

รหัสโครงการ: RSA/06/2545

ชื่อโครงการ: การสังเคราะห์และการประยุกต์ใช้งานของบิส-คลาลิกซ์[4]-พอร์ไฟริน

ชื่อนักวิจัย: นายบัญชา พูลโภคาก

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

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

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

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์ บิส-บิส-พารา-เทอร์เซียร์-บิวทิลคลาลิกซ์[4]-พอร์ไฟริน (1) และ บิส-บิสคลาลิกซ์[4]-พอร์ไฟริน (2) ซึ่งประกอบด้วยหน่วยบิวทิลคลาลิกซ์[4]เอริน 2 หน่วยเชื่อมต่ออยู่บนวงพอร์ไฟรินในลักษณะ-ซิส จากปฏิกิริยาควบแน่นระหว่าง พารา-เทอร์เซียร์-บิวทิลคลาลิกซ์[4]-ไดเบนชาลเดี่ยวต์หรือคลาลิกซ์ [4]-ไดเบนชาลเดี่ยวต์ด้วยพิร์โอลโดยใช้กรดโพโรพิโนกเป็นดัวเร่งปฏิกิริยาและดัวทำละลายร่วมกับโกลูอีน นอกจากนี้ยังได้ทำการสังเคราะห์ ทรานส์-บิส-พารา-เทอร์เซียร์-บิวทิลคลาลิกซ์[4]-พอร์ไฟริน (3) และ ทรานส์-บิสคลาลิกซ์[4]-พอร์ไฟริน (4) ที่มีการเชื่อมต่อ กันในลักษณะ-ทรานส์ โดยผ่านสารตัวกลาง คือ คลาลิกซ์[4]-บิส ไดพิร์โอลมีเมเนแล้วนำความแน่นกับคลาลิกซ์[4]-ไดเบนชาลเดี่ยวต์ด้วยสภาวะในการสังเคราะห์ที่เหมือนกับ ขั้นตอน ในระหว่างที่ทำการสังเคราะห์ 2-(ไตรเอธิลีนไกลคอมโอลอชิล)เบนชาลเดี่ยวต์สามารถแยกไตรเอธิลีนไกลคอมโอลไดเบนชาลเดี่ยวต์ออกมายังชีงสารนี้มีหน่วยเบนชาลเดี่ยวต์ที่เหมาะสมสำหรับนำความแน่นกับพิร์โอลเพื่อสังเคราะห์ เตตราคลีส(ไตรเอธิลีนไกล)พอร์ไฟริน (5) ซึ่งสามารถใช้เป็นกรงเชิงโมเลกุลสำหรับกักขังฟลูเลอเรน (C60) โดยใช้ฟลูอօเรสเซนต์สเปกโตรสโคปีในการศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงช้อนดังกล่าว ในขั้นตอนการออกแบบแต่แรกนั้นได้ตั้งใจที่จะใช้หน่วยพอร์ไฟรินเป็นหน่วยรับสำหรับแอนไอกอน แต่จากการพอร์ไฟรินเองแล้วสารที่เป็นแอนนาลอกของพอร์ไฟริน คือ คลาลิกซ์[4]พิร์โอลซึ่งสามารถสังเคราะห์ไดจากการควบแน่นระหว่างสารประกอบคิโตกับพิร์โอลยังใช้เป็นหน่วยรับสำหรับแอนไอกอนที่แพร่หลาย ดังนั้นเราจึงได้ทำการสังเคราะห์ บิส-พารา-เทอร์เซียร์-บิวทิลคลาลิกซ์[4]-คลาลิกซ์[4]พิร์โอล (6) และ บิสคลาลิกซ์[4]-คลาลิกซ์ [4]พิร์โอล (7) และนำไปศึกษาการจับแอนไอกอนซึ่งพบว่าสาร 6 จับกับคลอไรด์ได้ดีกว่าฟลูอօไรด์เมื่อนำเข้าสาร 6 ไปทำปฏิกิริยากับเตตราเอธิลีนไกลคอมโอลไดทอซิเลตจะได้ 1,3-อัลเทอร์เนต-คลาลิกซ์[4]-คราวน์-5-คลาลิกซ์ [4]พิร์โอล (8) ที่เลือกจับเฉพาะ KF สูง

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]-bisdipyrromethane 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.