

การศึกษาสารประกอบอีเธอร์ที่เป็นอนุพันธ์ของแนพทาซีน



นางสาว วิไลลักษณ์ ตันติเลวี

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาดาราศาสตร์ผู้ตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2525

ISBN 974-561-205-7

007475

i 17388454

A STUDY OF SOME ETHER COMPOUNDS : DERIVATIVES OF NAPHTHALENE

Miss. Wilielux Tantisavee

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirement

for the Degree of Master of Science

Department of Chemistry

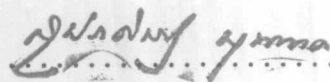
Graduate School

Chulalongkorn University

1982

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การศึกษาสารประกอบฮีโรออร์ที่เป็นอนุพันธ์ของแนพทาซีน
โดย นางสาว วิไลลักษณ์ ตันติเลวี
ภาควิชา เคมี
อาจารย์ที่ปรึกษา ผู้ช่วยค้ำตราจารย์ ดร. พัทธน์ การเที่ยง

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการ
ศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต



คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

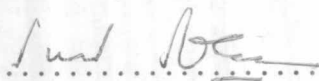
(รองค้ำตราจารย์ ดร. สุประดิษฐ์ บุณนาค)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์



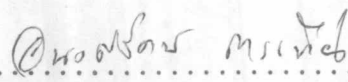
ประธานกรรมการ

(รองค้ำตราจารย์ แมน อมรสิทธิ์)



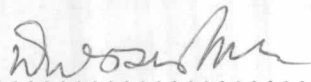
กรรมการ

(ค้ำตราจารย์ ดร. เทพ เชียงทอง)



กรรมการ

(ผู้ช่วยค้ำตราจารย์ ดร. อนงค์รัตน์ การเที่ยง)



กรรมการ

(ผู้ช่วยค้ำตราจารย์ ดร. พัทธน์ การเที่ยง)

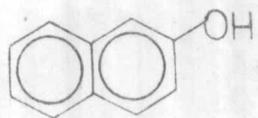
ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ชื่อหัวข้อวิทยานิพนธ์ การศึกษาลำระประกอบอีเธอร์ที่เป็นอนุพันธ์ของแนพทาซีน
ชื่อผู้ศึกษา นางสาว วิไลลักษณ์ ตันติเลอร์
อาจารย์ที่ปรึกษา ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พิเชษฐ์ การเที่ยง
ภาควิชา เคมี
ปีการศึกษา 2524

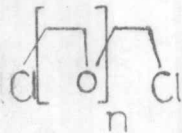


บทคัดย่อ

ปฏิกิริยาของเกลือโซเดียมของ β -naphthol (I) กับ 1,8-dichloro-3,6-dioxaoctane (II) ในตัวทำละลาย n-butanol ให้ acyclic polyether (IV) ซึ่งแยกได้เป็นผลึกของแข็งสีขาว acyclic polyether (IV) ถูก nitrated ในตัวทำละลายผล้มของ chloroform กับ glacial acetic acid ให้อนุพันธ์ของ α -nitro (V) ด้วยผลผลิตที่น่าพอใจ และอนุพันธ์ของ 8-nitro (VI) อีกปริมาณเล็กน้อยหลังจากแยกเพื่อให้ได้สารบริสุทธิ์โดยวิธีคอลัมน์โครมาโตกราฟี ด้วยการเตรียมคล้าย ๆ กันนี้ acyclic polyether (VII) และอนุพันธ์ของ α -nitro ของมัน (VIII) เตรียมจากเกลือโซเดียมของ β -naphthol กับ 1,5-dichloro-3-oxapentane (III) แล้วตามด้วยปฏิกิริยา nitration นอกจากนี้ยังได้พิจารณาการกำหนด ^{13}C chemical shift ของลำระประกอบ (IV) - (VIII) ด้

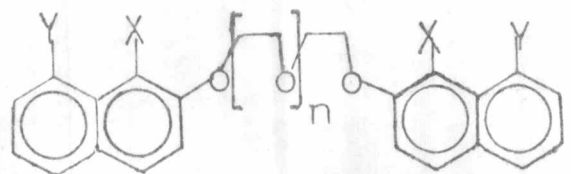


(I)



(II) n=2

(III) n=1



(IV) n=2, X=Y=H

(V) n=2, X=NO₂, Y=H

(VI) n=2, X=H, Y=NO₂

(VII) n=1, X=Y=H

(VIII) n=1, X=NO₂, Y=H

Thesis Title A Study of Some Ether Compounds : Derivatives of Naphthalene.

Name Miss Wilielux Tantisavee

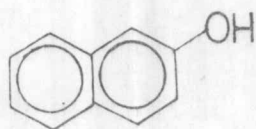
Thesis Advisor Assistance Professor Dr. Pipat Karntiang

Department Chemistry

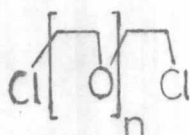
Academic Year 1981

ABSTRACT

Sodium salt of β -naphthol(I) reacted with 1,8-dichloro-3,6-dioxaoctane (II) in n-butanol to give an acyclic polyether (IV) - which was isolated as a white crystalline solid. The acyclic polyether (IV) was nitrated in a mixture of chloroform and glacial acetic acid to give an α -nitro derivative (V) which was obtained in reasonable yield and a little amount of 8-nitro derivative (VI) after separation by column-chromatography. Similarly, an acyclic polyether (VII) and its α -nitro-derivative (VIII) were also prepared from sodium salt of β -naphthol and 1,5-dichloro-3-oxapentane (III), followed by nitration, Assignment of ^{13}C chemical shift for compound (IV)-(VIII) have been discussed.

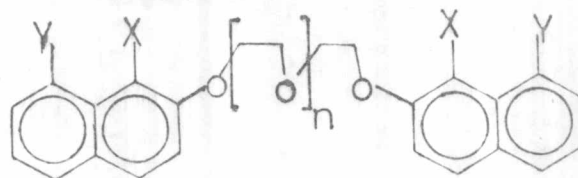


(I)



(II) n=2

(III) n=1



(IV) n=2, X=Y=H

(V) n=2, X=NO₂, Y=H

(VI) n=2, X=H, Y=NO₂

(VII) n=1, X=Y=H

(VIII) n=1, X=NO₂, Y=H



กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เรื่องนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยการแนะนำและช่วยเหลือจากผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ทิพนันท์ การเที่ยง ซึ่งเป็นอาจารย์ที่ปรึกษา และได้รับความช่วยเหลือบางส่วนจากอาจารย์อมรเพชร ส้ม และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.โสภณ เรืองสำราญ การวิจัยเรื่องนี้ยังได้รับทุนอุดหนุนบางส่วนจากบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย นอกจากนี้ นางล่าวเกษร ต้นนุกิจ แห่งกองเคมี กรมวิทยาศาสตร์บริการ ช่วยอนุเคราะห์วัดอินพราเรตส์เปกตราของสารประกอบต่าง ๆ

ผู้เขียนขอรำลึกในความกรุณาของผู้ที่กล่าวนามมาทั้งหมด และขอขอบคุณเป็นอย่างสูงมา ณ
ที่นี้ด้วย

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย	๗
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	๙
กิตติกรรมประกาศ	๑๑
รายการตารางประกอบ	๑๒
รายการภาพประกอบ	๑๓
บทที่	
1. บทนำ	1
1.1 ชนิดของสารประกอบโพลีอีเธอร์	1
1.1.1 สารประกอบ acyclic polyethers	1
1.1.2 สารประกอบ macrocyclic polyethers	4
1.2 การสังเคราะห์สารประกอบโพลีอีเธอร์	6
1.3 ปฏิกิริยาไนเตรชันของสารประกอบอะโรเมติก โพลีอีเธอร์	8
1.4 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	9
2. การทดลอง	11
2.1 วิธีการทดลอง	11
2.1.1 Thin layer chromatography	11
2.1.2 Column chromatography	11
2.1.3 Quick column chromatography	12
2.1.4 สารเคมีและเครื่องมือที่ใช้สำหรับการวัดสมบัติทางกายภาพของสารประกอบ	13
2.2 วิธีการสังเคราะห์	14
2.2.1 การสังเคราะห์ 1, 8-dichloro-3,6-dioxaoctane (13)...	14
2.2.2 การสังเคราะห์ 1,5-dichloro-3-oxapentane (15).....	14
2.2.3 การสังเคราะห์ 1,8-di(2-naphthyloxy)-3,6-dioxaoctane (18)	14



สารบัญ(ต่อ)

หน้า

2.2.4	การสังเคราะห์ 1,5-di(2-naphthyloxy)-3-oxapentane(19)..	16
2.2.5	ปฏิกิริยาไนเตรชันของโพลีสีเรอร์ (18)	17
2.2.6	ปฏิกิริยาไนเตรชันของโพลีสีเรอร์ (19).....	19
2.2.7	ปฏิกิริยารีดักชันของสารประกอบไนโตร(20) ด้วยผงสังกะสีในสารละลายต่าง	20
2.2.8	ปฏิกิริยาของสารประกอบไนโตร(20) กับCH ₃ OH-NaOH	21
3.	สรุปและวิจารณ์	23
3.1	การเตรียม 1,8-dichloro-3,6-dioxaoctane(13) และ 1,5-dichloro-3-oxapentane(15)	23
3.2	การเตรียม 1,8-di(2-naphthyloxy)-3,6-dioxaoctane(18) และ 1,5 di-(2-naphthyloxy)-3-oxapentane (19)	23
3.3	ปฏิกิริยาไนเตรชันของโพลีสีเรอร์(18) และ (19)	26
3.4	ปฏิกิริยารีดักชันของสารประกอบไนโตร(20) ด้วยผงสังกะสีในสารละลาย CH ₃ OH-NaOH และปฏิกิริยาการแทนที่ของสารประกอบนี้ด้วยสารละลาย CH ₃ OH-NaOH	28
3.5	โปรตอนสเปกตร้าของสารประกอบต่าง ๆ ที่สังเคราะห์ได้	31
3.6	การวิเคราะห์ ¹³ C nmr สเปกตร้าของสารประกอบต่าง ๆ ที่สังเคราะห์ได้ ..	40
	คำย่อที่ใช้ทั่วไป	70
	บรรณานุกรม	71
	ประวัติ	73

รายการตารางประกอบ

ตารางที่		หน้า
1.	การเปรียบเทียบอินฟราเรด แอบซอร์ปชันของโพลีอีเธอร์ (18) และ (19)	25
2.	การเปรียบเทียบอินฟราเรด แอบซอร์ปชันของสารประกอบไนโตร (20), (21) และ (22)	27
3.	อินฟราเรด แอบซอร์ปชันของสารประกอบไนโตร (25).....	30
4.	การแสดงค่า δ ของสัญญาณ pmr ของสารประกอบต่าง ๆ ที่เตรียมได้	38
5.	การแสดง ^{13}C - SCS ของ 1- และ 2-substituted naphthalene (ใน CDCl_3) และค่า δ_{C} (acetone- d_6) ของ 2-methoxynaphthalene..	42
6.	การเปรียบเทียบ ^{13}C chemical shift ของ 2-methoxynaphthalene กับโพลีอีเธอร์ (18) และ (19)	63
7.	การเปรียบเทียบ Calc. δ_{C} ของ 2-methoxy-1-nitronaphthalene กับ obs. δ_{C} ของสารประกอบไนโตร (20),(22)และ (25)ที่วัดได้ตามลำดับ.....	64
8.	การเปรียบเทียบ calc. δ_{C} ของ 2-methoxy-6-nitronaphthalene และ 2-methoxy-8-nitronaphthalene กับ obs. δ_{C} ของสารประกอบไนโตร (21) ที่วัดได้	68

รายการภาพประกอบ

รูปที่	หน้า
1. การสัดเครื่องมือต่าง ๆ สำหรับคอมพิวเตอร์มาโตกราฟอย่างรวดเร็ว	12
2. ^1H - nmr spectrum ของโพลีอีเธอร์ (18) ใน $\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$	32
3. ^1H - nmr spectrum ของโพลีอีเธอร์ (19) ใน $\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$	33
4. ^1H - nmr spectrum ของสารประกอบไนโตร (20) ใน $\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$	34
5. ^1H - nmr spectrum ของสารประกอบไนโตร (21) ใน $\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$	35
6. ^1H - nmr spectrum ของสารประกอบไนโตร (22) ใน CDCl_3	36
7. ^1H - nmr spectrum ของสารประกอบไนโตร (25) ใน $\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$	37
8. ^1H decoupled ^{13}C nmr spectrum ของโพลีอีเธอร์ (18) ใน $\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$.	44
9. ^{13}C off - resonance decoupled spectrum ของโพลีอีเธอร์ (18) ใน $\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$	45
10. รูปขยายของรูปที่ 9 ใน $\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$	46
11. ^{13}C partial relax fourier transform spectrum ของโพลีอีเธอร์ (18) ใน $\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$	47
12. ^1H decoupled ^{13}C nmr spectrum ของโพลีอีเธอร์ (19) ใน $\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$	48
13. ^{13}C off - resonance decoupled spectrum ของโพลีอีเธอร์ (19) ใน $\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$	49
14. ^{13}C partial relax fourier transform spectrum ของโพลีอีเธอร์ (19) ใน $\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$	50
15. ^1H decoupled ^{13}C nmr spectrum ของสารประกอบไนโตร (20) ใน $\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$	51
16. ^{13}C off - resonance decoupled spectrum ของสารประกอบไนโตร (20) ใน $\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$	52

รายการภาพประกอบ(ต่อ)

รูปที่	หน้า
17. ^{13}C partial relax fourier transform spectrum ของสารประกอบไนโตร (20) ใน $\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$	53
18. ^1H decoupled ^{13}C nmr spectrum ของสารประกอบไนโตร (21) ใน $\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$	54
19. ^{13}C partial relax fourier transform spectrum ของสารประกอบไนโตร (21) ใน $\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$	55
20. ^1H decoupled ^{13}C nmr spectrum ของสารประกอบไนโตร (22) ใน CDCl_3 .	56
21. ^{13}C off-resonance decoupled spectrum ของสารประกอบไนโตร (22) ใน CDCl_3	57
22. ^{13}C partial relax fourier transform spectrum ของสารประกอบไนโตร (22) ใน CDCl_3	58
23. ^1H decoupled ^{13}C nmr spectrum ของสารประกอบไนโตร (25) ใน CDCl_3 .	59
24. ^{13}C off-resonance decoupled spectrum ของสารประกอบไนโตร (25) ใน $\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$	60
25. ^{13}C partial relax fourier transform spectrum ของสารประกอบไนโตร (25) ใน CDCl_3	61