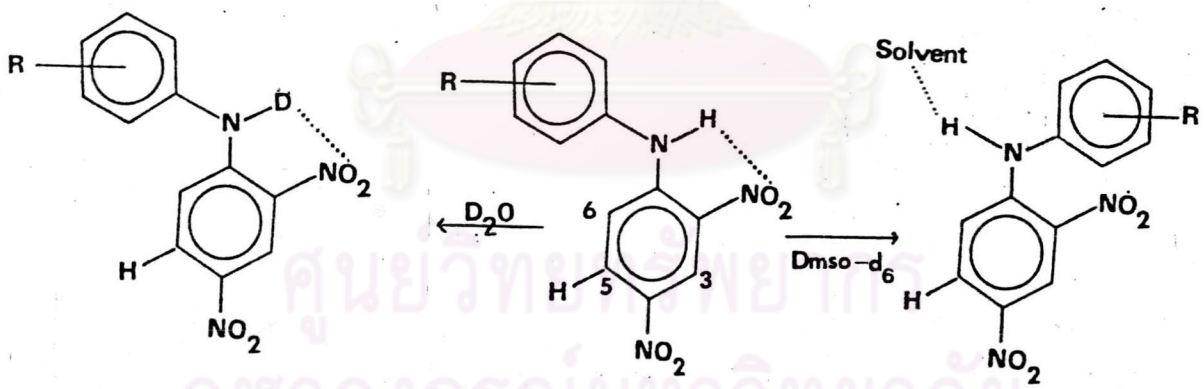
หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 4

สรุป

ในงานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์สารประกอบอนุพันธ์ 2,4-ไดไนโตรไดฟินิลามีนและสารประกอบที่เกี่ยวข้องทั้งหมด 20 สารประกอบ และได้พิสูจน์สูตรโครงสร้างโดยใช้วิธีทางสเปกโตรสโคปีดังได้กล่าวไว้ในบทที่ 3 จากผลการศึกษาด้วยโปรตอนเอนเอมอาร์ พบว่าในสารละลายของอนุพันธ์ 2,4-ไดไนโตรไดฟินิลามีน สารประกอบเหล่านี้จะมีโครงสร้างแบบ Skew Conformation ที่มี H-bond ภายในโมเลกุล เพราะสามารถวัดค่าคัพลิงระยะยาวระหว่าง NH โปรตอนกับ H-5 ได้ประมาณ 0.6 Hz คัพลิงระยะยาว $^{5}J_{NH,H\,5}$ นี้หายไป เมื่อทำ D_2O exchange หรือ วัดสเปกตรัมในตัวทำละลายที่มีขั้วแรง เช่น DMSO-ดี6 ดังตัวอย่างโปรตอนเอนเอมอาร์สเปกตรัมของสารประกอบ I และIX ในรูปที่ (21) และ (30) ตามลำดับ



ในเกทดีคัพลิง cmr สเปกตรา ก็ให้ผลในทำนองเดียวกับ pmr สเปกตราค่าคัพลิงระยะยาวระหว่างคาร์บอน-6 กับ NH โปรตอน $^{3}J_{C-NH}$ วัดได้ประมาณ 5-6.5Hz ค่าคัพลิงมีค่ามากแสดงว่าเป็น anti คัพลิง (24) และเมื่อทำ D_2O exchange หรือใช้ $DMSO\text{-}d_6$ เป็นตัวทำละลาย คัพลิง $^{3}J_{C-NH}$ นี้หายไป อธิบายได้ทำนองเดียวกับใน pmr เมื่อ NH โปรตอนมีอัตราของการเกิด exchange สูงขึ้น หรือสูงมากกว่า NMR time scale จะไม่

สามารถตรวจพบคัพลิงระยะยาวระหว่างคาร์บอนกับ NHโปรตอนจากผลของ cmr สเปกตราที่สามารถวัด $^{3}J_{C-NH}$ ได้ ก็แสดงว่าโมเลกุลมีลักษณะเป็น skew conformation ที่มีพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุล ซึ่งสอดคล้องกับผลจาก pmr สเปกตรา

การกำหนดค่าคาร์บอนเคมิคัลชิฟท์ (δ_C) ใช้การเปรียบเทียบกับ δ_C ของสารประกอบที่มีโครงสร้างคล้ายกัน ซึ่งได้มีผู้รายผลไว้แล้ว ประกอบกับการคำนวณจาก SCS Table แต่ข้อมูลที่ได้จากการเปรียบเทียบและการคำนวณนั้น บางครั้งไม่เพียงพอที่จะใช้ในการยืนยันค่าเคมีคัลชิฟท์ในงานวิจัยนี้ได้เสนอการใช้เทคนิคการทำโปรตอนคาร์บอนคัพลิง สเปกตราเพื่อหาข้อมูลเกี่ยวกับ multiplicity โดยเฉพาะอย่างยิ่งสัญญาณของ quarternary คาร์บอนที่นำมาใช้ประกอบการกำหนดค่าเคมิคัลชิฟท์ซึ่งนับว่าเป็นเทคนิคที่มีประโยชน์ และสามารถใช้ได้กับสารประกอบที่โครงสร้างมี quarternary คาร์บอน หลายตำแหน่งและมีสภาพแวดล้อมคล้ายกัน การทำโปรตอนคาร์บอนคัพลิงสเปกตราจะช่วยยืนยันค่าเคมิคัลชิฟท์ให้ถูกต้องมากขึ้นได้ และนอกจากใช้ประโยชน์ในการกำหนดค่าเคมิคัลชิฟท์แล้ว ยังใช้ในการศึกษาลักษณะโครงสร้างของโมเลกุล Conformation และพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลได้อีกด้วย

สารประกอบอนุพันธ์ 2,4-ไดไนโตรไดฟินิลามีนนั้นเป็นสารประกอบที่มีพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุล ที่มีผลต่อลักษณะ conformation ตามความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจน คัพลิงระยะยาวระหว่าง NH โปรตอน กับ C-6 ในวงอะโรมาติกไนโตรสามารถตรวจวัดได้เฉพาะใน conformer ที่มีพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลเท่านั้นโดยที่ลักษณะ conformation นี้ขึ้นกับตัวทำละลายและอุณหภูมิ (11)

สารประกอบอนุพันธ์ 2,4-ไดไนโตรไดฟินิลอีเธอร์สังเคราะห์ขึ้นมาเพื่อวัดเอนเอมอาร์สเปกตราเปรียบเทียบกับสเปกตราของ 2,4-ไดไนโตรไดฟินนิลามีน ระหว่างโครงสร้างที่มีพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุล กับโครงสร้างที่ไม่มีพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุล พบว่าทั้งใน pmr และ cmr สเปกตราของนิวเคลียส (C,H) ที่อยู่ในวงอะโรมาติกไนโตรมีลักษณะคล้ายกัน ส่วนที่ต่างกับคือสเปกตราของ 2,4-ไดไนโตรไดฟินนิลามีนจะแสดงคัพลิงระยะยาวระหว่าง H-5 กับ NH (pmr) และ C-6 กับ NH (cmr) ด้วยซึ่งในสเปกตราของ 2,4-ไดไนโตรไดฟินนิลอีเธอร์ นั้นไม่มีค่าคัพลิงนี้ C-6 จึงมี multiplicity น้อยกว่า ส่วน cmr สเปกตราของสารประกอบ bis (2,4-dinitrophenyl) glycols (XVIII) - (XX) สามารถวัด

การแยกสัญญาณของโปรตอนคาร์บอนคัพลิงในคาร์บอน 2 และ 4 ที่ติดกับหมู่ไนโตรได้ ช่วยยืนยันค่าเคมิคัลชิฟท์ของคาร์บอนทั้ง 2 ตำแหน่ง ที่ได้ ซึ่งใน cmr ของ 2,4 ไดไนโตรไดฟินิลามีน และ 2,4 ไดไนโตรไดฟินิลอีเธอร์นั้นวัด multiplicity ไม่ได้ เนื่องจากมี quadrupolar effect

งานวิจัยที่สามารถทำต่อ เนื่องจากงานวิจัยนี้ อาจทำการศึกษาเพิ่มเติมได้อีกหลายเรื่อง ตัวอย่างเช่นศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างลักษณะ conformation กับความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลของอนุพันธ์ 2,4-ไดไนโตรไดฟินิลามีน โดยใช้คาร์บอน-13 เอนเอมอาร์ เกทดีคัพลิงสเปกตรา ซึ่งสามารถทำได้โดยพิจารณาจากค่าโปรตอนคาร์บอนคัพลิงที่เปลี่ยนไป เมื่ออัตราส่วนของตัวทำละลายผสมระหว่างตัวทำละลายขั้วอ่อนกับตัวทำละลายขั้วแรงเปลี่ยนไป หรือ เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนไป วัดค่าเคมิคัลชิฟท์หรือค่าคงที่คัพลิงที่อุณหภูมิต่าง ๆ แล้วคำนวณหาอัตราการเปลี่ยน conformation หรือ energy barrier ระหว่าง conformer ที่เกิดจากการหมุนรอบ NH-linkage ซึ่งสามารถใช้เป็นข้อมูลในการเปรียบเทียบความเสถียรของโมเลกุลได้

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

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

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย