

บทที่ 2

การทดลอง



## 2.1 วิธีการทดลอง

### 2.1.1 ทิน-เลเยอร์โครมาโตกราฟี (Thin-layer chromatography, TLC)

ใช้อะลูมินา (aluminium oxide G.type E.) หรือซิลิกาเจล 60 (silica gel 60) ของบริษัท E.Merck, Darmstadt เป็นตัวดูดซับ (adsorbent) สำหรับเตรียมแผ่นโครมาโต (chromatoplate) โดยใช้ตัวดูดซับ 20 กรัม ต่อน้ำกลั่น 40 ซม.<sup>3</sup> เขย่าให้เป็นลึเลอรี (slurry) เทใส่ใน Spreader ซึ่งปรับให้มีความหนา 0.25 มม. ที่ทำให้เป็นผิวบาง (coat) บนแผ่นแก้วขนาด 5 × 20 ซม. จะได้แผ่นโครมาโตจำนวน 12 แผ่น ทิ้งไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 110<sup>o</sup> เป็นเวลา 1 ชม. เก็บไว้ใน desiccator เพื่อสำหรับใช้ทำ TLC

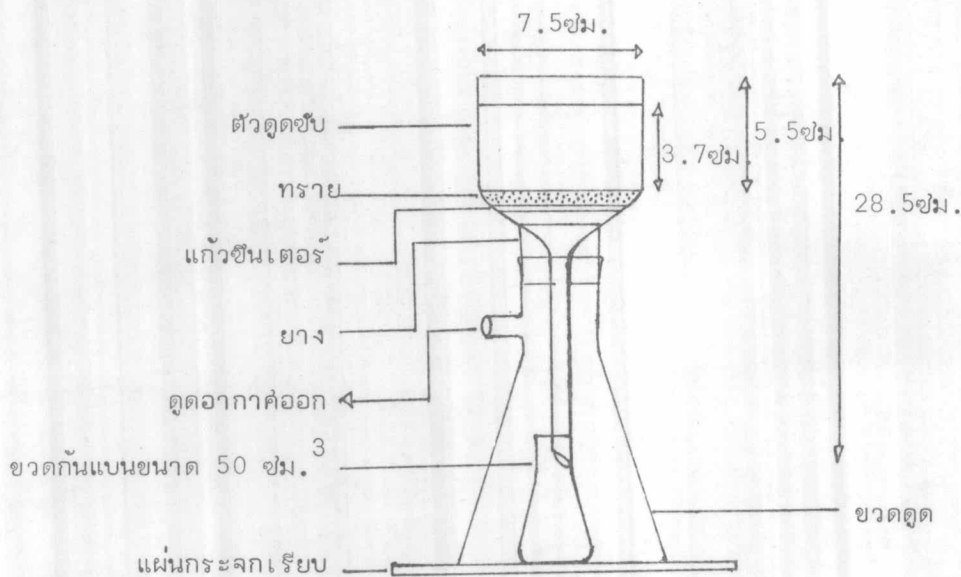
เมื่อต้องการทำ TLC ก็ละลายสารในตัวทำละลายที่ดีที่สุด แล้วแต้ม (spot) บนแผ่นโครมาโตด้วยหลอดแก้วเล็ก ๆ (capillary) ให้ห่างจากขอบล่างประมาณ 2 ซม. แต่ละแต้มห่างกันประมาณ 1.5 ซม. เมื่อแต้มแห้งแล้วจุ่มแผ่นโครมาโตลงในภาชนะ (tank) ที่บรรจุตัวทำละลายที่ต้องการ ซึ่งทำให้อ้อมตัวด้วยไอของตัวทำละลายนั้นแล้ว ปล่อยให้ตัวทำละลายซึมขึ้นไปบนแผ่นโครมาโตจนได้ระดับห่างจากขอบบน 1 ซม. จึงเอาแผ่นโครมาโตออกจากภาชนะ ทำให้แห้งแล้วนำแผ่นโครมาโตที่ได้ไปตรวจสอบด้วยแสงอุลตราไวโอเลต (ultraviolet, uv) ที่มีความยาวคลื่น 254 nm. บริเวณที่มีสารที่สามารถดูดกลืน (absorb) แสง uv ได้ จะเห็นเป็นวง ๆ (spots) สกษณะทึบแสง และเมื่อนำแผ่นโครมาโตนี้ไปใส่ในภาชนะที่บรรจุไอโอดีน (iodine) อยู่ บริเวณที่มีสารจะดูดซับไอโอดีน ทำให้เห็นเป็นวงต่าง ๆ สีเหลือง-น้ำตาล

### 2.1.2 คอลัมน์โครมาโตกราฟี (Column chromatography)

คอลัมน์โครมาโตกราฟีที่ใช้ทั่วไป ใช้คอลัมน์หลอดแก้วขนาดลุ่ม่าเสมอ เส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 4 ซม. ยาวประมาณ 60 ซม. ปลายข้างหนึ่งเรียวยเล็กต่อกับสายยางที่ผูกคิพ (clip)

สำหรับปิดเปิดชนิดที่ควบคุมอัตราเร็วในการหยดของอีลูเอท (eluate) ได้ เตรียมคอลัมน์โดยใช้ซิลิกาเจล 60 เป็นตัวดูดซับ ปริมาณตัวดูดซับที่ใช้ต่อสารที่ต้องการแยกเป็น 30 : 1 โดยน้ำหนัก ก่อนที่จะบรรจุตัวทำละลายในคอลัมน์ ใส่สำลีลงไปให้ปลายคอลัมน์ แล้วใส่ตัวทำละลายลงไป 2 ใน 3 ของความยาวคอลัมน์ ค่อย ๆ ใส่ตัวดูดซับลงไปทีละน้อยจนหมด รอจนผิวตัวดูดซับไม่ลดตัวลงไปอีก เปิดคลิพให้ตัวทำละลายค่อย ๆ ไหลออกจนเหลือตัวทำละลายพอดีกับผิวตัวดูดซับ จึงค่อย ๆ เทสารละลายของสารที่ต้องการแยกลงไป ปล่อยให้สารละลายนั้นไหลลงคอลัมน์จนเกือบแห้ง แล้วจึงใส่ตัวทำละลายที่ต้องการใช้ลงไปเพื่อแยกสารที่ต้องการ

2.1.3 คอลัมน์โครมาโตกราฟีอย่างเร็ว (Quick column chromatography) ทำตามวิธีของ John C. Coll<sup>19</sup> ซึ่งใช้คอลัมน์เป็นกรวยแก้วซินเตอร์ (sintered glass - funnel) ที่มีกรวยตอนบนเป็นทรงกระบอกแก้วขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 7.5 ซม. ยาว 28.5 ซม. วิธีการทดลองนั้นสามารถทำได้โดยชุดเครื่องมือต่าง ๆ ตามในรูปที่ 1 นี้



รูปที่ 1 การชุดเครื่องมือต่าง ๆ สำหรับคอลัมน์โครมาโตกราฟีอย่างเร็ว

เตรียมคอลัมน์โดยใช้ระยะเวลา 90 ของบริษัท E. Merck เป็นตัวดูดซับ ปริมาณตัวดูดซับที่ใช้ต่อสารที่ต้องการแยกเป็น 10 : 1 โดยน้ำหนัก ก่อนการบรรจุคอลัมน์ให้ใส่กระดาษกรองขนาดพอดีลงบนแก้วซินเตอร์ แล้วใส่ทรายสะอาดลงไปให้สูงประมาณ 1/2 ซม. แล้ววางกระดาษกรองลงบนชั้นทรายเปิดปั๊ม (pump) ดูดอากาศ ใช้ข้อต่อใส่สารกดให้กระดาษกรองและชั้นทรายให้แน่นบนคอลัมน์ ผสมตัวดูดซับกับตัวทำละลายแล้วกวนให้เป็นลึเลอรี เทลึเลอรีนี้ลงไปบนคอลัมน์ ดูดตัวทำละลายออกจนได้ตัวดูดซับที่มีลักษณะเหมาะสม ๆ ใช้ข้อต่อใส่สาร เปลี่ยนผิวหน้าให้เรียบพร้อมทั้งกดให้แน่นมากที่สุดบนคอลัมน์ จะได้ความสูงของตัวดูดซับในคอลัมน์ประมาณ 3.7 ซม. ดูดอากาศต่อจนตัวดูดซับแห้งสนิท ค่อย ๆ เทสารละลายของสารที่ต้องการแยกลงไป ดูดอากาศจนสารที่ต้องการแยกซึมเข้าคอลัมน์ตัวดูดซับเป็นแบนด์ (band) เรียบพอดี ปิดผิวหน้านี้ด้วยกระดาษกรองอีกชั้นหนึ่ง แล้วอีลูท (elute) ด้วยตัวทำละลายที่ต้องการด้วยปริมาตรเท่ากับปริมาตรของแต่ละส่วน (fraction) ที่ต้องการเก็บ โดยแต่ละส่วนต้องดูอีลูเอทออกจนหมดจนคอลัมน์แห้งพอดี จึงอีลูทส่วนต่อไป

#### 2.1.4 สารเคมีและเครื่องมือที่ใช้สำหรับการวัด สมบัติทางกายภาพของสารประกอบ

2.1.4.1 สารเคมีและตัวทำละลายที่ใช้ได้แก่  $\beta$ -naphthol, pyridine, benzene, n-hexane ฯลฯ ตัวทำละลายนี้หากไม่ใช่ชนิดรีเอเจนท์เกรด (reagent grade) ต้องนำมากลั่นก่อนใช้

2.1.4.2 การวัดจุดหลอมเหลวใช้ Fisher John melting point apparatus

2.1.4.3 อินฟราเรด สเปกตรัม (Infrared (IR) spectra) บันทึกด้วยเครื่องมือ Perkin-Elmer 283 Infrared spectrophotometer

2.1.4.4  $^1\text{H}$  และ  $^{13}\text{C}$  นิวเคลียร์ แมกเนติก รีโซแนนซ์ สเปกตรัม ( $^1\text{H}$  และ  $^{13}\text{C}$  nuclear magnetic resonance (nmr) spectra) บันทึกด้วยเครื่องมือ JEOL FX 90 Q Fourier transform NMR spectrometer ที่มีความถี่ของการทำงาน (operating frequency) เท่ากับ 89.55 MHz สำหรับ  $^1\text{H}$  และ 22.50 MHz สำหรับ  $^{13}\text{C}$

## 2.2 วิธีการสังเคราะห์

### 2.2.1 การสังเคราะห์สารประกอบ 1,8-dichloro-3,6-dioxaoctane (13)

สารตั้งต้นนี้เตรียมตามวิธีของ Pedersen<sup>8</sup> โดยใช้ triethylene glycol (12) 30.2 กรัม (0.2 โมล) ทำปฏิกิริยากับ  $\text{SOCl}_2$  52.8 กรัม (0.4 โมล) ในของผสมของ benzene 200 ซม.<sup>3</sup> และ pyridine 35.4 กรัม (0.4 โมล) และให้ความร้อนที่อุณหภูมิของเหลวเดือดโดยวิธีรีฟลักซ์ (reflux) เป็นเวลาประมาณ 20 ชม. สารประกอบที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นของเหลวสีเหลืองอ่อนหนัก 33.6 กรัม (90 %)

### 2.2.2 การสังเคราะห์สารประกอบ 1,5-dichloro-3-oxapentane (15)

การเตรียมสารประกอบนี้เตรียมได้โดยวิธีเดียวกันกับสารประกอบ (13) โดยใช้ ethylene glycol (14) 12 กรัม (0.11 โมล) ทำปฏิกิริยากับ  $\text{SOCl}_2$  29.04 กรัม (0.25 โมล) ในของผสมของเบนซีน 103 ซม.<sup>3</sup> และไพรีดีน 19.5 กรัม (0.22 โมล) สารประกอบที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นของเหลวสีเหลืองขุ่นหนัก 15.54 กรัม (96.1 %)

### 2.2.3 การสังเคราะห์สารประกอบ 1,8-di(2-naphthoxy)-3,6-dioxaoctane (18)

ละลาย  $\beta$ -naphthol (16) 43.2 กรัม (0.3 โมล) ใน n-butanol 600 ซม.<sup>3</sup> ในขวดกั้นแบนขนาด 1,000 ซม.<sup>3</sup> โดยมี magnetic stirrer กวนของผสมอยู่ตลอดเวลา เติมสารละลาย NaOH 12.9 กรัมในน้ำ 15 ซม.<sup>3</sup> ลงไป กวนของผสมที่ได้ประมาณ 5 นาที แล้วจึงเติมสารประกอบ (13) 28.2 กรัม (0.15 โมล) ลงไป ให้ความร้อนแก่ของผสมที่ได้โดยวิธีรีฟลักซ์ประมาณ 30 ชม. หลังจากปล่อยให้ของผสมนี้เย็นลงถึงอุณหภูมิห้อง แล้วจึงเติมกรดเกลือเข้มข้น 4.8 ซม.<sup>3</sup> ลงไป ตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องจนตะกอนสีขาวตกลงมาล้นบารัน กรองเอาตะกอนสีขาวที่ได้ออก ล้างตะกอนด้วย  $\text{CH}_3\text{OH}$  ( $3 \times 10$  ซม.<sup>3</sup>) ตกลึกตะกอนนี้ด้วย n-hexane ได้สารประกอบ (18) ที่มีลักษณะเป็นของแข็งรูปเข็มสีขาวเป็นมันวาวหนัก 28.17 กรัม มีจุดหลอมเหลว  $78 - 79^\circ\text{C}$  นอกจากนี้เมื่อนำของเหลวส่วนที่กรองไปรวมกับส่วนที่ล้างตะกอนไประเหยจนแห้งด้วยเครื่องระเหยสุญญากาศได้ crude ลักษณะเหนียวสีน้ำตาล 8 กรัม แล้วนำ crude นี้มาแยกให้ได้สารบริสุทธิ์โดยวิธีคอสัมมันโครมาโตกราฟีอย่างรวดเร็ว (ใช้อะลูมินาเป็นตัวดูดซับและอีลูทด้วยตัวทำละลาย

ผลลุ่มของ hexane: ether ในอัตราส่วน 9 : 1 โดยปริมาตร) เก็บอีลูเอทที่ออกมาส่วนละ 50 ซม.<sup>3</sup> นำสารละลายที่ได้แต่ละส่วนไปกลั่นเอาตัวทำละลายออก จนเหลือสารในขวดกลั่น ประมาณ 10 ซม.<sup>3</sup> เทใส่ขวดกันแบนตั้งทิ้งไว้ให้ตกผลึก ใช้ TLC ตรวจสอบสารแต่ละส่วน แล้วรวมเข้าไว้เป็นพวก ๆ ผลการแยกสารเป็นดังนี้ : -

- ส่วนที่ 1 - 2 ได้ไขมันสีเหลือง ตรวจสอบด้วย TLC ได้วงใกล้เคียงกับสารประกอบ (13) ที่เป็นสารตั้งต้น
- ส่วนที่ 3 - 7 ได้ผลึกของแข็งสีขาวเป็นมันวาวหนัก 3.6 กรัม ตรวจสอบด้วย TLC และ จุดหลอมเหลวปรากฏว่าผลตรงกันกับของแข็งสีขาวเป็นมันวาวที่สังเคราะห์ได้ ดังข้างบน
- ส่วนที่ 8 - 12 ได้ผลึกของแข็งสีขาวเป็นมันวาว ตรวจสอบด้วย TLC และหาจุดหลอมเหลว ปรากฏว่าเป็น  $\beta$ -naphthol

ดังนั้นจากการสังเคราะห์ได้สารประกอบ โพลีอีเธอร์ (18) ที่ต้องการทั้งหมด 31.7 กรัม (52.6 %) ข้อมูลทางสเปกโตรสโคปี (spectroscopic data) ของสารประกอบ (18) มีดังนี้

(ก) IR สเปกตรัม :  $\nu_{\text{KBr}}$  (ซม.<sup>-1</sup>) 3064(w), 2938(m), 2906 (s), 2874(m), 1625(s), 1597(s), 1508(s), 1470(s), 1450(s), 1388(s), 1382(s), 1357(m), 1328(m), 1270(s), 1256(s), 1217(s), 1184(s), 1137(s), 1117(s), 1065(s), 1050(s), 960(s), 944(w), 930(m), 887(s), 877(s), 835(s), 814(s), 740(s), 717(w).

(ข) <sup>1</sup>H-nmr สเปกตรัม :  $\delta(\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4)$  3.72(s(4H, -CH<sub>2</sub>-); 3.84(t(4H, -CH<sub>2</sub>-); 4.17(t(4H, -CH<sub>2</sub>-) ; 7.07-7.71(m(14H, ArH) ppm ดังแสดงใน รูปที่ 2

หมายเหตุ : w = weak, m = medium, s = strong.

007475

(ค)  $^{13}\text{C}$ -nmr สเปกตร้า :  $\delta_{\text{C}}(\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4)$  67.29(t) ; 69.68(t) ; 70.81(t) ; 106.68(d) ; 118.87(d) ; 123.48(d) ; 126.19(d) ; 126.62(d) ; 127.47(d) ; 128.95(s) ; 129.22(d) ; 134.42(s) และ 156.63(s) ppm  
 ดังแสดงในรูปที่ 8,9,10 และ 11

#### 2.2.4 การสังเคราะห์สารประกอบ 1,5-di(2-naphthoxy)-3-oxapentane (19)

สารประกอบนี้เตรียมตามวิธีเดียวกันกับสารประกอบ (18) โดยละลาย  $\beta$ -naphthol (16) 14.4 กรัม (0.1 โมล) ใน n-butanol 150 ซม.<sup>3</sup> ในขวดกั้นแบนขนาด 500 ซม.<sup>3</sup> ที่มี magnetic stirrer กวนของผสมอยู่ตลอดเวลา เติมสารละลาย NaOH 4.3 กรัมในน้ำ 5 ซม.<sup>3</sup> ลงไป กวนของผสมนี้ประมาณ 5 นาที แล้วจึงเติมสารประกอบ (15) 7.01 กรัม (0.05 โมล) ลงไป ให้ความร้อนแก่ของผสมที่ได้โดยวิธีฟลักซ์ประมาณ 30 ซม. หลังจากปล่อยให้ของผสมนี้เป็นลง ถึงอุณหภูมิห้องแล้วจึงเติมกรดเกลือเข้มข้น 1.6 ซม.<sup>3</sup> ตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องจนตะกอนสีขาวตกลงมาสมบูรณ์ กรองเอาตะกอนสีขาวที่ได้ออก ล้างตะกอนด้วย  $\text{CH}_3\text{OH}$  ( $2 \times 10$  ซม.<sup>3</sup>) ตกผลึกตะกอนนี้ด้วย chloroform และ hexane จะได้ผลึกของแข็งสีขาวเป็นมันวาวมีจุดหลอมเหลว  $120 - 121^\circ\text{C}$  หนัก 12.4 กรัม (70.7 %) ข้อมูลทางสเปกโตรสโคปีของสารประกอบ (19) มีดังนี้ : -

(ก) IR สเปกตรัม :  $\nu_{\text{KBr}}$  (ซม.<sup>-1</sup>) 3060(w), 2980(w), 2948(m), 2908(w), 2860(w), 1624(m), 1597(m), 1507(w), 1470(w), 1447(m), 1388(m), 1356(w), 1347(w), 1270(m), 1257(s), 1217(s), 1180(s), 1130(s), 1117(m), 1077(m), 1050(m), 964(m), 920(m), 910(w), 882(m), 837(s), 808(s), 737(s).

(ข)  $^1\text{H}$ -nmr สเปกตร้า :  $\delta(\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4)$  3.95(t4H,  $-\text{CH}_2-$ ) ; 4.24(t4H,  $-\text{CH}_2-$ ) ; 7.08 - 7.75(m 14H, ArH) ppm ดังแสดงในรูปที่ 3

หมายเหตุ : s = singlet, d = doublet, t = triplet, m = multiplet และ

ArH = อะโรเมติกโปรตอน

(ค)  $^{13}\text{C}$ -nmr สเปกตร้า  $\delta_{\text{C}}(\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4)$  67.13(t) ; 69.79(t) ; 106.63(d) ; 118.82(d) ; 123.48(d) ; 126.13(d) ; 126.62(d) ; 127.49(d) ; 128.95(s) ; 129.22(d) ; 134.37(s) และ 156.53(s) ppm ดังแสดงในรูปที่ 12, 13 และ 14

### 2.2.5 ปฏิกริยาไนเตรชัน (nitration) ของโพลีฮีเรอร์ (18)

การทำปฏิกริยาไนเตรชันนี้ทำตามวิธีของ Ungaro, Haj and Smid<sup>20</sup> โดยละลาย โพลีฮีเรอร์ (18) 25 กรัม (0.06 โมล) ด้วย  $\text{CHCl}_3$  200 ซม.<sup>3</sup> ลงในขวดก้นแบนขนาด 1000 ซม.<sup>3</sup> กวนของผสมตลอดเวลาด้วย magnetic stirrer เติม glacial  $\text{CH}_3\text{COOH}$  400 ซม.<sup>3</sup> และค่อย ๆ เติมสารละลายของกรดไนตริกเข้มข้น (ความหนาแน่น 1.4) 20.2 ซม.<sup>3</sup> ใน glacial  $\text{CH}_3\text{COOH}$  57.7 ซม.<sup>3</sup> ที่ละลายภายในเวลา 20 นาที กวนของผสมที่ได้ต่อไปอีก 1 ชม. ระหว่างที่กวนนี้ของผสมจะเปลี่ยนเป็นสีเหลือง รฟสีกซ์ของผสมที่ได้ 3 ซม. เมื่อปล่อยให้ของผสมเย็นลงถึงอุณหภูมิห้องแล้ว จึงเทของผสมนี้ลงไปในน้ำ 300 ซม.<sup>3</sup> พร้อมทั้งกวนตลอดเวลา แยกชั้น  $\text{CHCl}_3$  (ชั้นล่าง) ออกมา ส่วนชั้นน้ำสกัดด้วย  $\text{CHCl}_3$  (10 x 15 ซม.<sup>3</sup>) รวมชั้น  $\text{CHCl}_3$  ที่ได้ แล้วระเหยเอา  $\text{CHCl}_3$  ออกด้วยเครื่องระเหยสุญญากาศ ได้ของเหลวเหนียวข้น สีเหลือง ซึ่งค่อย ๆ กลายเป็นสารกึ่งของแข็งสีเหลืองลักษณะเหนียวหนึบ 25 กรัม แบ่งสารนี้มา 4 กรัม นำมาแยกเพื่อให้ได้สารบริสุทธิ์ด้วยวิธีคอสมันน์ โครมาโตกราฟี ใช้คอสมันน์แก้วขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 4 ซม. ยาว 60 ซม. ให้ซิลิกา เจล 60 เป็นตัวดูดซับ อัตราส่วนระหว่างตัวดูดซับกับสารที่ต้องการแยกประมาณ 30 : 1 (โดยน้ำหนัก) อีลูทด้วยตัวทำละลายผสม petroleum ether : ether :  $\text{CHCl}_3$  ในอัตราส่วน 4 : 5 : 1 (โดยปริมาตร) เก็บอีลูเอทที่ออกมาส่วนละ 50 ซม.<sup>3</sup> นำสารละลายที่ได้แต่ละส่วนไปกลั่นเอาตัวทำละลายออกจนเหลือสารละลายในขวดก้นประมาณ 10 ซม.<sup>3</sup> เทใส่ขวดก้นแบนแล้วตั้งทิ้งไว้ให้ตกผลึก หลังจากตรวจสอบแต่ละส่วนด้วย TLC แล้วจึงรวมกันไว้เป็นพวก ๆ ดังนี้

ส่วนที่ 1 - 2 ไม่มีสาร

ส่วนที่ 3 - 5 ของเหลวสีเหลือง

ส่วนที่ 6 - 14 สารละลายสีเหลือง เมื่อทิ้งไว้ให้ตกผลึกได้ผลึกรูปเข็มสีเหลืองเข้ม 0.086 กรัม มีจุดหลอมเหลว 137 - 138°C มีค่า  $R_F$  (ซิลิกา เจล /  $\text{CHCl}_3$ ) เท่ากับ 0.75 และ  $R_F$  (ซิลิกา เจล / petroleum ether : ether :  $\text{CHCl}_3$  เท่ากับ 4 : 5 : 1 โดยปริมาตร) เท่ากับ 0.63

ส่วนที่ 15 - 28 ของเหลวสีเหลือง

ส่วนที่ 29 - 39 สารละลายสีเหลือง เมื่อทิ้งไว้ให้ตกผลึกได้ผลึกรูปเข็มสีเหลืองปนเขียว 1.2 กรัม มีจุดหลอมเหลว 82 - 83°C มีค่า  $R_F$  (ซิลิกา เจล /  $\text{CHCl}_3$ ) เท่ากับ 3.7 และ  $R_F$  (ซิลิกา เจล / petroleum ether : ether :  $\text{CHCl}_3$ ) เท่ากับ 4 : 5 : 1 โดยปริมาตร) เท่ากับ 0.15

สารประกอบไนโตรที่ได้เป็นส่วนใหญ่ (49 %) เป็นสารประกอบไนโตร (20) มีลักษณะเป็นผลึกรูปเข็มสีเหลืองปนเขียว มีจุดหลอมเหลว 82 - 83°C มีข้อมูลทางสเปกโตรสโกปีดังนี้ : -

(ก) IR สเปกตรัม :  $\nu_{\text{KBr}}$  (ซม.<sup>-1</sup>) 3068(w), 2930(m), 2872(m), 1630(m), 1600(m), 1512(s), 1473(w), 1434(w), 1377(m), 1354(s), 1277(s), 1252(s), 1218(w), 1154(m), 1132(m), 1127(m), 1106(s), 1077(s), 980(w), 940(w), 933(w), 857(m), 795(s), 770(w), 740(m).

(ข)  $^1\text{H-nmr}$  สเปกตรัม:  $\delta(\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4)$  3.66(s4H,  $-\text{CH}_2-$ ); 3.80(t4H,  $-\text{CH}_2-$ ); 4.30(t4H,  $-\text{CH}_2-$ ); 6.97-8.17(m12H, ArH) ppm ดังแสดงในรูปที่ 4

(ค)  $^{13}\text{C-nmr}$  สเปกตรัม:  $\delta_{\text{C}}(\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4)$  69.51(t); 70.16(t); 70.98(t); 114.81(d); 120.39(d); 125.16(d); 125.54(s); 128.03(d); 128.35(s); 128.95(d); 131.93(d); 136.59(s) และ 148.08(s) ppm. ดังแสดงในรูปที่ 15, 16 และ 17

ส่วนสารประกอบไนโตรที่ได้ออกมาน้อยมาก (3.9 %) เป็นสารประกอบไนโตร (21) ซึ่งมีลักษณะเป็นผลึกรูปเข็มสีเหลืองเข้ม มีจุดหลอมเหลว 137 - 138°C มีข้อมูลทางสเปกโตรสโกปี ดังนี้ : -



(ก) IR สเปกตรัม :  $\nu_{\text{KBr}}$  (ซม.<sup>-1</sup>) 3150(w), 3068(w), 2920(s), 2870(m), 2850(m), 1620(s), 1597(s), 1562(w), 1510(s), 1452(s), 1437(s), 1359(s), 1320(s), 1260(s), 1240(s), 1209(s), 1120(s), 1096(s), 1033(s), 946(s), 862(s), 830(s), 783(m), 727(s), 714(m).

(ข) <sup>1</sup>H-nmr สเปกตรัม :  $\delta(\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4)$  3.79(s4H, -CH<sub>2</sub>-); 3.94(t4H, -CH<sub>2</sub>-) 4.29(t4H, -CH<sub>2</sub>-) ; 7.16 - 8.28(m12H, ArH) ppm ดังแสดงในรูปที่ 5

(ค) <sup>13</sup>C-nmr สเปกตรัม :  $\delta_{\text{C}}(\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4)$  67.62 , 69.51, 70.92 , 102.29, 120.61, 121.53, 124.89, 126.78(s), 130.09(s), 130.09, 134.37, 145.14(s) และ 159.78(s) ppm ดังแสดงในรูปที่ 18 และ 19

#### 2.2.6 ปฏิกิริยาไนเตรชันของโพลีอีเธอร์ (19)

ปฏิกิริยาไนเตรชันนี้ทำโดยวิธีเดียวกันกับปฏิกิริยาไนเตรชันของโพลีเอเธอร์ (18) โดยละลายโพลีอีเธอร์ (19) 8.95 กรัม (0.025โมล) ด้วย CHCl<sub>3</sub> 67 ซม.<sup>3</sup> ลงในขวดก้นแบนขนาด 500 ซม.<sup>3</sup> กวนของผลึมหดตลอดเวลาด้วย magnetic stirrer เติม glacial CH<sub>3</sub>COOH 133 ซม.<sup>3</sup> และค่อย ๆ เติมกรดไนตริกเข้มข้น 6.7 ซม.<sup>3</sup> ใน glacial CH<sub>3</sub>COOH 19.2 ซม.<sup>3</sup> ที่ละลายภายใน 7 นาที กวนของผลึมหดที่ได้อีก 30 นาที ระหว่างที่กวนนี้ของผลึมหดจะเปลี่ยนเป็นสีเหลือง ไร้ฟองของผลึมหดที่ได้อีก 3 ซม. เมื่อปล่อยให้ของผลึมหดเย็นลงถึงอุณหภูมิห้องจะมีตะกอนสีเหลืองตกลงมามากมาย ตั้งทิ้งไว้จนตะกอนสีเหลืองตกลงมาสมบูรณ์ กรองเอาตะกอนสีเหลืองที่ได้ออก ล้างตะกอนด้วยน้ำ (5 × 10 ซม.<sup>3</sup>) ตกผลึมหดด้วย acetone - น้ำ จะได้สารประกอบไนโตร (22) เป็นผลึกรูปเข็มสีเหลือง มีจุดหลอมเหลว 116 - 117°C หนัก 11.04 กรัม (98.1 %) มีข้อมูลทางสเปกโตรสโคปีดังนี้ :-

(ก) IR สเปกตรัม :  $\nu_{\text{KBr}}$  (ซม.<sup>-1</sup>) 3085(w), 3060(w), 3030(w), 2948(m), 2878(m), 1630(s), 1603(s), 1520(s), 1453(m), 1437(w), 1377(m), 1356(s), 1280(s), 1260(s), 1220(m), 1156(m), 1140(s), 1118(m), 1074(s), 977(m), 927(m), 858(m), 810(s), 794(m), 778(m) 750(s), 720(w).

(ข)  $^1\text{H-nmr}$  สเปกตรัม :  $\delta(\text{CDCl}_3)$  3.89(t4H,  $-\text{CH}_2-$ ), 4.35(t4H,  $-\text{CH}_2-$ ), 7.24-7.88(m12H, ArH) ppm ดังแสดงในรูปที่ 6

(ค)  $^{13}\text{C-nmr}$  สเปกตรัม :  $\delta_{\text{C}}(\text{CDCl}_3)$  69.89(t), 70.33(t), 114.86(d), 120.44(d), 125.21(d), 125.54(s), 128.03(d), 128.41(s), 128.95(d), 132.04(d), 136.64(s) และ 148.02(s) ppm ดังแสดงในรูปที่ 20, 21 และ 22.

2.2.7 ปฏิกริยารีดักชัน (reduction) ของสารประกอบไนโตร (20) ด้วยผงสังกะสี  
ในสารละลายต่าง

ปฏิกริยานี้ทำตามวิธีของ Bigelow และ Robinson<sup>21</sup> โดยละลายสารประกอบไนโตร (20) 3.5 กรัม (0.007 โมล) ใน  $\text{CH}_3\text{OH}$  250 ซม.<sup>3</sup> ในขวดก้นกลมขนาด 500 ซม.<sup>3</sup> ที่มี magnetic stirrer กวนของผสมอยู่ตลอดเวลา เติมสารละลาย NaOH 1.14 กรัม ในน้ำ 2.6 ซม.<sup>3</sup> และผงสังกะสี 0.93 กรัม ให้ความร้อนแก่ของผสมที่ได้โดยวิธีฟลักซ์ไนโอไนรอน ประมาณ 10 ซม. กรองของผสมที่ได้ขณะร้อนและล้างตะกอนด้วย  $\text{CH}_3\text{OH}$  อุ่น ( $3 \times 5$  ซม.<sup>3</sup>) นำของเหลวส่วนที่กรองไปรวมกับส่วนที่ล้างตะกอน แล้วนำไประเหยจนแห้งด้วยเครื่องระเหยสูญญากาศ ได้ crude เป็นของแข็งสีน้ำตาลดำ 3 กรัม แบ่งของแข็งนี้มา 1 กรัม มาแยกด้วยวิธีคอลัมน์ โครมาโตกราฟี ใช้คอลัมน์แก้วขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 2.5 ซม. ยาว 40 ซม. ใช้ซิลิกา เจล 60 เป็นตัวดูดซับ อัตราส่วนระหว่างตัวดูดซับกับสารที่ต้องการ แยกเป็น 30 : 1 (โดยน้ำหนัก) อีลูทด้วยตัวทำละลายผสม hexane :  $\text{CHCl}_3$  ในอัตราส่วน 3 : 2 (โดยปริมาตร) เก็บอีลูทเอาที่ออกมาส่วนละ 50 ซม.<sup>3</sup> นำสารละลายที่ได้แต่ละส่วนไปกลั่นเอาตัวทำละลายออกจนเหลือสารละลายในขวดก้นประมาณ 10 ซม.<sup>3</sup> เทใส่ขวดก้นแบนแล้วตั้งทิ้งไว้ให้ตกผลึก หลังจากตรวจสอบแต่ละส่วนด้วย แล้วจึงรวมกันไว้เป็นพวก ๆ ดังนี้

ส่วนที่ 1-4 สารละลายสีเหลือง เมื่อทิ้งไว้ให้ตกผลึกได้ผลึกรูปเข็มสีเหลืองเป็นมันวาว 0.59 กรัม มีจุดหลอมเหลว  $126-127^\circ$  มีค่า  $R_f$  (ซิลิกา เจล / petroleum ether :  $\text{CHCl}_3$  เท่ากับ 1 : 1 ) เท่ากับ 0.61 และ  $R_f$  (ซิลิกา เจล / petroleum ether :  $\text{CHCl}_3$  เท่ากับ 13 : 7) เท่ากับ 0.36

ส่วนที่ 5-14 สารละลายสีน้ำตาล

สารประกอบ (25) ที่เตรียมได้นี้เป็นผลึกรูปเข็มสีเหลืองเป็นมันวาวหนัก 1.77 กรัม (61.2 %)

มีข้อมูลทางสเปกโตรสโกปี ดังนี้ : -

(ก) IR สเปกตรัม :  $\nu_{\text{KBr}}$  (ซม.<sup>-1</sup>) 3085(w), 3030(w), 2983(w), 2945(w), 2894(w), 2845(w), 1630(m), 1600(m), 1512(s), 1476(m), 1457(m), 1434(w), 1357(s), 1276(s), 1257(s), 1218(w), 1153(s), 1076(s), 1017(w), 960(w), 920(w), 864(m), 807(s), 793(m), 774(m), 747(s).

(ข) <sup>1</sup>H-nmr สเปกตรัม :  $\delta(\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4)$  3.98(s3H, CH<sub>3</sub>), 7.17-7.95 (m7H, ArH) ppm ดังแสดงในรูปที่ 7

(ค) <sup>13</sup>C-nmr สเปกตรัม :  $\delta_{\text{C}}(\text{CDCl}_3)$  57.05(q), 113.07(d), 120.33(d), 125.10(d), 125.64(s), 128.03(d), 128.19(s), 129.11(d), 132.15(d), 135.99(s) และ 148.61(s) ppm ดังแสดงในรูปที่ 23, 24 และ 25

#### 2.2.8 ปฏิกิริยาของสารประกอบไนโตร (20) กับ CH<sub>3</sub>OH-NaOH

การทดลองนี้ทำแบบเดียวกันกับการทดลองที่ 2.2.7 แต่ไม่ใส่ผงสังกะสี โดยใช้สารประกอบไนโตร (20) 1.5 กรัม (0.003 โมล) ละลายใน CH<sub>3</sub>OH 125 ซม.<sup>3</sup> และใส่สารละลาย NaOH 0.57 กรัม (0.014 โมล) ในน้ำ 1.3 ซม.<sup>3</sup> กวนและรีฟลักซ์ของผลมที่ได้น้ำร้อน 10 ซม. กรองขณะร้อนและนำของเหลวที่ได้จากการกรองไประเหยจนแห้งด้วยเครื่องระเหยสูญญากาศได้ crude เป็นของแข็งสีน้ำตาลดำหนัก 3.05 กรัม แบ่งของแข็งที่ได้ 1 กรัม มาแยกสารด้วยวิธีคอสัมน์ โครมาโตกราฟี ได้ผลการแยกสารเป็นดังนี้

ส่วนที่ 1 ไม่มีสาร

หมายเหตุ : q = quartet

ส่วนที่ 2-3 สารละลายสีเหลือง เมื่อปล่อยให้ตกผลึกได้ผลึกรูปเข็มสีเหลืองเป็นมันวาว 0.25 กรัม มีจุดหลอมเหลว  $126-127^{\circ}\text{C}$  มีค่า  $R_f$  (ซีลิกา เจล / petroleum ether :  $\text{CHCl}_3$  เท่ากับ 1 : 1) เท่ากับ 0.60 และ (ซีลิกา เจล / petroleum ether :  $\text{CHCl}_3$  เท่ากับ 13:7) เท่ากับ 0.36 ซึ่งได้ผลึกสีเหลืองนี้มีคุณสมบัติต่าง ๆ ตรงกันกับผลึกสีเหลืองที่เตรียมได้ในการทดลองที่ 2.2.7

ส่วนที่ 4-7 สารละลายสีเหลือง ไม่มีผลึกแยกออกมา

โดยการทดลองนี้เตรียมได้สารประกอบไนโตร (25) เป็นผลึกสีเหลืองเป็นมันวาวหนัก 0.76 กรัม (61.3 %)