

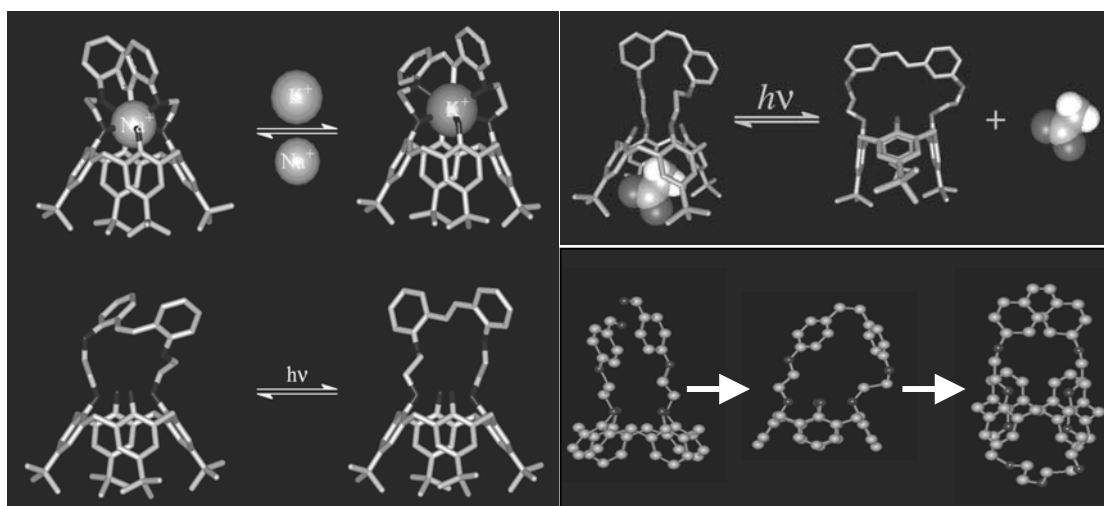


โครงการการสังเคราะห์และศึกษาเปรียบเทียบอนุพันธ์คาลิกซ์[4]เอรีนที่มีไดเอไซเบนซีน
และสตีลปีนสำหรับการพัฒนาสารจับไอออนแบบสวิตช์ได้

โดย รศ.ดร.มงคล สุขวัฒนาสินธิ์

และ คณะ

1 สิงหาคม 2548



สัญญาเลขที่ RSA4580026

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์
โครงการ การสังเคราะห์และศึกษาเปรียบเทียบอนุพันธ์คาลิกซ์[4]เอรีนที่มีไดเอโซเบนซีนและ
สตีลปีนสำหรับการพัฒนาสารจับไอออนแบบสวิตช์ได้

รศ.ดร.มงคล สุขวัฒนาสินธิ์

และ คณะ

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย
(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

สารบัญ

บทคัดย่อ (Abstract)	1
1. บทนำ	2
2. วิธีการทดลอง	7
2.1 การสังเคราะห์	7
2.2 การศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน	21
2.3 การศึกษาโฟโตเคมี	24
3. ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	25
3.1 Comparative study of azobenzene and stilbene bridged crown ether <i>p-tert</i> -butylcalix[4]arene (article in <i>Tetrahedron</i> 2005)	26
3.2 Stilbene-bridged <i>tert</i> -butylcalix[4]arene as photoswitchable molecular Receptors (article in <i>Organic Letters</i> 2005)	34
3.3 Stilbene-bridged 1,3-alternate calix[4]arene crown ether for selective ion extraction (manuscript in preparation)	38
4. สรุปผลการทดลอง	48
5. ข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยในอนาคต	49
เอกสารอ้างอิง	50

Abstract

Project Code : RSA4580026

Project Title : Synthesis and comparison studies of calix[4]arene derivatives containing diazobenzene and stilbene units for development of switchable ionophores

Investigator : Associate Professor Dr. Mongkol Sukwattanasinitt

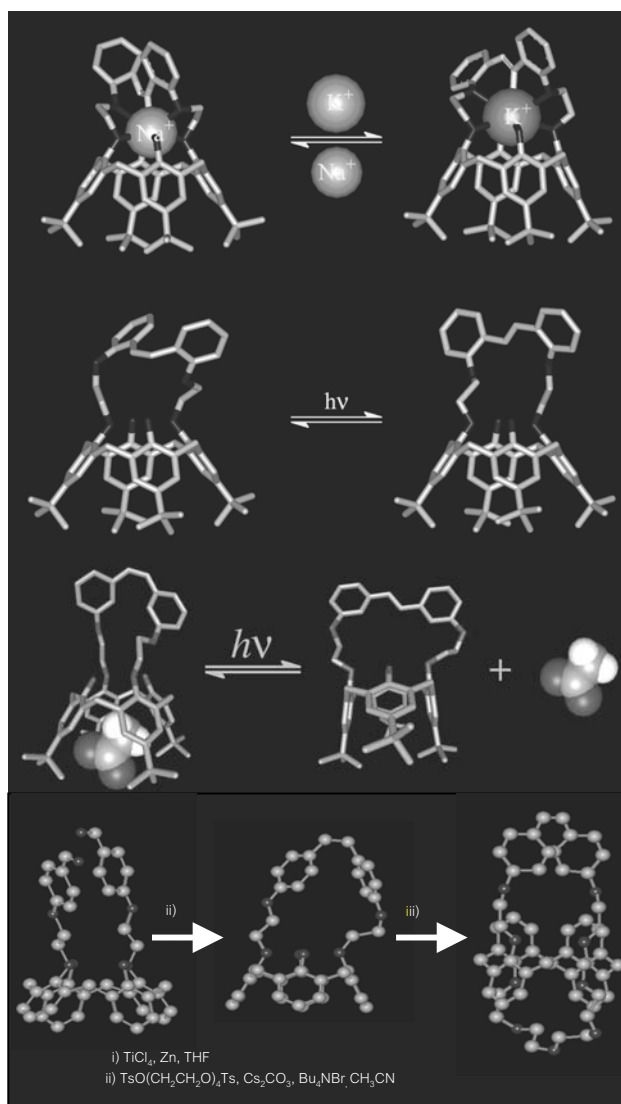
E-mail Address : smongkol@chula.ac.th

Project Period : August 1, 2002- July 31, 2005

Calix[4]arenes consisting of a stilbene or azobenzene bridge, across the narrow rim, were synthesized through reductive coupling of bisbenzaldehyde and bisnitrobenzene substituted calix[4]arenes. The construction of bridging units at various positions (*o*-, *m*- and *p*-) provides remarkably convenient tools for controlling the conformations of calix[4]arenes leading to switchable ionophores as well as molecular receptors.

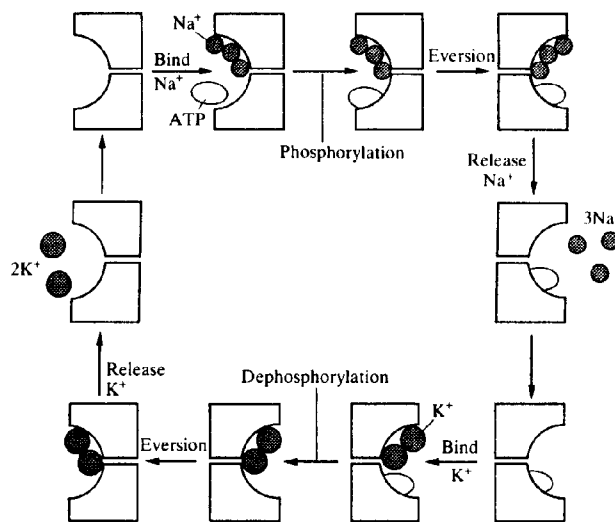
คาลิกซ์ [4] เอรีนที่มีสะพานสติกบิน หรือ เอโซเบนซีน บนขอบด้านแคบ ถูกสังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยาคู่ควบแบบรีดักทีฟของ อนุพันธ์บิสเบนซาลดีไฮด์ และ บิสไนโตรเบนซีนของคาลิกซ์ [4] เอรีน การสร้างสะพานเชื่อมที่ตำแหน่งต่างๆ (*o*-, *m*- และ *p*-) สามารถใช้เป็นเครื่องมือควบคุมคอนฟอร์เมชันของคาลิกซ์ [4] เอรีนได้ นำมาซึ่งสารที่จับไอออนหรือโมเลกุลแบบสวิตช์ได้

Keyword: azobenzene, calixarene, crown ether, molecular switch, photoisomerization, reductive coupling, stilbene



1. บทนำ

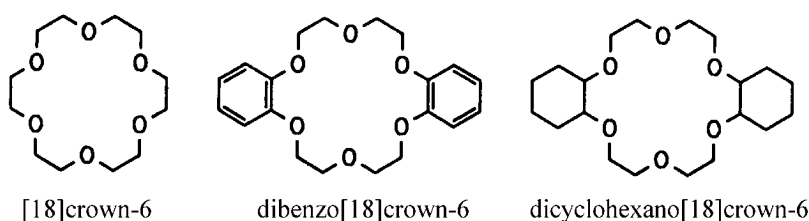
ในสิ่งมีชีวิตเช่นมนุษย์และสัตว์นั้น มีระบบที่เรียกว่า “ไอออนปั๊ม (ion pump)” เป็นกลไกควบคุมการขนส่งไอออน (ion transportation) ผ่านเยื่อ (membrane)¹⁻³ ไอออนปั๊มที่รู้จักกันดีคือ โซเดียม/โพแทสเซียม ไอออนปั๊ม (Na^+/K^+ -ATPase) ซึ่งอาศัยการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของเยื่อเพื่อทำให้เกิดการเลือกจับไอออนระหว่าง โซเดียม และ โพแทสเซียม และทำการขนส่งไอออนดังกล่าวผ่านเยื่อ โดยมี ATP เป็นตัวกระตุ้นให้เกิดกระบวนการเปลี่ยนแปลงรูปร่างดังกล่าว (รูปที่ 1.1)



รูปที่ 1.1

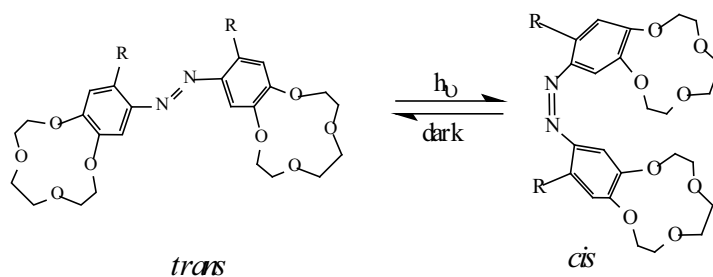
นักเคมีได้อาศัย “เคมีซูปราโมเลคิวลาร์ (supramolecular chemistry)” ที่ผสมผสานเทคนิคการสังเคราะห์ทางอินทรีย์เคมีในการสร้างโมเลกุลจำลอง และ ทฤษฎีเกี่ยวกับเคมีโคออร์ดิเนชัน (coordination chemistry) ในการศึกษาเพื่อทำความเข้าใจกลไกทางธรรมชาตินี้ และการเลียนแบบธรรมชาติเพื่อนำไปประยุกต์ใช้ต่อไป⁴ ปัจจุบันได้มีผู้นำหลักการของเคมีซูปราโมเลคิวลาร์นี้ไปสร้างเครื่องมือระดับโมเลกุล (molecular devices) กันอย่างมากมายซึ่งเป็นการสร้างความเจริญในสาขานาโนเทคโนโลยี (nanotechnology) ด้วย⁵⁻⁷

“คราวน์อีเธอร์” (รูปที่ 1.2) เป็นตัวอย่างโฮสต์โมเลกุล (host molecule) ที่รู้จักกันดีมีสมบัติในการจับกับไอออนของโลหะแอลคาไลได้ดีมาก สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการแยกโลหะไอออน⁸ และใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาคายโอนระหว่างวัฏภาค (phase transfer catalyst)



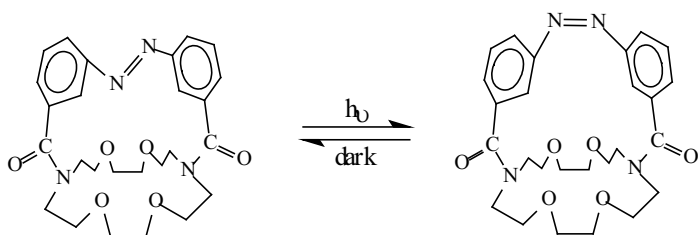
รูปที่ 1.2

ในระหว่างปี ค.ศ. 1980-1982 Shinkai และ คณะ⁹⁻¹² ได้รายงานการศึกษาการเปลี่ยนโครงสร้างของสารประเภท azobis(benzo crown ether) โดยเมื่อฉายแสงยูวีไปบนสารละลายของ *trans*-azobis(benzo crown ether) พบว่าจะมีการเปลี่ยนโครงสร้างไปเป็น *cis*-azobis(benzo crown ether) และการเปลี่ยนแปลงนี้เป็นปฏิกิริยาย้อนกลับได้คือเมื่อโมเลกุลในรูป *cis* อยู่ในที่มีดจะเปลี่ยนโครงสร้างกลับเป็นรูป *trans* อย่างเดิม (รูปที่ 1.3) แต่ถ้ามีไอออนของโลหะแอลคาไลเช่น K^+ , Rb^+ และ Cs^+ อยู่ในปฏิกิริยา จะทำให้ *cis* ไอโซเมอร์เสถียรมากขึ้น และจากการศึกษาโดยใช้เทคนิคการสกัดพบว่า *cis* ไอโซเมอร์จะจับได้ดีกับ K^+ , Rb^+ และ Cs^+ ในขณะที่ *trans* ไอโซเมอร์จะจับได้ดีกับ Li^+ และ Na^+ ไอออน



