

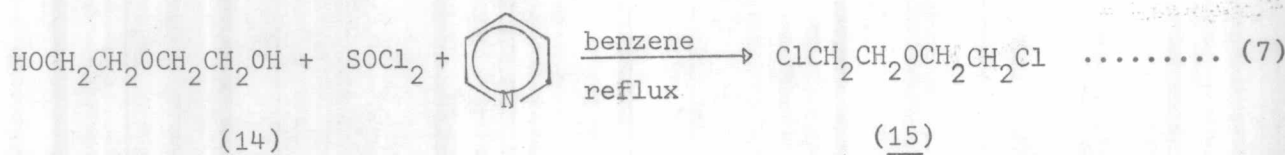
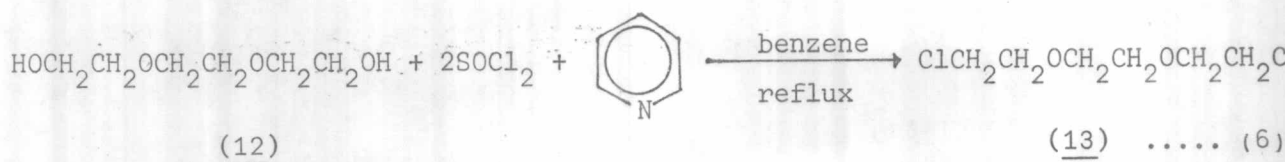


บทที่ 3

สรุปและวิจารณ์

3.1 การเตรียมสารประกอบ 1,8-dichloro-3, 6-dioxaoctane (13) และ 1,5-dichloro-3-oxapentane (15)

สารประกอบไดคลอโรทั้งสองสารประกอบนี้ เตรียมได้โดยอาศัยวิธีการเตรียมที่ Pedersen⁸ ได้รายงานไว้ เมื่อให้ triethylene glycol หรือ 3,6-dioxaoctane-1, 8-diol (12) ทำปฏิกิริยากับ SOCl_2 โดยมี pyridine อยู่ด้วยได้สารประกอบไดคลอโร (13) ดังสมการที่ (6) ในทำนองเดียวกันเมื่อใช้ diethylene glycol หรือ 3-oxapentane-1,5-diol (14) ทำปฏิกิริยาจะได้สารประกอบไดคลอโร (15) ดังสมการที่ (7)

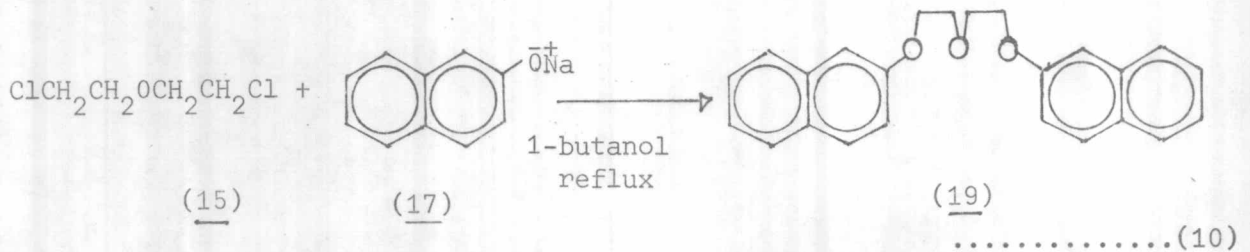
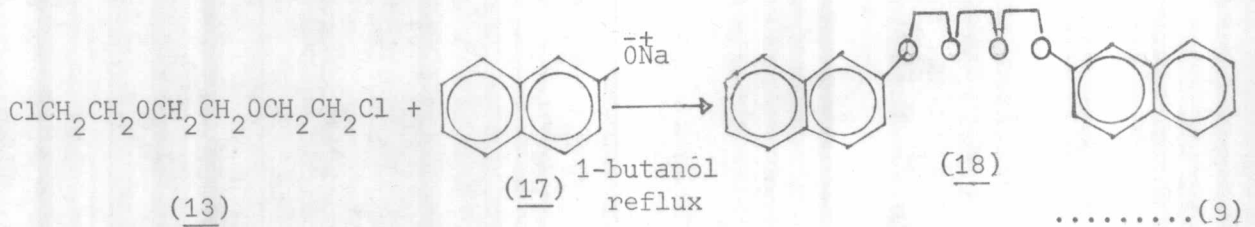
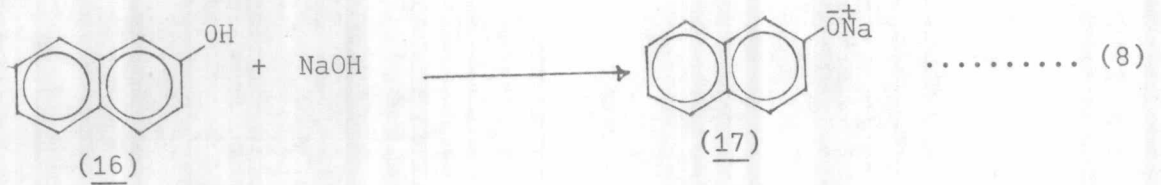


สารตั้งต้นทั้งสองนี้มีลักษณะ เป็นของเหลวมีจุดเดือดสูง ถ้าต้องการทำให้บริสุทธิ์ก็สามารถทำได้โดยการกลั่นลดความดัน ในงานวิจัยนี้ไม่ได้ทำให้บริสุทธิ์ แต่ใช้ในลักษณะเป็น crude นั้น

3.2 การเตรียมสารประกอบ 1,8-di(2-naphthyloxy)-3,6-dioxaoctane (18) และ 1,5-di(2-naphthyloxy) 3-oxapentane (19)

การสังเคราะห์สารประกอบโพลีอีเธอร์ทั้งสองนี้อาศัยปฏิกิริยาการแทนที่ Cl ในสารประกอบไดคลอโร โดยนิวคลีโอไฟล์ คือ β -naphthoxide ion (17) ที่ได้จากปฏิกิริยาระหว่าง

β -naphthol (16) กับ NaOH .



ตั้งสมการที่ (8) แล้วสารประกอบไดคลอไร (13) ทำปฏิกิริยากับ β -naphthoxide ion (17) ได้สารประกอบอีเธอร์ (18) ตั้งสมการที่ (9) ที่มีลักษณะเป็นของแข็งสีขาวเป็นมันเงาแวววาว มีจุดหลอมเหลว 78 - 79^oC และละลายได้ดีในตัวทำละลายชนิด non-polar เช่น hexane ร้อนละลายดี, CHCl₃ และ ether เป็นต้น และทำนองเดียวกันสารประกอบไดคลอไร (15) ทำปฏิกิริยากับ β -naphthoxide ion (17) จะได้สารประกอบอีเธอร์ (19) ตั้งสมการที่ (10) ที่มีลักษณะเป็นของแข็งสีขาวเป็นมันเงาแวววาว มีจุดหลอมเหลว 120 - 121^oC และละลายได้ดีในตัวทำละลายอินทรีย์ชนิด non-polar เช่นเดียวกับสารประกอบ (18) และการเตรียมสารประกอบ (18) และ (19) นี้ประสบความสำเร็จเนื่องจากเกลือโซเดียมของแนพทอกไซด์ละลายได้น้อยใน 1-butanol จึงต้องให้ความร้อนและการกวนอย่างแรงเพื่อช่วยให้การละลายมากขึ้น การพิสูจน์เอกลักษณ์ (identify) ของสารที่ผลิตได้นี้อาศัยข้อมูลทางสเปกโตรสโกปีดังนี้

3.2.1 อินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบทั้งสองยืนยันว่าเป็นสารประกอบ alkyl aryl ether ที่มีลักษณะสเปกตรัมคล้ายกันมาก ดังแสดงการเปรียบเทียบนี้ในตารางที่ 1 ข้างล่างนี้

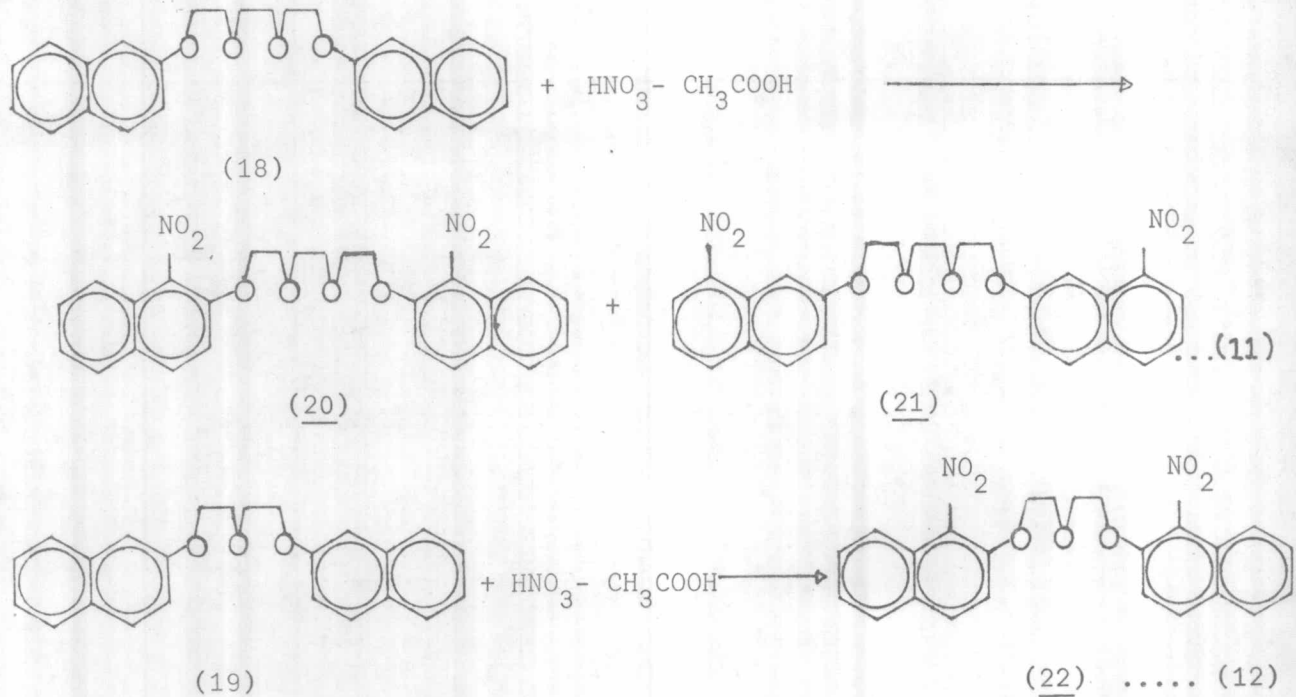
ตารางที่ 1 การเปรียบเทียบอินฟราเรด แอ็บซอร์ปชัน (IR absorption) ของโพลีอีเธอร์ (18) และ (19)

vibrations	ν_{KBr} (cm. ⁻¹)		แอ็บซอร์ปชัน ของกลุ่มต่าง ๆ
	สารประกอบ(18)	สารประกอบ(19)	
= C-H stretch	3064(w)	3060(w)	ระบบอะโรเมติก
C=C stretch	1508(s), 1597(s), 1625(s)	1507(w), 1597(m), 1624(m)	
= C-H bend	740(s), 814(s), 835(s), 877(s), 887(s)	737(s), 808(s), 837(s), 882(m)	
CH ₂ stretch	2874(m), 2906(s), 2938(m)	2860(w), 2908(w), 2948(m), 2980(w)	กลุ่มอัลคิล (alkyl)
C-O-C stretch	1184(s), 1217(s), 1256(s), 1270(s)	1180(s), 1217(s), 1257(s), 1270(m)	กลุ่มอีเธอร์
C-H wag	930(m), 944(w), 960(s)	910(w), 920(m), 964(m)	

3.2.2. โปรตอนและคาร์บอน สเปกตร้า ของสารประกอบอีเธอร์ทั้งสองนี้ ก็ยืนยันว่าสารที่สังเคราะห์ได้นี้มีโครงสร้างเป็นจริงดังสูตรที่ (18) และ (19) (ดูในหัวข้อที่ 3.5 และ 3.6 ตามลำดับ)

3.3 ปฏิกริยาไนเตรชันของโพลีอีเธอร์ (18) และ (19)

เมื่อนำโพลีอีเธอร์ (18) มาทำปฏิกิริยาไนเตรชันด้วย HNO_3 - CH_3COOH ในสารละลายผสมของ CHCl_3 และ CH_3COOH ได้สารประกอบไนโตร 2 สาร คือสารประกอบ (20) และ (21) ที่เป็น structural isomer กันดังในสมการที่ (11) และโพลีอีเธอร์ (19) เมื่อนำมาทำปฏิกิริยาไนเตรชันเช่นเดียวกันนี้ ได้สารประกอบไนโตร (22) ดังในสมการที่ (12) โดยโพลีอีเธอร์ (18) หลังจากทำปฏิกิริยาไนเตรชันได้



ของเหลวสีเหลืองลักษณะเหนียวข้นที่ค่อย ๆ กลายเป็นสารแข็งของแข็งสีเหลืองลักษณะเหนียว หลังจากแยกเพื่อให้ได้สารบริสุทธิ์โดยวิธีคอสั่นโครมาโตกราฟีแยกได้สารประกอบไนโตร 2 สาร โดยสารที่แยกออกมา ก่อนเป็นผลึกรูปเข็มสีเหลืองเข้ม (3.9 %) มีจุดหลอมเหลว $137 - 138^\circ\text{C}$ ซึ่งพิสูจน์จากสมบัติทางสเปกโตรสโคปีว่าเป็น 1,8-di(8-nitro-2-naphthyloxy)-3,6-dioxaoctane (21) และสารที่แยกออกมาทีหลังเป็นผลึกรูปเข็มสีเหลืองปนเขียว (49 %) มีจุดหลอมเหลว $82 - 83^\circ\text{C}$

ซึ่งพิสูจน์จากสมบัติทางสเปกโตรสโคปีว่าเป็น 1,8-di(1-nitro-2-naphthyloxy)-3,6-dioxaoctane (20) เช่นเดียวกับโพลียีเธอร์ (19) หลังจากทำปฏิกิริยาไนเตรชันจะเกิดของแข็งสีเหลืองตกตะกอนลงมา เมื่อปล่อยให้ตกผลึกจะได้ผลึกรูปเข็มสีเหลือง (98.1 %) มีจุดหลอมเหลว 116 - 117°C และจากสมบัติทางสเปกโตรสโคปีพิสูจน์ได้ว่าเป็น 1,5-di(1-nitro-2-naphthyloxy)-3-oxapentane (22) ดังนั้นการพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารประกอบไนโตรทั้งสามที่เตรียมได้นี้อาศัยข้อมูลทางสเปกโตรสโคปีดังนี้ : -

3.3.1 อินฟราเรดสเปกตรัม ของสารที่เตรียมได้ทั้งสามนี้ยืนยันว่าเป็นสารประกอบ alkyl nitroaryl ether ดังแสดงการเปรียบเทียบในตารางที่ 2 ข้างล่างนี้

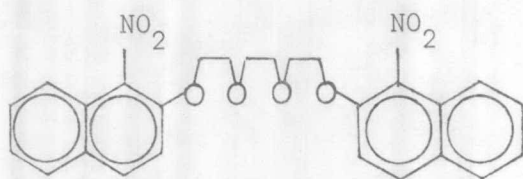
ตารางที่ 2 การเปรียบเทียบอินฟราเรด แอบซอร์ปชันของสารประกอบไนโตร (20), (21) และ (22) ตามลำดับ

vibrations	ν_{KBr} (cm. ⁻¹)			แอบซอร์ปชันของกรุปต่าง ๆ
	สารประกอบ(20)	สารประกอบ(21)	สารประกอบ (22)	
=C-H stretch	3068(w)	3068(w), 3150(w)	3030(w), 3060(w), 3085(w)	ระบบอะโรเมติก
C=C stretch	1600(m), 1630(m)	1620(s)	1603(s), 1630(s)	
=C-H bend	740(m), 770(w), 795(s)	727(s), 783(m)	750(s), 778(m), 794(m)	
CH ₂ stretch	2872(m), 2930(m)	2850(m), 2870(m), 2920(s)	2878(m), 2948(m)	กลุ่มอัลคิล
N=O stretch	1354(s), 1377(m), 1434(w), 1473(w), 1512(s)	1320(s), 1359(s), 1437(s), 1452(s), 1510(s)	1356(s), 1377(m), 1437(w), 1453(m), 1520(s)	กลุ่มไนโตร
C-N stretch	857(m)	862(s)	810(s), 858(m)	
C-O-C stretch	1218(w), 1252(s), 1277(s)	1209(s), 1240(s), 1260(s)	1220(m), 1260(s), 1280(s)	กลุ่มอีเธอร์
C-H wag	933(w), 940(w), 980(w)	946(s)	927(m), 977(m)	

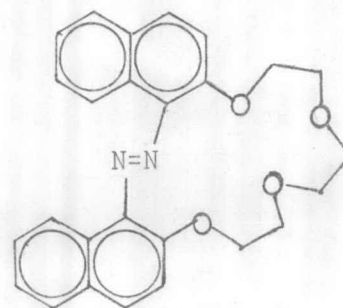
3.3.2 โพรตอนและคาร์บอนสเปกตร้าของสารประกอบไนโตรทั้งสามนี้ก็ยืนยันว่าสารที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างเป็นจริงดังสูตรที่ (20), (21) และ (22) (ดูในหัวข้อที่ 3.5 และ 3.6 ตามลำดับ)

3.4 ปฏิกิริยารีดักชันของสารประกอบไนโตร (20) ด้วยผงสังกะสีในสารละลาย $\text{CH}_3\text{OH}-\text{NaOH}$ และปฏิกิริยาการแทนที่ของสารประกอบนี้ด้วยสารละลาย $\text{CH}_3\text{OH}-\text{NaOH}$

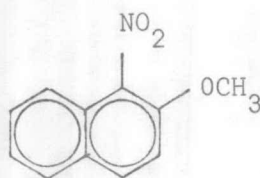
จุดประสงค์ของการทำปฏิกิริยารีดักชันด้วยผงสังกะสีในสารละลาย $\text{CH}_3\text{OH}-\text{NaOH}$ ก็เพื่อเปลี่ยนสารประกอบ (20) นี้ให้เป็นสารประกอบ azo-crown ether (23) แต่ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น



(20)



(23)

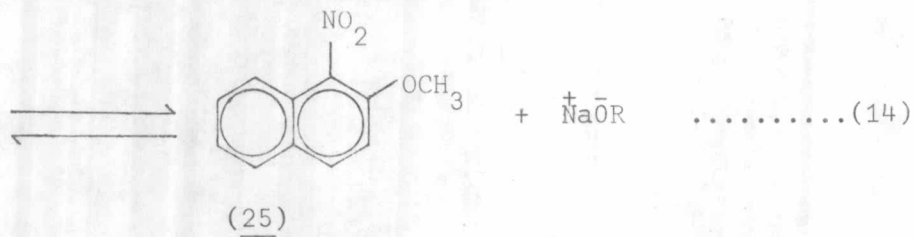
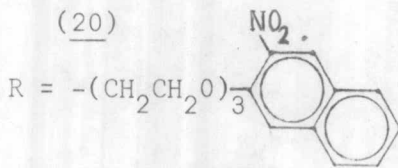
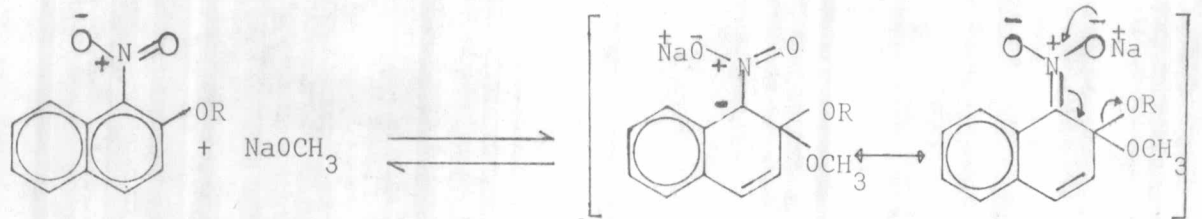


(25)

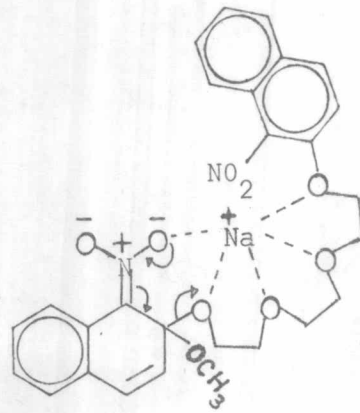
ขึ้นจริง ๆ พบว่าผลิตภัณฑ์ที่แยกออกมาได้นั้นเป็นสารประกอบ 2-methoxy-1-nitronaphthalene (25) การเกิดสารประกอบ (25) ได้ย่อมแสดงว่าในการทดลองนี้ เกิดปฏิกิริยาการแทนที่ชนิด nucleophilic โดยมี methoxide ion เป็น nucleophile ได้ดีกว่าปฏิกิริยารีดักชันของหมู่ไนโตรด้วยผงสังกะสีในสารละลาย NaOH และการเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ชนิดนี้ไม่ควรจะเกี่ยวข้องกับผงสังกะสี โดยเราสามารถพิสูจน์ได้ด้วยการให้สารประกอบ (20) ทำปฏิกิริยากับ NaOH ใน CH_3OH โดยไม่มีผงสังกะสีอยู่ด้วย ปรากฏว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้หลังจากการแยกสารด้วยวิธีคอสมันน์ โครมาโตกราฟีมีลักษณะเป็นผลึกรูปเข็มสีเหลืองเป็นมันเงาแวววาว มีจุดหลอมเหลว $126 - 127^\circ\text{C}$ และค่า R_F ในตัวทำ

ละลายต่าง ๆ เหมือนกันกับสารประกอบ (25) ที่ได้จากปฏิกิริยาในขณะที่มีผงสังกะสีอยู่ด้วย นอกจากนี้ ยังมีเปอร์เซ็นต์ผลผลิตพอ ๆ กันอีกด้วย

การเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ชนิด nucleophilic นี้สามารถเกิดได้กับสารประกอบที่มีหมู่ดึงอิเล็กตรอน เช่น หมู่ไนโตรติดอยู่บนวงอะโรเมติก โดยมีกลไกของปฏิกิริยาเกิดได้ดังนี้



ตัวกลาง (24) ที่เกิดจากการกระทำของ methoxide ion นี้เกิดขึ้นได้ แม้จะมีหมู่ไนโตรอยู่เพียงหมู่เดียว อาจเนื่องมาจากมี Na^+ ช่วยกระจายประจุลบตั้งในสูตรที่ (26) ทำให้ ethyleneoxy chain หลุดออกไปได้ง่ายขึ้น



(26)

3.4.1 อินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบไนโตร (25) ยืนยันว่าเป็นสารประกอบ alkyl nitroaryl ether ดังแสดงในตารางที่ 3 ข้างล่างนี้

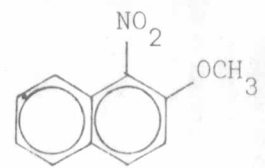
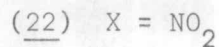
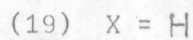
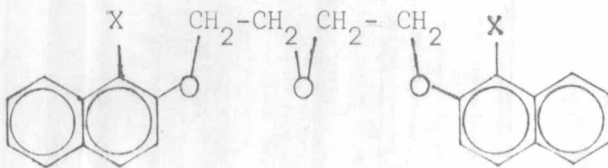
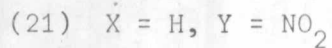
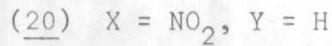
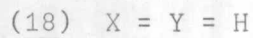
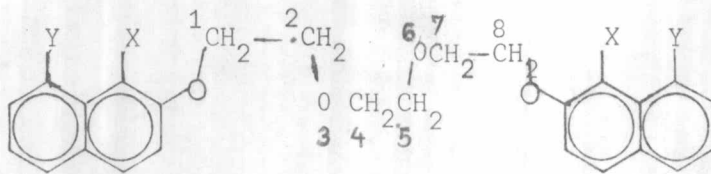
ตารางที่ 3 อินฟราเรด แอบซอร์ปชันของสารประกอบไนโตร (25)

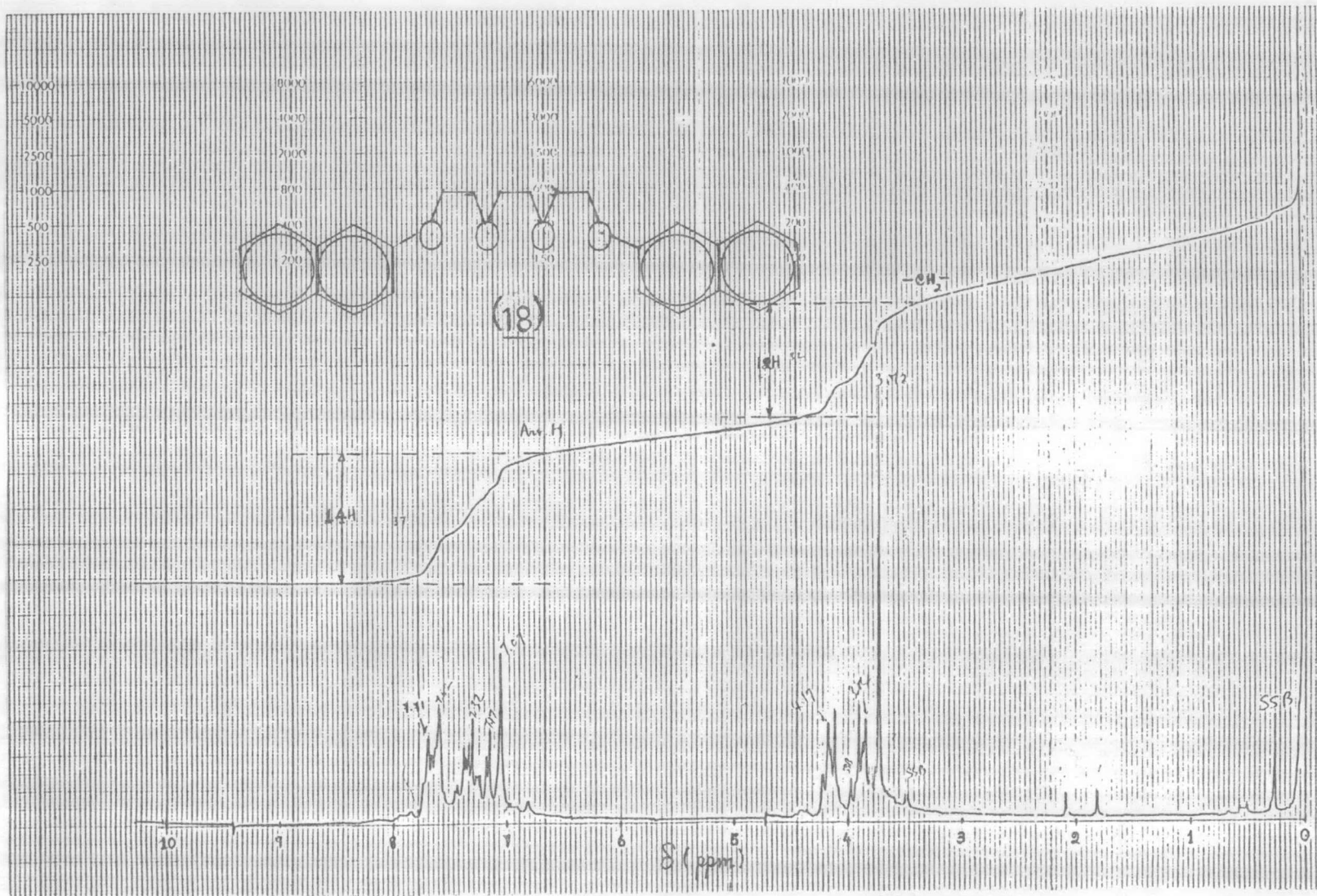
vibrations	ν_{KBr} (ซม. ⁻¹) ของ (25)	แอบซอร์ปชัน
=C-H stretch	3030(w), 3085(w)	ระบบอะโรเมติก
C=C stretch	1600(m), 1630(m)	
=C-H bend	747(s), 774(m), 793(m)	
CH ₃ stretch	2845(w), 2894(w), 2945(w), 2983(w)	กลุ่มอัลคิล
N=O stretch	1357(s), 1434(w), 1457(m), 1476(m), 1512(s)	กลุ่มไนโตร
C-N stretch	807(s), 864(m)	
C-O-C stretch	1218(w), 1257(s), 1276(s)	กลุ่มอีเธอร์
C-H wag	920(w), 960(w)	

3.4.2 โปรตอนและคาร์บอนสเปกตร้าของสารประกอบไนโตร (25) นี้ ก็ยืนยันว่า สารที่สังเคราะห์ได้นี้ มีโครงสร้างเป็นจริงดังสูตรที่ (25) (ดูในหัวข้อที่ 3.5 และ 3.6 ตามลำดับ)

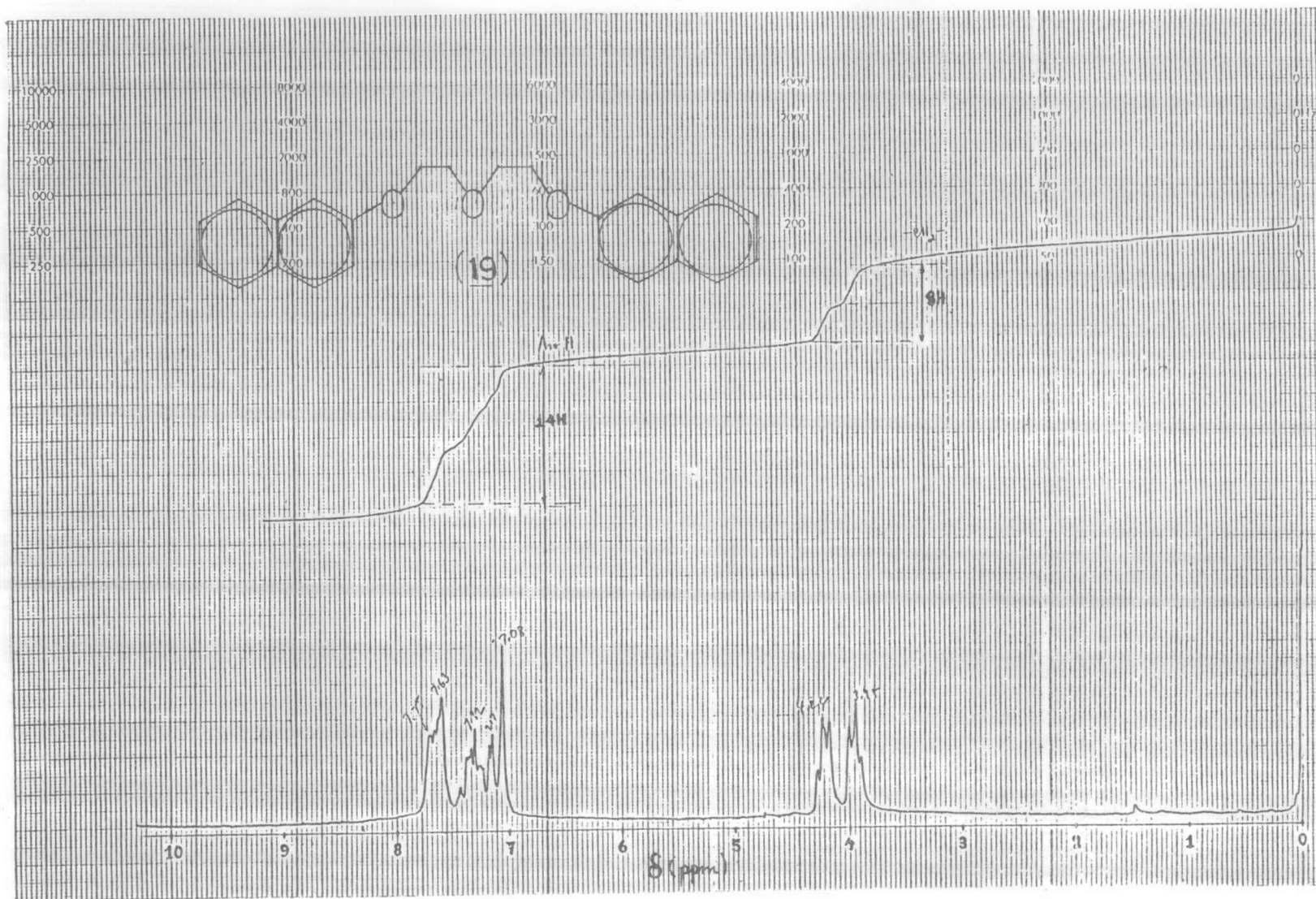
3.5 โปรตอนสเปกตร้าของสารประกอบต่าง ๆ ที่สังเคราะห์ได้

โปรตอน เอ็ม เอ็ม อาร์ สเปกตร้า ของสารประกอบอีเธอร์ (18) และ (19) สารประกอบไนโตร (20), (21), (22) และ (25) แสดงไว้ในรูปที่ 2, 3, 4, 5, 6, 7 ตามลำดับ และผลการวิเคราะห์ได้สรุปไว้ในตารางที่ 4

