



บทที่ 1

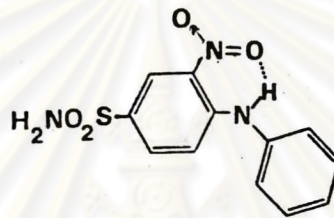
บทนำ

สารประกอบที่เป็นอนุพันธ์ของ 2,4-dinitrodiphenylamine เป็นสารประกอบที่รู้จักกันมานานแล้ว ส่วนใหญ่นิยมมาใช้เตรียมเป็นอนุพันธ์ของสารประกอบแอลกอฮอล์ ฟีนอล หรือ แอมิน เพื่อใช้ในการวิเคราะห์เชิงคุณภาพ (qualitative analysis) ข้อดีของอนุพันธ์ดังกล่าว คือ สังเคราะห์ได้ง่าย คงตัว มีจุดหลอมเหลวที่ชัดเจน และให้เปอร์เซ็นต์ของผลิตภัณฑ์ (percentage yield) สูง (1), (2) นอกจากนี้ยังสังเคราะห์ขึ้นเพื่อใช้งานด้านอื่น ๆ อีก ตัวอย่างเช่น สารประกอบอนุพันธ์ต่าง ๆ ของ 2,4-dinitrodiphenylamine ซึ่งเตรียมได้จากปฏิกิริยาแทนที่ระหว่าง 2,4-dinitrohalobenzene กับสารประกอบอะโรมาติกแอมิน ใช้เป็นสีย้อม เส้นใยสังเคราะห์ ใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์สารประกอบโมเลกุลใหญ่ เช่น cyanocarbazoles (3) acridines (4) เป็นต้น

สารประกอบที่มี 2,4-dinitrophenyl ring อยู่ในโมเลกุล อาจเตรียมขึ้นเพื่อใช้งานวิเคราะห์ด้วย Chromatography เช่น การวิเคราะห์หาส่วนผสมของสารที่สลายตัวได้ง่ายของแอลกอฮอล์ แอมินหรืออีเธอร์ เป็นต้น (2) นิยมเตรียมทำอนุพันธ์ของ 2,4-dinitrophenyl ก่อนแล้วจึงนำมาวิเคราะห์ด้วย GC หรือ HPLC Warshawsky, A. และ N. Shoef (5) เตรียมสารประกอบ bis(2,4-dinitrophenyl) glycols จากปฏิกิริยาระหว่าง 2,4-dinitrofluorobenzene กับ polyethylene glycols เพื่อใช้เป็นอนุพันธ์สำหรับวิเคราะห์ด้วย HPLC

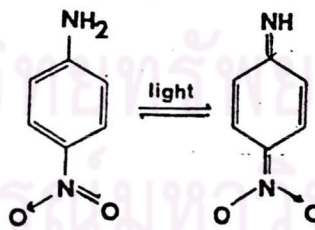
สารประกอบพวกที่มี Nitrophenyl ring ในโมเลกุลที่ใช้เป็นสีย้อมเส้นใยสังเคราะห์ชนิด secondary cellulose acetate มีหลายชนิด (6) เช่น 2,4-dinitrodiphenylamine มีชื่อทางการค้าว่า Disperse yellow 14; N-(2,4-dinitrophenyl)-1',4' phenylenediamine มีชื่อทางการค้าว่า Disperse yellow 9 (มี Dye content 85%) . และ 2-nitrodiphenylamine sulfanilide มีชื่อทางการค้าว่า Disperse yellow 42 (มี Dye content 98%) เป็นต้น สปีระเภทนี้สังเคราะห์ได้ง่ายและให้เปอร์เซ็นต์

ของผลิตภัณฑ์สูง เมื่อนำมาย้อมเส้นใยมีการติดสีดีและติดทน (fastness) แต่ก็มีปัญหาการซีดจาง (fading) เมื่อถูกแสง จึงมีผู้สนใจทำการวิเคราะห์เพื่อปรับปรุงคุณสมบัติของสี เพื่อให้มีความคงทนมากขึ้น Asquith, R.S. และ B. Campbell (7) ได้ศึกษาสารประกอบพวก nitrodiphenylamine โดยใช้ Ultraviolet absorption spectroscopy พบว่าสาเหตุของการซีดจางของสีเมื่อถูกแสง เนื่องจากลักษณะโครงสร้างของโมเลกุลกล่าวคือ อะตอมออกซิเจนของหมู่ไนโตรที่ตำแหน่งออร์โธกับหมู่อะมิโน เกิดพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุล (intra molecular H-bond) กับ NH โปรตอน ตัวอย่างเช่น 2-nitrodiphenylamine-4-sulfonamide สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลได้ ทำให้โมเลกุลมีเสถียรภาพมากขึ้น จึงเป็นสีย้อมผ้าที่มีความคงทนต่อแสงได้ดี



2-nitrodiphenylamine-4-sulfonamide

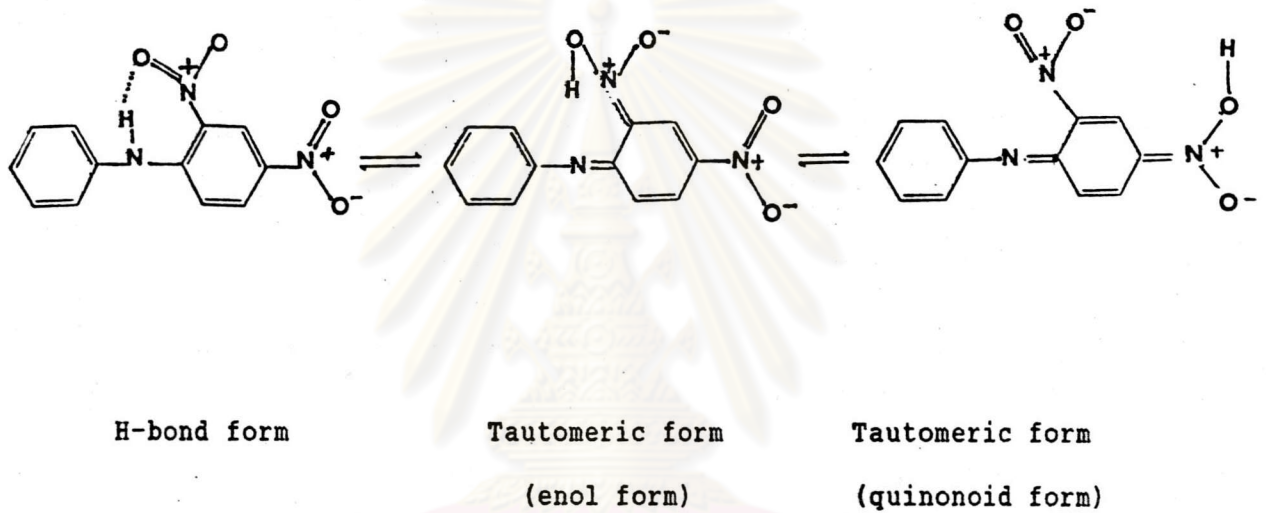
สำหรับสารประกอบที่มีหมู่ไนโตรอยู่ในตำแหน่งพารากับหมู่อะมิโน เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสง โครงสร้างจะถูกเปลี่ยนไปเป็นพวก quinonoid ทำให้การดูดกลืนแสงเปลี่ยนไป ตัวอย่างเช่น 4-nitroaniline เมื่อถูกแสงโครงสร้างจะถูกเปลี่ยนไปเป็น quinonoid ได้



4-nitroaniline

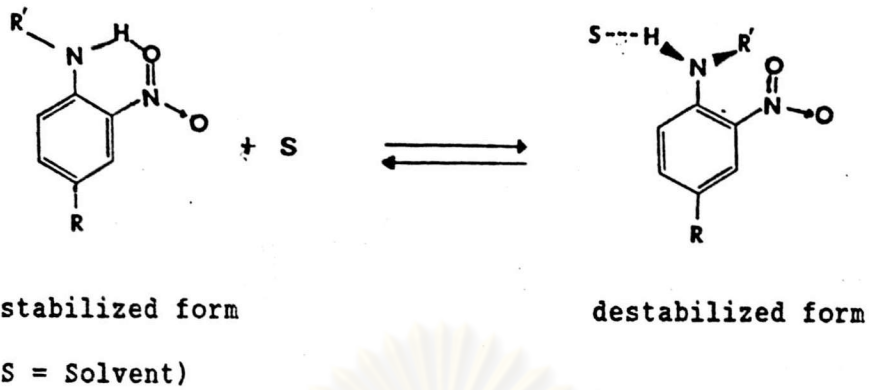
ถ้าหมู่ไนโตรอยู่ในตำแหน่ง meta กับหมู่อะมิโน โครงสร้างจะเสถียรน้อยกว่า เพราะไม่สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลได้ จึงเป็นสีย้อมผ้าที่มีความคงทนน้อย และการดูดกลืนแสงจะต่างไปจากโครงสร้างที่มีหมู่ไนโตรอยู่ในตำแหน่งออร์โธกับหมู่อะมิโน สำหรับ

สารประกอบที่มีหมู่ไนโตร 2 หมู่ เช่นพวก 2,4-dinitrodiphenylamine มีคุณสมบัติการคิดสปีทึ่ คื ถึงแม้ว่าจะเกิดโครงสร้างแบบ quinonoid ขึ้นมาด้วย แต่ก็ยังมีพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุล ที่ช่วยทำให้โมเลกุลเสถียรมากขึ้น จึงเป็นสีย้อมที่มีความคงทนต่อแสงได้ดี แต่ก็ยังน้อยกว่าพวก 2-nitrodiphenylamine การเกิดริโซแนนซ์ฟอร์มต่าง ๆ ของสารประกอบ 2,4-dinitrodiphenylamine สามารถตรวจพบได้จาก λ max ที่เปลี่ยนไป เมื่อตรวจวัดด้วย Ultraviolet Absorption Spectrometer (8), (9)



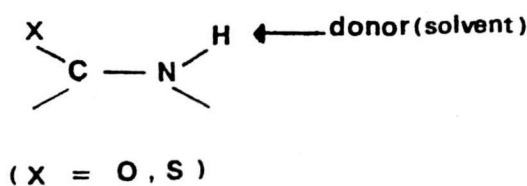
ริโซแนนซ์ฟอร์มต่าง ๆ ของ 2,4-dinitrodiphenylamine

Guillermo Gonzalez และ Ernesto Clavijo (10) ได้ศึกษาผลการกระทำของตัวทำละลายที่มีต่อโครงสร้างโมเลกุลของอนุพันธ์ nitro-N-methylaniline โดยอาศัยข้อมูลจาก Infrared absorption spectra พบว่าสารประกอบดังกล่าว มีโครงสร้างที่สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลได้ ในทำนองเดียวกับสารประกอบ dinitrodiphenylamine โครงสร้างที่มีพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลเป็นโครงสร้างที่เรียกว่า stabilized form โครงสร้างแบบนี้จะเปลี่ยนแปลงไป เมื่ออยู่ในสารละลายที่มีตัวทำละลายที่มีขั้วแรง พันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลจะถูกทำลายและเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโปรตอนของ NH กับตัวทำละลายแทน เป็น destabilized form ซึ่งโครงสร้างแบบนี้มีความถี่ของ ν NH



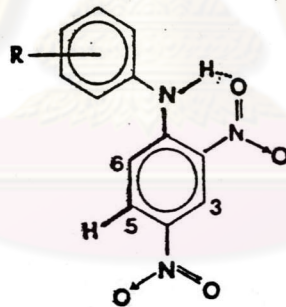
stretching เปลี่ยนไปจากเดิม โดย ν NH จะลดลงเมื่อตัวทำละลายมี donor strength* เพิ่มขึ้น ตัวอย่างเช่น Infrared spectra ของ 2-nitro-N-methylaniline โครงสร้างมีพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลที่แข็งแรง เมื่อวัดสเปกตรัมในตัวทำละลายเบนซีน (donor strength 0.1) ν NH stretching เท่ากับ 3411 cm^{-1} แต่เมื่อใช้ตัวทำละลายไซลอลีน (donor strength 29.8) วัด ν NH ได้ 2 ค่าแทน คือ ที่ 3407 cm^{-1} และ 3355 cm^{-1} ν NH 3407 cm^{-1} มีค่าใกล้เคียงกับค่าที่ได้เมื่อวัดในเบนซีน แสดงว่าเป็น

* Donor strength คือความแข็งแรงของ interaction ระหว่างตัวทำละลายกับตัวละลาย ขึ้นกับ basicity ของตัวทำละลาย ในสารประกอบที่มี acidic โปรตอน ตัวทำละลายที่มี basicity สูง สามารถ interact กับโปรตอนนี้ได้โดยการเกิดพันธะไฮโดรเจน เช่น สารประกอบที่มีหมู่ N-H โปรตอนของ NH นี้ จะเกิดพันธะไฮโดรเจนกับโมเลกุลของตัวทำละลายได้ เมื่อใช้ตัวทำละลายที่มี basicity สูง แต่ถ้าในโมเลกุลมีพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุล (เมื่อ X เป็นหมู่ไฮดรอกซิล) ก็จะเกิดการกระทำแข่งกันกัน ระหว่าง การเกิดพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลกับการเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลกับตัวทำละลาย ซึ่งขึ้นกับความสามารถในการดึงโปรตอนของตัวทำละลาย หรือ Donor strength นั้นเอง



$\sqrt{\text{NH}}$ stretching ของ conformer ที่เป็น stabilized form มีพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุล ส่วน $\sqrt{\text{NH}}$ 3355 cm^{-1} คือ NH stretching ของ conformer ที่เป็น destabilized form ซึ่งเกิดขึ้นเมื่อตัวทำละลายมี donor strength เพิ่มขึ้น ผลงานของ Guillermo Gonzalez และ Ernesto Clavijo นี้แสดงให้เห็นว่าตัวทำละลายมีอิทธิพลต่อลักษณะโครงสร้างของโมเลกุลและสามารถตรวจสอบได้โดยใช้ Infrared absorption spectra.

Gale, D.J. และ J.F.K. Wilshire (11) ศึกษาโปรตอนแมกเนติกรีโซแนนซ์ (pmr) สเปกตรัมของสารประกอบไนโตรและไดไนโตรโคพินนิลามีน พบว่า เมื่อใช้ตัวทำละลายที่มีขั้วอ่อน เช่น คลอโรฟอร์ม-ดี (CDCl_3) สามารถวัดคัพปลิงระยะยาว (long range coupling) ระหว่างโปรตอนของ NH กับโปรตอนตำแหน่งที่ 5 (H-5) ของอะโรมาติกไนโตรได้ แสดงว่าโมเลกุลอยู่ในรูป stabilized form มีพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุล แต่เมื่อใช้ตัวทำละลายที่มีขั้วแรงขึ้น เช่น ไดเมทิลซัลฟอกไซด์-ดี (DMSO-d_6) หรืออะซีโตน-ดี (CD_3COCD_3) ไม่พบคัพปลิงระยะยาว $J_{\text{NH,H5}}$ การเกิดพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลทำให้โครงสร้างมีลักษณะเป็น non planar skew conformation คัพปลิงระหว่างโปรตอนของ NH กับ H-5



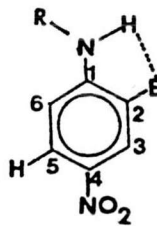
2,4-dinitrodiphenylamines

เกิดขึ้นได้เมื่อโปรตอนทั้งสองอยู่ในตำแหน่ง trans-trans coplanar ซึ่งกันและกัน โดยแสดงค่าคัพปลิง $J_{\text{NH,H5}} = 0.65-0.70 \text{ Hz}$ ในตัวทำละลายคลอโรฟอร์ม-ดี สารประกอบ 2-nitrodiphenylamine วัดค่า $J_{\text{NH,H5}}$ ได้เท่ากับ $0.50-0.55 \text{ Hz}$ น้อยกว่าในสารประกอบ 2,4-dinitrodiphenylamine แสดงว่าโครงสร้างของ 2-nitrodiphenylamine มีลักษณะเป็น trans-trans coplanar น้อยกว่า 2,4-dinitrodiphenylamine ซึ่งมีหมู่ไนโตร 2 หมู่ ช่วยให้พันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลแข็งแรงมากขึ้น นอกจากการศึกษาผลของตัวทำละลายต่อลักษณะโครงสร้างของ nitrodiphenylamine แล้ว Gale, D.J. และ J.F.K. Wilshire ยังพบว่าอุณหภูมิก็มีผลต่อ Conformation ของโมเลกุลด้วย โดยการศึกษาโปรตอนเอนเอมอาร์

สเปกตรัมของ N-benzyl-2,4-dinitrophenylamine ที่ probe อุณหภูมิ 58° C พบว่า $^5J_{NH,H5}$ หายไป และที่อุณหภูมินี้คืออุณหภูมิที่ทำให้สัญญาณมารวมกัน (Coalescence temperature)

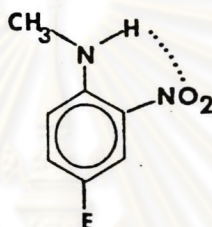
นอกจากนี้ยังมีรายงานการศึกษา conformation ของโมเลกุลที่มีโครงสร้างคล้ายกับ 2,4-dinitrodiphenylamine โดยใช้ X-ray crystallography ซึ่งพบว่าใน Solid state สารประกอบเหล่านี้ก็มีลักษณะเป็น non planar skew conformation เหมือนกัน ตัวอย่างเช่น Plieth, K. และ Ruban, G. (12) ศึกษา conformation ของสารประกอบ 4,4-dichlorodiphenylamine วัด dihedral angle ระหว่างอะโรมาติกทั้งสองวงได้ 61° มุมระหว่างคาร์บอนกับไนโตรเจน (C-N-C) 133° C Grison, E. (13) ใช้ X-ray ศึกษา conformation ของสารประกอบ 4'-iodo-2,4,6-trinitrodiphenylamine วัด dihedral angle ได้ 65° และมุมระหว่างคาร์บอนกับไนโตรเจนได้ 134° C Touissant, J. (14), (15) ศึกษา Conformation ของสารประกอบอนุพันธ์ diaryl ethers และ diaryl sulphides ด้วย X-ray ก็ให้ผลเหมือนกัน คือโมเลกุลเป็นแบบ nonplanar skew conformation สารประกอบ diaryl ethers และ diaryl sulphides วัดมุมระหว่างคาร์บอนกับไนโตรเจนได้ประมาณ 123° และ 110° ตามลำดับ dihedral angle ของ 4,4'-dibromodiphenylsulphide และ di-p-tolylsulphide วัดได้ 73° และ 56° ตามลำดับ

ต่อมา Wilshire, J.F.K. (16) ได้ศึกษาพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลของสารประกอบ 2-substituted-4-nitroaniline โดยใช้ pmr หาค่า $J_{NH,H5}$ ได้ประมาณ 0.55-0.70 Hz และสรุปว่า การเกิดพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลระหว่างโปรตอนของ NH กับหมู่แทนที่ (E) ที่อยู่ในตำแหน่งออร์โธกับหมู่ NH ทำให้วัดค่า $J_{NH,H5}$ ได้ต่าง ๆ กัน ขึ้นอยู่กับความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นตามลำดับดังนี้ $NH\text{---}COOCH_3 > NH\text{---}NO_2 = NH\text{---}COCH_3 > NH\text{---}CHO > NH\text{---}CN$



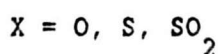
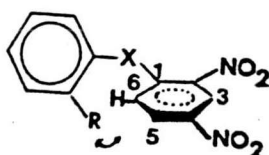
$E = COOCH_3, NO_2, COCH_3, CHO, CN$: $R = Me, CH_2Ph, aryl$

ในสารประกอบ N-methyl-4-substitued-2-nitroaniline มีหมู่แทนที่ (E) อยู่ในตำแหน่งพารากับหมู่อะมิโน โมเลกุลมีพันธะไฮโดรเจนระหว่างโปรตอนของ NH กับอะตอมออกซิเจนของหมู่ไนโตรเจนที่อยู่ในตำแหน่งออร์โท ความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนนี้ขึ้นกับชนิดของหมู่แทนที่ (E) ถ้าเป็นหมู่ให้อิเล็กตรอน พันธะไฮโดรเจนจะแข็งแรงมากขึ้นจนทำให้สามารถวัดค่า $J_{NH, H5}$ ได้ทั้งในคลอโรฟอร์ม-d₃ และ ไดเมทิลซัลฟอกไซด์-d₆ แต่ถ้าหมู่แทนที่ (E) เป็นหมู่ใหญ่ เช่น dimethylamino จะทำให้มี steric hindered ต่อ H-5 ทำให้ H-5 ถูกผลักออกไปอยู่นอกระนาบของการเกิดคัลลิ่งกับ NH โปรตอน จะไม่พบคัลลิ่งระหว่าง NH กับ H-5

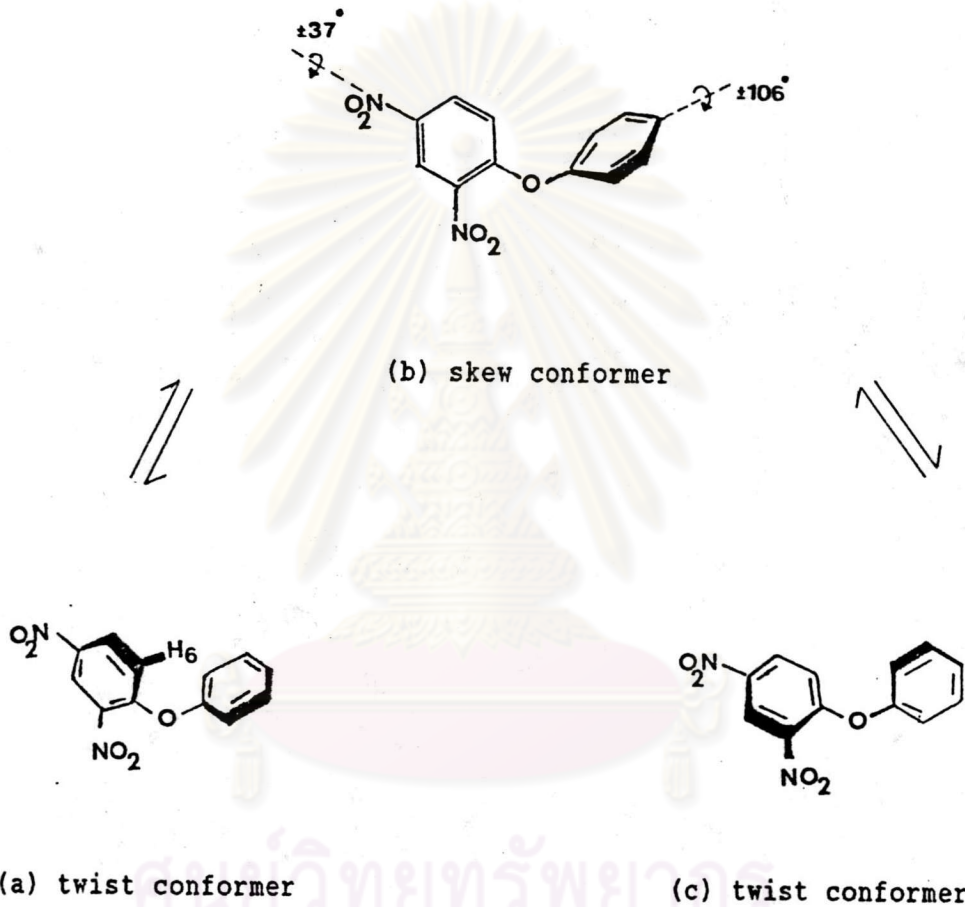


N-methyl-4-substitued-2-nitroanilines

สรุปได้ว่า ค่า $NH-H_5$ คัลลิ่ง ขึ้นกับตัวทำลายลาย ความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนภายใน โมเลกุลและอิทธิพลของหมู่แทนที่ เช่น Inductive effect Steric effect เป็นต้น สำหรับสารประกอบที่มีสูตรโครงสร้างคล้ายกับ 2,4-dinitrodiphenylamine เช่น สารประกอบ 2,4-dinitrodiphenylether, thioether, sulfone มีรายงานการศึกษาผลการกระทำของหมู่แทนที่คือ Conformation โดยใช้ pmr (17,18,19) กล่าวคือ ถ้าหมู่แทนที่ (R) อยู่ในตำแหน่งออร์โท จะเกิด steric hindered ต่อ H-6 ในวงอะโรมาติกไนโตรได้ ทำให้ H-6 เกิด high field shift เนื่องจากวงอะโรมาติกทั้งสองมีลักษณะเป็น nonplanar conformation

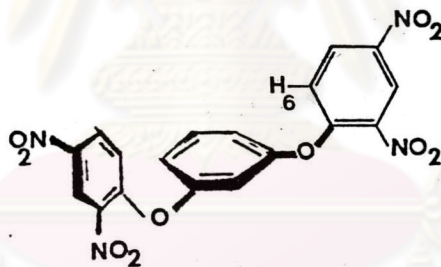


Lehman F., P.A. (20) ศึกษา conformation ของสารประกอบ aryl ethers โดยใช้เทคนิคทาง pmr พบว่า conformer ที่เสถียรที่สุดของสารประกอบ 2,4-dinitrodiphenyl ether เป็นโครงสร้างแบบ twist conformation โดยที่วงอะโรมาติกทั้งสองทำมุม 37° ซึ่งกันและกัน และยังได้เสนอการเปลี่ยนแปลงระหว่าง conformation แบบต่าง ๆ ที่เกิดผ่าน skew conformation



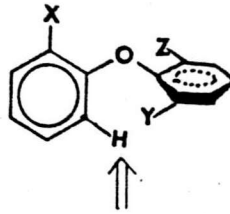
การเปลี่ยน conformer (a) เป็น conformer (c) จะผ่าน conformer (b) พิจารณาจากค่าชิลดิงของโปรตอน 6 ในโมเลกุล 2,4-dinitrodiphenyl ether เปรียบเทียบกับ โปรตอน-6 ใน 2,4-dinitroanisole พบว่า H-6 ใน phenyl ether ต่างจากใน anisole - 0.40 ค่าชิลดิงที่ต่างกันนี้เนื่องมาจากอิเลคตรอนในวงอะโรมาติก ทำให้เกิด anisotropic magnetic effect ต่อโปรตอน-6 แสดงว่าวงอะโรมาติกทั้ง 2 วงในโมเลกุลจะต้องอยู่ non-planar ทามุมซึ่งกันและกัน แต่ค่าชิลดิงที่วัดได้จากการทดลองนี้ น้อยกว่าค่าชิลดิงที่ได้จากการคำนวณเมื่อพิจารณาจาก skew conformer คำนวณค่าชิลดิงได้เท่ากับ -1.0 แสดงว่า ค่าที่ได้

จากการทดลองสอดคล้องกับลักษณะ conformer แบบ twist conformer (a) ซึ่งเป็น conformer ที่เสถียรมากกว่า สำหรับโมเลกุล 2,4-dinitrodiphenyl ether skew conformer เกิดได้ยากกว่า เพราะมี steric จากหมู่ 2-ไนโตรในการหมุนแกนนีเธอร์เพื่อเปลี่ยน conformation (endo location) และ conformer อยู่ในระดับพลังงานสูงกว่า มี time-average ของ population น้อยกว่า ในงานวิจัยของ Lehmann F., P.A. นี้ ได้วัดโปรตอนสเปกตร้าของอนุพันธ์ 2,4-dinitrodiphenyl ether แล้วเปรียบเทียบค่าที่ได้จากการทดลองกับค่าจากการคำนวณเมื่อพิจารณาจาก skew conformer สารประกอบที่มีค่าชิลดิงของ โปรตอน-6 สอดคล้องกับค่าที่ได้จากการคำนวณ แสดงว่า conformer ที่เสถียร คือ skew conformation ตัวอย่างเช่น สารประกอบ 1,3-Bis(dinitrophenyl) phenyl ether ใน syn conformer วัตชิลดิงของ H-6 ได้ 0.22 และค่าจากการคำนวณจาก skew conformer ได้เท่ากับ 0.2 แสดงว่า conformer ที่เสถียรสำหรับสารประกอบนี้ คือ skew conformation



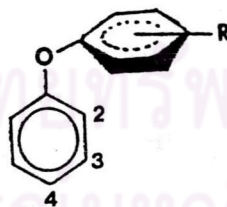
1,3-Bis (dinitrophenyl) phenyl ether

Bergman, J.J. และ W.D. Chandler (21) ได้หาค่า energy barrier ของ การหมุนรอบแกนนีเธอร์ในโมเลกุลของ ortho-substituted diphenyl ethers โดยการ วัด pmr ที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน พบว่า โปรตอนตำแหน่งที่ไวต่อการเปลี่ยน conformation (ค่า เคมีชิลดิงเปลี่ยนไปเมื่อ conformation เปลี่ยน) คือโปรตอนที่อยู่ระหว่างวงอะโรมาติกทั้งสอง เรียกว่า โปรตอน inside conformation



Proton inside conformation

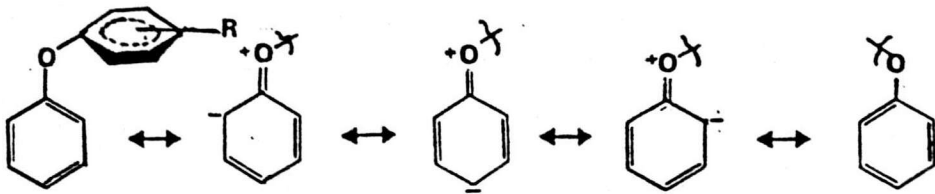
Buchanan, G.W. (22) กำหนดค่าเคมีคลิฟท์ของคาร์บอนแอนิเมอริ (cmr) ของสารประกอบ ortho-substituted anisoles และ diphenyl ethers โดยใช้เทคนิคการทำ cmr แบบโปรตอนนอยซ์คีคพลังและ ออฟริโซแนนซ์คีคพลัง ประกอบกับการคำนวณโดยใช้ตารางผลของหมู่แทนที่ค่อค่าเคมีคลิฟท์ (SCS Table) และนอกจากการกำหนดค่าเคมีคลิฟท์ Buchanan ยังได้เสนอสมการที่ใช้ในการคำนวณหาค่า dihedral angle ระหว่างวงอะโรมาติกทั้งสองของ diphenyl ethers อีกด้วย โดยอาศัยค่าคาร์บอน เคมีคลิฟท์ของคาร์บอนตำแหน่งที่ 4 ในวงพินิลเป็นหลัก คาร์บอนตำแหน่งนี้จะถูก shielded โดย conjugated อิเล็กตรอนที่ released ผ่านทางอีเธอร์ linkage ทำให้ δ_C ของคาร์บอน 4 ชีฟท์ไปทาง high field ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของหมู่แทนที่ (R) และมุม dihedral angle ถ้า R



Diphenyl ethers

R = NO₂, CH₃, isopropyl

เป็นหมู่ดึงอิเล็กตรอนจะทำให้ conjugated อิเล็กตรอนเกิดได้ดี δ_{C_4} จะถูก shielded มาก ค่าเคมีคลิฟท์ ชีฟท์ไปทาง high field การเกิด conjugate อิเล็กตรอนเกิดผ่านอะตอมออกซิเจน เกิดรีโซแนนซ์ฟอร์ม ที่ทำให้ตำแหน่ง ออร์โธ และ พารา มีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเพิ่มขึ้น

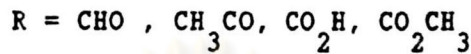
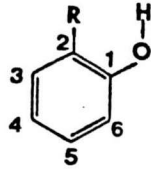


Electron conjugation

- ถ้าหมู่แทนที่ (R) เป็นหมู่อัลคิล เช่น CH_3 , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ อยู่ในตำแหน่ง 2,6 จะทำให้เกิด steric ต่อ อิเล็กตรอน conjugation คาร์บอน-4 δ_c จะชี้ไปที่ทาง down field
- Gerald W. Buchanan ได้รายงานค่า dihedral angle ของสารประกอบอนุพันธ์ diphenyl ethers ต่าง ๆ โดยคำนวณจากค่าเคมีคัลลิตี้ของคาร์บอน-4 ที่เปลี่ยนแปลงไป ค่าที่ได้เป็นค่าโดยเฉลี่ยเมื่อโมเลกุลอยู่ในสารละลาย dihedral angle ของ 2,4-dinitrodiphenyl ether ที่หาโดยวิธีนี้ หาได้เท่ากับ 46°

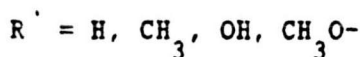
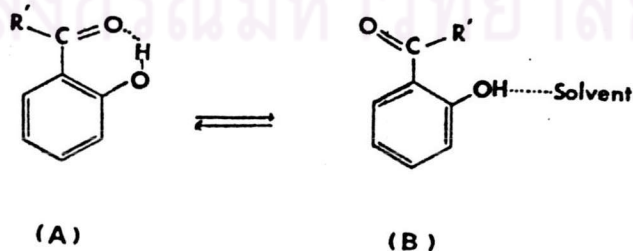
การกำหนดค่าเคมีคัลลิตี้ของคาร์บอน โดยทั่ว ๆ ไป ใช้ข้อมูลจากการทำ cmr แบบโปรตอนนอยซ์คัพปลิงและออพริโซแวนซ์คัพปลิง ประกอบกับการคำนวณค่าเคมีคัลลิตี้ของคาร์บอน จากตารางผลของหมู่แทนที่ต่อค่าเคมีคัลลิตี้ (SCS Table) (23) แต่ข้อมูลดังกล่าวข้างต้น ไม่เพียงพอที่จะใช้ในการกำหนดค่าเคมีคัลลิตี้ของ quaternary คาร์บอนที่มีอยู่หลายตำแหน่งและมีสภาวะแวดล้อมคล้าย ๆ กัน ทำให้การกำหนดค่าเคมีคัลลิตี้อาจผิดพลาดได้ ข้อมูลจากคาร์บอนสเปกตรัมแบบโปรตอนคาร์บอนคัพปลิง คือ ค่าคัพปลิงระยะยาวระหว่างโปรตอนกับคาร์บอน สามารถใช้บอกความแตกต่าง ของ quaternary คาร์บอนเหล่านั้นได้ ตัวอย่างของรายงานที่ใช้ข้อมูลจากการทำโปรตอนคาร์บอนคัพปลิงสเปกตรัมในการกำหนดค่าเคมีคัลลิตี้ เช่น การกำหนดค่าเคมีคัลลิตี้ของอนุพันธ์ฟีนอล (24) อนุพันธ์ Coumarins (25) อนุพันธ์ Flavanones (26) และ flavones (27) เป็นต้น

C. Chang (24) ศึกษาพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุล และ Stereospecificity ของอนุพันธ์ฟีนอลโดยใช้โปรตอนคาร์บอนคัพปลิงสเปกตรัมในสารประกอบฟีนอล ต่าง ๆ ปกติ OH โปรตอนนั้นเป็น labile โปรตอน เกิด exchange ได้ จึงทำให้การวัดคัพปลิงระหว่าง



คาร์บอน กับ labile โปรตอนไม่ได้ เนื่องจากอัตราเร็วของการเกิด exchange นั้นมากกว่า NMR time scale แต่ถ้าในโมเลกุลมีหมู่แทนที่ที่สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลกับ OH โปรตอนได้ เช่นหมู่ CHO, CH₃CO, CO₂H หรือ CO₂CH₃ เป็นต้น และอยู่ในตำแหน่งออร์โธ กับหมู่ OH ก็จะทำให้ exchange rate ของ OH ลดลง สามารถวัดคัพปลิงระหว่างคาร์บอน กับ OH ได้ แต่คัพปลิงนี้จะหายไปเมื่อใช้ตัวทำละลายที่มีขั้วแรงหรือ เมื่อทำ D₂O exchange ในงานวิจัยของ C. Chang นี้ พิจารณาค่าคาร์บอนโปรตอนคัพปลิงของคาร์บอน-6 เป็นหลักเนื่องจากคัพปลิงระหว่าง คาร์บอน-6 กับ OH เป็น anti คัพปลิง ค่าคัพปลิงมีค่ามากกว่า syn คัพปลิงระหว่างคาร์บอน-2 กับ OH สามารถตรวจพบได้ง่ายและชัดเจนกว่า (³J_{C6-OH} มีค่าประมาณ 8.3 Hz, ³J_{C2-OH} มี ค่าประมาณ 4.4 Hz)

จากผลการวัดโปรตอนคาร์บอนคัพปลิงสเปกตรัมของสารประกอบอนุพันธ์ออร์โธโทพินอลใน ตัวทำละลายต่างๆ กัน พบว่าโมเลกุลมีการเปลี่ยน conformation ระหว่าง conformer (A) มีพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลกับ conformer B มีพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลกับตัวทำละลาย การใช้ตัวทำละลายที่มีขั้วแรง จะเพิ่ม equilibrium rate ทำให้ conformer (B) เกิดมากขึ้น

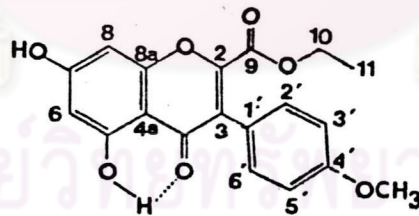


การศึกษาความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุล เมื่อหมู่แทนที่เปลี่ยนไป ทำได้

โดยวัดโปรตอนคาร์บอนคัลลิ่งสเปกตรัม ในตัวทำละลายผสมระหว่างตัวทำละลายที่มีขั้วอ่อนกับตัวทำละลายที่มีขั้วแรงในอัตราส่วนต่าง ๆ กัน ตัวอย่างเช่น เมื่อ R' เป็น CH₃ วัดสเปกตรัมในตัวทำละลายผสมระหว่างไดเมทิลซัลฟอกไซด์กับคลอโรฟอร์ม-d₂ อัตราส่วน 50 % (V/V) พบว่าเกิด conformer (B) เพียงอย่างเดียว คือไม่พบคัลลิ่งระหว่างคาร์บอนกับ OH โปรตอน แต่เมื่อ R' เป็น OCH₃ ใช้ตัวทำละลายแบบเดียวกันพบแต่ conformer (A) แสดงว่ามีพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลที่แข็งแรง นอกจากการเปลี่ยนชนิดของตัวทำละลาย การวัดโปรตอนคาร์บอนคัลลิ่งสเปกตรัมที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน ก็สามารถนำมาใช้ศึกษาการเปลี่ยน conformation ได้ C.Chang ได้วัดสเปกตรัมของ methyl salicylate (R' = OCH₃) ที่อุณหภูมิ 25 °C พบสัญญาณคาร์บอน-1 ของ conformer A ที่ 160.9 ppm. ของ conformer B ที่ 160.7 ppm และที่อุณหภูมิ 118 °C สัญญาณของคาร์บอน-1 ทั้งสองมารวมกัน คัลลิ่งระหว่างคาร์บอนกับ OH หายไป แสดงว่าที่ 118 °C โมเลกุลไม่มีพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุล

ผลงานของ C. Chang นี้ เป็นตัวอย่างของการนำโปรตอนคัลลิ่งสเปกตรัมมาใช้ประโยชน์ในการศึกษา conformation ของสารประกอบที่หมู่ไฮดรอกซ์ในโมเลกุล สารประกอบที่มีโครงสร้างคล้ายกัน ก็สามารถนำไปใช้ได้เป็นอย่างดี

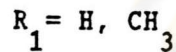
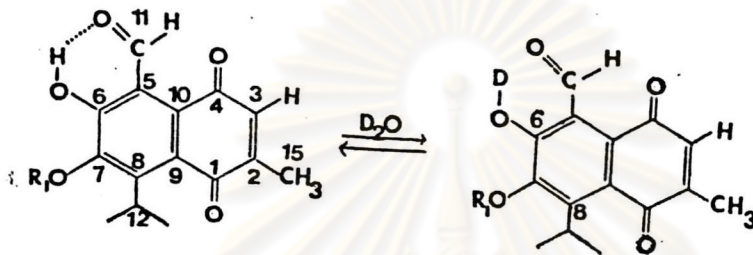
Wehrli, F.W., C.A. Kingsbury และ J.H. Locker (27) กำหนดค่าเคมีคัลลิ่งของอนุพันธ์ isoflavones เป็นอีกตัวอย่างหนึ่งที่ใช้ประโยชน์จากโปรตอนคัลลิ่ง



ในการกำหนดค่าเคมีคัลลิ่งของ quaternary คาร์บอนในตำแหน่งต่าง ๆ พิจารณาจาก multiplicity ที่ต่างกัน คาร์บอน-6 มีคัลลิ่งกับ OH โปรตอนที่เกิดพันธะไฮโดรเจนกับอะตอมออกซิเจนของหมู่คาร์บอนิลทำให้ multiplicity มีมากกว่า คาร์บอน-8 $^3J_{C6-OH}$ เท่ากับ 7 Hz เป็น anti คัลลิ่ง คาร์บอน-8 ไม่มีคัลลิ่งกับ OH โปรตอน เพราะ OH ที่อยู่ใกล้กับคาร์บอน-8 เป็น labile โปรตอน คาร์บอน-4 มีคัลลิ่งกับ OH วัดค่าคัลลิ่ง $^3J_{C4-OH}$ ได้เท่ากับ 4.3 Hz เป็น syn คัลลิ่ง เมื่อทำ D₂O exchange แล้ววัดโปรตอนคาร์บอนคัลลิ่งสเปกตรัม คาร์บอนตำแหน่งที่มีคัลลิ่งระยะยาวกับ OH โปรตอน multiplicity จะลดลง

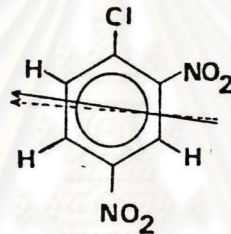
J_{C-OH} หายไป สามารถบอกความแตกต่างระหว่างคาร์บอนตำแหน่งที่มี $^{13}C-OH$ คัดลึง กับ คาร์บอนตำแหน่งที่ไม่เกิดคัดลึงได้นี้

Daniel H. O' Brien และ Robert D. Stipanovic (28) ทำสูตรโครงสร้างสร้างของสารประกอบ sesquiterpenoids และ terpenoids ซึ่งพบใน Gossypium hirsutum และ G. barbadense cottons โดยใช้คาร์บอน-13 เอนเอมอาร์



การกำหนดค่าเคมีคัลลิกซ์พีทของ quaternary คาร์บอน ใช้เทคนิคการทำโปรตอนคาร์บอนคัดลึงสเปกตรัม ก่อนและหลังการทำ D_2O exchange เนื่องจากในโมเลกุลมีพันธะไฮโดรเจนระหว่าง OH โปรตอนกับอะตอมออกซิเจนของหมู่ aldehyde ทำให้วัดค่าคัดลึงระหว่างคาร์บอนกับ OH โปรตอนนี้ได้ $^2J_{C6-OH} = 4.4 \text{ Hz}$ $^3J_{C5-OH} = 4.2 \text{ Hz}$ เป็น syn คัดลึง เมื่อทำ D_2O exchange คัดลึงระหว่างคาร์บอนกับ OH หายไป ส่วน quaternary คาร์บอนในตำแหน่งอื่น การแยกของสัญญาณคงเดิม สามารถบอกความแตกต่างของคาร์บอน 5, คาร์บอน 6 จากคาร์บอนในตำแหน่งอื่นได้ โดยพิจารณาจากลักษณะการแยกของสัญญาณที่หายไป เมื่อทำ D_2O exchange การทำโปรตอนคาร์บอนคัดลึงสเปกตรัม เป็นเทคนิคที่มีประโยชน์มาก นอกจากใช้ในการกำหนดค่าเคมีคัลลิกซ์พีทแล้ว ยังนำไปประยุกต์ใช้ในงานด้านอื่น ๆ อีก เช่น การศึกษาพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุล การหา conformation ของโมเลกุลและการหาค่า dipole moment เป็นต้น เช่น Plantenga, T.M. และ C. Maclean (29) หาค่า dipole moment (μ) ของโมเลกุล 2,4-dinitrochlorobenzene โดยใช้ข้อมูลจากการทำโปรตอนคาร์บอนคัดลึง

แบบเกทคัพปลิงสเปกตรัม ใน isotropic phase (กระแสไฟฟ้าผ่าน sample probe เท่ากับ 0 Vm^{-1}) เปรียบเทียบกับสเปกตรัมที่วัดได้จาก anisotropic phase (กระแสไฟฟ้าผ่าน electric field cell เท่ากับ $9 \times 10^{-6} \text{ Vm}^{-1}$) สเปกตรัมที่วัดได้จาก anisotropic phase มีเฉพาะคัพปลิงจาก direct dipolar อย่างเดียว แต่คาร์บอน 2 และ 4 ที่ติดกับหมู่ไนโตร วัดค่าคัพปลิงไม่ได้เนื่องจาก quadrupolar effect จากนิวเคลียส ^{14}N ทำให้มีสัญญาณกว้าง และความเข้มต่ำ ค่าคัพปลิง $^n\text{J}_{\text{C-H}}$ วัดได้เฉพาะคาร์บอน 3,5 และ 6 Dipole moment ของ 2,4-dinitro-chlorobenzene ที่หาได้จากวิธีนี้มีค่าประมาณ 3.43 D ซึ่งใกล้เคียงกับค่าที่ McClellan, A.L. (30) รายงานไว้มีค่าเท่ากับ 3 - 3.31 D ได้จากการวัด dipole moment.



ทิศทางของ electric dipole moment (μ) ของ 2,4-dinitrochlorobenzene

..... ได้จากการคำนวณ

_____ ได้จากการทดลอง

วัตถุประสงค์การวิจัย

เพื่อสังเคราะห์สารประกอบอนุพันธ์ 2,4-ไดไนโตรฟีนนิลามีนและสารประกอบที่เกี่ยวข้องแล้วนำไปศึกษาด้วย pmr และ cmr โดยใช้เทคนิคการทำสเปกตรัมแบบต่าง ๆ การวิเคราะห์ cmr สเปกตรัมใช้เทคนิคการทำโปรตอนนอยซ์คัพปลิง ออฟริโซแนนซ์คัพปลิง และโปรตอนคาร์บอนคัพปลิงแบบ เกทคัพปลิงสเปกตรัม แล้วนำผลที่ได้มาใช้ในการกำหนดค่าเคมีคัลลิตีที่สุจน์ ลักษณะสูตรโครงสร้าง พร้อมทั้งศึกษาในรายละเอียดเกี่ยวกับผลของหมู่แทนที่มีต่อค่าเคมีคัลลิตี Conformation และพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุล เพื่อเป็นแนวทางการใช้ประโยชน์จาก เอนเอมอาร์สเปกโตรสโคปี สำหรับสารประกอบที่มีโครงสร้างคล้ายกันนี้ต่อไปในอนาคต และยังเป็น การขยายงานวิจัยเดิม (31) ทำให้ได้ข้อมูลเพิ่มขึ้นอีกด้วย โดยเฉพาะข้อมูลจากคาร์บอน-13 เอนเอมอาร์สเปกโตรสโคปี

012895