

การศึกษา เอน เอ็มอาร์ ของอนุพันธ์ 2,4-ไดไนโตรได เฟนนิลามีน และสารประกอบที่เกี่ยวข้อง



นางสาว วนิตา จินศาสตร์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2530

ISBN 974-568-095-8


ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

012895

012895

17180326

NMR STUDY OF 2,4-DINITRODIPHENYLAMINE DERIVATIVES AND RELATED COMPOUNDS



Miss Wanida Jinsart

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

Department of Chemistry

Graduate School


Chulalongkorn University

1987

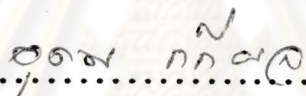
หัวข้อวิทยานิพนธ์      การศึกษาเอนเอมอาร์ของอนุพันธ์ 2,4-ไดไนโตรไดเฟนิลามีน  
โดย                              นางสาววนิดา    จินศาสตร์  
ภาควิชา                        เคมี  
อาจารย์ที่ปรึกษา      รองศาสตราจารย์ ดร.พิพัฒน์    การเที่ยง

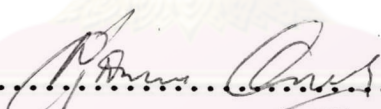



บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

  
.....คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย  
(รองศาสตราจารย์ ดร.ถาวร    วัชรราชัย)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

  
.....ประธานกรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร.อุดม    กิตกมล)

  
.....กรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร.สุนิพนธ์    ภูมมางกูร)

  
.....กรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร.โสภณ    เริงสำราญ)

  
.....กรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร.พิพัฒน์    การเที่ยง)

ชื่อหัวข้อวิทยานิพนธ์      การศึกษาเอนเอมอาร์ของอนุพันธ์ 2,4-ไดไนโตรไดเฟนนิลามีน  
ชื่อนิสิต                              นางสาว วนิดา จินศาสตร์  
อาจารย์ที่ปรึกษา                      รองศาสตราจารย์ ดร.พิพัฒน์ การเที่ยง  
ภาควิชา                                      เคมี  
ปีการศึกษา                                2529



บทคัดย่อ

การวัดและวิเคราะห์โปรตอนและคาร์บอน-13 แมกเนติกรีโซแนนซ์สเปกตรัมของสารประกอบอนุพันธ์ 2,4-ไดไนโตรไดเฟนนิลามีน และสารประกอบที่เกี่ยวข้องพร้อมทั้งอธิบายการหาตำแหน่งของสัญญาณโปรตอนและคาร์บอนอะตอมในโปรตอนสเปกตรัมของอนุพันธ์ 2,4-ไดไนโตรไดเฟนนิลามีน มีตำแหน่งสัญญาณที่แสดงคัพปลิงระยะยาวระหว่างโปรตอนของหมู่อะมิโนกับโปรตอนตำแหน่งที่ 5 ในวงอะโรมาติกไนโตร การกำหนดค่าเคมีคัลชิฟท์ของคาร์บอน-13 เอนเอมอาร์สเปกตรัมทำโดย โปรตอนนอยซ์คัพปลิง ออฟรีโซแนนซ์คัพปลิงและ เกทคัพปลิงสเปกตรัม พร้อมทั้งได้รายงานค่าคัพปลิงระยะยาวระหว่างคาร์บอน-13 กับโปรตอนของอนุพันธ์ 2,4-ไดไนโตรไดเฟนนิลามีนไว้ด้วย

ข้อมูลทางโปรตอนและคาร์บอน-13 เอนเอมอาร์สเปกโตรสโคปีของอนุพันธ์ 2,4-ไดไนโตรไดเฟนนิลามีน สอดคล้องกับลักษณะโครงสร้างแบบ non-planar skew conformation ซึ่งมีพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลระหว่างโปรตอนของหมู่อะมิโนกับอะตอมออกซิเจนของหมู่อร์โทไนโตร

Thesis Title        NMR STUDY OF 2,4-DINITRODIPHENYLAMINE DERIVATIVES  
                             AND RELATED COMPOUNDS

Name                    Miss Wanida Jinsart

Thesis Advisor       Associate Professor Pipat Karntiang, Ph.D.

