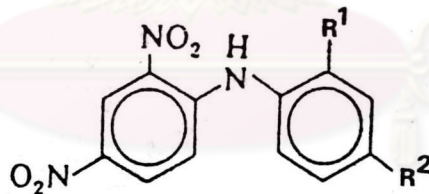


ผลการทดลองและวิจารณ์

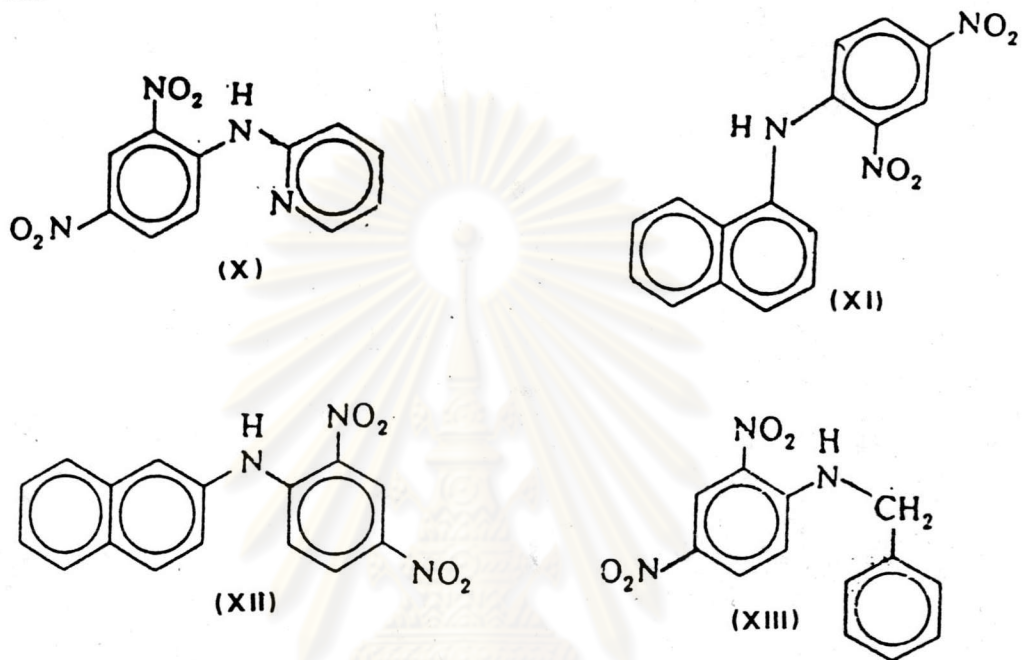
3.1 การเตรียมสารประกอบสำหรับการศึกษาเอนเอมอาร์

3.1.1 สารประกอบ 2,4-dinitrodiphenylamines (I)-(VIII) เตรียมได้ตามวิธีของ Vogel (I) โดยให้ 2,4-dinitrochlorobenzene ทำปฏิกิริยากับ aniline, o-toluidine, p-toluidine, p-ethylaniline, p-methoxyaniline, o-methoxyaniline, p-bromoaniline หรือ p-chloroaniline ตามลำดับ ส่วนสารประกอบ (IX) เตรียมได้จากปฏิกิริยาในเตรซันของสารประกอบ (I)

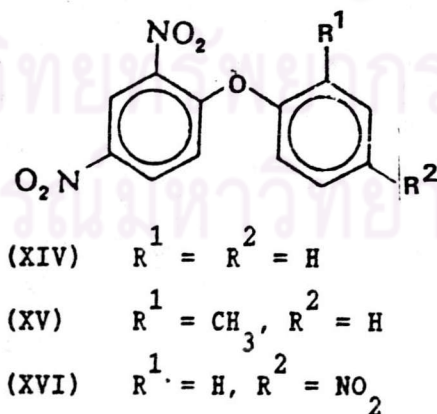


- | | | | |
|-------|-------------------------|--------|------------------------|
| (I) | $R^1 = R^2 = H$ | (VI) | $R^1 = OCH_3, R^2 = H$ |
| (II) | $R^1 = CH_3, R^2 = H$ | (VII) | $R^1 = H, R^2 = Br$ |
| (III) | $R^1 = H, R^2 = CH_3$ | (VIII) | $R^1 = H, R^2 = Cl$ |
| (IV) | $R^1 = H, R^2 = C_2H_5$ | (IX) | $R^1 = R^2 = NO_2$ |
| (V) | $R^1 = H, R^2 = OCH_3$ | | |

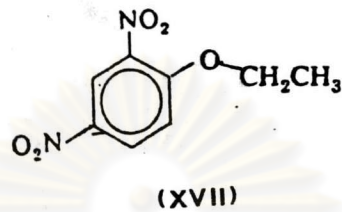
3.1.2 สารประกอบ 2,4-dinitrophenylamines (X)-(XIII) เตรียมได้
ในทำนองเดียวกันกับ 3.1.1 โดยให้ 2,4-dinitrochlorobenzene ทำปฏิกิริยากับ
2-aminopyridine, 1-naphthylamine, 2-naphthylamine หรือ benzylamine
ตามลำดับ



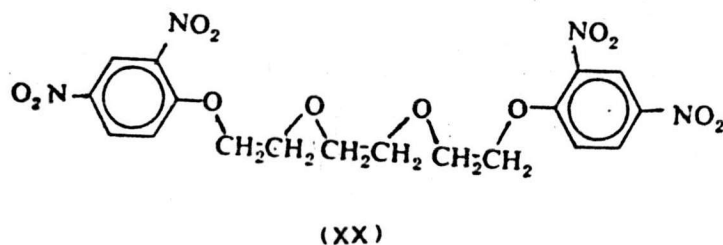
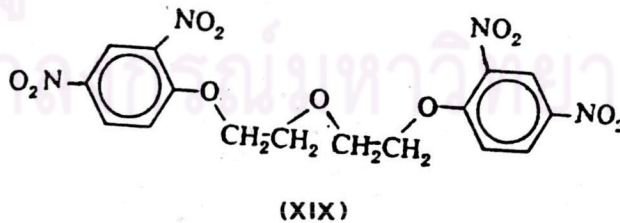
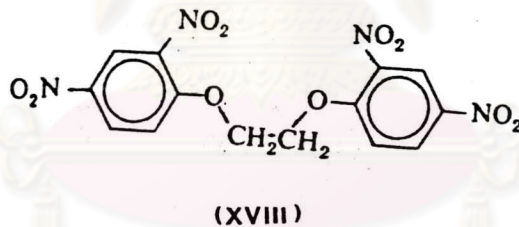
3.1.3 การเตรียมสารประกอบ 2,4-dinitrophenyl aryl ethers (XIV)–
(XVI) เตรียมได้ตามวิธีของ Raiford, L.C. และ J.C. Colbert (27) โดยให้ 2,4-dini-
trochlorobenzene ทำปฏิกิริยากับเกลือโพแตสเซียมของ phenol, p-nitrophenol หรือ
O-cresol ตามลำดับ



3.1.4 สารประกอบ 2,4-dinitrophenyl ethyl ether (XVII) เตรียมได้
ในท่านองเดียวกันกับ 3.1.3 โดยให้ 2,4-dinitrochlorobenzene ทำปฏิกิริยากับเกลือ
โซเดียมของ ethyl alcohol



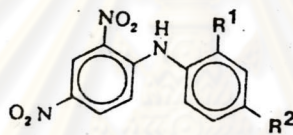
3.1.5 สารประกอบ 2,4-dinitrophenyl alkyl ethers (XVIII)-(XX) เตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่าง 2,4-dinitrochlorobenzene กับเกลือโซเดียมของ ethylene glycol, diethylene glycol หรือ triethylene glycol ตามลำดับ



3.2 อินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบที่เตรียมได้

3.2.1 อินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบ 2,4-dinitrodiphenylamines (I)-(IX) การวิเคราะห์อินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบพวกนี้แสดงลักษณะ absorption ที่คล้ายกัน ดังนี้คือ ทุกสเปกตรัมจะมี $\sqrt{N-H}$ Stretching ที่ประมาณ 3300 cm^{-1} มี $-NO_2$ asymmetric และ symmetric stretch ที่ประมาณ 1520 และ 1330 cm^{-1} ตามลำดับ ส่วน absorption ที่แสดงถึง $C=C$ stretch และ $C-H$ stretching และ bending vibrations ก็มีปรากฏอยู่อย่างเด่นชัดในทุกสเปกตรัม IR spectra ของสารประกอบ (I) ถึง (IX) แสดงไว้ในรูป 12 ถึง 21 ตามลำดับ ข้อมูล IR absorption ที่สำคัญของสารประกอบ (I)-(IX) ได้แสดงไว้ในตารางที่ 3.2.1

ตารางที่ 3.2.1 อินฟราเรดแอบซอร์ปชัน (Infrared absorption) ของ 2,4-dinitrophenylamines



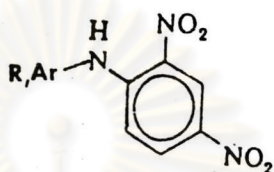
สารประกอบ	R ¹	R ²	vibration $\sqrt{KBr} \text{ CM}^{-1}$				
			$\sqrt{as-NO_2}$ (S)	$\sqrt{s-NO_2}$ (S)	\sqrt{NH} (m)	$\sqrt{Ar C-H}$ (W)	$\sqrt{C-H}$ (W)
I	H	H	1520	1330	3300	3100	-
II	CH ₃	H	1520	1320	3350	3100	2900
III	H	CH ₃	1510	1330	3300	3100	2900
IV	H	C ₂ H ₅	1520	1330	3300	3100	2900
*V	H	OCH ₃	1510	1330	3300	3100	2900-3000
VI	OCH ₃	H	1520	1330	3300	3100	2900
VII	H	Br	1520	1335	3300	3100	-
VIII	H	Cl	1520	1340	3300	3100	-
IX	NO ₂	NO ₂	1500	1340	3350	3100	-

S = Strong absorption, m = medium absorption, W = weak absorption

*lit (3) $\sqrt{as-NO_2}$ 1520; $\sqrt{s-NO_2}$ 1330; \sqrt{NH} 3350, 3400; $\sqrt{OCH_3}$ 3000 CM^{-1}

3.2.2 อินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบ 2,4-dinitrophenylamines (X)-(XIII) ลักษณะของอินฟราเรดสเปกตรัมแสดง absorption patterns คล้ายกับสารประกอบใน 3.2.1 IR spectra ของ (X)-(XIII) แสดงไว้ในรูป 22 ถึง 25 และ IR absorption ที่สำคัญแสดงไว้ในตารางที่ 3.2.2

ตารางที่ 3.2.2 อินฟราเรดแอมซอพชั่นของ 2,4-dinitrophenylamines

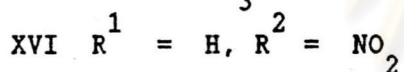
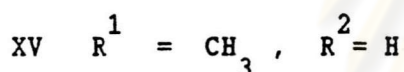
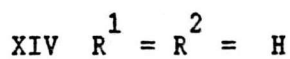
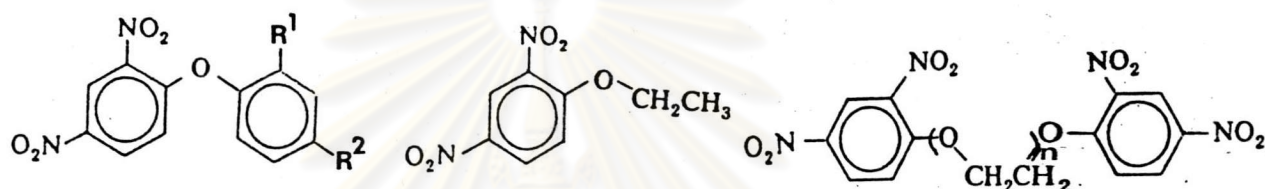


สารประกอบ	Ar, (R)	vibration $\sqrt{\text{KBr}}$ CM.^{-1}				
		$\sqrt{\text{as-NO}_2}$ (s)	$\sqrt{\text{s-NO}_2}$ (s)	$\sqrt{\text{NH}}$ (m)	$\sqrt{\text{ArC-H}}$ (W)	$\sqrt{\text{C-H}}$ (W)
X		1510	1330	3300	3100	-
XI		1520	1330	3300	3100	-
XII		1510	1325	3300	3100	-
XIII	$-\text{CH}_2-$	1520	1325	3380	3100, 3050	2900, 2880

3.2.3 อินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบ 2,4-dinitrophenyl aryl ethers (XIV)-(XVI) และ 2,4-dinitrophenyl alkyl ethers (XVII)-(XX) ลักษณะอินฟราเรดสเปกตรัมของสารประเภทนี้แสดงแอมซอพชั่นที่เป็นลักษณะของหมู่ไนโตร asymmetric และ symmetric stretch ที่ประมาณ 1520 cm^{-1} และ 1340 cm^{-1} ตามลำดับ คล้ายกับสารประกอบในข้อ 3.2.1-3.2.2 นอกจากนี้ยังมี strong asymmetric C-O-C stretch ที่เป็นลักษณะแอมซอพชั่นของอีเธอร์ ประมาณ $1260-1290 \text{ cm}^{-1}$ อีกด้วย อินฟราเรดสเปกตรัมของสาร

ประกอบ (XIV)-(XX) ได้แสดงไว้บนรูป 14 - 20 ตามลำดับและอินฟราเรดแอมซอพซึนที่สำคัญ
ได้รวบรวมไว้ในตารางที่ 3.2.3

ตารางที่ 3.2.3 การเปรียบเทียบอินฟราเรดแอมซอพซึนที่สำคัญ ๆ ของสารประกอบ 2,4-
dinitrophenyl aryl ethers (XIV)-(XVI) และ 2,4-dinitrophenyl alkyl
ethers (XVII)-(XX)



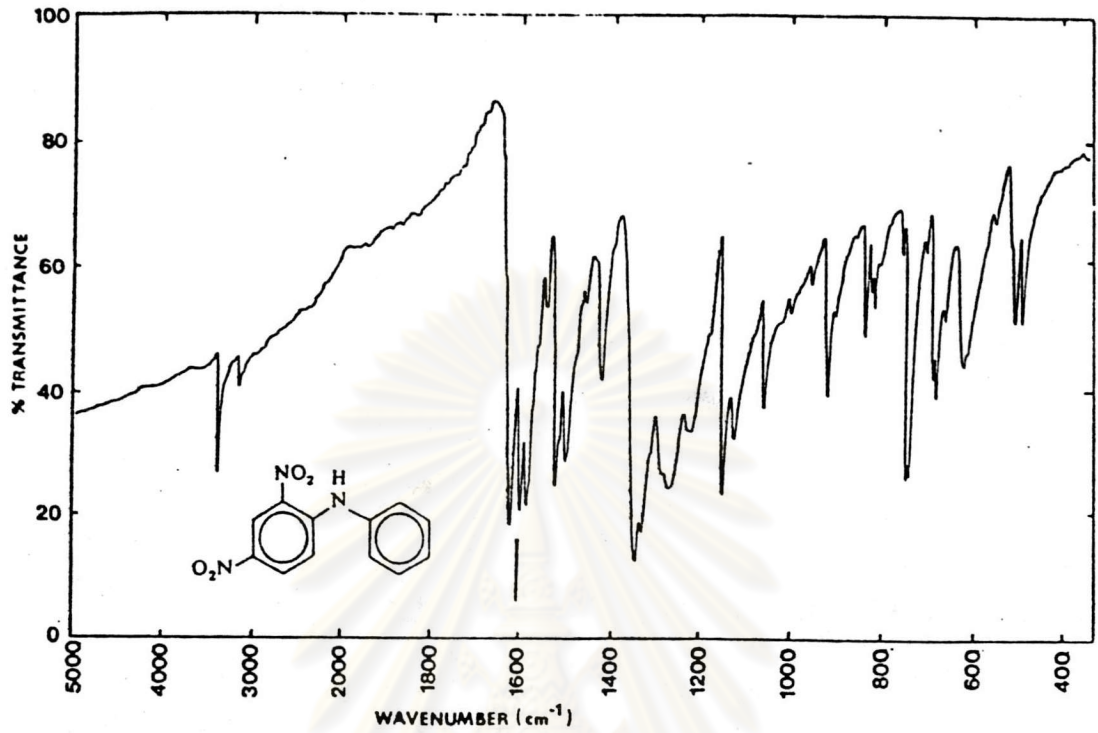
XVII

XVII $n = 1$

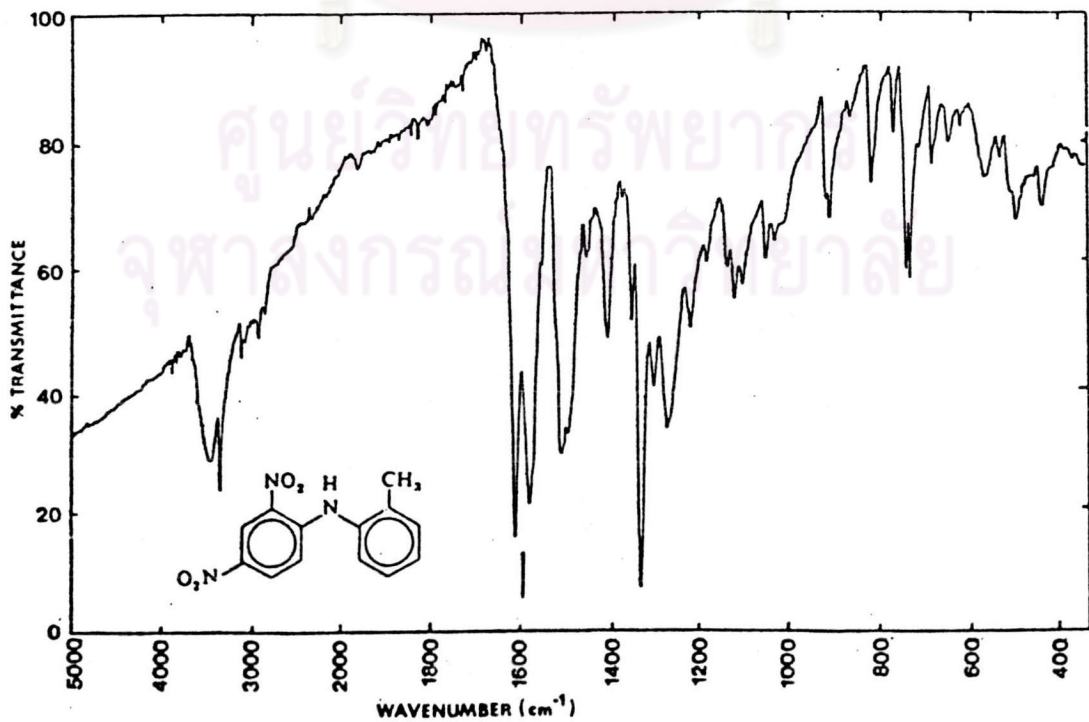
XIX $n = 2$

XX $n = 3$

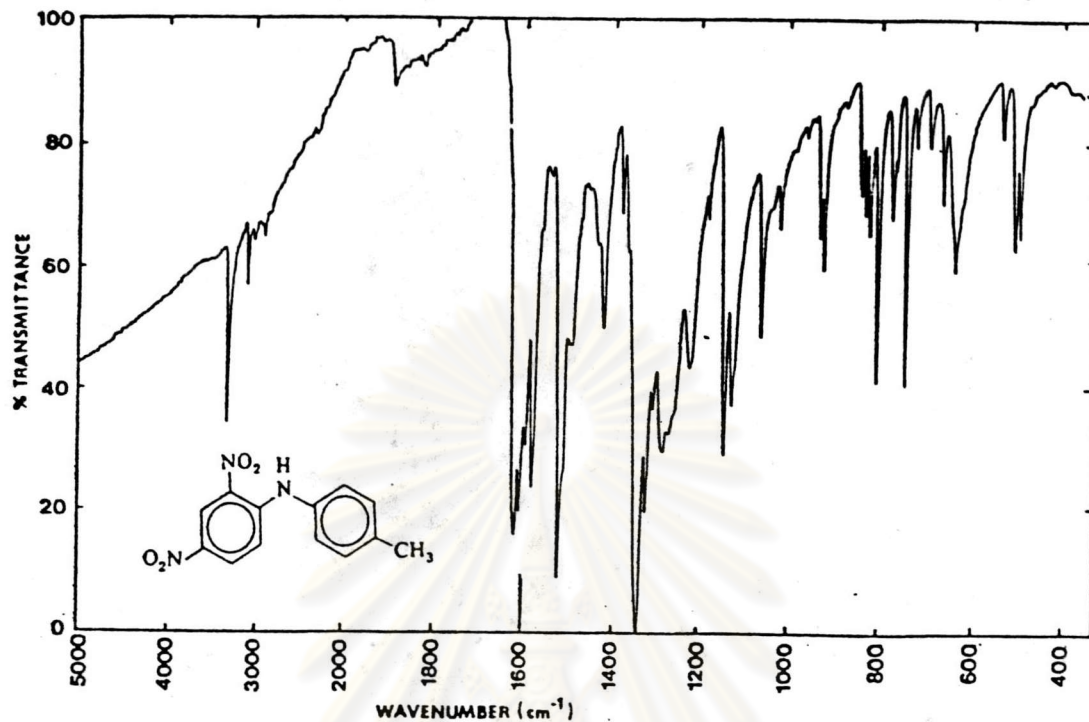
สารประกอบ	vibration $\sqrt{\text{KBr}} \text{ CM}^{-1}$				
	$\sqrt{\text{asAr-O-Ar}}$ (S)	$\sqrt{\text{as-NO}_2}$ (S)	$\sqrt{\text{s-NO}_2}$ (S)	$\sqrt{\text{Ar C-H}}$ (W)	$\sqrt{\text{C-H}}$ (W)
XIV	1270	1520	1340	3100	-
XV	1260	1525	1340	3100	2900
XVI	1260	1520-1540	1320	3080-3100	-
XVII	1280	1520	1340	3080-3100	2900-3000
XVII	1270	1520	1340	3100	3050
XIX	1290	1520	1350	3100	2950
XX	1290	1520	1340	3100-3150	2900-3000



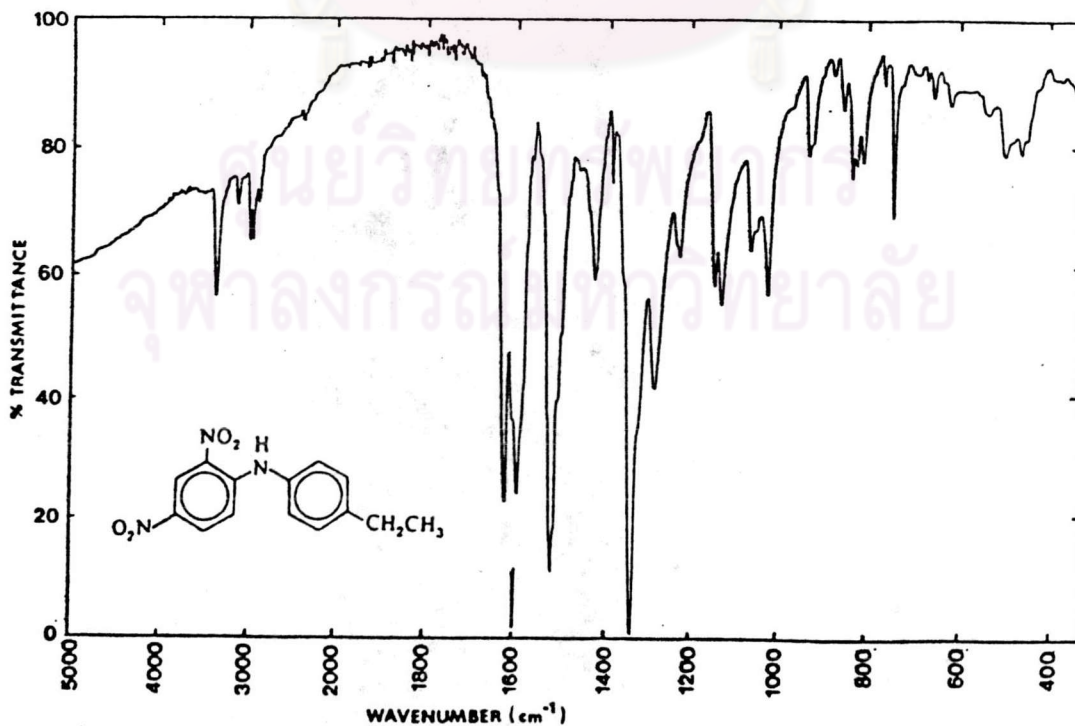
รูปที่ 1 อินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบ I



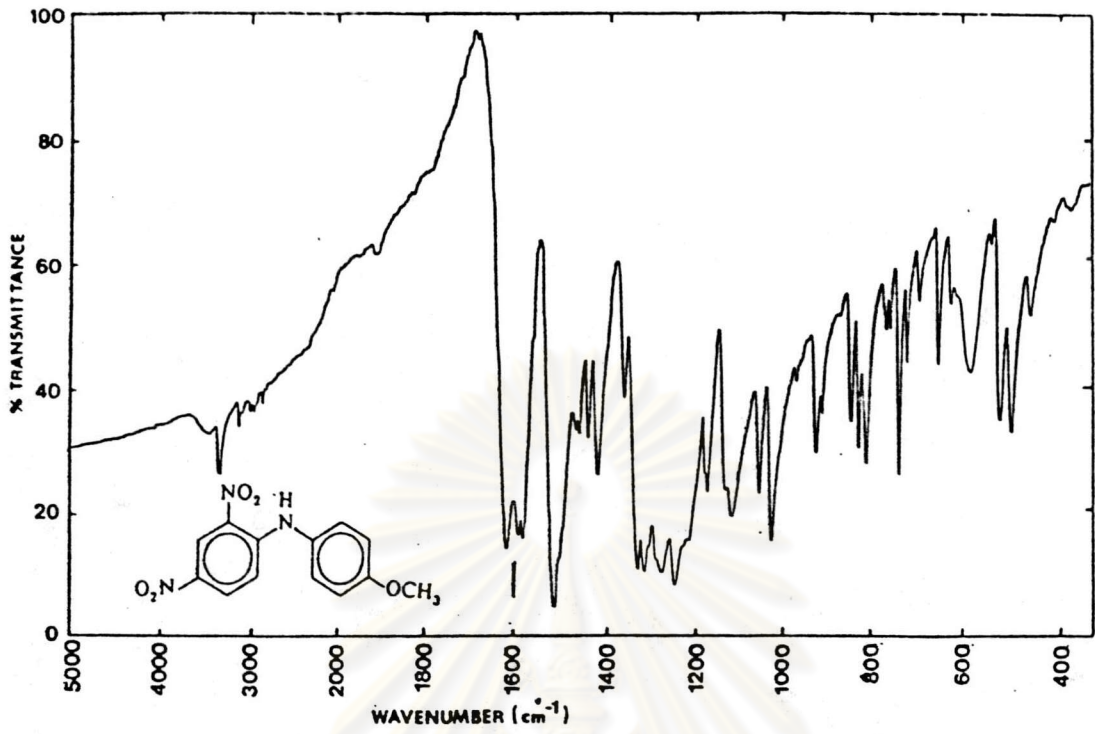
รูปที่ 2 อินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบ II



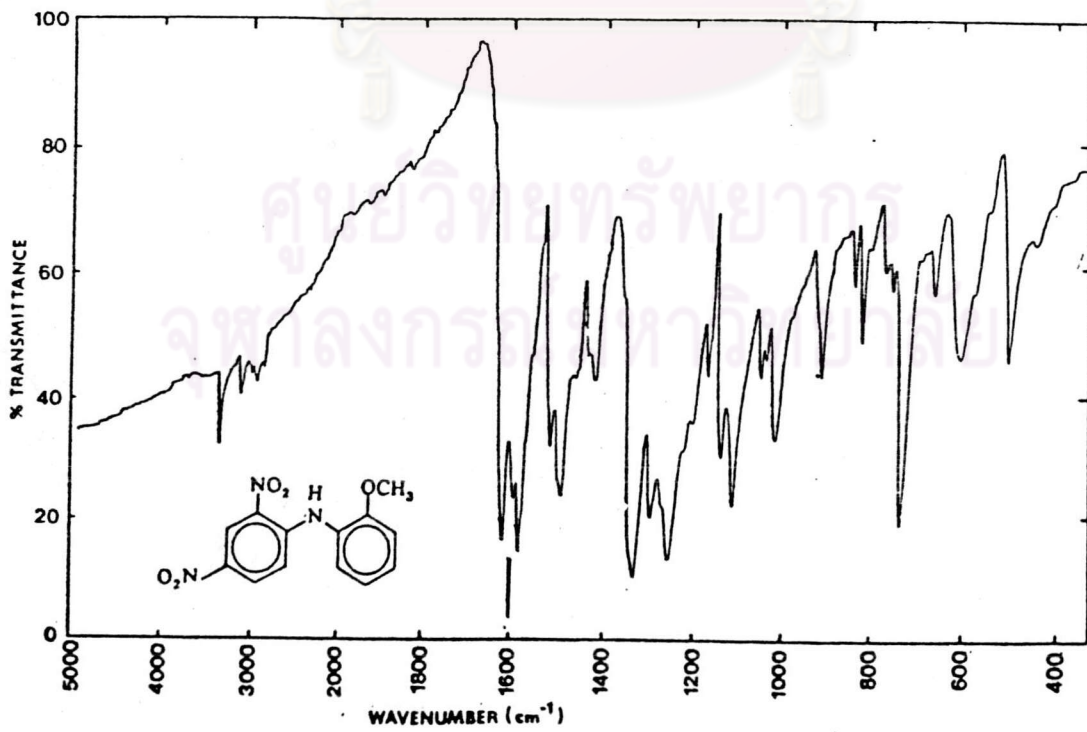
รูปที่ 3 อินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบ III



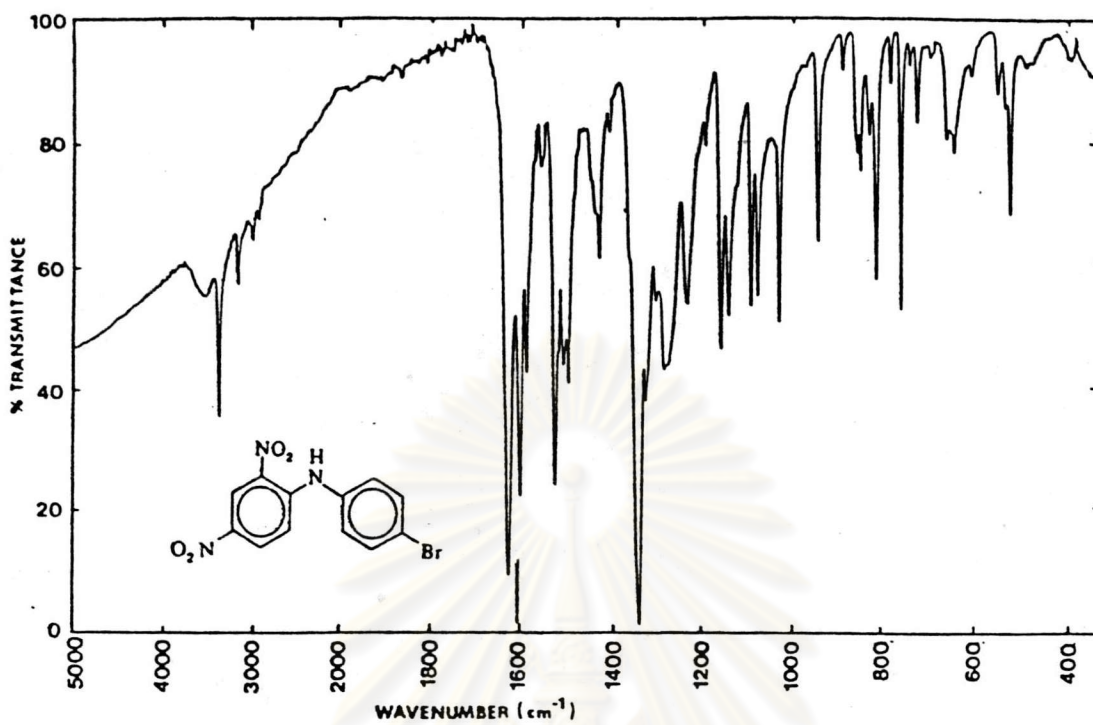
รูปที่ 4 อินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบ IV



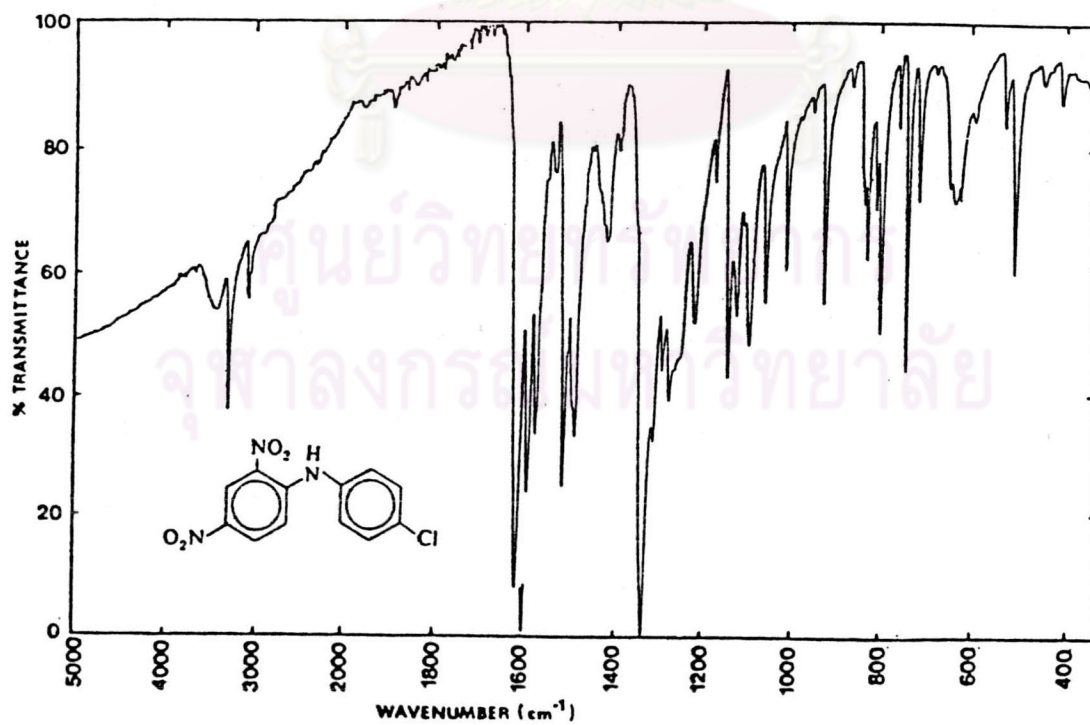
รูปที่ 5 อินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบ V



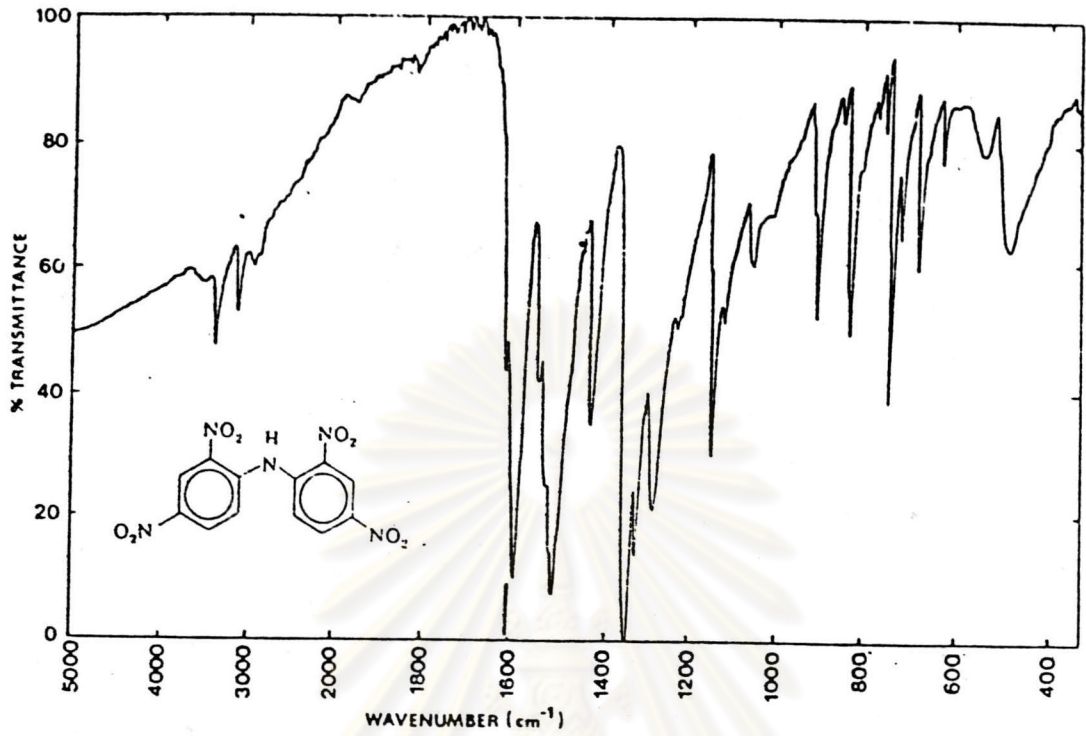
รูปที่ 6 อินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบ VI



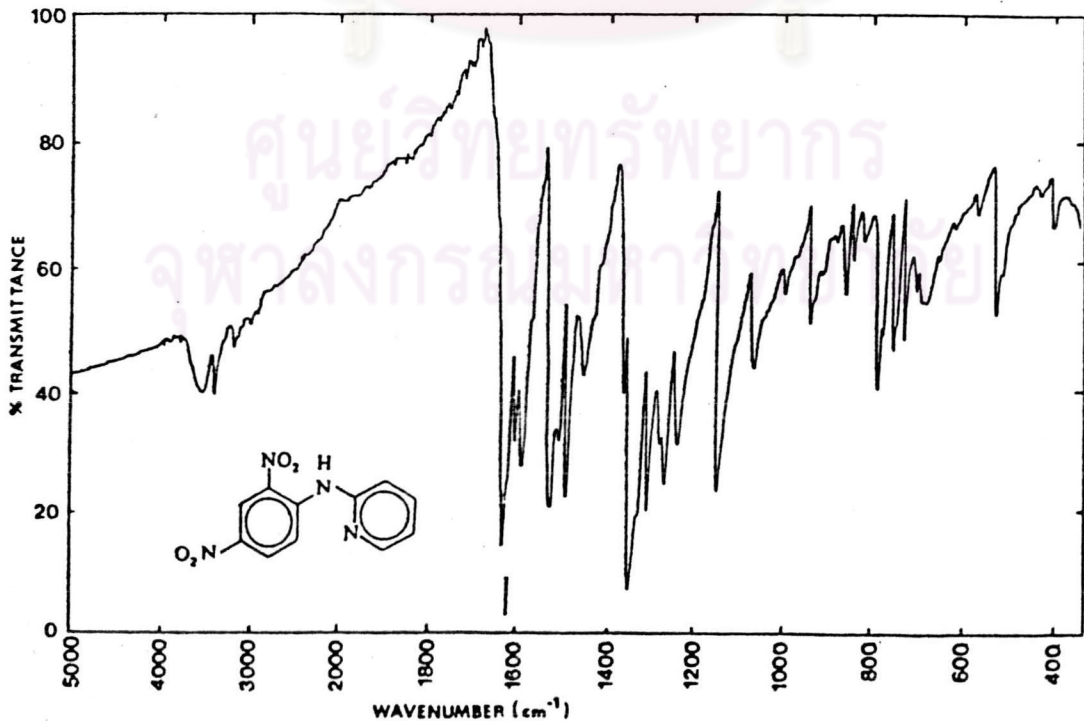
รูปที่ 7 อินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบ VII



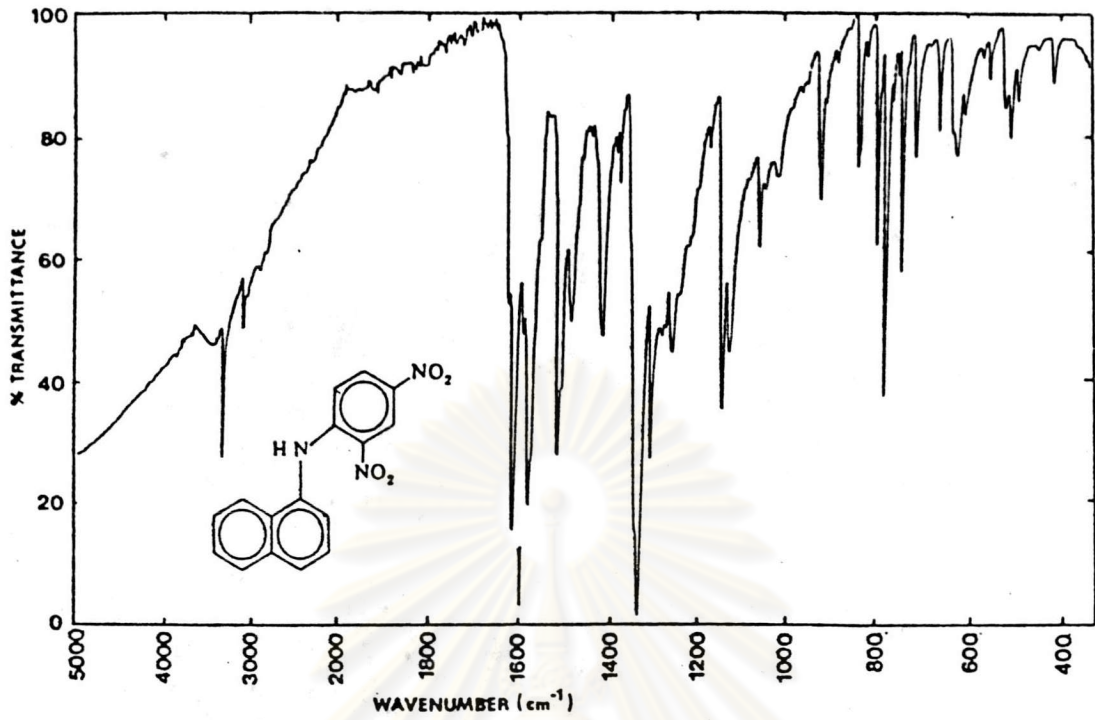
รูปที่ 8 อินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบ VIII



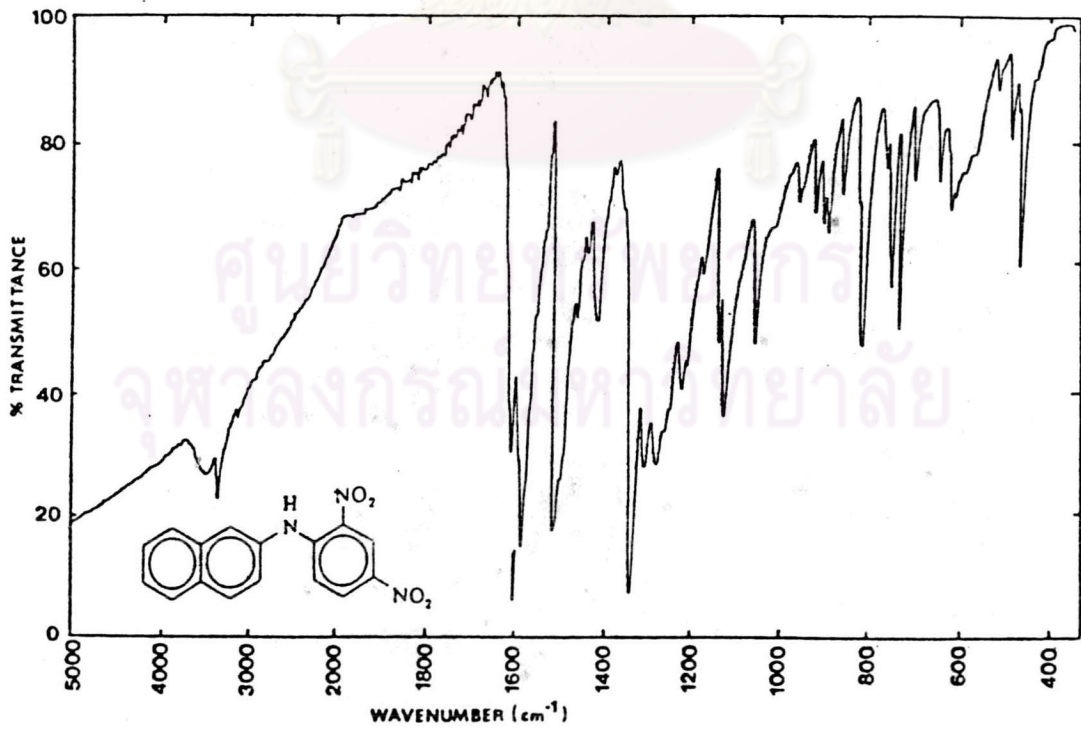
รูปที่ 9 อินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบ IX



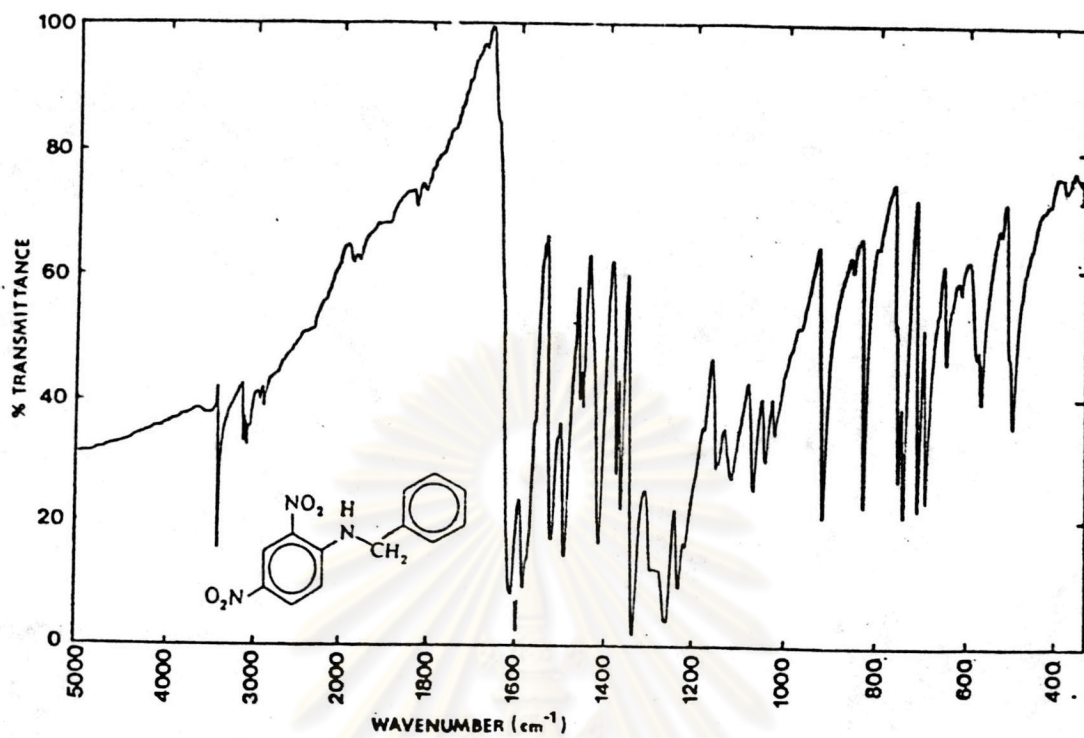
รูปที่ 10 อินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบ X



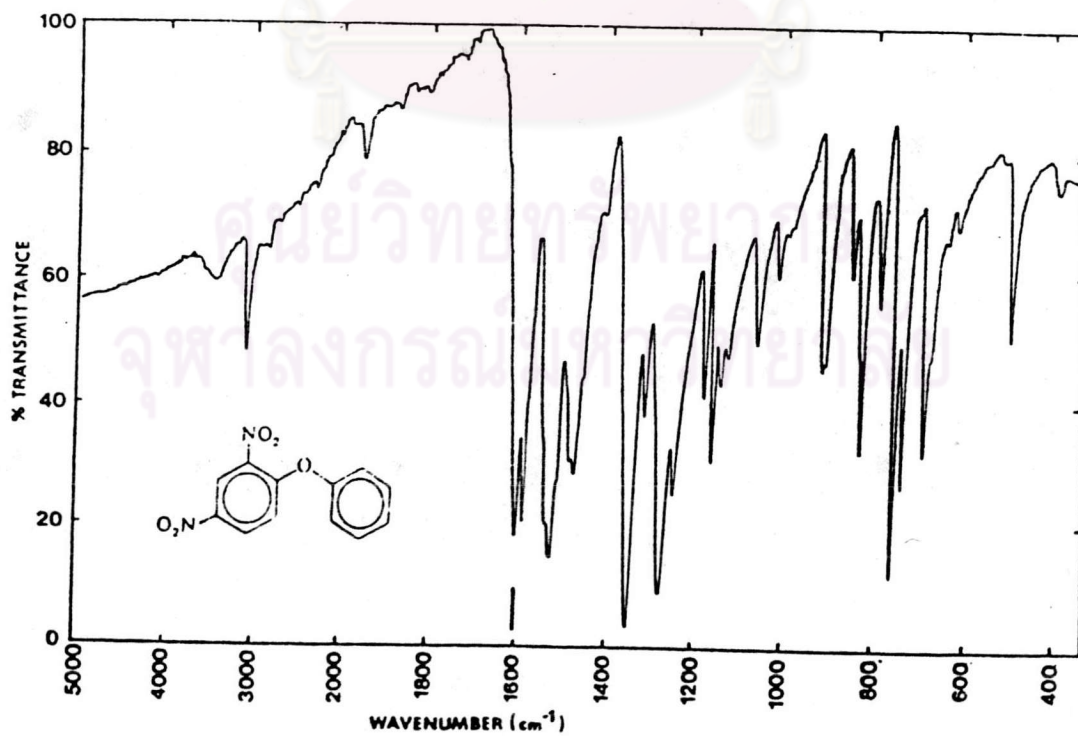
รูปที่ 11 อินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบ XI



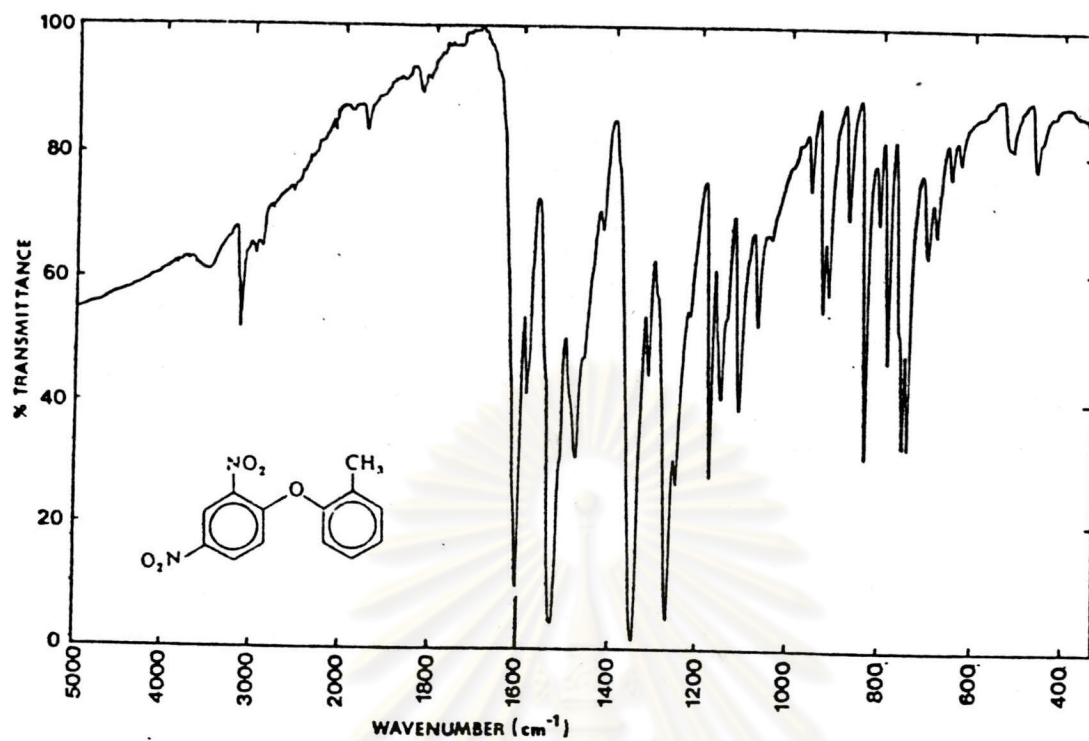
รูปที่ 12 อินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบ XII



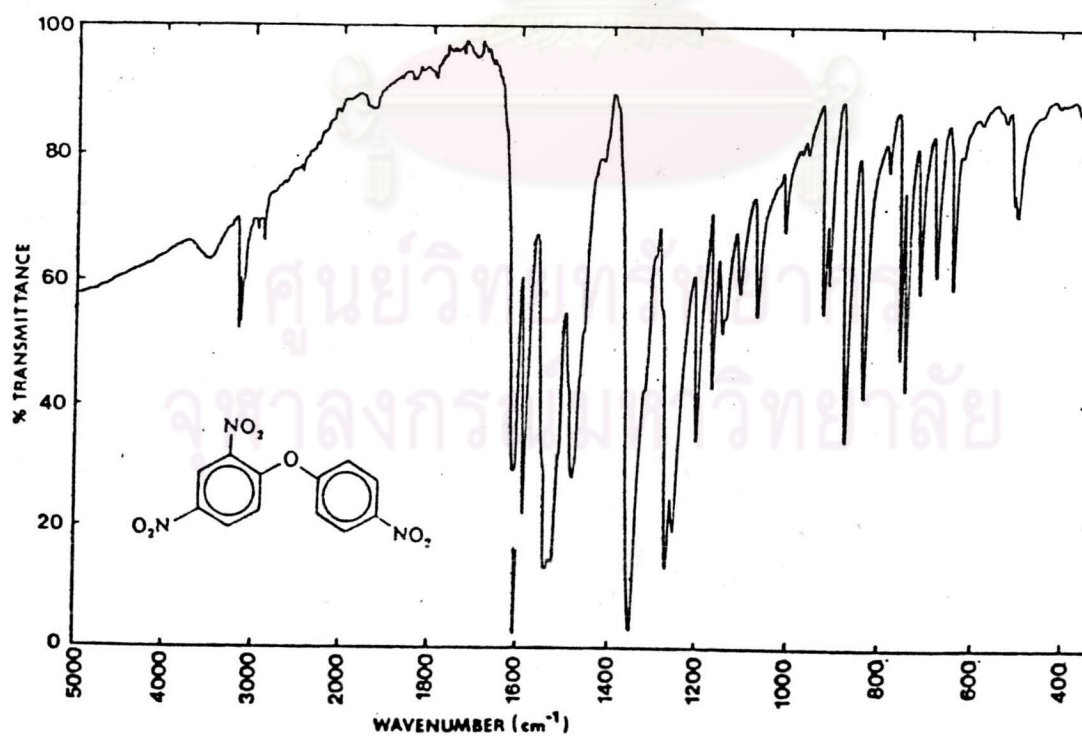
รูปที่ 13 อินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบ XIII



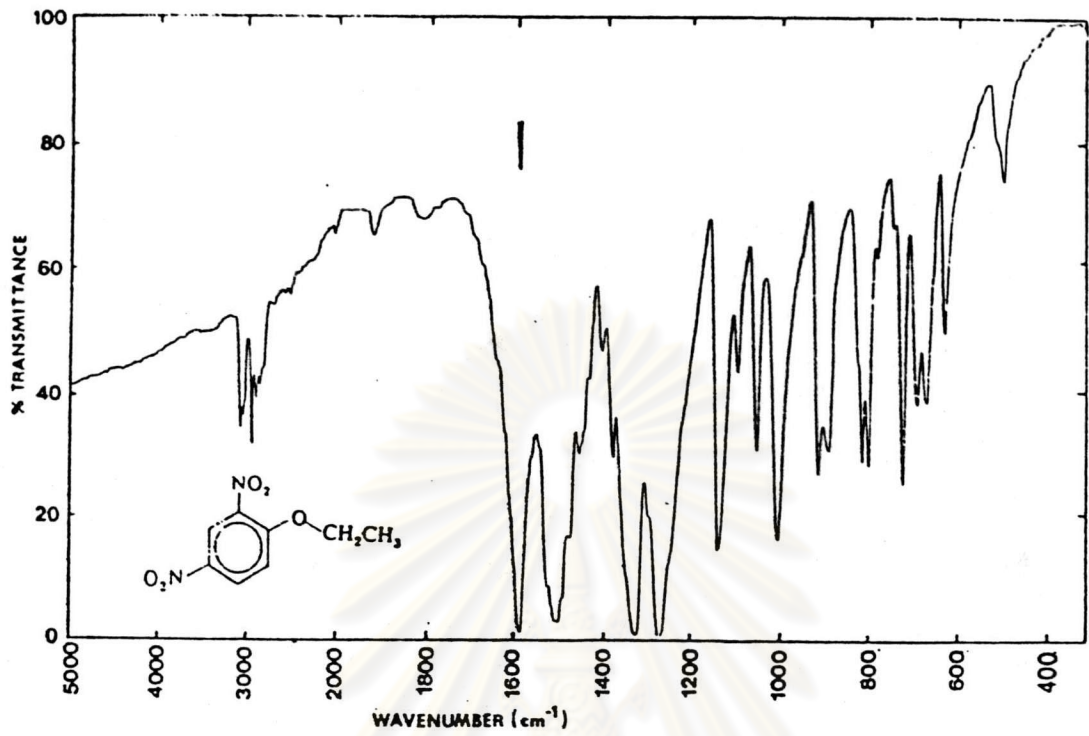
รูปที่ 14 อินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบ XIV



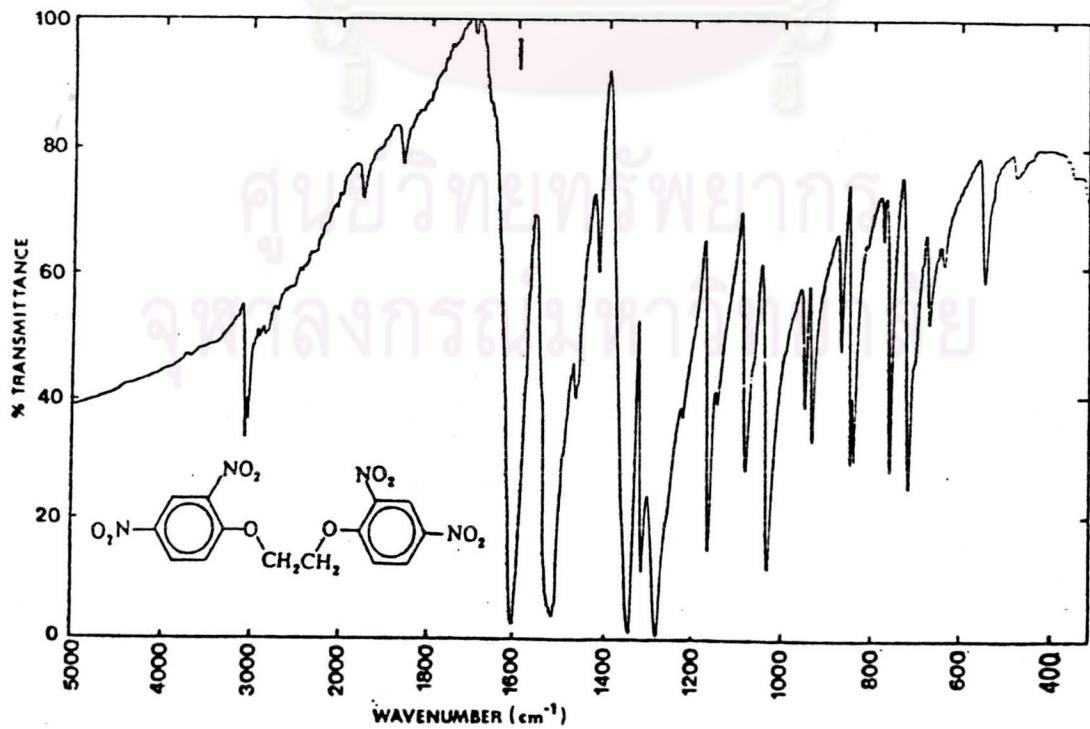
รูปที่ 15 อินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบ XV



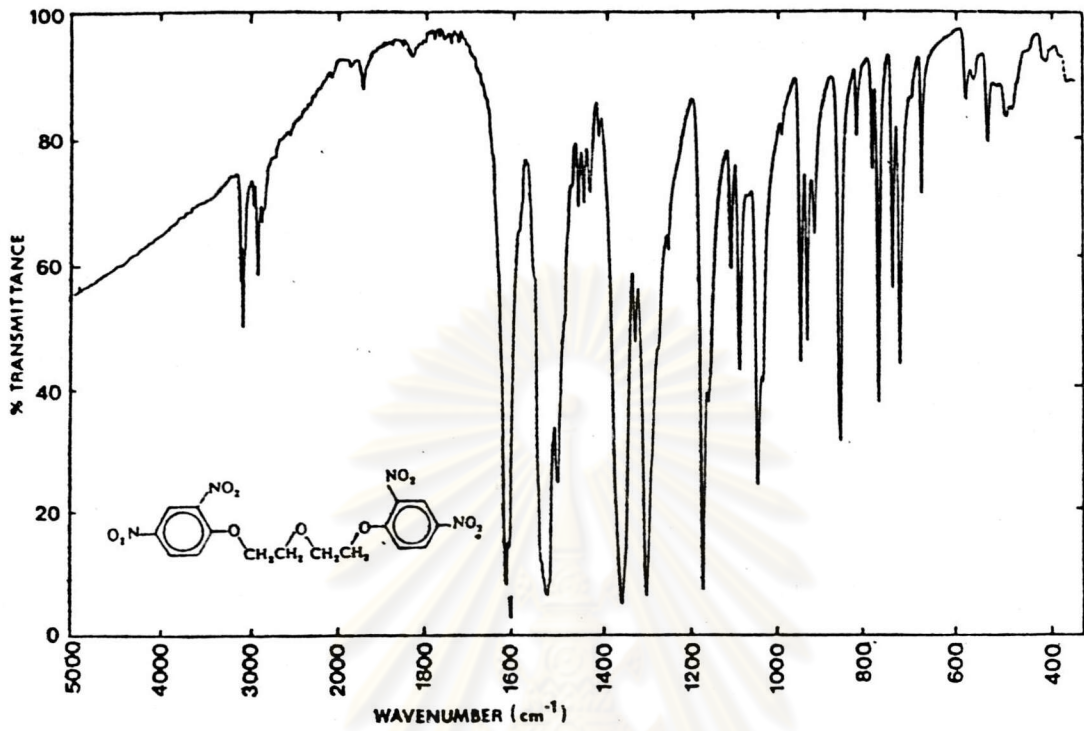
รูปที่ 16 อินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบ XVI



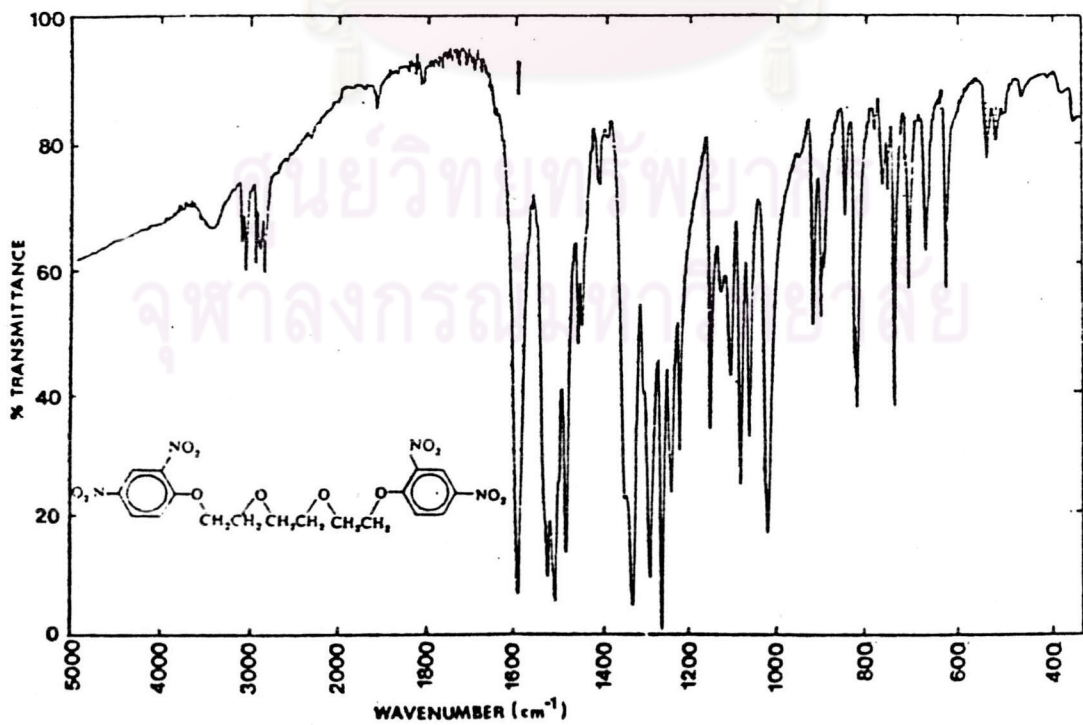
รูปที่ 17 อินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบ XVII



รูปที่ 18 อินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบ XVIII



รูปที่ 19 อินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบ XIX

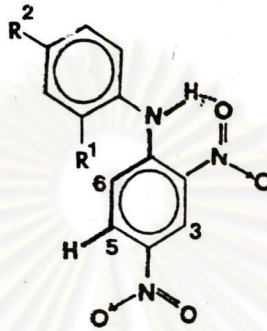


รูปที่ 20 อินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบ XX

3.3 การวิเคราะห์โปรตอนเอนเอมอาร์สเปกตรา

3.3.1 pmr สเปกตราของอนุพันธ์ 2,4-dinitrodiphenylamine (I)-(IX)

pmr สเปกตรัม (90 MHz) ของสารประกอบ (I)-(IX) แสดงไว้ในรูปที่ (21)-(30) และโปรตอนเคมีคัลลิตีพร้อมทั้งค่าคัลลิ่ง (J) ได้รวบรวมไว้ในตารางที่ 3.3.1



2,4-dinitrodiphenylamines

จากการศึกษา pmr สเปกตรัมของสารประกอบทั้งหมดข้างต้นพบว่าสัญญาณของโปรตอนในวง dinitrophenyl ลักษณะเหมือนกันดังนี้

- (ก) สัญญาณชนิด broad singlet (br.s) ที่ δ ประมาณ 9.85-11.47 ppm. ซึ่งเป็นสัญญาณของ H ที่ติดกับ N
- (ข) สัญญาณชนิด doublet (d) ที่ δ ประมาณ 9.06-9.15 ppm มีค่า J ประมาณ 2.7 Hz ซึ่งเป็นสัญญาณของ H-3 ที่คัลลิ่งกับ H-5
- (ค) สัญญาณชนิด double doublet (dd) ที่ δ ประมาณ 8.12-8.51 ppm มีค่า J ประมาณ 2.7 Hz และ 9 Hz ซึ่งเป็นสัญญาณของ H-5 ที่คัลลิ่งกับ H-3 และ H-6 ตามลำดับ เมื่อขยายสัญญาณนี้ให้กว้างขึ้นจะพบคัลลิ่งระยะยาว ระหว่าง H-5 กับ H-N ที่มีค่า J ประมาณ 0.6 Hz และเมื่อวัด pmr สเปกตรัมในตัวทำละลายที่มีขั้วสูงคือ DMSO-d₆ ซึ่งแสดงไว้ในรูป (30) ไม่พบคัลลิ่งระยะยาวระหว่าง H-5 กับ H-N การเกิดคัลลิ่งระยะยาวระหว่าง H-5 กับ H-N นี้ Gale และ Wilshire (11) ได้เสนอว่า โครงสร้าง ของสารประกอบพวก o-nitrophenylamines นี้ อยู่ใน conformer ที่เสถียรที่สุดแบบ trans-trans coplanar ซึ่งทำให้เกิดพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุล (intra molecular H-bond) ระหว่าง H-N กับหมู่ NO₂ ได้ แต่ถ้าวัดในตัวทำละลายที่มีขั้วสูง (เช่น DMSO-d₆) พันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลจะถูกทำลาย และเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุล

(inter molecular H-bond) ซึ่งเกิดขึ้นระหว่าง H-N กับโมเลกุลของตัวทำละลาย แสดงว่า conformer ของสารประกอบพวกนี้ในตัวทำละลายที่มีขั้วสูงไม่อยู่ใน trans-trans coplanar ที่มีพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุล

(ง) สัญญาณชนิด doublet (d) ที่ δ ประมาณ 6.83-7.91 ppm มีค่า J ประมาณ 9 Hz ซึ่งเป็นสัญญาณของ H-6 ที่เกิดค้ำหลังกับ H-5

ส่วนสัญญาณของวงอะโรมาติกอีกวงหนึ่งที่มีหมู่แทนที่ (R_1, R_2) ต่าง ๆ กัน ก็แสดงลักษณะเฉพาะตัวของวงอะโรมาติกดังกล่าวนั้น ค่าเคมีคัลลิตีฟและค่า J (ถ้ามี) ก็ได้ แสดงรวบรวมไว้ในตารางที่ 3.3.1 แล้วเช่นกัน

3.3.2 pmr สเปกตรัมของอนุพันธ์ 2,4-dinitrophenylamine (X) - (XIII)

pmr สเปกตรัมของสารประกอบ (X) - (XIII) แสดงไว้ในรูปที่ (31) -

(34) ตามลำดับ ค่าเคมีคัลลิตีฟและค่าคงที่ค้ำหลังแสดงอยู่ในตารางที่ 3.3.2

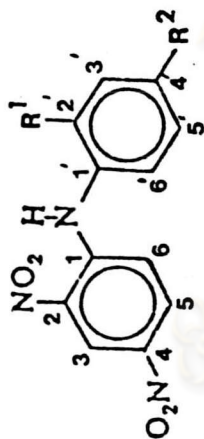
การวิเคราะห์ pmr สเปกตรัมของสารประกอบชุดนี้พบว่า โปรตอนในวงอะโรมาติกในโคร ลักษณะสเปกตรัมคล้าย ๆ กับ ของสารประกอบใน 3.3.1 ดังกล่าวมาแล้ว แต่โปรตอนในหมู่ Ar(R) นั้น ยุ่งยากซับซ้อนกว่าของสารประกอบใน 3.3.1 การวิเคราะห์จึงทำได้ยากกว่า

3.3.3 pmr สเปกตรัมของสารประกอบ 2,4-dinitrophenyl ethers (XIV)-

(XVI) และ 2,4-dinitrophenyl alkyl ethers (XVII) - (XX) pmr สเปกตรัมของสารประกอบ (XIV) - (XX) แสดงไว้ในรูปที่ (35) - (41) ตามลำดับและตารางที่ 3.3.3 รวบรวมค่าเคมีคัลลิตีฟและค่าคงที่ค้ำหลัง

โปรตอนในวง 2,4-dinitrophenyl ของสารประกอบ (XIV)-(XX) ก็สามารถวิเคราะห์ได้ ทานองเดียวกับสารประกอบใน 3.3.1 และ 3.3.2 δ_H ของ H-3, H-5 และ H-6 ยังอยู่ในอันดับ H-3 > H-5 > H-6 เหมือนกัน แต่ H-5 ในสารประกอบพวกนี้มีค้ำหลังกับ H-3 และ H-6 เท่านั้น ซึ่งต่างจาก H-5 ในสารประกอบต่าง ๆ ใน 3.3.1 และ 3.3.2 ซึ่งสามารถมีค้ำหลังระยะยาวกับ N-H โปรตอนเกิดขึ้นด้วย

ตารางที่ 3.3.1 ค่าปริมาตรเคมีคัลลิฟและค่าคงที่คัพปลิงของสารประกอบ (I) - (IX)

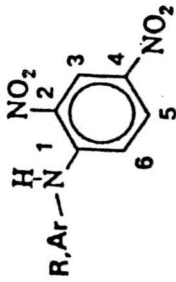


สารประกอบ	R ¹	R ²	H-3 (d)		H-5 (dd)		H-6 (d)	NH (br, s)	H-2'	H-3'	H-4'	H-5'		H-6'	Alkyl (R)
			δ	⁴ J _{3,5}	³ J _{5,6}	⁴ J _{5,3}						δ	³ J _{2,3'}		
I	H	H	9.15	2.70	9.0	2.70	7.17	9.96	0.60	6	6	6	6	6	6
II	CH ₃	H	9.15	2.34	9.0	2.34	6.83	9.83	0.61	6	6	6	6	6	6
III	H	CH ₃	9.14	2.70	9.0	2.70	7.11	9.92	0.60	6	6	6	6	6	6
IV	H	CH ₂ CH ₃	9.15	2.64	8.95	2.64	7.14	9.94	0.61	6	6	6	6	6	6
V	H	OCH ₃	9.16	2.69	9.0	2.69	7.03	9.85	0.60	6	6	6	6	6	6
VI	OCH ₃	H	9.15	2.69	8.96	2.69	7.11	9.85	0.61	6	6	6	6	6	6
VII	H	Br	9.15	2.56	9.0	2.56	7.13	9.88	0.61	6	6	6	6	6	6
VIII	H	Cl	9.15	2.56	9.0	2.56	7.15	9.89	0.60	6	6	6	6	6	6
IX (CDCL ₃)	NO ₂	NO ₂	9.15	2.56	9.0	2.56	7.8	11.90	0.60	6	6	6	6	6	6
IX (DMSO-d ₆)	NO ₂	NO ₂	9.06	2.56	9.0	2.56	7.91	11.47	-	6	6	6	6	6	6

pmr data ของสารประกอบ (I)-(IX) : s = Singlet; br. = broad; d = doublet ; dd = double doublet; t = triplet; q = quartet; m = multiplet
 δ มีหน่วยเป็น ppm (from TMS) , J มีหน่วยเป็น Hz

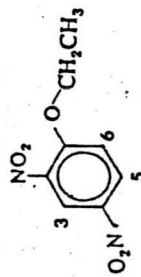
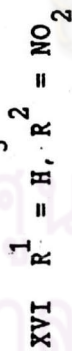
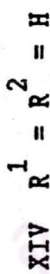
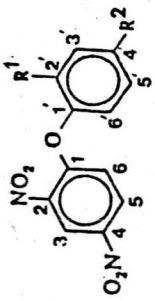
ตารางที่ 3.3.2 ค่าเคมีคลิฟท์และค่าคงที่คัลลิงของ 2,4-dinitrophenylamines

(X) - (XIII)

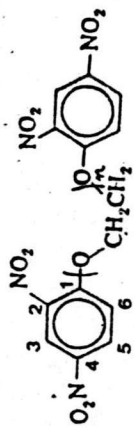


สารประกอบ	Ar, R	H-3		H-5		H-6		δ_{NH}	$^5J_{NH,HS}$	Aromatic $\delta H'$	Alkyl $\delta H'$
		δ	$J_{3,5}$	δ	$J_{5,6}$	δ	$J_{6,5}$				
X		9.16	2.65	8.36	8.79	7.04	8.79	10.65	0.60	H ₃ : 8.4, H ₄ 7.78, H ₅ : 7.09, H ₆ : 9.11	-
XI		9.23	2.56	8.09	9.50	7.78	9.50	10.17	0.60	7.52-8.00 (m)	-
XII		9.17	2.56	8.17	9.38	7.23	9.38	10.12	0.60	7.34-8.03 (m)	-
XIII		9.16	2.69	8.23	9.52	6.93	9.52	8.81	0.60	7.38 (m)	4.66 (d)

ตารางที่ 3.3.3 ค่าปรมาณเคมีคัลลิท์และค่าคงที่คัพปลิงของสารประกอบ (XIV) - (XX)



XVII



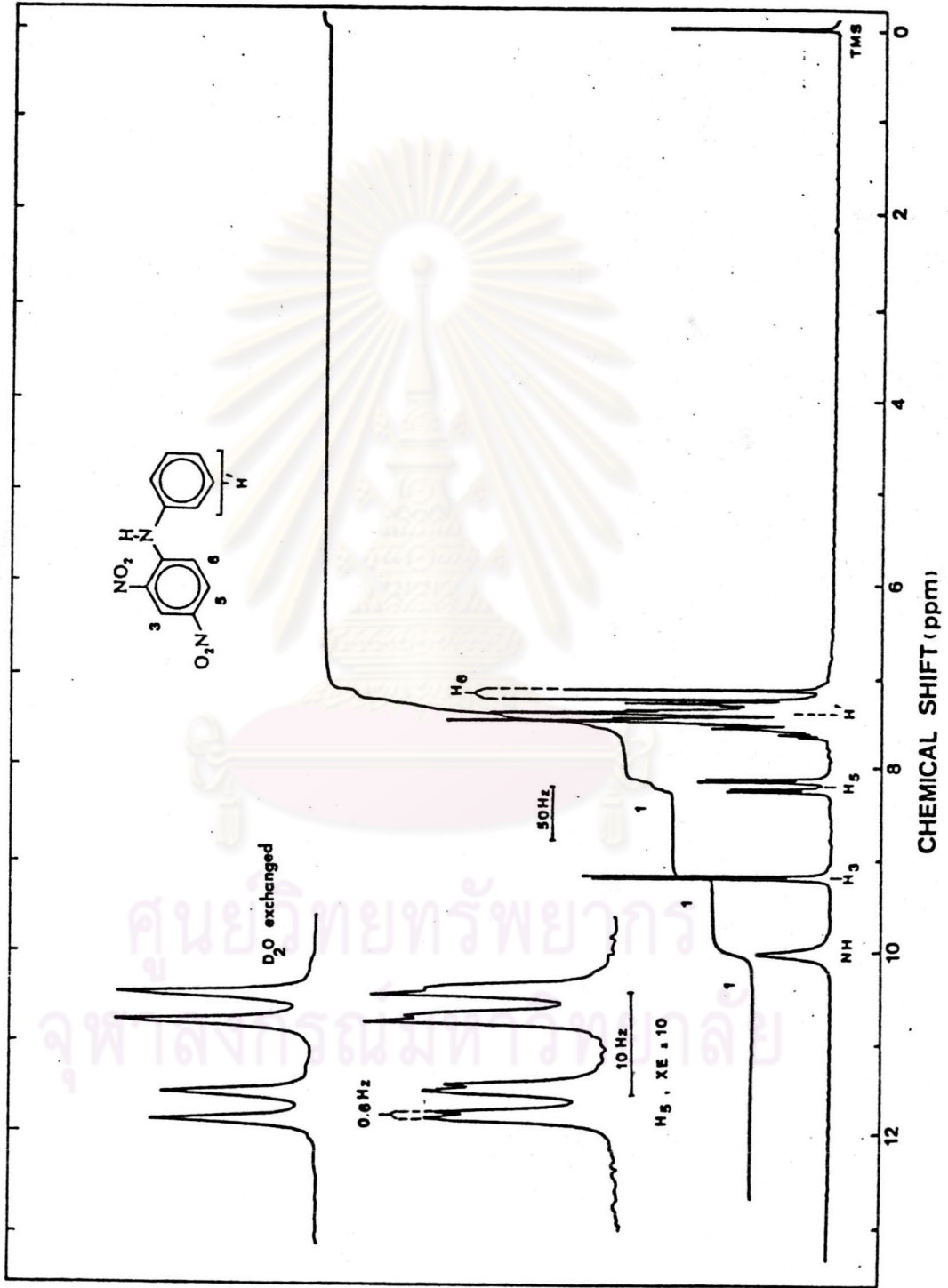
XVIII $n = 1$

XIX $n = 2$

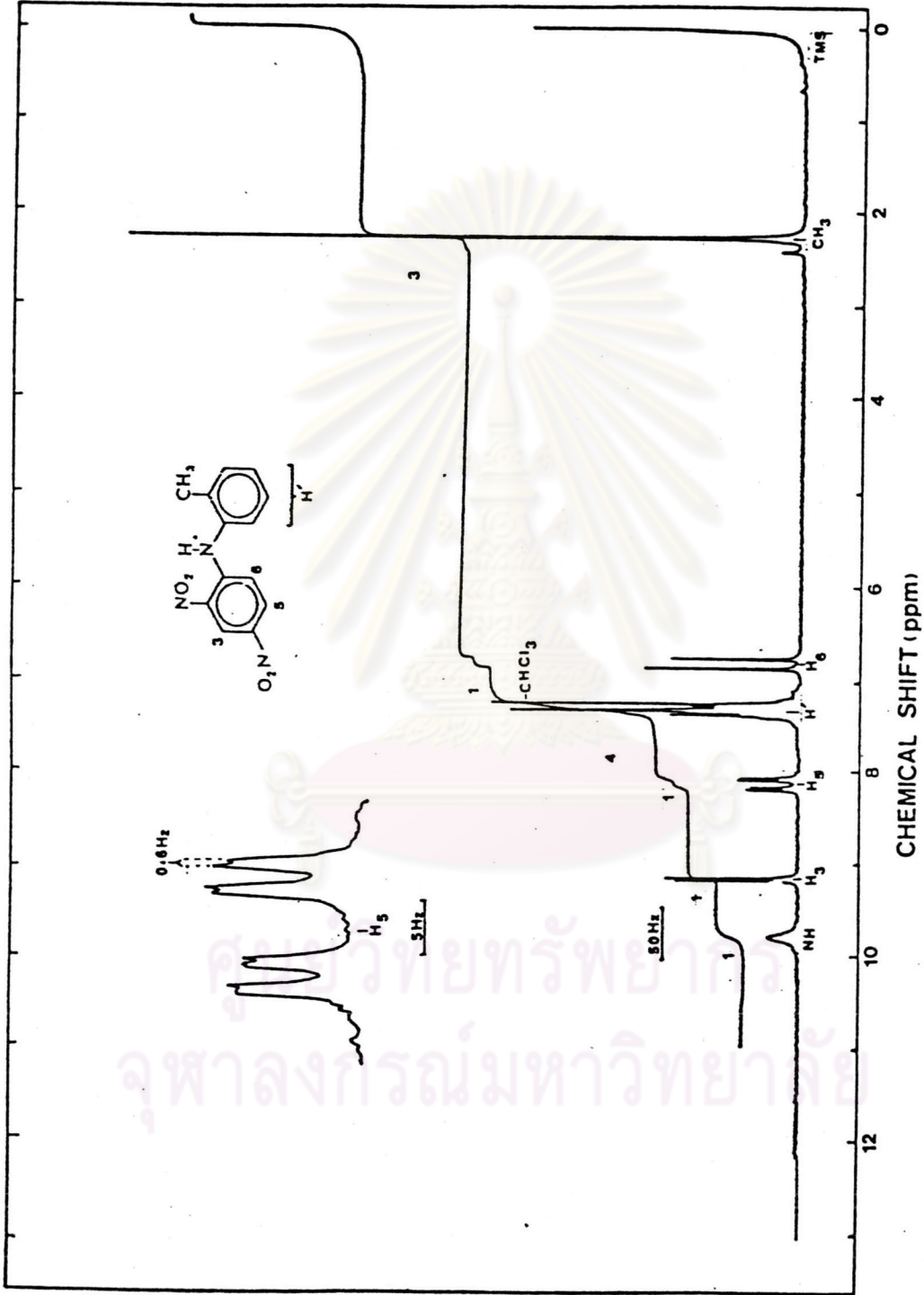
XX $n = 3$

สารประกอบ	H-3 (d)		H-5 (dd)		H-6 (d)		Aromatic $\delta H'$	Alkyl $\delta H'$	
	δ	$J_{3,5}$	δ	$J_{5,6}$	δ	$J_{6,5}$		δCH_2	δCH_3
XIV	8.85	2.68	8.33	9.52	6.59	9.52	7.18-7.51 (m)	-	-
XV	8.87	2.57	8.30	9.00	6.88	9.00	7.11-7.33 (m)	-	2.22 (s)
XVI	8.91	2.69	8.48	9.03	7.28	9.03	$\delta H_2' = \delta H_6' =$ 8.34 (d)	-	-
XVII	8.71	2.69	8.44	9.27	7.26	9.27	$\delta H_3' = \delta H_5' =$ 7.24 (d)	-	-
* XVIII	8.75	2.93	8.53	9.52	7.68	9.52	-	4.37 (q)	1.55 (t)
* XIX	8.71	2.93	8.45	9.30	7.59	9.30	-	4.77 (s)	-
XX	8.73	2.69	8.41	9.28	7.27	9.28	-	4.48 (d), 3.88 (d)	-
								4.41 (d), 3.94 (d), 3.75 (s)	

* ใช้ทำค่าปรมาณเคมีคัลลิท์ระหว่าง DMSO-d₅ กับ CDCl₃

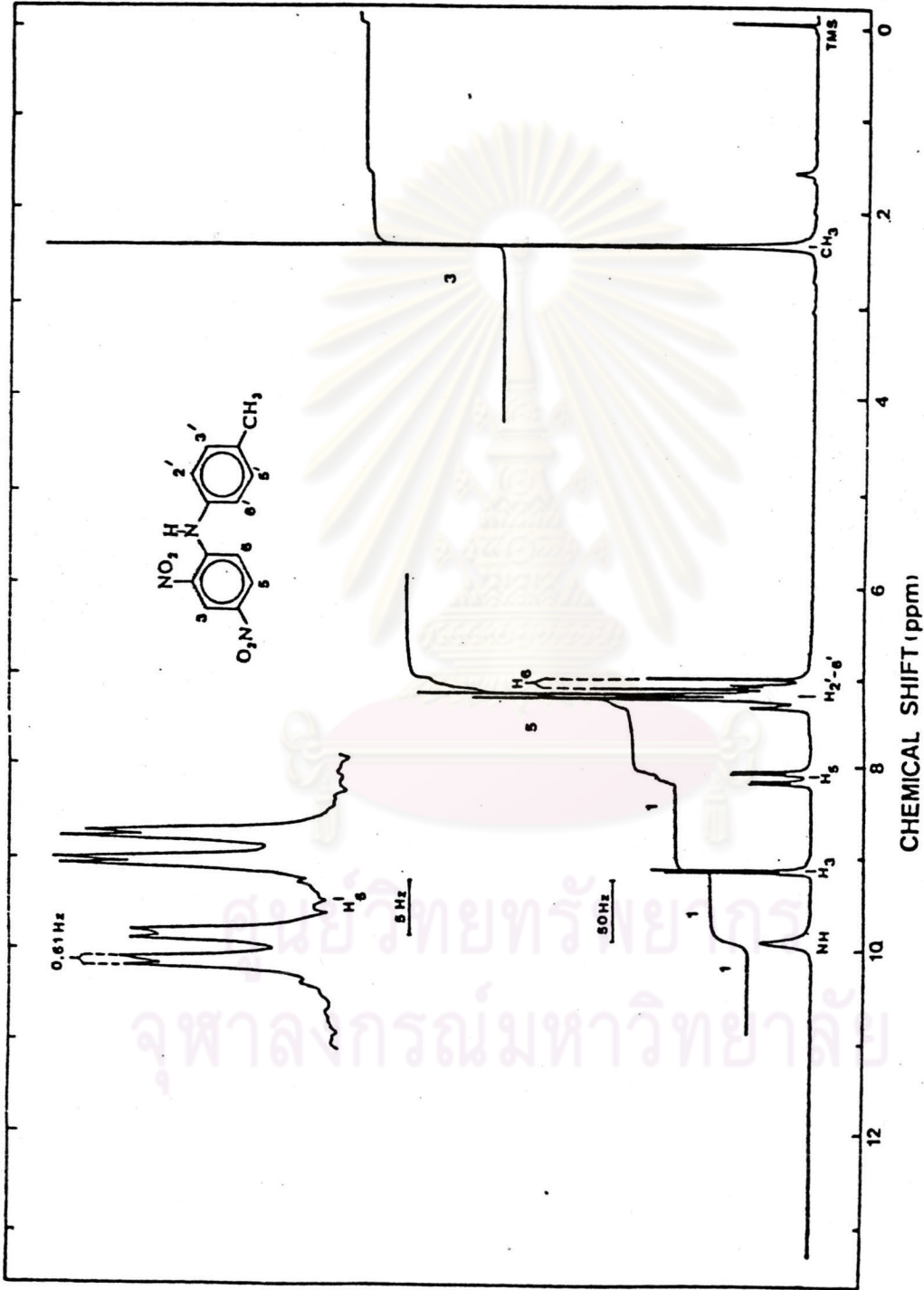


รูปที่ 21 โปรตอนแอมเมอรัสเบคตรัมของสารประกอบ I ในตัวทำละลายคลอโรฟอร์ม-ดี ความเข้มข้น 0.05 โมลาร์

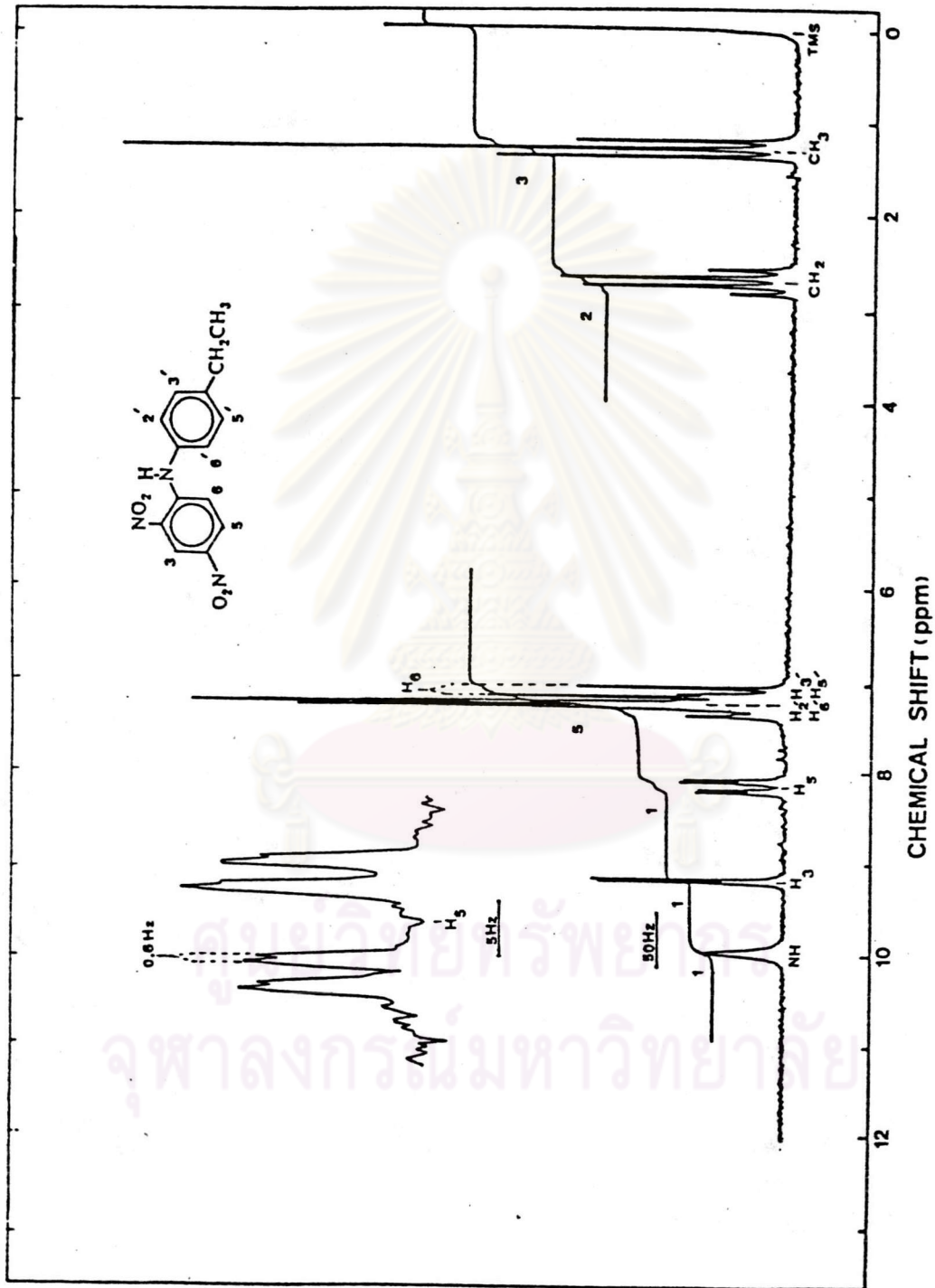


รูปที่ 22 โปรตอนเอ็นเอมอาร์สเปกตรัมของสารประกอบ II ในตัวทำละลายคลอโรฟอร์ม-ดี

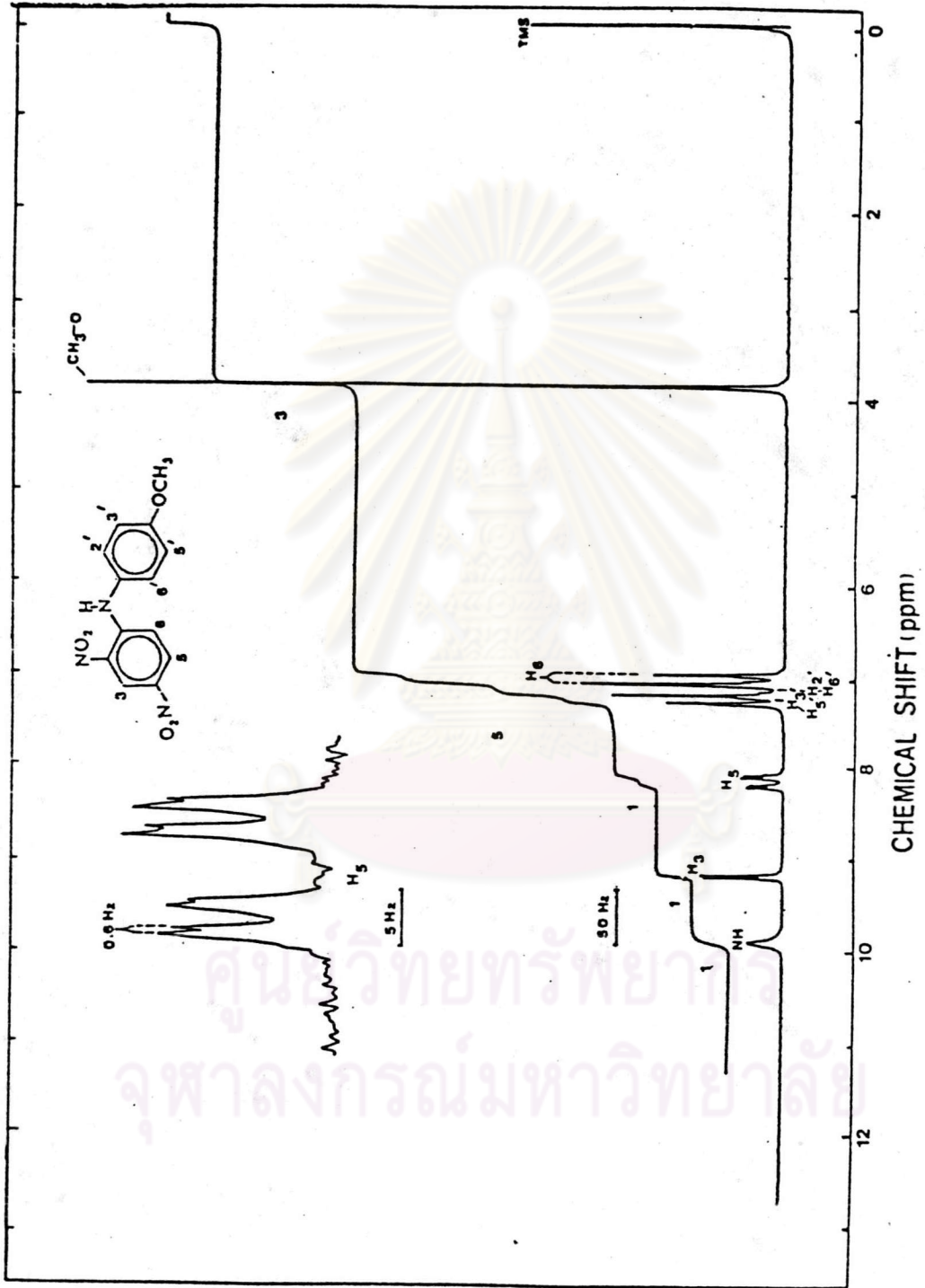
ความเข้มข้น 0.05 โมลาร์



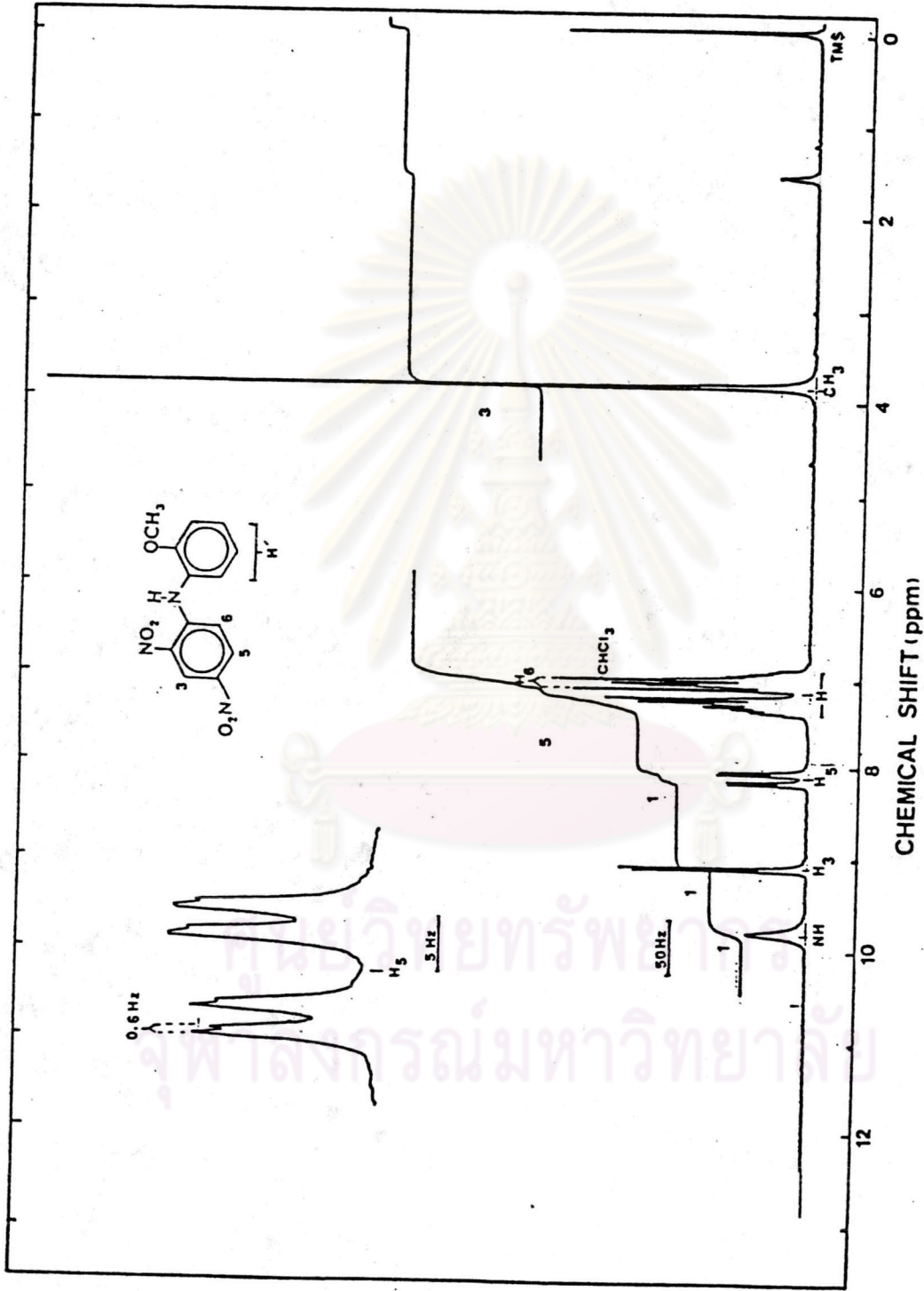
รูปที่ 23 โปรตอนแอมเมอาร์สเปกตรัมของสารประกอบ III ในตัวทำละลายคลอโรฟอร์ม-ด
 ความเข้มข้น 0.05 โมลาร์



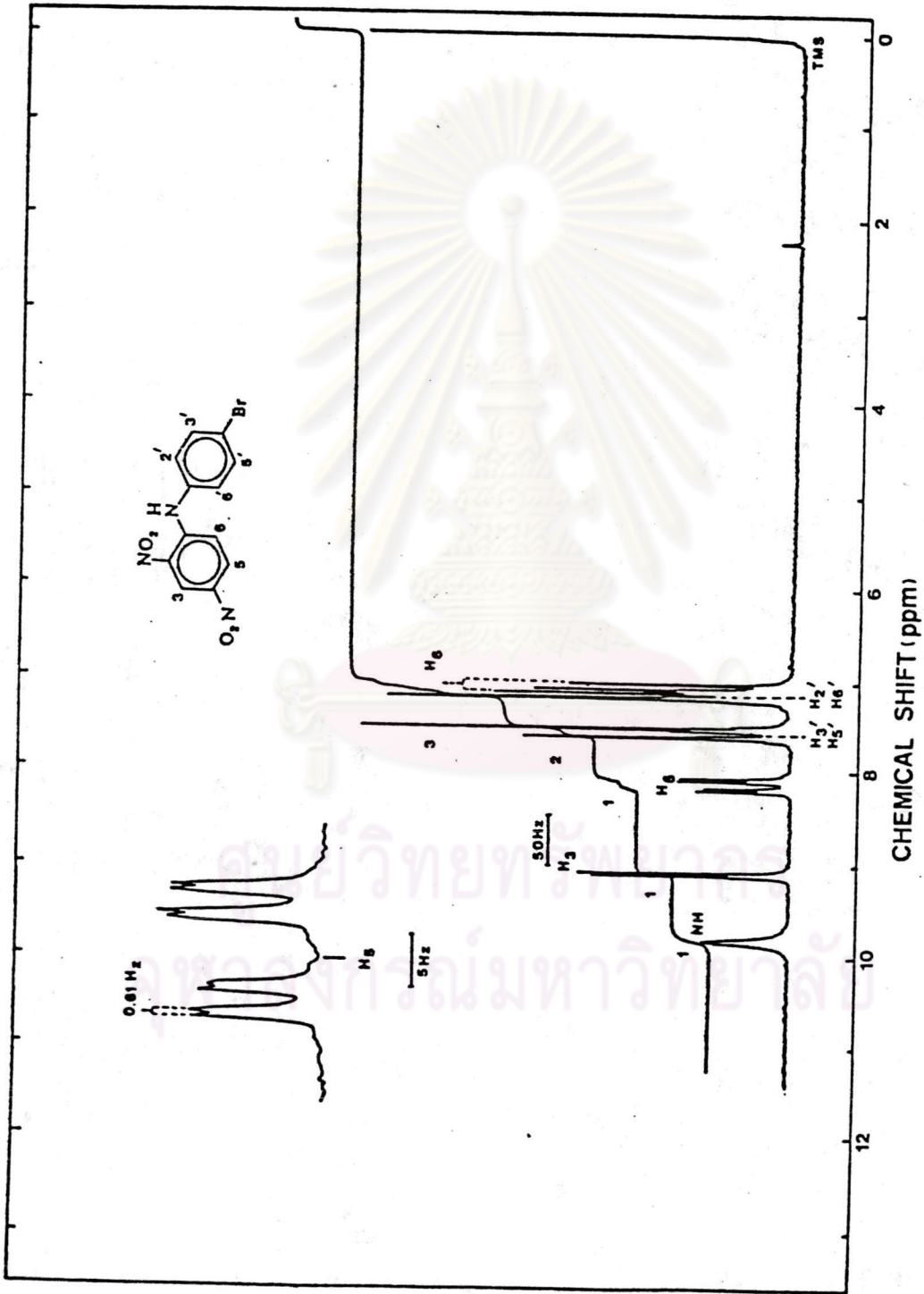
รูปที่ 24 โปรตอนเอมเมอร์สเปกตรัมของสารประกอบ IV ในตัวทำละลายคลอโรฟอร์ม-ดี
ความเข้มข้น 0.05 โมลาร์



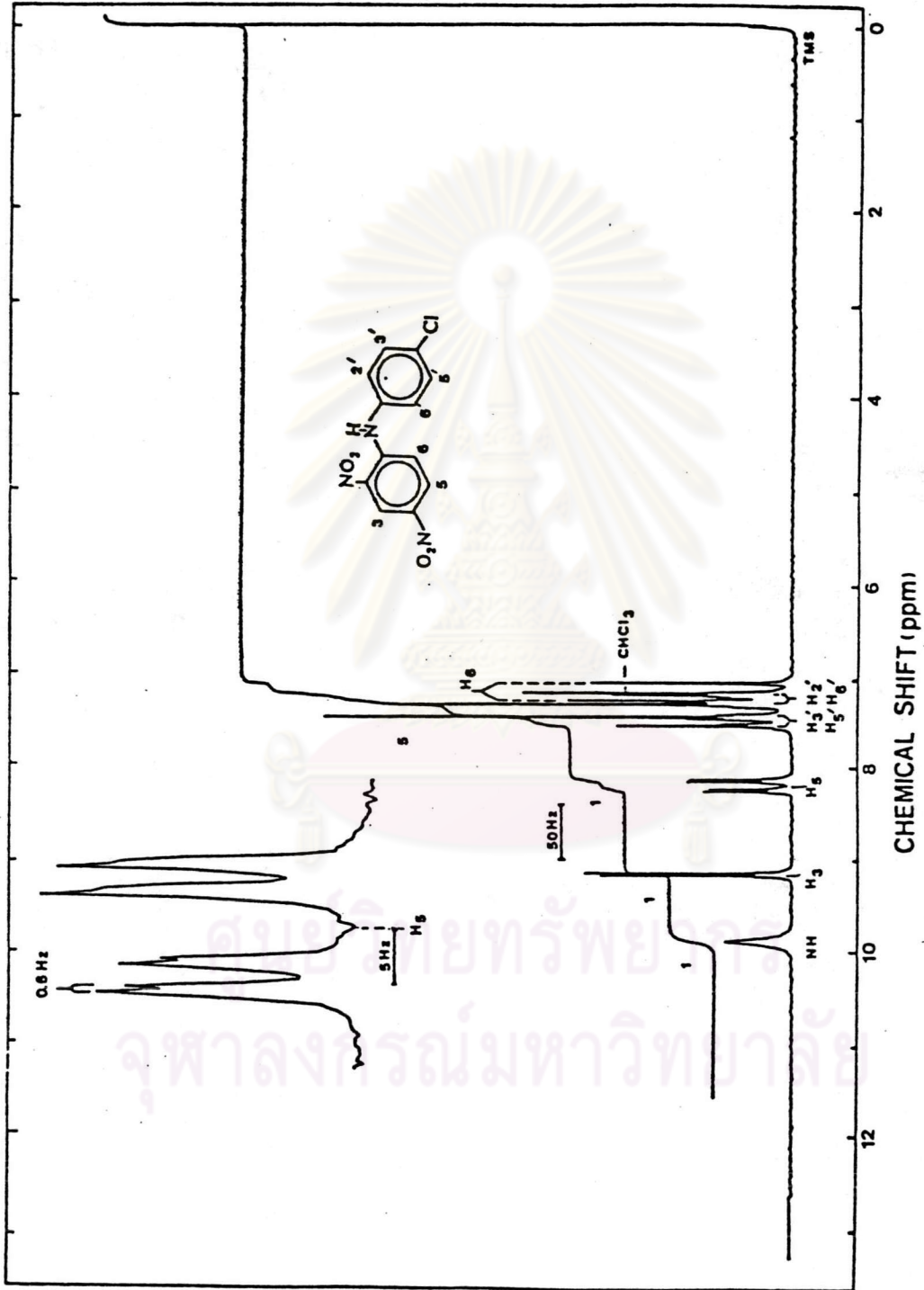
รูปที่ 25 โปรตอนเบนเมอรัสเปกตรัมของสารประกอบ V ในตัวทำละลายคลอโรฟอร์ม-ด
 ความเข้มข้น 0.05 โมลาร์



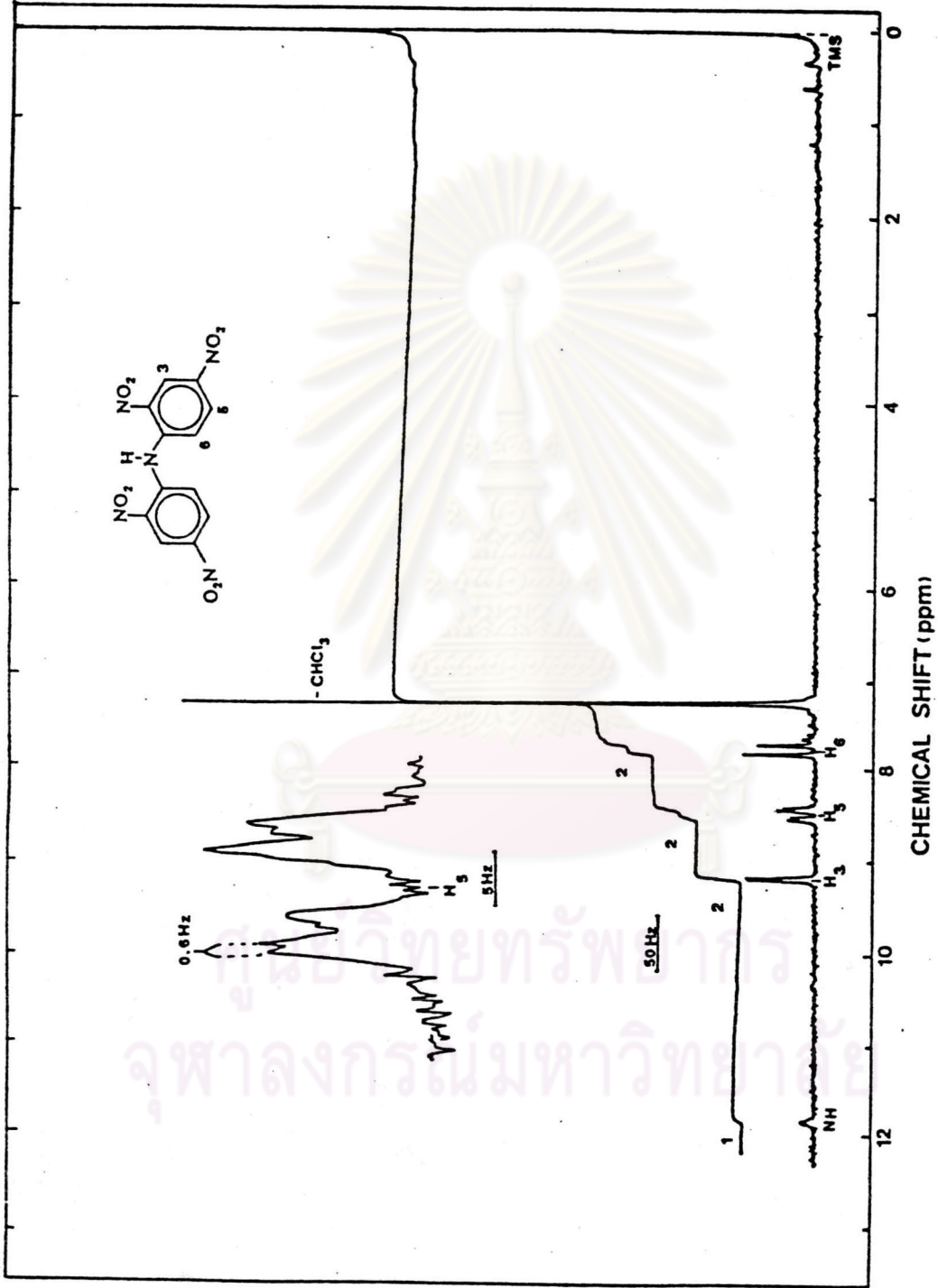
รูปที่ 26 ปรากฏบน เอนเออาร์สเปกตรัมของสารประกอบ VI ในตัวทำละลายคลอโรฟอร์ม-ดี ความเข้มข้น 0.05 โมลาร์



รูปที่ 27 โปรตอน เอนเมออาร์สเปคตรัมของสารประกอบ VII ในตัวทำละลายคลอโรฟอร์ม-ด
ความเข้มข้น 0.05 โมลาร์

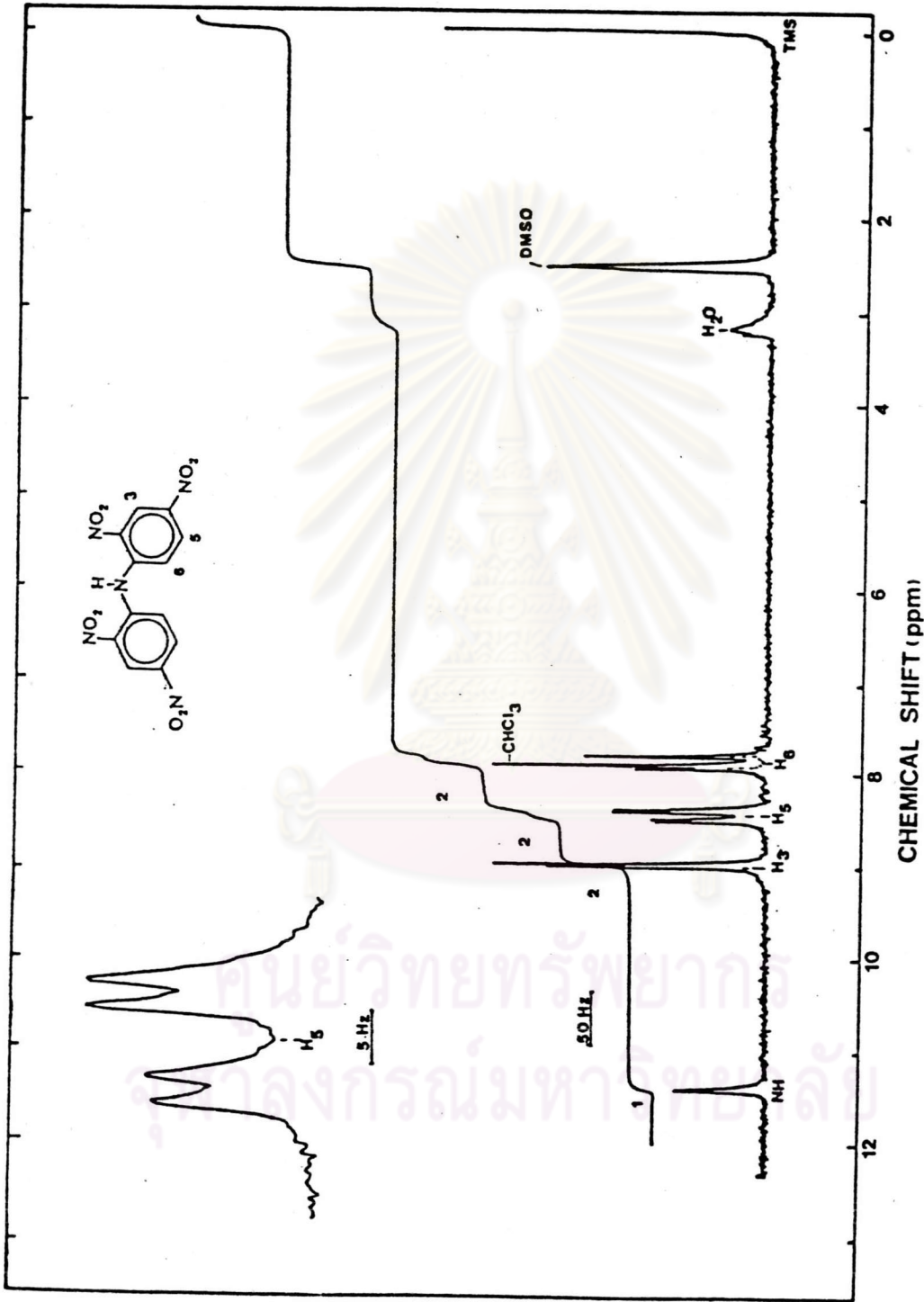


รูปที่ 28 โปรตอนเอ็นเอ็มเออาร์สเปกตรัมของสารประกอบ VIII ในตัวทำละลายคลอโรฟอร์ม-ดี ความเข้มข้น 0.05 โมลาร์

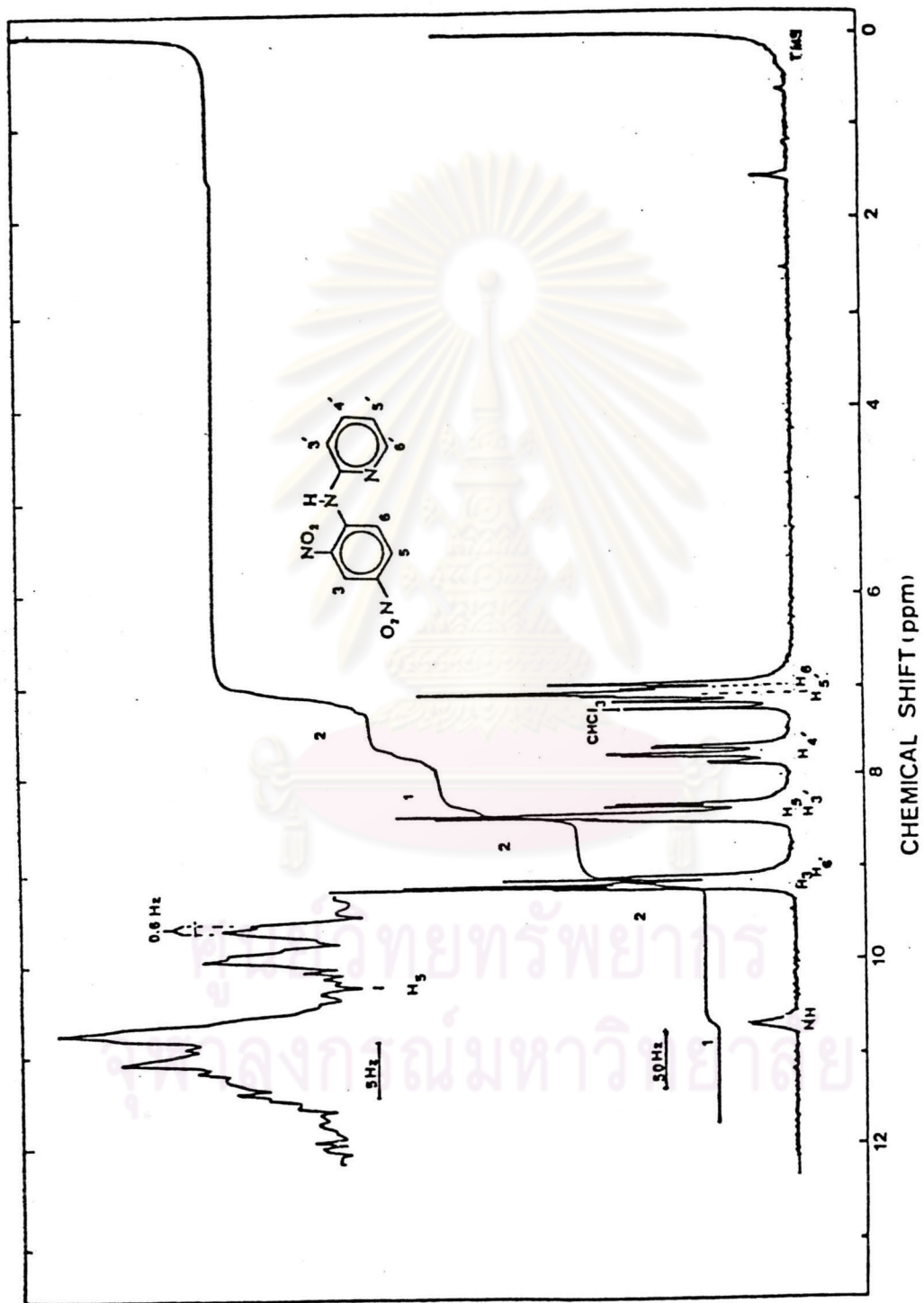


รูปที่ 29 โปรตอนเอมเออาร์สเปกตรัมของสารประกอบ IX ในตัวทำละลายคลอโรฟอร์ม-ด

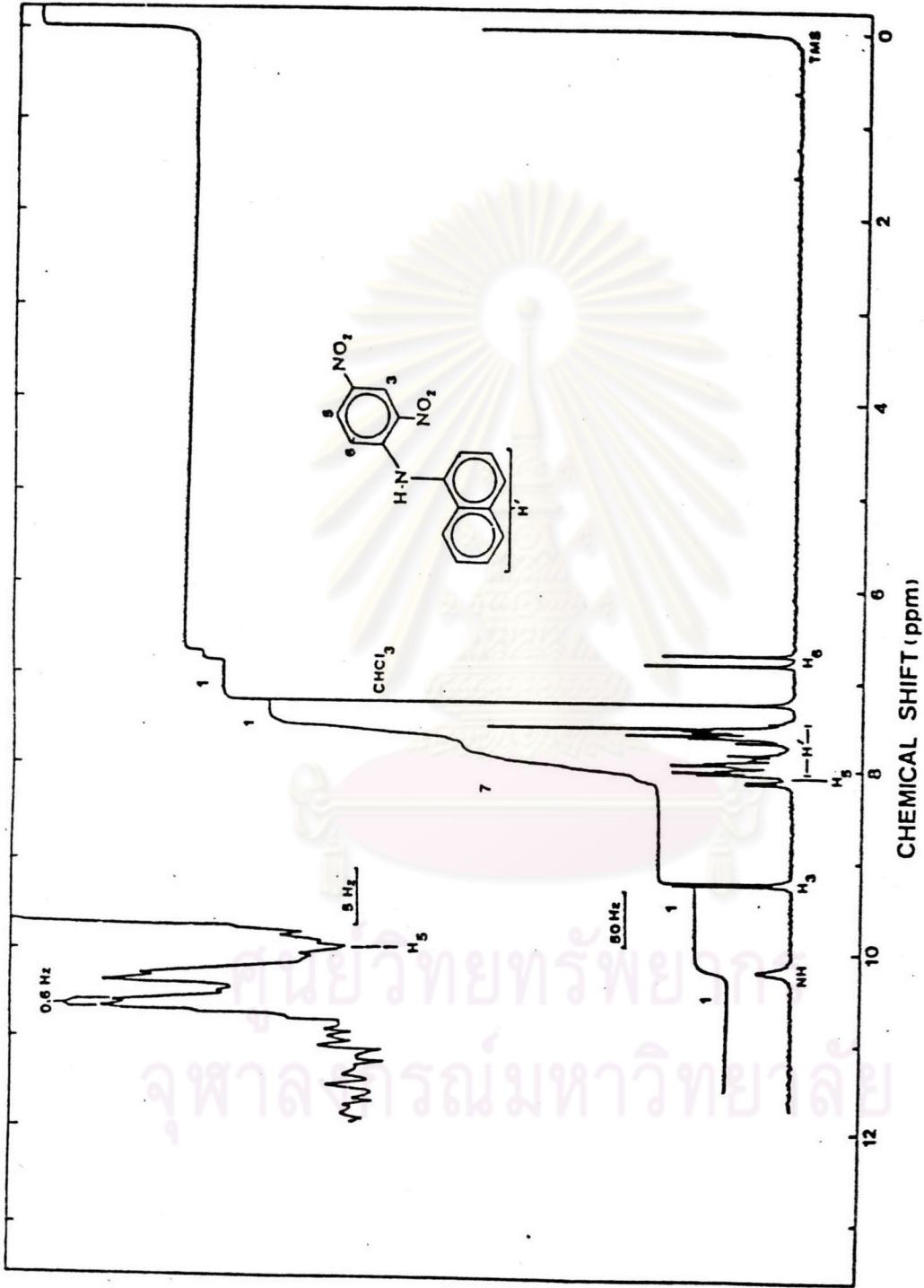
ความเข้มข้น 0.01 โมลาร์



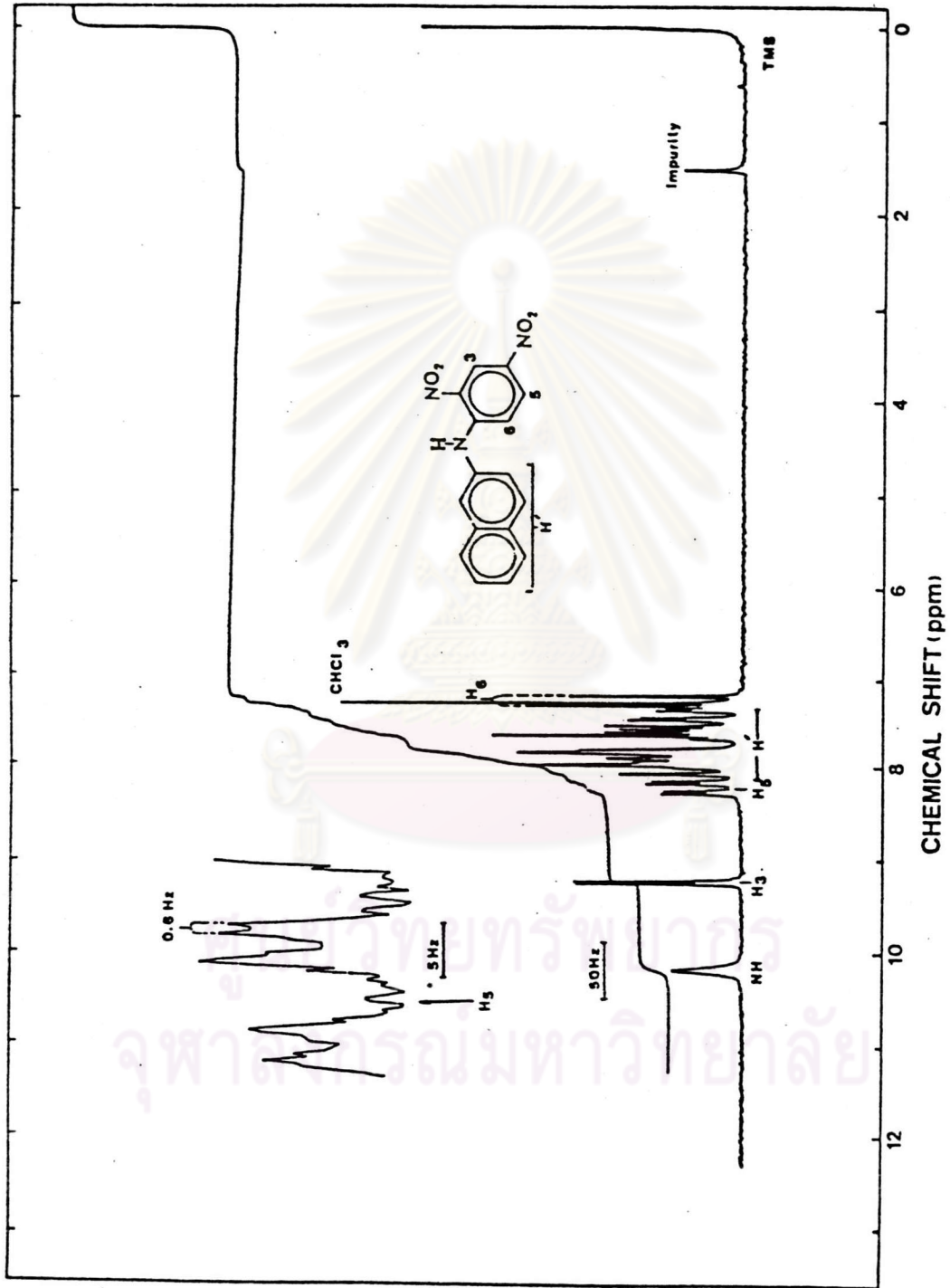
รูปที่ 30 ไซรคอนเบนเอมเออาร์สเปคตรัมของสารประกอบ IX ในตัวละลายผสมระหว่าง คลอโรฟอร์ม-ดี กับ ไดเมทิลซัลโฟไซด์-ดี6 ความเข้มข้น 0.02 โมลาร์



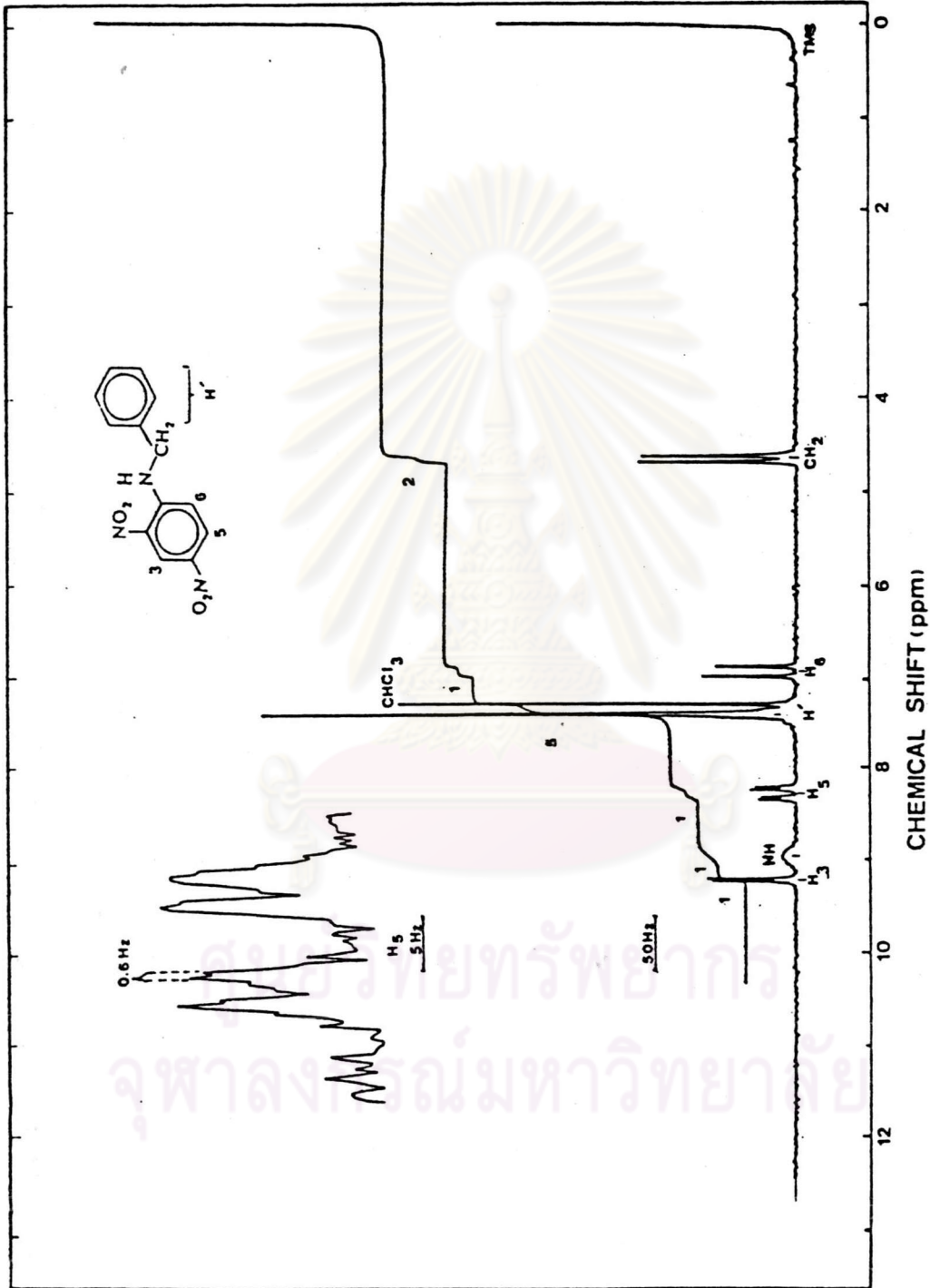
รูปที่ 31 โปรตอน เอนเอมอาร์สเปกตรัมของสารประกอบ X ในตัวทำละลายคลอโรฟอร์ม-ด
 ความเข้มข้น 0.05 โมลาร์



รูปที่ 32 โปรตอน เอนเอมอาร์ส เบคตรัมของสารประกอบ XI ในตัวทำละลายคลอโรฟอร์ม-ดี
ความเข้มข้น 0.02 โมลาร์

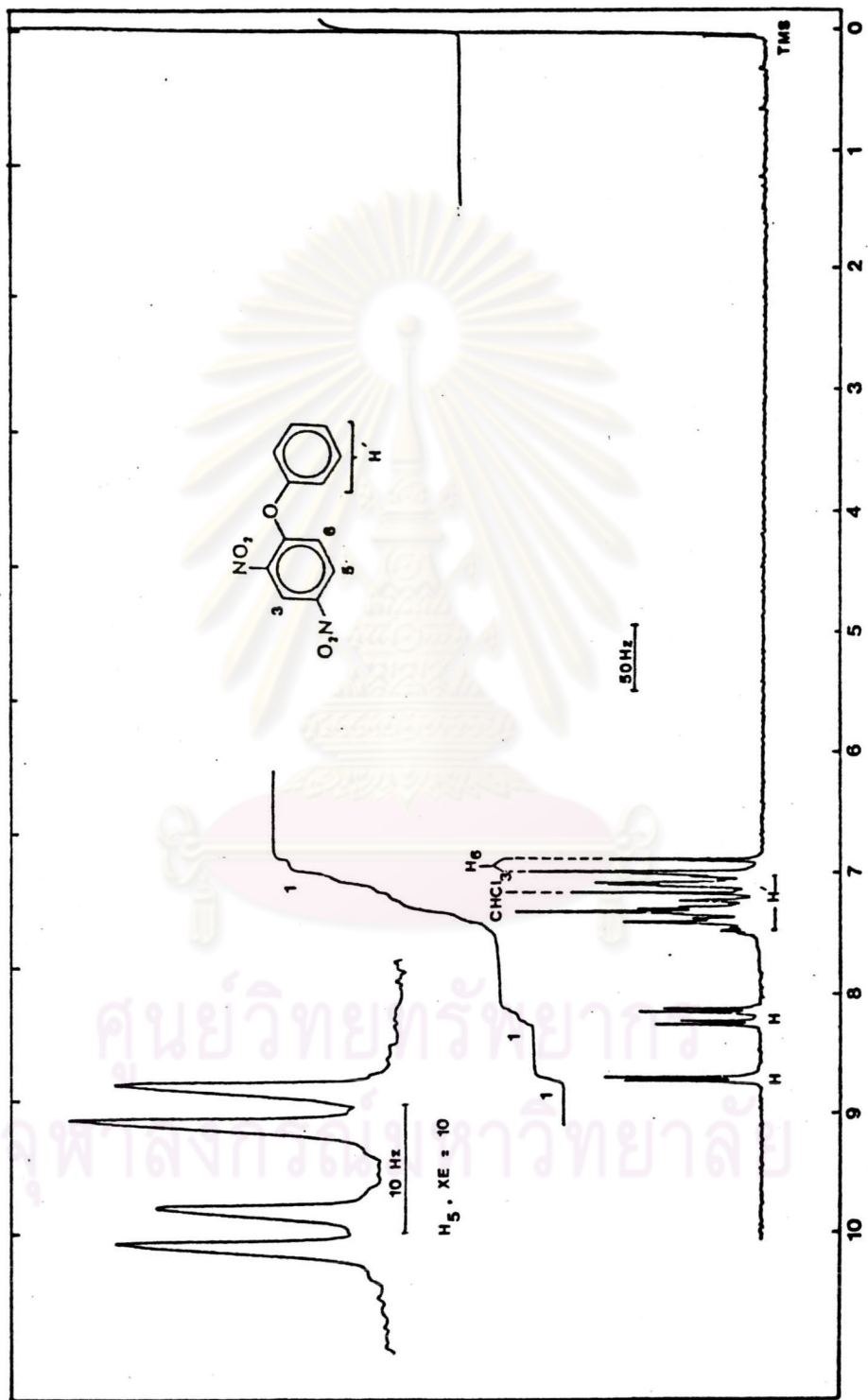


รูปที่ 33 ปกติของเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสารประกอบ XII ในตัวทำละลายคลอโรฟอร์ม-ดี
ความเข้มข้น 0.02 โมลาร์



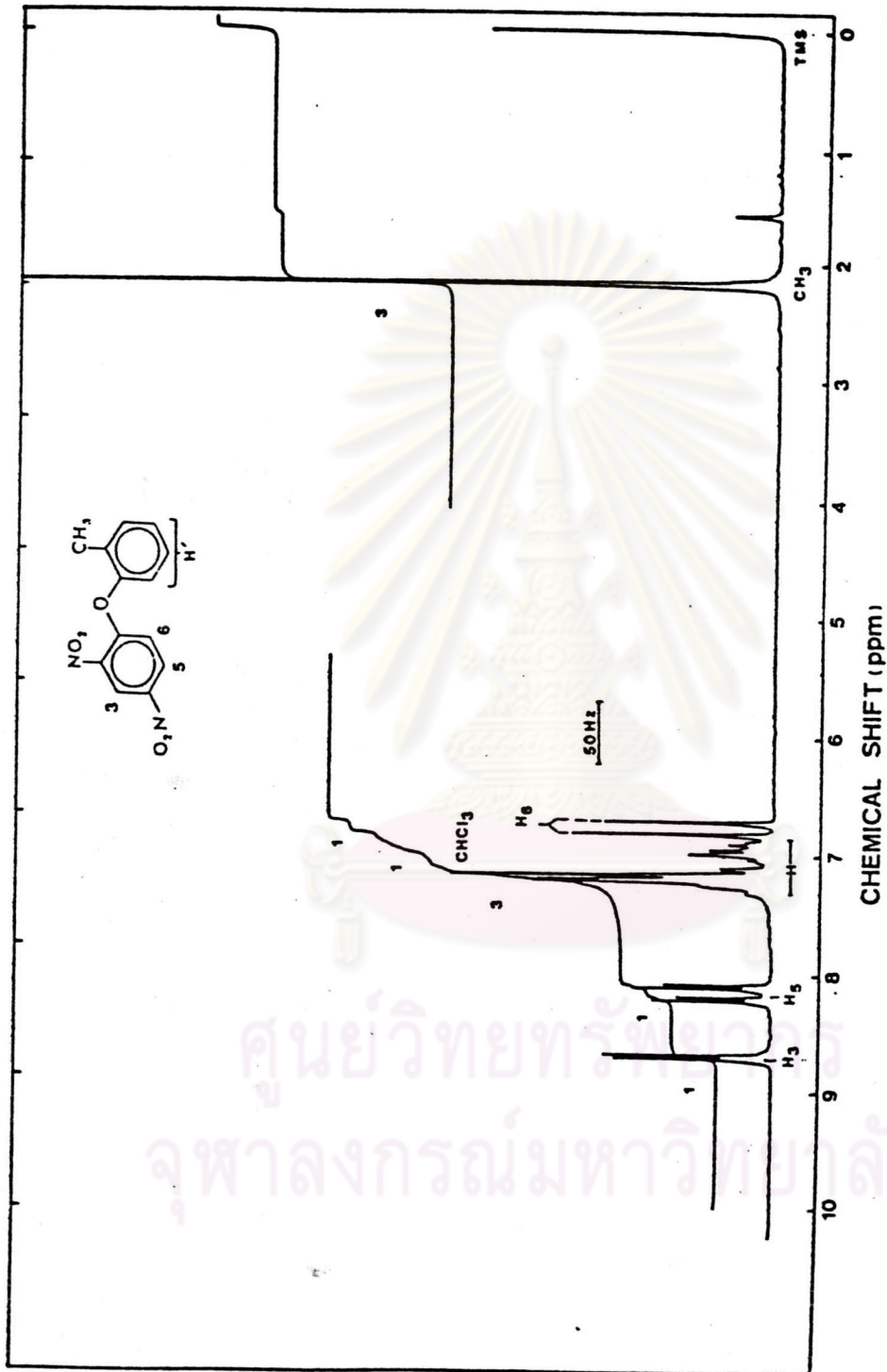
รูปที่ 34 ปรอทอมเฮนเมอรัส เพคคัมของสารประกอบ XIII ในตัวทำละลายคลอโรฟอร์ม-ดี

ความเข้มข้น 0.05 โมลาร์

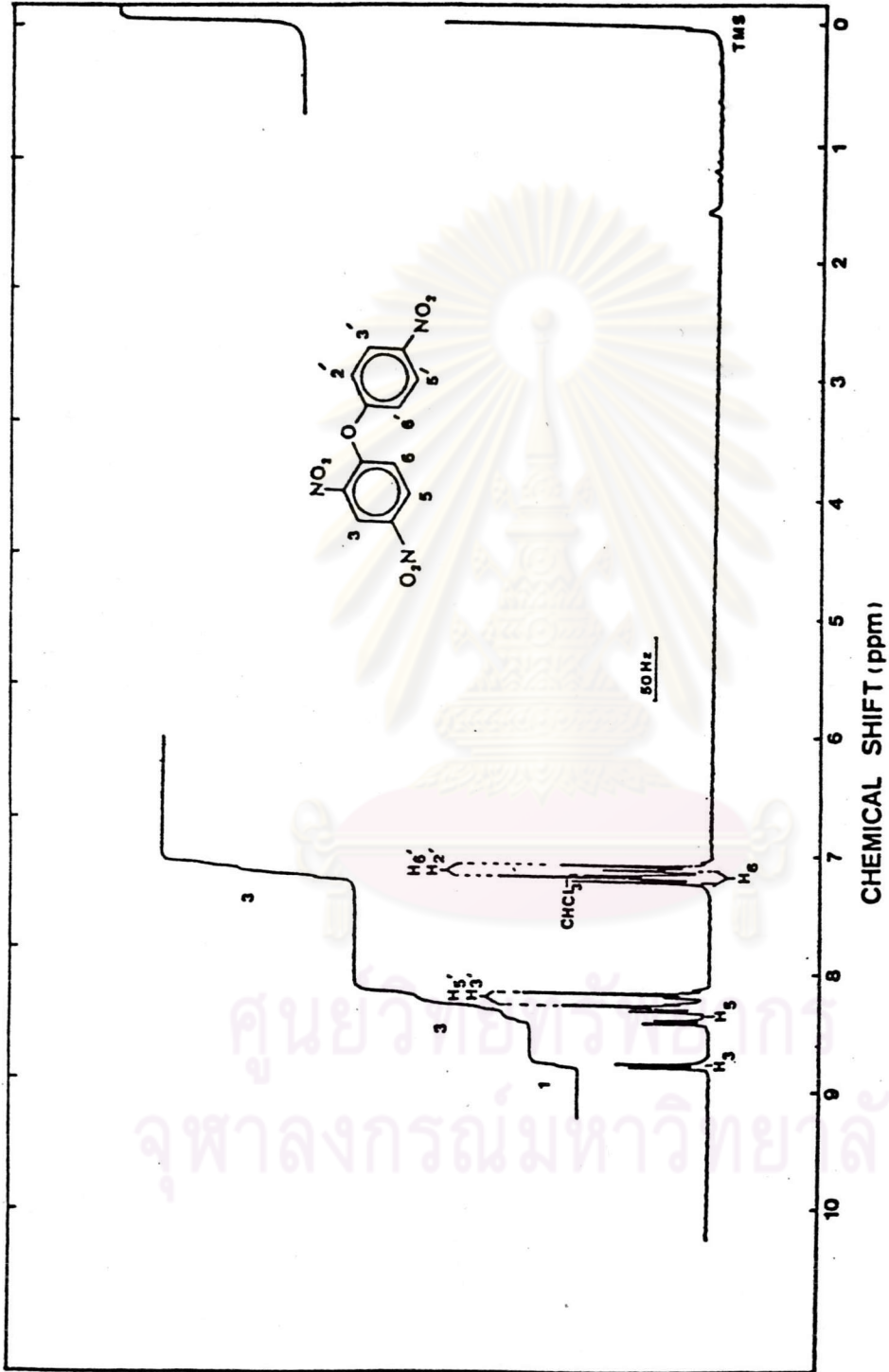


รูปที่ 35 โปรแกรม เอนเออาร์สเปกตรัมของสารประกอบ XIV ในตัวทำละลายคลอโรฟอร์ม-ดี

ความเข้มข้น 0.05 โมลาร์

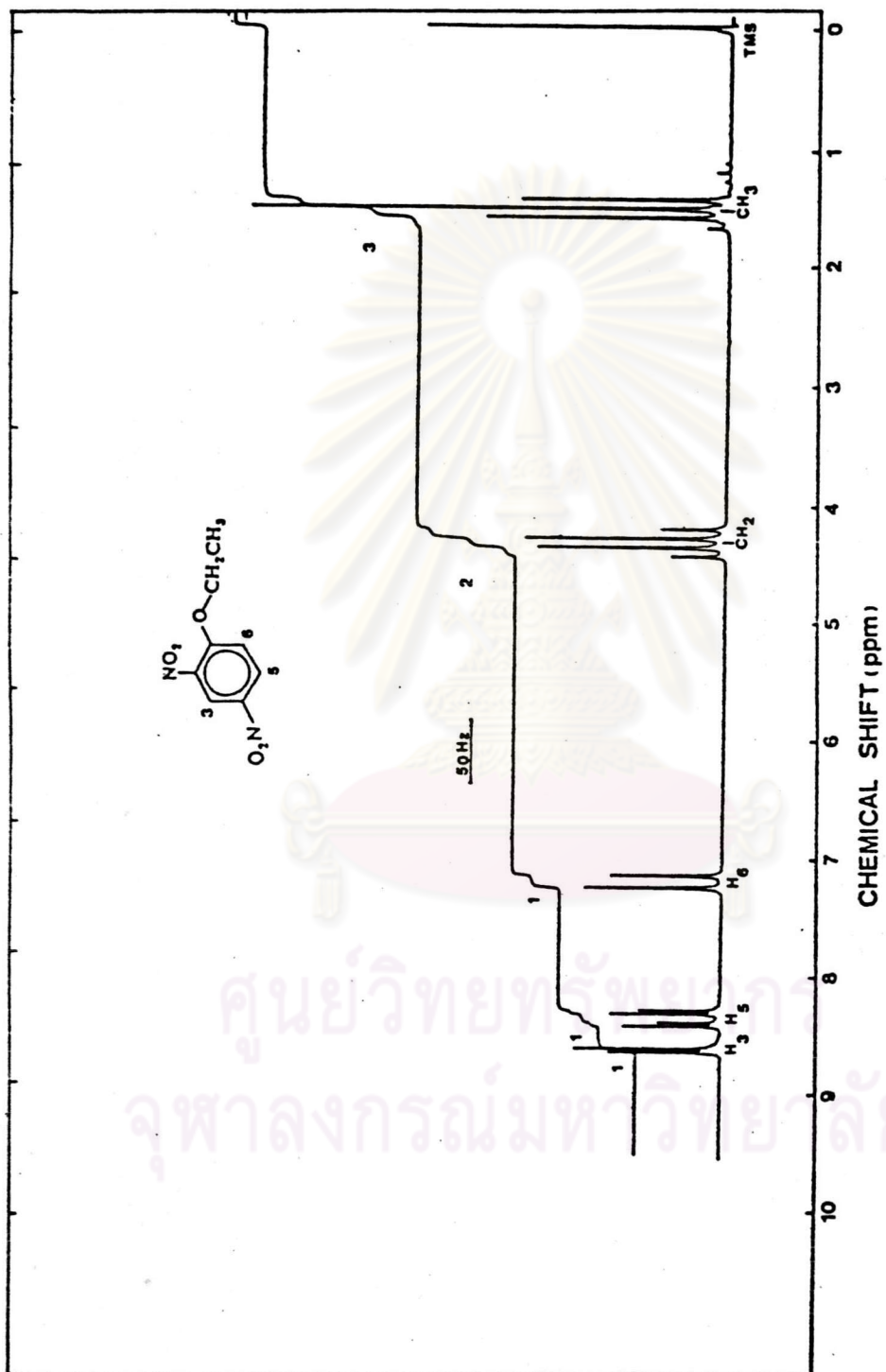


รูปที่ 36 โปรตอน เอนเอมอาร์สเปกตรัมของสารประกอบ XV ในตัวทำละลายคลอโรฟอร์ม-ด
ความเข้มข้น 0.05 โมลาร์



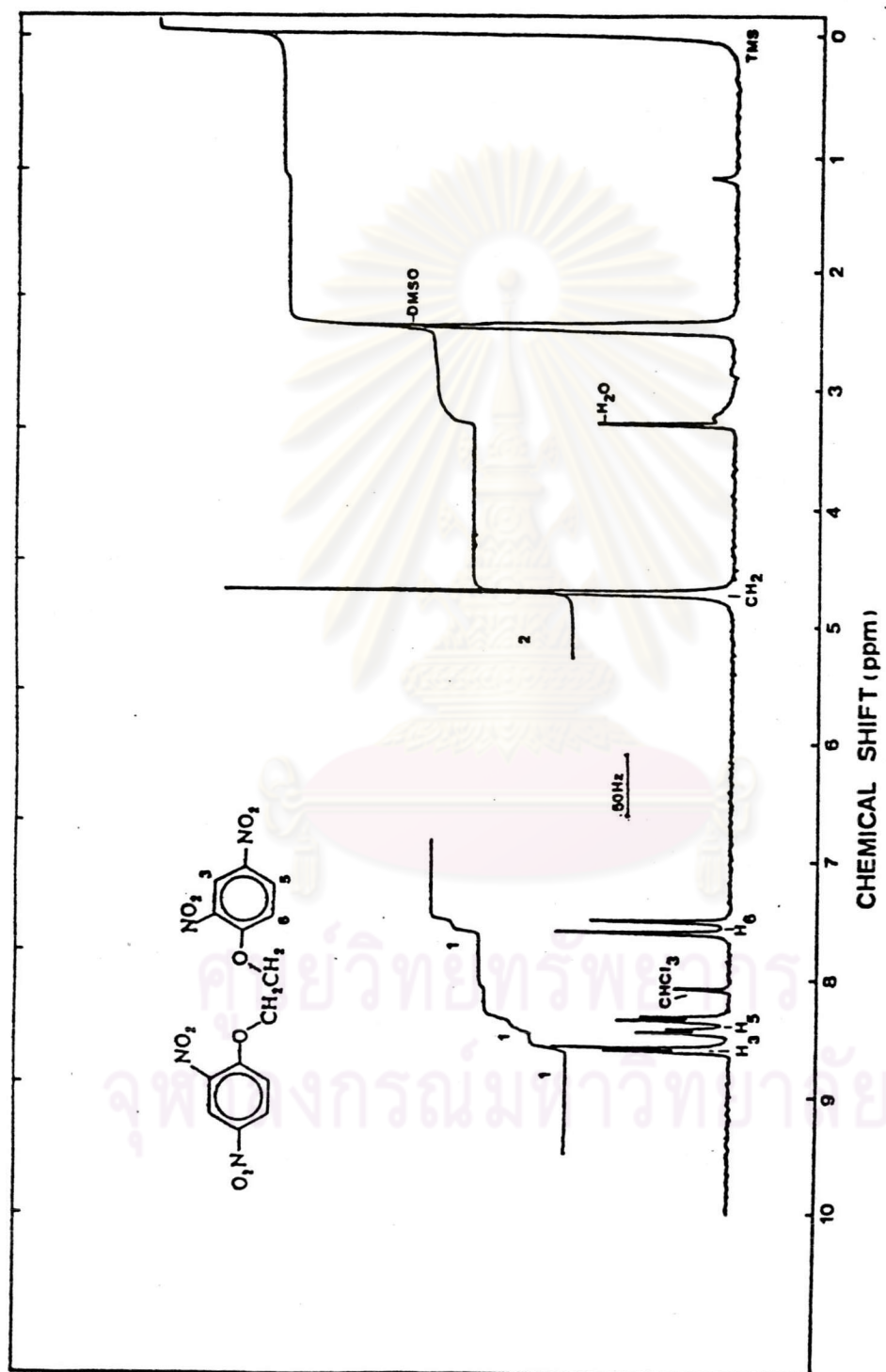
รูปที่ 37 โปรตอนเบนซีนาร์สเปกตรัมของสารประกอบ XVI ในตัวทำละลายคลอโรฟอร์ม-ดี
ความเข้มข้น 0.05 โมลาร์