รูปที่ 1.3

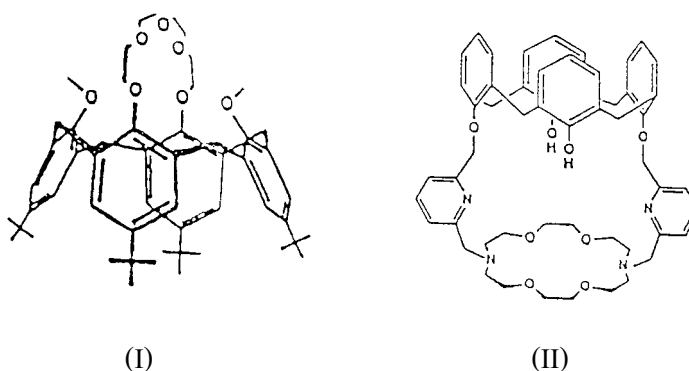
นอกจากนี้ Shinkai และคณะ ได้ทำการศึกษาในเรื่องเดียวกันนี้โดยใช้ควรวนอีเธอร์เพียงวงเดียวต่อกับสะพานเชื่อมวงแบบเอซาเบนโซ จากนั้นได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาโฟโตไอโซเมโรไรเซชัน (รูปที่ 1.4) พบว่า เมื่อมีการเปลี่ยนโครงสร้างจาก *trans* ไปเป็น *cis* จะทำให้เกิดการขยายตัวของวงควรวนอีเธอร์ด้วย ทำให้ *cis* ไอโซเมอร์จับกับ Na^+ ได้ไม่ดีเท่ากับรูป *trans* ไอโซเมอร์ แต่จะจับกับ K^+ ได้ดีกว่า



รูปที่ 1.4

คาลิกซ์เอรีน จัดเป็นสารประกอบประเภท metacyclopheane ชนิดหนึ่ง สามารถทำหน้าที่เป็น โฮสต์โมเลกุลที่สังเคราะห์ขึ้นจากปฏิกิริยากอนเดนเซชันระหว่าง *p*-substituted phenol และ formaldehyde^{13,14} ซึ่งโมเลกุลมีการจัดเรียงตัวแบบ preorganization โดยโมเลกุลมีลักษณะคล้ายถ้วย สามารถทำหน้าที่เป็นโฮสต์รองรับ เกสต์โมเลกุลหรือไอออนได้ค่อนข้างจำเพาะ การศึกษาเพื่อพัฒนาคาลิกซ์เอรีนเพื่อใช้งาน เช่น การแยกโลหะไอออนให้บริสุทธิ์ การแยกแอนไอออนในสารผสมออกจากกัน การลดระดับอันตรายของกากกัมมันตรังสีบางชนิด หรือแม้แต่การประยุกต์ใช้งานในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี⁶

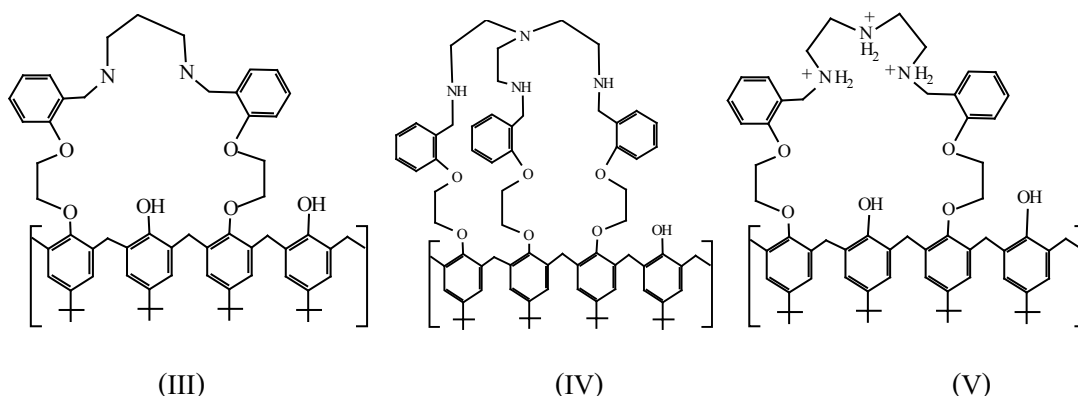
อนุพันธ์หลายชนิดของคาลิกซ์[4]เอรีนสามารถแสดงสมบัติ host-guest chemistry ที่น่าสนใจ^{15,16} การออกแบบโครงสร้างของอนุพันธ์คาลิกซ์[4]เอรีนเพื่อให้แสดงสมบัติ host-guest chemistry ที่ต้องการ อาจทำได้โดยการเลือกหมู่ donor ที่เหมาะสม ซึ่งอาจเป็น O, N หรือ S อะตอม (รูปที่ 1.5) เช่น คาลิกซ์-คราวน์ อีเธอร์ (I)¹⁷ คาลิกซ์-คริปแทนด์ (II)¹⁸ ซึ่งแต่ละตัวจะแสดงความจำเพาะเจาะจงในการจับกับ โลหะไอออนที่ต่างชนิดกัน นอกจากนี้การสังเคราะห์อนุพันธ์คาลิกซ์[4]เอรีนนั้นควบคุมได้ง่ายที่สุดเมื่อ เทียบกับการสังเคราะห์อนุพันธ์ของคาลิกซ์เอรีนชนิดอื่น ๆ โดยเฉพาะอนุพันธ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา ที่ขอบด้านล่าง (lower rim) ที่ตำแหน่งหมู่ OH ของฟีนอล โมเลกุลของคาลิกซ์[4]เอรีนมีความทนทานต่อ สภาพร้อนชื้นของประเทศไทย กลุ่มวิจัยซูปราโมเลกุล ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์ มหาวิทยาลัย จึงได้สนใจสังเคราะห์และศึกษาอนุพันธ์ต่างๆ ของคาลิกซ์[4]เอรีนมาตั้งแต่ปี พ.ศ. 2536



รูปที่ 1.5

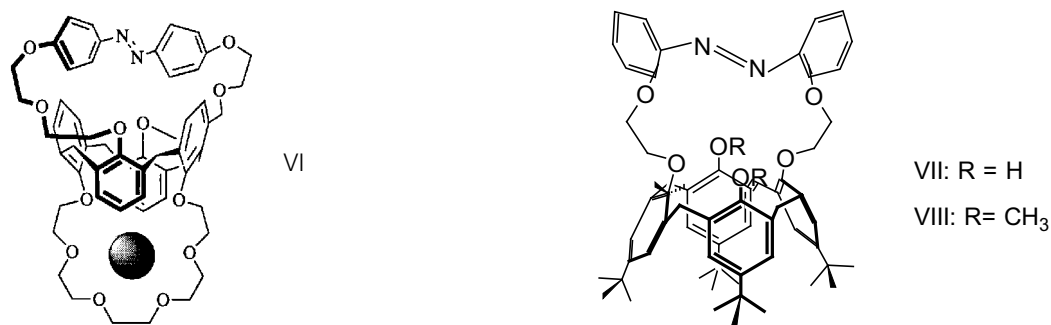
อนุพันธ์ของคาลิกซ์[4]เอรีนที่ได้ทำการสังเคราะห์เป็นประเภทคราวน์อีเธอร์คาลิกซ์[4]เอรีนชนิดต่างๆ (รูปที่ 1.6) พบว่า คาลิกซ์[4]เอรีน (III) สามารถจับกับแอนไอออนชนิดต่างๆ ได้ดี¹⁹ ในขณะที่คาลิกซ์[4]เอรีน (IV) สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไอออนของโลหะสังกะสีและเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างในส่วนที่เป็น *p*-*tert*-butylphenol โดยขึ้นอยู่กับชนิดของแอนไอออน²⁰ ส่วนคาลิกซ์[4]เอ

ริน (V) มีส่วนที่เป็นโพรงถึงสองส่วนคือส่วนที่เป็น *N*-donor กับส่วนที่เป็น *O*-donor จึงสามารถที่จะจับได้ทั้งไอออนของโลหะ และ แอนไอออนในขณะเดียวกัน²¹



รูปที่ 1.6

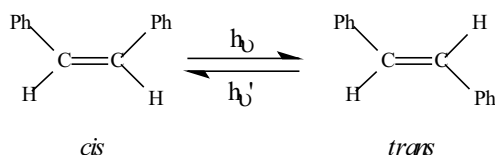
Vicens และ คณะได้สังเคราะห์อนุพันธ์ของเอโซเบนซีนบิสควาร์อีเธอร์คาลิกซ์[4]เอริน (VI, รูปที่ 1.7)²² และศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ (VI) กับไอออนของโลหะแอลคาไล พบว่าการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไอออนเหล่านี้ มีผลต่อการกระจายตัวของ *cis* และ *trans* ไอโซเมอร์ของ (VI) โดยที่ไอออนของโลหะแอลคาไลจะเข้าไปอยู่ในโพรงของควาร์อีเธอร์ แล้วทำให้เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างขึ้นที่ตำแหน่ง เอโซเบนซีน การเปลี่ยนโครงสร้างในลักษณะนี้เป็นแบบ thermally induced *cis/trans* isomerization



รูปที่ 1.7

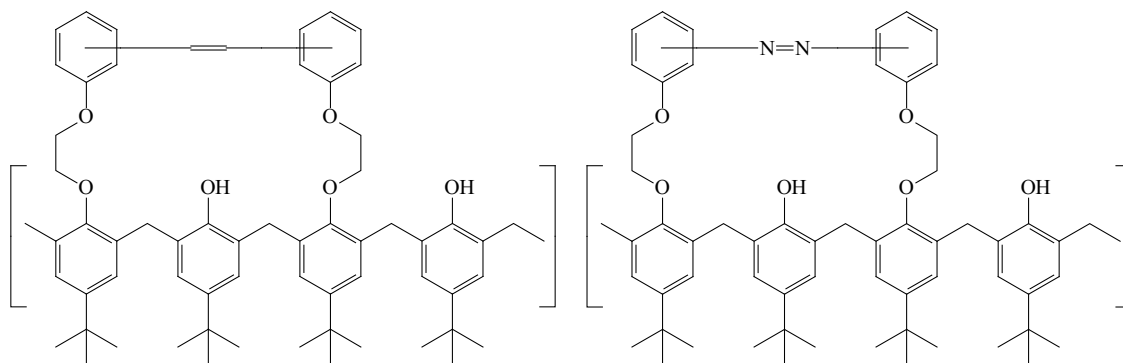
กลุ่มวิจัยซูปราโมเลกุลของเราก็ได้สังเคราะห์และศึกษาอนุพันธ์ของเอโซเบนซีนบิสควาร์อีเธอร์คาลิกซ์[4]เอริน (รูปที่ VII และ VIII) พบว่าไอโซเมอร์ระหว่าง *trans* และ *cis* ไอโซเมอร์สามารถเกิดได้ในที่มืดที่อุณหภูมิห้อง และเกิดได้เร็วขึ้นเมื่อมีแสง ดังนั้น *trans* และ *cis* ไอโซเมอร์จึงอยู่เป็นสมดุลไดนามิกซ์ และพบว่าโพแทสเซียมและโซเดียมไอออนสามารถเลื่อนสมดุลดังกล่าวได้ โดยโพแทสเซียมไอออนเลื่อนสมดุลไปในทิศทางของ *trans* ไอโซเมอร์ ในขณะที่โซเดียมไอออนขีฟ้สมดุลไปในทิศทางของ *cis* ไอโซเมอร์^{23,24}

สทิลบีน (stilbene) มีโครงสร้าง 2 แบบ คือ *cis*-stilbene และ *trans*-stilbene แสดงสมบัติการเปลี่ยนโครงสร้างเมื่อโมเลกุลถูกแสงยูวี²⁵ (รูปที่ 1.8) และเป็นที่ทราบกันดีว่า *cis*-stilbene จะไอโซเมอไรซ์ไปเป็น *trans*-stilbene เมื่อถูกฉายด้วยแสง UV เท่านั้น ในขณะที่ *cis*-azobenzene จะไอโซเมอไรซ์ในที่มีดไปเป็น *trans*-azobenzene ได้ การใช้ stilbene แทนที่ azobenzene จึงเป็นการเพิ่มความเสถียรของโครงสร้างแบบ *cis* และอาจทำให้สามารถควบคุมการเปลี่ยนกลับไปกลับมาของโครงสร้างแบบ *cis* และ *trans* โดยวิธีการฉายแสงเท่านั้น