Department            Chemistry

Academic Year        1986



#### ABSTRACT

The proton and carbon-13 magnetic resonance spectra of 2,4-dinitrodiphenylamines and related compounds were measured and assigned. The position of the signals of hydrogen and carbon atom was discussed. The  $^1\text{H}$  NMR spectra of 2,4-dinitrodiphenylamines showed the long-range coupling of the NH proton and the 5-proton of the dinitrophenyl ring. The  $^{13}\text{C}$  resonances were assigned by proton noise decoupling, off resonance decoupling and gated decoupling experiments. The long range  $^{13}\text{C}-^1\text{H}$  couplings of 2,4-dinitrodiphenylamines are also reported.

$^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopic data of 2,4-dinitrodiphenylamines are in agreement with a structure of a non-planar skew conformation which intramolecular hydrogen bonded is formed by NH proton and O of nitro group.



### กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ได้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยความช่วยเหลืออย่างดียิ่งของ รองศาสตราจารย์ ดร.พิพัฒน์ การเที่ยง ซึ่งเป็นอาจารย์ที่ปรึกษา และได้รับความช่วยเหลือบางส่วนจาก Dr. B. Ternai อาจารย์พิเศษของภาควิชาเคมี ได้ให้คำปรึกษา แนะนำในด้านต่างๆ ซึ่งเป็นประโยชน์ต่องานวิจัยอย่างยิ่ง

การวิจัยเรื่องนี้ ได้รับทุนอุดหนุนบางส่วนจากบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และได้รับการสนับสนุนจาก รองศาสตราจารย์ วิรุฬห์ มังคละวิรัช ผู้อำนวยการศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง FT-NMR-SPECTROMETER รวมทั้งได้รับความช่วยเหลือจากข้าราชการศูนย์เครื่องมือ ฯ นางสาวสาทรสุวรรณ ช่วยอนุเคราะห์วัดแมสสเปกตรา และ นายอนุกุล สุธาพันธ์ ช่วยอนุเคราะห์วัดอินฟราเรดสเปกตรา ของสารประกอบต่าง ๆ

นอกจากนี้ อาจารย์พนวสันต์ เอี่ยมจันทน์ นางสาวสุภาภรณ์ ต้นจ้อย และเพื่อนนิสิตปริญญาโทภาควิชาเคมี ได้ให้ความช่วยเหลือในด้านงานศิลปะของวิทยานิพนธ์เล่มนี้ นายวุฒิไกร ทิพย์เมธ นางสาวศิริพร มานะสัมฤทธิ์ผล และ นายอุทัย ดิยะวิสุทธิ์ศรี ได้ให้ความช่วยเหลืองานพิมพ์ต้นฉบับวิทยานิพนธ์

ผู้เขียนขอรำลึกในความกรุณาของผู้ที่กล่าวนามมาทั้งหมด รวมทั้ง บิดา มารดา และเพื่อนร่วมงานที่ให้การกำลังใจแก่ผู้วิจัย เสมอมาจนสำเร็จการศึกษา จึงขอขอบคุณเป็นอย่างสูงมา ณ ที่นี้ด้วย.



## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย .....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ .....	จ
กิตติกรรมประกาศ .....	ฉ
รายการตารางประกอบ .....	ณ
รายการภาพประกอบ .....	ด
บทที่	
1. บทนำ .....	1
2. การทดลอง .....	16
2.1 วิธีทดลอง .....	16
2.1.1 Thin layer chromatography .....	16
2.1.2 สารเคมีและเครื่องมือที่ใช้ สำหรับการวัดสมบัติทางกายภาพของ สารประกอบ .....	16
2.2 วิธีการสังเคราะห์สารประกอบ 2,4-dinitrodiphenylamines (I) - (VIII) .....	19
2.3 วิธีการสังเคราะห์สารประกอบ 2,4-dinitrodiphenylamines (X) - (XIII) .....	23
2.4 วิธีการสังเคราะห์สารประกอบ 2,4-dinitrophenyl ethyl ether (XVII) .....	24
2.5 วิธีการสังเคราะห์สารประกอบ 2,4-dinitrophenyl ethyl ether (XVII) .....	26
2.6 วิธีการสังเคราะห์สารประกอบ bis (2,4-dinitrophenyl) - glycols (XVIII) - (XX) .....	26

