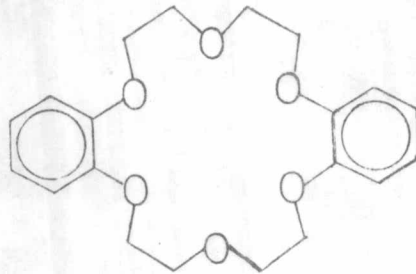


บทที่ 1

บทนำ



สสารประกอบที่มีหน่วยของ  $-(O-CH_2-CH_2)_n-$  ในโมเลกุลเป็นที่รู้จักกันมานานแล้ว  
 ดังตัวอย่างในปี ค.ศ. 1925 ได้มีรายงานการเตรียมสารประกอบ diglyme<sup>1</sup> ซึ่งใช้ใน  
 จุดสำคัญเครื่องทำความเย็น Lüttringhaus และ Ziegler<sup>2</sup> ได้เตรียมสารประกอบ  
 oligomer ของ ethylene oxide ได้เป็นครั้งแรก การศึกษาสารประกอบพวกนี้มีขึ้นมากมาย  
 ภายหลังปี ค.ศ. 1967 เพราะว่า Pedersen<sup>3</sup> ได้รายงานว่า สารประกอบ cyclic  
 polyether (1) ซึ่ง Pedersen เรียกสั้น ๆ ว่า dibenzo-18-crown-6 มีสมบัติในการ  
 เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนได้ดีกับเกลือของโลหะหมู่ IA และ IIA ในตัวทำละลายอินทรีย์  
 บางชนิด



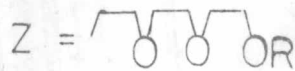
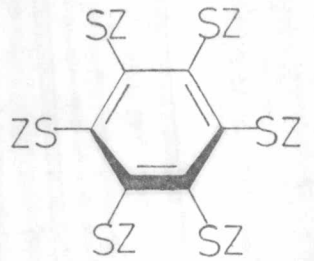
(1)

### 1.1 ชนิดของสารประกอบโพลียีเธอร์

#### 1.1.1 สารประกอบ acyclic polyethers

สารประกอบ acyclic polyether เป็นสารประกอบ open-chain ของ polyether  
 ที่มี oxygen หลายอะตอมใน chain ของโมเลกุล สารประกอบพวกนี้บางตัวมีความสามารถในการ

เกิดลสารประกอบเชิงซ้อนคล้ายกับลสารประกอบ macrocyclic polyethers ดังตัวอย่าง เช่น Weber และ Vögtle<sup>4</sup> ได้รายงานการเตรียมลสารประกอบที่เป็นอนุพันธ์ของ benzene ซึ่งมีหลาย polyether chain ติดอยู่กับ benzene ring (2) ลสารประกอบนี้สามารถเกิดเป็นลสารประกอบเชิงซ้อนได้ดีกับอออนบวกโดยใช้ polyether chains ที่เปรียบเสมือนแขนไปจับ cation ไว้

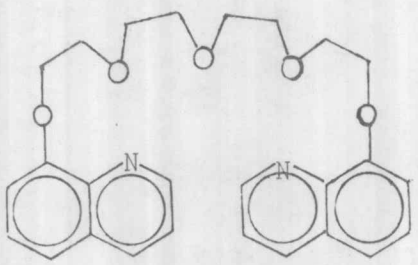


(2)

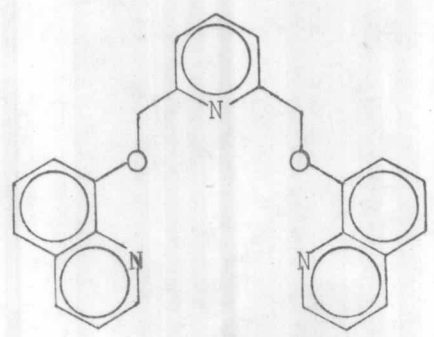


Arnett, Ko, และ Chao<sup>5</sup> ได้รายงานการวัด heat of formation ( $\Delta H$ ) ของการเกิดเป็นลสารประกอบเชิงซ้อนของลสารประกอบ polyether ชนิด  $\text{H}_3\text{CO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$  เขาพบว่าลสารประกอบพวก glymes นี้สามารถเกิดเป็นลสารประกอบเชิงซ้อนกับ  $\text{Na}^+$  ในลสารละลาย acetone ความสามารถในการเกิดลสารประกอบเชิงซ้อนนี้จะดีขึ้นเมื่อมีหน่วยของ  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$  เพิ่มขึ้น นอกจากนี้เขายังได้สรุปว่าหน่วย ethyleneoxy นี้ เป็นหน่วยที่ดีที่สุดในการเกิดเป็นลสารประกอบเชิงซ้อนกับ  $\text{Na}^+$

ในการศึกษาเรื่องการเกิดลสารประกอบเชิงซ้อนของลสารประกอบ acyclic polyethers (3) และ (4) กับ alkali metal ions และ alkali earth metal ions โดยใช้ UV spectroscopy<sup>6</sup> พบว่า quinoline polyether (3) สามารถเกิดลสารประกอบเชิงซ้อนกับ  $\text{Na}^+$  และ  $\text{K}^+$  ได้ต่างกัน น้อยมาก เนื่องจาก flexibility ของ tetraethylene glycol chain แต่ถ้ามี heterocyclic pyridine เป็น bridge แทรกเข้ามาอยู่ใน ether chain ดังในลสารประกอบ (4) จะทำให้ ligand นี้แข็งเกร็งมากขึ้น ลสารประกอบนี้จึงแสดงความแตกต่างในการเกิดลสารประกอบเชิงซ้อนกับ cation ขนาดต่าง ๆ

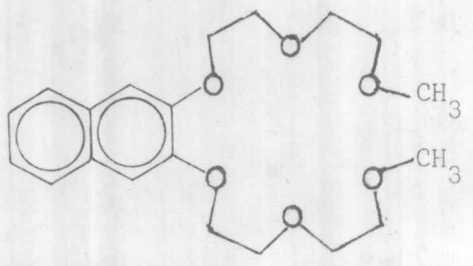


(3)

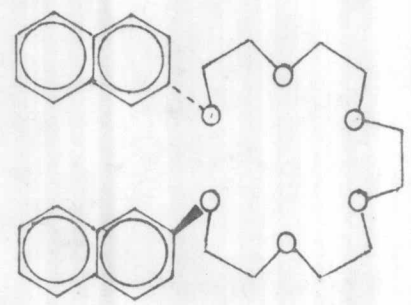


(4)

Cram และผู้ร่วมงาน<sup>7</sup> ได้เปรียบเทียบความสามารถในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ  
สารประกอบ (5) และ (6) กับ  $t\text{-BuNH}_3^+\text{PF}_6^-$  พบว่าสารประกอบ (5) เกิดเป็นสารประกอบ  
เชิงซ้อนได้ดีกว่าสารประกอบ (6)



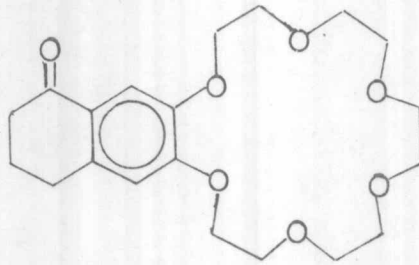
(5)



(6)

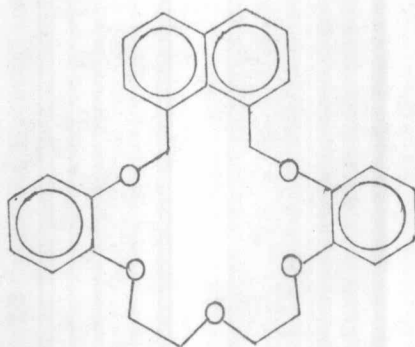
### 1.1.2 สสารประกอบ macrocyclic polyethers

การเตรียมสารประกอบ macrocyclic polyethers ในระยะแรก ๆ ส่วนใหญ่เป็นงานของ Pedersen<sup>3,8-9</sup> เราเรียกลำประกอบ macrocyclic polyethers เหล่านี้ว่า "crown ether" และยังพบว่าสารประกอบเหล่านี้สามารถเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่อยู่ตัวกับเกลือของโลหะหลายชนิด โดยเฉพาะอย่างยิ่งพวก alkali และ alkali earth metals สารประกอบพวกนี้มีหน่วย  $(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n$  ซ้ำ ๆ กันเป็นหน่วยที่แสดงความสามารถในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน ดังตัวอย่าง J.C. Kauer ได้รายงาน<sup>10</sup> การเตรียมสารประกอบ benzo crown ether (7) ที่มี substituents อยู่บน aromatic ring โดยตรง



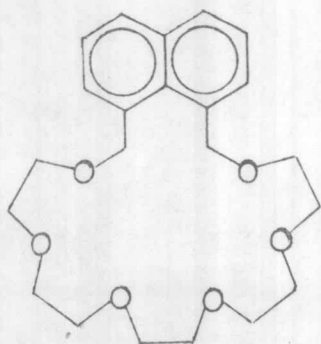
(7)

F.Weber และ F.Vögtle ได้รายงาน<sup>11</sup> การเตรียมสารประกอบ crown ether (8) ที่มี naphthalene nucleus อยู่ในโมเลกุลด้วย

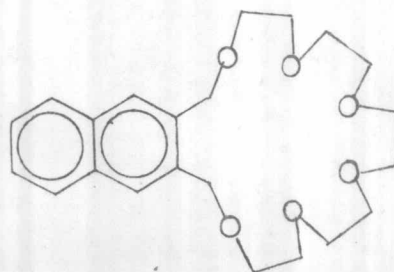


(8)

L.R. Sousa และ J.M. Larson ได้รายงาน<sup>12</sup> การเตรียมผลารประกอบ crown ether (9) และ (10) ซึ่งมี naphthalene nucleus เป็นส่วนประกอบเพียงชนิดเดียว

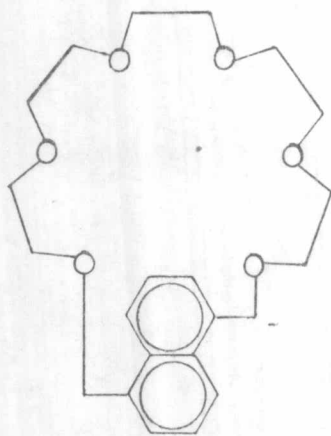


(9)

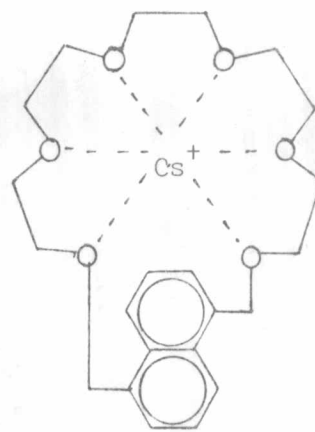


(10)

J.M. Larson และ L.R. Sousa ได้รายงาน<sup>13</sup> การเตรียมสารประกอบ (11) ที่เป็น p-benzo crown ether และเขายังพบว่า photo excited state ของ cesium complex ของสารประกอบนี้ถูกรบกวน แสดงว่าเกิด interaction ระหว่าง cation กับ  $\pi$ -face โดย  $\pi$ -cloud ทำหน้าที่เป็น binding site

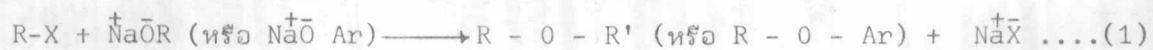


(11)

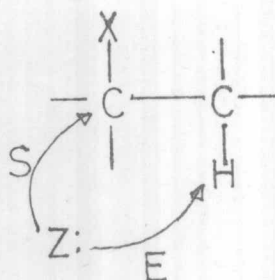


## 1.2 การสังเคราะห์สารประกอบโพลียีเธอร์

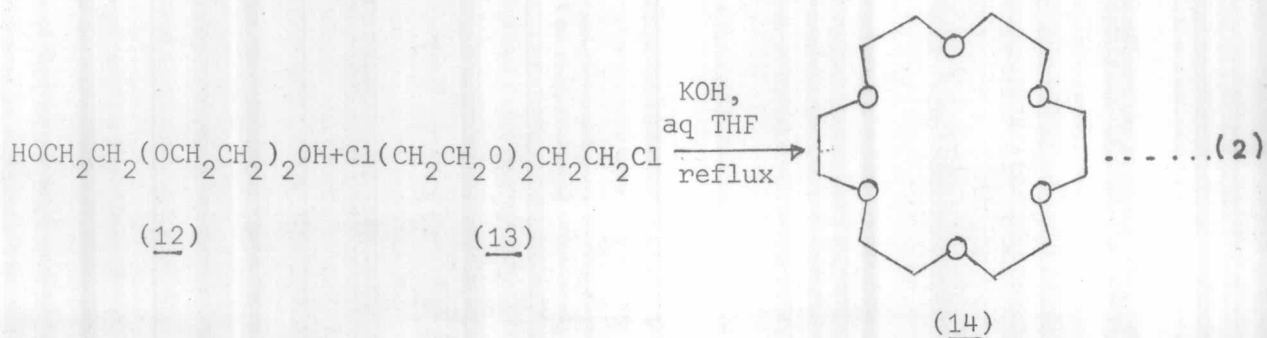
วิธีที่นิยมทั่วไปเป็นวิธีของ Williamson หรือวิธีที่ปรับปรุงจากวิธีของ Williamson เนื่องจากทำได้ง่ายและสะดวก สามารถใช้เตรียม unsymmetrical ethers และ symmetrical ethers ทั้งชนิด dialkyl ethers และ aryl alkyl ethers วิธีนี้ใช้ alkyl halide หรือ substituted alkyl halide ทำปฏิกิริยากับ sodium alkoxide หรือ sodium phenoxide ดังสมการที่ (1) แต่การเตรียม methyl aryl ether มักใช้ methyl sulfate  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  แทน methyl halide เพราะราคาถูกกว่า



การสังเคราะห์สารประกอบอีเธอร์นี้เป็นปฏิกิริยาการแทนที่แบบ นิวคลีโอฟิลิก (nucleophilic substitution) โดยมี  $OR^-$  หรือ  $OAr^-$  เป็นนิวคลีโอไฟล์ (nucleophile) เข้ากระทำที่ C แล้วแทนที่  $X^-$  ที่ทำหน้าที่เป็น leaving group sodium alkoxide สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาของโลหะ Na กับ dry alcohol โดยตรง ส่วน sodium phenoxide เตรียมได้จากปฏิกิริยาของ aqueous NaOH กับ phenol โดยจะเกิดการแข่งกันระหว่างปฏิกิริยา substitution และ elimination ถ้านิวคลีโอไฟล์ ( $Z:$ ) เข้ากระทำที่ C จะเกิดการแทนที่ (S) และถ้านิวคลีโอไฟล์ เข้ากระทำที่  $\beta$ -H จะเกิด elimination(E) ดังนั้นเมื่อใช้สารตั้งต้นเป็น primary alkyl halide จะเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ที่มีกลไกเป็นแบบ  $S_N2$  ได้ดีกว่า secondary และ tertiary alkyl halide

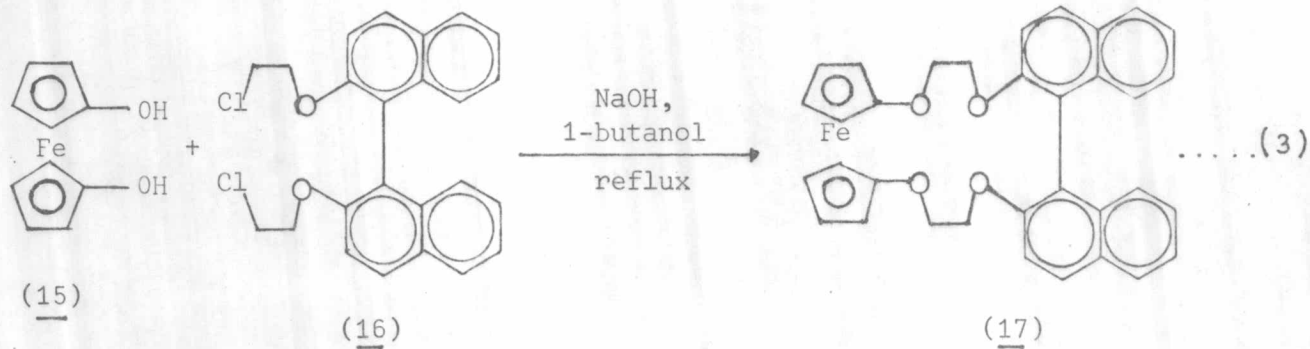


ดังนั้นเมื่อต้องการเตรียมเพื่อให้ได้สารประกอบโพลียีเธอร์เท่านั้น ควรใช้สารตั้งต้นที่เป็น primary alkyl halide ดังตัวอย่างรายงานการเตรียมสารประกอบ crown ether ของ Cram<sup>14</sup> ที่เตรียม 18-crown-6 (14) โดยใช้ triethylene glycol (12) ทำปฏิกิริยาcondensation กับ 1,8-dichloro-3,6-dioxaoctane (13) ดังในสมการที่ (2)





Wilczewski<sup>15</sup> ได้เตรียมสารประกอบ polyoxaferrocenophane (17) จากปฏิกิริยา condensation ของสารประกอบ (15) กับสารประกอบ chloroether (16) ดังในสมการที่ (3)

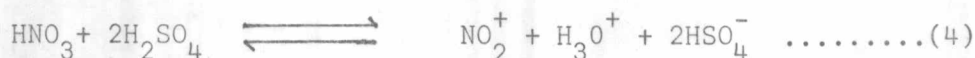


### 1.3 ปฏิกิริยาไนเตรชันของสารประกอบอะโรเมติก โพลีอีเธอร์

สารประกอบอะโรเมติกส่วนมากสามารถทำปฏิกิริยาไนเตรชันกับ nitrating agent แบบต่าง ๆ ที่นิยมใช้มากที่สุดเป็นของผลสมของกรดไนตริกเข้มข้นกับกรดกำมะถันเข้มข้น แต่ถ้าเป็นสารอะโรเมติกที่ไวต่อปฏิกิริยาอาจใช้ กรดไนตริกในน้ำหรือในกรดน้ำส้มหรือ acetic anhydride ถ้าต้องการใช้ในสภาวะที่ไม่เป็นน้ำอาจไนเตรชันด้วย  $\text{N}_2\text{O}_5$  ใน  $\text{CCl}_4$  ที่มี  $\text{P}_2\text{O}_5$  อยู่ด้วยเพื่อตั้งน้ำที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยานี้, ในตัวกลางที่เป็นต่างต้องใช้กับเอสเตอร์ของกรดไนตริก เช่น  $\text{EtONO}_2$  ที่อาจใช้กับโปรตอนหรือ Lewis acid catalyst, nitrating อื่น ๆ อีก เช่น anhydrides, acetyl nitrate, nitryl halide ผสมกับ Friedel-Crafts catalyst เช่น  $\text{FeCl}_3$ <sup>16</sup> เป็นต้น หรือเกลือของnitronium เช่น  $\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$  และ  $\text{NO}_2^+\text{PF}_6^-$ <sup>17</sup> นอกจากนี้ปฏิกิริยาไนเตรชันของสารที่ไวต่อปฏิกิริยา(พวก amines และ phenols) อาจทำโดย nitrosation ภายใต้สภาวะที่เป็น oxidizing โดยใช้กรดไนตริกเจือจางผสมกับกรดไนตริกเพื่อจะได้เกิด nitrosation แล้วตามด้วย oxidation หลังจากที่ถูกกลุ่มไนโตรหนึ่งกลุ่มติดอยู่บน ring แล้วจะไปทำให้ปฏิกิริยาไนเตรชันเกิดขึ้นได้ยาก เนื่องจากกลุ่มไนโตรเป็น deactivating group ดังนั้น deactivating group ติดอยู่บน ring ต้องเปลี่ยนมาใช้สภาวะที่รุนแรงยิ่งขึ้นเช่นใช้ anhydrous  $\text{HNO}_3$  กับ fuming  $\text{H}_2\text{SO}_4$



ที่  $110^{\circ}$  ก็จะเกิดปฏิกิริยาไนเตรชันได้ m-dinitrobenzene ต่อไปได้อีก nitrating ที่กล่าว  
 อ้างข้างต้นนี้ (ยกเว้น oxidative nitrosation) จะมี attacking species เป็น nitronium  
 ion ( $\text{NO}_2^+$ ) โดย nitrating agent ที่ใช้  $\text{HNO}_3$  เข้มข้นกับ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  เข้มข้นจะมีวิถีทางในการเกิด  
 $\text{NO}_2^+$  ดังในสมการที่ (4) ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาแบบกรด-ด่าง โดยมี  $\text{HNO}_3$  ทำหน้าที่เป็นต่าง และ



$\text{H}_2\text{SO}_4$  ทำหน้าที่เป็นกรด ส่วนมากเมื่อทำปฏิกิริยาไนเตรชันในตัวทำละลายอินทรีย์ attacking species  
 ไม่ใช่  $\text{NO}_2^+$  แต่เป็น species พวก  $\text{NO}_2^- \cdot \text{OH}_2^+$  หรือ  $\text{NO}_2^- \cdot \text{OAcH}^+$  โดยน้ำและกรดน้ำส้มจะทำหน้าที่  
 เป็น carrier ของ  $\text{NO}_2^+$

#### 1.4 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

วัตถุประสงค์ของการวิจัยนี้เพื่อศึกษาสารประกอบอีเธอร์ที่เป็นอนุพันธ์ของแนพทาซีน โดยทำการ  
 สังเคราะห์สารประกอบอีเธอร์ (18) และ (19) จาก  $\beta$ -naphthol (16) ในสารละลาย NaOH กับ  
 สารประกอบไดคลอโร (13) และ (15) ตามลำดับ เมื่อนำสารประกอบอีเธอร์ (18) และ (19) มา  
 ทำปฏิกิริยาไนเตรชันโดยใช้  $\text{HNO}_3$ - $\text{CH}_3\text{COOH}$  ในสารละลายผสมของ  $\text{CHCl}_3$  และ  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ได้สาร  
 ประกอบ  $\alpha$ -nitro (20) และ (22) ตามลำดับ

ในการทำรีดักชันหมู่ไนโตรของสารประกอบ (20) ด้วยผงสังกะสีในสารละลาย NaOH- $\text{CH}_3\text{OH}$   
 เพื่อให้ได้สารประกอบ azo-crown ether (23) นั้น ปรากฏว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาการแทน  
 ที่ ethyleneoxy chain ของสารประกอบไนโตร (20) โดย methoxide ion ซึ่งไม่เกี่ยวข้องกับ  
 ผงสังกะสี ผลิตรวมที่แยกได้จากปฏิกิริยารีดักชันคือ 2-methoxy-1-nitronaphthalene (25)  
 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารที่สังเคราะห์ได้ทำโดยอาศัยข้อมูลทางสเปกโตรสโคปี โดยเฉพาะอย่างยิ่ง  
 ข้อมูลจาก  $^{13}\text{C}$  nmr สเปกโตรสโคปี