รูปที่ 1.8

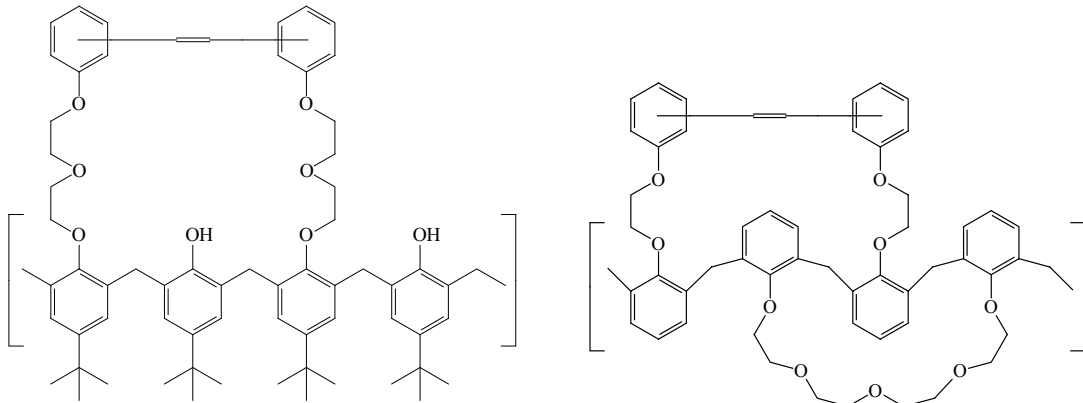
เมื่อเร็ว ๆ นี้เราได้รายงานการสังเคราะห์คราวน์อีเทอร์คาลิกซ์[4]เอริน แบบที่มีสะพานเชื่อมของวงเป็นสทิลบีน (-PhCH=CHPh-) โดยได้ทำการเปลี่ยนตำแหน่งของหมู่ฟังก์ชันบนวงเบนซีนที่จะนำมาใช้ในการสังเคราะห์เป็นออร์โธ, เมตา และ พารา ไอโซเมอร์ (รูปที่ 1.9) เพื่อให้ได้อนุพันธ์ที่มีโครงสร้างใน 3 มิติที่แตกต่างกัน พบว่าอนุพันธ์สทิลบีนที่สังเคราะห์ขึ้นมาได้นั้นสามารถเกิดโฟโตไอโซเมอไรเซชันจาก *trans*- ไป *cis*- หรือ ตรงกันข้ามได้ และตรวจพบสถานะสมดุลเชิงแสงของอนุพันธ์สทิลบีนเหล่านี้²⁶ อย่างไรก็ตามเมื่อนำอนุพันธ์สทิลบีนมาทดสอบการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะอัลคาไล กลับพบว่าอนุพันธ์ของสทิลบีนเหล่านี้ไม่สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนได้ ซึ่งแตกต่างจากอนุพันธ์เอโซเบนซีนที่มีหมู่เอโซต่ออยู่ที่ตำแหน่ง ออร์โธ ในโครงการวิจัยนี้จึงจะทำการศึกษาหาสาเหตุของการไม่เกิดสารประกอบเชิงซ้อนอนุพันธ์สทิลบีน โดยจะทำการสังเคราะห์อนุพันธ์ เมตา และ พารา ไอโซเมอร์ ของเอโซเบนซีนขึ้น (รูปที่ 1.9) เพื่อทำการศึกษเปรียบเทียบ และในขณะเดียวกันก็จะทำการสังเคราะห์คราวน์อีเทอร์คาลิกซ์[4]เอริน แบบที่มีสะพานเชื่อมของวงเป็นสทิลบีน (-PhCH=CHPh-) ในลักษณะอื่นที่เพิ่มความสามารถในการจับไอออนของโลหะอัลคาไลได้ดียิ่งขึ้น เช่นเพิ่มจำนวนออกซิเจนคอเนอร์อะตอมที่ด้านบนหรือด้านล่างของคาลิกซ์[4]เอริน (รูปที่ 1.10)



อนุพันธ์สติป็น

อนุพันธ์เอโซเบนซีน

รูปที่ 1.9



อนุพันธ์สติป็นที่มีสายไดเอทิลีนไกลคอล
คอล

อนุพันธ์สติป็นที่มีสายเตตระเอทิลีนไกล

รูปที่ 1.10

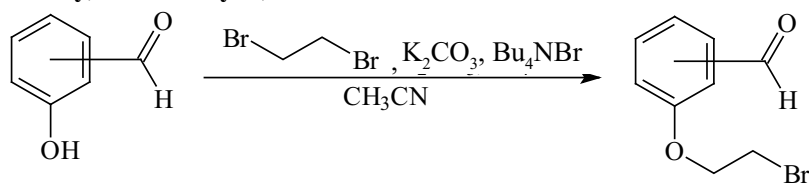
2. วิธีการทดลอง

สารเคมีชนิดรีเอเจนต์ซื้อจากบริษัท Fluka ประเทศสวิสเซอร์แลนด์ หรือ Merck ประเทศเยอรมนี หรือ Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา ใช้ตามที่ได้รับโดยไม่มีการทำให้บริสุทธิ์เพิ่มเติม ส่วนตัวทำละลายคอมเมอร์เชียลเกรดกลั่นก่อนใช้ทุกครั้ง และตัวทำละลายแอนไฮดรัสได้จากการแช่โมเลกูลาร์ซีฟหรือกลั่นเหนือโซเดียมตามความเหมาะสม สารที่ไวต่อความชื้นและอากาศถ่ายเทโดยใช้กระบอกลีดยาและทำอย่างรวดเร็ว

NMR สเปกตรัมได้จากเครื่องมือ Bruker ACF 200 (200 MHz) หรือ Mercury-400 BB (400 MHz) ในตัวทำละลาย CDCl_3 นอกจากจะระบุเป็นอย่างอื่น ค่า chemical shift ของโปรตอนอ้างอิงกับสัญญาณของ CHCl_3 ที่ 7.24 ppm และ ค่า chemical shift ของคาร์บอน อ้างอิงกับสัญญาณของ CHCl_3 ที่ 77 ppm การฉายแสงเพื่อศึกษาโฟโตไอโซเมโรเซชันใช้ Hanovia 450W medium pressure mercury lamp และ UV-Vis สเปกตรัมได้จากเครื่อง Beckman DU 650 และ Jenway 600 ในตัวทำละลาย CH_2Cl_2 โดยใช้ตัวทำละลายเป็นเบสค์ นอกจากจะระบุเป็นอย่างอื่น

2.1. การสังเคราะห์

(2-bromoethoxy)benzaldehyde



ortho = 80%, *meta* = 76%, *para* = 88%

ใช้ขวดกันกลมขนาด 1 ลิตรและ แท่งคนแม่เหล็กต่อด้วยรีฟลักซ์ คอนเดนเซอร์ ซึ่ง hydroxybenzaldehyde (199.8 มิลลิโมล, 24.40 กรัม), K_2CO_3 (209.8 มิลลิโมล, 29.00 กรัม) and Bu_4NBr (20 มิลลิโมล, 0.65 กรัม) เติม CH_3CN (800 มิลลิลิตร) คนของผสมเป็นเวลา 30 นาที หลังจากนั้นเติม dibromoethane (1600.0 มิลลิโมล, 104.60 มิลลิลิตร) อย่างรวดเร็วเพื่อป้องกันการเกิดการแทนที่ 2 ข้างของแอลดีไฮด์ รีฟลักซ์ปฏิกิริยาเป็นเวลา 48 ชั่วโมง จากนั้นทำให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง กรองเพื่อเอาส่วนของแข็งออกไปล้างตะกอนด้วยไดคลอโรมีเทน สารละลายที่ได้จากการกรองนำมาระเหยตัวทำละลายด้วยวิธีลดความดัน ส่วนที่เหลืออยู่ละลายด้วยไดคลอโรมีเทน (150 มิลลิลิตร) แล้วสกัดด้วย aqueous NaOH (4 M, 4 x 25 มิลลิลิตร) เก็บชั้นไดคลอโรมีเทนแล้วดูน้ำด้วย anhydrous Na_2SO_4 ระเหยตัวทำ

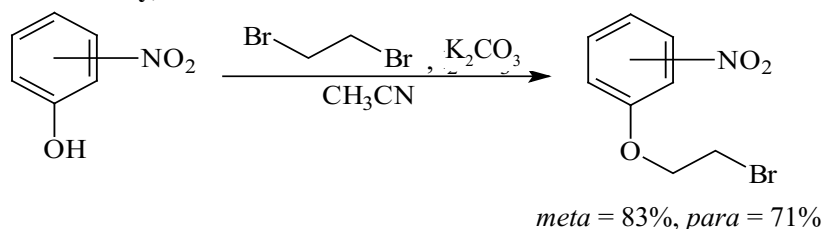
ละลายด้วยวิธีลดความดัน ทำให้ผลิตภัณฑ์บริสุทธิ์โดยใช้คอลัมน์โครมาโทกราฟีใช้ 20% เอทิลอะซีเตทในเฮกเซนเป็นตัวชะ ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะเป็นของแข็งสีขาว(*m*-ไอโซเมอร์ได้เป็นของเหลวสีเหลือง).

2-(2-bromoethoxy)benzaldehyde (159.8 มิลลิโมล, 36.61 g., 80%): $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ 3.67 (t, 2H, CH_2Br , $J = 6.0$ Hz), 4.38 (t, 2H, CH_2OAr , $J = 6.0$ Hz), 6.92 (d, 1H, ArH , $J = 8.5$ Hz), 7.03 (t, 1H, ArH , $J = 7.5$ Hz), 7.52 (dt, 1H, ArH , $J = 8.5, 2.0$ Hz), 7.81 (dt, 1H, ArH , $J = 7.5, 2.0$ Hz), 10.50 (s, 1H, ArCHO); $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3) δ 29.0 (CH_2Br), 68.2 (CH_2OAr), 112.7 (ArC), 121.5 (ArC), 125.1 (ArC), 128.3 (ArC), 136.0 (ArC), 160.4 (ArC), 189.6 (ArCHO).

3-(2-bromoethoxy)benzaldehyde (152.8 มิลลิโมล, 35.00 g., 76%): $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ 3.65 (t, 2H, CH_2Br , $J = 6.0$ Hz), 4.33 (t, 2H, CH_2OAr , $J = 6.0$ Hz), 7.13–7.47 (m, 4H, ArH), 9.95 (s, 1H, ArCHO); $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3) δ 28.9 (CH_2Br), 68.0 (CH_2OAr), 112.9 (ArC), 122.0 (ArC), 124.1 (ArC), 130.3 (ArC), 137.8 (ArC), 158.7 (ArC), 191.9 (ArCHO); IR (neat) 3070, 2925, 2853 (aldehydic C-H stretching), 2735 (aldehydic C-H stretching), 1696 (aldehydic C=O stretching), 1609, 1588, 1491, 1450 cm^{-1} .

4-(2-bromoethoxy)benzaldehyde (176.9 มิลลิโมล, 40.53 g., 88%): $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ 3.65 (t, 2H, CH_2Br , $J = 6.0$ Hz), 4.36 (t, 2H, CH_2OAr , $J = 6.0$ Hz), 7.00 (d, 2H, ArCH , $J = 9.0$ Hz), 7.84 (d, 2H, ArCH , $J = 9.0$ Hz), 9.88 (s, 1H, ArCHO).

(2-bromoethoxy)nitrobenzene

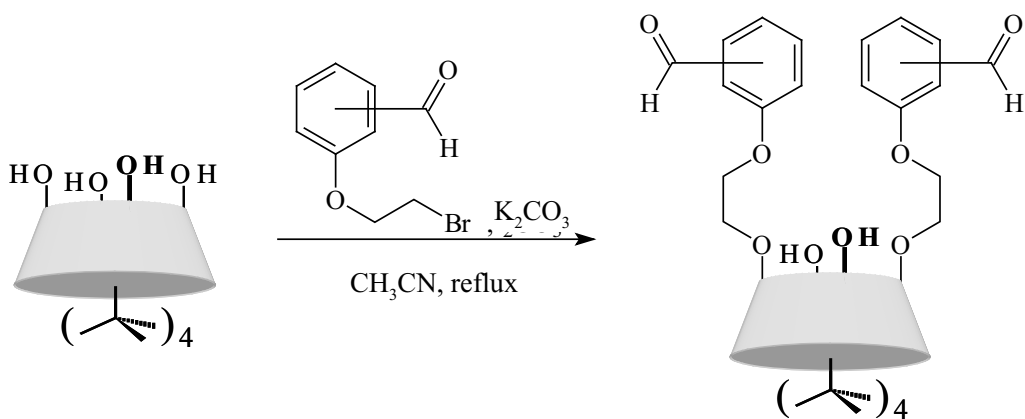


ใช้ขวดก้นกลมขนาด 1 ลิตรและ แบ่งคนแม่เหล็กด้วยรีฟลักซ์ คอนเดนเซอร์ ชั่งpotassium carbonate (128 มิลลิโมล, 17.70 กรัม), 1,2-dibromoethane (640 มิลลิโมล, 122.22 กรัม) and hydroxynitrobenzene (64 มิลลิโมล, 8.90 กรัม) คนในตัวทำละลาย acetonitrile (400 มิลลิลิตร). ของผสมคนและรีฟลักซ์เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง กรองเอาส่วนของแข็งออกและล้างด้วยไดคลอโรมีเทน ระเหยตัวทำละลายออกด้วยวิธีลดความดัน ส่วนที่เหลือนำมาละลายด้วยไดคลอโรมีเทน 150 มิลลิลิตร และสกัดด้วย aqueous NaOH (4 M, 4 x 25 มิลลิลิตร) เก็บส่วนไดคลอโรมีเทนทำการคูลน้ำด้วย anhydrous Na_2SO_4 ระเหยตัวทำละลายออกด้วยวิธีลดความดัน ทำผลิตภัณฑ์ให้บริสุทธิ์ด้วยคอลัมน์โครมาโทกราฟีใช้20% เอทิลอะซีเตทในเฮกเซนเป็นตัวชะ

3-(2-bromoethoxy)nitrobenzene ลักษณะเป็นของเหลวสีเหลือง (52.83 มิลลิโมล, 13.0 กรัม, 83%): ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3) δ 3.66 (t, 2H, CH_2Br , $J = 6.0$ Hz), 4.34 (t, 2H, CH_2OAr , $J = 6.0$ Hz), 7.22 (ddd, 1H, ArH , $J = 8.0, 2.5, 1.0$ Hz), 7.42 (t, 1H, ArH , $J = 8.0$ Hz), 7.69 (t, 1H, ArH , $J = 2.5$ Hz), 7.81 (ddd, 1H, ArH , $J = 8.0, 2.5, 1.0$ Hz); ^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3) δ 28.7 (CH_2Br), 68.4 (CH_2OAr), 109.0 (ArC), 116.4 (ArC), 121.7 (ArC), 130.2 (ArC), 149.1 (ArC), 158.6 (ArC), และ 1,2-di-(3'-nitrophenoxy)ethane (2.83 มิลลิโมล, 0.86 กรัม, 4 %): ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3) δ 4.44 (s, 4H, CH_2), 7.24-7.30 (m, 2H, ArH), 7.44 (t, 2H, ArH , $J = 8.0$ Hz), 7.78-7.88 (m, 4H, ArH).

4-(2-bromoethoxy)nitrobenzene as a yellow crystal (45.5 มิลลิโมล, 11.20 กรัม, 71%): ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3) δ 3.66 (t, 2H, CH_2Br , $J = 6.0$ Hz), 4.37 (t, 2H, CH_2OAr , $J = 6.0$ Hz), 6.96 (d, 2H, ArH , $J = 9.0$ Hz), 8.20 (d, 2H, ArH , $J = 9.0$ Hz); ^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3) δ 28.2 (CH_2Br), 68.3 (CH_2OAr), 114.6 (ArC), 126.0 (ArC), 142.0 (ArC), 163.0 (ArC), และ 1,2-di-(4'-nitrophenoxy)ethane (8.0 มิลลิโมล, 2.43 กรัม, 25%): ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3) δ 4.45 (s, 4H, CH_2), 7.00 (d, 4H, ArC , $J = 9.0$ Hz), 8.21 (d, 4H, (ArC), $J = 9.0$ Hz)

bisbenzaldehyde *tert*-butylcalix[4]arene (สาร 1)



o-1 = 70%, *m*-1 = 60%, *p*-1 = 55%

ใช้ขวดกันกลขนาด 1 ลิตรและ แท่งคนแม่เหล็กต่อด้วยรีฟลักซ์ คอนเดนเซอร์ ซึ่ง *p*-*tert*-butylcalix[4]arene (7.8 มิลลิโมล, 5.00 กรัม) และ K_2CO_3 (57.9 มิลลิโมล, 8.00 กรัม) คนในตัวทำละลาย CH_3CN (300 มิลลิลิตร). คนของผสมเป็นเวลา 30 นาที หลังจากนั้นหยด (2-bromoethoxy)-benzaldehyde (17.5 มิลลิโมล, 4.00 กรัม) รีฟลักซ์ปฏิกิริยาเป็นเวลา 48 ชั่วโมง ทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง กรองเอาส่วนของของแข็งออกแล้วล้างด้วยอะซิโตนและ CH_2Cl_2 . สารละลายที่ได้จากกรองนำมาระเหยตัวทำละลายออกด้วยวิธีลดความดัน ส่วนที่เหลือเติมไดคลอโรมีเทน (150 มิลลิลิตร) และสกัดด้วย HCl (2 M, 4 x 25

มิลลิลิตร) เก็บขึ้นไคคลอโรมีเทน แล้วเติม anhydrous Na_2SO_4 เพื่อดูดน้ำ ระเหยตัวทำละลายด้วยวิธีลดความดัน ทำผลิตภัณฑ์ให้บริสุทธิ์ด้วยการตกผลึกโดยใช้ไคคลอโรมีเทนและเมทานอล ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะเป็นของแข็งสีขาว

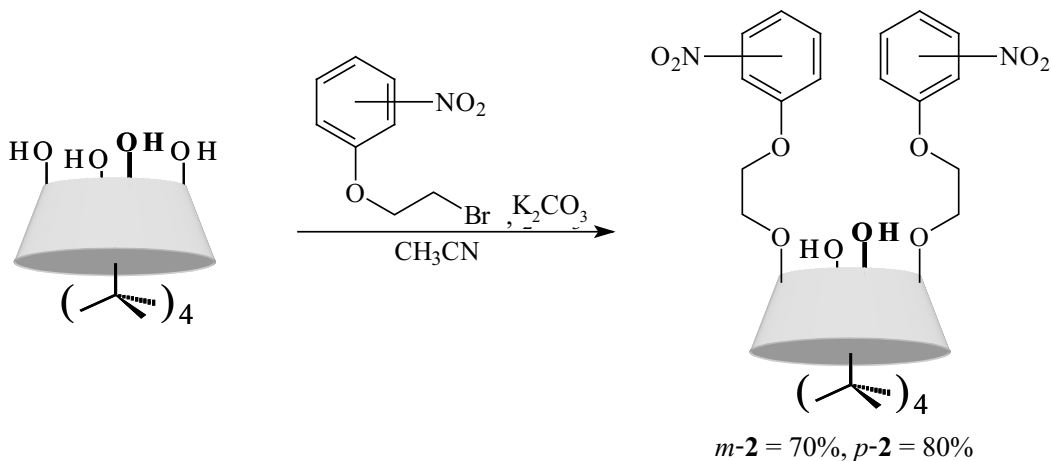
o-1 (5.5 มิลลิโมล, 5.16 กรัม, 70%): ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3) δ 1.00 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.24 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.29 (d, 4H, Ar_2CH_2 , $J = 13.0$ Hz), 4.29 (d, 4H, Ar_2CH_2 , $J = 13.0$ Hz), 4.38-4.40 (m, 8H, OCH_2), 6.85 (s, 4H, calix-ArH), 7.00 (s, 4H, calix-ArH), 6.94-7.04 (m, 4H, benzaldehyde-ArC), 7.50 (s, 2H, OH), 7.45-7.55 (m, 2H, benzaldehyde-ArH), 7.82 (dd, 2H, benzaldehyde-ArC, $J = 7.5, 2.0$ Hz), 10.48 (s, 2H, ArCHO); ^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3) δ 31.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33.8 (Ar_2CH_2), 34.0 (Ar_2CH_2), 67.5 (OCH_2), 73.6 (OCH_2), 112.4 (benzaldehyde-ArC), 121.0 (benzaldehyde-ArC), 125.2 (calix-ArC), 125.8 (calix-ArC), 127.7 (calix-ArC), 128.2 (benzaldehyde-ArC), 132.6 (calix-ArC), 135.8 (benzaldehyde-ArC), 141.7 (calix-ArC), 147.3 (calix-ArC), 149.8 (calix-ArC), 150.3 (calix-ArC), 160.8 (benzaldehyde-ArC), 190.2 (ArCHO).

m-1 (4.7 มิลลิโมล, 4.42 กรัม, 60%): ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3) δ 1.00 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.27 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.32 (d, 4H, Ar_2CH_2 , $J = 13.0$ Hz), 4.30-4.40 (m, 12H, Ar_2CH_2 and OCH_2), 6.85 (s, 4H, calix-ArH), 7.04 (s, 4H, calix-ArH), 7.20-7.45 (m, 8H, calix-ArH and benzaldehyde-ArH), 9.93 (s, 1H, ArCHO); ^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3) δ 31.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33.8 (Ar_2CH_2), 34.0 (Ar_2CH_2), 66.9 (OCH_2), 73.7 (OCH_2), 113.4 (benzaldehyde-ArC), 122.4 (benzaldehyde-ArC), 123.6 (benzaldehyde-ArC), 125.2 (calix-ArC), 125.7 (calix-ArC), 127.8 (benzaldehyde-ArC), 130.2 (calix-ArC), 132.8 (benzaldehyde-ArC), 137.8 (benzaldehyde-ArC), 141.5 (calix-ArC), 147.1 (calix-ArC), 149.7 (calix-ArC), 150.5 (calix-ArC), 159.2 (benzaldehyde-ArC), 192.1 (ArCHO); IR (neat) λ_{max} 3336 (phenolic O-H stretching), 3050, 2958, 2869 (aldehydic C-H stretching), 2731 (aldehydic C-H stretching), 1697 (aldehydic C=O stretching), 1597, 1485, 1450, 1265 cm^{-1} ; Anal. Calcd for $\text{C}_{62}\text{H}_{72}\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$: C, 77.31; H, 7.74; Found: C, 76.80; H, 7.95; mp (decomposed) = 184.8-185.3 $^\circ\text{C}$.

p-1 (4.3 มิลลิโมล, 4.05 กรัม, 55%): ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3) δ 1.18 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.50 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.49 (d, 4H, Ar_2CH_2 , $J = 13.0$ Hz), 4.80-4.52 (m, 8H, OCH_2), 4.54 (d, 4H, Ar_2CH_2 , $J = 13.0$ Hz), 7.02 (s, 4H, calix-ArH), 7.19 (d, 4H, benzaldehyde-ArH, $J = 8.5$ Hz), 7.24 (s, 4H, calix-ArH), 7.42 (s, 2H, OH), 8.00 (d, 2H, benzaldehyde-ArH, $J = 8.5$ Hz), 10.06 (s, 2H, ArCHO); ^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3) δ 31.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33.8 (Ar_2CH_2), 34.0 (Ar_2CH_2), 66.9 (OCH_2), 73.5 (OCH_2), 115.1 (benzaldehyde-ArC), 125.2 (calix-ArC), 125.7 (calix-ArC), 127.8 (calix-ArC), 130.2 (benzaldehyde-ArC), 131.9 (benzaldehyde-ArC), 132.6 (calix-ArC), 141.6 (calix-

ArC), 147.2 (calix-ArC), 149.6 (calix-ArC), 150.4 (calix-ArC), 163.5 (benzaldehyde-ArC), 190.8 (ArCHO).

bisnitrobenzene *tert*-butylcalix[4]arene (สาร 2)



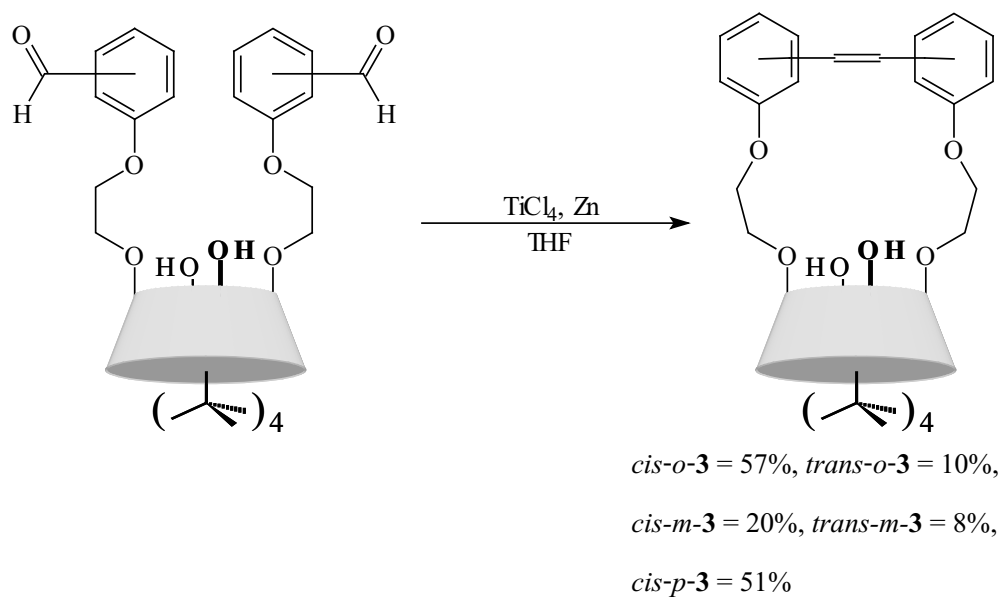
ใช้ขวดกันกลม 500 มิลลิลิตร แท่งคนแม่เหล็กต่อด้วยรีฟลักซ์ คอนเดนเซอร์ข้าง potassium carbonate (0.43 มิลลิโมล, 6.0 กรัม), (2-bromoethoxy)nitrobenzene (40.64 มิลลิโมล, 10.0 กรัม) and *tert*-butylcalix[4]arene (18.85 มิลลิโมล, 8.0 g) คนในตัวทำละลาย CH_3CN (200 มิลลิลิตร) คนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นรีฟลักซ์ข้ามคืน ทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง ระเหยตัวทำละลายออกด้วยวิธีลดความดัน ส่วนที่เหลือนำมาละลายในไดคลอโรมีเทน (150 มิลลิลิตร) และทำการสกัดด้วยน้ำหลายครั้ง เก็บส่วนไดคลอโรมีเทนและดู่น้ำด้วย anhydrous Na_2SO_4 ระเหยตัวทำละลายด้วยวิธีลดความดันทำผลิตภัณฑ์ให้บริสุทธิ์ด้วยการตกผลึกโดยใช้ไดคลอโรมีเทนและเมธานอล ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะเป็นของแข็งสีเหลือง

m-2 (13.28 มิลลิโมล, 13.0 g., 70%): $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ 0.99 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.26 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.31 (d, 4H, Ar_2CH_2 , $J = 13.0$ Hz), 4.33 (s, 8H, OCH_2), 4.35 (d, 4H, Ar_2CH_2 , $J = 13.0$ Hz), 6.85 (s, 4H, calix-ArH), 7.03 (s, 4H, calix-ArH), 7.24 (ddd, 2H, nitrobenzene-ArH, $J = 8.0, 2.0, 1.0$ Hz), 7.35 (s, 2H, OH), 7.40 (t, 2H, nitrobenzene-ArH, $J = 8.0$ Hz), 7.74 (t, 2H, nitrobenzene-ArH, $J = 8.0, 2.0, 1.0$ Hz), 7.81 (ddd, 2H, nitrobenzene-ArH, $J = 8.0, 2.0, 1.0$ Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3) δ 31.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33.9 (Ar_2CH_2), 34.0 (Ar_2CH_2), 67.4 (OCH_2), 73.4 (OCH_2), 109.1 (nitrobenzene-ArC), 116.2 (nitrobenzene-ArC), 122.2 (nitrobenzene-ArC), 125.2 (calix-ArC), 125.8 (calix-ArC), 127.8 (calix-ArC), 130.0 (nitrobenzene-ArC), 132.8 (calix-ArC), 141.8 (calix-ArC),

147.5 (calix-ArC), 149.1 (nitrobenzene-ArC), 149.5 (calix-ArC), 150.3 (calix-ArC), 159.1 (nitrobenzene-ArC).

p-**2** (15.1 มิลลิโมล, 14.8 g., 80%): $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ 0.96 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.27 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.30 (d, 4H, Ar_2CH_2 , $J = 13.0$ Hz), 4.31 (m, 8H, OCH_2), 4.35 (d, 4H, Ar_2CH_2 , $J = 13.0$ Hz), 6.80 (s, 4H, calix-ArH), 6.98 (d, 4H, nitrobenzene-ArH, $J = 9.0$ Hz), 7.05 (s, 4H, calix-ArH), 7.07 (s, 2H, OH), 8.18 (d, 4H, nitrobenzene-ArH, $J = 9.0$ Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3) δ 31.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33.9 (Ar_2CH_2), 34.0 (Ar_2CH_2), 67.4 (OCH_2), 73.5 (OCH_2), 114.8 (nitrobenzene-ArC), 125.2 (calix-ArC), 125.7 (nitrobenzene-ArC), 125.9 (calix-ArC), 127.7 (calix-ArC), 132.5 (calix-ArC), 141.8 (nitrobenzene-ArC), 141.8 (calix-ArC), 147.3 (calix-ArC), 149.4 (calix-ArC), 150.4 (calix-ArC), 163.5 (nitrobenzene-ArC).

stilbene-bridged *tert*-calix[4]arene (สาร 3)



ถ่าย TiCl_4 (3.17 มิลลิโมล, 0.60 กรัม) ภายใต้ไนโตรเจนก๊าซลงในขวดก้นกลม 2 คอขนาด 500 มิลลิลิตร ที่มีแท่งคนแม่เหล็ก ค่อยๆหยด anhydrous THF (30 มิลลิลิตร) หลังจากเติม THF ทั้งหมดแล้ว เติม activated Zn powder (6.35 มิลลิโมล, 0.41 กรัม) ด้วยความระมัดระวัง Ti(IV) เริ่มต้นจากสีเหลืองจะเปลี่ยนมาเป็นสีเขียวและเปลี่ยนเป็นสีม่วงหรือดำของ Ti(0) ในที่สุด รีฟลักซ์เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นค่อยๆ หยด *bis*benzaldehyde (1.06 มิลลิโมล, 1.00 กรัม) ที่ละลายใน THF (10 มิลลิลิตร) ทำการรีฟลักซ์เป็นเวลา 15 ชั่วโมง จากนั้นทำให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง เติมน้ำละลาย K_2CO_3 (15% w/v) เพื่อทำลาย TiCl_4 ที่มากเกินไป ของผสมจะค่อยๆ เปลี่ยนสีจากสีเทาเป็นสีขาวหรือสีเหลืองอ่อน กรองตะกอนด้วย celite ล้าง

ด้วยอะซีโตนและไดคลอโรมีเทนจำนวนมาก ควรล้างด้วยอะซีโตนก่อนเพื่อหลีกเลี่ยงของแข็งที่มีลักษณะเหมือนโคลน สารละลายที่ได้จากการกรองนำมาระเหยตัวทำละลายออก ส่วนที่เหลือละลายด้วยไดคลอโรมีเทน (150 มิลลิลิตร) สกัดด้วยน้ำ เก็บชั้นไดคลอโรมีเทน anhydrous Na_2SO_4 ระเหยตัวทำละลาย ปฏิกริยานี้ให้ทั้งซิสและทรานส์ไอโซเมอร์สำหรับ *o*-, *m*- ไอโซเมอร์ซึ่งสามารถแยกได้โดยวิธีคอลัมน์ โครมาโทกราฟีใช้ 5% เอทิลอะซีเตตในเฮกเซนเป็นตัวชะ (ซิสไอโซเมอร์ให้ค่า R_f สูงกว่า). สำหรับ *p*-ไอโซเมอร์พบและแยกได้เฉพาะซิสไอโซเมอร์เท่านั้น

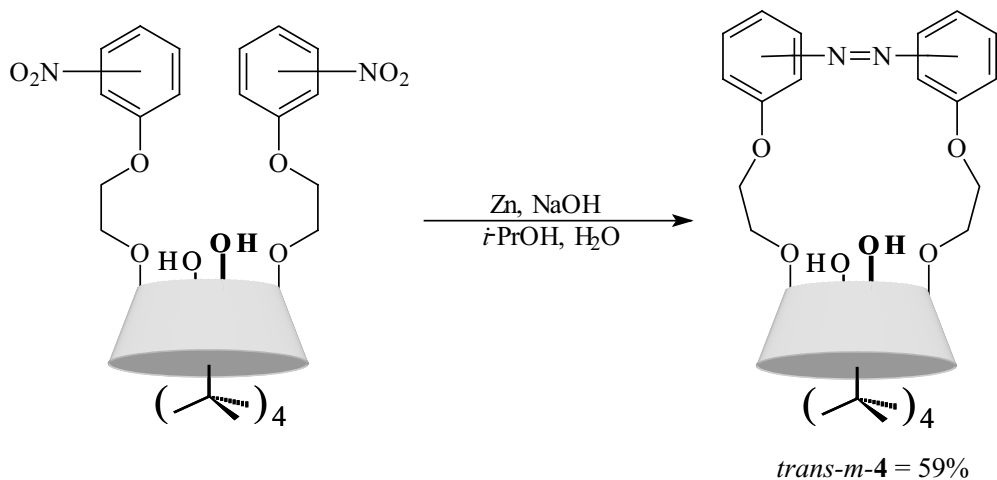
cis-o-3 (0.60 มิลลิโมล, 0.55 กรัม, 57%): $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ 1.03 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.22 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.25 (d, 4H, Ar_2CH_2 , $J = 13.0$ Hz), 4.16 (broad, 4H, OCH_2), 4.26 (broad, 4H, OCH_2), 4.35 (d, 4H, Ar_2CH_2 , $J = 13.0$ Hz), 6.83 (t, 2H, stilbene-ArH, $J = 7.5$ Hz), 6.88 (d, 2H, stilbene-ArH, $J = 7.5$ Hz), 6.90 (s, 4H, calix-ArH), 6.97 (s, 4H, calix-ArH), 7.17 (t, 2H, stilbene-ArH, $J = 7.5$ Hz), 7.25 (s, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 7.29 (d, 2H, stilbene-ArH, $J = 7.5$ Hz), 7.70 (s, 2H, OH) ; $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3) δ 31.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.9 (Ar_2CH_2), 33.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 67.8 (OCH_2), 74.1 (OCH_2), 113.4 (stilbene-ArC), 120.8 (stilbene-ArC), 125.1 (calix-ArC), 125.4 ($\text{CH}=\text{CH}$), 125.7 (calix-ArC), 127.7 (calix-ArC), 127.9 (stilbene-ArC), 129.0 (stilbene-ArC), 129.5 (stilbene-ArC), 133.3 (stilbene-ArC), 141.0 (calix-ArC), 147.0 (calix-ArC), 149.6 (calix-ArC), 150.8 (calix-ArC), 155.7 (stilbene-ArC) ; Anal. Calcd for $\text{C}_{62}\text{H}_{72}\text{O}_6 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$: C, 75.88; H, 7.38; Found: C, 76.12; H, 7.25; mp = 292-294 °C (decomposed). **trans-o-3** (0.11 มิลลิโมล, 0.10 กรัม, 10%): $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ 1.06 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.18 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.21 (d, 4H, Ar_2CH_2 , $J = 12.5$ Hz), 4.23 (d, 4H, Ar_2CH_2 , $J = 12.5$ Hz), 4.51 (broad, 4H, OCH_2), 4.68 (broad, 4H, OCH_2), 6.82 (d, 2H, stilbene-ArH, $J = 8.0$ Hz), 6.93 (m, 4H, calix-ArH & 2 stilbene-ArH), 6.97 (s, 4H, calix-ArH), 7.15 (t, 2H, stilbene-ArH, $J = 8.0$ Hz), 7.50 (d, 2H, stilbene-ArH, $J = 8.0$ Hz), 7.74 (s, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 8.43 (s, 2H, OH) ; $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3) δ 31.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.1 (Ar_2CH_2), 33.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 66.6 (OCH_2), 73.6 (OCH_2), 111.1 (stilbene-ArC), 120.8 (stilbene-ArC), 125.0 (calix-ArC), 125.9 (calix-ArC), 127.5 (calix-ArC), 127.5 ($\text{CH}=\text{CH}$), 127.7 (stilbene-ArC), 128.0 (stilbene-ArC), 129.6 (stilbene-ArC), 133.7 (calix-ArC), 141.2 (calix-ArC), 147.4 (calix-ArC), 149.3 (calix-ArC), 150.7 (calix-ArC), 155.9 (stilbene-ArC) ; Anal. Calcd for $\text{C}_{62}\text{H}_{72}\text{O}_6$: C, 81.54; H, 7.95; Found: C, 81.41; H, 7.94; mp = 278-280 °C (decomposed).

cis-m-3 (0.21 มิลลิโมล, 0.19 กรัม, 20%): $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ 1.09 (s, 18 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.25 (s, 18 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.32 (d, 4 Ar_2CH_2 , $J = 12.5$ Hz), 3.94 (broad, 4 OCH_2), 4.12 (broad, 4 OCH_2), 4.38 (d, 4 Ar_2CH_2 , $J = 12.5$ Hz), 6.69 (broad, 2 stilbene-ArH), 6.71 (s, 2 $\text{CH}=\text{CH}$), 6.89 (m, 4 stilbene-ArH), 6.97 (s, 4 calix-ArH), 7.02 (s, 4 calix-ArH), 7.24 (t, 2 stilbene-ArH, $J = 8.5$ Hz), 8.08 (s, 2 OH) ; $^{13}\text{C-NMR}$

(50 MHz, CDCl_3) δ 31.2 ($\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 31.7 ($\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 31.7 ($\text{Ar}_2\underline{\text{CH}}_2$), 33.8 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 34.1 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 66.2 ($\text{O}\underline{\text{CH}}_2$), 73.7 ($\text{O}\underline{\text{CH}}_2$), 111.8 (stilbene- $\text{Ar}\underline{\text{C}}$), 117.0 (stilbene- $\text{Ar}\underline{\text{C}}$), 121.5 (stilbene- $\text{Ar}\underline{\text{C}}$), 125.0 (calix- $\text{Ar}\underline{\text{C}}$), 125.7 (calix- $\text{Ar}\underline{\text{C}}$), 127.3 (calix- $\text{Ar}\underline{\text{C}}$), 129.6 ($\underline{\text{CH}}=\underline{\text{CH}}$), 130.9 (stilbene- $\text{Ar}\underline{\text{C}}$), 133.5 (calix- $\text{Ar}\underline{\text{C}}$), 138.3 (stilbene- $\text{Ar}\underline{\text{C}}$), 140.9 (calix- $\text{Ar}\underline{\text{C}}$), 147.2 (calix- $\text{Ar}\underline{\text{C}}$), 149.2 (calix- $\text{Ar}\underline{\text{C}}$), 151.1 (calix- $\text{Ar}\underline{\text{C}}$), 158.2 (stilbene- $\text{Ar}\underline{\text{C}}$) ; Anal. Calcd for $\text{C}_{62}\text{H}_{72}\text{O}_6$: C, 81.54; H, 7.95; Found: C, 81.48; H, 7.92: mp = 264-265 °C. **trans-m-3** (0.08 มิลลิโมล, 0.08 กรัม, 8%): ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3) δ 0.83 (s, 18H, $\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 1.31 (s, 18H, $\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 3.29 (d, 4H, $\text{Ar}_2\underline{\text{CH}}_2$, $J = 13.5$ Hz), 4.25 (t, 4H, $\text{O}\underline{\text{CH}}_2$, $J = 5.0$ Hz), 4.41 (d, 4H, $\text{Ar}_2\underline{\text{CH}}_2$, $J = 13.5$ Hz), 4.57 (t, 4H, $\text{O}\underline{\text{CH}}_2$, $J = 5.0$ Hz), 5.84 (s, 2H, OH), 6.60 (s, 4H, calix- $\text{Ar}\underline{\text{H}}$), 6.87 (t, 2H, stilbene- $\text{Ar}\underline{\text{H}}$, $J = 8.5$ Hz), 7.06 (s, 4H, calix- $\text{Ar}\underline{\text{H}}$), 7.14 (d, 2H, stilbene- $\text{Ar}\underline{\text{H}}$, $J = 7.5$ Hz), 7.24 (s, 2H, $\underline{\text{CH}}=\underline{\text{CH}}$), 7.25 (t, 2H, stilbene- $\text{Ar}\underline{\text{H}}$, $J = 7.5$ Hz), 7.74 (s, 2H, stilbene- $\text{Ar}\underline{\text{H}}$) ; ^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3) δ 30.8 ($\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 31.2 ($\text{Ar}_2\underline{\text{CH}}_2$), 31.7 ($\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 33.8 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 33.9 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 69.3 ($\text{O}\underline{\text{CH}}_2$), 75.0 ($\text{O}\underline{\text{CH}}_2$), 114.3 (stilbene- $\text{Ar}\underline{\text{C}}$), 118.0 (stilbene- $\text{Ar}\underline{\text{C}}$), 119.9 (stilbene- $\text{Ar}\underline{\text{C}}$), 125.3 (calix- $\text{Ar}\underline{\text{C}}$), 125.4 (calix- $\text{Ar}\underline{\text{C}}$), 128.5 (calix- $\text{Ar}\underline{\text{C}}$), 128.9 ($\underline{\text{CH}}=\underline{\text{CH}}$), 129.8 (stilbene- $\text{Ar}\underline{\text{C}}$), 131.6 (calix- $\text{Ar}\underline{\text{C}}$), 139.1 (stilbene- $\text{Ar}\underline{\text{C}}$), 141.8 (calix- $\text{Ar}\underline{\text{C}}$), 146.7 (calix- $\text{Ar}\underline{\text{C}}$), 150.3 (calix- $\text{Ar}\underline{\text{C}}$), 150.8 (calix- $\text{Ar}\underline{\text{C}}$), 158.8 (stilbene- $\text{Ar}\underline{\text{C}}$) ; Anal. Calcd for $\text{C}_{62}\text{H}_{72}\text{O}_6$: C, 81.54; H, 7.95; Found: C, 81.59; H, 8.00: mp = 281-283 °C (decomposed).

cis-p-3 (0.54 มิลลิโมล, 0.49 กรัม, 51%): ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3) δ 0.85 (s, 18H, $\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 1.31 (s, 18H, $\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 3.28 (d, 4H, $\text{Ar}_2\underline{\text{CH}}_2$, $J = 13.5$ Hz), 4.17 (t, 4H, $\text{O}\underline{\text{CH}}_2$, $J = 4.0$ Hz), 4.38 (d, 4H, $\text{Ar}_2\underline{\text{CH}}_2$, $J = 13.5$ Hz), 4.45 (t, 4H, $\text{O}\underline{\text{CH}}_2$, $J = 4.0$ Hz), 6.29 (s, 2H, OH), 6.66 (s, 4H, calix- $\text{Ar}\underline{\text{H}}$), 6.68 (s, 2H, $\underline{\text{CH}}=\underline{\text{CH}}$), 6.85 (d, 4H, stilbene- $\text{Ar}\underline{\text{H}}$, $J = 9.0$ Hz), 6.93 (d, 4H, stilbene- $\text{Ar}\underline{\text{H}}$, $J = 9.0$ Hz), 7.06 (s, 4H, calix- $\text{Ar}\underline{\text{H}}$) ; ^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3) δ 31.0 ($\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 31.1 ($\text{Ar}_2\underline{\text{CH}}_2$), 31.8 ($\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 33.8 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 33.8 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 68.4 ($\text{O}\underline{\text{CH}}_2$), 74.8 ($\text{O}\underline{\text{CH}}_2$), 115.8 (stilbene- $\text{Ar}\underline{\text{C}}$), 125.2 (calix- $\text{Ar}\underline{\text{C}}$), 125.4 (calix- $\text{Ar}\underline{\text{C}}$), 128.1 (calix- $\text{Ar}\underline{\text{C}}$), 130.4 (stilbene- $\text{Ar}\underline{\text{C}}$), 130.8 ($\underline{\text{CH}}=\underline{\text{CH}}$), 131.3 (stilbene- $\text{Ar}\underline{\text{C}}$), 132.0 (calix- $\text{Ar}\underline{\text{C}}$), 141.4 (calix- $\text{Ar}\underline{\text{C}}$), 146.8 (calix- $\text{Ar}\underline{\text{C}}$), 149.9 (calix- $\text{Ar}\underline{\text{C}}$), 150.5 (calix- $\text{Ar}\underline{\text{C}}$), 157.7 (stilbene- $\text{Ar}\underline{\text{C}}$) ; Anal. Calcd for $\text{C}_{62}\text{H}_{72}\text{O}_6$: C, 81.54; H, 7.95; Found: C, 81.57; H, 8.14: mp = 290-291 °C (decomposed).

azobenzene-bridged *tert*-butyl calix[4]arene (สาร 4)



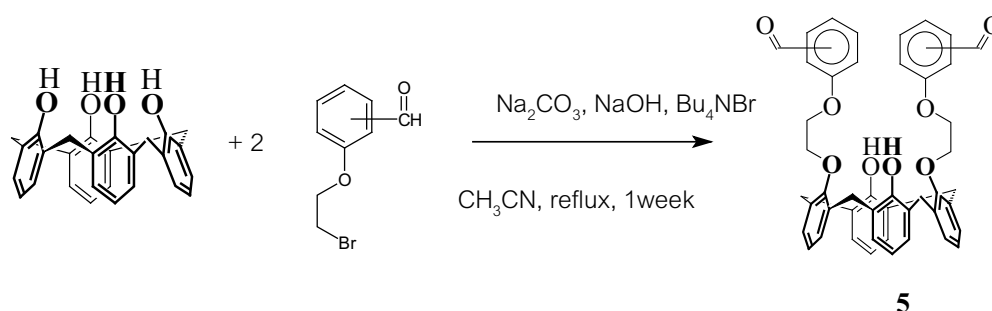
ใช้หลอดแก้วทนแรงดันและแท่งคนแม่เหล็กต่อด้วยเกจวัดความดัน ซึ่ง *bis*nitrobenzene, (0.87 มิลลิโมล, 0.85 กรัม) ละลายในไอโซโพรพานอล(12 มิลลิลิตร) ซึ่ง sodium hydroxide (8.7 มิลลิโมล, 0.35 กรัม) ละลายในน้ำ (6 มิลลิลิตร) และ zinc (3.58 มิลลิโมล, 0.23 กรัม คนของผสมทั้งหมดนี้เข้าด้วยกัน จากนั้นให้ความร้อนรีแอกเตอร์จนกระทั่งถึงอุณหภูมิ 130 °C และคนภายใต้สภาวะความดัน 3 atm. ในก๊าซไนโตรเจน ตั้งไว้ข้ามคืนจากนั้นทำให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง นำไปกรองเพื่อเอาส่วนของแข็งออกและล้างตะกอนด้วยไดคลอโรมีเทน สารละลายที่ได้จากการกรองนำมาระเหยตัวทำละลายด้วยวิธีลดความดัน ส่วนที่เหลือนำมาละลายด้วยไดคลอโรมีเทน (150 มิลลิลิตร) และสกัดด้วย 2M HCl (2 x 20 มิลลิลิตร) เก็บชั้นไดคลอโรมีเทนและคูดน้ำด้วย anhydrous Na₂SO₄ ระเหยตัวทำละลาย จากนั้นทำให้ผลิตภัณฑ์บริสุทธิ์โดยใช้คอลัมน์โครมาโทกราฟี ใช้ 5% เอทิลอะซิเตทในเฮกเซนเป็นตัวชะ ผลิตภัณฑ์ที่แยกได้ อยู่ในรูปทรานส์ไอโซเมอร์ สามารถทำให้ผลิตภัณฑ์บริสุทธิ์ได้โดยการตกผลึกใช้ไดคลอโรมีเทนและเมทานอลเป็นตัวทำละลาย ได้ผลิตภัณฑ์เป็นผลึกสีส้ม

trans-m-4 (0.51 มิลลิโมล, 0.47 g., 59%): ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ 0.83 (s, 18H, C(CH₃)₃), 1.28 (s, 18H, C(CH₃)₃), 3.26 (d, 4H, Ar₂CH₂, *J* = 13.0 Hz), 4.38 (t, 4H, OCH₂, *J* = 5.0 Hz), 4.34 (d, 4H, Ar₂CH₂, *J* = 13.0 Hz), 4.66 (t, 4H, OCH₂, *J* = 5.0 Hz), 6.07 (s, 2H, OH), 6.61 (s, 4H, calix-ArH), 7.03 (s, 4H, calix-ArH), 7.08 (d, 2H, azobenzene-ArH, *J* = 8.0 Hz), 7.39 (t, 2H, azobenzene-ArH, *J* = 8.0 Hz), 7.60 (d, 2H, azobenzene-ArH, *J* = 8.0 Hz), 8.19 (s, 2H, azobenzene-ArH); ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃) δ 30.9 (C(CH₃)₃), 31.2 (Ar₂CH₂), 31.7 (C(CH₃)₃), 33.8 (C(CH₃)₃), 33.8 (C(CH₃)₃), 69.1 (OCH₂), 74.4 (OCH₂), 110.9 (azobenzene-ArC), 116.2 (azobenzene-ArC), 121.4 (azobenzene-ArC), 125.2 (calix-ArC), 125.5 (calix-ArC), 128.2 (calix-ArC), 129.8 (azobenzene-ArC), 131.7 (calix-ArC), 141.6 (calix-ArC), 146.7 (calix-ArC), 150.4 (calix-ArC), 150.7 (calix-ArC), 153.7 (azobenzene-ArC),

159.4 (azobenzene -ArC) ; Anal. Calcd for $C_{60}H_{70}N_2O_6$: C, 78.74; H, 7.71; N, 3.06 Found: C, 78.41; H, 7.78, N 3.01 mp: 351-352 °C.

p-4 ไม่เสถียรภายใต้ ambient atmosphere.

Bisbenzaldehyde calix [4] arene (สาร 5)



ใช้ขวดกันกลขนาด 250 มิลลิลิตร และ แท่งคนแม่เหล็กต่อด้วยรีฟลักซ์ คอนเดนเซอร์ ซึ่ง calix [4]arene (4.7 มิลลิโมล, 2.00 กรัม) NaOH เล็กน้อยและ Na_2CO_3 (33 มิลลิโมล, 3.5 กรัม) คนในตัวทำละลาย CH_3CN (200 มิลลิลิตร). คนของผสมเป็นเวลา 30 นาที หลังจากนั้นหยด (2-bromoethoxy)-benzaldehyde (17.5 มิลลิโมล, 4.00 กรัม) รีฟลักซ์ปฏิกิริยาเป็นเวลา 120 ชั่วโมง ที่ไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง กรองเอาส่วนของของแข็งออกแล้วล้างด้วยอะซีโตนและ CH_2Cl_2 . สารละลายที่ได้จากกรองนำมาระเหยตัวทำละลายออกด้วยวิธีลดความดัน ส่วนที่เหลือเติมไดคลอโรมีเทน(150 มิลลิลิตร) และสกัดด้วยHCl (2 M, 4 x 25 มิลลิลิตร) เก็บชั้นไดคลอโรมีเทน แล้วเติม anhydrous Na_2SO_4 เพื่อดูดน้ำ ระเหยตัวทำละลายด้วยวิธีลดความดัน ทำผลิตภัณฑ์ให้บริสุทธิ์ด้วยการตกผลึกโดยใช้ไดคลอโรมีเทนและเมทานอล ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะเป็นของแข็งสีขาวเหลือง

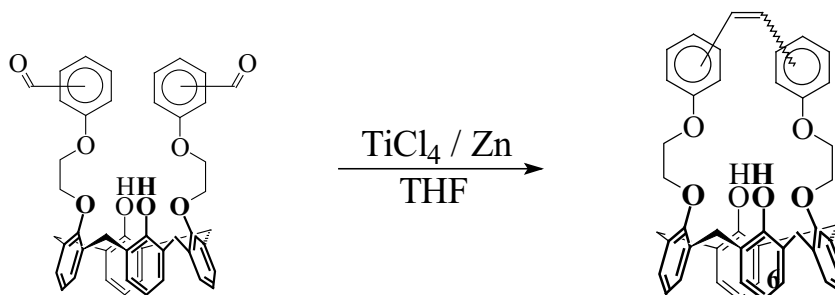
1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$)

o-5 (60 % yield) δ 3.380, 4.327(d, $ArCH_2Ar$, 8H), 4.422, 4.408 (broad, $-OCH_2CH_2O-$, 8H), 6.650, 6.758 (t, ArH -calix, 4H), 7.043, 6.758 (d, ArH -calix, 4H), 7.021, 7.485 ((t, ArH -aldehyde, 4H), 7.846, 6.930 (d, ArH -aldehyde, 4H), 7.898 (s, OH, 2H), 10.531 (s, CHO, 2H)

m-5 (64 % yield) δ 3.384, 4.406 (d, $ArCH_2Ar$,8H), 4.306, 4.293 (broad, $-OCH_2CH_2O-$, 8H), 6.665, 6.772 (t, ArH -calix, 4H), 6.940, 7.059 (d, ArH -calix, 4H), 7.424, 7.480 (d, ArH -aldehyde, 4H), 7.390 (s. ArH -aldehyde, 2H), 7.543 (t, ArH -aldehyde, 2H), 7.945 (s, OH, 2H), 9.940 (s, CHO, 2H)

p-5 (55 % yield) δ 3.384, 4.376 (d, $ArCH_2Ar$, 8H), 4.297 (broad, $-OCH_2CH_2O-$, 8H), 6.662, 6.776 (t, ArH -calix, 4H), 6.937, 7.064 (d, ArH -calix, 8H) 7.000, 7.836 (d, ArH -aldehyde, 8H) 7.851 (s, OH, 2H), 9.905 (s, COH, 2H)

Stilbene calix[4]arene (สาร 6)



ถ่าย TiCl_4 (28 มิลลิโมล, 5.3 กรัม) ภายใต้นิโตรเจนก๊าซลงในขวดก้นกลม 2 คอขนาด 500 มิลลิลิตร ที่มีแท่งคนแม่เหล็ก ค่อยๆ หยด anhydrous THF (150 มิลลิลิตร) หลังจากเติม THF ทั้งหมดแล้ว เติม activated Zn powder (56 มิลลิโมล, 3.9 กรัม) ด้วยความระมัดระวัง Ti(IV) เริ่มต้นจากสีเหลืองจะเปลี่ยนมาเป็นสีเขียวและเปลี่ยนเป็นสีม่วงหรือดำของ Ti(0) ในที่สุด รีฟลักซ์เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นค่อยๆ หยด dibenzaldehyde (1.39 มิลลิโมล, 1.00 กรัม) ที่ละลายใน THF (150 มิลลิลิตร) ทำการรีฟลักซ์เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นทำให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง เติมสารละลาย K_2CO_3 (15% w/v) เพื่อทำลาย TiCl_4 ที่มากเกินไป ของผสมจะค่อยๆ เปลี่ยนสีจากสีเทาเป็นสีขาวหรือสีเหลืองอ่อน กรองตะกอนด้วย celite ล้างด้วยอะซิโตนและไดคลอโรมีเทนจำนวนมาก ควรล้างด้วยอะซิโตนก่อนเพื่อหลีกเลี่ยงของแข็งที่มีลักษณะเหมือนโคลน สารละลายที่ได้จากการกรองนำมาระเหยตัวทำละลายออก ส่วนที่เหลือละลายด้วยไดคลอโรมีเทน (150 มิลลิลิตร) สกัดด้วยน้ำ เก็บชั้นไดคลอโรมีเทน anhydrous Na_2SO_4 ระเหยตัวทำละลาย ปฏิกริยานี้ให้ทั้งซิสและทรานส์ไอโซเมอร์สำหรับ *o*-, *m*- ไอโซเมอร์ซึ่งสามารถแยกได้โดยวิธีคอลัมน์โครมาโทกราฟีใช้ 5% เอทิลอะซิเตทในเฮกเซนเป็นตัวชะ (*cis* ไอโซเมอร์ให้ค่า R_f สูงกว่า). สำหรับ *p*-ไอโซเมอร์พบและแยกได้เฉพาะซิสไอโซเมอร์เท่านั้น

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3)

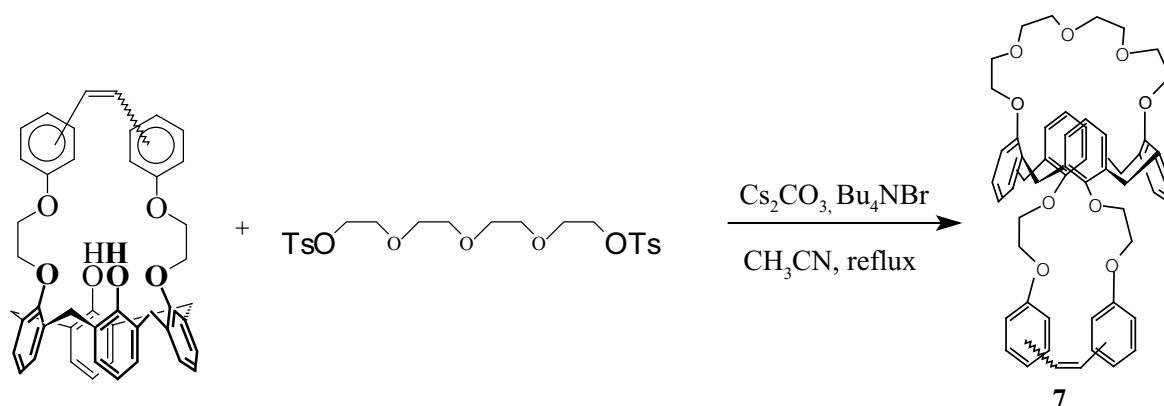
cis-o-6 (58 % yield) δ 3.307, 4.348 (d, ArCH_2Ar , 8H), 4.203, 4.289 (broad, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, 8H), 6.708 (s, $\text{CH}=\text{CH}$, 2H), 6.867, 7.222 (d, ArH-stilbene , 4H), 6.825, 7.186 (t, ArH-stilbene , 4H), 6.933, 7.010 (d, ArH-calix , 8H), 6.759, 6.599 (t, ArH-calix , 4H), 8.099 (s, OH, 2H) ***trans-o-6*** (19 % yield) δ 3.307, 4.348 (d, ArCH_2Ar , 8H), 4.479, 4.793 (broad, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, 8H), 7.752 (s, $\text{CH}=\text{CH}$, 2H), 6.853, 7.498 (d, ArH-stilbene , 4H), 6.955, 7.176 (t, ArH-stilbene , 4H), 6.955 (m, ArH-calix , 8H), 6.652, 6.788 (t, ArH-calix , 4H), 8.438 (s, OH, 2H)

cis-m-6 (37 % yield) δ 3.398, 4.420 (d, ArCH_2Ar , 8H) 4.285, 4.650 (broad, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, 8H), 7.78 (s, $\text{CH}=\text{CH}$, 2H), 6.916, 7.161 (d, ArH-stilbene , 4H), 7.290 (t, ArH-stilbene , 2H), 7.258 (s, ArH-stilbene , 2H), 6.593, 7.102 (d, ArH-calix , 8H), 6.593, 6.774 (t, ArH-calix , 4H), 5.621 (s, OH, 2H) ***trans-m-6*** (37

% yield) δ 3.352, 4.327 (d, ArCH_2Ar , 8H) 3.960, 4.173 (broad, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, 8H), 6.690 (s, $\text{CH}=\text{CH}$, 2H), 6.924, 6.894 (d, ArH-stilbene, 4H), 7.266 (t, ArH-stilbene, 2H), 6.751 (s, ArH-stilbene, 2H), 6.996, 7.068 (d, ArH-calix, 8H), 6.632, 6.806 (t, ArH-calix, 4H), 8.296 (s, OH, 2H)

cis-p-6 (87 % yield) δ 3.393, 4.462 (d, $\text{ArCH}_2\text{CH}_2\text{Ar}$, 8H) 6.65(s, OH, 2H) 6.6650, 6.730 (t, Ar-calix, 4H) 6.730, 7.107, (d, Ar-calix, 8H) 6.763 (s, $\text{CH}=\text{CH}$, 2H), 6.918 (d, ArH-stilbene, 8H)

Stilbene calix[4]arene crown-5 (สาร 7)



ใช้ขวด 2 คอขนาด 250 มิลลิลิตร และแท่งคนแม่เหล็ก ต่อด้วยคอนเดนเซอร์ stilbene calix[4]arene (0.4 มิลลิโมล, 0.25 กรัม), Cs_2CO_3 (2.8 มิลลิโมล, 0.91 กรัม) and Bu_4NBr (0.3 มิลลิโมล, 0.09 กรัม) เติม CH_3CN (150 มิลลิลิตร) คนของผสมเป็นเวลา 30 นาที ที่อุณหภูมิห้องจากนั้นค่อย ๆ เติม tetraethylene glycol di-p-toluene sulfonate (0.4 มิลลิโมล, 0.2 กรัม) ที่ละลายใน CH_3CN 50 มิลลิลิตร ทำการรีฟลักซ์เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง นำไปกรองแล้วล้างตะกอนด้วยอะซิโตนและ CH_2Cl_2 สารละลายที่ได้จากการกรองนำไประเหยตัวทำละลายออกด้วยวิธีลดความดัน นำมาละลายด้วย CH_2Cl_2 แล้วสกัดด้วย 1 M HCl เก็บชั้น CH_2Cl_2 คูณน้ำด้วย anhydrous Na_2SO_4 ระเหยตัวทำละลายด้วยวิธีลดความดัน ทำให้ผลิตภัณฑ์บริสุทธิ์ด้วยวิธีคอลัมน์โครมาโทกราฟี ใช้ 2 % CH_3OH ใน CH_2Cl_2 เป็นตัวชะ ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นของแข็งสีขาว as eluent yielding the white solid as the desired product. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3)

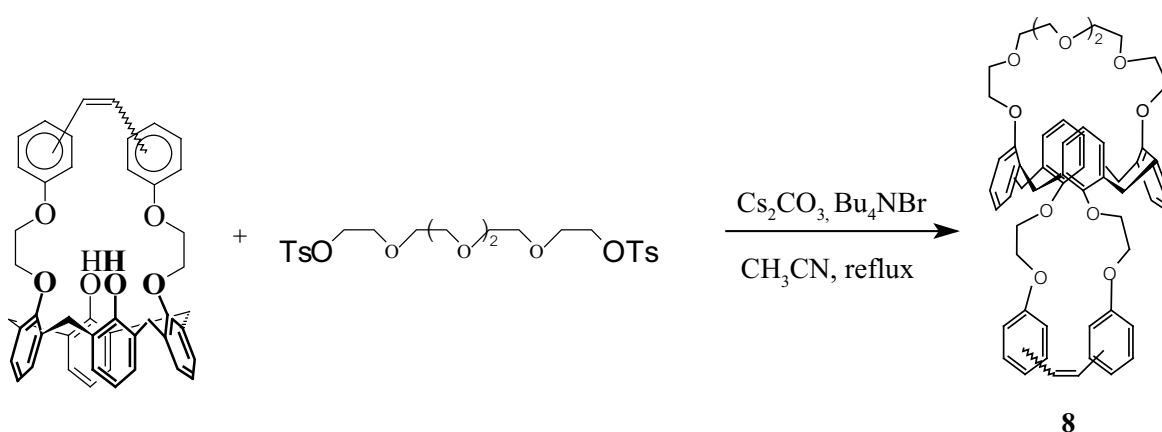
cis-o-7 (80 % yield) δ 3.061, 3.415 (t, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O-crown}$, 8H), 3.107, 3.447 (t, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2\text{O-crown}$, 8H), 3.556(broad, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$, 8H), 3.868 (m, ArCH_2Ar , 8H), 6.861, 6.903 (t, ArH-calix, 4H), 6.787, 7.175 (d, ArH-stilbene, 4H), 6.896, 7.159 (t, ArH-stilbene, 4H), 6.548 (s, $\text{CH}=\text{CH}$, 2H), 6.979, 7.098 (d, ArH-calix, 8H); *trans-o-7* δ (67 % yield) 3.160, 3.526 (t, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O-crown}$, 8H), 3.246, 3.649 (t, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2\text{O-crown}$, 8H), 3.566, 3.636b (broad, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$, 8H), 3.876 (m, ArCH_2Ar ,

8H), 6.646, 7.146 (t, ArH-calix, 4H), 6.843, 7.534 (d, ArH-stilbene, 4H), 7.022, 7.195 (t, ArH-stilbene, 4H), 7.408 (s, CH=CH, 2H), 6.910, 7.146 (d, ArH-calix, 8H)

cis-m-7 (84 % yield) δ 3.156, 3.456 (t, OCH₂CH₂O-crown, 8H), 3.267, 3.517 (t, ArOCH₂CH₂O-crown, 8H), 3.598 (broad, ArOCH₂CH₂OAr, 8H), 3.868 (m, ArCH₂Ar, 8H), 6.650, 6.911 (t, ArH-calix, 4H), 6.826, 6.887 (d, ArH-stilbene, 4H), 7.272 (t, ArH-stilbene, 2H), 6.628 (s, ArH-stilbene, 2H) 6.776 (s, CH=CH, 2H), 7.050, 7.134 (d, ArH-calix, 8H)

cis-p-7 (80 % yield) δ 3.322, 3.392 (t, OCH₂CH₂O-crown, 8H), 3.585 (broad, ArOCH₂CH₂O-crown, 8H), 3.788 (broad, ArOCH₂CH₂OAr, 8H), 3.917 (s, ArCH₂Ar, 8H), 6.523, 6.890 (t, ArH-calix, 4H), 6.750, 6.859 (d, ArH-stilbene, 8H), 6.779 (s, CH=CH, 2H), 7.079, 7.143 (d, ArH-calix, 8H)

Stilbene calix[4]arene crown-6 (สาร 8)



ใช้ขวด 2 ขอนขนาด 250 มิลลิลิตร และแท่งคนแม่เหล็ก ต่อด้วยคอนเดนเซอร์ stilbene calix[4]arene (0.4 มิลลิโมล, 0.25 กรัม), Cs₂CO₃ (2.8 มิลลิโมล, 0.91 กรัม) and Bu₄NBr (0.3 มิลลิโมล, 0.09 กรัม) เติม CH₃CN (150 มิลลิลิตร) คนของผสมเป็นเวลา 30 นาที ที่อุณหภูมิห้องจากนั้นค่อย ๆ เติม tetraethylene glycol di-p-toluene sulfonate (0.4 มิลลิโมล, 0.2 กรัม) ที่ละลายใน CH₃CN 50 มิลลิลิตร ทำการรีฟลักซ์เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง นำไปกรองแล้วล้างตะกอนด้วยอะซีโตนและ CH₂Cl₂ สารละลายที่ได้จากการกรองนำไประเหยตัวทำละลายออกด้วยวิธีลดความดัน นำมาละลายด้วย CH₂Cl₂ แล้วสกัดด้วย 1 M HCl เก็บชั้น CH₂Cl₂ ควบน้ำด้วย anhydrous Na₂SO₄ ระเหยตัวทำละลายด้วยวิธีลดความดัน ทำให้ผลิตภัณฑ์บริสุทธิ์ด้วยวิธีคอลัมน์โครมาโทกราฟี ใช้ 2 % CH₃OH ใน CH₂Cl₂ เป็นตัวชะ ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นของแข็งสีขาว ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) (0.16 มิลลิโมล, 0.17 g) para isomer δ 4.159, 4.049, 3.990, 3.923, 3.864 (t, OCH₂CH₂O-crown, 20H), 3.728 ArOCH₂CH₂OAr, 8H), 3.753 (broad, ArCH₂Ar, 8H), 6.443, 6.972 (t, ArH-calix, 4H), 6.780, 6.912 (d,

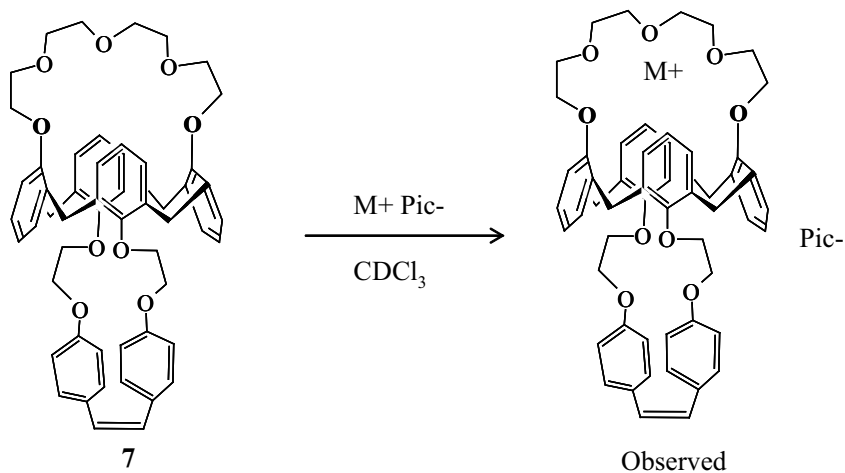
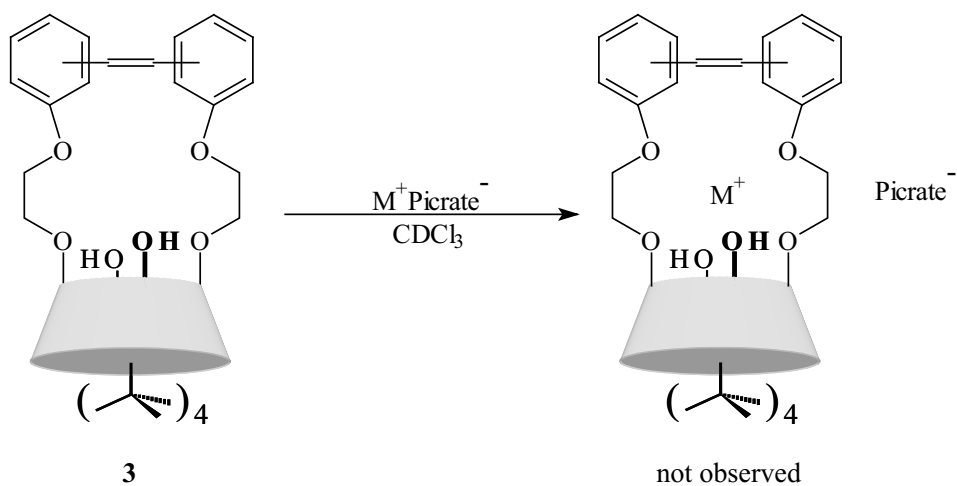
ArH-stilbene, 8H), 6.831 (s, CH=CH, 2H), 7.161, 7.311 (d, ArH-calix, 8H) mp.=256 °C $C_{56}H_{58}O_{10}$ C = 75.53 % H = 6.51 % found 74.66 % H=6.92 %

เกลือพิกเรทของไอออนโลหะ

ชั่ง picric acid (8.73 มิลลิโมล, 2.0 กรัม) ละลายในเอทานอล (20 มิลลิลิตร) ในขวดรูปชมพู่ 50 มิลลิลิตร และคนสารละลายที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นชั่ง metal carbonate มากเกินพอ แล้วละลายในเอทานอลอาจเติมน้ำเล็กน้อยถ้า metal carbonate ไม่สามารถละลายได้หมดในเอทานอลใด จากนั้นค่อยหยดสารละลาย metal carbonate ลงในสารละลาย picric acid ค่อยๆ ให้ความร้อนของผสมเพื่อระเหยเอทานอลจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นผลึกของเกลือ picrate

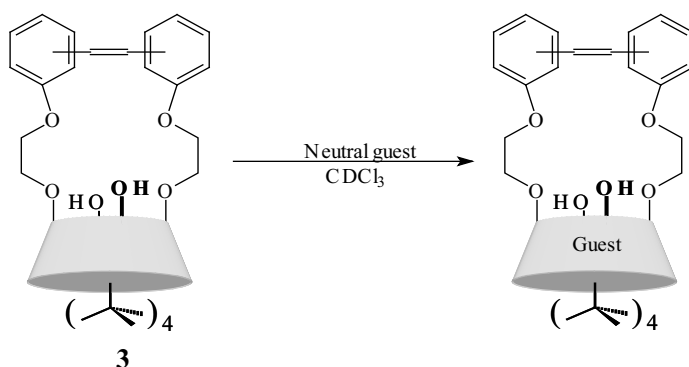
2.2 การศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน

การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไอออนโลหะ



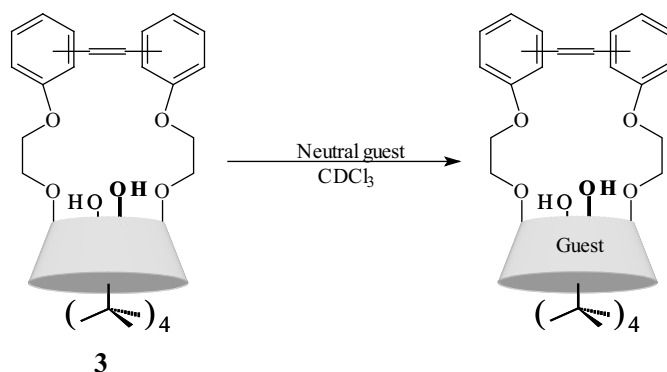
ทำการทดลองในหลอด NMR tube โดยละลายสาร **3** (3.0 ไมโครโมล, 2.74 มิลลิกรัม) หรือ **4** หรือ **7** (3.0 ไมโครโมล, 2.75 มิลลิกรัม) ด้วย chloroform-*d* (0.70 มิลลิลิตร) เติม เมทิล พิคเรท ที่เป็นของแข็งมากเกินไป (30.0 ไมโครโมล) ลงไปในสารละลาย โซนิกของผสมเป็นเวลา 1 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้อง การเกิดสีเหลืองของสารละลายซึ่งเป็นสีของ picrate anion แสดงว่าเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างสารตัวอย่างกับ เมทิล พิคเรท เช็คสเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อนโดย NMR สเปกโตรสโกปี

การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโมเลกุลที่เป็นกลาง



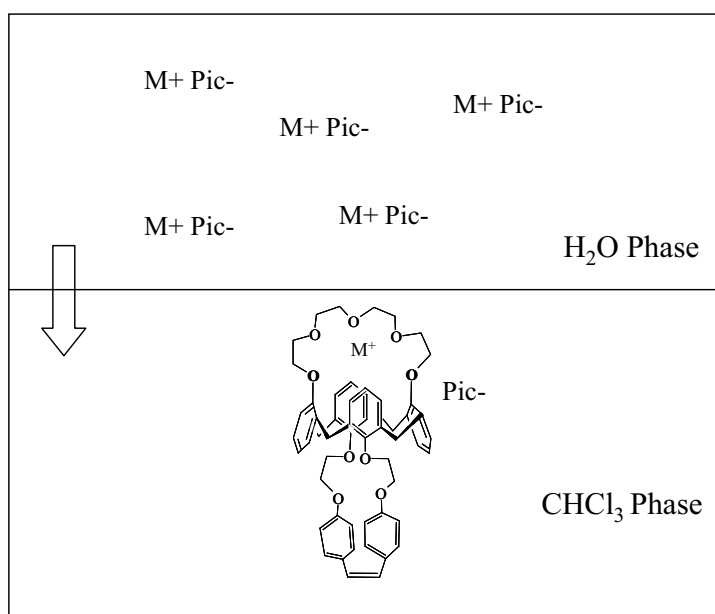
ทำการศึกษาในหลอด NMR tube โดยละลายสาร **3** (3.0 ไมโครโมล, 2.74 มิลลิกรัม) หรือ **4** ใน chloroform-*d* (0.70 มิลลิลิตร). ศึกษา ^1H -NMR สเปกตรัม เติมโมเลกุลที่เป็นกลางที่ใช้เป็นเกสต์ 1 equivalent (0.30 M, 10.00 ไมโครลิตร) ลงในสารละลายของสารตัวอย่างโดยใช้เข็มฉีดยาขนาด ไมโครลิตร เนื่องจากการทดลองนี้ไม่สามารถสังเกตสี เมทิล พิคเรท ได้ จึงต้องศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนจากสเปกตรัมของ ^1H -NMR ว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงของค่า chemical shift หรือไม่และเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างไร

การหาค่าคงที่สมดุลของการเกิดสารเชิงซ้อนด้วยวิธี NMR ไทเทรชัน



ทำการทดลองในหลอด NMR โดยละลายสาร **3** (3.0 ไมโครโมล, 2.74 มิลลิกรัม) ด้วย chloroform-*d* (0.70 มิลลิลิตร) ให้ได้ความเข้มข้นของสารละลายโฮสต์เท่ากับ 4.286 mM สารละลายที่ได้ นำมาไทเทรตกับสารละลายเกสต์ที่เป็นกลาง (85.71 mM) ซึ่งได้เตรียมไว้โดยการละลายเกสต์ที่เป็นกลาง (85.71 ไมโครโมล) ใน CDCl_3 (1.0 มิลลิลิตร) ในขวดที่มีจุกยางปิด เติมสารละลายของเกสต์ครั้งละ 7 ไมโครลิตร ลงในสารละลายของโฮสต์จนกระทั่งปริมาตรของสารละลายเกสต์ที่เติมเป็น 70 ไมโครลิตร ลงในสารละลายของโฮสต์จนกระทั่งปริมาตรของสารละลายเกสต์ที่เติมเป็น 70 ไมโครลิตร ทำการเพิ่มปริมาตรของสารละลายเกสต์เป็น 10 ไมโครลิตร จนกระทั่งปริมาตรสุดท้ายของสารละลายเกสต์เป็น 100 ไมโครลิตร ทำซ้ำโดยการเพิ่มปริมาตรของสารละลายเกสต์เป็น 25 และ 50 ไมโครลิตร เติมจนกระทั่งปริมาตรรวมสุดท้ายเป็น 350 ไมโครลิตร การเพิ่มปริมาตรในการเติมแต่ละครั้งนั้นจำเป็น เพื่อจะได้ดูความเปลี่ยนแปลงของ $\Delta\delta$ จนกระทั่งถึงจุดสิ้นสุดของการไทเทรต ตรวจวัด NMR สเปกตรัมของของผสมทุก ๆ ครั้งที่มีการเติมสารละลายของเกสต์ ค่าคงที่การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนคำนวณโดยใช้โปรแกรม EQNMR ในโปรแกรมนี้ต้องการความเข้มข้นของโฮสต์และความเข้มข้นของเกสต์ในแต่ละข้อมูลที่ได้จากการทดลอง รวมไปถึงค่า chemical shift ของโฮสต์ใน ^1H NMR ระหว่างการไทเทรต สำหรับการคำนวณในรอบแรกของโปรแกรมจะต้องใส่ค่าเริ่มต้นของค่าคงที่การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่เป็นค่าที่เกิดจากการเดาลงในโปรแกรม เส้นโค้งของกราฟที่ได้จากการไทเทรตระหว่างค่าปริมาตรของเกสต์ที่ใช้ในการไทเทรตและค่า chemical shift ของโฮสต์โปรตอน ค่าที่ได้จากการคำนวณจากโปรแกรมนี้จะให้ค่าคงที่การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนพร้อมกับค่าความผิดพลาด

การสกัดโลหะพิกเรตจากชั้นน้ำไปที่ตัวทำละลายอินทรีย์



เปอร์เซ็นต์การสกัดโลหะพิเครทจากชั้นน้ำสู่ชั้นคลอโรฟอร์มสามารถทำได้โดยผสมสารละลายของลิแกนด์ 7 หรือ 8 5 mM ในคลอโรฟอร์ม และ สารละลายโลหะพิเครท 5 mM ในน้ำ ปริมาตร 1 มิลลิลิตร เท่าๆ กัน ในขวดขนาด 3 มิลลิลิตร ที่มีฝาปิดสนิท และใส่แท่งคนแม่เหล็ก ทำการคนอย่างรุนแรงเป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำไปเซนต์ฟิว 10 นาที เพื่อแยกชั้นน้ำและคลอโรฟอร์มออกจากกันอย่างสมบูรณ์ เปิดชั้นน้ำมา 35 ไมโครลิตรลงในขวดวัดปริมาตร เติมน้ำจนได้ปริมาตรเป็น 5 มิลลิลิตร นำไปหาค่าการดูดกลืนแสง (A) โดยใช้เครื่อง UV-Vis spectroscopy ที่ความยาวคลื่นเท่ากัน 354 นาโนเมตร ทำการทดลองกับคลอโรฟอร์มที่ไม่มีลิแกนด์เพื่อหาค่า (A_0) โดยเปอร์เซ็นต์การสกัดโลหะพิเครทคำนวณโดยใช้สมการเป็น $100 (A_0 - A) / A_0$

2.3 การศึกษาโฟโตเคมี

การทำ Photostationary State

ทำการทดลองในหลอด NMR โดยละลายสาร 3 หรือ 4 (3.0 ไมโครโมล) ใน chloroform-*d* (0.70 มิลลิลิตร). ทำการวัด NMR สเปกตรัมของสารละลายตัวอย่าง จากนั้นนำสารละลายตัวอย่างนำมาฉายแสงยูวีโดยใช้หลอด Hanovia 450 W medium pressure mercury lamp ที่ระยะห่าง 30 เซนติเมตรระหว่างหลอดกับสารตัวอย่าง ทำการวัด NMR สเปกตรัมของสารละลายในระยะเวลาที่แตกต่างกันเพื่อหา photostationary state อัตราส่วนของซิสและทรานส์ของสารนี้หาโดยการอินทิเกรทเพื่อหาพื้นที่ใต้พีคในสัญญาณของซิสและทรานส์ไอโซเมอร์

การหาอัตราส่วนการจับและปล่อยของสารประกอบเชิงซ้อนเมื่อฉายแสง

ทำการทดลองในหลอด NMR ซึ่งสาร 3 (3.0 ไมโครโมล, 2.74 มิลลิกรัม) นำมาละลายใน chloroform-*d* (0.70 มิลลิลิตร) โมเลกุลของเกสต์ CH_3CN or CH_3NO_2 (3.0 ไมโครโมล ใน CDCl_3 35 ไมโครลิตร) มาเติมในสารละลายโฮสต์ ทำการวัด NMR สเปกตรัมสารละลายผสม นำสารละลายผสมมาฉายแสงยูวีโดยใช้หลอด Hanovia 450 W medium pressure mercury ในระยะห่าง 30 เซนติเมตรระหว่างหลอดกับสารตัวอย่าง ทำการวัด NMR สเปกตรัมของสารละลายในสถานะ photostationary state อัตราส่วนระหว่างซิสกับทรานส์หาโดยการอินทิเกรทหาพื้นที่ใต้พีคของสัญญาณของซิสและทรานส์ไอโซเมอร์ การปลดปล่อยของเกสต์โมเลกุลหาโดยดูจากค่า chemical shift ของเกสต์ในสารละลายผสม

โฟโตไอโซเมอไรเซชัน *p*-stilbene calixarene crown-5 (สาร 7) ภายใต้บรรยากาศของออกซิเจน

ทำการศึกษาในหลอด NMR ซึ่ง *p*-stilbene calixarene crown-7 0.002 กรัม ละลายใน acetonitrile-*d* 0.70 มิลลิลิตร เก็บข้อมูล NMR สเปกตรัม จากนั้นนำมาฉายแสง UV โดยใช้หลอด mercury Hanovia 450 W ระยะห่างจากหลอดถึงตัวอย่าง 5 เซนติเมตร เก็บตัวอย่าง NMR สเปกตรัม ทุก 5 นาที