

ชื่อ-สกุล ผู้เขียนงานวิจัย วาสนา จตุรนต์รพี

สาขาวิชา:

 นาย น.ร. นาง ศ.ว. อ. น.ศ. ร.ศ. ศ. กายภาพ เกษตร ชีวภาพ วิศวกรรม วิทยาศาสตร์ ทรัพยากร แพทย์ ทั่วไปที่ทำงาน ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
ราษฎร์บูรณะ กรุงเทพฯ 10140 โทร. 4270036 ต่อ 6158, 6010**KINETIC STUDIES ON DIELS-ALDER REACTION OF 3-AZA[5]- and 3-AZA[6](1,7)-NAPHTHALENOPHANES WITH MALEIC ANHYDRIDE**

Wasna Jaturonrusmee* and John B. Bremner**

* Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Thonburi, Bangkok 10140, Thailand.

**Department of Chemistry, University of Tasmania, G.P.O.Box 252C, Hobart, Tasmania 7001, Australia.

Key Word Index- Diels-Alder Reaction; 3-aza(1,7)naphthalenophanes; maleic anhydride; kinetic studies.

As part of a study on the effects of naphthalene ring distortion on the chemical properties of strained 3-aza(1,7)naphthalenophanes (Ia,b), we found that (Ia,b) were considerably more reactive than naphthalene in the Diels-Alder reaction. In order to gain some quantitative assessment of the reactivity of (Ia,b), kinetic studies on the Diels-Alder reaction of (Ia,b) were undertaken. The dienophile chosen was maleic anhydride since reactions proceed at a convenient rate under conditions which could be monitored by ^1H n.m.r. spectroscopy. These reactions were found to be second order, the rate constants, activation energies, enthalpies and entropies of activation were also determined. The results differentiate between (Ia) and (Ib) and show the effect of the greater strain in the shorter bridged compound.

การศึกษาทางจลนศาสตร์ในการเกิดปฏิกิริยา DIELS-ALDER ของ 3-AZA[5]- และ 3-AZA[6](1,7)-NAPHTHALENOPHANE กับ MALEIC ANHYDRIDE

วาสนา จตุรนต์รพี* และ จอห์น บี เบรมเนอร์**

* ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี กรุงเทพฯ 10140

**ภาควิชาเคมี มหาวิทยาลัยแทสมาเนีย โฮบาร์ท แทสมาเนีย 7001 ออสเตรเลีย

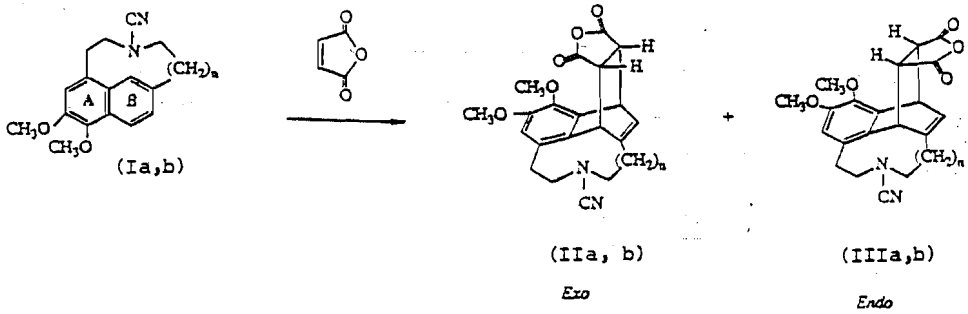
จากการศึกษาเกี่ยวกับผลของการบิดงอของวงแหวนที่มีต่อคุณสมบัติทางเคมีของสารประกอบ (Ia,b) พบว่า (Ia,b) มีความไวในการเกิดปฏิกิริยา Diels-Alder มากกว่า naphthalene มาก และเพื่อที่จะคำนวณหาอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาของ (Ia,b) จึงได้ทำการศึกษาทางจลนศาสตร์ในการเกิดปฏิกิริยา Diels-Alder ของ (Ia,b) โดยเลือกใช้ maleic anhydride เป็น dienophile เพราะทำให้เกิดปฏิกิริยาในอัตราเร็วที่สะดวกในการติดตามโดย ^1H n.m.r. spectroscopy พบว่าปฏิกิริยาดังกล่าวเป็นปฏิกิริยาอันดับสอง และนอกจากนี้ยังได้คำนวณหาค่าคงที่ของอัตราการเกิดของปฏิกิริยา ค่าพลังงานกระตุ้น ค่าเอนทัลปี และค่าเอนโทรปี จากผลที่ได้นี้บอกความแตกต่างของความเร็วในการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง (Ia) และ (Ib) และแสดงผลของความเครียดที่มากกว่าในสารประกอบที่มี bridge สั้นกว่า

Reference

1. Wasna Jaturonrusmee and John B. Bremner, The Influence of Naphthalene Ring Distortion on the Chemical Properties of Some Highly-Strained 3-Aza-[5]- and 3Aza[6](1,7)naphthalenophanes, เสนอในการประชุมวิชาการทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 16, กรุงเทพฯ, ตุลาคม 2533, บทคัดย่อหน้า 246-247.

เรื่อง (ไทย) การศึกษาทางจลนในการเกิดปฏิกิริยา Diels-Alder ของ 3-Aza[5]- และ 3-Aza[6] (1,7)naphthalenophane กับ maleic anhydride

จากปฏิกิริยา Diels-Alder reaction ของ (Ia) และ (Ib) กับ maleic anhydride จะเกิด stereoisomeric adduct (II) และ (III) ดังสมการ¹



a, n = 1 ; b, n = 2

การศึกษาทางจลนในการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าวโดยอาศัย ¹H n.m.r. spectroscopy ติดตามการเกิดของปฏิกิริยาโดยวัด integration ของ signals ที่เกิดจาก aromatic proton ของวง A ในการหายไปของ (I) และในการเกิด adduct (II และ III) ทุก ๆ ช่วงเวลาที่เหมาะสม ที่อุณหภูมิคงที่ แล้วคำนวณเป็นความเข้มข้นในหน่วยโมลาร์ พบว่าเป็นปฏิกิริยาอันดับสอง มีค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่าง ๆ ดังแสดงในตารางที่ 1 และค่าพลังงานกระตุ้น ค่าเอนทาลปี และค่าเอนโทรปี แสดงในตารางที่ 2

ตารางที่ 1 ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยา Diels-Alder ของ (Ia) และ (Ib) กับ maleic anhydride

สารประกอบ	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส, K)	ค่าคงที่ของอัตราเกิดปฏิกิริยา (ลิตรต่อโมลต่อวินาที)
(Ia)	283	4.97×10^{-2}
	289	1.70×10^{-1}
	293	3.14×10^{-1}
(Ib)	318	3.02×10^{-3}
	321	4.79×10^{-3}
	325	1.19×10^{-2}
	333	6.57×10^{-2}

ตารางที่ 2 พลังงานกระตุ้น (Ea), เอนทาลปี (ΔH^\ddagger) และเอนโทรปี (ΔS^\ddagger) ในการเกิดปฏิกิริยา Diels-Alder ของ (Ia) และ (Ib) กับ maleic anhydride

สารประกอบ	Ea (kJ mol ⁻¹)	ΔH^\ddagger (kJ mol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (JK ⁻¹ mol ⁻¹)
(Ia)	127.1 ± 0.5	124.7 ± 0.5	-145.8 ± 1.1
(Ib)	184.1 ± 0.8	181.5 ± 0.8	-168.2 ± 1.5