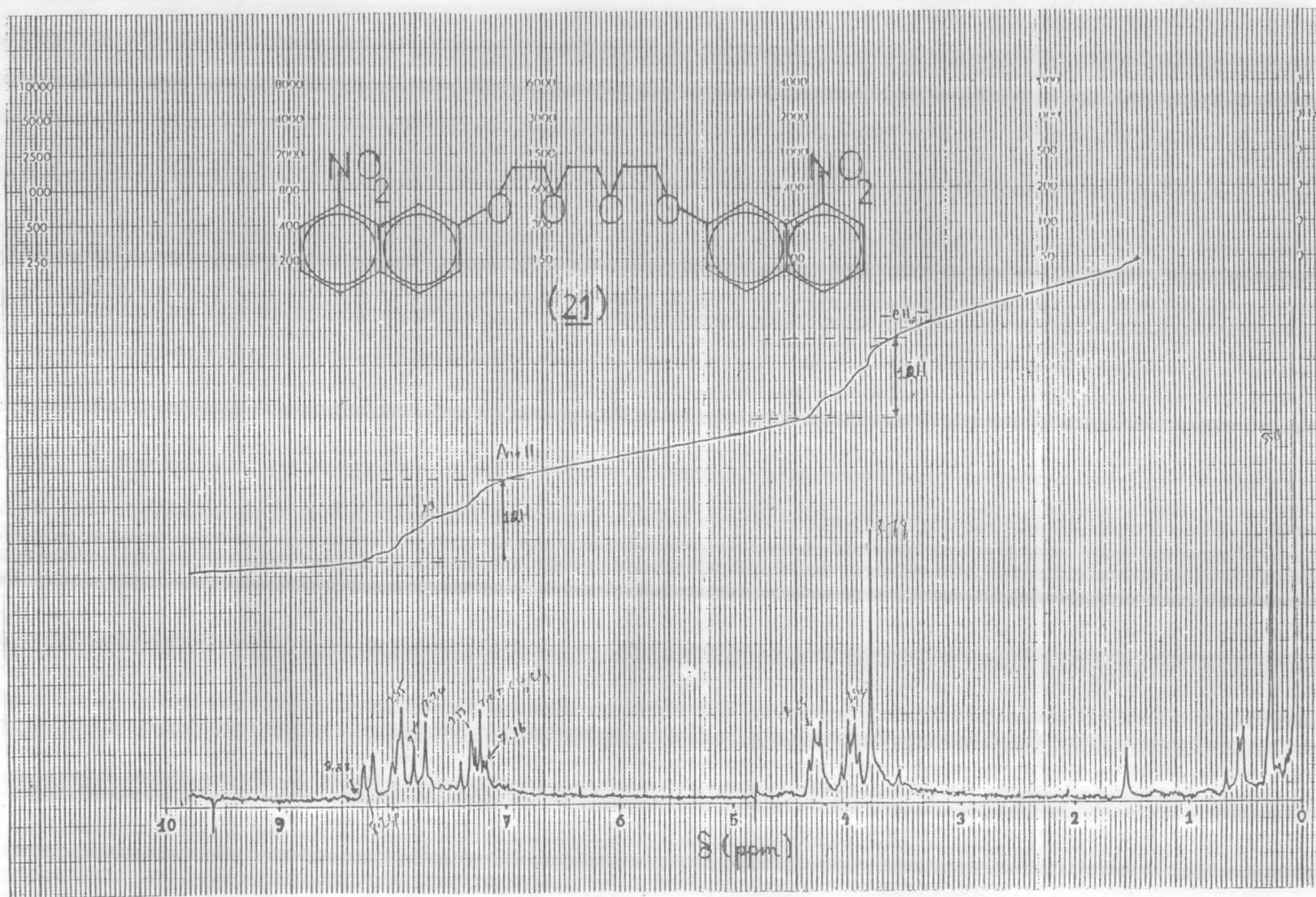




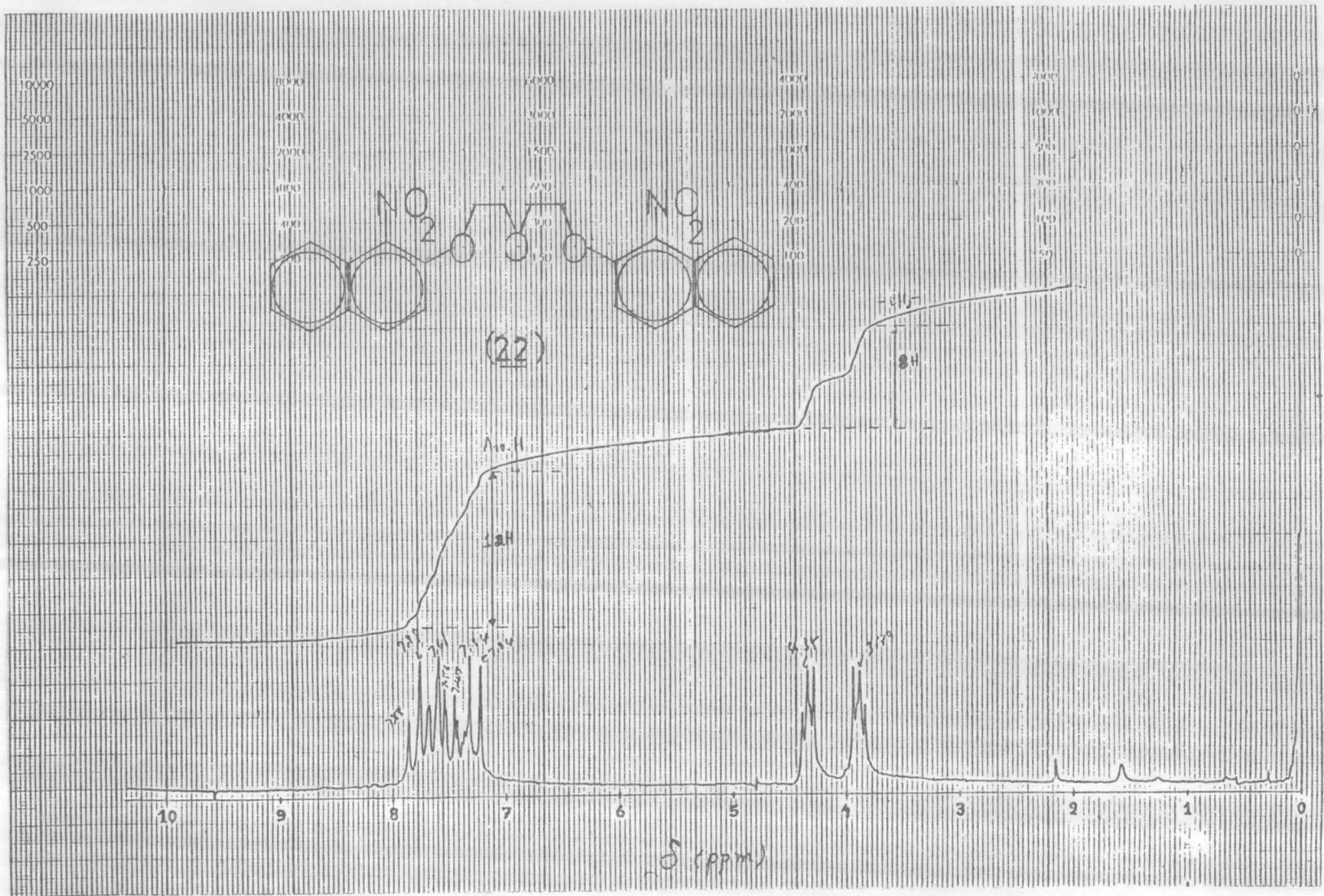
รูปที่ 2. $^1\text{H-nmr}$ spectrum ของโพสิโธเรอร์ (18) ใน $\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$



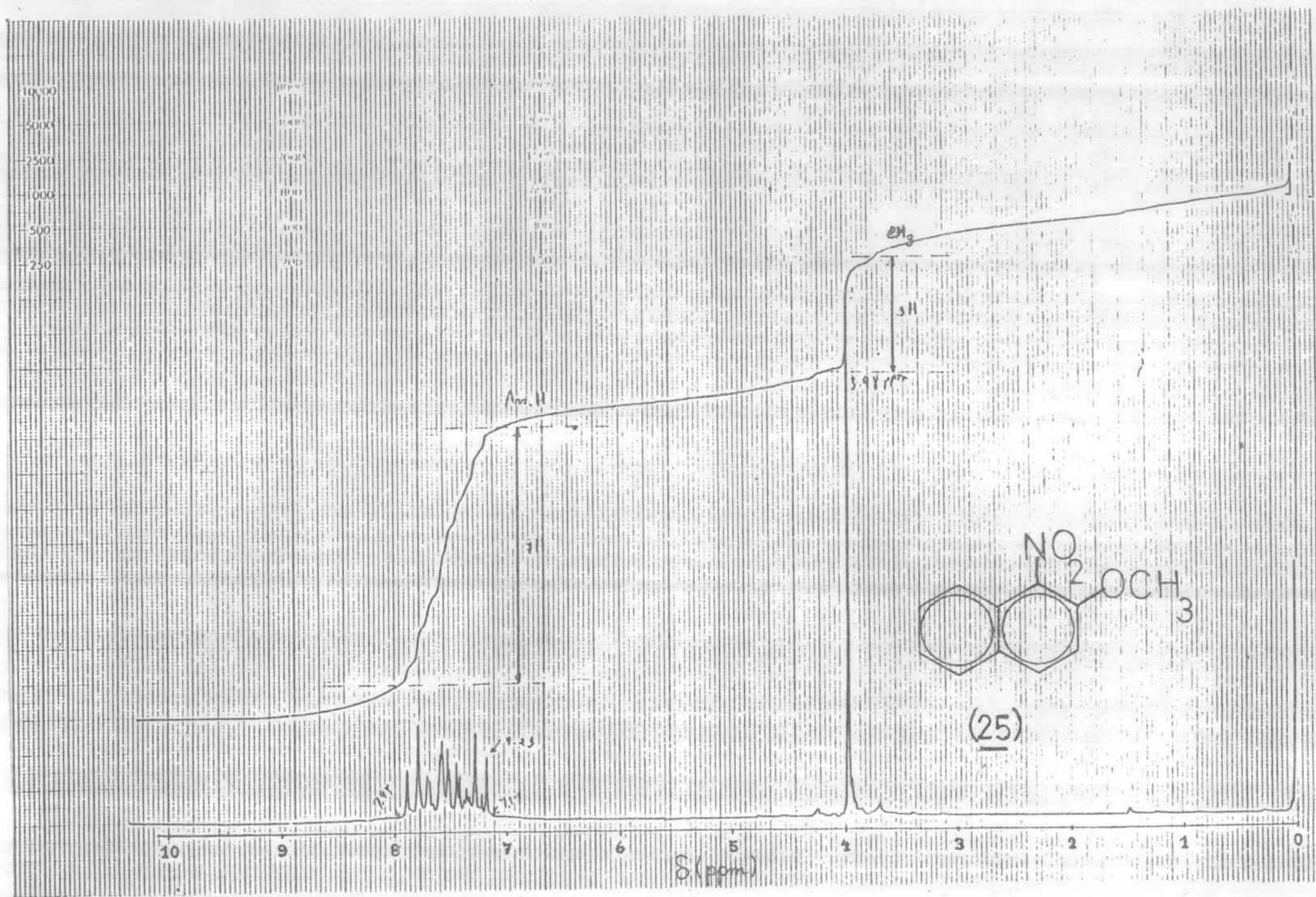
รูปที่ 3 $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของโพสโธเรอร์ (19) ใน $\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$



รูปที่ 5 ¹H-nmr spectrum ของสารประกอบไนโตร(21) ใน CDCl₃ + CCl₄



รูปที่ 6 $^1\text{H-nmr}$ spectrum ของสารประกอบไนโตร (22) ใน CDCl_3



รูปที่ 7 ^1H nmr spectrum ของสารประกอบไนโตร (25) ใน $\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$

ตารางที่ 4 ค่า δ ของสัญญาณ pmr ของสารประกอบต่าง ๆ ที่เตรียมได้

สารประกอบ	δ (ppm) จาก TMS		อัตราส่วนของ np/mp
	aromatic ^1H	methylene ^1H	
(18)	7.07-7.71(m)*	3.72(s), 3.84(t'), 4.17(t')	7:6
(19)	7.08-7.75(m)*	3.95(t'), 4.24(t')	7:4
(20)	6.97-8.17(m) [≠]	3.66(s), 3.80(t'), 4.30(t')	1:1
(21)	7.16-8.28(m)	3.79(s), 3.94(t'), 4.29(t')	1:1
(22)	7.24-7.88(m) [≠]	3.89(t'), 4.35(t')	3:2
(25)	7.17-7.95(m) [≠]	3.98(s, methyl ^1H)	7:3

หมายเหตุ

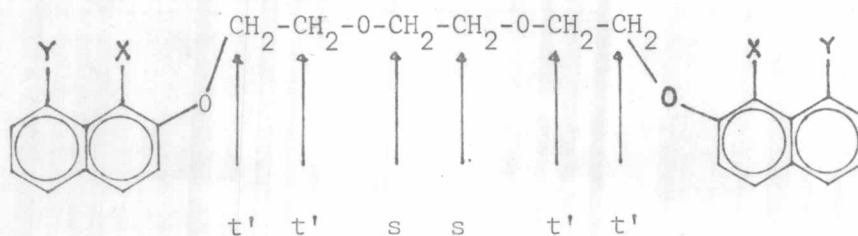
- (1) สัญญลักษณ์ *, \neq บอกลักษณะ pattern, ของสัญญาณ pmr ใน aromatic ^1H ที่คล้าย ๆ กัน
- (2) t' หมายถึง สัญญาณที่เป็น triplet แต่อัตราส่วนระหว่าง peak ไม่ใช่ 1:2:1
- (3) np และ mp หมายถึงจำนวนโปรตอนของอะโรเมติกโปรตอนและเมทิลีนโปรตอนตามลำดับ

เมื่อพิจารณา pmr สเปกตราของสารประกอบทั้งหมดนั้น จะเห็นว่าทุกสเปกตรัมประกอบด้วยสัญญาณของโปรตอนที่แบ่งเป็น 2 พวกใหญ่ ๆ คือ

(ก) aromatic proton ของทุกสารประกอบแสดงสัญญาณที่ δ ประมาณ 7-8 ppm และชนิดของสัญญาณเป็นชนิด multiplet (m) ทั้งหมด แต่มีที่น่าสังเกตคือ สัญญาณของ aromatic- ^1H ในสารประกอบ (18), (19) มี pattern เหมือนกันและเหมือนกับ pattern ของ 2-substituted naphthalene derivative ทั่วไป และในสารประกอบ (20), (22) และ (25) ก็มี pattern ของสัญญาณที่เป็น aromatic ^1H เหมือนกัน และเหมือนกับ pattern ของ 1,2-disubstituted naphthalene derivative อีกด้วย ส่วนสารประกอบ (21) แสดง pattern ของสัญญาณต่างออกไปจากสารประกอบตัวอื่น ก็ย่อมแสดงว่าสารประกอบ (21) ไม่ใช่ทั้ง 2-substituted และ

1,2-disubstituted naphthalene derivatives

(ข) methylene proton ใน polyether chain ของทุกสารประกอบแสดงสัญญาณที่ δ ประมาณ 3-4 ppm และมีชนิดของสัญญาณแตกต่างกันเป็นพวก ๆ คือ สัญญาณของ $\text{CH}_2\text{-}^1\text{H}$ ในสารประกอบ (18), (20) และ (21) มี pattern เหมือนกันที่เป็นสัญญาณชนิด singlet หนึ่งแห่งที่ δ ประมาณ 3.6-3.7 ppm และ triplet สองแห่งที่ δ ประมาณ 3.8-3.9 ppm กับ 4.2-4.3 ppm ซึ่งยืนยันได้ว่าสารประกอบ (18), (20) และ (21) มี polyether chain เป็นแบบเดียวกับ

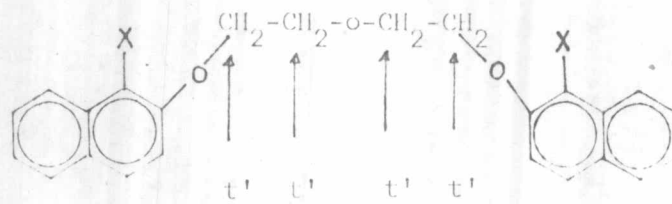


(18) X = Y = H

(20) X = NO_2 , Y = H

(21) X = H, Y = NO_2

$\text{-(OCH}_2\text{CH}_2\text{)}_3\text{-}$ นั้น และสัญญาณของ $\text{CH}_2\text{-}^1\text{H}$ ในสารประกอบ (19) และ (22) มี pattern เหมือนกันที่เป็นสัญญาณชนิด triplet สองแห่งที่ δ ประมาณ 3.9 ppm และ 4.3 ppm



(19) X = H

(22) X = NO₂



ซึ่งยืนยันได้ว่าสารประกอบ (19) และ (22) มี polyether chain แบบเดียวกันกับ $-(OCH_2CH_2)_2O-$ ที่ต่างไปจาก polyether chain ในสารประกอบ (18), (20) และ (21) ดังกล่าวแล้ว ส่วนสารประกอบ (25) แสดง pattern ต่างออกไปจากสารประกอบตัวอื่นคือ มีเพียงสัญญาณชนิด singlet แห่งเดียวที่ δ 3.98 ppm. ที่เป็นสัญญาณของ methyl proton ของกลุ่มอีเธอร์ในโมเลกุลนั้นคือเป็น OCH_3 นั่นเอง

สรุปแล้วจากโปรตอนสเปกตรัมเหล่านี้ จึงสรุปได้ว่าสารประกอบที่สังเคราะห์ได้ทั้งหมดสารนี้ ควรจะมีโครงสร้างเป็นจริงตามสูตรที่ (18), (19), (20), (21), (22) และ (25) ตามลำดับ

3.6 การวิเคราะห์ ^{13}C nmr สเปกตรัมของสารประกอบต่าง ๆ ที่สังเคราะห์ได้

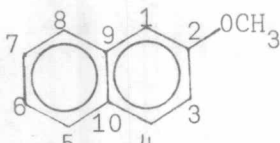
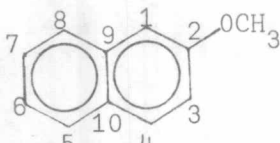
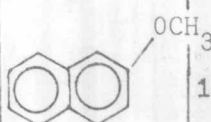
การวิเคราะห์ ^{13}C nmr สเปกตรัมนี้ อาศัยการวิเคราะห์เปรียบเทียบกับงานวิจัยของ Kitching และผู้ร่วมงาน²³ ที่ได้ศึกษา ^{13}C nmr ของสารประกอบที่เป็นอนุพันธ์ของ naphthalene ในการกำหนดสัญญาณ ^{13}C และการวิเคราะห์ผลของ substituent chemical shift (SCS) นั้น Kitching และผู้ร่วมงานได้ใช้เทคนิคแบบ off-resonance decoupling และ partial relax fourier transform (PRFT) นอกเหนือไปจากค่า chemical shifts ของ ^{13}C (δ_C) ใน 1H decoupled spectrum ($^{13}C - \{^1H\}$ spectrum) เพราะว่า

ค่า δ_C เพียงอย่างเดียวไม่สามารถนำมาใช้กำหนดสัญญาณของคาร์บอนต่าง ๆ ใน naphthalenic system ได้เป็นที่พอใจ และบางทีก็ทำให้การกำหนดผิดไป เพราะว่าหมู่แทนที่เช่น CN, OCH₃, NO₂, NH₂ เป็นต้น สามารถแสดง resonance interaction กับระบบอะโรเมติกได้ ผลการกระทำของหมู่แทนที่ (substituent effects) ที่เกิดขึ้นเป็นประจำในระบบอะโรเมติกนั้นสังเกตได้จากการทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของ nmr δ สำหรับ ¹H off-resonance decoupled spectrum นั้นเมื่อนำมาเปรียบเทียบกับ ¹³C-¹H spectrum จะบอกให้เราทราบว่าคาร์บอนอะตอมใดบ้างที่มีโปรตอนติดอยู่หรือไม่โปรตอนติดอยู่ด้วยภายใต้ภาวะของ ¹H off-resonance decoupling²³ พวก primary carbons (1°, CH₃) แสดงสัญญาณเป็นชนิด quartet (q) พวก secondary carbons (2°, -CH₂-) แสดงสัญญาณเป็นชนิด triplet (t) พวก tertiary carbons (3°, -CH-) แสดงสัญญาณเป็นชนิด doublet (d) ส่วน quaternary carbon (4°, -C-) แสดงสัญญาณเป็นชนิด singlet (s) เหมือนกับใน ¹³C-¹H spectrum

โดยทั่วไปแล้ว ¹³C-¹H spectrum กับ ¹H off-resonance spectrum ของสารประกอบต่าง ๆ ก็ไม่สามารถกำหนดชนิดของคาร์บอนได้แล้ว แต่ถ้าเป็นสารประกอบที่มีคาร์บอนชนิดต่าง ๆ ที่มีค่า δ_C ใกล้เคียงกันมาก เช่น steroids หรือสารประกอบอะโรเมติกพวก naphthalenes เป็นต้น ข้อมูลจาก ¹H off-resonance ไม่สามารถยืนยันได้ถูกต้องแน่ชัดลงไปว่าสัญญาณใดจะเป็นของคาร์บอนชนิด quaternary หรืออื่น ๆ ดังนั้นเราจึงจำเป็นต้องนำข้อมูลจาก PRFT มาพิจารณาประกอบด้วย ภายใต้ภาวะของ PRFT นั้น คาร์บอนอะตอมที่เป็นชนิด quaternary มี spin lattice relaxation time (T₁) ยาวมากกว่าพวก protonated carbon โดยทั่วไปใน PRFT spectrum จะมีสัญญาณอยู่ 2 พวก คือ พวกหนึ่งที่เป็น positive peak (ยอดขึ้นข้างในของกระดาษสเปกตรัม) และอีกพวกหนึ่งที่เป็น negative peak (ยอดขั้วลงข้างล่างของกระดาษสเปกตรัม) พวกแรกส่วนมากเป็นสัญญาณของ protonated carbons (1°, 2° และ 3°) หรือพวกคาร์บอนที่ T₁ สั้น ๆ ส่วนพวกหลังเป็นสัญญาณของ quaternary carbon (4°) หรือสัญญาณของคาร์บอนที่มี T₁ ยาว ๆ โดยปกติสำหรับโมเลกุลของสารอินทรีย์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลในช่วงต่ำกว่า 1000 ค่า T₁ จะอยู่ในช่วง 0.1-300 วินาที สำหรับพวก protonated carbon จะมีค่า T₁ ในช่วง 0.1-10 วินาที ส่วนพวก non-protonated carbon และคาร์บอนอะตอมในสารโมเลกุลเล็ก ๆ ที่มีสมมาตรสูง (highly symmetrical) จะมีค่า T₁ อยู่ในช่วง 10-300 วินาที

ข้อมูลของ SCS สำหรับ 1- และ 2-substituted naphthalenes (ใน CDCl_3) และค่า chemical shift ของ ^{13}C (δ_{C}) ของ 2-methoxynaphthalene (ใน acetone-d_6) ของ Kitching และผู้ร่วมงาน²³ ที่สามารถปรับปรุงเพื่อนำมาใช้ในงานวิจัยนี้ ได้รวบรวมไว้ในตารางที่ 5

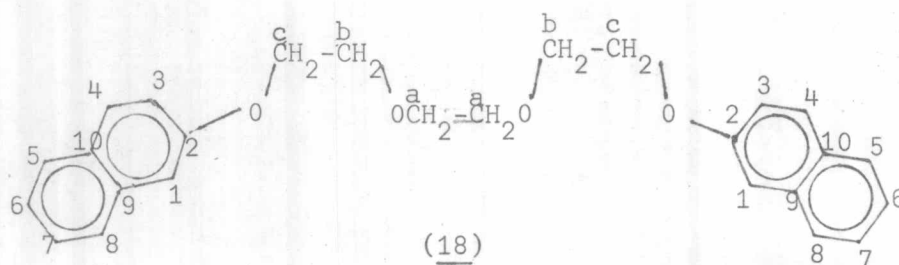
ตารางที่ 5 ^{13}C -SCS ของ 1- และ 2-substituted naphthalene (ใน CDCl_3) และค่า δ_{C} (acetone-d_6) ของ 2-methoxynaphthalene

Substituted naphthalene	^{13}C -SCS (ppm) ของคาร์บอนตำแหน่งต่าง ๆ									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1 - NO_2	+18.58	-1.95	-1.95	+6.62	+0.58	+1.40	+3.51	-4.90	-8.48	+0.74
2 - NO_2	-3.42	+19.55	-6.70	+1.49	-0.04	+3.80	+1.98	+1.95	-1.66	+2.20
2 - OCH_3	-22.12	+29.93	-7.23	+1.35	-0.27	-2.43	+0.43	-1.13	+1.30	-4.53
<div style="text-align: center;">  <p>δ_{C} ของ  (ppm) ของคาร์บอนที่ตำแหน่งต่าง ๆ</p> </div>										
	105.82	157.70	118.79	129.45	127.73	123.67	126.43	126.82	134.65	129.03

ในการวิจัยนี้เราอาศัยข้อมูลของ ^{13}C nmr ทั้งที่ได้จาก ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ spectra และ ^1H off-resonance decoupled spectra ในกรณีที่เรามีความสงสัยและไม่สามารถกำหนด multiplicity ของสัญญาณ ^{13}C บางตำแหน่งได้ เราก็ใช้ข้อมูลที่ได้จาก PRFT spectra มาช่วยในการกำหนดสัญญาณของ ^{13}C ชนิด quaternary อีกด้วย

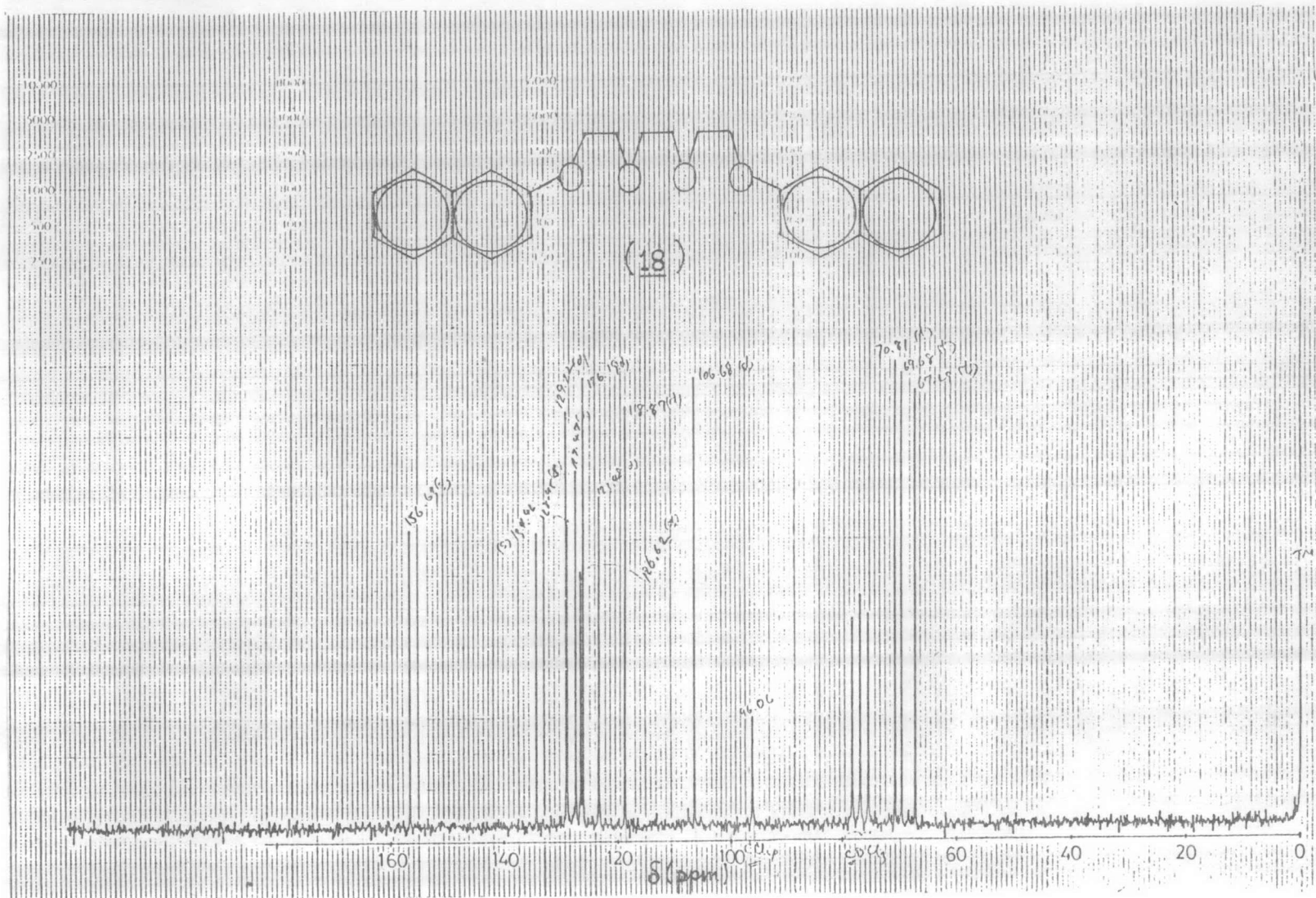
รูปของ $^{13}\text{C} - \{^1\text{H}\}$ spectra ของสารประกอบ (18), (19), (20), (21), (22) และ (25) ได้แสดงไว้ในรูปที่ 8, 12, 15, 18, 20 และ 23 ตามลำดับ และรูปของ ^1H off-resonance decoupled spectra ของสารประกอบดังกล่าวข้างต้นได้แสดงไว้ในรูปที่ 9, 10, 13, 16, 21 และ 24 ตามลำดับ ส่วนรูปของ PRFT spectra ของสารประกอบดังกล่าวข้างต้นก็ได้แสดงไว้ในรูปที่ 11, 14, 17, 19, 22 และ 25 ตามลำดับ

เมื่อพิจารณา $^{13}\text{C} - \{^1\text{H}\}$ spectrum ของสารประกอบ (18) (รูปที่ 8) จะเห็นว่า มีสัญญาณอยู่เพียง 13 สัญญาณเท่านั้น ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสารประกอบที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยานั้น มีสมมาตร (symmetry) อยู่ในโมเลกุล การมี element of symmetry ในสารประกอบ (18) นี้ทำให้

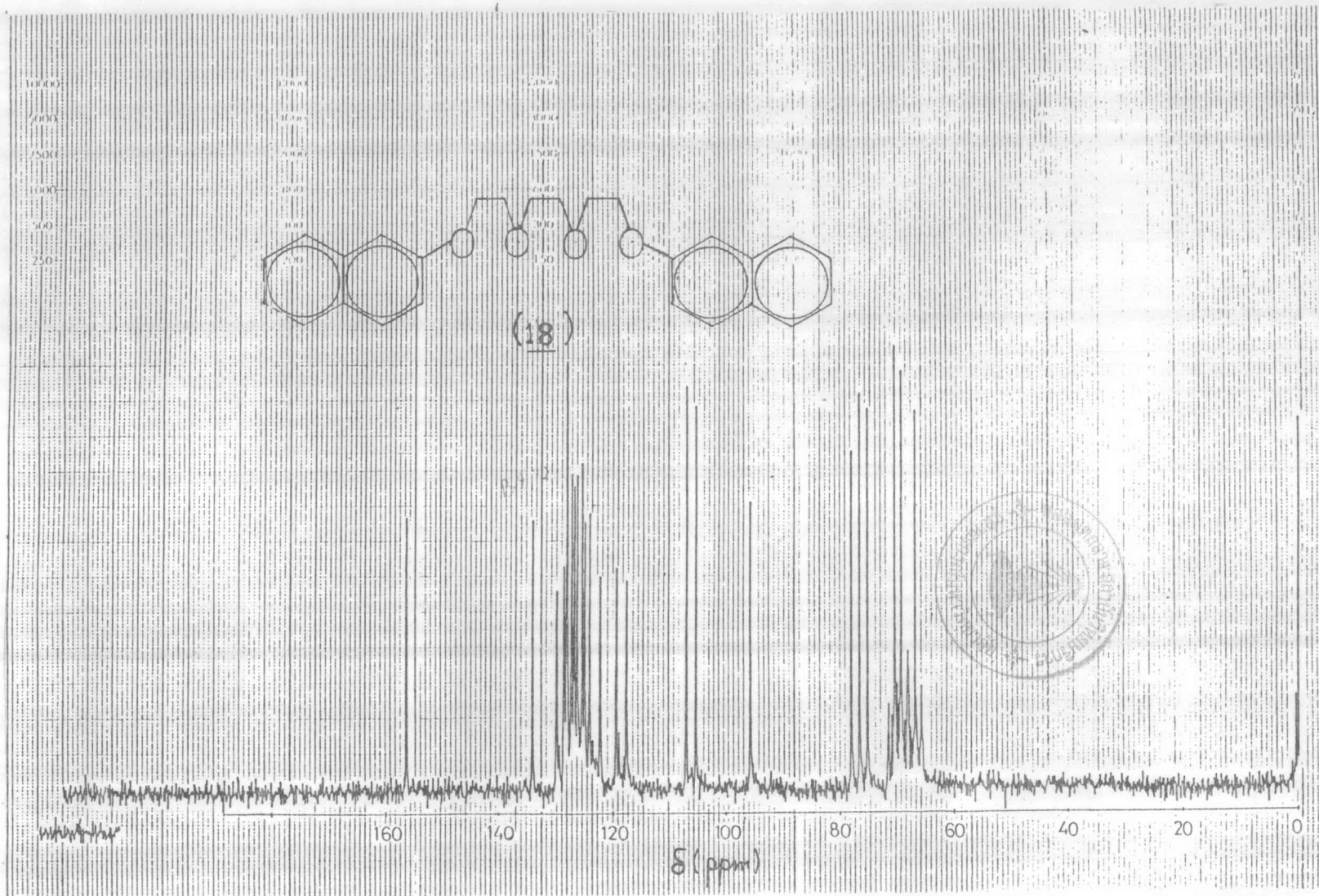


สัญญาณของ C-1 ถึง C-10 ในแนพทาลีน นิวเคลียส (naphthalene nucleus) ทั้งสองซึ่งประกอบด้วย 20 คาร์บอน นั้นแสดงสัญญาณเพียง 10 สัญญาณเท่านั้น คือสัญญาณที่ low field $\delta_{\text{C}} \sim 106-156$ ppm. และสัญญาณของคาร์บอนใน triethyleneoxy chain ที่ประกอบด้วยคาร์บอน 6 อะตอมนั้นแสดงเพียง 3 สัญญาณที่ high field ที่ $\delta_{\text{C}} \sim 67-70$ ppm

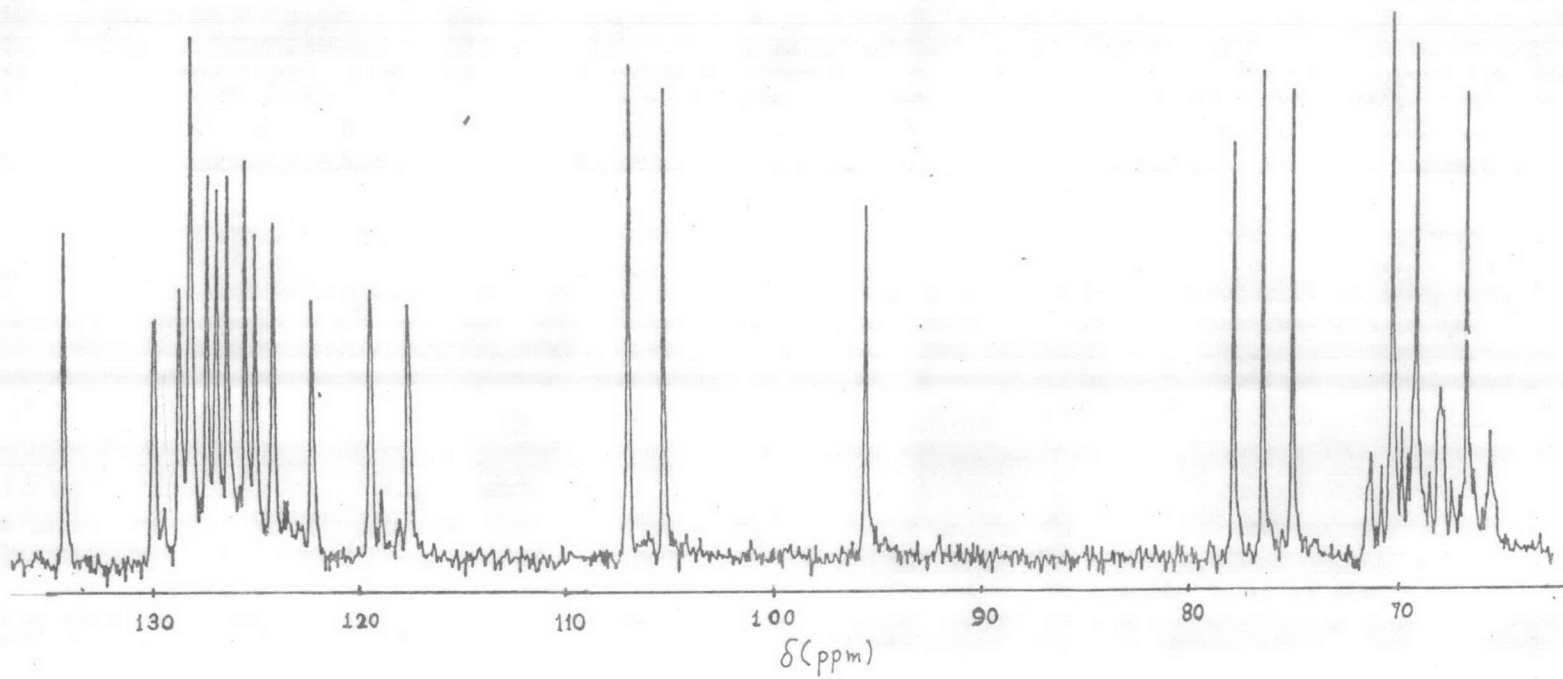
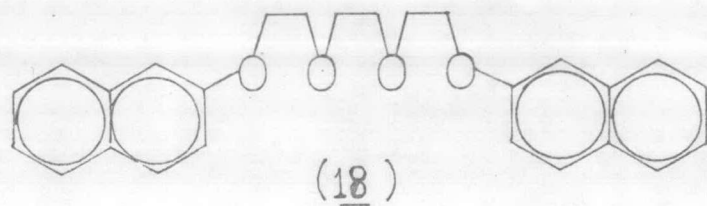
การกำหนดสัญญาณที่ low field นั้นสามารถทำได้โดยการหาค่า SCS ของ 2-substituted naphthalene ในตารางที่ 5 มาใช้ประกอบกับ multiplicity ใน ^1H off-resonance spectra (รูปที่ 9) และ PRFT spectrum (รูปที่ 10) ทำให้ได้ผลลัพท์ที่ δ_{C} 156.63, 134.42 และ 128.95 ppm เป็น singlet ใน ^1H off-resonance และเป็น negative peak



รูปที่ 8 ^1H decoupled ^{13}C nmr spectrum ของโพลิอีเธอร์ (18) ใน $\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$

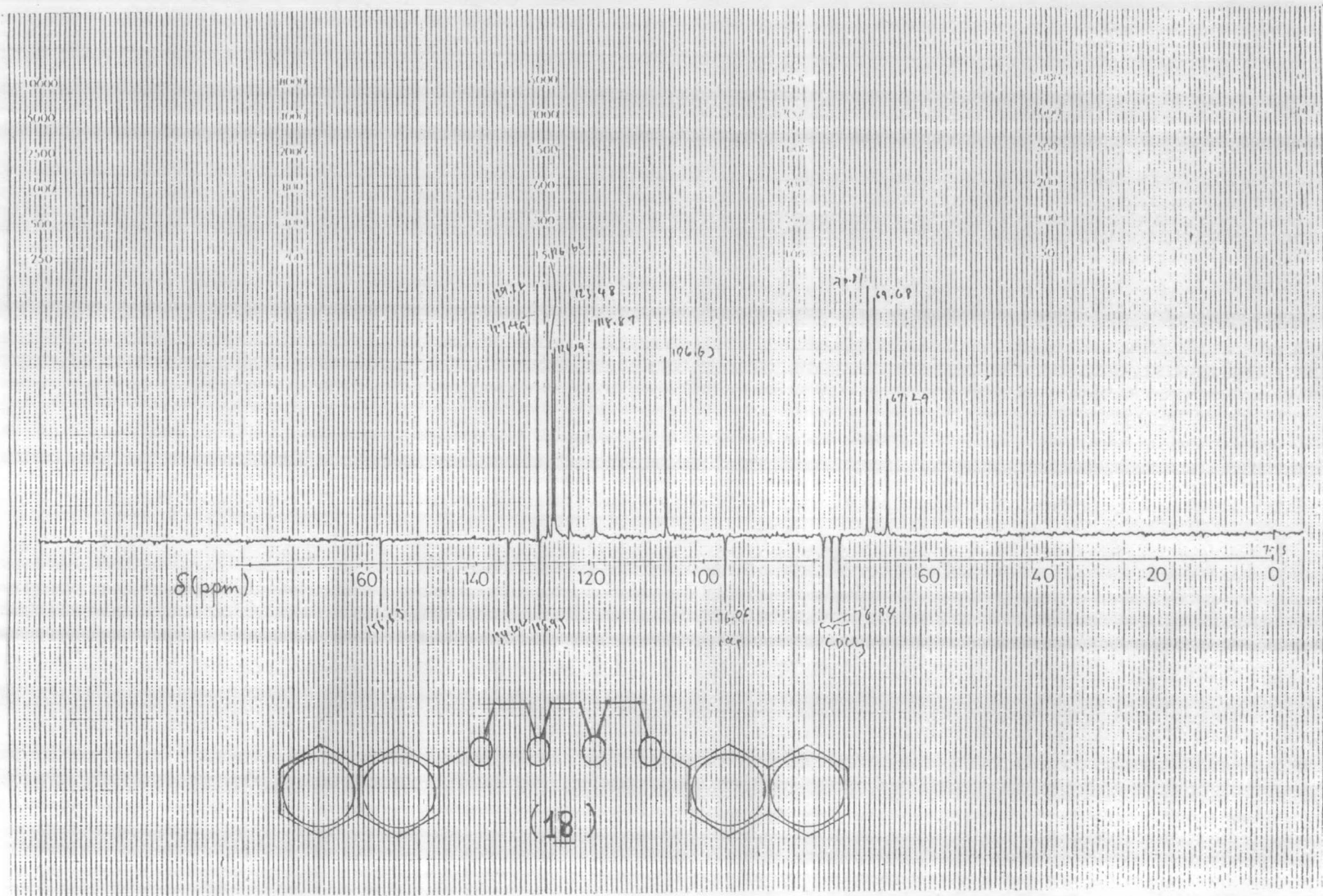


รูปที่ 9 . ^{13}C off-resonance decoupled spectrum ของโพสซีเรอรั (18) ใน $\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$

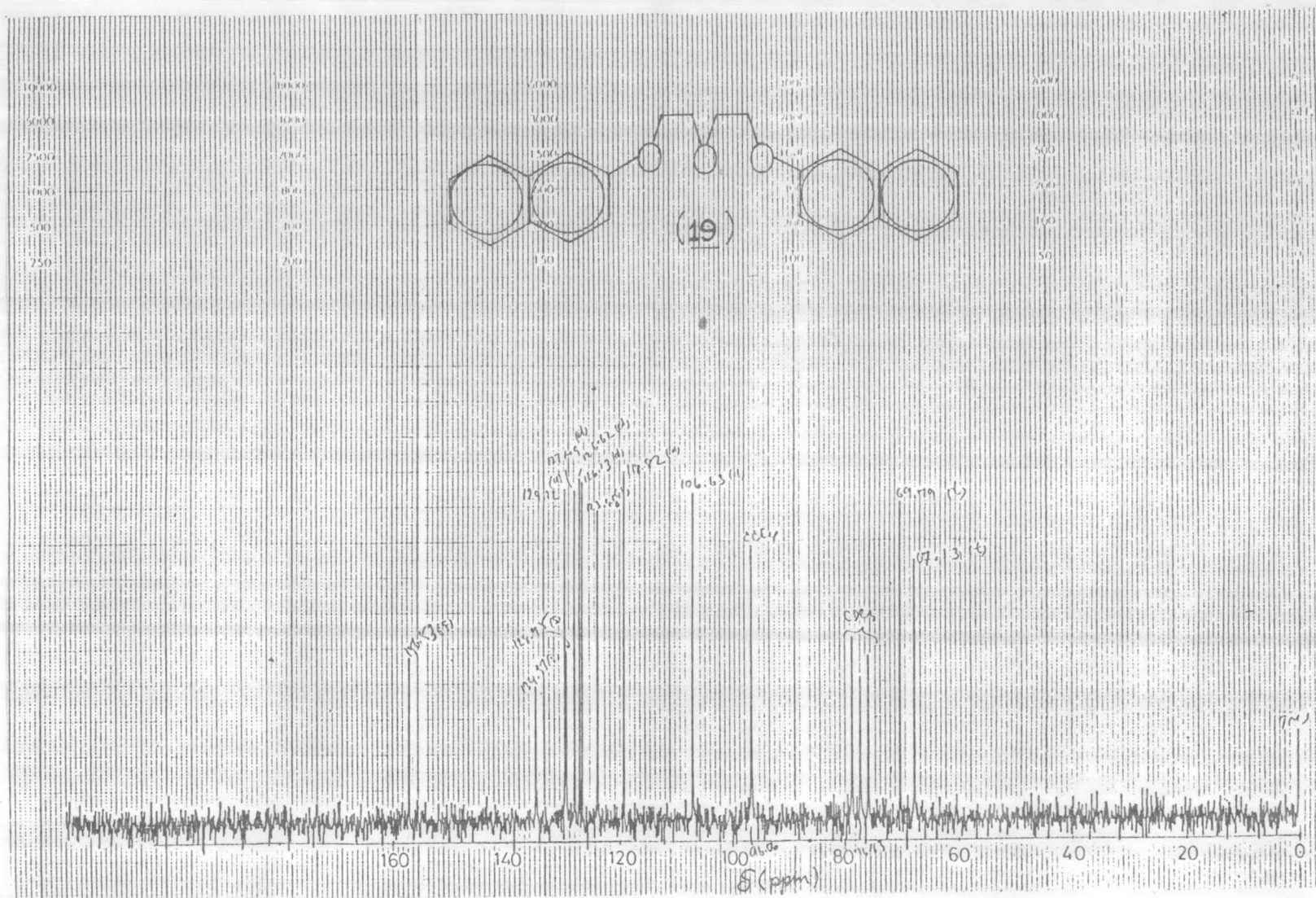


รูปที่ 10

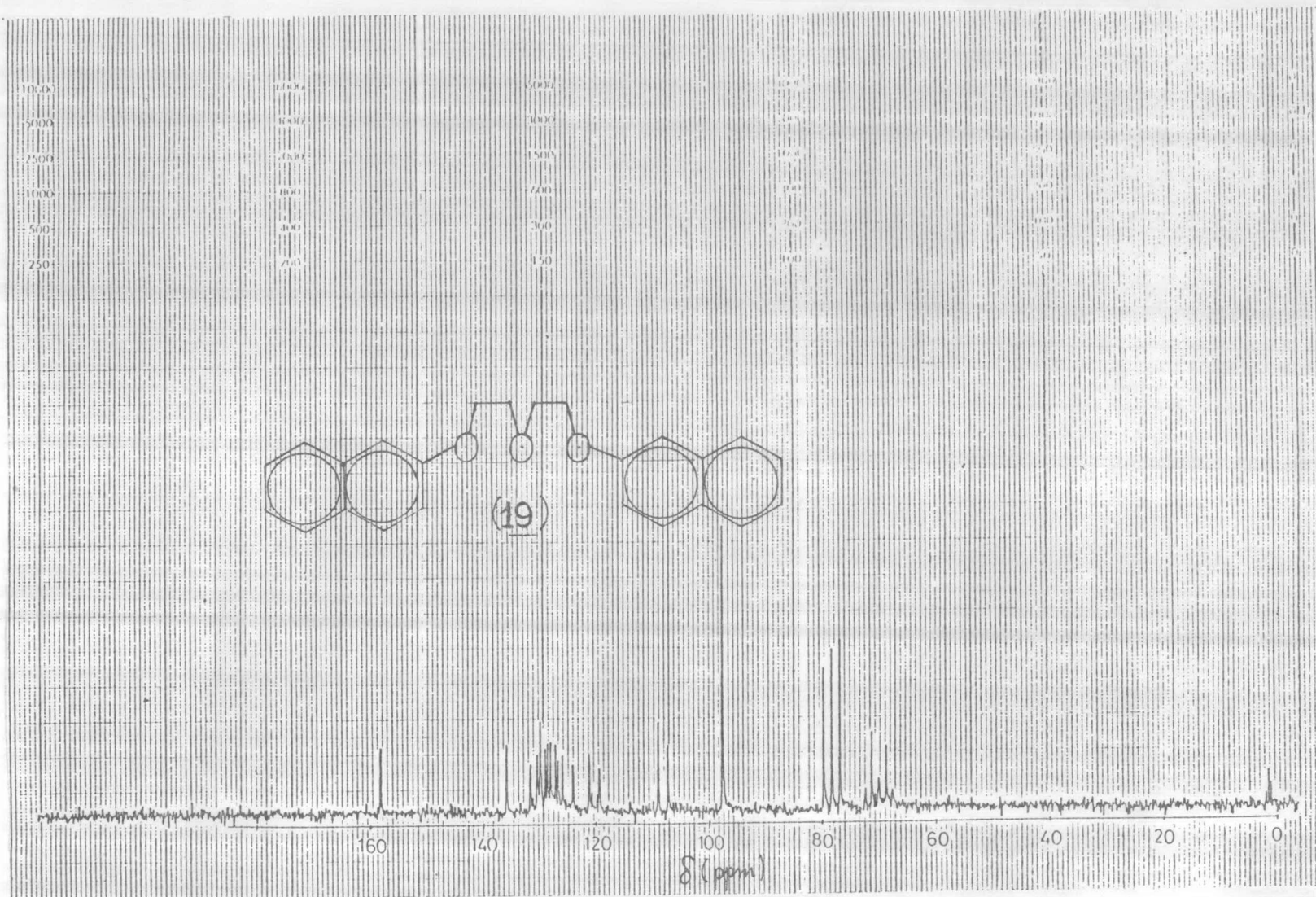
รูปขยายของรูปที่ 9 ใน $CDCl_3 + CCl_4$



รูปที่ 11 ^{13}C partial relax fourier transform spectrum ของโพสทีเรอร์ (18) ใน $\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$



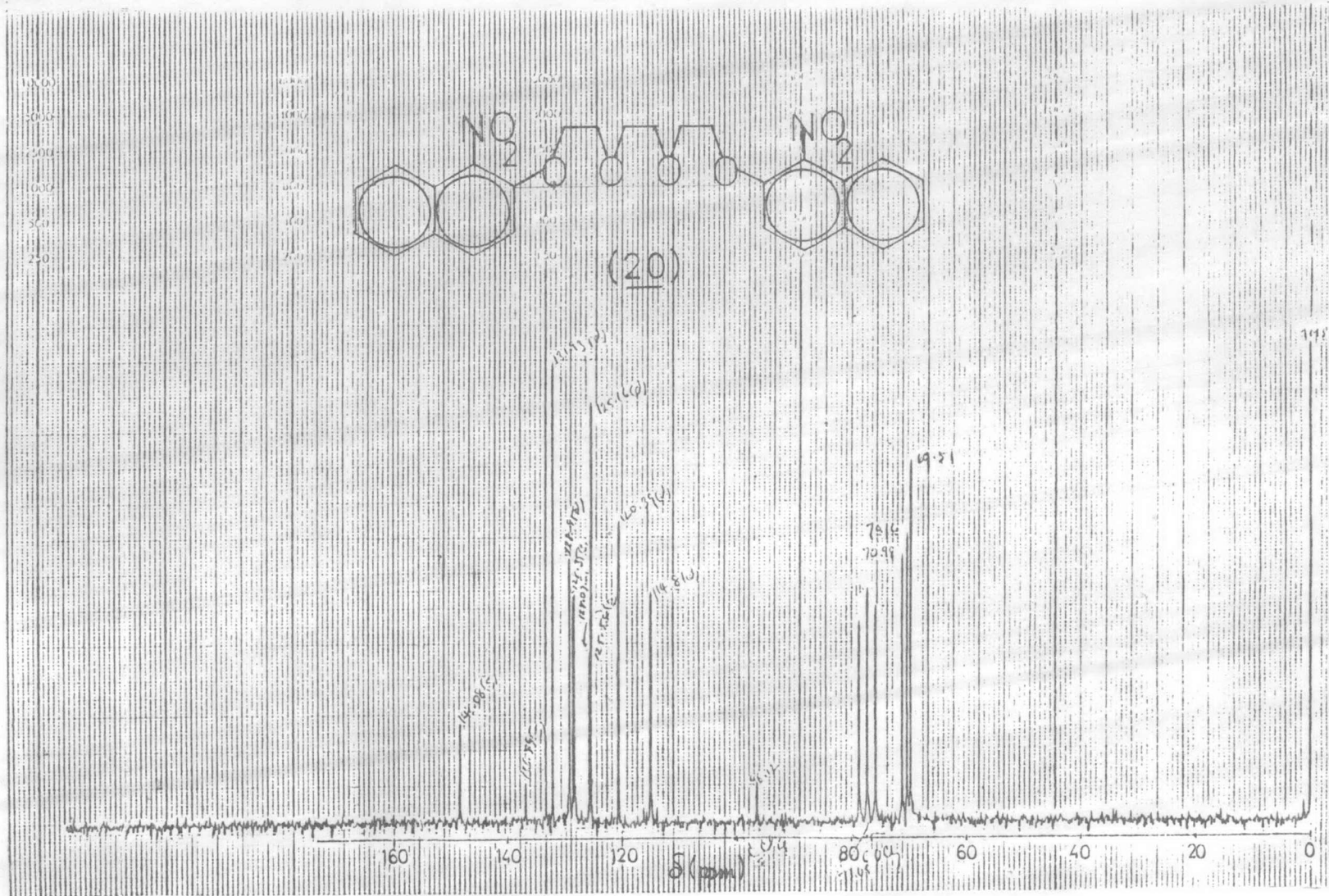
รูปที่ 12 ^1H decoupled ^{13}C nmr spectrum ของโพสตีเรอร์ (19) ใน $\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$



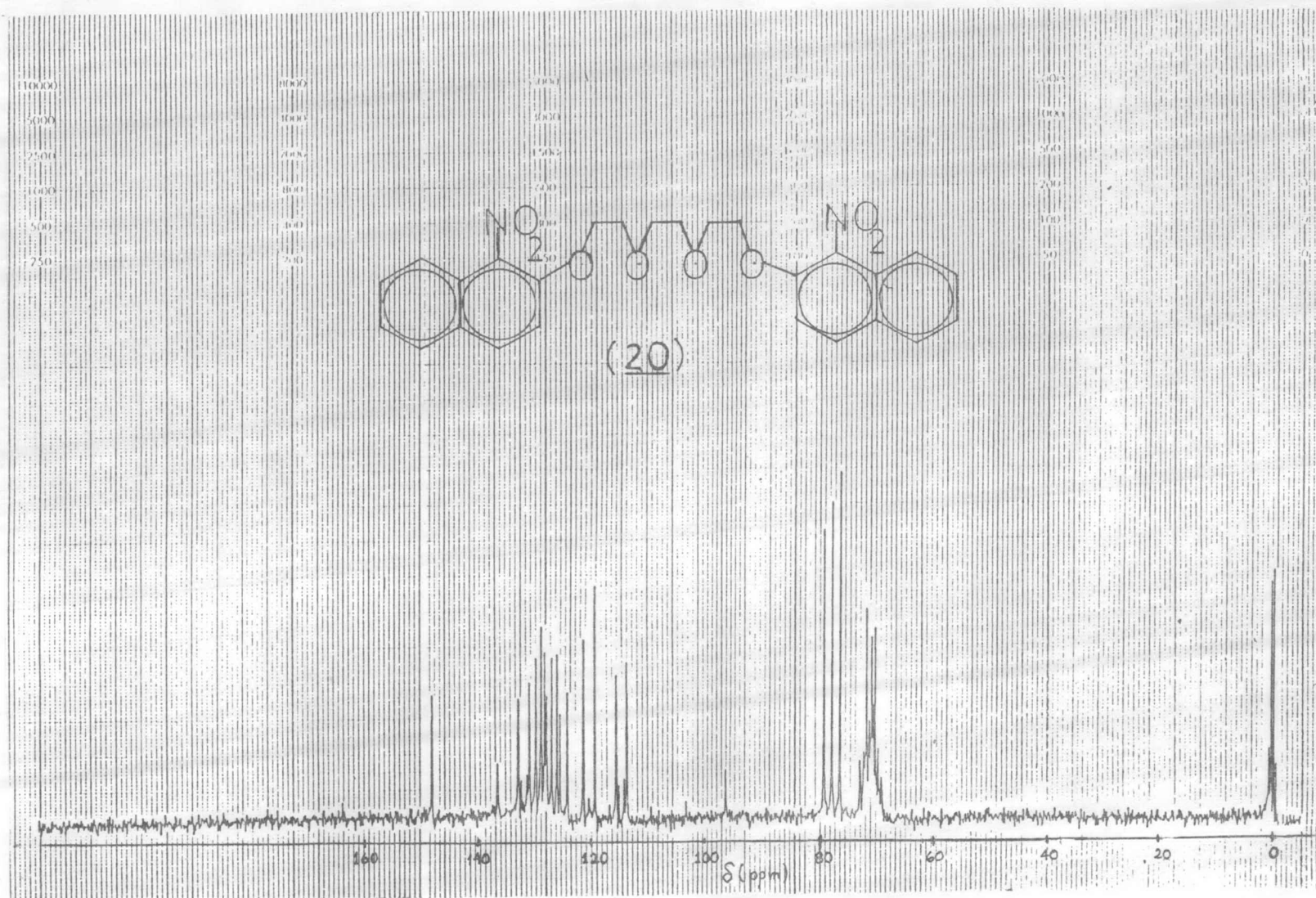
รูปที่ 13 ^{13}C off-resonance decoupled spectrum ของโทลิวรีเรอร์(19) ใน $\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$



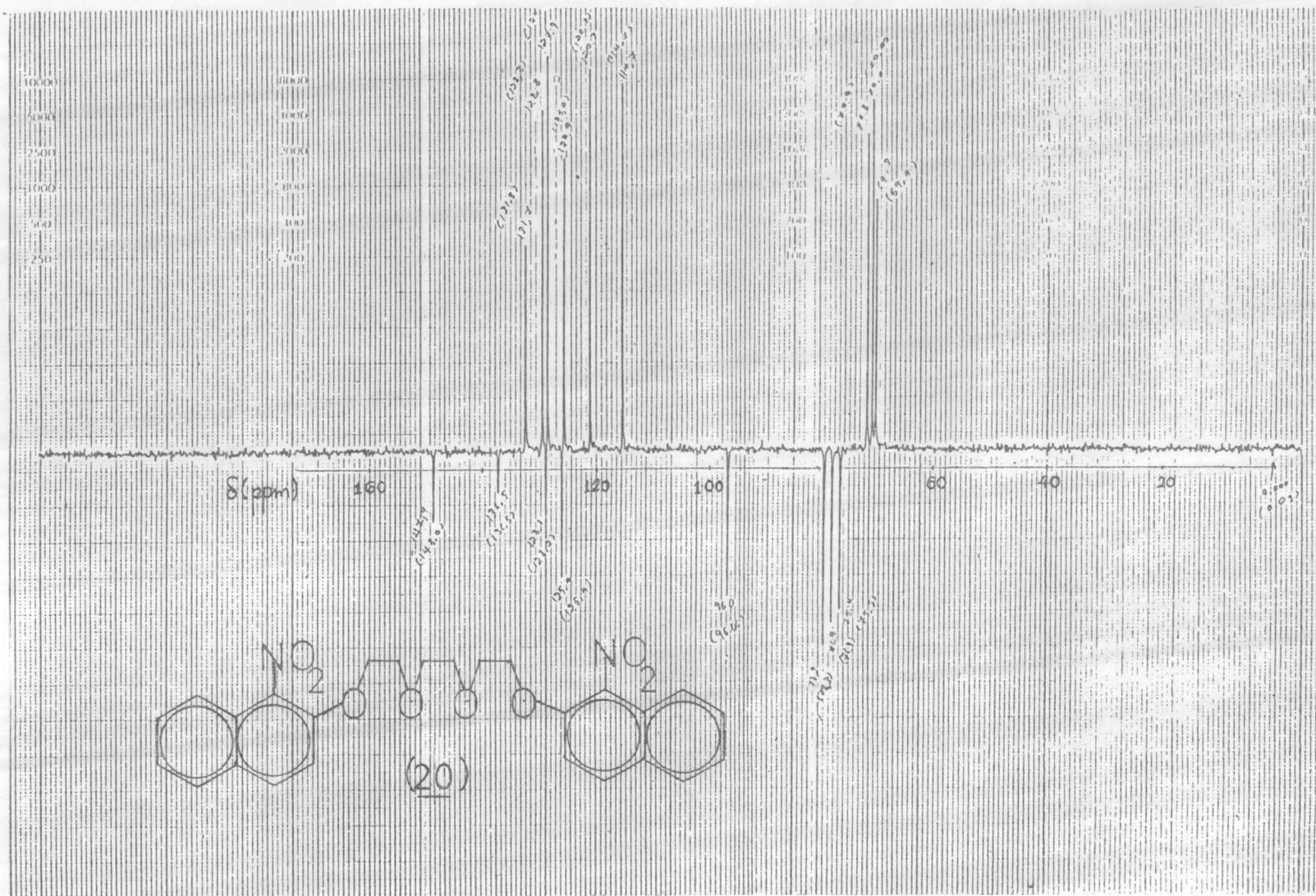
รูปที่ 14 ^{13}C partial relax fourier transform spectrum ของโพลิฮีเรอร์ (19) ใน $\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$



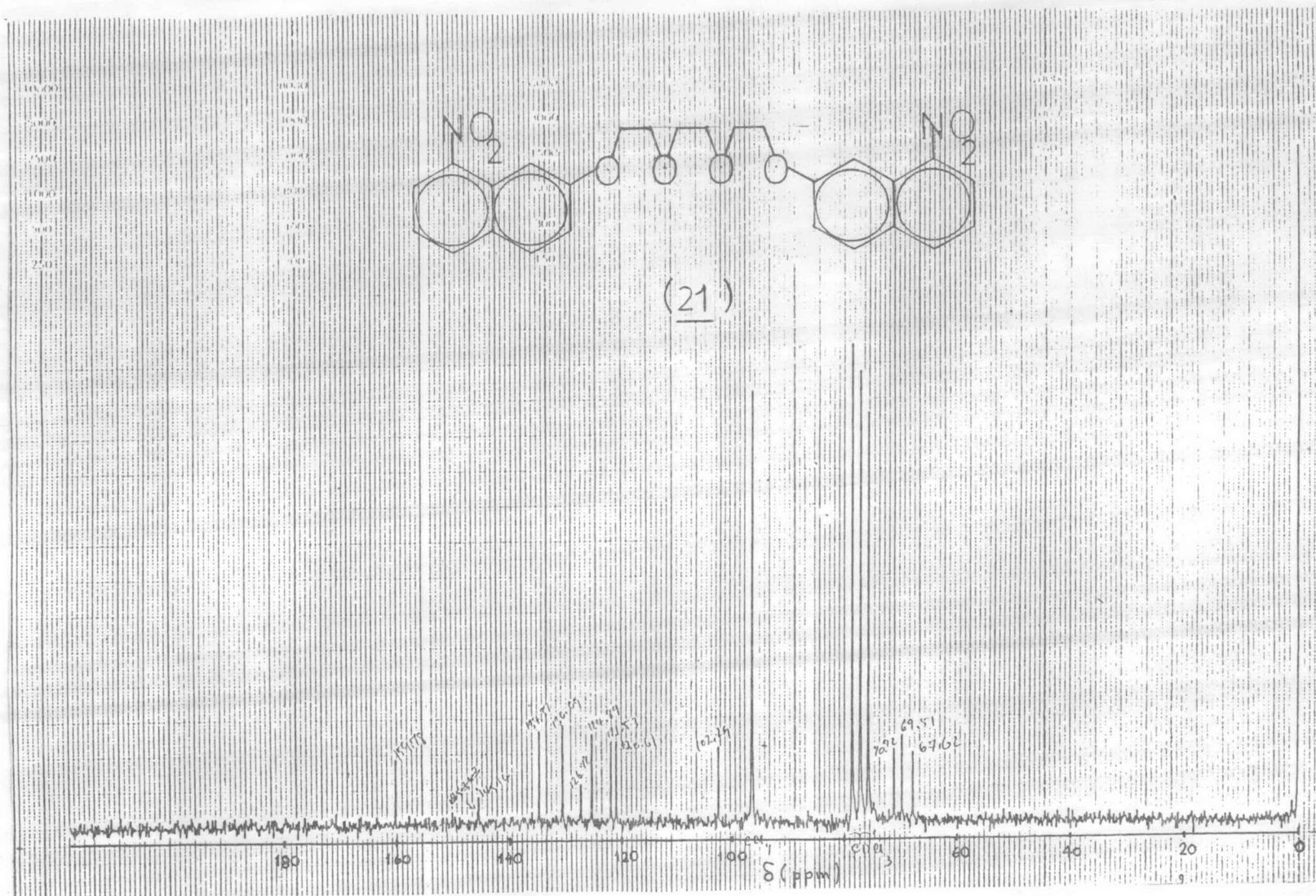
รูปที่ 15 ^1H decoupled ^{13}C nmr spectrum ของสารประกอบไนโตร (20) ใน $\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$



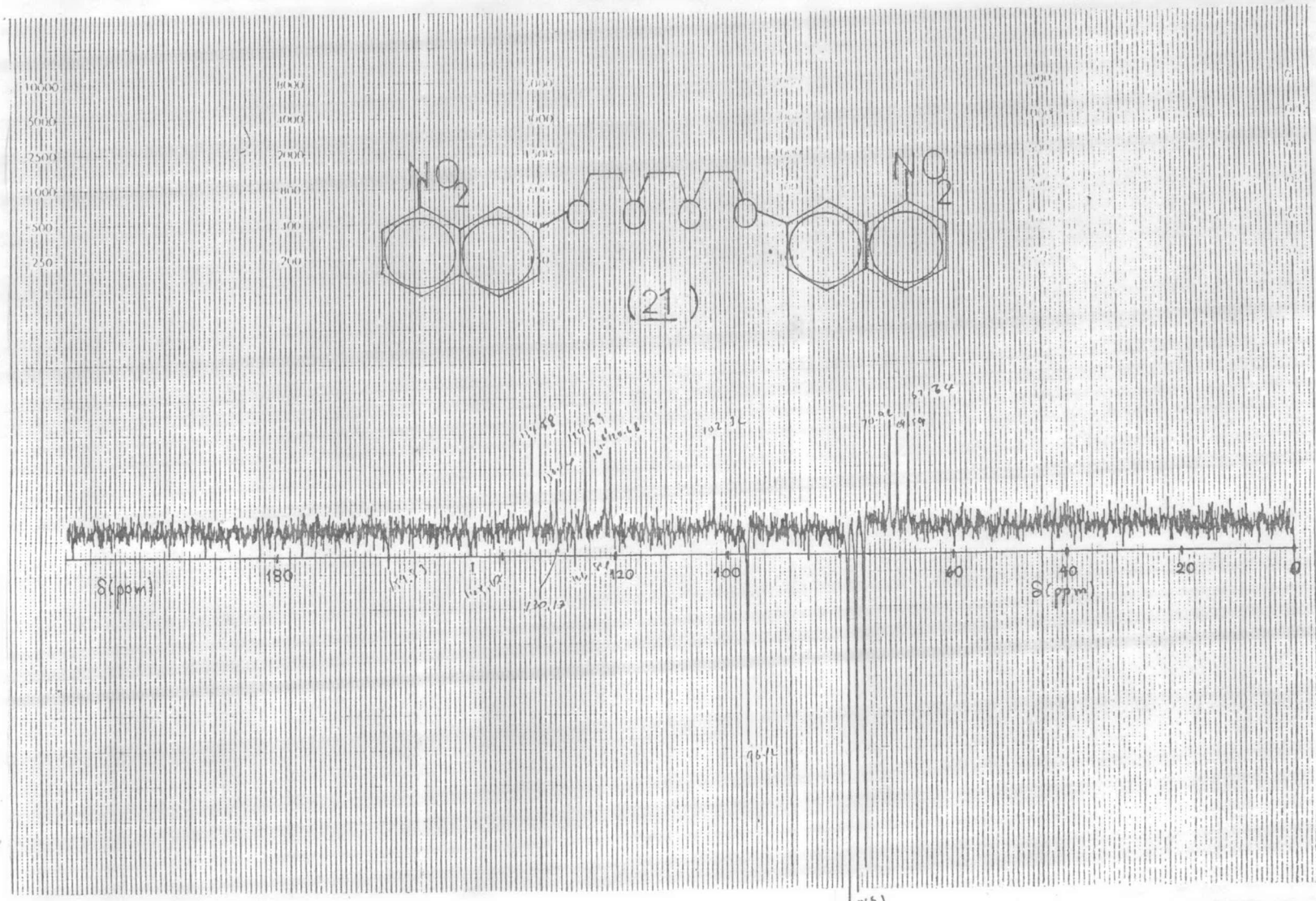
รูปที่ 16 ^{13}C off-resonance decoupled spectrum ของสารประกอบไนโตร (20) ใน $\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$



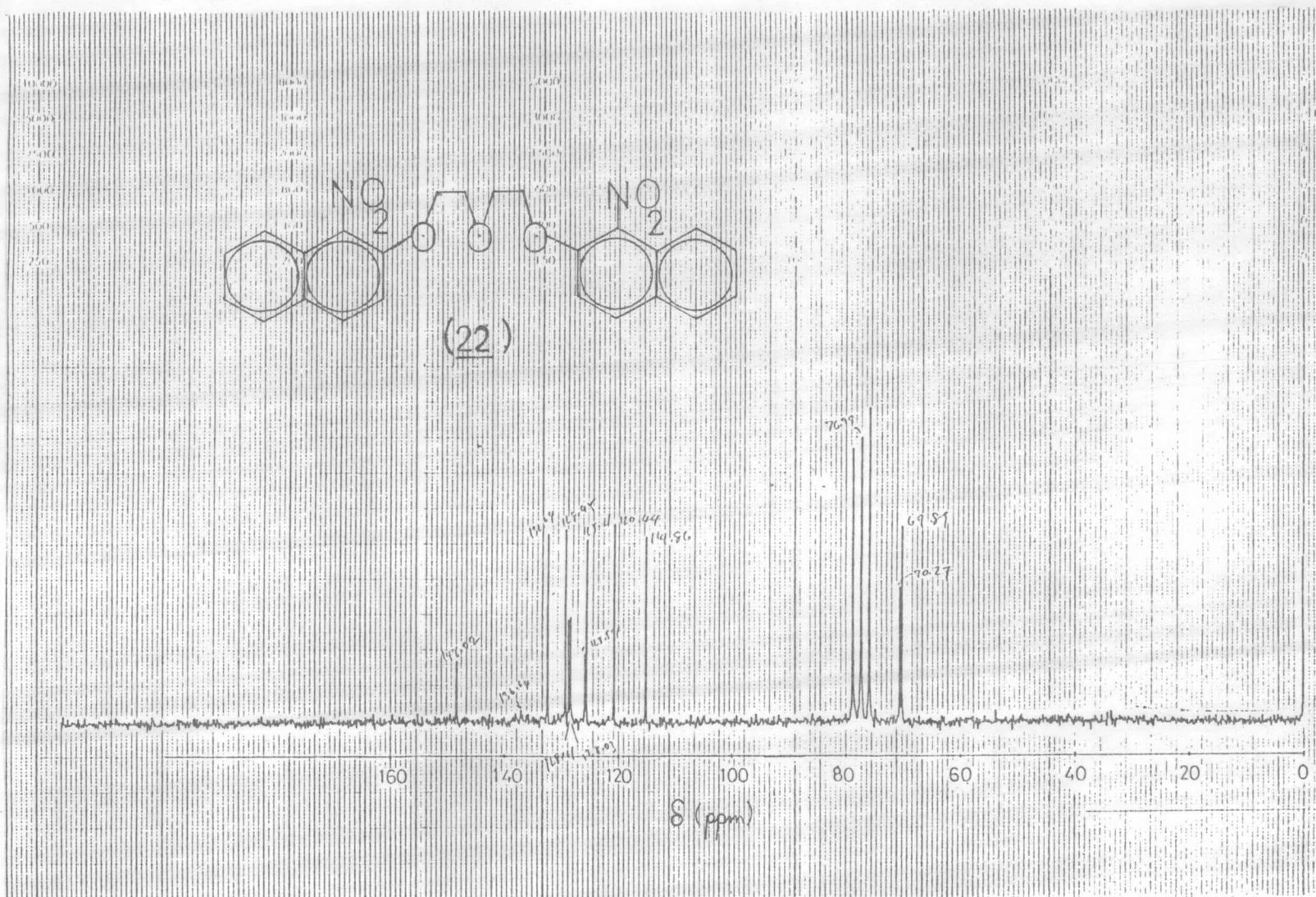
รูปที่ 17 ^{13}C partial relax fourier transform spectrum ของสารประกอบไนโตร (20) ใน $\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$



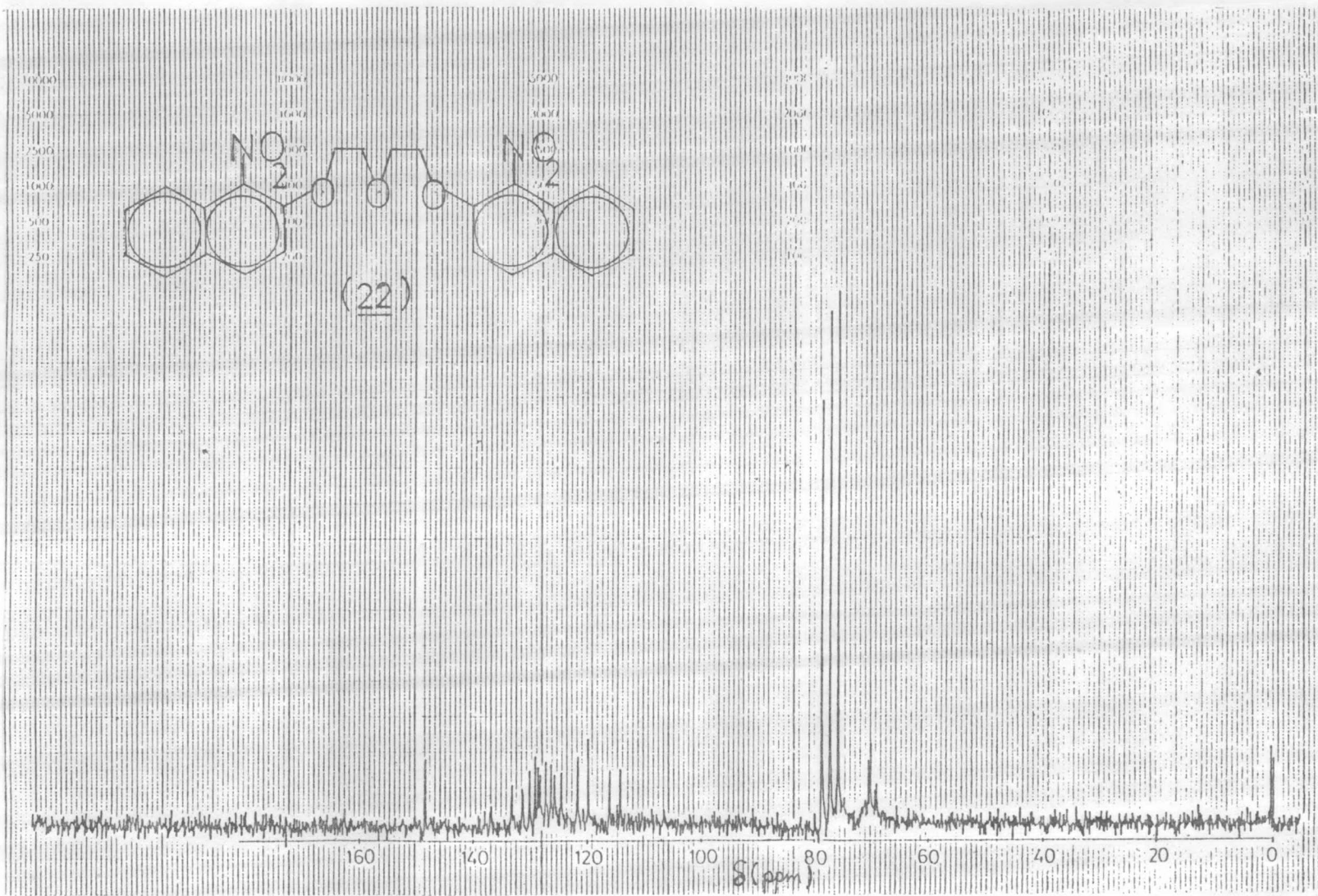
รูปที่ 18 ^1H decoupled ^{13}C nmr spectrum ของสารประกอบไนโตร (21) ใน $\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$



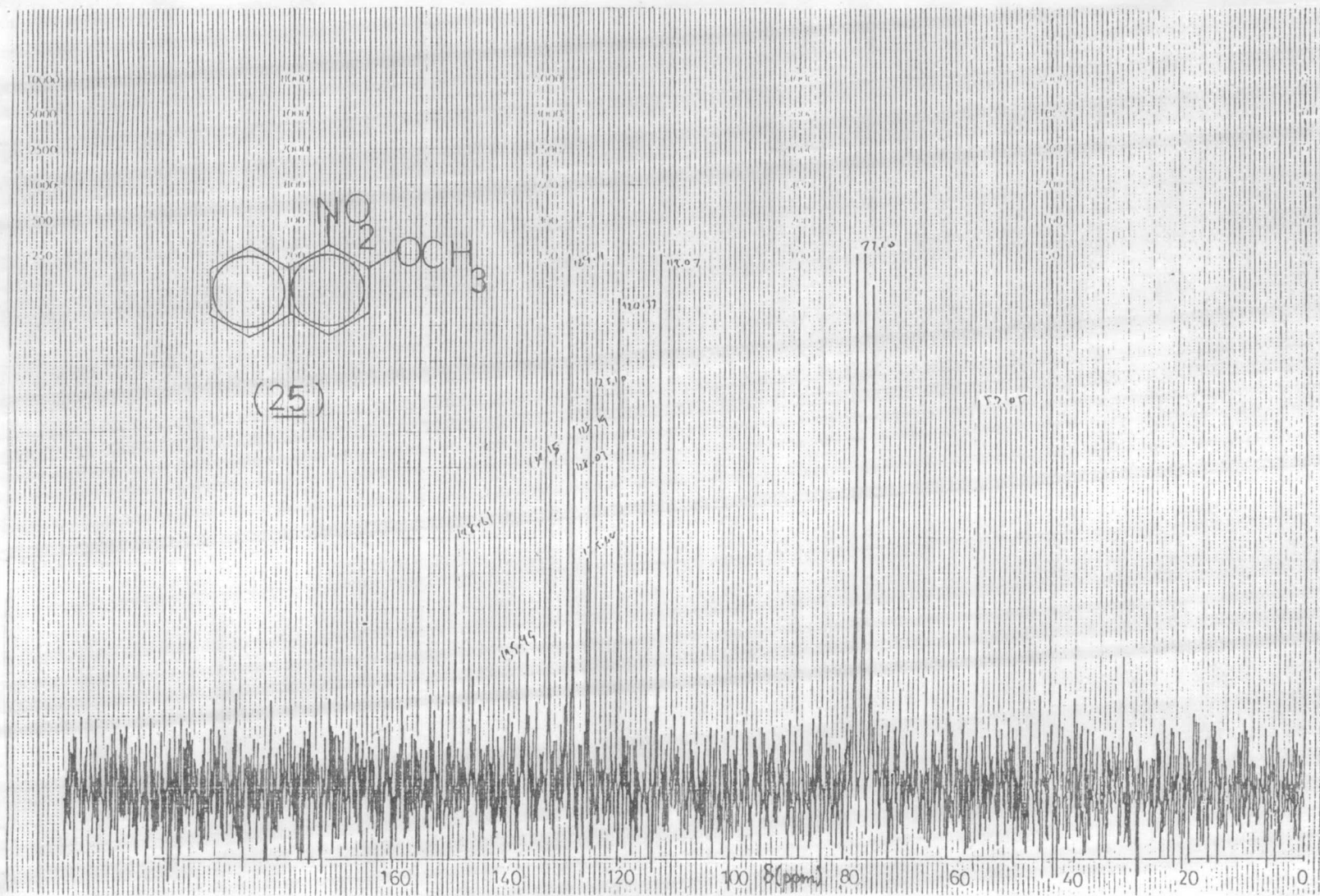
รูปที่ 19 ^{13}C partial relax fourier transform spectrum ของสารประกอบไนโตร (21) ใน $\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$



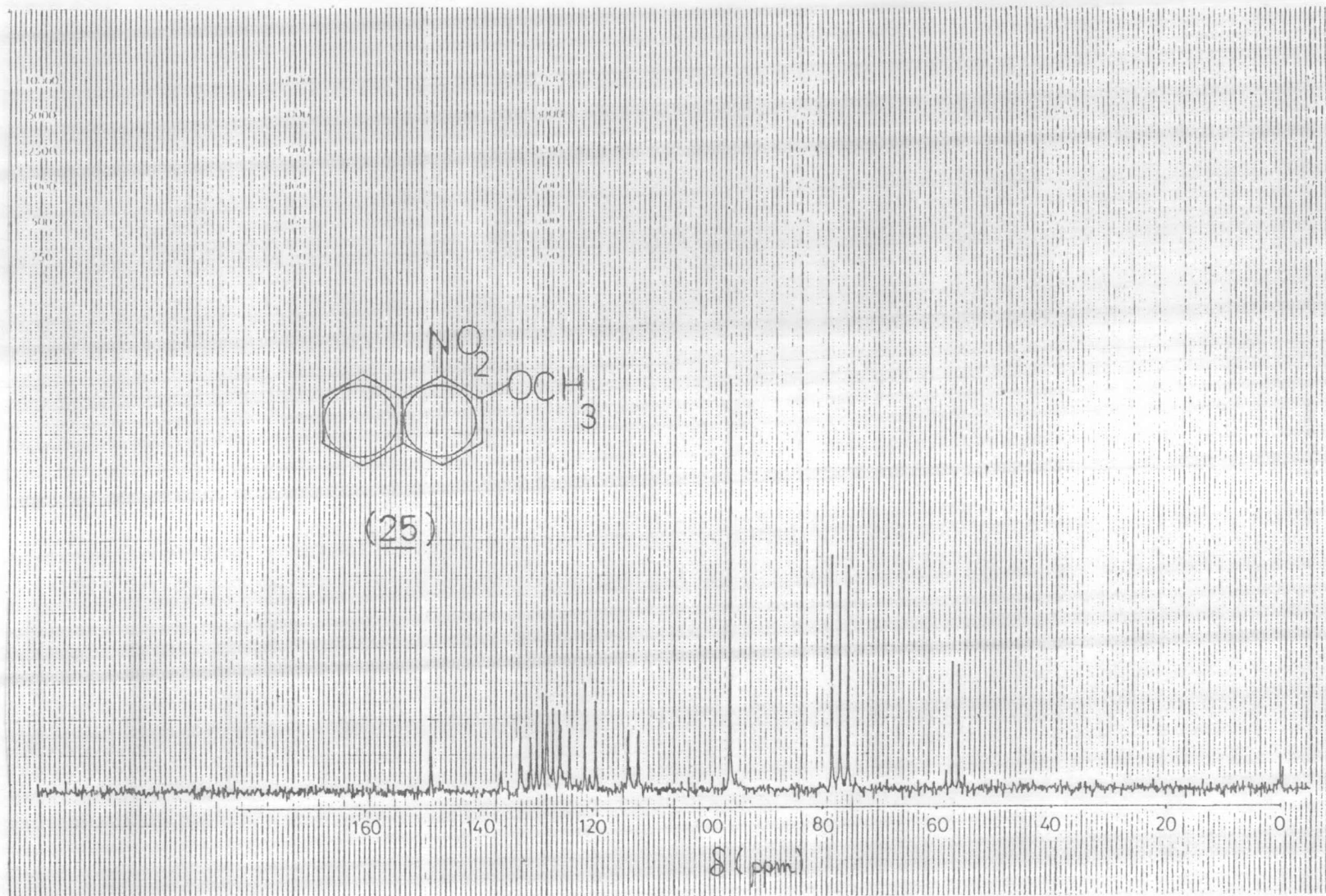
รูปที่ 20 ^1H decoupled ^{13}C nmr spectrum ของสารประกอบไนโตร (22) ใน CDCl_3



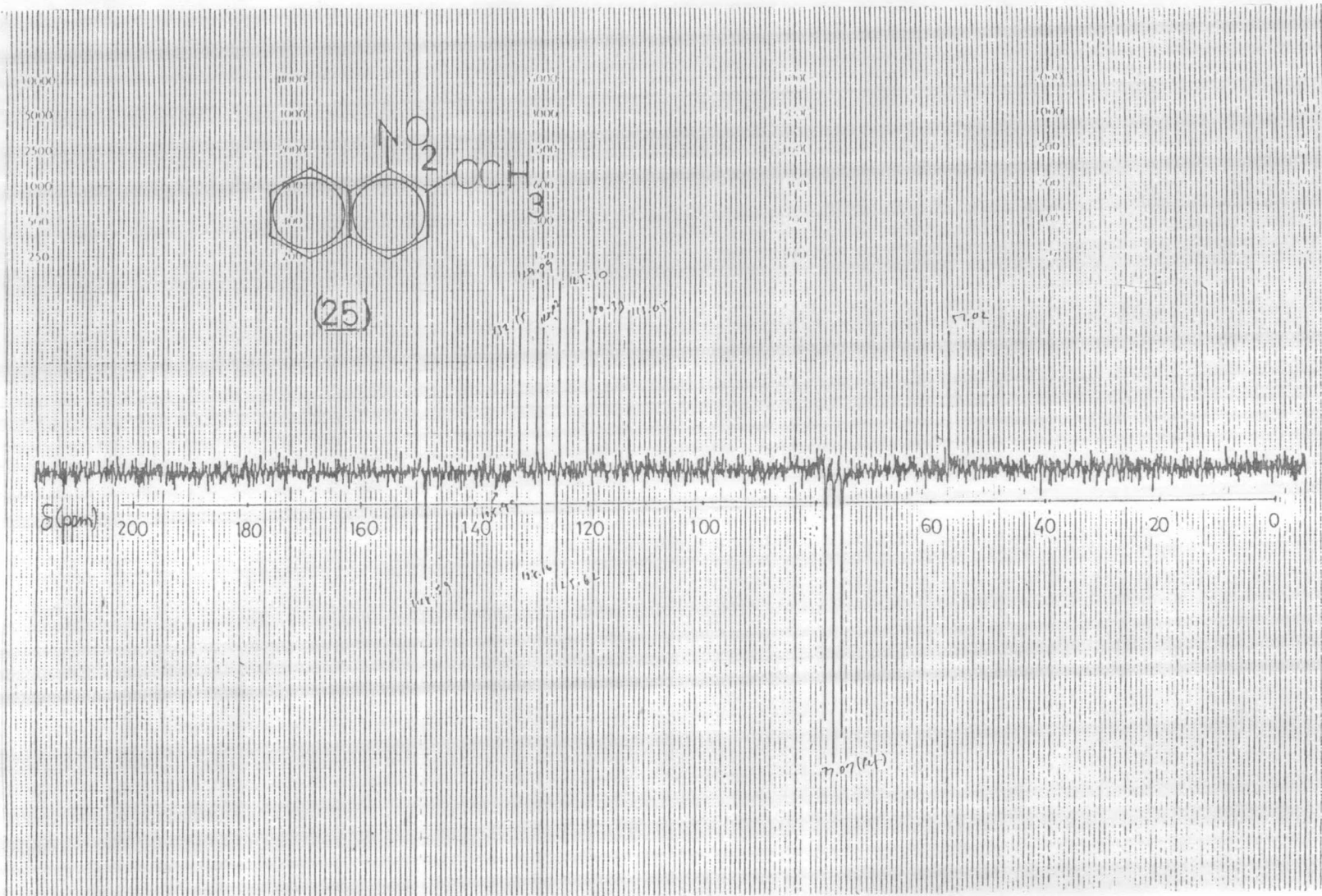
รูปที่ 21 ^{13}C off-resonance decoupled spectrum ของสารประกอบไนโตร (22) ใน CDCl_3



รูปที่ 23 ^1H decoupled ^{13}C nmr spectrum ของสารประกอบไนโตร (25) ใน CDCl_3



รูปที่ 24 ^{13}C off-resonance decoupled spectrum ของสารประกอบไนโตร (25) ใน $\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$

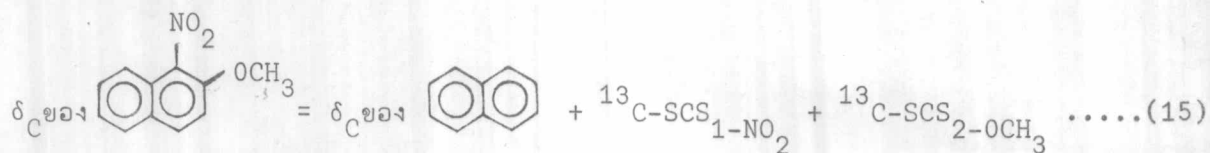


รูปที่ 25 ^{13}C partial relax fourier transform spectrum ของสารประกอบไนโตร (25) ใน CDCl_3

ใน PRFT spectra นั้นเป็นสัญญาณของคาร์บอนชนิด quaternary ที่ตำแหน่ง 2,9 และ 10 ตามลำดับ ส่วนสัญญาณที่ δ_C 106.68 และ 118.87 ppm เป็นสัญญาณของคาร์บอนชนิด tertiary ที่ตำแหน่ง 1 และ 3 ตามลำดับ (คาร์บอนที่ตำแหน่ง 1 และ 3 ถูก shield มากที่สุด และรองลงมาโดยออกซิเจนที่คาร์บอนตำแหน่งที่ 2) ส่วนสัญญาณที่เหลือคือ δ_C ที่ 129.22, 127.47, 123.48, 129.19 และ 126.62 ppm ก็เป็นสัญญาณของคาร์บอนที่ตำแหน่ง 4,5,6,7 และ 8 ตามลำดับ

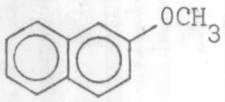
การกำหนดสัญญาณที่ high field นั้นไม่ยุ่งยากเหมือนการกำหนดสัญญาณของคาร์บอนใน naphthalenic unit เพราะมีเพียง 3 สัญญาณและอยู่ห่างกันพอควรคือ ที่ δ_C 70.81 และ 69.68 ppm ควรเป็นสัญญาณของ C-a และ C-b ตามลำดับ ส่วนสัญญาณที่ δ_C 67.29 ppm ก็ควรเป็นสัญญาณของ C-c การเปรียบเทียบจะเห็นได้ชัดถ้าดูการเปรียบเทียบสเปกตราเหล่านี้กับ สเปกตราของสารประกอบ (19) สำหรับการวิเคราะห์สัญญาณของคาร์บอนของสารประกอบ (19) ก็สามารถทำได้แบบเดียวกัน และผลของการวิเคราะห์สัญญาณคาร์บอนของสารประกอบนี้ ได้แสดงไว้ในตารางที่ 6 ซึ่งแสดงเปรียบเทียบอยู่กับ δ_C ของสารประกอบ (18) และ 2-methoxynaphthalene ที่ Kitching และผู้ร่วมงานได้วิเคราะห์ไว้

กรณีอนุพันธ์ของ naphthalene ที่เป็นชนิด disubstituted คือสารประกอบ (20), (22) และ (25) เราก็สามารถกำหนดสัญญาณของคาร์บอนชนิดต่าง ๆ ได้ในทำนองเดียวกัน การเปรียบเทียบผลที่ได้จากการวิเคราะห์กับผลของการคำนวณ δ_C ของ 2-methoxy-1-nitronaphthalene โดยใช้ค่า δ_C ของ naphthalene (ใน $CDCl_3 + CCl_4$) และค่า SCS ในตารางที่ 5 โดยใช้สมการที่ (15) คำนวณโดยประมาณว่า



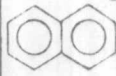
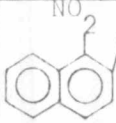
แล้วทำการเปรียบเทียบค่า δ_C เหล่านี้ ดังในตารางที่ 7

ตารางที่ 6 การเปรียบเทียบ ^{13}C Chemical shift ของ 2-methoxynaphthalene กับสารประกอบโพสิทีเวออร์ (18) และ (19) ตามลำดับ

ตำแหน่งคาร์บอน	δ_{C} (ppm)		
		สารประกอบ(18)	สารประกอบ (19)
1	105.82(d)	106.68(d)	106.63(d)
2	157.70(s)	156.63(s)*	156.53(s)*
3	118.79(d)	118.87(d)	118.82(d)
4	129.45(d)	129.22(d)	129.22(d)
5	127.73(d)	127.47(d)	127.49(d)
6	123.67(d)	123.48(d)	123.48(d)
7	126.43(d)	126.19(d)	126.13(d)
8	126.82(d)	126.62(d)	126.62(d)
9	134.65(s)	134.42(s)*	134.37(s)*
10	129.03(s)	128.95(s)*	128.95(s)*
อื่น ๆ	55.27(q)	67.29(t)	67.13(t)
		69.68(t)	69.79(t)
		70.81(t)	

* negative peak ใน PRFT สเปกตร้า

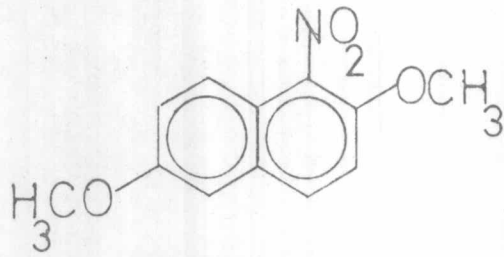
ตารางที่ 7 การเปรียบเทียบค่า δ_C ของ 2-methoxy-1-nitronaphthalene ที่คำนวณได้กับค่า δ_C ของสารประกอบไนโตร (20), (22) และ (25) ที่วัดได้ตามลำดับ

ตำแหน่ง คาร์บอน	$^{13}\text{C-SCS}(\text{ppm})$		$\delta_C(\text{ppm})$				
	1- NO_2	2- OCH_3			(20)	(22)	(25)
1	+18.58	-22.12	127.79	124.25	125.54(s)*	125.54(s)*	125.64(s)*
2	- 1.95	+29.93	125.64	153.62	148.08(s)*	148.02(s)*	148.61(s)*
3	- 1.95	- 7.23	125.64	116.46	114.81(d)	114.86(d)	113.07(d)
4	+ 6.62	+ 1.35	127.79	135.76	131.93(d)	132.04(d)	132.15(d)
5	+ 0.58	- 0.27	127.79	128.10	128.03(d)	128.03(d)	128.03(d)
6	+ 1.40	- 2.43	125.64	124.61	125.16(d)	125.21(d)	125.10(d)
7	+ 3.51	+ 0.43	125.64	129.58	128.95(d)	128.95(d)	129.11(d)
8	- 4.90	- 1.13	127.79	121.76	120.39(d)	120.44(d)	120.33(d)
9	-8.48	+ 1.30	133.39	126.21	128.35(s)*	128.41(s)*	128.19(s)*
10	+0.74	- 4.53	133.39	129.60	136.59(s)*	136.64(s)*	135.99(s)*
อื่น ๆ					69.51(t)	69.89(t)	57.05(q)
					70.16(t)	70.33(t)	
					70.98(t)		

☒ จากสเปกตรัมของ naphthalene ใน CDCl_3 ที่วัดที่ภาควิชาเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

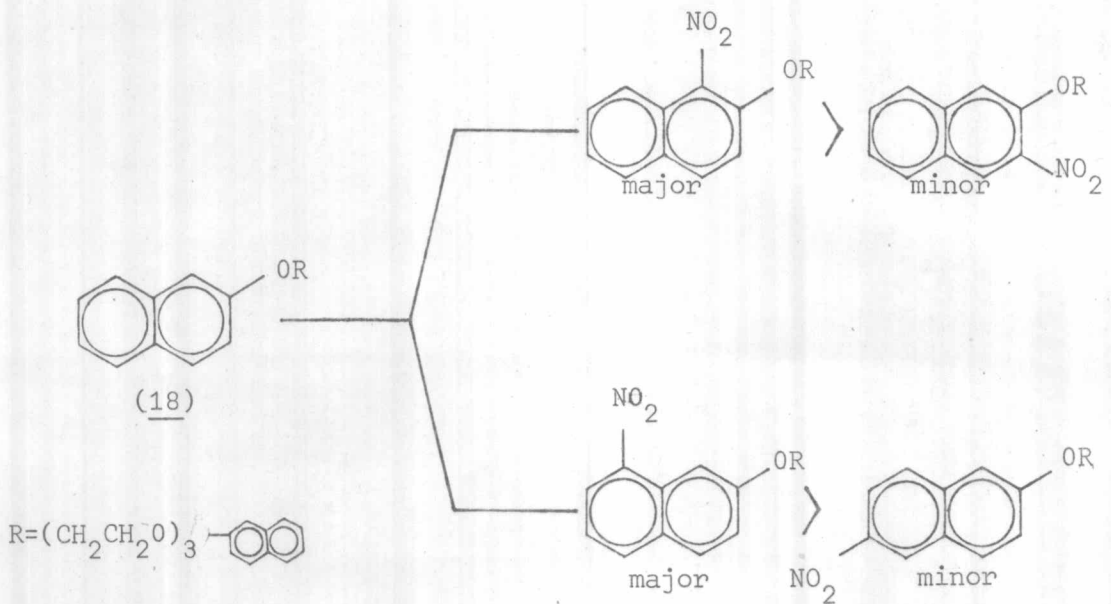
* negative peak ใน PRFT สเปกตรัม

สิ่งที่น่าสนใจเกิดในตารางที่ 7 คือค่า δ_C ที่วัดได้ของสารประกอบที่เตรียมได้ทั้งสามที่คาร์บอนตำแหน่งที่ 2 มีค่าประมาณ 148 ppm และคาร์บอนตำแหน่งที่ 10 มีค่าประมาณ 136 ppm ซึ่งต่างไปจาก δ_C ที่คำนวณได้ตามสูตรของ 2-methoxy-1-nitronaphthalene (δ_{C-2} มีค่าประมาณ 153 ppm และ δ_{C-10} มีค่าประมาณ 129 ppm) การคำนวณค่า δ_C ต่าง ๆ ของ 2-methoxy-1-nitronaphthalene นั้นเราอาศัยผลงานของ Kitching และผู้ร่วมงานที่ได้ทำการวิเคราะห์ค่า SCS ใน ^{13}C nmr ของ monosubstituted naphthalene เท่านั้น ซึ่งไม่ใช่ค่า SCS ของพวก disubstituted naphthalene เหตุที่ใช้ผลงานนี้เนื่องจากในขณะที่เขียนวิทยานิพนธ์นี้ยังไม่แสดงผลงานของการวิเคราะห์ ^{13}C nmr ของสารประกอบ disubstituted naphthalene ที่คล้ายๆกับสารประกอบงานวิจัยของเรา การคำนวณนี้เราสมมุติว่า SCS ของ 1-NO₂ และ 2-OCH₃ ที่แสดงผลต่อ naphthalene นั้นมีสมบัติชนิด additive ดังนั้นค่า δ_C ที่คำนวณได้นี้จึงเป็นค่า δ_C ที่ได้มาจากการนำผลของ SCS จากสารประกอบ 1-nitronaphthalene และ 2-methoxynaphthalene โดยเป็น δ_C จากการคำนวณที่เปรียบเสมือนว่าไม่มี interaction ระหว่างหมู่ 1-NO₂ และ 2-OCH₃ ที่อยู่ในตำแหน่ง ortho กัน แต่จริง ๆ แล้วในสารประกอบพวก 2-methoxy-1-nitronaphthalene มี interaction ระหว่างสองหมู่และยังมี interaction กับระบบอะโรเมติกด้วย ถ้าไม่มี interaction ระหว่างสองหมู่เราควรจะวัดได้ δ_C ของ C-2 C-10 ในสารประกอบพวกนี้ได้ประมาณ 155 และ 129 ppm ตามลำดับ แต่ค่าที่วัดได้ของ δ_C ของสารประกอบ (20), (22) และ (25) ที่ C-2 และ C-10 มีค่าประมาณ 148 และ 136 ppm ตามลำดับ ก็ย่อมแสดงว่า การมีหมู่ไนโตรที่ C-1 และหมู่ OCH₃ ที่ C-2 ทำให้ SCS ของ 1-NO₂ ที่ C-2 เป็นลบมากกว่า -1.95 ppm และที่ C-10 เป็นบวกมากกว่า +0.74 ppm หรือการมีหมู่ไนโตรที่ C-1 จะทำให้ SCS ของ 2-OCH₃ ที่ C-2 เป็นบวกน้อยกว่า +29.93 ppm และที่ C-10 เป็นลบน้อยกว่า -4.53 p.p.m อีกประการหนึ่ง Mechin, Richer และ Odier²⁴ ได้ทำการศึกษา ^{13}C nmr ของสารประกอบ (27) ซึ่งมีหมู่ NO₂ และ OCH₃ ที่ตำแหน่ง C-1 และ C-2 บน aromatic ring เหมือนในสารประกอบ (20), (22) และ (25) ที่เตรียมได้ ค่า δ_C ที่ C-2 และ C-10 ของสารประกอบ (27) เป็น 147.5 และ 130.3 ppm ตามลำดับ ซึ่ง δ_C ที่ C-2 นี้ใกล้เคียงกับ δ_C ที่ C-2 ของสารประกอบที่เตรียมได้ทั้งสาม แต่ δ_C ที่ C-10 นี้ไม่ใกล้เคียงกัน

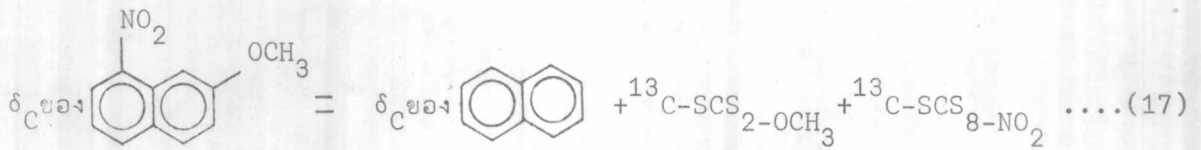
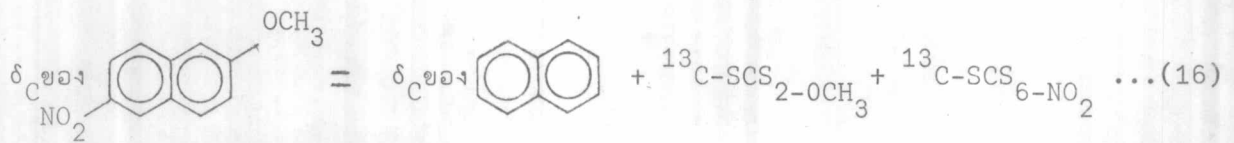


(27)

สำหรับสารประกอบ (21) นั้นค่า δ_C ที่วัดได้นั้นไม่ได้เป็นไปในทำนองเดียวกับค่า δ_C ที่คำนวณได้จากสูตรของ 2-methoxy-1-nitronaphthalene เมื่อพิจารณาปฏิกิริยาไนเตรชันของ 2-methoxy-naphthalene นั้นพบว่า อีก isomer หนึ่งที่น่าเกิดขึ้นได้ภายใต้ภาวะไนเตรชันที่ไม่ค่อยรุนแรงนี้ ควรจะเป็น isomer ที่ได้จากไนเตรชันบน ring ที่ไม่มีหมู่ OCH_3 ติดอยู่ isomer ที่ควรจะมีมากกว่าคือ 2-methoxy-8-nitronaphthalene ไม่ใช่ 2-methoxy-6-nitronaphthalene (ตัวกลางที่ได้จากการกระทำของ NO_2^+ ที่ตำแหน่ง 8 มีเสถียรภาพดีกว่า

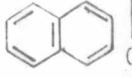
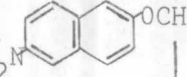


ตัวกลางที่ได้จากการกระทำของ NO_2^+ ที่ตำแหน่ง 6) ซึ่งผลคาดคะเนนี้ก็สอดคล้องกับค่า δ_C ที่คำนวณได้จากการใช้ SCS แบบเดียวกับที่กล่าวมาแล้ว การคำนวณค่า δ_C โดยประมาณนั้นอาศัยการสัมฤทธิ์ในสมการที่ (16) และ (17) ข้างล่างนี้ และการเปรียบเทียบค่า δ_C ที่ได้จากสารประกอบทั้งสองนี้กับ δ_C ของสารประกอบ (21) ได้แสดงไว้ในตารางที่ 8



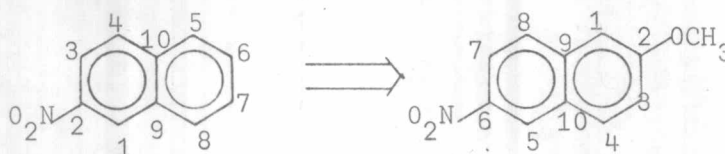


ตารางที่ 8 การคำนวณค่า δ_C ของสารประกอบ 2-methoxy-6-nitronaphthalene และ 2-methoxy-8-nitronaphthalene และการเปรียบเทียบค่า δ_C ที่คำนวณได้ของสารประกอบทั้งสองนี้กับค่า δ_C ของสารประกอบ (21) ที่วัดได้

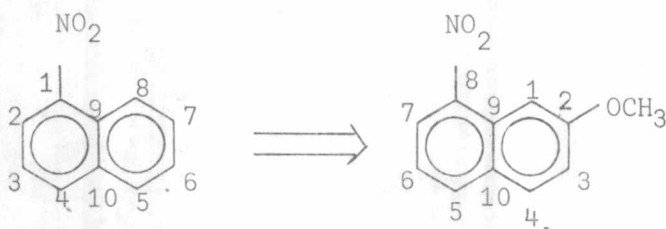
ตำแหน่ง คาร์บอน	^{13}C -SCS(ppm)			δ_C (ppm)			
	2-OCH ₃	6-NO ₂	8-NO ₂	*			(21)
1	-22.12	-0.04	- 4.90	127.79	105.63	100.77	102.29
2	+29.93	+3.80	+ 3.51	125.64	159.37	159.08	159.78
3	- 7.23	+1.98	+ 1.40	125.64	120.39	119.81	120.61
4	+ 1.35	+1.95	+ 0.58	127.79	131.09	129.72	130.09
5	- 0.27	-3.42	+ 6.62	127.79	124.10	134.14	134.37
6	- 2.43	+19.55	- 1.95	125.64	142.76	121.26	121.53
7	+ 0.43	-6.70	- 1.95	125.64	119.37	124.12	124.89
8	- 1.13	+1.49	+18.58	127.79	128.15	145.24	145.14
9	+ 1.30	+2.20	- 8.48	133.39	136.89	126.21	126.78
10	- 4.53	-1.66	+ 0.74	133.39	127.20	129.60	130.09
							67.62
							69.51
							70.92

* จากสเปกตรัมของ naphthalene ใน CDCl₃ ที่วัดที่ภาควิชาเคมีจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

⊗ ตัดแปลงจากค่า SCS ของ 2-nitrosubstituted ในตารางที่ 5 เพื่อนำมาใช้กับค่า SCS ของ 2-methoxy เพื่อใช้ในการคำนวณ δ_C ของ 2-methoxy-6-nitronaphthalene



๘๘) ตัดแปลงจากค่า SCS ของ 1-nitrosubstituted และในทำนองเดียวกับ 



ผลของการเปรียบเทียบในตารางที่ 8 จะเห็นว่าค่า δ_C ของสารประกอบ (21) นั้นเป็นไปในทำนองเดียวกับค่าที่ได้จากการคำนวณสำหรับ 2-methoxy-8-nitronaphthalene เพราะฉะนั้นเราจึงเชื่อมั่นว่าสารประกอบที่เป็น minor component จากปฏิกิริยาไนเตรชันของสารประกอบ (18) คือ 8-nitro-2-alkoxynaphthalene ดังสูตรโครงสร้างที่ (21)

สิ่งที่น่าสังเกตคือ ในปฏิกิริยาไนเตรชันของสารประกอบ (19) นั้น เราแยกได้แต่ 1-nitroisomer (22) เท่านั้น ส่วน 8-nitroisomer นั้นอาจเกิดขึ้นมาน้อยมาก (<3%) จนไม่สามารถแยกออกได้โดยวิธีคอสัมน์ โครมาโตกราฟี

คำย่อที่ใช้ทั่วไป

s	=	singlet
d	=	doublet
t	=	triplet
q	=	quartet
m	=	multiplet
s	=	strong
m	=	medium
w	=	weak
ArH	=	aromatic proton
δ_C	=	C-13 chemical shift
SCS	=	Substituent Chemical Shift
ppm	=	part per million