ไดโทปิกแอนไอออนเซ็นเซอร์ทางเคมีไฟฟ้าที่มีคาลิกซ์[4]เอรีน

นางสาว นิศาชล เนื่องจำนงค์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2551

DITOPIC ANION ELECTROCHEMICAL SENSORS CONTAINING CALIX[4]ARENE

Miss Nisachol Nerngchamnong

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Chemistry
Department of Chemistry
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2008

นิศาชล เนื่องจำนงค์ : ไดโทปิกแอนไอออนเซ็นเซอร์ทางเคมีไฟฟ้าที่มีคาลิกซ์[4]เอรีน.
(DITOPIC ANION ELECTROCHEMICAL SENSORS CONTAINING CALIX[4]ARENE)
อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : รศ. ดร.ธวัชชัย ตันฑุลานิ, 95 หน้า.

งานวิจัยนี้ทำการสังเคราะห์ไดโทปิกแอนไอออนเซ็นเซอร์ **1** และ **2** ซึ่งเป็นอนุพันธ์ของคาลิกซ์[4]เอรีน ที่มีหมู่เอไมด์, ซูโดคราวน์อีเทอร์ และเฟอร์โรซีนเป็นองค์ประกอบ สำหรับหมู่เอไมด์เป็นส่วนที่ใช้เป็นตัวรับสำหรับแอนไอออน ซูโดคราวน์อีเทอร์เป็นส่วนที่ใช้เป็นตัวรับสำหรับแคตไอออน และหมู่เฟอร์โรซีนเป็นตัวให้สัญญาณทางไฟฟ้า โดยสารประกอบ **1** และ **2** มีหมู่เอไมด์อยู่บนวงเบนซีนในตำแหน่งที่ต่างกัน การสังเคราะห์ **1** และ **2** มีทั้งหมด 4 ขั้นตอน โดยสุดท้ายได้ผลิตภัณฑ์ **1** และ **2** คิดเป็นร้อยละ 12 และ 14 ตามลำดับ

เมื่อทำการศึกษาคุณสมบัติการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ **1** และ **2** ด้วยเอ็นเอ็มอาร์ไทเทรชัน ในตัวทำละลายผสม 5% ของดิวเทอเรเทตแอซีโตไนไตรด์ ในดิวเทอเรเทตคลอโรฟอร์มที่อุณหภูมิห้อง พบว่า สารประกอบ **1** และ **2** สามารถจับกับโลหะแอลคาไลที่ตำแหน่งของซูโดคราวน์-อีเทอร์ และแอนไอออนสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับหมู่เอไมด์ได้ นอกจากนี้พบว่าสารประกอบ **1** และ **2** มีความสามารถในการจับกับแอนไอออนได้ดีขึ้นเมื่อมีโลหะแอลคาไลอยู่ โดยอาศัยผลจากแรงระหว่างประจุของโลหะแอลคาไลกับแอนไอออนช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการจับ สารประกอบทั้งสองพบว่ามีความจำเพาะเจาะจงกับโบรไมด์เมื่อมีโซเดียมอยู่ การศึกษาคุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของสารประกอบ **1** และ **2** ด้วยเทคนิคไซคลิกโวแทมเมตรีและสแควเวฟโวแทมเมตรี ซึ่งใช้สารละลาย 0.1 โมลาร์ของเตเตระบิวทิลแอมโมเนียมเฮกซะฟลูออโรฟอสเฟต ใน 40% ของแอซีโตรไนไตรด์ในไดคลอโรมีเทน เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยใช้ขั้วไฟฟ้าหลักเป็นขั้วไฟฟ้าแพลทินัม ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเป็นขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์-ซิลเวอร์ไนเทรต และขั้วไฟฟ้าเคาน์เทอร์เป็นแท่งแพลทินัม พบว่าในการจับกับแอนไอออน โดยเฉพาะคลอไรด์และแอซีเตต สารประกอบ **2** มีการเปลี่ยนแปลงทางเคมีไฟฟ้ามากขึ้นเมื่อมีโซเดียมอยู่ ในขณะที่สารประกอบ **1** แทบไม่เห็นการเปลี่ยนแปลงของสารประกอบเมื่อจับกับแอนไอออนทั้งที่มีและไม่มีโซเดียมอยู่ ซึ่งอาจเกิดจากระยะที่ห่างเกินไประหว่างตัวรับสำหรับแคตไอออนและแอนไอออน กับหมู่เฟอร์โรซีน ทำให้การจับการแคตไอออนและแอนไอออนไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงทางเคมีไฟฟ้าของหมู่เฟอร์โรซีน

ภาควิชา.....เคมี..... ลายมือชื่อนิสิต.....นิศาชล เนื่องจำนงค์.....

สาขาวิชา.....เคมี..... ลายมือชื่ออ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....ธวัชชัย ตันฑุลานิ.....

ปีการศึกษา.....2551.....

Thesis Title	DITOPIC ANION ELECTROCHEMICAL SENSORS CONTAINING CALIX[4]ARENE
By	Miss Nisachol Nerngchamnong
Field of Study	Chemistry
Advisor	Associate Professor Thawatchai Tuntulani, Ph. D.

Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

S. Hannongbua ..... Dean of the Faculty of Science

(Professor Supot Hannongbua, Ph. D.)

THESIS COMMITTEE

Sirirat Kokpol ..... Chairman

(Associate Professor Sirirat Kokpol, Ph. D.)

T. Tuntulani ..... Advisor

(Associate Professor Thawatchai Tuntulani, Ph. D.)

..... Examiner

(Associate Professor Orawon Chailapakul, Ph. D.)

N. Muangsin ..... Examiner

(Associate Professor Nongnuj Muangsin, Ph. D.)

Gamolwan Tumcharern ..... External Examiner

(Gamolwan Tumcharern, Ph. D.)

4973824823 : MAJOR CHEMISTRY

KEYWORDS: HETERODITOPIC RECEPTOR / ELECTROCHEMICAL ANION SENSOR / CALIX[4]ARENE / AMIDOFERROCENE / PSEUDO-CROWN ETHER

NISACHOL NERNGCHAMNONG : DITOPIC ANION ELECTROCHEMICAL SENSORS CONTAINING CALIX[4]ARENE. ADVISOR : ASSOC. PROF. THAWATCHAI TUNTULANI, Ph. D., 95 pp.

Two heteroditopic electrochemical anion sensors **1** and **2** have been synthesized. *p-tert*-Butylcalix[4]arene was used as a building block. Pseudo-crown ether and amidoferrocene group were attached to the *p-tert*-butylcalix[4]arene framework for binding cations and anions, respectively. Compounds **1** and **2** are different in the position of the amidoferrocene units attached to the benzene ring. Syntheses of compounds **1** and **2** were carried out in four steps giving products **1** and **2** as orange solid in 12% and 14% yields, respectively.

The complexation properties of **1** and **2** were studied by NMR titration experiments recorded in 5% CD_3CN:$CDCl_3$ at room temperature. We found that both compounds simultaneously complexed alkali metal salts in ion-pair fashions in which metal cations were encapsulated in pseudo-crown ether cavity and anions were hydrogen bonded to amide protons. In the presence of metal cations, the anion binding affinities of the receptors **1** and **2** were enhanced due to the strong electrostatic interactions of co-bound cation and anion. Interestingly, both compounds possessed highest selectivity for Br^- in the presence of Na^+. However, in the presence of Na^+, the binding constants of receptor **2** with anions were much higher than that of receptor **1**. The electrochemical properties of **1** and **2** were studied by cyclic and square wave voltammetry using 40% CH_3CN:CH_2Cl_2 with 0.1 M $TBAPF_6$ as supporting electrolyte and using a Pt working electrode, a Ag/Ag^+ reference electrode and a Pt coil counter electrode. Studies showed that in the presence of metal cations, the interactions of heteroditopic receptor **2** towards anions, especially chloride and acetate are higher than its free form whereas no significant electrochemical change was observed when Na^+ was added to receptor **1**. This may result from the long distance between binding sites and ferrocene moiety of receptor **1**.

Department:.....Chemistry..... Students's Signature.....Nisachol Nerngchamnong.....

Field of Study:.....Chemistry..... Advisor's Signature.....T. Tuntulani.....

Academic Year:.....2008.....

ACKNOWLEDGEMENTS

The accomplishment of this thesis could not occur without the kindness, personal friendship, encouragement, suggestions, assistance and the extensive supports throughout my master degree career from my thesis advisor, Assoc. Prof. Dr. Thawatchai Tuntulani. I would like to express my appreciation to Assoc. Prof. Dr. Sirirat Kokpol, Assoc. Prof. Dr. Orawon Chailapakul, Assoc. Prof. Dr. Nongnuj Muangsin and Dr. Gamolwan Tumcharern for their input, interest, valuable suggestions and comments as committee members and thesis examiners.

I sincerely thank the Development and Promotion of Science and Technology Talents Project (DPST), the Thailand Research Fund (TRF) and Commission on Higher Education (CHE) for financial support. Special thanks are due to all members of the Supramolecular Chemistry Research Unit at the Department of Chemistry Chulalongkorn University for their encouragement and kindness. The moral support and cheerful sincerity of all my intimate friends are greatly appreciated during this tough research period.

Finally, I would like to express my deepest gratitude to my family for their love, care, kindness, encouragement and other assistance throughout my life.

CONTENTS

Page

Page

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

Page

Page

Page

Page

Page

LIST OF SCHEMES

LIST OF ABBREVATIONS

δ	Chemical Shift
ΔG^0	Standard Gibbs Free Energy
μL	Microliter
^1H-NMR	Proton-Nuclear Magnetic Resonance
^{13}C-NMR	Carbon-13-Nuclear Magnetic Resonance
Å	Angstrom
AcO^-	Acetate
Br^-	Bromide
BzO^-	Benzoate
^oC	Degree Celsius
COSY	Correlation Spectroscopy
DMF	Dimethylformamide
DMSO	Dimethylsulfoxide
DNA	Deoxyribonuclic Acid
equiv.	Equivalent
F	Faraday constants
g	Gram
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMQC	Heteronuclear Multiple-Quantum Coherence
$H_2PO_4^-$	Dihydrogenphosphate
HSO_4^-	Hydrogensulphate
Hz	Hertz
J	Coupling Constant
K	Kelvin
K	Association Constant
kJ	Kilojoule
M	Molar
m/z	Mass per Charge Ratio
mL	Milliliter
mmol	Millimol
mV	Millivolt

NEt_3	Triethylamine
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
ppm	Part per million
R	Gas Constant
RNA	Ribonucleic Acid
s, d, t, m	Splitting patterns of ^{1}H-NMR (singlet, doublet, triplet, multiplet)
T	Temperature
TBA	Tetrabutylammonium
THF	Tetrahydrofuran
UV-Vis	Ultraviolet-Visible