อง Mass Spectroscopy
- เครื่อง X-ray Spectroscopy
- เครื่องชั่ง
- เตาอบ
- เครื่องกรองดูด
- เครื่องแก้ว

3.3 วิธีการสังเคราะห์

3.3.1 ชั่ง Isophthaloyl chloride 1 กรัม (1 eq.) ละลายใน Dichloromethane 100 มิลลิลิตร

3.3.2 ชั่ง 4-Nitroaniline 1.7 กรัม (2.5 eq.), Triethylamine 1.98 กรัม (4 eq.) และ 4-Dimethylaminopyridine 5 มิลลิกรัม ละลายใน Dichloromethane 100 มิลลิลิตร

3.3.3 ผสมสารละลายข้อ 1 และข้อ 2 เข้าด้วยกัน คนทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง

3.3.4 ระบาย ออก Dichloromethane ออก เติมน้ำ 100 มิลลิลิตร คนทิ้งไว้ 10 นาที

3.3.5 กรองของแข็งสีเหลืองที่ได้ ล้างด้วยน้ำกลั่น Dichloromethane และ Methanol ชนิดละ 30 มิลลิลิตร ตามลำดับ

3.3.6 อบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ได้ของแข็งสีเหลืองหนัก 0.3603 กรัม

%yield = 18% , Melting point > 280 °C

3.4 การพิสูจน์โครงสร้าง

พิสูจน์โครงสร้างของสารที่สังเคราะห์โดยใช้เทคนิคต่างๆ ดังนี้

ES⁺ mass spectrum: m/z (%):

407 (68) [M+H]⁺, 429 (28) [M+Na]⁺

Microanalysis (CHN analysis)

Calc. for C₂₀H₁₄N₄O₆: C 59.12, H 3.47, N 13.79 ;

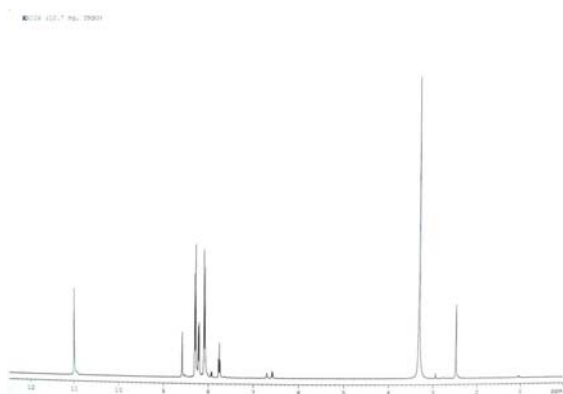
found: C 58.80, H 3.13, N 13.68

¹H NMR 400 MHz in DMSO-d₆

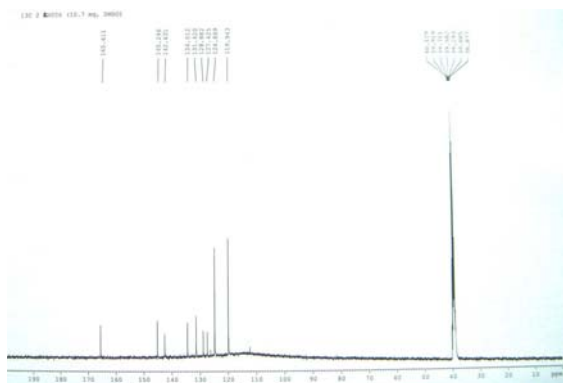
δ(ppm) 7.75 (t, 1H meta to CONH, J = 7.8) , 8.18 (dd, 8H, C₆H₄NO₂, J = 9.1), 8.21 (d, 2H ortho to CONH, J = 7.8), 8.57 (s, 1H ortho to CONH), 10.99 (s, 2H CONH)

¹³C NMR 100 MHz in DMSO-d₆

δ(ppm) 119.9, 124.8, 127.4, 128.8, 131.4, 134.5, 142.6, 145.2, 165.6



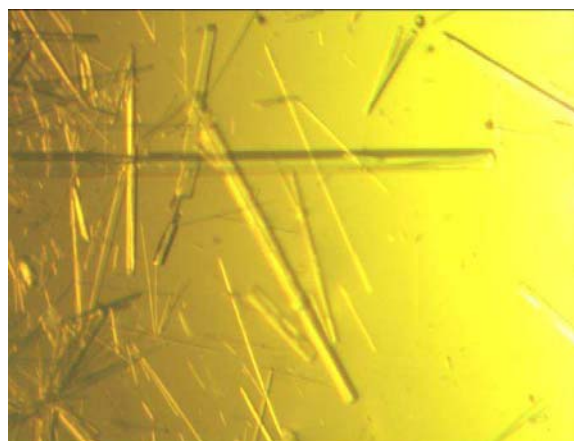
รูปที่ 3.3 แสดงผลการพิสูจน์โครงสร้างสารโดยวิธี ^1H NMR 400 MHz in $\text{DMSO}-d_6$



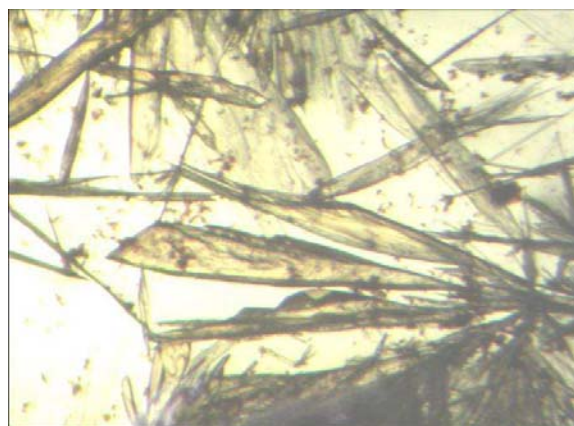
รูปที่ 3.4 แสดงผลการพิสูจน์โครงสร้างสารโดยวิธี ^{13}C NMR 100 MHz in $\text{DMSO}-d_6$

3.5 การศึกษาสมบัติการรับไอออนลบ

ตกผลึกสารที่ได้ร่วมกับ Tetrabutylammonium fluoride (TBAF), Tetrabutylammonium chloride (TBACl) และ Tetrabutylammonium bromide (TBABr) ในตัวทำละลาย Acetonitrile ได้ผลึกดังรูป



รูปที่ 3.5 ผลึกของสารที่ตกผลึกร่วมกับ Tetrabutylammonium fluoride (TBAF)



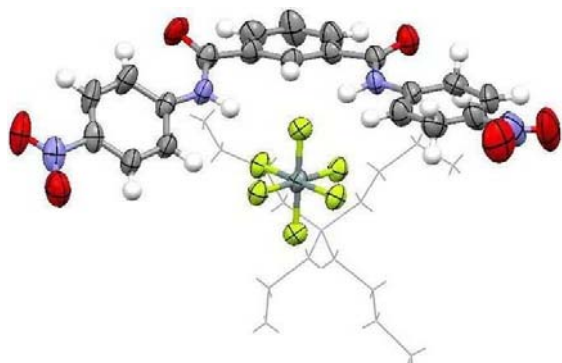
(ก)



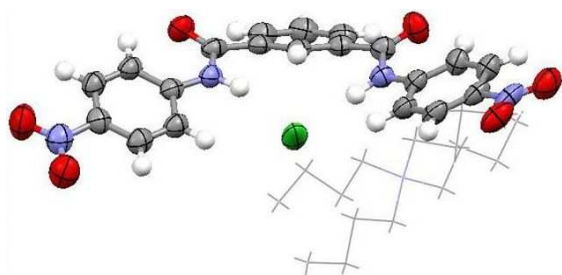
(ข)

รูปที่ 3.6 (ก) และ (ข) ผลึกของสารที่ตกผลึกร่วมกับ Tetrabutylammonium chloride (TBACl)

ทำการพิสูจน์โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนที่ได้โดยใช้เทคนิค X-ray Spectroscopy ได้ผลดังนี้



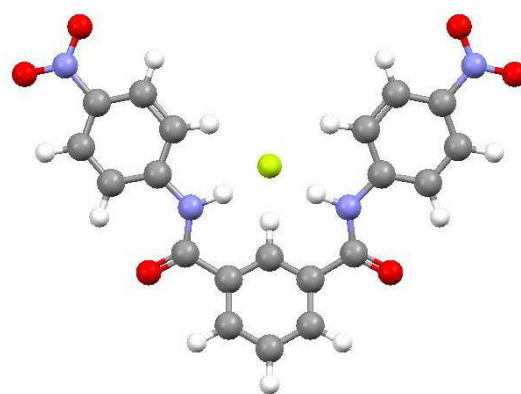
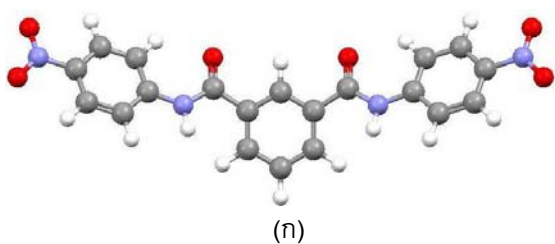
รูปที่ 3.7 แสดงโครงสร้างของ N,N'-bis(4-Nitro-phenyl)Isophththalamide กับ TBAF



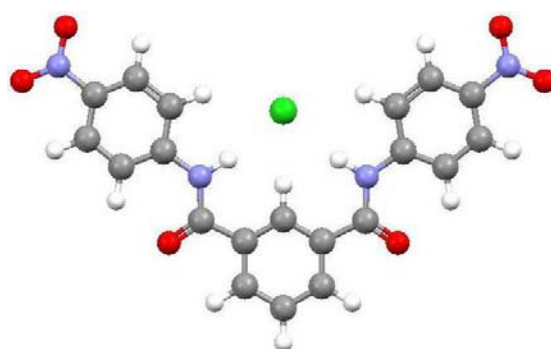
รูปที่ 3.8 แสดงโครงสร้างของ N,N'-bis(4-Nitro-phenyl)Isophththalamide กับ TBACl

3.6 Computational method

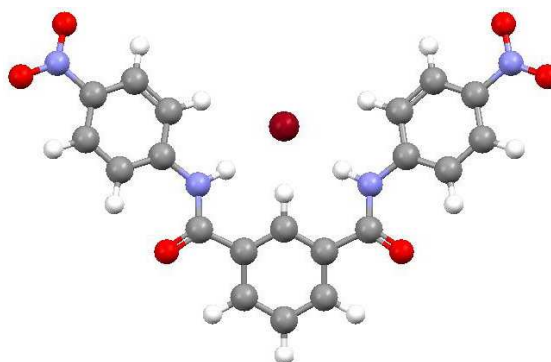
ใช้โปรแกรม GAUSSIAN 03 ในการคำนวณด้วยทฤษฎี Density Functional Theory (DFT) ที่ระดับ B3LYP/6-31G(d) เพื่อหาโครงสร้างที่เหมาะสมของสารประกอบที่เกิดขึ้น



(ข)



(ค)



(ง)

รูปที่ 3.9 (ก) N,N'-bis(4-Nitrophenyl)Isophththalamide (ข) , (ค) และ (ง) N,N'-bis(4-Nitrophenyl)Isophththalamide กับ F^- , Cl^- และ Br^- ตามลำดับ

สำหรับ ΔH°_{298} และ ΔG°_{298} หาได้จากการคำนวณแบบ FREQUENCY โดยอาศัยสมการ

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (1)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (2)$$

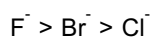
ตารางแสดงค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์

Anion	ΔE° (kJ/ mole)	ΔG°_{289} (kJ/ mole)	ΔH°_{289} (kJ/ mole)	log K ₂₈₉ (kJ/ mole)
F ⁻	-131.13	-121.15	-132.15	89.13
Cl ⁻	-60.79	-46.51	-61.74	34.22
Br ⁻	-65.03	-55.95	-65.51	41.16

4.สรุป

4.1 สามารถสังเคราะห์ N,N'-bis(4-nitrophenyl)isophthalamide ตกผลึกร่วมกับ TBAF และ TBACl และหาโครงสร้างได้จากเทคนิค X-ray Spectroscopy

4.2 หาค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์ของสารประกอบเชิงซ้อนของสารที่ให้กับ F⁻, Cl⁻ และ Br⁻ ได้โดยวิธีเคมีคำนวณ พบว่าความว่องไวในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนเป็น



5.กิตติกรรมประกาศ

โครงการโครงงานอุตสาหกรรมสำหรับนักศึกษาปริญญาตรี ประจำปี 2550

6.เอกสารอ้างอิง

Coles, S. J.; Frey, J. G.; Gale, P. A.; Hursthouse, M. B.; Light, M. E.; Navakhun, K.; Thomas, G.L. Anion-directed assembly: the first fluoride-directed double helix. *Chem. Commun.* **2003**, 568.

Light, M. E.; Gale, P. A.; Navakhun, K. N,N'-Bis(3-nitrophenyl)isophthalamidetetrabutylammonium chloride. *Acta Cryst.* **2006**, E62, o1097.

Kavallieratos, K.; de Gala, S. R.; Austin, D. J.; Crabtree, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2325.

Navakhun, K.; Ruangpornvisuti, V. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2006**, 772, 23.

Navakhun, K.; Ruangpornvisuti, V. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2007**, 806, 145.

สมบัติการรวมตัวกันของสารรับไอออนลบชนิดไอโซพธาลาไมด์

เรณู สว่างศรี และ กรกฏ นวคุณ*

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยรามคำแหง บางกะปิ กรุงเทพฯ 10240

E-mail : korakot@ram1.ru.ac.th, n_korakot@ru.ac.th

บทคัดย่อ

ศึกษาสมบัติการรับไอออนลบโดยใช้วิธีเคมีคำนวณเพื่อหาโครงสร้างที่เหมาะสมและหาค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์ของสารประกอบเชิงซ้อน Isophthalamide, 3-Nitroisophthalamide และ 3,5-Dinitroisophthalamide กับ TBAF, TBACl และ TBABr โดยใช้โปรแกรม GAUSSIAN03 พบว่าสาร 3,5-Dinitroisophthalamide สามารถรับไอออนลบได้ดีกว่า 3-Nitroisophthalamide และ Isophththalamide ตามลำดับ และพบว่า TBAF เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนได้ดีกว่า TBABr และ TBACl ตามลำดับ

คำสำคัญ เคมีโคออร์ดิเนชันของไอออนลบ, เคมีซูพราโมเลคิวลาร์, สารรับไอออนลบชนิดไอโซพธาลาไมด์, สมบัติการรวมตัวกัน, ดีเอฟที

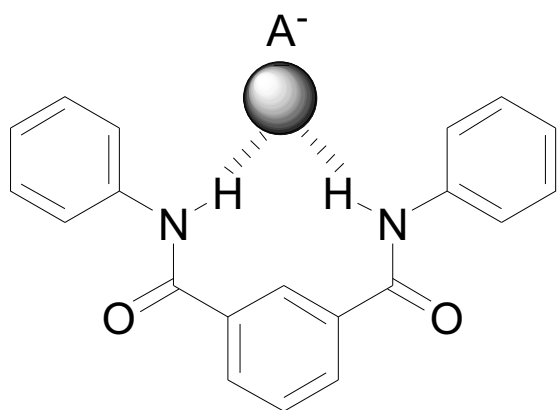
Keywords Anion coordination chemistry, Supramolecular chemistry, Isophthalamide based Anion receptors, , Assembly properties, DFT

1. บทนำ

เคมีโคออร์ดิเนชันของไอออนลบ (Anion coordination chemistry) จัดเป็นสาขาหนึ่งในเคมีซูพราโมเลคิวลาร์ (Supramolecular chemistry) ซึ่งเป็นการศึกษาปฏิสัมพันธ์ระหว่างโมเลกุลกับโมเลกุลหรือโมเลกุลกับไอออนที่ไม่ได้เกิดจากพันธะโควาเลนต์ เช่น ปฏิสัมพันธ์ทางไฟฟ้าสถิต พันธะไฮโดรเจน ปฏิสัมพันธ์ของระบบพันธะ π แร่ววน เดอ วาลส์ และผลของตัวทำละลาย ไอออนลบมีความสำคัญในด้านต่างๆ ทั้งทางบวกและทางลบ ในด้านสิ่งแวดล้อม ปริมาณที่มากเกินไปของไอออนลบ เช่น ไนเตรตและฟอสเฟตไอออนจากการเกษตร อุตสาหกรรมและบ้านเรือน ก่อให้เกิดมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อม

สมบัติการรวมกันของสารรับไอออนลบที่ถูกชักนำโดยประจุและ/หรือไอออนลบทั้งจากภายในและภายนอกโมเลกุล เป็นงานวิจัยสาขาหนึ่งที่นักวิจัย

หลานกลุ่มให้ความสนใจ เนื่องจากในการศึกษาสมบัติดังกล่าว มีความจำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องมีการออกแบบโมเลกุลของสารรับไอออนลบให้เหมาะสม โดยพิจารณาว่าไอออนลบที่สามารถชักนำให้เกิดกระบวนการรวมตัวกันของสารรับไอออนลบที่ต้องการศึกษานั้นเป็นชนิดใดและอยู่ในสภาวะแวดล้อมแบบใด นอกจากนี้หมู่ฟังก์ชันที่ใช้เป็นองค์ประกอบในโมเลกุลของสารรับไอออนลบก็มีความสำคัญ โครงสร้างไอโซพธาลาไมด์เป็นโครงสร้างหนึ่งที่ถูกใช้เป็นส่วนประกอบที่สำคัญในการออกแบบสารรับไอออนลบที่มีสมบัติในการเกิดการรวมตัวกันที่ถูกชักนำจากประจุลบและ/หรือไอออนลบทั้งจากภายในและภายนอกโมเลกุลได้ ดังนั้นการวิจัยในด้านดังกล่าวจะทำให้เข้าใจถึงกระบวนการและปัจจัยที่เหมาะสมของการเกิดการรวมตัวกันของสารรับไอออนลบที่ถูกชักนำจากประจุลบและ/หรือไอออนลบและอาจพบโครงสร้างชนิดใหม่ๆ รวมถึงอาจนำไปใช้พัฒนาเป็นเครื่องมือนาโนได้ต่อไป



รูปที่1.1 สารรับไอออนลบชนิดไอโซพธาลาไมด์

2.วัตถุประสงค์

2.1 เพื่อหาโครงสร้างที่เสถียรและคำนวณค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์ของสารประกอบเชิงซ้อน ของสารรับไอออนลบชนิดไอโซพธาลาไมด์บางชนิด กับไอออนลบโดยวิธีทางเคมีคำนวณ

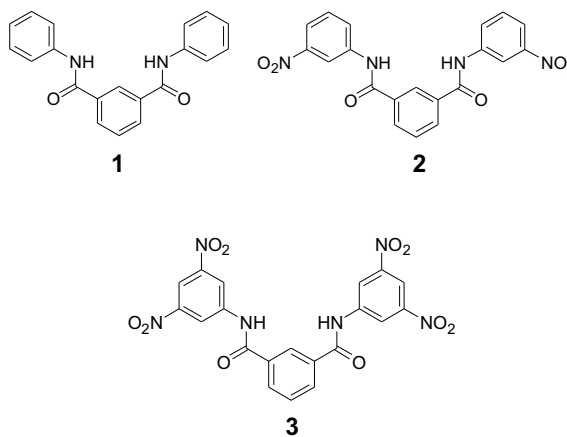
2.2 เพื่อศึกษาถึงกลไกการเกิดการรวมตัวของสารรับไอออนลบชนิดไอโซพธาลาไมด์บางชนิด โดยอาศัยประจุลบและ/หรือไอออนลบทั้งจากภายใน และภายนอกโมเลกุลโดยวิธีทางเคมีคำนวณ และเปรียบเทียบกับข้อมูลจากการทดลอง ทางเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปี และข้อมูลทางโครงสร้างจากเทคนิคเอ็กซ์เรย์สเปกโตรสโคปี

3.วิธีการดำเนินงานวิจัย

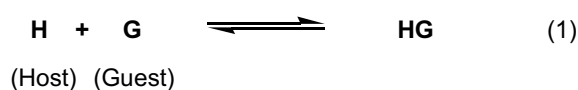
3.1 Computational method

โครงสร้างที่เหมาะสมของสปีชีส์ต่างๆ ของสารประกอบไอโซพธาลาไมด์ Isophthalamide (1), 3-Nitroisophthalamide (2) และ 3,5-Dinitroisophthalamide (3) และสารประกอบเชิงซ้อนทั้งสามกับ TBAF, TBACl และ TBABr หาได้โดยการคำนวณจากวิธีทางทฤษฎีเด้นซิติ ฟังก์ชันนัล (DFT)การคำนวณกระทำโดยใช้ Becke's three parameter exchange functional ร่วมกับ Lee-Yang-Parr correlation functional (B3LYP) โครงสร้างที่เหมาะสมทุกโครงสร้างทำการคำนวณทางโมเลกุลาร์ออร์บิทัล (MO)

ที่ทฤษฎีระดับ B3LYP/6-31G(d) ซึ่งการคำนวณเหล่านี้ทำโดยใช้โปรแกรม GAUSSIAN03 รูปแสดงโครงสร้างของโมเลกุลได้จากโปรแกรม MERCURY 1.4.2



สมการของปฏิกิริยา



ค่า standard enthalpy change (ΔH_{298}^0) และ standard Gibbs free energy change (ΔG_{298}^0) ของทุกๆ สปีชีส์ของสารประกอบไอโซพธาลาไมด์ 1, 2 และ 3 ได้จากการคำนวณค่า Frequency ที่ทฤษฎีระดับ B3LYP/6-31G(d) และ ZPVE correction ค่าคงที่การเสียโปรตอน (K) ที่ 298.15 K และ 1 ความดันบรรยากาศสำหรับทุกปฏิกิริยาคำนวณจากสมการทางเทอร์โมไดนามิกส์คือ

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (2)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (3)$$

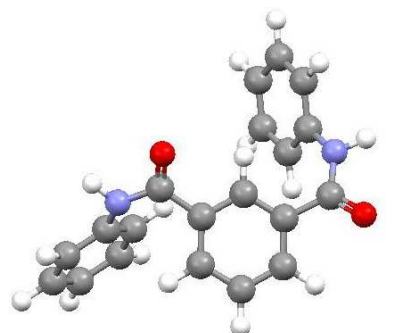
3.2 อุปกรณ์

- เครื่องประมวลผลความเร็วสูง

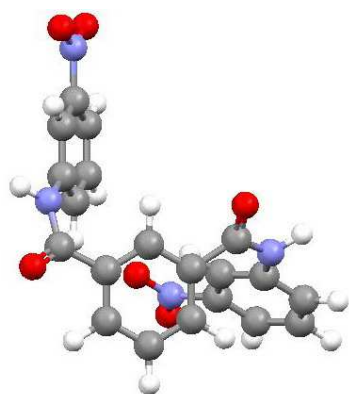
3.3 ผลของการวิจัยและอภิปรายผล

จากการวิจัยพบว่า สารประกอบไอโซพธาลาไมด์ Isophthalamide (1), 3-Nitroisophthalamide (2) และ 3,5-Dinitroisophthalamide (3) เมื่อคำนวณหา

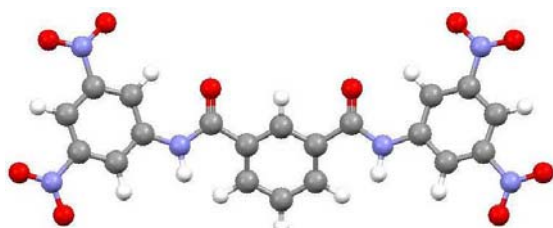
โครงสร้างที่เหมาะสมโดยใช้ทฤษฎีระดับ B3LYP/6-31G(d) พบว่ามีโครงสร้างที่เสถียรดังแสดงในรูปที่ 3.1



Isophthalamide (1)



3-Nitroisophthalamide (2)



3,5-Dinitroisophthalamide (3)

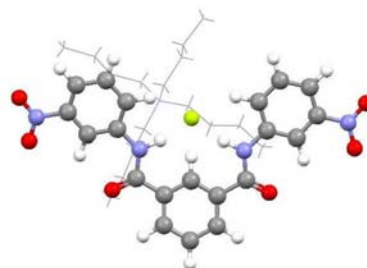
รูป 3.1 โครงสร้างที่เสถียรของสารประกอบของสารรับไอออนลบชนิดไอโซพทาลาไมด์ 1, 2 และ 3

จากการคำนวณหาโครงสร้างที่เหมาะสมของสารประกอบเชิงซ้อนของ Isophthalamide (1), 3-Nitroisophthalamide (2) และ 3,5-Dinitroisophthalamide (3) กับ TBAF, TBACl และ TBABr โดยใช้

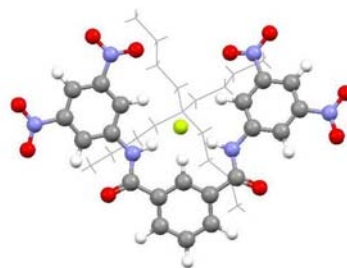
ทฤษฎีระดับ B3LYP/6-31G(d) พบว่ามีโครงสร้างที่เสถียรดังแสดงในรูปที่ 3.2, 3.3 และ 3.4 ตามลำดับ



1 + TBAF

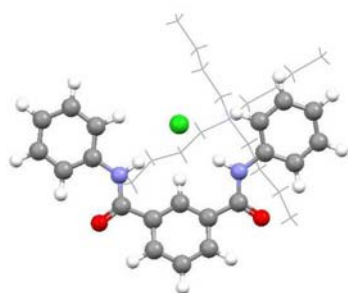


2 + TBAF

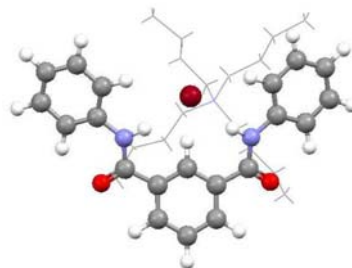


3 + TBAF

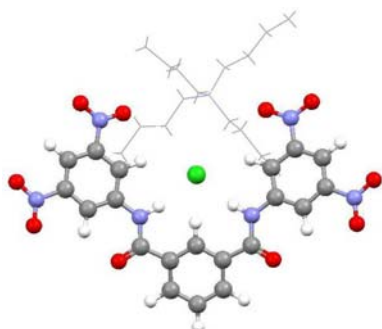
รูป 3.2 โครงสร้างที่เสถียรของสารประกอบเชิงซ้อนของสารรับไอออนลบชนิดไอโซพทาลาไมด์ 1, 2 และ 3 กับ TBAF ที่คำนวณได้จากทฤษฎีระดับ B3LYP/6-31G(d)



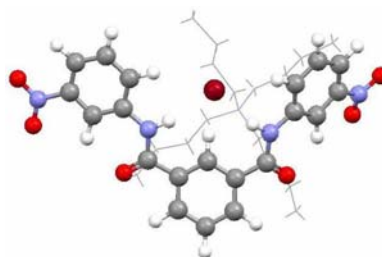
1 + TBACl



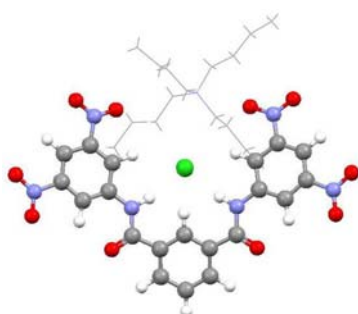
1 + TBABr



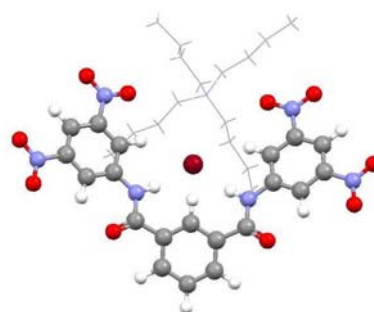
2 + TBACl



2 + TBABr



3 + TBACl



3 + TBABr

รูป 3.3 โครงสร้างที่เสถียรของสารประกอบเชิงซ้อนของสารรับไอออนลบชนิดไอโซพทาลาไมด์ 1, 2 และ 3 กับ TBACl ที่คำนวณได้จากทฤษฎีระดับ B3LYP/6-31G(d)

รูป 3.4 โครงสร้างที่เสถียรของสารประกอบเชิงซ้อนของสารรับไอออนลบชนิดไอโซพทาลาไมด์ 1, 2 และ 3 กับ TBABr ที่คำนวณได้จากทฤษฎีระดับ B3LYP/6-31G(d)

ตารางแสดงค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์

Compound	Anion	ΔE^0 (kJ/ mole)	ΔG^0_{289} (kJ/ mole)	ΔH^0_{289} (kJ/ mole)	log K_{298} (kJ/ mole)
1	TBAF	-51.68	-34.66	-47.41	25.50
	TBACl	-35.52	-20.44	-37.74	15.04
	TBABr	-36.39			
2	TBAF	-54.79	-39.21	-50.59	28.85
	TBACl	-36.57	-22.08	-33.64	16.25
	TBABr	-41.54	-23.29	-38.38	17.13
3	TBAF	-57.01	-39.54	-53.33	29.09
	TBACl	-44.75	-26.76	-41.85	19.68
	TBABr	-49.54	-31.51	-46.62	23.18

4.สรุป

4.1 สามารถคำนวณหาโครงสร้างที่เสถียรของสารประกอบเชิงซ้อน Isophthalamide (1), 3-Nitroisophthalamide (2) และ 3,5-Dinitroisophthalamide (3) กับ TBAF, TBACl และ TBABr โดยวิธีทางเคมีคำนวณ

4.2 หาค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์ของสารประกอบเชิงซ้อนของสารที่ได้กับ TBAF, TBACl และ TBABr ได้โดยวิธีเคมีคำนวณ พบว่าความว่องไวในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนเป็น

$$3 > 2 > 1$$

และ TBAF > TBABr > TBACl

directed double helix. *Chem. Commun.* **2003**, 568.

Light, M. E.; Gale, P. A.; Navakhun, K. N,N'-Bis(3-nitrophenyl)isophthalamidetetrabutylammonium chloride. *Acta Cryst.* **2006**, E62, o1097.

Kavallieratos, K.; de Gala, S. R.; Austin, D. J.; Crabtree, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2325.

Navakhun, K.; Ruangpornvisuti, V. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2006**, 772, 23.

Navakhun, K.; Ruangpornvisuti, V. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2007**, 806, 145.

5.กิตติกรรมประกาศ

โครงการโครงงานอุตสาหกรรมสำหรับนักศึกษาปริญญาตรี ประจำปี 2550

6.เอกสารอ้างอิง

Coles, S. J.; Frey, J. G.; Gale, P. A.; Hursthouse, M. B.; Light, M. E.; Navakhun, K.; Thomas, G.L. Anion-directed assembly: the first fluoride-

Deprotonation Properties of 3,4-Dichloro-2,5-Diamido-Substituted Pyrrole Derivatives in the Anions Environment

Korakot Navakhun^{1*}, Vithaya Ruangpornvisuti²

¹*Department of Chemistry, Faculty of Science, Ramkhamhaeng University, Bangkok, Thailand 10240*
²*Supramolecular Chemistry Research Unit, Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand 10310*

*E-mail: n_korakot@ru.ac.th, Tel: +66-2-310-8400

ABSTRACT

The molecular structures of 1,3-phenylene-bis-(3,4-dichloro-5-phenylcarbamoyl-1*H*-pyrrole-2-carboxylic acid amide), (**L**¹H₂), 1,4-phenylene-bis-(3,4-dichloro-5-phenylcarbamoyl-1*H*-pyrrole-2-carboxylic acid amide), (**L**²H₂), their deprotonated species and fluoride, chloride and hydroxide complexes were obtained by geometry optimizations using density functional theory (DFT) calculations. The B3LYP/6-31G(d)-optimized geometries of deprotonated species for both compounds (**L**¹ 2⁻ and **L**² 2⁻) show good agreement with their X-ray crystallographic structures. Energetics, thermodynamic properties and equilibrium constants of deprotonation and complexation processes of both compounds in the presence and absence of fluoride, chloride and hydroxide ions were computed at the B3LYP/6-31G(d) level with ZPVE corrections.

In solid phase, the species **L**¹ 2⁻ (W-like structure) is less stable than the **L**² 2⁻ (S-like structure) by 88.04 kcal.mol⁻¹. In gas phase, the fluoride ions are able to form stable complexes with the deprotonated species of the compounds in forms of [**L**H₂F]⁻ and [**L**H₂F]²⁻. Whereas, both complex systems with chloride ion, the [**L**H₂Cl]⁻ and [**L**H₂Cl]²⁻ species show high stabilities and for the system with hydroxide ion, the hydrated-forms as [**L**(H₂O)]²⁻ and [**L**(H₂O)₂]²⁻ species are dominant species.

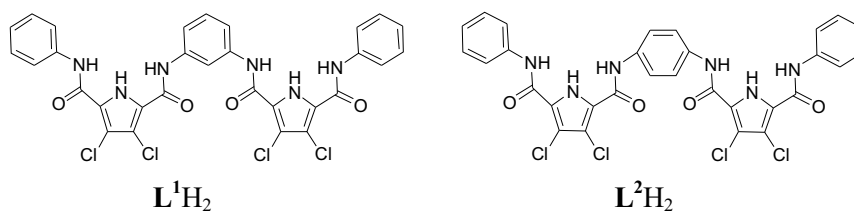
Keywords

Anion coordination; Supramolecular chemistry; Pyrrolic anion dimer; Deprotonation; DFT.

1. INTRODUCTION

In recent years, designs of anion coordination, especially for self-assembly purpose have been developed by Supramolecular chemists resulting to the development of anion supramolecular materials. Non-covalent and coordinate bonding motif has been used for the construction of interlocked material and new noncovalently linked molecular architectures. Self-assembly process of the chemical molecules induced by anions is the one of the interesting fields which many research groups are investigating to understand these nanoscale level properties. Anions such as fluoride and hydroxide ions can be used to generate the self-assembly structures.

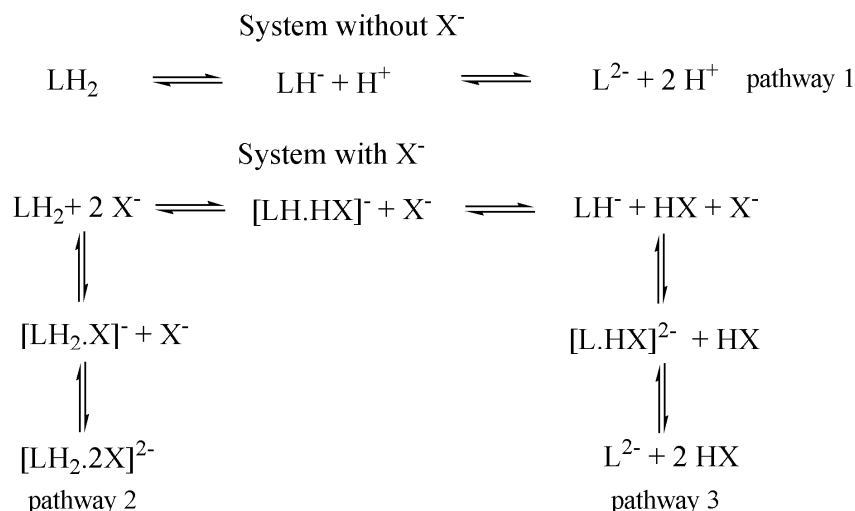
It was found that two 2,5-diamidopyrrole anion dimers 1,3-phenylene-bis-(3,4-dichloro-5-phenylcarbamoyl-1*H*-pyrrole-2-carboxylic acid amide), (**L**¹H₂), and 1,4-phenylene-bis-(3,4-dichloro-5-phenylcarbamoyl-1*H*-pyrrole-2-carboxylic acid amide), (**L**²H₂), and their deprotonated forms when interacted with basic anions as fluoride and hydroxide ions showed the formation of interlocked hydrogen-bonded molecular assemblies by orthogonal components as the results. Whilst in the presence of chloride ion, **L**²H₂ showed the forming of dichloride complexes in the solid state without any deprotonation species as the products. Herein the effects of fluoride, hydroxide and chloride ions to the deprotonation properties of **L**¹H₂ and **L**²H₂ were studied. The geometrical structures of these compounds and their deprotonation species in term of stabilities and thermodynamic properties of all deprotonation reactions in presence and absence of the target anions have been theoretically investigated using DFT method.



2. METHODOLOGY

Geometries of various species of L^1H_2 , L^2H_2 , their deprotonated species and fluoride, hydroxide and chloride complexes were optimized using density functional theory (DFT) method. DFT calculations have been performed with the Becke's three-parameter exchange functional with the Lee–Yang–Parr correlation functional (B3LYP). All geometry optimizations have been carried out using the MO computations at the B3LYP/6-31G(d) level. The calculations were performed with the GAUSSIAN 03 program. The standard enthalpy ΔH_{298} and Gibbs free energy changes ΔG_{298} of all deprotonation of L^1H_2 and L^2H_2 systems have been derived from the frequency calculations at the B3LYP/6-31G(d) level of theory. Deprotonation constant, K at 298.15 K and 1 atm for all reactions is evaluated using a thermodynamic equation $\Delta G^O = -RT \ln K$.

Stepwise deprotonation reactions of the compounds in absence (pathway 1) and presence (pathway 3) of each anion, X^- (fluoride, hydroxide and chloride ions) and complexation reactions (pathway 2) in these anion systems are described in scheme 1.



Scheme 1

3. RESULTS AND DISCUSSION

The B3LYP/6-31G(d)-optimized structures of deprotonated species of the compounds, $L^{1\ 2-}$ and $L^{2\ 2-}$, and their deprotonated X-ray structures are shown in Figure 1 and 2, respectively. The B3LYP/6-31G(d)-optimized geometrical data for the deprotonated forms of both compounds represented as species $L^{1\ 2-}$ and $L^{2\ 2-}$ are in good agreement with their corresponding X-ray crystallographic data. The B3LYP/6-31G(d)-optimized energies with ZPVE corrections of the species $L^{1\ 2-}$ ($E_{total}^{ZPE} = -3623.93069611$ au) and $L^{2\ 2-}$ ($E_{total}^{ZPE} = -3624.07099171$ au) are more and less stable than their corresponding X-ray crystallographic structures by 21.62 and 60.50 kcal mol⁻¹, respectively. Both of the B3LYP/6-31G(d)-optimized and X-ray geometries of the species $L^{1\ 2-}$ and $L^{2\ 2-}$ are the W- and S-like structures. Due to the B3LYP/6-31G(d) energies of the X-ray geometries of both compounds, the species $L^{1\ 2-}$ (W-like) is less stable than the $L^{2\ 2-}$ (S-like) by 88.04 kcal mol⁻¹.

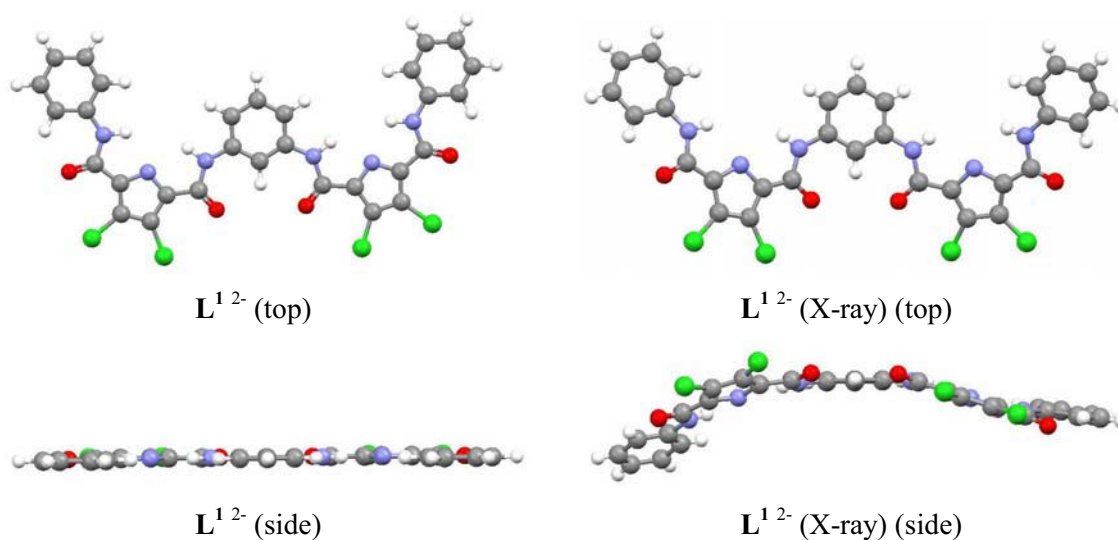


Figure 1. The B3LYP/6-31G(d)-optimized structure of $L^{1\ 2-}$ and its X-ray structure

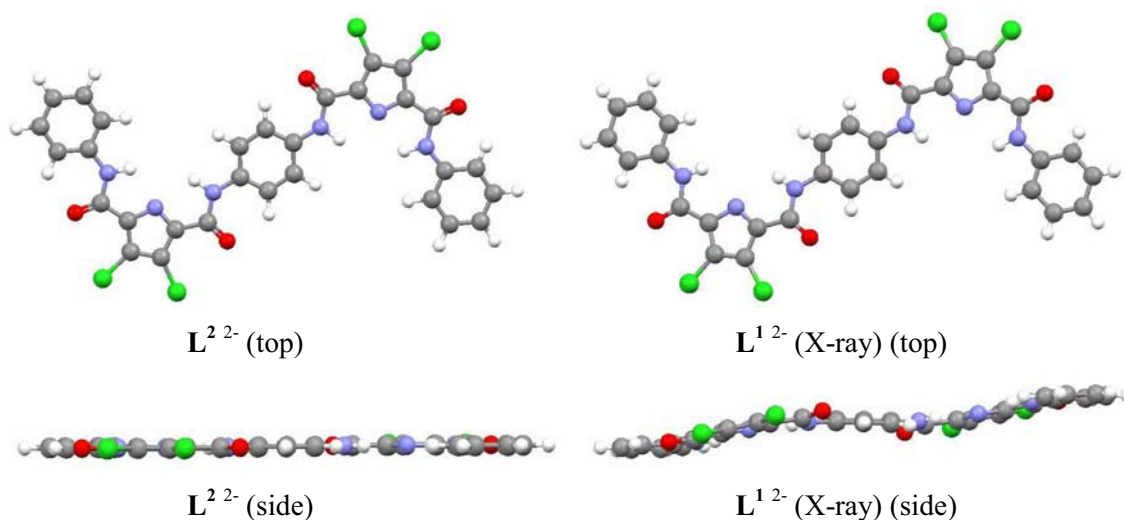


Figure 2. The B3LYP/6-31G(d)-optimized structure of $L^{2\ 2-}$ and its X-ray structure

Moreover, the results show that the deprotonation process of L^1H_2 and L^2H_2 in fluoride and hydroxide systems is more preferable than the system without these anions. However, in the system with chloride environment, the compounds prefer to form the chloride complexes in stead of deprotonate their protons. Relative energy profiles of the systems of L^1H_2 and L^2H_2 without anions, with fluoride, with chloride and with hydroxide are shown in Figure 3, 4, 5 and 6, respectively.

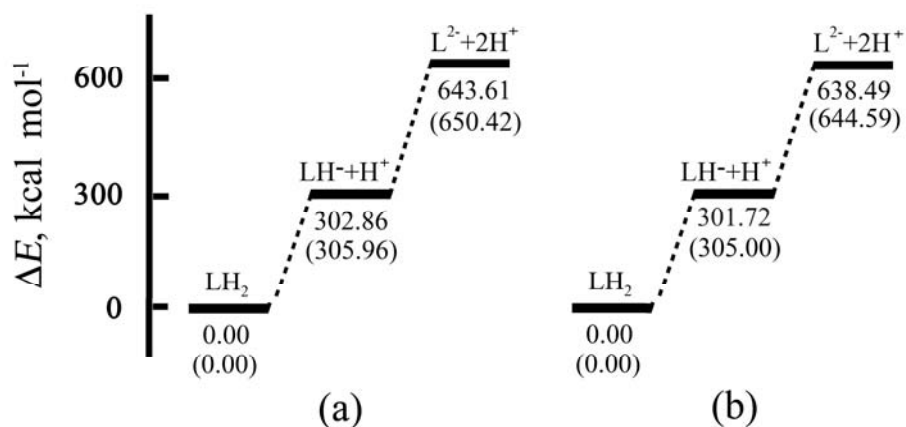


Figure 3. Relative energy profiles of the systems without anions of (a) L^1H_2 and (b) L^2H_2 computed at the B3LYP/6-31G(d) with ZPVE corrections and B3LYP/6-31G+(d,p) (in parenthesis) levels

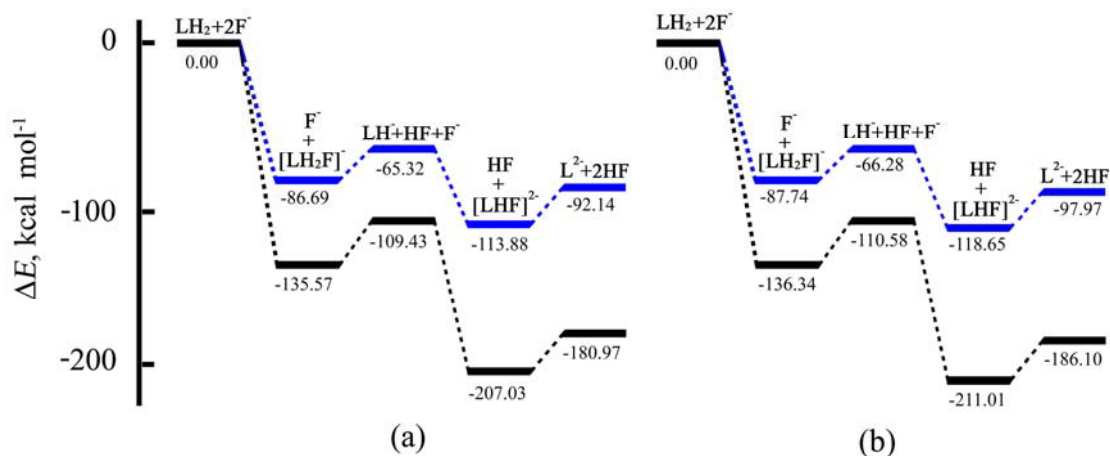


Figure 4. Relative energy profiles of the systems with fluoride ion of (a) L^1H_2 and (b) L^2H_2 computed at the B3LYP/6-31G(d) with ZPVE corrections (lower) and B3LYP/6-31G+(d,p) (upper) levels

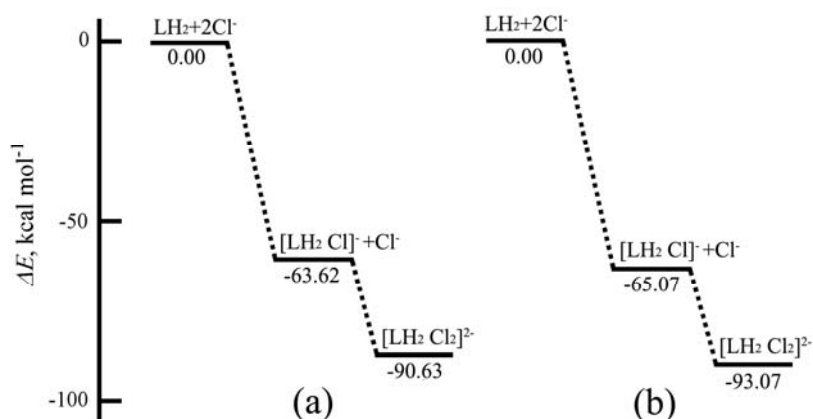


Figure 5. Relative energy profiles of the systems with chloride ion of (a) L^1H_2 and (b) L^2H_2 computed at the B3LYP/6-31G(d) level with ZPVE corrections

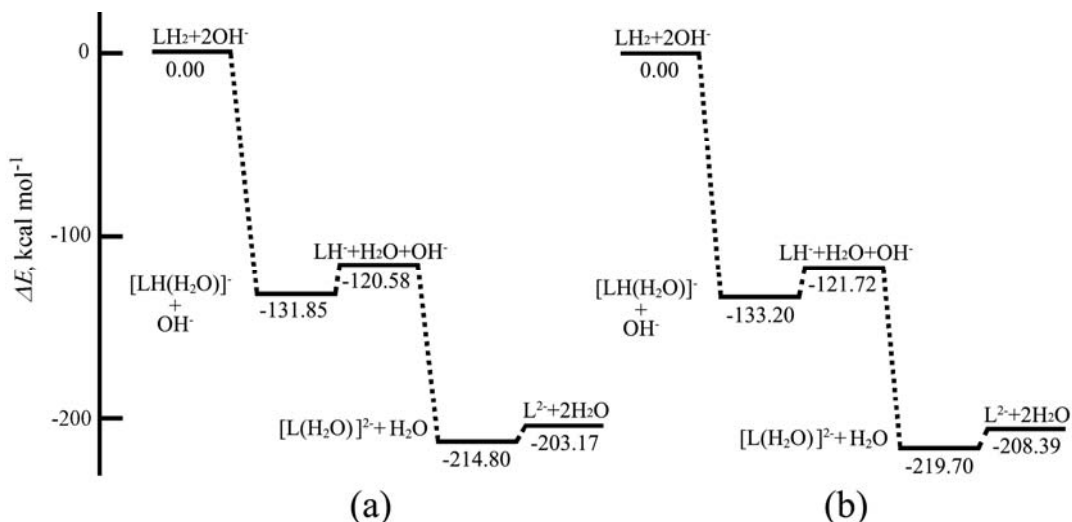


Figure 6. Relative energy profiles of the systems with hydroxide ion of (a) L^1H_2 and (b) L^2H_2 computed at the B3LYP/6-31G(d) level with ZPVE corrections

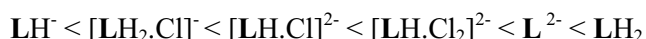
4. CONCLUSIONS

The geometry optimization of the 1,3-phenylene-bis-(3,4-dichloro-5-phenylcarbamoyl-1*H*-pyrrole-2-carboxylic acid amide), (L^1H_2), 1,4-phenylene-bis-(3,4-dichloro-5-phenylcarbamoyl-1*H*-pyrrole-2-carboxylic acid amide), (L^2H_2), their deprotonated species and fluoride complexes were carried out at the B3LYP/6-31G(d) level of theory. The B3LYP/6-31G(d)-optimized geometries of deprotonated species for both compounds ($L^{1\ 2-}$ and $L^{2\ 2-}$) show good agreement with their X-ray crystallographic structures. The B3LYP/6-31G(d)-optimized geometrical data for the deprotonated forms of both compounds as species $L^{1\ 2-}$ and $L^{2\ 2-}$ are in good agreement with their corresponding X-ray crystallographic data.

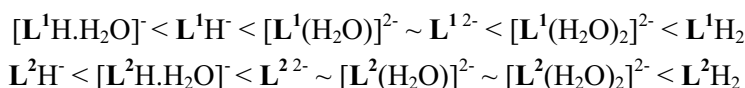
The chemical reactivities of all the species of both compounds in the fluoride ion environment are in increasing order:



In chloride ion environment, their chemical reactivities are in increasing order:



In hydroxide ion environment, their chemical reactivities are in increasing order:



5. ACKNOWLEDGMENTS

The research grant supported by the Faculty Research Fund, Faculty of Science, Ramkhamhaeng University. The Thailand Research Fund (TRF) and Center for Innovation in Chemistry: Postgraduate Education and Research Program in Chemistry (PERCH-CIC) are gratefully acknowledged for providing research facilities.

6. REFERENCES

1. Gale, P. A.; Navakhun, K.; Camiolo, S.; Light, M. E.; Hursthouse, M. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11228.
2. Light, M. E.; Gale, P. A.; Navakhun, K. *Acta Cryst.* **2005**, *E61*, o1300.
3. Navakhun, K.; Ruangpornvisuti, V. *J. Mol. Struct. (Theochem)*. **2006**, *772*, 23.
4. Navakhun, K.; Ruangpornvisuti, V. *J. Mol. Struct. (Theochem)*. **2007**, *806*, 145.
5. Navakhun, K. Anion Binding Properties study of Pyrrolic Anion Receptors. *Full Research Report*, Faculty of Science, Ramkhamhaeng University, Bangkok, Thailand, **2007**.

SC-P-01

สมบัติการรวมตัวของสารรับไอออนลบชนิดไอโซพธาลาไมด์

Assembly Properties of Isophthalamide Based Anion Receptors

กรกฎ นวคุณ¹ และเรณู สว่างศรี²

บทคัดย่อ

สมบัติการรวมตัวกับไอออนลบของสารรับไอออนลบชนิดไอโซพธาลาไมด์ 3 สารคือ *N,N'*-diphenylisophthalamide, **1**, *N,N'*-bis-(3-nitrophenyl)isophthalamide, **2**, และ *N,N'*-bis-(3,5-dinitrophenyl)isophthalamide, **3** ถูกศึกษาโดยใช้วิธีเคมีคำนวณด้วยโปรแกรม GAUSSIAN03 และทฤษฎีฟังก์ชันแน่น (DFT) ที่ระดับ B3LYP/6-31G(d) เพื่อหาโครงสร้างที่เหมาะสมและสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ของสารประกอบเชิงซ้อนของสารเหล่านี้ กับฟลูออไรด์ คลอไรด์ และโบรไมด์ไอออน ซึ่งอยู่ในรูป tetrabutylammoniumfluoride (TBAF), tetrabutylammoniumchloride (TBACl) และ tetrabutylammonium bromide (TBABr) ตามลำดับ จากผลการวิจัยพบว่าในสถานะก๊าซ *N,N'*-bis-(3,5-dinitrophenyl) isophthalamide, **3** สามารถรับไอออนลบได้ดีกว่า *N,N'*-bis-(3-nitrophenyl)isophthalamide, **2** และ *N,N'*-diphenylisophthalamide, **1** ตามลำดับ

คำสำคัญ: เคมีโคออร์ดิเนชันของไอออนลบ เคมีซูปราโมเลคิวลาร์ สารรับไอออนลบชนิดไอโซพธาลาไมด์ สมบัติการรวมตัว ดีเอฟที

ABSTRACT

Assembly properties of three isophthalamide based anion receptors, *N,N'*-diphenylisophthalamide, **1**, *N,N'*-bis-(3-nitrophenyl) isophthalamide, **2**, and *N,N'*-bis-(3,5-dinitrophenyl)isophthalamide, **3** were studied using the computational method with the GAUSSIAN03 program and the density functional theory (DFT) at the B3LYP/6-31G(d) level. Optimized structures and thermodynamic properties of these compounds and fluoride, chloride and bromide ions which used as tetrabutylammoniumfluoride (TBAF), tetrabutylammoniumchloride (TBACl) and tetrabutylammoniumbromide (TBABr), respectively, complexes were investigated. In gas phase, the results show *N,N'*-bis-(3,5-dinitrophenyl)isophthalamide, **3** bound the anions better than *N,N'*-bis-(3-nitrophenyl)isophthalamide, **2**, and *N,N'*-diphenylisophthalamide, **1**, respectively.

Keywords: anion coordination chemistry, supramolecular chemistry, isophthalamide based anion receptors, assembly properties, DFT

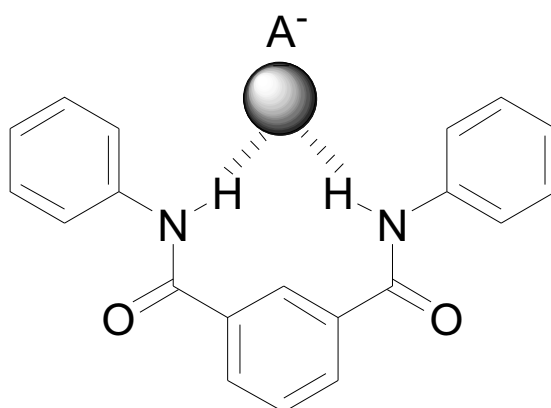
¹ อาจารย์ ดร. ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยรามคำแหง

² นักศึกษาปริญญาตรี ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยรามคำแหง

บทนำ

เคมีโคออร์ดิเนชันของไอออนลบ (Anion coordination chemistry) จัดเป็นสาขาหนึ่งในเคมีซูพราโมเลคิวลาร์ (supramolecular chemistry) ซึ่งเป็นการศึกษาปฏิสัมพันธ์ระหว่างโมเลกุลกับโมเลกุลหรือโมเลกุลกับไอออนที่ไม่ได้เกิดจากพันธะโควาเลนต์ เช่นปฏิสัมพันธ์ทางไฟฟ้าสถิต พันธะไฮโดรเจน ปฏิสัมพันธ์ของระบบพันธะ π แรงวาน เดอ วาลส์ และผลของตัวทำละลาย ไอออนลบมีความสำคัญในด้านต่างๆ ทั้งทางบวกและทางลบ ในด้านสิ่งแวดล้อม ปริมาณที่มากเกินไปของไอออนลบ เช่นไนเตรตและฟอสเฟตไอออนจากการเกษตร อุตสาหกรรมและบ้านเรือน ก่อให้เกิดมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อม

สมบัติการรวมกันของสารรับไอออนลบที่ถูกชักนำโดยประจุและ/หรือไอออนลบ ทั้งจากภายในและภายนอกโมเลกุล เป็นงานวิจัยสาขาหนึ่งที่มีนักวิจัยหลายกลุ่มให้ความสนใจ เนื่องจากในการศึกษาสมบัติดังกล่าว มีความจำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องมีการออกแบบโมเลกุลของสารรับไอออนลบให้เหมาะสม โดยพิจารณาว่าไอออนลบที่สามารถชักนำให้เกิดกระบวนการรวมตัวของสารรับไอออนลบที่ต้องการศึกษานั้น เป็นชนิดใดและอยู่ในสภาวะแวดล้อมแบบใด นอกจากนี้หมู่ฟังก์ชันที่ใช้เป็นองค์ประกอบในโมเลกุลของสารรับไอออนลบก็มีความสำคัญ โครงสร้างไอโซพทาลาไมด์ เป็นโครงสร้างหนึ่ง ที่ถูกใช้เป็นส่วนประกอบที่สำคัญในการออกแบบสารรับไอออนลบที่มีสมบัติในการเกิดการรวมตัวกันที่ถูกชักนำจากประจุลบและ/หรือไอออนลบ ทั้งจากภายในและภายนอกโมเลกุลได้ ดังแสดงในรูปที่ 1 ดังนั้นการวิจัยในด้านดังกล่าวจะทำให้เข้าใจถึงกระบวนการและปัจจัยที่เหมาะสมของการเกิดการรวมตัวกันของสารรับไอออนลบที่ถูกชักนำจากประจุลบและ/หรือไอออนลบ และอาจพบโครงสร้างชนิดใหม่ๆรวมถึงอาจนำไปใช้พัฒนาเป็นเครื่องมือนาโนได้ต่อไป



ภาพที่ 1 สารรับไอออนลบชนิดไอโซพทาลาไมด์

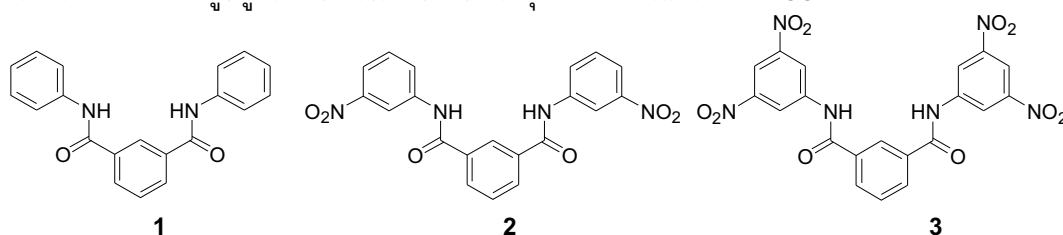
วัตถุประสงค์

1. เพื่อหาโครงสร้างที่เสถียรและคำนวณหาค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์ของสารประกอบเชิงซ้อนของสารรับไอออนลบชนิดไอโซพทาลาไมด์บางชนิด กับไอออนลบโดยวิธีทางเคมีคำนวณ
2. เพื่อศึกษาถึงกลไกการเกิดการรวมตัวของสารรับไอออนลบชนิดไอโซพทาลาไมด์บางชนิด โดยอาศัยประจุลบและ/หรือไอออนลบทั้งจากภายใน และภายนอกโมเลกุลโดยวิธีทางเคมีคำนวณ และเปรียบเทียบกับข้อมูลจากการทดลอง ทางเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปีและข้อมูลทางโครงสร้างจากเทคนิคเอ็กซ์เรย์สเปกโตรสโคปี

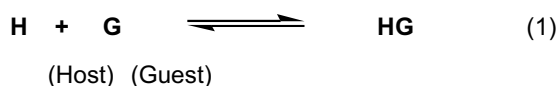
วิธีการศึกษา

1. Computational method

โครงสร้างที่เหมาะสมของสปีชีส์ต่างๆ ของสารรับไอออนลบชนิดไอโซพทาลาไมด์ 3 สาร คือ *N,N'*-diphenylisophthalamide, **1**, *N,N'*-bis-(3-nitrophenyl)isophthalamide, **2**, และ *N,N'*-bis-(3,5-dinitrophenyl)isophthalamide, **3** และสารประกอบเชิงซ้อนทั้งสามกับ tetrabutylammoniumfluoride (TBAF), tetrabutylammoniumchloride (TBACl) และ tetrabutylammonium bromide (TBABr) หาได้โดยการคำนวณจากวิธีทางทฤษฎีเด้นซิตีฟังก์ชันนัล (DFT) การคำนวณกระทำโดยใช้ Becke's three parameter exchange functional ร่วมกับ Lee-Yang-Parr correlation functional (B3LYP) โครงสร้างที่เหมาะสมทุกโครงสร้างทำการคำนวณทางโมเลกุลาร์ออร์บิทัล (MO) ที่ทฤษฎีระดับ B3LYP/6-31G(d) ซึ่งการคำนวณเหล่านี้ทำโดยใช้โปรแกรม GAUSSIAN03 และเครื่องประมวลผลความเร็วสูง รูปแสดงโครงสร้างของโมเลกุลได้จากโปรแกรม MERCURY 1.4.2



โดยมีสมการของปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนเป็น



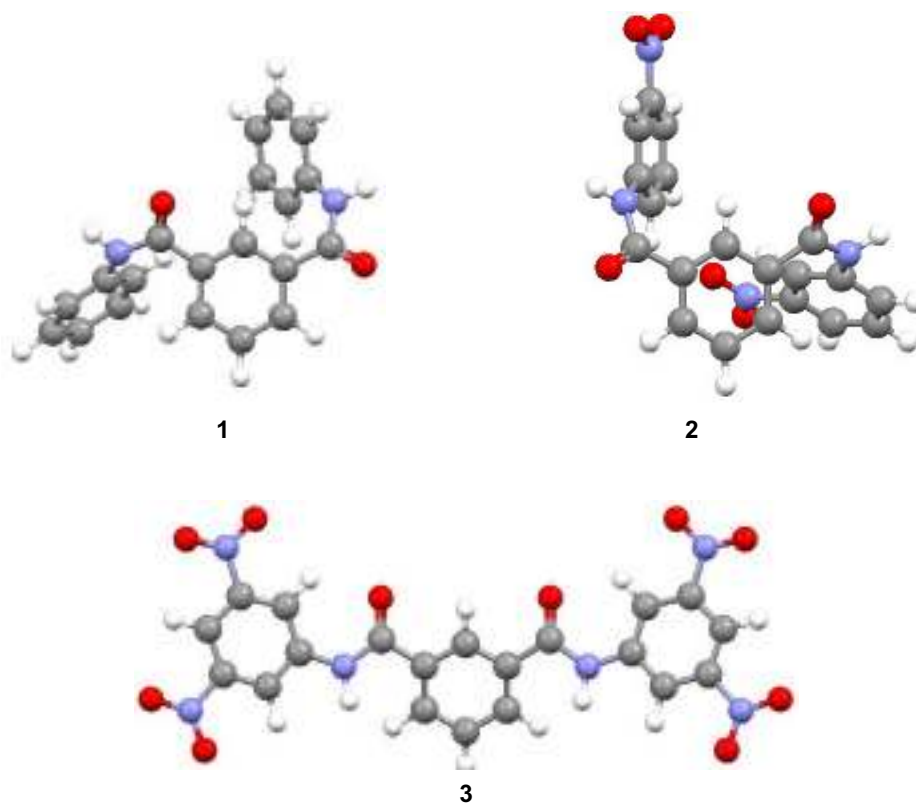
ค่า standard enthalpy change (ΔH_{298}^0) และ standard Gibbs free energy change (ΔG_{298}^0) ของทุกๆ สปีชีส์ของสารประกอบไอโซพทาลาไมด์ **1**, **2** และ **3** ได้จากการคำนวณค่า Frequency ที่ทฤษฎีระดับ B3LYP/6-31G(d) และ ZPVE correction ค่าคงที่การเสียโปรตอน (K) ที่ 298.15 K และ 1 ความดันบรรยากาศ สำหรับทุกปฏิกิริยาคำนวณจากสมการทางเทอร์โมไดนามิกส์คือ

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (2)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (3)$$

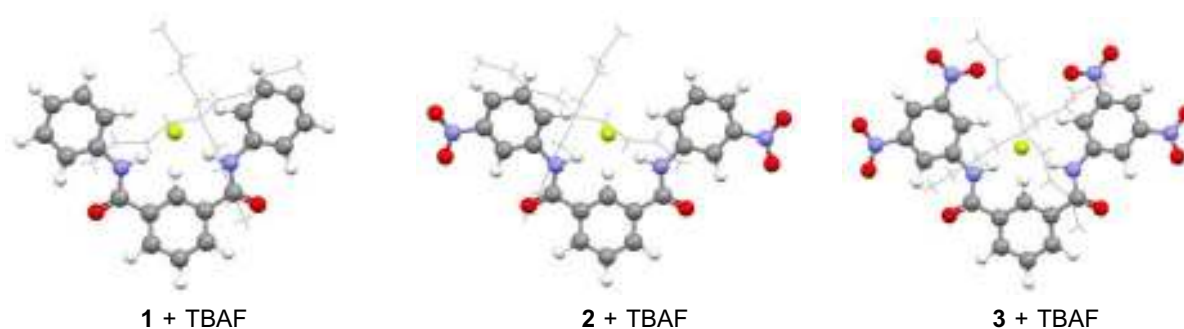
ผลการศึกษา

จากการวิจัยพบว่าสารประกอบไอโซพทาลาไมด์ *N,N'*-diphenylisophthalamide, **1**, *N,N'*-bis-(3-nitrophenyl)isophthalamide, **2**, *N,N'*-bis-(3,5-dinitrophenyl)isophthalamide, **3** เมื่อคำนวณหาโครงสร้างที่เหมาะสมโดยใช้ทฤษฎีระดับ B3LYP/6-31G(d) พบว่ามีโครงสร้างที่เสถียรดังแสดงในรูปที่ 2

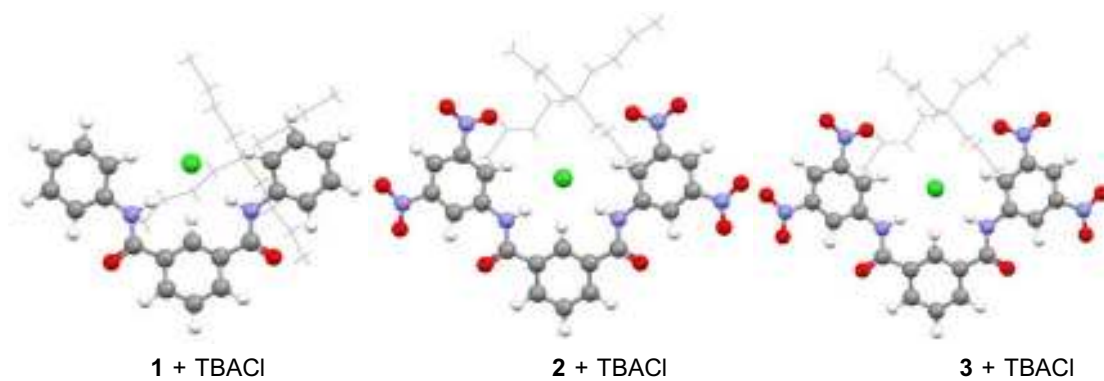


ภาพที่ 2 โครงสร้างที่เสถียรของสารประกอบของสารรับไอออนลบชนิดไอโซพทาลาไมด์ 1, 2 และ 3

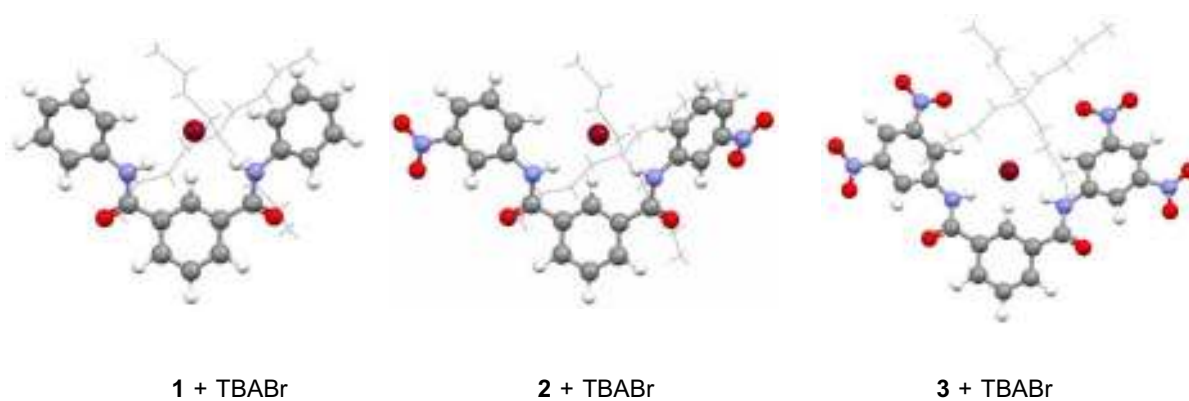
จากการคำนวณหาโครงสร้างที่เหมาะสมของสารประกอบเชิงซ้อนของ *N,N'*-diphenylisophthalamide, 1, *N,N'*-bis-(3-nitrophenyl)isophthalamide, 2, และ *N,N'*-bis-(3,5-dinitrophenyl) isophthalamide, 3 กับ tetrabutylammoniumfluoride (TBAF), tetrabutylammoniumchloride (TBACl) และ tetrabutylammonium bromide (TBABr) โดยใช้ทฤษฎีระดับ B3LYP/6-31G(d) พบว่ามีโครงสร้างที่เสถียรดังแสดงในรูปที่ 3, 4 และ 5 ตามลำดับ



ภาพที่ 3 โครงสร้างที่เสถียรของสารประกอบเชิงซ้อนของสารรับไอออนลบชนิดไอโซพทาลาไมด์ 1, 2 และ 3 กับ TBAF ที่คำนวณได้จากทฤษฎีระดับ B3LYP/6-31G(d)



ภาพที่ 4 โครงสร้างที่เสถียรของสารประกอบเชิงซ้อนของสารรับไอออนลบชนิดไอโซพทาลาไมด์ **1**, **2** และ **3** กับ TBACl ที่คำนวณได้จากทฤษฎีระดับ B3LYP/6-31G(d)



ภาพที่ 5 โครงสร้างที่เสถียรของสารประกอบเชิงซ้อนของสารรับไอออนลบชนิดไอโซพทาลาไมด์ **1**, **2** และ **3** กับ TBABr ที่คำนวณได้จากทฤษฎีระดับ B3LYP/6-31G(d)

ตารางแสดงค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์

<i>Compounds</i>	<i>Anions</i>	ΔE^0 (kJ/ mole)	ΔG^0_{289} (kJ/ mole)	ΔH^0_{289} (kJ/ mole)	log K_{298} (kJ/ mole)
1	TBAF	-51.68	-34.66	-47.41	25.50
	TBACl	-35.52	-20.44	-37.74	15.04
	TBABr	-36.39	-16.25	-34.28	11.95
2	TBAF	-54.79	-39.21	-50.59	28.85
	TBACl	-36.57	-22.08	-33.64	16.25
	TBABr	-41.54	-23.29	-38.38	17.13
3	TBAF	-57.01	-39.54	-53.33	29.09
	TBACl	-44.75	-26.76	-41.85	19.68
	TBABr	-49.54	-31.51	-46.62	23.18

สรุปและวิจารณ์ผล

จากการวิจัยสามารถคำนวณหาโครงสร้างที่เสถียรของสารรับไอออนลบชนิดไอโซพทาลาไมด์ 3 สาร คือ *N,N'*-diphenylisophthalamide, **1**, *N,N'*-bis-(3-nitrophenyl)isophthalamide, **2**, และ *N,N'*-bis-(3,5-dinitrophenyl)isophthalamide, **3** โดยวิธีทางเคมีคำนวณ ด้วยโปรแกรม GAUSSIAN03 และทฤษฎีเด้นซิตีฟังก์ชันนัล (DFT) ที่ระดับ B3LYP/6-31G(d) และหาสมบัติการรวมตัวกับไอออนลบ และค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์ของสารประกอบเชิงซ้อนของสารดังกล่าวกับ tetrabutylammoniumfluoride (TBAF), tetrabutylammoniumchloride (TBACl) และ tetrabutylammonium bromide (TBABr) พบว่าความว่องไวในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนเป็น **3** > **2** > **1** และพบว่า tetrabutylammoniumfluoride มีความว่องไวในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับสารรับไอออนลบชนิดไอโซพทาลาไมด์เหล่านี้มากที่สุด

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณโครงการโครงการทุนอุดหนุนการวิจัยสำหรับนักศึกษาปริญญาตรีประจำปี 2550 สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (ส.ก.ว.) สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา (ส.ก.อ.) Center for Innovation in Chemistry: Postgraduate Education and Research Program in Chemistry (PERCH-CIC) ศูนย์คอมพิวเตอร์ประมวลผลสมรรถนะสูงเพื่อการวิจัย สถาบันวิจัยและพัฒนา และภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยรามคำแหง

เอกสารอ้างอิง

- Coles, S. J; Frey, J. G; Gale, P. A; Hursthouse, M. B; Light, M. E; Navakhun, K; Thomas, G.L. 2003. Anion-directed assembly: the first fluoride-directed double helix. *Chemical Communication*, 568.
- Kavallieratos, K; de Gala, S. R; Austin, D. J; Crabtree, R. H. 1997. A readily available non-preorganized neutral acyclic halide receptor with an unusual nonplanar binding conformation. *Journal of the American Chemical Society*. Volume 119. 2325.
- Light, M. E.; Gale, P. A.; Navakhun, K. 2006. *N,N'*-Bis(3-nitrophenyl)isophthalamidetetrabutylammonium chloride. *Acta Crystallographica*. Volume E62. 1097.

- Navakhun, K. and Ruangpornvisuti, V. 2006. Molecular structures of 3,4-dichloro-2,5-diamido-substituted pyrrole anion dimers, their deprotonation reactions in systems with and without fluoride ion. *Journal of Molecular Structure(Theochem)*. Volume 772. 23.
- Navakhun, K.. and Ruangpornvisuti, V. 2007. A DFT study of chloride and hydroxide anions effects on deprotonations of 3,4-dichloro-2,5-diamido-substituted pyrrole derivatives. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*. Volume 806. 145.

SC-P-02

การสังเคราะห์สารอนุพันธ์ไอโซพทาลาไมด์เพื่อใช้เป็นสารรับไอออนลบ

Synthesis of Isophthalamide Derivatives as Anion Receptors

กรกฎ นวคุณ¹ และกมลวรรณ น้อยกมล²

บทคัดย่อ

สารอนุพันธ์ไอโซพทาลาไมด์ *N,N'*-bis(4-nitrophenyl)isophthalamide ถูกสังเคราะห์จากสารตั้งต้น 2 ชนิด คือ isophthaloyl chloride และ 4-nitroaniline และศึกษาสมบัติการเป็นสารรับไอออนลบโดยการตกผลึกร่วมกับ tetrabutylammonium fluoride (TBAF) และ tetrabutylammonium chloride (TBACl) พบว่าได้ผลึกเป็นรูปแท่งและแผ่นตามลำดับ ซึ่งสามารถหาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นได้จากเทคนิค single crystal X-ray Spectroscopy ศึกษาสมบัติการรับไอออนลบโดยใช้วิธีเคมีคำนวณ โดยใช้โปรแกรม GAUSSIAN03 และทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น (DFT) ที่ระดับ B3LYP/6-31G(d) เพื่อหาโครงสร้างที่เหมาะสมและหาค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์ของสารประกอบเชิงซ้อนของสารนี้กับฟลูออไรด์ คลอไรด์ และโบรมाइด์ไอออน พบว่า *N,N'*-bis(4-nitrophenyl)isophthalamide สามารถรับฟลูออไรด์ได้ดีกว่าโบรมाइด์และคลอไรด์ไอออนตามลำดับ

คำสำคัญ: เคมีโคออร์ดิเนชันของไอออนลบ เคมีซูพราโมเลคิวลาร์ สารรับไอออนลบชนิดไอโซพทาลาไมด์ การจับไอออนลบ ดีเอฟที

ABSTRACT

Isophthalamide derivative, *N,N'*-bis(4-nitrophenyl)isophthalamide, was synthesized from two starting materials, isophthaloyl chloride and 4-nitroaniline. Its anion receptor property was studied via the crystallization in the presence of tetrabutylammonium fluoride (TBAF) and tetrabutylammonium chloride (TBACl) resulting to form rod and plate shape crystals respectively. The complex structures were evaluated from the single crystal X-ray Spectroscopy technique. Anion binding properties of the compound were studied using the computational method with the GAUSSIAN03 program and the density functional theory (DFT) at the B3LYP/6-31G(d) level. Optimized structures and thermodynamic properties of the complexes of this compound with fluoride, chloride and bromide ions were investigated. The results showed that *N,N'*-bis(4-nitrophenyl)isophthalamide bound with fluoride better than bromide and chloride ions respectively.

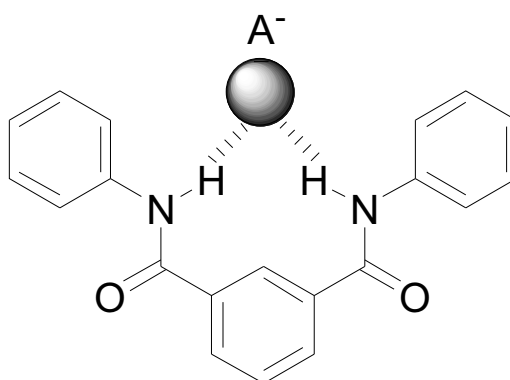
Keywords: anion coordination chemistry, supramolecular chemistry, isophthalamide based anion receptors, anion binding, DFT

¹ อาจารย์ ดร. ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยรามคำแหง

² นักศึกษาปริญญาตรี ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยรามคำแหง

บทนำ

ในการศึกษาสมบัติการจับกับไอออนลบของสารรับไอออนลบนั้น มีความจำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องมีการออกแบบโมเลกุลของสารรับไอออนลบให้เหมาะสม โดยพิจารณาว่าไอออนลบที่ต้องการศึกษานั้นเป็นชนิดใดและอยู่ในสภาวะแวดล้อมแบบใด นอกจากนี้หมู่ฟังก์ชันที่ใช้เป็นองค์ประกอบในโมเลกุลของสารรับไอออนลบ ก็มีความสำคัญ โครงสร้างไอโซพทาลาไมด์เป็นโครงสร้างหนึ่งที่ถูกใช้เป็นส่วนประกอบที่สำคัญในการออกแบบสารรับไอออนลบ ดังแสดงในรูปที่ 1 การเพิ่มหมู่แทนที่ในโครงสร้างทำให้สารดังกล่าวนี้มีสมบัติในการจับกับไอออนลบได้ดียิ่งขึ้น ดังนั้นการวิจัยในด้านดังกล่าวจะทำให้ได้สารรับไอออนลบชนิดไอโซพทาลาไมด์จากการสังเคราะห์ ทราบถึงกระบวนการ และปัจจัยที่เหมาะสมของการเกิดจับกับไอออนลบของสารรับไอออนลบชนิดไอโซพทาลาไมด์ รวมถึงนำไปใช้เป็นสารรับไอออนลบที่มีประสิทธิภาพและอาจพัฒนาเป็นเครื่องมือนาโนได้ต่อไป



ภาพที่ 1 สารรับไอออนลบชนิดไอโซพทาลาไมด์

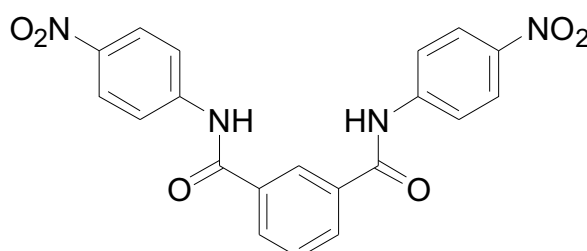
วัตถุประสงค์

1. เพื่อสังเคราะห์สารรับไอออนลบบางชนิดที่มีโครงสร้างไอโซพทาลาไมด์เป็นองค์ประกอบ
2. เพื่อศึกษาถึงสมบัติการจับกับไอออนลบบางชนิดของสารที่สังเคราะห์ได้
3. เพื่อหาโครงสร้างที่เสถียรและคำนวณค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์ ของสารประกอบเชิงซ้อนของสารรับไอออนลบชนิดไอโซพทาลาไมด์บางชนิดกับไอออนลบโดยวิธีทางเคมีคำนวณ

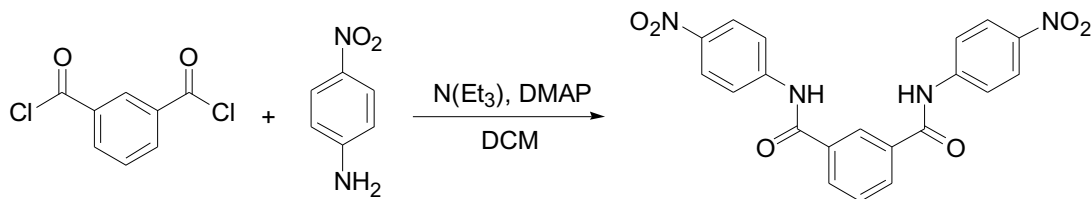
วิธีการศึกษาและผลการศึกษา

1. การสังเคราะห์

สังเคราะห์สารรับไอออนลบที่มีโครงสร้างของ isophthalamide เป็นองค์ประกอบ คือ *N,N'*-bis(4-nitrophenyl)isophthalamide ดังแสดงในรูปที่ 2 และแผนภาพที่ 1 ตามลำดับ



ภาพที่ 2 สารประกอบ *N,N'*-bis(4-nitrophenyl)isophthalamide



แผนภาพที่ 1 สมการเคมีแสดงการสังเคราะห์ *N,N'*-bis(4-nitrophenyl)isophthalamide

2. วิธีการสังเคราะห์

- 2.1 ชั่ง isophthaloyl chloride 1 กรัม (1 eq.) ละลายใน dichloromethane 100 มิลลิลิตร
- 2.2 ชั่ง 4-nitroaniline 1.7 กรัม (2.5 eq.), triethylamine 1.98 กรัม (4 eq.) และ 4-dimethyl aminopyridine 5 มิลลิกรัม ละลายใน dichloromethane 100 มิลลิลิตร
- 2.3 ผสมสารละลายข้อ 1 และข้อ 2 เข้าด้วยกัน คนทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง
- 2.4 ระเหย dichloromethane ออก เติมน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร คนทิ้งไว้ 10 นาที
- 2.5 กรองของแข็งที่เหลือที่ได้ ล้างด้วยน้ำกลั่น dichloromethane และเมทานอล ชนิดละ 30 มิลลิลิตร ตามลำดับ
- 2.6 อบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ได้ของแข็งสีเหลืองหนัก 0.3603 กรัม ปรากฏว่าได้ %yield = 18%, Melting point > 280 °C

3. การพิสูจน์โครงสร้าง

การพิสูจน์โครงสร้างของสารที่สังเคราะห์ ใช้เทคนิคต่างๆ ดังนี้ คือ

3.1 **ES⁺ mass spectrum: m/z (%):** 407 (68) [M+H]⁺, 429 (28) [M+Na]⁺

3.2 **Microanalysis (CHN analysis)**

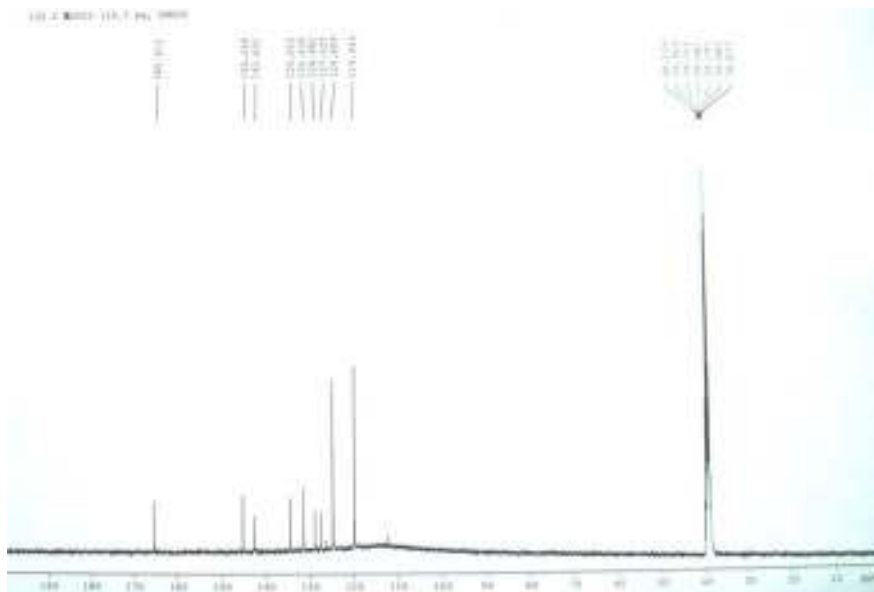
Calc. for C₂₀H₁₄N₄O₆: C 59.12, H 3.47, N 13.79 ; found: C 58.80, H 3.13, N 13.68

3.3 **¹H NMR 400 MHz in DMSO-*d*₆** δ(ppm) 7.75 (t, 1H meta to CONH, J = 7.8) , 8.18 (dd, 8H, C₆H₄NO₂, J = 9.1), 8.21 (d, 2H ortho to CONH, J = 7.8), 8.57 (s, 1H ortho to CONH), 10.99 (s, 2H CONH)



ภาพที่ 3 แสดงสเปกตรัม ¹H NMR 400 MHz ใน DMSO-*d*₆

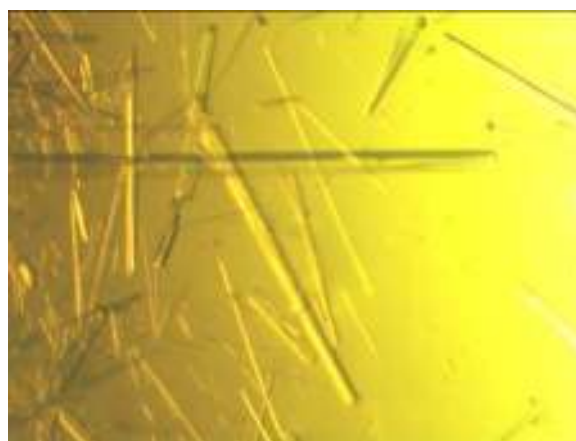
3.4 ^{13}C NMR 100 MHz in $\text{DMSO}-d_6$ $\delta(\text{ppm})$ 119.9, 124.8, 127.4, 128.8, 131.4, 134.5, 142.6, 145.2, 165.6



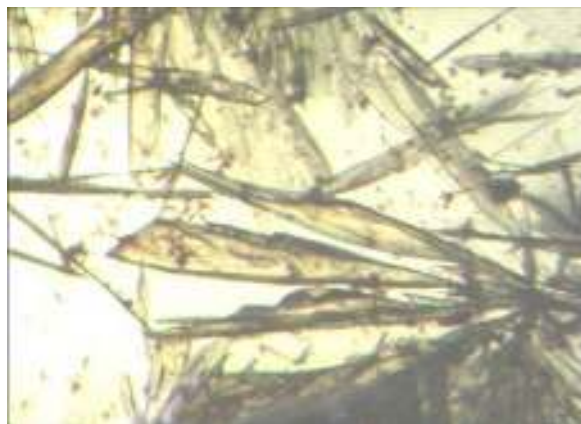
ภาพที่ 4 แสดงสเปกตรัม ^{13}C NMR 100 MHz ใน $\text{DMSO}-d_6$

4. การศึกษาสมบัติการรับไอออนลบ

ตกผลึกสารที่ได้ร่วมกับ tetrabutylammonium fluoride (TBAF), tetrabutylammonium chloride (TBACl) และ tetrabutylammonium bromide (TBABr) ในตัวทำละลาย acetonitrile ได้ผลึกดังรูปที่ 5 และ 6 ซึ่งมีลักษณะเป็นแท่ง (rod) สำหรับฟลูออไรด์และแผ่น (plate) สำหรับคลอไรด์ ในขณะที่โบรมൈด์ไม่เกิดผลึก



ภาพที่ 5 ผลึกของสารที่ตกผลึกร่วมกับ tetrabutylammonium fluoride (TBAF)



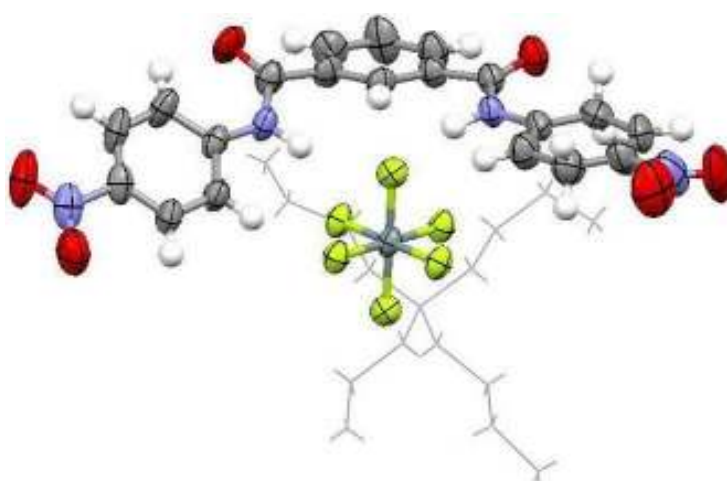
(ก)



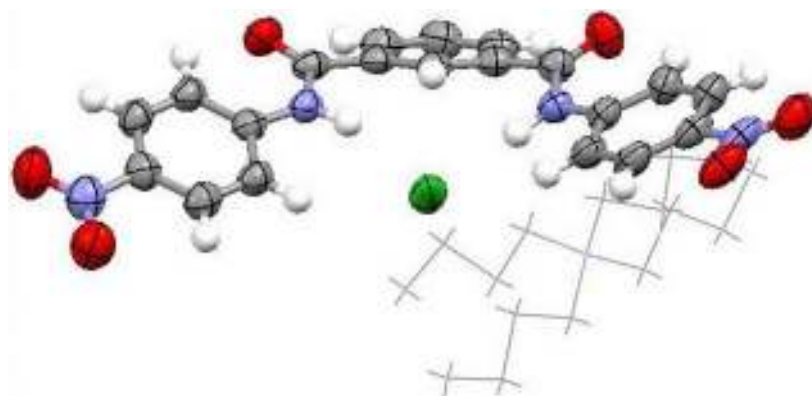
(ข)

ภาพที่ 6 (ก) และ (ข) ผลึกของสารที่ตกผลึกร่วมกับ tetrabutylammonium chloride (TBACl)

ทำการพิสูจน์โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนที่ได้โดยใช้เทคนิค single crystal X-ray Spectroscopy ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 7 และ 8



ภาพที่ 7 โครงสร้างของ *N,N'*-bis(4-nitrophenyl)isophthalamide กับ TBASiF_6



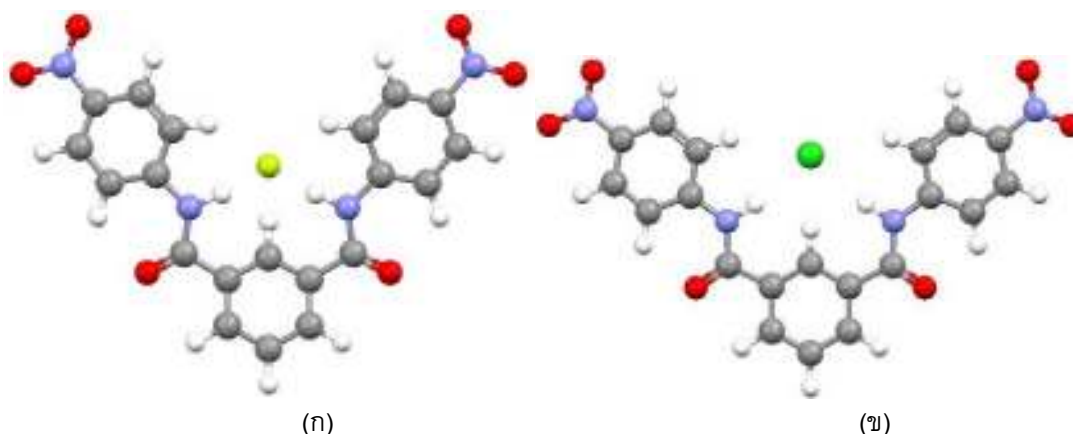
ภาพที่ 8 โครงสร้างของ *N,N'*-bis(4-nitrophenyl)isophthalamide กับ TBACl

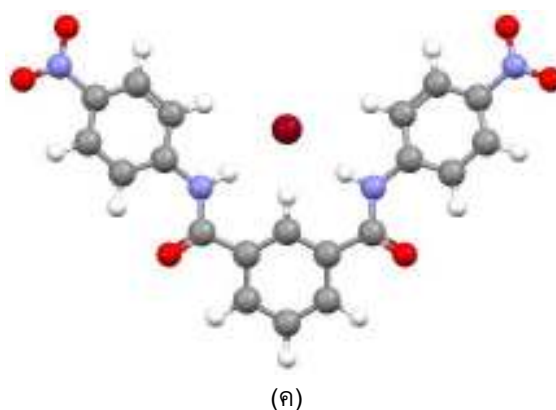
5. Computational method

โครงสร้างที่เหมาะสมของสารรับไอออนลบชนิดไอโซพhtaไมด์ *N,N'*-bis(4-nitrophenyl)isophthalamide และสารประกอบเชิงซ้อนของสารนี้กับฟลูออไรด์ คลอไรด์ และโบรไมด์ หาได้โดยการคำนวณจากวิธีทางทฤษฎีเด้นซิติฟังก์ชันนัล (DFT) การคำนวณกระทำโดยใช้ Becke's three parameter exchange functional ร่วมกับ Lee-Yang-Parr correlation functional (B3LYP) โครงสร้างที่เหมาะสมทุกโครงสร้างทำการคำนวณทางโมเลกุลาร์ออร์บิทัล (MO) ที่ทฤษฎีระดับ B3LYP/6-31G(d) ซึ่งการคำนวณเหล่านี้ทำโดยใช้โปรแกรม GAUSSIAN03 และเครื่องประมวลผลความเร็วสูง รูปแสดงโครงสร้างของโมเลกุลได้จากโปรแกรม MERCURY 1.4.2 ดังแสดงในรูปที่ 9 และ 10



ภาพที่ 9 โครงสร้างที่เหมาะสมของ *N,N'*-bis(4-nitrophenyl)isophthalamide ที่คำนวณได้จากทฤษฎีระดับ B3LYP/6-31G(d)





ภาพที่ 10 โครงสร้างที่เหมาะสมของสารประกอบเชิงซ้อน *N,N'*-bis(4-nitrophenyl)isophthalamide กับ (ก) ฟลูออไรด์ (ข) คลอไรด์ และ (ค) โบรไมด์ที่คำนวณได้จากทฤษฎีระดับ B3LYP/6-31G(d)

สำหรับ ΔH°_{298} และ ΔG°_{298} หาได้จากการคำนวณแบบ FREQUENCY โดยอาศัยสมการ

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (1)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (2)$$

ได้ผลดังแสดงในตาราง

Anions	ΔE° (kJ/ mole)	ΔG°_{289} (kJ/ mole)	ΔH°_{289} (kJ/ mole)	log K ₂₈₉ (kJ/ mole)
F ⁻	-131.13	-121.15	-132.15	89.13
Cl ⁻	-60.79	-46.51	-61.74	34.22
Br ⁻	-65.03	-55.95	-65.51	41.16

สรุปและวิจารณ์ผล

จากการวิจัยสามารถสังเคราะห์สารรับไอออนลบชนิดไอโซพธาลาไมด์ คือ *N,N'*-bis(4-nitrophenyl)isophthalamide ศึกษาสมบัติการจับกับไอออนลบโดยการตกผลึกสารนี้ร่วมกับ tetrabutylammonium fluoride (TBAF) และ tetrabutylammonium chloride (TBACl) แต่ไม่เกิดผลึกของสารดังกล่าวกับ tetrabutylammonium bromide (TBABr) หาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นได้จากเทคนิค single crystal X-ray Spectroscopy

คำนวณหาโครงสร้างที่เสถียรของ *N,N'*-bis(4-nitrophenyl)isophthalamide โดยวิธีทางเคมีคำนวณ ด้วยโปรแกรม GAUSSIAN03 และทฤษฎีเด้นซิตีฟังก์ชันนัล (DFT) ที่ระดับ B3LYP/6-31G(d) และหาสมบัติการจับกับไอออนลบ และค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์ของสารประกอบเชิงซ้อนของสารดังกล่าวกับฟลูออไรด์ คลอไรด์ และโบรไมด์ ไอออน พบว่าความว่องไวของไอออนในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนเป็นดังนี้
ฟลูออไรด์ > โบรไมด์ > คลอไรด์

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณโครงการโครงการทุนอุดหนุนการวิจัยสำหรับนักศึกษาปริญญาตรีประจำปี 2550 สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (ส.ก.ว.) สำนักงานคณะกรรมการอุดมศึกษา (ส.ก.อ.) Center for Innovation in Chemistry: Postgraduate Education and Research Program in Chemistry (PERCH-CIC) ศูนย์คอมพิวเตอร์ประมวลผลสมรรถนะสูงเพื่อการวิจัย สถาบันวิจัยและพัฒนา อ.ดร.เอก แสงวิเชียร ภาควิชาชีววิทยา และภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยรามคำแหง

เอกสารอ้างอิง

- Coles, S. J; Frey, J. G; Gale, P. A; Hursthouse, M. B; Light, M. E; Navakhun, K. and Thomas, G. L. 2003. Anion-directed assembly: the first fluoride-directed double helix. *Chemical Communication*. 568.
- Kavallieratos, K; de Gala, S. R; Austin, D. J. and Crabtree, R. H. 1997. A readily available non-preorganized neutral acyclic halide receptor with an unusual nonplanar binding conformation. *Journal of the American Chemical Society*. Volume 119. 2325.
- Light, M. E.; Gale, P. A.; Navakhun, K. 2006. *N,N'*-Bis(3-nitrophenyl) isophthalamidetetrabutyl-ammonium chloride. *Acta Crystallographica*. Volume E62. o1097.
- Navakhun, K. and Ruangpornvisuti, V. 2006. Molecular structures of 3,4-dichloro-2,5-diamido-substituted pyrrole anion dimers, their deprotonation reactions in systems with and without fluoride ion. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. Volume 772. 23.
- Navakhun, K. and Ruangpornvisuti, V. 2007. A DFT study of chloride and hydroxide anions effects on deprotonations of 3,4-dichloro-2,5-diamido-substituted pyrrole derivatives. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. Volume 806. 145.

การเกิดไดเมอร์ประจุลบแบบรวมตัวเองของ 3,4-ไดคลอโร-2,5-ไดอะมิโดไพร์โรล: ศึกษาโดยการคำนวณแบบ DFT

ANIONIC SELF-ASSEMBLY DIMER FORMATION OF 3,4-DICHLORO-2,5-DIAMIDOPYRROLE: DFT CALCULATION STUDY

กรกฎ นวคุณ¹, วิทยา เรืองพรวิสุทธิ²

Korakot Navakhun¹ and Vithaya Ruangpornvisuti²

¹ Department of Chemistry and Center of Excellence for Innovation in Chemistry, Faculty of Science, Ramkhamhaeng University, Huamark, Bangkok, Bangkok 10240. Email: n_korakot@ru.ac.th

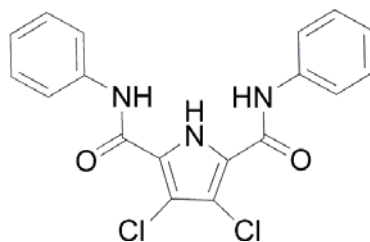
² Supramolecular Chemistry Research Unit, Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330.

บทคัดย่อ: ผลของไอออนลบ ได้แก่ ฟลูออไรด์, คลอไรด์ และไฮดรอกไซด์ไอออน ต่อกระบวนการการสูญเสียโปรตอนและกระบวนการการเกิดไดเมอร์ประจุลบแบบรวมตัวเองของ 3,4-ไดคลอโร-2,5-ไดอะมิโดไพร์โรล (LH) ถูกศึกษาโดยวิธีการคำนวณจากทฤษฎีเดนซิติฟังก์ชันนัล (DFT) โครงสร้างที่เหมาะสมได้จากการคำนวณระดับ B3LYP/6-31G(d) และ ONIOM(B3LYP/6-31G(d):PM3) พบว่าไดเมอร์ประจุลบแบบรวมตัวเองโดยมีเตตระบิวทิลแอมโมเนียมไอออน (TBA⁺) อยู่ด้วยเป็น [L₂.2TBA] ข้อมูลทางโครงสร้างที่ได้จากการคำนวณสอดคล้องกันเป็นอย่างดีกับโครงสร้างที่ได้จากเทคนิคเอ็กซ์เรย์คริสตัลโลกราฟี

Abstract: The effect of anions, including fluoride, chloride and hydroxide ions, to the deprotonation and anionic self-assembly dimer formation processes of 3,4-dichloro-2,5-diamidopyrrole, LH, were studied with the density functional theory (DFT) calculation methods. The optimized structures computed at the B3LYP/6-31G(d) and ONIOM(B3LYP/6-31G(d):PM3) levels of the self-assembly dimer co-existing with tetrabutylammonium ion (TBA⁺) as [L₂.2TBA] were obtained. The calculated geometrical data show good agreement with its X-ray crystallographic structure.

Introduction: Anionic self-assembly of the compounds resulting to perform the new noncovalently link molecular architectures have been of immense interest by supramolecular chemists to understand these unusual processes. Anion receptor containing both amidopyrrole and electron withdrawing groups which increase the acidity of NH hydrogen bond donor groups undergo deprotonation at the NH-pyrrole protons in the presence of basic anions and reveal the formation of a anionic self-assembly dimer in the solid state. In the case of the electron withdrawing groups as chlorine substitutions at the 3- and 4- positions of the pyrrole ring, 1,3-phenylene-bis-(3,4-dichloro-5-phenylcarbamoyl-1H-pyrrole-2-carboxylic acid amide) and 1,4-phenylene-bis-(3,4-dichloro-5-phenylcarbamoyl-1H-pyrrole-2-carboxylic acid amide), have been reported their formation of the interlocked pyrrole anion dimers in the fluoride ion environment which played as a catalyst in the deprotonation reactions. These phenomena have been confirmed with the density functional theory (DFT) calculations methods. Moreover, the solid-state structure of the narcissistic dimer which crystallized from 3,4-dichloro-1H-pyrrole-2,5-dicarboxylic acid phenyl amide, LH, solution in the presence of TBA fluoride was found. In

this structure, the pyrrole group has been deprotonated and the N⁻ center was stabilized by the formation of two amide NH...N⁻ hydrogen bonds from another anion. Vice versa, another N⁻ was stabilized in the same way from the opposite anionic pyrrole resulting to the formation of their anionic self-assembly dimer. In this research, the effect of fluoride ion to the deprotonation and anionic self-assembly formation processes of LH were studied using DFT calculation method. The geometrical structures of all species, deprotonation, fluoride complex and anionic self-assembly dimer, were considered their stabilities and thermodynamic properties and compared to the X-ray crystallographic data.



LH

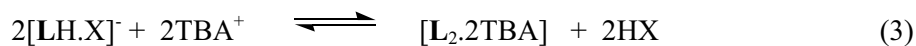
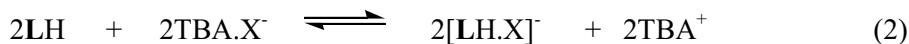
Methodology: Geometries of various species of 3,4-dichloro-1*H*-pyrrole-2,5-dicarboxylic acid phenyl amide, LH, its deprotonated, fluoride, chloride and hydroxide complexes and anionic self-assembly dimer species were optimized using the density functional theory (DFT) method and the two-layered ONIOM(MO:MO) method for the anionic self-assembly dimer. DFT calculations have been performed with the Becke's three-parameter exchange functional with the Lee–Yang–Parr correlation functional (B3LYP). All geometry optimizations have been carried out using the MO computations at the B3LYP/6-31G(d) level and single point calculations at the B3LYP/6-31G(d) level. The two-layered ONIOM(B3LYP/6-31G(d):PM3) method was employed to optimize the large structure of anionic self-assembly dimer co-existing with two molecules of TBA⁺ as [L₂.2TBA]. Atoms of L₂ molecule and two TBA⁺ molecules were treated using high and low levels of theory, respectively. All calculations were performed with the GAUSSIAN03 program.

Stepwise deprotonation reactions of the system in the presence of and in the absence of the fluoride, chloride and hydroxide ions (X⁻) are described by the following equations.

System without X⁻:



System with X⁻:



Results, Discussion and Conclusion: The B3LYP/6-31G(d) optimized structures of LH, deprotonated species L⁻ and its complexes with fluoride [LH.F]⁻, chloride [LH.Cl]⁻ and hydroxide ions in the form of [L.H₂O] are shown in Figure 1.

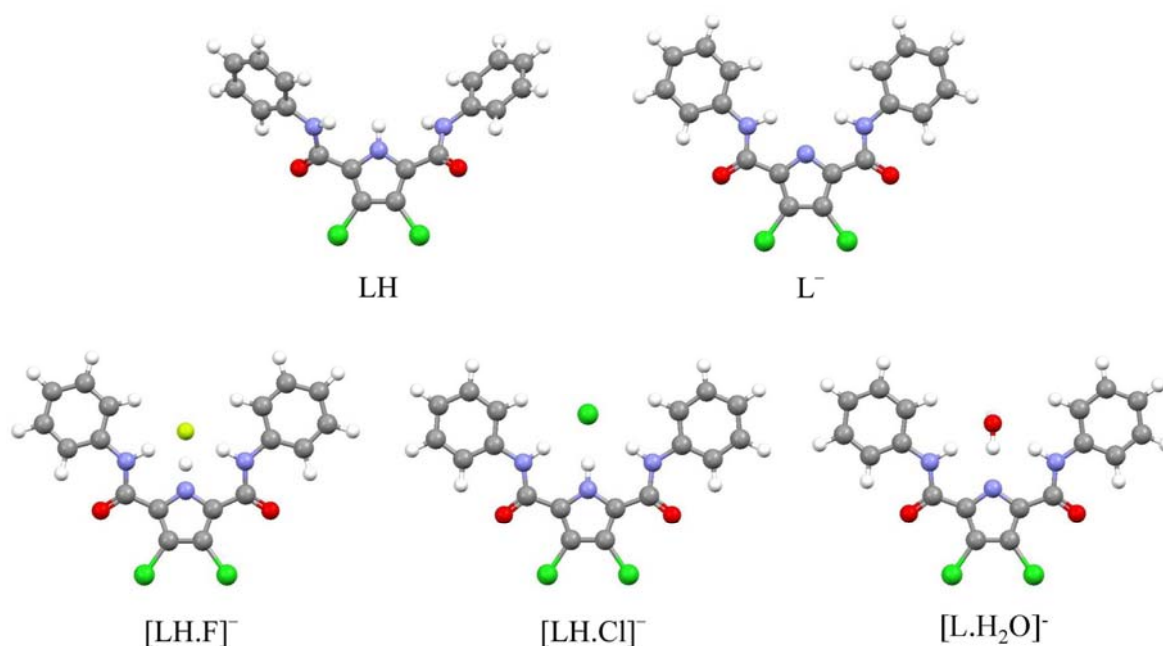


Figure 1 The B3LYP/6-31G(d) optimized structures of LH, deprotonated species L^- and its complexes with fluoride, chloride and hydroxide ions.

It was found that the anionic self-assembly dimer in gas phase does not exist without two molecules of tetrabutylammonium (TBA^+) co-existing as counterions. The gas phase of anionic self-assembly dimer is therefore present as species $[L_2.2TBA]$. The B3LYP/6-31G(d) and ONIOM(B3LYP/6-31G(d):PM3) optimized structures of $[L_2.2TBA]$ compared to the X-ray structure are shown in Figure 2. The results show two TBA^+ molecules of the computed and the X-ray structures are situated in different space positions. Moreover, the interaction between two L^- species in $[L_2.2TBA]$ is caused by salt-bridges $N1H1 \cdots N2'$, $N3H3 \cdots N2'$, $N1'H1' \cdots N2$ and $N3'H3' \cdots N2$, where prime mark (') indicates atom belonging to the other L^- ion.

Relative stabilities of the anionic self-assembly dimers, $[L_2.2TBA]$ depending on anions of TBA salts based on The B3LYP/6-31G(d) energies is in order:



Based on the B3LYP/6-31G(d)-energy calculations, deprotonation energies of 3,4-dichloro-2,5-diamidopyrrole LH in the presence of fluoride, chloride and hydroxide ions are more stable than the system without halide ions by 302.27, 288.32 and 314.34 kcal/mol, respectively. Dimerization of its deprotonated species L^- with TBA^+ , $[L_2.2TBA]$, in the presence of fluoride, chloride and hydroxide ion are stabilized by -75.58, -66.88 and -107.03 kcal/mol, respectively and more stable than the systems without the dimerization processes by 135.03, 121.85 and 122.46 kcal/mol with fluoride, chloride and hydroxide ions, respectively.

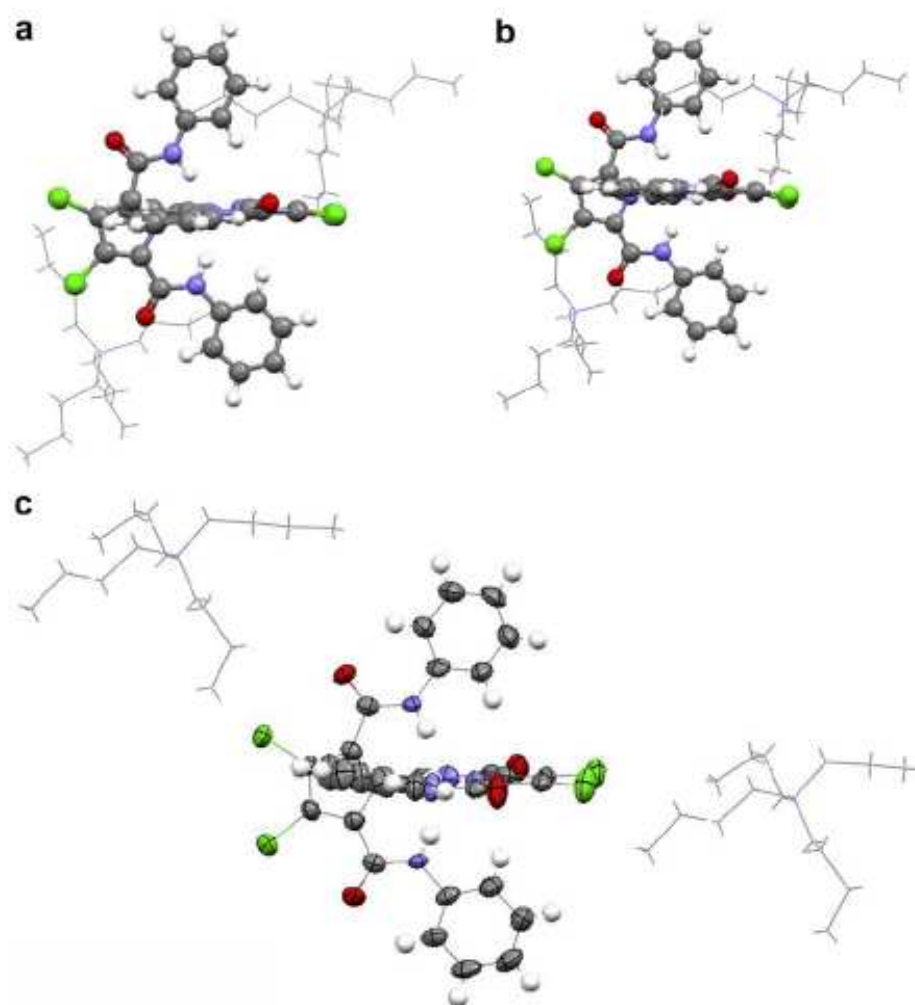


Figure 2 The anionic self-assembly dimer as $[L_2.2TBA]$ obtained from (a) The B3LYP/6-31G(d)-optimized, (b) ONIOM(B3LYP/6-31G(d):PM3)-optimized and (c) X-ray crystallographic structure.

References:

1. S. Camiolo, P.A. Gale, M.B. Hursthouse, M.E. Light, A.J. Shi. *Chem. Commun.* 2002, 758.
2. K. Navakhun., V. Ruangpornvisuti. *J. Mol. Struct. (Theochem)*. 2006, **772**, 23.
3. K. Navakhun., V. Ruangpornvisuti. *J. Mol. Struct. (Theochem)*. 2007, **806**, 145.

Keywords: Anion coordination, Supramolecular complex, anionic self-assembly dimer, DFT, ONIOM

Acknowledgements: This research is supported by the Thailand Research Fund (TRF). Center of Excellence for Innovation in Chemistry (PERCH-CIC), Commission on Higher Education, Ministry of Education and the Sila Cluster Computer Center, the Research and Development Institute, Ramkhamhaeng University are gratefully acknowledged.

การสังเคราะห์สารอนุพันธ์ไอโซพhtalamide ที่มีหมู่แทนที่เป็นหมู่ดึงอิเล็กตรอน
เพื่อใช้เป็นสารรับไอออนลบ

Synthesis of electron withdrawing groups substitution isophthalamide derivative
as anion receptor

ธนากร ทองกร, กรกฎ นวคุณ*

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยรามคำแหง บางกะปิ กรุงเทพฯ 10240

โทร 02-3108400, 02-3108401 E-mail: n_korakot@ru.ac.th

บทคัดย่อ

N,N'-bis-(4-trifluoromethyl-phenyl)isophthalamide, **1** ถูกสังเคราะห์ขึ้นเพื่อใช้เป็นสารรับไอออนลบโดยใช้ isophthaloyl chloride และ 4-(trifluoromethyl)aniline เป็นสารตั้งต้น ศึกษาโครงสร้าง และสมบัติการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของสารนี้กับไอออนลบโดยใช้วิธีเคมีคำนวณ เพื่อหาโครงสร้างที่เหมาะสมและค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์โดยใช้โปรแกรม GAUSSIAN03 นอกจากนี้ยังศึกษาสมบัติการรับไอออนลบโดยเทคนิคนิวเคลียร์แมกนีติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปีได้ตรึงกับ tetrabutylammonium fluoride (TBAF), tetrabutylammonium chloride (TBACl) และ tetrabutyl ammonium bromide (TBABr) พบว่าทั้งสองวิธีได้ผลที่สอดคล้องกัน ซึ่ง *N,N'*-bis-(4-trifluoromethyl-phenyl)isophthalamide สามารถจับ F^- ได้ดีกว่า Br^- และ Cl^- ตามลำดับ

คำสำคัญ เคมีโคออร์ดิเนชันของไอออนลบ, สารอนุพันธ์ไอโซพhtalamide ที่มีหมู่แทนที่เป็นหมู่ดึงอิเล็กตรอน, สารรับไอออนลบ, เคมีคำนวณ

Keywords anion coordination chemistry, electron withdrawing groups substitution isophthalamide derivative, anion receptor, computational chemistry

1. บทนำ

ในการศึกษาสมบัติการจับกับไอออนลบของสารรับไอออนลบนั้น มีความจำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องมีการออกแบบโมเลกุลของสารรับไอออนลบให้เหมาะสม โดยพิจารณาว่าไอออนลบที่ต้องการศึกษานั้นเป็นชนิดใดและอยู่ในสภาวะแวดล้อมแบบใด นอกจากนี้ หมู่ฟังก์ชันที่ใช้เป็นองค์ประกอบในโมเลกุลของสารรับไอออนลบ ก็มีความสำคัญ โครงสร้างไอโซพhtalamide เป็นโครงสร้างหนึ่งที่ถูกใช้เป็นส่วนประกอบที่สำคัญในการออกแบบสารรับไอออนลบ การเพิ่มหมู่แทนที่เป็นหมู่ดึงอิเล็กตรอนในโครงสร้างไอโซพhtalamide ทำให้สมบัติในการจับกับไอออนลบของสารที่ได

ประสิทธิภาพดียิ่งขึ้น ดังนั้นการวิจัยในด้านดังกล่าวจะทำให้ได้สารรับไอออนลบชนิดไอโซพhtalamide ที่มีหมู่แทนที่เป็นหมู่ดึงอิเล็กตรอนจากการสังเคราะห์กระบวนการ และปัจจัยที่เหมาะสมของการเกิดจับกับไอออนลบของสารรับไอออนลบชนิดไอโซพhtalamide รวมถึงอาจนำไปใช้พัฒนาเป็นเครื่องมือนาโนได้ต่อไป

2. วัตถุประสงค์

2.1 เพื่อหาโครงสร้างที่เสถียรและคำนวณหาค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์ของสารประกอบเชิงซ้อน ของสารรับไอออนลบชนิดไอโซพhtalamide บางชนิด กับไอออนลบโดยวิธีทางเคมีคำนวณ

2.2 เพื่อศึกษาถึงกลไกการเกิดการรวมตัวของสารรับไอออนลบชนิดไอโซพทาลาไมด์บางชนิด โดยอาศัยประจุลบและ/หรือไอออนลบทั้งจากภายใน และภายนอกโมเลกุลโดยวิธีทางเคมีคำนวณ และเปรียบเทียบกับข้อมูลจากการทดลองทางเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปีไต่ตรวน

3. อุปกรณ์และวิธีการ

3.1 สารเคมีและอุปกรณ์

3.1.1 สารเคมี

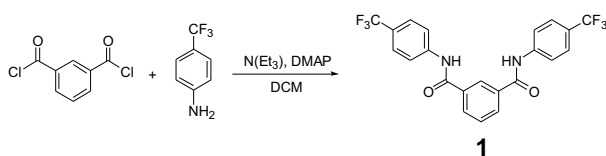
- Isophthaloyl Chloride
- 4-(trifluoromethyl)aniline
- Triethylamine (N(Et)₃)
- 4-Dimethylaminopyridine (DMAP)
- Dichloromethane (DCM)
- Methanol
- Distilled Water

3.1.2 อุปกรณ์

- เครื่อง NMR Spectroscopy
- เครื่องชั่ง
- เตาอบ
- เครื่องกรองดูด
- เครื่องแก้ว
- เครื่องประมวลผลความเร็วสูง

3.2 การสังเคราะห์

N,N'-bis-(4-trifluoromethyl-phenyl)isophthalamide, **1** ถูกสังเคราะห์ขึ้นเพื่อใช้เป็นสารรับไอออนลบโดยใช้ isophthaloyl chloride และ 4-(trifluoromethyl)aniline เป็นสารตั้งต้น ดังรูปที่ 1



รูปที่ 1 การสังเคราะห์ *N,N'*-bis-(4-trifluoromethyl-phenyl)isophthalamide, **1**

3.3 การพิสูจน์โครงสร้างของสารประกอบ

¹H NMR 400MHz DMSO-d₆ δ(ppm) 7.73 (t, 1H meta to CONH, J = 7.8), 8.18 (dd, 8H, C₆H₄CF₃, J = 8.5), 8.18 (d, 2H ortho to CONH, J = 7.8), 8.56 (s, 1H ortho to CONH), 10.77 (s, 2H CONH)
¹³C NMR 100 MHz DMSO-d₆ δ(ppm) 142.7, 134.8, 131.2, 128.8, 127.3, 126.2, 126.0, 125.7 และ 120.2

ESI⁺ mass spectroscopy: m/z (%):

452.2 (100) [M+H]⁺

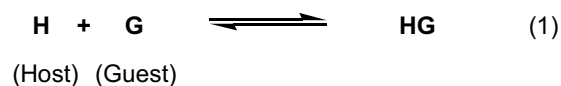
Microanalysis (CHN analysis)

Calc. for C₂₂H₁₄F₆N₂O₂: C 58.41, H 3.12, N 6.19

Found: C 58.92, H 3.18, N 6.06

3.4 การศึกษาสมบัติการรับไอออนลบโดยวิธีเคมีคำนวณ

ศึกษาโครงสร้าง และสมบัติการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ **1** กับไอออนลบโดยใช้วิธีเคมีคำนวณด้วยโปรแกรม GAUSSIAN03 โดยใช้ทฤษฎี Density Functional Theory (DFT) ที่ระดับ B3LYP/6-31G(d) เพื่อหาโครงสร้างที่เหมาะสมของ **1** และค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์ของสารประกอบเชิงซ้อนของ **1** กับ tetrabutylammonium fluoride (TBAF), tetrabutyl ammonium chloride (TBACl) และ tetrabutyl ammonium bromide (TBABr) ในสถานะก๊าซและในตัวทำละลายที่เป็น dimethyl sulfoxide (DMSO) สมการของปฏิกิริยา



ค่า standard enthalpy change (ΔH_{298}^0) และ standard Gibbs free energy change (ΔG_{298}^0) ของทุกๆ สปีชีส์ของสารประกอบไอโซพทาลาไมด์ **1** ได้จากการคำนวณค่า Frequency ที่ทฤษฎีระดับ B3LYP/6-31G(d) และ ZPVE correction ค่าคงที่การเสียโปรตอน (K) ที่ 298.15 K และ 1 ความดัน

บรรยายภาพสำหรับทุกปฏิกิริยาคำนวณจากสมการทางเทอร์โมไดนามิกส์คือ

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (2)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (3)$$

3.5 การศึกษาสมบัติการรับไอออนลบโดยเทคนิคนิวเคลียร์แมกนีติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปีไทดเตรชัน

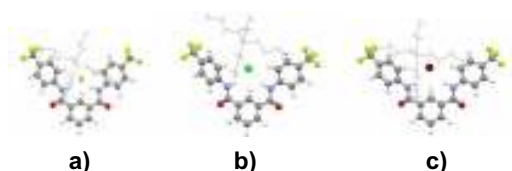
ศึกษาสมบัติการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ **1** กับไอออนลบโดยใช้เทคนิคนิวเคลียร์แมกนีติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปีไทดเตรชัน ไทดเตรต **1** กับ tetrabutylammonium fluoride (TBAF), tetrabutyl ammonium chloride (TBACl) และ tetrabutyl ammonium bromide (TBABr) ในตัวทำละลายที่เป็น dimethylsulfoxide- d_6 (DMSO- d_6) หาค่าคงที่การเกิดสารประกอบเชิงซ้อน โดยใช้โปรแกรม EQNMR คำนวณจากค่า chemical shift ที่เปลี่ยนไปของ **1**

4. ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

จากการศึกษาโครงสร้าง และสมบัติการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ **1** กับไอออนลบโดยใช้วิธีเคมีคำนวณ ได้โครงสร้างที่เหมาะสมของ **1** ดังรูปที่ 2 และได้โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนของ **1** กับ TBAF, TBACl และ TBABr ดังรูปที่ 3

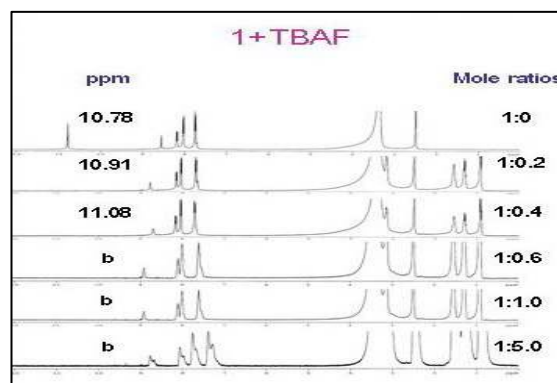


รูปที่ 2 โครงสร้างที่เหมาะสมของ **1**

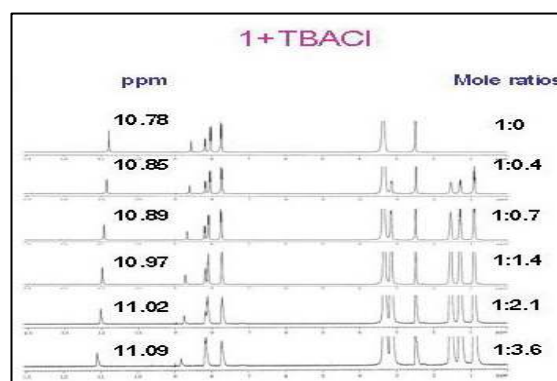


รูปที่ 3 โครงสร้างที่เหมาะสมของสารประกอบเชิงซ้อนของ a) **1**+TBAF b) **1**+TBACl และ c) **1**+TBABr

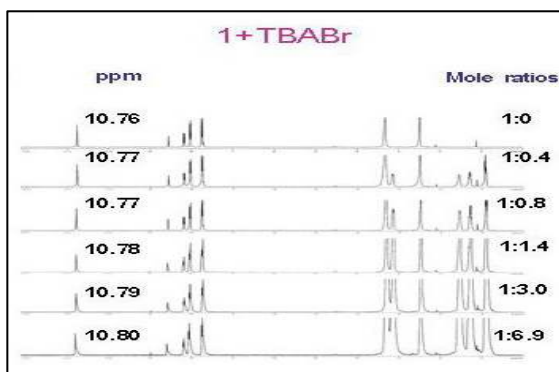
จากการศึกษาสมบัติการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ **1** กับไอออนลบโดยใช้เทคนิคนิวเคลียร์แมกนีติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปีไทดเตรชัน ไทดเตรต **1** กับ TBAF, TBACl และ TBABr ใน DMSO- d_6 พบว่าค่า chemical shift ที่ตำแหน่ง NH-amide ของ **1** เปลี่ยนไปเมื่อเพิ่มสัดส่วนโมลของไอออนลบ ดังแสดงในรูปที่ 4, 5 และ 6 ตามลำดับ และสามารถเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ได้ดังแสดงในรูปที่ 7 สำหรับระบบ TBACl และในรูปที่ 8 สำหรับระบบ TBABr ส่วนในระบบ TBAF ไม่สามารถติดตามการเปลี่ยนแปลงได้ เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงนี้ไวกว่าการตรวจวัดด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกนีติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปี



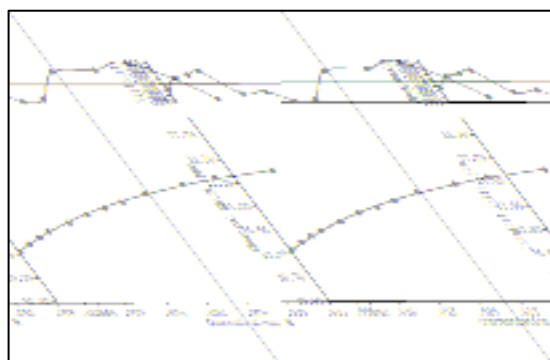
รูปที่ 4 แสดงการเปลี่ยนแปลงค่า chemical shift ที่ตำแหน่ง NH-amide ของ **1** (ppm) เมื่อเพิ่มสัดส่วนโมลของ TBAF



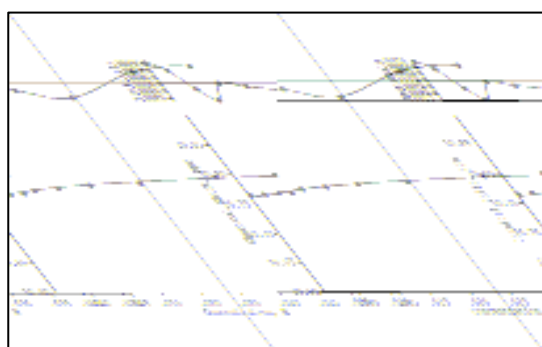
รูปที่ 5 แสดงการเปลี่ยนแปลงค่า chemical shift ที่ตำแหน่ง NH-amide ของ **1** (ppm) เมื่อเพิ่มสัดส่วนโมลของ TBACl



รูปที่ 6 แสดงการเปลี่ยนแปลงค่า chemical shift ที่ตำแหน่ง NH-amide ของ 1 (ppm) เมื่อเพิ่มสัดส่วนโมลของ TBABr



รูปที่ 7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า chemical shift ที่ตำแหน่ง NH-amide ของ 1 (ppm) กับสัดส่วนโมลของ TBACl



รูปที่ 8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า chemical shift ที่ตำแหน่ง NH-amide ของ 1 (ppm) กับสัดส่วนโมลของ TBABr

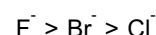
พบว่าค่าคงที่การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่ได้จากเทคนิคนิวเคลียร์แมกนีติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปีไทดเรชัน และจากวิธีเคมีคำนวณทั้งในสถานะก๊าซและใน DMSO มีผลสอดคล้องกัน ดังแสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 แสดงค่าคงที่การเกิดสารประกอบเชิงซ้อน ($\log K$) ของ 1 กับ TBAF, TBACl และ TBABr โดยวิธีต่างๆ

Anions	Log K (M^{-1})		
	Gas phase	DMSO	NMR (DMSO- d_6)
TBAF	21.86	9.87	-
TBACl	11.84	-2.98	1.60
TBABr	15.23	2.72	1.74

5. สรุปผล

สารอนุพันธ์ไอโซพทาลาไมด์ที่มีหมู่แทนที่เป็นหมู่ดิงอิเล็กตรอน *N,N'*-bis-(4-trifluoromethyl-phenyl) isophthalamide ถูกสังเคราะห์ และศึกษาสมบัติการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ TBAF, TBACl และ TBABr โดยใช้วิธีเคมีคำนวณ และเทคนิคนิวเคลียร์แมกนีติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปีไทดเรชัน พบว่าความว่องไวในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนเป็น



กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณ สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย ฝ่ายอุตสาหกรรม สำนักงานโครงการ IRPUS โครงการโครงการอุตสาหกรรมสำหรับนักศึกษาปริญญาตรี ประจำปี 2551

เอกสารอ้างอิง

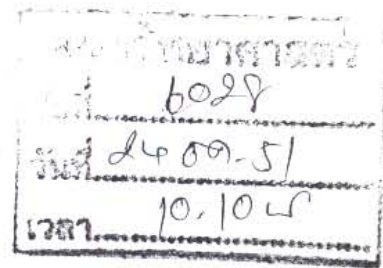
Coles, S. J.; Frey, J. G.; Gale, P. A.; Hursthouse, M. B.; Light, M. E.; Navakhun, K.; Thomas, G.L. Anion-directed assembly: the first fluoride-directed double helix. *Chem. Commun.* **2003**, 568.

- Light, M. E.; Gale, P. A.; Navakhun, K. N,N'-Bis(3-nitrophenyl)isophthalamidetetrabutylammonium chloride. *Acta Cryst.* **2006**, E62, o1097.
- Kavallieratos, K.; de Gala, S. R.; Austin, D. J.; Crabtree, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2325.
- Navakhun, K.; Ruangpornvisuti, V. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2006**, 772, 23.
- Navakhun, K.; Ruangpornvisuti, V. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2007**, 806, 145.
- Navakhun, K.; Ruangpornvisuti, V. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2008**, 864, 26.



สาขาวิชาเคมี สำนักวิทยาศาสตร์
111 มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
ถนนมหาวิทยาลัย ตำบลสุรนารี
อำเภอเมือง จังหวัดนครราชสีมา 30000

23 ธันวาคม 2551



เรื่อง ขอเรียนเชิญอาจารย์ในสังกัดเป็นวิทยากร

เรียน คณะบดีคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยรามคำแหง

สาขาวิชาเคมี สำนักวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี มีความประสงค์เรียนเชิญ อ.ดร.กรกฎ นวคุณ เพื่อมาบรรยายพิเศษ เรื่อง Self-Assembly Properties of Amide Based Anion Receptors ให้กับนักศึกษาระดับบัณฑิตศึกษา ในวันที่ 23 ธันวาคม 2551 เวลา 14.00-15.00 น. ณ ห้องประชุมสาขาวิชาเคมี ชั้น 2 ในการนี้ สาขาวิชาเคมี สำนักวิทยาศาสตร์ เห็นว่า อ.ดร.กรกฎ นวคุณ เป็นผู้มีความรู้ความสามารถ จึงขอเรียนเชิญท่านเป็นวิทยากรในวันและเวลาดังกล่าวด้วย จักขอบคุณยิ่ง

จึงเรียนมาเพื่อโปรดพิจารณาอนุมัติ

ขอแสดงความนับถือ

(รองศาสตราจารย์ ดร.มาลี ตั้งสถิตย์กุลชัย)

หัวหน้าสาขาวิชาเคมี

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

เลขาฯ คณบดี

- เพื่อโปรดพิจารณา
- เห็นชอบแล้วทางอธิบดี อ.ดร.กรกฎ นวคุณ
- ขอ: มคอ. มคอ. ๒ สาขาวิชาเคมี ดำเนินการต่อไป

คณบดี

24 ธ.ค. 51

- อ.ดร.จ

- อ.ดร.จ, อ.ดร.จ

คณบดี

(รองศาสตราจารย์ปรีชา พูลเทพ)

คณะบดีคณะวิทยาศาสตร์

24 S.A. 2551

December 4th, 2008

Pure and Applied Chemistry International Conference 2009
Department of Chemistry, Faculty of Science,
Naresuan University, Phitsanulok 65000
THAILAND
Tel: +66-55-261000-4 ext. 3401 Fax: +66-55-261025
email: paccon2009@nu.ac.th

Dear Dr. Korakot Navakhun,

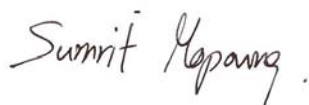
On behalf of the organizing committee of “Pure and Applied Chemistry International Conference 2009” (PACCON 2009), we are very pleased to have the honor of inviting you to be our invited lecturer of the Inorganic Chemistry session. We will subsequently keep you informed the schedule of the conference. You will be granted the registration fee waive.

Date: January 14th - 16th, 2009.

Place: Naresuan University, Phitsanulok, Thailand

If you have any other requirements, please do not hesitate to contact us as soon as possible. We look forward to seeing you at PACCON 2009, Naresuan University, Phitsanulok next January.

Yours sincerely,



Associate Professor Dr. Sumrit Mopoung
Chairperson,
PACCON2009
Organizing Committee