

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: RSA/06/2545

ชื่อโครงการ: การสังเคราะห์และการประยุกต์ใช้งานของบิส-คาลิกซ์[4]-พอร์ไฟริน

ชื่อนักวิจัย: นายบัญชา พูลโกคา

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

E-mail Address: buncha.p@chula.ac.th

ระยะเวลาดำเนินโครงการ: 1 พฤศจิกายน พ.ศ. 2544- 30 เมษายน พ.ศ. 2548

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์ ซิส-บิส-พารา-เทอร์เซียร์-บิวทิลคาลิกซ์[4]-พอร์ไฟริน (1) และ ซิส-บิสคาลิกซ์[4]-พอร์ไฟริน (2) ซึ่งประกอบด้วยหน่วยคาลิกซ์[4]เอรีน 2 หน่วยเชื่อมต่ออยู่บนวงพอร์ไฟรินในลักษณะ-ซิส จากปฏิกิริยาควบแน่นระหว่าง พารา-เทอร์เซียร์-บิวทิลคาลิกซ์[4]-ไดเบนซาลดีไฮด์หรือคาลิกซ์[4]-ไดเบนซาลดีไฮด์ด้วยฟิโรลโดยใช้กรดโพรฟิโอนิกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวทำละลายร่วมกับโทลูอีน นอกจากนี้ยังได้ทำการสังเคราะห์ ทรานส์-บิส-พารา-เทอร์เซียร์-บิวทิลคาลิกซ์[4]-พอร์ไฟริน (3) และ ทรานส์-บิสคาลิกซ์[4]-พอร์ไฟริน (4) ที่มีการเชื่อมต่อกันในลักษณะ-ทรานส์ โดยผ่านสารตัวกลาง คือ คาลิกซ์[4]-บิสไดฟิโรลมีเซนแล้วนำมาควบแน่นกับคาลิกซ์[4]-ไดเบนซาลดีไฮด์ด้วยสภาวะในการสังเคราะห์ที่เหมือนกับข้างต้น ในระหว่างที่ทำการสังเคราะห์ 2-(ไทรเอธิลีนไกลคอลโทซิล)เบนซาลดีไฮด์สามารถแยกไทรเอธิลีนไกลคอลไดเบนซาลดีไฮด์ออกมาได้ซึ่งสารนี้มีหน่วยเบนซาลดีไฮด์ที่เหมาะสมสำหรับนำมาควบแน่นกับฟิโรลเพื่อสังเคราะห์ เตตระคิส(ไทรเอธิลีนไกล)พอร์ไฟริน (5) ซึ่งสามารถใช้เป็นกรงเชิงโมเลกุลสำหรับกักขังฟลูออรีน (C60) โดยใช้ฟลูออเรสเซนต์สเปกโตรสโกปีในการศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนดังกล่าว ในขั้นตอนการออกแบบแต่แรกนั้นได้ตั้งใจที่จะใช้หน่วยพอร์ไฟรินเป็นหน่วยรับสำหรับแอนไอออน แต่เนื่องจากพอร์ไฟรินเองแล้วสารที่เป็นแอนาลอกของพอร์ไฟริน คือ คาลิกซ์[4]ฟิโรลซึ่งสามารถสังเคราะห์ได้จากการควบแน่นระหว่างสารประกอบคีโตนกับฟิโรลยังใช้เป็นหน่วยรับสำหรับแอนไอออนที่แพร่หลาย ดังนั้นเราจึงได้ทำการสังเคราะห์ บิส-พารา-เทอร์เซียร์-บิวทิลคาลิกซ์[4]-คาลิกซ์[4]ฟิโรล (6) และ บิสคาลิกซ์[4]-คาลิกซ์[4]ฟิโรล (7) แล้วนำไปศึกษาการจับแอนไอออนซึ่งพบว่าสาร 6 จับกับคลอไรด์ได้ดีกว่าฟลูออไรด์เมื่อนำเอาสาร 6 ไปทำปฏิกิริยากับเตตระเอธิลีนไกลคอลไดโทซิลเลตจะได้ 1,3-อัลเทอร์เนต-คาลิกซ์[4]-ควาโนน-5-คาลิกซ์[4]ฟิโรล (8) ที่เลือกจับเฉพาะ KF สูง

คำสำคัญ: คาลิกซ์[4]เอรีน, พอร์ไฟริน, คาลิกซ์[4]ฟิโรล, หน่วยรับ, แอนไอออน, คูไอออน

Abstract

Project Code: RSA/06/2545

Project Title: Synthesis and Applications of bis-Calix[4]-porphyrin

Investigator: Mr. Buncha Pulpoka

Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University

Phayathai Road, Pathumwan, Bangkok 10330

E-mail Address: buncha.p@chula.ac.th

Project Period: November 1, 2001-April 30, 2005

The *cis*-bis-*p*-*tert*-butylcalix[4]-porphyrin (**1**) and *cis*-biscalix[4]-porphyrin (**2**) comprising of two calix[4]arene units linked on porphyrin platform in *cis* manner by condensation of *p*-*tert*-butylcalix[4]-dibenzaldehyde or calix[4]-dibenzaldehyde with pyrrole by using propionic acid as catalyst and solvents along with toluene. Moreover, the *trans* linkage between two calix[4]arene units with porphyrin molecule, *trans*-bis-*p*-*tert*-butylcalix[4]-porphyrin (**3**) and *trans*-biscalix[4]-porphyrin (**4**) were accomplished by using calix[4]-bisdipyrrolemethane intermediate for condensing with calix[4]-dibenzaldehyde in the same condition. During the synthesis of 2-(triethylene glycol tosyl)benzaldehyde, triethylene glycol dibenzaldehyde was isolated which is useful for preparation of *tetrakis*(triethylene glycol)-bisporphyrin (**5**). The molecular cage **5** was used to study the complexation with fullerene (C₆₀) by fluorescent spectrometry. From the starting design concept, it was intended to use porphyrin unit as a receptor unit for anion receptor unit. Nevertheless, an analogue of porphyrin which is also synthesized from carbonyl and pyrrole and is more popular used as anion receptor is calix[4]pyrrole. Hence, calix[4]-calix[4]pyrrole (**6**) and *p*-*tert*-butylcalix[4]-calix[4]pyrrole (**7**) were designed and synthesized. From anion complexation study, it was revealed that calix[4]-calix[4]pyrrole (**6**) prefers to bind Cl⁻ ion over F⁻ ion and, when **6** reacted with tetraethylene glycol ditosylate to afford a 1,3-alternate-calix[4]-crown-5-calix[4]pyrrole (**8**), its binding properties is highly selective to bind KF.

Keywords: calyx[4]arene, porphyrin, calyx[4]pyrrole, receptor, anion, ion-pair