ศูนย์วิจัยวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

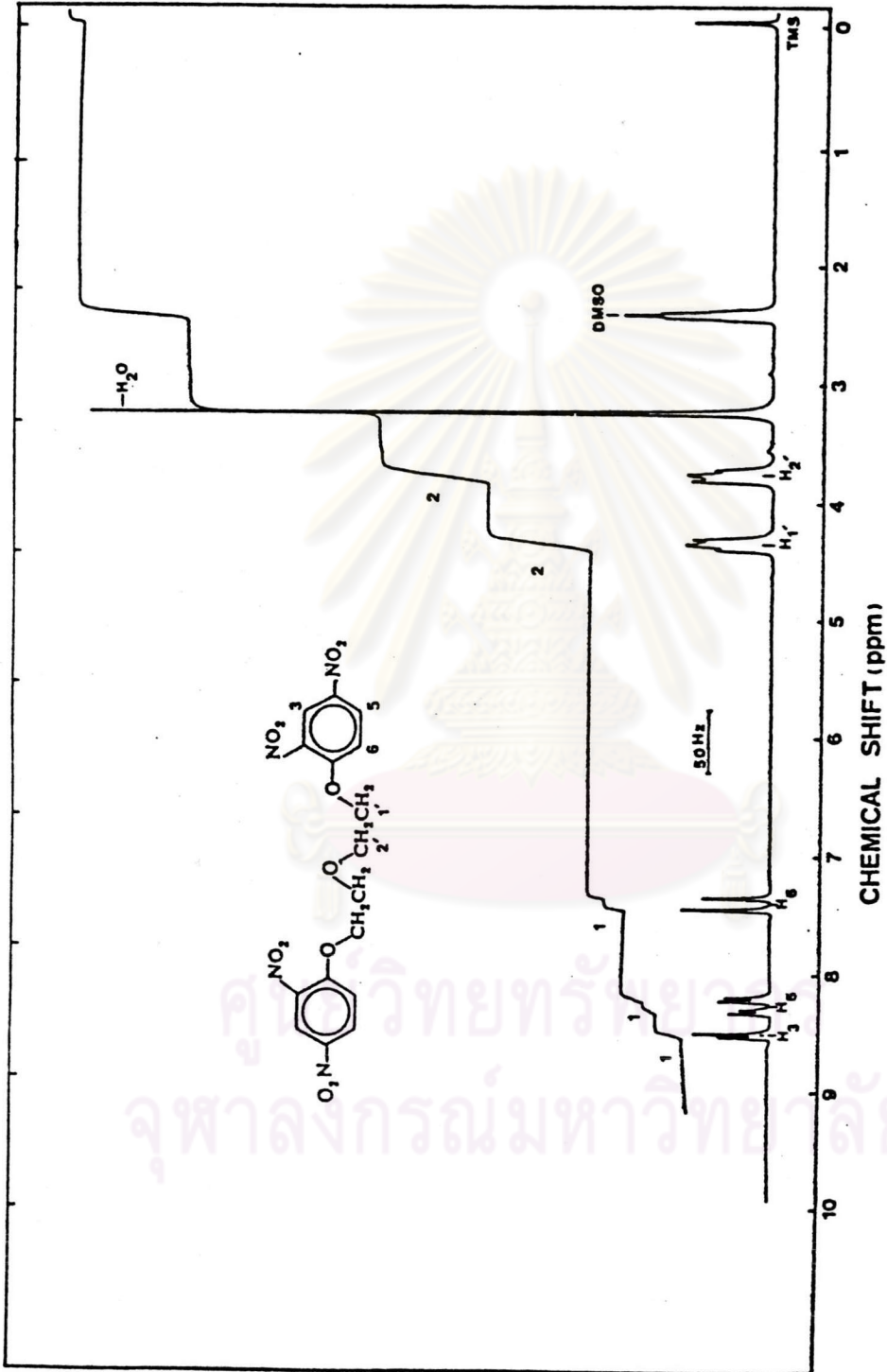


รูปที่ 38 โปรแกรม เอนเอมอาร์สเปกตรัมของสารประกอบ XVII ในตัวทำละลายคลอโรฟอร์ม-ด

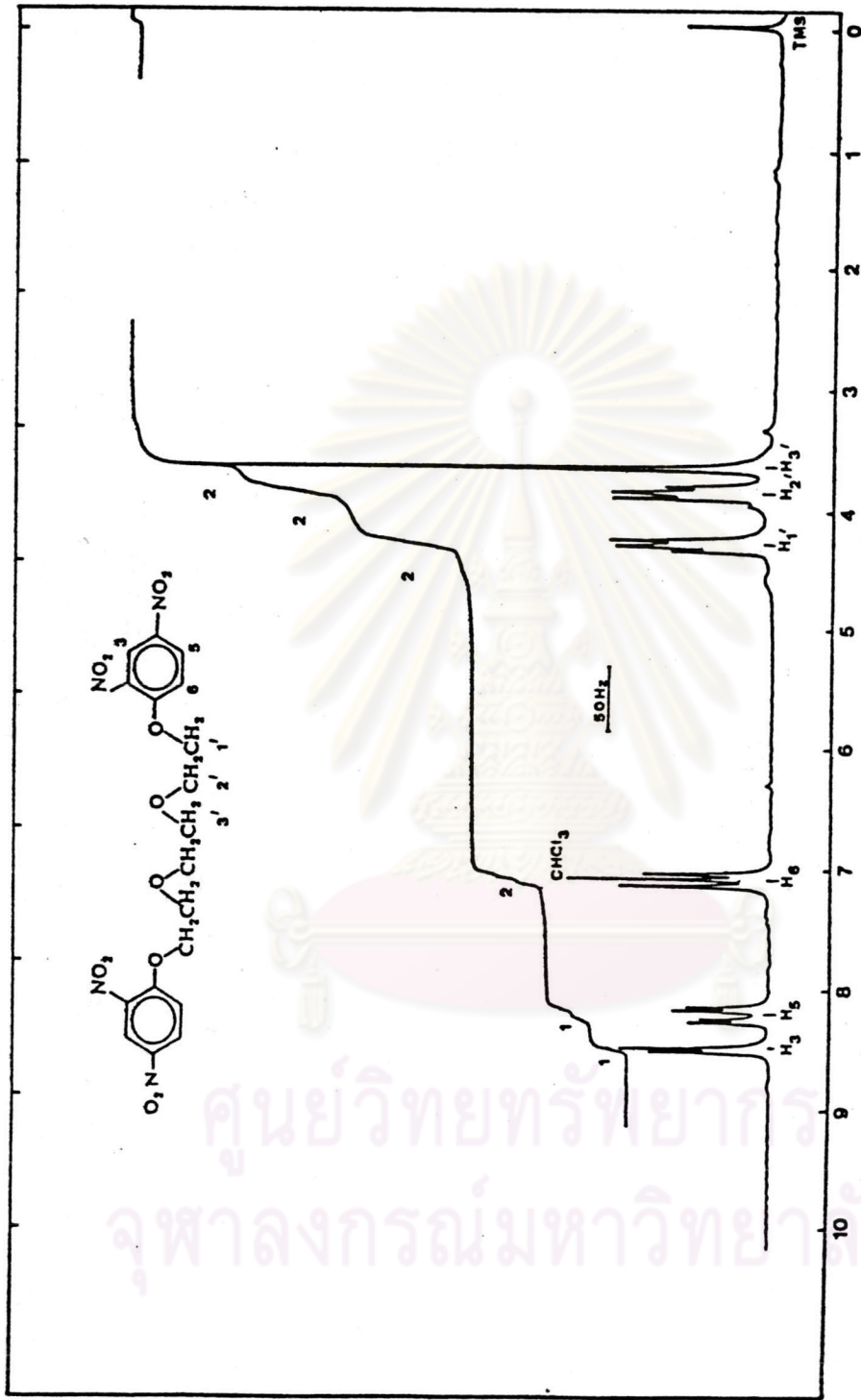
ความเข้มข้น 0.05 โมลาร์



รูปที่ 39 โปรตอนเอเนมอาร์ทเปคตรัมของสารประกอบ XVIII ในตัวทำละลายผสมระหว่าง คลอโรฟอร์ม-ดี กับ ไดเมทิลซัลฟอกไซด์-ดี6 ความเข้มข้น 0.05 โมลาร์



รูปที่ 40 โปรตอนเอมเมอรัสเปกตรัมของสารประกอบ XIX ในตัวทำละลายไดเมทิลซัลไฟด์-
 ฟอกไซด์- d_6 ความเข้มข้น 0.05 โมลาร์



รูปที่ 41 โปรตอนเอมเมอร์สเปกตรัมของสารประกอบ XX ในตัวทำละลายคลอโรฟอร์ม-ดี
ความเข้มข้น 0.05 โมลาร์

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.4 คาร์บอน-13 เอ็มเออาร์สเปกตรัมของสารประกอบที่สังเคราะห์ได้

3.4.1 cmr สเปกตรัมของสารประกอบ 2,4-dinitrophenylamines (I)-(IX) cmr แบบ complete decoupling spectra ของสารประกอบ (I)-(IX) แสดงไว้ในรูปที่ (42)-(50) ตามลำดับ ส่วนรูปที่ (62)-(70) เป็น cmr แบบ complete decoupling spectra กับ cmr แบบเกตดิคัพปลิงสเปกตรัม (แสดงเฉพาะส่วนขยายของอะโรมาติกคาร์บอน) ของสารประกอบดังกล่าวได้สรุปไว้ในตารางที่ (3.4.1) และ (3.4.2)

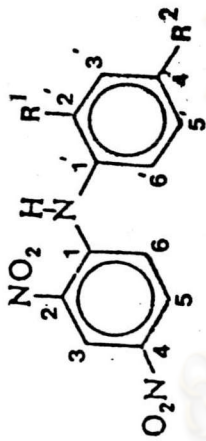
การกำหนดค่าเคมีคัลลิกซ์ (δ_C) ของ 2,4-dinitrodiphenylamine (I) ทำโดยคำนวณเปรียบเทียบกับ 2-nitrodiphenylamine (35) และตารางผลของหมู่แทนที่ต่อค่าเคมีคัลลิกซ์ (23) ตารางที่ 3.4.3 แสดงการเปรียบเทียบค่าเคมีคัลลิกซ์ที่ได้จากการทดลองกับกฎคำนวณ ซึ่งให้ผลสอดคล้องกัน

สำหรับ quaternary คาร์บอนของ 2-nitrodiphenylamine ที่ได้รายงานไว้ (35) การกำหนดค่าเคมีคัลลิกซ์ของ C ตำแหน่งที่ 1 และ 1' ยังไม่แน่นอน ในงานวิจัยนี้ได้นำเทคนิคการทำเกตดิคัพปลิงสเปกตรัมมาช่วยในการกำหนดค่าเคมีคัลลิกซ์ของ quaternary คาร์บอนด้วย รูปที่ (42) แสดง Complete decoupling spectrum ของสารประกอบ I และรูปที่ (62) แสดงการเปรียบเทียบระหว่าง complete decoupling spectrum กับเกตดิคัพปลิงสเปกตรัมของสารประกอบ (I) จาก cmr spectrum ดังกล่าว จะเห็นว่าสัญญาณของ C-1' มี multiplicity ซับซ้อนมากกว่า C-1 เนื่องจากโปรตอนในวงพีนิลมีมากกว่าในวงอะโรมาติกไนโตร C-1 มี multiplicity เป็นสัญญาณลักษณะ broaded double doublet ที่เกิดจากคัพปลิงระหว่าง C-1 กับ H-3 และ H-5 มีค่าคัพปลิง 5.5 และ 9.8 Hz ตามลำดับ และยังมีออร์โธคัพปลิง ($^2J_{C1'H6}$) กับ H-6 อีกด้วย ซึ่งมีค่าน้อยทำให้ไม่เกิดการแยกของสัญญาณลักษณะสัญญาณจึงเป็นสัญญาณกว้างแยกออก 4 พีค ส่วน C-2 และ C-4 ที่ติดกับหมู่ไนโตร ในเกตดิคัพปลิงสเปกตรัมให้สัญญาณกว้างและความเข้มต่ำวัดค่าคัพปลิงไม่ได้ เนื่องจากผลของนิวเคลียสไนโตรเจนที่อยู่ข้างเคียง ทำให้เกิด quadrupolar effect ทานองเดียวกับเกตดิคัพปลิงสเปกตรัมของ 2,4-dinitrochlorobenzene (29) ซึ่ง T.M. Plantanga และ C. Mac-Clean ได้กำหนดค่าเคมีคัลลิกซ์และรายงานค่าโปรตอนคาร์บอนคัพปลิงของ C-3, C-5 และ C-6 ไว้แล้ว ส่วน C-2 และ C-4 วัดค่าคัพปลิงไม่ได้เช่นกัน

การกำหนดค่า δ_C ของคาร์บอนในวงอะโรมาติกอีกวงหนึ่ง ก็สามารถทำได้ในทานองเดียวกัน

ตารางที่ 3.4.1 ค่าบอนด์เคมีคัลและค่าโปรตอนคาร์บอนคัลของตัวประกอบ 1-6 ในวงอะโร-

มาคิกไนโตรของสารประกอบ (I) - (IX)

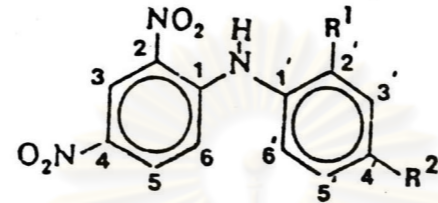


สารประกอบ	R ¹	R ²	C-1 (dd)			C-2 (m)			C-3 (dd)			C-4 (m)			C-5 (ddd)			C-6 (ddd)		
			Shift,6	³ JH-3	³ JH-5	Shift,6	Shift,6	¹ JH-5	³ JH-5	Shift,6	Shift,6	¹ JH-5	² JH-6	³ JH-3	Shift,6	¹ JH-6	² JH-5	³ JNH		
I	H	H	147.10	5.51	9.77	131.12	124.02	171.39	5.49	137.46	129.90	166.99	2.20	5.49	116.00	166.99	3.30	6.59		
II	CH ₃	H	147.48	5.86	11.72	130.79	124.08	170.90	4.88	137.19	129.98	169.92	1.95	4.88	115.89	167.97	1.95	4.88		
III	H	CH ₃	147.48	5.58	9.77	130.79	124.04	171.40	4.88	137.19	129.80	168.59	2.82	4.88	116.06	168.59	2.82	5.86		
IV	H	C ₂ H ₅	147.42	5.86	10.26	130.90	124.00	171.40	5.86	137.19	129.80	165.88	2.90	7.33	116.10	168.59	2.90	5.86		
V	H	OCH ₃	147.96	5.02	8.79	130.68	124.02	173.37	4.88	137.02	129.82	170.53	1.95	4.88	116.00	167.68	1.95	4.88		
VI	OCH ₃	H	146.77	5.58	9.77	131.39	123.97	174.22	5.86	137.24	129.60	168.50	nd	5.86	116.27	168.50	2.93	5.70		
VII	H	Br	146.61	5.86	9.76	131.44	123.97	172.85	4.88	137.73	129.98	168.95	1.96	5.88	115.89	166.02	2.93	5.86		
VIII	H	Cl	146.77	5.86	9.28	131.39	123.97	172.85	4.88	137.78	129.98	166.01	2.93	5.86	115.89	167.97	2.93	5.86		
** IX	NO ₂	NO ₂	141.26	4.76	9.52	140.82	122.58	158.70	4.76	137.89	129.60	158.70	nd	4.76	122.19	158.70	3.72	nd		

* เคมีคัลที่หน่วยเป็น ppm วัดจาก TMS ; โปรตอนคาร์บอนคัลที่หน่วยเป็น Hz

** ละลายในสารละลายของ CDCl₃ กับ DMSO-d₆

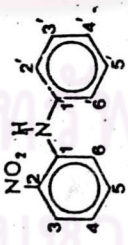
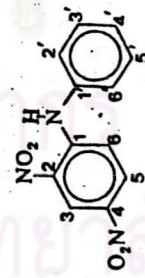
ตารางที่ 3.4.2 คาร์บอนเคมีคัลลิตี้และค่าโปรตอนคาร์บอนคัลลิ่งของคาร์บอนในวงพีนิลของสารประกอบ (I) - (IX)

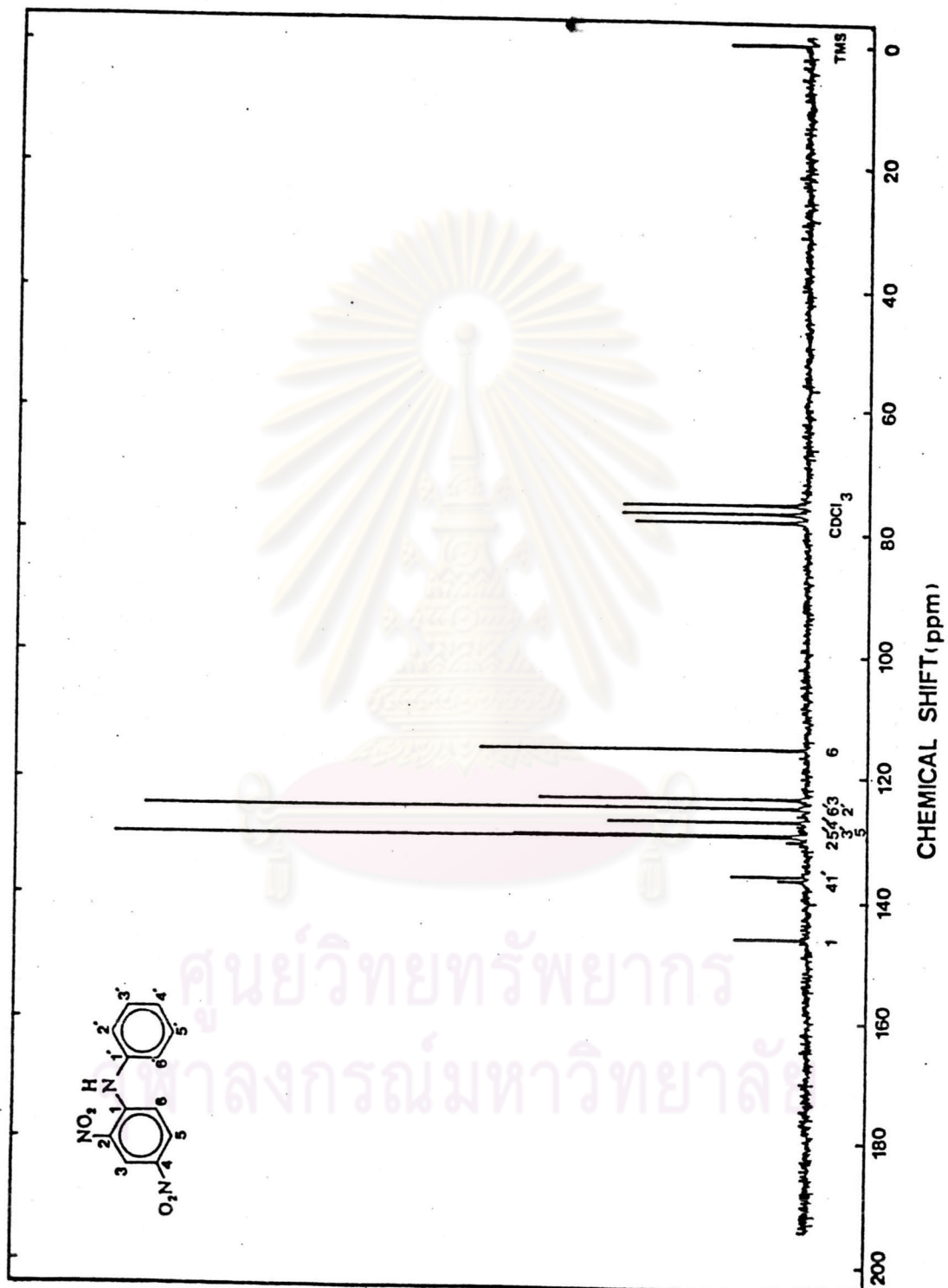


สารประกอบ	R		C-1'			C-2'			C-3'			C-4'			C-5'			C-6'			R				
	R ₁	R ₂	δ _c	³ J _{H-3'}	³ J _{H-5'}	δ _c	¹ J _{H-2'}	³ J _{H-4'}	³ J _{H-6'}	δ _c	¹ J _{H-3'}	³ J _{H-5'}	δ _c	¹ J _{H-4'}	³ J _{H-2'}	³ J _{H-6'}	δ _c	¹ J _{H-5'}	³ J _{H-3'}	δ _c	¹ J _{H-6'}	² J _{H-5'}	³ J _{H-4'}	³ J _{H-2'}	δ _c
I	H	H	136.7	nd	9.89	125.5	162.6	7.69	7.69	130.25	161.5	7.7	127.70	162.6	7.69	7.69	130.25	161.5	7.7	125.5	162.6	nd	7.69	7.69	-
II	CH ₃	H	135.13	←broad→		134.91	-	←broad→		131.82	162.79	6.84	127.65	165.65	nd	7.81	128.41	165.65	6.84	126.78	165.65	nd	3.91	-	17.83 (q)
III	H	CH ₃	137.89	6.1	10.9	125.55	160.16	-	4.88	130.80	160.16	4.88	133.94	-	overlab		130.80	160.16	4.88	125.55	160.16	nd	-	160:16	21.13(q)
IV	H	CH ₂ CH ₃	144.17	5.86	8.79	125.55	163.02	-	5.86	129.60	160.16	7.33	134.10	-	nd	8.79	129.60	160.16	7.33	125.55	163.02	nd	-	5.86	28.5(t) 15.4(q)
V	H	OCH ₃	129.17	6.1	6.1	127.43	163.42	-	5.86	115.41	162	4.88	159.08	←broad→			115.41	162	4.88	127.43	163.42	nd	-	5.86	55.59(q)
VI	OCH ₃	H	125.43	←overlab→		153.44	←broad→			112.05	162.79	7.81	128.5	165.65	nd	7.81	121.04	165.65	7.81	125.4	162.79	nd	7.81	-	55.78(q)
VII	H	Br	135.83	8.79	8.8	127.05	164.06	-	5.86	133.39	169.92	5.86	121.04	←overlab→			133.39	169.92	5.86	127.05	164.06	nd	-	5.86	-
VIII	H	Cl	135.29	6.10	7.32	126.84	166.02	-	4.88	130.41	167.97	4.88	133.34	←overlab→			130.41	←overlab→		126.84	166.02	nd	-	4.88	-
IX	NO ₂	NO ₂	141.26	4.76	9.52	140.82	-	-	nd	122.58	158.7	4.76	137.89	-	-	nd	129.60	158.70	4.76	122.19	158.7	3.72	-	-	-

* ใช้ค่าทาลายผสมระหว่างคลอโรฟอร์ม-ด₃ กับไดเมทิลซัลฟอกไซด์-ด₆

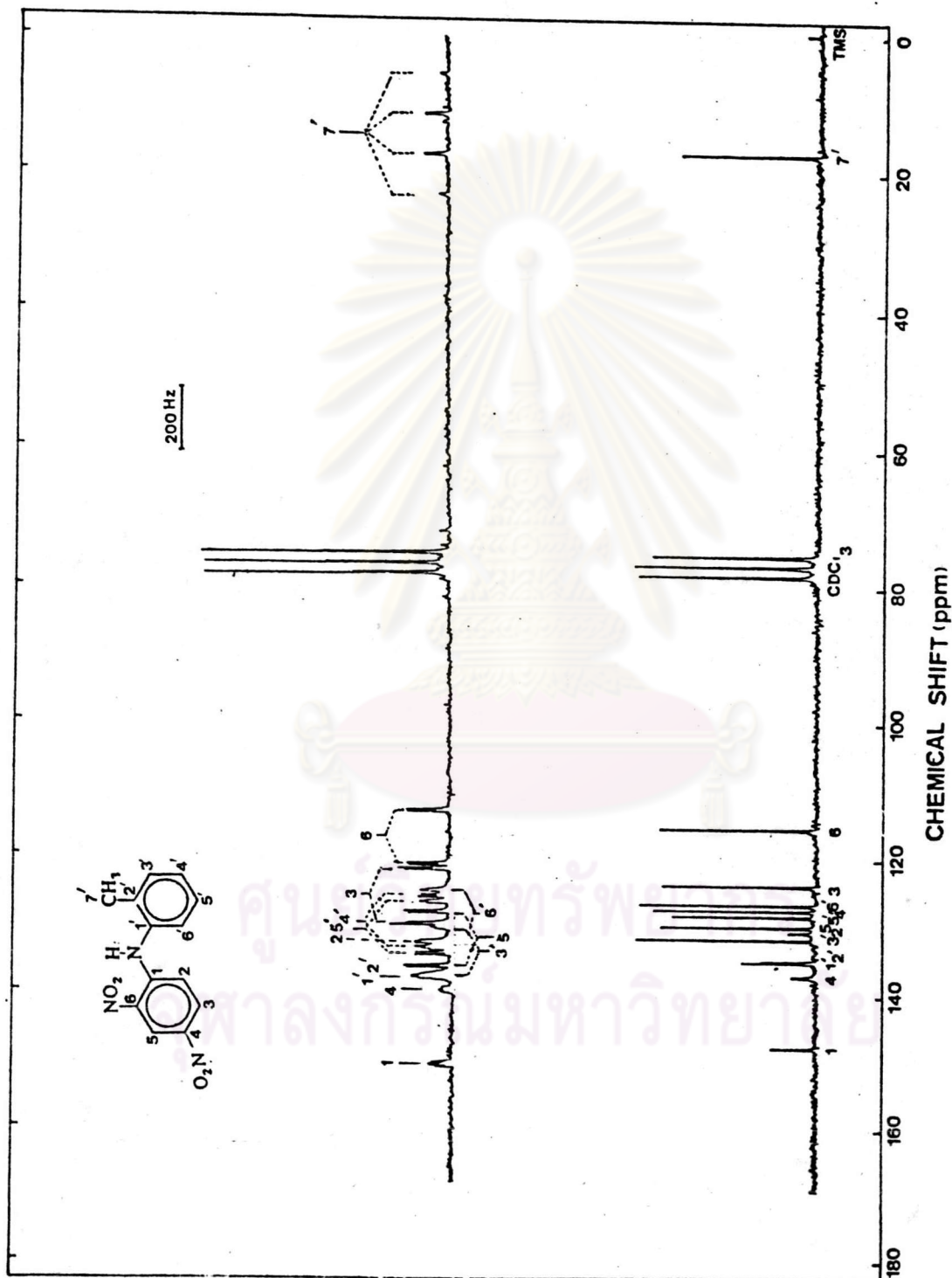
ตารางที่ 3.4.3 การเทียบเทียบคาร์บอนเคมีคลิฟของ 2,4-dinitrodiphenylamine กับ 2-nitrodiphenylamine

สารประกอบ	สูตร โครงสร้าง	δ_C ตำแหน่งคาร์บอนเทียบจาก TMS (ppm)											
		C-1/1'	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-1/1'	C-2'	C-3'	C-4'	C-5'	C-6'
2-nitro diphenylamine (Lit. 16)		142.9	133.2	125.5	116.0	135.5	117.4	138.7	124.1	129.6	126.5	129.6	126.5
2,4-dinitrodiphenylamine (I)	 Cal. Obs.	144.5	134.1	120.7	136.0	130.7	118.3	138.7	124.1	129.6	126.5	129.6	126.5
		147.1	131.1	124.0	136.7	129.9	127.7	125.5	130.3	127.7	130.3	125.5	



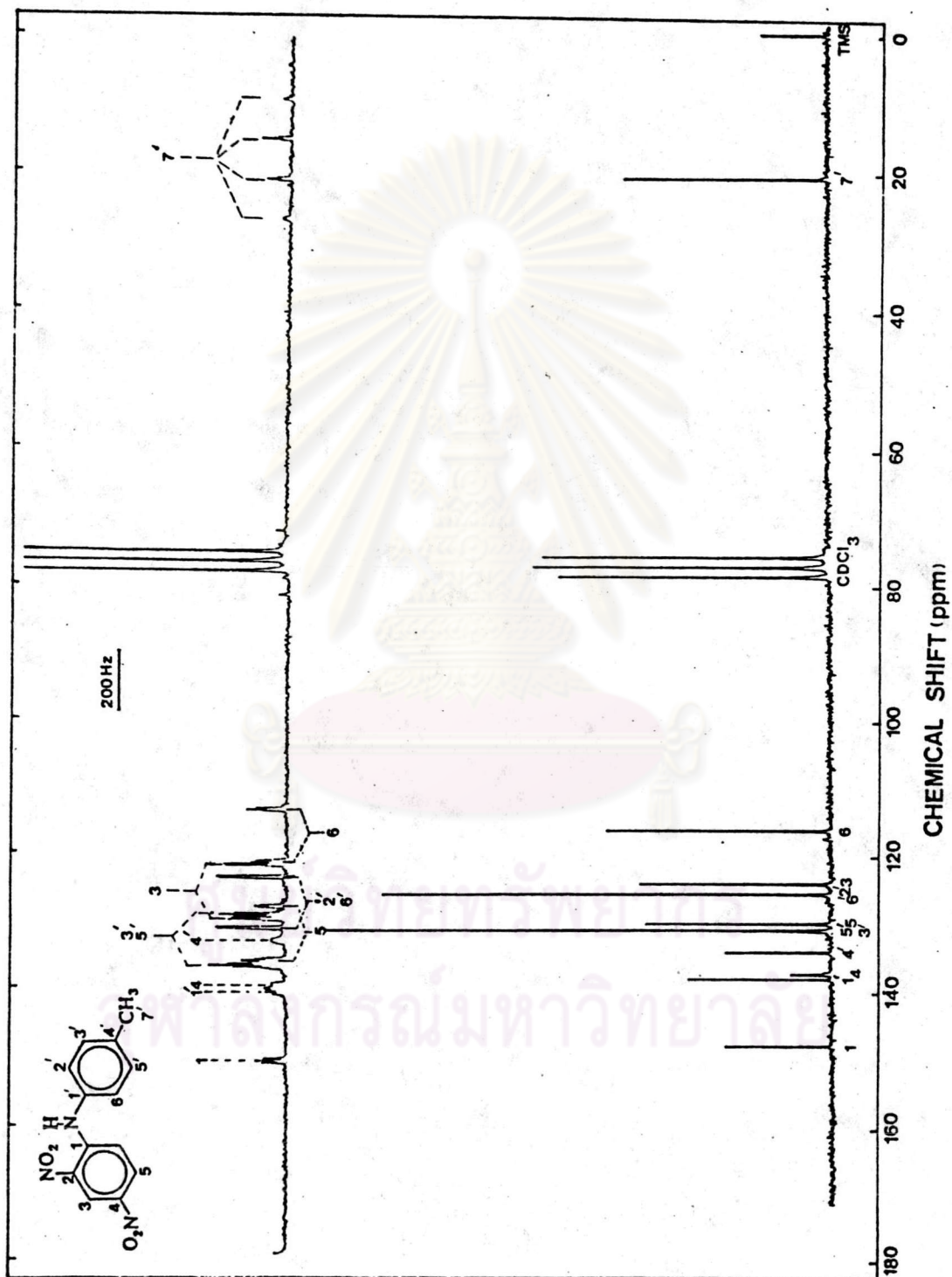
รูปที่ 42. คาร์บอนเอ็นเอ็มอาร์ โปรดอนมอยซ์ที่ห้ถึงสเปกตรัมของสารประกอบ (I) ใน $CDCl_3$
ความเข้มข้น 0.25 โมลาร์

ศูนย์วิทยทรัพยากร
ศาลงกรณ์มหาวิทาลัย



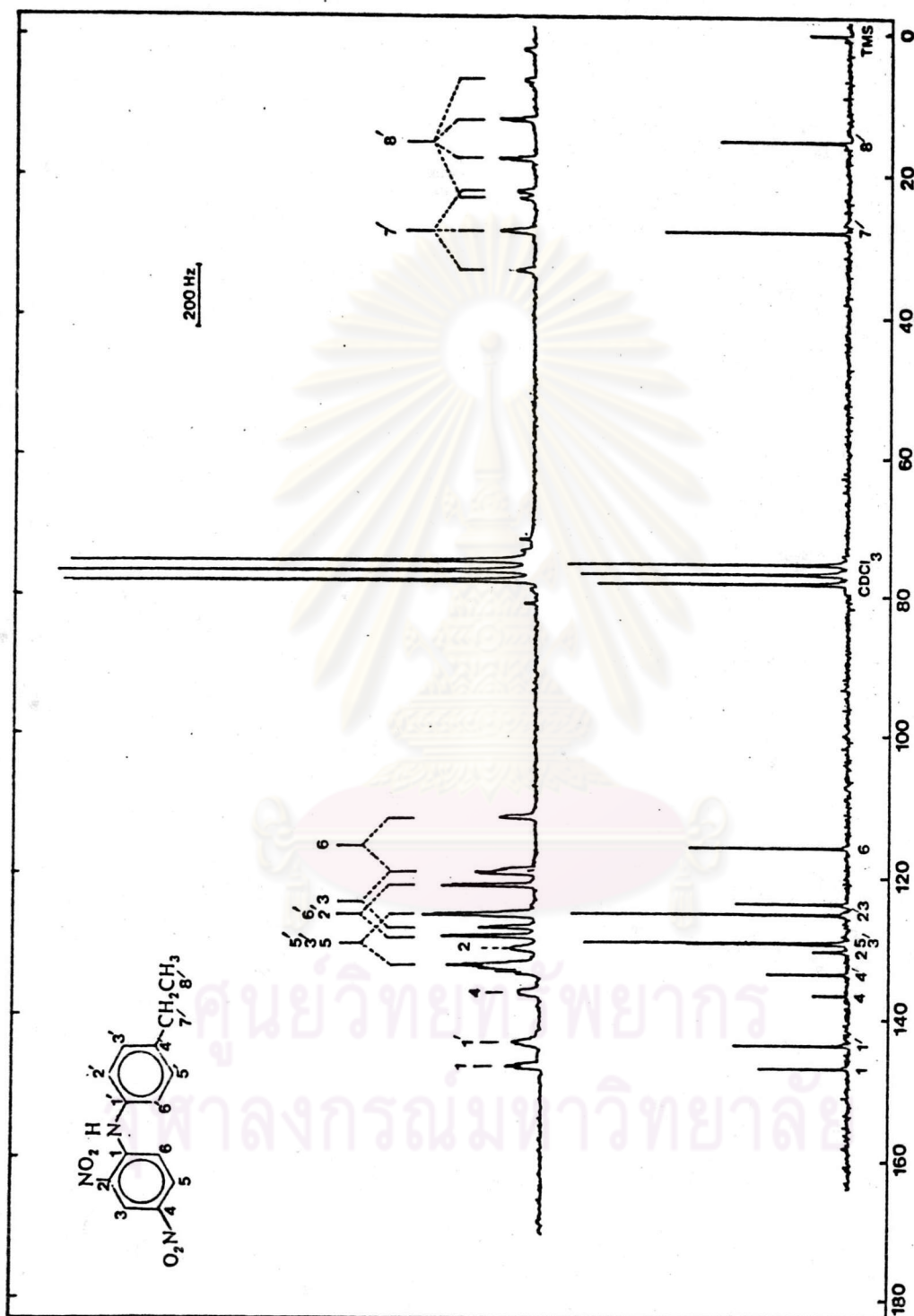
รูปที่ 43. ค่าบอมนอนแอมเมอร์สเปกตรัมของสารประกอบ (II) ใน CDCl₃ ความเข้มข้น 0.25 โมลาร์

(บน) เกทคิตพิลลิ่งสเปกตรัม; (ล่าง) ไพเรตคอมบอยคิตพิลลิ่งสเปกตรัม



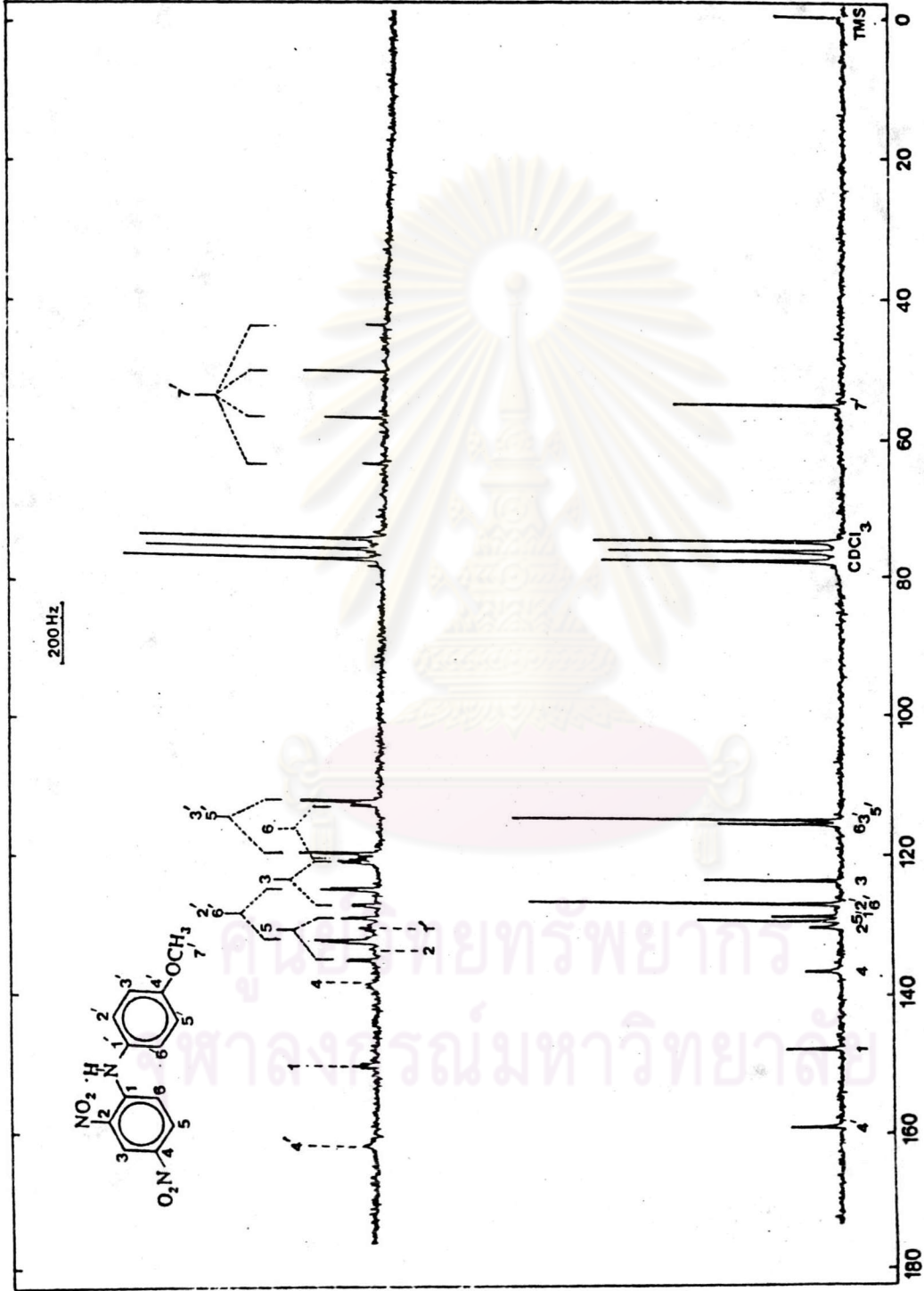
รูปที่ 44. คาร์บอนเบนเอมเออาร์สเปกตรัมของสารประกอบ (III) ใน CDCl₃ ความเข้มข้น 0.25 โมลาร์

(บน) เกทคัพปลิงสเปกตรัม; (ล่าง) โปรตอนมอยซ์คัพปลิงสเปกตรัม



รูปที่ 45. คาร์บอนเฮนเมออาร์สเปกตรัมของสารประกอบ (IV) ใน CDCl₃ ความเข้มข้น 0.25 โมลาร์

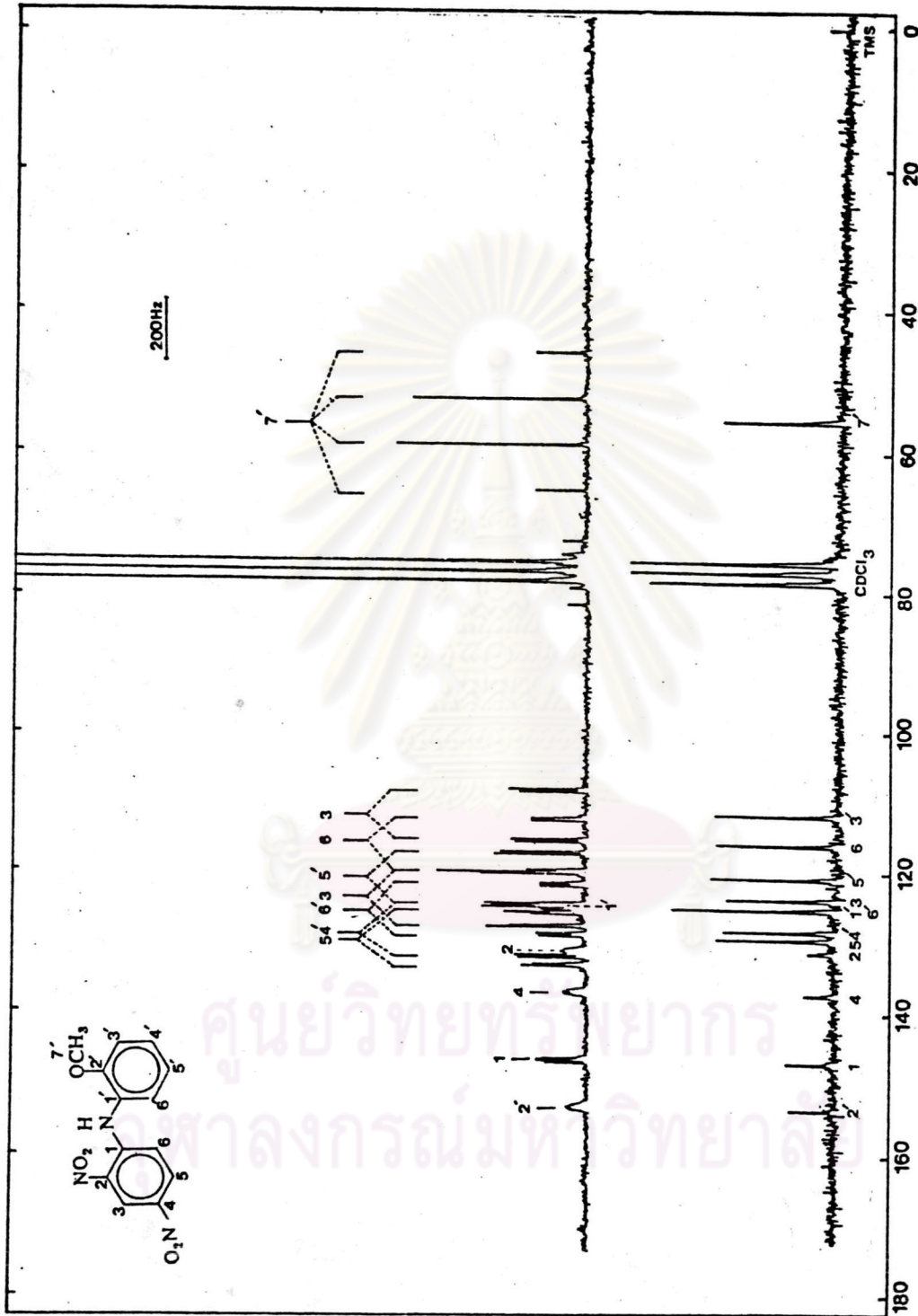
(บน) เกทคัทถึงสเปกตรัม; (ล่าง) โปรตอนอินทิเกรตถึงสเปกตรัม



CHEMICAL SHIFT (ppm)

รูปที่ 46. คาร์บอน เอนเอมอาร์สเปกตรัมของสารประกอบ (V) ใน CDCl₃ ความเข้มข้น 0.25 โมลาร์

(บน) เกทคัพปลิงสเปกตรัม; (ล่าง) โปรตอนบอยซ์คัพปลิงสเปกตรัม



CHEMICAL SHIFT (ppm)

รูปที่ 47. คาร์บอน เอนเอมอาร์สเปกตรัมของสารประกอบ (VI) ใน $CDCl_3$ ความเข้มข้น 0.25 โมลาร์ (บน) เกทคัพปลิงสเปกตรัม; (ล่าง) โปรตอนมอยตี้คัพปลิงสเปกตรัม

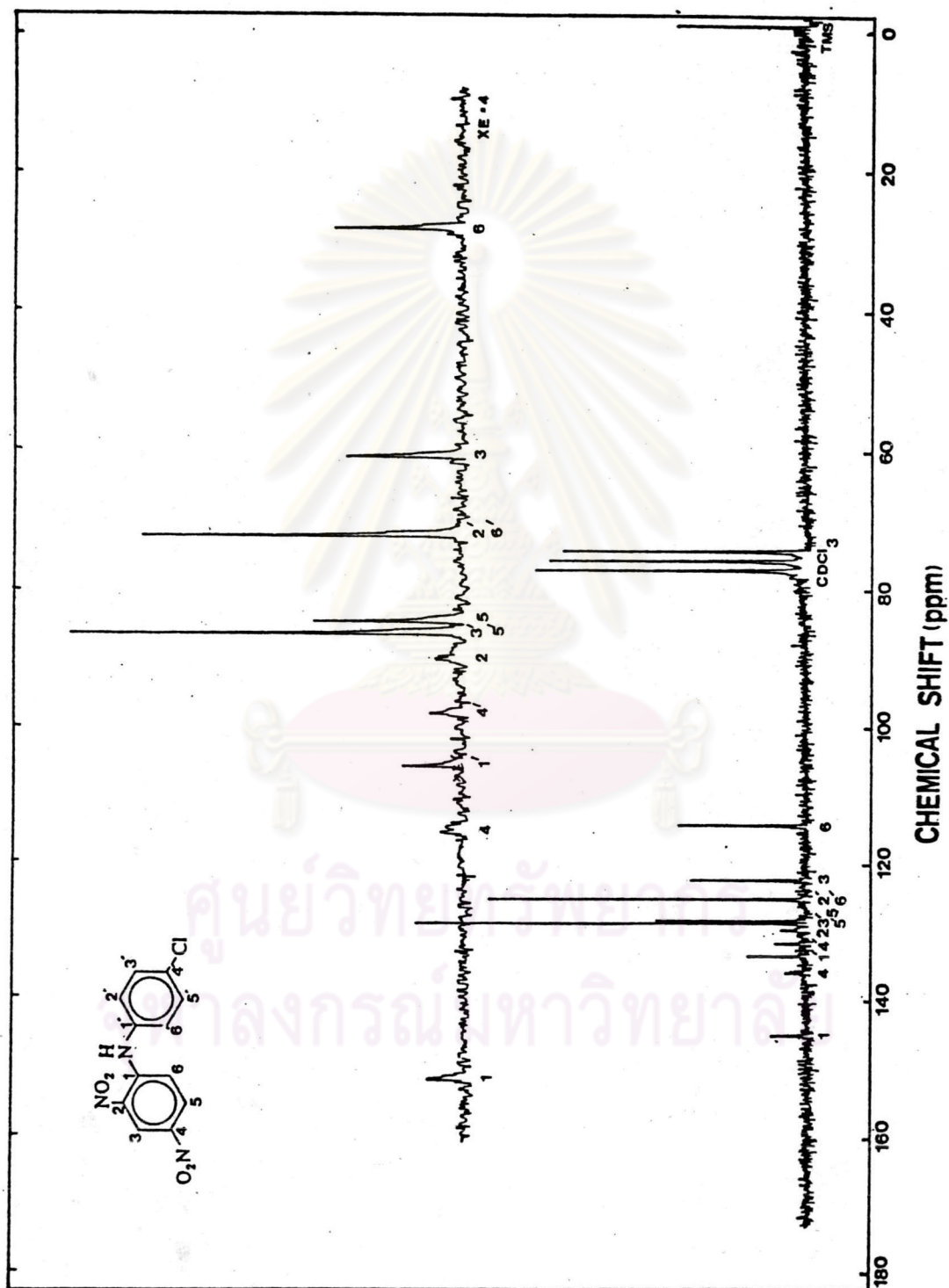
ศูนย์วิทยทรัพยากร
ศาลากลางกรมมหาวิทยาลัย



CHEMICAL SHIFT (ppm)

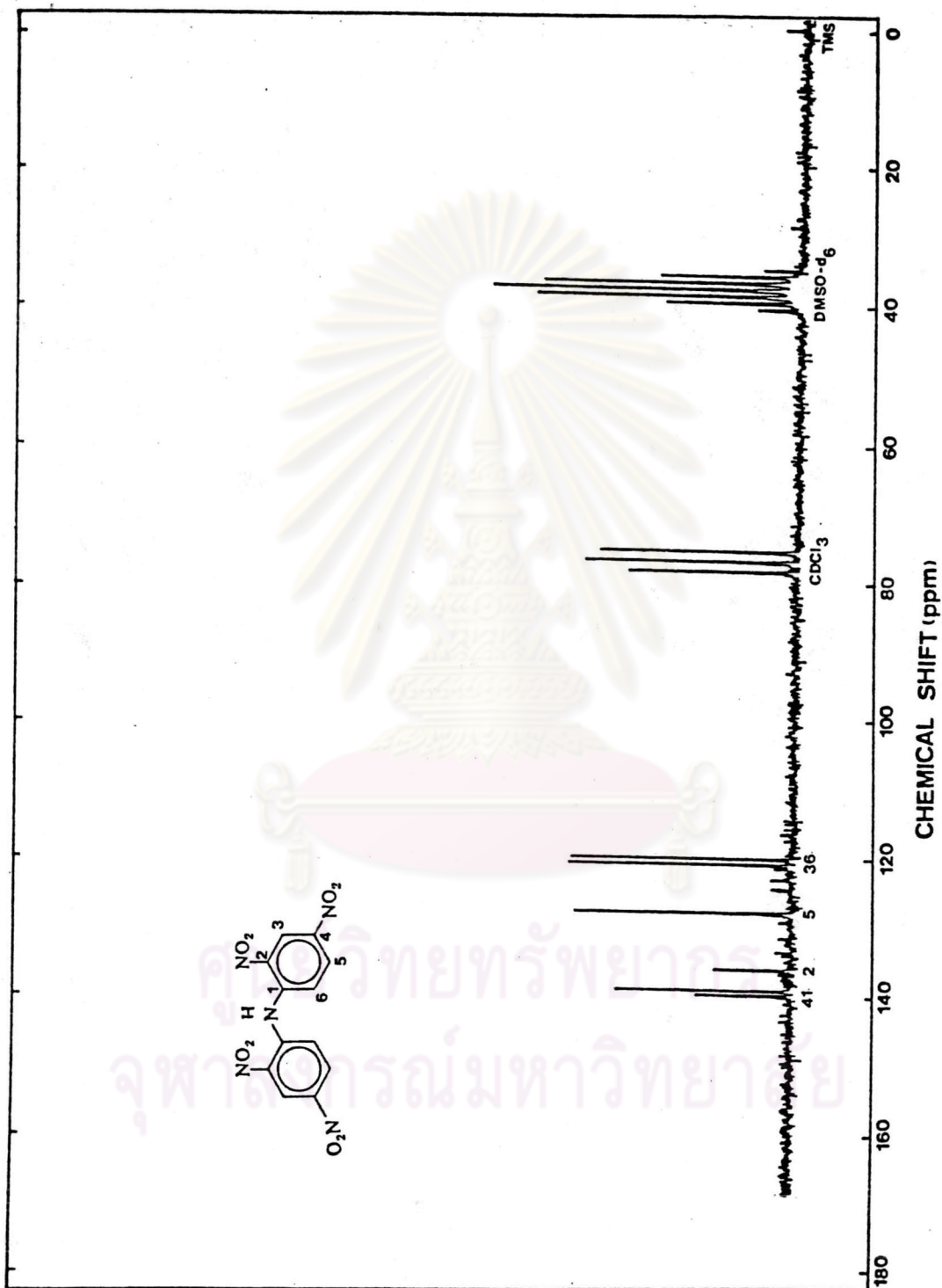
รูปที่ 48. คาร์บอน เอ็มเออาร์ 13C ของอนุพันธ์ดีทิลิงส เบคตรัมของสารประกอบ (VII) ใน CDCl₃

ความเข้มข้น 0.25 โมลาร์



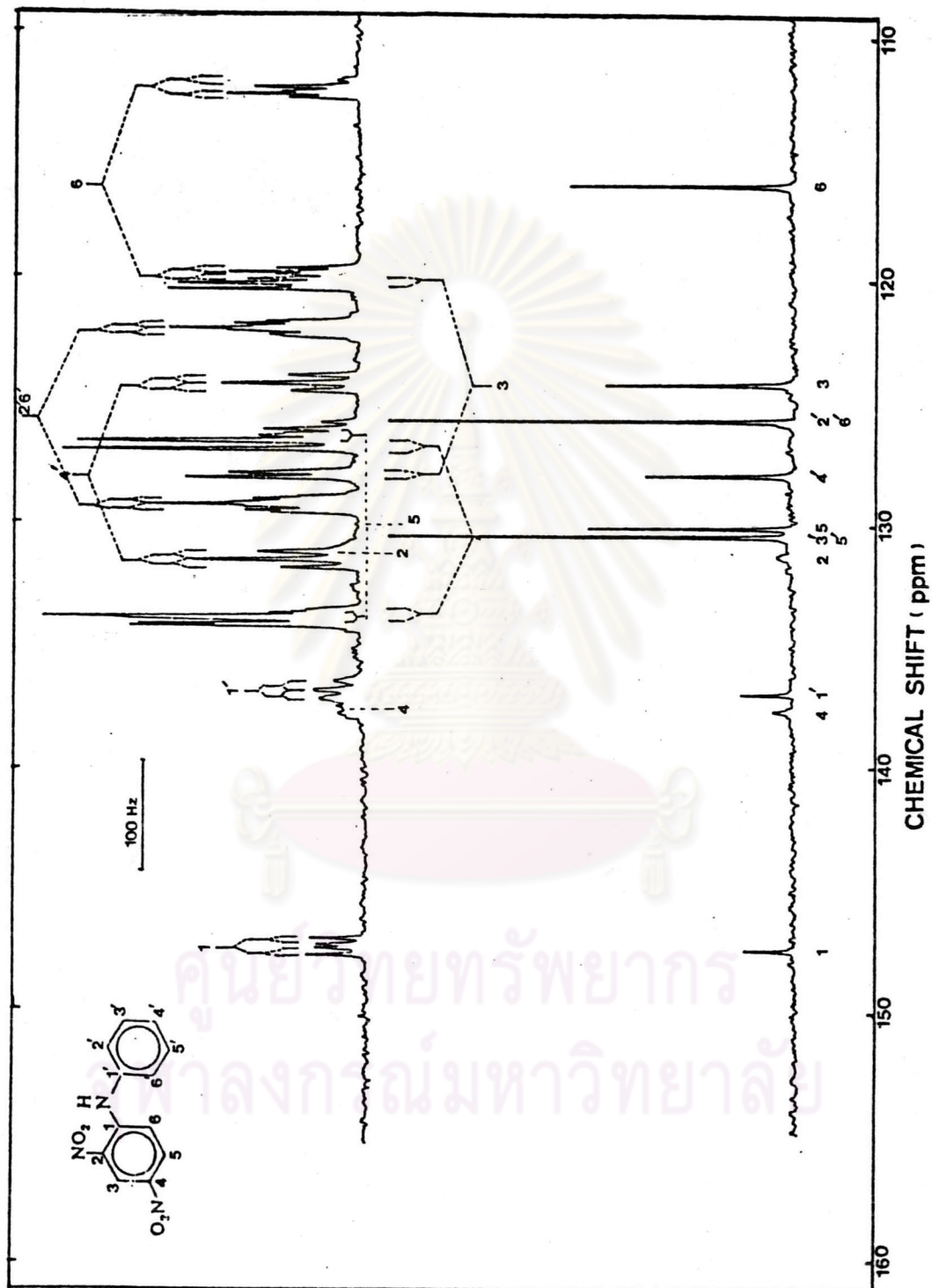
รูปที่ 49. คาร์บอนเฮกซะเมอรั โปรตอนของซิติคัลิงส์ เบคตรัมของสารประกอบ (VIII) ใน CDCl_3

ความเข้มข้น 0.25 โมลาร์



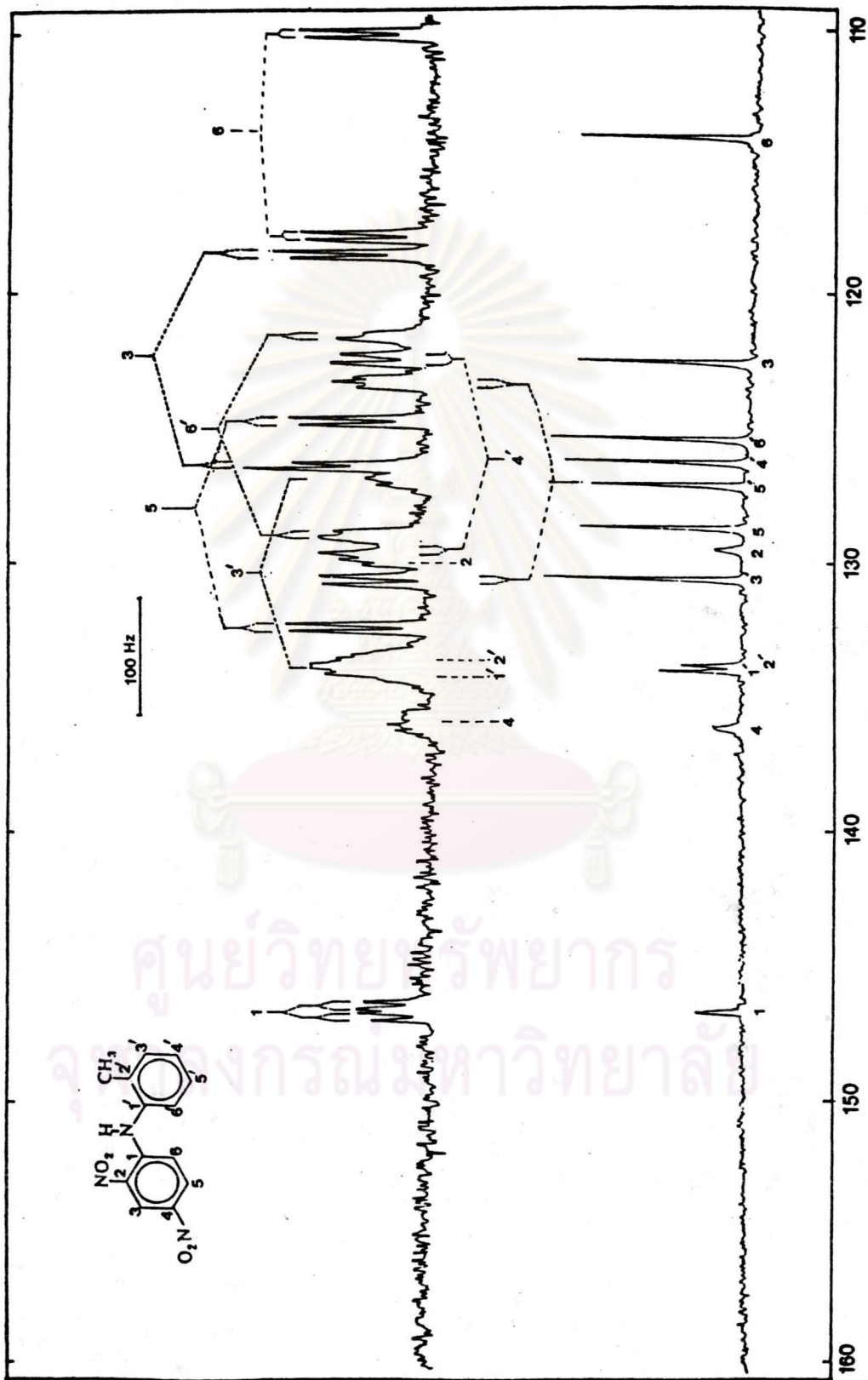
รูปที่ 50. คาร์บอนเฮนเอมอาร์ 1H ของอนุพันธ์ดีทิงส์เปกตรัมของสารประกอบ (IX) ใน CDCl₃ + DMSO-d₆

ความเข้มชน 0.12 ไมลาร์



รูปที่ 62. คาร์บอน เอนเอมอาร์สเปกตรัมของสารประกอบ (I) แสดงเฉพาะส่วนขยายของ

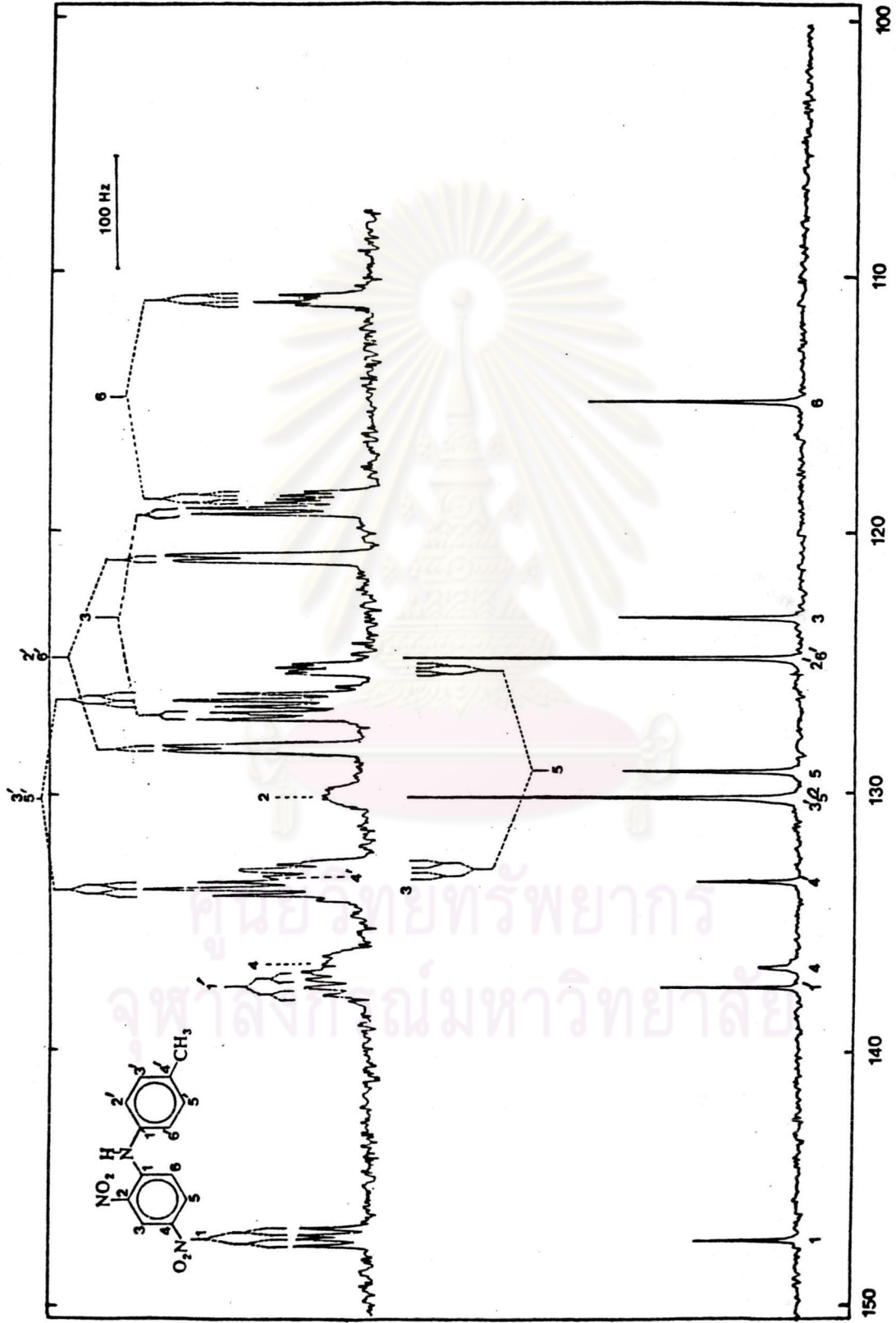
อะโรมาติกคาร์บอน (บน) เกณฑ์พิทลิ่งสเปกตรัม; (ล่าง) ไพเรคอมมอยซ์ดิพิทลิ่งสเปกตรัม



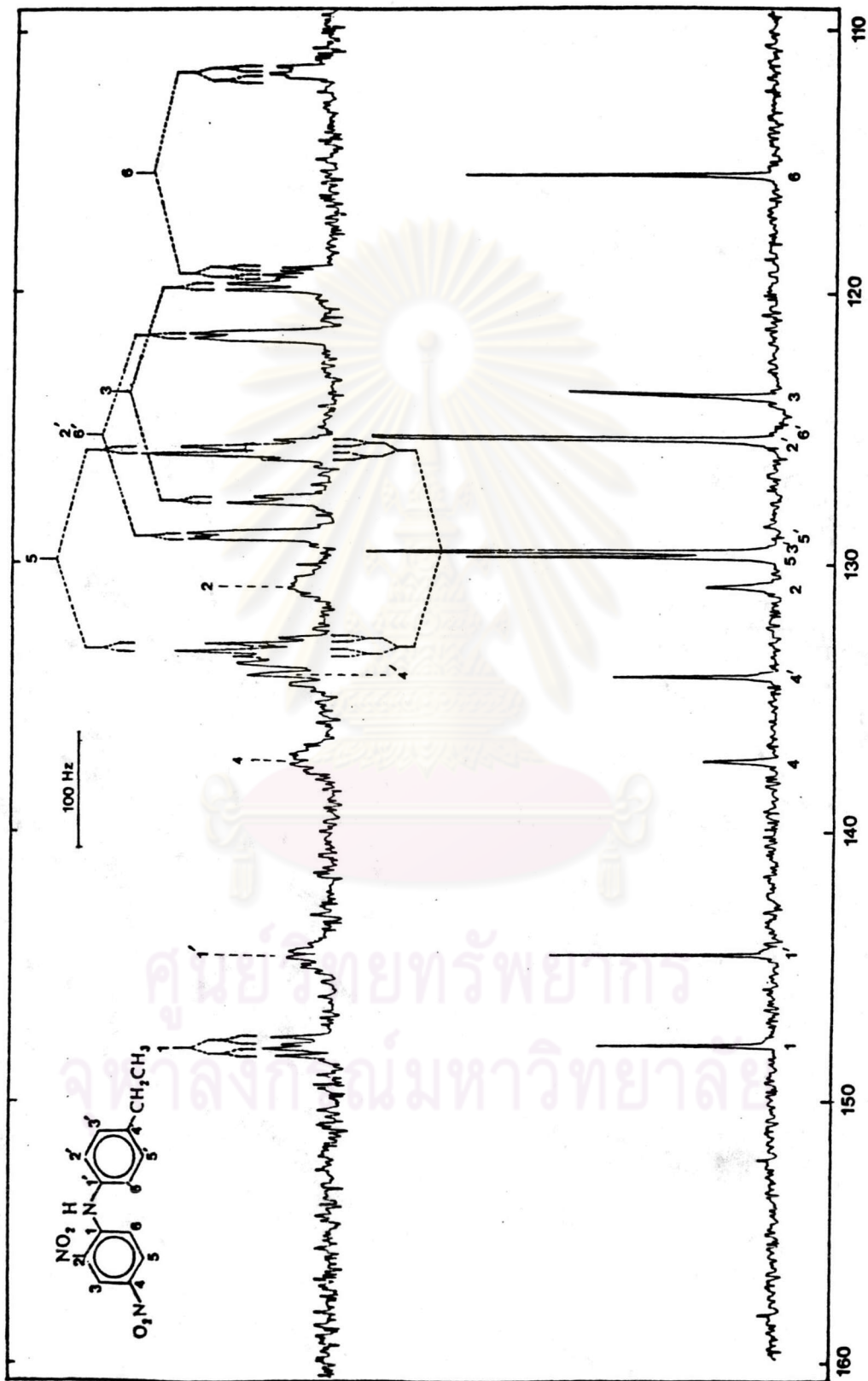
CHEMICAL SHIFT (ppm)

รูปที่ 63. คาร์บอนเอมเมอรัสเปกตรัมของสารประกอบ (II) แสดงเฉพาะส่วนขยายของ

อะโรมาติกคาร์บอน (บน) เกณฑ์พิทลิ่งสเปกตรัม; (ล่าง) ปรอทคอมบอยด์พิทลิ่งสเปกตรัม



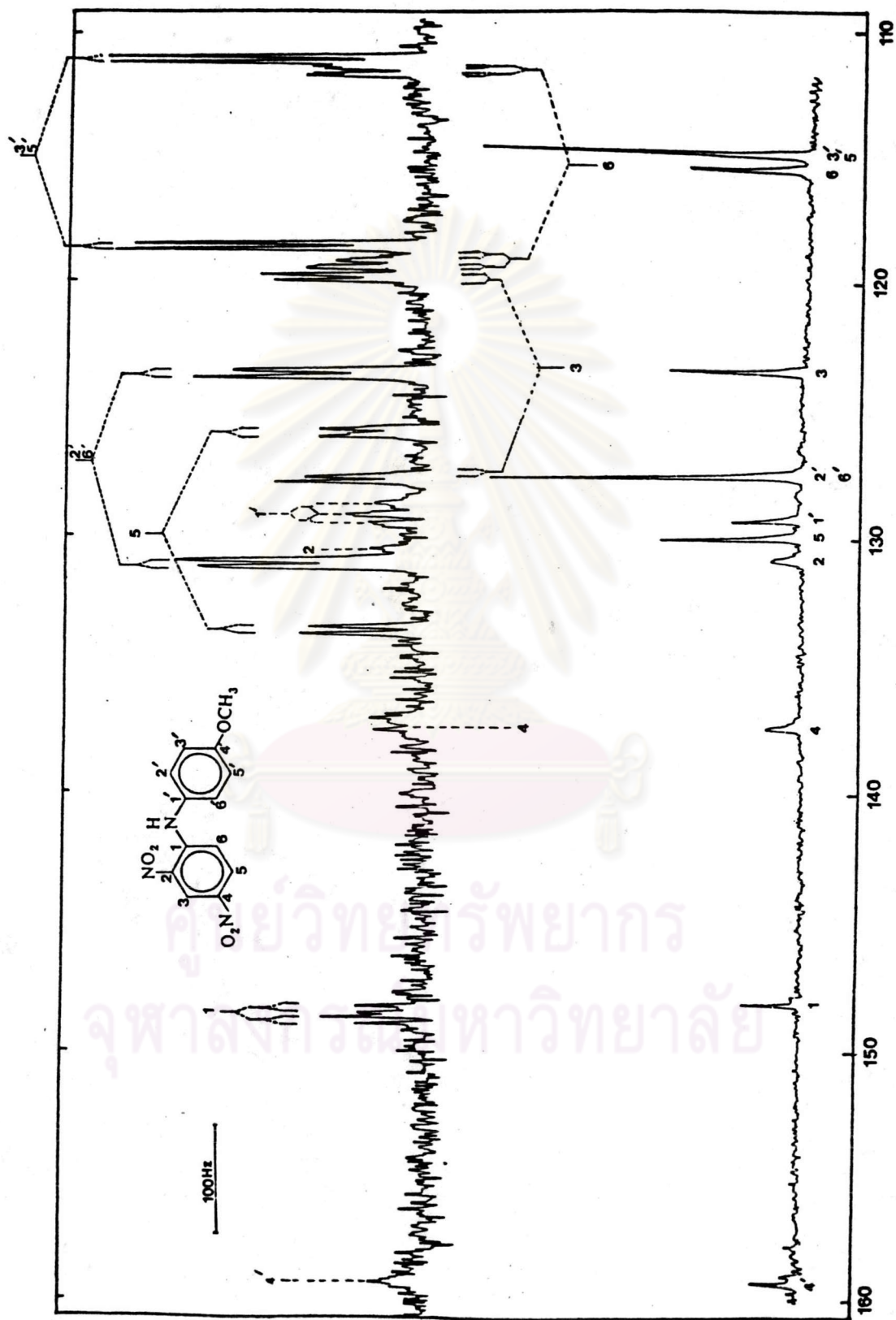
รูปที่ 64. คาร์บอนเอมเมอร์สเปกตรัมของสารประกอบ (III) แสดงเฉพาะส่วนขยายของ อะโรมาติกคาร์บอน (บน) เกณฑ์พิลิ่งสเปกตรัม; (ล่าง) โปรดอนเมอซีทีพิลิ่งสเปกตรัม



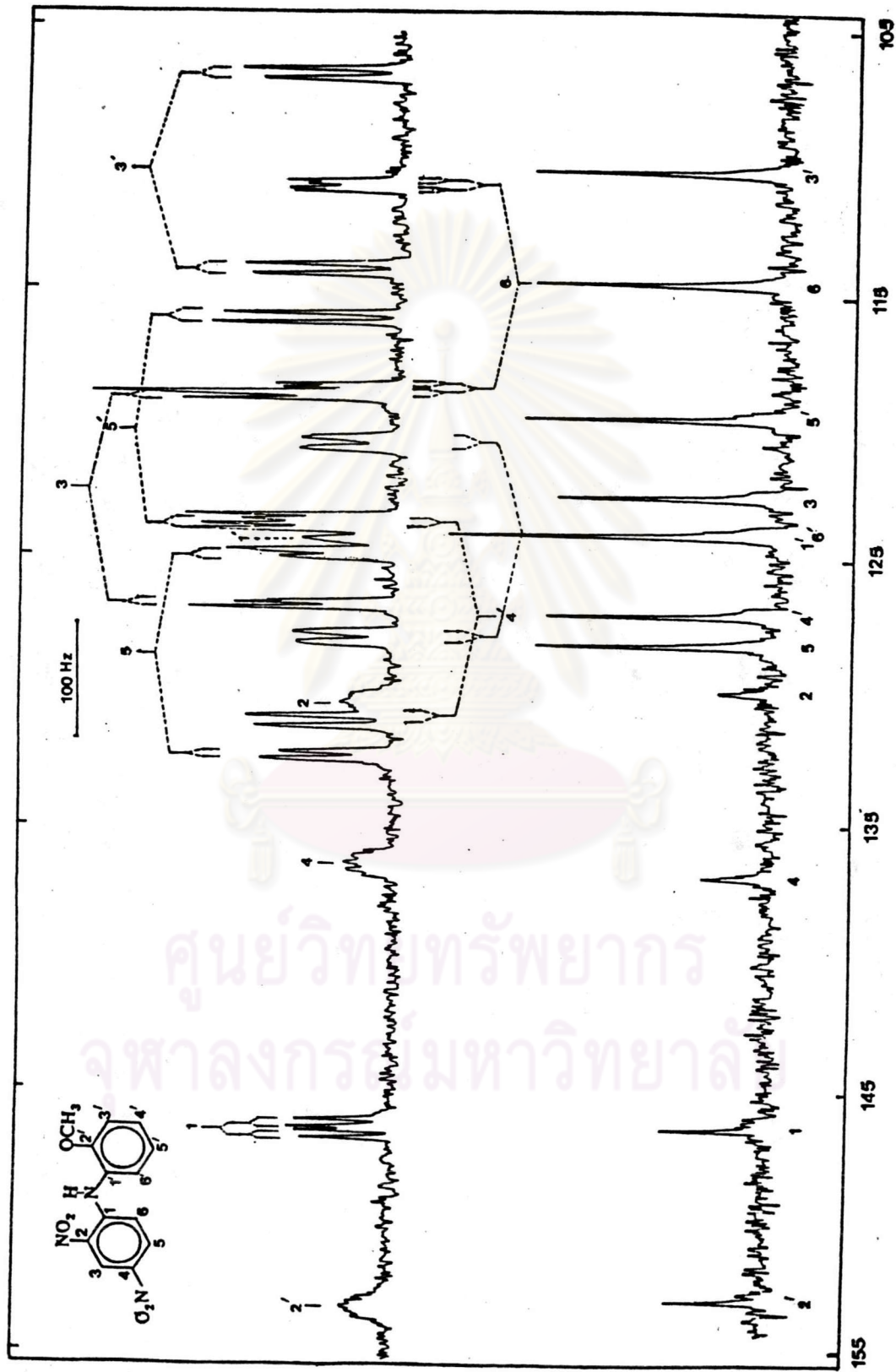
CHEMICAL SHIFT (ppm)

รูปที่ 65. คาร์บอนแอนเอมเมอร์สเปกตรัมของสารประกอบ (IV) แสดงเฉพาะส่วนขยายของ

อะโรมาติกคาร์บอน (บน) เกทลิตีฟลิ่งสเปกตรัม; (ล่าง) โปรตอนเมอริทีฟลิ่งสเปกตรัม

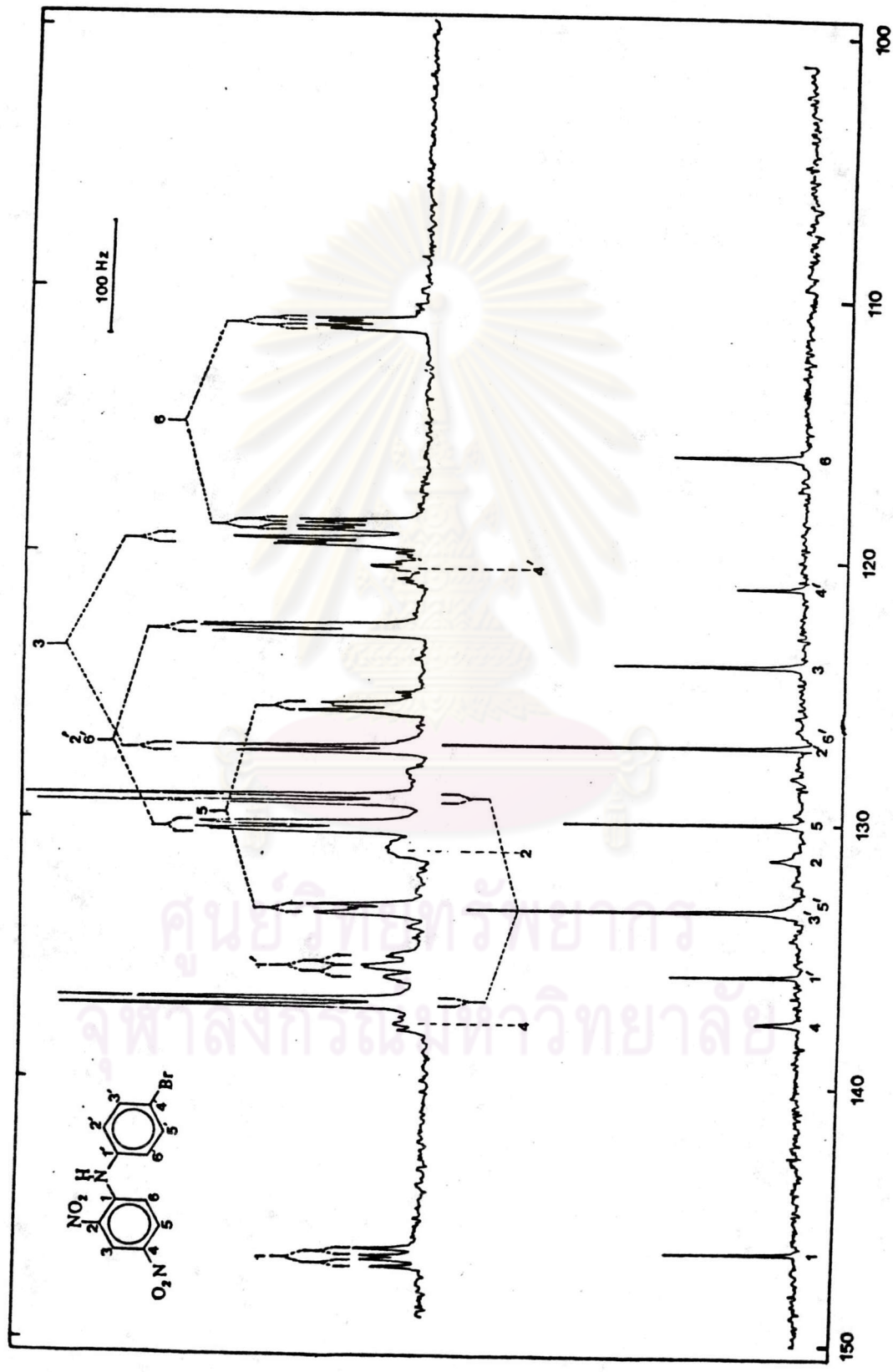


รูปที่ 66. คาร์บอนเอเนมอาร์สเปกตรัมของสารประกอบ (V) แสดงเฉพาะส่วนขยายของ อะโรมาติกคาร์บอน (บน) เกณฑ์พิลงสเปกตรัม; (ล่าง) โปรดอนมอยซ์ตีพิลงสเปกตรัม



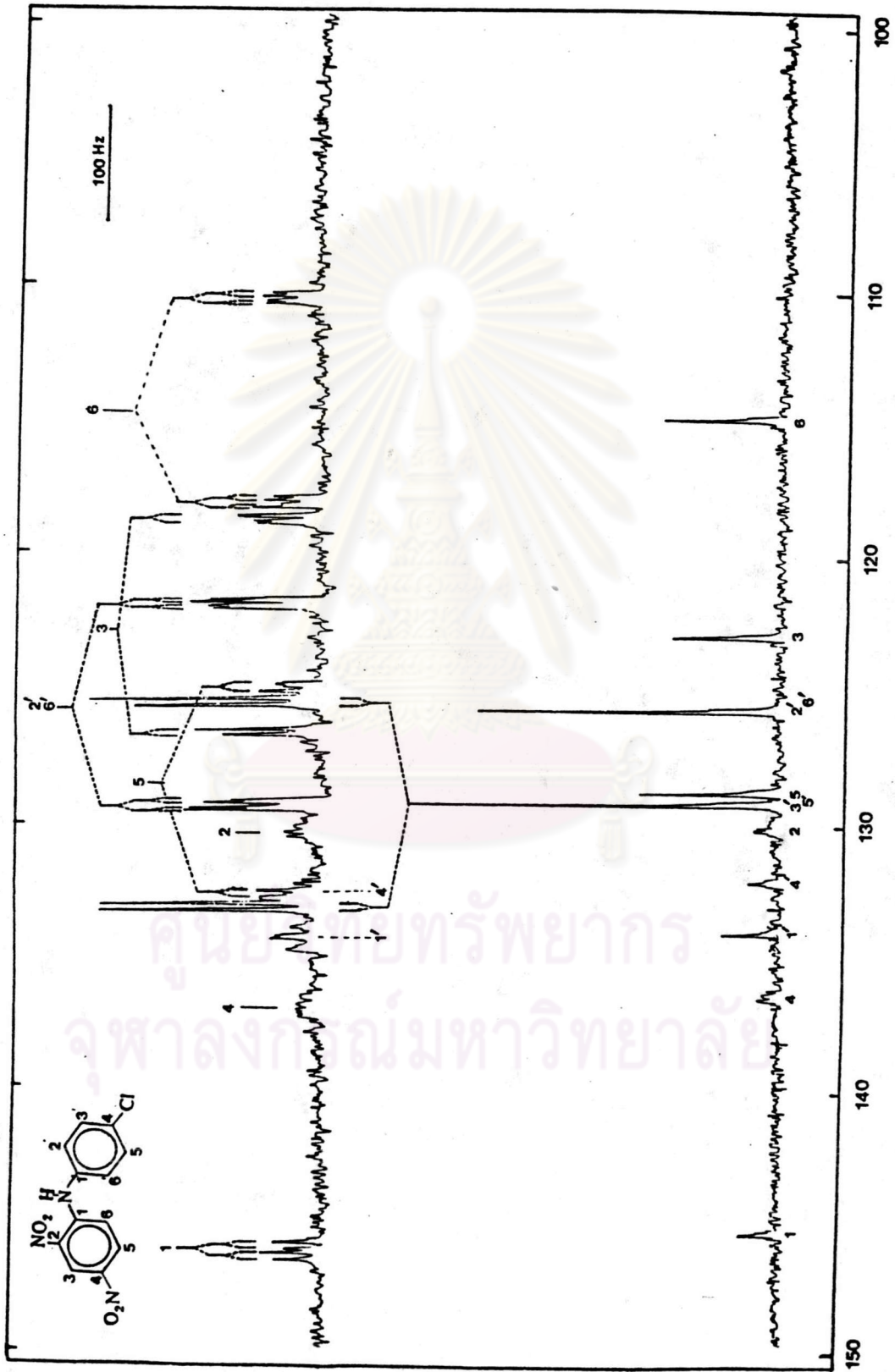
CHEMICAL SHIFT (ppm)

รูปที่ 67. คาร์บอน เอนเอมอาร์สเปกตรัมของสารประกอบ (VI) แสดงเฉพาะส่วนขยายของ อะโรมาติกคาร์บอน (บน) เกณฑ์ฟลิ่งสเปกตรัม; (ล่าง) ไปรคอนมอยซ์ดีฟลิ่งสเปกตรัม



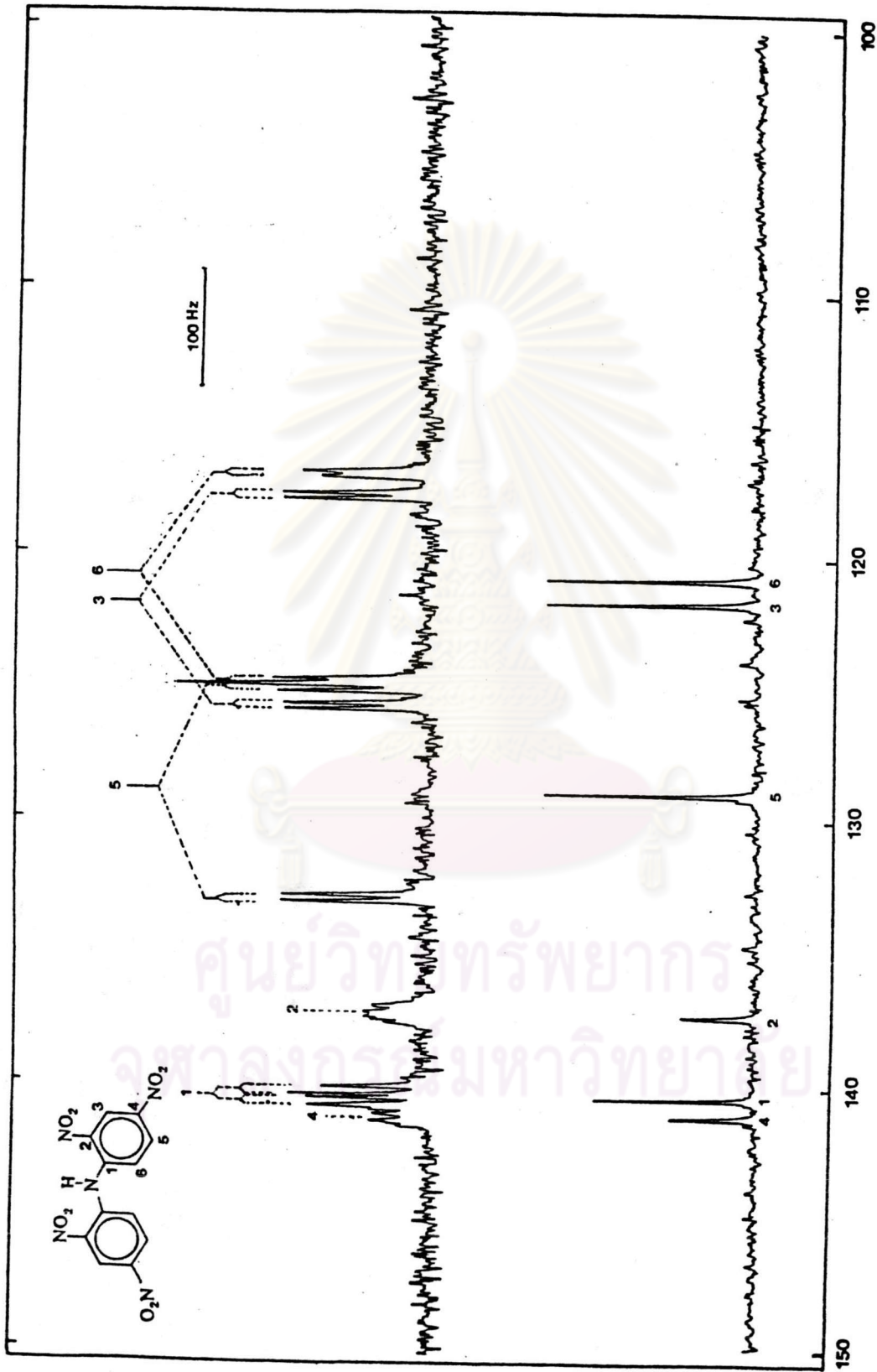
CHEMICAL SHIFT (ppm)

รูปที่ 68. คาร์บอน เอนเอมอาร์สเปกตรัมของสารประกอบ (VII) แสดงเฉพาะส่วนขยายของ อะโรมาติกคาร์บอน (บน) เกณฑ์พิทลิงสเปกตรัม; (ล่าง) ไพรคอมมอยซ์พิทลิงสเปกตรัม



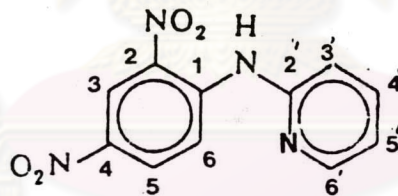
CHEMICAL SHIFT (ppm)

รูปที่ 69. คาร์บอนเอมเมอร์สเปกตรัมของสารประกอบ (VIII) แสดงเฉพาะส่วนขยายของอะโรมาติกคาร์บอน (บน) เกณฑ์คัลลิ่งสเปกตรัม; (ล่าง) ไปรตคอมบอยซ์คัลลิ่งสเปกตรัม



รูปที่ 70. คาร์บอนเอ็นเอมอาร์สเปกตรัมของสารประกอบ (IX) แสดงเฉพาะส่วนขยายของ อะโรมาติกคาร์บอน (บน) เกณฑ์คัลลิ่งสเปกตรัม; (ล่าง) โปรตอนบนออร์บิทัลคัลลิ่งสเปกตรัม

3.4.2 คาร์บอนเอ็นเอ็มเออาร์สเปกตรัมของสารประกอบ 2,4-dinitrophenylamines (X)-(XIII) วัจันรูปที่ (51)-(53) ตามลำดับ รูปที่ (54) แสดงการเปรียบเทียบ cmr แบบ complete decoupling spectrum กับ cmr เกทติคัลลิ่งสเปกตรัมของสารประกอบ (XIII) ส่วนรูปที่ (71)-(74) ก็เป็นการเปรียบเทียบสเปกตรัมทั้ง 2 แบบดังกล่าว โดยแสดงเฉพาะส่วนขยายของสัญญาณอะโรมาติกคาร์บอนของสารประกอบ (X)-(XIII) ตามลำดับ การกำหนดค่า δ_C ในสารประกอบ (X)-(XIII) สามารถทำได้ในทำนองเดียวกับ 3.4.1 ตัวอย่างเช่น การกำหนดค่า δ_C ของสารประกอบ (X) ทำได้โดยเปรียบเทียบกับค่า δ_C ของคาร์บอนในวงอะโรมาติกไนโตรของสารประกอบ (I) และ δ_C ของคาร์บอนใน 2-aminopyridine (36) ดังที่แสดงไว้ในตารางที่ 3.4.4 พร้อมทั้งนำผลที่ได้จากการทำสเปกตรัมแบบ เกทติคัลลิ่งมาพิจารณาด้วย ส่วนการกำหนดค่า δ_C ของสารประกอบ (XI)-(XIII) ก็สามารถทำได้ ในทำนองเดียวกันกับการกำหนด δ_C ของสารประกอบ (X) ค่า δ_C และค่า $J_{C,H}$ ของสารประกอบ (X)-(XIII) แสดงไว้ในตารางที่ 3.4.5 และ 3.4.6

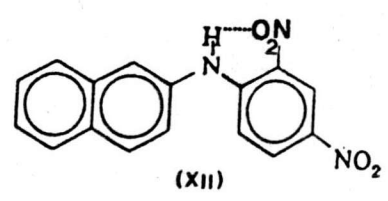
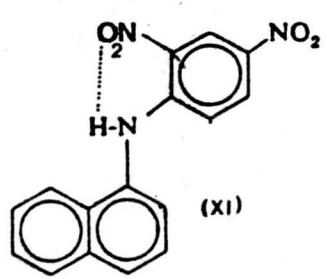


(X)

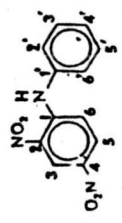
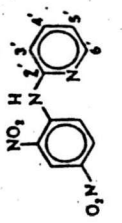
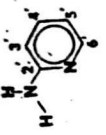
จากรูปที่ (63) ซึ่งแสดง complete decoupling สเปกตรัมของสารประกอบ X จะสังเกตได้ว่า δ_C high field นั้น มีสัญญาณของคาร์บอน 3 สัญญาณที่อยู่ใกล้เคียงกันคือ ที่ 115.07, 119.70 และ 119.80 ppm ยากต่อการกำหนดค่าเคมีคัลลิ่ง และเมื่อเปรียบเทียบ multiplicity ในเกทติคัลลิ่งสเปกตรัม รูปที่ (71) ก็พบว่าสัญญาณโปรตอนคาร์บอนคัลลิ่งนั้น ซ้อนกัน การกำหนดค่าเคมีคัลลิ่งของคาร์บอนตำแหน่งเหล่านี้ จึงทำโดยใช้วิธีทำ D_2O exchange แล้ววัดเกทติคัลลิ่งสเปกตรัม คาร์บอนตำแหน่งที่มีคัลลิ่งระยะยาวกับ NH โปรตอน multiplicity ก็จะลดลง รูปที่ (82) ได้แสดงการเปรียบเทียบการทำเกทติคัลลิ่งสเปกตรัมของสารประกอบ (X) ก่อนและหลังจากทำ D_2O exchange พบว่า สัญญาณของ δ_C ที่ 115.07

ppm มีลักษณะเหมือนเดิม แต่สัญญาณที่ 119.70 และ 119.80 ppm มี multiplicity ลดลง ภายหลังจาก ทำ D₂O exchange แสดงว่าคาร์บอนที่ตำแหน่งดังกล่าวนี้ก่อนนี้ ก่อนทำ D₂O exchange มีคัพปลิงระยะยาวกับ NH โปรตอนได้ เมื่อพิจารณาจากสูตรโครงสร้างพบว่า C-6 และ C-3' อยู่ในตำแหน่งที่จะเกิดคัพปลิงกับ NH โปรตอนได้ เมื่อโมเลกุลมีพันธะไฮโดรเจนภายใน ส่วนที่ 115.07 ppm นั้น การแยกของสัญญาณคงเดิมและมีค่าใกล้เคียงกับ C-5' ของ 2-aminopyridine ดังแสดงไว้ในตารางที่ 3.4.4 จึงสรุปได้ว่า ค่าเคมีคัลลิตี้ของคาร์บอนที่สงสัย C-5' ควรอยู่ที่ตำแหน่ง 115.07 ppm. C-3' เป็นสัญญาณ double doublet δ_C เท่ากับ 119.80 ppm เกิดคัพปลิงกับ H-3' และ H-5' $^1J_{H-3}$ เท่ากับ 170.68 Hz, $^3J_{H-5}$ เท่ากับ J คัพปลิงของ NH โปรตอน $^3J_{NH}$ เท่ากับ 5.86 Hz หลังจากทำ D₂O exchange สัญญาณเหลือแต่ $^3J_{H-5}$ และ $^1J_{H-3}$ ส่วน C-6' อยู่ที่ δ_C 119.70 ppm มีคัพปลิงกับ H-6, H-5 และ NH ค่าคัพปลิงแสดงไว้ในตารางที่ 3.4.5 หลังจากทำ D₂O exchange เหลือแต่ $^1J_{H-6}$ และ $^2J_{H-5}$ ค่าเคมีคัลลิตี้ของสารประกอบ X ที่ได้แสดงไว้ในตารางที่ 3.4.4 นั้น จะเห็นว่าคาร์บอนที่ δ_C high field ที่สุด ไม่สัญญาณของคาร์บอน-6 ในวงอะโรมาติกไนโตรซึ่งต่างจากในสารประกอบ I ถ้าใช้การกำหนดค่าเคมีคัลลิตี้โดยเปรียบเทียบกับ δ_C ของสารประกอบ I เพียงอย่างเดียว อาจผิดพลาดได้ จึงจำเป็นต้องทำ D₂O exchange เกณฑ์คัพปลิงสเปกตรัม ประกอบด้วย และการที่ δ_C ของคาร์บอนตำแหน่งที่ 1, 6, 3' และ 6' ต่างจาก δ_C ในสารประกอบ I นั้น แสดงว่าเป็นผลมาจากอะตอมไนโตรเจนในวง pyridyl นั้นเอง

ในสารประกอบ XI และ XII คาร์บอนในวงแนพทิล ก็ได้รับผลจากพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลระหว่าง NH กับหมู่ไนโตรด้วย คือ คาร์บอนที่ติดกับ NH จะให้สัญญาณที่ high field กว่าคาร์บอนที่ติดกับ NH ในแนพทิลามีน คาร์บอนที่อยู่ในตำแหน่ง ortho และ para กับหมู่ NH จะให้สัญญาณที่ down field กว่าคาร์บอนที่ ortho และ para กับ NH ในแนพทิลามีน เนื่องจากเกิดรีโซแนนซ์ของอิเล็กตรอน delocalized ผ่าน NH bridge จึงทำให้คาร์บอนตำแหน่งดังกล่าวถูก deshielded มากกว่าในแนพทิลามีน ส่วนคาร์บอนตำแหน่งอื่นมีค่า δ_C ใกล้เคียงกับ δ_C ของแนพทิลามีน (35)

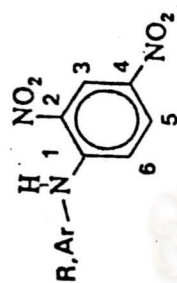


ตารางที่ 3.4.4 การเปรียบเทียบคาร์บอนเคมีคัลลิฟท์ของสารประกอบ (X) กับสารประกอบ (I) และ 2-aminopyridine

สารประกอบ	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-1'	C-2'	C-3'	C-4'	C-5'	C-6'
(I) 	147.10	131.12	124.02	137.46	129.90	116.00	136.70	125.70	135.50	127.70	130.25	127.70
(X) 	143.37	132.58	123.08	138.64	129.80	119.70	-	152.17	119.80	138.64	115.07	147.09
* 2-aminopyridine 							-	158.90	109.00	137.80	113.40	147.35

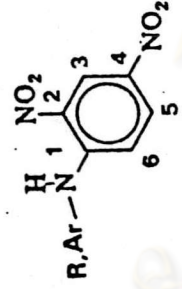
* 13_C ppm ไลจากการทดลอง กำหนดค่าเคมีคัลลิฟท์โดยคำนวณเปรียบเทียบกับ scs Table ของ pyridine (36)

ตารางที่ 3.4.5 ค่ารับอนเคมีคัลลิตีฟและค่าโปรตอนคาร์บอนคัลลิตีฟของสารประกอบ (X) - (XIII)

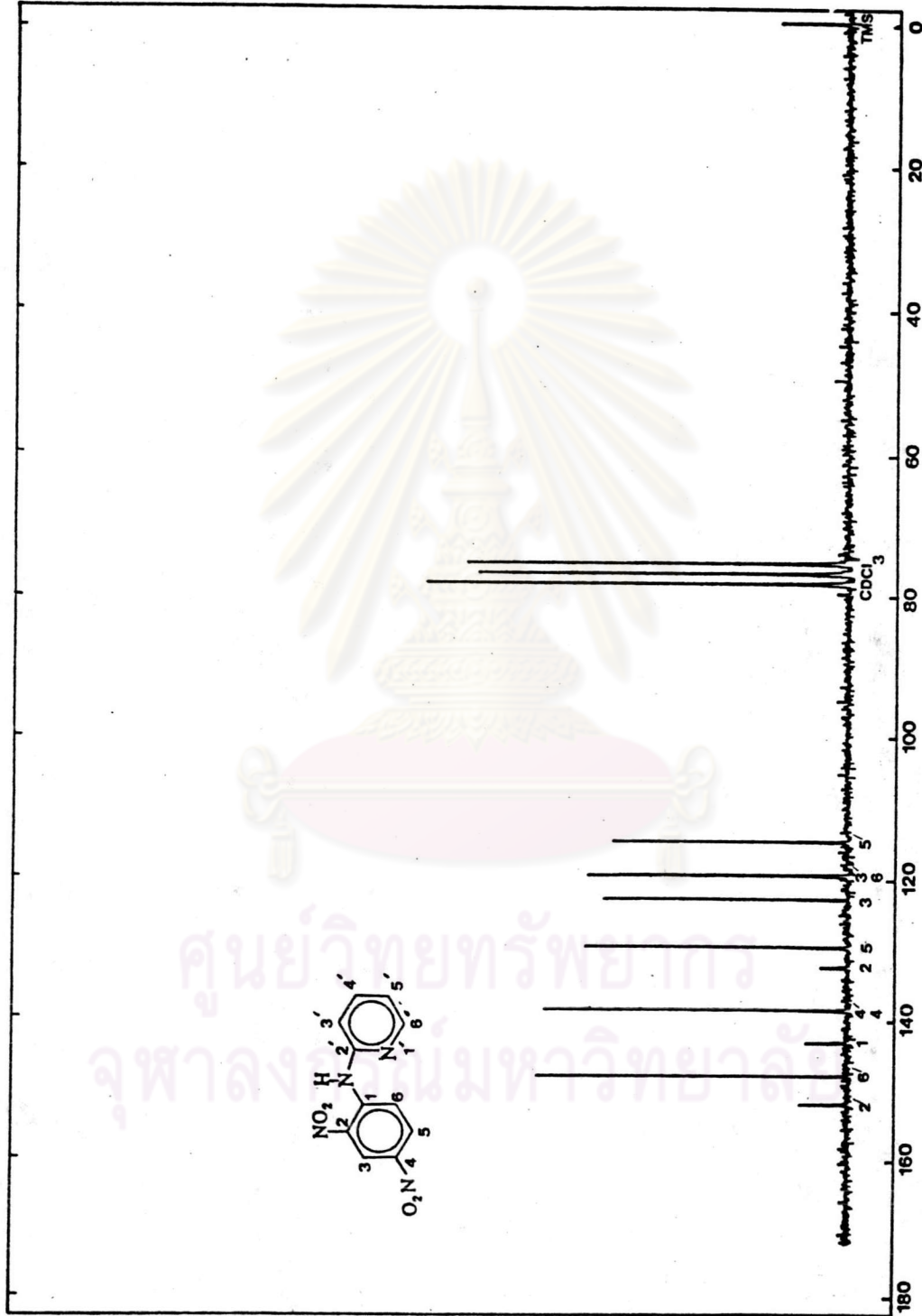


สารประกอบ	Ar, R	C-1			C-2			C-3			C-4			C-5			C-6		
		Shift, δ	³ J _{H-3}	³ J _{H-5}	Shift, δ	Shift, δ	Shift, δ	Shift, δ	Shift, δ	Shift, δ	Shift, δ	Shift, δ	Shift, δ	Shift, δ	Shift, δ	Shift, δ	Shift, δ	Shift, δ	Shift, δ
X		143.37	5.86	8.79	132.66	123.08	172.85	138.69	129.84	171.87	nd.	5.86	119.70	163.50	5.86	5.86	5.86	5.86	5.86
XI		148.18	5.86	8.79	130.95	123.97	165.90	137.40	129.93	168.71	nd.	5.86	116.54	163.09	nd.	5.86	5.86	5.86	5.86
XII		147.04	5.60	8.46	131.28	123.77	166.35	137.46	130.28	162.12	nd.	5.60	116.27	163.53	nd.	5.60	5.60	5.60	5.60
XIII		148.17	3.30	8.79	130.86	124.14	171.39	136.42	128.33	161.50	4.39	4.40	114.4	164.80	4.40	4.40	4.40	4.40	6.59

ตารางที่ 3.4.6 ค่ารีซอนเคมีคัลลิตี้ของคาร์บอนในวงอะโรมาติก Ar, R ของสารประกอบ (X) - (XIII)

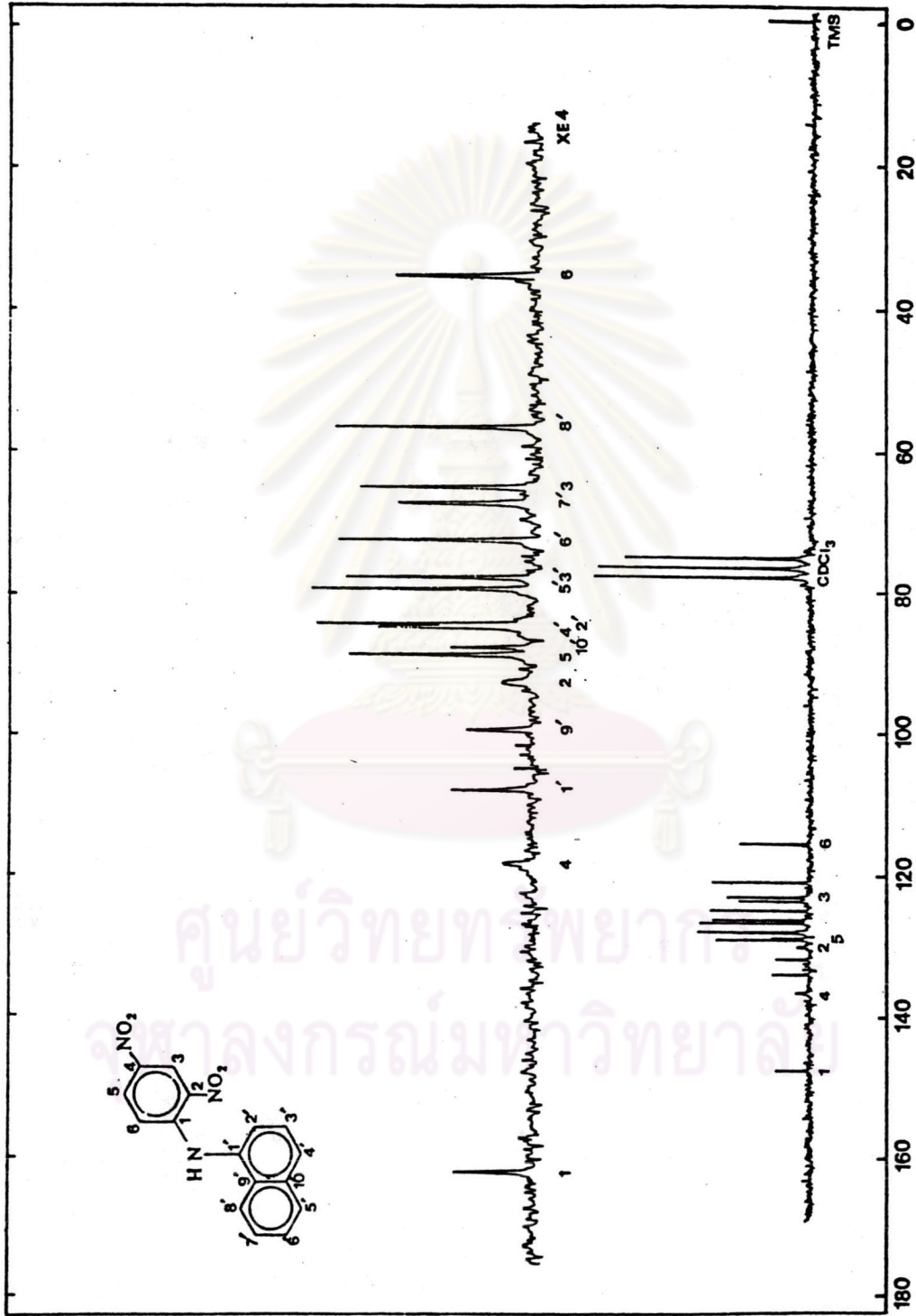


สารประกอบ	Ar, R	δ_C ppm from TMS									
		C-1' (s)	C-2'	C-3' (d)	C-4' (d)	C-5' (d)	C-6' (d)	C-7'	C-8' (d)	C-9' (s)	C-10' (s)
X		-	152.17	119.80	136.64	115.07	147.09	-	-	-	-
XI		134.8	128.84	127.16	128.95	127.59	125.81	124.51	121.91	129.65	132.64
XII		129.89	134.09	127.54	127.81	127.15	123.40	126.63	123.28	133.77	132.85
XIII		135.59	129.25	127.06	130.33	127.06	129.25	47.54	-	-	-



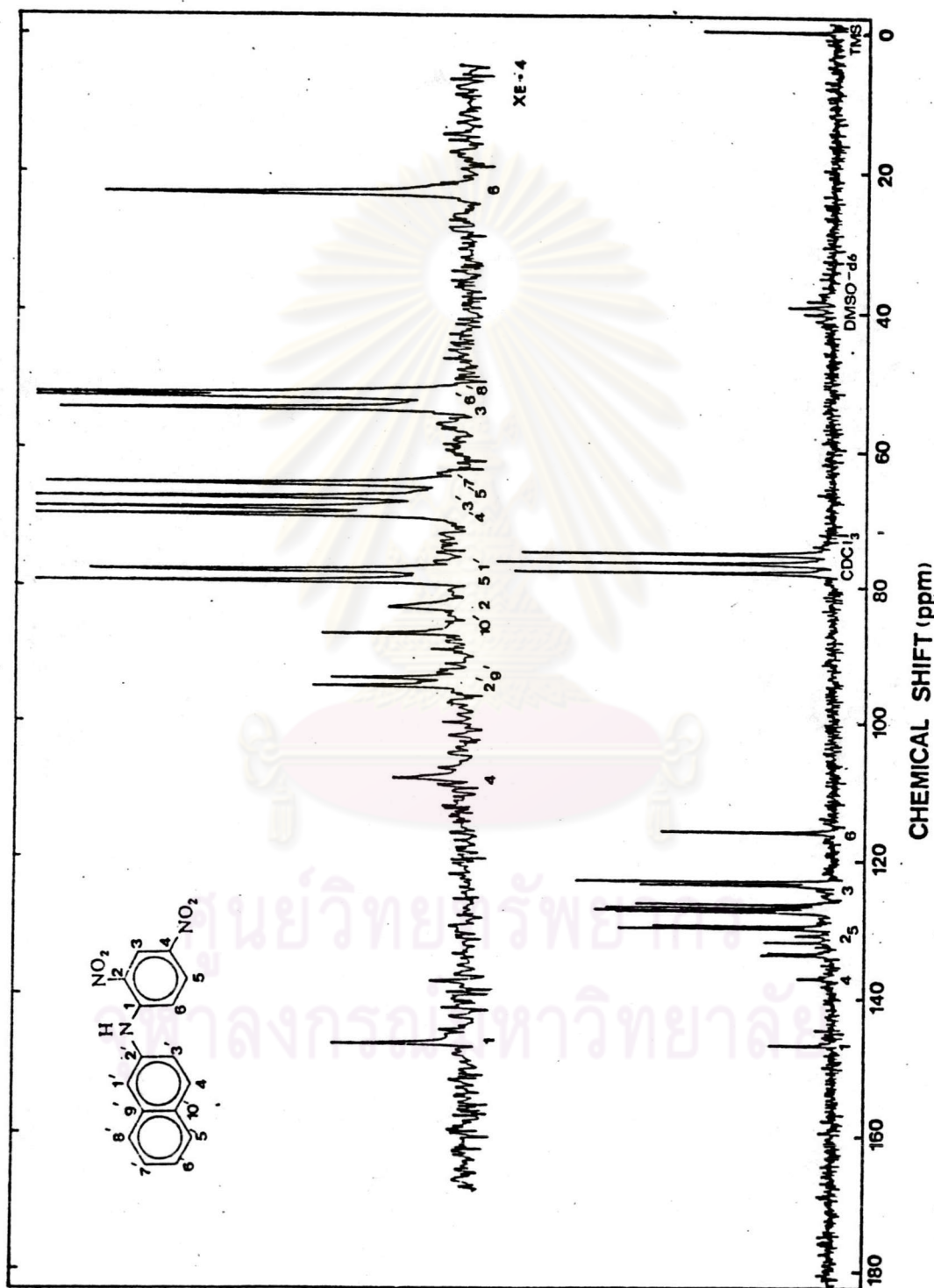
CHEMICAL SHIFT (ppm)

รูปที่ 51. คาร์บอนเอ็นเอ็มอาร์ ไพรตอมมอยซ์ดีคัลทิงส เปกครัมของสารประกอบ (X) ใน CDCl₃
ความเข้มข้น 0.25 โมลาร์



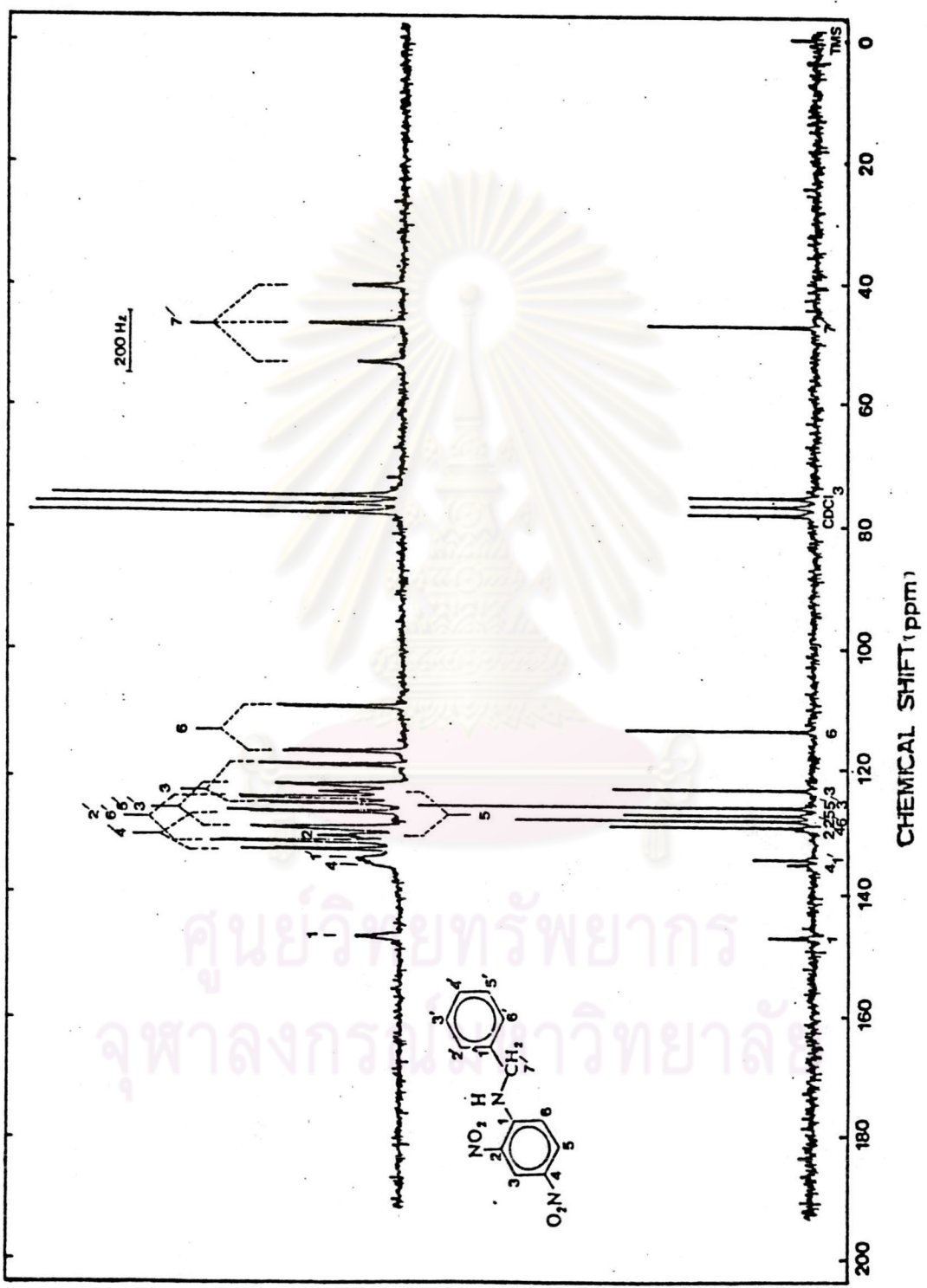
รูปที่ 52. คาร์บอนแอนเอมอาร์ โบรคคอมบอยซ์ดีคัลติงสเปกตรัมของสารประกอบ (XI) ใน $CDCl_3$

ความเข้ม 0.12 ไมคร่า



รูปที่ 53. คาร์บอนเอมเมอร์ โปรตอนเมอซีคัลลิ่งสเปกตรัมของสารประกอบ (XII) ใน CDCl₃ + DMSO-d₆

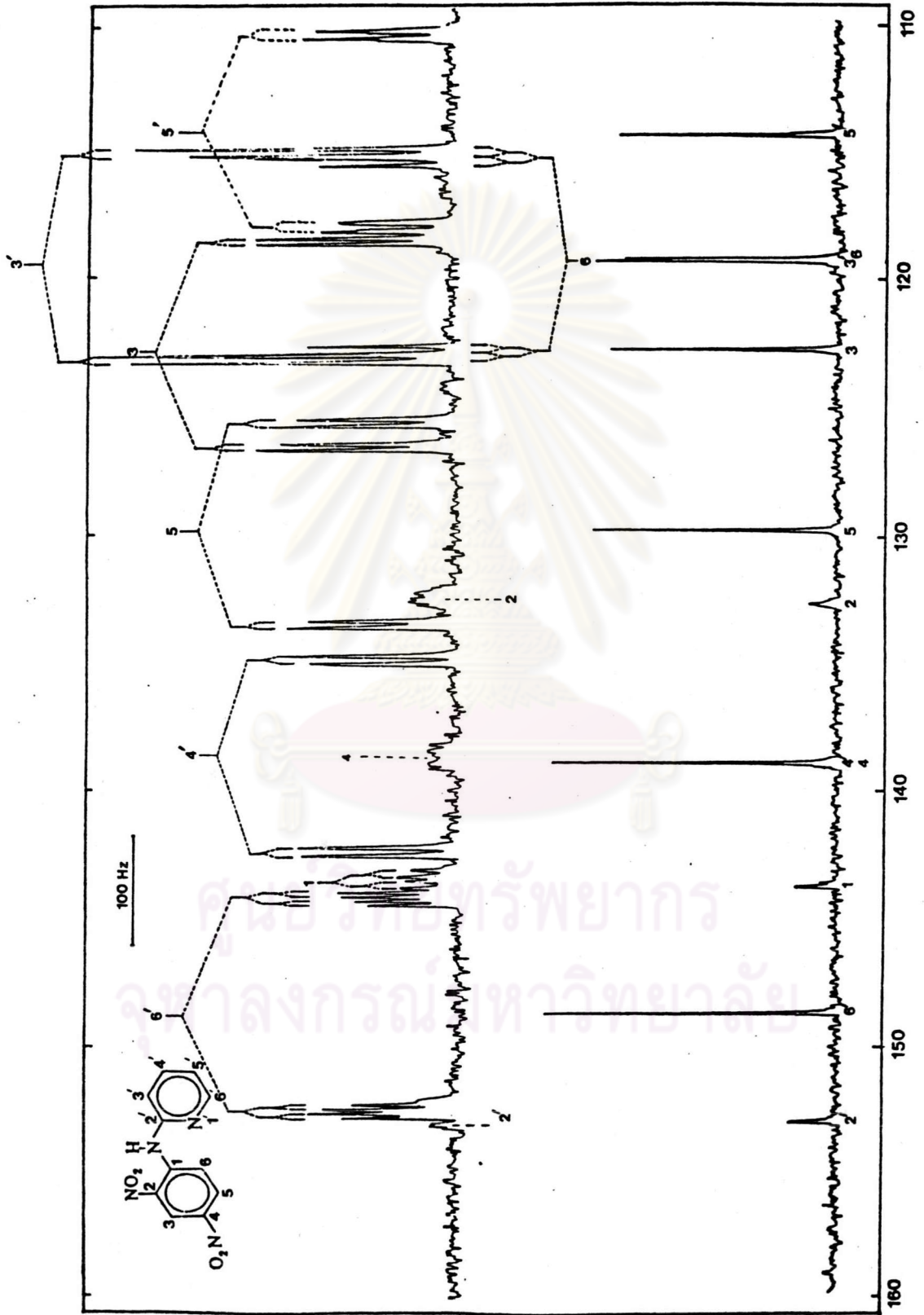
ความเข้มข้น 0.12 โมลาร์



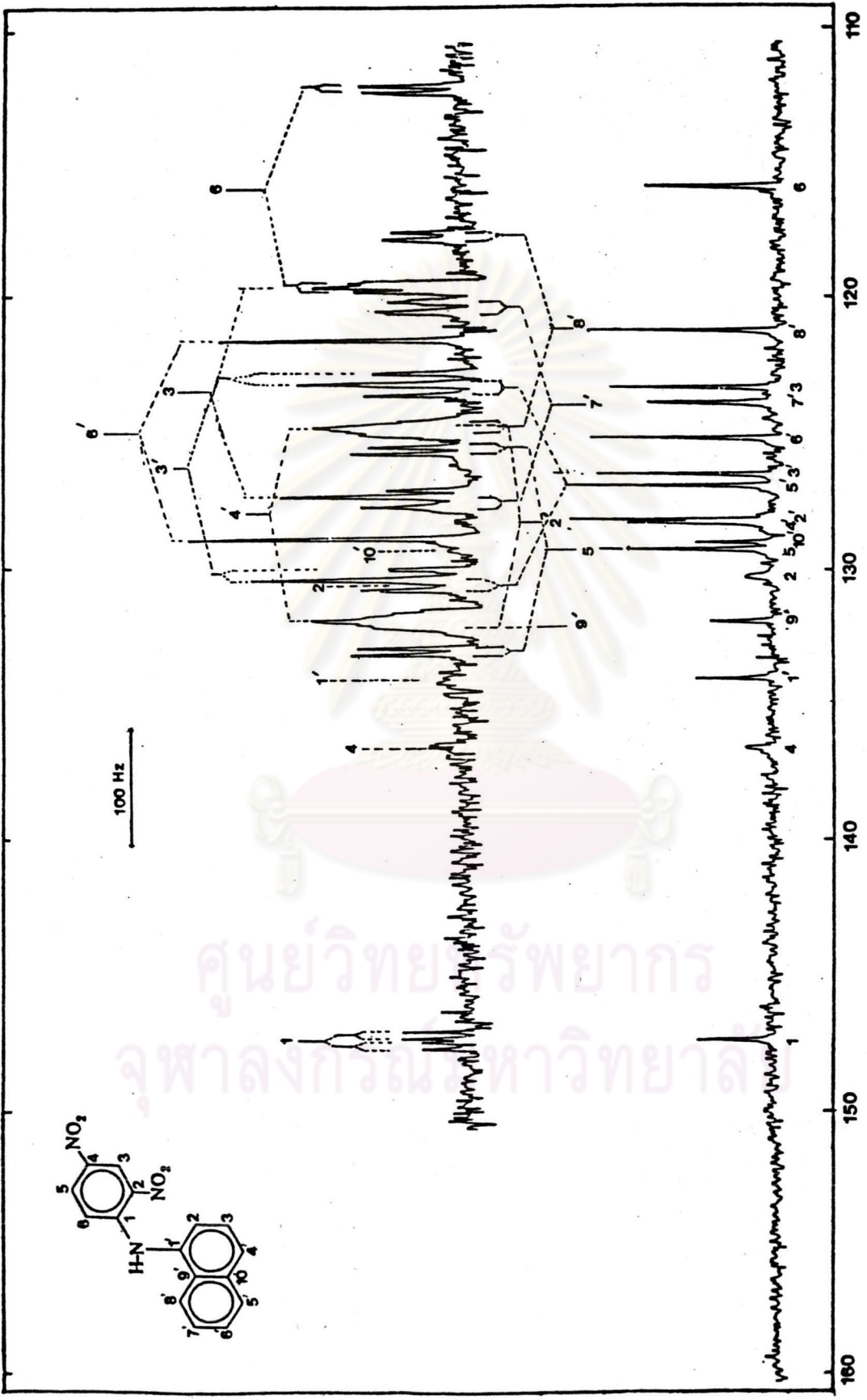
รูปที่ 54. คาร์บอนเอมเมอรัสเปกตรัมของสารประกอบ (XIII) ใน CDCl₃ ความเข้มข้น 0.25 โมลาร์

(บน) เกทส์คัลลิ่งสเปกตรัม; (ล่าง) โปรตอนเอมเมอรัสคัลลิ่งสเปกตรัม

ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



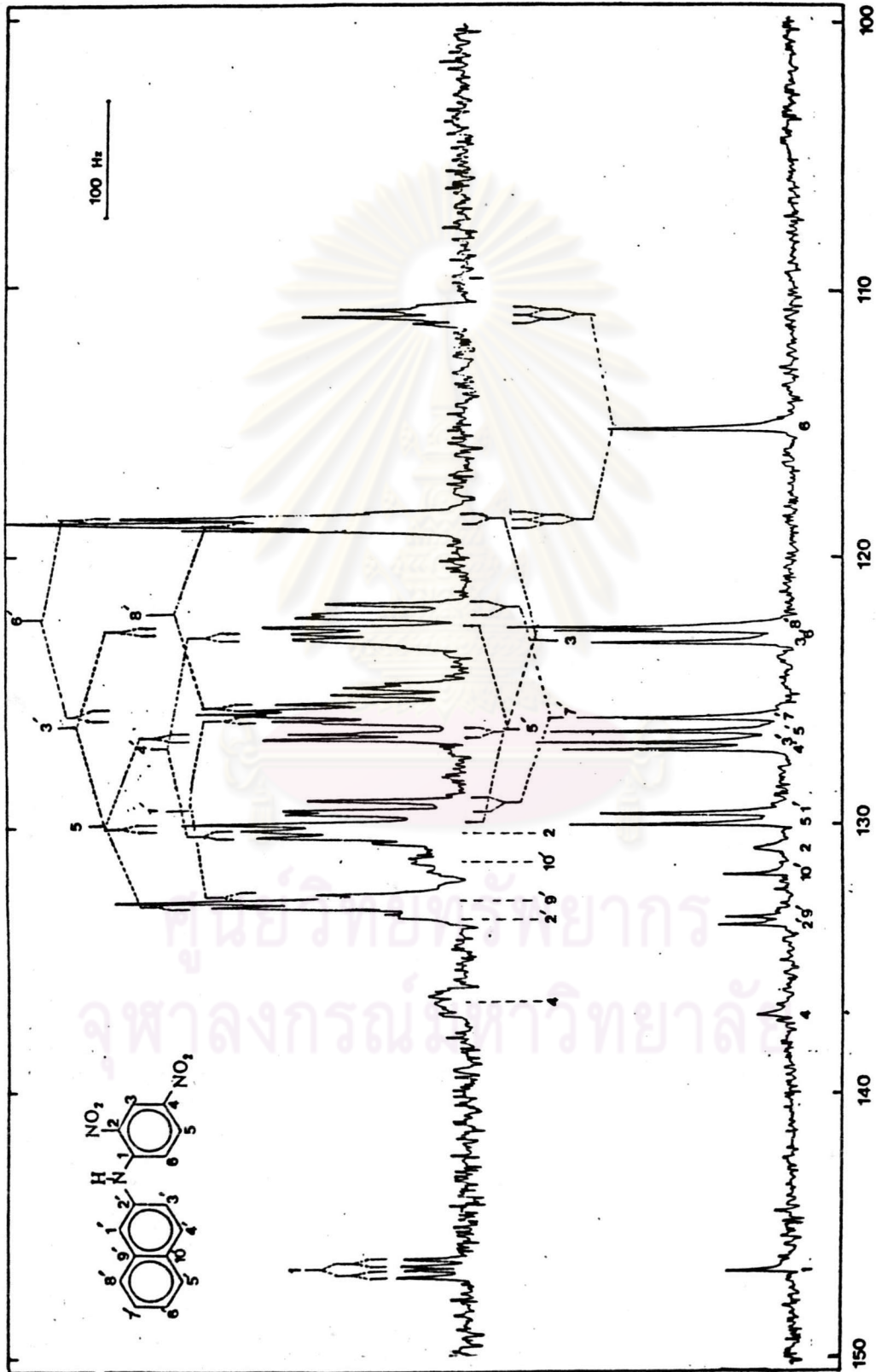
รูปที่ 71. คาร์บอนเอมเมอร์สเปกตรัมของสารประกอบ (X) แสดงเฉพาะส่วนขยายของ อะโรมาติกคาร์บอน (บน) เกณฑ์พิลลิ่งสเปกตรัม; (ล่าง) ไพเรตคอมบอยซ์พีลลิ่งสเปกตรัม



CHEMICAL SHIFT (ppm)

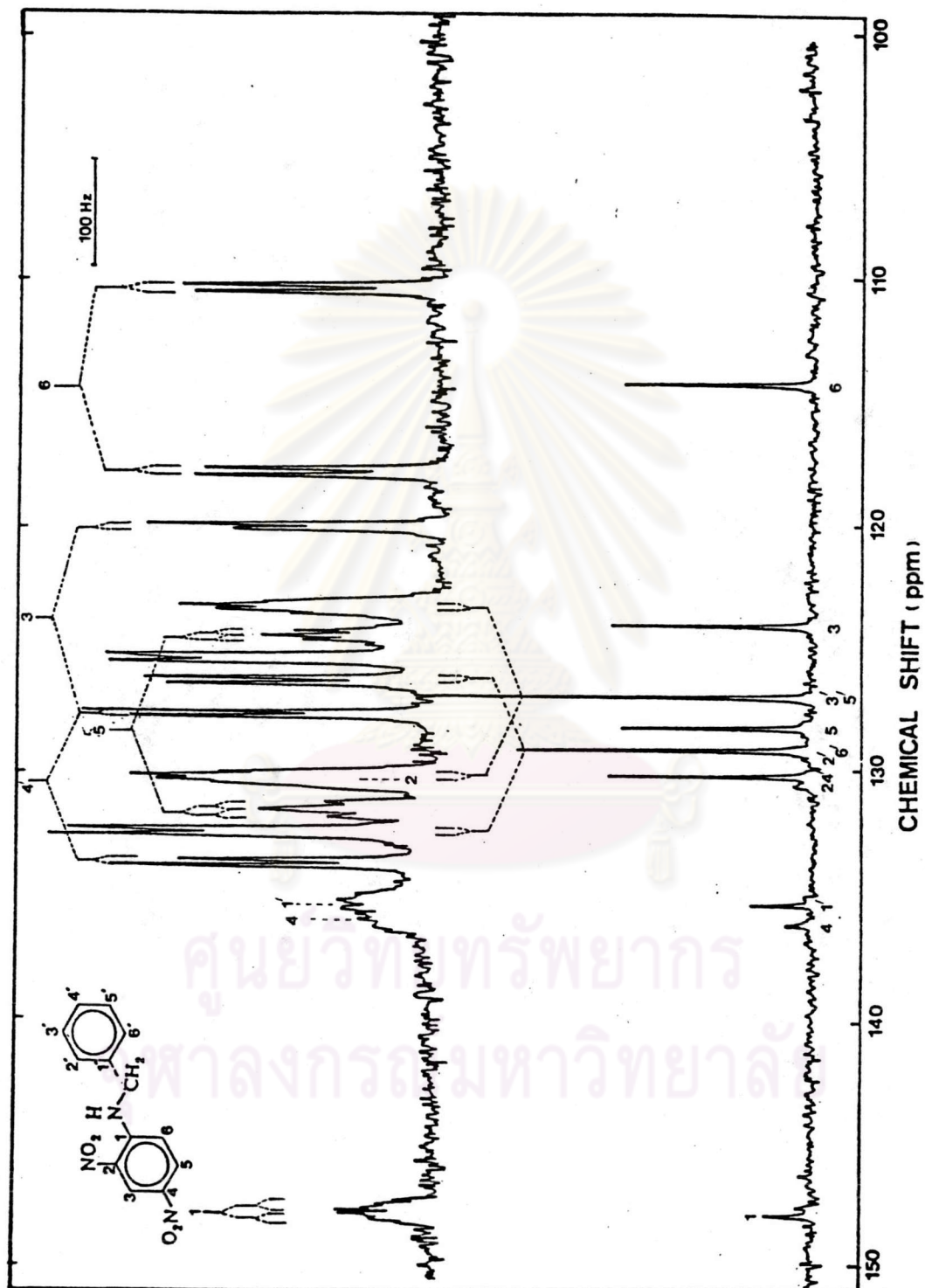
รูปที่ 72. คาร์บอนเนมเอมฮาร์สเปกตรัมของสารประกอบ (XI) แสดงเฉพาะส่วนขยายของ

อะโรมาติกคาร์บอน (บน) เกทดีคัลลิ่งสเปกตรัม; (ล่าง) โปรตอนเนมฮาร์สเปกตรัม

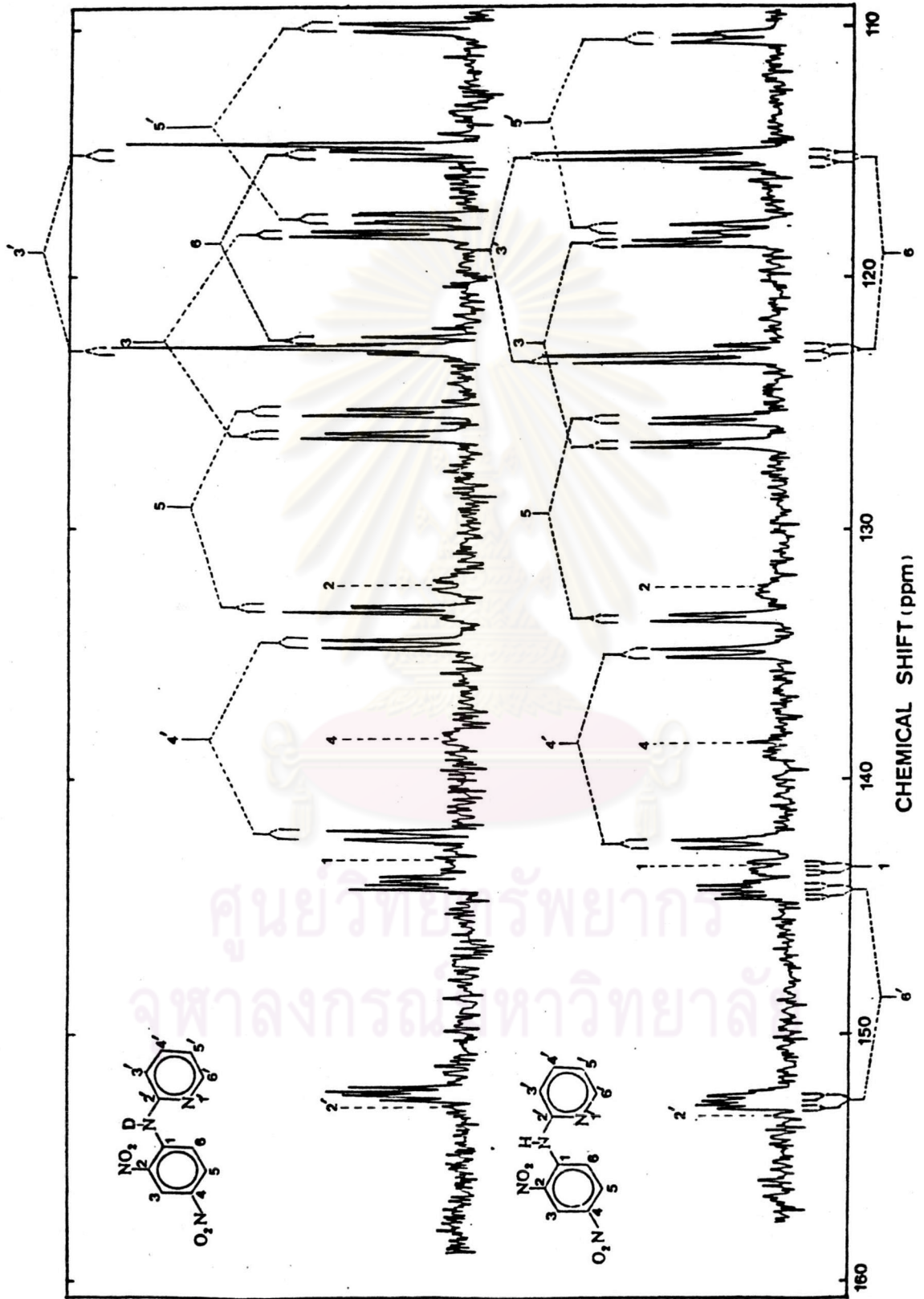


CHEMICAL SHIFT (ppm)

รูปที่ 73. คาร์บอนเอมเมอร์สเปกตรัมของสารประกอบ (XII) แสดงเฉพาะส่วนขยายของอะโรมาติกคาร์บอน (บน) เกทคัลทิงสเปกตรัม; (ล่าง) โปรตอนเอมเมอร์สเปกตรัม



รูปที่ 74. คาร์บอนเอ็นเอมอาร์สเปกตรัมของสารประกอบ (XIII) แสดงเฉพาะส่วนขยายของ อะโรมาติกคาร์บอน (บน) เกณฑ์พิงลิ้งสเปกตรัม; (ล่าง) ปรอทคอนนอยท์พิงลิ้งสเปกตรัม



รูปที่ 82. คาร์บอนเอเนมเออาร์สเปกตรัมของสารประกอบ (X) ก่อนและหลังการทำ D_2O exchange ใน $CDCl_3$

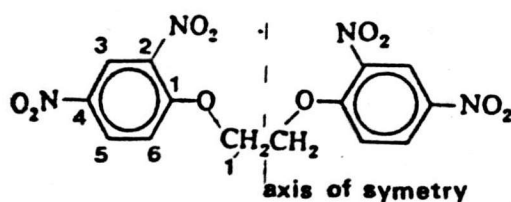
3.4.3. คาร์บอนเอนเอมอาร์สเปกตราของสารประกอบ 2,4-dinitrodiphenyl ethers (XIV) - (XVI)

cmr สเปกตราของสารประกอบ (XIV) - (XVI) แสดงไว้ในรูปที่ (55) - (57) และรูปที่ (75) - (77) แสดงเฉพาะส่วนขยายของอะโรมาติกคาร์บอนตามลำดับ ส่วนค่า δ_C และค่า $J_{C,H}$ ได้รายงานไว้ในตารางที่ 3.4.7 และ 3.4.8 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารประกอบ XIV-XVI ทำได้ทำนองเดียวกับ 3.4.1 โดยเปรียบเทียบกับ δ_C ของ 2,4-dinitroanisole (35) และผลงานของ G.W. Buchanan, G. Montaudo และ P. Finoccharo (22) ซึ่งได้รายงานค่า δ_C ของสารประกอบอนุพันธ์ diphenyl ethers ไว้แล้ว (แต่ยังไม่มียางานค่าโปรตอนคาร์บอนคัพปลิง)

3.4.4 คาร์บอนเอนเอมอาร์สเปกตราของสารประกอบ 2,4-dinitrophenylether ether (XVII) และสารประกอบ bis(2,4-dinitrophenyl) glycols (XVIII)-(XX)

cmr สเปกตราของสารประกอบ (XVII) - (XX) แสดงไว้ในรูปที่ (58)-(61) และรูปที่ (78) - (81) แสดงเฉพาะส่วนขยายของอะโรมาติกคาร์บอนตามลำดับ ส่วนตารางที่ 3.4.9 แสดงค่าเคมีคัลลิตี้ (δ_C) และค่าโปรตอนคาร์บอนคัพปลิง ($J_{C,H}$) ของสารประกอบดังกล่าว การกำหนดค่าเคมีคัลลิตี้ (δ_C) ของสารประกอบ (XVII) - (XX) นี้ทำได้ทำนองเดียวกับ 3.4.3 δ_C ของคาร์บอนในวงอะโรมาติกไนโตรเปรียบเทียบกับ δ_C ของ 2,4-dinitroanisole และ 2,4-dinitrodiphenyl ether (22)

เมื่อพิจารณา ^{13}C - $\left\{^1H\right\}$ สเปกตรัมของสารประกอบ XVIII ในรูปที่ (79) จะเห็นว่ามีสัญญาณเพียง 7 สัญญาณเท่านั้น คือที่ δ_C 156-116 ppm มี 6 สัญญาณและที่ δ_C 68.69 ppm มีอีก 1 สัญญาณ แสดงว่าโครงสร้างของสารประกอบ XVIII มีสมมาตร (symmetry) ในโมเลกุล สัญญาณที่ 68.69 ppm ให้สัญญาณ triplet ในเทคคัพปลิงสเปกตรา $^1J_{C-H}$ เท่ากับ 150.39 Hz คือ สัญญาณของคาร์บอนใน ethylene Oxy Chain



(XVIII)

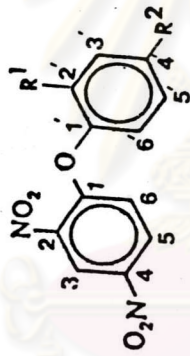
การกำหนดค่าเคมีคัลลิตี้ ที่ down field δ_C 156-116 ppm ทำได้โดยเปรียบเทียบกับ δ_C ของสารประกอบ XVII ประกอบกับ multiplicity ในเทคนิคผลิงสเปกตรัม ซึ่งได้สรุปไว้ในตารางที่ 3.4.9 ส่วนการกำหนดค่าเคมีคัลลิตี้ (δ_C) ของสารประกอบ XIX และ XX ก็ทำได้ในทำนองเดียวกับสารประกอบ XVIII ซึ่งพบว่าสารประกอบทั้งสามมีค่าเคมีคัลลิตี้ของคาร์บอนในวงอะโรมาติกในไตรกลีเคียวกัน ส่วนสัญญาณคาร์บอนที่ high field ใน ethoxy chain นั้น สารประกอบ XIX มี 2 สัญญาที่ 70.3 และ 68.5 ppm ส่วนสารประกอบ XX มี 3 สัญญา ที่ 70.92, 70.36 และ 68.8 ppm

การวัดโปรตอนคาร์บอนคัพปลิงของคาร์บอนทุกตำแหน่งสามารถวัดได้จากเทคนิคผลิงสเปกตราของสารประกอบ (XVIII) - (XX) ที่แสดงในรูป (79) - (81) ตามลำดับทำให้สามารถยืนยันค่าเคมีคัลลิตี้ของ quaternary คาร์บอนได้โดยดูจากค่า multiplicity ซึ่งพบว่า C-4 ให้สัญญาณที่ δ_C 138.5-138.9 เกิดคัพปลิง 2 พันธะกับ H-3 และ H-6 เท่านั้น การเกิด multiplicity ที่ต่างกันนี้ จึงทำให้การกำหนดค่าเคมีคัลลิตี้ของคาร์บอน 2 และ 4 ทำได้แน่นอนยิ่งขึ้น ดังที่ได้แสดงผลไว้ในตารางที่ 3.4.9

สัญญาณของ C-2 และ C-4 ของสารประกอบ (I)-(XVII) ในเทคนิคผลิงสเปกตรา มีลักษณะคล้ายกันคือ มีค่า δ_C ใกล้เคียงกัน มีลักษณะเป็นสัญญาณกว้างความเข้มต่ำซึ่งเป็นผลมาจาก quadrupolar effect ของไนโตรเจนนิวเคลียส (29) ทำให้วัด multiplicity หรือ ค่าโปรตอนคาร์บอนคัพปลิง ไม่ได้ แต่ในเทคนิคผลิงสเปกตราของสารประกอบ (XVII) - (XX) วัด multiplicity ของ C-2 และ C-4 นี้ได้ เนื่องจากโมเลกุลมีขนาดใหญ่มาก มีน้ำหนักโมเลกุลมากขึ้น จะมี relaxation time (T1) สั้นลง สามารถ relaxed ได้เร็วขึ้น (37) ทำให้ความเข้มสัญญาณสูงขึ้น (สูงกว่านิวเคลียสที่ relaxed ช้า)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

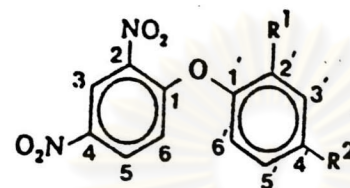
ตารางที่ 3.4.7 ค่ารบกวนเคมีคัลและค่าปริมาตรของคาร์บอน 1-6 ในวงอะโรมาติกไนโตรของสารประกอบ (XIV) - (XVI)



สารประกอบ	R ₁	R ₂	C-1 (dd)		C-2 (m)		C-3 (dd)		C-4 (m)		C-5 (dd)		C-6 (d)	
			Shift, δ	³ JH-3	Shift, δ	³ JH-5	Shift, δ	¹ JH-3	Shift, δ	³ JH-5	Shift, δ	¹ JH-5	Shift, δ	³ JH-3
XIV	H	H	156.24	9.85	139.47	8.45	122.90	173.83	141.37	5.86	128.81	170.90	118.45	168.94
XV	CH ₃	H	156.07	9.51	138.81	7.69	122.19	173.59	141.05	5.50	128.96	171.39	117.16	168.09
XVI	H	NO ₂	159.39	nd	140.46	nd	122.28	174.59	145.00	5.49	129.16	172.49	121.41	169.19

²J_{C₆-H₆}; ²J_{C₆-H₅} not detected. (nd)

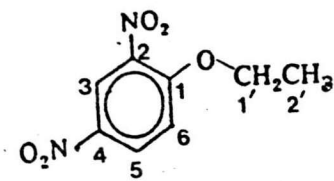
ตารางที่ 3.4.8 คาร์บอนเคมีคัลชิฟต์และค่าโปรตอนคาร์บอนคัลลิ่งของคาร์บอนในวงพีนิลของสารประกอบ (XIV) - (XVI)



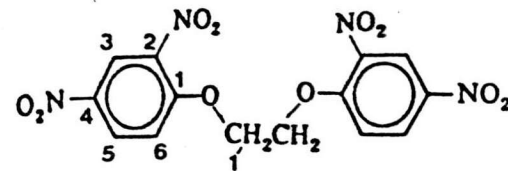
สารประกอบ	C-1' _(m)	C-2'				C-3' (dd)			C-4'				C-5'				C-6'				R		
	δ_c	δ_c	$^1J_{-H2'}$	$^3J_{-H4'}$	$^3J_{-H6'}$	δ_c	$^1J_{-H3'}$	$^3J_{-H5'}$	δ_c	$^1J_{-H4'}$	$^3J_{-H2'}$	$^3J_{H-6'}$	δ_c	$^1J_{-H5'}$	$^2J_{-H4'}$	$^2J_{-H6'}$	$^3J_{-H3'}$	δ_c	$^1J_{-H6'}$	$^3J_{-H2'}$	$^3J_{-H4'}$	δ_c	$^1J_{C-H}$
XIV (R ₁ =R ₂ =H)	153.51	120.57 (ddd)	164.06	7.33	4.88	130.71	163.09	8.79	126.64 (ddd)	163.09	6.84	6.84	130.71 (dd)	163.09	nd	nd	8.79	120.57 (ddd)	164.06	7.33	4.88	-	-
XV (R ₁ =CH ₃ , R ₂ =H)	151.34	130.33 (m)	nd	nd	nd	128.13	161.50	7.69	127.01 (dd)	162.60	-	7.69	132.42 (m)	162.04	5.49	5.49	9.30	120.92 (dd)	161.50	-	7.69	15.8 (d)	128.54
XVI (R ₁ =H, R ₂ =NO ₂)	153.39	119.36 (dd)	166.18	-	4.39	126.43	170.39	5.49	143.30 (m)	nd	nd	nd	126.43 (dd)	170.39	-	-	5.49	119.36 (dd)	116.18	-	4.39	-	-

*nd = not detected

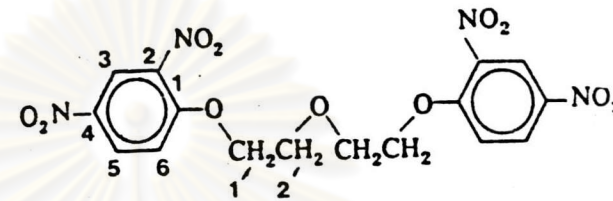
ตารางที่ 3.4.9 คาร์บอนเคมีคัลชิฟต์และค่าโปรตอนคาร์บอนคัลลิ่งของสารประกอบ (XVII) - (XX)



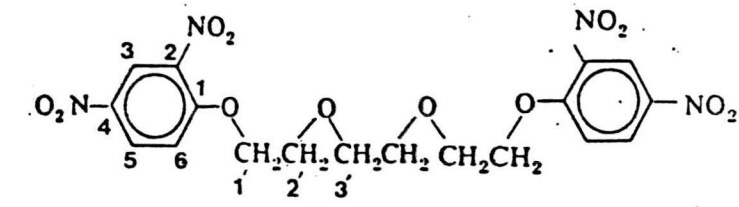
(XVII)



(XVIII)



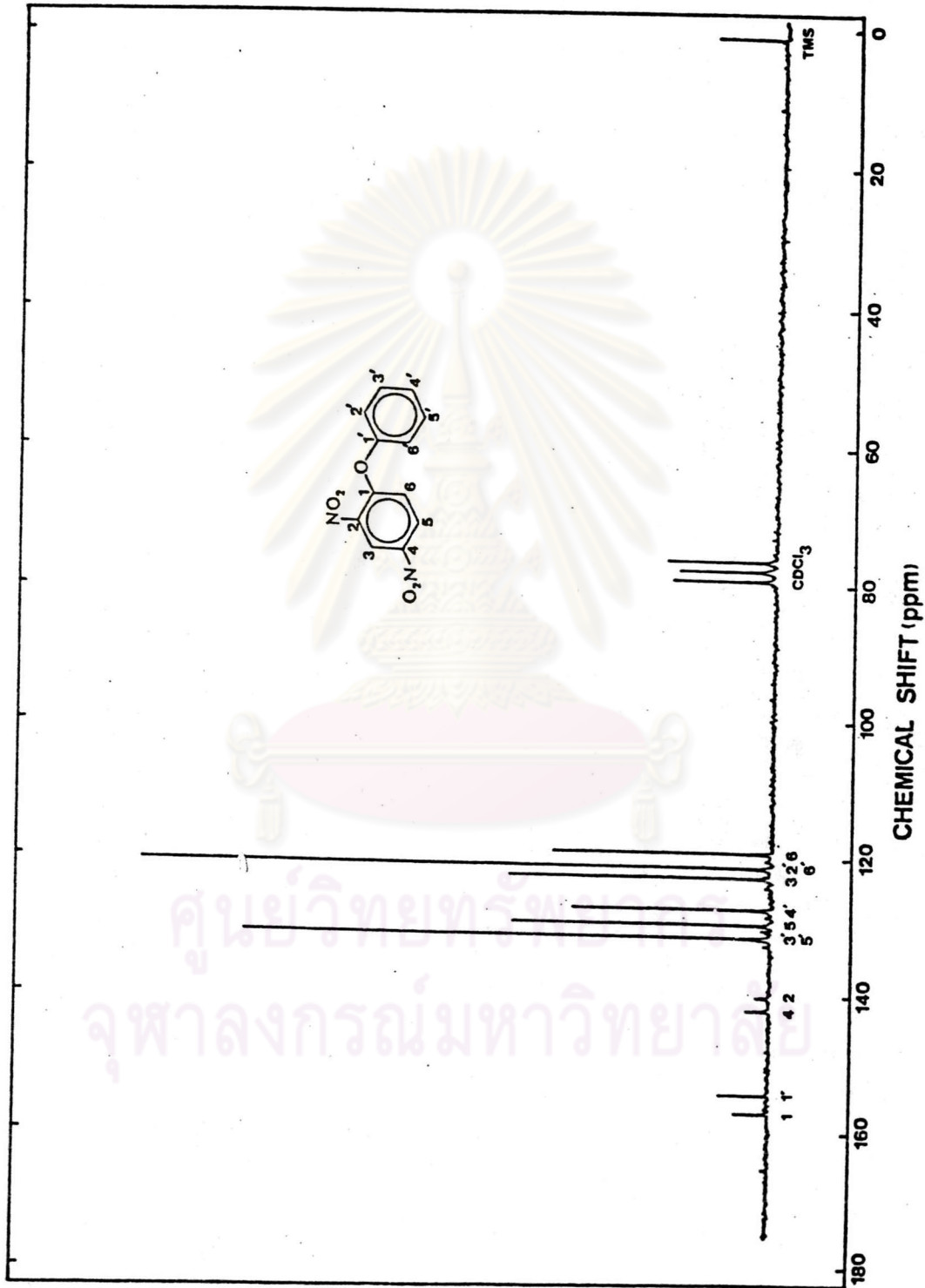
(XIX)



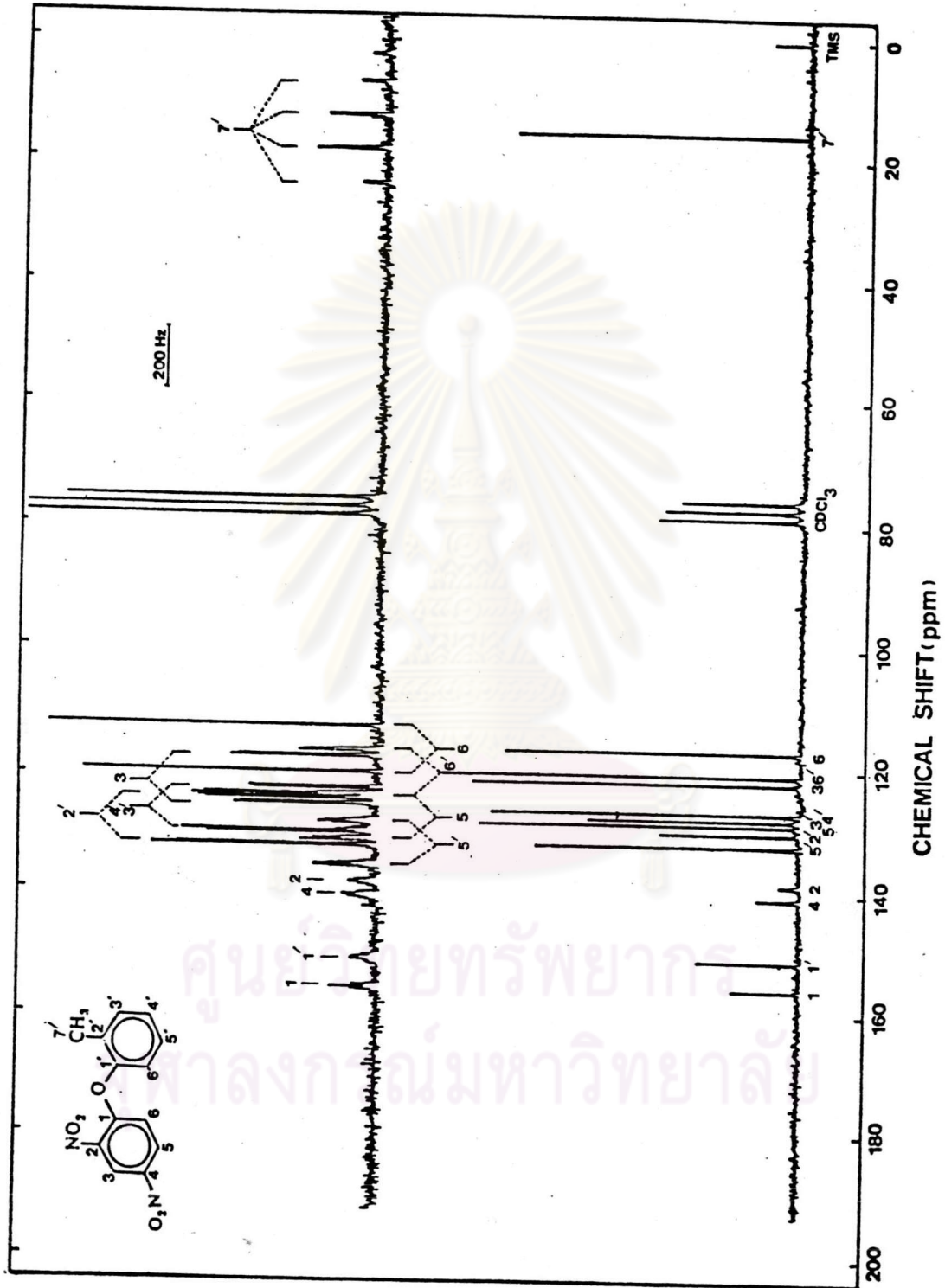
(XX)

สารประกอบ	c-1 (dd)			c-2 (dd)			c-3 (dd)			c-4 (ddd)				c-5 (ddd)				c-6 (d)		c1' (t)		c-2'		c-3' (t)	
	δ_c	$^3J_{H-3}$ $^3J_{H-5}$		δ_c	$^2J_{H-3}$ $^3J_{H-6}$		δ_c	$^1J_{H-3}$ $^3J_{H-5}$		δ_c	$^2J_{H-3}$ $^2J_{H-5}$ $^3J_{H-6}$			δ_c	$^1J_{H-5}$ $^2J_{H-6}$ $^3J_{H-3}$			δ_c	$^1J_{H-6}$	δ_c	$^1J_{C-H}$	δ_c	$^1J_{C-H}$	δ_c	$^1J_{C-H}$
		δ_c	$^3J_{H-3}$		$^3J_{H-5}$	δ_c		$^2J_{H-3}$	$^3J_{H-6}$		δ_c	$^1J_{H-3}$	$^3J_{H-5}$		δ_c	$^2J_{H-3}$	$^2J_{H-5}$		$^3J_{H-6}$		δ_c		$^1J_{H-5}$		$^2J_{H-6}$
XVII	156.80	7.81	9.37	138.96	nd	nd	121.75	162.37	6.24	139.84	nd	nd	nd	129.11	159.25	nd	6.24	114.38	162.37	66.75	143.64	14.29	131.15	-	-
*XVIII	155.33	7.81	9.77	138.73	4.88	8.79	121.00	173.83	5.86	139.90	3.91	4.88	10.74	129.07	173.83	1.95	5.86	116.06	171.87	68.69	150.39	-	-	-	-
*XIX	155.81	7.33	8.79	138.47	4.40	8.30	120.96	173.83	5.86	139.47	4.88	5.37	10.26	129.02	170.90	2.90	5.86	115.85	170.90	70.30	148.44	68.52	143.55	-	-
XX	156.64	7.81	10.74	138.88	4.88	6.84	121.67	165.04	5.86	140.00	4.88	5.86	9.77	128.91	161.13	-	5.86	114.74	166.02	70.92	147.46	70.40	142.58	68.8	141.60

* ใช้ตัวทำละลายผสมระหว่างคลอโรฟอร์ม-ดี กับไดเมทิลซัลฟอกไซด์-ดี6

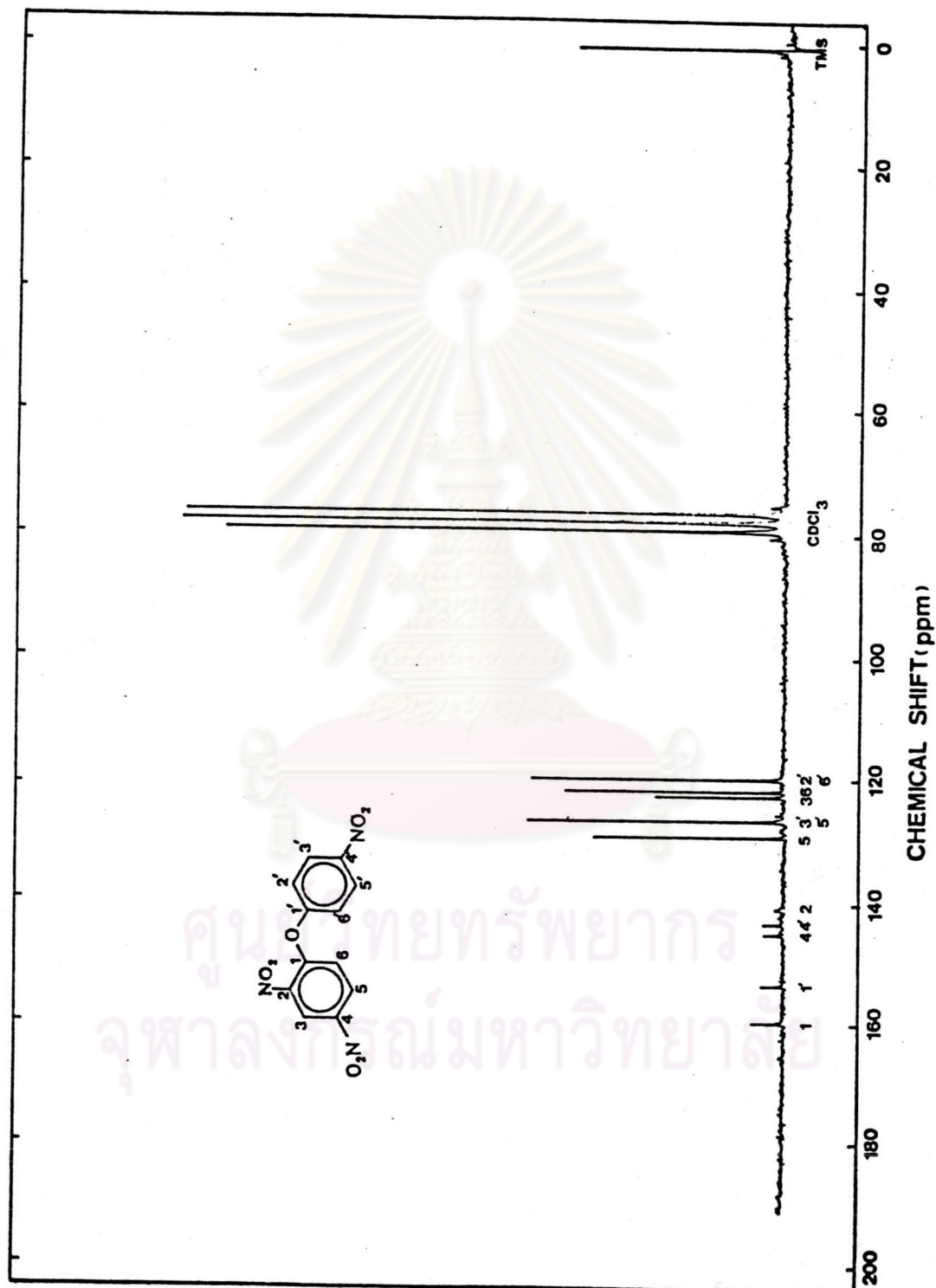


รูปที่ 55. คาร์บอนเอ็นเอ็มอาร์ 13C ของ 1,4-ไดไนโตรเบนซีน (XIV) ใน CDCl₃
 ความเข้มข้น 0.25 โมลาร์



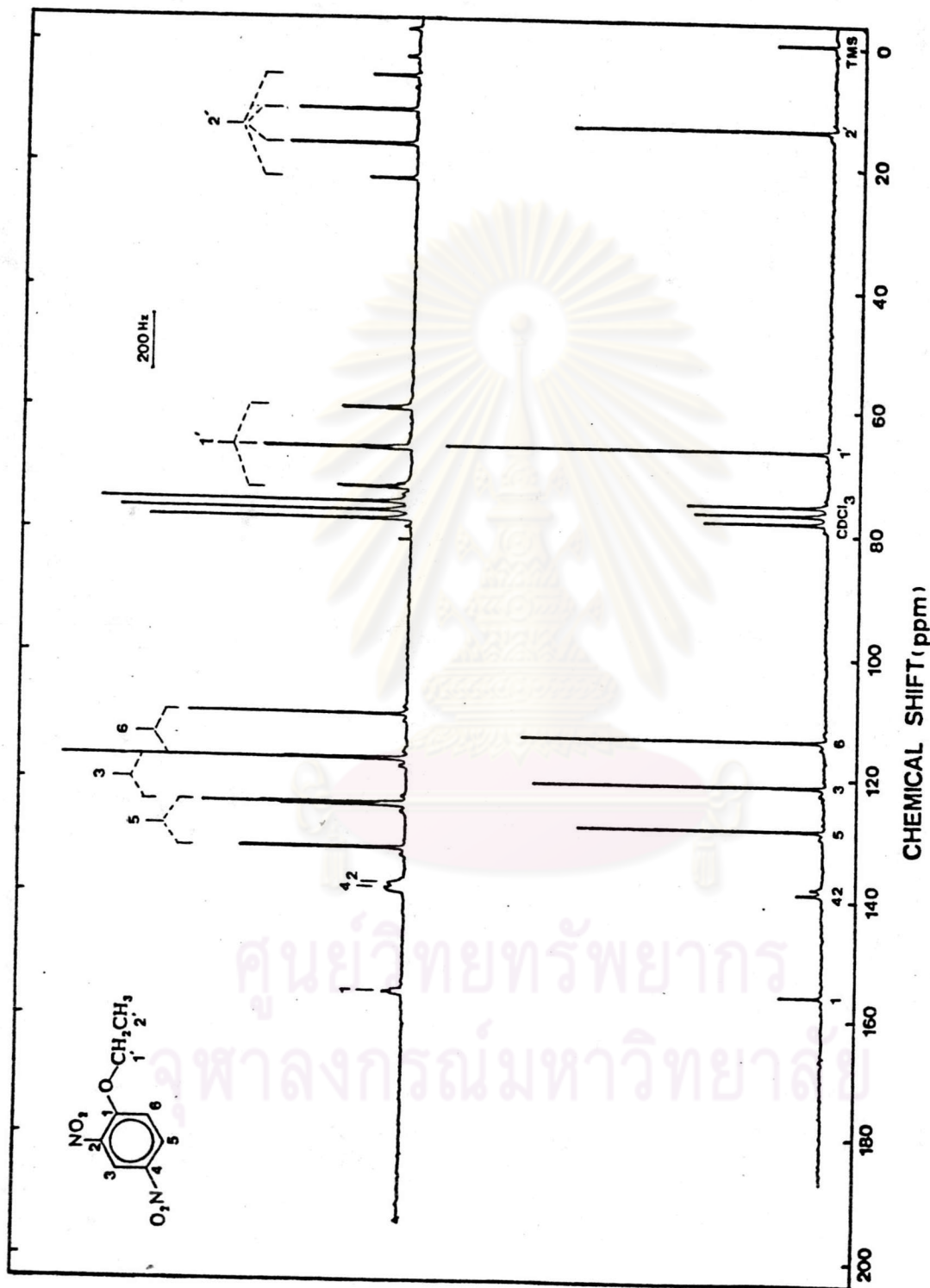
รูปที่ 56. คาร์บอน เอ็มเออาร์สเปกตรัมของสารประกอบ (XV) ใน CDCl₃ ความเข้มข้น 0.25 โมลาร์

(บน) เกทคัพปลิงสเปกตรัม; (ล่าง) โปรตอนเอมอาร์สเปกตรัม

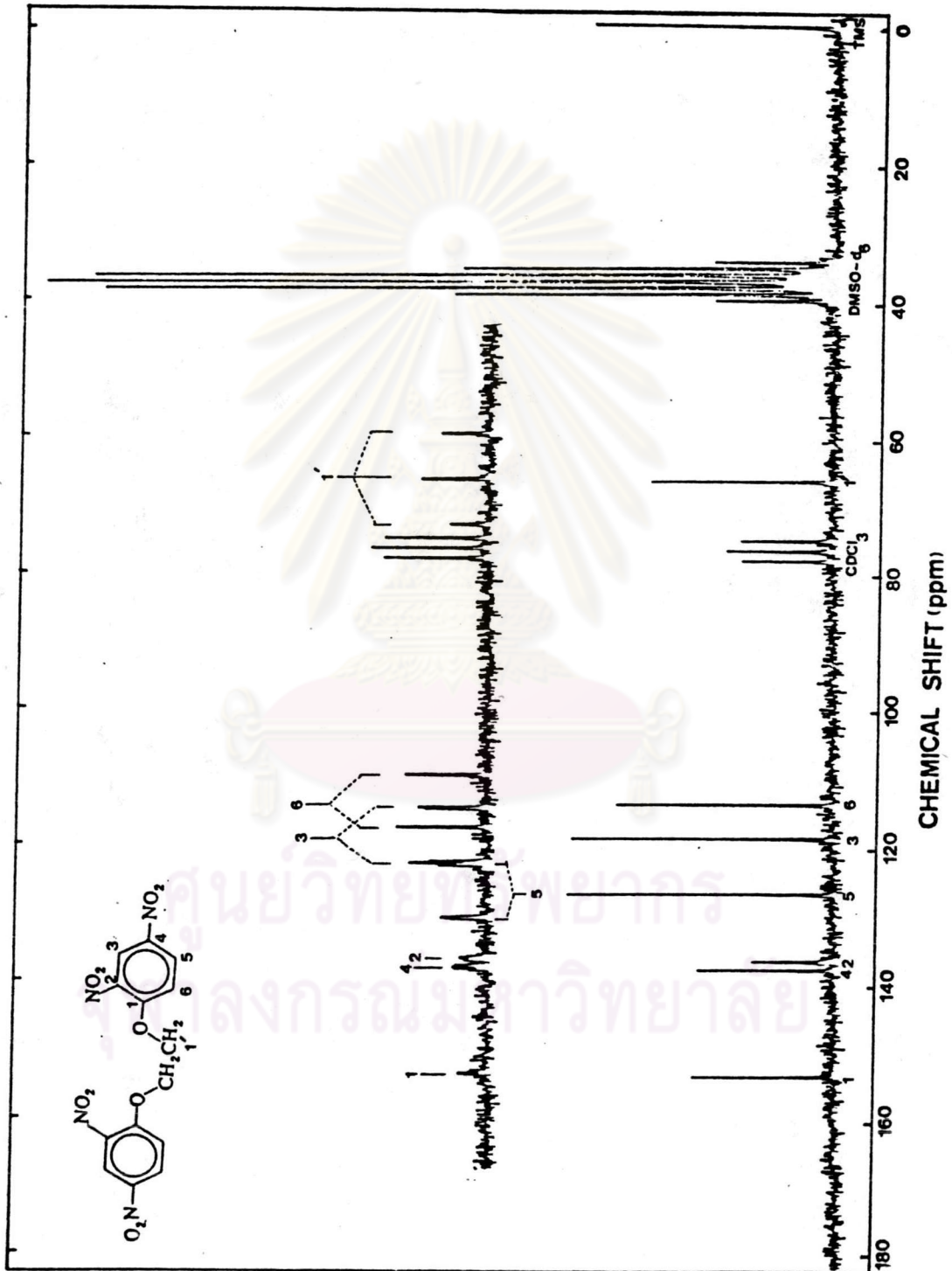


รูปที่ 57. คาร์บอนเนเอมอาร์ 13C ของ 1,4-ไดไนโตรเบนซีน (XVI) ใน CDCl₃

ความเข้มข้น 0.25 โมลาร์

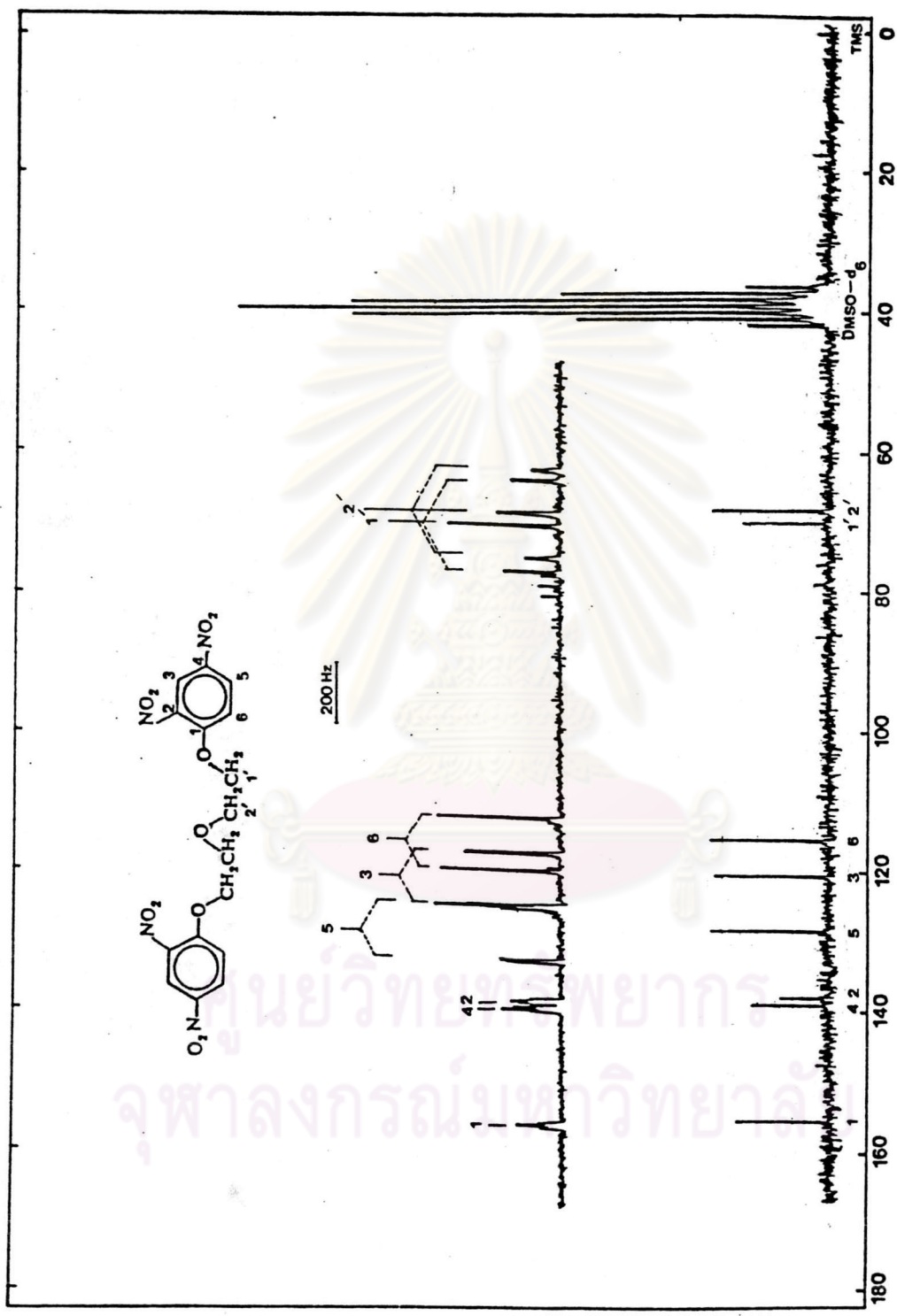


รูปที่ 58. คาร์บอนเอมเมอรัสเปกตรัมของสารประกอบ (XVII) ใน CDCl₃ ความเข้มข้น 0.25 โมลาร์ (บน) เกทคัพปลิงสเปกตรัม; (ล่าง) โปรตอนบอยคัพปลิงสเปกตรัม



รูปที่ 59. ค่าบวมของสเปกตรัมของสารประกอบ (XVIII) ใน CDCl₃ ความเข้มข้น 0.12 โมลาร์

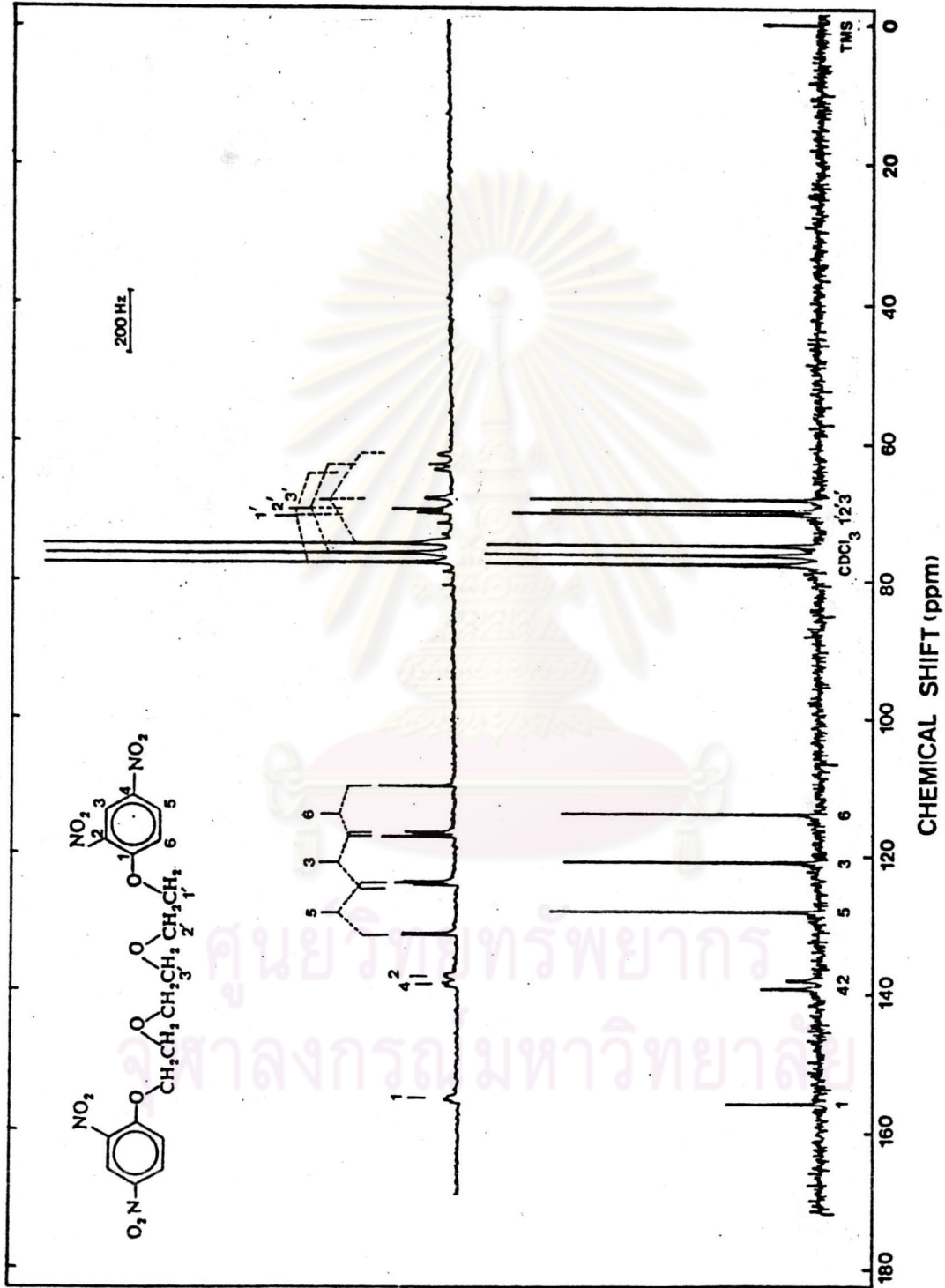
(บน) เกณฑ์ฟลิ้งสเปกตรัม; (ล่าง) โปรตอนของซิติฟลิ้งสเปกตรัม



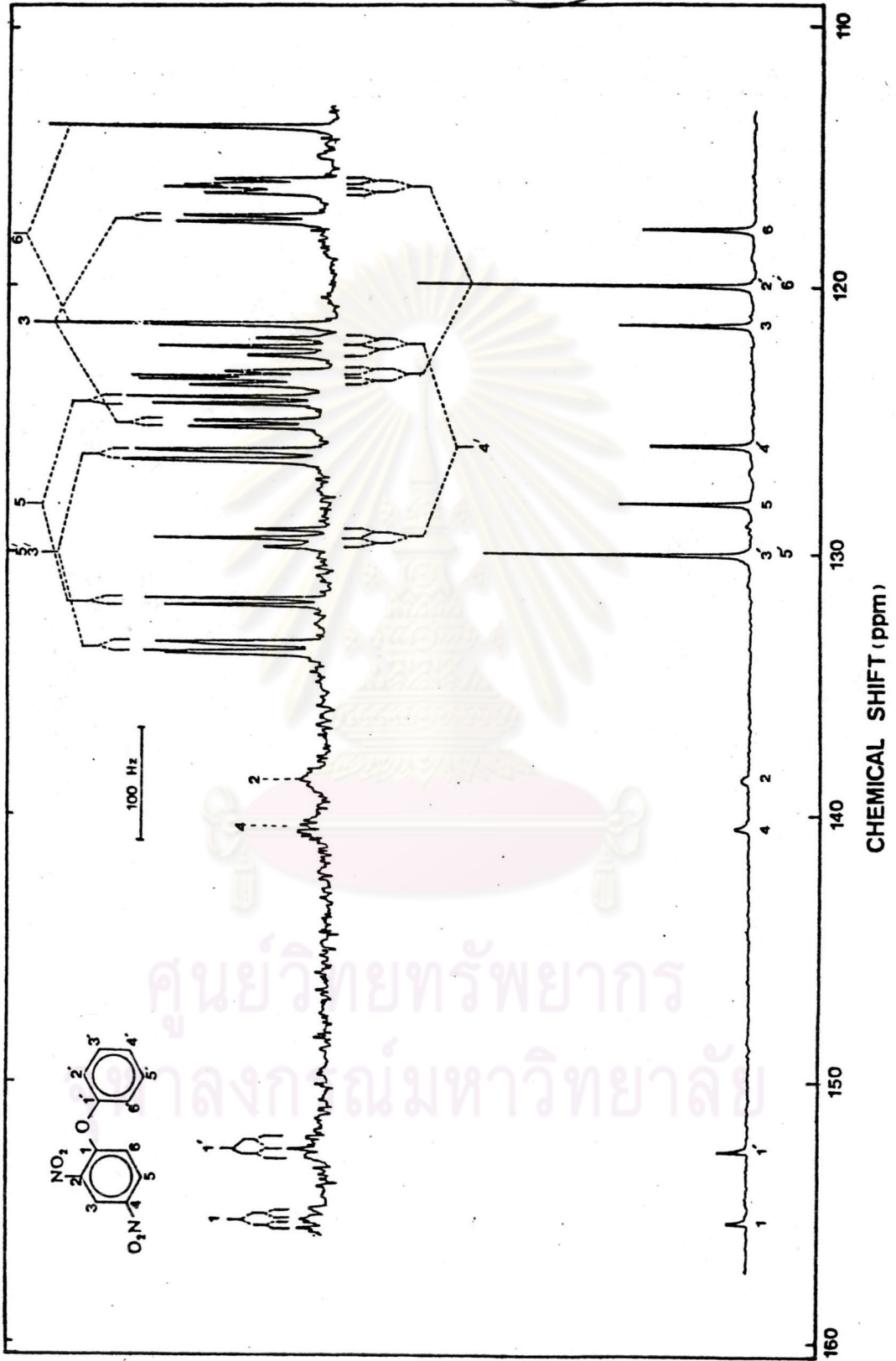
CHEMICAL SHIFT (ppm)

รูปที่ 60. คาร์บอนเอมเมอร์สเปกตรัมของสารประกอบ (XIX) ใน CDCl₃ + DMSO-d₆ ความเข้มข้น 0.12 โมลาร์

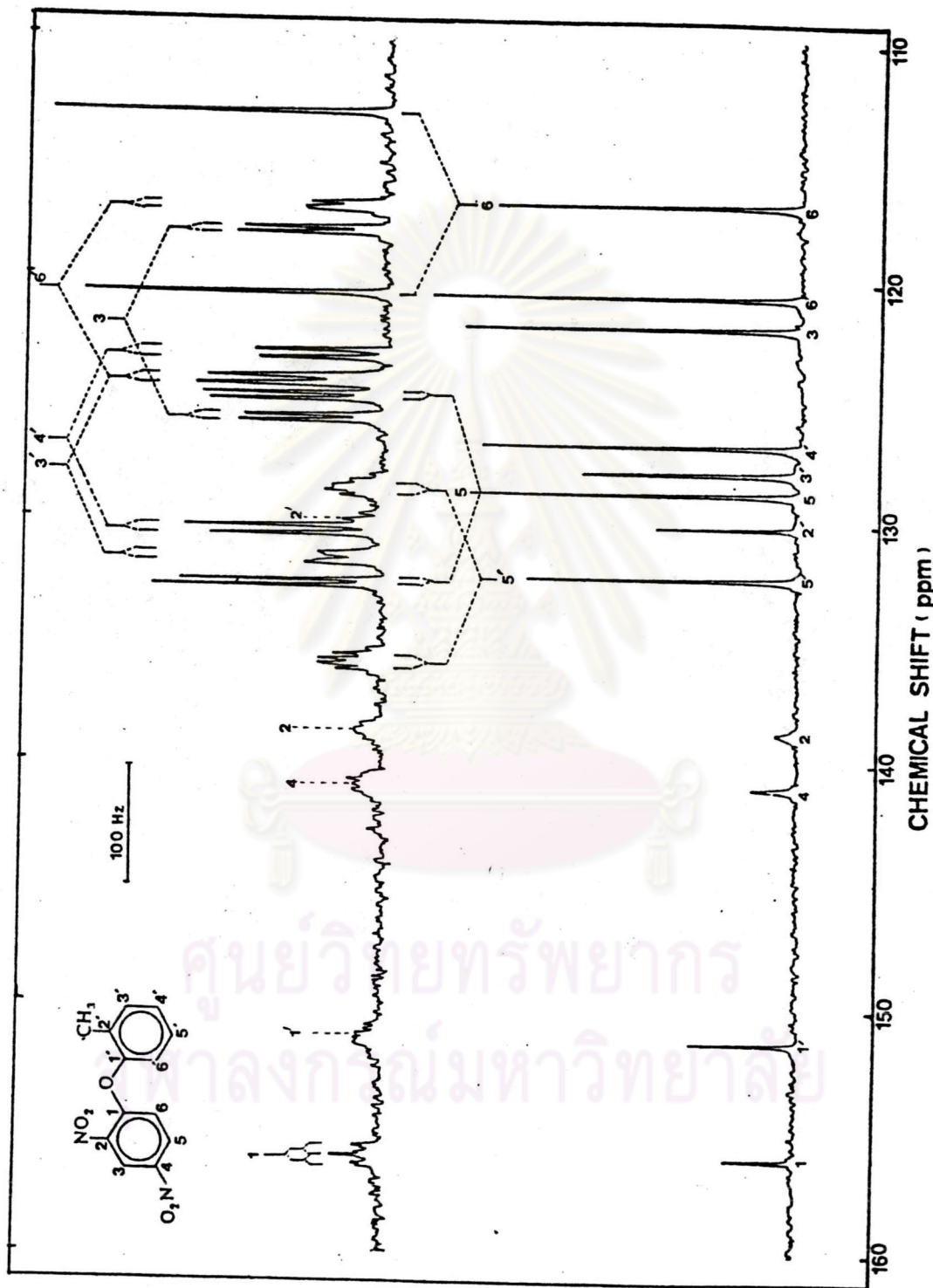
(บน) เกทคัททิงสเปกตรัม; (ล่าง) โปรตอนเอมเมอร์สเปกตรัม



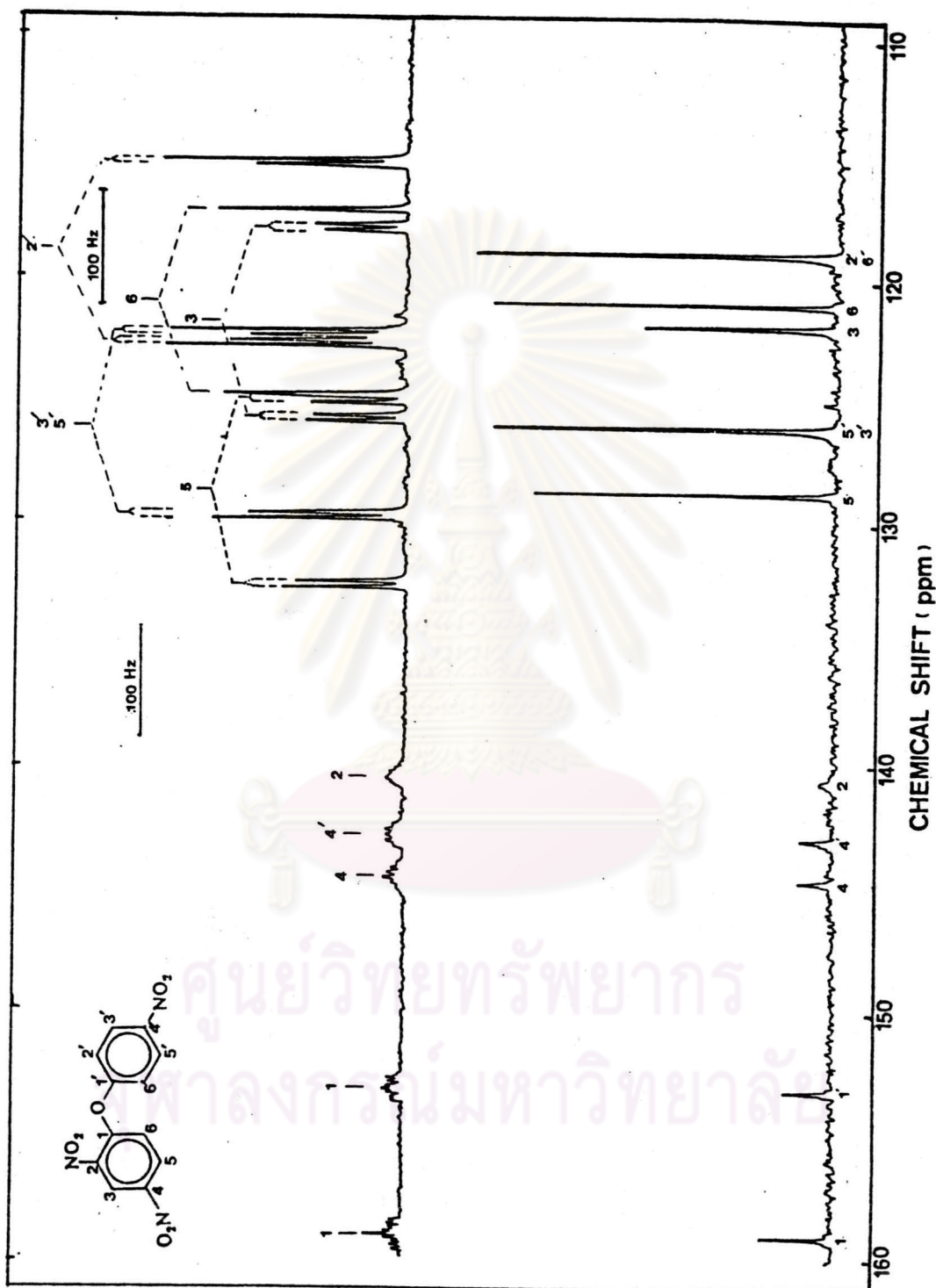
รูปที่ 61. คาร์บอนเอ็นเอ็มเออาร์สเปกตรัมของสารประกอบ (XX) ใน CDCl₃ ความเข้มข้น 0.12 โมลาร์ (บน) เกทส์ฟลิ่งสเปกตรัม; (ล่าง) โปรตอนเอซซึคัลฟลิ่งสเปกตรัม



รูปที่ 75. คาร์บอน เอนเอมอาร์สเปกตรัมของสารประกอบ (XIV) แสดงเฉพาะส่วนขยายของ อะโรมาติกคาร์บอน (บน) เกณฑ์พิสัยสเปกตรัม; (ล่าง) ปรากฏการณ์พีคพิงสเปกตรัม

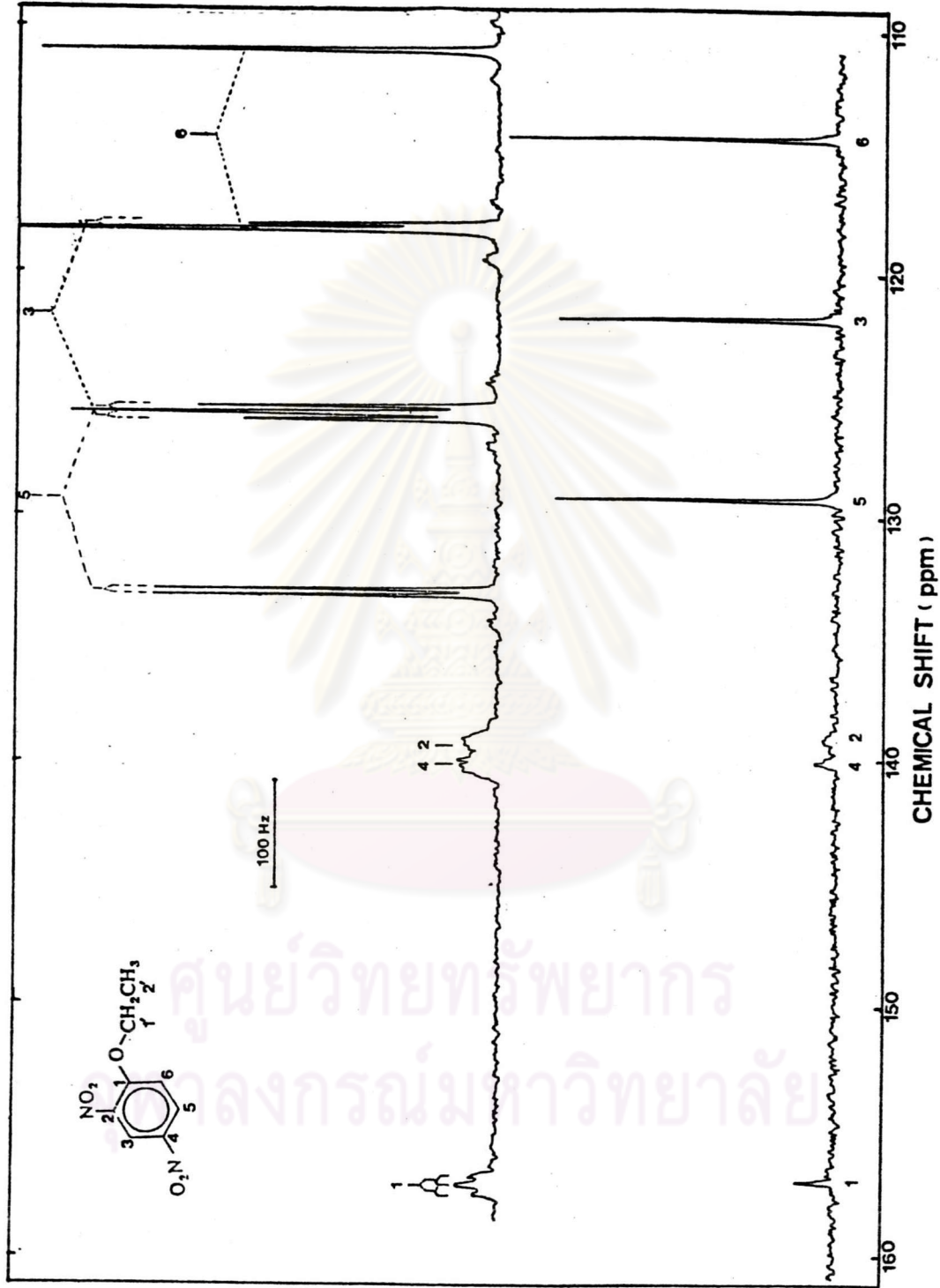


รูปที่ 76. คาร์บอนเอมเมอร์สเปกตรัมของสารประกอบ (XV) แสดงเฉพาะส่วนขยายของ อะโรมาติกคาร์บอน (บน) เกณฑ์คัพปลิงสเปกตรัม; (ล่าง) วัฏธอนบอยซ์คัพปลิงสเปกตรัม



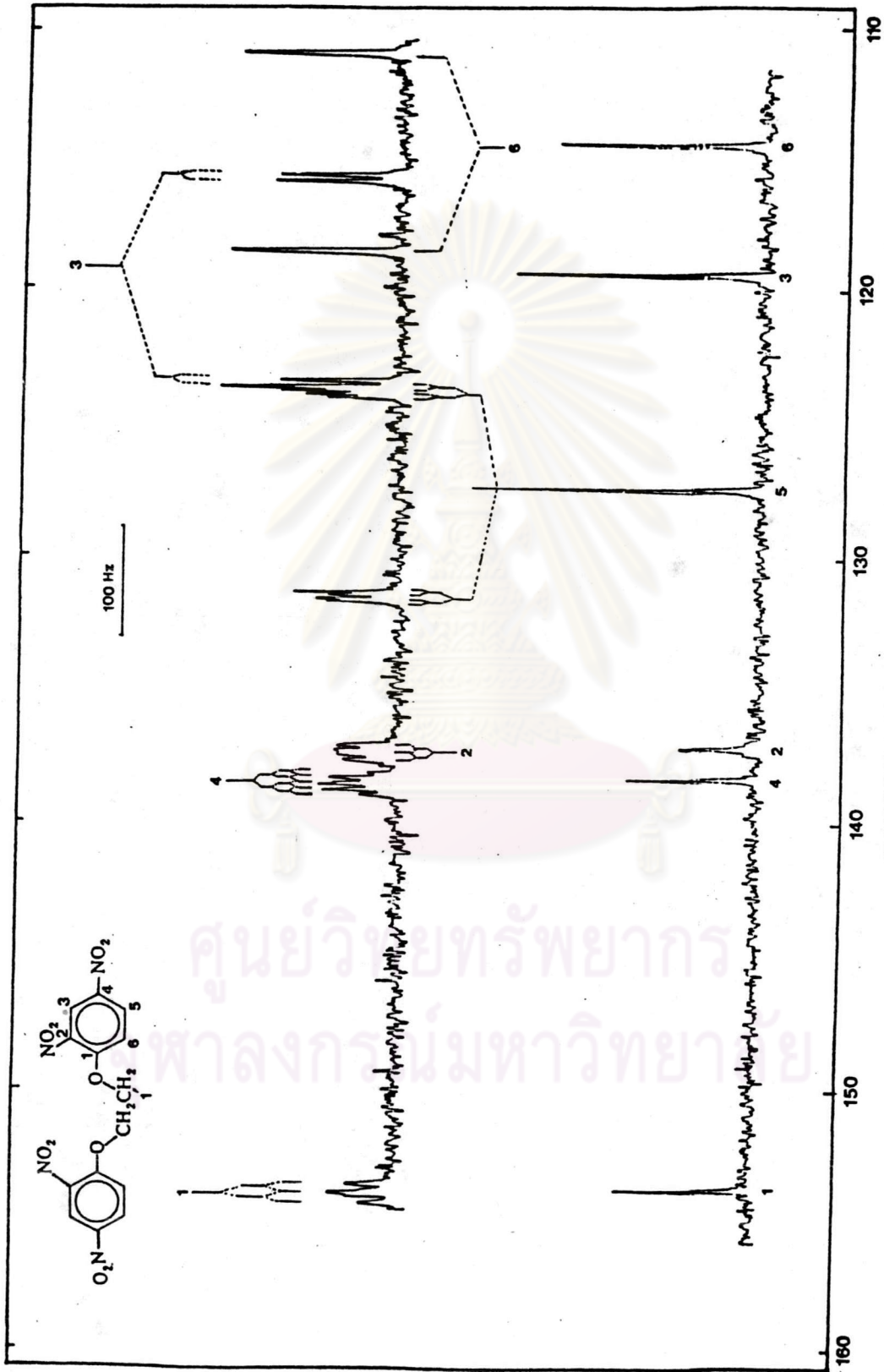
รูปที่ 77. คาร์บอนเฮนเอ็มอาร์สเปกตรัมของสารประกอบ (XVI) แสดงเฉพาะส่วนขยายของ

อะโรมาติกคาร์บอน (บน) เกณฑ์พิทลิ่งสเปกตรัม; (ล่าง) ไซรคอนบอยซ์พิทลิ่งสเปกตรัม

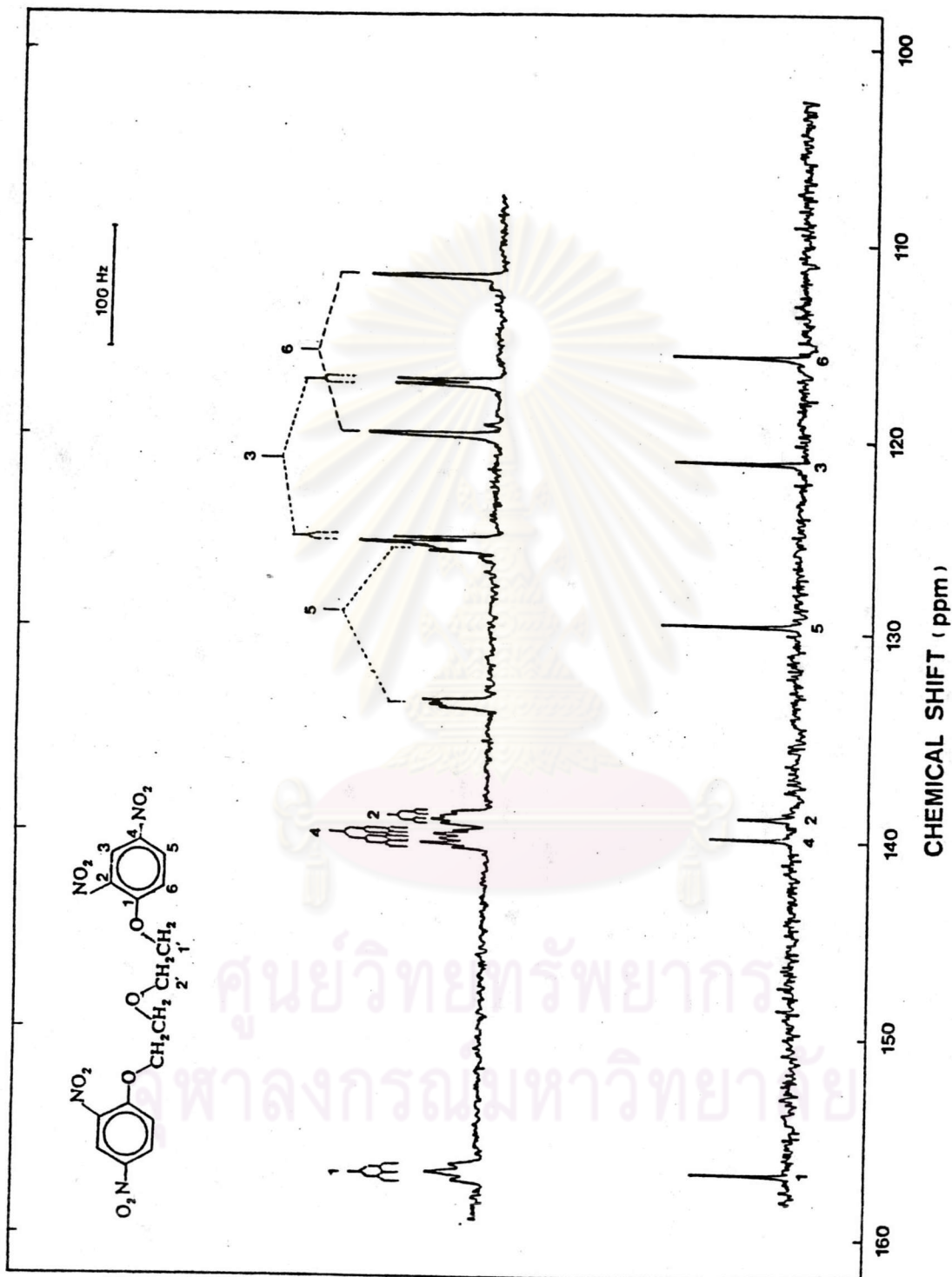


รูปที่ 78. คาร์บอนเนมเมอร์สเปกตรัมของสารประกอบ (XVII) แสดงเฉพาะส่วนขยายของ

อะโรมาติกคาร์บอน (บน) เกณฑ์คัทลิงสเปกตรัม; (ล่าง) โปรตอนนอยซ์คัทลิงสเปกตรัม

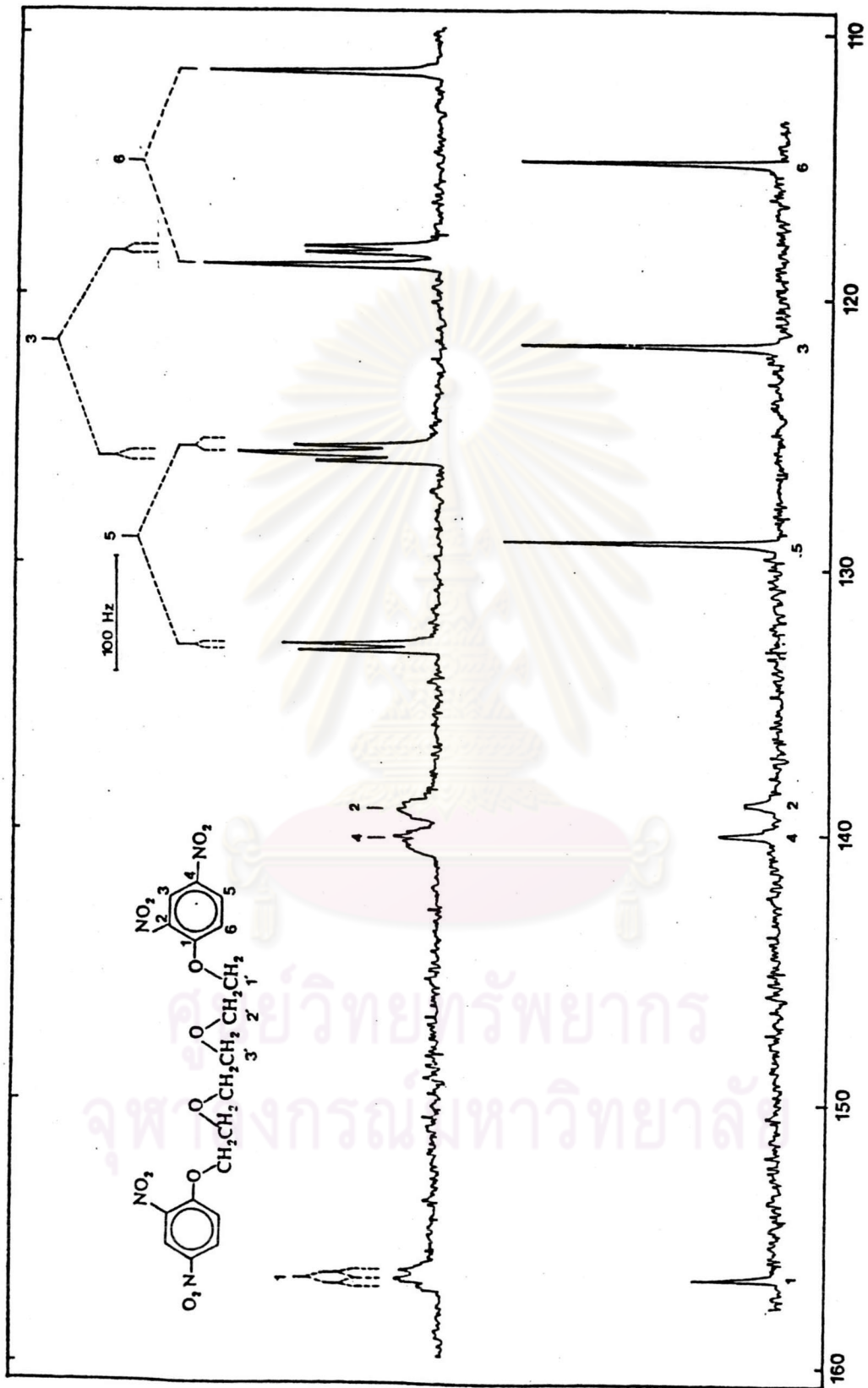


รูปที่ 79. คาร์บอนเอมเมอร์สเปกตรัมของสารประกอบ (XVIII) แสดงเฉพาะส่วนขยายของ อะโรมาติกคาร์บอน (บน) เกทิลลิ้งสเปกตรัม; (ล่าง) โปรตอนเอมเมอร์สเปกตรัม



รูปที่ 80. ค่ารับบอน เอนแมทวีสเปกตรัมของสารประกอบ (XIX) แสดงเฉพาะส่วนขยายของ อะโรมาติกคาร์บอน (บน) เกณฑ์พิทลิ่งสเปกตรัม; (ล่าง) โปรแกรมขยายพีทลิ่งสเปกตรัม

ศูนย์วิทยุทรัพยากร
ศาลากลางกรมมหาวิทยาลัย



CHEMICAL SHIFT (ppm)

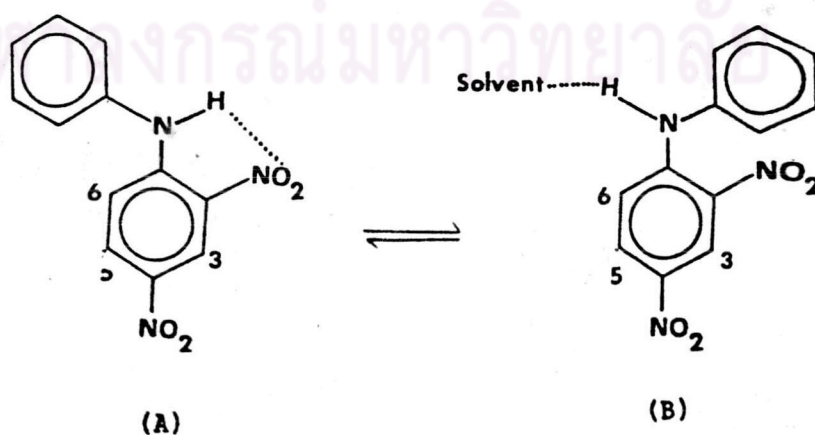
รูปที่ 81. คาร์บอนเอเนมอรัสเปกตรัมของสารประกอบ (XX) แสดงเฉพาะส่วนขยายของ

อะโรมาติกคาร์บอน (บน) เกทคัพปลิงสเปกตรัม; (ล่าง) ปรอทคอมบอยซีคัพปลิงสเปกตรัม

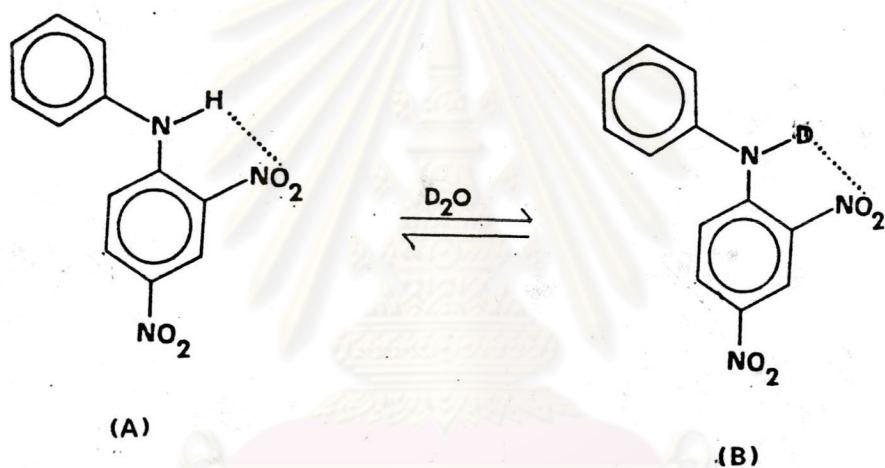
3.5 การศึกษาพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลของสารประกอบ 2,4-dinitrodiphenylamines โดยใช้ผลจากการทำเทคนิคคัพปลิงสเปกตรัม

ในโมเลกุลของ 2,4-dinitrodiphenylamines มีโปรตอนของหมู่ NH ที่เป็น labile โปรตอนสามารถเกิด chemical exchange กับตัวทำละลายได้ เมื่อใช้ตัวทำละลายที่มีขั้วแรง (DMSO- d_6) จะเกิด พันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลกับส่วน polar ของตัวทำละลาย แต่ถ้าใช้ตัวทำละลายที่มีขั้วอ่อน ($CDCl_3$) จะเกิดพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลระหว่างโปรตอนของหมู่ N-H กับ อะตอมออกซิเจนของหมู่ไนโตรเจนได้ดีกว่า ฉะนั้นโมเลกุลของสารประกอบนี้จะมี conformation ที่สำคัญ 2 แบบ คือ conformer (A) มีพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุล และ conformer (B) เกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลกับตัวทำละลาย โดยการทำให้ cmr แบบเทคนิคคัพปลิงสเปกตรัม

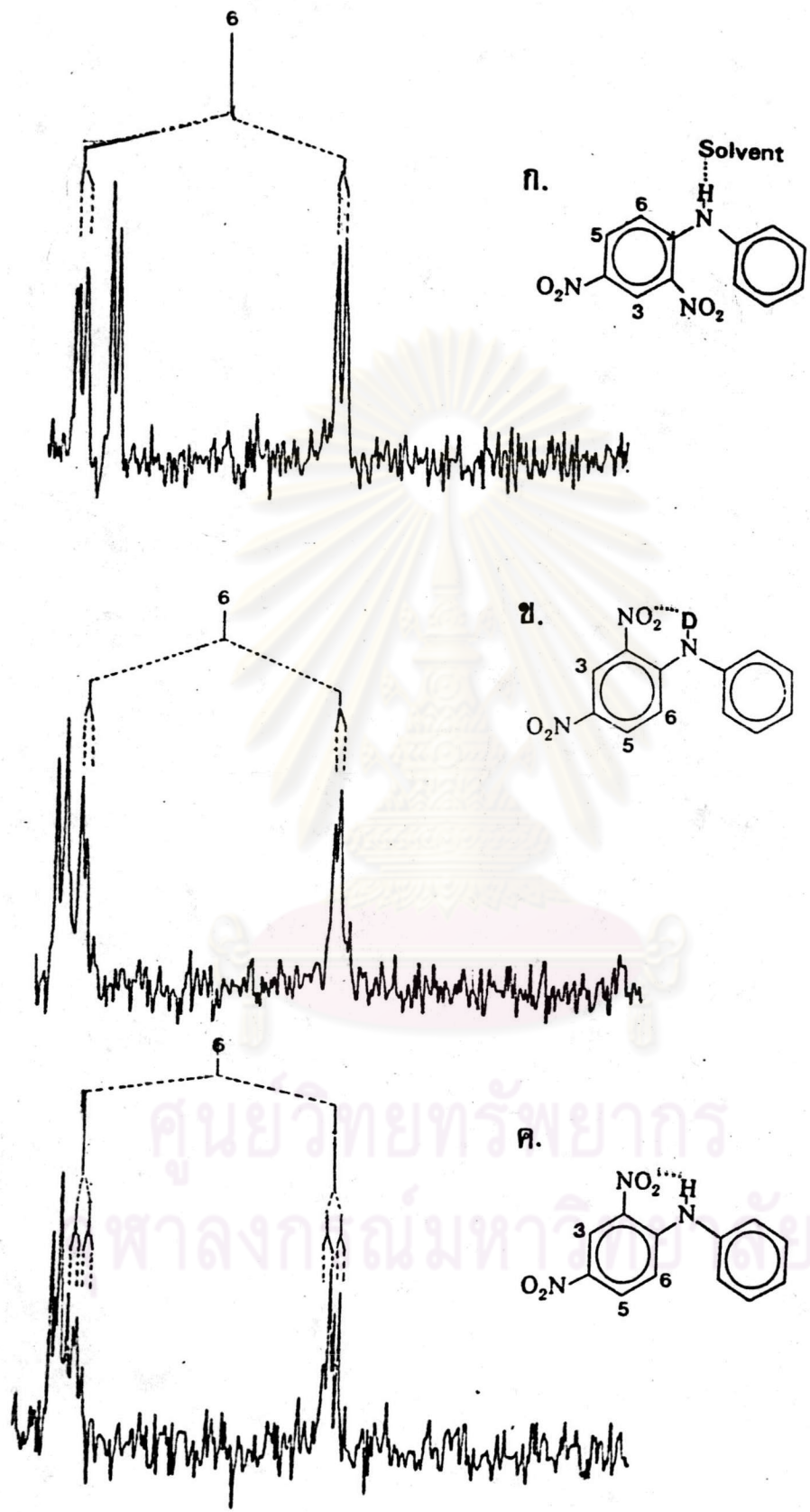
เทคนิคคัพปลิงสเปกตรัมของสารประกอบ (I) รูปที่ (62) แสดงสัญญาณของ C-6 ที่ δ_C high field ที่สุด มีการแยกของสัญญาณเป็น ddd เพราะสามารถเกิดคัพปลิง 1 พันธะกับ H-6 คัพปลิง 2 พันธะกับ H-5 และคัพปลิง 3 พันธะกับ NH โปรตอนการเกิดพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุล ทำให้โมเลกุลอยู่ในลักษณะที่ค่อนข้างคงตัว (rigid) เกิด conformer A มาก จึงสามารถวัดค่าคัพปลิงระยะยาวระหว่าง C-6 กับ NH โปรตอนได้ มีค่าเท่ากับ 6.59 Hz $^3J_{C-6,NH}$ เป็น anti คัพปลิง เมื่อใช้ $CDCl_3$ เป็นตัวทำละลาย แต่เมื่อเปลี่ยนชนิดตัวทำละลายเป็น DMSO- d_6 ที่มีขั้วแรงกว่า $CDCl_3$ วัดเทคนิคคัพปลิงสเปกตรัม ไม่พบ $^3J_{C6,NH}$ การแยกของสัญญาณเปลี่ยนเป็น dd เหลือแต่ $^1J_{C6,H}$ และ $^2J_{C6,H5}$ แสดงว่าเมื่อใช้ตัวทำละลายที่มีขั้วแรงเกิดพันธะระหว่างโมเลกุลได้ดี โมเลกุลจะเกิดแบบ conformer B มาก ทำให้ไม่พบ C-NH คัพปลิง



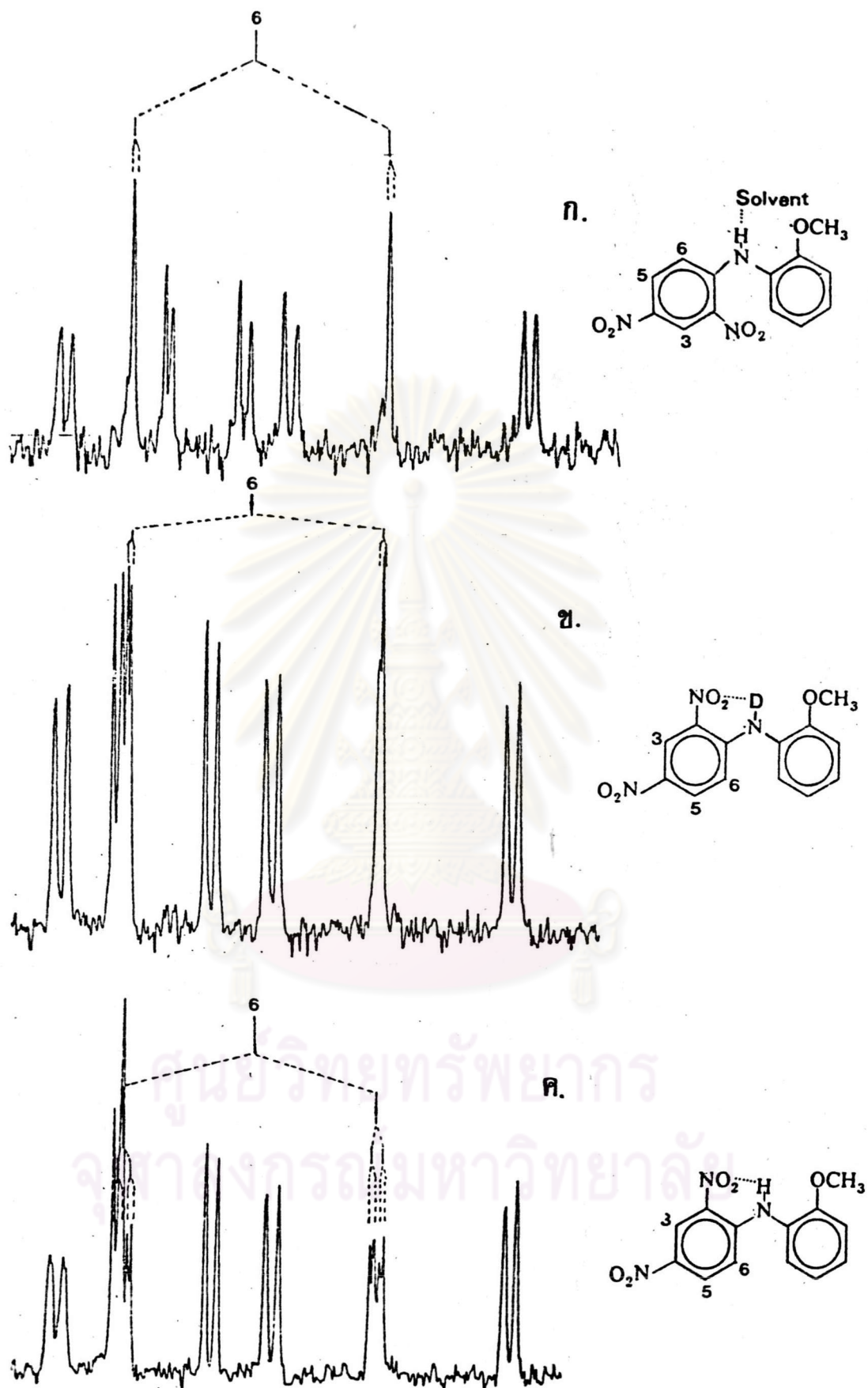
รูปที่ (83) แสดงการเปรียบเทียบเกทลิกซ์พลิงสเปกตรัม แสดงเฉพาะส่วนขยายของสัญญาณ-6 เมื่อใช้ CDCl_3 และ DMSO-d_6 เป็นตัวทำละลาย การทำ D_2O exchange ในตัวทำละลาย CDCl_3 ก็ให้ผลเหมือนกันกับการใช้ตัวทำละลายเป็น DMSO-d_6 คือ คัพปลิงระหว่าง C-6 กับ NH โปรตอนจะหายไป เนื่องจากอะตอมของ deuterium เข้าไปแทนที่อะตอมไฮโดรเจนของ NH เกิด isotope exchange ระหว่าง ^2H กับ ^1H ทำให้วัด $^3\text{J}_{\text{C6,NH}}$ ไม่ได้ แต่โมเลกุลยังอยู่ใน conformer A เพราะอยู่ในตัวทำละลายที่ว่องไว CDCl_3



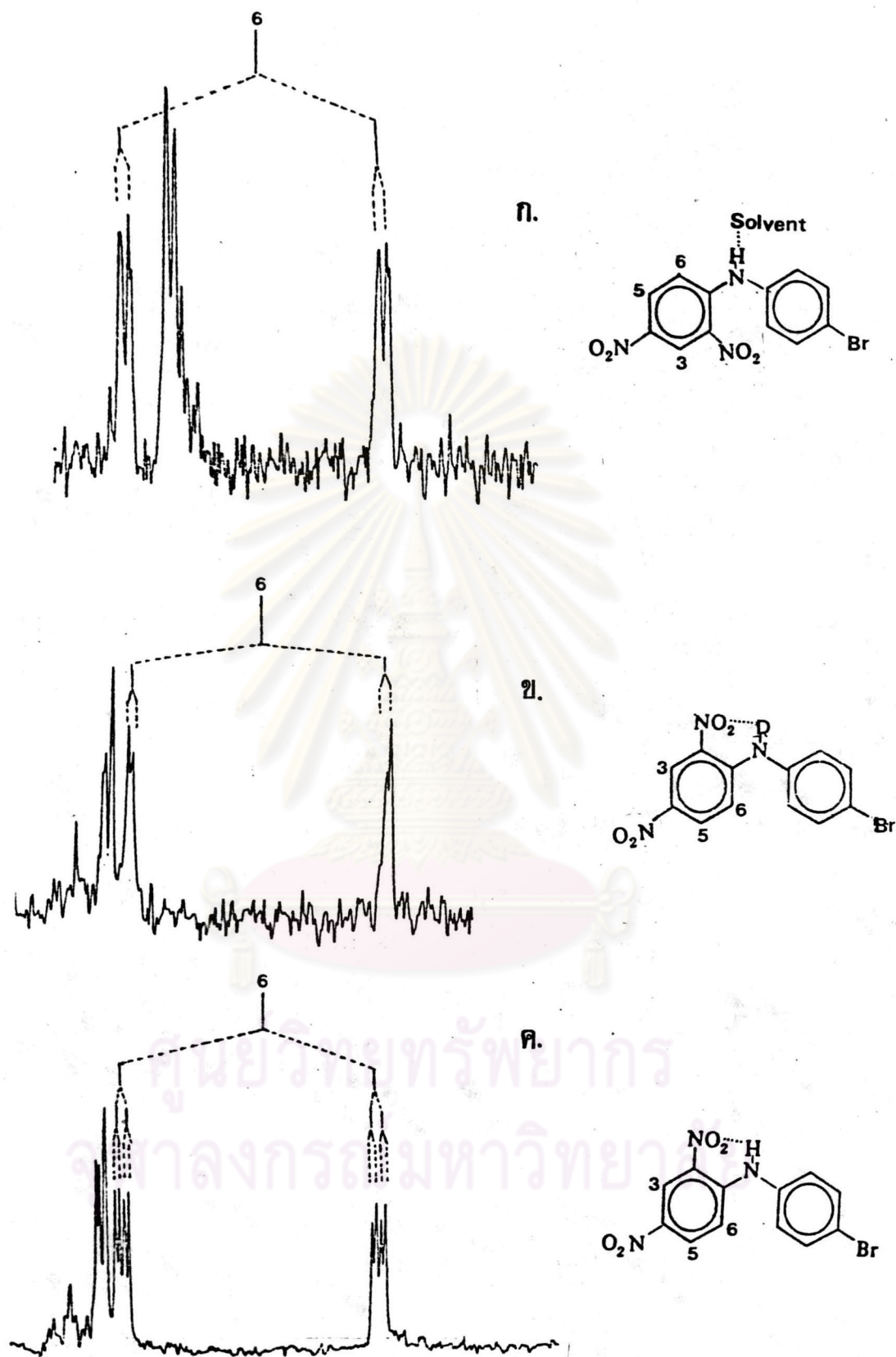
การทำเกทลิกซ์พลิงสเปกตรัมของสารประกอบ VI และ VII หลังจากทำ D_2O - exchange หรือใช้ตัวทำละลายเป็น DMSO-d_6 ก็ให้ผลเหมือนกันกับสารประกอบ I คือ คัพปลิงระยะยาวระหว่าง NH โปรตอนกับ C-6 หายไป ดังแสดงการเปรียบเทียบไว้ในรูปที่ (84) ตามลำดับซึ่งสามารถใช้เป็นหลักฐานยืนยันได้ว่า conformer (A) มีพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลเกิดขึ้นจริง และคาร์บอนตำแหน่งที่เกิดคัพปลิงกับ NH โปรตอน ที่เกิดพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลนั้น multiplicity ของ C-6 ในเกทลิกซ์พลิงสเปกตรัมจะลดลง หลังจากการทำ D_2O exchange หรือ เปลี่ยนไปใช้ตัวทำละลายที่มีขี้วแรง



รูปที่ 83. คาร์บอนเฮนเอ็มอาร์เกตติคัลสเปกตรัมของสารประกอบ (I)
 (ก) ใน DMSO-d₆ (ข) ทำ D₂O exchange ใน CDCl₃ (ค) ใน CDCl₃



รูปที่ 84. คาร์บอนเฮนเอ็มอาร์เกทคัลลิ่งสเปกตรัมของสารประกอบ (VI)
 (ก) ใน $\text{DMSO}-d_6$ (ข) ทำ D_2O exchange ใน CDCl_3 (ค) ใน CDCl_3

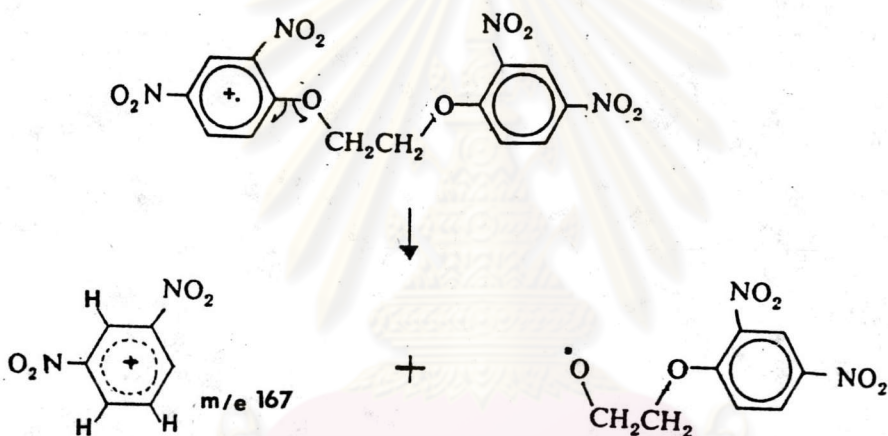


รูปที่ 85. คาร์บอนเฮนเอ็มอาร์เทคคัพลิงสเปกตรัมของสารประกอบ (VII)

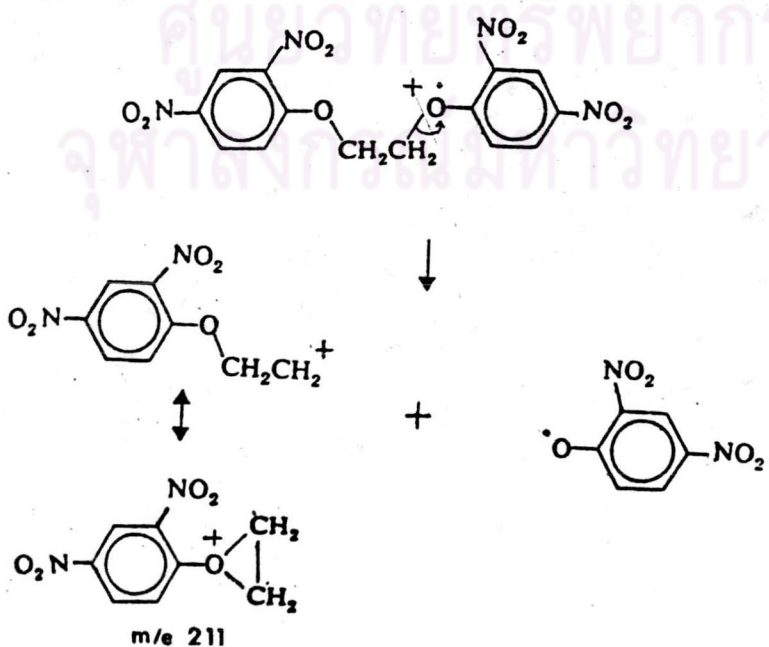
(ก) ใน DMSO-d_6 (ข) ทำ D_2O exchange ใน CDCl_3 (ค) ใน CDCl_3

3.6 แมสสเปกตรัมของสารประกอบ (XVIII) - (XX)

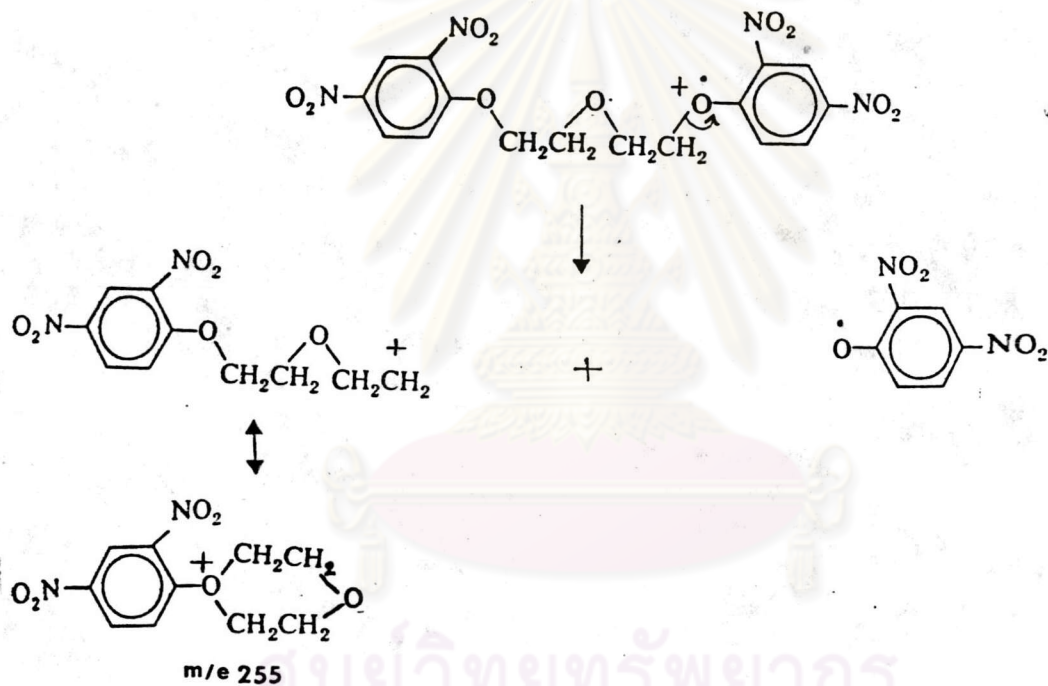
แมสสเปกตรัมของสารประกอบ (XVIII) - (XX) แสดงไว้ในรูปที่ (87) ถึง (89) ตามลำดับข้อมูลค่า m/e ที่สำคัญและ relative intensity ได้แสดงไว้ในตาราง 3.6.1 - 3.6.3 สารประกอบ XVIII มีสูตรโมเลกุล $C_{14}H_{10}N_4O_{10}$ จากแมสสเปกตรัมรูปที่ (86) พบ molecular ion peak ที่ m/e 394 ซึ่งเป็นเลขคู่แสดงถึงจำนวนอะตอมไนโตรเจนในโมเลกุลเป็นเลขคู่ นอกจากนี้ยังมี fragment ion อื่น ๆ ที่สามารถยืนยันได้ว่า สารประกอบ XVIII มีโครงสร้างดังที่ได้เสนอไว้จริง ตัวอย่างเช่น พิกที่มีความเข้มสูงสุด (base peak) คือ พิกของ ion ที่มีค่า m/e 167 ซึ่งเกิดจาก homolytic cleavage ของพันธะระหว่าง O กับ dinitrophenyl ring ข้างใดข้างหนึ่งของ M^+ (molecular ion) ดังแสดงไว้ข้างล่างนี้



ส่วนพิกของ ion ที่มีค่า m/e 211 ก็เกิดจาก heterolytic cleavage ของพันธะระหว่าง O ข้างใดข้างหนึ่งกับหมู่ CH_2 ของ M^+ ดังแสดงไว้ข้างล่างนี้



ส่วนแมสสเปกตรัมของสารประกอบ (XIX) และ (XX) ที่แสดงไว้ในรูปที่ (88) และ (89) ตามลำดับนั้น ก็มี ion ที่ m/e 167 และ 211 เหมือนกัน แต่ base peak ของ แมสสเปกตรัม ทั้ง 2 นี้ เป็นพีคของ ion ที่มี m/e 211 (ในสารประกอบ(XVIII) เป็น m/e 167) การอธิบาย fragmentation ที่ทำให้เกิด ion ดังกล่าวนี ก็สามารถอธิบายได้ในทำนองเดียวกันกับการอธิบายในสารประกอบ (XVIII) ดังกล่าวแล้ว สิ่งที่ต่างกันคือ ในแมสสเปกตรัมของสารประกอบ (XIX) และ (XX) ยังมีพีคของ ion ที่ m/e 255 ซึ่งก็เกิดจาก heterolytic cleavage ระหว่างพันธะของ O กับ $-CH_2$ ดังแสดงข้างล่างนี้เป็นตัวอย่างการเกิด ion ที่ m/e 255 ของสารประกอบ (XIX)



แมสสเปกตรัมของสารประกอบ (XX) มี m/e ที่ 299 ต่างจากของสเปกตรัมของสารประกอบ (XIX) การอธิบาย fragmentation อธิบายได้ในทำนองเดียวกันกับ m/e ที่ 255 ของสารประกอบ (XIX) คือ เกิด heterolytic cleavage ระหว่างพันธะของ O กับ CH_2 และการเปรียบเทียบความเข้มสัมพัทธ์ของ ion ที่ m/e ต่าง ๆ ของสารประกอบ(XVIII) - (XX) แสดงไว้ในตารางที่ 3.6.4

ตารางที่ 3.6.1 ข้อมูลแมสสเปกตรัมของสารประกอบ (XVIII)

M/E	RAW INT.	R. INT.	SIGMA(%)	M/E	RAW INT.	R. INT.	SIGMA(%)
38.0	7.3	53.9	1.24	227.0	0.8	6.2	2.34
43.0	5.5	40.3	0.93	354.0	0.7	5.1	1.92
44.0	8.3	60.6	1.40	378.0	0.7	5.7	2.17
51.0	9.7	71.3	1.65	394.0	28.0	225.1	76.58
53.0	6.5	47.9	1.11	395.0	5.1	37.4	14.05
63.0	17.5	128.4	2.97	396.0	0.9	6.6	2.51
64.0	5.4	39.4	0.91				END
75.0	8.2	62.2	1.39				
77.0	10.3	75.8	1.75				
79.0	101.0	738.0	17.09				
80.0	9.2	67.5	1.56				
91.0	7.3	53.9	1.24				
92.0	5.0	36.7	0.85				
93.0	29.2	214.0	4.95				
95.0	6.1	44.5	1.03				
105.0	6.0	43.9	1.01				
107.0	13.2	96.5	2.23				
151.0	5.5	40.8	0.94				
167.0	136.8	1000.0	23.16				
168.0	26.3	192.6	4.46				
169.0	5.3	39.0	0.90				
184.0	5.8	42.0	0.99				
211.0	109.6	801.3	18.56				
212.0	11.5	84.0	1.94				
394.0	28.0	205.1	4.75				
395.0	5.1	37.4	0.86				END

ตารางที่ 3.6.2 ข้อมูลแมสสเปกตรัมของสารประกอบ (XIX)

M/E	RAW INT.	R. INT.	SIGMA(%)	M/E	RAW INT.	R. INT.	SIGMA(%)
45.0	12.3	45.9	1.24	269.0	1.8	7.0	8.97
63.0	16.2	61.6	1.63	271.0	0.6	2.3	2.94
77.0	14.9	55.9	1.50	394.0	2.0	7.7	9.85
79.0	150.6	572.3	15.17	408.0	2.2	8.6	11.02
80.0	10.3	39.3	1.04	409.0	0.4	1.8	2.35
87.0	30.6	116.5	3.08	422.0	0.7	3.0	3.82
93.0	49.6	188.5	4.99	427.0	0.8	3.1	3.97
107.0	20.9	79.6	2.11	438.0	9.4	35.8	45.44
165.0	31.4	119.6	3.17	439.0	1.8	7.1	9.11
167.0	226.0	858.7	22.76	440.0	0.5	1.9	2.49
168.0	41.4	157.3	4.17				END
169.0	10.8	41.3	1.09				
195.0	33.2	126.3	3.35				
210.0	10.4	39.6	1.05				
211.0	263.1	1000.0	26.50				
212.0	32.9	125.1	3.31				
241.0	13.6	51.8	1.37				
255.0	23.8	90.6	2.40				END

ตารางที่ 3.6.3 ข้อมูลแมสสเปกตรัมของสารประกอบ (XX)

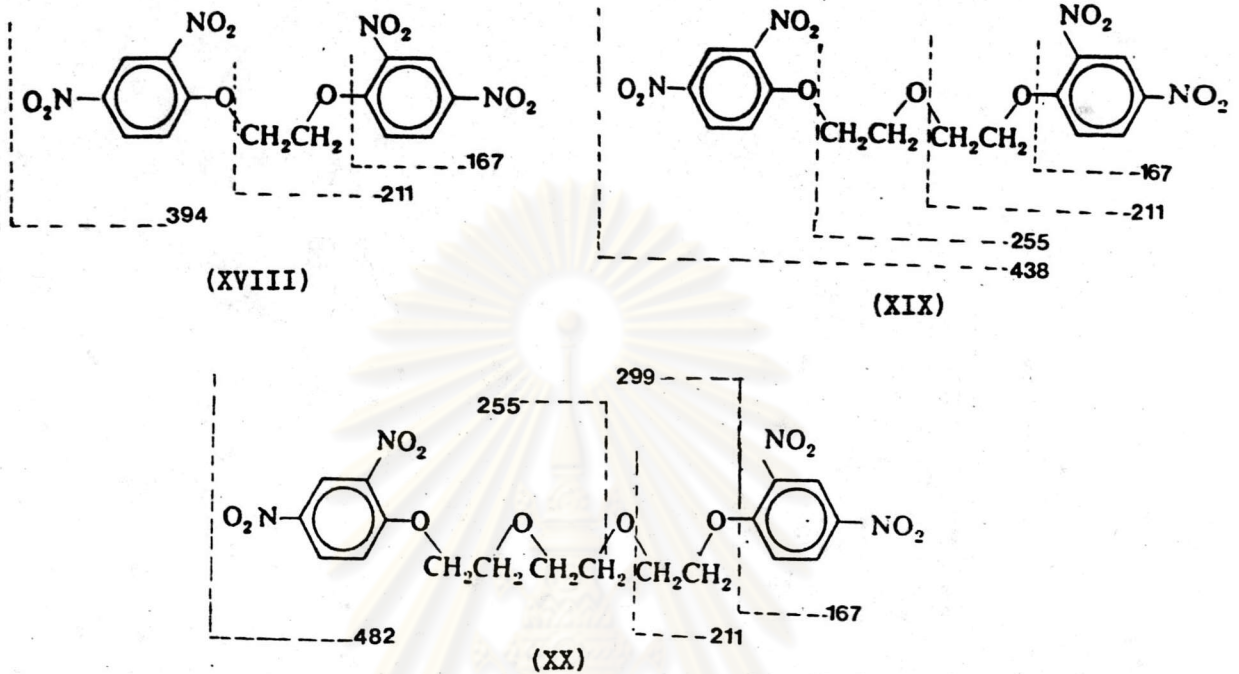
M/E	RAW INT.	R.INT.	SIGMA(%)	M/E	RAW INT.	R.INT.	SIGMA(%)
43.0	59.0	88.2	1.98	298.0	1.6	2.4	9.26
44.0	32.6	48.7	1.09	299.0	6.6	9.8	37.93
45.0	131.7	196.8	4.42	300.0	1.0	1.5	5.76
51.0	27.2	40.7	0.91	301.0	0.3	0.5	1.92
63.0	48.6	72.7	1.63	313.0	3.7	5.6	21.50
73.0	84.7	126.6	2.84	314.0	0.4	0.7	2.79
75.0	33.0	49.3	1.10	315.0	0.5	0.8	3.14
77.0	48.7	72.9	1.64	446.0	0.0	0.1	0.52
79.0	395.0	590.2	13.27	452.0	0.4	0.6	2.62
80.0	28.6	42.8	0.96	466.0	1.0	1.5	5.76
87.0	81.3	121.5	2.73	467.0	0.0	0.1	0.52
91.0	24.5	36.7	0.82	471.0	0.7	1.1	4.37
93.0	130.1	194.4	4.37	472.0	0.0	0.1	0.52
105.0	22.9	34.2	0.77	473.0	0.3	0.5	2.09
107.0	44.8	66.9	1.50	483.0	0.2	0.3	1.22
165.0	59.2	88.5	1.99				
167.0	630.0	941.4	21.17				
168.0	76.8	114.8	2.58				
194.0	26.9	40.2	0.90				
195.0	96.4	144.1	3.24				
196.0	38.0	56.8	1.27				
211.0	669.2	1000.0	22.49				
212.0	78.8	117.7	2.64				
241.0	23.6	35.3	0.79				
255.0	59.1	88.3	1.98				
285.0	22.8	34.1	0.76				

END

END

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 3.6.4 Fragment ion ที่สำคัญและความเข้มสัมพัทธ์ของสารประกอบ (XVIII) - (XX)

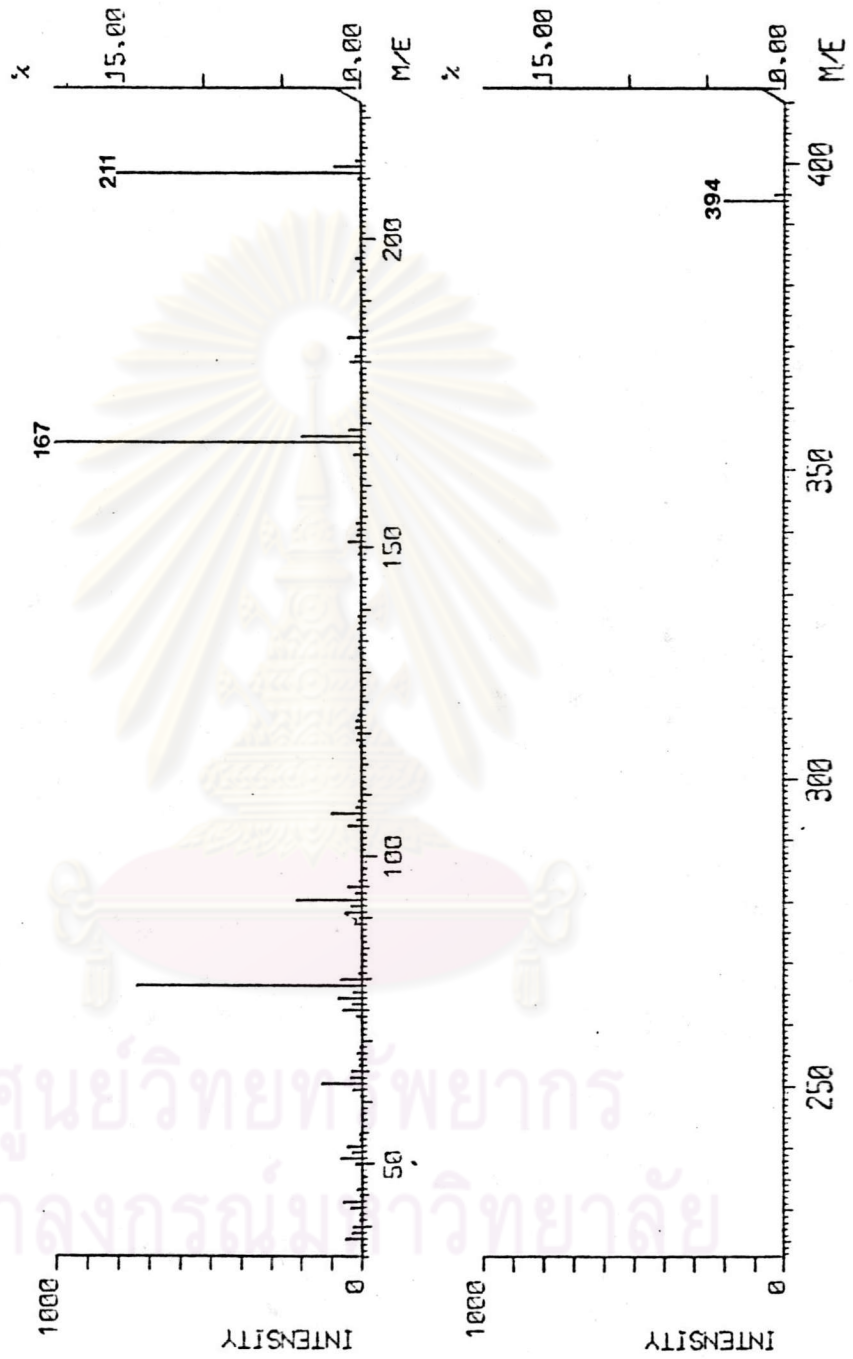


สารประกอบ	สูตรโมเลกุล	น้ำหนักโมเลกุล*1	ความเข้มสัมพัทธ์ (RI)				m/e M ⁺
			m/e 167	m/e 211	m/e 255	m/e 299	
XVIII	C ₁₄ H ₁₀ N ₄ O ₁₀	394	1000.0	801	-	-	394
XIX	C ₁₆ H ₁₄ N ₄ O ₁₂	438	858.7	1000	90.6	-	438
XX	C ₁₈ H ₁₆ N ₄ O ₁₄	482	941.4	1000	88.3	9.8	483*2

หมายเหตุ

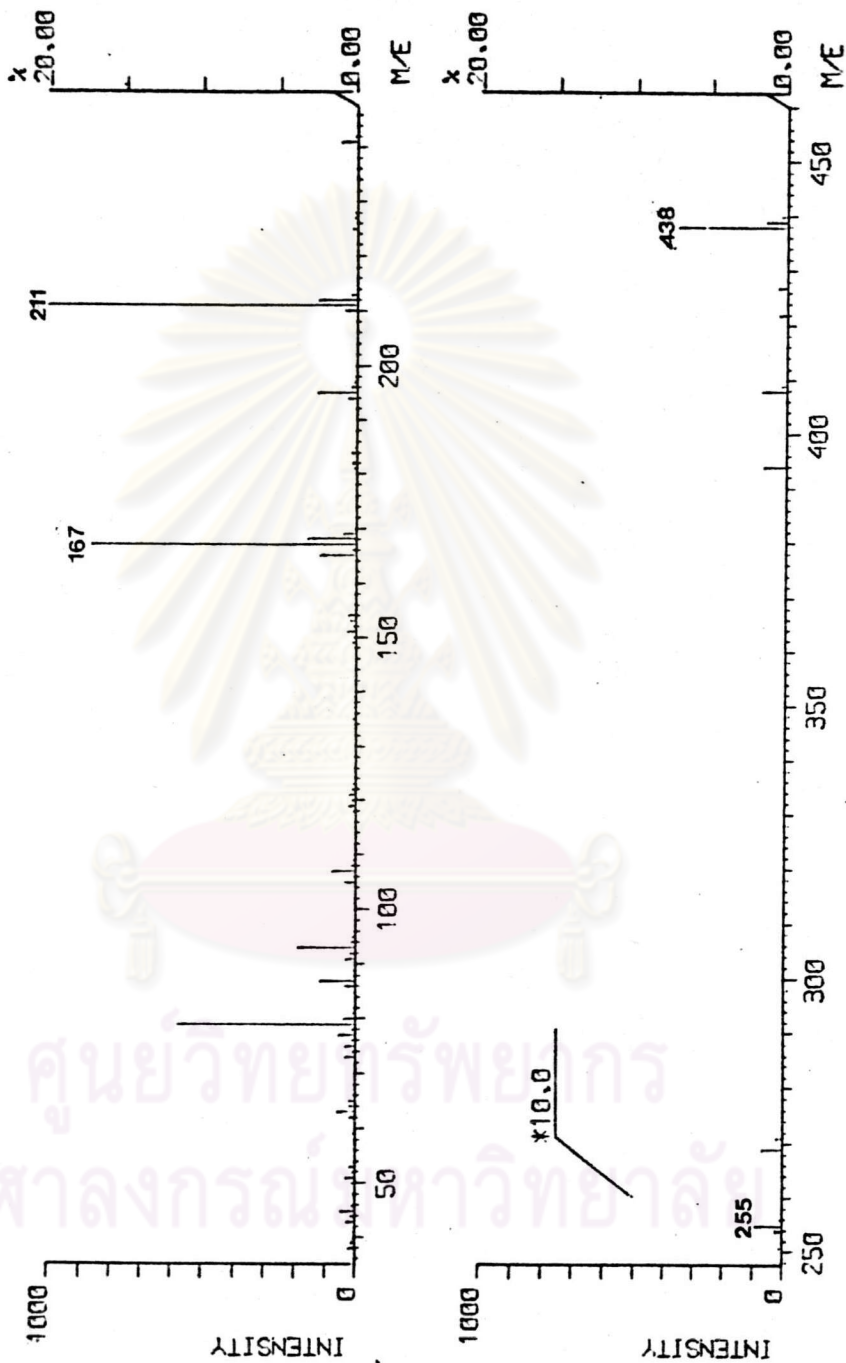
*1. คำนวณจาก บบ.อะตอมของ C=12; H=1; O=16 และ N=14

*2. อาจจะเป็น (M+1)⁺ หรือการเสนอข้อมูลที่ m/e สูง ๆ อาจจะคลาดเคลื่อนไป (กำลังรอผลของแมสสเปกตรัมของสารประกอบ (XX) โดยใช้ CI Source แทน EI Source เพื่อมาเปรียบเทียบ)

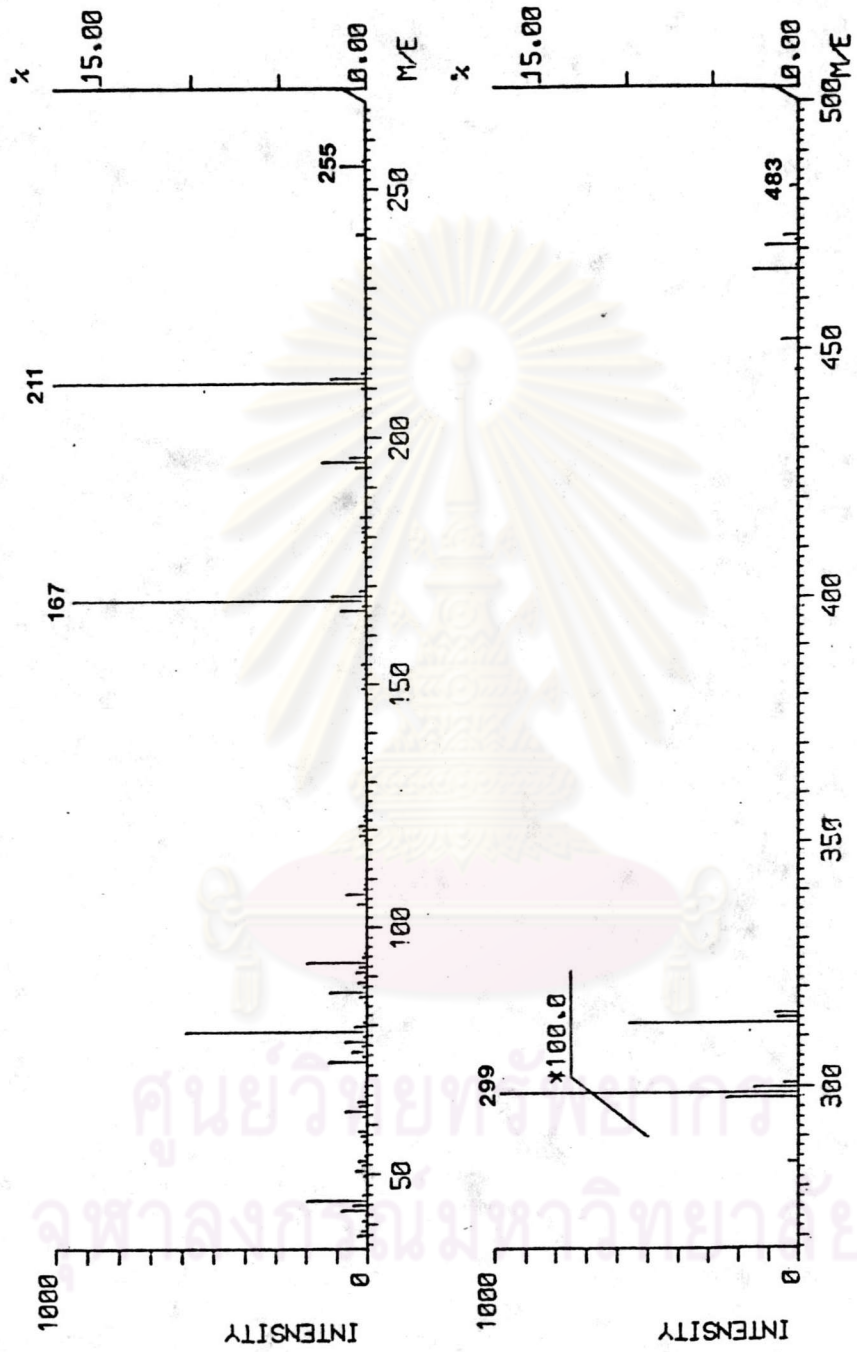


รูปที่ 86. แผนสเปกตรัมของสารประกอบ (XVIII)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 87. แมสสเปกตรัมของสารประกอบ (XIX)



รูปที่ 88. แมสสเปกตรัมของสารประกอบ (XX)