	หน้า
3. ผลการทดลองและวิจารณ์	
3.1 การเตรียมสารประกอบสำหรับการศึกษาเอนเอมอาร์ (I)-(XX) ....	28
3.2 อินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบที่เตรียมได้ .....	31
3.3 การวิเคราะห์โปรตอนเอนเอมอาร์สเปกตรัม .....	44
3.4 คาร์บอน-13 เอนเอมอาร์สเปกตรัมของสารประกอบที่เตรียมได้ .....	70
3.5 การศึกษาพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลของสารประกอบ 2,4-dinitrodiphenylamines โดยใช้ผลจากการทำเทคนิคคัลลิ่งสเปกตรัม....	125
3.6 แมสสเปกตรัมของสารประกอบ (XVIII) - (XX) .....	130
4. สรุป .....	138
คำย่อที่ใช้ทั่วไป .....	141
บรรณานุกรม .....	142
ประวัติ .....	147


  
 ศูนย์วิทยทรัพยากร  
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รายการภาพประกอบ

รูปที่	หน้า
1. อินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบ (I) .....	34
2. อินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบ (II) .....	34
3. อินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบ (III) .....	35
4. อินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบ (IV) .....	35
5. อินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบ (V) .....	36
6. อินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบ (VI) .....	36
7. อินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบ (VII) .....	37
8. อินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบ (VIII) .....	37
9. อินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบ (IX) .....	38
10. อินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบ (X) .....	38
11. อินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบ (XI) .....	39
12. อินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบ (XII) .....	39
13. อินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบ (XIII) .....	40
14. อินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบ (XIV) .....	40
15. อินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบ (XV) .....	41
16. อินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบ (XVI) .....	41
17. อินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบ (XVII) .....	42
18. อินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบ (XVIII) .....	42
19. อินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบ (XIX) .....	43
20. อินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบ (XX) .....	43
21. โพรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสารประกอบ (I) ใน $CDCl_3$ .....	49
22. โพรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสารประกอบ (II) ใน $CDCl_3$ .....	50
23. โพรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสารประกอบ (III) ใน $CDCl_3$ .....	51
24. โพรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสารประกอบ (IV) ใน $CDCl_3$ .....	52
25. โพรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสารประกอบ (V) ใน $CDCl_3$ .....	53



รูปที่	หน้า
53. คาร์บอน เอน เอ็มอาร์ส เพกตรัมของสารประกอบ (XII) ใน $\text{CDCl}_3 + \text{DMSO-d}_6$ .....	99
54. คาร์บอน เอน เอ็มอาร์ส เพกตรัมของสารประกอบ (XIII) ใน $\text{CDCl}_3$ .....	100
55. คาร์บอน เอน เอ็มอาร์ส เพกตรัมของสารประกอบ (XIV) ใน $\text{CDCl}_3$ .....	111
56. คาร์บอน เอน เอ็มอาร์ส เพกตรัมของสารประกอบ (XV) ใน $\text{CDCl}_3$ .....	112
57. คาร์บอน เอน เอ็มอาร์ส เพกตรัมของสารประกอบ (XVI) ใน $\text{CDCl}_3$ .....	113
58. คาร์บอน เอน เอ็มอาร์ส เพกตรัมของสารประกอบ (XVII) ใน $\text{CDCl}_3$ .....	114
59. คาร์บอน เอน เอ็มอาร์ส เพกตรัมของสารประกอบ (XVIII) ใน $\text{CDCl}_3$ .....	115
60. คาร์บอน เอน เอ็มอาร์ส เพกตรัมของสารประกอบ (XIX) ใน $\text{CDCl}_3 + \text{DMSO-d}_6$ .....	116
61. คาร์บอน เอน เอ็มอาร์ส เพกตรัมของสารประกอบ (XX) ใน $\text{CDCl}_3$ .....	117
62. คาร์บอน เอน เอ็มอาร์ส เพกตรัมของสารประกอบ (I) แสดงเฉพาะส่วนขยายของ อะโรมาติกคาร์บอน.....	83
63. คาร์บอน เอน เอ็มอาร์ส เพกตรัมของสารประกอบ (II) แสดงเฉพาะส่วนขยายของ อะโรมาติกคาร์บอน.....	84
64. คาร์บอน เอน เอ็มอาร์ส เพกตรัมของสารประกอบ (III) แสดงเฉพาะส่วนขยายของ อะโรมาติกคาร์บอน.....	85
65. คาร์บอน เอน เอ็มอาร์ส เพกตรัมของสารประกอบ (IV) แสดงเฉพาะส่วนขยายของ อะโรมาติกคาร์บอน.....	86
66. คาร์บอน เอน เอ็มอาร์ส เพกตรัมของสารประกอบ (V) แสดงเฉพาะส่วนขยายของ อะโรมาติกคาร์บอน.....	87
67. คาร์บอน เอน เอ็มอาร์ส เพกตรัมของสารประกอบ (VI) แสดงเฉพาะส่วนขยายของ อะโรมาติกคาร์บอน.....	88
68. คาร์บอน เอน เอ็มอาร์ส เพกตรัมของสารประกอบ (VII) แสดงเฉพาะส่วนขยายของ อะโรมาติกคาร์บอน.....	89
69. คาร์บอน เอน เอ็มอาร์ส เพกตรัมของสารประกอบ (VIII) แสดงเฉพาะส่วนขยายของ อะโรมาติกคาร์บอน.....	90
70. คาร์บอน เอน เอ็มอาร์ส เพกตรัมของสารประกอบ (IX) แสดงเฉพาะส่วนขยายของ อะโรมาติกคาร์บอน.....	91

รูปที่	หน้า
71. คาร์บอน เอนเอมอาร์ส เพกตรัมของสารประกอบ (X) แสดงเฉพาะส่วนขยายของ อะโรมาติกคาร์บอน.....	101
72. คาร์บอน เอนเอมอาร์ส เพกตรัมของสารประกอบ (XI) แสดงเฉพาะส่วนขยายของ อะโรมาติกคาร์บอน.....	102
73. คาร์บอน เอนเอมอาร์ส เพกตรัมของสารประกอบ (XII) แสดงเฉพาะส่วนขยายของ อะโรมาติกคาร์บอน.....	103
74. คาร์บอน เอนเอมอาร์ส เพกตรัมของสารประกอบ (XIII) แสดงเฉพาะส่วนขยายของ อะโรมาติกคาร์บอน.....	104
75. คาร์บอน เอนเอมอาร์ส เพกตรัมของสารประกอบ (XIV) แสดงเฉพาะส่วนขยายของ อะโรมาติกคาร์บอน.....	118
76. คาร์บอน เอนเอมอาร์ส เพกตรัมของสารประกอบ (XV) แสดงเฉพาะส่วนขยายของ อะโรมาติกคาร์บอน.....	119
77. คาร์บอน เอนเอมอาร์ส เพกตรัมของสารประกอบ (XVI) แสดงเฉพาะส่วนขยายของ อะโรมาติกคาร์บอน.....	120
78. คาร์บอน เอนเอมอาร์ส เพกตรัมของสารประกอบ (XVII) แสดงเฉพาะส่วนขยายของ อะโรมาติกคาร์บอน.....	121
79. คาร์บอน เอนเอมอาร์ส เพกตรัมของสารประกอบ (XVIII) แสดงเฉพาะส่วนขยายของ อะโรมาติกคาร์บอน.....	122
80. คาร์บอน เอนเอมอาร์ส เพกตรัมของสารประกอบ (XIX) แสดงเฉพาะส่วนขยายของ อะโรมาติกคาร์บอน.....	123
81. คาร์บอน เอนเอมอาร์ส เพกตรัมของสารประกอบ (XX) แสดงเฉพาะส่วนขยายของ อะโรมาติกคาร์บอน.....	124
82. คาร์บอน เอนเอมอาร์ส เพกตรัมของสารประกอบ (X) ก่อนและหลังการทำ $D_2O$ ex- change ใน $CDCl_3$ .....	105
83. คาร์บอน เอนเอมอาร์ เกทคัพลิงส เพกตรัมของสารประกอบ (I) .....	127
84. คาร์บอน เอนเอมอาร์ เกทคัพลิงส เพกตรัมของสารประกอบ (VI) .....	128

รูปที่	หน้า
85. คาร์บอน เอน เอ็มอาร์ เกทคัพลิงส เพกตรัมของสารประกอบ (VII) .....	129
86. แมสส เพกตรัมของสารประกอบ (XVIII) .....	135
87. แมสส เพกตรัมของสารประกอบ (XIX) .....	136
88. แมสส เพกตรัมของสารประกอบ (XX) .....	137



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## รายการตารางประกอบ

ตารางที่	หน้า
3.2.1 อีนฟราเรดแอมซอพชั่นของ 2,4-dinitrodiphenylamines สารประกอบ (I) - (IX) .....	31
3.2.2 อีนฟราเรดแอมซอพชั่นของ 2,4-dinitrodiphenylamines สารประกอบ (X) - (XIII) .....	32
3.2.3 อีนฟราเรดแอมซอพชั่นของ 2,4-dinitrophenyl ethers และ 2,4- dinitro alkyl ethers สารประกอบ (XIV) - (XX) .....	33
3.3.1 ค่าโปรตอนเคมีคัลลิตี้และค่าคงที่คัพลิงของสารประกอบ (I) - (IX) .....	46
3.3.2 ค่าโปรตอนเคมีคัลลิตี้และค่าคงที่คัพลิงของสารประกอบ (X) - (XIII) .....	47
3.3.3 ค่าโปรตอนเคมีคัลลิตี้และค่าคงที่คัพลิงของสารประกอบ (XIV) - (XX) .....	48
3.4.1 คาร์บอนเคมีคัลลิตี้และค่าโปรตอนคาร์บอนคัพลิงของคาร์บอน 1-6 ในวงอะโร- มาติกไนโตรของสารประกอบ (I) - (IX) .....	71
3.4.2 คาร์บอนเคมีคัลลิตี้และค่าโปรตอนคาร์บอนคัพลิงของคาร์บอนในวงพินิลของสาร ประกอบ (I) - (IX) .....	72
3.4.3 การเปรียบเทียบคาร์บอนเคมีคัลลิตี้ของ 2,4-dinitrodiphenylamine กับ 2-nitro-diphenylamine .....	73
3.4.4 การเปรียบเทียบคาร์บอนเคมีคัลลิตี้ของสารประกอบ (X) กับสารประกอบ (I) และ 2-aminopyridine .....	94
3.4.5 คาร์บอนเคมีคัลลิตี้และค่าโปรตอนคาร์บอนคัพลิงของคาร์บอน 1-6 ในวงอะโร- มาติกไนโตรของสารประกอบ (X) - (XIII) .....	95
3.4.6 คาร์บอนเคมีคัลลิตี้ของคาร์บอนในวงอะโรมาติก Ar, R ของสารประกอบ (X) - (XIII) .....	96
3.4.7 คาร์บอนเคมีคัลลิตี้และค่าโปรตอนคาร์บอนคัพลิงของคาร์บอน 1-6 ในวงอะโร- มาติกไนโตรของสารประกอบ (XIV) - (XVI) .....	108

รายการตารางประกอบ (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
3.4.8 คาร์บอน เคมีคลิฟท์และค่าโปรตอนคาร์บอนคัลลิ่งของคาร์บอนในวงพินิลของสารประกอบ (XIV) - (XVI) .....	109
3.4.9 คาร์บอน เคมีคลิฟท์และค่าโปรตอนคาร์บอนคัลลิ่งของสารประกอบ (XVII) - (XX) .....	110
3.6.1 ข้อมูลแมสส เปกตรัมของสารประกอบ (XVIII) .....	132
3.6.2 ข้อมูลแมสส เปกตรัมของสารประกอบ (XIX) .....	132
3.6.3 ข้อมูลแมสส เปกตรัมของสารประกอบ (XX) .....	133
3.6.4 Fragment Ionsที่สำคัญและความเข้มสัมพัทธ์ของสารประกอบ (XVIII) - (XX) .....	134

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย