



บทที่ 3

วิจารณ์ผลการทดลอง

การวิเคราะห์หาสูตรโครงสร้าง

1. การวิเคราะห์หาสูตรโครงสร้างของสาร 1

สาร 1 เป็นผลึกรูปสี่เหลี่ยมแบน วาว สีขาว จุดหลอมเหลว $230-234^{\circ}\text{C}$ ให้สารละลายสีม่วงกับปฏิกิริยา Liebermann-Burchard แสดงว่าสาร 1 น่าจะเป็นสารประกอบประเภทไตรเทอร์พีนอยด์

อินฟราเรดสเปกตรัม (รูปที่ 3) พบแถบการดูดกลืนที่มีความถี่ (cm^{-1}) ที่สำคัญ แสดงดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 แถบการดูดกลืนแสงที่สำคัญจากอินฟราเรดสเปกตรัมของสาร 1

แถบการดูดกลืนแสง (cm^{-1})	ความเข้ม	แสดงลักษณะ
3023	ต่ำ	C-H สันแบบยืดของอัลคีน
2937 , 2868	สูง	C-H สันแบบยืดของ $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$
1661	ต่ำ	C=C สันแบบยืดของอัลคีน
1470	ปานกลาง	C-H สันแบบงอของ $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$
1382	ปานกลาง	C-H สันแบบงออย่างมีสมมาตรของ $-\text{CH}_3$
798	ปานกลาง	C-H สันแบบงอนอกระนาบของ $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}_3$

โปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม (CDCl_3) (รูปที่ 4-6) พบสัญญาณที่ค่า chemical shift (δ , ppm) ดังนี้ 5.16 (1H,CH=C) , 2.09-1.93 , 1.86-1.75 , 1.70-1.59 (CH,CH₂) , 1.57 (3H,=C-CH₃) , 1.57-0.99 (CH₂,CH) , 0.97 (3H,C-CH₃) , 0.92 (3H,C-CH₃) , 0.91 (3H,C-CH₃) , 0.89 (3H,C-CH₃) , 0.87 (3H,CH-CH₃) , 0.83 (3H,CH-CH₃) และ 0.77 (3H,C-CH₃)

คาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม (CDCl_3) (รูปที่ 7) พบสัญญาณของคาร์บอน 30 สัญญาณ DEPT-90 (รูปที่ 8) แสดงสัญญาณของเมไธน์คาร์บอน (CH) และ DEPT-135

(รูปที่ 9) แสดงสัญญาณของเมไธน์คาร์บอน (CH) เมทิลคาร์บอน (CH₃) (up phase) และเมทิลีนคาร์บอน (CH₂) (down phase) พบว่ามี CH₃ 8 สัญญาณ ที่ 22.89 , 21.95 , 20.67 , 20.60 , 17.92 , 16.36 , 16.09 และ 15.65 ppm มี CH₂ 10 สัญญาณ ที่ 38.75 , 35.69 , 35.21 , 29.14 , 28.46 , 28.42 , 27.21 , 19.93 , 18.28 และ 17.51 ppm มี CH 6 สัญญาณ ที่ 120.30 , 60.10 , 57.19 , 51.78 , 49.37 และ 30.77 ppm ส่วนสัญญาณที่เหลือเป็นควอเตอร์นารีคาร์บอน 6 สัญญาณ ที่ 144.31 , 42.78 , 40.21 , 39.08 , 38.45 และ 37.63 ppm โดยสัญญาณที่ 144.31 ppm แสดง C= และสัญญาณที่ 120.30 ppm แสดง C=CH

แมสสเปกตรัม (รูปที่ 17) พบไอออนเชิงโมเลกุล (M⁺) ที่ 410 มีสูตรโมเลกุล C₃₀H₅₀ คำนวณจำนวนวง และพันธะคู่ได้เท่ากับ 6

จากข้อมูลข้างต้นแสดงว่าสาร 1 เป็นไตรเทอร์พีนอยด์ที่มี C=CH อยู่ในโครงสร้าง เมื่อเปรียบเทียบข้อมูลโปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 1 กับ filicene (filic-3-ene) [24] (500 MHz, CDCl₃, δ, ppm) แสดงดังตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 Chemical shift (ppm) โปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 1 กับ filicene [24] (500 MHz, CDCl₃, δ)

ตำแหน่งโปรตอน	filicene [24]	สาร 1
H-2	1.99 , 2.04	1.99 , 2.04
H-23	1.57(dd, J=2.0,3.0Hz)	1.57 (dd, J=1.6,1.8Hz)
H-24	0.97	0.97
H-25	0.89	0.89
H-26	0.91	0.91
H-27	0.92	0.92
H-28	0.77	0.77
H-29	0.88 (d, J=6.7Hz)	0.87 (d, J=6.7Hz)
H-30	0.82 (d, J=6.7Hz)	0.83 (d, J=6.7Hz)
C=CH	5.16 (brd)	5.16 (brd)

เปรียบเทียบข้อมูลคาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 1 กับ filicene [24] แสดงดังตารางที่ 3.3

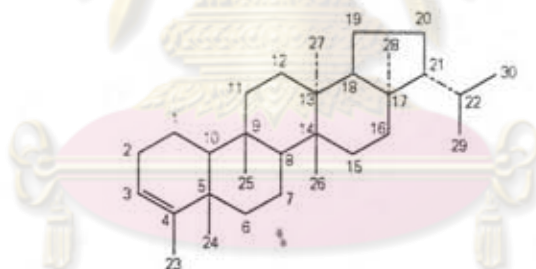
ตารางที่ 3.3 Chemical shift (ppm) คาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของ สาร 1 (500 MHz, CDCl_3 , δ) กับ filicene [24] (125 MHz, CDCl_3 , δ)

ตำแหน่งคาร์บอน	filicene [24]	สาร 1
C-1	17.50	17.51
C-2	27.22	27.21
C-3	120.30	120.30
C-4	144.33	144.31
C-5	38.44	38.45
C-6	38.73	38.75
C-7	18.27	18.28
C-8	49.36	49.37
C-9	37.62	37.63
C-10	57.16	57.19
C-11	35.20	35.21
C-12	28.47	28.46
C-13	39.06	39.08
C-14	40.22	40.21
C-15	29.13	29.14
C-16	35.66	35.69
C-17	42.77	42.75
C-18	51.76	51.78
C-19	19.93	19.93
C-20	28.42	28.42
C-21	60.09	60.10
C-22	30.77	30.77
C-23	17.94	17.92

ตารางที่ 3.3 Chemical shift (ppm) คาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของ สาร 1 (500 MHz, CDCl_3 , δ) กับ filicene [24] (125 MHz, CDCl_3 , δ) (ต่อ)

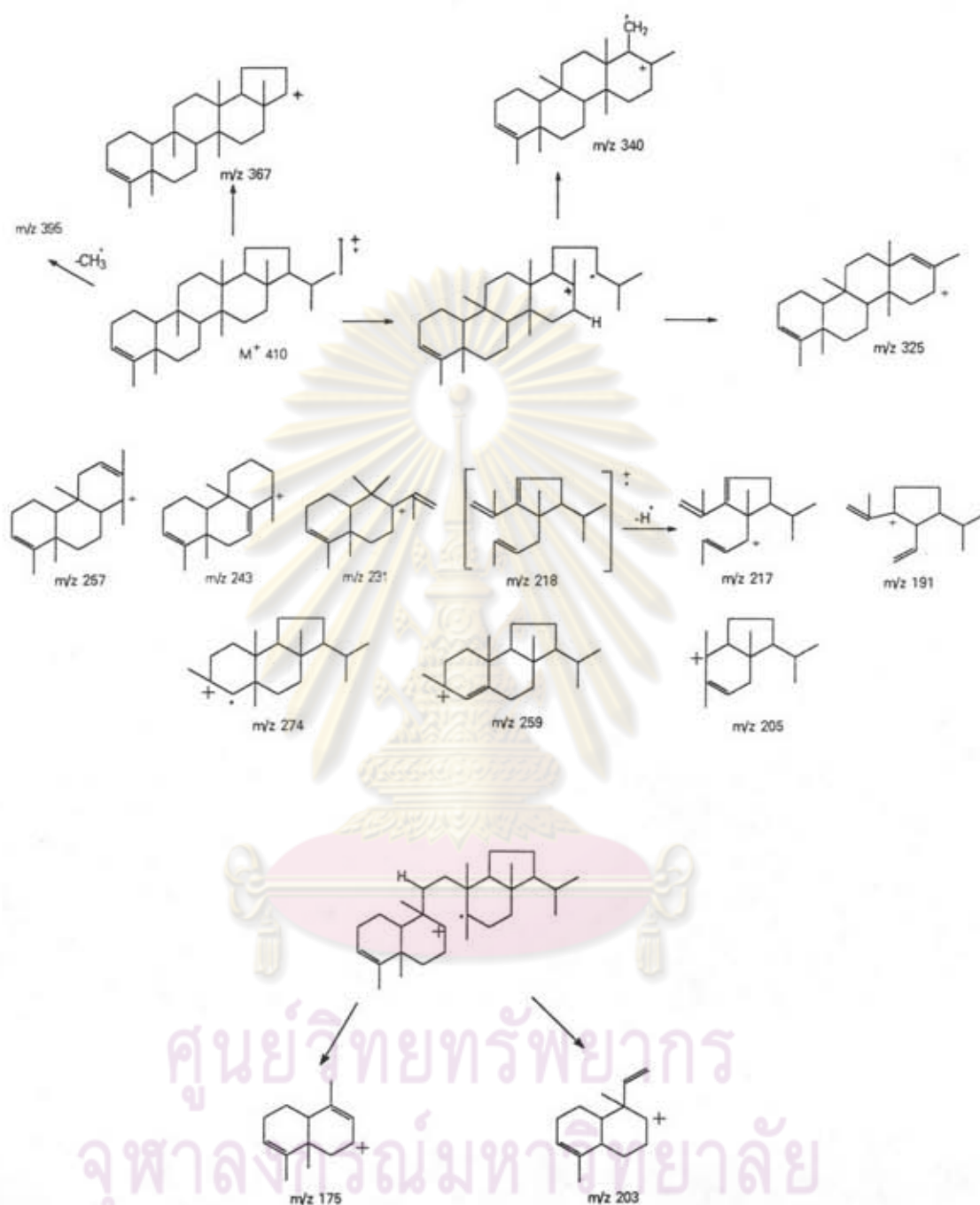
ตำแหน่งคาร์บอน	filicene [24]	สาร 1
C-24	20.65	20.67
C-25	20.61	20.60
C-26	16.08	16.09
C-27	15.65	15.65
C-28	16.34	16.36
C-29	21.95	21.95
C-30	22.91	22.89

จากการเปรียบเทียบข้อมูลเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 1 กับ filicene พบว่าใกล้เคียงกันมาก ดังนั้นสาร 1 น่าจะเป็น filicene ซึ่งมีสูตรโครงสร้างดังนี้



ศูนย์วิทยทรัพยากร

จากชิ้นส่วนของการแตกมวลที่สำคัญคือ m/z ที่ 395 (20.3), 367 (4.9), 340 (1.8), 325 (9.8), 274 (7.4), 259 (6.7), 257 (5.5), 243 (6.7), 231 (11.1), 218 (7.4), 205 (11.7), 203 (14.1), 191 (40.1), และ 175 (16.6) (รูปที่ 17) แสดงการแตกของโมเลกุลได้ดังนี้



จะเห็นว่าการแตกเป็นชิ้นส่วนของโครงสร้างข้างต้นของสาร 1 สอดคล้องกับข้อมูลแมสสเปกตรัมของ filicene ทุกประการ [25,26] และเพื่อที่จะยืนยันโครงสร้างที่แน่นอนของสารนี้ จึงได้ทำการวิเคราะห์ โดย 2D-NMR ได้แก่ ^{13}C - 1H correlation (รูปที่ 10-11) ปรากฏสัญญาณของคาร์บอน (δ , ppm) ที่ตรงกับสัญญาณของโปรตอน (δ , ppm) แสดงดังตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.4 chemical shift (ppm) ของคาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม ที่ตรงกับ chemical shift (ppm) ของโปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมใน ^{13}C - ^1H correlation ของสาร 1 (500 MHz, CDCl_3 , δ)

ตำแหน่ง		chemical shift (ppm) ที่ตรงกัน	
โปรตอน	คาร์บอน-13	โปรตอน	คาร์บอน-13
H-1	C-1	1.39,1.60	17.51
H-2	C-2	1.99,2.04	27.21
H-3	C-3	5.16	120.30
H-6	C-6	1.24,1.77	38.75
H-7	C-7	1.38,1.44	18.28
H-8	C-8	1.25	49.37
H-10	C-10	1.25	57.19
H-11	C-11	1.37,1.40	35.21
H-12	C-12	1.02,1.48	28.46
H-15	C-15	1.22,1.37	29.14
H-16	C-16	1.59,1.66	35.69
H-18	C-18	1.57	51.78
H-19	C-19	1.24,1.32	19.93
H-20	C-20	1.14,1.80	28.42
H-21	C-21	0.99	60.10
H-22	C-22	1.44	30.77
H-23	C-23	1.57	17.92
H-24	C-24	0.97	20.67
H-25	C-25	0.89	20.60
H-26	C-26	0.91	16.09
H-27	C-27	0.92	15.65
H-28	C-28	0.77	16.36
H-29	C-29	0.88	21.95
H-30	C-30	0.82	22.89

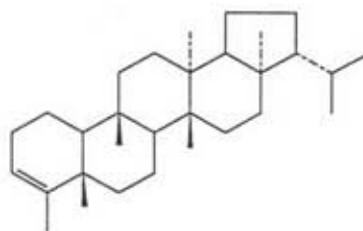
จากข้อมูล ^1H - ^1H COSY (รูปที่ 12) และ ^1H - ^1H NOESY (รูปที่ 13) พบว่า สัญญาณของโปรตอนที่มี δ (ppm) : 1.39 (H-1) และ 1.60 (H-1) อยู่ใกล้กับสัญญาณของโปรตอนที่มี δ (ppm) : 2.04 (H-2) และที่มี δ (ppm) : 1.25 (H-10) ตามลำดับ และสัญญาณของโปรตอนที่มี δ (ppm) : 5.16 (H-3) อยู่ใกล้กับสัญญาณของโปรตอนที่มี δ (ppm) : 2.04 (H-2) และที่มี δ (ppm) : 1.57 (H-23) (long range coupling)

เพื่อยืนยันตำแหน่ง ของคาร์บอน-13 จึงทำการวิเคราะห์โดย ^{13}C - ^1H COLOG (รูปที่ 14-16) ทำให้ทราบสัญญาณของโปรตอน (δ ,ppm) ที่ coupling กับ สัญญาณของ คาร์บอน-13 (δ ,ppm) และ long range coupling ของสาร 1 แสดงดังตารางที่ 3.5

ตารางที่ 3.5 chemical shift (δ ,ppm) ของโปรตอนและคาร์บอน-13 ที่ coupling กัน ใน ^{13}C - ^1H COLOG ของสาร 1 (500 MHz, CDCl_3 , δ)

ตำแหน่งที่ coupling กัน		chemical shift (ppm)	
โปรตอน	คาร์บอน-13	โปรตอน	คาร์บอน-13
H-28	C-21,C-17,C-16	0.77	60.10
H-25	C-10	0.89	57.19
H-27,H-28	C-18	0.92,0.77	51.78
H-26	C-14	0.91	40.21
H-24	C-6	0.97	38.75
H-25	C-9,C-11	0.89	37.63,35.21
H-30	C-29	0.83	21.95
H-26	C-15	0.91	29.14
H-27	C-12	0.92	28.46
H-23,H-24	C-4	1.57,0.97	144.31
H-23	C-3	1.57	120.30

จากข้อมูลทั้งหมดสามารถสรุปได้ว่า สาร 1 คือ filicene หรือ filic-3-ene หรือ D:A-Friedo-B'A'-neogammacer-3-ene [2472-29-9] ซึ่งมีสูตรโครงสร้างดังนี้



filicene พบครั้งแรกในใบของเฟิน *Adiantum monochlamys* Eaton (Adiantaceae) โดย H. Ageta , K. Iwata และ S. Natori เมื่อปี 1964 [27] ซึ่งได้รายงานว่าสารนี้มีจุดหลอมเหลว 228.5-229.5^oC นอกจากนี้ยังมีผู้รายงานจุดหลอมเหลวของสารนี้ต่าง ๆ กันคือ 242-243^oC [7] , 230-231^oC [28] และ 232-234^oC [29] ซึ่งใกล้เคียงกับจุดหลอมเหลวของสาร 1 ที่วัดได้นอกจากนี้ ยังพบว่า filicene มีฤทธิ์ในการยับยั้งอาการอักเสบ (anti inflammatory effect) [30]

2. การวิเคราะห์หาสูตรโครงสร้างของสาร 2

สาร 2 เป็นผลึกรูปเข็มสีขาว วาว จุดหลอมเหลว 165-170^oC ให้สารละลายสีม่วง กับ ปฏิกิริยา Liebermann - Burchard แสดงว่าสาร 2 น่าจะเป็นสารประกอบประเภท ไตรเทอร์พีนอยด์

อินฟราเรดสเปกตรัม (รูปที่ 19) พบแถบการดูดกลืนที่ความถี่ (cm⁻¹) ที่สำคัญ แสดง ดังตารางที่ 3.6

ตารางที่ 3.6 แถบการดูดกลืนแสงที่สำคัญจากอินฟราเรดสเปกตรัมของสาร 2

แถบการดูดกลืนแสง (cm ⁻¹)	ความเข้ม	แสดงลักษณะ
2941 , 2869	สูง	C-H สันแบบยืดของ -CH ₂ - , -CH ₃
1661	ต่ำ	C=C สันแบบยืดของอัลคีน
1471	ปานกลาง	C-H สันแบบงอของ -CH ₂ - , -CH ₃
1381	ปานกลาง	C-H สันแบบงออย่างมีสมมาตรของ -CH ₃
815	ต่ำ	C-H สันแบบงอนอกระนาบของ R ₁ R ₂ C=CHR ₃

โปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม (CDCl₃) (รูปที่ 20-22) พบสัญญาณที่ค่า chemical shift (δ , ppm) ดังนี้ 5.28 (1H,CH=C) , 2.06 (1H,=C-CH) , 1.89 (1H,CH) , 1.83 (1H,CH) , 1.76-1.1 (CH,CH₂) , 1.05 (3H,C-CH₃) , 0.97 (1H,CH) , 0.89 (3H,CH-CH₃) , 0.88 (3H,C-CH₃) , 0.84 (3H,C-CH₃) , 0.83 (3H,CH-CH₃) , 0.82 (3H,C-CH₃) , 0.76 (3H,C-CH₃) และ 0.73 (3H,C-CH₃)



คาร์บอน-13เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม(รูปที่23-24)พบสัญญาณของคาร์บอน30 สัญญาณ DEPT-90 (รูปที่ 25) แสดงสัญญาณของเมไธน์คาร์บอน (CH) และDEPT-135 (รูปที่ 26) แสดงสัญญาณของเมไธน์คาร์บอน (CH) เมทิลคาร์บอน (CH_3) (up phase) และเมทิลีนคาร์บอน (CH_2) (down phase) พบว่ามี CH_3 8 สัญญาณ ที่ 32.80 , 25.05 , 22.99 , 22.14 , 21.68 , 15.84 , 15.43 และ 14.00 ppm มี CH_2 10 สัญญาณ ที่ 42.44 , 41.50 , 36.78 , 36.20 , 29.30 , 28.23 , 20.15 , 19.56 , 19.52 และ 17.89 ppm มี CH 6 สัญญาณ ที่ 115.61 , 59.68 , 52.03 , 44.87 , 39.99 และ 30.79 ppm ส่วนสัญญาณที่เหลือ เป็นควอเทอร์นารีคาร์บอน 6 สัญญาณ ที่ 151.69 , 42.97 , 38.06 , 37.69 , 36.75 และ 33.64 ppm โดยสัญญาณที่ 151.69 ppm แสดง $\text{C}=\text{C}$ และสัญญาณที่ 115.61 ppm แสดง $\text{C}=\text{CH}$

แมสสเปกตรัม (รูปที่ 39) พบไอออนเชิงโมเลกุล (M^+) ที่ 410 มีสูตรโมเลกุล $\text{C}_{30}\text{H}_{50}$ จำนวนจำนวนวง และพันธะคู่ได้เท่ากับ 6

จากการเปรียบเทียบ แก๊สโครมาโทแกรม ของสาร 1 สาร 2 และสาร 6 (รูปที่ 18 , 40 และ 70 ตามลำดับ) กับแก๊สโครมาโทแกรมของสารผสม จะเห็นได้ว่า สาร 2 มีสาร 1 และสาร 6 ผสมอยู่ด้วยในปริมาณน้อย จึงทำให้คาร์บอน-13 ของสาร 2 (รูปที่ 23-24) มีพีคของสาร 1 และสาร 6 ที่มี intensity ต่ำ ปนอยู่ด้วย แต่ก็สามารถแยกออกได้ โดยเปรียบเทียบกับ สาร 2

จากข้อมูลข้างต้น แสดงว่าสาร 2 เป็นไตรเทอร์พีนอยด์ ที่มี $\text{C}=\text{CH}$ อยู่ในโครงสร้าง เมื่อเปรียบเทียบ ข้อมูลโปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม ของสาร 2 กับ fernene หรือ fern-9(11)-ene [24] (500 MHz, CDCl_3 , δ , ppm) แสดงดังตารางที่ 3.7

ตารางที่ 3.7 Chemical shift (ppm) โปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 2 กับ fernene [24] (500 MHz, CDCl_3 , δ)

ตำแหน่งโปรตอน	fernene [24]	สาร 2
H-23	0.84	0.84
H-24	0.88	0.88
H-25	1.05	1.05
H-26	0.73	0.73

ตารางที่ 3.7 Chemical shift (ppm) โปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 2 กับ fernene [24]
(500 MHz, CDCl_3 , δ) (ต่อ)

ตำแหน่งโปรตอน	fernene [24]	สาร 2
H-27	0.82	0.82
H-28	0.75	0.76
H-29	0.89 (d,6.4)	0.89 (d,6.7)
H-30	0.83 (d,6.4)	0.83 (d,6.7)
C=CH	5.28 (ddd, 5.1,2.4,2.4)	5.28 (ddd,5.1,2.4,2.4)

เปรียบเทียบข้อมูลคาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 2 กับ fernene [24]
แสดงดังตารางที่ 3.8

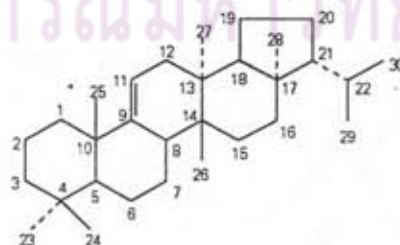
ตารางที่ 3.8 Chemical shift (ppm) คาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของ สาร 2 กับ fernene[24]
(500 MHz, CDCl_3 , δ)

ตำแหน่งคาร์บอน	fernene [24]	สาร 2
C-1	41.49	41.50
C-2	19.56	19.56
C-3	42.43	42.44
C-4	33.64	33.64
C-5	44.88	44.87
C-6	19.53	19.53
C-7	17.90	17.89
C-8	39.98	39.99
C-9	151.68	151.69
C-10	38.05	38.06
C-11	115.60	115.61
C-12	36.78	36.78
C-13	36.74	36.75
C-14	37.69	37.69

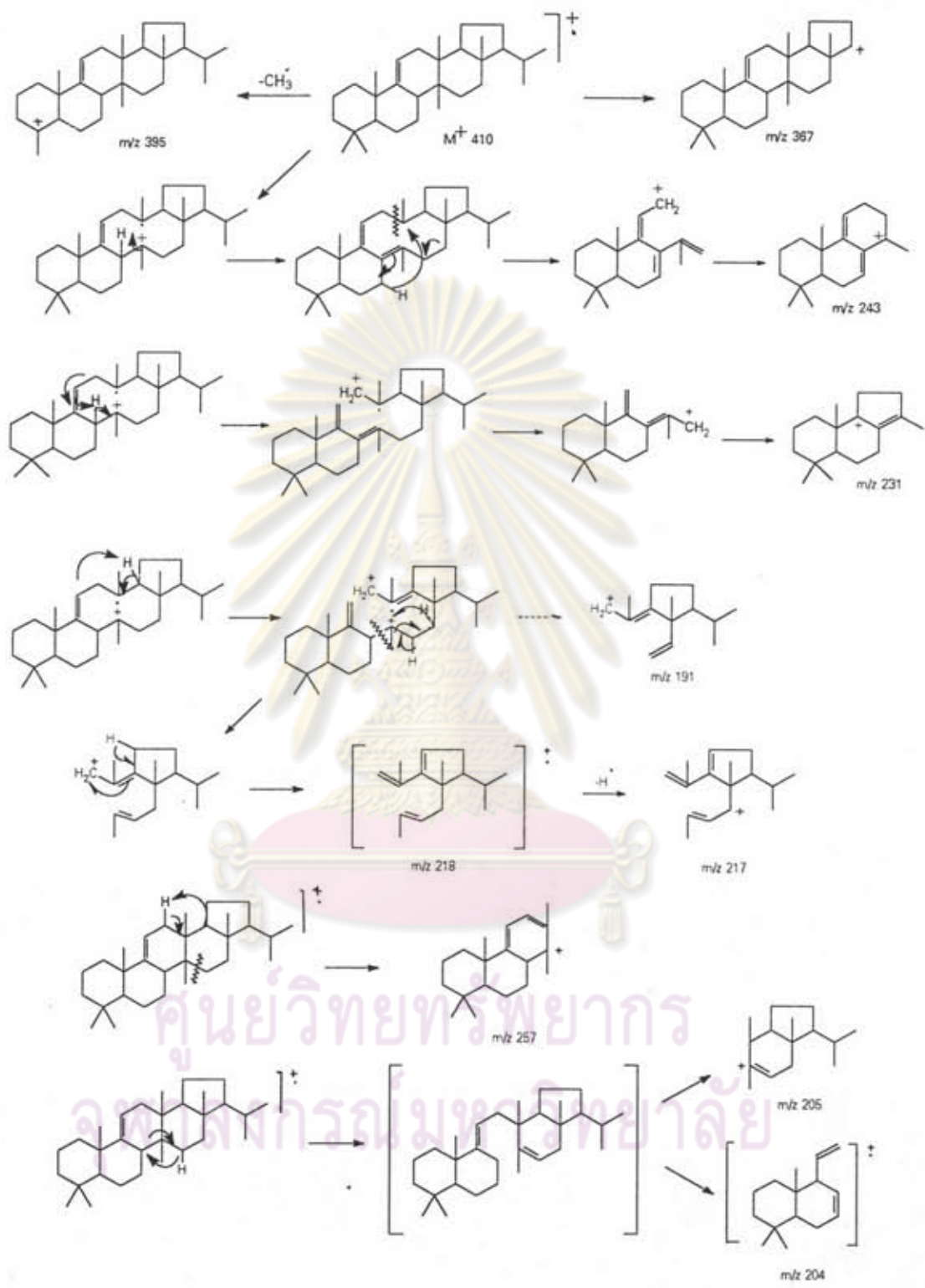
ตารางที่ 3.8 Chemical shift (ppm) คาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของ สาร 2 กับ fernene[24]
(500 MHz, CDCl_3 , δ) (ต่อ)

ตำแหน่งคาร์บอน	fernene[24]	สาร 2
C-15	29.28	29.30
C-16	36.19	36.20
C-17	42.97	42.97
C-18	52.02	52.03
C-19	20.15	20.15
C-20	28.23	28.23
C-21	59.68	59.68
C-22	30.80	30.79
C-23	32.80	32.80
C-24	21.68	21.68
C-25	25.06	25.05
C-26	15.84	15.43
C-27	15.43	15.84
C-28	14.00	14.00
C-29	22.14	22.14
C-30	23.02	22.99

จากการเปรียบเทียบข้อมูลเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 2 กับ fernene พบว่าใกล้เคียงกันมาก ดังนั้นสาร 2 น่าจะเป็น fiernene ซึ่งมีสูตรโครงสร้างดังนี้



จากชิ้นส่วนของการแตกมวลที่สำคัญคือ m/z ที่ 395 (43.4) , 367 (6.1), 257 (21.3) , 243 (100) , 231 (20.1) , 217 (7.3) , 205 (26.8) และ 191 (71.9) (รูปที่ 39) แสดงการแตกของโมเลกุลได้ดังนี้



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

จะเห็นว่าการแตกเป็นชิ้นส่วน ของโครงสร้างข้างต้น ของสาร 2 สอดคล้องกับ ข้อมูล แมสสเปกตรัมของ feneone ทุกประการ [25] และเพื่อที่จะยืนยันโครงสร้างที่แน่นอน ของสารนี้จึงได้ทำการวิเคราะห์ โดย 2D-NMR ได้แก่ ^{13}C - ^1H correlation (รูปที่ 27-29) ปรากฏ สัญญาณของ คาร์บอน (δ , ppm) ที่ตรงกับสัญญาณของโปรตอน (δ , ppm) แสดงดังตารางที่ 3.9

ตารางที่ 3.9 chemical shift (ppm) ของคาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม ที่ตรงกับ chemical shift (ppm) ของโปรตอน เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมใน ^{13}C - ^1H correlation ของสาร 2 (500 MHz, CDCl_3 , δ)

ตำแหน่ง		chemical shift (ppm) ที่ตรงกัน	
โปรตอน	คาร์บอน-13	โปรตอน	คาร์บอน-13
H-1	C-1	1.14,1.89	41.50
H-2	C-2	1.44,1.55	19.56
H-3	C-3	1.11,1.38	42.44
H-5	C-5	1.25	44.87
H-6	C-6	1.52,1.58	19.53
H-7	C-7	1.33,1.57	17.89
H-8	C-8	2.06	39.99
H-11	C-11	5.29	115.61
H-12	C-12	1.54,1.60	36.78
H-15	C-15	1.32,1.40	29.30
H-16	C-16	1.40,1.65	36.20
H-18	C-18	1.56	52.05
H-19	C-19	1.25,1.35	26.15
H-20	C-20	1.21,1.83	28.23
H-21	C-21	0.97	59.68
H-22	C-22	1.45	30.79
H-23	C-23	0.84	32.80
H-24	C-24	0.88	21.68
H-25	C-25	1.05	25.05

ตารางที่ 3.9 chemical shift (ppm) ของคาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม ที่ตรงกับ
chemical shift (ppm) ของโปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมใน ^{13}C - ^1H correlation
ของสาร 2 (500 MHz, CDCl_3 , δ) (ต่อ)

ตำแหน่ง		chemical shift (ppm) ที่ตรงกัน	
โปรตอน	คาร์บอน-13	โปรตอน	คาร์บอน-13
H-26	C-26	0.73	15.43
H-27	C-27	0.82	15.84
H-28	C-28	0.76	14.00
H-29	C-29	0.89	22.14
H-30	C-30	0.83	22.99

จากข้อมูล ^1H - ^1H COSY (รูปที่ 30-31) พบว่า สัญญาณของโปรตอนที่ δ (ppm) :
5.28 (H-11) coupling กับสัญญาณของโปรตอนที่ δ (ppm) : 1.60 (H-12) และ สัญญาณของ
โปรตอนที่ δ (ppm) : 1.33 (H-7) coupling กับสัญญาณของโปรตอนที่ δ (ppm) : 2.06 (H-8)

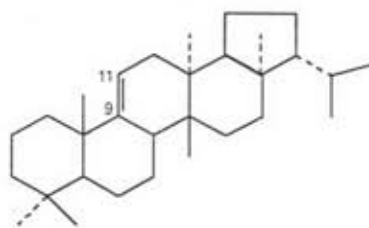
เพื่อยืนยันตำแหน่งของคาร์บอน-13 จึงทำการวิเคราะห์โดย HMBC Inverse Probe
เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม (รูปที่ 32-38) ทำให้ทราบสัญญาณของโปรตอน (δ ,ppm) ที่ coupling กับ
สัญญาณของคาร์บอน-13 (δ ,ppm) และ long range coupling ของสาร 2 แสดงดังตารางที่ 3.10

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 3.10 chemical shift (ppm) ของโปรตอนและคาร์บอน-13 ที่ coupling กัน ใน HMBC Inverse Probe เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม ของสาร 2 (500 MHz, CDCl₃, δ)

ตำแหน่งที่ coupling กัน		chemical shift (ppm)	
โปรตอน	คาร์บอน-13	โปรตอน	คาร์บอน-13
H-30	C-29	0.83	22.14
H-29	C-30	0.89	22.99
H-26	C-15	0.73	29.30
H-29,H-30	C-22	0.89,0.83	30.79
H-24	C-23	0.88	32.80
H-23,H-24	C-4	0.84,0.88	33.64
H-28	C-16	0.76	36.20
H-27	C-12	0.82	36.78
H-26,H-27	C-13	0.73,0.82	36.75
H-26,H-27	C-14	0.73,0.82	37.69
H-25	C-10	1.05	38.06
H-26	C-8	0.73	39.99
H-25	C-1	1.05	41.50
H-23,H-24	C-3	0.84,0.88	42.44
H-28	C-17	0.76	42.97
H-23,H-24,H-25	C-5	0.84,0.88,1.05	44.87
H-28,H-29,H-30	C-21	0.76,0.89,0.83	59.68
H-27,H-28	C-18	0.82,0.76	52.03
H-12	C-11	1.54	115.61
H-11	C-8,C-10,C-12,C-13	5.29	39.99,38.06,36.78,36.75
H-25	C-9	1.05	151.69

จากข้อมูลทั้งหมด สรุปได้ว่า สาร 2 คือ fernene หรือ fern-9(11)-ene หรือ D:C-Friedo-B : A'-neogammacer-9(11)-ene [1615-99-2]) ซึ่งมีสูตรโครงสร้างดังนี้



fernene พบครั้งแรกในใบของเฟิน *Dryopteris crassirhizoma* Nakai (Aspidiaceae) โดย H. Ageta , K. Iwata และ S. Natori เมื่อปี 1963 [31] นอกจากนี้ ได้มีรายงานว่าสารนี้มีจุดหลอมเหลว 170-171 °C [31-33] ซึ่งใกล้เคียงกับจุดหลอมเหลวของสาร 2 ที่วัดได้ 165-170 °C การที่จุดหลอมเหลวของสาร 2 ต่ำกว่าที่รายงานไว้ และมีช่วงกว้าง เนื่องจากสาร 2 มีสาร 1 และสาร 6 เจือปนอยู่

3. การวิเคราะห์หาสูตรโครงสร้างของสาร 3

สาร 3 เป็นของแข็งอสีนฐานสีขาว มีจุดหลอมเหลว 80-82 °C จาก อินฟราเรดสเปกตรัม (รูปที่ 41) พบแถบการดูดกลืนที่ความถี่ (cm^{-1}) ที่สำคัญ ได้แก่ 736 (C=O ของเอสเทอร์) และแถบการดูดกลืนแสงอื่นๆ แสดงดังตาราง ที่ 3.11

ตารางที่ 3.11 แถบการดูดกลืนแสงที่สำคัญจากอินฟราเรดสเปกตรัมของสาร 3

แถบการดูดกลืนแสง (cm^{-1})	ความเข้ม	แสดงลักษณะ
2918 , 2850	สูง	C-H สั่นแบบยืดของ $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$
1736	สูง	C=O สั่นแบบยืดของเอสเทอร์
1464	ปานกลาง	C-H สั่นแบบงอของ $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$
1173	ปานกลาง	C-O สั่นแบบยืดของเอสเทอร์
721	ปานกลาง	C-H สั่นแบบงอแบบโค้งของ $(-\text{CH}_2-)_n$, $n > 4$

แมสสเปกตรัม ดังรูปที่ 42

จากข้อมูลดังกล่าวข้างต้นพอจะสรุปได้ว่าสาร 3 น่าจะเป็นของผสมเอสเทอร์ไฮยิว

4. การวิเคราะห์หาสูตรโครงสร้างของสาร 4

สาร 4 เป็นผลึกรูปเข็มละเอียด สีขาว วาว มีจุดหลอมเหลว $280-281^{\circ}\text{C}$ (สลายตัว) ให้สารละลายสีม่วง กับปฏิกิริยา Liebermann-Burchard แสดงว่า สาร 4 น่าจะเป็นสารประกอบประเภทไตรเทอร์พีนอยด์

อินฟราเรดสเปกตรัม (รูปที่ 43) พบแถบการดูดกลืนที่ความถี่ (cm^{-1}) ที่สำคัญแสดงดังตารางที่ 3.12

ตารางที่ 3.12 แถบการดูดกลืนแสงที่สำคัญจากอินฟราเรดสเปกตรัมของสาร 4

แถบการดูดกลืน (cm^{-1})	ความเข้ม	แสดงลักษณะ
3600-3100	ต่ำ	O-H สั่นแบบยืดของ R-OH
2945,2868	สูง	C-H สั่นแบบยืดของ $-\text{CH}_2-$, CH_3
1621	ต่ำ	C=C สั่นแบบยืดของแอลคีน
1462	ต่ำ	C-H สั่นแบบงอของ $-\text{CH}_2-$, CH_3
1378	ต่ำ	C-H สั่นแบบงออย่างมีสมมาตรของ CH_3
1018	สูง	C-O สั่นแบบยืด และ O-H สั่นแบบงอ (คู่ควบ) ของ R-OH

โปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม (CDCl_3) (รูปที่ 44) พบสัญญาณที่ chemical shift (δ , ppm) ดังนี้ 7.71-7.60, 7.53-7.04, 4.93, 4.23-4.11, 3.81-3.79, 2.99-2.96, 2.42-2.37, 2.04, 1.98-1.90, 1.89-1.86 และ 1.73-0.69

คาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม (CDCl_3) (รูปที่ 45) พบสัญญาณของคาร์บอนที่ (δ , ppm) ดังนี้ 132.47, 130.86, 128.80, 100.95, 75.70, 72.16, 68.17, 56.19, 56.14 และ 54.30-10.96

แมสสเปกตรัม ดังรูปที่ 46

จากข้อมูลอินฟราเรดสเปกตรัม และเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม พอจะบอกได้ว่า สาร 4 น่าจะเป็นของผสมไตรเทอร์พีนอยด์ที่มีโครงสร้างเป็นแอลกอฮอล์ และเนื่องจาก สาร 4 มีปริมาณน้อย ละลายได้เล็กน้อยในคลอโรฟอร์มร้อนเท่านั้น จึงไม่สามารถแยกสาร 4 ซึ่งเป็นสารผสมออกจากกันได้

5. การวิเคราะห์หาสูตรโครงสร้างของสาร 5

สาร 5 เป็นผลึกรูปเข็มสีขาว วาว มีจุดหลอมเหลว 224-225 °C ให้สารละลายสีม่วง กับปฏิกิริยา Liebermann-Burchard แสดงว่าสาร 5 น่าจะเป็นสารประกอบประเภทไตรเทอร์พีนอยด์ อินฟราเรดสเปกตรัม (รูปที่ 47) พบแถบการดูดกลืนที่ความถี่ (cm^{-1}) ที่สำคัญ แสดง ดังตารางที่ 3.13

ตารางที่ 3.13 แถบการดูดกลืนแสงที่สำคัญจากอินฟราเรดสเปกตรัมของสาร 5

แถบการดูดกลืน (cm^{-1})	ความเข้ม	แสดงลักษณะ
3623	ปานกลาง	O-H สั่นแบบยืดของ R-OH
2919, 2864	สูง	C-H สั่นแบบยืดของ $-\text{CH}_2-$, CH_3
1636	ต่ำ	C=C สั่นแบบยืดของอัลคีน
1456	ปานกลาง	C-H สั่นแบบงอของ $-\text{CH}_2-$, CH_3
1385	ปานกลาง	C-H สั่นแบบงออย่างมีสมมาตรของ CH_3
1002	ปานกลาง	C-O สั่นแบบยืด และ O-H สั่นแบบงอ (คู่ควบ) ของ R-OH
815	ต่ำ	C-H สั่นแบบงอนอกระนาบของ $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}_3$

โปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม (CDCl_3) (รูปที่ 48) พบสัญญาณที่มีค่า chemical shift (δ , ppm) ดังนี้ 5.39-5.37, 5.34-5.32, 4.38-4.33, 2.47-2.36, 2.19-2.10, 2.04, 1.92-1.81 และ 1.77-0.92 โดยสัญญาณที่ 5.39-5.37 และ 5.34-5.32 ppm แสดง C=CH สัญญาณที่ 4.38-4.33 ppm แสดงโปรตอนของคาร์บอน ที่ติดกับหมู่ OH

คาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม (CDCl_3) (รูปที่ 49) พบสัญญาณของคาร์บอนที่ (δ , ppm) ดังนี้ 151.59, 144.73, 116.97, 115.11, 74.36, 73.94, 59.50, 56.80, 54.72, 51.38, 48.10, 44.83 และ 43.15-12.82 โดยสัญญาณที่ 151.59, 144.73, 116.97 และ 115.11 ppm แสดง CH=C สัญญาณที่ 74.36 และ 73.94 ppm แสดงคาร์บอนที่ติดกับหมู่ OH

แมสสเปกตรัม ดังรูปที่ 50

แก๊สโครมาโทแกรม ดังรูปที่ 51



จากข้อมูลอินฟราเรดสเปกตรัม เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม และแก๊สโครมาโทแกรม พอจะสรุปได้ว่า สาร 5 น่าจะเป็นของผสมของไตรเทอร์พีนอยด์ที่มีโครงสร้างเป็นแอลกอฮอล์

จากการเตรียมอนุพันธ์ของสาร 5 เป็นอนุพันธ์ แอซีเตต (กำหนดให้เป็นสาร 5ก) ได้ผลึกแผ่นแบนวาว สีขาว จุดหลอมเหลว 191-192 °C

อินฟราเรดสเปกตรัมของสาร 5ก (รูปที่ 52) พบแถบการดูดกลืน ของแอซีเตต ที่ 1734 , 1245 และ 1031 cm^{-1} และพบแถบการดูดกลืนที่ความถี่ (cm^{-1}) ที่สำคัญ แสดงดัง ตารางที่ 3.14

ตารางที่ 3.14 แถบการดูดกลืนแสงที่สำคัญจากอินฟราเรดสเปกตรัมของสาร 5ก

แถบการดูดกลืน (cm^{-1})	ความเข้ม	แสดงลักษณะ
2930,2867	สูง	C-H สั่นแบบยืดของ $-\text{CH}_2-$, CH_3
1734	สูง	C=O สั่นแบบยืดของ $\text{CH}_3\text{-COOR}$
1457	ปานกลาง	C-H สั่นแบบงอของ $-\text{CH}_2-$, CH_3
1387	สูง	C-H สั่นแบบงออย่างมีสมมาตรของ CH_3
1245,1031	สูง,ปานกลาง	$-\text{CO-O}$ สั่นแบบยืด และ O-C สั่นแบบยืด ของ $\text{CH}_3\text{-COOR}$
845	ต่ำ	C-H สั่นแบบงอนอกระนาบของ $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}_3$

โปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม (CDCl_3) ของสาร 5ก (รูปที่ 53) พบสัญญาณที่มีค่า chemical shift (δ , ppm) ดังนี้ 5.35-5.15 ($\text{CH}=\text{C}$) , 2.50 , 2.00 ($\text{CH}_3\text{-COOR}$) และ 1.66-0.79 (CH , CH_2 , CH_3) ซึ่งจะเห็นว่าโปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 5ก ซึ่งเป็นอนุพันธ์แอซีเตตแตกต่างจากสเปกตรัมของสาร 5 เนื่องจากมีสัญญาณที่ 2.00 ppm เพิ่มขึ้น แสดงว่ามีหมู่แอซีเตตเกิดขึ้นจริง ส่วนสัญญาณที่ 4.38-4.33 ppm ที่แสดง CH-OH ของสาร 5 หายไป เนื่องจากอนุพันธ์แอซีเตตที่ได้ไม่มีส่วนที่เป็น OH ในโมเลกุล

คาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม (CDCl_3) ของสาร 5ก (รูปที่ 54) พบสัญญาณของคาร์บอนที่ (δ , ppm) ดังนี้ 170.58 , 151.59 , 144.73 , 116.97 , 115.11 , 74.36 , 73.94 , 59.50 , 56.80 , 54.72 , 51.38 , 48.10 , 44.83 และ 43.15-12.82 โดยสัญญาณที่ 170.58 ppm แสดง $\text{CH}_2\text{-COOR}$ ซึ่งในสาร 5 ไม่มี สัญญาณที่ 151.59 , 144.73 , 116.97 และ 115.11 ppm แสดง $\text{CH}=\text{C}$

แก๊สโครมาโทแกรมของสาร 5ก ดังรูปที่ 55

จากข้อมูลอินฟราเรดสเปกตรัม เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม และแก๊สโครมาโทแกรมของสาร 5 และสาร 5ก พอจะสรุปได้ว่า สาร 5 น่าจะเป็นของผสมของไตรเทอร์พีนอยด์ที่มีโครงสร้างเป็นแอลกอฮอล์ ซึ่งจากข้อมูลแก๊สโครมาโทแกรม ไม่สามารถแยกสาร 5 ซึ่งเป็นสารผสมออกจากกันได้ และจากการตกผลึกโดยใช้ตัวทำละลายต่างๆกัน ก็ยังไม่สามารถแยกสาร 5 ได้ ดังนั้นสาร 5 น่าจะเป็น ของผสมไตรเทอร์พีนอยด์ที่มีโครงสร้างคล้ายคลึงกันมาก



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

6. การวิเคราะห์หาสูตรโครงสร้างของสาร 6

สาร 6 เป็นผลึกรูปเข็ม สีขาว วาว จุดหลอมเหลว 210-212 °C ให้สารละลายสีม่วง กับปฏิกิริยา Liebermann-Burchard แสดงว่าสาร 6 น่าจะเป็นสารประกอบประเภทไตรเทอร์ฟีนอยด์ อินฟราเรดสเปกตรัม (รูปที่ 56) พบแถบการดูดกลืนที่ความถี่ (cm^{-1}) ที่สำคัญ แสดงดังตารางที่ 3.15

ตารางที่ 3.15 แถบการดูดกลืนแสงที่สำคัญจากอินฟราเรดสเปกตรัมของสาร 6

แถบการดูดกลืนแสง (cm^{-1})	ความเข้ม	แสดงลักษณะ
3002	ต่ำ	C-H สั่นแบบยืดของอัลคีน
2939 , 2868	สูง	C-H สั่นแบบยืดของ $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$
1643	ต่ำ	C=C สั่นแบบยืดของอัลคีน
1452	ปานกลาง	C-H สั่นแบบงอของ $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$
1382	ปานกลาง	C-H สั่นแบบงออย่างมีสมมาตรของ $-\text{CH}_3$
804	ปานกลาง	C-H สั่นแบบงอนอกระนาบของ $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}_3$

โปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม (CDCl_3) (รูปที่ 57-58) พบสัญญาณที่ chemical shift (δ , ppm) ดังนี้ 5.16 (2H, CH=C) , 2.25-2.20 , และ 1.87-1.85 (2H, =CH- CH_2) , 2.08-2.03 และ 2.02-1.97 (2H , =CH- CH_2 - CH_2) , 1.79-1.62 (CH_2 , CH) , 1.57 (3H, =C- CH_3) , 1.51-1.23 (CH_2 , CH), 1.14 (3H, C- CH_3) , 1.03 (3H, C- CH_3) , 0.97 (3H, C- CH_3) , 0.91 (3H, CH- CH_3) , 0.90 (3H, C- CH_3) , 0.88 (3H, CH- CH_3) และ 0.73 (3H, C- CH_3)

คาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม (CDCl_3) (รูปที่ 59) พบสัญญาณของคาร์บอน 30 สัญญาณ DEPT-90 รูปที่ 60) แสดงสัญญาณของเมไธน์คาร์บอน ($-\text{CH}-$) และ DEPT-135 (รูปที่ 61) แสดงสัญญาณของเมไธน์คาร์บอน (CH) เมทิลคาร์บอน (CH_3) (up phase) และเมทิลีนคาร์บอน (CH_2)(down phase) พบว่ามี CH_3 8 สัญญาณ ที่ 22.79 , 22.16 , 22.11 , 21.19 , 20.72 , 19.73 , 17.90 และ 16.11 ppm มี CH_2 9 สัญญาณ ที่ 38.89 , 37.04 , 35.41 , 34.80 , 29.85 , 27.99 , 27.18 , 18.35 และ 17.48 ppm มี CH 6 สัญญาณ ที่ 120.33 , 117.71 , 63.67 , 57.09 , 49.36 และ 29.09 ppm ส่วนสัญญาณที่เหลือเป็นควอเทอร์นารีคาร์บอน 7 สัญญาณ ที่ 159.89 , 144.26 , 45.29 , 40.57 , 38.80 , 38.40 และ 37.74 ppm โดยสัญญาณที่ 159.89 และ 144.26 ppm แสดง C= และสัญญาณที่ 120.32 และ 117.71 ppm แสดง C=CH

แมสสเปกตรัม (รูปที่ 69) พบไอออนเชิงโมเลกุล (M^+) ที่ 408 มีสูตรโมเลกุล $C_{30}H_{48}$ คำนวณจำนวนวงและพันธะคู่ได้เท่ากับ 7

จากข้อมูลข้างต้น แสดงว่าสาร 6 เป็นไตรเทอร์พีนอยด์ ที่มี $C=CH$ อยู่ในโครงสร้าง และเนื่องจากโปรตอนและคาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 6 มีบางส่วนคล้ายกับ filicene จึงเปรียบเทียบข้อมูล โปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 6 กับ filicene หรือ filic-3-ene [24] (500 MHz, $CDCl_3, \delta$, ppm) แสดงดังตารางที่ 3.16

ตารางที่ 3.16 chemical shift (ppm) โปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 6 กับ filicene [24] (500 MHz, $CDCl_3, \delta$)

ตำแหน่งโปรตอน	filicene [24]	สาร 6
H-2	1.99 , 2.04	1.99 , 2.04
H-20	1.21 , 1.82	2.25-2.20 , 1.87-1.85
H-23	1.57 (dd, J=2.0,3.0Hz)	1.57 (dd, J=1.53,1.83Hz)
H-24	0.97	0.97
H-25	0.89	0.90
H-26	0.91	0.73
H-27	0.92	1.14
H-28	0.77	1.03
H-29	0.88 (d, J=6.7Hz)	0.91 (d, J=6.7Hz)
H-30	0.82 (d, J=6.7Hz)	0.88 (d, J=6.7Hz)
C=CH-	5.16 (brd)	5.16 (dd, J=1.22,1.22Hz)

เปรียบเทียบข้อมูลคาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 6 กับ filicene [24] แสดงดังตารางที่ 3.17

ตารางที่ 3.17 Chemical shift (ppm) คาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของ สาร 6 (500 MHz, CDCl_3 , δ) กับ filicene (125 MHz, CDCl_3 , δ) [24]

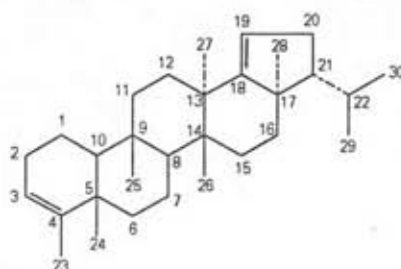
ตำแหน่งคาร์บอน	filicene [24]	สาร 6
C-1	17.50	17.48
C-2	27.22	27.18
C-3	120.30	120.33
C-4	144.33	144.26
C-5	38.44	38.40
C-6	38.73	38.89
C-7	18.27	18.35
C-8	49.36	49.36
C-9	37.62	37.74
C-10	57.16	57.09
C-11	35.20	34.80
C-12	28.47	27.99
C-13	39.06	40.57
C-14	40.22	38.80
C-15	29.13	29.85
C-16	35.66	37.04
C-17	42.77	45.29
C-18	51.76	159.89
C-19	19.93	117.71
C-20	28.42	35.41
C-21	60.09	63.67
C-22	30.77	29.09
C-23	17.94	17.90

ตารางที่ 3.17 Chemical shift (ppm) คาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของ สาร 6 (500 MHz, CDCl_3 , δ) กับ filicene (125 MHz, CDCl_3 , δ) [24] (ต่อ)

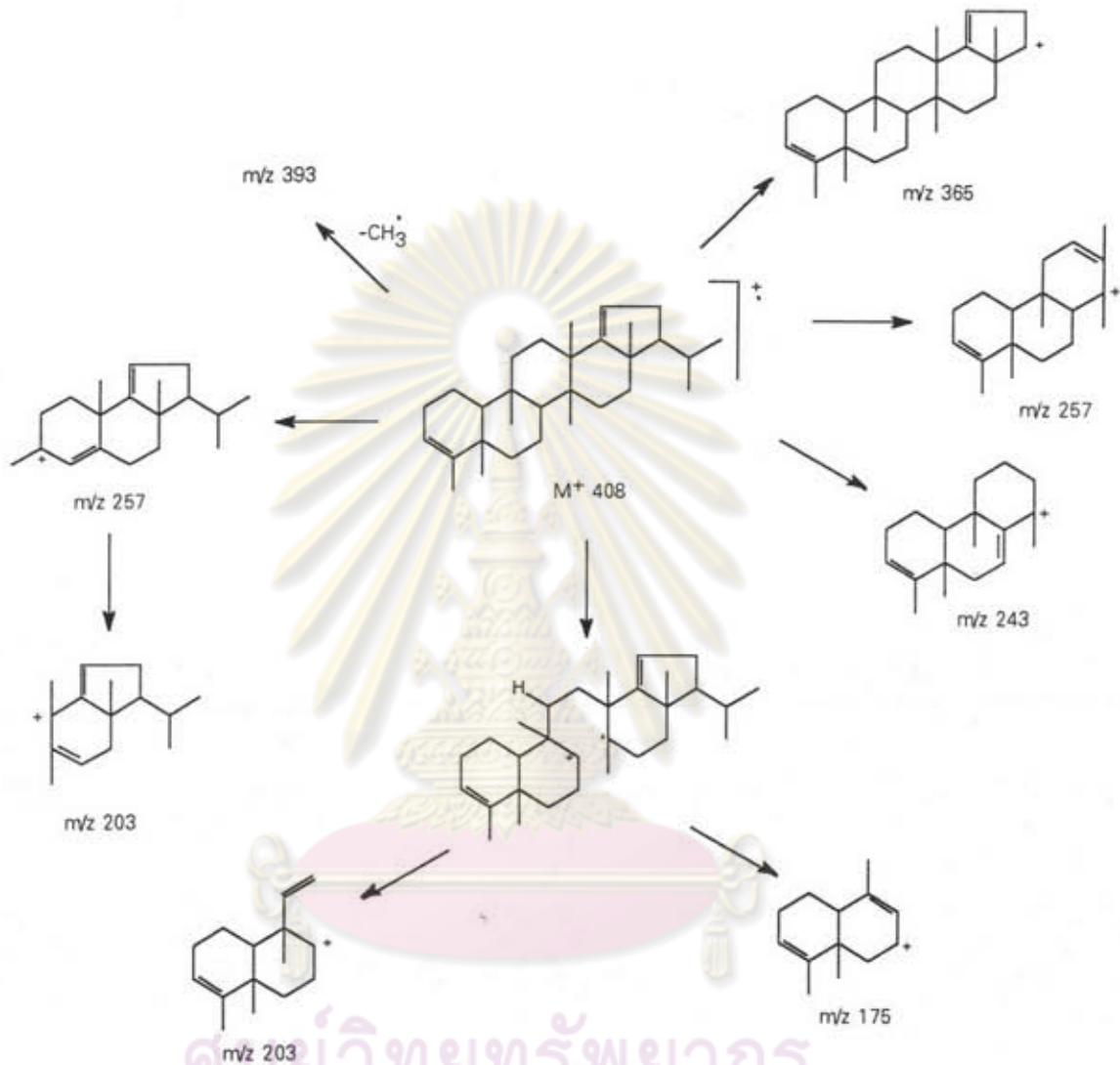
ตำแหน่งคาร์บอน	filicene [24]	สาร 6
C-24	20.65	20.72
C-25	20.61	19.73
C-26	16.08	16.11
C-27	15.65	21.19
C-28	16.34	22.11
C-29	21.95	22.16
C-30	22.91	22.79

จากการเปรียบเทียบข้อมูลเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 6 กับ filicene พบว่า chemical shift ของ H-2 , H-23 , H-24 , H-25 และ C=CH ของสาร 6 กับของ filicene เท่ากัน และ ค่า chemical shift ของ C-1 ถึง C-10 และ C-23 ถึง C-26 มีค่าใกล้เคียงกันมาก ส่วนค่า chemical shift ของ H-20 ของสาร 6 สูงขึ้นถึง 1.87-1.85 และ 2.25-2.20 ppm เนื่องจากผลของ double bond ที่ H-19 ของสาร 6 และค่า chemical shift ของ C-18 และ C-19 ของสาร 6 ซึ่งอยู่ใน ring E สูงถึง 159.89 และ 117.71 ppm ตามลำดับ ซึ่งเป็นสัญญาณของ C=CH (C-18 และ C-19 ของ filicene มีค่า chemical shift เท่ากับ 51.76 และ 19.93 ppm ตามลำดับ) จะเห็นได้ว่าใน ring A และ B ของสาร 6 มีความคล้ายคลึงกับ filicene มาก ต่างกันที่ ring E ของสาร 6 มี double bond ทำให้ ค่า chemical shift ของคาร์บอนที่ ring C , D และ E แตกต่างจาก filicene โดยเฉพาะ C-17 , C-20 , C-21 , C-27 และ C-28 ของสาร 6 จะมีค่า chemical shift สูงกว่า filicene มาก

ดังนั้นสาร 6 จึงไม่ใช่ filicene แต่น่าจะมีโครงสร้างหลักคล้ายกับ filicene ต่างกันที่ filicene มี double bond 1 คู่ ส่วนสาร 6 มี double bond 2 คู่ จึงน่าจะเป็น filica-3,18-diene ซึ่งมีสูตรโครงสร้างดังนี้



จากชิ้นส่วนของการแตกมวลที่สำคัญคือ m/z ที่ 393 , 365 , 257 , 243 , 203 และ 175 (รูปที่ 69) แสดงการแตกของโมเลกุลได้ดังนี้



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เพื่อที่จะยืนยันโครงสร้างที่แน่นอนของสารนี้จึงได้ทำการวิเคราะห์ โดย 2D-NMR ได้แก่ ¹³C-¹H correlation (รูปที่ 62-64) ปรากฏสัญญาณของคาร์บอน (δ , ppm) ที่ตรงกับสัญญาณของโปรตอน (δ , ppm) แสดงดังตารางที่ 3.18

ตารางที่ 3.18 chemical shift (ppm) ของคาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม ที่ตรงกับ chemical shift (ppm) ของโปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมใน ^{13}C - ^1H correlation ของสาร 6 (500 MHz, CDCl_3 , δ)

ตำแหน่ง		chemical shift (ppm) ที่ตรงกัน	
โปรตอน	คาร์บอน-13	โปรตอน	คาร์บอน-13
H-1	C-1	1.41,1.62	17.48
H-2	C-2	1.99,2.04	27.28
H-3	C-3	5.16	120.33
H-6	C-6	1.23,1.79	38.89
H-7	C-7	1.33,1.51	18.35
H-8	C-8	1.31	49.36
H-10	C-10	1.25	57.29
H-11	C-11	1.37,1.48	34.80
H-12	C-12	1.25,1.76	27.99
H-15	C-15	1.36,1.45	29.85
H-16	C-16	1.66,1.67	37.04
H-19	C-19	5.16	117.71
H-20	C-20	1.87-1.85,2.25-2.20	35.41
H-21	C-21	1.43	63.67
H-22	C-22	1.69	29.09
H-23	C-23	1.57	17.90
H-24	C-24	0.97	20.72
H-25	C-25	0.90	19.73
H-26	C-26	0.73	16.11
H-27	C-27	1.14	21.19
H-28	C-28	1.03	22.11
H-29	C-29	0.91	22.16
H-30	C-30	0.88	22.79

จากข้อมูล ^{13}C - ^1H Correlation พบว่าสัญญาณของคาร์บอนที่ δ (ppm) : 117.71 และ 120.33 ตรงกับสัญญาณของ โปรตอนที่ δ (ppm) : 5.16 ดังนั้น สาร 6 น่าจะมี $\text{C}=\text{CH}$ 2 คู่ โดยคู่แรกอยู่ที่ตำแหน่ง C-3 เหมือนกับ filicene [24] ส่วนอีกคู่หนึ่งที่อาจเป็นไปได้ คือที่ตำแหน่ง C-7-8 , C-18-19 และ C-20-21

จากข้อมูล ^1H - ^1H COSY (รูปที่ 65) พบว่า สัญญาณของโปรตอนที่ δ (ppm) : 5.16 (H-3) อยู่ใกล้กับสัญญาณของโปรตอนที่ δ (ppm) : 2.08-2.03 (H-2) และที่ δ (ppm) : 1.57 (H-23) สัญญาณของโปรตอนที่ δ (ppm) : 2.23-2.20 (H-20) อยู่ใกล้กับสัญญาณของโปรตอนที่ δ (ppm) : 5.16 (H-19) และที่ δ (ppm) : 1.43 (H-21) และสัญญาณของโปรตอนที่ δ (ppm) : 1.69 (H-22) อยู่ใกล้กับสัญญาณของโปรตอนที่ δ (ppm) : 0.91 (H-29) และที่ δ (ppm) : 0.88 (H-30) เมื่อพิจารณาสัญญาณของโปรตอนที่ δ (ppm) : 2.23-2.20 (H-20) ของสาร 6 พบว่ามีค่าสูงกว่าสัญญาณของโปรตอนที่ δ (ppm) : 1.21 , 1.82 (H-20) ของ filicene มาก ดังนั้นตำแหน่งของ double bond ควรอยู่ที่ C-18-19 ซึ่งใกล้กับ H-20

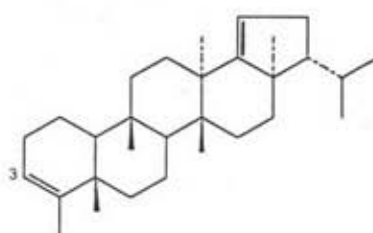
เพื่อยืนยันตำแหน่งของคาร์บอน-13จึงทำการวิเคราะห์โดยHMBC Inverse Probe เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม (รูปที่ 66-68) ทำให้ทราบสัญญาณของโปรตอน (δ ,ppm) ที่ coupling กับสัญญาณของคาร์บอน-13 (δ ,ppm) และ long range coupling ของสาร 6 แสดงดังตารางที่ 3.19

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 3.19 chemical shift (ppm) ของโปรตอนและคาร์บอน-13 ที่ coupling กันใน
HMBC Inverse Probe เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม ของสาร 6 (500 MHz, CDCl₃, δ)

ตำแหน่งที่ coupling กัน		chemical shift (ppm)	
โปรตอน	คาร์บอน-13	โปรตอน	คาร์บอน-13
H-30	C-29	0.88	22.16
H-29	C-30	0.91	22.79
H-27	C-12	1.14	27.99
H-29, H-30	C-22	0.91, 0.88	29.09
H-26	C-15	0.73	29.85
H-25	C-9, C-11	0.90	34.80, 18.35
H-28	C-16, C-17	1.03	37.04, 45.29
H-24	C-5	0.97	38.40
H-26, H-27	C-14	0.73, 1.14	38.80
H-24	C-6	0.97	38.89
H-26, H-27	C-13	0.73, 1.14	40.57
H-25, H-26	C-8	0.90, 0.73	49.36
H-24	C-10	0.97	57.09
H-28, H-29, H-30	C-21	1.03, 0.91, 0.88	63.67
H-23	C-3	1.57	120.33
H-23, H-24	C-4	1.57, 0.97	144.26
H-27, H-28	C-18	1.17, 1.03	159.89
H-19	C-20, C-17, C-21	5.16	117.71, 45.29, 63.67

จากข้อมูลทั้งหมด สามารถสรุปได้ว่า สาร 6 คือ filica-3,18-diene หรือ
D:A-Friedo-B':A'-neogammacer-3,18-diene) ซึ่งมีสูตรโครงสร้างดังนี้



filica-3,18-diene พบว่ามีรายงานในเหง้าของเฟิน *Davallia solida* Sw. โดย Tanaka, V. และคณะในปี 1978 [7] มีจุดหลอมเหลว 226-230°C โดยมีรายงานข้อมูลแก๊สโครมาโทแกรมเท่านั้น ซึ่งวิทยานิพนธ์ฉบับนี้มีรายงานข้อมูลเพิ่มเติมได้แก่ อินฟราเรดสเปกตรัม แมสสเปกตรัม โปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม คาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม ^{13}C - ^1H Correlation ^1H - ^1H COSY และ HMBC Inverse Probe เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม ทำให้ข้อมูลทางสเปกโทรสโกปีของ filica-3,18-diene สมบูรณ์มากขึ้น

7. การวิเคราะห์หาสูตรโครงสร้างของสาร 7

สาร 7 เป็นของแข็งอสัณฐาน สีขาว จุดหลอมเหลว 180-184 °C (เอกสารอ้างอิง 7 และ 32 = 187-190 °C) ให้สารละลายสีม่วงกับปฏิกิริยา Liebermann-Burchard แสดงว่าสาร 7 น่าจะเป็นสารประกอบประเภทไตรเทอร์พีนอยด์

อินฟราเรดสเปกตรัม (รูปที่ 71) พบแถบการดูดกลืนที่มีความถี่ (cm^{-1}) ที่สำคัญแสดงดังตารางที่ 3.20

ตารางที่ 3.20 แถบการดูดกลืนแสงที่สำคัญจากอินฟราเรดสเปกตรัมของสาร 7

แถบการดูดกลืนแสง (cm^{-1})	ความเข้ม	แสดงลักษณะ
3600-3200	ปานกลาง	O-H สันแบบยืด ของ R-OH
2929, 2868	สูง	C-H สันแบบยืดของ CH_2 , $-\text{CH}_3$
1639	ต่ำ	C=C สันแบบยืดของอัลคีน
1469	ปานกลาง	C-H สันแบบงอของ $-\text{CH}_3$
1378	ปานกลาง	C-H สันแบบงออย่างมีสมมาตรของ $-\text{CH}_3$
1039	ปานกลาง	C-O สันแบบยืดและ O-H สันแบบงอ (คู่ควบ)
815	ต่ำ	C-H สันแบบงอนอกกระนาบของ $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}_3$

โปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม (CDCl_3) รูปที่ 72-73 พบสัญญาณที่ chemical shift (δ , ppm) ดังนี้ 5.28 (1H, CH=C), 3.38, 3.13 (2H, CH_2OH), 2.0 (1H, =C-CH- CH_2), 1.88 (2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 1.84-1.77 (2H, CH_2), 1.66-1.10 (21H, CH_2 , CH), 1.07 (3H, C- CH_3), 0.96 (1H, CH-CH), 0.86 (3H, C- CH_3), 0.82 (3H, C- CH_3), 0.80 (3H, C- CH_3), 0.79 (3H, CH- CH_3), 0.73 (3H, CH- CH_3) และ 0.71 (3H, C- CH_3)

คาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม (CDCl_3) (รูปที่ 74-75) พบสัญญาณของคาร์บอน 30 สัญญาณ DEPT-90 (รูปที่ 76-77) แสดงสัญญาณของเมไธน์คาร์บอน (CH) และ DEPT-135 (รูปที่ 76-77) แสดงสัญญาณของเมไธน์คาร์บอน (CH) เมทิลคาร์บอน (CH_3) (up phase) และเมทิลีนคาร์บอน (CH_2) (down phase) พบว่ามี CH_3 7 สัญญาณ ที่ 25.59 , 22.99 , 22.11 , 17.48 , 15.90 , 15.42 และ 13.97 ppm มี CH_2 11 สัญญาณ ที่ 71.85 , 41.00 , 36.74 , 36.15 , 35.59 , 29.22 , 28.20 , 20.12 , 19.45 , 18.82 และ 17.85 ppm มี CH 6 สัญญาณ ที่ 115.85 , 59.66 , 51.99 , 39.88 , 38.47 และ 30.77 ppm ส่วนสัญญาณที่เหลือเป็นควอเทอร์นารีคาร์บอน 6 สัญญาณ ที่ 151.29 , 42.94 , 38.20 , 37.84 , 37.69 และ 36.74 ppm โดยสัญญาณที่ 151.29 ppm แสดง C= และสัญญาณที่ 115.85 ppm แสดง C=CH และ 71.85 ppm แสดง $\text{CH}_2\text{-OH}$

แมสสเปกตรัม (รูปที่ 86) พบไอออนเชิงโมเลกุล (M^+) ที่ 426 มีสูตรโมเลกุล $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$ คำนวณจำนวนวง และพันธะคู่ได้เท่ากับ 6

จากข้อมูลข้างต้น แสดงว่าสาร 7 เป็นไตรเทอร์พีนอยด์ ที่มี C=CH และ $\text{CH}_2\text{-OH}$ อยู่ในโครงสร้าง เมื่อเปรียบเทียบข้อมูลโปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม ของสาร 7 กับ fernene , 23-hydroxyfernene และ 23-acetoxyfernene (500 MHz, CDCl_3 , δ , ppm) [32] แสดงดังตารางที่ 3.21

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 3.21 Chemical shift (ppm) โปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 7 (500 MHz, CDCl_3 , δ) กับ fernene [32] , 23-hydroxyfernene [32] และ 23-acetoxyfernene [32] (500 MHz, CDCl_3 , δ)

ตำแหน่งโปรตอน	23-hydroxyfernene [32]	23-acetoxyfernene [32]	สาร 7	fernene
H-23	3.13(d,J=11.0Hz) 3.38(d,J=11.0Hz)	3.71(d,J=11.0Hz) 3.78(d,J=11.0Hz)	3.13 (d,J=10.70Hz) 3.38 (d,J=10.68Hz)	0.84
H-24	0.85	0.92	0.82	0.88
H-25	1.09	1.09	1.07	1.05
H-26	0.73	0.73	0.71	0.73
H-27	0.82	0.82	0.79	0.82
H-28	0.75	0.76	0.73	0.75
H-29	0.89 (d,J=6.60Hz)	0.89 (d,J=6.60Hz)	0.86 (d,J=6.70Hz)	0.89 (d,J=6.40Hz)
H-30	0.82 (d,J=6.60Hz)	0.83 (d,J=6.60Hz)	0.80 (d,J=6.70Hz)	0.83 (d,J=6.40Hz)
C=CH-	5.31 (1H,ddd, J=5.2,2.4,2.4Hz)	5.31 (1H,ddd, J=5.2,2.4,2.4Hz)	5.28 (1H,ddd, J=5.4,2.1,2.1Hz)	5.28 (1H,ddd, J=5.2,2.4,2.4Hz)

เปรียบเทียบข้อมูลคาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 7 กับ fernene [32] และ 23-acetoxyfernene [32] แสดงดังตารางที่ 3.22

ตารางที่ 3.22 Chemical shift (ppm) คาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของ สาร 7 (500 MHz, CDCl_3 , δ) กับ fernene และ 23-acetoxyfernene (125 MHz, CDCl_3 , δ) [32]

