

บทคัดย่อ

เลขที่สัญญา: RSA/06/2544

ชื่อโครงการ: คาลิก[4]ซารินควิโนนไดเมอร์สำหรับเป็นตัวตรวจจับไอออนของโลหะแอลคาไลและแอลคาไลน์เอิร์ท
ผู้ดำเนินการวิจัย:

หัวหน้าโครงการ: ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ธวัชชัย ตันกุลานี

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

E-mail Address: thawate@chula.ac.th

ระยะเวลาดำเนินโครงการ: 1 ธันวาคม 2543 ถึง 30 พฤศจิกายน 2546

วัตถุประสงค์: เพื่อสังเคราะห์คาลิก[4]ซารินควิโนนไดเมอร์และคาลิก[4]ซารินที่มีเฟอร์โรซีนเอไมด์เป็นองค์ประกอบ และเพื่อศึกษาสมบัติการจับกับไอออนของโลหะแอลคาไลและแอนไอออนตามลำดับ จากนั้นวัดความสามารถในการเป็นเซนเซอร์ของสารที่สังเคราะห์ได้ด้วยไซคลิกโวลแทมเมตรีและสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี

ระเบียบวิธีวิจัย: คาลิก[4]ซารินควิโนนไดเมอร์สามารถสังเคราะห์ได้จากการคัปปลิงคาลิก[4]ซารินสองหน่วยกับสายโซ่เอธิลีนไกลคอลที่มีความยาวต่างกัน จากนั้นหมู่ฟีนอลจะถูกออกซิไดซ์ด้วยทริสไทรฟลูออโรอะซิเตอิกเพื่อให้เกิดเป็นควิโนน ส่วนคาลิก[4]ซารินที่มีเฟอร์โรซีนเอไมด์เป็นองค์ประกอบสังเคราะห์จากการคัปปลิงเทระแอลคิลไดอะมีโนคาลิก[4]ซารินและบิส(คลอโรคาร์บอนิล)เฟอร์โรซีนในไดคลอโรมีเทนโดยใช้เอธิลเอมีนเป็นเบส สมบัติการจับของสารที่สังเคราะห์ได้ต่อไอออนของโลหะแอลคาไลและแอนไอออนสามารถศึกษาได้โดยวิธีโปรตอนเอ็นเอ็มอาร์ไทเทรชัน สมบัติการตรวจวัดไอออนของโลหะแอลคาไลและแอนไอออนสามารถวัดได้โดยวิธีไซคลิกโวลแทมเมตรีและสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี

ผลการทดลอง: ได้สังเคราะห์คาลิก[4]ซารินควิโนนซึ่งมีสะพานเชื่อมเป็นไกลคอลและจำนวนหมู่ควิโนนที่แตกต่างกัน และได้สังเคราะห์คาลิก[4]ซารินที่มีเฟอร์โรซีนเอไมด์เป็นองค์ประกอบซึ่งมีหมู่แทนที่ที่แฉะโรวมแตกต่างกันอย่างละสามชนิด พบว่าคาลิก[4]ซารินควิโนนไดเมอร์เกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไอออนของโลหะแอลคาไลแบบ 1:1 และสามารถเลือกจับกับไอออนของโลหะแอลคาไลเช่นลิเทียม โซเดียม โพแทสเซียม และซีเซียมได้แตกต่างกัน ผลจากไซคลิกและสแควร์เวฟโวลแทมเมตรีแสดงให้เห็นว่าคาลิก[4]ซารินควิโนนสามารถตรวจวัดไอออนของโลหะแอลคาไลได้ต่างกัน ในกรณีของคาลิก[4]ซารินที่มีเฟอร์โรซีนเอไมด์เป็นองค์ประกอบพบว่าสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับแอนไอออนต่างๆ เช่น อะซีเตต เบนโซเอต ไดไฮโดรเจนฟอสเฟต และคลอไรด์ เป็นแบบ 1:1 และความสามารถในการเป็นตัวตรวจวัดแอนไอออนสามารถวัดได้โดยไซคลิกและสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี

อภิปรายและสรุปผลการทดลอง: ขนาดของโพรงของลิแกนด์มีบทบาทสำคัญอย่างยิ่งต่อการเลือกจับไอออนของโลหะแอลคาไลของคาลิก[4]ซารินควิโนนไดเมอร์ การเปลี่ยนแปลงของโวลแทมโมแกรมของคาลิก[4]ซารินควิโนนแสดงให้เห็นถึงผลกระทบจากความเป็นฮาร์ดซอฟท์แอซิดของไอออนโลหะแอลคาไลอันมีผลทำให้สมบัติทางไฟฟ้าเคมีของลิแกนด์เปลี่ยนไปด้วย เนื่องจากโครงสร้างที่จำเพาะของคาลิก[4]ซารินที่มีเฟอร์โรซีนเอไมด์เป็นองค์ประกอบทำให้สารเหล่านี้จับกับคาร์บอกซิเลทแอนไอออนได้ดีกว่าแอนไอออนชนิดอื่น ผลจากโวลแทมเมตรีแสดงให้เห็นว่าหมู่แทนที่แอลคิลบนแฉะโรวมทำให้สมบัติการตรวจวัดแอนไอออนของสารทั้งสามมีความแตกต่างกัน

คำสำคัญ: คาลิก[4]ซาริน ควิโนน เอ็นเอ็มอาร์ไทเทรชัน โวลแทมเมตรี เซนเซอร์

Abstract

Project Code: RSA/06/2544

Project Title: Calix[4]arenequinone dimers as sensing agents for alkali and alkaline earth metal ions

Investigator:

Project head: Assistant Professor Dr. Thawatchai Tuntulani
Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University

E-mail Address: tthawatc@chula.ac.th

Project Period: December 1, 2000 to November 30, 2003

Objectives: To synthesize calix[4]arenequinone dimers and calix[4]arenes containing ferrocene amides and to study binding properties of the compounds towards alkali metal ions and anions, respectively. Abilities of the synthesized compounds as alkali metal ion sensors and anion sensors have been measured by cyclic voltammetry and square wave voltammetry.

Methodology: Calix[4]arenequinone dimers were synthesized by coupling two calix[4]arene units with various ethylene glycol chains. Phenol groups were then oxidized to quinones by tris(trifluoroacetato)thallium(III). Calix[4]arenes containing ferrocene amide were synthesized by coupling tetraalkyldiaminocalix[4]arenes and bis(chlorocarbonyl)ferrocene in dichloromethane with triethylamine as base. Binding properties of the synthesized compounds towards alkali metal ions and anions were studied by ¹H NMR titrations. Alkali metal ion and anion sensing properties of the synthesized compounds were investigated by cyclic voltammetry and square wave voltammetry.

Results: Three calix[4]arenequinones possessing different glycol bridges and numbers of quinone groups have been synthesized. Three calix[4]arenes containing ferrocene amide with different alkyl substituents at the narrow rim were prepared. Calix[4]arenequinone dimers were found to form 1:1 complexes with alkali metal ions and able to bind alkali metal ions such as Li⁺, Na⁺, K⁺ and Cs⁺ to a different extent. Cyclic voltammetry and square wave voltammetry showed that the three calix[4]arenequinones detected alkali metal ions to a different extent. In the case of calix[4]arenes containing ferrocene amide, they were found to form 1:1 complexes with various anions such as acetate, benzoate, dihydrogenphosphate and chloride and their anion sensing abilities were verified by cyclic voltammetry and square wave voltammetry.

Discussion and Conclusion: Sizes of the ligand cavity play an important role in alkali metal binding abilities of calix[4]arenequinone dimers. Shifts of voltammograms of calix[4]arenequinones signified the effect of hard-soft acid of alkali metal ions upon changing of electrochemical properties of the three ligands. Due to structures of calix[4]arenes containing ferrocene amide, they preferred to bind carboxylate anions over others. Voltammetry showed that different alkyl substituents on the narrow rim lead to different sensing properties of the three compounds.

Keywords: calix[4]arene , quinone , NMR titration , voltammetry , sensor