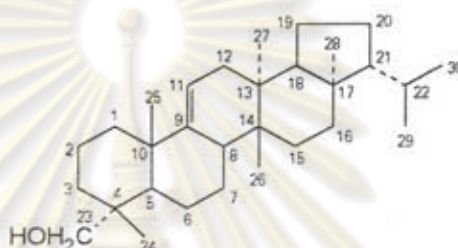
ตำแหน่งคาร์บอน	fernene [32]	23-acetoxyfernene [32]	สาร 7
C-1	41.5	40.0	41.00
C-2	19.6	19.7	19.45
C-3	42.4	36.7	35.59
C-4	33.6	37.0	38.21
C-5	44.9	41.0	38.47
C-6	19.5	18.7	18.83



ตารางที่ 3.22 chemical shift (ppm) คาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของ สาร 7 (500 MHz, CDCl_3, δ) กับ fernene [32] และ 23-acetoxyfernene [32] (125 MHz, CDCl_3, δ) (ต่อ)

ตำแหน่งคาร์บอน	fernene [32]	23-acetoxyfernene [32]	สาร 7
C-7	17.9	17.8	17.86
C-8	40.0	39.9	39.89
C-9	151.7	151.2	151.29
C-10	38.1	37.9	37.70
C-11	115.6	116.0	115.86
C-12	36.8	36.2	36.74
C-13	36.7	36.8	36.74
C-14	37.7	37.7	37.85
C-15	29.3	29.3	29.23
C-16	36.2	36.2	36.15
C-17	43.0	43.0	42.95
C-18	52.0	52.0	51.99
C-19	20.2	20.2	20.13
C-20	28.2	28.2	28.21
C-21	59.7	59.7	59.66
C-22	30.8	30.8	30.77
C-23	32.8	73.2	71.85
C-24	21.7	17.4	17.48
C-25	25.1	25.5	25.59
C-26	15.8	15.8	15.42
C-27	15.4	15.4	15.90
C-28	14.0	14.0	13.98
C-29	22.1	22.1	22.12
C-30	23.0	23.0	22.99
CO	-	171.4	-
CH ₃	-	21.1	-

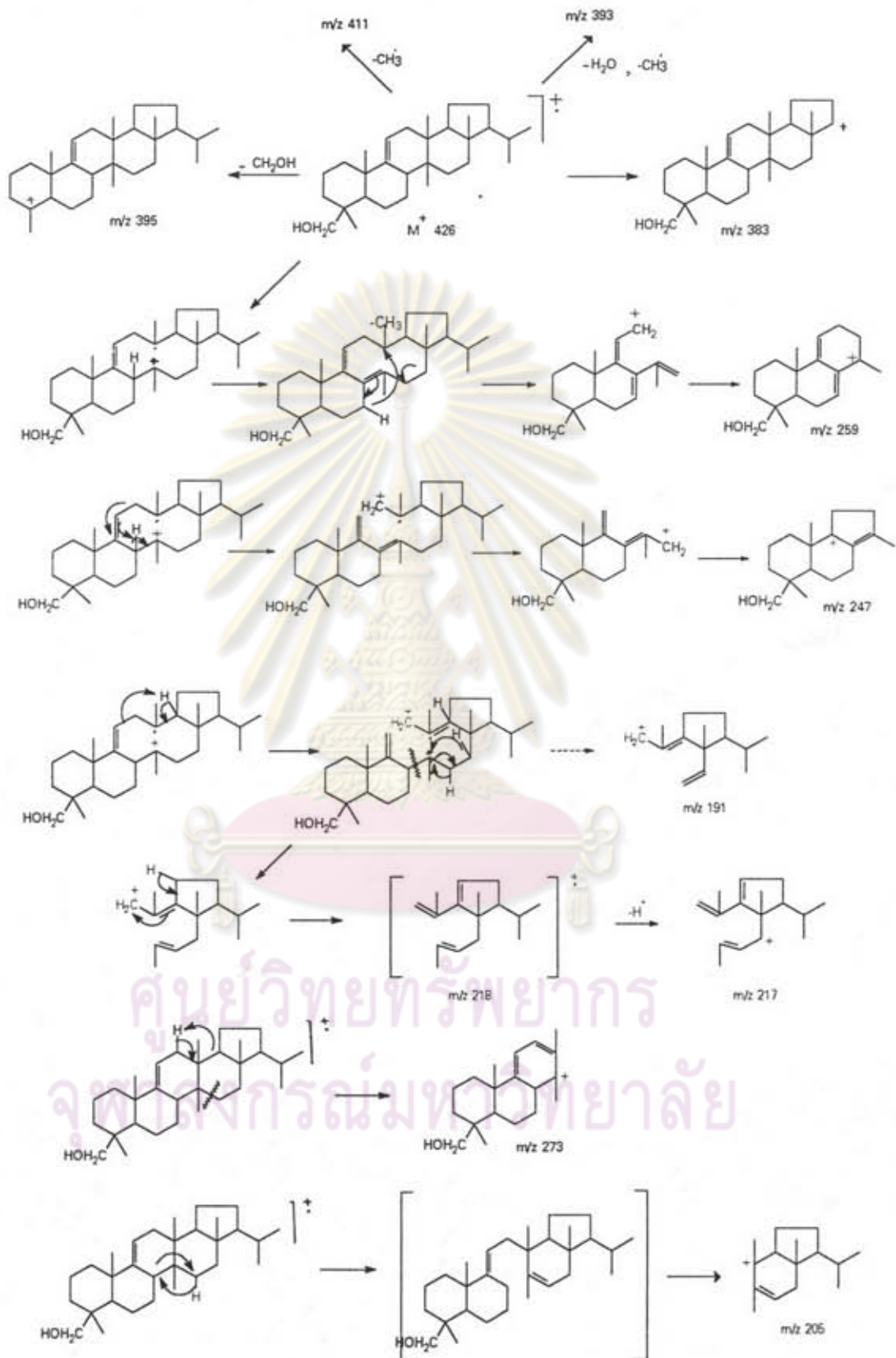
จากการเปรียบเทียบข้อมูลเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 7 กับ fernene , 23-hydroxyfernene และ 23-acetoxyfernene พบว่าค่า chemical shift ของโปรตอนของสาร 7 ใกล้เคียงกับ chemical shift ของโปรตอนของ 23-hydroxyfernene มาก ส่วนคาร์บอน -13 ของสาร 7 ใกล้เคียงกับ 23-acetoxyfernene และ fernene นอกจาก C-3 , C-4 , C-5 และ C-23 ต่างจาก 23-acetoxyfernene เล็กน้อย แต่แตกต่างจาก fernene อย่างมาก และ C-24 ใกล้เคียงกับ 23-acetoxyfernene แต่แตกต่างจาก fernene เนื่องจากตำแหน่งที่ C-23 ของสาร 7 มีหมู่ OH ดังนั้น สาร 7 น่าจะเป็น 23-hydroxyfernene หรือ fern-9(11)-en-23-ol) ซึ่งมีสูตรโครงสร้างดังนี้



เปรียบเทียบกับ Davallol [34] มีจุดหลอมเหลว $169-170^{\circ}\text{C}$ [34] มีสูตรโครงสร้างคล้ายกับ 23-hydroxyfernene ต่างกันที่ Davallol มีหมู่ OH อยู่ที่ C-24 ซึ่ง CH_2OH อยู่ในตำแหน่ง axial (4β) [32,35] ส่วน 23-hydroxyfernene มี OH อยู่ที่ C-23 (equatorial methyl) ดังนั้นสาร 7 มีค่าจุดหลอมเหลว $180-184^{\circ}\text{C}$ ใกล้เคียงกับ 23-hydroxyfernene ซึ่งมีจุดหลอมเหลว $187-189^{\circ}\text{C}$ [32] สาร 7 จึงน่าจะเป็น 23-hydroxyfernene ไม่ใช่ Davallol

จากชิ้นส่วนของการแตกมวลที่สำคัญคือ m/z ที่ 411 , 395 , 393 , 383 , 273 , 259 , 247 , 217 , 205 และ 191 (รูปที่ 86) แสดงการแตกของโมเลกุลได้ดังนี้

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



จะเห็นว่าการแตกเป็นชิ้นส่วนของโครงสร้างข้างต้นของสาร 7 สอดคล้องกับข้อมูลแมสสเปกตรัมของ 23-hydroxyferene ทุกประการ [25] และเพื่อที่จะยืนยันโครงสร้างที่แน่นอนของสารนี้จึงได้ทำการวิเคราะห์ โดย 2D-NMR ได้แก่ ^{13}C - ^1H correlation (รูปที่ 70-72) ปรากฏสัญญาณของคาร์บอน (δ , ppm) ที่ตรงกับสัญญาณของโปรตอน (δ , ppm) แสดงดังตารางที่ 3.23

ตารางที่ 3.23 chemical shift (ppm) ของคาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม ที่ตรงกับ chemical shift (ppm) ของโปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมใน ^{13}C - ^1H correlation ของสาร 7 (500 MHz, CDCl_3 , δ)

ตำแหน่ง		chemical shift (ppm) ที่ตรงกัน	
โปรตอน	คาร์บอน-13	โปรตอน	คาร์บอน-13
H-1	C-1	1.16 , 1.8 8	41.00
H-2	C-2	1.55 , 1.64	19.45
H-3	C-3	1.28 , 1.31	35.45
H-5	C-5	1.55	38.47
H-6	C-6	1.44 , 1.52	18.83
H-7	C-7	1.57, 1.60	17.86
H-8	C-8	2.07	39.89
H-11	C-11	5.28	115.86
H-12	C-12	1.55 , 1.60	36.74
H-15	C-15	1.28 , 1.37	29.23
H-16	C-16	1.39 , 1.65	36.15
H-18	C-18	1.53	51.99
H-19	C-19	1.33 , 1.37	20.13
H-20	C-20	1.19 , 1.82	28.21
H-21	C-21	0.96	59.66
H-22	C-22	1.45	30.77
H-23	C-23	3.38 , 3.13	71.85
H-24	C-24	0.82	17.48

ตารางที่ 3.23 chemical shift (ppm) ของคาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม ที่ตรงกับ
chemical shift (ppm) ของโปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมใน ^{13}C - ^1H correlation
ของสาร 7 (500 MHz, CDCl_3 , δ) (ต่อ)

ตำแหน่ง		chemical shift (ppm) ที่ตรงกัน	
โปรตอน	คาร์บอน-13	โปรตอน	คาร์บอน-13
H-25	C-25	1.07	25.59
H-26	C-26	0.71	15.42
H-27	C-27	0.79	15.90
H-28	C-28	0.73	13.98
H-29	C-29	0.86	22.12
H-30	C-30	0.80	22.99

จากข้อมูล ^1H - ^1H COSY (รูปที่ 81-82) พบว่า สัญญาณของโปรตอนที่ δ (ppm) : 3.13 , 3.38 (H-23) อยู่ใกล้กับสัญญาณของโปรตอนที่ δ (ppm) : 1.31 (H-3) สัญญาณของโปรตอนที่ δ (ppm) : 5.28 (H-11) อยู่ใกล้กับสัญญาณของโปรตอนที่ δ (ppm) : 1.55 (H-12) สัญญาณของโปรตอนที่ δ (ppm) : 2.06 (H-8) อยู่ใกล้กับสัญญาณของโปรตอนที่ δ (ppm) : 1.57 (H-7) ส่วนสัญญาณของโปรตอนที่ δ (ppm) : 3.13 (H-23) และ 3.38 (H-23) เกิด interaction กันเอง เนื่องจากคาร์บอนตำแหน่ง 23 อยู่ในตำแหน่งที่ rigid เนื่องจากคาร์บอนที่ตำแหน่งนี้ มีหมู่ OH ซึ่งมีขนาดใหญ่ จึงต้องจัดตัวให้หมู่ OH เกิด interaction กับอะตอมอื่นๆ น้อยที่สุด ทำให้พันธะ C(23)-H , C(4)-C(23) หมุนได้ไม่อิสระ ดังนั้นไฮโดรเจนทั้งสองอะตอม จึงมีสิ่งแวดล้อมที่แตกต่างกัน

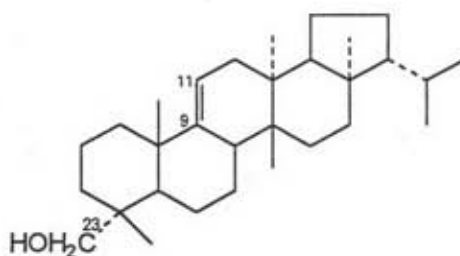
เพื่อยืนยันตำแหน่งของคาร์บอน-13 จึงทำการวิเคราะห์โดย HMBC Inverse Probe เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม (500 MHz, CDCl_3 , δ (ppm)) (รูปที่ 83-85) ทำให้ทราบสัญญาณของโปรตอน (δ , ppm) ที่ coupling กับ สัญญาณของคาร์บอน-13 (δ , ppm) และ long range coupling ของสาร 7 แสดงดังตารางที่ 3.24

ตารางที่ 3.24 chemical shift (δ , ppm) ของโปรตอนและคาร์บอน-13 ที่ coupling กันใน

HMBC Inverse Probe เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม (500 MHz, CDCl_3 , δ (ppm) ของสาร 7

ตำแหน่งที่ coupling กัน		chemical shift (ppm)	
โปรตอน	คาร์บอน-13	โปรตอน	คาร์บอน-13
H-24	C-23	0.82	71.85
H-28, H-29, H-30	C-21	0.73, 0.86, 0.80	59.66
H-27, H-28	C-18	0.79, 0.73	51.99
H-28	C-17	0.73	42.95
H-25	C-1	1.07	41.00
H-26	C-8	0.71	39.89
H-24, H-25	C-5	0.82, 1.07	38.47
H-24	C-4	0.82	38.21
H-26, H-27	C-14	0.71, 0.79	37.85
H-25	C-10	1.07	37.70
H-26, H-27	C-13	0.71, 0.79	36.74
H-27	C-12	0.79	36.74
H-28	C-16	0.73	36.15
H-24	C-3	0.82	35.45
H-29, H-30	C-22	0.86, 0.80	30.77
H-26	C-15	0.71	29.23
H-29	C-30	0.86	22.99
H-30	C-29	0.80	22.12

จากข้อมูลทั้งหมดสามารถสรุปได้ว่า สาร 7 คือ 23-hydroxyfernene หรือ fern-9(11)-en-23-ol หรือ D:C-Friedo-B':A'-neogammacer-9(11)-ene-23-ol ซึ่งมีสูตรโครงสร้างดังนี้



23-hydroxyfernene พบว่ามีรายงานในเหง้าของเฟิน *Davallia solida* Sw. โดย Tanaka, V. และคณะในปี 1978 [7] มีจุดหลอมเหลว 187-190°C [7][32] โดยมีรายงานข้อมูลแก๊สโครมาโทแกรมเท่านั้น และจากเอกสารอ้างอิง 25,32 มีรายงานข้อมูลแมสสเปกตรัมและโปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม ซึ่งวิทยานิพนธ์ฉบับนี้มีรายงานข้อมูลเพิ่มเติมได้แก่ คาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม, ^{13}C - ^1H correlation, ^1H - ^1H COSY และ HMBC Inverse Probe เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม ทำให้ข้อมูลทางสเปกโทรสโกปีของ 23-hydroxyfernene สมบูรณ์มากขึ้น

8. การวิเคราะห์หาสูตรโครงสร้างของสาร 8

สาร 8 เป็นน้ำมันสีเหลือง จากอินฟราเรดสเปกตรัม (รูปที่ 87) พบแถบการดูดกลืนที่ความถี่ (cm^{-1}) ที่สำคัญ แสดงดังตารางที่ 3.25

ตารางที่ 3.25 แถบการดูดกลืนแสงที่สำคัญจากอินฟราเรดสเปกตรัมของสาร 8

แถบการดูดกลืนแสง (cm^{-1})	ความเข้ม	แสดงลักษณะ
2926, 2855	สูง	C-H สั่นแบบยืดของ CH_2 , CH_3
1744	สูง	C=O สั่นแบบยืดของเอสเทอร์
1465	ปานกลาง	C-H สั่นแบบงอของ CH_2 , CH_3
1172	ปานกลาง	C-O สั่นแบบยืดของเอสเทอร์
723	ปานกลาง	C-H สั่นแบบงอแบบโค้งของ $(-\text{CH}_2-)_n$, $n > 4$

จากแก๊สโครมาโทแกรมของสาร 8 (รูปที่ 88) พบว่ามีค่า retention time (นาที) ดังนี้ 0.94, 1.32, 1.44, 1.83, 2.07, 2.48, 3.04, 3.74, 4.08, 4.47, 4.70, 5.43, 6.48, 8.33, 13.13 และ 22.58

จากข้อมูลดังกล่าวข้างต้นพอจะสรุปได้ว่า สาร 8 น่าจะเป็นของผสมเอสเทอร์

9. การวิเคราะห์หาสูตรโครงสร้างของสาร 9

สาร 9 เป็นผลึกรูปเข็มสีขาว จุดหลอมเหลว 220-235 °C ให้สารละลายสีม่วงกับปฏิกิริยา Liebermann-Burchard แสดงว่า สาร 9 น่าจะเป็นสารประกอบประเภทไตรเทอร์ฟีนอยด์ อินฟราเรดสเปกตรัม (รูปที่ 89) พบแถบการดูดกลืนที่ความถี่ (cm^{-1}) ที่สำคัญแสดงดังตารางที่ 3.26

ตารางที่ 3.26 แถบการดูดกลืนแสงที่สำคัญจากอินฟราเรดสเปกตรัมของสาร 9

แถบการดูดกลืนแสง (cm^{-1})	ความเข้ม	แสดงลักษณะ
3600-3100	ปานกลาง	O-H สั่นแบบยืดของ R-OH
3080	ต่ำ	C-H สั่นแบบยืดของอัลคีน
2946 , 2860	สูง	C-H สั่นแบบยืดของ CH_2 , CH_3
1639	ต่ำ	C=C สั่นแบบยืดของอัลคีน
1461	ปานกลาง	C-H สั่นแบบงอของ CH_2 , CH_3
1377	ปานกลาง	C-H สั่นแบบงออย่างมีสมมาตรของ CH_3
1047 , 1026	ปานกลาง	C-O สั่นแบบยืดและ O-H สั่นแบบงอ (คู่ควบ) ของ R-OH
889	ต่ำ	C-H สั่นแบบงอแบบนอกระนาบของ $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}_3$

โปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม (CDCl_3) (รูปที่ 90) พบสัญญาณที่ chemical shift (δ, ppm) ดังนี้ 4.70 , 4.64 , 3.72 , 3.25 , 2.15 และ 1.66-0.69 โดยสัญญาณที่ 4.70 และ 4.64 ppm แสดง -CH=C สัญญาณที่ 3.72 และ 3.25 ppm แสดงโปรตอนที่ติดกับหมู่ OH

คาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม (CDCl_3) (รูปที่ 91) พบสัญญาณที่ (δ, ppm) ดังนี้ 152.00 , 109.00 , 68.06 และ 56.14-13.98 โดยสัญญาณที่ 152.00 และ 109.00 ppm แสดง -CH=C สัญญาณที่ 68.06 ppm แสดงคาร์บอนที่ติดกับหมู่ OH

แมสสเปกตรัม ดังรูปที่ 92

จากข้อมูลอินฟราเรดสเปกตรัม เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม และจากการวิเคราะห์ด้วย แก๊สโครมาโทแกรม (รูปที่ 93) พบว่า retention time ของสาร 9 เท่ากับ 21.25 , 28.88 และ 34.72 นาที จึงพอสรุปได้ว่า สาร 9 น่าจะเป็นของผสมไตรเทอร์พีนอยด์ 3 ชนิด ที่มีหมู่ OH

10. การวิเคราะห์หาสูตรโครงสร้างของสาร 10

สาร 10 เป็นผลึกรูปเข็ม วาว มีจุดหลอมเหลว 140-142 °C ให้สารละลายสีเขียว กับปฏิกิริยา Liebermann-Burchard แสดงว่าสาร 10 น่าจะเป็นสารประกอบประเภทสเตอรอยด์ อินฟราเรดสเปกตรัม (รูปที่ 94) พบแถบการดูดกลืน ที่ความถี่ (cm^{-1}) ที่สำคัญ ได้แก่ 3600-3200 (O-H) , 1642 (C=C) , 960 (disubstituted vinyl , $\text{R}_1\text{CH}=\text{CHR}_2$) และ 802 (trisubstituted vinyl , $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}_3$) แสดงดังตารางที่ 3.27

ตารางที่ 3.27 แถบการดูดกลืนแสงที่สำคัญจากอินฟราเรดสเปกตรัมของสาร 10

แถบการดูดกลืนแสง (cm^{-1})	ความเข้ม	แสดงลักษณะ
3600-3200	ปานกลาง	O-H สั่นแบบยืดของ R-OH
2935 , 2867	สูง	C-H สั่นแบบยืดของ CH_2 , CH_3
1642	ต่ำ	C=C สั่นแบบยืดของแอลคีน
1464	ปานกลาง	C-H สั่นแบบงอของ CH_2 , CH_3
1380	ปานกลาง	C-H สั่นแบบงออย่างมีสมมาตรของ CH_3
1060	ปานกลาง	C-O สั่นแบบยืดและ O-H สั่นแบบงอ(คู่ควบ) ของ R-OH
960	ต่ำ	C-H สั่นแบบงอนอกระนาบของ $\text{R}_1\text{CH}=\text{CHR}_2$
802	ต่ำ	C-H สั่นแบบงอนอกระนาบของ $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}_3$

โปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม (รูปที่ 95) พบสัญญาณที่ 0.68-2.28 ppm แสดง CH_3 , CH_2 , CH ของสเตอรอยด์ สัญญาณที่ 3.50 (C-OH) , 5.09 (-CH=CH-) และ 5.36 ppm (-CH=C)

คาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม (รูปที่ 96) พบสัญญาณที่ 11.78-56.78 ppm (CH_3 , CH_2 , CH , C), 71.73 (C-OH), 140.68 ($-\text{CH}=\text{C}-$), 121.63 ($-\text{CH}=\text{C}-$), 129.20 และ 138.23 ppm ($-\text{CH}=\text{CH}-$)

แมสสเปกตรัม (รูปที่ 97) พบไอออนเชิงโมเลกุล (M^+) ที่ 414, 412 และ 400 ซึ่งเป็นมวลโมเลกุลของ β -sitosterol, stigmasterol และ campesterol ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบชิ้นส่วนของ การแตกมวลที่สำคัญที่ m/z ดังนี้ 396, 394, 382, 329, 327, 273, 255 และ 213 โดยมีรูปแบบการแตกเป็นชิ้นส่วนตามเอกสารอ้างอิง 36

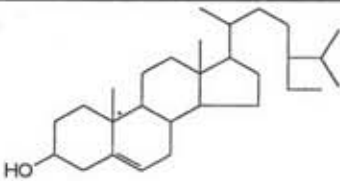
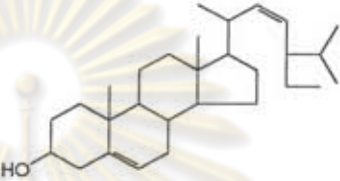
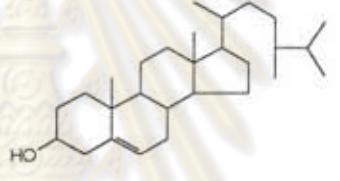
จากการเปรียบเทียบสาร 10 กับของผสมสเตอรอยด์ 3 ชนิด ได้แก่ campesterol, stigmasterol และ β -sitosterol [36] พบว่าอินฟราเรดสเปกตรัม, แมสสเปกตรัม, โปรตอน และ คาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม เหมือนกันทุกประการ และเมื่อนำสาร 10 มาวิเคราะห์ด้วย แก๊สโครมาโทแกรม เปรียบเทียบกับสเตอรอยด์มาตรฐาน 4 ชนิด ภายใต้สภาวะเดียวกัน (รูปที่ 98) พบว่า retention time ของสาร 10 เท่ากับ 16.02, 16.94 และ 19.22 นาที ซึ่งใกล้เคียงกับ campesterol, stigmasterol และ β -sitosterol ตามลำดับ แสดงดังตารางที่ 3.28

ตารางที่ 3.28 retention time ของสเตอรอยด์มาตรฐานและสาร 10

สเตอรอยด์มาตรฐาน	retention time (นาที)		%
	สเตอรอยด์มาตรฐาน	สาร 10	
cholesterol	12.18	-	-
campesterol	15.88	16.02	10.78
stigmasterol	16.93	16.94	37.13
β -sitosterol	19.03	19.22	52.08

จากข้อมูลทางสเปกโทรสโกปี เปรียบเทียบกับของผสมสเตอรอยด์ 3 ชนิด และจากแก๊สโครมาโทแกรม พอจะสรุปได้ว่าสาร 10 น่าจะเป็นของผสมสเตอรอยด์ 3 ชนิด ได้แก่ campesterol (10.78), stigmasterol (37.13) และ β -sitosterol (52.08) ซึ่งมีโครงสร้าง แสดงดัง ตารางที่ 3.29

ตารางที่ 3.29 สเตอรอยด์ที่พบในสาร 10

มวลโมเลกุล	สูตรโมเลกุล	โครงสร้างของสาร	ชื่อสาร
414	$C_{29}H_{50}O$		β -sitosterol
412	$C_{29}H_{48}O$		stigmasterol
400	$C_{28}H_{50}O$		campesterol

11. การวิเคราะห์หาสูตรโครงสร้างของสาร 11

สาร 11 เป็นของแข็งอสัณฐานสีเหลือง มีจุดหลอมเหลว 280-281 °C (สลายตัว) ทดสอบเบื้องต้นโดยใช้เทคนิค เปเปอร์โครมาโทกราฟี (ใช้น้ำ และ 15 % acetic acid เป็นเฟสเคลื่อนที่) ตรวจสอบโดยใช้ แสง UV (360 nm) ให้จุดสีส้ม แสดงว่าสาร 11 น่าจะเป็นสารประกอบประเภท C-glycosylxanthenes [8]

อินฟราเรดสเปกตรัม (รูปที่ 99) พบแถบการดูดกลืนที่ความถี่ (cm^{-1}) ที่สำคัญ ได้แก่ 3266 (OH) , 1648(C=O) , 1615 (aromatic C=C) ข้อมูลการดูดกลืนแสงของสาร 11 แสดงดังตารางที่ 3.30

ตารางที่ 3.30 แถบการดูดกลืนแสง (cm^{-1}) ที่สำคัญจากอินฟราเรดสเปกตรัมของสาร 11

แถบการดูดกลืน (cm^{-1})	ความเข้ม	แสดงลักษณะ
3266	สูง	O-H สั่นแบบยืด
2927	สูง	C-H สั่นแบบยืดของ CH_2
1648	สูง	C=O สั่นแบบยืดของ conjugated ketone
1615	สูง	C=C สั่นแบบยืดของแอโรมาติก
1424	สูง	C-H สั่นแบบงอของ CH_2
1297	สูง	C-O สั่นแบบยืดไม่สมมาตรของ C-O-C
1100-1037	สูง	C-O สั่นแบบยืดแบบสมมาตรของ C-O-C
809	สูง	=C-H สั่นแบบงอนอกระนาบของแอโรมาติก

โปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม (DMSO-d_6) (รูปที่ 100) พบสัญญาณที่ chemical shift (δ , ppm) ดังนี้ 13.79 (1H, OH), 7.38, 6.86 และ 6.38 (3H, ArH), 4.63 (1H, anomeric proton) และ 4.09-3.09 (CH_2 , CH ของน้ำตาล)

คาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม (DMSO-d_6) (รูปที่ 101) พบสัญญาณ ของคาร์บอน 19 สัญญาณ DEPT-90 (รูปที่ 102) แสดงสัญญาณของคาร์บอน ที่เป็นเมไธน์คาร์บอน (CH) และ DEPT-135 (รูปที่ 103) แสดงสัญญาณของคาร์บอนที่เป็นเมทิลคาร์บอน (CH_3) และเมไธน์คาร์บอน (CH) (up phase) และเมทิลคาร์บอน (CH_2) (down phase) พบว่ามี CH_2 1 สัญญาณ ที่ 61.46 ppm มี CH 8 สัญญาณ ที่ 107.55, 102.49, 93.27, 81.53, 78.95, 73.06, 70.60 และ 70.23 ppm ส่วนสัญญาณที่เหลือเป็นควอเตอร์นารีคาร์บอน 10 สัญญาณ ที่ 179.01, 163.77, 161.74, 156.17, 154.31, 150.84, 143.79, 111.50, 107.87 และ 101.25 ppm โดยสัญญาณที่ 179.01 ppm แสดง C=O และพบสัญญาณของ D-glucopyranose [37] ที่ 61.46 ppm แสดง CH_2 -OH สัญญาณที่ 70.23, 70.60, 73.06, 78.95 และ 81.53 ppm แสดง CH -OH

แมสสเปกตรัม (รูปที่ 114) พบไอออนเชิงโมเลกุล (M^+) ที่ 422 มีสูตรโมเลกุล $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_{11}$ คำนวณจำนวนวงและพันธะคู่ได้เท่ากับ 11

เนื่องจาก สาร 11 ไม่สามารถแยกสลายด้วย 10% HCl ในเอทานอลได้ จึงไม่ใช่ O-glycosylxanthone แต่น่าจะเป็น C-glycosylxanthone [38] โดยน้ำตาลกลูโคสต่อกับ xanthone ที่มี =C-OH 4 หมู่อยู่ในโครงสร้าง

เมื่อเปรียบเทียบข้อมูลอินฟราเรดสเปกตรัม ของสาร 11 กับ mangiferin [39] แสดงดังตารางที่ 3.31



ตารางที่ 3.31 แถบการดูดกลืนแสง (cm^{-1}) อินฟราเรดสเปกตรัมของ mangiferin [39] กับสาร 11

แถบการดูดกลืนแสง (cm^{-1})		ความเข้ม	
mangiferin [39]	สาร 11	mangiferin [39]	สาร 11
3413	3266	สูง	สูง
2924	2927	ปานกลาง	สูง
1645	1648	สูง	สูง
1613	1615	สูง	สูง
1486	1424	สูง	สูง
1295	1297	ปานกลาง	สูง
1093-1031	1100-1037	สูง	สูง
800	809	ปานกลาง	ปานกลาง

เปรียบเทียบข้อมูลโปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 11 กับ mangiferin [40] แสดงดังตารางที่ 3.32

ตารางที่ 3.32 chemical shift (ppm) โปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของ สาร 11 กับ mangiferin [40] (500MHz , DMSO- d_6 , δ)

ตำแหน่งโปรตอน	mangiferin [40]	สาร 11
H-2' ถึง H-6'	4.25-3.0 (m)	4.09-3.09 (m)
H-1'	4.62 (d ,J = 9.4 Hz)	4.63 (d ,J = 9.7 Hz)
H-4	6.39 (s)	6.38 (s)
H-5	6.87 (s)	6.86 (s)
H-8	7.39 (s)	7.38 (s)
OH	13.77 (s)	13.79 (s)

จะเห็นว่า anomeric proton (H-1') ของน้ำตาลในสาร 11 มีค่า chemical shift เป็น 4.63 ppm (d ,J = 9.7 Hz) ซึ่งมีค่า J (Coupling Constant) อยู่ในช่วง 7-10 Hz ดังนั้น สาร 11 จึงน่าจะมีน้ำตาลเป็น β -D -glucose ที่มี anomeric proton (H-1') และโปรตอนที่ตำแหน่ง C-2' (H-2') อยู่ในทิศทางตามแนวแกนทั้ง 2 อะตอม แต่ถ้าเป็น β -D - glucose ที่มี anomeric proton (H-1') และโปรตอนที่ตำแหน่ง C-2' (H-2') อยู่ในทิศทางตามแนวศูนย์สูตร ทั้ง 2 อะตอม หรือเป็น

α -D -glucose ที่มี anomeric proton (H-1') อยู่ในทิศทางตามแนวศูนย์ และโปรตอนตำแหน่ง C-2' (H-2') อยู่ในทิศทางตามแนวแกน ค่า J จะอยู่ในช่วง 2-4 Hz [41,42]

เปรียบเทียบข้อมูลคาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 11 กับ mangiferin [43,46,49,50] แสดงดังตารางที่ 3.33

ตารางที่ 3.33 chemical shift (ppm) คาร์บอน -13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของ สาร 11 กับ mangiferin [37,40,43,44] (500 MHz , DMSO-d₆, δ)

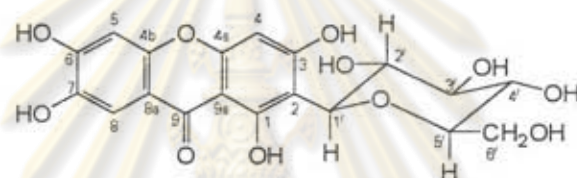
ตำแหน่ง คาร์บอน	mangiferin			isomangiferin	สาร 11
	[37,40]	[43]	[44]	[44]	
C-1	162.0	161.86	161.6	161.5	161.74
C-2	107.7	107.68	107.3	97.4	107.55
C-3	164.1	163.89	163.6	163.2	163.77
C-4	93.6	93.48	93.3	103.8	93.27
C-4a	156.5	156.33	156.1	155.7	156.17
C-4b	151.1	150.89	150.7	150.7	150.84
C-5	102.8	102.73	102.5	102.6	102.49
C-6	154.5	154.11	153.6	153.7	154.31
C-7	144.0	143.80	143.7	143.6	143.79
C-8	108.3	108.21	108.1	107.9	107.87
C-8a	111.9	111.85	111.7	111.4	111.50
C-9	179.6	179.20	179.0	179.1	179.01
C-9a	101.5	101.43	101.2	101.7	101.25
C-1'	73.4	81.61	73.0	73.2	73.06
C-2'	70.6 ^c	79.07	70.5 ^c	70.9 ^c	70.23
C-3'	79.2	73.24	78.8	78.6	78.95
C-4'	70.8 ^c	70.72	70.3 ^c	70.5 ^c	70.60
C-5'	81.7	70.45	81.3	81.1	81.53
C-6'	61.7	61.61	61.4	61.4	61.46

หมายเหตุ c หมายถึงสลับที่กันได้

จากเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม สรุปได้ว่า คาร์บอนตำแหน่งที่ 1 มีหมู่แทนที่เป็นหมู่ไฮดรอกซี (OH) ทั้งนี้เพราะโปรตอนที่มีหมู่ไฮดรอกซี สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจน กับหมู่คาร์บอนิลที่คาร์บอนตำแหน่งที่ 9 ได้ ซึ่งเป็นสาเหตุให้โปรตอนตำแหน่งนี้เกิด deshield มาก จึงปรากฏสัญญาณสูงถึง 13.79 ppm [45]

เนื่องจาก H-4 , H-5 และ H-8 เป็น singlet ดังนั้น ไฮโดรเจนทั้งสามต้องอยู่ห่างกัน

จากการเปรียบเทียบข้อมูลอินฟราเรดสเปกตรัมและเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม ของสาร 11 กับ mangiferin พบว่าใกล้เคียงกัน ดังนั้นสาร 11 น่าจะเป็น mangiferin ซึ่งมีสูตรโครงสร้างดังนี้



จากเอกสารอ้างอิง 46 พบว่า คาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของเฟลโวนอลที่ตำแหน่ง 8 มักจะไม่มีหมู่แทนที่และเป็นตำแหน่งที่มีค่า chemical shift ค่อนข้างต่ำ คือประมาณ 94 ppm แต่ถ้าตำแหน่งที่ 6 จะมีค่า chemical shift สูงกว่า คือประมาณ 98 ppm ดังนั้นสาร 11 จึงควรจะมี β -D-glucose เกาะที่คาร์บอนตำแหน่งที่ 2 (ซึ่งเป็นตำแหน่งที่ 6 ของเฟลโวนอล) เนื่องจากที่คาร์บอนตำแหน่งที่ 4 (ซึ่งเป็นตำแหน่งที่ 8 ของเฟลโวนอล) มี chemical shift เท่ากับ 93 ppm

isomer ของ mangiferin คือ isomangiferin จะมี β -D-glucose เกาะที่คาร์บอนตำแหน่งที่ 4 และมีค่าจุดหลอมเหลว ประมาณ 260°C [47] เมื่อเปรียบเทียบ สาร 11 กับ isomangiferin พบว่า คาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม ของสาร 11 ต่างจาก isomangiferin โดยเฉพาะคาร์บอนตำแหน่งที่ 2 ของ isomangiferin มีค่า chemical shift เท่ากับ 97.4 ppm [44]

เพื่อที่จะยืนยันโครงสร้างที่แน่นอนของสารนี้จึงได้ทำการวิเคราะห์ โดย 2D-NMR ได้แก่ ^{13}C - ^1H correlation (รูปที่ 104) ปรากฏสัญญาณของคาร์บอน (δ , ppm) ที่ตรงกับสัญญาณของโปรตอน (δ , ppm) แสดงดังตารางที่ 3.34

ตารางที่ 3.34 chemical shift (ppm) ของคาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม ที่ตรงกับ
chemical shift (ppm) ของโปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมใน ^{13}C - ^1H correlation
ของสาร 11 (500 MHz, DMSO- d_6 , δ)

ตำแหน่ง		chemical shift (ppm) ที่ตรงกัน	
โปรตอน	คาร์บอน-13	โปรตอน	คาร์บอน-13
H-2'	C-2'	4.09	70.23
H-1'	C-1'	4.63	73.06
H-4	C-4	6.38	93.27
H-5	C-5	6.86	102.49
H-8	C-8	7.38	107.87

จากเอกสารอ้างอิง 40 และ 44 ไม่สามารถกำหนดตำแหน่ง ของ C-2' ที่แน่นอนได้
แต่จากข้อมูล ^1H - ^1H COSY (รูปที่ 105) และ ^1H - ^1H NOESY (รูปที่ 106) พบว่า สัญญาณ
ของโปรตอนที่ δ (ppm) : 4.63 (H-1') อยู่ใกล้กับสัญญาณของโปรตอนที่ δ (ppm) : 4.09 (H-2')
ดังนั้นที่ C-2' จะมีค่า chemical shift เท่ากับ 70.23 ppm และนอกจากนี้ยังพบว่า H-4 .H-5 และ H-8
ไม่เกิดการ coupling ใดๆ ทั้งสิ้น แสดงว่า ไฮโดรเจนทั้งสาม จะต้องอยู่ห่างกัน และไม่มีไฮโดรเจน
ที่อยู่ติดกัน

เพื่อยืนยันตำแหน่งของคาร์บอน-13 จึงทำการวิเคราะห์โดย HMBC Inverse Probe
เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม (รูปที่ 107-112) และ ^{13}C - ^1H COLOG (รูปที่ 113) ทำให้ทราบสัญญาณของ
โปรตอน (δ ,ppm) ที่ coupling กับ สัญญาณของคาร์บอน-13 (δ ,ppm) และ long range coupling
ของสาร 11 ดังตารางที่ 3.35

ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 3.35 chemical shift (δ , ppm) ของโปรตอนและคาร์บอน-13 ที่ coupling กัน

ใน HMBC Inverse Probe เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม ของสาร 11 (500 MHz, DMSO, d_6 , δ)

ตำแหน่งที่ coupling กัน		chemical shift (ppm)	
โปรตอน	คาร์บอน-13	โปรตอน	คาร์บอน-13
OH	C-9a, C-2, C-1	13.79	101.25 , 107.55 , 161.74
H-1'	C-2, C-1, C-3	4.63	107.55 , 161.74 , 163.77
H-4	C-9a, C-2, C-4a C-3, C-9	6.38	101.25 , 107.55 , 156.17 163.72 , 179.01
H-5	C-8a, C-4b, C-6 C-7	6.86	111.5 , 150.84 , 154.31 และ 143.79
H-8	C-4b, C-6, C-7 C-9	7.38	150.84 , 154.31 , 143.79 และ 179.01

จากข้อมูล HMBC Inverse Probe เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม (รูปที่ 107-112) และ ^{13}C - ^1H COLOG (รูปที่ 113) ทำให้สามารถ กำหนดตำแหน่งคาร์บอน-13 ของสาร 11 ได้ นอกจาก C-4b, C-6 และ C-7 ค่า chemical shift (ppm) อาจสลับที่กันได้ และ ที่ค่า chemical shift 111.5 ppm น่าจะเป็น C-8a ส่วน C-4b อยู่ใกล้ -O- มากกว่า จึงควรจะมีค่า chemical shift ที่ 143.79 หรือ 150.84 หรือ 154.31 ppm และจากข้อมูลทางสเปกโทรสโกปีทั้งหมดจึงสรุปได้ว่า สาร 11 คือ mangiferin หรือ 1,3,6,7-tetrahydroxy-2-C- β -D-glucosylxanthone หรือ 2-C- β -D-glucopyranosyl-1,3,6,7-tetrahydroxyxanthone หรือ 9H-xanthen-9-one, 2-- β -D-glucopyranosyl-1,3,6,7-tetrahydroxy- [4773-96-0] ซึ่งมีสูตรโครงสร้างดังนี้



mangiferin พบครั้งแรก ใน *Mangifera Indica* L. โดย Wiechowski ในปี 1908 [48] นอกจากนี้ยังมีรายงานจุดหลอมเหลวของ mangiferin ไว้ต่าง ๆ กันคือ 267-267 $^{\circ}$ C (สลายตัว) [49] , 270-271 $^{\circ}$ C (สลายตัว) [50] , 271-274 $^{\circ}$ C (สลายตัว) [51] , 269 $^{\circ}$ C (สลายตัว)[52] , 271 $^{\circ}$ C (สลายตัว)[53]

, 268-270⁰C (สลายตัว) [54] และจากเอกสารอ้างอิงทั้งหมดที่รวบรวมมาพบว่ามีรายงานข้อมูลทางสเปกโทรสโกปี ได้แก่ อินฟราเรดสเปกตรัม แมสสเปกตรัม โปรตอนและคาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม ซึ่งวิทยานิพนธ์ฉบับนี้มีรายงานข้อมูลเพิ่มเติม ได้แก่ ¹³C-¹H correlation , ¹H-¹H COSY , ¹H-¹H NOESY , ¹³C-¹H COLOG และ HMBC Inverse Probe เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม ทำให้ข้อมูลทางสเปกโทรสโกปีของ mangiferin สมบูรณ์มากขึ้น

นอกจากนี้ยังมีรายงานว่า mangiferin สามารถยับยั้งการเพิ่มจำนวนของไวรัส Type 1 (Herpes Simplex Virus หรือ HSV - 1) [[55] กระตุ้น การทำงาน ของระบบประสาทส่วนกลาง (CNS) ในหนู [56] , Antiinflammatory [57] , Antihepatotoxic [57] , Antiviral activities [57]



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย