



วิจารณ์ผลการทดลอง

3.1 ผลการทดสอบเบื้องต้นเพื่อหาประเภทของสารเคมี

จากการทดสอบเบื้องต้นเพื่อหาประเภทของสารเคมีพบว่า ผลสกัดของเมทานอลไม่มี แอลคาลอยด์, คาร์ติแอกไกลโคไซด์, เฟลโวนอยด์, ซาโปนิน, คูมาริน แต่่น่าจะมีสารประเภท ไครเทอร์พีนอยด์ สเตอรอยด์และแทนนิน ทั้งประเภท ไฮโครไลซ์ได้และประเภทควบแน่น

3.2 ผลการทดสอบฤทธิ์ทางชีวภาพ

จากการทดสอบความสามารถในการต่อต้านการกินของด้วงงวงฝ้าย พบว่า ผลสกัดของเอทานอลและน้ำแสดงฤทธิ์ต่อต้านการกินของด้วงงวงฝ้ายดีมาก ในขณะที่ผลสกัดของเฮกเซนและคลอโรฟอร์มมีฤทธิ์ต่อต้านการกินของด้วงงวงฝ้ายเพียงเล็กน้อย และจากการทดสอบความสามารถในการต่อต้านเชื้อรา *Phythium ultimum*, *Rhizoctonia solani* และ *Helminthosporium teres* พบว่าไม่มีผลสกัดใดของกิ่งมะกอกที่มีฤทธิ์ต่อต้านเชื้อราเหล่านี้เลย แต่ในการทดสอบความสามารถในการต่อต้านเชื้อแบคทีเรีย *Xanthramonas campestris* พบว่าผลสกัดของคลอโรฟอร์มมีฤทธิ์ต่อต้านเชื้อแบคทีเรีย *Xanthramonas campestris*

3.3 ผลการวิเคราะห์ผลสกัดของน้ำ

จากการวิเคราะห์เบื้องต้นเพื่อหาชนิดของน้ำตาลในผลสกัดของน้ำ พบว่าผลสกัดของน้ำประกอบด้วยน้ำตาลหลายชนิดและเมื่อทำให้เกิดโอซาโซน (osazone) พบว่ามีจุดสลายตัวที่ 205-208.0°C และมีค่า  $R_f$  เท่ากับ 0.46 (ซิลิกาเจล/เมทานอล) ซึ่งตรงกับ glucosazone แสดงว่าในผลสกัดของน้ำควรมีน้ำตาลกลูโคส จากการทำให้เปเปอร์โครมาโทกราฟีและการวิเคราะห์ด้วยเครื่องเอชพีแอลซีเปรียบเทียบกับสารละลายน้ำตาลมาตรฐานต่าง ๆ พบว่าผลสกัดของน้ำประกอบด้วยน้ำตาลกาแลกโทส กลูโคส และอะราบิโนส

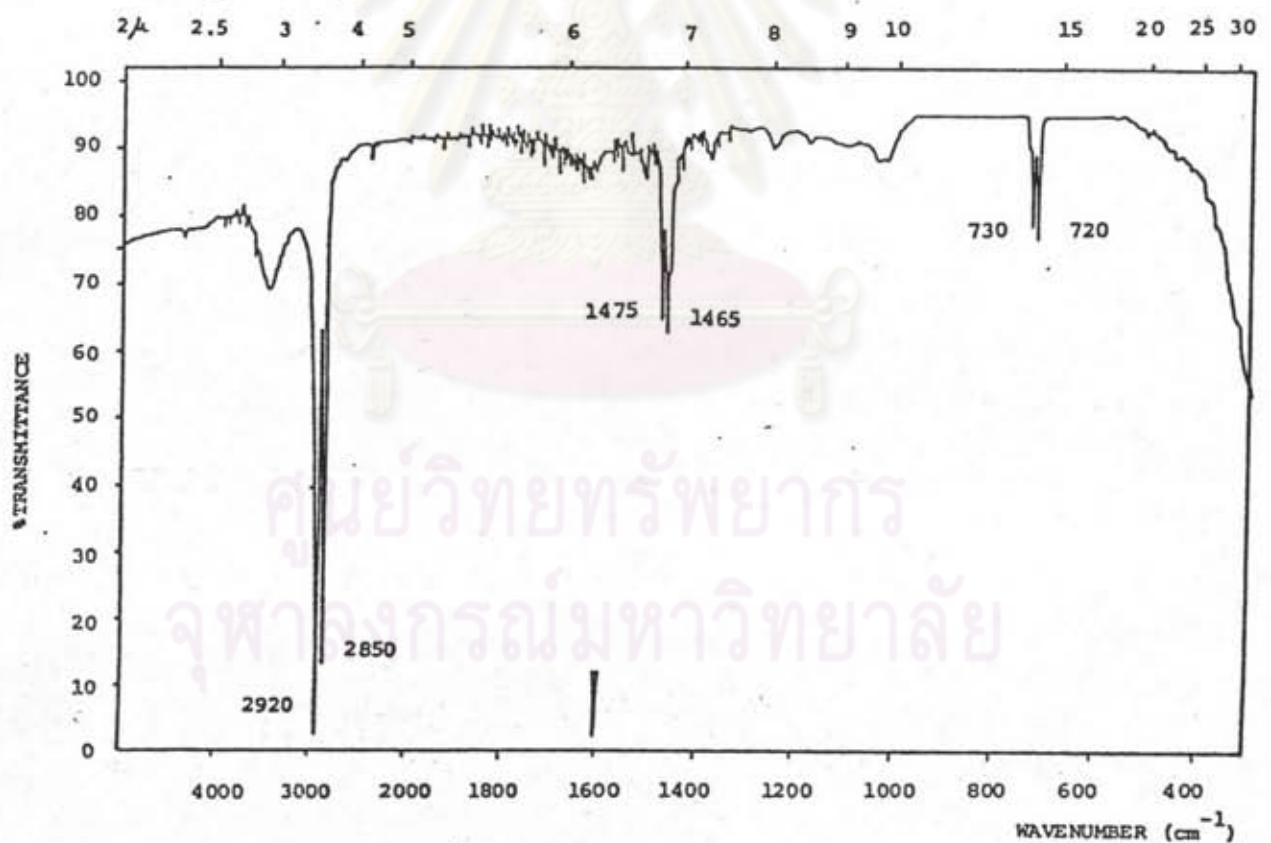
การวิเคราะห์หาธาตุในผลสกัดของน้ำด้วยเครื่อง X-ray fluorescent spectrometer พบว่าประกอบด้วยธาตุโพแทสเซียมและคลอรีน

จากการวิเคราะห์หากรดแอมิโนในผลสกัดของน้ำด้วยเครื่อง amino acid analyzer พบว่าผลสกัดของน้ำประกอบด้วยกรดแอมิโน 10 ชนิด คือ alanine,  $\gamma$ -aminobutyric acid, tyrosine, arginine, glycine, isoleucine, leucine, phenylalanine, proline (440), threonine

### 3.4 การวิเคราะห์โครงสร้างของสารที่แยกได้จากผลสกัดของคลอโรฟอร์มและเฮกเซน

#### 3.4.1 สาร 1

สาร 1 เป็นผลึกแผ่นขาว สีขาว มีจุดหลอมเหลว  $61.5-64.5^{\circ}\text{C}$  อินฟราเรดสเปกตรัม (รูปที่ 4) แสดงการดูดกลืนที่สำคัญดังตารางที่ 19 ซึ่งปรากฏเฉพาะแถบการดูดกลืนของหมู่  $\text{CH}_3$  และ  $\text{CH}_2$  เท่านั้น ไม่แสดงการดูดกลืนของหมู่ทำหน้าที่อื่น ๆ เลย ซึ่งสอดคล้องกับ



รูปที่ 4 อินฟราเรดสเปกตรัมของสาร 1

ตารางที่ 19 อินฟราเรดสเปกตรัมของสาร 1

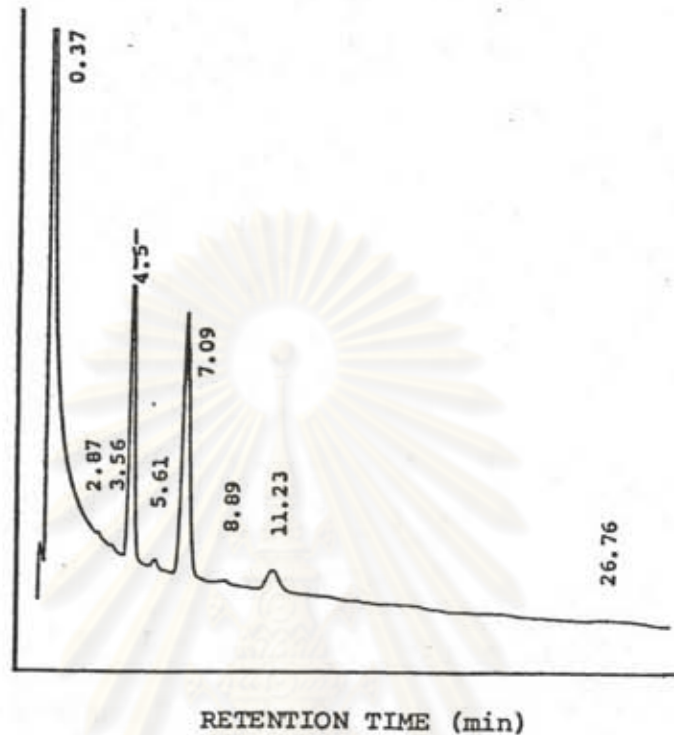
แถบการดูดกลืน ( $\text{cm}^{-1}$ )	ความเข้ม	แสดงลักษณะ
2920, 2850	สูง	C-H สั่นแบบยืดของ $\text{CH}_3$ , $\text{CH}_2$
1465, 1475	ปานกลาง	C-H สั่นแบบงอของ $\text{CH}_3$ , $\text{CH}_2$
1380	ต่ำ	C-H สั่นแบบงออย่างมีสมมาตรของ $\text{CH}_3$
730, 720	ปานกลาง	C-H สั่นแบบงอแบบโคลงของ $(\text{CH}_2)_n$ , $n > 4$

การทดสอบด้วย 2,4-dinitrophenylhydrazine คือไม่ให้ตะกอนสีเหลืองซึ่งแสดงว่าสาร 1 ไม่ใช่คีโตนหรือแอลดีไฮด์ และจากการทดสอบกับสารละลาย 0.1%  $\text{KMnO}_4$  และ 3%  $\text{Br}_2$  ใน  $\text{CCl}_4$  พบว่าไม่พอกจางสีสารละลายดังกล่าว แสดงว่าสาร 1 เป็นสารประกอบอิ่มตัวซึ่งยืนยันได้จากสารที่ไม่มีแถบการดูดกลืนที่  $3010\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$  และที่  $1600\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$  นอกจากนี้สาร 1 ไม่เป็นสารจำพวกฟีนอลเพราะไม่เปลี่ยนสีสารละลาย 1%  $\text{FeCl}_3$  และไม่เป็นสารจำพวกสเตอรอยด์หรือไตรเทอร์พีนอยด์ เพราะไม่ให้สีกับปฏิกิริยาของ Liebermann-Burchard จากข้อมูลดังกล่าวแสดงว่าสาร 1 น่าจะเป็นสารจำพวกแอลเคนโซ่ตรงยาวซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับสเปกตรัมกับสารประกอบแอลเคนโซ่ตรงยาวพบว่าเหมือนกัน (24)

จากแมสสเปกตรัม (รูปที่ 6) แสดงไอออนเชิงโมเลกุล (molecular ion) ที่มี  $m/e$  464 (การคำนวณสำหรับ  $\text{C}_{33}\text{H}_{68}$  คือ 464.907) แสดงว่าสาร 1 น่าจะเป็นสารจำพวกแอลเคนโซ่ตรงยาวที่มีมวลโมเลกุล 464 คือ tritriacontane ( $\text{C}_{33}\text{H}_{68}$ ) แม้ว่าสาร 1 จะปรากฏจุดบนแผ่นที่แอลซีเพียงจุดเดียวก็ตาม แต่จุดหลอมเหลวของสาร 1 ต่ำกว่าจุดหลอมเหลวของ  $\text{C}_{33}\text{H}_{68}$  ( $72^\circ\text{C}$ ) และมีช่วงการหลอมเหลวกว้างมาก แสดงว่าสาร 1 ไม่น่าจะเป็นสารบริสุทธิ์ อาจเป็นสารผสมของแอลเคนที่มีมวลโมเลกุลใกล้เคียงกัน จึงทำให้ปรากฏจุดเดียวบนที่แอลซี ดังนั้นจึงให้นำสาร 1 ไปวิเคราะห์ด้วยจีแอลซี ก็พบว่าให้ 7 พีค แสดงว่าสาร 1 เป็นของผสมของแอลเคน 7 ชนิด แต่ละชนิดมีค่า retention time แตกต่างกัน ในการหาว่าแอลเคนทั้ง 7 ชนิดเป็นสารใต้นั้นได้กระทำโดยสร้างกราฟการเทียบมาตรฐาน (calibration curve) ขึ้นจากการบันทึกค่า retention time ของแอลเคนโซ่ตรงยาวมาตรฐาน 4 สาร (รายละเอียดดูในภาคผนวก ง หน้า 217) ดังนั้นจากค่า retention



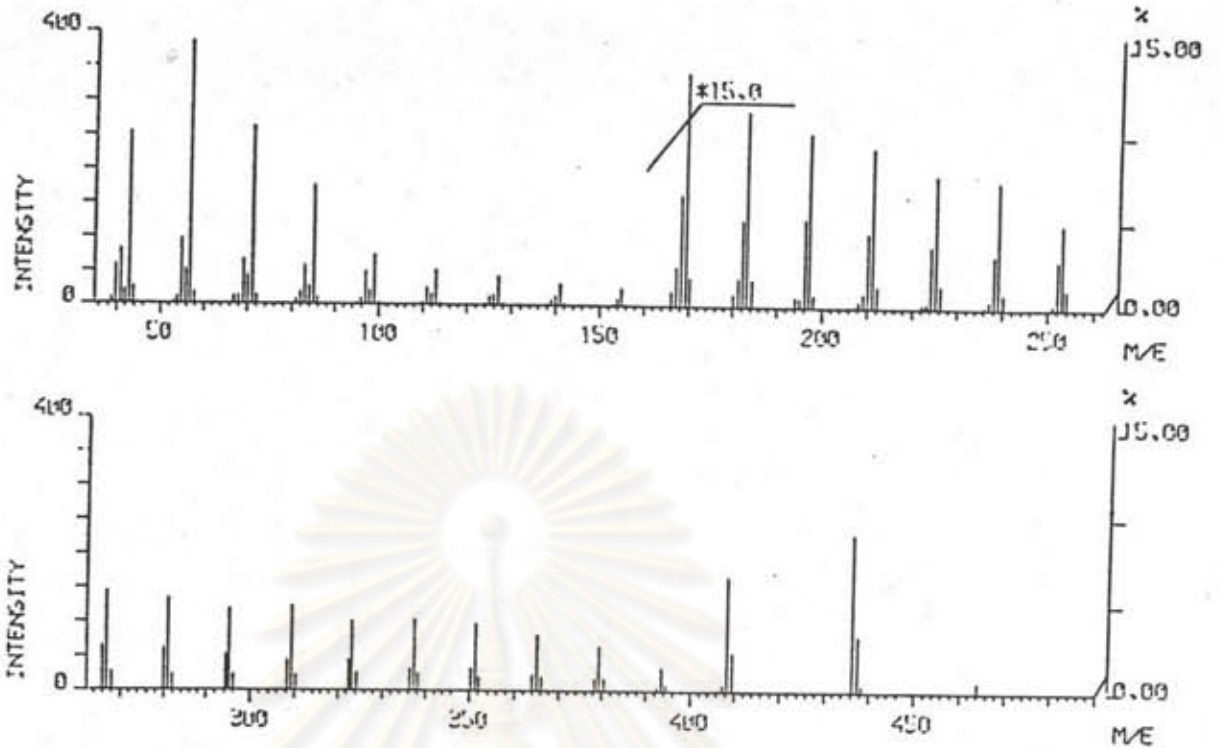
time ของสาร 1 ซึ่งมี 7 ค่า ทำให้สามารถหาได้ว่าสาร 1 เป็นของผสมของแอลเคนโซ่ตรงยาว ที่มีจำนวนคาร์บอนเท่ากับ 27-33 คาร์บอน ดังแสดงในรูปที่ 5 และตารางที่ 20



รูปที่ 5 แก๊สโครมาโทแกรมของสาร 1

ตารางที่ 20 Retention time ของสาร 1

Retention time (นาที)	Log retention time	จำนวนคาร์บอน
2.87	0.46	27
3.56	0.55	28
4.50	0.65	29
5.61	0.75	30
7.09	0.85	31
8.89	0.95	32
11.23	1.05	33

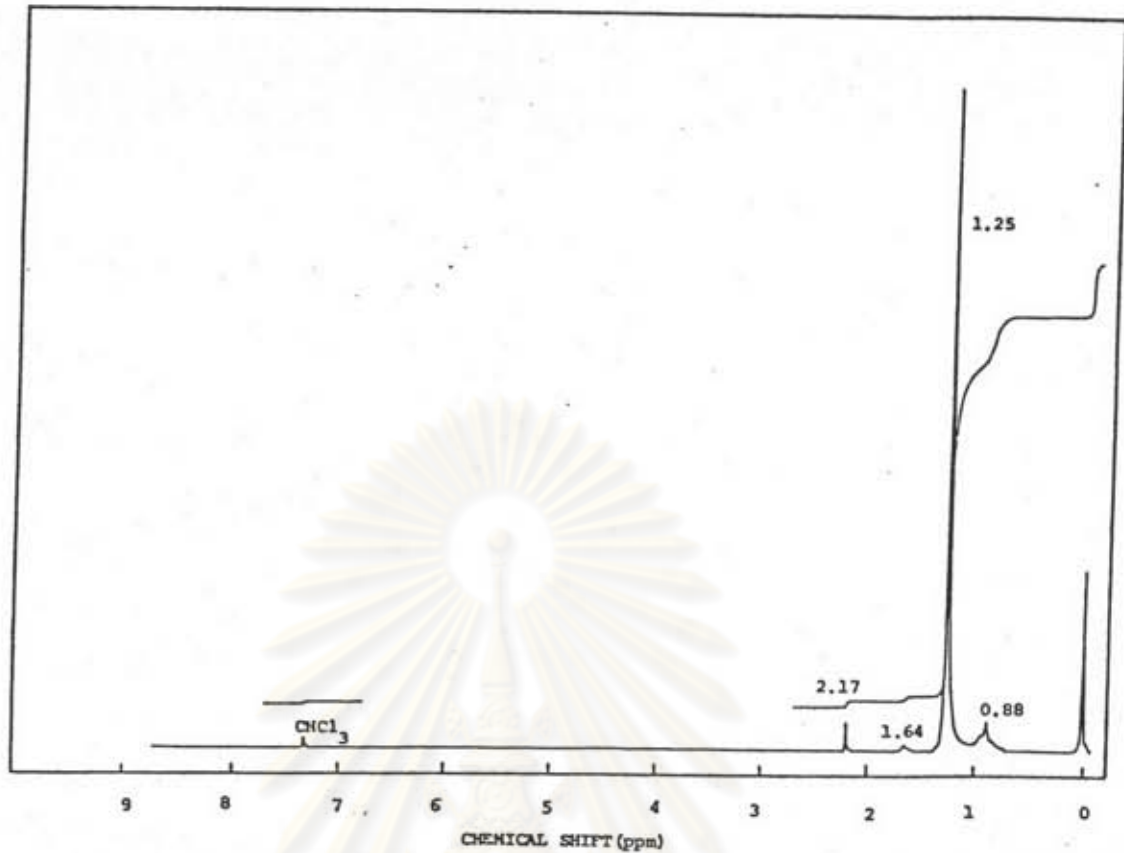


รูปที่ 6 แมสสเปกตรัมของสาร 1

จากแมสสเปกตรัม นอกจากได้พบไอออนเชิงโมเลกุลที่  $m/e$  464 ของแอลเคน  $C_{33}H_{68}$  แล้วยังได้พบไอออนเชิงโมเลกุลที่มี  $m/e$  436, 422, 408, 394 และ 380 ซึ่งเป็นมวลโมเลกุลของ  $C_{31}H_{64}$ ,  $C_{30}H_{62}$ ,  $C_{29}H_{60}$ ,  $C_{28}H_{58}$  และ  $C_{27}H_{56}$  ตามลำดับ และเกิดการแตกเป็นชิ้นส่วนของ  $CH_2$  ไปเรื่อย ๆ (25) โดยพบที่ฐานที่  $m/e$  57 ( $C_4H_9^+$ ) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะการแตกเป็นชิ้นส่วนของสารประกอบแอลเคนโซ่ตรงยาวทั่วไป

จากจีแอลซี แสดงว่าสาร 1 เป็นของผสมแอลเคนโซ่ตรงยาว ดังนั้นโปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 1 ควรมีสัญญาณของหมู่  $CH_3$  และ  $CH_2$  โดยสัญญาณของหมู่  $CH_2$  มีความเข้มสูง เพราะมีหมู่  $CH_2$  จำนวนมาก (26) จากเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 1 (รูปที่ 7) แสดงสัญญาณที่ 0.88 ppm ของหมู่  $CH_3$  และที่ 1.25 ppm ของหมู่  $CH_2$  ซึ่งมีความเข้มสูงมาก พบว่าเป็นไปตามที่คาดไว้จริง

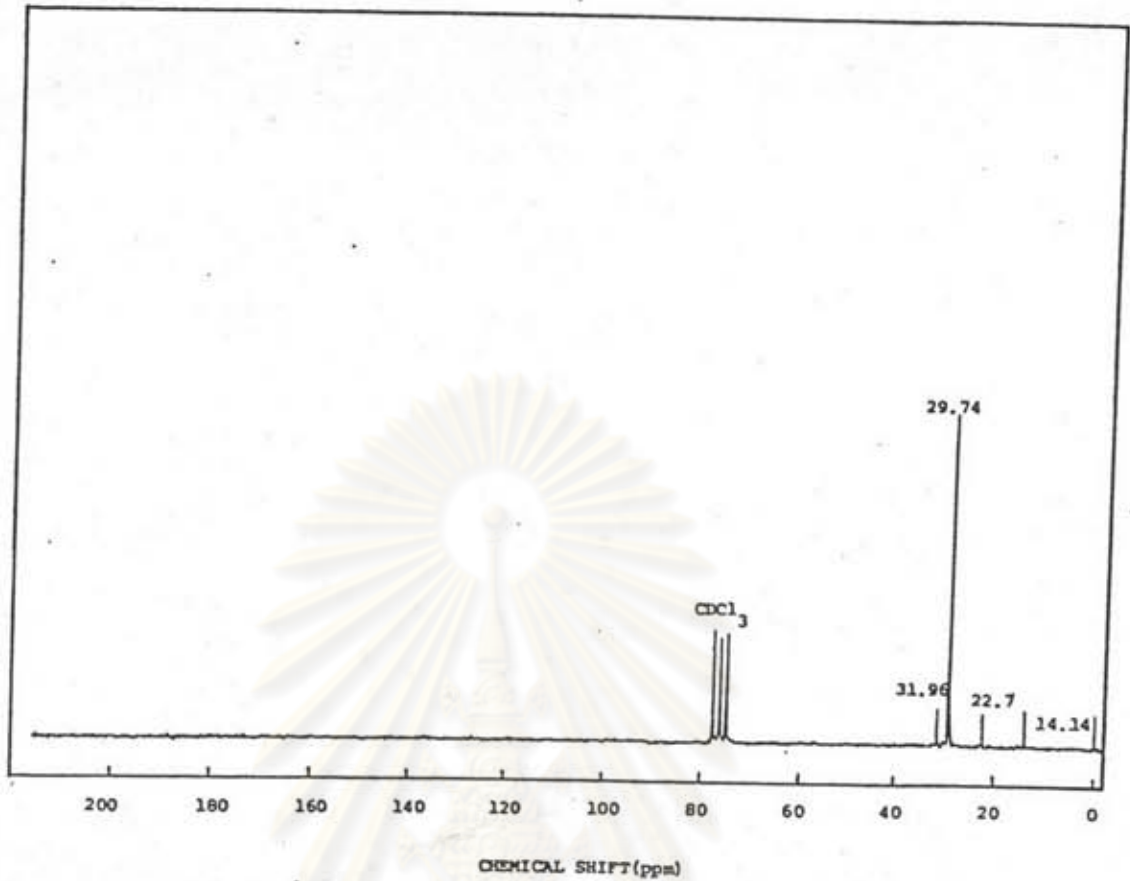




รูปที่ 7 โปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 1

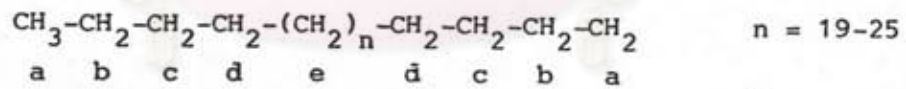
จากคาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 1 (รูปที่ 8) พบว่าให้สัญญาณของ หมู่  $\text{CH}_3$  และ  $\text{CH}_2$  อยู่ในช่วง 14.42-31.96 ppm เท่านั้น ดังแสดงในตารางที่ 21 ซึ่งสอดคล้องกับคาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของแอลเคนโซ่ตรงยาว ซึ่งให้สัญญาณของหมู่  $\text{CH}_3$  และ  $\text{CH}_2$  อยู่ในช่วง 14-32 ppm เช่นเดียวกัน (27)

ศูนย์วิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 8 คาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 1

ตารางที่ 21 คาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 1



ตำแหน่งคาร์บอน	เคมีคัลชิฟท์ของสาร 1
C <sub>a</sub>	14.14
C <sub>b</sub>	22.7
C <sub>c</sub>	31.96
C <sub>d</sub>	29.36
C <sub>e</sub>	29.74



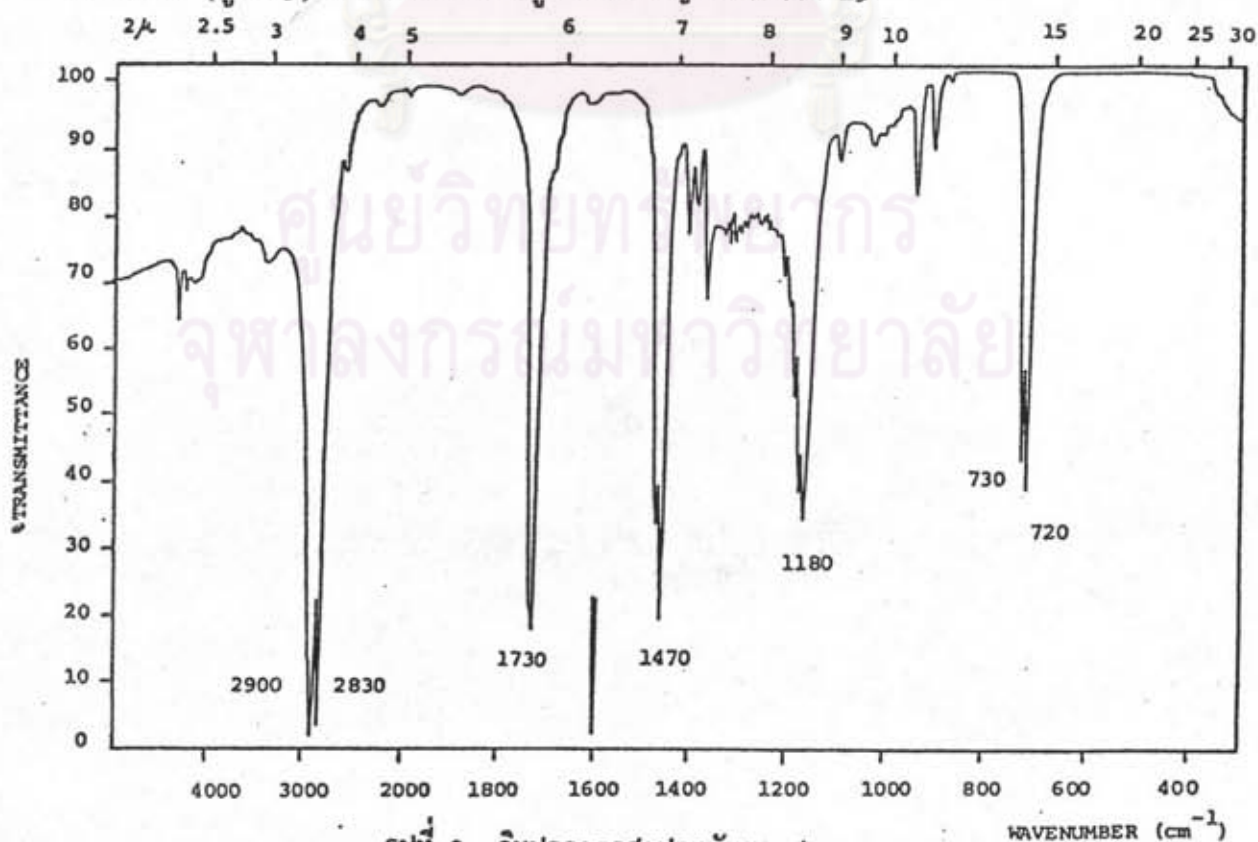
จากข้อมูลทางสเปกโทรสโกปีทั้งหมดจึงเชื่อแน่ว่าสาร 1 เป็นของผสมแอลเคนโซ่ตรง ยาว 7 ชนิด ดังตารางที่ 22

ตารางที่ 22 แอลเคนต่าง ๆ ในสาร 1

มวลโมเลกุล	สูตรโมเลกุล	สูตรโครงสร้าง	ชื่อสารประกอบ
380	$C_{27}H_{56}$	$CH_3-(CH_2)_{25}-CH_3$	heptacosane
394	$C_{28}H_{58}$	$CH_3-(CH_2)_{26}-CH_3$	octacosane
408	$C_{29}H_{60}$	$CH_3-(CH_2)_{27}-CH_3$	nonacosane
422	$C_{30}H_{62}$	$CH_3-(CH_2)_{28}-CH_3$	triacontane
436	$C_{31}H_{64}$	$CH_3-(CH_2)_{29}-CH_3$	hentriacontane
450	$C_{32}H_{66}$	$CH_3-(CH_2)_{30}-CH_3$	dotriacontane
464	$C_{33}H_{68}$	$CH_3-(CH_2)_{31}-CH_3$	tritriacontane

### 3.4.2 สาร 2

สาร 2 ลักษณะคล้ายเทียนไข มีจุดหลอมเหลว  $84.0-87.0^\circ C$  อินฟราเรด-สเปกตรัม (รูปที่ 9) แสดงลักษณะการดูดกลืนที่สำคัญดังตารางที่ 23



รูปที่ 9 อินฟราเรดสเปกตรัมของสาร 2

WAVENUMBER (cm<sup>-1</sup>)



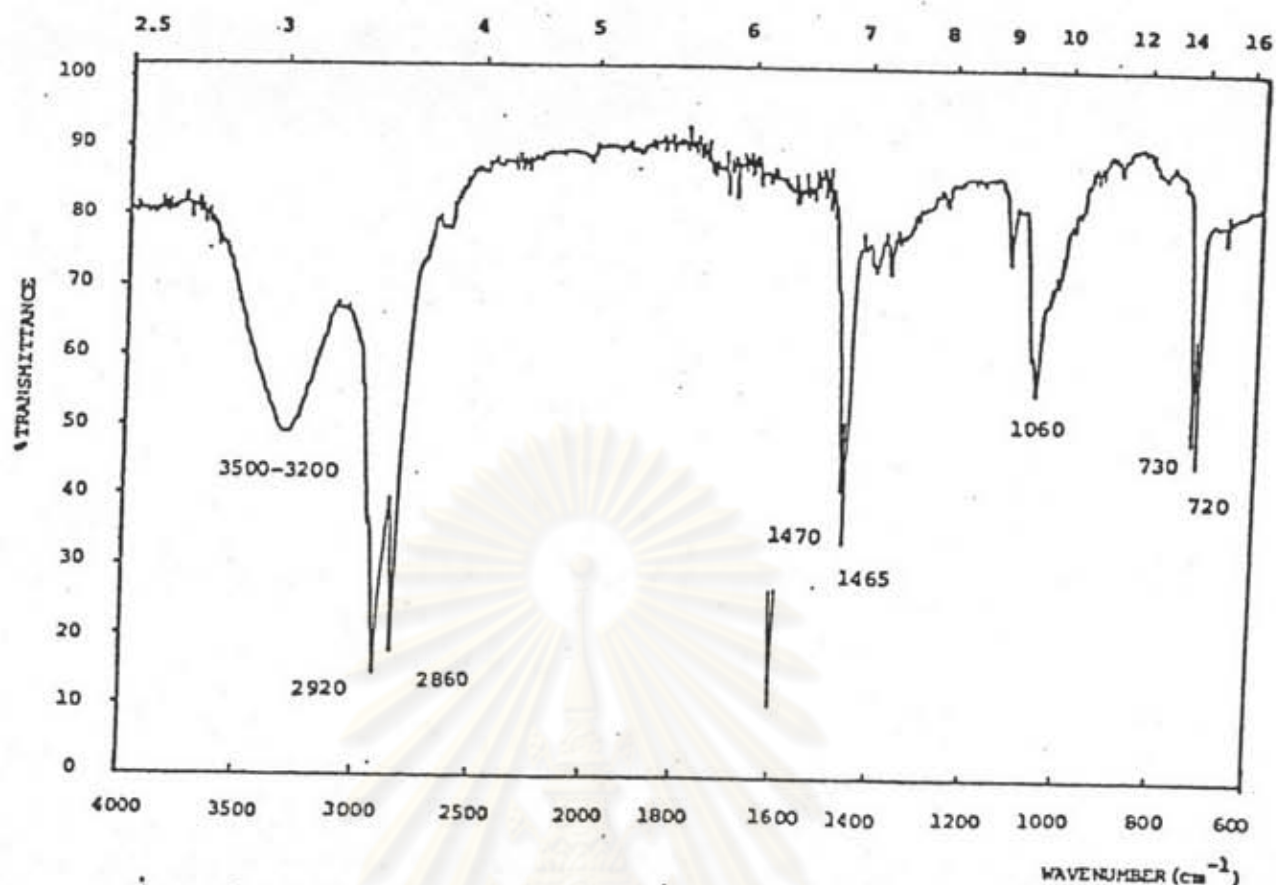
ตารางที่ 23 อินฟราเรดสเปกตรัมของสาร 2

แถบการดูดกลืน ( $\text{cm}^{-1}$ )	ความเข้ม	แสดงลักษณะ
2900, 2830	สูง	C-H สั่นแบบยืดของ $\text{CH}_3$ , $\text{CH}_2$
1730	สูง	C=O สั่นแบบยืดของเอสเทอร์
1470, 1460	สูง	C-H สั่นแบบงอของ $\text{CH}_3$ , $\text{CH}_2$
1180	สูง	C-O สั่นแบบยืดของเอสเทอร์
730, 720	สูง	C-H สั่นแบบงอแบบโคลงของ $(\text{CH}_2)_n, n > 4$

จากอินฟราเรดสเปกตรัม พบแถบการดูดกลืนซึ่งแสดงลักษณะของเอสเทอร์ที่ 1735,  $1180 \text{ cm}^{-1}$  และแสดงลักษณะของแอลิแฟติกโซ่ตรงยาวที่  $730, 720 \text{ cm}^{-1}$  นอกจากนี้ไม่พบหมู่ทำหน้าที่อื่นเลย ซึ่งสอดคล้องกับการทดสอบด้วย 2,4-dinitrophenylhydrazine ก็ไม่ให้เกิดคอนสีเหลืองแสดงว่าสารนี้ไม่ใช่คีโตนและแอลดีไฮด์ และเมื่อทดสอบด้วยสารละลาย 0.1%  $\text{KMnO}_4$ , 3%  $\text{Br}_2$  ใน  $\text{CCl}_4$ , 1%  $\text{FeCl}_3$  พบว่าไม่เปลี่ยนแปลง การที่สาร 2 เป็นเอสเทอร์โซ่ตรงยาวจึงนำมาทำการแยกสลายด้วยน้ำโดยใช้ 5%  $\text{NaOH}$  เพื่อให้ได้แอลกอฮอล์และกรด

แอลกอฮอล์ที่ได้จากการแยกสลายด้วยน้ำ เป็นผงละเอียดสีขาว จุดหลอมเหลว  $78.0-81.0^\circ\text{C}$  อินฟราเรดสเปกตรัม (รูปที่ 10) แสดงลักษณะการดูดกลืนที่สำคัญ ดังตารางที่ 24

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 10 อินฟราเรดสเปกตรัมของแอลกอฮอล์ที่ได้จากการแยกสลายด้วยน้ำของสาร 2

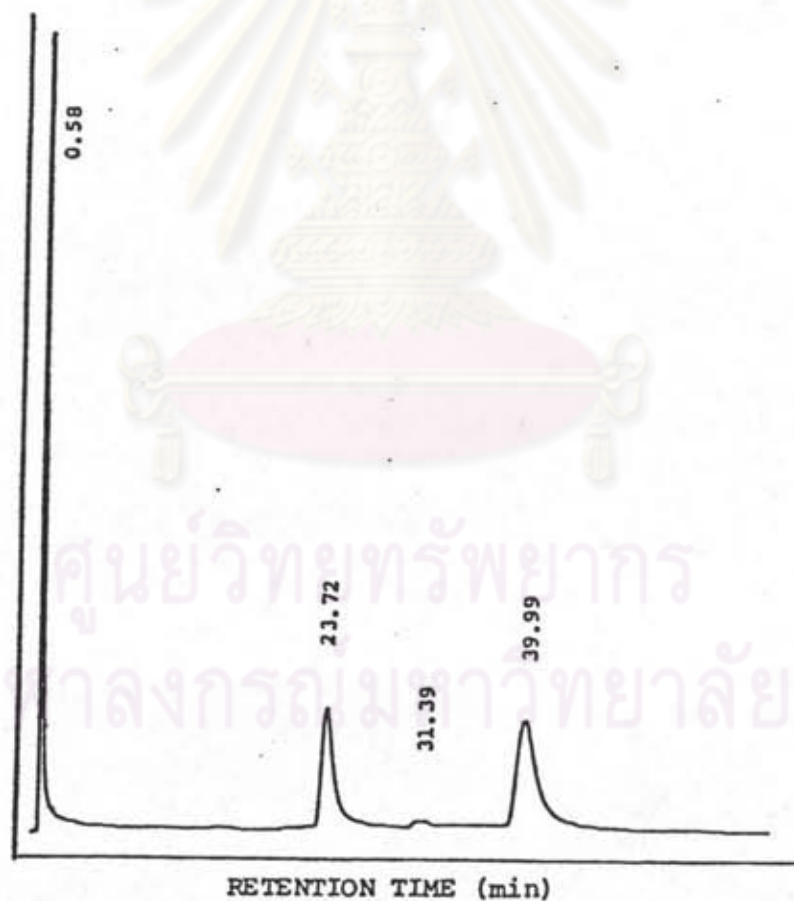
ตารางที่ 24 อินฟราเรดสเปกตรัมของแอลกอฮอล์ที่ได้จากการแยกสลายด้วยน้ำของสาร 2

แถบการดูดกลืน ( $\text{cm}^{-1}$ )	ความเข้ม	แสดงลักษณะ
3500-3200	ปานกลาง	O-H สั่นแบบยืดของ $\dot{\text{I}}$ แอลกอฮอล์
2920, 2850	สูง	C-H สั่นแบบยืดของ $\text{CH}_3$ , $\text{CH}_2$
1470, 1465	ปานกลาง.	C-H สั่นแบบงอของ $\text{CH}_3$ , $\text{CH}_2$
1060	ปานกลาง	C-O สั่นแบบยืด และ O-H สั่นแบบงอ (คู่ควบ) ของ $\dot{\text{I}}$ แอลกอฮอล์
730, 720	ปานกลาง	C-H สั่นแบบโคลงของ $(\text{CH}_2)_n$ , $n > 4$

จากสเปกตรัมพบแถบการดูดกลืนของแอลกอฮอล์ปฐมภูมิที่  $3500-3200$ ,  $1060 \text{ cm}^{-1}$  และแสดงลักษณะของโซ่ตรงยาวของ  $\text{CH}_2$  ที่  $730$ ,  $720 \text{ cm}^{-1}$  นอกจากนี้ไม่พบหมู่ทำหน้าที่อื่นเลย ซึ่งสอดคล้องกับการทดลองด้วย 2,4-dinitrophenylhydrazine พบว่าไม่ให้ตะกอน

สีเหลือง แสดงว่าไม่มีหมู่คีโตนหรือแอลดีไฮด์ และไม่ฟอกจางสีสารละลาย 0.1%  $\text{KMnO}_4$  และ 3%  $\text{Br}_2$  ใน  $\text{CCl}_4$  แสดงว่าเป็นสารประเภทอิมัลชันตรงตามที่ปรากฏในสเปกตรัม เพราะไม่มีการดูดกลืนที่ 3100-3010 และ 1600-1650  $\text{cm}^{-1}$  ดังนั้นแอลกอฮอล์ที่ได้จากการแยกสลายด้วยน้ำควรเป็นแอลกอฮอล์อิมัลชันตรงยาว ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับสเปกตรัมของแอลกอฮอล์อิมัลชันตรงยาวทั่วไป (24) พบว่าเหมือนกัน

เมื่อนำแอลกอฮอล์ที่ได้มาวิเคราะห์ด้วยจีแอลซี เปรียบเทียบกับแอลกอฮอล์ อิมัลชันตรงยาวมาตรฐาน โดยอาศัยกราฟการเทียบมาตรฐาน (ดูรายละเอียดในภาคผนวก ง หน้า 219) พบว่าแก๊สโครมาโทแกรมของแอลกอฮอล์ที่ได้จากการแยกสลายด้วยน้ำของสาร 2 (รูปที่ 11) มีค่า retention time เท่ากับ 23.72, 31.39, 39.99 นาที ซึ่งตรงกับจำนวนคาร์บอน 29-31 คาร์บอน ดังตารางที่ 25



รูปที่ 11 แก๊สโครมาโทแกรมของแอลกอฮอล์ที่ได้จากการแยกสลายด้วยน้ำของสาร 2



ตารางที่ 25 Retention time ของแอลกอฮอล์ที่ได้จากการแยกสลายด้วยน้ำของสาร 2

Retention time (นาที)	Log retention time	จำนวนคาร์บอน
23.72	1.375	29
31.39	1.497	30
39.90	1.602	31

จากอินฟราเรดสเปกตรัมและการวิเคราะห์ด้วยจีแอลซี สรุปได้ว่าแอลกอฮอล์ที่ได้จากการแยกสลายด้วยน้ำของสาร 2 คือแอลกอฮอล์อิ่มตัวโซ่ตรงยาวต่าง ๆ ดังตารางที่ 26

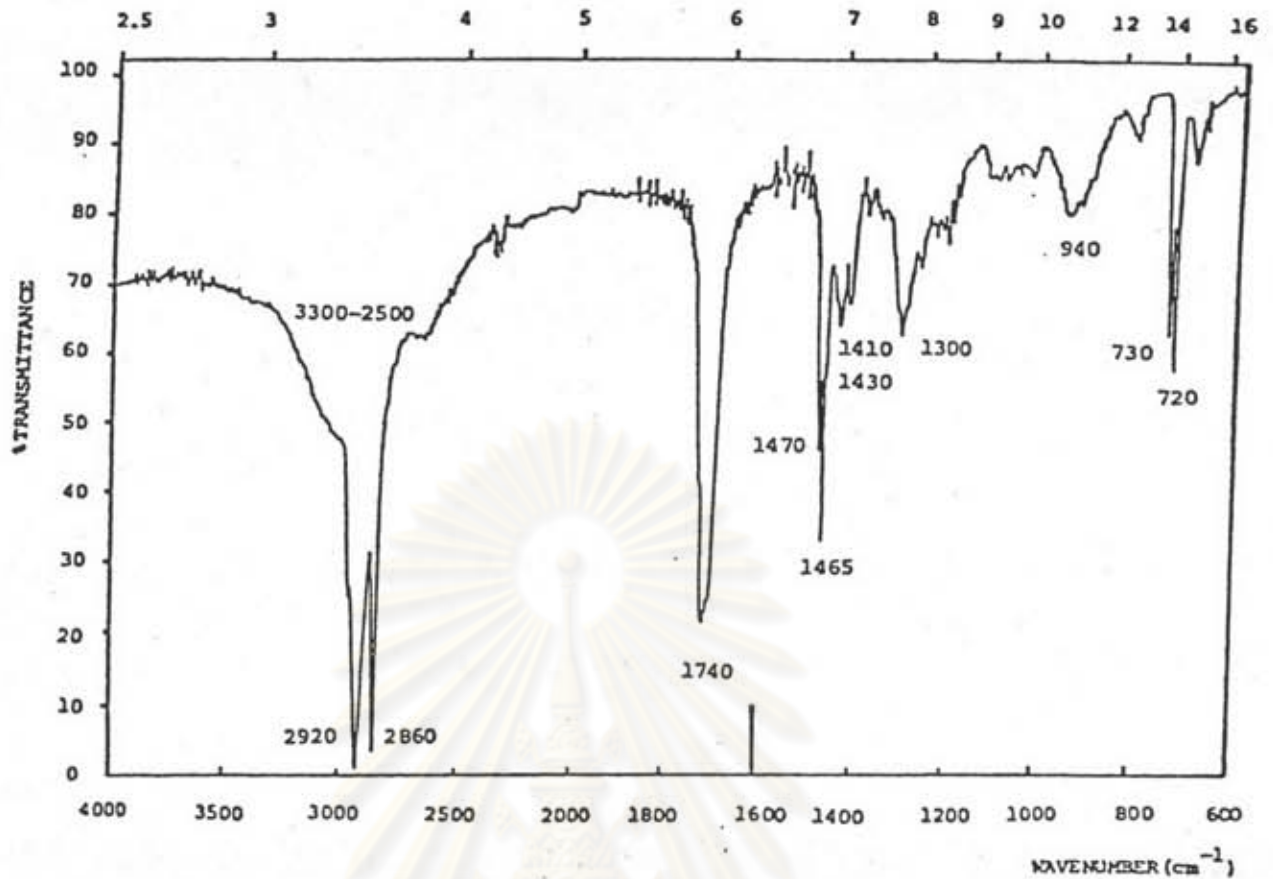
ตารางที่ 26 แอลกอฮอล์ต่าง ๆ ที่ได้จากการแยกสลายด้วยน้ำของสาร 2

มวลโมเลกุล	สูตรโมเลกุล	สูตรโครงสร้าง	ชื่อสารประกอบ
424	$C_{29}H_{60}O$	$CH_3-(CH_2)_{27}-CH_2-OH$	nonacosanol
438	$C_{30}H_{62}O$	$CH_3-(CH_2)_{28}-CH_2-OH$	triacontanol
452	$C_{31}H_{64}O$	$CH_3-(CH_2)_{29}-CH_2-OH$	hentriacontanol

กรดที่ได้จากการแยกสลายด้วยน้ำของสาร 2 เป็นผงละเอียดสีขาว จุดหลอมเหลว 80.0-83.0 °C อินฟราเรดสเปกตรัม (รูปที่ 12) แสดงการดูดกลืนที่สำคัญดังตารางที่ 27

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย





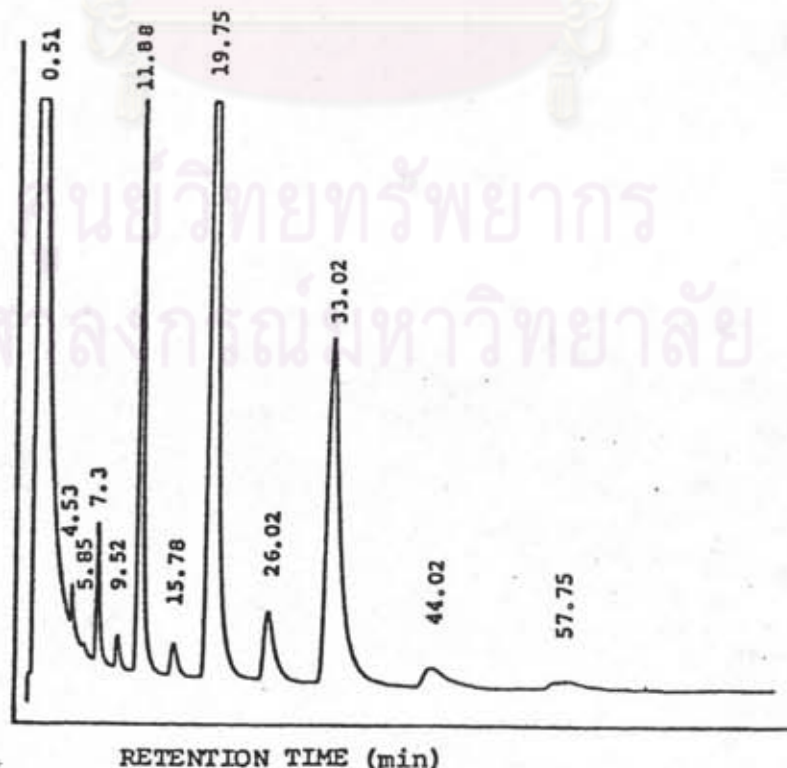
รูปที่ 12 อินฟราเรดสเปกตรัมของกรดที่ได้จากการแยกสลายด้วยน้ำของสาร 2

ตารางที่ 27 อินฟราเรดสเปกตรัมของกรดที่ได้จากการแยกสลายด้วยน้ำของสาร 2

แถบการดูดกลืน ( $\text{cm}^{-1}$ )	ความเข้ม	แสดงลักษณะ
3300 - 2500	ปานกลาง	O-H สันแบบยึกของ $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$
2920, 2860	สูง	C-H สันแบบยึกของ $\text{CH}_3, \text{CH}_2$
1740	สูง	C=O สันแบบยึกของ $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$
1470, 1465	สูง	C-H สันแบบยึกของ $\text{CH}_3, \text{CH}_2$
1430, 1300	ปานกลาง	C-O สันแบบยึก และ O-H สันแบบงอ (คู่ควบ) ของ $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$
940	ต่ำ	O-H สันแบบงอแบบนอกระนาบ
730, 720	ปานกลาง	C-H สันแบบงอแบบโคลงของ $(\text{CH}_2)_n, n > 4$

จากสเปกตรัมทาบแบบการดูดกลืนที่สำคัญของกรดคาร์บอกซิลิกที่ 3300-2500, 1740, 1435, 1300, 930  $\text{cm}^{-1}$  และทาบแบบการดูดกลืนของ  $\text{CH}_2$  ที่ต่อกันเป็นโซ่ตรงยาวที่ 730, 720  $\text{cm}^{-1}$  นอกนั้นไม่พบหมู่ทำหน้าที่อื่นเลย ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบทางเคมีด้วยสารละลาย 2,4-dinitrophenylhydrazine, 0.1%  $\text{KMnO}_4$ , 3%  $\text{Br}_2$  ใน  $\text{CCl}_4$ , 1%  $\text{FeCl}_3$  พบว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงและเมื่อทดสอบกับปฏิกิริยาของ Liebermann-Burchard ก็ไม่มีการเปลี่ยนแปลงเช่นเดียวกัน เมื่อนำสเปกตรัมของกรดที่ได้ไปเปรียบเทียบกับกรดคาร์บอกซิลิกโซ่ตรงยาว (28) ก็พบว่าเหมือนกัน ดังนั้นกรดที่ได้จากการแยกสลายด้วยน้ำของสาร 2 ควรเป็นกรดคาร์บอกซิลิกโซ่ตรงยาว

ในการหาว่ากรดที่ได้จากการแยกสลายด้วยน้ำเป็นกรดอะไรนั้นได้นำกรดไปเตรียมอนุพันธ์เมทิลเอสเทอร์ก่อนด้วย diazomethane (29) แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยจีแอลซีเปรียบเทียบกับอนุพันธ์เมทิลเอสเทอร์ของกรดคาร์บอกซิลิกอิ่มตัวโซ่ตรงยาวมาตรฐาน โดยอาศัยกราฟการเทียบมาตรฐาน (ดูรายละเอียดในภาคผนวก ง หน้า 221) พบว่าแก๊สโครมาโทแกรมของเมทิลเอสเทอร์ของกรดที่ได้จากการแยกสลายด้วยน้ำของสาร 2 (รูปที่ 13) มีค่า retention time เท่ากับ 4.53, 5.85, 7.3, 9.52, 11.88, 15.78, 19.75, 26.02, 33.02, 44.02 และ 57.75 นาที ซึ่งตรงกับจำนวนคาร์บอนเท่ากับ 23, 25, 26, 28, 29, 31, 32, 34, 35, 37, 39 คาร์บอน ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 28



รูปที่ 13 แก๊สโครมาโทแกรมของอนุพันธ์เมทิลเอสเทอร์ของกรดที่ได้จากการแยกสลายด้วยน้ำของสาร 2



ตารางที่ 28 Retention time ของอนุพันธ์เมทิลเอสเทอร์ของกรดที่ได้จากการแยกสลาย  
ด้วยน้ำของสาร 2

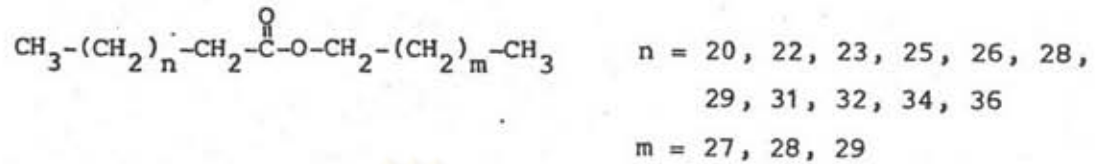
Retention time (นาที)	Log retention time	จำนวนคาร์บอน ของอนุพันธ์	จำนวนคาร์บอน ของกรด
4.53	0.656	24	23
5.85	0.767	26	25
7.3	0.863	27	26
9.52	0.979	29	28
11.88	1.075	30	29
15.78	1.198	32	31
19.75	1.296	33	32
26.02	1.415	35	34
33.02	1.519	36	35
44.02	1.644	38	37
57.75	1.762	40	39

จากอินฟราเรดสเปกตรัมและการวิเคราะห์ด้วยจีแอลซี แสดงว่ากรดที่ได้จากการแยก  
สลายด้วยน้ำของสาร 2 เป็นของผสมกรดคาร์บอกซิลิกโซ่ตรงยาวที่ประกอบด้วยกรดต่าง ๆ ดัง  
ตารางที่ 29

ตารางที่ 29 กรดต่าง ๆ ที่ได้จากการแยกสลายด้วยน้ำของสาร 2

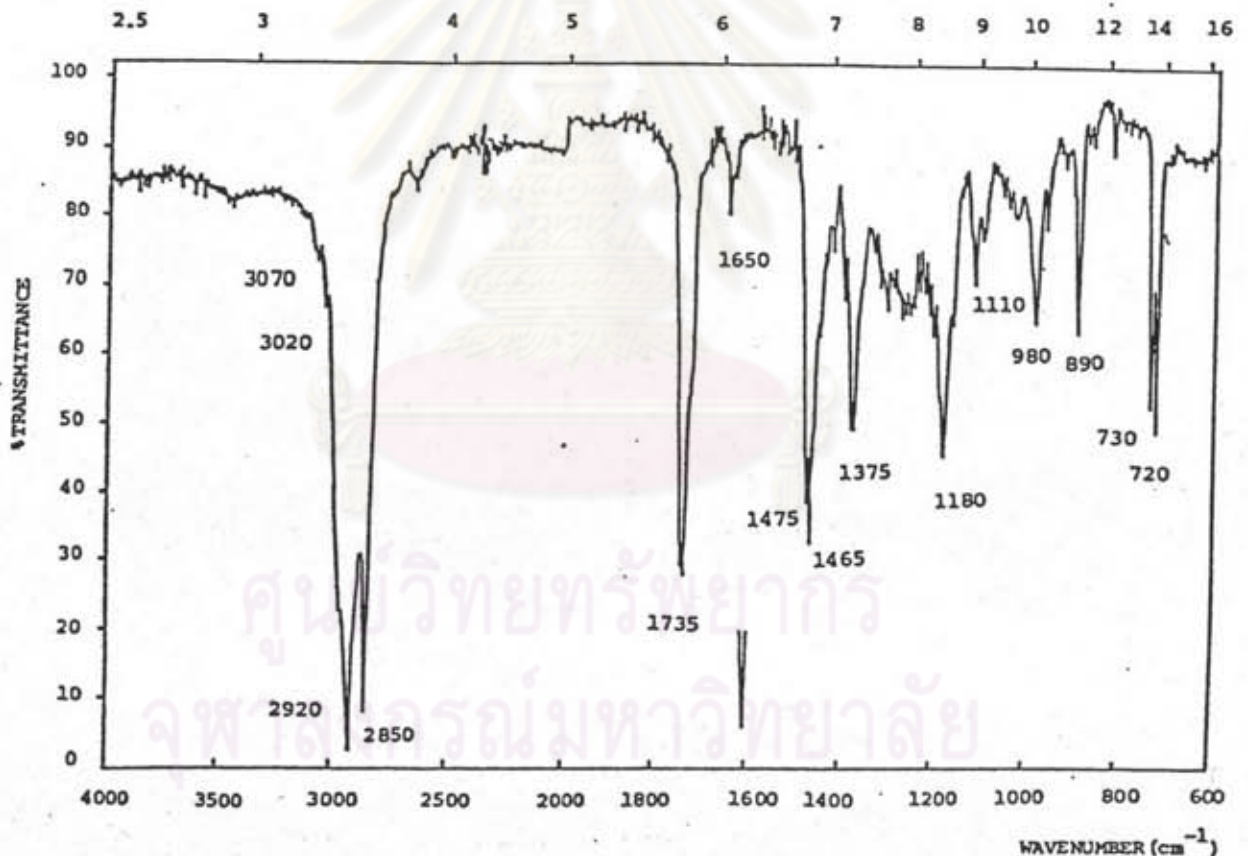
มวลโมเลกุล	สูตรโมเลกุล	สูตรโครงสร้าง	ชื่อสารประกอบ
354	$C_{23}H_{46}O_2$	$CH_3-(CH_2)_{20}-CH_2-COOH$	tricosanoic acid
382	$C_{25}H_{50}O_2$	$CH_3-(CH_2)_{22}-CH_2-COOH$	pentacosanoic acid
396	$C_{26}H_{52}O_2$	$CH_3-(CH_2)_{23}-CH_2-COOH$	hexacosanoic acid
424	$C_{28}H_{56}O_2$	$CH_3-(CH_2)_{25}-CH_2-COOH$	octacosanoic acid
438	$C_{29}H_{58}O_2$	$CH_3-(CH_2)_{26}-CH_2-COOH$	nonacosanoic acid
466	$C_{31}H_{62}O_2$	$CH_3-(CH_2)_{28}-CH_2-COOH$	hentriacontanoic acid
480	$C_{32}H_{64}O_2$	$CH_3-(CH_2)_{29}-CH_2-COOH$	dotriacontanoic acid
508	$C_{34}H_{68}O_2$	$CH_3-(CH_2)_{31}-CH_2-COOH$	tettriacontanoic acid
522	$C_{35}H_{70}O_2$	$CH_3-(CH_2)_{32}-CH_2-COOH$	pentatriacontanoic acid
550	$C_{37}H_{74}O_2$	$CH_3-(CH_2)_{34}-CH_2-COOH$	heptatriacontanoic acid
578	$C_{39}H_{78}O_2$	$CH_3-(CH_2)_{36}-CH_2-COOH$	nonatriacontanoic acid

จากการแยกสลายด้วยน้ำของสาร 2 พบว่าทั้งส่วนของแอลกอฮอล์และกรดต่างก็เป็นของผสม ดังนั้นสาร 2 จึงเป็นของผสมเอสเตอร์ของแอลกอฮอล์โซ่ตรงยาว 3 ชนิด และกรดคาร์บอกซิลิกโซ่ตรงยาว 11 ชนิด ที่มีสูตรโครงสร้างดังนี้คือ



### 3.4.3 สาร 3

สาร 3 เป็นผลึกแผ่นขาว สีขาว มีจุดหลอมเหลว 93.0-95.0 °C อินฟราเรดสเปกตรัม (รูปที่ 14) แสดงการดูดกลืนที่สำคัญดังตารางที่ 30



รูปที่ 14 อินฟราเรดสเปกตรัมของสาร 3

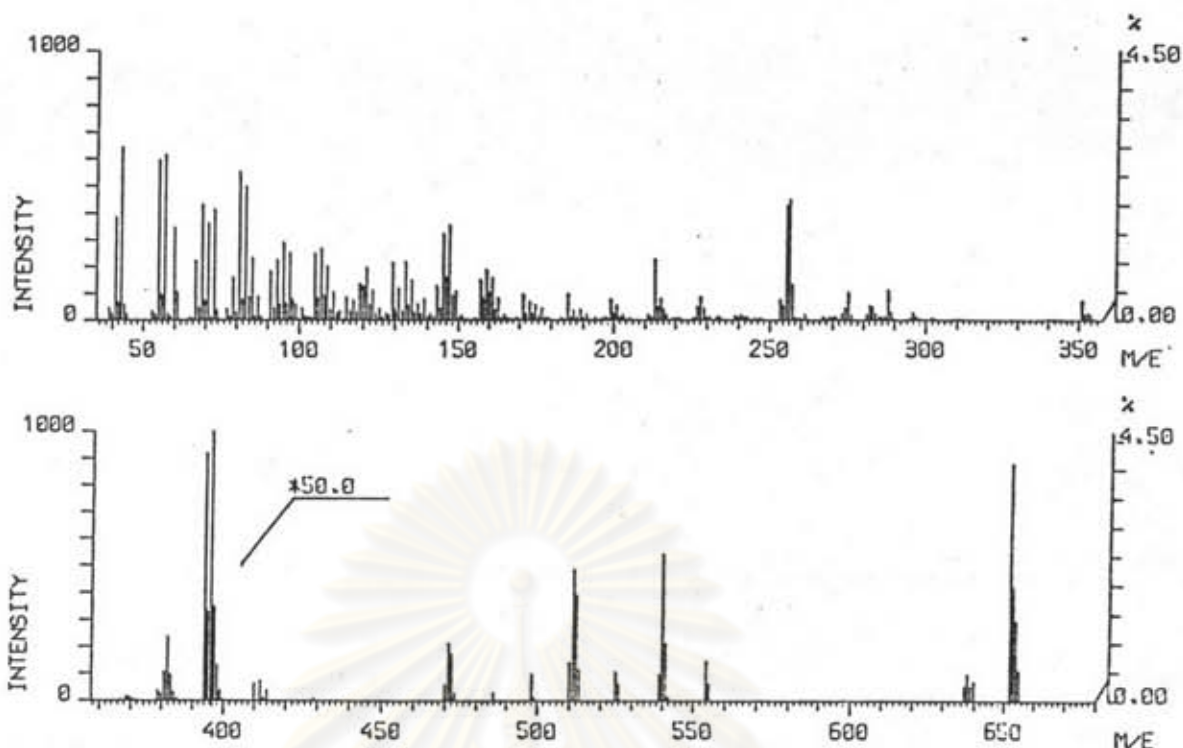
ตารางที่ 30 อินฟราเรดสเปกตรัมของสาร 3

แถบการดูดกลืน ( $\text{cm}^{-1}$ )	ความเข้ม	แสดงลักษณะ
3070, 3020	ต่ำ	C-H สั้นแบบยืดของ C=C-H
2920, 2850	สูง	C-H สั้นแบบยืดของ $\text{CH}_3$ , $\text{CH}_2$
1735	สูง	C=O สั้นแบบยืดของ $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}$
1650	ต่ำ	C=C สั้นแบบยืดของแอลคีน
1475, 1465	สูง	C-H สั้นแบบงอของ $\text{CH}_3$ , $\text{CH}_2$
1380, 1375	ปานกลาง	C-H สั้นแบบงออย่างมีสมมาตรของ $\text{CH}_3$
1180	ปานกลาง	C-O สั้นแบบยืดของ $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}$
730, 720	ปานกลาง	C-H สั้นแบบงอแบบโคลงของ $(\text{CH}_2)_n$ , $n > 4$

จากสเปกตรัมพบว่าแถบการดูดกลืนของคาร์บอนิลของเอสเทอร์ที่  $1735, 1180 \text{ cm}^{-1}$  ไม่ใช่คาร์บอนิลของคีโตนและแอลดีไฮด์เพราะไม่ให้ตะกอนสีเหลืองกับ 2,4-dinitrophenylhydrazine นอกจากนี้ยังพบแถบการดูดกลืนของพันธะคู่ที่  $3070, 3020, 1650 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งสอดคล้องกับการฟอกจางสีสารละลาย  $0.1\% \text{ KMnO}_4$  และ  $3\% \text{ Br}_2$  ใน  $\text{CCl}_4$  และพบแถบการดูดกลืนของ  $\text{CH}_2$  ที่เป็นโซ่ตรงยาวที่  $730, 720 \text{ cm}^{-1}$  จากการทดสอบปฏิกิริยาของ Liebermann-Burchard ปรากฏว่าได้สีเขียว แสดงว่าสาร 3 น่าจะมีส่วนของสเตอรอยด์นิวเคลียสอยู่ ดังนั้นสาร 3 น่าจะเป็นเอสเทอร์ของสเตอรอยด์กับกรดที่เป็นโซ่ตรงยาว (30)

จากแมสสเปกตรัมของสาร 3 (รูปที่ 15) พบไอออนเชิงโมเลกุล ( $\text{M}^+$ ) ปรากฏที่  $m/e$  652 (การคำนวณสำหรับ  $\text{C}_{45}\text{H}_{80}\text{O}_2$  คือ 653.13) และไอออนชิ้นส่วนที่ 396, 256, 255, 213, 85, 71, 57, 43 การแตกเป็นชิ้นส่วนที่มี  $m/e$  396, 255, 213 เป็นลักษณะเดียวกับการแตกตัวของสเตอรอยด์  $\beta$ -sitosterol (31, 32) ชิ้นส่วนที่มี  $m/e$  256 น่าจะเกิดจากการแตกเป็นชิ้นส่วนแบบแมคลาฟเฟอร์ตีของส่วนที่เป็นกรด ชิ้นส่วนที่มี  $m/e$  85, 71, 57, 43 เกิดจากการแตกเป็นชิ้นส่วนของสารแอลิแฟติกโซ่ตรงยาวทั่วไป



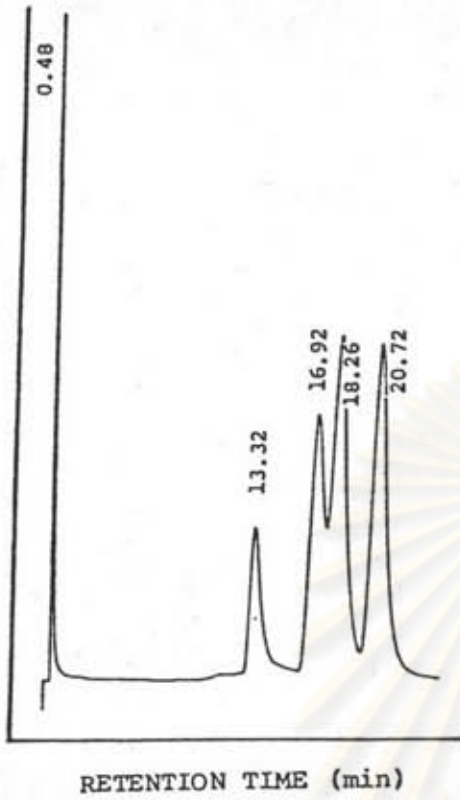


รูปที่ 15 แมสสเปกตรัมของสาร 3

เพื่อหาโครงสร้างที่แน่นอนของสาร 3 จึงทำการแยกสลายด้วยน้ำเพื่อให้ได้ส่วนของแอลกอฮอล์และส่วนของกรดโดยใช้ 5% NaOH

ส่วนของแอลกอฮอล์ที่ได้เป็นผลึกรูปเข็มขาว สีขาว มีจุดหลอมเหลว  $142-146^{\circ}\text{C}$  ให้สีเดียวกับปฏิกิริยาของ Liebermann-Burchard แสดงว่าแอลกอฮอล์นี้เป็นสเตอรอยด์ เมื่อนำมาทำที่แอลซีเปรียมเทียบค่า  $R_f$  กับ  $\beta$ -sitosterol, stigmasterol และ campesterol พบว่ามีค่าเท่ากันคือ 0.46 (ซิลิกาเจล/คลอโรฟอร์ม) และจากการทำแอลซีเปรียมเทียบกับสเตอรอยด์มาตรฐาน 4 ชนิด คือ  $\beta$ -sitosterol, stigmasterol, campesterol และ cholesterol (รูปที่ 16) พบว่าแอลกอฮอล์ที่ได้จากการแยกสลายด้วยน้ำนี้ให้แก๊สโครมาโทแกรม (รูปที่ 17) ที่มีค่า retention time เท่ากับ campesterol, stigmasterol และ  $\beta$ -sitosterol ดังแสดงในตารางที่ 31





รูปที่ 16 แก๊สโครมาโทแกรมของสเตอรอยด์มาตรฐาน

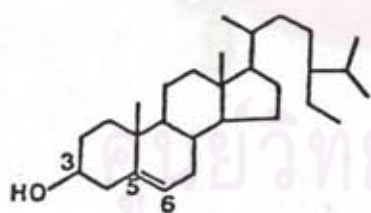
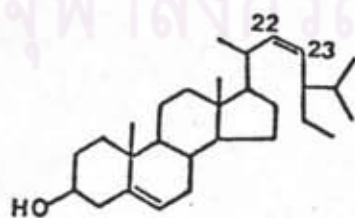


รูปที่ 17 แก๊สโครมาโทแกรมของแอลกอฮอล์ที่ได้จากการแยกสลายด้วยน้ำของสาร 3

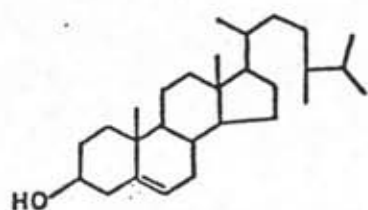
ตารางที่ 31 Retention time ของแอลกอฮอล์ที่ได้จากการแยกสลายตัวของสาร 3  
เปรียบเทียบกับสเตอรอยด์มาตรฐาน

Retention time (นาที)		สเตอรอยด์
สเตอรอยด์มาตรฐาน	แอลกอฮอล์จากการแยกสลายตัวของสาร 3	
13.32	-	cholesterol
16.92	17.06	campesterol
18.26	18.53	stigmasterol
20.72	20.96	$\beta$ -sitosterol

ดังนั้นแอลกอฮอล์ที่ได้จากการแยกสลายตัวของสาร 3 จึงเป็นของผสมระหว่าง  $\beta$ -sitosterol, stigmasterol และ campesterol จุดหลอมเหลวมีค่าอยู่ระหว่างจุดหลอมเหลวของ  $\beta$ -sitosterol ( $136-137^{\circ}\text{C}$ ) campesterol ( $157-158^{\circ}\text{C}$ ) และ stigmasterol ( $170^{\circ}\text{C}$ ) (33) และช่วงการหลอมเหลวกว้างกว่าของสารบริสุทธิ์ สารนี้ไม่ให้สีกับสารละลาย 1%  $\text{FeCl}_3$  แสดงว่าไม่เป็นสารจำพวกฟีนอล โครงสร้างของสารน่าจะเป็นดังนี้

 $\beta$ -sitosterol

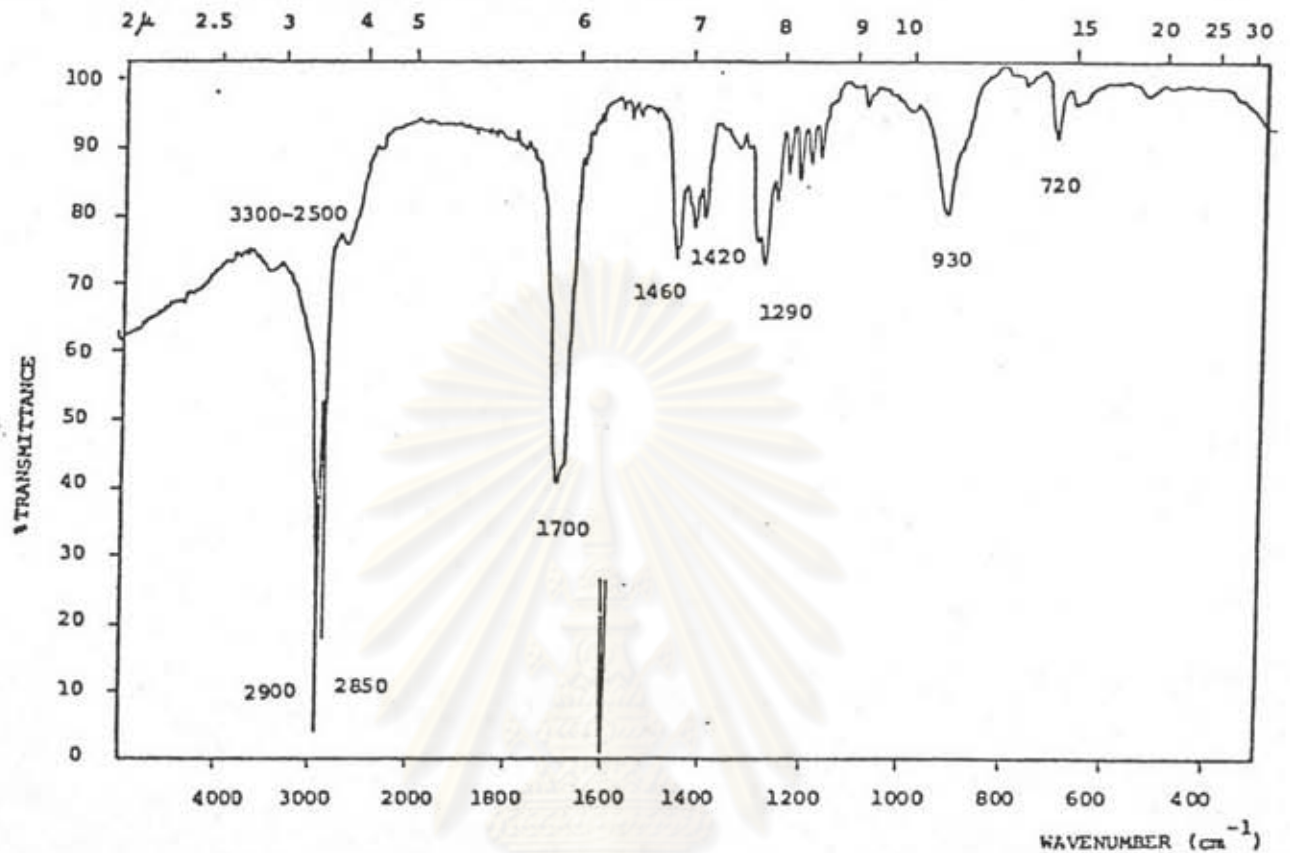
stigmasterol



campesterol



กรดที่ได้จากการแยกสลายด้วยน้ำมีลักษณะเป็นผงละเอียด สีขาว จุดหลอมเหลว  
58.0-60.0 °C อินฟราเรดสเปกตรัม (รูปที่ 18) แสดงการดูดกลืนที่สำคัญดังตารางที่ 32



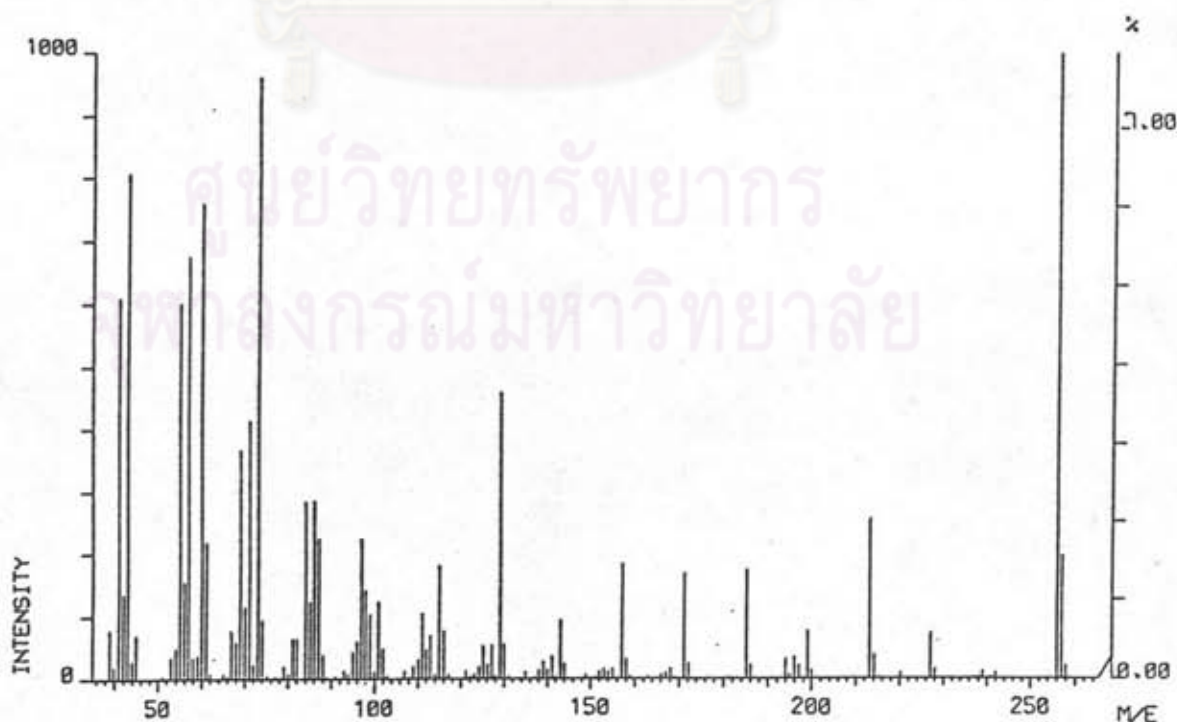
รูปที่ 18 อินฟราเรดสเปกตรัมของกรดที่ได้จากการแยกสลายด้วยน้ำของสาร 3

ตารางที่ 32 อินฟราเรดสเปกตรัมของกรดที่ได้จากการแยกสลายด้วยน้ำของสาร 3

แถบการดูดกลืน ( $\text{cm}^{-1}$ )	ความเข้ม	แสดงลักษณะ
3300-2500	สูง	O-H สั้นแบบยึกของ $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$
2900, 2850	สูง	C-H สั้นแบบยึกของ $\text{CH}_3, \text{CH}_2$
1700	ปานกลาง	C=O สั้นแบบยึกของ $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$
1460	ต่ำ	C-H สั้นแบบงอของ $\text{CH}_3, \text{CH}_2$
1420, 1290	ต่ำ	C-O สั้นแบบยึกและ O-H สั้นแบบงอ (คู่ควบ)
930	ต่ำ	O-H สั้นแบบงอแบบนอกระนาบ
720	ต่ำ	C-H สั้นแบบงอแบบโคลงของ $(\text{CH}_2)_n, n > 4$

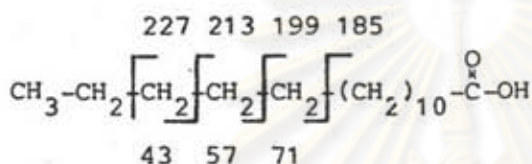
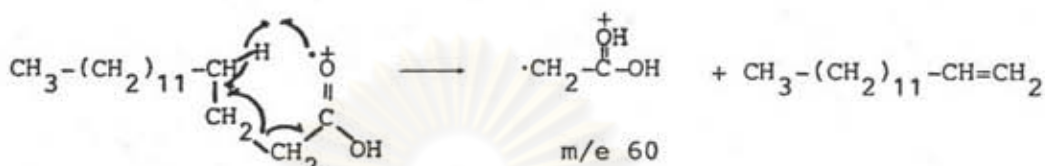
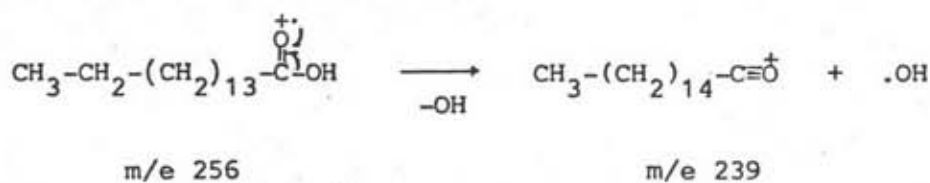
จากสเปกตรัมพบแถบการดูดกลืนที่ 3300-2500, 1700, 1420, 1290, 930  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งแสดงลักษณะของหมู่คาร์บอกซิลิก ไม่พบแถบการดูดกลืนของหมู่ทำหน้าที่อื่น ๆ ซึ่งสอดคล้องกับการทดสอบด้วยรีเอเจนต์ต่าง ๆ คือ 0.1%  $\text{KMnO}_4$ , 3%  $\text{Br}_2$  ใน  $\text{CCl}_4$ , 1%  $\text{FeCl}_3$ , 2,4-dinitrophenylhydrazine พบว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงแสดงว่าไม่มีพันธะคู่ ไม่เป็นสารจำพวกฟีนอล ไม่เป็นคีโตนและแอลดีไฮด์ ดังนั้นกรดที่ได้ควรเป็นกรดคาร์บอกซิลิกโซ่ตรงยาว เมื่อเปรียบเทียบกับอินฟราเรดสเปกตรัมของกรดชนิดเดียวกับของกรดคาร์บอกซิลิกโซ่ตรงยาวทั่วไป (28) พบว่าเหมือนกัน

จากแมสสเปกตรัมของกรดที่ได้จากการแยกสลายด้วยน้ำของสาร 3 (รูปที่ 19) พบไอออนเชิงโมเลกุล ( $M^+$ ) ที่  $m/e$  256 (การคำนวณสำหรับสูตร  $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$  คือ 256.43) และไอออนชิ้นส่วนที่  $m/e$  239, 227, 213, 199, 185, 71, 60, 57, 43 ถ้ากรดนี้เป็นกรดคาร์บอกซิลิกโซ่ตรงยาวจริง ควรพบไอออนชิ้นส่วนที่  $m/e$  211 ( $M^+-45$ ) ซึ่งเนื่องมาจากการสูญเสียหมู่  $-\text{COOH}$  หรือพบไอออนชิ้นส่วนที่  $m/e$  239 ( $M^+-17$ ) ซึ่งเนื่องมาจากการสูญเสียหมู่  $-\text{OH}$  และควรพบไอออนชิ้นส่วน  $m/e$  60 ของ  $-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\overset{+}{\text{C}}}-\text{OH}$  ซึ่งเกิดจากการแตกเป็นชิ้นส่วนแบบแมคคาลาฟเฟอร์ที่อันเป็นลักษณะเฉพาะของกรดคาร์บอกซิลิกโซ่ตรงยาว (25) นอกจากนี้ควรพบไอออนชิ้นส่วนที่เนื่องจากการสูญเสียหมู่  $\text{CH}_2$  ไปเรื่อย ๆ ซึ่งเป็นไปตามที่คาดไว้ทุกประการ ดังนั้นกรดที่มีมวลโมเลกุล 256 นี้ควรเป็น hexadecanoic acid (palmitic acid)



รูปที่ 19 แมสสเปกตรัมของกรดที่ได้จากการแยกสลายด้วยน้ำของสาร 3

รูปแบบการแตกเป็นชิ้นส่วนของกรดที่ได้คั้งแสดงในแผนภาพที่ 3

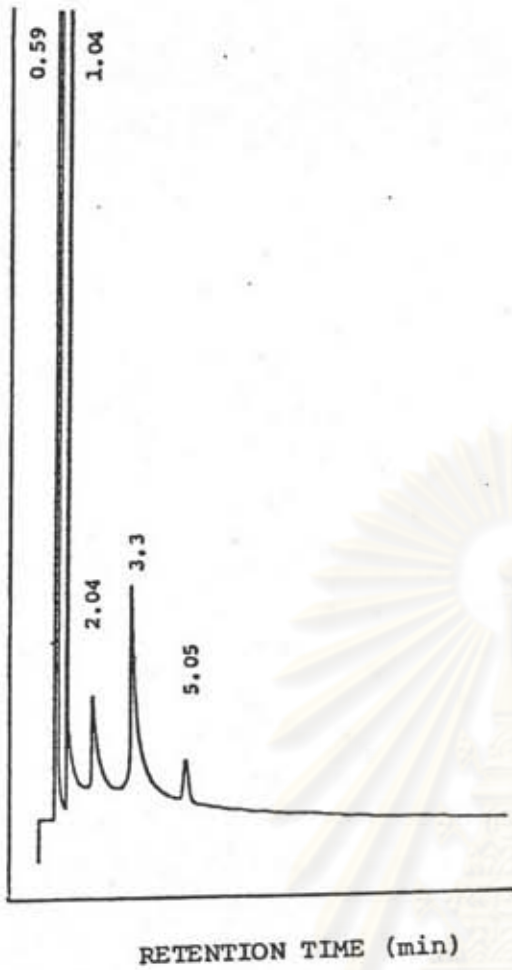


แผนภาพที่ 3 รูปแบบการแตกเป็นชิ้นส่วนของกรดที่ได้จากการแยกสลายด้วยน้ำของสาร 3

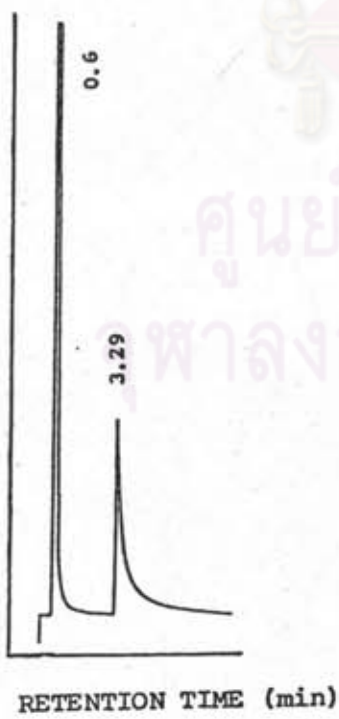
นำกรดที่ได้ไปวิเคราะห์ยืนยันด้วยจีแอลซีเปรียบเทียบกับกรดคาร์บอกซิลิกโซ่ตรงยาวมาตรฐาน คือ hendecanoic acid, tetradecanoic acid, hexadecanoic acid และ octadecanoic acid (รูปที่ 20) พบว่ากรดที่ได้จากการแยกสลายด้วยน้ำของสาร 3 ให้แก๊สโครมาโทแกรม (รูปที่ 21) ที่มี retention time เท่ากับ hexadecanoic acid คั้งแสดงในตารางที่ 33

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย





รูปที่ 20 แก๊สโครมาโทแกรมของกรดคาร์บอกซิลิก  
โซ่ตรงยาวมาตรฐาน



รูปที่ 21 แก๊สโครมาโทแกรมของกรดที่ได้จากการ  
แยกสลายด้วยน้ำของสาร 3

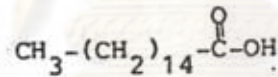
ศูนย์วิทยทรัพยากร

ศาลากลางมหาวิทยาลัยวลัยลักษณ์

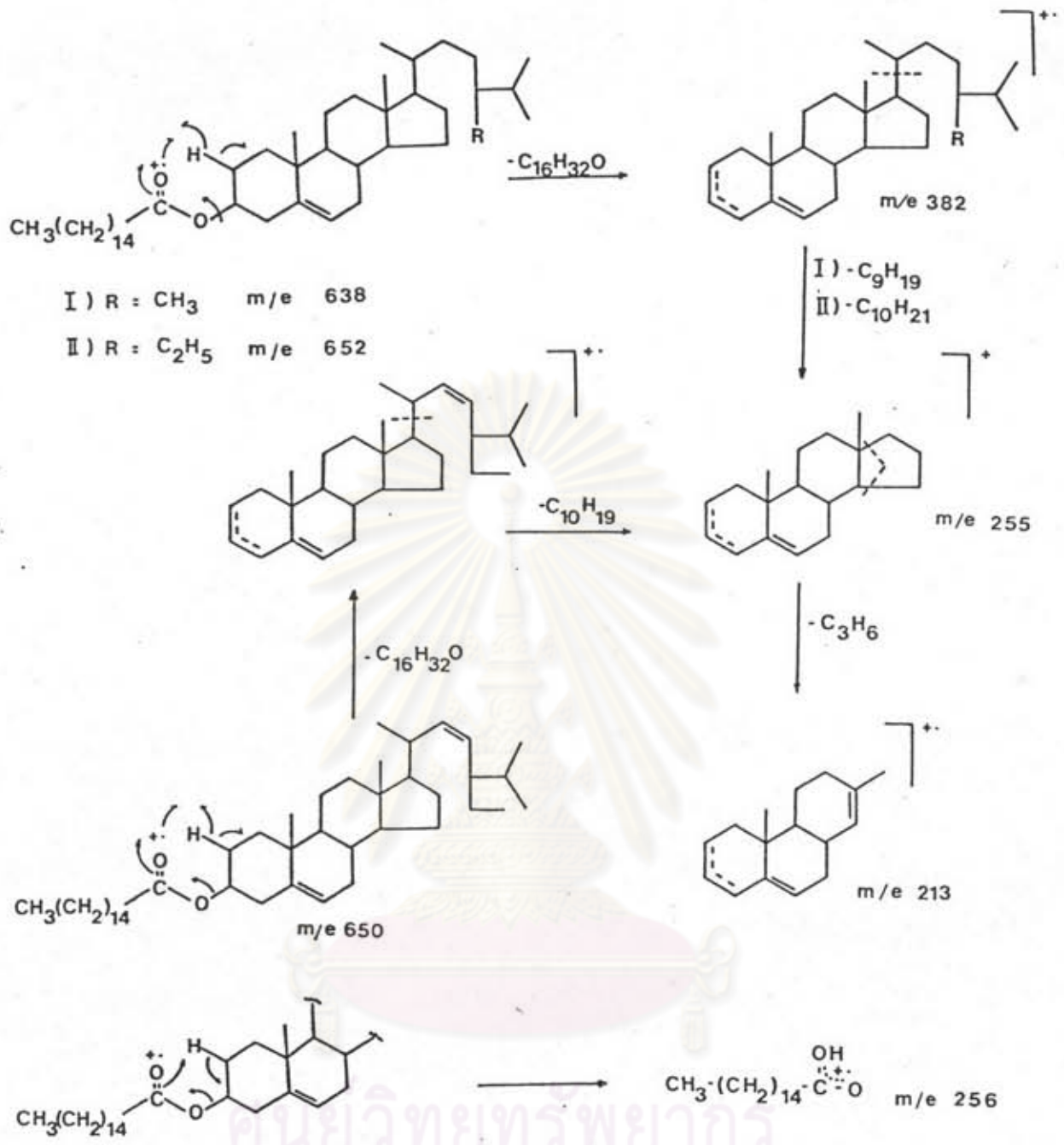
ตารางที่ 33 Retention time ของกรดที่ได้จากการแยกสลายตัวของสาร 3 เปรียบเทียบกับกรดคาร์บอกซิลิกโซ่ตรงยาวมาตรฐาน

Retention time (นาที)		กรดคาร์บอกซิลิกโซ่ตรงยาว
กรดคาร์บอกซิลิกมาตรฐาน	กรดที่ได้จากการแยกสลายตัวของสาร	
1.04	-	undecanoic acid
2.04	-	tetradecanoic acid
3.30	3.29	hexadecanoic acid
5.05	-	octadecanoic acid

จากข้อมูลต่าง ๆ สามารถยืนยันได้ว่ากรดที่ได้จากการแยกสลายตัวของสาร 3 เป็นกรดคาร์บอกซิลิกโซ่ตรงยาวที่มีมวลโมเลกุล 256 คือ hexadecanoic acid ( $C_{16}H_{32}O_2$ ) มีสูตรโครงสร้างดังนี้



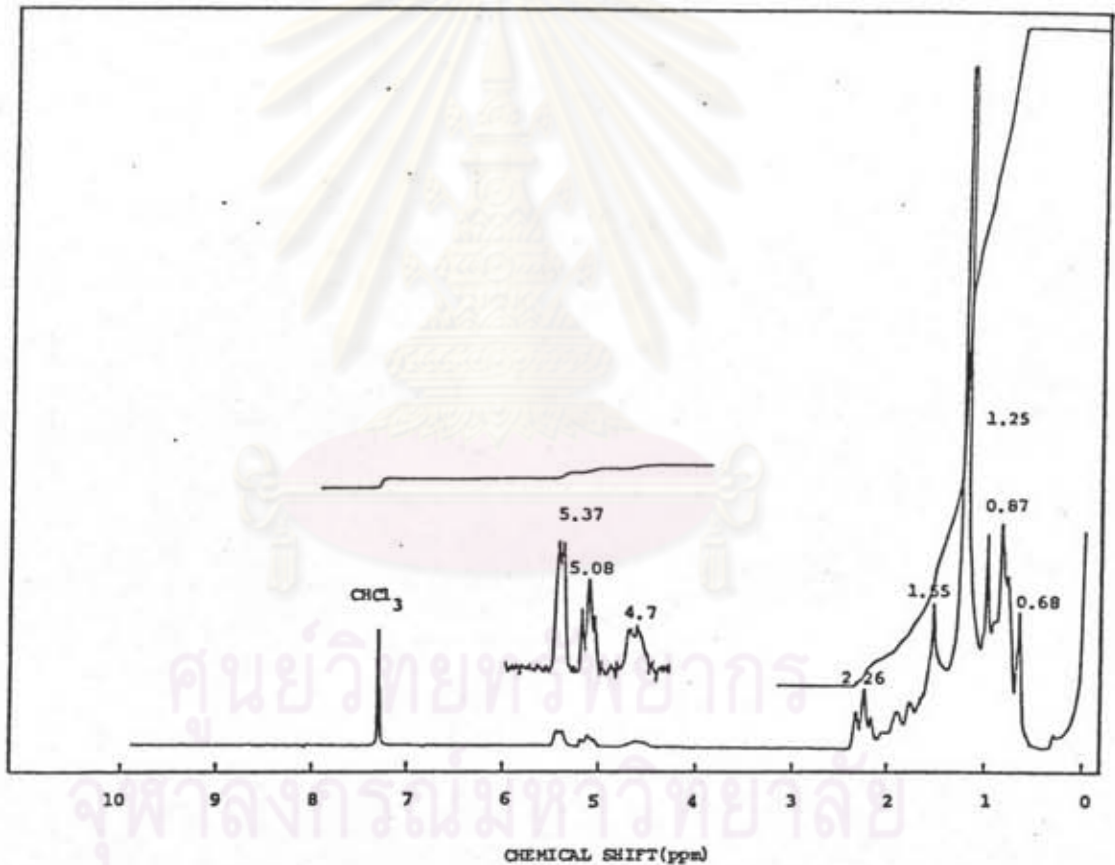
จากโครงสร้างของแอลกอฮอล์และกรดที่ได้จากการแยกสลายตัวของสาร 3 แสดงว่าสาร 3 เป็นของผสมของเอสเทอร์ 3 ชนิด คือ  $\beta$ -sitosteryl hexadecanoate, stigmasteryl hexadecanoate และ campesteryl hexadecanoate เมื่อกลับมาพิจารณาแมสสเปกตรัมของสาร 3 อีกครั้งหนึ่ง (รูปที่ 19) พบว่าให้ลักษณะการแตกเป็นชิ้นส่วนที่สอดคล้องกับโครงสร้างที่หาได้จากการแยกสลายตัวของสาร 3 คือแสดงไอออนเชิงโมเลกุล ( $M^+$ ) ที่มี m/e 652, 638 เป็นของ  $\beta$ -sitosteryl hexadecanoate, campesteryl hexadecanoate และพบไอออนชิ้นส่วนที่เกิดจากการสูญเสียโมเลกุลกรดออกจาก  $\beta$ -sitosteryl, stigmasteryl และ campesteryl hexadecanoate ที่ m/e 396, 394, 382 ตามลำดับ นอกจากนี้พบ m/e 255, 213 ซึ่งแสดงลักษณะการแตกเป็นชิ้นส่วนของสเตอรอยด์ทั้ง 3 ชนิด ที่ m/e 256 แสดงไอออนชิ้นส่วนของส่วนกรดในโมเลกุล และพบไอออนชิ้นส่วนของแอลิพติกโซ่ตรงยาวที่ m/e 85, 71, 57, 43 รูปแบบการแตกเป็นชิ้นส่วนของสาร 3 ดังแสดงในแผนภาพที่ 4



แผนภาพที่ 4 รูปแบบการแตกเป็นชิ้นส่วนของสาร 3



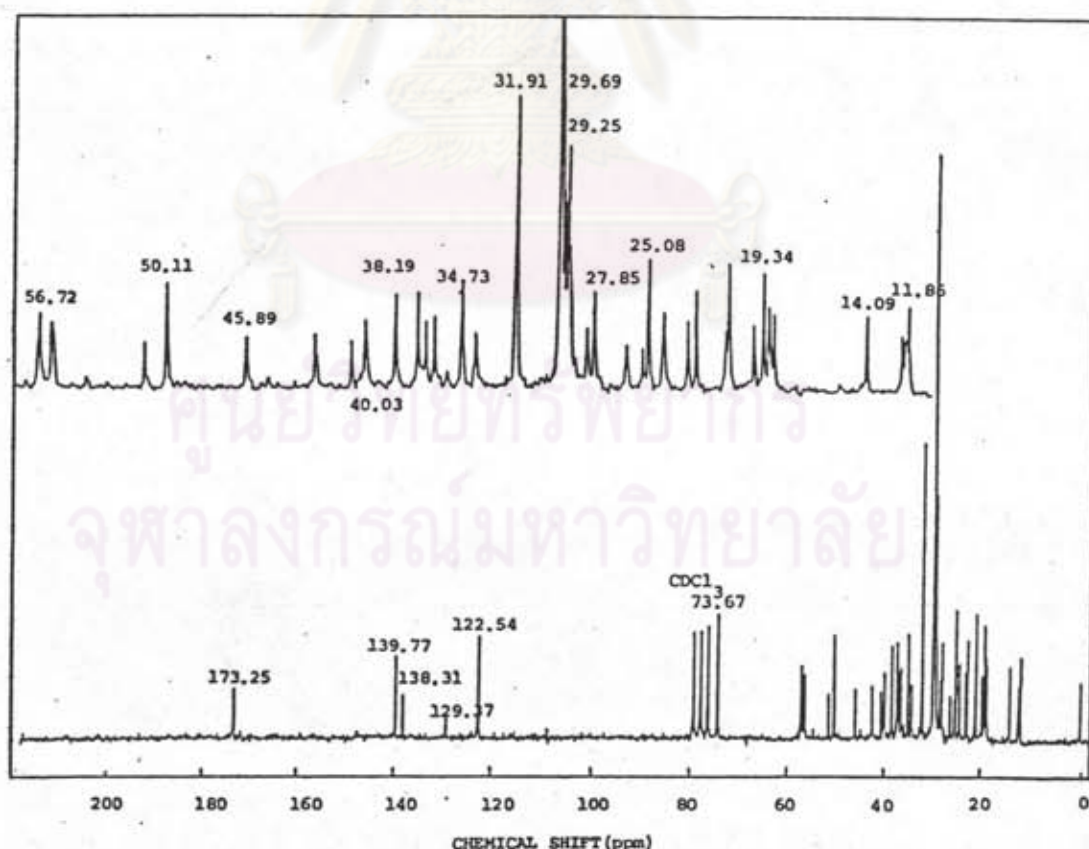
จากโปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 3 (รูปที่ 22) แสดงสัญญาณที่ 0.68-2.34 ppm แสดง  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$  ของสเตอรอยคินิวเคลียส โดยเฉพาะที่ 1.26 ppm พบว่ามีความเข้มสูงมากแสดงถึงหมู่  $\text{CH}_2$  ที่มีเป็นจำนวนมากในส่วนที่เป็นโซ่ตรงยาวของโมเลกุล ที่ 4.6 ppm แสดง  $\text{CH-O-C(=O)-R}$  ที่ 5.08 ppm แสดง  $-\text{HC}=\text{CH}-$  ที่ 5.37 ppm แสดง  $-\text{CH}=\text{C}<$  โดย 5.37 ppm เป็นสัญญาณที่แสดงโปรตอนของพันธะคู่  $-\text{CH}=\text{C}<$  ของ  $\beta$ -sitosteryl และ campesteryl hexadecanoate ขณะที่ 5.08, 5.37 ppm เป็นสัญญาณที่แสดงโปรตอนของพันธะคู่  $-\text{HC}=\text{CH}-$  และ  $-\text{CH}=\text{C}<$  ตามลำดับ ของ stigmasteryl hexadecanoate จากสเปกตรัมพบว่าสอดคล้องกับโครงสร้างของสาร 3 ตามที่คาดไว้



รูปที่ 22 โปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 3

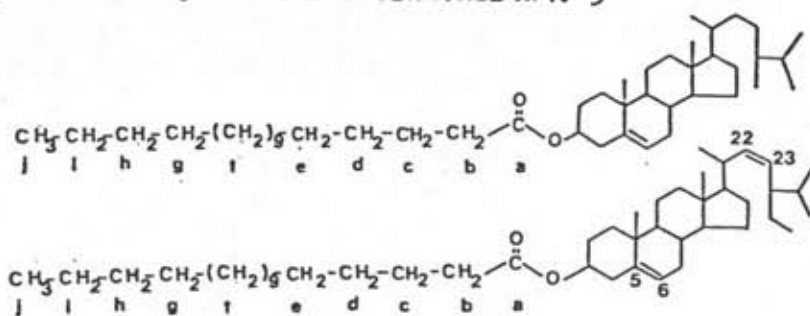
จากการ์บอน -13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 3 (รูปที่ 23) แสดงสัญญาณที่ยืนยันโครงสร้างที่มี  $\beta$ -sitosterol, stigmasterol และ campesterol nucleus เช่นเดียวกับโปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมโดยสัญญาณที่ 11.86-56.72 ppm แสดง  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{C}$  ของส่วนที่เป็นสเตอรอยด์และส่วนที่เป็นโซ่ตรงยาว ที่ 129.37 และ 138.31 ppm แสดง  $-\text{CH}=\text{CH}-$  ของ stigmasterol nucleus ที่ 122.54 ppm แสดง  $-\text{CH}=\text{C}<$  และที่ 139.77 ppm แสดง  $-\text{C}=\text{CH}$  ของ  $\beta$ -sitosterol, stigmasterol และ campesterol nucleus ที่ 173.25 ppm แสดงคาร์บอนิลของเอสเทอร์ สัญญาณต่าง ๆ แสดงไว้ในตารางที่ 34

เมื่อเปรียบเทียบสเปกตรัมส่วนที่เป็นสเตอรอยด์ของสาร 3 กับสเปกตรัมของ  $\beta$ -sitosteryl acetate และ stigmasteryl acetate (34) และเปรียบเทียบสเปกตรัมของส่วนที่เป็นกรดของสาร 3 กับสเปกตรัมของ ethyl palmitate (27) ซึ่งเป็นเอสเทอร์โซ่ตรงยาว พบว่ามีค่าใกล้เคียงกันทั้ง 2 ส่วน สำหรับ campesterol nucleus จะให้สัญญาณเหมือนกับ  $\beta$ -sitosterol nucleus ทุกประการ.



รูปที่ 23 การ์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 3

ตารางที่ 34 การบ่อน -13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 3

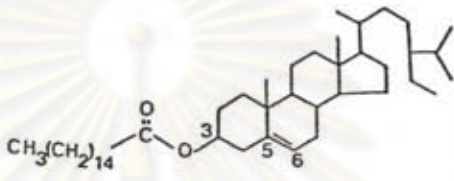
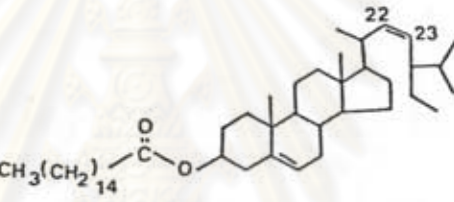
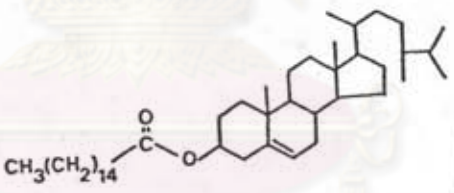


ตำแหน่ง	$\beta$ -sitosteryl hexadecanoate (สาร 3)	stigmasteryl hexadecanoate (สาร 3)	$\beta$ -sitosteryl acetate (24)	stigmasteryl acetate (34)	ethyl palmitate (27)
C <sub>1</sub>	37.06	37.06	37.1	37.1	
C <sub>2</sub>	27.84	27.84	27.8	27.9	
C <sub>3</sub>	73.68	73.68	74.1	74.1	
C <sub>4</sub>	38.19	38.19	38.2	38.3	
C <sub>5</sub>	139.77	139.77	139.8	139.8	
C <sub>6</sub>	122.54	122.54	122.7	122.8	
C <sub>7</sub>	31.91	31.91	32.0	32.0	
C <sub>8</sub>	31.91	31.91	32.0	32.0	
C <sub>9</sub>	50.11	50.11	50.2	50.3	
C <sub>10</sub>	36.62	36.62	36.6	36.7	
C <sub>11</sub>	21.07	21.07	21.0	21.1	
C <sub>12</sub>	39.76	40.0	39.8	39.8	
C <sub>13</sub>	42.26	42.36	42.3	42.3	
C <sub>14</sub>	56.72	56.72	56.7	56.9	
C <sub>15</sub>	24.32	24.32	24.3	24.5	
C <sub>16</sub>	28.22	29.14	28.3	28.9	
C <sub>17</sub>	56.12	56.12	56.1	56.1	
C <sub>18</sub>	11.86	12.24	11.9	12.2	
C <sub>19</sub>	19.34	19.34	19.3	19.3	
C <sub>20</sub>	36.19	40.46	36.2	40.6	
C <sub>21</sub>	19.07	21.07	19.1	21.1	
C <sub>22</sub>	34.02	138.30	34.0	138.5	
C <sub>23</sub>	29.25	129.36	29.3	129.5	
C <sub>24</sub>	45.89	51.25	50.0	51.4	
C <sub>25</sub>	26.22	31.91	26.2	32.0	
C <sub>26</sub>	18.79	19.07	18.8	19.0	
C <sub>27</sub>	19.83	21.23	19.8	21.1	
C <sub>28</sub>	23.13	25.41	23.1	25.5	
C <sub>29</sub>	11.86	12.03	11.9	12.1	
C <sub>30</sub>	173.3	173.3			173.3
C <sub>31</sub>	34.73	34.73			34.5
C <sub>32</sub>	25.08	25.08			25.2
C <sub>33</sub>	29.25	29.25			29.3
C <sub>34</sub>	29.47	29.47			29.7
C <sub>35</sub>	29.69	29.69			29.9
C <sub>36</sub>	29.36	29.36			29.5
C <sub>37</sub>	31.91	31.91			32.1
C <sub>38</sub>	22.69	22.69			22.8
C <sub>39</sub>	14.08	14.08			14.1



จากข้อมูลทางสเปกโทรสโกปีของสาร 3 และของสารที่ได้จากการแยกสลายด้วยน้ำของสาร 3 สรุปได้ว่าสาร 3 เป็นของผสมเอสเทอร์ของสเตอรอยด์และกรดคาร์บอกซิลิกโซ่ตรงยาว 3 ชนิด ดังตารางที่ 35

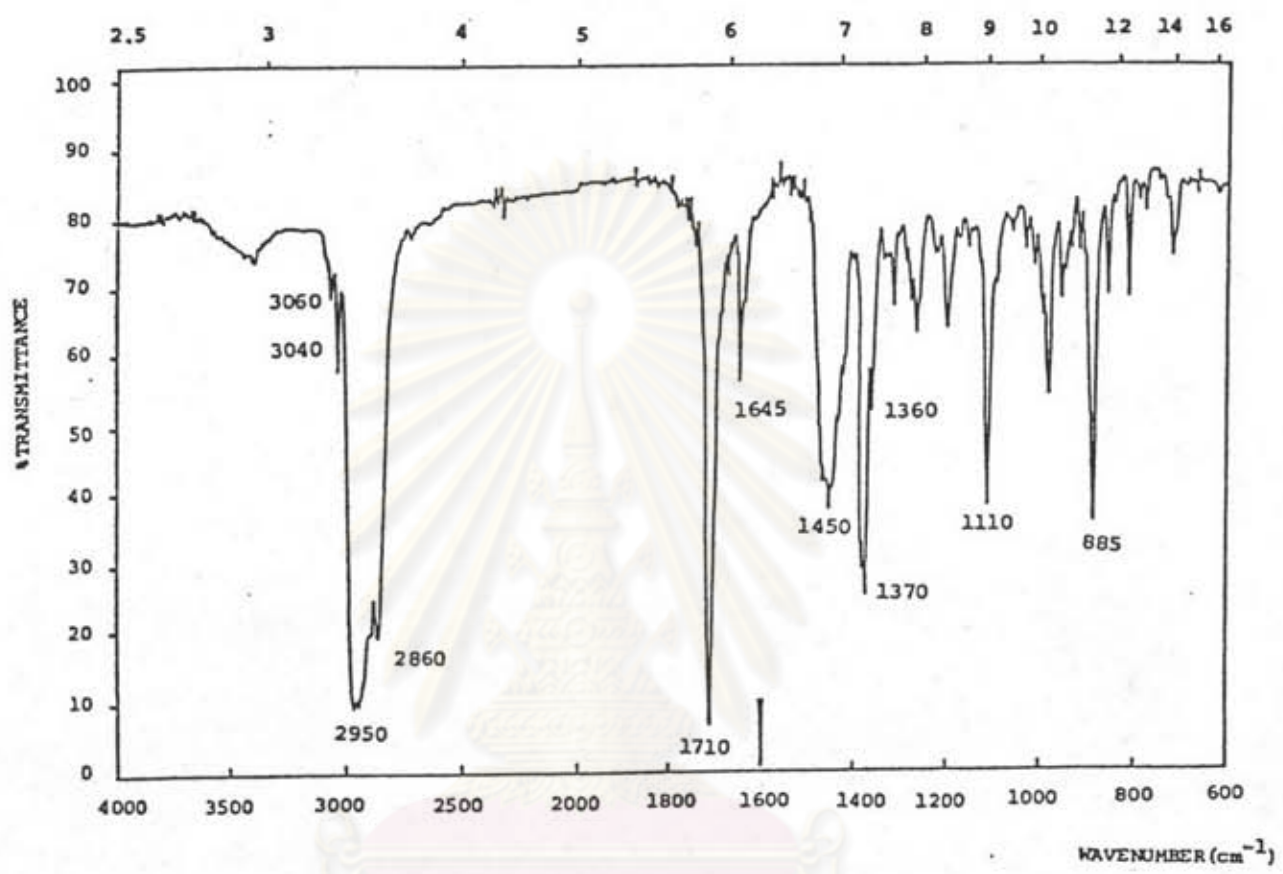
ตารางที่ 35 เอสเทอร์ต่าง ๆ ในสาร 3

มวลโมเลกุล	สูตรโมเลกุล	โครงสร้าง	ชื่อสาร
652	$C_{45}H_{80}O_2$		$\beta$ -sitosteryl hexadecanoate
650	$C_{45}H_{78}O_2$		stigmasteryl hexadecanoate
638	$C_{44}H_{78}O_2$		campesteryl hexadecanoate

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.4.4 สาร 4

สาร 4 เป็นผลึกรูปเข็มวาวสีขาว มีจุดหลอมเหลว 155.0-157.0 °C อินฟราเรดสเปกตรัม (รูปที่ 24) แสดงการดูดกลืนที่สำคัญ ดังตารางที่ 36



รูปที่ 24 อินฟราเรดสเปกตรัมของสาร 4

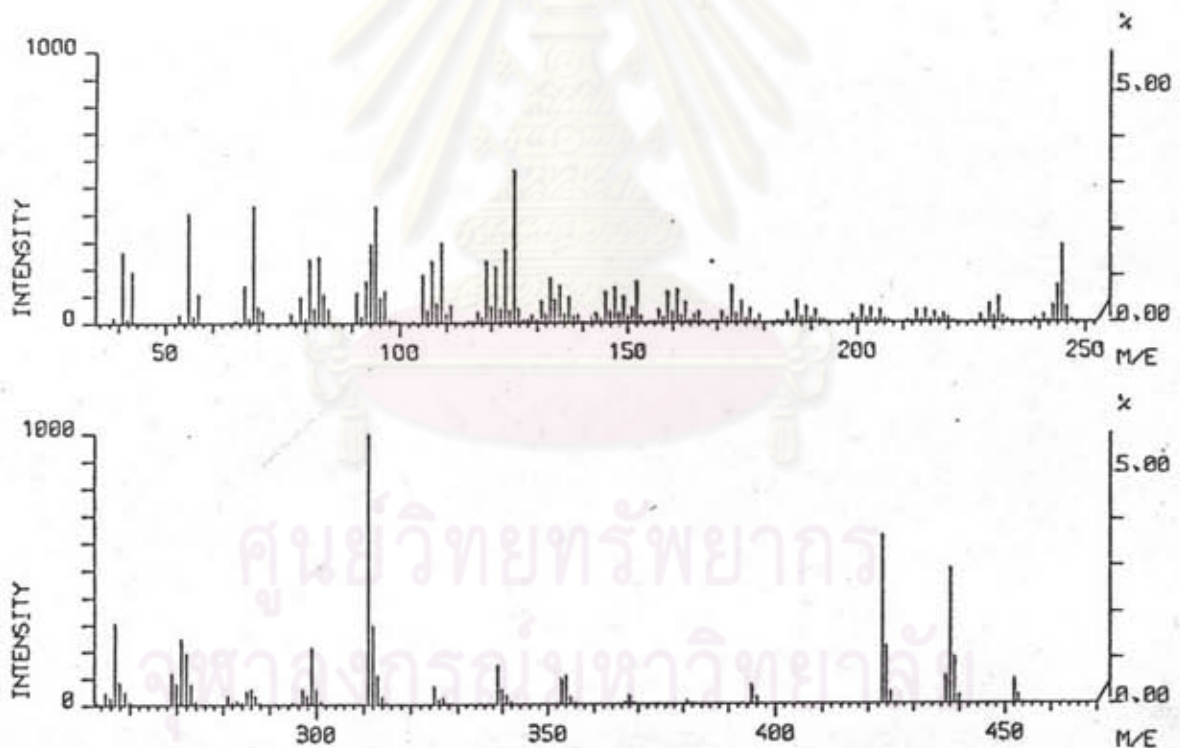
ตารางที่ 36 อินฟราเรดสเปกตรัมของสาร 4

แบบการดูดกลืน (cm <sup>-1</sup> )	ความเข้ม	แสดงลักษณะ
3060, 3040	ต่ำ	C-H สั้นแบบยึกของ C=C-H
2950, 2860	สูง	C-H สั้นแบบยึกของ CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub>
1710	สูง	C=O สั้นแบบยึกของคีโตน
1645	ต่ำ	C=C สั้นแบบยึก
1450	ปานกลาง	C-H สั้นแบบงอของ CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub>
1370, 1360	ปานกลาง	C-H สั้นแบบงออย่างมีสมมาตรของ CH <sub>3</sub>
885	ปานกลาง	C-H สั้นแบบงอแบบนอกระนาบของ R <sub>1</sub> R <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>

จากสเปกตรัมพบแถบการดูดกลืนที่  $1710\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งแสดงว่ามีหมู่คีโตน เมื่อทดสอบกับ 2,4-dinitrophenylhydrazine ให้ตะกอนสีเหลืองซึ่งสอดคล้องกับแถบการดูดกลืน นอกจากนี้ได้พบการดูดกลืนของพันธะคู่ที่  $3060, 3040, 1640\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งสอดคล้องกับการฟอกจางสีสารละลาย  $0.1\%$   $\text{KMnO}_4$  และ  $3\%$   $\text{Br}_2$  ใน  $\text{CCl}_4$  เมื่อทดสอบกับปฏิกิริยาของ Liebermann-Burchard พบว่าไม่เปลี่ยนสี ขณะเดียวกันสาร 4 ไม่เปลี่ยนสี  $1\%$   $\text{FeCl}_3$  แสดงว่าไม่เป็นสารจำพวกฟีนอล

จากการวิเคราะห์ธาตุด้วยเครื่องวิเคราะห์ธาตุพบ C 84.93% H 11.54% ดังนั้นสูตรโมเลกุลควรเป็น  $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}$  (จากการคำนวณได้ C 84.95% H 11.50%)

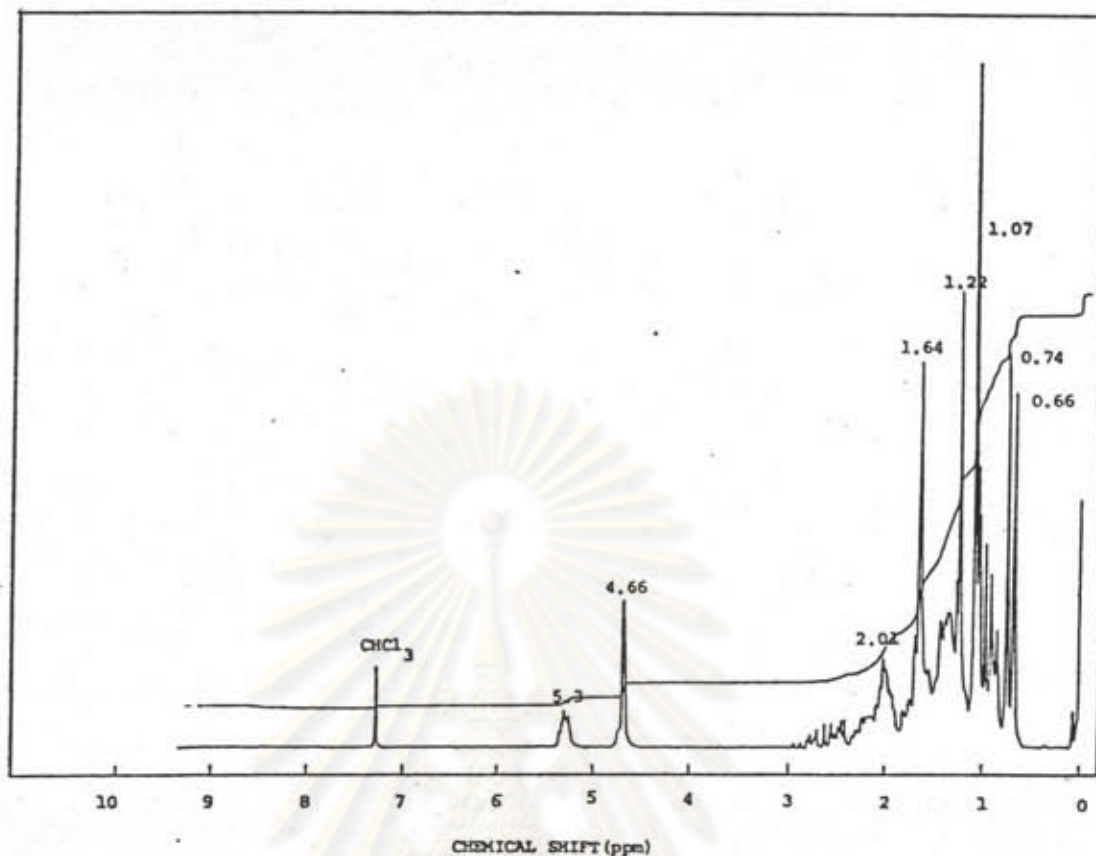
แมสสเปกตรัมของสาร 4 (รูปที่ 25) แสดงไอออนเชิงโมเลกุล ( $\text{M}^+$ ) ที่  $m/e$  452 (การคำนวณสำหรับ  $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}$  คือ 452.77) และไอออนชิ้นส่วนที่  $m/e$  311, 271, 257, 245



รูปที่ 25 แมสสเปกตรัมของสาร 4

โปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 4 (รูปที่ 26) แสดงสัญญาณที่  $0.66\text{--}1.22\text{ ppm}$  ของหมู่  $\text{CH}_3$  ที่  $1.25\text{--}2.01\text{ ppm}$  แสดง  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$  ที่  $4.66\text{ ppm}$  แสดง  $\text{CH}_2=\text{C}$  < ที่  $5.3\text{ ppm}$  แสดง  $-\text{CH}=\text{C}$  <



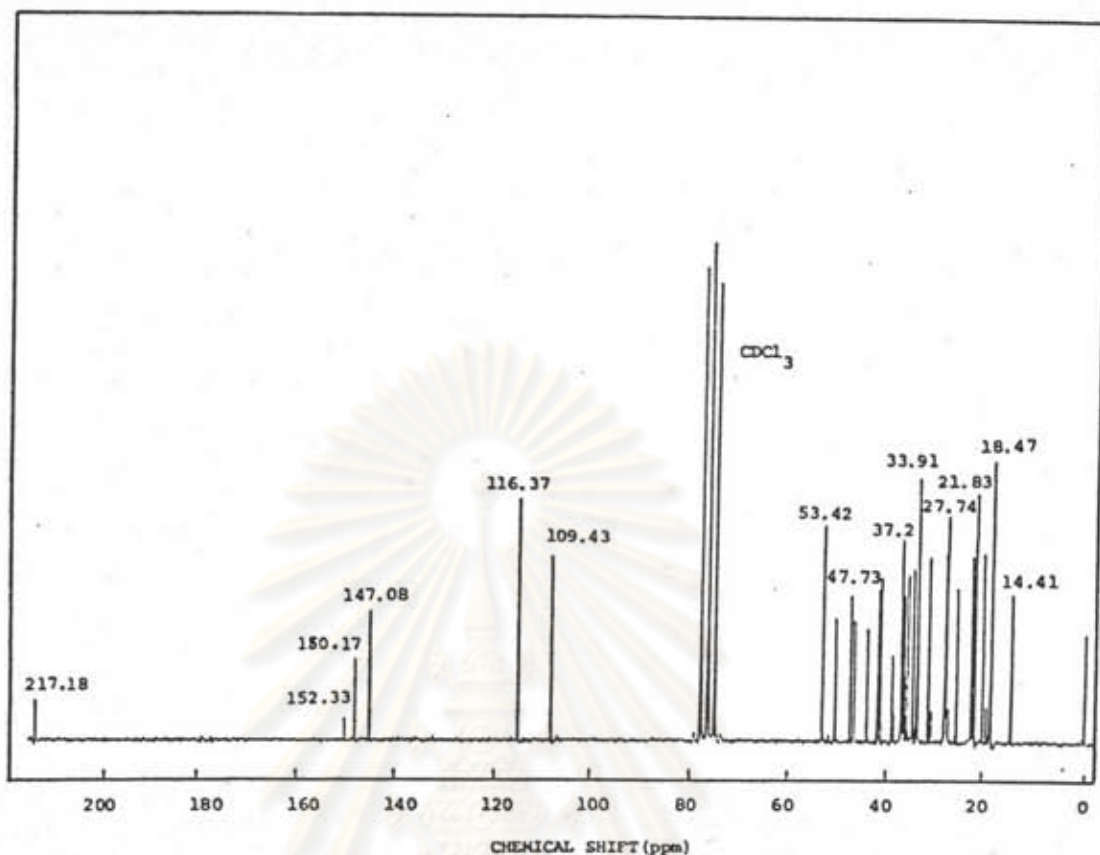


รูปที่ 26 โปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 4

จากคาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 4 (รูปที่ 27) แสดงสัญญาณที่ 14.41-53.42 ppm ของ  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$  และ  $\text{C}$  ของไตรเทอร์พีนอยด์หรือสเตอรอยด์ ที่ 109.43, 116.37, 147.08, 150.17, 152.33 ppm แสดงคาร์บอนของพันธะคู่ ที่ 217.18 ppm แสดงคาร์บอนิลของคีโตน

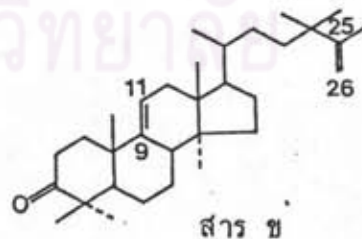
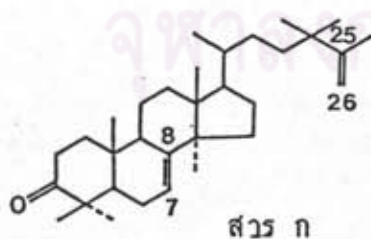
ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



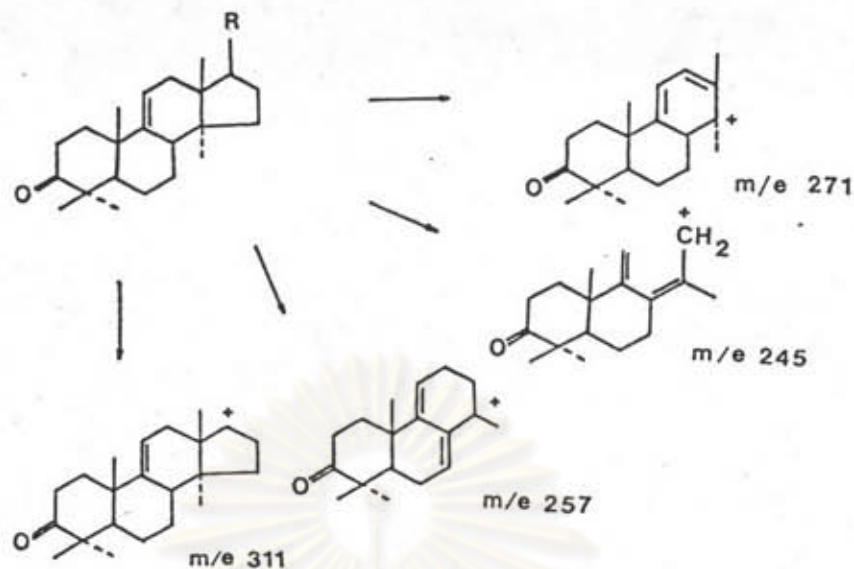


รูปที่ 27 คาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 4

จากข้อมูลทางสเปกโทรสโกปีทั้งหมดคาดว่าโครงสร้างที่เป็นไปได้ของสาร 4 น่าจะเป็นสารที่เคยมีผู้รายงานไว้คือ 24,24-dimethyl-lanosta-7,25-diene-3-one (สาร ก) มีจุดหลอมเหลว 154-155 °C (35) หรือ 24,24-dimethyl-lanosta-9(11),25-diene-3-one (สาร ข) มีจุดหลอมเหลว 168-171 °C สารนี้ให้สัมพันธ์กับปฏิกิริยาของ Liebermann-Burchard (36,37) แมสสเปกตรัมของ (ก) และ (ข) ให้ไอออนเชิงโมเลกุล ( $M^+$ ) ที่



$m/e$  452 ไอออนชิ้นส่วนที่  $m/e$  311, 271, 257, 245 โดยมีรูปแบบการแตกเป็นชิ้นส่วนคงแผนภาพที่ 5 (36,37) เมื่อพิจารณาแมสสเปกตรัมของสาร 4 พบว่าให้ไอออนชิ้นส่วนเช่นเดียวกับสาร ก และสาร ข



แผนภาพที่ 5 รูปแบบการแตกเป็นชิ้นส่วนของสาร ก และ ข

เมื่อนำโปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร ก, สาร ข และสาร 4 มาเปรียบเทียบกันจะได้ตารางที่ 37

ตารางที่ 37 โปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร ก, สาร ข และสาร 4

สัญญาณแสดง	สาร ก	สาร ข	สาร 4
$\text{CH}_3$	0.66, 0.78, 1.01, 1.05, 1.13, 1.30	0.65, 0.73, 0.90, 1.00, 1.05, 1.21, 1.68	0.66, 0.74, 1.04, 1.07, 1.22, 1.64
$\text{CH}_2=\text{C}<$	4.70	4.68	4.66
$-\text{CH}=\text{C}<$	5.40	5.23	5.30

จากตารางที่ 37 จะเห็นว่าโปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร ก และสาร ข ให้สัญญาณที่เหมือนกัน ต่างกันเพียงสัญญาณที่แสดงโปรตอนของ  $-\text{CH}=\text{C}<$  โดยสาร ก ให้สัญญาณที่ 5.40 ppm สาร ข ให้สัญญาณที่ 5.23 ppm ส่วนสาร 4 ให้สัญญาณที่ 5.3 ppm ซึ่งอยู่ระหว่างสาร ก และสาร ข

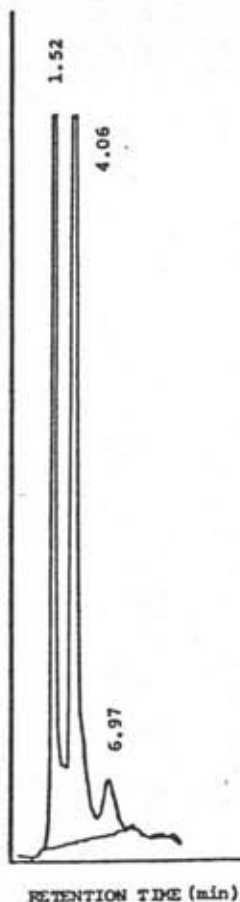


จากการที่สาร 4 ให้สัญญาณโปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมอยู่ระหว่างสาร ก และสาร ข รวมทั้งจุดหลอมเหลวซึ่งเท่ากับ  $155.0-157.0^{\circ}\text{C}$  ก็อยู่ระหว่างสาร ก และ สาร ข จึงทำให้สงสัยว่าสาร 4 จะเป็นสาร ก หรือสาร ข หรืออาจเป็นสารผสมของสาร ก และสาร ข หรืออาจเป็นสารอื่นซึ่งมีโครงสร้างใกล้เคียงกัน

จากการทำทีแอลซีพบว่าให้โครมาโทแกรมจุดเดียวมีค่า  $R_f$  เท่ากับ 0.7 (ซิลิกาเจล/คลอโรฟอร์ม) แต่เมื่อวิเคราะห์ด้วยจีแอลซี พบว่าให้ 2 พีค มีค่า retention time 14.29 และ 17.62 นาที ดังในแก๊สโครมาโทแกรมรูปที่ 28 แสดงว่าสาร 4 น่าจะเป็นสารผสมของ 2 สาร ซึ่งสอดคล้องกับจุดหลอมเหลวของสาร 4 ที่มีการเปลี่ยนแปลงตลอดเวลาที่ทำการตกผลึกโดยอยู่ในช่วง  $140-157^{\circ}\text{C}$  และเมื่อวิเคราะห์ยืนยันด้วยเอชทีแอลซีที่พบว่าให้โครมาโทแกรม (รูปที่ 29) ที่มี 2 พีค ที่ retention time 4.06 และ 6.97 นาที ก็เชื่อแน่ว่าเป็นสารผสมของ 2 สาร ดังนั้นในการแยกสารให้บริสุทธิ์จึงน่าจะทำได้ 2 วิธีคือ วิถีจีแอลซีแบบเตรียมการ (preparative gas liquid chromatography) และวิถีเอชทีแอลซีแบบเตรียมการ (preparative high performance liquid chromatography) ซึ่งขณะที่ทำวิจัยไม่มีเครื่องมือทั้งสองชนิด จึงยังไม่สามารถแยกสารทั้งสองออกจากกันได้



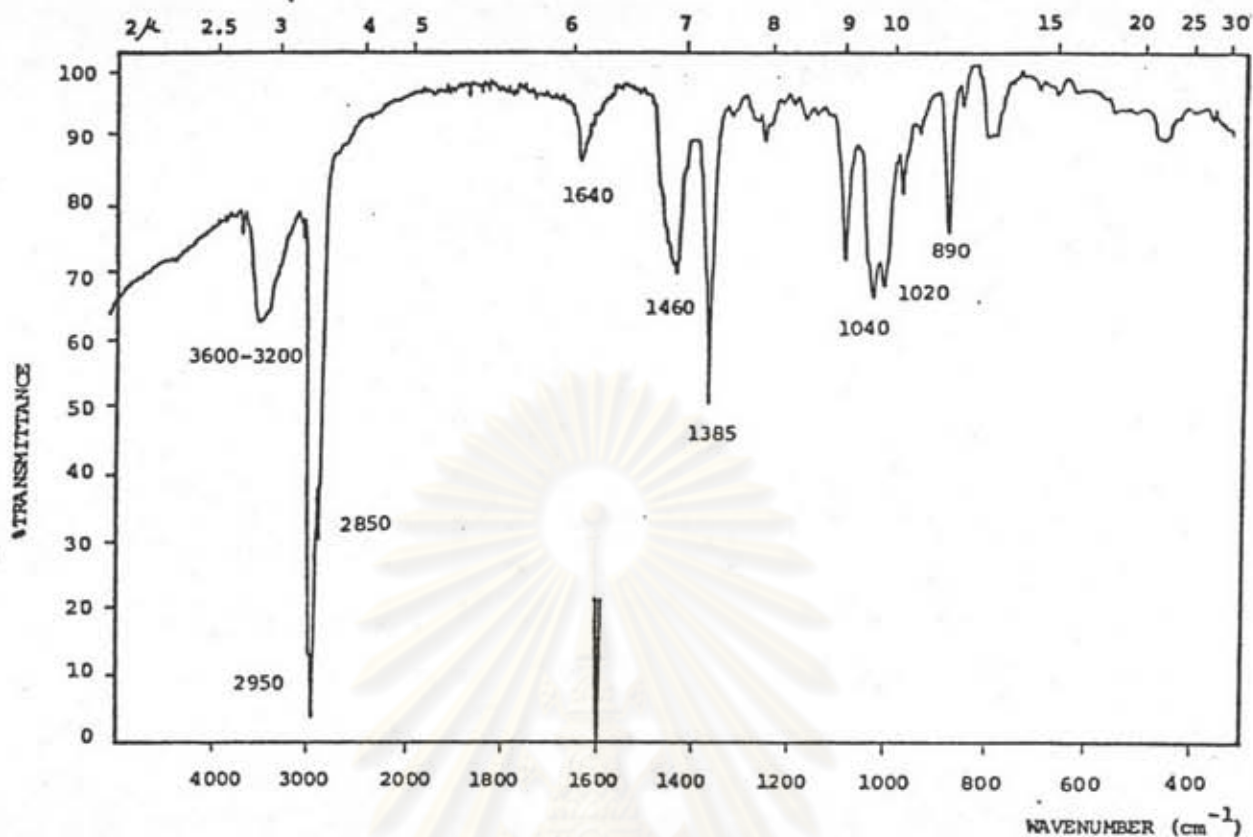
รูปที่ 28 แก๊สโครมาโทแกรมของสาร 4



รูปที่ 29 เอชพีแอลซีโครมาโทแกรมของสาร 4

เพื่อยืนยันว่าสาร 4 มีสูตรโครงสร้างเป็นคีโตนจิงรีควิซสาร 4 ด้วย  $\text{NaBH}_4$  ได้  
แยกออกข้อสังเกตเป็นผลึกรูปเข็มเบา สีขาว มีจุดหลอมเหลว  $196.0\text{--}198.0\text{ }^\circ\text{C}$  อินฟราเรดสเปกตรัม  
(รูปที่ 30) แสดงการดูดกลืนที่สำคัญ ดังตารางที่ 38

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 30 อินฟราเรดสเปกตรัมของแอลกอฮอล์ที่ได้จากการรีดิวิชั่นสาร 4

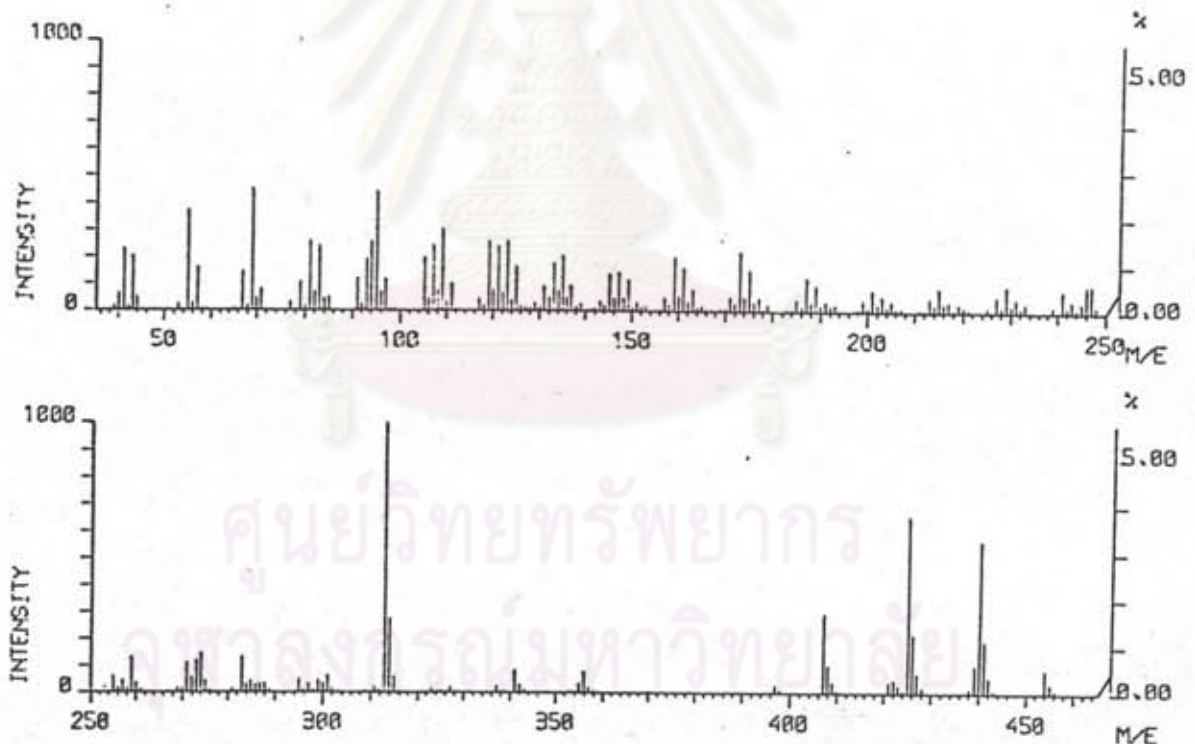
ตารางที่ 38 อินฟราเรดสเปกตรัมของแอลกอฮอล์ที่ได้จากการรีดิวิชั่นสาร 4

แถบการดูดกลืน ( $\text{cm}^{-1}$ )	ความเข้ม	แสดงลักษณะ
3600-3200	ต่ำ	O-H สันแบบยึกของแอลกอฮอล์
3090	ต่ำ	C-H สันแบบยึกของแอลคีน
2950, 2850	สูง	C-H สันแบบยึกของ $\text{CH}_3$ , $\text{CH}_2$
1640	ต่ำ	C=C สันแบบยึกของแอลคีน
1460	ต่ำ	C-H สันแบบงอของ $\text{CH}_3$ , $\text{CH}_2$
1380	ปานกลาง	C-H สันแบบงออย่างมีสมมาตรของ $\text{CH}_3$
1040, 1020	ต่ำ	C-O สันแบบยึก, O-H สันแบบงอของแอลกอฮอล์ (คู่ควบ)
890	ต่ำ	C-H สันแบบงอแบบนอกระนาบของ $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$
815	ต่ำ	C-H สันแบบงอแบบนอกระนาบของ $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}_3$



จากสเปกตรัมพบว่า แถบการดูดกลืนที่  $1710\text{ cm}^{-1}$  ของคีโตนหายไป พบแถบการดูดกลืนของแอลกอฮอล์ที่  $3600-3200$ ,  $1040$ ,  $1020\text{ cm}^{-1}$  เมื่อนำสาร 4 มาทดสอบกับ 2,4-dinitrophenylhydrazine ไม่ให้ตะกอนสีเหลือง แสดงว่าสารที่ได้จากการรีดิวซ์สาร 4 ไม่ใช่คีโตน เมื่อทดสอบกับปฏิกิริยาของ Liebermann-Burchard พบว่าให้สีม่วงแสดงว่าสารที่ได้จากการรีดิวซ์สาร 4 เป็นสารจำพวกไตรเทอร์พีนอยด์ จากการที่เป็นไตรเทอร์พีนอยด์ ย่อมแสดงว่าสาร 4 ก็ควรเป็นไตรเทอร์พีนอยด์ด้วย แม้ว่าจะไม่ให้สีกับปฏิกิริยาของ Liebermann-Burchard ก็ตาม

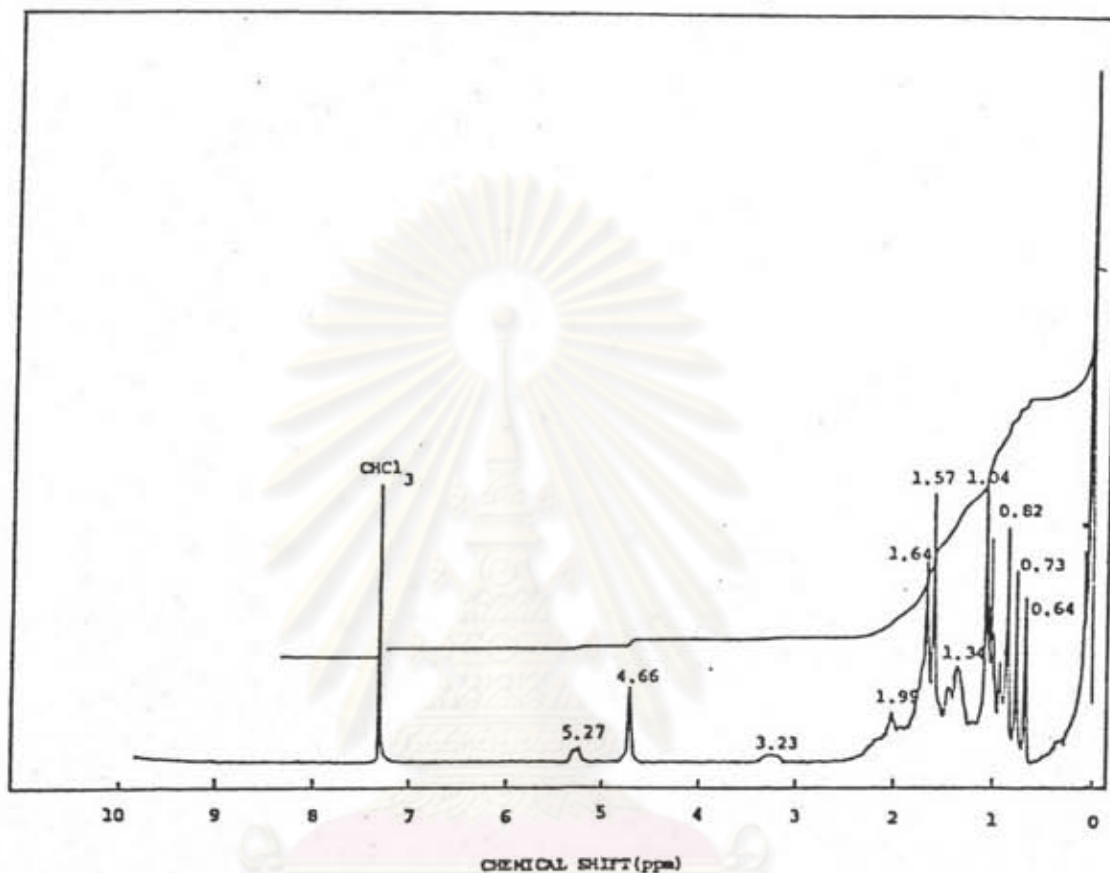
แมสสเปกตรัมของแอลกอฮอล์ที่ได้จากการรีดิวซ์สาร 4 (รูปที่ 31) แสดงไอออนเชิงโมเลกุล ( $M^+$ ) ที่มี  $m/e$  เท่ากับ 454 (การคำนวณสำหรับ  $C_{32}H_{54}O$  คือ 454.78) และไอออนชิ้นส่วนที่  $m/e$  313, 273, 259, 247 ซึ่งทั้งไอออนเชิงโมเลกุลและไอออนชิ้นส่วนมีค่า  $m/e$  มากกว่าสาร 4 เท่ากับ 2 หน่วยมวล คือ 2H นั่นเอง แสดงว่าสาร 4 ถูกรีดิวซ์เป็นแอลกอฮอล์



รูปที่ 31 แมสสเปกตรัมของแอลกอฮอล์ที่ได้จากการรีดิวซ์สาร 4

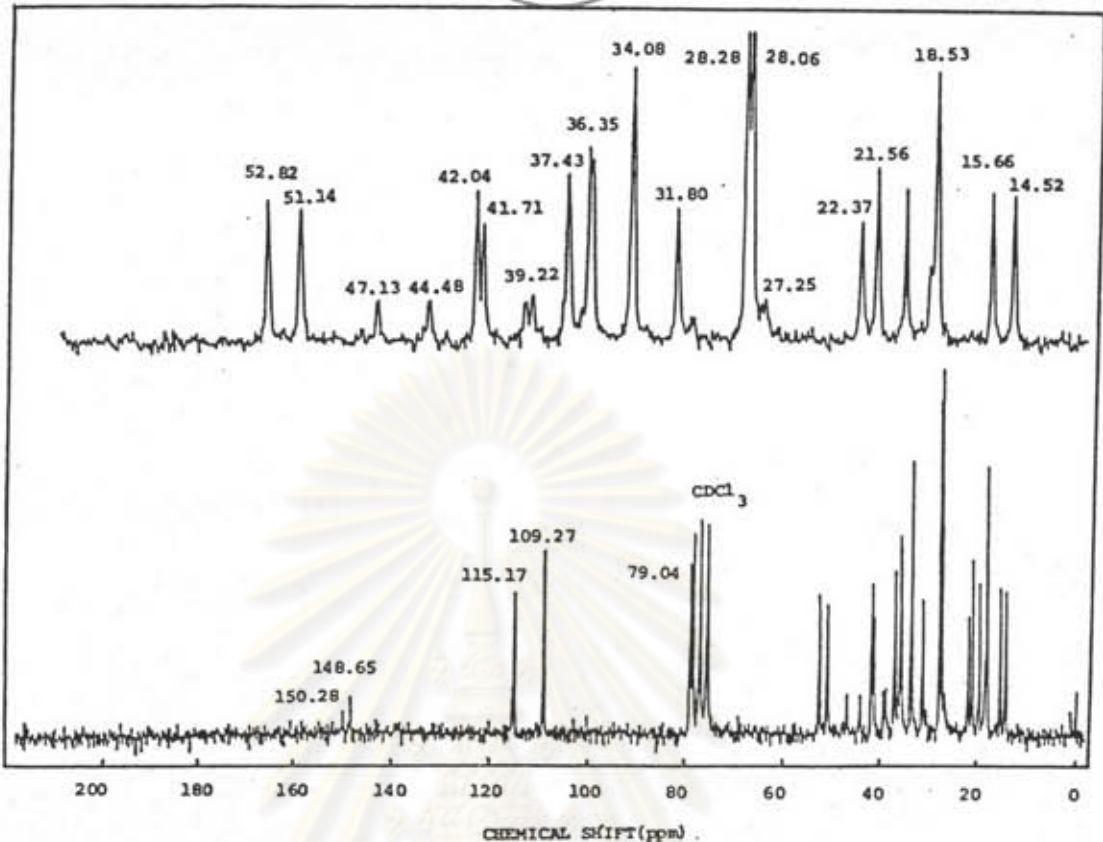
จากโปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของแอลกอฮอล์ที่ได้จากการรีดิวซ์สาร 4 (รูปที่ 32) แสดงสัญญาณที่ 0.64, 0.73, 0.82, 0.85, 0.96, 0.99, 1.04, 1.64 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณของ  $CH_3$  1.43-1.99 ppm เป็นสัญญาณของ  $CH_2$ ,  $CH$  ของไตรเทอร์พีนอยด์ ที่

1.57 ppm เป็นสัญญาณของ  $\text{C-OH}$  ที่ 3.23 ppm เป็นสัญญาณของ  $\text{CH-OH}$  ที่ 4.66 ppm เป็นสัญญาณของ  $\text{CH}_2=\text{C}<$  ที่ 5.27 ppm เป็นสัญญาณของ  $-\text{CH}=\text{C}<$



รูปที่ 32 โปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของแอลกอฮอล์ที่ได้จากการรีดิวิชันสาร 4

คาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของแอลกอฮอล์ที่ได้จากการรีดิวิชันสาร 4 (รูปที่ 33) แสดงสัญญาณที่ 14.52-52.84 ppm ของ  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{C}$  ของไตรเทอร์ทีนอยด์ ที่ 79.04 ppm ของ  $\text{C-OH}$  ที่ 109.27-150.28 ppm ของคาร์บอนที่เป็นพันธะคู่ โดยพบว่าสัญญาณแสดงการบ่อนิลของคีโตนหายไปเช่นเดียวกับอินฟราเรดสเปกตรัม

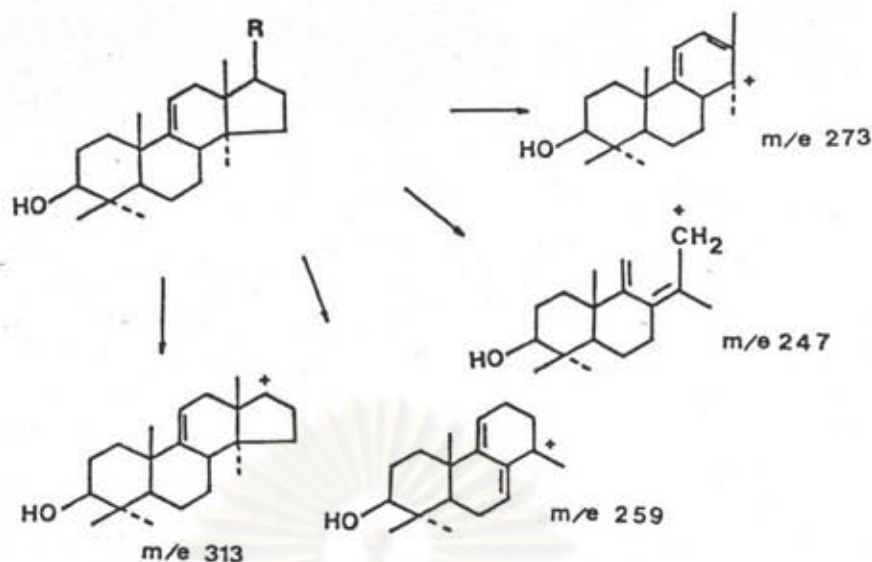


รูปที่ 33 คาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของแอลกอฮอล์ที่ได้จากการรีดิวิชันสาร 4

เมื่อกำหนด specific rotation ของแอลกอฮอล์ที่ได้จากการรีดิวิชันสาร 4 พบว่า  $[\alpha]_D^{25}$  ในคลอโรฟอร์มมีค่า  $+70.4^\circ$  (c, 0.46, CHCl<sub>3</sub>)

เมื่อเปรียบเทียบสเปกตรัมของแอลกอฮอล์ที่ได้จากการรีดิวิชันสาร 4 กับ 24,24-dimethyl-lanosta-7,25-diene-3 $\alpha$ -ol (สาร ค) (35) และแอลกอฮอล์ที่ได้จากการรีดิวิชันสาร (ข) คือ 24,24-dimethyl-lanosta-9(11),25-diene-3 $\beta$ -ol (สาร ง) (36,37) พบว่าอินฟราเรดสเปกตรัมแสดงแถบการดูดกลืนที่เหมือนกันทั้งหมด ขณะเดียวกันแมสสเปกตรัมของสาร ค, สาร ง และแอลกอฮอล์ที่ได้จากการรีดิวิชันสาร 4 ยังให้อิออนเชิงโมเลกุล (M<sup>+</sup>) ที่มี m/e เท่ากับ 454 และอิออนชิ้นส่วนที่มี m/e 313, 273, 259, 247 โดยมีรูปแบบการแตกเป็นชิ้นส่วนดังแผนภาพที่ 6





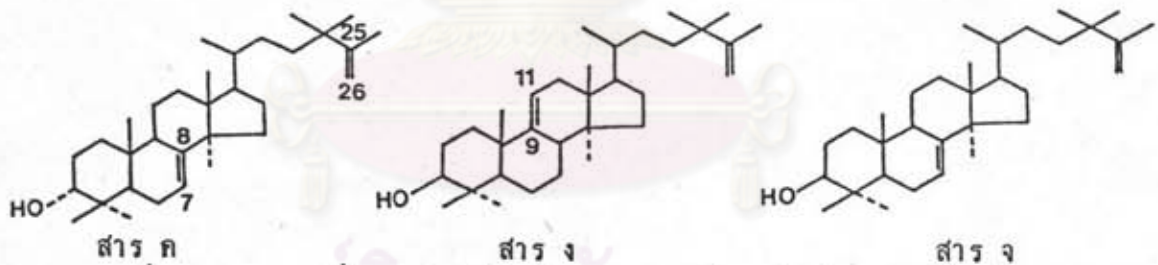
แผนภาพที่ 6 รูปแบบการแตกเป็นชิ้นส่วนของสาร ก และสาร ง

เมื่อนำโปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร ก (35), สาร ง (36,37) และแอลกอฮอล์ที่ได้จากการรีดิวิชันสาร 4 มาเปรียบเทียบกันได้ผลดังตารางที่ 39

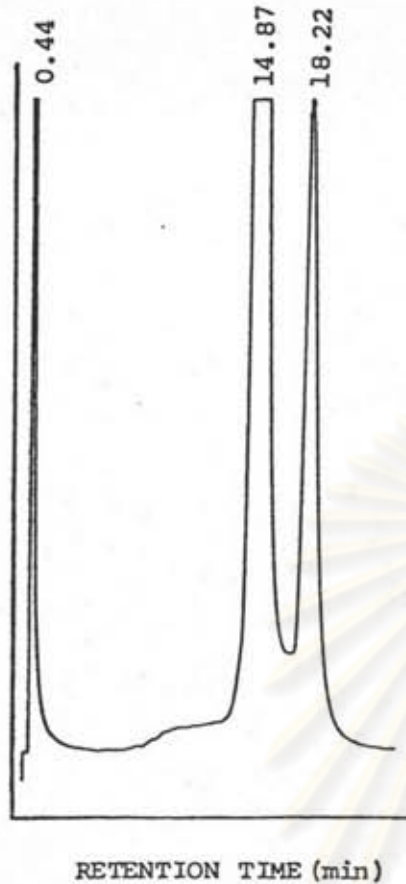
ตารางที่ 39 โปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร ก, สาร ง และแอลกอฮอล์ที่ได้จากการรีดิวิชันสาร 4

สัญญาณแสดง	สาร ก	สาร ง	แอลกอฮอล์ที่ได้จากการรีดิวิชันสาร 4
$\text{CH}_3$	0.68, 0.71, 0.93, 1.03, 1.10, 1.70	0.62, 0.72, 0.80, 0.89, 0.97, 0.99, 1.02, 1.65	0.64, 0.73, 0.82 0.85, 0.96, 0.99, 1.04, 1.64
$>\text{HC}-\text{OH}$	3.45	3.00-3.32	3.23
$>\text{C}=\text{CH}_2$	4.75	4.65	4.66
$>\text{C}=\text{CH}-$	5.40	5.19	5.27
$-\text{OH}$	1.49	1.56	1.57

จากตารางที่ 39 พบว่าแอลกอฮอล์ที่ได้จากการรีดิวิชันสาร 4 แสดงสัญญาณของ  $-\underline{CH}=\underline{C}$  ที่ 5.27 ppm ซึ่งมีค่าอยู่ระหว่าง 5.40 ppm ของสาร ก และ 5.19 ppm ของสาร ง ส่วนสัญญาณที่บริเวณอื่นมีค่าใกล้เคียงกับสาร ง มากกว่าสาร ก แต่ที่ไม่สามารถสรุปว่าเป็นสาร ง ได้เพราะจุดหลอมเหลวของแอลกอฮอล์ที่ได้จากการรีดิวิชันสาร 4 (196–198 °C) ต่างจากจุดหลอมเหลวของสาร ง (220–221 °C) ขณะเดียวกันเมื่อเปรียบเทียบค่า  $[\alpha]_D^{25}$  ของแอลกอฮอล์ที่ได้จากการรีดิวิชันสาร 4 พบว่ามีค่าใกล้เคียงกับค่า  $[\alpha]_D^{25}$  ของสาร ง คือ +70.0° (C, 1, CHCl<sub>3</sub>) (36, 37) ขณะที่  $[\alpha]_D^{25}$  ของสาร ก มีค่าเท่ากับ -68° (C, 1, CHCl<sub>3</sub>) (35) ดังนั้นแอลกอฮอล์ที่ได้จากการรีดิวิชันสาร 4 ไม่ควรเป็นสาร ก แต่น่าจะเป็นบีตาไอโซเมอร์ของสาร ก นั่นคือ 24,24-dimethyl-lanosta-7,25-diene-3 $\beta$ -ol (สาร จ) การที่เสนอเช่นนี้ก็เพราะค่าแอลฟาไอโซเมอร์มีค่า  $[\alpha]_D^{25}$  เท่ากับ -68° บีตาไอโซเมอร์ย่อมมีค่า  $[\alpha]_D^{25}$  เท่ากับ +68° ซึ่งใกล้เคียงกับ  $[\alpha]_D^{25}$  ของแอลกอฮอล์ที่ได้จากการรีดิวิชันสาร 4 คือ +70.4° อย่างไรก็ตามก็ตีเมื่อพิจารณาจากค่า  $[\alpha]_D^{25}$  ก็ยังชี้ชัดไม่ได้ว่าแอลกอฮอล์ที่ได้จากการรีดิวิชันสาร 4 เป็นสาร ง หรือสาร จ หรือเป็นสารผสมของทั้งสาร ง และสาร จ หรือเป็นสารอื่นที่มีโครงสร้างใกล้เคียงกัน



เมื่อนำแอลกอฮอล์ที่ได้จากการรีดิวิชันสาร 4 มาทำที่แอลซีพบว่าให้จุดเดียวกับค่า  $R_F$  เท่ากับ 0.48 (ซิลิกาเจล/คลอโรฟอร์ม) แต่เมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยจีแอลซีพบว่า มีค่า retention time เท่ากับ 14.87 และ 18.22 นาที ทั้งในรูปที่ 34 แสดงว่าแอลกอฮอล์ที่ได้จากการรีดิวิชันสาร 4 เป็นสารผสมไม่ใช่สารบริสุทธิ์ และไม่สามารถแยกออกจากกันด้วยวิธีโครมาโทกราฟีธรรมดา จะต้องแยกโดยวิธีจีแอลซีแบบเตรียมการหรือวิธีเอชพีแอลซีแบบเตรียมการ



รูปที่ 34 แก๊สโครมาโทแกรมของแอลกอฮอล์ที่  
ได้จากการรีคิวิซสาร 4

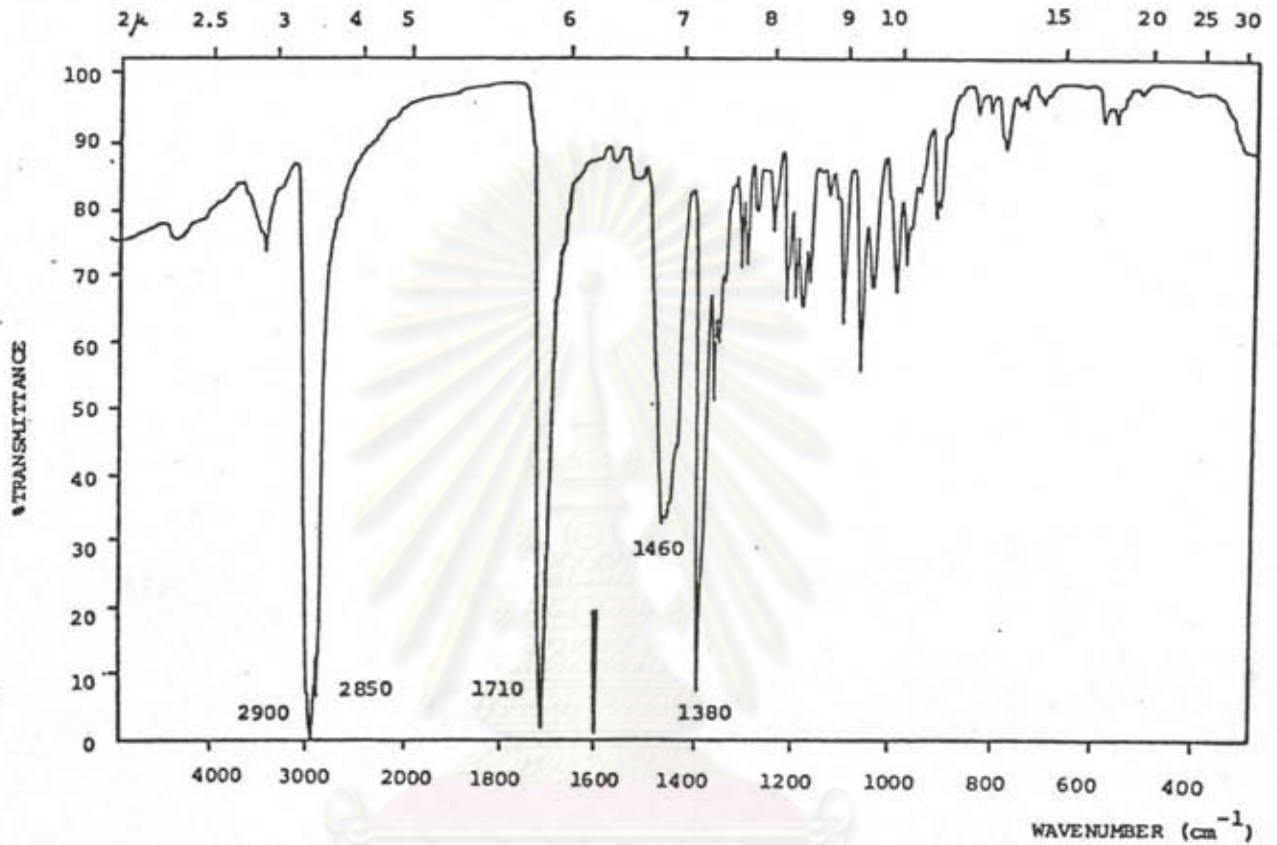
จากข้อมูลทางสเปกโทรสโกปีทั้งหมดและจากการรีคิวิซสาร 4 คาดว่าสาร 4 ควรเป็นของผสมระหว่างไตรเทอร์พีนอยด์ที่เป็นคีโตน 2 สาร ซึ่งมีสูตรโครงสร้างใกล้เคียงกัน ต่างกันที่ตำแหน่งของพันธะคู่หรืออาจต่างกันที่จำนวนคาร์บอน สูตรโครงสร้างที่แน่นอนของสารทั้ง 2 จะได้มีการนำเสนอในโอกาสต่อไป

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## 3.4.5 สาร 5

สาร 5 เป็นผลึกรูปเข็มขาว สีขาว มีจุดหลอมเหลว 258.0-260.0°C อินฟราเรดสเปกตรัม (รูปที่ 35) แสดงการดูดกลืนที่สำคัญดังตารางที่ 40



รูปที่ 35 อินฟราเรดสเปกตรัมของสาร 5

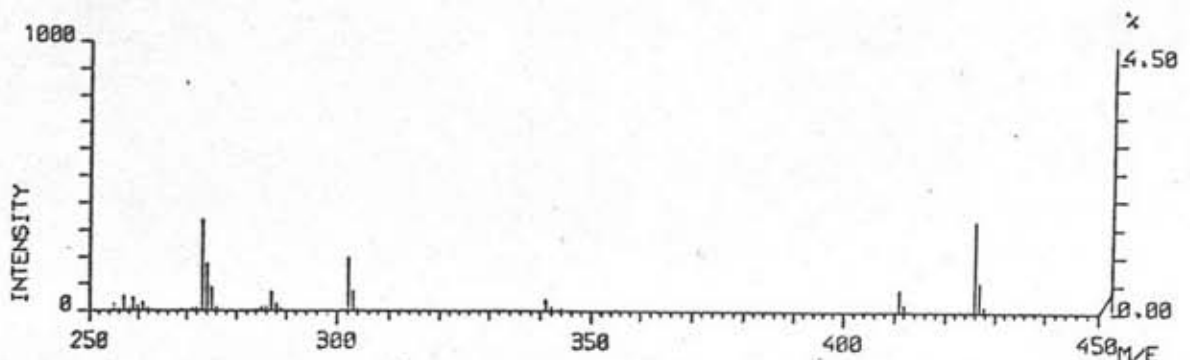
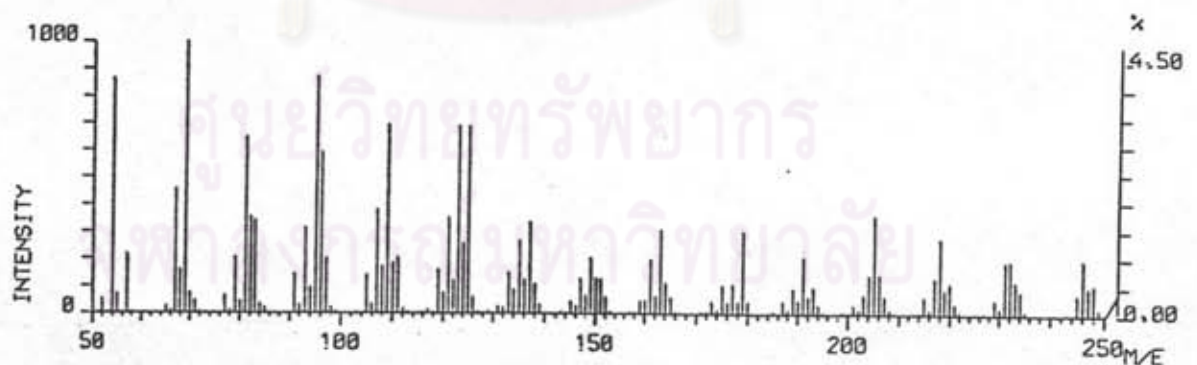
ตารางที่ 40 อินฟราเรดสเปกตรัมของสาร 5

แถบการดูดกลืน (cm <sup>-1</sup> )	ความเข้ม	แสดงลักษณะ
2900, 2850	สูง	C-H สั่นแบบยืดของ CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub>
1710	สูง	C=O สั่นแบบยืดของ C-C(=O)-C
1460	ปานกลาง	C-H สั่นแบบงอของ CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub>
1380	สูง	C-H สั่นแบบงออย่างมีสมมาตรของ CH <sub>3</sub>

จากสเปกตรัมพบแถบการดูดกลืนของคาร์บอนิลที่  $1710\text{ cm}^{-1}$  และจากการทดสอบด้วย 2,4-dinitrophenylhydrazine พบว่าให้ตะกอนสีเหลือง แสดงว่าสาร 5 เป็นคีโตนหรือแอลดีไฮด์ แต่ไม่พบแถบการดูดกลืนที่  $2720\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นลักษณะของแอลดีไฮด์ที่แตกต่างไปจากคีโตน แสดงว่าสาร 5 เป็นคีโตนจริง และเป็นสารประเภทอิ่มตัวเพราะไม่มีแถบการดูดกลืนที่  $3100-3010\text{ cm}^{-1}$  และที่  $1640\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งสอดคล้องกับการที่ไม่พอกจางสีสารละลาย  $0.1\%$   $\text{KMnO}_4$  และ  $3\%$   $\text{Br}_2$  ใน  $\text{CCl}_4$  จากการทดสอบกับปฏิกิริยาของ Liebermann-Burchard ปรากฏว่าให้สีม่วงแสดงว่าสาร 5 เป็นสารประเภทไตรเทอร์พีนอยด์ ดังนั้นสาร 5 ควรเป็นไตรเทอร์พีนอยด์ที่มีโครงสร้างของคีโตนในโมเลกุล

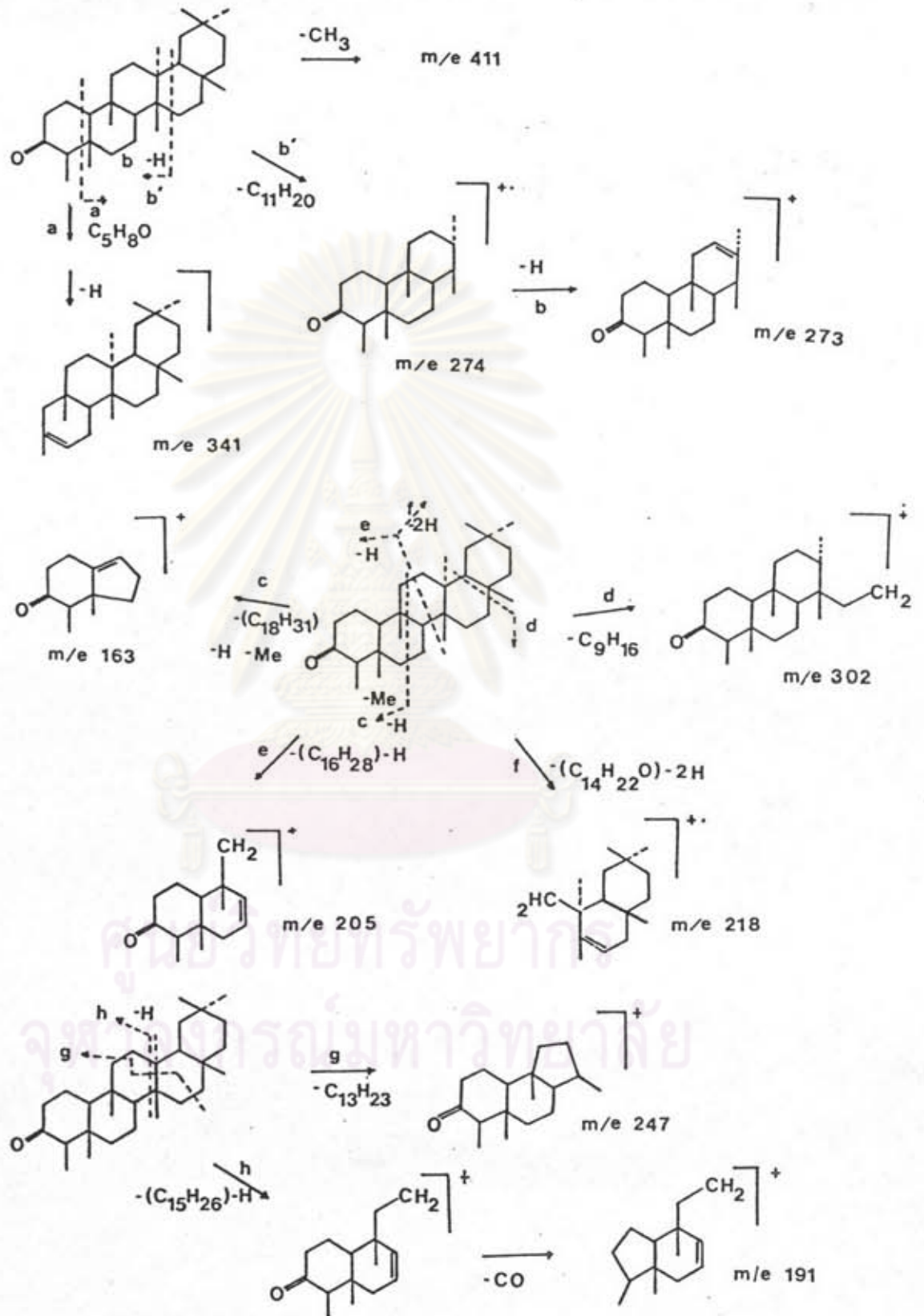
จากการวิเคราะห์ธาตุด้วยเครื่องวิเคราะห์ธาตุพบ C 84.68% H 12.04% ซึ่งเมื่อพิจารณาพร้อมกับแมสสเปกตรัมพบว่าให้ไอออนเชิงโมเลกุล ( $\text{M}^+$ ) ที่มี  $m/e$  426 ดังนั้นสูตรโมเลกุลควรเป็น  $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$  (จากการคำนวณได้ C 84.51%, H 11.74%)

แมสสเปกตรัมของสาร 5 (รูปที่ 36) พบไอออนเชิงโมเลกุล ( $\text{M}^+$ ) ที่  $m/e$  426 (การคำนวณสำหรับ  $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$  คือ 426.73) และไอออนชิ้นส่วนที่  $m/e$  411 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ), 341 ( $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_8\text{O} - \text{H}$ ), 302 ( $\text{M}^+ - \text{C}_9\text{H}_{16}$ ), 274 ( $\text{M}^+ - \text{C}_{11}\text{H}_{20}$ ), 273 ( $\text{M}^+ - \text{C}_{11}\text{H}_{20} - \text{H}$ ), 247 ( $\text{M}^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{23}$ ), 218 ( $\text{M}^+ - \text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O} - 2\text{H}$ ), 205 ( $\text{M}^+ - \text{C}_{16}\text{H}_{28} - \text{H}$ ), 191 ( $\text{M}^+ - \text{C}_{15}\text{H}_{26} - \text{H} - \text{CO}$ ), 163, ( $\text{M}^+ - \text{C}_{18}\text{H}_{31} - \text{H} - \text{CH}_3$ ) จากการตรวจค้นเอกสารวิจัย (38,39) พบว่า friedelin (friedelin-3-one) มีรูปแบบการแตกเป็นชิ้นส่วนที่เหมือนกัน



รูปที่ 36 แมสสเปกตรัมของสาร 5

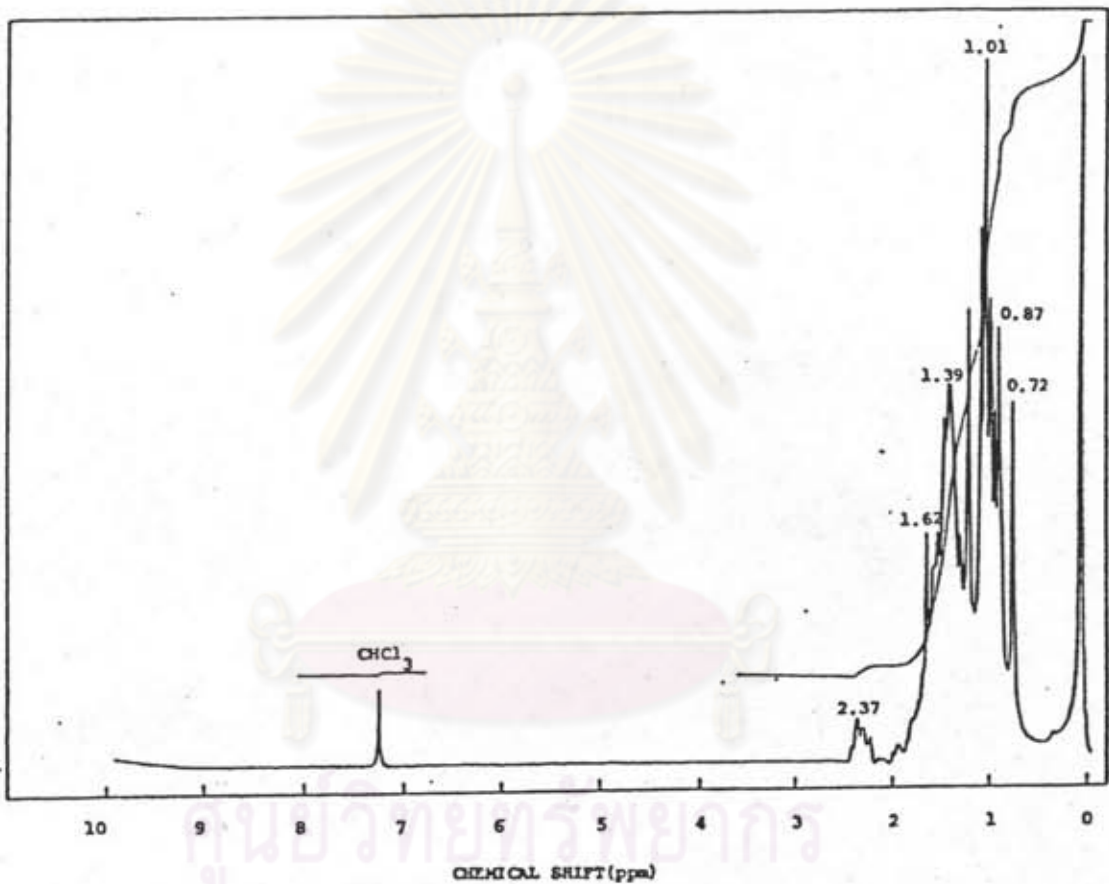
รูปแบบการแตกเป็นชิ้นส่วนของสาร 5 ดังแสดงในแผนภาพที่ 7



แผนภาพที่ 7 รูปแบบการแตกเป็นชิ้นส่วนของสาร 5

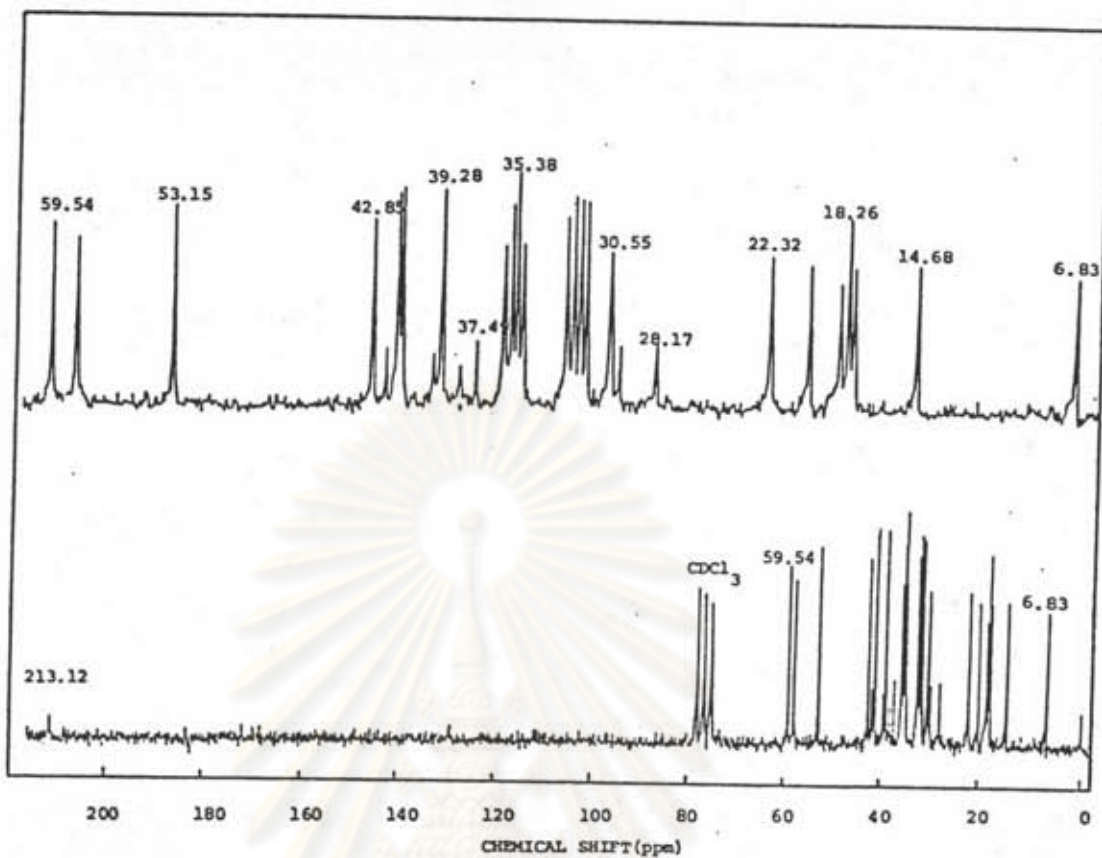


จากโปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 5 (รูปที่ 37) แสดงสัญญาณที่ 0.72, 0.84, 0.87, 0.92, 0.95, 1.01, 1.05, 1.18 ppm (รวมทั้งหมด 24H) เป็นสัญญาณของหมู่  $\text{CH}_3$  ที่ตำแหน่ง 1.2-1.62 ppm (รวมทั้งหมด 23H) ตรงกับสัญญาณของ  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$  ของสารจำพวกไตรเทอร์พีนอยด์ และที่ 2.37 ppm (m, 3H) เป็นสัญญาณของโปรตอนที่ติดกับคาร์บอนที่อยู่ติดกับคาร์บอนิลของคีโตน ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบทางเคมีและจากอินฟราเรดสเปกตรัมที่แสดงว่าสาร 5 เป็นคีโตน



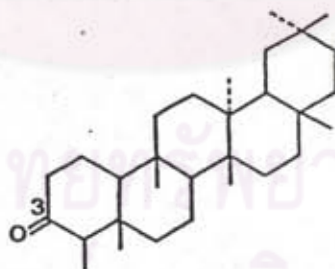
รูปที่ 37 โปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 5

จากคาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 5 (รูปที่ 38) แสดงสัญญาณที่ 213.12 ppm ของคาร์บอนิลของคีโตน และสัญญาณที่ 6.83-59.54 ppm ของ  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{C}$  ของสารจำพวกไตรเทอร์พีนอยด์ ดังแสดงในตารางที่ 41 ทั้งโปรตอนและคาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 5 พบว่าเหมือนกับสเปกตรัมของ friedelin ซึ่งเคยมีรายงานไว้แล้ว (40,42)



รูปที่ 38 คาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 5

ตารางที่ 41 คาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 5 เปรียบเทียบกับสเปกตรัมของ friedelin



ตำแหน่งคาร์บอน	สาร 5	friedelin (40-42)
C <sub>1</sub>	22.32	22.3
C <sub>2</sub>	41.50	41.5
C <sub>3</sub>	213.12	213.0
C <sub>4</sub>	58.24	58.2
C <sub>5</sub>	42.15	42.1
C <sub>6</sub>	41.35	41.3
C <sub>7</sub>	18.26	18.2

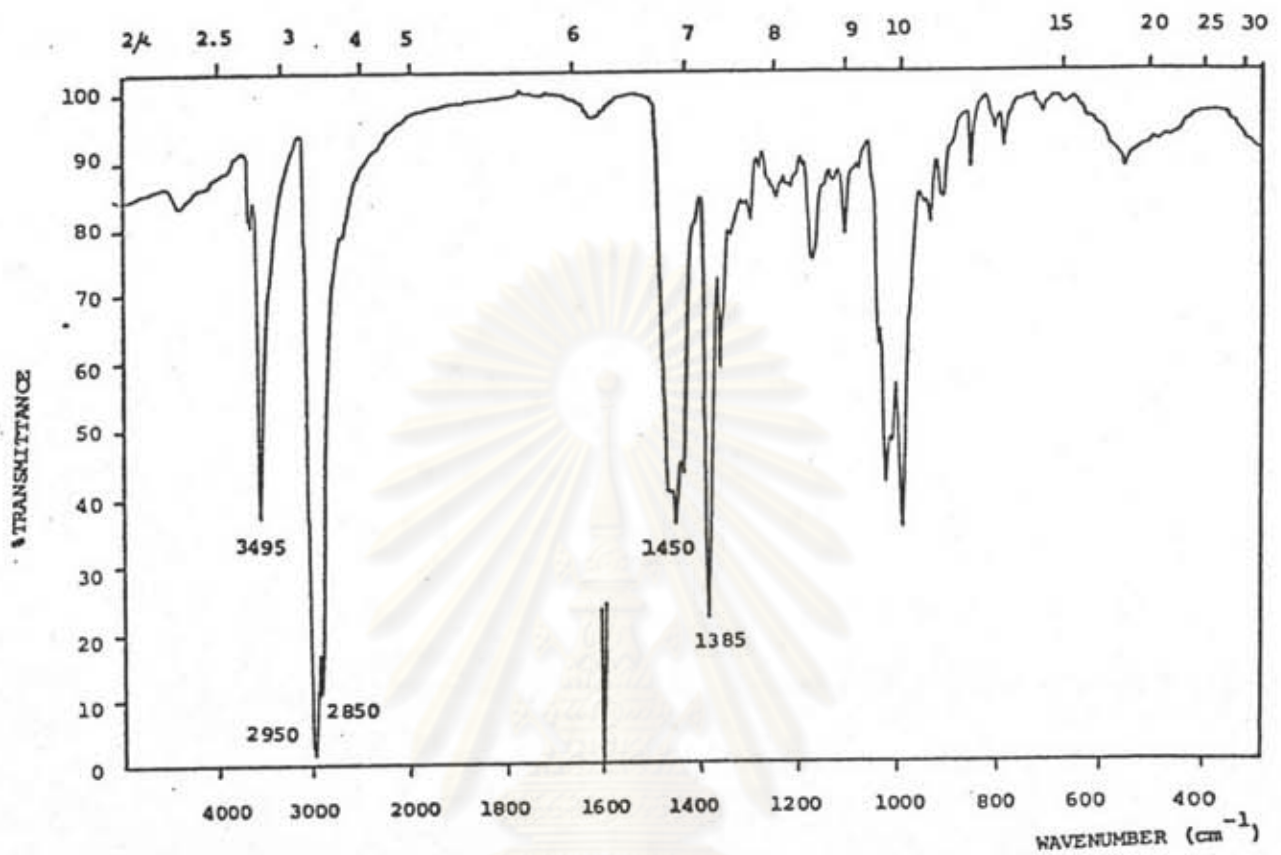
ตารางที่ 41 (ต่อ)

ตำแหน่งคาร์บอน	สาร 5	friedelin (40-42)
C <sub>8</sub>	53.14	53.1
C <sub>9</sub>	37.49	37.4
C <sub>10</sub>	59.54	59.5
C <sub>11</sub>	35.65	35.6
C <sub>12</sub>	30.55	30.5
C <sub>13</sub>	38.36	38.3
C <sub>14</sub>	39.71	39.7
C <sub>15</sub>	32.45	32.4
C <sub>16</sub>	36.02	36.0
C <sub>17</sub>	30.01	30.0
C <sub>18</sub>	42.85	42.8
C <sub>19</sub>	35.38	35.3
C <sub>20</sub>	28.17	28.1
C <sub>21</sub>	32.83	32.8
C <sub>22</sub>	39.28	39.2
C <sub>23</sub>	6.83	6.8
C <sub>24</sub>	14.68	14.6
C <sub>25</sub>	17.99	17.9
C <sub>26</sub>	18.69	18.6
C <sub>27</sub>	20.26	20.3
C <sub>28</sub>	32.13	32.1
C <sub>29</sub>	35.05	35.0
C <sub>30</sub>	31.60	31.8

จากข้อมูลทางสเปกโทรสโกปีดังกล่าวแสดงว่าสาร 5 คือ friedelin (C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O) ดังนั้นเพื่อพิสูจน์โครงสร้างของสาร 5 จึงทำการรีดิวิซ์สาร 5 ให้เป็นแอลกอฮอล์ด้วย NaBH<sub>4</sub> ได้สาร 2 ชนิด คือ สาร 5ก และสาร 5ข ซึ่งเมื่อนำมาทำที่แอลซีพบว่ามีค่า R<sub>f</sub> เท่ากับ 0.68 และ 0.52 (ซิลิกาเจล/คลอโรฟอร์ม) ตามลำดับ เมื่อนำมาแยกให้บริสุทธิ์ด้วยคอลัมน์โครมาโทกราฟี ได้ผลดังนี้คือ



3.4.5.1 สาร 5ก เป็นผลึกสีเหลี่ยมแบนขาว สีขาว มีจุดหลอมเหลว 278.0-280.0 °C  
อินฟราเรดสเปกตรัม (รูปที่ 39) แสดงการดูดกลืนที่สำคัญดังตารางที่ 42



รูปที่ 39 อินฟราเรดสเปกตรัมของสาร 5

ตารางที่ 42 อินฟราเรดสเปกตรัมของสาร 5ก

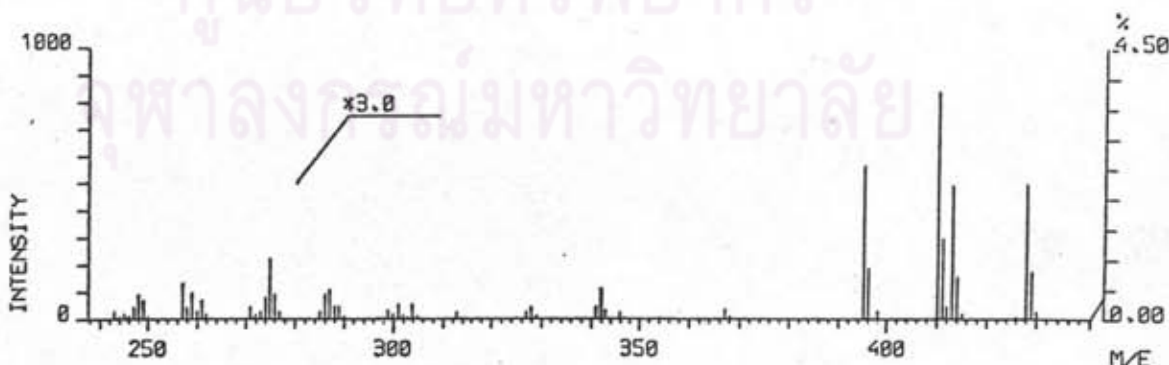
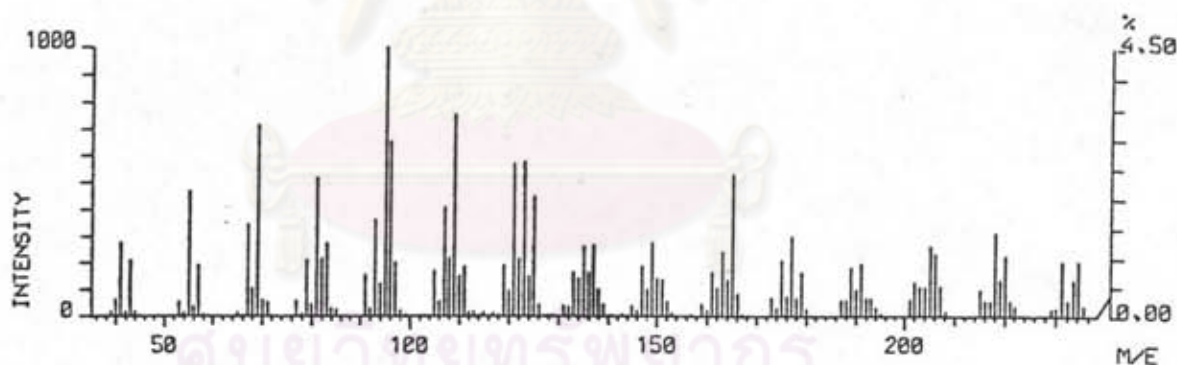
แถบการดูดกลืน ( $\text{cm}^{-1}$ )	ความเข้ม	แสดงลักษณะ
3495	สูง	O-H สั่นแบบยึกของ R-OH
2950-2850	สูง	C-H สั่นแบบยึกของ $\text{CH}_3$ , $\text{CH}_2$
1450	ปานกลาง	C-H สั่นแบบงอของ $\text{CH}_3$ , $\text{CH}_2$
1385	ปานกลาง	C-H สั่นแบบงออย่างมีสมมาตรของ $\text{CH}_3$
1020	ต่ำ	C-O สั่นแบบยึก และ O-H สั่นแบบงอ (คู่ควบ)



จากสเปกตรัมพบแถบการดูดกลืนที่  $3495, 1020 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งแสดงลักษณะของแอลกอฮอล์  
 แถบการดูดกลืนที่  $1710 \text{ cm}^{-1}$  ของคีโตนหายไป และเมื่อทดสอบด้วย 2,4-dinitrophenylhy-  
 drazine พบว่าไม่ให้ตะกอนสีเหลือง เมื่อทดสอบกับปฏิกิริยาของ Liebermann-Burchard  
 ยังคงได้สีม่วง แสดงว่าสาร 5ก เป็นไตรเทอร์พีนอยด์ที่มีโครงสร้างเป็นแอลกอฮอล์

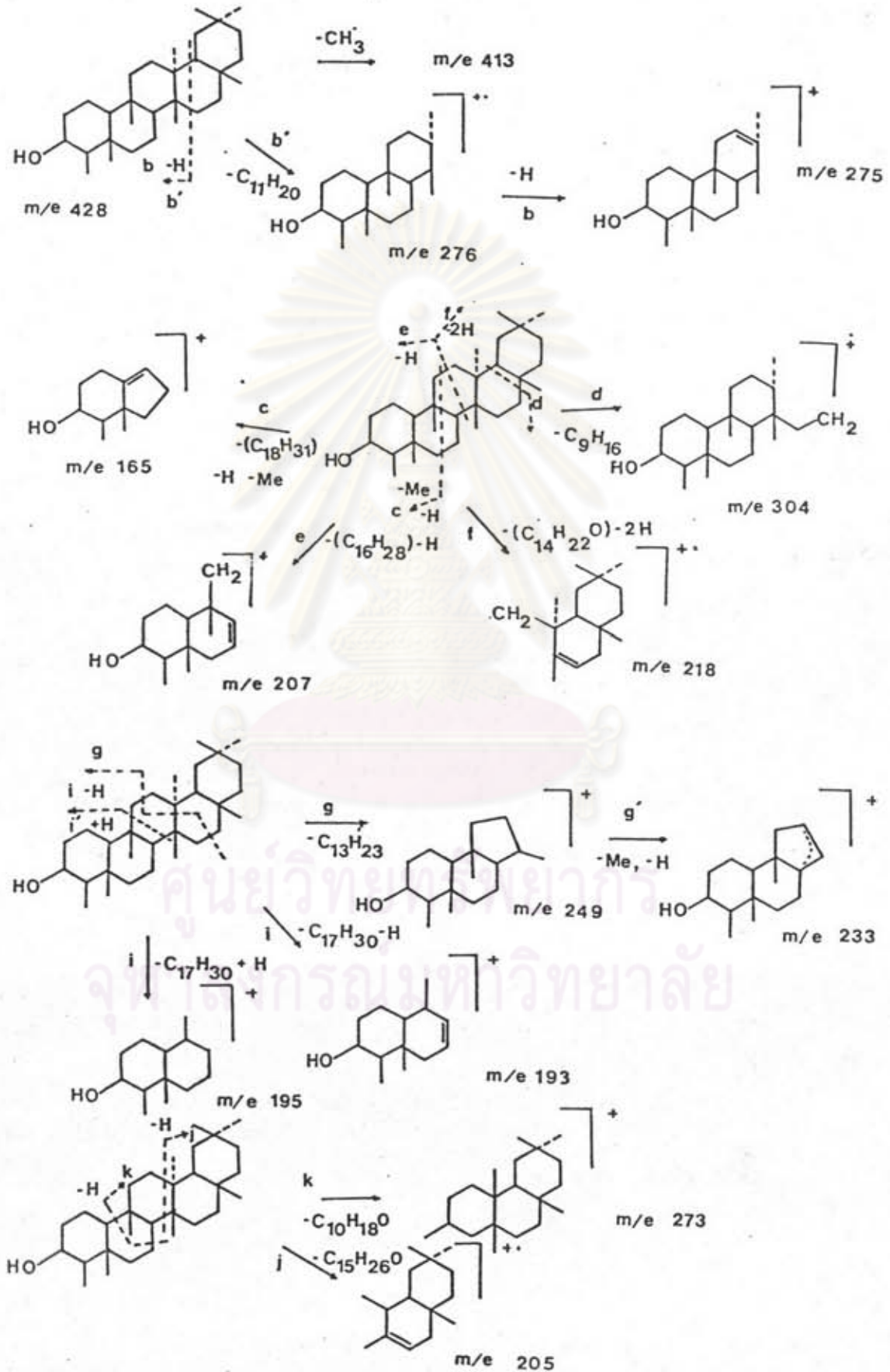
ในการวิเคราะห์หาธาตุด้วยเครื่องวิเคราะห์ธาตุพบ C 83.96%, H 12.42% จาก  
 แมสสเปกตรัม (รูปที่ 40) พบไอออนเชิงโมเลกุล ( $M^+$ ) หรือมวลโมเลกุลเท่ากับ 428 ดังนั้น  
 สูตรโมเลกุลควรเป็น  $C_{30}H_{52}O$  (จากการคำนวณได้ C 84.11%, H 12.15%)

จากแมสสเปกตรัมของสาร 5 นอกจากพบไอออนเชิงโมเลกุล ( $M^+$ ) ที่  $m/e$  428  
 (การคำนวณสำหรับ  $C_{30}H_{52}O$  คือ 428.75) ยังพบไอออนชิ้นส่วนที่  $m/e$  413 ( $M^+-CH_3$ ),  
 304 ( $M^+-C_9H_{16}$ ), 275 ( $M^+-C_{11}H_{20}-H$ ), 273 ( $M^+-C_{10}H_{18}O$ ), 249 ( $M^+-C_{13}H_{23}$ ),  
 233 ( $M^+-C_{13}H_{23}-CH_3-H$ ), 218 ( $M^+-C_{14}H_{22}O-2H$ ), 207 ( $M^+-C_{16}H_{28}-H$ ),  
 205 ( $M^+-C_{15}H_{26}O$ ), 195 ( $M^+-C_{17}H_{30}+M$ ), 193 ( $M^+-C_{17}H_{30}-H$ ) และ 165 ( $M^+-C_{18}H_{31}-$   
 $H-CH_3$ )



รูปที่ 40 แมสสเปกตรัมของสาร 5ก

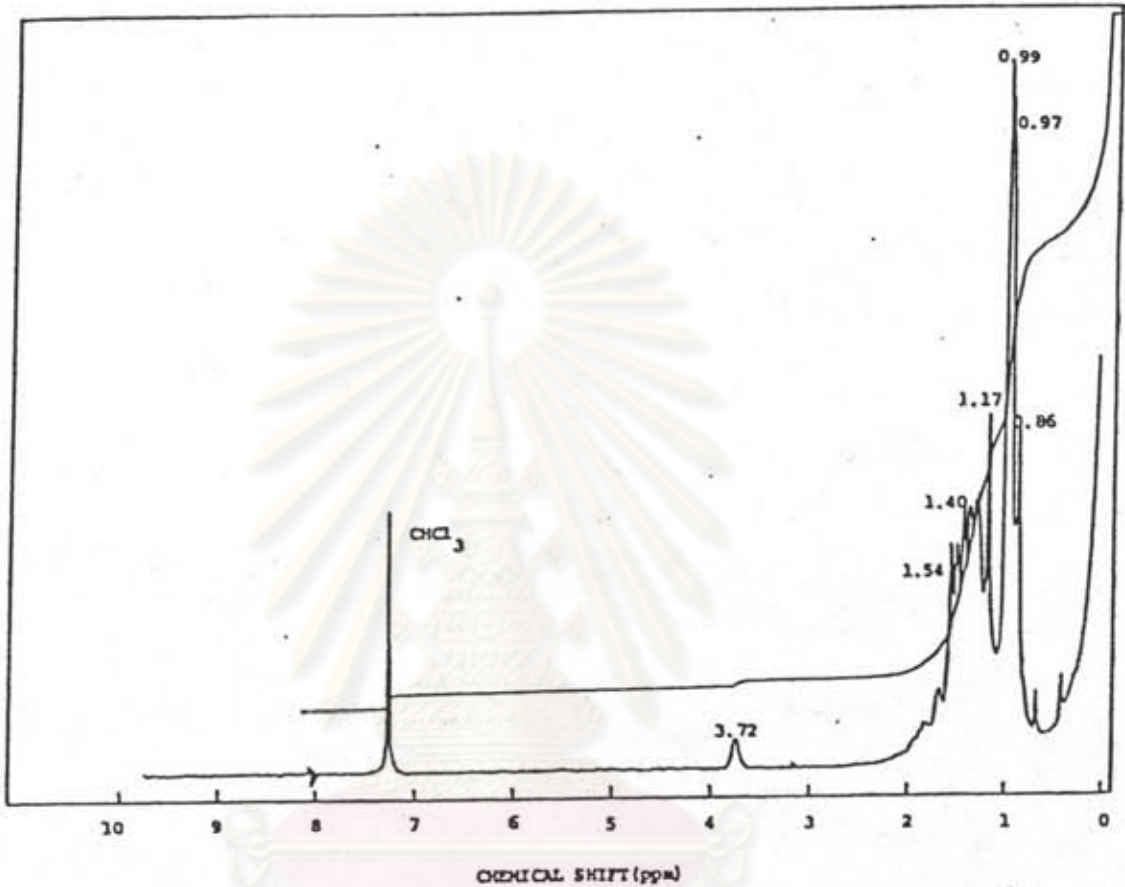
เมื่อพิจารณาการแตกเป็นชิ้นส่วนของสาร 5ก พบว่ามีรูปแบบการแตกเป็นชิ้นส่วน  
เช่นเดียวกับของ friedelan-3 $\beta$ -ol ทุกประการ (38) ดังแผนภาพที่ 8



แผนภาพที่ 8 รูปแบบการแตกเป็นชิ้นส่วนของสาร 5ก

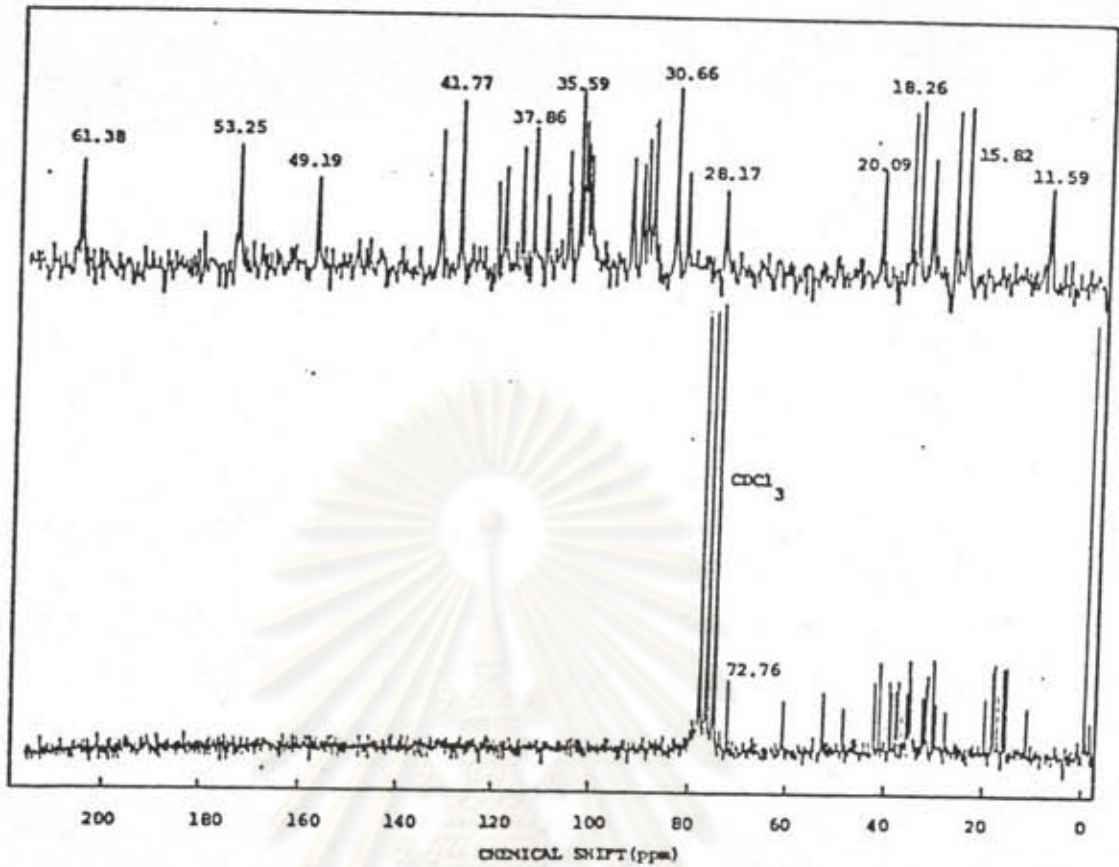


จากโปรตอน เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม (รูปที่ 41) แสดงสัญญาณที่ 0.86, 0.97, 0.99, 1.17 ppm (รวมทั้งหมด 24H) เป็นสัญญาณของหมู่  $\text{CH}_3$  ที่ 1.26–1.65 ppm (รวมทั้งหมด 27H) แสดง  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$  ของสารจำพวกไตรเทอร์พีนอยด์ที่ 3.72 ppm (s, 1H) แสดง  $-\text{CH}-\text{OH}$



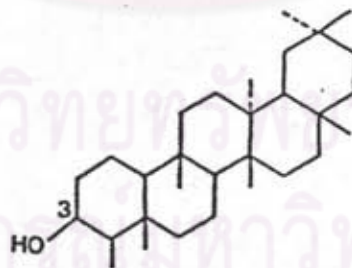
รูปที่ 41 โปรตอน เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 5ก

จากการบอณ-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม (รูปที่ 42) แสดงสัญญาณที่ 72.76 ของคาร์บอนที่ต่อกับ OH และยังมีสัญญาณอื่น ๆ ในช่วง 11.59–61.38 ppm ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับ friedelan-3 $\beta$ -ol (42) และอาศัยข้อมูลของคาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของ friedelan-3 $\beta$ -yl-acetate (40) ทำให้สามารถกำหนดสัญญาณที่เกิดขึ้น ดังแสดงในตารางที่ 43



รูปที่ 42 คาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 5ก

ตารางที่ 43 คาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 5ก



ตำแหน่งคาร์บอน	สาร 5ก	friedelan-3β-ol (40,42)
C <sub>1</sub>	16.41	16.43
C <sub>2</sub>	35.21	35.28
C <sub>3</sub>	72.76	72.77
C <sub>4</sub>	49.90	49.28
C <sub>5</sub>	37.86	37.90
C <sub>6</sub>	41.77	41.81

ตารางที่ 43 (ต่อ)

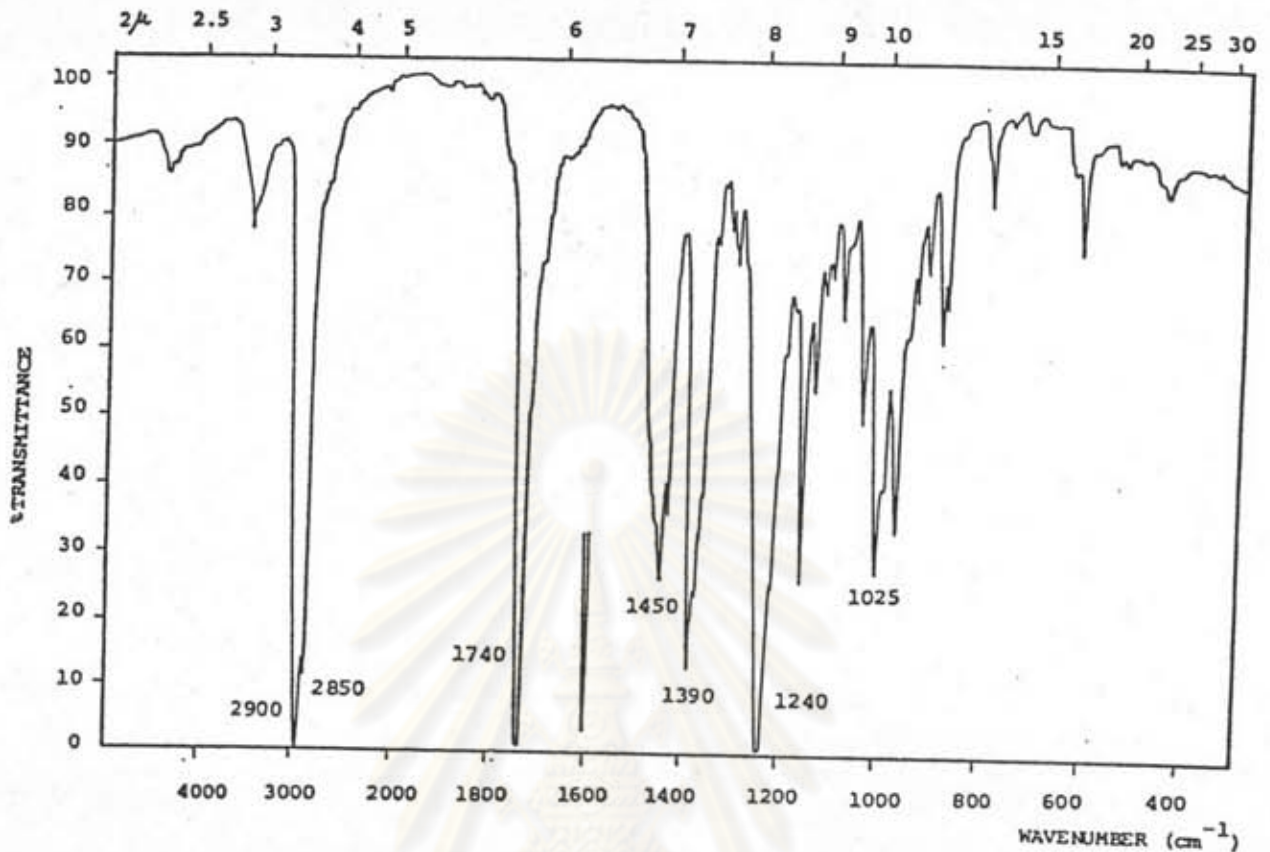
ตำแหน่งคาร์บอน	สาร 5ก	friedelan-3B-ol (40,42)
C <sub>7</sub>	17.33	17.60
C <sub>8</sub>	53.25	53.25
C <sub>9</sub>	37.16	37.17
C <sub>10</sub>	61.38	61.44
C <sub>11</sub>	35.38	35.63
C <sub>12</sub>	30.66	30.69
C <sub>13</sub>	38.41	38.35
C <sub>14</sub>	39.71	39.72
C <sub>15</sub>	32.34	32.40
C <sub>16</sub>	36.13	36.15
C <sub>17</sub>	30.07	30.08
C <sub>18</sub>	42.85	42.91
C <sub>19</sub>	35.59	35.39
C <sub>20</sub>	28.17	28.22
C <sub>21</sub>	32.83	32.90
C <sub>22</sub>	39.28	39.31
C <sub>23</sub>	11.59	11.59
C <sub>24</sub>	15.82	15.84
C <sub>25</sub>	18.26	18.27
C <sub>26</sub>	18.64	18.66
C <sub>27</sub>	20.09	20.13
C <sub>28</sub>	32.13	32.12
C <sub>29</sub>	35.05	35.04
C <sub>30</sub>	31.80	31.81

จากข้อมูลทางสเปกโทรสโกปี แสดงว่าสาร 5ก น่าจะเป็น friedelan-3B-ol (C<sub>30</sub>H<sub>52</sub>O) เพื่อที่จะยืนยันสูตรโครงสร้างให้แน่นอนจึงเตรียมอนุพันธ์แอซีเตตของสาร 5ก ให้ชื่อว่าสาร 5ก แอซีเตต

สาร 5ก แอซีเตต เป็นผลึกรูปเข็มยาว สีขาว มีจุดหลอมเหลว 293.0-294.0 °C เมื่อนำมาทำที่แอลซีทว่ามีค่า R<sub>f</sub> เท่ากับ 0.82 (ซิลิกาเจล/กลอโรฟอร์ม) อินฟราเรดสเปกตรัม



(รูปที่ 43) แสดงการดูดกลืนที่สำคัญ ดังตารางที่ 44



รูปที่ 43 อินฟราเรด สเปกตรัมของสาร 5g แอซีเตต

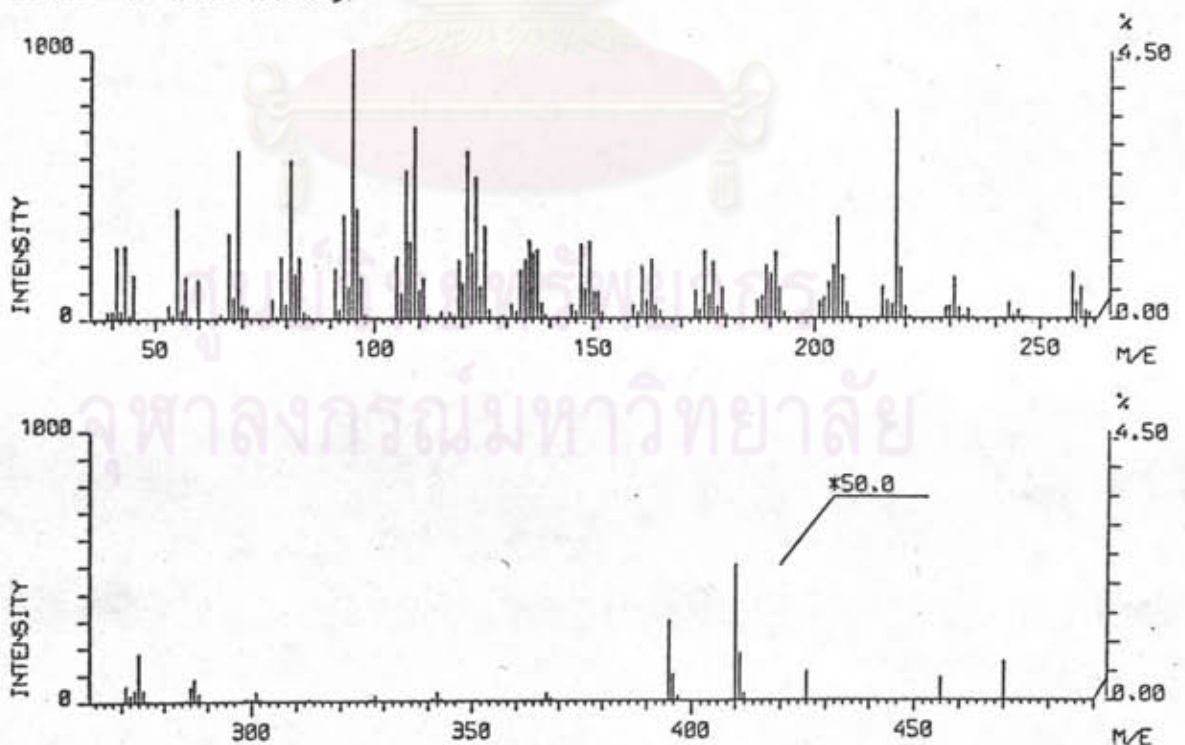
ตารางที่ 44 อินฟราเรดสเปกตรัมของสาร 5g แอซีเตต

แถบการดูดกลืน ( $\text{cm}^{-1}$ )	ความเข้ม	แสดงลักษณะ
2900, 2850	สูง	C-H สันแบบยืดของ $\text{CH}_3$ , $\text{CH}_2$
1740	สูง	C=O สันแบบยืดของ $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{C}$
1450	สูง	C-H สันแบบงอของ $\text{CH}_3$ , $\text{CH}_2$
1390	สูง	C-H สันแบบงออย่างมีสมมาตรของ $\text{CH}_3$
1240, 1025	สูง	$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}$ สันแบบยืดและ $\text{O}-\text{C}$ สันแบบยืดของ $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}$

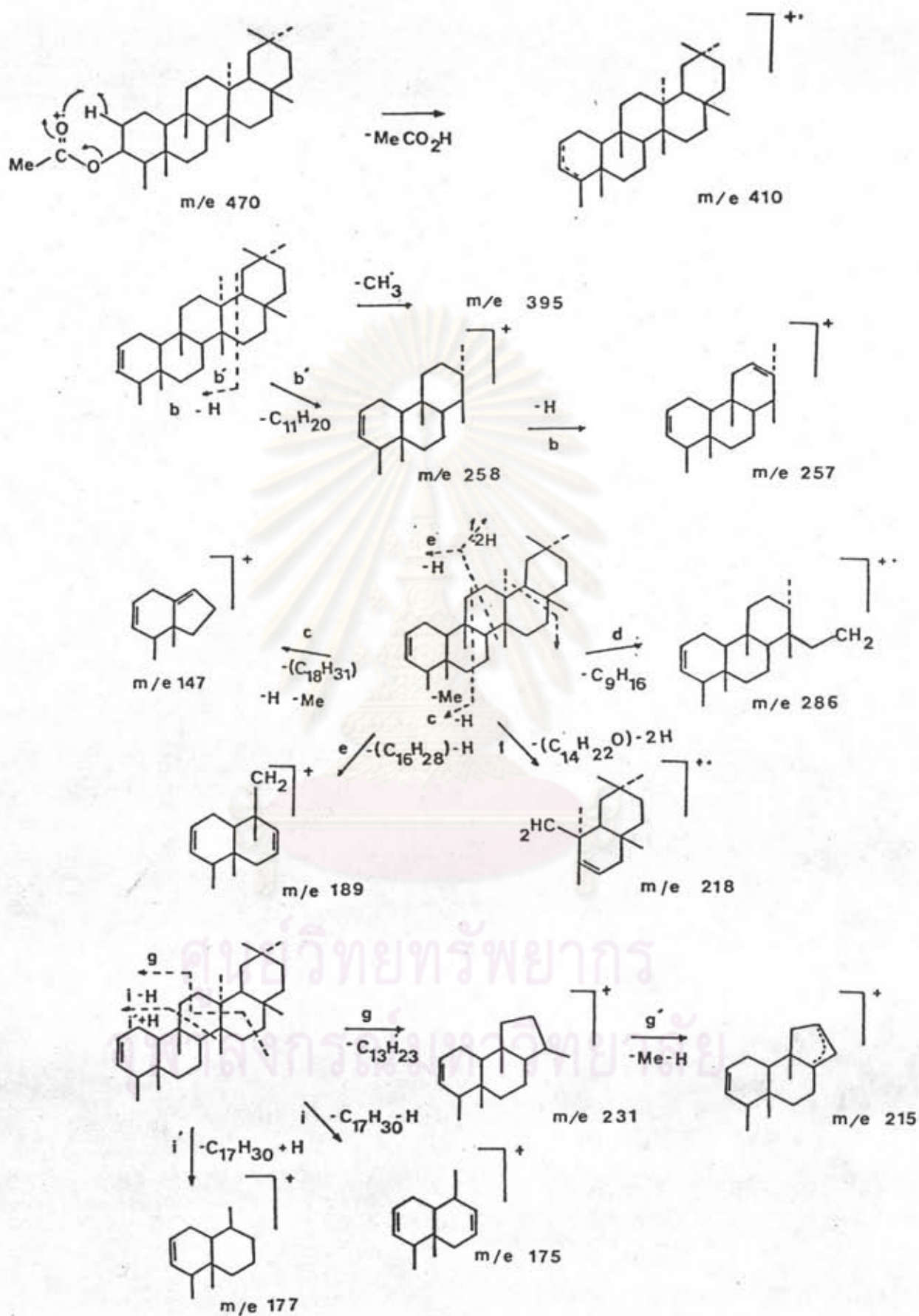
จากอินฟราเรดสเปกตรัมพบแถบการดูดกลืนของแอสีเตตที่ 1740, 1240, 1025  $\text{cm}^{-1}$  ไม่พบแถบการดูดกลืนของหมู่ทำหน้าที่อื่นเลย ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบทางเคมีกับรีเอเจนต์ต่าง ๆ เช่น กับ 2,4-dinitrophenylhydrazine ไม่ให้ตะกอนสีเหลือง แสดงว่าแถบการดูดกลืนที่ 1740  $\text{cm}^{-1}$  ไม่ใช่คาร์บอนิลของคีโตนหรือแอลดีไฮด์ ไม่พอกจางสีสารละลาย 0.1%  $\text{KMnO}_4$  และ 3%  $\text{Br}_2$  ใน  $\text{CCl}_4$  แสดงว่าไม่มีพันธะคู่ ไม่เปลี่ยนสีสารละลาย 1%  $\text{FeCl}_3$  แสดงว่าไม่เป็นสารจำพวกฟีนอล เมื่อทดสอบปฏิกิริยาของ Liebermann-Burchard พบว่าให้สีม่วง แสดงว่าเป็นไตรเทอร์พีนอยด์ที่มีหมู่แอสีเตตในโมเลกุล

จากการวิเคราะห์หาธาตุด้วยเครื่องวิเคราะห์ธาตุ พบ C 81.95%, H 11.77% จากแมสสเปกตรัม (รูปที่ 44) พบไอออนเชิงโมเลกุลหรือมวลโมเลกุล 470 ดังนั้นสูตรโมเลกุลน่าจะเป็น  $\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{O}_2$  (การคำนวณได้ C 81.70%, H 11.49%)

จากแมสสเปกตรัมของสาร 5ก แอสีเตต นอกจากพบไอออนเชิงโมเลกุล ( $\text{M}^+$ ) ที่ m/e 470 (การคำนวณสำหรับ  $\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{O}_2$  คือ 470.78) แล้วยังพบไอออนขึ้นส่วนที่เนื่องจากการสูญเสียหมู่แอสีเตต ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{COOH}$ ) ที่ m/e 410 นอกจากนี้ยังพบไอออนขึ้นส่วนที่ m/e 395, 286, 258, 231, 218, 189, 177, 175, 147 ไอออนขึ้นส่วนเหล่านี้เกิดจากการแตกเป็นขึ้นส่วน ดังแผนภาพที่ 9



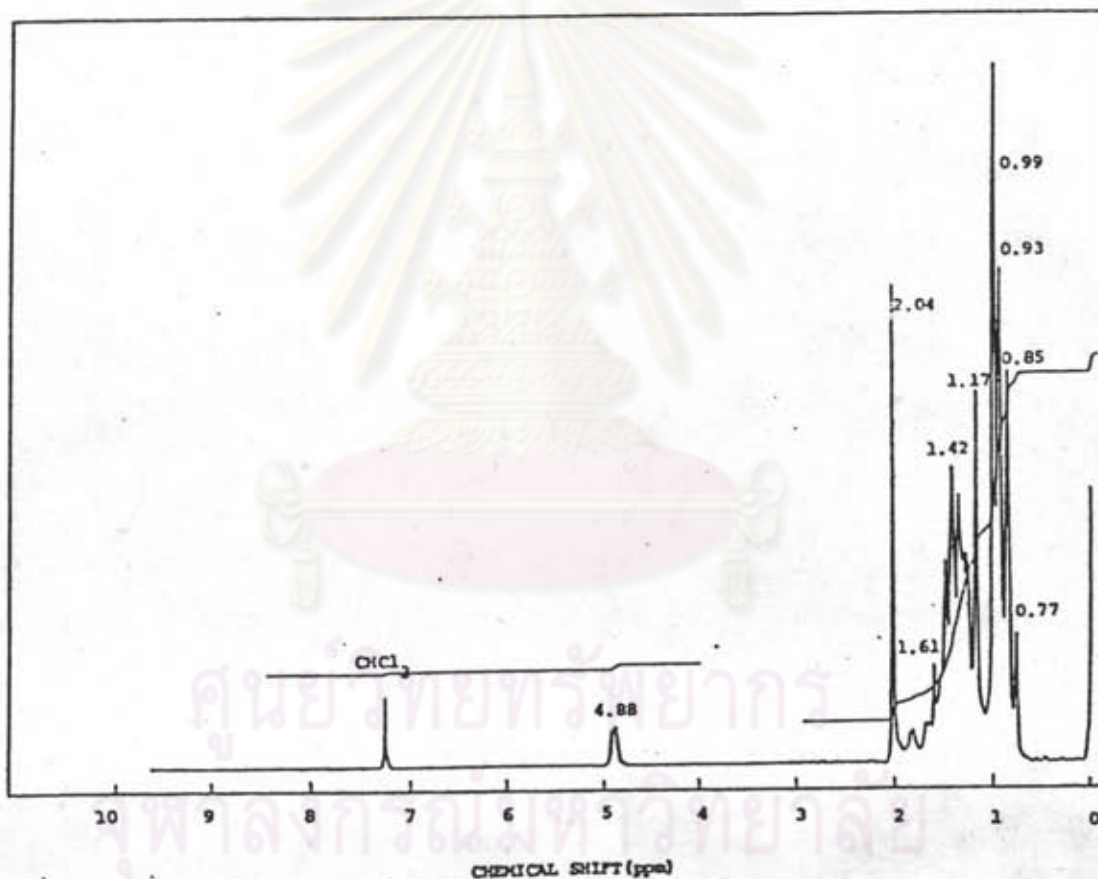
รูปที่ 44 แมสสเปกตรัมของสาร 5ก แอสีเตต



แผนภาพที่ 9 รูปแบบการแตกเป็นชิ้นส่วนของสาร 5 $\alpha$  แอซีเตด



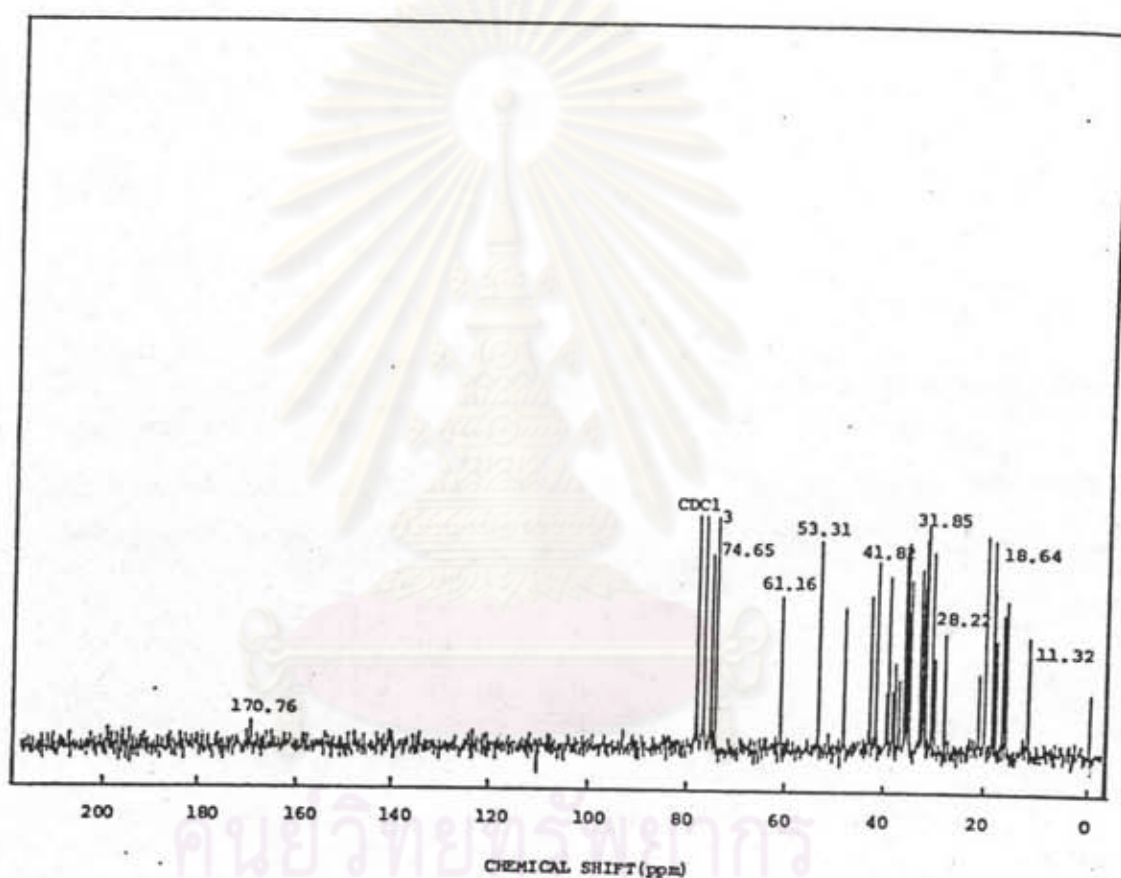
โปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม (รูปที่ 45) แสดงสัญญาณที่ 0.77, 0.85, 0.93, 0.99, 1.17 ppm (รวมทั้งหมด 24H) เป็นสัญญาณของหมู่  $\text{CH}_3$  8 หมู่ ช่วง 1.27-1.83 ppm (รวมทั้งหมด 26H) แสดงหมู่  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$  ของสารจำพวกไตรเทอร์พีนอยด์ ที่ 2.04 ppm (s, 3H) แสดงเมทิลโปรตอนของหมู่แอซีเตต และที่ 4.88 ppm (s, 1H) เป็นสัญญาณของโปรตอนที่อยู่บนคาร์บอนที่ติดกับหมู่แอซีเตต จะเห็นว่าโปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของอนุพันธ์แอซีเตตต่างจากสเปกตรัมของสาร 5ก เนื่องจากมีสัญญาณที่ 2.04 ppm เพิ่มขึ้น ซึ่งแสดงว่ามีหมู่แอซีเตตเกิดขึ้นจริง ส่วนสัญญาณที่ 3.72 ppm ที่แสดง  $\text{CH-OH}$  ของสาร 5ก หายไป เนื่องจากอนุพันธ์แอซีเตตที่ได้ไม่มีส่วนที่เป็น  $\text{-OH}$  ในโมเลกุลอีกต่อไป



รูปที่ 45 โปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 5ก แอซีเตต

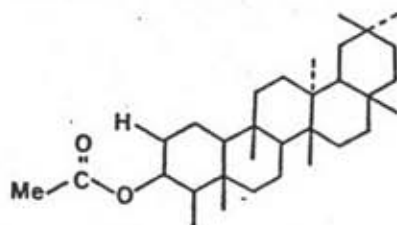
จากการบอณ-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 5ก แอซีเตต (รูปที่ 46) เมื่อนำมาเปรียบเทียบกับคาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 5ก พบว่าสเปกตรัมของสาร 5ก แอซีเตต แสดงสัญญาณเพิ่มขึ้นที่ 170.76 ppm อันเนื่องมาจากคาร์บอนิลของหมู่แอซีเตต ส่วน

สัญญาณที่ 72.76 ppm ของ  $C_3$  ที่เคยปรากฏในสเปกตรัมของสาร 5ก เลื่อนมาอยู่ที่ 74.65 ppm ในสเปกตรัมของสาร 5ก แอซีเตต ที่เป็นเช่นนี้ก็เพราะ  $C_3$  แต่เดิมตั้งอยู่กับหมู่ไฮดรอกซี เปลี่ยนไปต่อกับหมู่แอซีเตต ทำให้มีค่ามากกว่าเดิมประมาณ 1-2 ppm (43) นอกจากนั้นสัญญาณในช่วง 11.32-61.16 ppm แสดง  $CH_3$ ,  $CH_2$ ,  $CH$ ,  $C$  ของไตรเทอร์พีนอยด์ ดังแสดงในตารางที่ 45 ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับคาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของ friedelan-3 $\beta$ -yl-acetate (42) พบว่าเหมือนกัน



รูปที่ 46 คาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 5ก แอซีเตต

ตารางที่ 45 การบ่งชี้-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 5 ก แอซีเตต

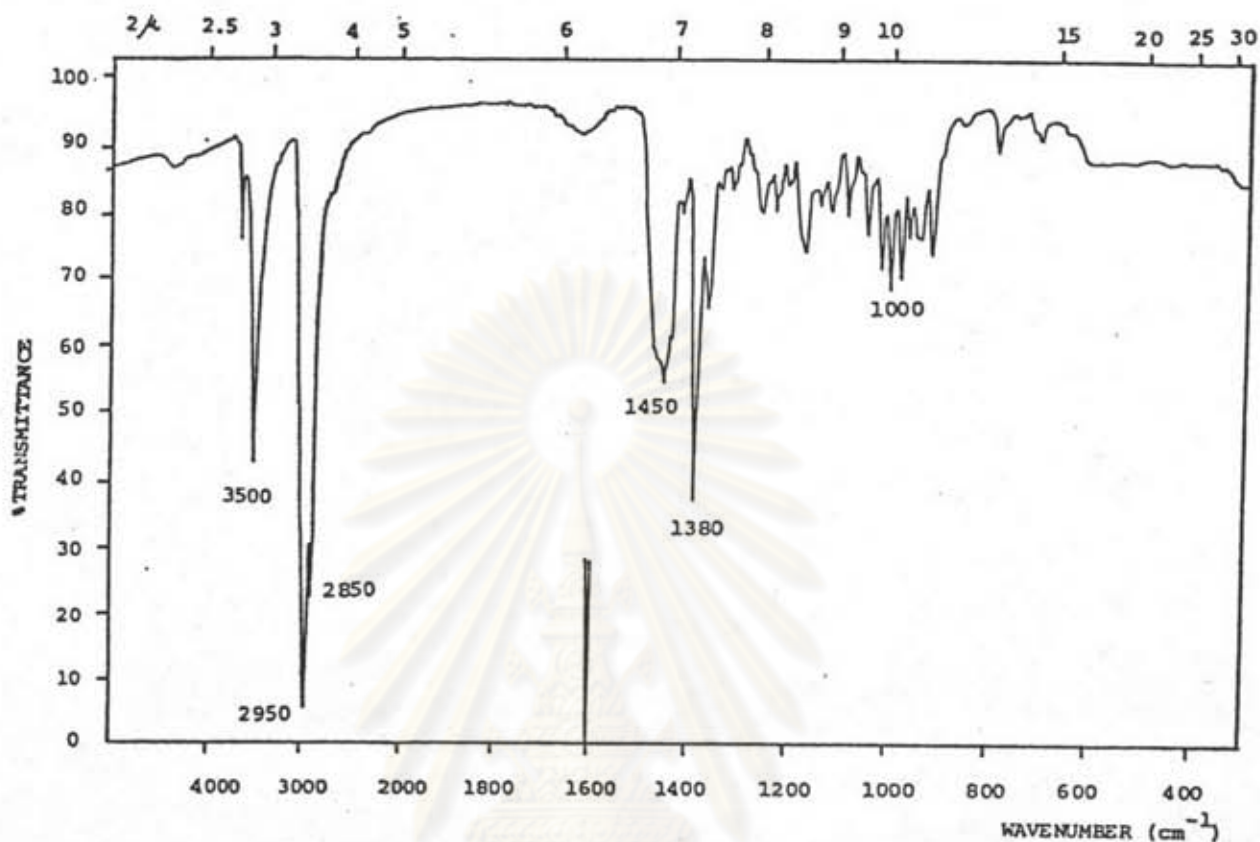


ตำแหน่งคาร์บอน	สาร 5 ก แอซีเตต	friedelan-3β-yl-acetate (42)
C <sub>1</sub>	16.47	16.3
C <sub>2</sub>	32.34	32.1
C <sub>3</sub>	74.65	74.5
C <sub>4</sub>	48.22	48.0
C <sub>5</sub>	38.05	37.8
C <sub>6</sub>	41.82	41.6
C <sub>7</sub>	17.77	17.6
C <sub>8</sub>	53.31	53.1
C <sub>9</sub>	37.22	37.0
C <sub>10</sub>	61.16	60.9
C <sub>11</sub>	35.43	35.3
C <sub>12</sub>	30.72	30.5
C <sub>13</sub>	38.52	38.3
C <sub>14</sub>	39.76	39.6
C <sub>15</sub>	32.45	32.3
C <sub>16</sub>	36.19	36.0
C <sub>17</sub>	30.12	29.9
C <sub>18</sub>	43.01	42.8
C <sub>19</sub>	35.70	35.5
C <sub>20</sub>	28.22	28.1
C <sub>21</sub>	32.99	32.8
C <sub>22</sub>	39.33	39.2
C <sub>23</sub>	11.32	11.2
C <sub>24</sub>	15.82	15.7
C <sub>25</sub>	18.31	18.1





3.4.5.2 สาร 5 ข เป็นผลึกรูปสี่เหลี่ยมแบนวาว สีขาว มีจุดหลอมเหลว 288.0-290.0 °C อินฟราเรดสเปกตรัม (รูปที่ 47) แสดงการดูดกลืนที่สำคัญดังแสดงในตารางที่ 46



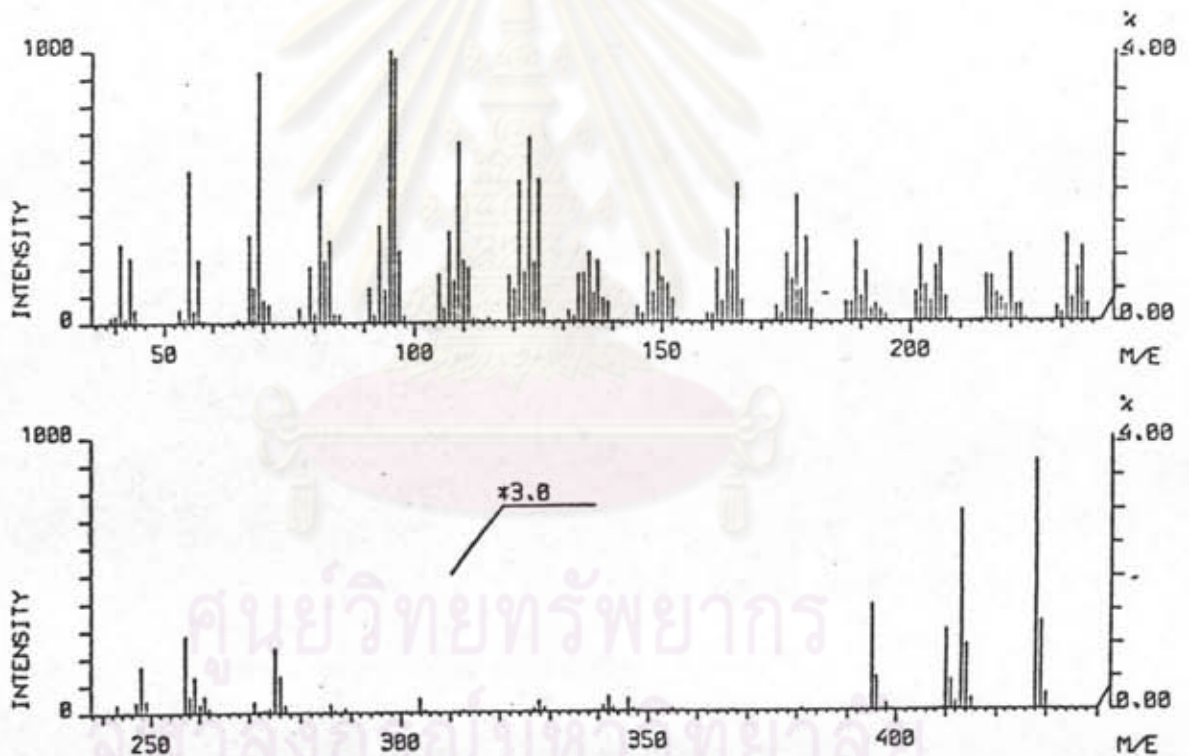
รูปที่ 47 อินฟราเรดสเปกตรัมของสาร 5 ข

ตารางที่ 46 อินฟราเรดสเปกตรัมของสาร 5 ข

แถบการดูดกลืน ( $\text{cm}^{-1}$ )	ความเข้ม	แสดงลักษณะ
3500	สูง	O-H สั่นแบบยืดของ R-OH
2950, 2850	สูง	C-H สั่นแบบยืดของ $\text{CH}_3$ , $\text{CH}_2$
1450	ปานกลาง	C-H สั่นแบบงอของ $\text{CH}_3$ , $\text{CH}_2$
1380, 1360	สูง	C-H สั่นแบบงออย่างมีสมมาตรของ $\text{CH}_3$
1030, 1000	ปานกลาง	C-O สั่นแบบยืด และ O-H สั่นแบบงอ (คู่ควบ)

จากอินฟราเรดสเปกตรัมพบแถบการดูดกลืนของแอลกอฮอล์ที่  $3500, 1030, 1000 \text{ cm}^{-1}$  แถบการดูดกลืนของคาร์บอนิลของคีโคนที่  $1710 \text{ cm}^{-1}$  หายไป เมื่อทดสอบกับ 2,4-dinitro-phenylhydrazine ไม่ให้ตะกอนสีเหลือง แสดงว่าสาร 5 ข ไม่เป็นคีโตน แต่สาร 5 ข ยังคงให้สีม่วงกับปฏิกิริยาของ Liebermann-Burchard แสดงว่าสาร 5 ข เป็นไตรเทอร์พีนอยด์ ที่มีโครงสร้างเป็นแอลกอฮอล์

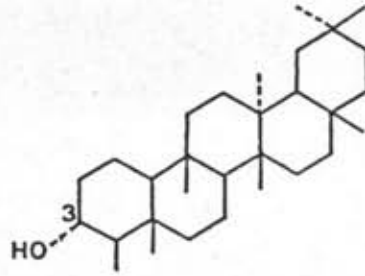
จากแมสสเปกตรัม (รูปที่ 48) พบไอออนเชิงโมเลกุล ( $M^+$ ) ที่  $m/e$  428 (การคำนวณสำหรับ  $C_{30}H_{52}O$  คือ 428.75) และไอออนชิ้นส่วนที่  $m/e$  413 ( $M^+-CH_3$ ), 304 ( $M^+-C_9H_{16}$ ), 275 ( $M^+-C_{11}H_{20}-H$ ), 233 ( $M^+-C_{13}H_{23}-CH_3-H$ ), 205 ( $M^+-C_{15}H_{26}O$ ), 193 ( $M^+-C_{17}H_{30}-H$ ), 165 ( $M^+-C_{18}H_{31}-H-CH_3$ )



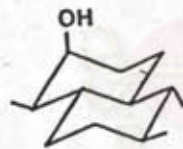
รูปที่ 48 แมสสเปกตรัมของสาร 5 ข

จากอินฟราเรดสเปกตรัมและแมสสเปกตรัมของสาร 5 ข พบว่ามีลักษณะเหมือนกับ friedelan-3 $\beta$ -ol แต่สาร 5 ข มีจุดหลอมเหลวสูงกว่า คือมีจุดหลอมเหลวเท่ากับ  $288.0-290.0^{\circ}C$  ซึ่งเท่ากับจุดหลอมเหลวของ friedelan-3 $\alpha$ -ol (9) ดังนั้นสาร 5 ข น่าจะเป็น friedelan-3 $\alpha$ -ol ( $C_{30}H_{52}O$ ) ซึ่งมีสูตรโครงสร้างดังนี้





สรุปได้ว่า การรีดิวซ์สาร 5 ได้สาร 5 ก และสาร 5 ข ซึ่งมีโครงสร้างเป็นไอโซเมอร์กัน สาร 5 ก เป็นแอลกอฮอล์ในรูปบีตา (β-form) สาร 5 ข เป็นแอลกอฮอล์ในรูปแอลฟา (α-form) ความแตกต่างระหว่าง 2 รูปคือ จุดหลอมเหลวและค่า  $R_f$  ต่างกัน สาร 5 ก มีจุดหลอมเหลว 278.0-280.0 °C สาร 5 ข มีจุดหลอมเหลว 288.0-290.0 °C และค่า  $R_f$  ของสาร 5 ก (0.68) มีค่ามากกว่าสาร 5 ข (0.52) ซึ่งสอดคล้องกับที่เคยมีรายงานผลวิจัย (44) ที่ว่าแอลกอฮอล์ในรูปบีตา มีค่า  $R_f$  สูงกว่ารูปแอลฟา เนื่องจากเกิดการกีดขวาง (steric hindrance) มากขึ้นในรูปบีตา ดังนั้นสาร 5 ก ควรเป็น friedelin-3β-ol และสาร 5 ข เป็น friedelin-3α-ol จริงตามที่คาดไว้ ทำให้ผลการรีดิวซ์สอดคล้องกับที่เคยมีรายงานผลการวิจัย (45) ที่ว่าถ้ารีดิวซ์ friedelin ด้วย  $\text{NaBH}_4$  จะให้สารผสม friedelin-3β-ol และ friedelin-3α-ol ในอัตราส่วน 4 : 1 โดยประมาณ

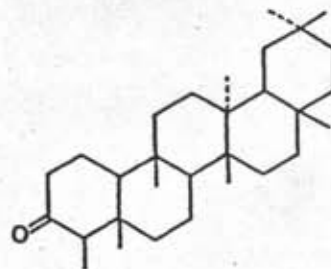


รูปบีตา



รูปแอลฟา

จากข้อมูลทางสเปกโทรสโกปีและการเตรียมอนุพันธ์ต่าง ๆ ของสาร 5 ทำให้เชื่อแน่ว่าสาร 5 เป็น friedelin ( $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$ ) มีสูตรโครงสร้างดังนี้คือ

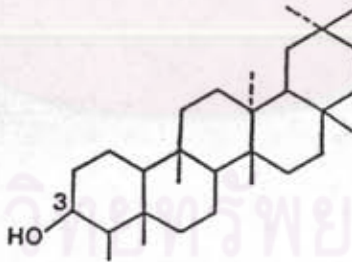


## 3.4.6 สาร 6

สาร 6 เป็นผลึกรูปสี่เหลี่ยมแบนขาว สีขาว มีจุดหลอมเหลว  $278-280^{\circ}\text{C}$  เมื่อทำที่แอลซีร่วมกับสาร 5n (friedelan-3 $\beta$ -ol) พบว่ามีค่า  $R_f$  เท่ากันคือ 0.68 (ซิลิกาเจล/คลอโรฟอร์ม) และเมื่อหาจุดหลอมเหลวร่วมกับสาร 5n ให้จุดหลอมเหลวเท่ากับ  $278.0-280.0^{\circ}\text{C}$  ซึ่งเท่ากับ friedelan-3 $\beta$ -ol ดังนั้นสาร 6 ควรเป็นสารเดียวกับสาร 5n คือ friedelan-3 $\beta$ -ol

เนื่องจากสาร 6 มีโครงสร้างเป็นแอลกอฮอล์ จึงพิสูจน์โครงสร้างโดยการเตรียมอนุพันธ์แอซีเตตของสาร 6

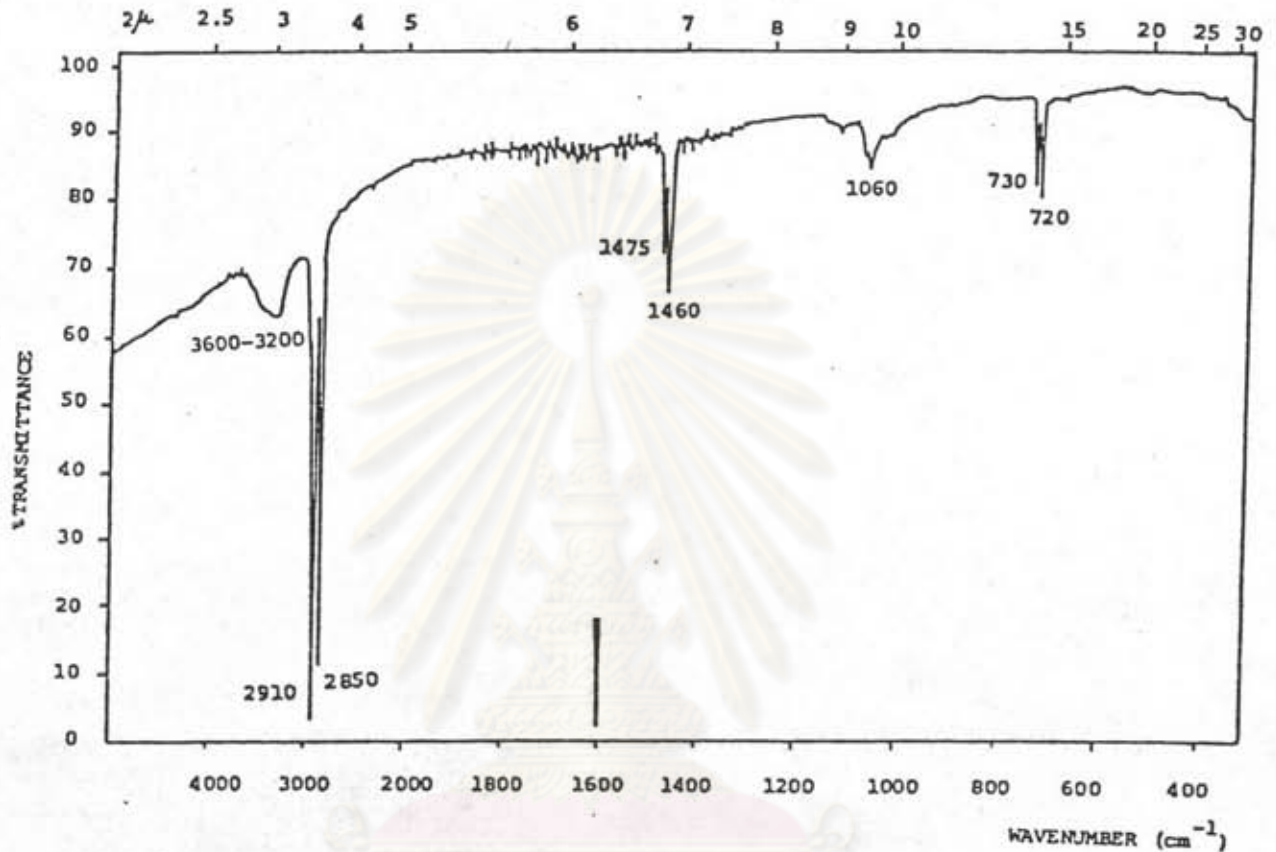
อนุพันธ์แอซีเตตของสาร 6 เป็นผลึกรูปเข็มขาว สีขาว มีจุดหลอมเหลว  $293.0-294.0^{\circ}\text{C}$  เมื่อทำที่แอลซีมีค่า  $R_f$  เท่ากับ 0.82 (ซิลิกาเจล/คลอโรฟอร์ม) เมื่อทำที่แอลซีร่วมกับสาร 5n แอซีเตตพบว่ามีค่า  $R_f$  เท่ากัน นอกจากนี้จุดหลอมเหลวผสมระหว่างสาร 5n แอซีเตตและอนุพันธ์แอซีเตตของสาร 6 ยังมีค่าเท่าเดิมคือ  $293.0-294.0^{\circ}\text{C}$  ดังนั้นอนุพันธ์แอซีเตตของสาร 6 เป็นสารเดียวกับสาร 5n แอซีเตต คือ friedelan-3 $\beta$ -yl-acetate ดังนั้นสาร 5 จึงเป็นสารเดียวกับสาร 5n อย่างแน่นอน คือ friedelan-3 $\beta$ -ol ( $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_2$ ) มีสูตรโครงสร้างดังนี้คือ



ศูนย์วิจัยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## 3.4.7 สาร 7

สาร 7 มีลักษณะเป็นผงละเอียดสีขาว มีจุดหลอมเหลว  $81.0-84.0^{\circ}\text{C}$  อินฟราเรดสเปกตรัม (รูปที่ 49) แสดงการดูดกลืนที่สำคัญดังตารางที่ 47



รูปที่ 49 อินฟราเรดสเปกตรัมของสาร 7

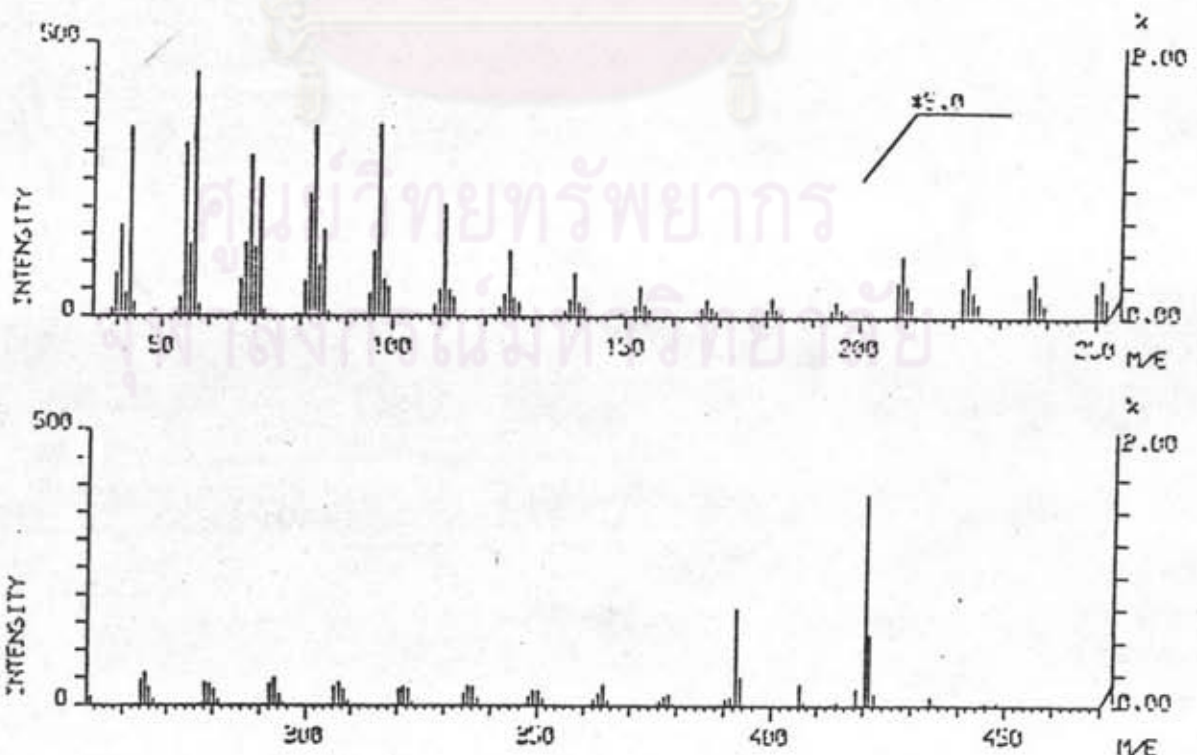
ตารางที่ 47 อินฟราเรดสเปกตรัมของสาร 7

แถบการดูดกลืน ( $\text{cm}^{-1}$ )	ความเข้ม	แสดงลักษณะ
3600-3200	ต่ำ	O-H สั่นแบบยืดของแอลกอฮอล์
2910, 2850	สูง	C-H สั่นแบบยืดของ $\text{CH}_3$ , $\text{CH}_2$
1475, 1460	ต่ำ	C-H สั่นแบบงอของ $\text{CH}_3$ , $\text{CH}_2$
1060	ต่ำ	C-O สั่นแบบยืด และ O-H สั่นแบบงอ (คู่ควบ) ของ $\text{R-OH}$
730, 720	ต่ำ	C-H สั่นแบบงอแบบโค้งของ $(\text{CH}_2)_n, n > 4$



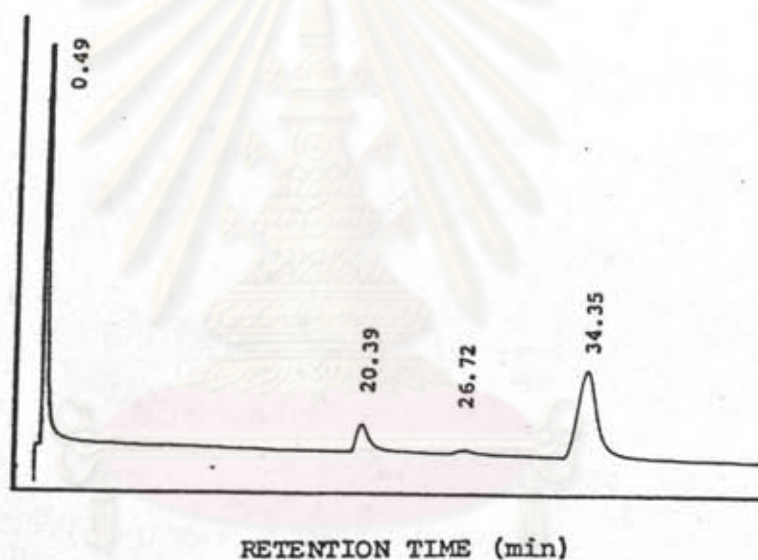
จากอินฟราเรดสเปกตรัมพบว่าหมู่ทำหน้าที่ที่สำคัญเพียงอย่างเดียวคือ แอลกอฮอล์-ปฐมภูมิ โดยมีแถบการดูดกลืนที่  $3600-3200$  และ  $1060$   $\text{cm}^{-1}$  นอกจากนี้พบเพียงแถบการดูดกลืนของ  $\text{CH}_3$  และ  $\text{CH}_2$  โดยเฉพาะที่  $730, 720$   $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นแถบการดูดกลืนของ  $\text{CH}_2$  ที่ต่อกันเป็นโซ่ตรงยาว สาร 7 ไม่มีแถบการดูดกลืนที่แสดงการบอนิลที่ประมาณ  $1710$   $\text{cm}^{-1}$  ไม่มีแถบการดูดกลืนที่แสดงพันธะคู่ในโมเลกุลที่ประมาณ  $3010-3100$   $\text{cm}^{-1}$  และ  $1600-1640$   $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบเมื่อให้ทำปฏิกิริยากับ 2,4-dinitrophenylhydrazine ไม่ให้ตะกอนสีเหลือง ไม่พอกจางสีสารละลาย  $0.1\%$   $\text{KMnO}_4$  และ  $3\%$   $\text{Br}_2$  ใน  $\text{CCl}_4$  ไม่ให้สีกับสารละลาย  $1\%$   $\text{FeCl}_3$  แสดงว่าไม่ใช่สารจำพวกฟีนอล ไม่ให้สีเมื่อทดสอบปฏิกิริยาของ Liebermann-Burchard ดังนั้นสาร 7 ควรเป็นแอลกอฮอล์ลิ้มตัวโซ่ตรงยาว ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับอินฟราเรดสเปกตรัมของแอลกอฮอล์ลิ้มตัวโซ่ตรงยาวทั่วไป (24) พบว่าเหมือนกัน

จากแมสสเปกตรัมของสาร 7 (รูปที่ 50) ไม่พบไอออนเชิงโมเลกุล ( $\text{M}^+$ ) เนื่องจากเป็นแอลกอฮอล์ปฐมภูมิ จึงเกิดการสูญเสียน้ำ ทำให้พบไอออนชิ้นส่วนที่มี  $m/e$  เท่ากับ  $448(\text{M}^+ - (\text{H}_2\text{O}))$ ,  $420(448 - (\text{CH}_2)_2)$ ,  $392(420 - (\text{CH}_2)_2)$ ,  $364(392 - (\text{CH}_2)_2)$  นอกจากนี้ยังพบไอออนชิ้นส่วนที่แสดงแอลิแฟติกโซ่ตรงยาวที่เนื่องจากการสูญเสีย  $\text{CH}_2$  ไปเรื่อย ๆ ที่  $m/e$  99, 85, 71, 57, 43 ซึ่งเป็นลักษณะการแตกเป็นชิ้นส่วนของแอลกอฮอล์ลิ้มตัวโซ่ตรงยาวทั่วไป (25)



รูปที่ 50 แมสสเปกตรัมของสาร 7

จากแมสสเปกตรัมจึงเชื่อว่าสาร 7 ควรเป็นแอลกอฮอล์อิมัลชันตัวโซ่ตรงยาวที่มีมวลโมเลกุล 466 คือ dotriacontanol ( $C_{32}H_{66}O$ ) เมื่อนำสาร 7 มาทำที่แอลซีให้เพียงจุดเดียว แต่เนื่องจากจุดหลอมเหลวของสาร 7 ต่ำกว่าจุดหลอมเหลวของ  $C_{32}H_{66}O$  ( $89^{\circ}C$ ) และมีช่วงการหลอมเหลวกว้างมาก แสดงว่าสาร 7 ไม่น่าจะเป็นสารเดี่ยวบริสุทธิ์ น่าจะเป็นสารผสมที่มีโครงสร้างคล้ายคลึงกันและมีมวลโมเลกุลใกล้เคียงกัน ดังนั้นจึงนำสาร 7 มาวิเคราะห์ด้วยจีแอลซีโดยเปรียบเทียบกับกราฟการเทียบมาตรฐานของแอลกอฮอล์อิมัลชันตัวโซ่ตรงยาวมาตรฐาน 5 สาร (ดูรายละเอียดในภาคผนวก ง หน้า 222) พบว่าสาร 7 ให้แก๊สโครมาโทแกรม (รูปที่ 51) ที่มีค่า retention time เท่ากับ 20.39, 26.72, 34.35 นาที ซึ่งเท่ากับแอลกอฮอล์อิมัลชันตัวโซ่ตรงยาวที่มีจำนวนคาร์บอนเท่ากับ 30-32 คาร์บอน ดังแสดงในตารางที่ 48

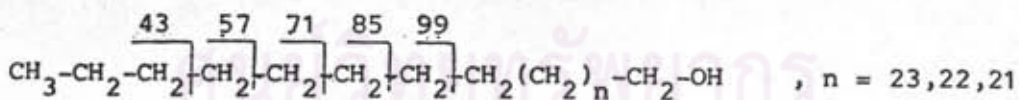
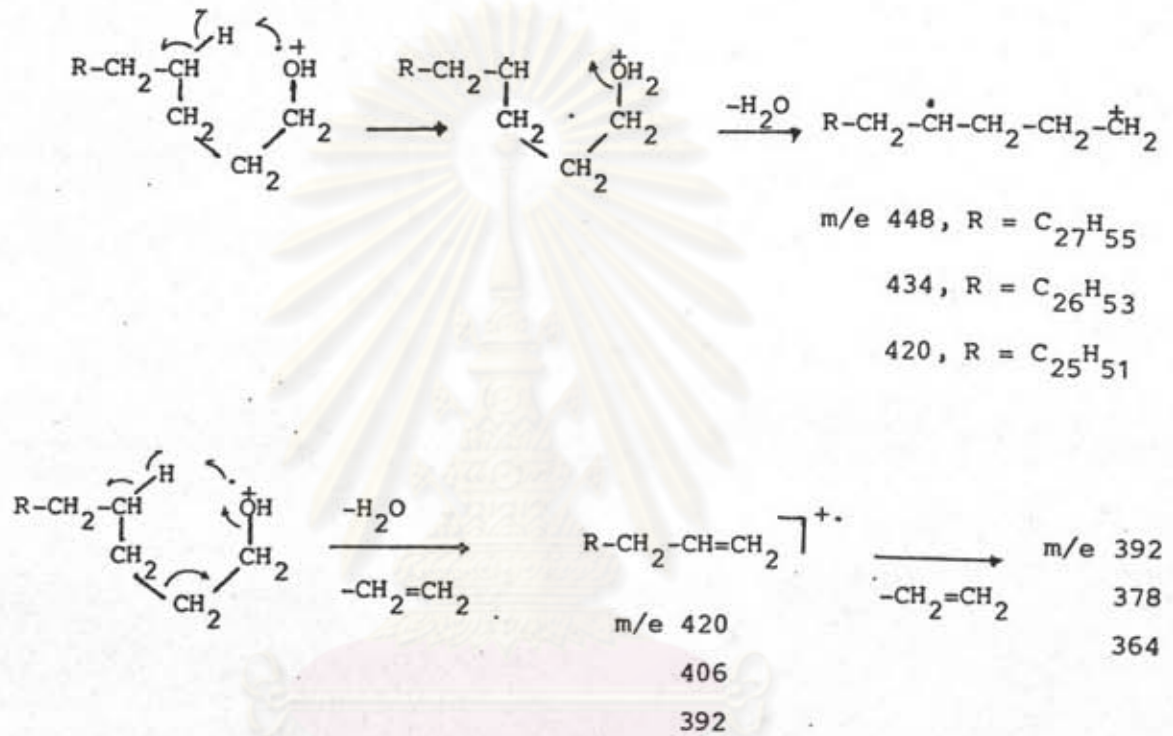


รูปที่ 51 แก๊สโครมาโทแกรมของสาร 7

ตารางที่ 48 Retention time ของสาร 7

Retention time (นาที)	Log retention time	จำนวนคาร์บอน
20.39	1.31	30
26.72	1.43	31
34.35	1.54	32

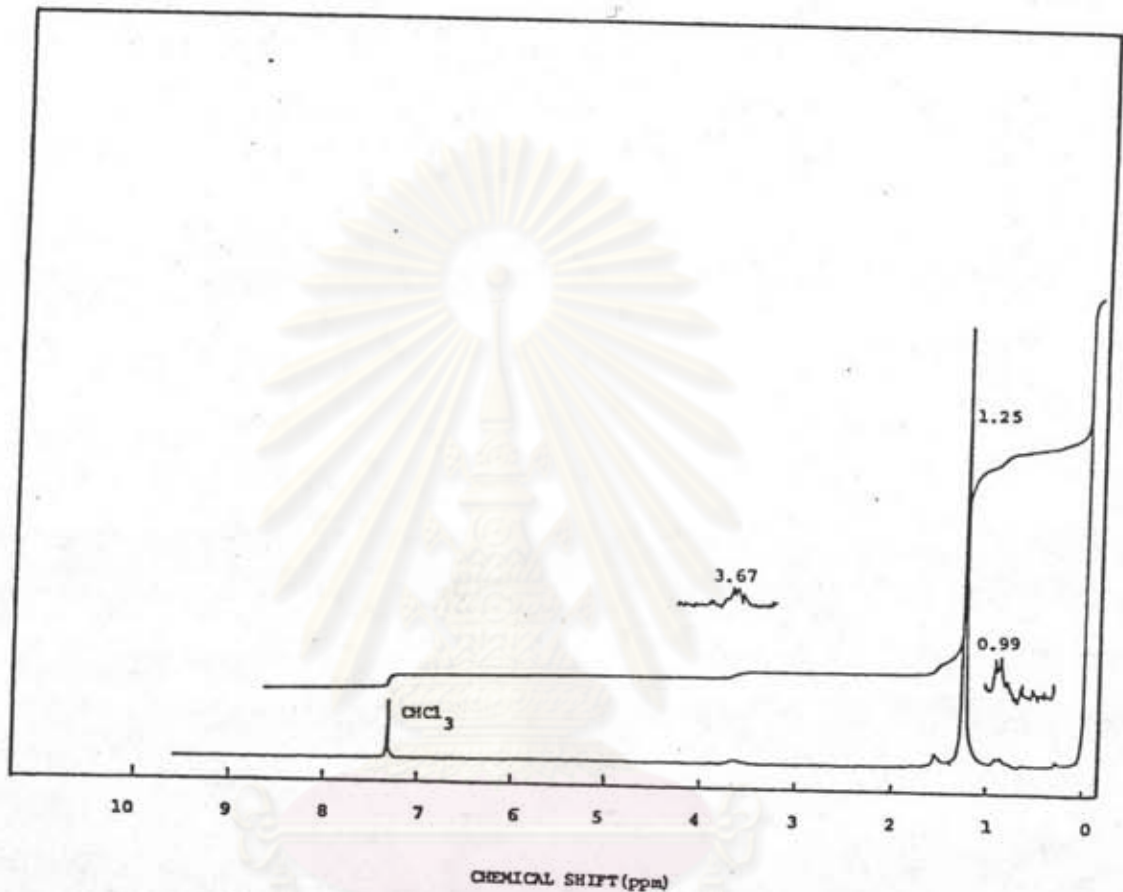
จากจีแอลซีพบว่าสาร 7 เป็นของผสมแอลกอฮอล์อิ่มตัวโซ่ตรงยาว 3 ชนิด คือ  $C_{30}H_{62}O$ ,  $C_{31}H_{64}O$  และ  $C_{32}H_{66}O$  ดังนั้นแมสสเปกตรัมของสาร 7 (รูปที่ 50) ควรแสดง  $M^+ - H_2O$  ของสารทั้ง 3 ชนิด ซึ่งเมื่อกลับไปพิจารณาแมสสเปกตรัมอีกครั้งหนึ่งพบว่าให้  $M^+ - H_2O$  ที่  $m/e$  420, 434 และ 448 ตามลำดับ ดังที่คาดไว้และพบไอออนขึ้นส่วนของทั้ง 3 สาร ที่  $m/e$  420, 406, 392, 378, 364, 99, 85, 71, 57, 43 มีรูปแบบการแตกเป็นชิ้นส่วน ดังแสดงในแผนภาพที่ 10



แผนภาพที่ 10 รูปแบบการแตกเป็นชิ้นส่วนของสาร 7

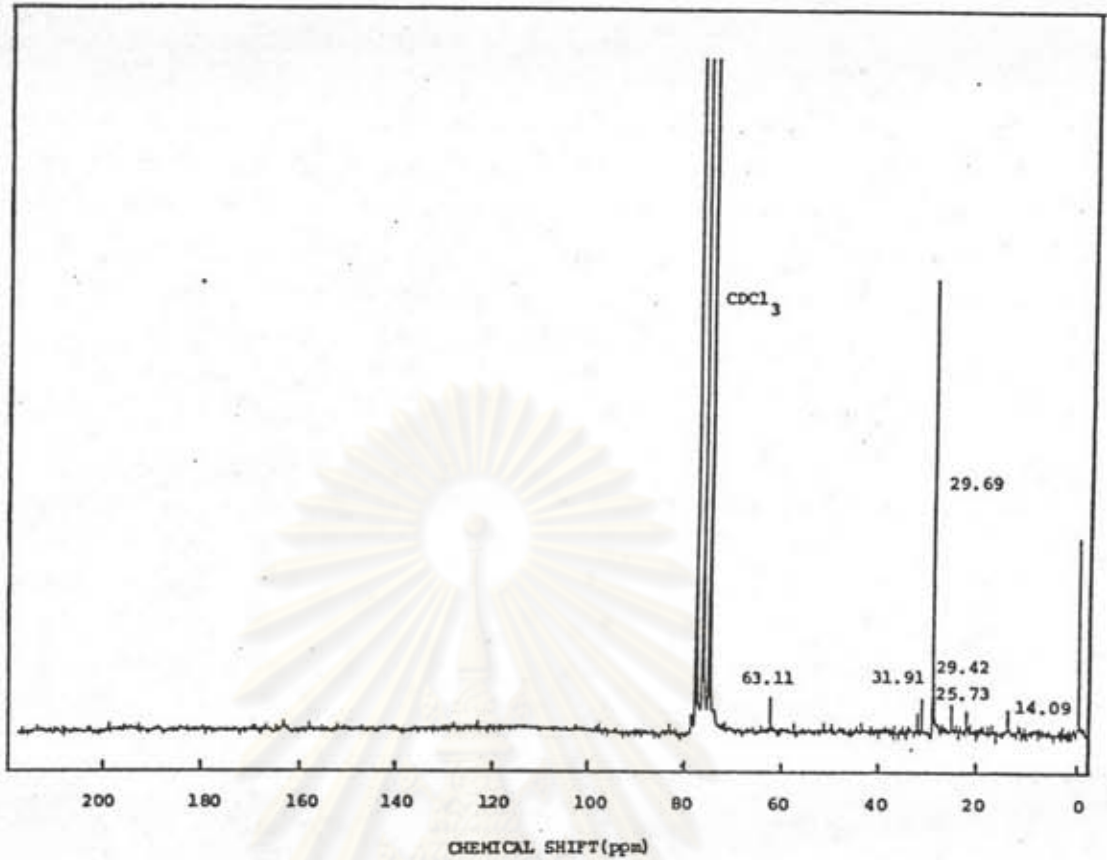


จากโปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 7 (รูปที่ 52) พบสัญญาณที่ 0.93 ppm แสดง  $\text{CH}_3$  ที่ 1.25 ppm แสดง  $-(\text{CH}_2)_n-$  ที่ 1.57 ppm แสดง  $-\text{H}_2\text{C}-\text{OH}$  และที่ 3.67 ppm แสดง  $-\text{CH}_2-\text{OH}$  เมื่อเทียบกับสเปกตรัมของแอลกอฮอล์อิ่มตัวโซ่ตรงยาว (26) พบว่าเหมือนกัน



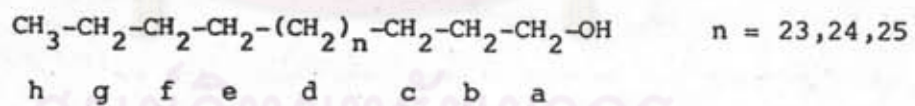
รูปที่ 52 โปรตอน เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 7

จากคาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 7 (รูปที่ 53) แสดงสัญญาณในช่วง 14.31-32.81 ppm เป็นสัญญาณของ  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  และที่ 63.10 ppm แสดง  $-\text{CH}_2-\text{OH}$  ซึ่งเหมือนกับสเปกตรัมของแอลกอฮอล์อิ่มตัวโซ่ตรงยาวทั่วไป (27) กังแสดงในตารางที่ 49



รูปที่ 53 คาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 7

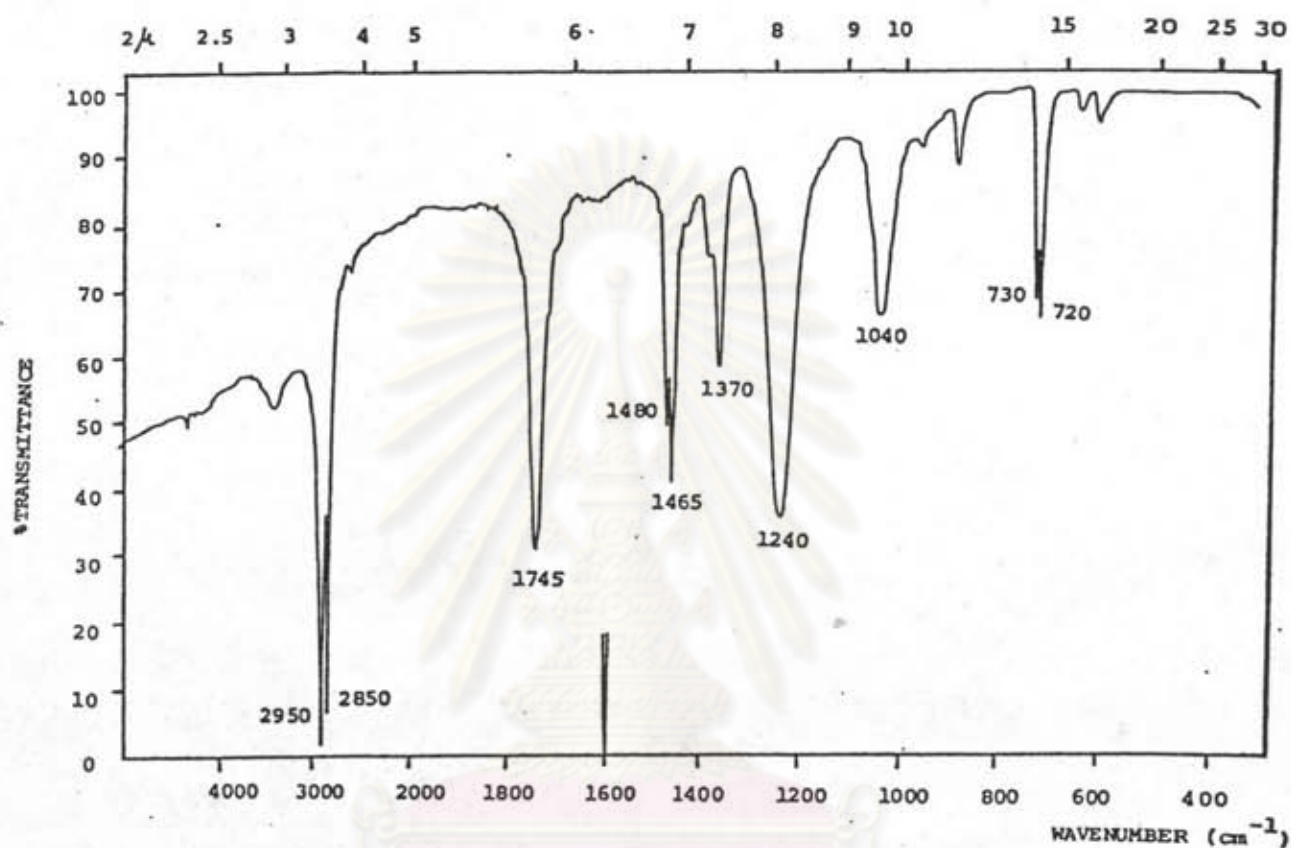
ตารางที่ 49 คาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 7



ตำแหน่งคาร์บอน	เคมีคัลชิฟท์ของสาร 7
C <sub>a</sub>	63.11
C <sub>b</sub>	32.83
C <sub>c</sub>	25.73
C <sub>d</sub>	29.69
C <sub>e</sub>	29.42
C <sub>f</sub>	31.91
C <sub>g</sub>	22.64
Ch	14.09

จากข้อมูลทางสเปกโทรสโกปีทั้งหมดทำให้เชื่อแน่ว่าสาร 7 เป็นแอลกอฮอล์อิ่มตัว  
โซ่ตรงยาว จึงพิสูจน์โครงสร้างด้วยการเตรียมอนุพันธ์เอซีเตด

อนุพันธ์เอซีเตดของสาร 7 เป็นผงละเอียดสีขาว มีจุดหลอมเหลว  $65.0-68.0^{\circ}\text{C}$  อินฟราเรด  
สเปกตรัม (รูปที่ 54) แสดงการดูดกลืนที่สำคัญดังตารางที่ 50



รูปที่ 54 อินฟราเรดสเปกตรัมของอนุพันธ์เอซีเตดของสาร 7

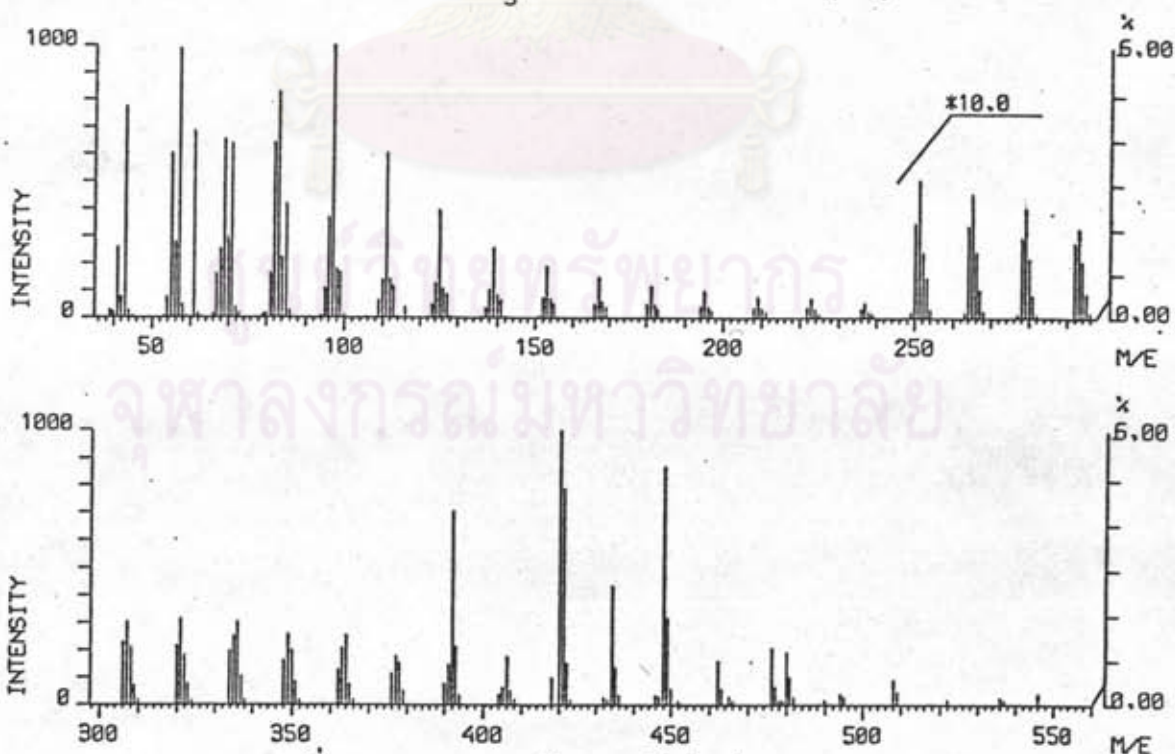
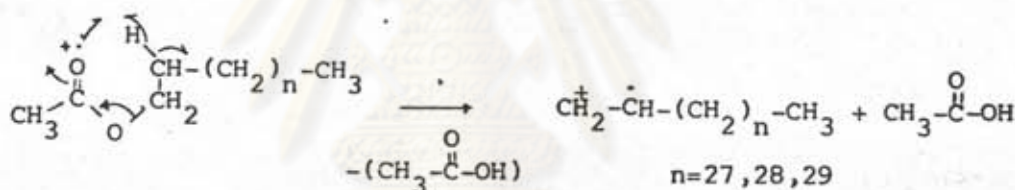
ตารางที่ 50 อินฟราเรดสเปกตรัมของอนุพันธ์เอซีเตดของสาร 7

แถบการดูดกลืน ( $\text{cm}^{-1}$ )	ความเข้ม	แสดงลักษณะ
2950, 2850	สูง	C-H สันแบบยืดของ $\text{CH}_3$ , $\text{CH}_2$
1745	สูง	C=O สันแบบยืดของ $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}$
1480, 1465	ปานกลาง	C-H สันแบบงอของ $\text{CH}_3$ , $\text{CH}_2$
1370	ปานกลาง	C-H สันแบบงออย่างมีสมมาตรของ $\text{CH}_3$
1240, 1040	ปานกลาง	$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}$ สันแบบยืด และ $\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}$ สันแบบยืดของ $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}$
730, 720	ปานกลาง	C-H สันแบบงอแบบโคลงของ $(\text{CH}_2)_n$ , $n > 4$



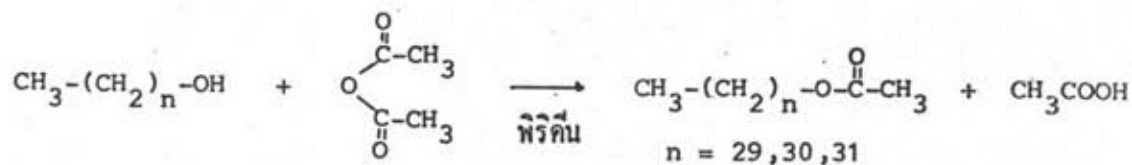
จากอินฟราเรดสเปกตรัมพบแถบการดูดกลืนที่ 1745, 1240 และ 1040  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งแสดงลักษณะสำคัญของหมู่เอซีเตต แถบการดูดกลืนที่แสดงหมู่ไฮดรอกซี บริเวณ 3500-3200  $\text{cm}^{-1}$  หายไป ดังนั้นสารที่เตรียมได้เชื่อว่าเป็นอนุพันธ์เอซีเตตของสาร 7 จริง

จากแมสสเปกตรัม (รูปที่ 55) พบว่าก่อนเตรียมเป็นอนุพันธ์เอซีเตตของสาร 7 มีมวลโมเลกุล 466, 452 และ 438 แต่เมื่อนำมาเตรียมเป็นอนุพันธ์เอซีเตตแล้วมีมวลโมเลกุลเพิ่มขึ้นเป็น 508, 494 และ 480 ตามลำดับ (การคำนวณสำหรับ  $\text{C}_{34}\text{H}_{68}\text{O}_2$ ,  $\text{C}_{38}\text{H}_{66}\text{O}_2$  และ  $\text{C}_{32}\text{H}_{64}\text{O}_2$  คือ 508.92, 494.89 และ 480.86 ตามลำดับ) ซึ่งได้จากมวลโมเลกุลของสาร 7 + 60 ( $\text{CH}_3\text{-C(=O)-OH}$ )-18( $\text{H}_2\text{O}$ ) นอกจากพบไอออนเชิงโมเลกุล ( $\text{M}^+$ ) ของอนุพันธ์เอซีเตตของสาร 7 แล้ว ยังพบไอออนชิ้นส่วนที่แสดงการสูญเสียหมู่เอซีเตตที่  $m/e$  448 ( $508 - \text{CH}_3\text{-C(=O)-OH}$ ), 434 ( $494 - \text{CH}_3\text{-C(=O)-OH}$ ) และ 420 ( $480 - \text{CH}_3\text{-C(=O)-OH}$ ) ตามลำดับ และพบไอออนชิ้นส่วนที่มี  $m/e$  เท่ากับ 406, 392, 378, 364, 99, 85, 71, 57, 43 เช่นเดียวกับสาร 7



รูปที่ 55 แมสสเปกตรัมของอนุพันธ์เอซีเตตของสาร 7

จากข้อมูลทางสเปกโทรสโกปีของอนุพันธ์เอซีเตตของสาร 7 ทำให้ยืนยันได้ว่าสาร 7 มีโครงสร้างเป็นแอลกอฮอล์จริง อนุพันธ์เอซีเตตที่ได้ประกอบด้วยสารต่าง ๆ ดังตารางที่ 51 โดยมีปฏิกิริยาการเกิดดังนี้



ตารางที่ 51 อนุพันธ์เอซีเตตต่าง ๆ ของสาร 7

สูตรโมเลกุล	มวลโมเลกุล	สูตรโครงสร้าง	ชื่ออนุพันธ์เอซีเตตของสาร 7
$\text{C}_{34}\text{H}_{68}\text{O}_2$	508	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-(\text{CH}_2)_{31}\text{CH}_3$	dotriacontyl acetate
$\text{C}_{33}\text{H}_{66}\text{O}_2$	494	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_{30}\text{CH}_3$	hentriacontyl acetate
$\text{C}_{32}\text{H}_{64}\text{O}_2$	480	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-(\text{CH}_2)_{29}\text{CH}_3$	triacontyl acetate

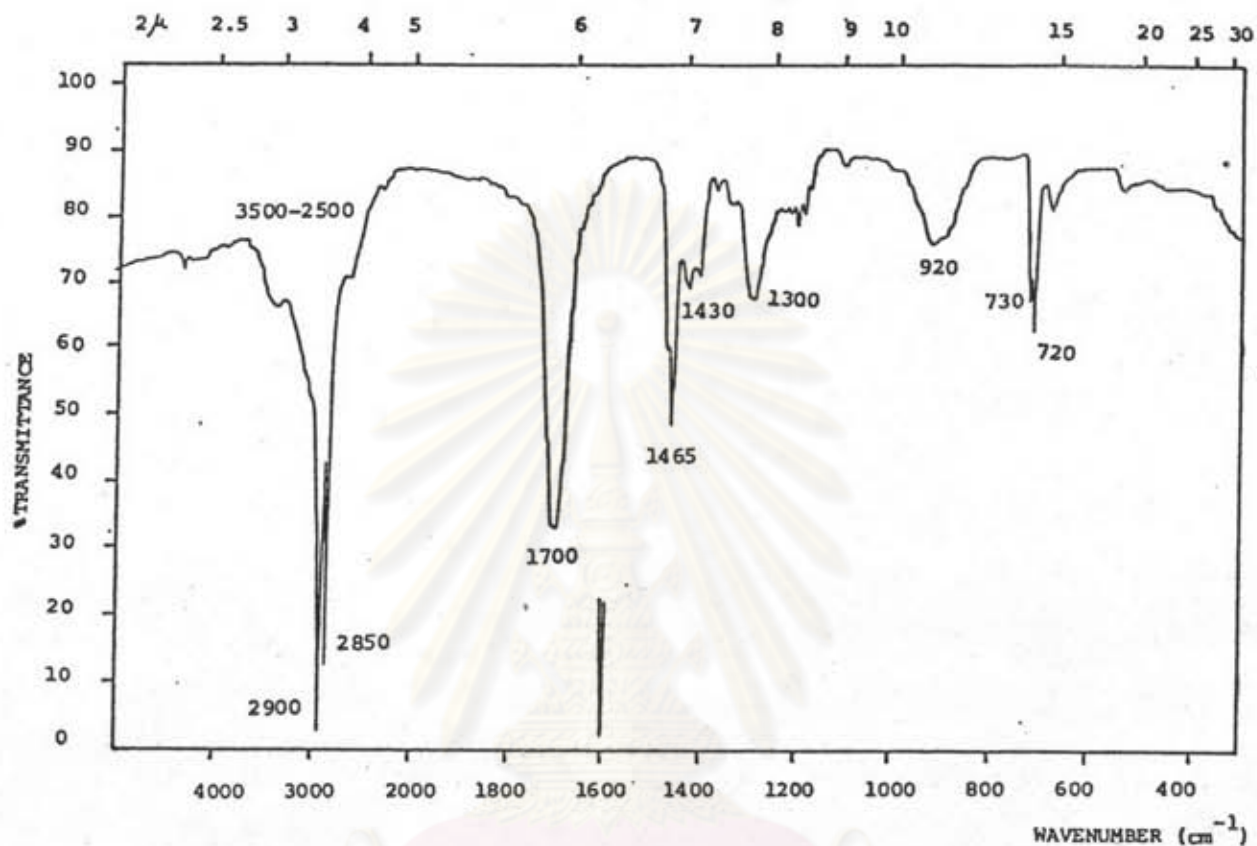
ดังนั้นสาร 7 จึงเป็นสารผสมของแอลกอฮอล์อิ่มตัวโซ่ตรงยาวต่าง ๆ ดังตารางที่ 52

ตารางที่ 52 แอลกอฮอล์ต่าง ๆ ของสาร 7

สูตรโมเลกุล	มวลโมเลกุล	สูตรโครงสร้าง	สาร 7
$\text{C}_{32}\text{H}_{66}\text{O}$	466	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{30}-\text{CH}_2-\text{OH}$	dotriacontanol
$\text{C}_{31}\text{H}_{64}\text{O}$	452	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{29}-\text{CH}_2-\text{OH}$	hentriacontanol
$\text{C}_{30}\text{H}_{62}\text{O}$	438	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{28}-\text{CH}_2-\text{OH}$	triacontanol

## 3.4.8 สาร 8

สาร 8 เป็นผงละเอียดสีขาว มีจุดหลอมเหลว  $72.0-75.0^{\circ}\text{C}$  อินฟราเรดสเปกตรัม (รูปที่ 56) แสดงการดูดกลืนที่สำคัญดังตารางที่ 53



รูปที่ 56 อินฟราเรดสเปกตรัมของสาร 8

ตารางที่ 53 อินฟราเรดสเปกตรัมของสาร 8

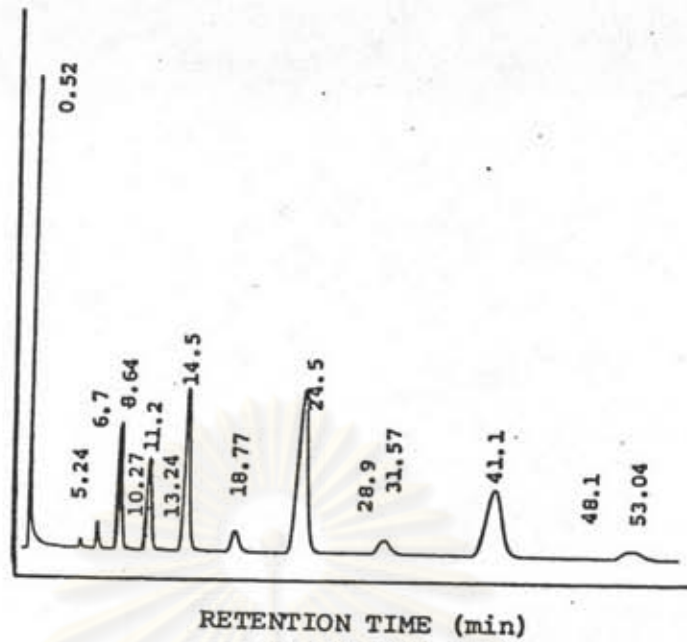
แถบการดูดกลืน ( $\text{cm}^{-1}$ )	ความเข้ม	แสดงลักษณะ
3500-2500	สูง	O-H สันแบบยืดของ $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$
2900, 2850	สูง	C-H สันแบบยืดของ $\text{CH}_3, \text{CH}_2$
1700	ปานกลาง	C=O สันแบบยืดของ $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$
1465	ปานกลาง	C-H สันแบบงอของ $\text{CH}_3, \text{CH}_2$
1430, 1300	ต่ำ	C-O สันแบบยืด และ O-H สันแบบงอ (คู่ควบ) ของ $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$
920	ต่ำ	O-H สันแบบงอแบบนอกกระนาบ
730, 720	ปานกลาง	C-H สันแบบงอแบบโคลงของ $(\text{CH}_2)_n, n > 4$



จากสเปกตรัมปรากฏแถบการดูดกลืนของหมู่ทำหน้าที่ที่สำคัญคือ หมู่คาร์บอกซิลิกที่ 3500-2500, 1700, 1430, 1300, 920  $\text{cm}^{-1}$  นอกจากนี้พบเพียงแถบการดูดกลืนของหมู่  $\text{CH}_3$  และ  $\text{CH}_2$  เท่านั้น โดยเฉพาะที่ 730, 720  $\text{cm}^{-1}$  แสดงลักษณะของ  $\text{CH}_2$  ต่อกันเป็นโซ่ตรงยาว แถบการดูดกลืนที่ 1730  $\text{cm}^{-1}$  ไม่ได้แสดงว่าเป็นหมู่คีโตนหรือแอลดีไฮด์เพราะเมื่อทดสอบกับสารละลาย 2,4-dinitrophenylhydrazine ไม่ให้ตะกอนสีเหลือง สาร 8 เป็นสารประกอบอิ่มตัวเพราะไม่พอกจางสีสารละลาย 0.1%  $\text{KMnO}_4$  และ 3%  $\text{Br}_2$  ใน  $\text{CCl}_4$  สาร 8 ไม่เป็นสารจำพวกฟีนอล สเตอรอยด์และไตรเทอร์พีนอยด์ เพราะไม่ให้สีกับ 1%  $\text{FeCl}_3$  และปฏิกิริยาของ Liebermann-Burchard จากข้อมูลดังกล่าวแสดงว่าสาร 8 น่าจะเป็นกรดคาร์บอกซิลิกโซ่ตรงยาวซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับสเปกตรัมของสารประกอบกรดคาร์บอกซิลิกโซ่ตรงยาวพบว่าเหมือนกัน (28)

จากแมสสเปกตรัมของสาร 8 (รูปที่ 58) แสดงไอออนเชิงโมเลกุล ( $\text{M}^+$ ) ที่มี  $m/e$  เท่ากับ 536 แสดงว่าสาร 8 น่าจะเป็นกรดคาร์บอกซิลิกโซ่ยาวที่มีมวลโมเลกุล 536 คือ hexatriacontanoic acid ( $\text{C}_{36}\text{H}_{72}\text{O}_2$ ) แต่เนื่องจากสาร 8 มีช่วงการหลอมเหลวกว้างมาก แสดงว่าสาร 8 ไม่น่าจะเป็นสารบริสุทธิ์ อาจเป็นของผสมของกรดคาร์บอกซิลิกที่มีมวลโมเลกุลใกล้เคียงกัน ดังนั้นจึงนำสาร 8 ไปเตรียมเป็นอนุพันธ์เมทิลเอสเทอร์ แล้ววิเคราะห์ด้วยจีแอลซี ก็พบว่าให้ 13 พีค (รูปที่ 57) แสดงว่าสาร 8 เป็นของผสมของกรดคาร์บอกซิลิก 13 ชนิด แต่ละชนิดมีค่า retention time แตกต่างกัน ในการหาว่ากรดคาร์บอกซิลิกทั้ง 13 ชนิด เป็นสารใดนั้นได้กระทำโดยสร้างกราฟการเทียบมาตรฐานขึ้นจากการบันทึกค่า retention time ของอนุพันธ์เมทิลเอสเทอร์ของกรดคาร์บอกซิลิกโซ่ตรงยาวมาตรฐาน 4 สาร (รายละเอียดดูในภาคผนวก ง หน้า 224) ดังนั้นจากค่า retention time ของอนุพันธ์เมทิลเอสเทอร์ของสาร 8 ซึ่งมี 13 ค่า ทำให้สามารถหาได้ว่าสาร 8 เป็นของผสมของกรดคาร์บอกซิลิกโซ่ตรงยาวที่มีจำนวนคาร์บอนเท่ากับ 23-36 คาร์บอน ยกเว้น  $\text{C}_{25}\text{H}_{50}\text{O}_2$  ดังแสดงในตารางที่ 54





รูปที่ 57 แก๊สโครมาโทแกรมของอนุพันธ์เมทิลเอสเทอร์ของสาร 8

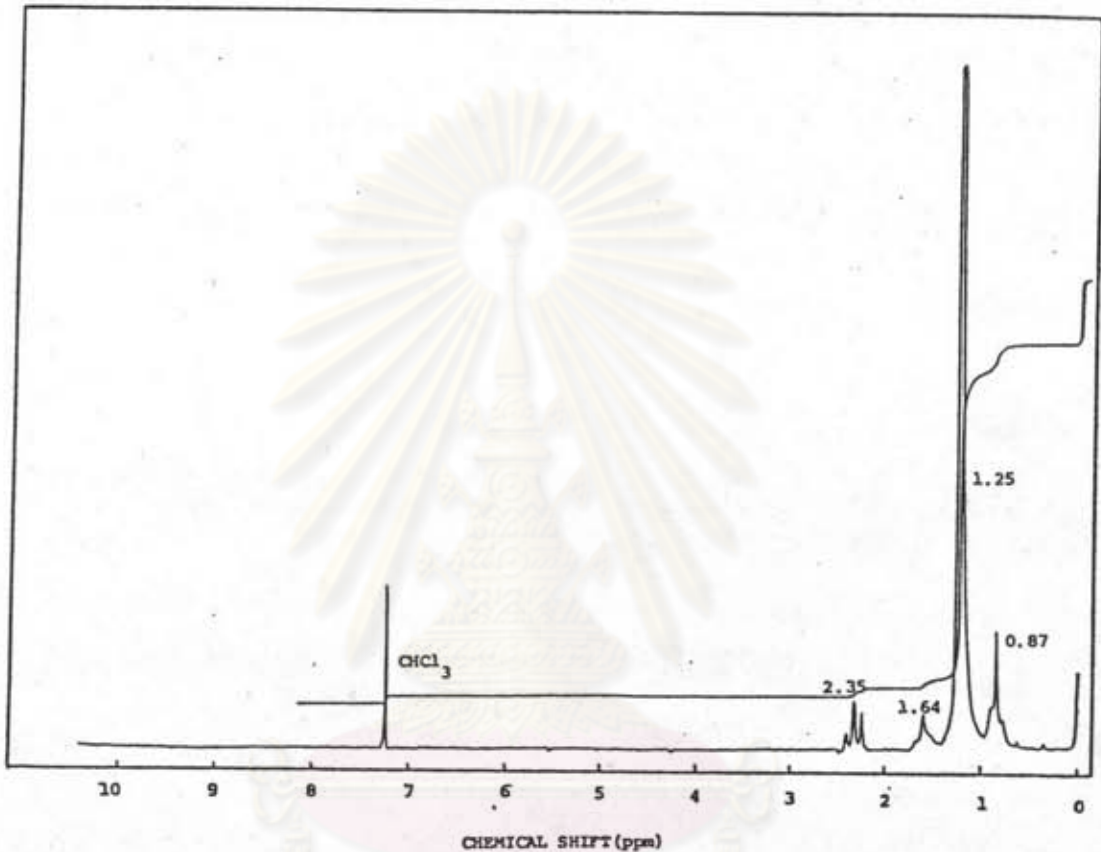
ตารางที่ 54 Retention time ของอนุพันธ์เมทิลเอสเทอร์ของสาร 8

Retention time (นาที)	Log retention time	จำนวนคาร์บอน	
		อนุพันธ์เมทิลเอสเทอร์ของสาร 8	สาร 8
5.24	0.72	24	23
6.70	0.82	25	24
8.64	0.94	27	26
11.20	1.05	28	27
13.24	1.12	29	28
14.5	1.16	30	29
18.77	1.27	31	30
24.50	1.39	32	31
28.90	1.46	33	32
31.57	1.50	34	33
41.10	1.61	35	34
48.10	1.68	36	35
53.04	1.72	37	36



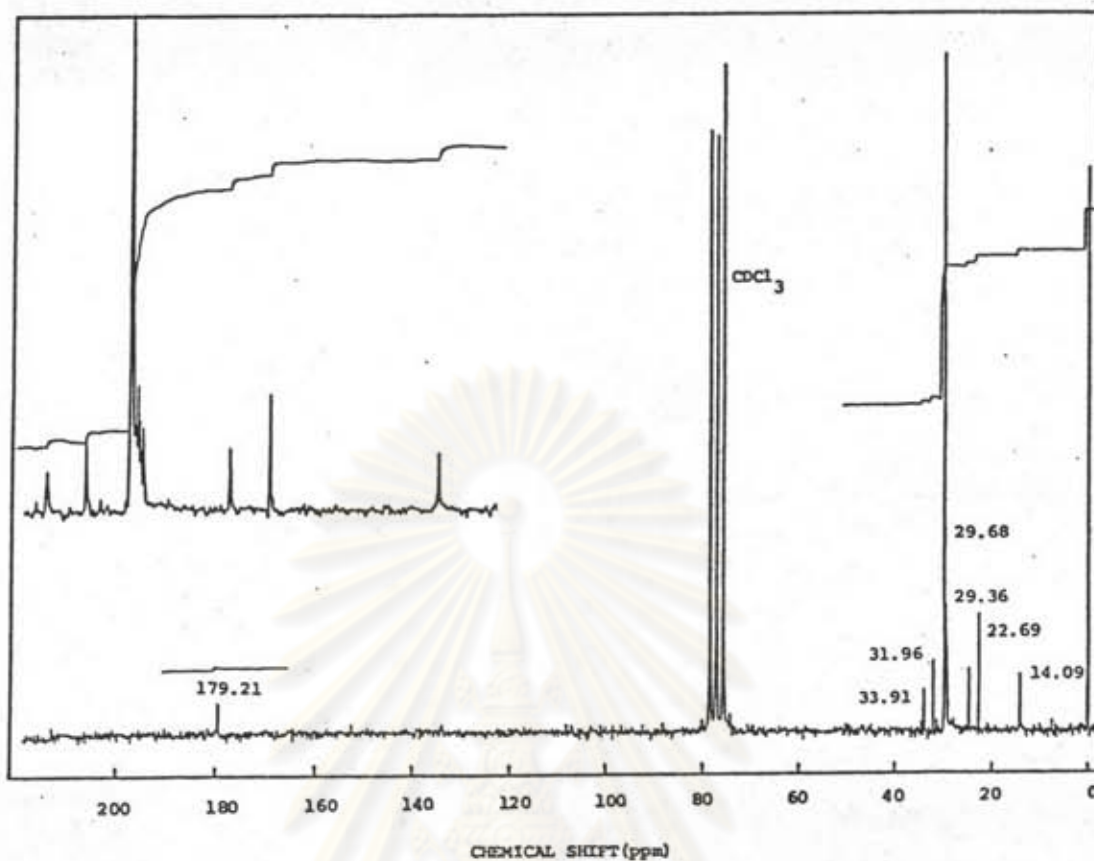


โปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 8 (รูปที่ 59) แสดงสัญญาณเพียง 3 ช่วง คือที่ 0.87 ppm (t) ของหมู่  $\text{CH}_3$  สัญญาณที่ 1.25 ppm (s) ของหมู่  $\text{CH}_2$  ซึ่งมีความเข้มสูงมาก และที่ 2.35 ppm (t) เป็นสัญญาณของโปรตอนที่ติดกับคาร์บอนที่อยู่ติดกับหมู่คาร์บอกซิลิก โดยสัญญาณต่าง ๆ เหมือนกับสัญญาณที่เกิดจากกรดคาร์บอกซิลิกโซ่ตรงยาวทั่วไป (26)



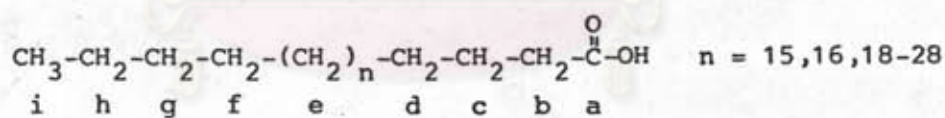
รูปที่ 59 โปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 8

คาร์บอน-13 เอ็มเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 8 (รูปที่ 60) แสดงสัญญาณของหมู่คาร์บอนิลของกรดคาร์บอกซิลิกที่ 179.21 ppm และสัญญาณของหมู่  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  ในช่วง 14.09–33.91 ppm ดังแสดงในตารางที่ 55 ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับสเปกตรัมของกรดคาร์บอกซิลิกโซ่ตรงยาวทั่วไป (27) พบว่าเหมือนกัน



รูปที่ 60 คาร์บอน-13 เอ็มเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 8

ตารางที่ 55 คาร์บอน-13 เอ็มเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 8



ตำแหน่งคาร์บอน	สาร 8
C <sub>a</sub>	179.21
C <sub>b</sub>	33.91
C <sub>c</sub>	24.70
C <sub>d</sub>	29.25
C <sub>e</sub>	29.69
C <sub>f</sub>	29.36
C <sub>g</sub>	31.96
C <sub>h</sub>	22.69
C <sub>i</sub>	14.09

จากข้อมูลทางสเปกโทรสโกปีต่าง ๆ รวมทั้งการเตรียมอนุพันธ์เมทิลเอสเทอร์ของ  
สาร 8 สรุปได้ว่าสาร 8 เป็นของผสมกรดคาร์บอกซิลิกโซ่ตรงยาวต่าง ๆ 13 ชนิด ดังตาราง  
ที่ 56

ตารางที่ 56 กรดคาร์บอกซิลิกต่าง ๆ ในสาร 8

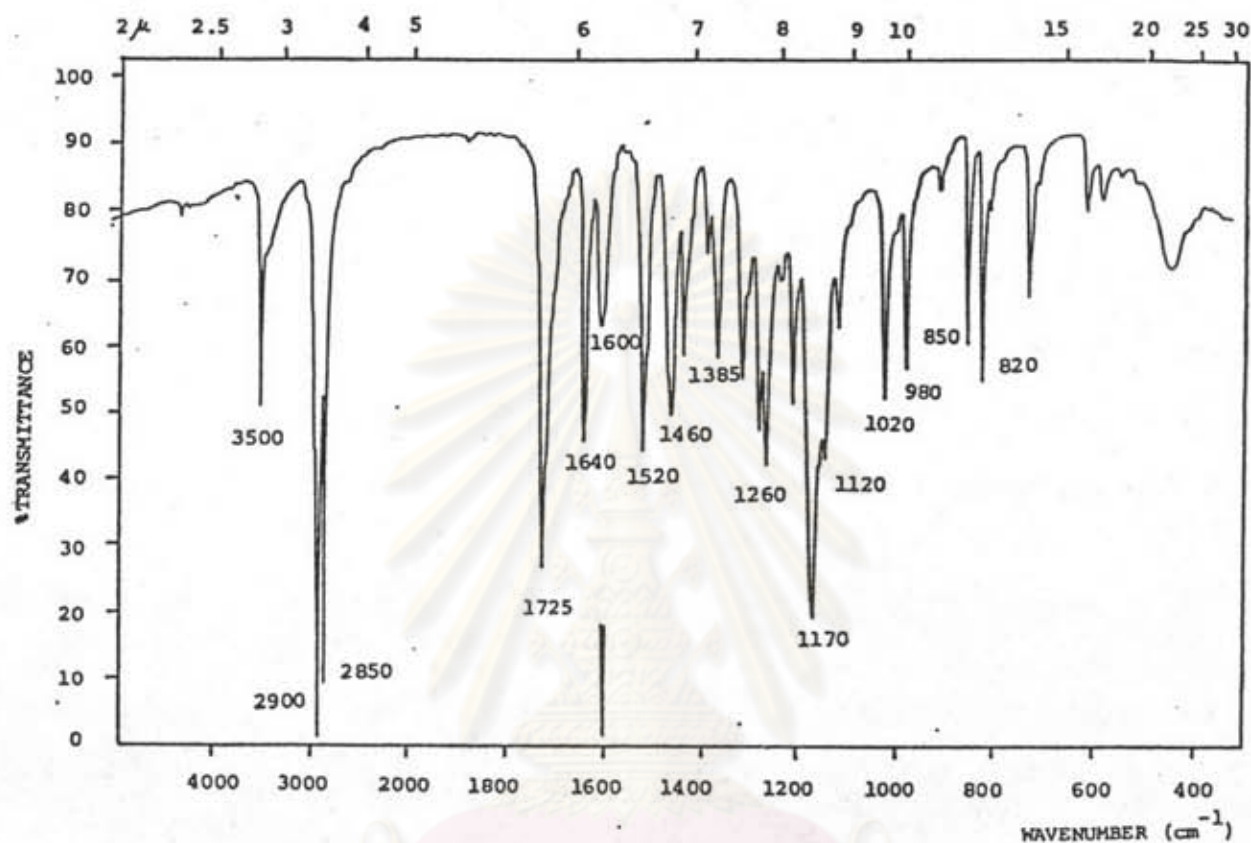
มวลโมเลกุล	สูตรโมเลกุล	สูตรโครงสร้าง	กรดคาร์บอกซิลิกโซ่ตรงยาว
354	$C_{23}H_{46}O_2$	$CH_3-(CH_2)_{21}-C(=O)OH$	tricosanoic acid
368	$C_{24}H_{48}O_2$	$CH_3-(CH_2)_{22}-C(=O)OH$	tetracosanoic acid
396	$C_{26}H_{52}O_2$	$CH_3-(CH_2)_{24}-C(=O)OH$	hexacosanoic acid
410	$C_{27}H_{54}O_2$	$CH_3-(CH_2)_{25}-C(=O)OH$	heptacosanoic acid
424	$C_{28}H_{56}O_2$	$CH_3-(CH_2)_{26}-C(=O)OH$	octacosanoic acid
438	$C_{29}H_{58}O_2$	$CH_3-(CH_2)_{27}-C(=O)OH$	nonacosanoic acid
452	$C_{30}H_{60}O_2$	$CH_3-(CH_2)_{28}-C(=O)OH$	triacontanoic acid
466	$C_{31}H_{62}O_2$	$CH_3-(CH_2)_{29}-C(=O)OH$	hentriacontanoic acid
480	$C_{32}H_{64}O_2$	$CH_3-(CH_2)_{30}-C(=O)OH$	dotriacontanoic acid
494	$C_{33}H_{66}O_2$	$CH_3-(CH_2)_{31}-C(=O)OH$	tritriacontanoic acid
508	$C_{34}H_{68}O_2$	$CH_3-(CH_2)_{32}-C(=O)OH$	tetratriacontanoic acid
522	$C_{35}H_{70}O_2$	$CH_3-(CH_2)_{33}-C(=O)OH$	pentatriacontanoic acid
536	$C_{36}H_{72}O_2$	$CH_3-(CH_2)_{34}-C(=O)OH$	hexatriacontanoic acid

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## 3.4.9 สาร 9

สาร 9 เป็นผงละเอียด สีขาว มีจุดหลอมเหลว  $73.0-74.0^{\circ}\text{C}$  อินฟราเรดสเปกตรัม (รูปที่ 61) แสดงการดูดกลืนที่สำคัญดังตารางที่ 57



รูปที่ 61 อินฟราเรดสเปกตรัมของสาร 9

ตารางที่ 57 อินฟราเรดสเปกตรัมของสาร 9

แถบการดูดกลืน ( $\text{cm}^{-1}$ )	ความเข้ม	แสดงลักษณะ
3500	ปานกลาง	O-H สันแนบยึกของ R-OH
2900, 2850	สูง	C-H สันแนบยึกของ $\text{CH}_3$ , $\text{CH}_2$
1725	สูง	C=O สันแนบยึกของหมู่เอสเทอร์ประเภทพันธะคู่ สลับเคียว (conjugated ester)
1640	ปานกลาง	C=C สันแนบยึกของ $\text{R}_1\text{CH}=\text{CHR}_2$
1600, 1520, 1440	ปานกลาง	C=C สันแนบยึกของแอโรแมติก
1460	ปานกลาง	C-H สันแนบงอของ $\text{CH}_3$ , $\text{CH}_2$
1385, 1365	ปานกลาง	C-H สันแนบงออย่างมีสมมาตรของ $\text{CH}_3$

## ตารางที่ 57 (ต่อ)

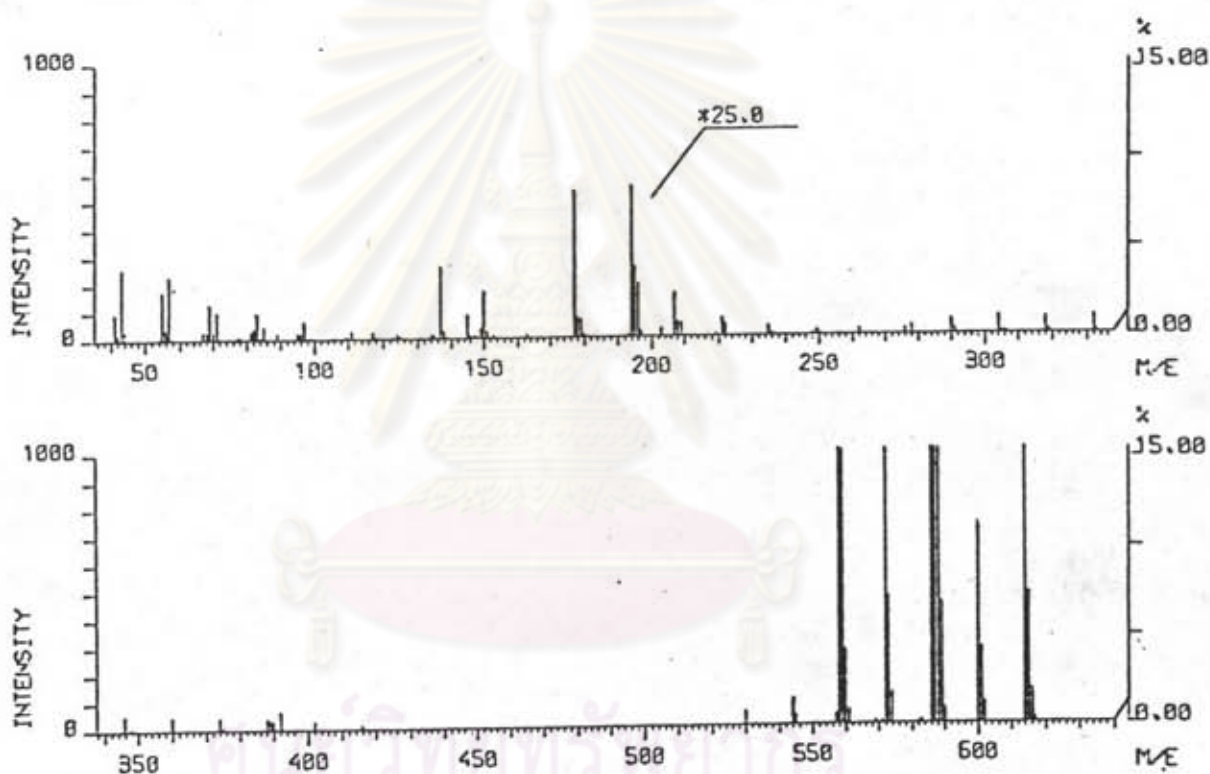
แถบการดูดกลืน ( $\text{cm}^{-1}$ )	ความเข้ม	แสดงลักษณะ
1260, 1120	ปานกลาง	$\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}$ สันแบบยืด และ $\text{O}-\text{C}-\text{C}$ สันแบบยืดของ หมู่เอสเทอร์ประเภทพันธะคู่สลับเดี่ยว
1210, 1020 1170	ปานกลาง, ต่ำ ต่ำ	$\text{C}-\text{O}-\text{C}$ สันแบบยืดของ $\text{CH}_3-\text{O}-\text{Ar}$ $\text{C}-\text{O}$ สันแบบยืด และ $\text{O}-\text{H}$ สันแบบงอ (คู่ควบ) ของฟีนอล
980	ปานกลาง	$\text{C}-\text{H}$ สันแบบงอแบบนอกระนาบของ $\text{R}_1\text{CH}=\text{CHR}_2$ (แทรนซ์)
850, 820	ปานกลาง	$\text{C}-\text{H}$ สันแบบงอแบบนอกระนาบของวงแอรอแมติก ที่มีหมู่แทนที่ 3 หมู่ที่ตำแหน่ง 1,2,4
720	ปานกลาง	$\text{C}-\text{H}$ สันแบบงอแบบโคลงของ $(\text{CH}_2)_n$ , $n > 4$

จากอินฟราเรดสเปกตรัมพบแถบการดูดกลืนของหมู่ฟีนอลที่  $3500, 1170 \text{ cm}^{-1}$  หมู่คาร์บอนิลของเอสเทอร์ประเภทพันธะคู่สลับเดี่ยวที่  $1725 \text{ cm}^{-1}$  หมู่แอรอแมติกที่  $1600, 1520, 1440 \text{ cm}^{-1}$  หมู่อีเทอร์ที่  $1210, 1020 \text{ cm}^{-1}$  หมู่แอลคีนที่มีหมู่แทนที่ 2 หมู้อยู่ในทิศทางแทรนซ์ที่  $1640, 980 \text{ cm}^{-1}$  นอกจากนี้ยังพบหมู่แอรอแมติกที่มีหมู่แทนที่ 3 หมู่ ที่ตำแหน่ง 1, 2, 3 ที่  $850, 820 \text{ cm}^{-1}$  และหมู่  $\text{CH}_2$  ที่ต่อกันเป็นโซ่ตรงยาวที่  $730, 720 \text{ cm}^{-1}$  และจากการทดสอบทางเคมีด้วยรีเอเจนต์ต่าง ๆ พบว่าสาร 9 สามารถพอกจางสีสารละลาย  $0.1\% \text{ KMnO}_4$  และ  $3\% \text{ Br}_2$  ใน  $\text{CCl}_4$  ได้ ซึ่งสอดคล้องกับสาร 9 ที่มีแถบการดูดกลืนของหมู่แอลคีน ไม่ให้ตะกอนสีเหลืองกับ 2,4-dinitrophenylhydrazine แสดงว่าคาร์บอนิลที่พบไม่เป็นของคีโตนหรือแอลดีไฮด์ แต่เป็นของเอสเทอร์ สาร 9 ไม่ให้สีกับปฏิกิริยาของ Liebermann-Burchard แสดงว่าสาร 9 ไม่เป็นสารจำพวกสเตอรอยด์หรือไตรเทอร์พีนอยด์ เมื่อทดสอบกับ  $1\% \text{ FeCl}_3$  พบว่าไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง ทั้ง ๆ ที่สาร 9 ควรจะเปลี่ยนสี  $1\% \text{ FeCl}_3$  เพราะพบแถบการดูดกลืนของฟีนอล แสดงว่าสาร 9 อาจจะเป็นฟีนอลที่โมเลกุลใหญ่มากจนทำให้ไม่สามารถทำปฏิกิริยากับ  $1\% \text{ FeCl}_3$  ได้

จากการวิเคราะห์หาธาตุด้วยเครื่องวิเคราะห์ธาตุพบ C 77.94%, H 11.49% ซึ่งเมื่อพิจารณาพร้อมกับแมสสเปกตรัม (รูปที่ 62) ซึ่งแสดงไอออนเชิงโมเลกุลที่  $m/e$  614 พบว่า

ตรงกับสูตรโมเลกุล  $C_{40}H_{70}O_4$  (จากการคำนวณได้ C 78.18%, H 11.40%) เมื่อคำนวณหาจำนวนวงและพันธะคู่ (43) พบว่ามีค่าเท่ากับ 6

จากแมสสเปกตรัมของสาร 9 (รูปที่ 62) พบไอออนเชิงโมเลกุล ( $M^+$ ) ที่มี  $m/e$  เท่ากับ 614 (การคำนวณสำหรับ  $C_{40}H_{70}O_4$  คือ 614.53) และไอออนชิ้นส่วนที่  $m/e$  194 ซึ่งคาดว่าเป็นส่วนของกรดที่เกิดจากการแตกเป็นชิ้นส่วนแบบแมคคาลฟเฟอร์ตีของเอสเทอร์ นอกจากนี้ยังพบไอออนชิ้นส่วนที่  $m/e$  85, 71, 57, 43 ซึ่งแสดงว่าสาร 9 น่าจะประกอบด้วยส่วนของแอลิฟติกโซ่ตรงยาว

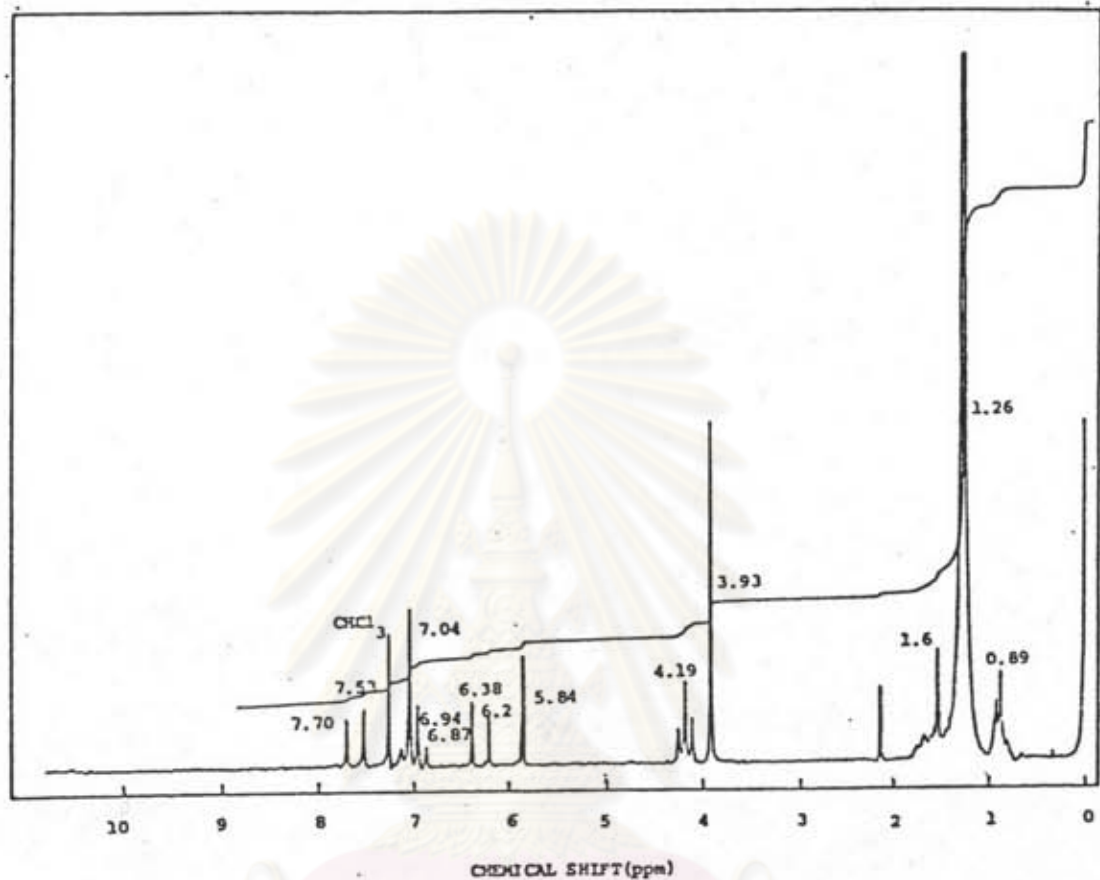


รูปที่ 62 แมสสเปกตรัมของสาร 9

จากโปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 9 (รูปที่ 63) แสดงสัญญาณที่ 0.89 ppm (t, 3H) ของหมู่  $CH_3$  ที่ 1.26 ppm (s, 54H) ของหมู่  $(CH_2)_n$  ที่ 1.6 ppm (br. s, 2H) ของ  $-CH_2-CH_2-O-\overset{O}{\parallel}C-R$  ที่ 3.93 ppm (s, 3H) ของหมู่  $CH_3-O-Ar$  ที่ 4.19 ppm (t, 2H) ของ  $-CH_2-O-\overset{O}{\parallel}C-R$  ที่ 5.84 ppm (s, 1H) ของหมู่  $Ar-OH$  ซึ่งสัญญาณที่ตำแหน่งนี้หายไปเมื่อเติม  $D_2O$  ที่ 6.29 และ 7.61 ppm (d,d, J 15.87Hz, 2H) ของไวนิลโปรตอน ที่ 7.04, 7.08, 6.90 ppm (s,d,d, 3H) แสดงโปรตอนของแอโรแมติกที่มีหมู่แทนที่ 3 หมู่ที่ตำแหน่ง



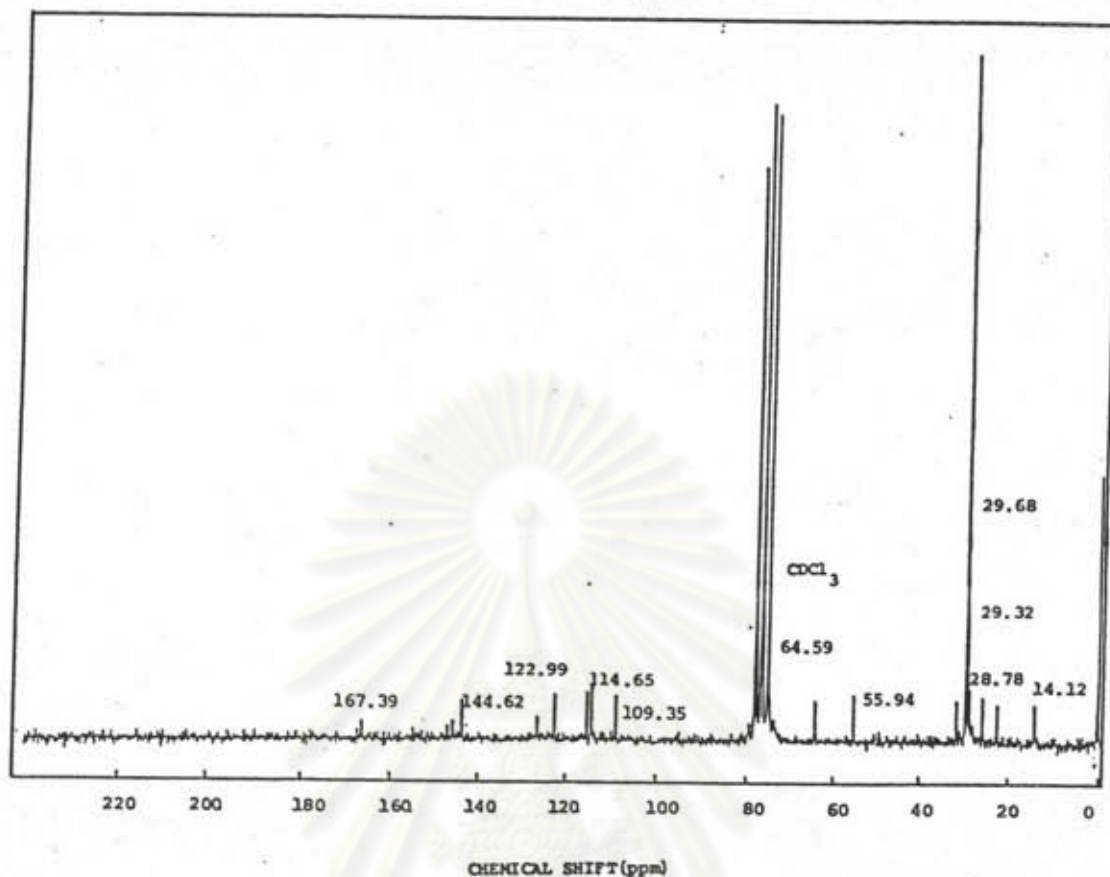
1, 2, 4 จากสเปกตรัมพบว่าไวนิลโปรตอน มีค่าคงตัวการคู่ควบ (coupling constant) เท่ากับ 15.87 Hz แสดงว่าโปรตอนทั้ง 2 อยู่ในทิศทางทรานซ์ (47)



รูปที่ 63 โปรตอน เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 9

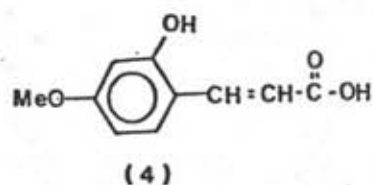
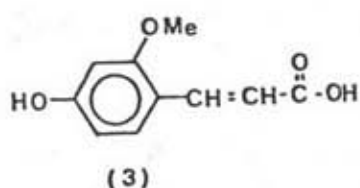
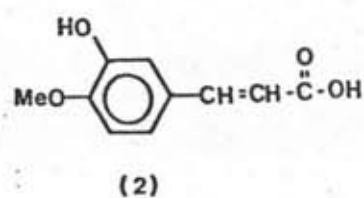
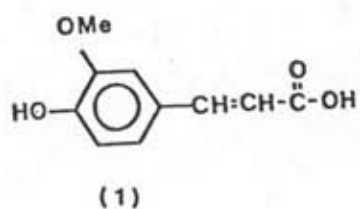
จากคาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 9 (รูปที่ 64) แสดงสัญญาณที่ 14.12-31.94 ppm ซึ่งแสดง  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  ของแอลิฟาติกโซ่ตรงยาว ที่ 55.94 ppm แสดง  $\text{CH}_3\text{-O-Ar}$  ที่ 64.59 ppm แสดง  $\text{-CH}_2\text{-O-C(=O)-R}$  ที่ 109.35-147.74 ppm แสดงคาร์บอนของพันธะคู่และแอโรแมติก และที่ 167.38 แสดงคาร์บอนิลของเอสเทอร์





รูปที่ 64 คาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 9

จากข้อมูลทางสเปกโทรสโกปีทั้งหมดคาดว่าสาร 9 น่าจะมีโครงสร้างเป็นเอสเทอร์ประเภทพันธะคู่สลับเคี้ยว โดยคาดว่าส่วนของแอลกอฮอล์ควรเป็นแอลกอฮอล์อิมัลวโซตรงยาว เนื่องจากโปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมแสดงสัญญาณของ  $(\text{CH}_2)_n$ ,  $\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$  ขณะที่ คาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมก็แสดงสัญญาณของ  $\text{CH}_3$ ,  $(\text{CH}_2)_n$  และ  $\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$  เช่นกัน ดังนั้นส่วนของกรดควรเป็นส่วนที่ไม่อิมัลวที่มีจำนวนวงและพันธะคู่รวมกันเท่ากับ 6 จากข้อมูลของแมสสเปกตรัมแสดงว่ามวลโมเลกุลของกรดเท่ากับ 194 ( $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$ ) จากข้อมูลของโปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมพบสัญญาณของแอโรแมติก และหมู่  $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}-$  ที่ต่อกับแอโรแมติก จากข้อมูลของอินฟราเรดสเปกตรัมพบแถบการดูดกลืนของแอโรติกที่มีหมู่แทนที่ 3 หมู่ที่ตำแหน่ง 1, 2, 4 เมื่อประมวลผลข้อมูลทางสเปกโทรสโกปีทั้งหมดแล้วเห็นว่า สูตรโครงสร้างของกรดที่น่าจะเป็นไปได้และสอดคล้องกับข้อมูลดังกล่าวมีอยู่ 4 สูตร คือ

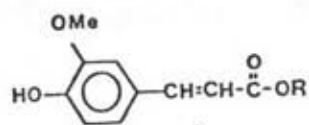


ดังนั้นสาร 9 จึงมีโครงสร้างที่เป็นไปได้ถึง 4 แบบเช่นกัน เมื่อคำนวณค่าเคมีคัลชีพของคาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของทั้ง 4 โครงสร้าง ดังตารางที่ 58 พบว่าสาร 9 มีค่าเคมีคัลชีพที่ใกล้เคียงกับโครงสร้างที่ 1 และ 2 มากกว่า 3 และ 4 ขณะเดียวกันสามารถบอกความแตกต่างของกรดที่มีโครงสร้างแบบที่ 1 และ 2 ได้โดยอาศัยจุดหลอมเหลว สารแบบที่ 1 มีจุดหลอมเหลว 169-171 °C แต่สารแบบที่ 2 มีจุดสลายตัวที่ 230 °C

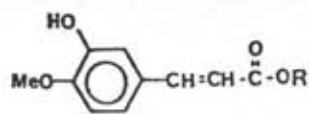
ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



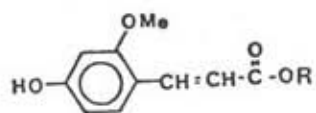
ตารางที่ 58 การคำนวณค่าเคมีคัลซิฟท์ของแอรโม่ติกคาร์บอนของสาร 9



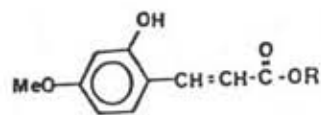
(1)



(2)



(3)



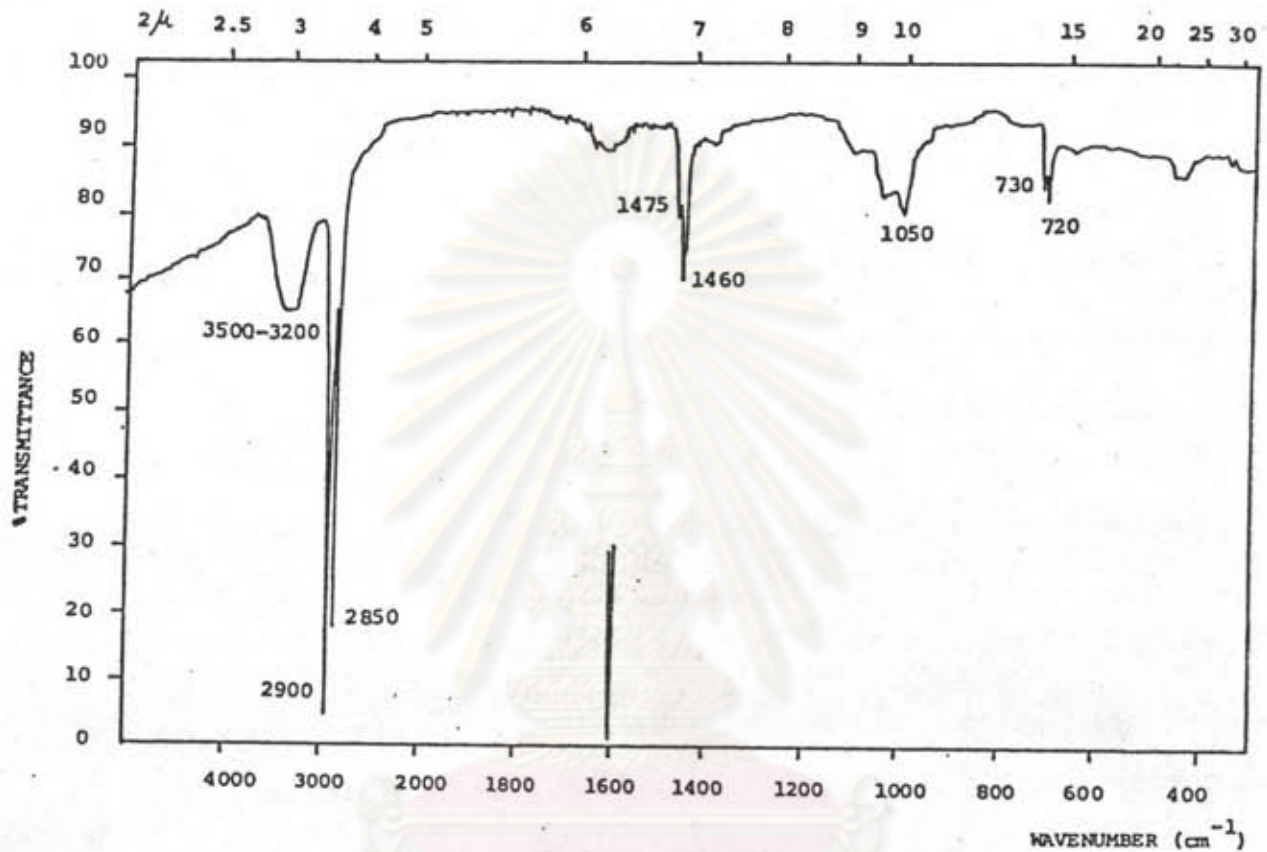
(4)

โครงสร้าง	หมู่แทนที่	 (27)								
		C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>
(1)		166.5	118.5	144.4	134.7	128.1	128.9	130.1	128.9	128.1
	OCH <sub>3</sub> (6)				+1.0	-14.4	+31.4	-14.4	+1.0	-7.7
	OH (7)				-7.3	+1.4	-12.7	+26.9	-12.7	+1.4
		166.5	118.8	144.4	128.4	115.1	147.6	142.6	117.2	121.8
(2)		166.5	118.5	144.4	134.7	128.1	128.9	130.1	128.9	128.1
	OCH <sub>3</sub> (7)				-7.7	+1.0	-14.4	+31.4	-14.4	+1.0
	OH (6)				+1.4	-12.7	+26.9	-12.7	+1.4	-7.3
		166.5	118.5	144.4	128.4	116.4	141.4	148.8	115.9	121.8
(3)		166.5	118.5	144.4	134.7	128.1	128.9	130.1	128.9	128.1
	OCH <sub>3</sub> (5)				-14.4	+31.4	-14.4	+1.0	-7.7	+1.0
	OH (7)				-7.3	+1.4	-12.7	+26.9	-12.7	+1.4
		166.5	118.5	144.4	113.0	160.9	101.8	158.0	108.5	130.5
(4)		166.5	118.5	144.4	134.7	128.1	128.9	130.1	128.9	128.1
	OCH <sub>3</sub> (7)				-7.7	+1.0	-14.4	+31.4	-14.4	+1.0
	OH (5)				-12.7	26.9	-12.7	+1.4	-7.3	+1.4
		166.5	118.5	144.4	114.3	156.0	101.8	162.9	107.2	130.5

หมายเหตุ การคำนวณค่าเคมีคัลซิฟท์ของ ethyl cinnamate เป็นหลัก แล้วจึงเพิ่มผลของหมู่แทนที่ในภายหลัง

เพื่อวิเคราะห์หาสูตรโครงสร้างของสาร 9 ที่แน่นอน จึงทำการแยกสลายด้วยน้ำ โดยใช้ 5% NaOH ผลการแยกสลายด้วยน้ำ ได้ส่วนของแอลกอฮอล์และส่วนของน้ำ ดังนี้

แอลกอฮอล์ที่ได้จากการแยกสลายด้วยน้ำ ลักษณะเป็นผงละเอียด สีขาว มีจุดหลอมเหลว 83.0-84.0 °C อินฟราเรดสเปกตรัม (รูปที่ 65) แสดงการดูดกลืนที่สำคัญดังตารางที่ 59



รูปที่ 65 อินฟราเรดสเปกตรัมของแอลกอฮอล์ที่ได้จากการแยกสลายด้วยน้ำของสาร 9

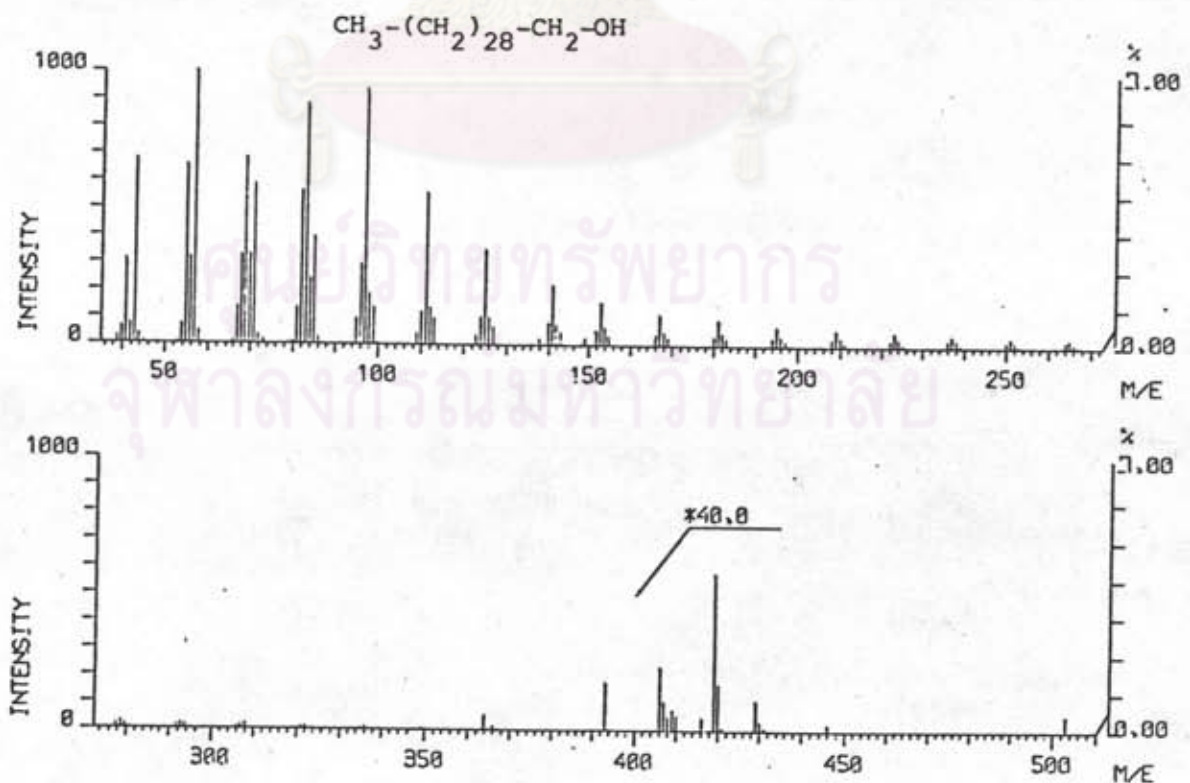
ตารางที่ 59 อินฟราเรดสเปกตรัมของแอลกอฮอล์ที่ได้จากการแยกสลายด้วยน้ำของสาร 9

แถบการดูดกลืน ( $\text{cm}^{-1}$ )	ความเข้ม	แสดงลักษณะ
3500-3200	ต่ำ	O-H สันแบบยืดของแอลกอฮอล์
2900, 2850	สูง	C-H สันแบบยืดของ $\text{CH}_3$ , $\text{CH}_2$
1475, 1460	ต่ำ	C-H สันแบบงอของ $\text{CH}_3$ , $\text{CH}_2$
1050	ต่ำ	C-O สันแบบยืด และ O-H สันแบบงอ (คู่ควบ) ของแอลกอฮอล์ปฐมภูมิ
730, 720	ต่ำ	C-H สันแบบงอแบบโค้งของ $(\text{CH}_2)_n$ , $n > 4$



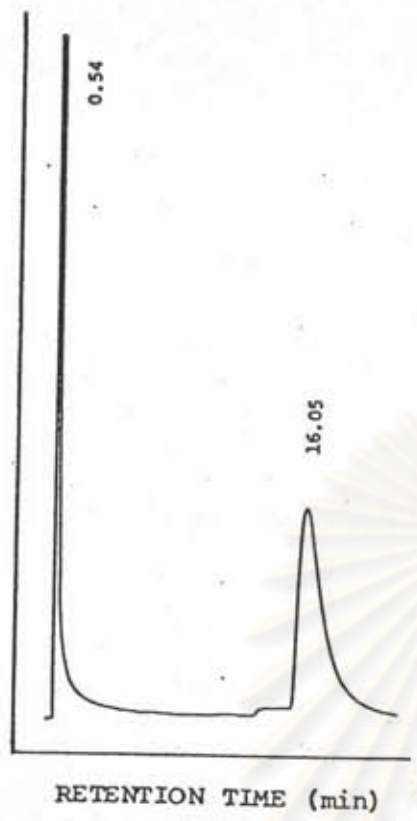
จากอินฟราเรดสเปกตรัมของหมู่แอลกอฮอล์ปฐมภูมิที่  $3500-3200$ ,  $1050 \text{ cm}^{-1}$  นอกนั้น เป็นแถบการคูกกลืนของหมู่  $\text{CH}_3$  และหมู่  $\text{CH}_2$  ที่ซ้อนกันเป็นโซ่ตรงยาวโดยมีการคูกกลืนที่  $730$ ,  $720 \text{ cm}^{-1}$  ดังนั้นสารที่ได้ในส่วนของแอลกอฮอล์จึงเป็นแอลกอฮอล์อิมัลชันโซ่ตรงยาว

แมสสเปกตรัมของแอลกอฮอล์ที่ได้จากการแยกสลายด้วยน้ำ (รูปที่ 66) ไม่พบไอออนเชิงโมเลกุล ( $\text{M}^+$ ) แต่พบ  $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$  ที่  $m/e$  420 ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของแอลกอฮอล์ปฐมภูมิ และพบไอออนขั้นส่วน ที่  $m/e$  392 ( $420 - (\text{CH}_2)_2$ ), 364 ( $392 - (\text{CH}_2)_2$ ), 336 ( $364 - (\text{CH}_2)_2$ ) และการแตกเป็นขั้นส่วนของ  $\text{CH}_2$  ไปเรื่อย ๆ ของแอลิแฟติกโซ่ตรงยาวที่  $m/e$  99, 85, 71, 57, 43 แสดงว่าแอลกอฮอล์ที่ได้จากการแยกสลายด้วยน้ำของสาร 9 ควรเป็นแอลกอฮอล์อิมัลชันโซ่ตรงยาวที่มีมวลโมเลกุล 438 เมื่อนำแอลกอฮอล์ดังกล่าวมาวิเคราะห์ด้วยจีแอลซีโดยเปรียบเทียบกับกราฟการเทียบมาตรฐานของแอลกอฮอล์อิมัลชันโซ่ตรงยาวมาตรฐาน 5 สาร (ดูรายละเอียดในภาคผนวก ง หน้า 227) พบว่าแอลกอฮอล์ที่ได้ให้แก๊สโครมาโทแกรม (รูปที่ 67) ที่มีค่า retention time เท่ากับ 16.05 นาที ซึ่งมีค่าเท่ากับแอลกอฮอล์อิมัลชันโซ่ตรงยาวที่มีจำนวนคาร์บอน 30 คาร์บอน คือมีมวลโมเลกุลเท่ากับ 438 เช่นเดียวกับที่ได้จากแมสสเปกตรัม ดังนั้นสารที่ได้จากการแยกสลายด้วยน้ำเป็นแอลกอฮอล์อิมัลชันโซ่ตรงยาว ที่มีมวลโมเลกุล 438 สูตรโมเลกุล  $\text{C}_{30}\text{H}_{62}\text{O}$  คือ triacontanol มีสูตรโครงสร้างดังนี้



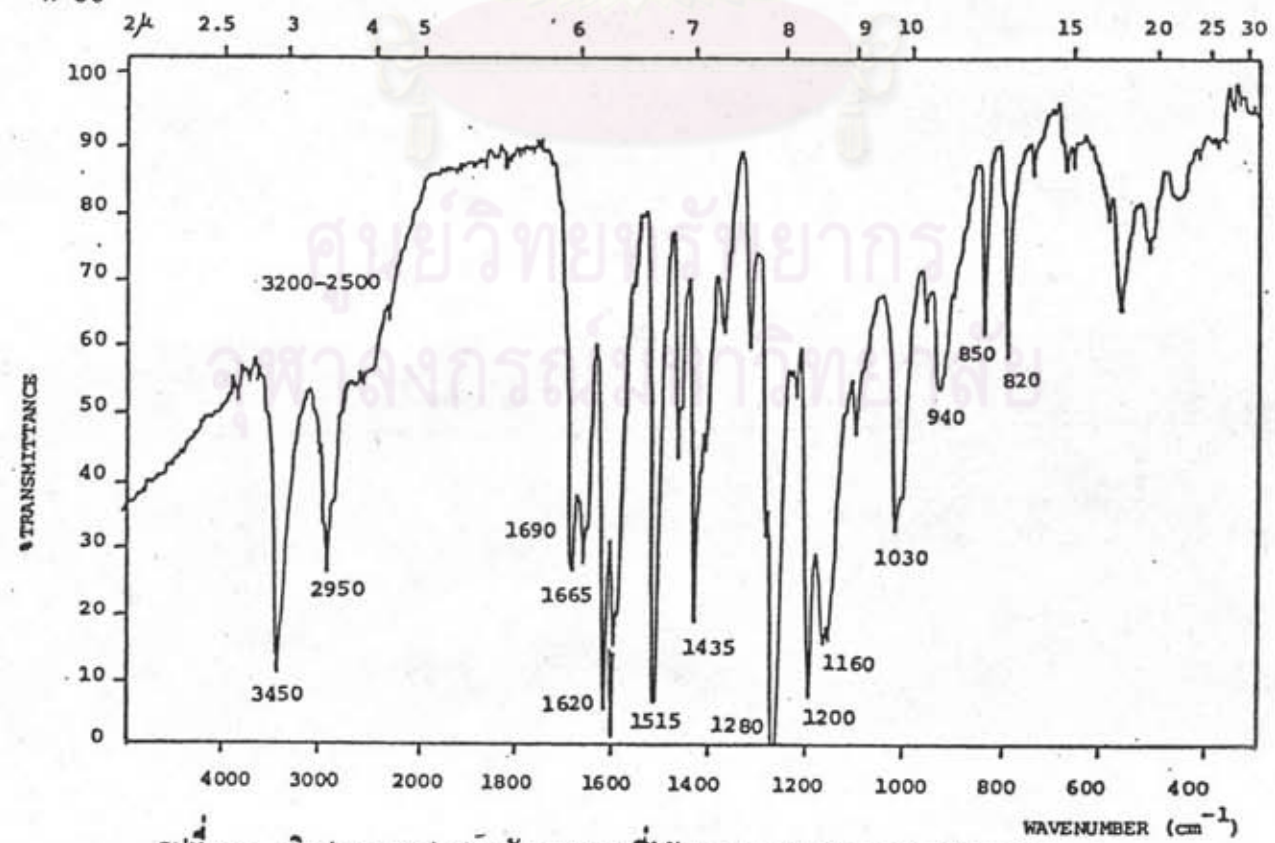
รูปที่ 66 แมสสเปกตรัมของแอลกอฮอล์ที่ได้จากการแยกสลายด้วยน้ำของสาร 9





รูปที่ 67 แก๊สโครมาโทแกรมของแอลกอฮอล์ที่ได้จากการแยกสลายด้วยน้ำของสาร 9

ส่วนของกรดที่ได้จากการแยกสลายด้วยน้ำของสาร 9 เป็นผลึกรูปเข็มสีเหลืองอ่อน จุดหลอมเหลว 169.0-171.0 °C อินฟราเรดสเปกตรัม (รูปที่ 68) แสดงการดูดกลืนที่สำคัญดังตารางที่ 60



รูปที่ 68 อินฟราเรดสเปกตรัมของกรดที่ได้จากการแยกสลายด้วยน้ำของสาร 9

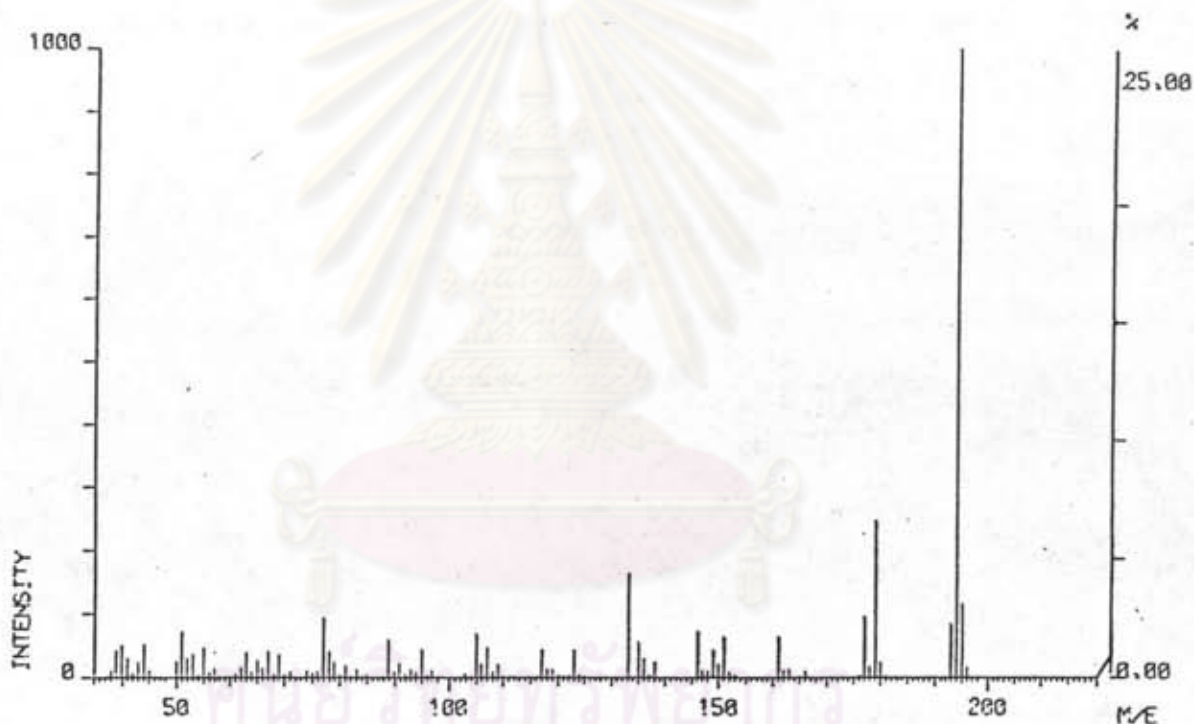
ตารางที่ 60 อินฟราเรดสเปกตรัมของกรดที่ได้จากการแยกสลายตัวของสาร 9

แถบการดูดกลืน ( $\text{cm}^{-1}$ )	ความเข้ม	แสดงลักษณะ
3450	สูง	O-H สั่นแบบยืดของ R-OH
3020	ต่ำ	C-H สั่นแบบยืดของ C=C-H
2950	สูง	C-H สั่นแบบยืดของ $\text{CH}_3$ , $\text{CH}_2$
3200, 2500	ปานกลาง	O-H สั่นแบบยืดของ $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{OH}$
1690, 1665	สูง	C=O สั่นแบบยืดของกรดประเภทพันธะคู่สลับเดี่ยว
1620	สูง	C=C สั่นแบบยืด
1600, 1515, 1470	สูง	C=C สั่นแบบยืดของแอโรแมติก
1465	ปานกลาง	C-H สั่นแบบงอของ $\text{CH}_3$ , $\text{CH}_2$
1380	ปานกลาง	C-H สั่นแบบงออย่างมีสมมาตรของ $\text{CH}_3$
1435, 1280	สูง	C-O สั่นแบบยืด และ O-H สั่นแบบงอ (คู่ควบ) ของ $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{OH}$
1200, 1030	สูง, ปานกลาง	C-O-C สั่นแบบยืดของ Ar-O- $\text{CH}_3$
1160	สูง	C-O สั่นแบบยืด และ O-H สั่นแบบงอ (คู่ควบ) ของฟีนอล
940	ปานกลาง	C-H สั่นแบบงอแบบนอกระนาบ ของ R-CH=CH-R (แทรนซ์)
850, 820	ปานกลาง	C-H สั่นแบบงอแบบนอกระนาบของแอโรแมติก ที่มีหมู่แทนที่ที่ตำแหน่ง 1, 2 และ 4

จากอินฟราเรดสเปกตรัมพบแถบการดูดกลืนที่  $3450$ ,  $1160 \text{ cm}^{-1}$  ของฟีนอล แถบการดูดกลืนที่  $1600$ ,  $1515$ ,  $1470 \text{ cm}^{-1}$  ของแอโรแมติก ที่  $1200$ ,  $1030 \text{ cm}^{-1}$  ของอีเทอร์ ที่  $3200-2500$ ,  $1690$ ,  $1665$ ,  $1435$ ,  $1280 \text{ cm}^{-1}$  ของกรดประเภทพันธะคู่สลับเดี่ยว นอกจากนี้ยังพบแถบการดูดกลืนที่  $850$ ,  $820 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งแสดงถึงแอโรแมติกที่มีหมู่แทนที่ 3 หมู่ ในตำแหน่ง 1, 2, 4 และเมื่อเปรียบเทียบกับสเปกตรัมของ 4-hydroxy-3-methoxy

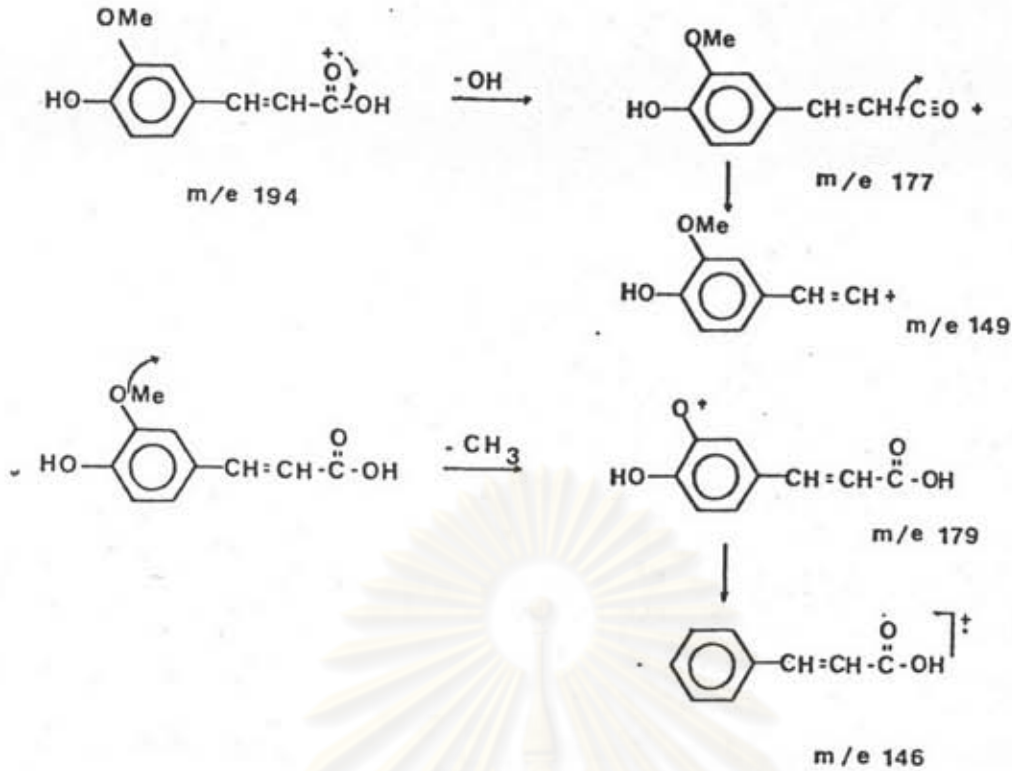
cinnamic acid (24) พบว่ามีลักษณะเหมือนกัน และเมื่อเปรียบเทียบจุดหลอมเหลวของกรด  
ที่ได้จากการแยกสลายด้วยน้ำของสาร 9 กับ 4-hydroxy-3-methoxy cinnamic acid พบ  
ว่ามีค่าเท่ากันคือ  $169.0-171.0^{\circ}\text{C}$  (24) ดังนั้นกรดที่ได้ น่าจะเป็น 4-hydroxy-3-methoxy  
cinnamic acid

เมื่อพิจารณาแมสสเปกตรัมของกรดที่ได้จากการแยกสลายด้วยน้ำของสาร 9 (รูปที่ 69)  
พบไอออนเชิงโมเลกุล ( $\text{M}^+$ ) ที่มี  $m/e$  194 (การคำนวณสำหรับ  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$  เท่ากับ 194.19)  
และพบไอออนชิ้นส่วน ที่มี  $m/e$  177, 179, 149, 146 มีรูปแบบการแตกเป็นชิ้นส่วนดังแสดง  
ในแผนภาพที่ 11



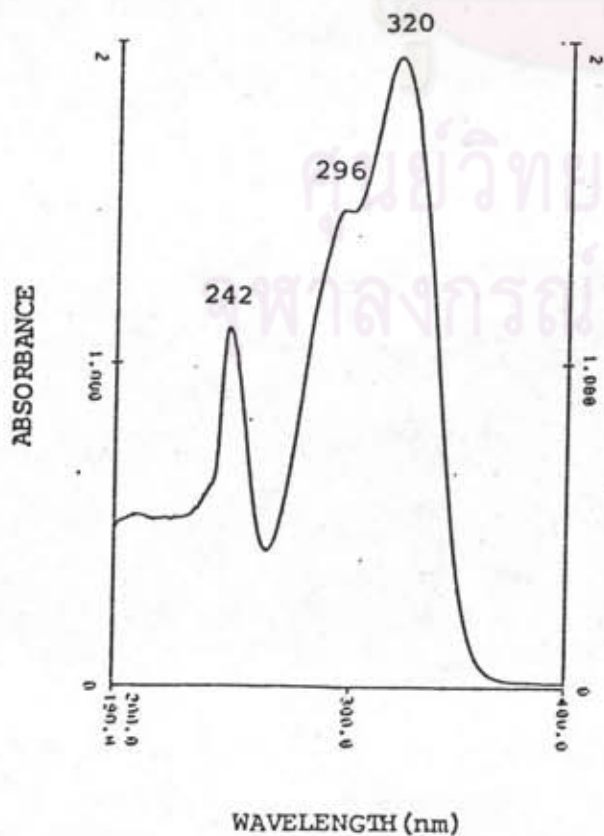
รูปที่ 69 แมสสเปกตรัมของกรดที่ได้จากการแยกสลายด้วยน้ำของสาร 9





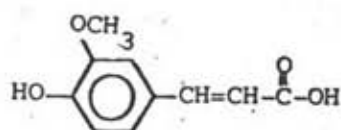
แผนภาพที่ 11 รูปแบบการแตกเป็นชิ้นส่วนของกรดที่ได้จากการแยกสลายด้วยน้ำของสาร 9

อัลตราไวโอเลตสเปกตรัมในคลอโรฟอร์ม (รูปที่ 70) แสดงการดูดกลืนสูงสุดที่ความยาวคลื่น 320 nm ( $\log \epsilon$  4.83), 293 ( $\log \epsilon$  4.70), 242 ( $\log \epsilon$  4.58) ซึ่งพบว่าเหมือนกับอัลตราไวโอเลตสเปกตรัมของ 4-hydroxy-3-methoxy cinnamic acid (48,49) ทุกประการ

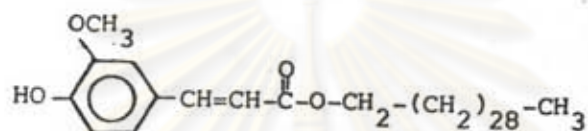


รูปที่ 70 อัลตราไวโอเลตสเปกตรัมของกรดที่ได้จากการแยกสลายด้วยน้ำของสาร 9 ในคลอโรฟอร์ม

คั้งนั้นกรดที่ได้จากการแยกสลายด้วยน้ำที่มีมวลโมเลกุล 194 สูตรโมเลกุล  $C_{10}H_{10}O_4$  จึงควรจะเป็น 4-hydroxy-3-methoxy cinnamic acid สูตรโครงสร้างคือ



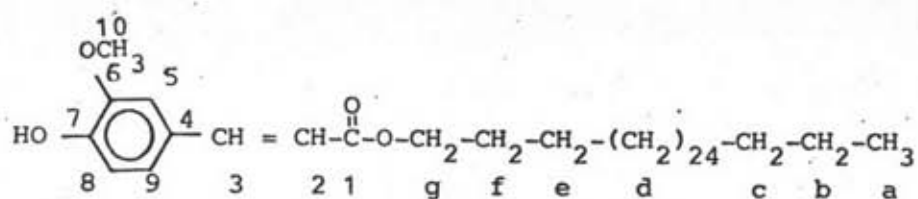
เมื่อนำส่วนของแอลกอฮอล์คือ triacontanol และส่วนของกรดคือ 4-hydroxy-3-methoxy cinnamic acid มาประกอบกัน ทำให้สรุปได้ว่าสาร 9 ซึ่งเป็นเอสเทอร์ที่มีมวลโมเลกุล 614 คือ triacontyl-4-hydroxy-3-methoxy cinnamate ( $C_{40}H_{70}O_4$ ) มีสูตรโครงสร้างคั้งนี้



จากโครงสร้างที่ได้ ถ้าสาร 9 มีโครงสร้างคั้งกล่าวแล้ว คาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 9 ส่วนที่เป็นกรดควรมีลักษณะเหมือนกับ 4-hydroxy-3-methoxy cinnamic acid (ferulic acid) (50-52) และสเปกตรัมของสาร 9 ส่วนที่เป็นแอลกอฮอล์ควรมีลักษณะเหมือนกับ decyl acetate (27) เมื่อนำคาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 9 เปรียบเทียบกับสารทั้งสอง (ตารางที่ 61) พบว่ามีลักษณะเหมือนกัน

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

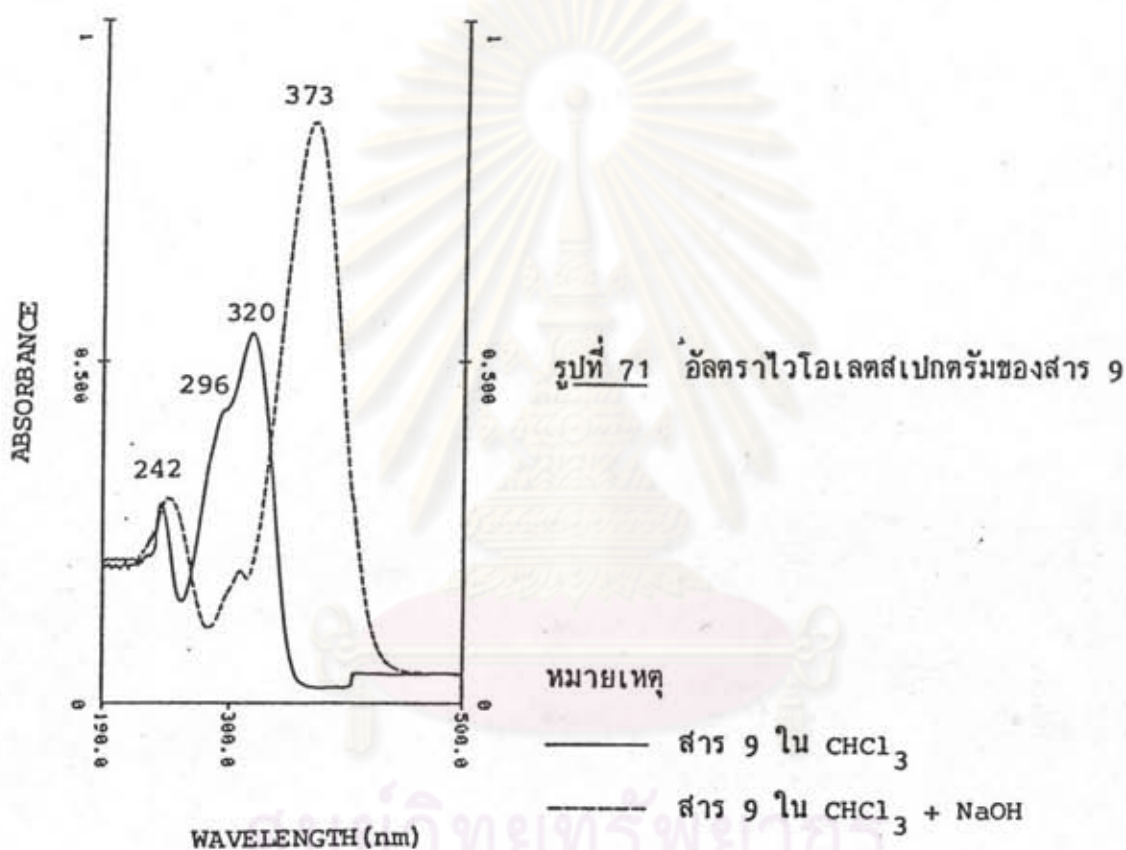
ตารางที่ 61 การর্বอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 9



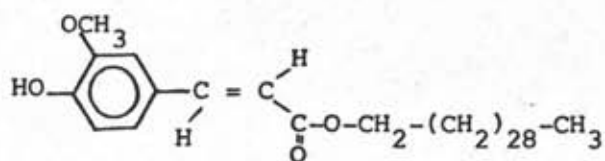
ตำแหน่งคาร์บอน	สาร 9	decyl acetate	ferulic acid
a	14.12	14.1	
b	22.70	22.8	
c	31.94	32.1	
d	29.68	29.7	
e	25.98	26.2	
f	28.78	28.9	
g	64.59	64.6	
1	167.39	170.1	170.56
2	115.72		116.22
3	144.62		146.92
4	127.11		127.39
5	109.35		112.28
6	147.84		149.11
7	146.71		149.78
8	114.65		116.89
9	122.99		124.23
10	55.94		57.01



จากอัลตราไวโอเลตสเปกตรัมของสาร 9 ในคลอโรฟอร์ม (รูปที่ 71) แสดงการดูดกลืนสูงสุดที่ความยาวคลื่น (nm) 320 ( $\log \epsilon$  4.52), 296 ( $\log \epsilon$  4.41), 242 ( $\log \epsilon$  4.23) ซึ่งเหมือนกับอัลตราไวโอเลตสเปกตรัมของ 4-hydroxy-3-methoxy cinnamic acid และเมื่อเติมเบสลงในสารละลายพบว่าแถบการดูดกลืนที่ความยาวคลื่นสูงสุดเปลี่ยนตำแหน่งไปจากเดิมคือ 320 เป็น 373 ( $\log \epsilon$  4.71) ซึ่งพบว่าปรากฏการณ์เช่นนี้จะเกิดขึ้นเสมอในสารประกอบที่มีหมู่ p-hydroxy cinnamoyl เป็นองค์ประกอบ (19,53)



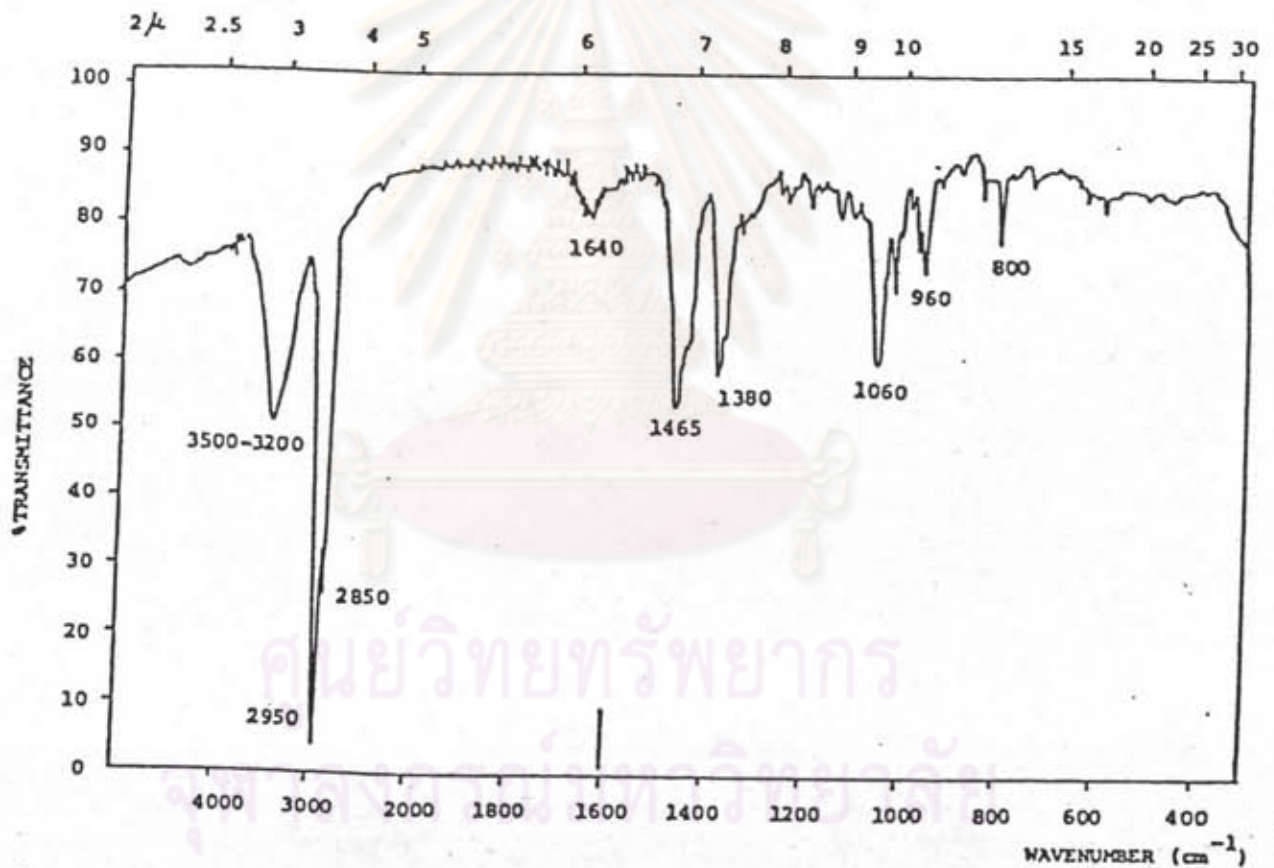
จากข้อมูลทางสเปกโทรสโกปีทั้งหมดของสาร 9 และของผลที่ได้จากการแยกสลายสาร 9 ด้วยน้ำ จึงยืนยันได้ว่าสาร 9 เป็นเอสเทอร์ที่มีมวลโมเลกุล 614 คือ trans-triacontyl 4-hydroxy-3-methoxy cinnamate ( $\text{C}_{40}\text{H}_{70}\text{O}_4$ ) โดยมีโครงสร้างเป็นทรานซ์ไอโซเมอร์ เนื่องจากในโปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมแสดงไวเนลโปรตอนที่มีค่าคงตัวการคู่ควบเท่ากับทรานซ์ไอโซเมอร์



แม้ว่าจะได้เคยมีรายงานการพบ triacontanol ในพืชหลายชนิด เพราะว่า triacontanol เป็นแอลกอฮอล์สามัญที่มีมักจะพบในพืช ส่วน 4-hydroxy-3-methoxy cinnamic acid ก็เคยมีรายงานว่าพบในพืชบางชนิด เช่น ใน *Curcuma longa* (54) แต่ยังไม่เคยมีรายงานการพบเอสเทอร์ trans-triacontyl 4-hydroxy-3-methoxy cinnamate ึ่งในธรรมชาติและในการสังเคราะห์มาก่อน ดังนั้นจึงถือได้ว่าเป็นการพบครั้งแรกของเอสเทอร์ชนิดนี้

### 3.4.10 สาร 10

สาร 10 เป็นผลึกรูปเข็มขาว สีขาว มีจุดหลอมเหลว 138.0-141.0°C อินฟราเรดสเปกตรัม (รูปที่ 72) แสดงการดูดกลืนที่สำคัญดังตารางที่ 62



รูปที่ 72 อินฟราเรดสเปกตรัมของสาร 10

ตารางที่ 62 อินฟราเรดสเปกตรัมของสาร 10

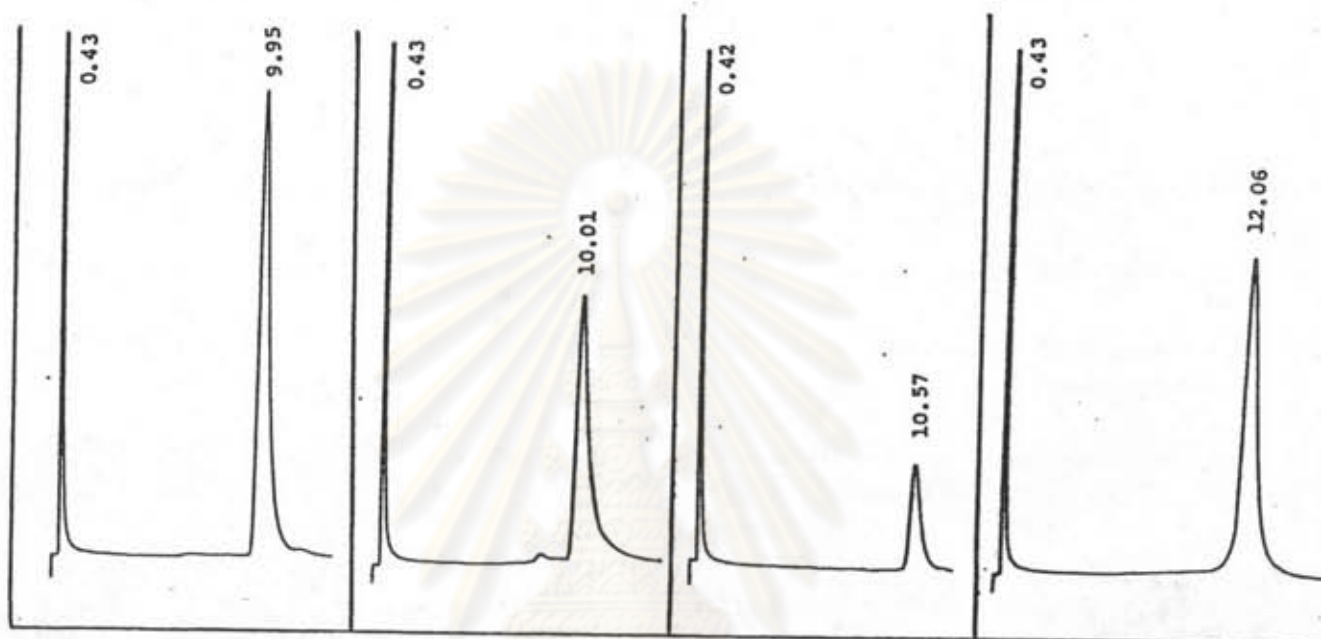
แถบการดูดกลืน ( $\text{cm}^{-1}$ )	ความเข้ม	แสดงลักษณะ
3500-3200	ปานกลาง	O-H สั่นแบบยืดของ R-OH
2950, 2850	สูง	C-H สั่นแบบยืดของ $\text{CH}_3$ , $\text{CH}_2$
1640	ต่ำ	C=C สั่นแบบยืดของแอลคีน
1465	ปานกลาง	C-H สั่นแบบงอของ $\text{CH}_3$ , $\text{CH}_2$
1380, 1370	ปานกลาง	C-H สั่นแบบงออย่างมีสมมาตรของ $\text{CH}_3$
1060	ปานกลาง	C-O สั่นแบบยืดและ O-H สั่นแบบงอ (คู่ควบ) ของ R-OH
970, 960	ต่ำ	C-H สั่นแบบงอแบบนอกระนาบของ $\text{R}_1\text{CH}=\text{CHR}_2$
800	ต่ำ	C-H สั่นแบบงอแบบนอกระนาบของ $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}_3$

จากสเปกตรัมพบการดูดกลืนที่สำคัญของแอลกอฮอล์ที่  $3500-3200$ ,  $1060 \text{ cm}^{-1}$  แถบการดูดกลืนของพันธะคู่ที่  $1640 \text{ cm}^{-1}$  และแถบการดูดกลืนของ  $\text{R}_1\text{CH}=\text{CHR}_2$  ที่  $970, 960 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบทางเคมีคือ สาร 10 สามารถฟอกจางสีสารละลาย  $0.1\% \text{ KMnO}_4$  และ  $3\% \text{ Br}_2$  ใน  $\text{CCl}_4$  ได้ แต่ไม่ให้สีกับ  $1\% \text{ FeCl}_3$  แสดงว่าสาร 10 ไม่ใช่ฟีนอล และไม่ให้ตะกอนสีเหลืองกับ 2,4-dinitrophenylhydrazine แสดงว่าไม่เป็นสารจำพวกคีโตน และแอลดีไฮด์ เมื่อทดสอบกับปฏิกิริยาของ Liebermann-Burchard พบว่าให้สีเขียว แสดงว่าสาร 10 มีโครงสร้างเป็นสเตอรอยด์ เมื่อเปรียบเทียบกับอินฟราเรดสเปกตรัมของ stigmasterol และของผสมของ stigmasterol และ  $\beta$ -sitosterol (55) พบว่าเหมือนกัน

จากแมสสเปกตรัมของสาร 10 (รูปที่ 75) พบไอออนเชิงโมเลกุล ( $\text{M}^+$ ) ที่  $m/e$  414 (การคำนวณสำหรับ  $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}$  คือ 414.72) และไอออนชิ้นส่วนที่  $m/e$  396, 329, 255, 213 ซึ่งมีลักษณะเหมือน  $\beta$ -sitosterol ทุกประการ (31,32) แต่จุดหลอมเหลวของสาร 10 มีค่าสูงกว่า  $\beta$ -sitosterol ( $136-137^\circ\text{C}$ ) และมีช่วงการหลอมเหลวกว้างเกินกว่าที่จะเป็นสารเคียวบริสท์ อาจเป็นสารผสมของสเตอรอยด์ที่มีโครงสร้างคล้ายกัน เมื่อทดลองทำที่แอลซีปรากฏผลเป็นจุดเคียว มีค่า  $R_f$  เท่ากับ 0.46 (ซิลิกาเจล/คลอโรฟอร์ม) แต่เมื่อนำสาร 10



ไปวิเคราะห์ด้วยจีแอลซีเปรียบเทียบกับสเตอรอยด์มาตรฐาน 4 ชนิด คือ  $\beta$ -sitosterol, stigmasterol, campesterol, cholesterol (รูปที่ 73) พบว่าสาร 10 ให้แก๊สโครมาโทแกรม (รูปที่ 74) ที่มีค่า retention time เท่ากับ campesterol, stigmasterol,  $\beta$ -sitosterol ดังแสดงในตารางที่ 63

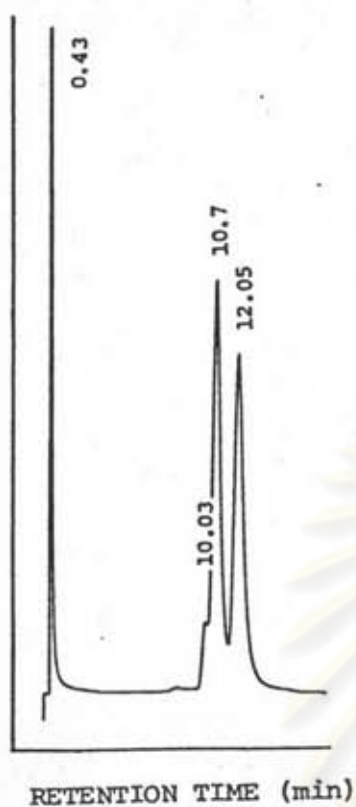


RETENTION TIME (min)

รูปที่ 73 แก๊สโครมาโทแกรมของสเตอรอยด์มาตรฐาน

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



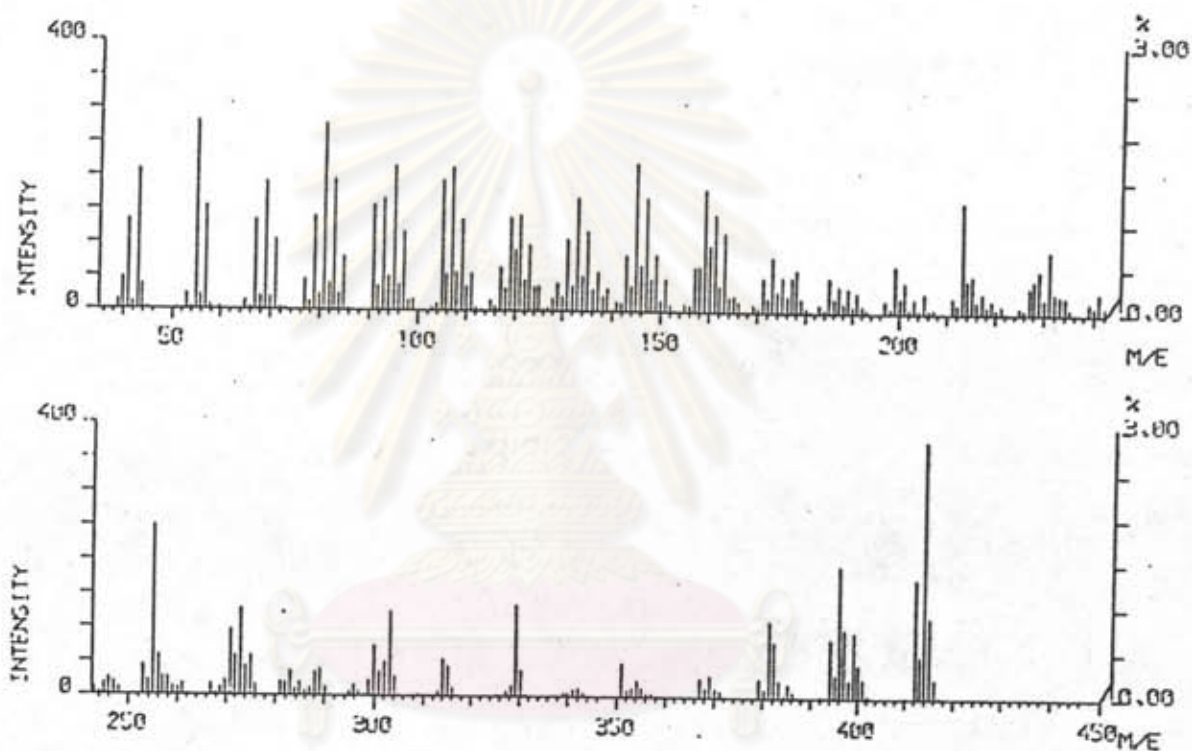


รูปที่ 74 แก๊สโครมาโทแกรมของสาร 10

ตารางที่ 63 Retention time ของสาร 10 เปรียบเทียบกับสเตอรอยด์มาตรฐาน

Retention time (นาที)		สเตอรอยด์
สเตอรอยด์มาตรฐาน	สาร 10	
7.99	-	cholesterol
10.01	10.03	campesterol
10.57	10.70	stigmasterol
12.06	12.05	$\beta$ -sitosterol

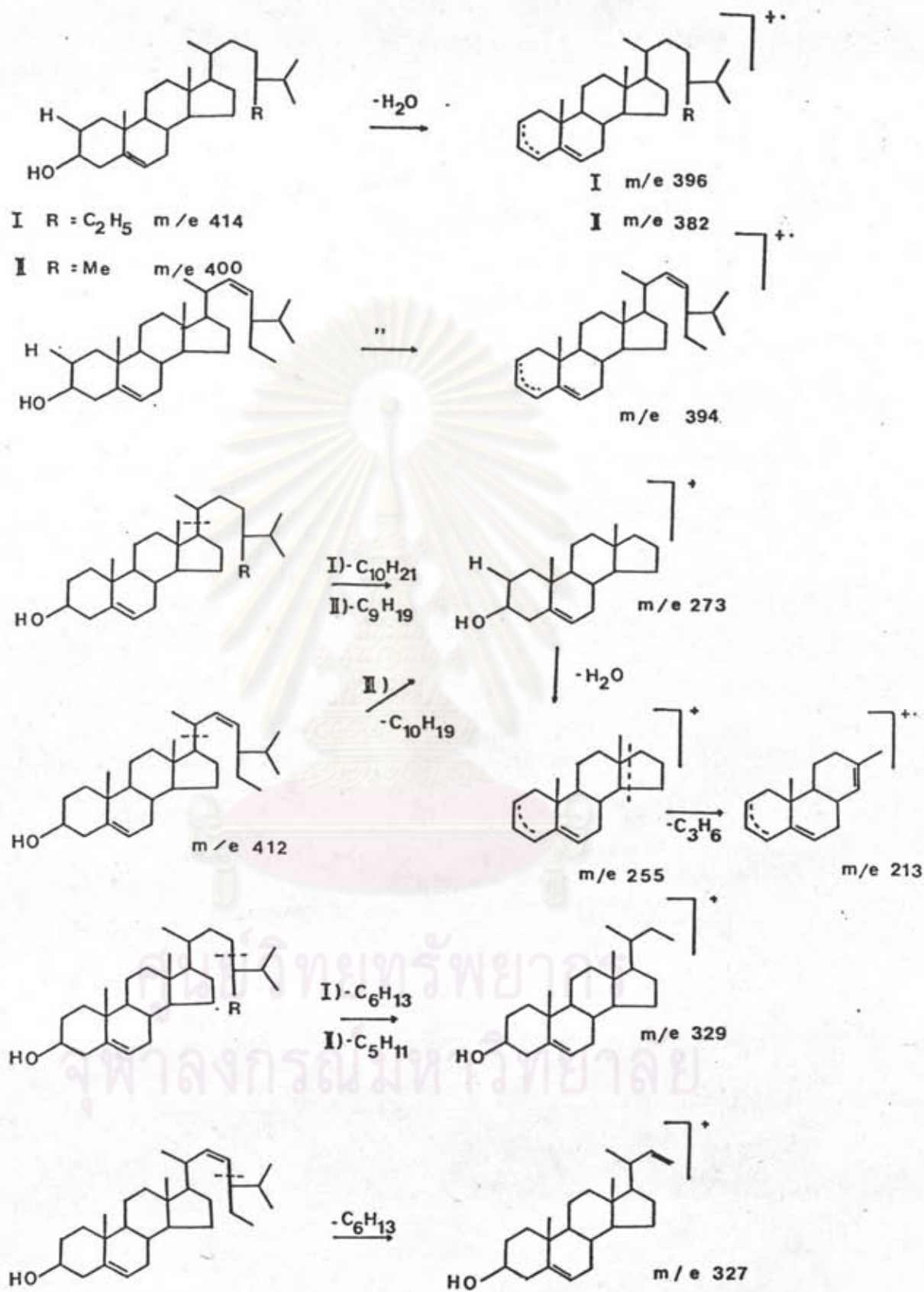
จากแมสสเปกตรัมนอกจากพบไอออนเชิงโมเลกุล ( $M^+$ ) ที่ 414 ยังพบไอออนเชิง-  
 โมเลกุลที่  $m/e$  412, 400 ซึ่งเป็นมวลโมเลกุลของ  $\beta$ -sitosterol, stigmasterol และ  
 campesterol ตามลำดับ และไอออนชิ้นส่วนที่  $m/e$  396, 394, 382, 329, 327, 273,  
 255, 213 โดยมีรูปแบบการแตกเป็นชิ้นส่วนดังแผนภาพที่ 12



รูปที่ 75 แมสสเปกตรัมของสาร 10

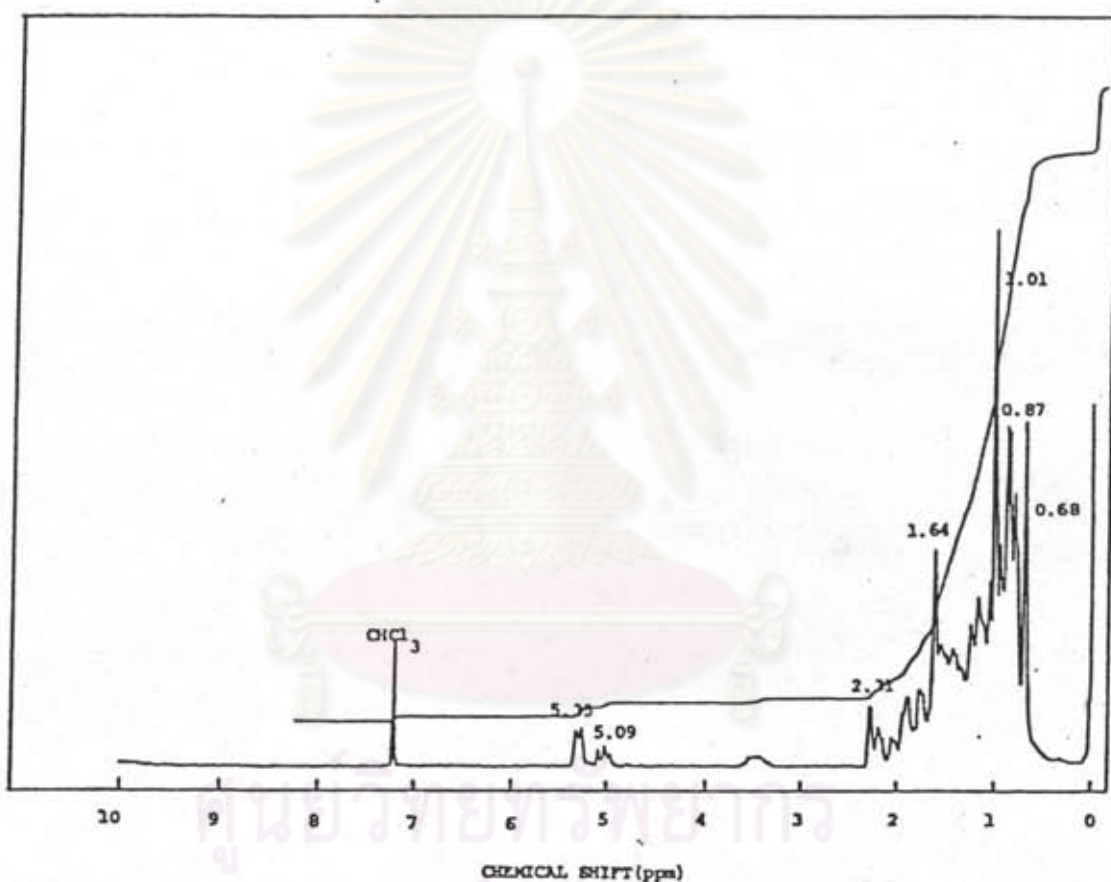
ศูนย์วิทยุทรัพยากร  
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย





แผนภาพที่ 12 รูปแบบการแตกเป็นชิ้นส่วนของสาร 10

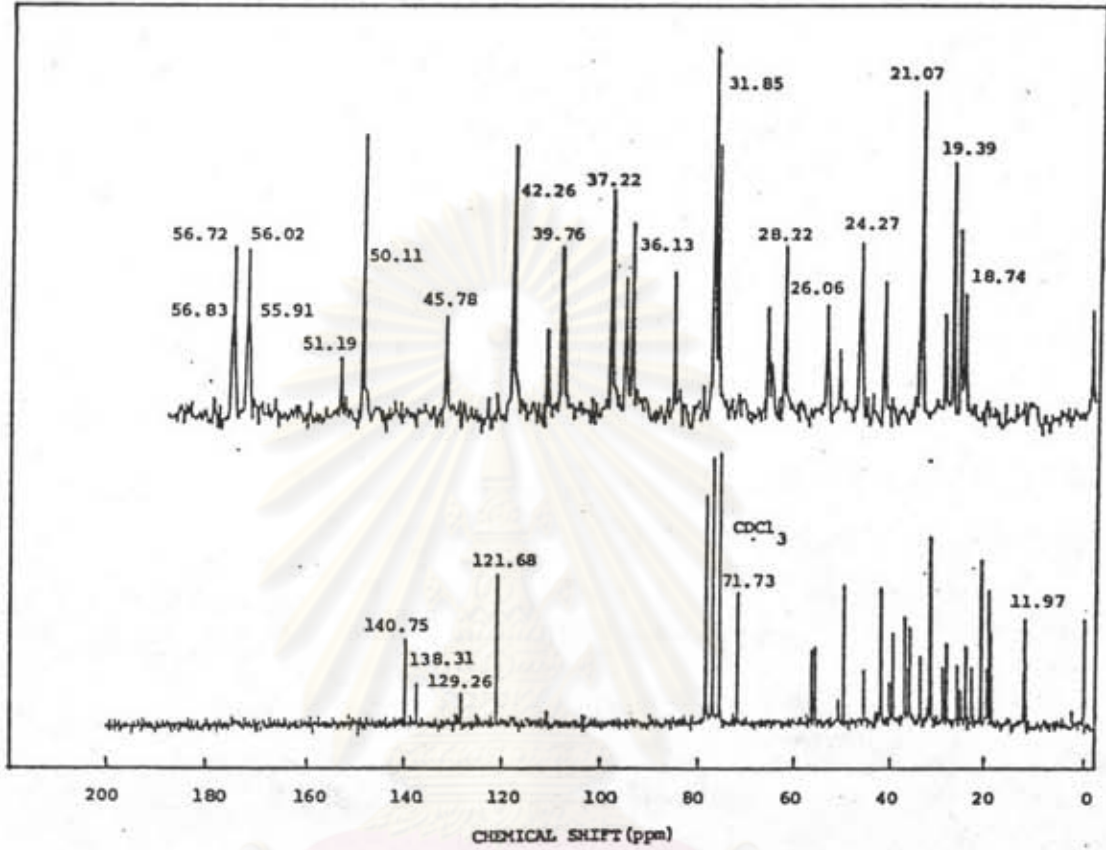
โปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 10 (รูปที่ 76) พบสัญญาณในช่วง 0.68-2.32 ppm แสดง  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$  ของสเตอรอยด์ ที่ 3.52 ppm แสดงโปรตอนที่อยู่บนคาร์บอนติดกับหมู่ไฮดรอกซี ที่ 5.09 ppm แสดง  $-\text{CH}=\text{CH}-$  ที่ 5.35 ppm แสดง  $>\text{C}=\text{CH}-$  ซึ่งลักษณะของสเปกตรัมเหมือนกับ stigmasterol ทุกประการ (56) ให้ความว่า  $\beta$ -sitosterol และ campesterol ก็ให้สเปกตรัมที่คล้ายกันต่างกันเพียงไม่มีสัญญาณที่ 5.09 ppm เท่านั้น ดังนั้นสาร 10 ที่มีสารทั้งสามผสมกันจึงให้สเปกตรัมเหมือนกับ stigmasterol



รูปที่ 76 โปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 10

คาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 10 (รูปที่ 77) พบสัญญาณในช่วง 11.87-56.83 ppm ซึ่งแสดง  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{C}$  ของสเตอรอยด์ ที่ 71.73 ppm แสดงคาร์บอนที่ติดกับหมู่ไฮดรอกซี ที่ 140.75 ppm แสดง  $-\text{CH}=\text{C}<$  ที่ 121.68 ppm แสดง  $-\text{CH}=\text{C}<$  ที่ 129.29, 138.31 ppm แสดง  $-\text{CH}=\text{CH}-$  ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับสเปกตรัมของ stigmasterol และ  $\beta$ -sitosterol (56-58) พบว่าเหมือนกัน ดังแสดงในตารางที่ 64 (สเปกตรัมของ

campesterol เหมือนกับ  $\beta$ -sitosterol ทุกประการ) จากข้อมูลทางสเปกโทรสโกปีจึง  
ยืนยันว่าสาร 10 เป็นของผสมระหว่าง  $\beta$ -sitosterol, stigmasterol และ campesterol

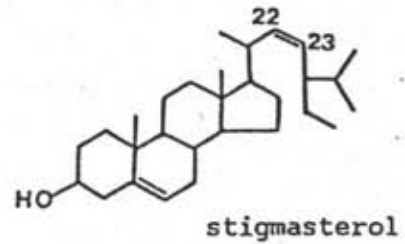
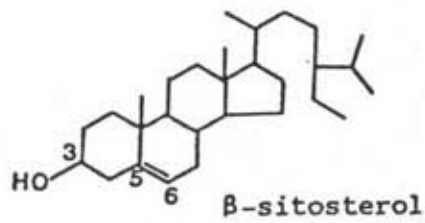


รูปที่ 77 คาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 10

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ตารางที่ 64  $^{13}\text{C}$ -NMR สเปกตรัมของสารประกอบ 10



ตำแหน่งคาร์บอน	สาร 10		stigmasterol	$\beta$ -sitosterol
	stigmasterol	$\beta$ -sitosterol	(56-58)	(56-58)
1	37.21	37.21	37.4	37.3
2	31.64	31.64	31.7	31.8
3	71.73	71.73	71.8	71.9
4	42.26	42.26	42.4	42.4
5	140.75	140.75	140.9	140.9
6	121.68	121.68	121.7	121.8
7	31.85	31.85	31.9	32.0
8	31.85	31.85	31.9	32.0
9	50.11	50.11	50.3	50.3
10	36.46	36.46	36.6	36.6
11	21.07	21.07	21.1	21.1
12	39.65	39.76	39.8	39.9
13	42.26	42.26	42.4	42.4
14	56.86	56.72	57.0	56.8
15	24.47	24.27	24.4	24.3
16	28.93	28.22	28.9	28.2
17	55.90	56.02	56.0	56.2
18	12.24	11.87	12.2	11.9
19	19.39	19.39	19.4	19.4
20	40.47	36.14	40.5	36.2
21	21.07	19.02	21.1	19.1
22	138.31	33.90	138.4	34.0

## ตารางที่ 64 (ต่อ)

ตำแหน่งคาร์บอน	สาร 10		stigmasterol (56-58)	$\beta$ -sitosterol (56-58)
	stigmasterol	$\beta$ -sitosterol		
23	129.26	29.09 *	129.4	29.3 *
24	51.19	45.78 **	51.19	50.3 **
25	31.85	26.06 *	31.9	26.2 *
26	19.02	18.74	19.0	18.8
27	21.20	19.82	21.1	19.8
28	25.40	23.02	25.4	23.1
29	11.97	11.87	12.0	11.9

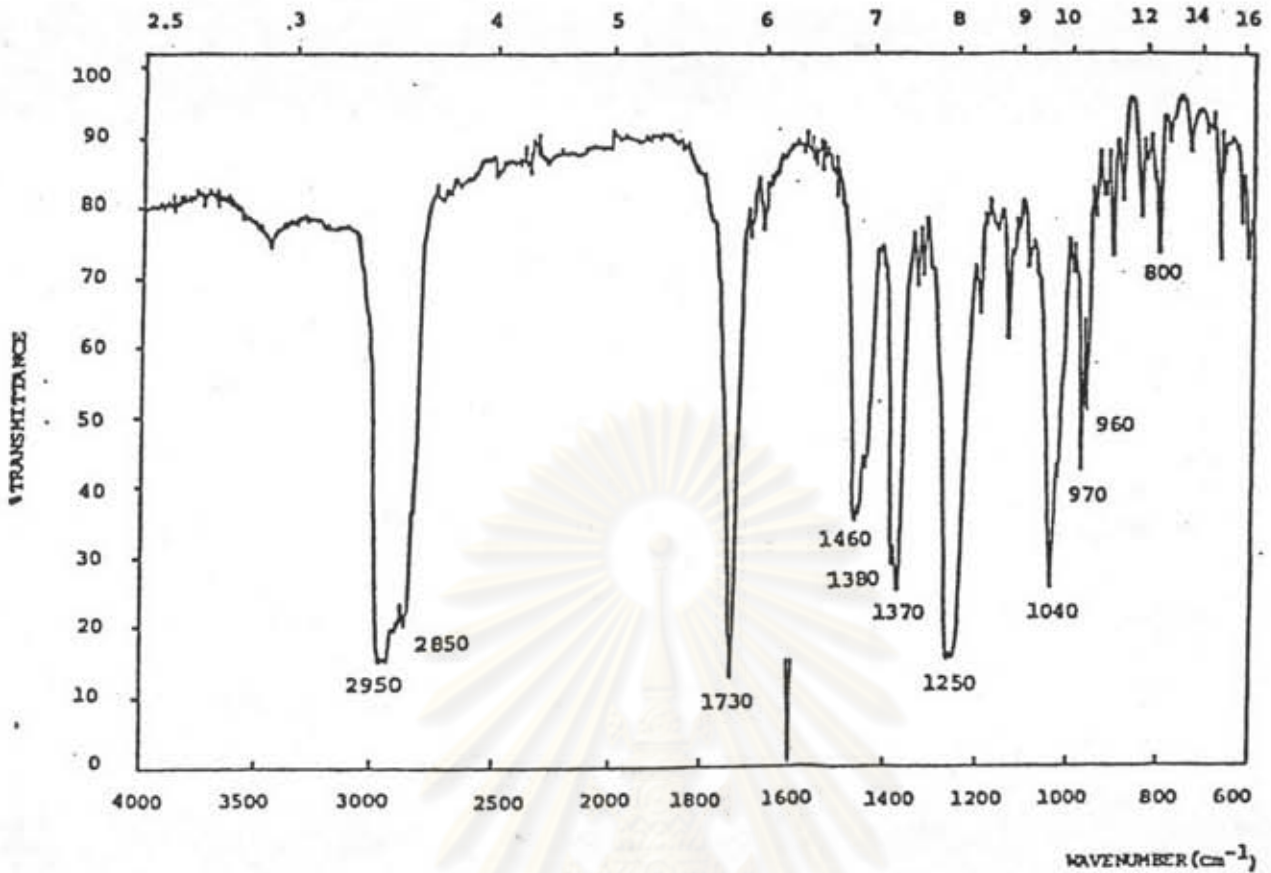
\* สามารถเปลี่ยนค่ากันได้

\*\* เนื่องจากสัญญาณที่ 51.19 มีสัญญาณที่มีความเข้มค่า ไม่ควรจะมี c ถึง 2 อะตอม แต่สัญญาณที่ 45.78 เห็นได้ชัดเจนกว่าจึงคิดว่าน่าจะแทน  $c_{24}$  ใต้คือว่า (58)

เนื่องจากสาร 10 เป็นสเตอรอยด์ซึ่งมีหมู่ OH ดังนั้นจึงยืนยันสูตรโครงสร้างโดยการเตรียมอนุพันธ์แอซีเตตของสาร 10

อนุพันธ์แอซีเตตของสาร 10 ลักษณะเป็นแผ่นสีขาว วาว มีจุดหลอมเหลว  $135.0-138.0^{\circ}C$  อินฟราเรดสเปกตรัม (รูปที่ 78) แสดงการดูดกลืนที่สำคัญดังตารางที่ 65

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



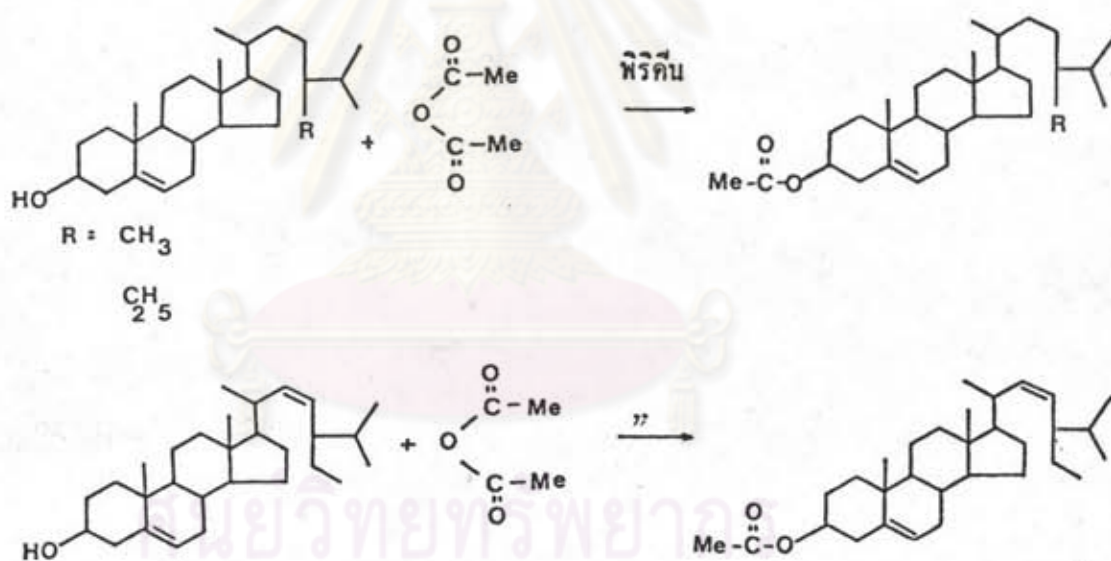
รูปที่ 78 อินฟราเรดสเปกตรัมของอนุพันธ์เอซีเตดของสาร 10

ตารางที่ 65 อินฟราเรดสเปกตรัมของอนุพันธ์เอซีเตดของสาร 10

แถบการดูดกลืน ( $\text{cm}^{-1}$ )	ความเข้ม	แสดงลักษณะ
2950, 2850	สูง	C-H สัมพันธะของ $\text{CH}_3$ , $\text{CH}_2$
1730	สูง	C=O สัมพันธะของ $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}$
1460	ปานกลาง	C-H สัมพันธะของ $\text{CH}_3$ , $\text{CH}_2$
1380, 1370	ปานกลาง	C-H สัมพันธะอย่างมีสมมาตรของ $\text{CH}_3$ และ ของ $(\text{CH}_3)_2-\text{CH}-$
1250, 1040	สูง	C-O สัมพันธะของ $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}$
970, 960	ต่ำ	C-H สัมพันธะอแบบนอกระนาบของ $\text{R}_1\text{CH}=\text{CHR}_2$
800	ต่ำ	C-H สัมพันธะอแบบนอกระนาบของ $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_3\text{H}$

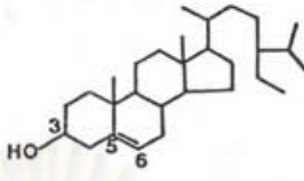
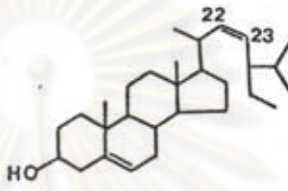
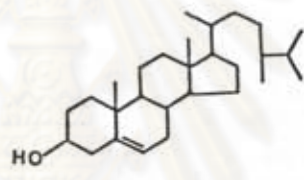


จากสเปกตรัมพบการดูดกลืนของหมู่แอซีเตตที่ 1730, 1250, 1040  $\text{cm}^{-1}$  แผนการดูดกลืนที่ 3500-3200  $\text{cm}^{-1}$  ของหมู่ไฮดรอกซีหายไป แสดงว่าโครงสร้างแอลกอฮอล์ในโมเลกุลเกิดการเปลี่ยนแปลงเป็นแอซีเตต จากการทดสอบกับปฏิกิริยาของ Liebermann-Burchard พบว่ายังคงให้สีเขียวของสเตอรอยด์ และสามารถฟอกจางสีสารละลาย 0.1%  $\text{KMnO}_4$  และ 3%  $\text{Br}_2$  ใน  $\text{CCl}_4$  ได้เช่นเดิม เพราะส่วนที่ไม่อิ่มตัวในโมเลกุลไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง เมื่อพิจารณาจุดหลอมเหลวของอนุพันธ์แอซีเตตที่ได้พบว่ามีค่า 135.0-138.0  $^{\circ}\text{C}$  ซึ่งมีค่าอยู่ระหว่างจุดหลอมเหลวของ  $\beta$ -sitosteryl acetate (134  $^{\circ}\text{C}$ ) campesteryl acetate (137-138  $^{\circ}\text{C}$ ) และ stigmasteryl acetate (144-144.6  $^{\circ}\text{C}$ ) ซึ่งมีค่าเท่ากับ authentic sample (ของผสม  $\beta$ -sitosteryl acetate, stigmasteryl acetate, campesteryl acetate) ดังนั้นอนุพันธ์แอซีเตตที่ได้จึงเชื่อว่าเป็นอนุพันธ์แอซีเตตของ  $\beta$ -sitosterol, stigmasterol และ campesterol จริง ปฏิกิริยาการเตรียมอนุพันธ์แอซีเตตเป็นดังนี้



จากข้อมูลทางสเปกโทรสโกปีทั้งหมด และการเตรียมอนุพันธ์แอซีเตต รวมทั้งเมื่อพิจารณาจุดหลอมเหลวของสาร 10 พบว่ามีค่า 138.0-141.0  $^{\circ}\text{C}$  ซึ่งมีค่าอยู่ระหว่างจุดหลอมเหลว  $\beta$ -sitosterol (136-137  $^{\circ}\text{C}$ ), campesterol (157-158  $^{\circ}\text{C}$ ) และ stigmasterol (170  $^{\circ}\text{C}$ ) จึงสรุปได้ว่าสาร 10 เป็นของผสมสเตอรอยด์ต่าง ๆ ดังตารางที่ 66

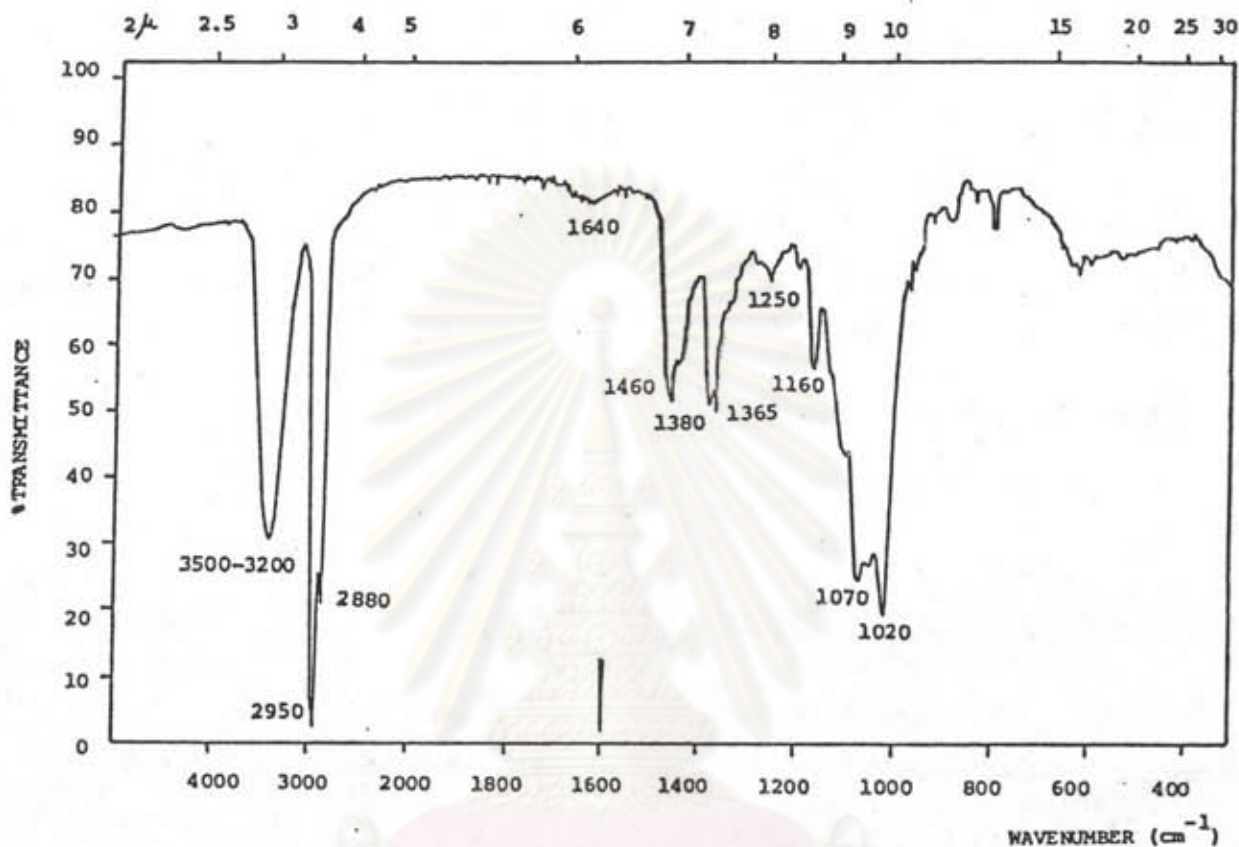
ตารางที่ 66 สเตอรอยด์ต่าง ๆ ของสาร 10

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

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## 3.4.11 สาร 11

สาร 11 เป็นผงสีขาว สลายตัวที่  $250^{\circ}\text{C}$  อินฟราเรดสเปกตรัม (รูปที่ 79) แสดงการดูดกลืนที่สำคัญดังตารางที่ 67



รูปที่ 79 อินฟราเรดสเปกตรัมของสาร 11

ตารางที่ 67 อินฟราเรดสเปกตรัมของสาร 11

แถบการดูดกลืน ( $\text{cm}^{-1}$ )	ความเข้ม	แสดงลักษณะ
3500-3200	สูง	O-H สันแบบยืดของ C-OH
2950, 2880	สูง	C-H สันแบบยืดของ $\text{CH}_3$ , $\text{CH}_2$
1640	ต่ำ	C=C สันแบบยืดของแอลคีน
1460	ปานกลาง	C-H สันแบบงอของ $\text{CH}_3$ , $\text{CH}_2$
1380, 1365	ปานกลาง	C-H สันแบบงอของ $-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$
1250	ต่ำ	C-O สันแบบยืด
1160	ปานกลาง	C-O สันแบบยืด



## ตารางที่ 67 (ต่อ)

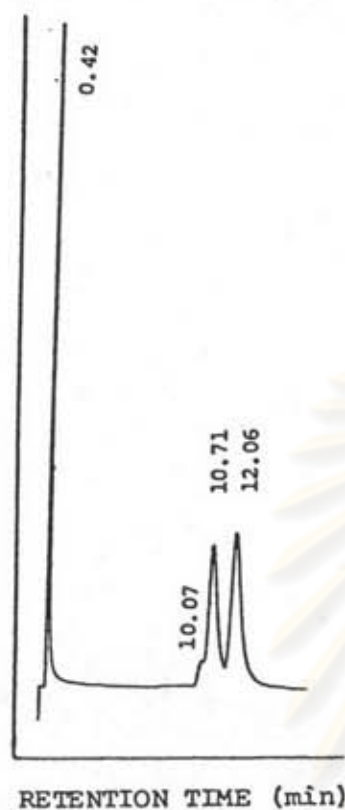
แถบการดูดกลืน ( $\text{cm}^{-1}$ )	ความเข้ม	แสดงลักษณะ
1070	ต่ำ	C-O สั่นแบบยืด
1020	สูง	C-O สั่นแบบยืด
890	ต่ำ	C-H สั่นแบบงอของแอนโนเมอร์ิกโปรตอนที่มีทิศทางตามแนวแกนของน้ำตาลที่เป็นบีตาไอโซเมอร์ (anomeric axial proton of $\beta$ -sugar)

จากสเปกตรัมแสดงลักษณะสำคัญของไกลโคไซด์ (59) ก็มีแถบการดูดกลืนของ OH ซึ่งเป็นแถบกว้างที่  $3500-3200 \text{ cm}^{-1}$  และที่  $1250, 1160, 1070, 1020 \text{ cm}^{-1}$  แสดง C-O สั่นแบบยืดของหมู่ไฮดรอกซี และของน้ำตาลซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของไกลโคไซด์ และที่  $890 \text{ cm}^{-1}$  แสดงแอนโนเมอร์ิกโปรตอนที่มีทิศทางตามแนวแกนของน้ำตาลที่เป็นบีตาไอโซเมอร์ (anomeric axial proton of  $\beta$ -sugar) จากการทดสอบกับปฏิกิริยาของ Liebermann-Burchard พบว่าให้สีเขียวแสดงว่าสาร 11 มีสเตอรอยด์นิวเคลียสในโมเลกุล สาร 11 สามารถพอกจางสีสารละลาย  $0.1\% \text{ KMnO}_4$  และ  $3\% \text{ Br}_2$  ใน  $\text{CCl}_4$  ซึ่งสอดคล้องกับการมีแถบการดูดกลืนที่  $1640 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งแสดงว่ามีพันธะคู่ในโมเลกุล สาร 11 ไม่ให้สีกับ  $1\% \text{ FeCl}_3$  แสดงว่าไม่เป็นสารจำพวกฟีนอลและเมื่อทดสอบกับ 2,4-dinitrophenylhydrazine พบว่าไม่ให้เกิดคอนสเตรกชันแสดงว่าไม่เป็นคีโตนหรือแอลดีไฮด์ ดังนั้นสาร 11 ควรเป็นไกลโคไซด์ของสารจำพวกสเตอรอยด์

เพื่อหาโครงสร้างที่แน่นอนของสาร 11 จึงได้นำสาร 11 มาแยกสลายด้วยน้ำ โดยใช้  $10\% \text{ HCl}$  ในเอทานอล แยกได้ส่วน aglycone และส่วนของน้ำตาล

ส่วน aglycone ที่ได้จากการแยกสลายด้วยน้ำ เป็นผลึกรูปเข็มขาว สีขาว มีจุดหลอมเหลว  $140-142^{\circ}\text{C}$  เมื่อนำมาทำที่แอลซีเปรียมเทียบพบว่าให้ค่า  $R_f$  เท่ากับสาร 10 และเมื่อวิเคราะห์ด้วยแอลซีเปรียมเทียบกับสเตอรอยด์มาตรฐานในภาวะเดียวกับที่เคยวิเคราะห์สาร 10 (รูปที่ 73) พบว่าส่วน aglycone ให้แก๊สโครมาโทแกรม (รูปที่ 80) ที่มีค่า retention time เท่ากับ 10.07, 10.71, 12.06 นาที ซึ่งเท่ากับ retention time

ของ campesterol, stigmasterol และ  $\beta$ -sitosterol ตามลำดับ ดังตารางที่ 68

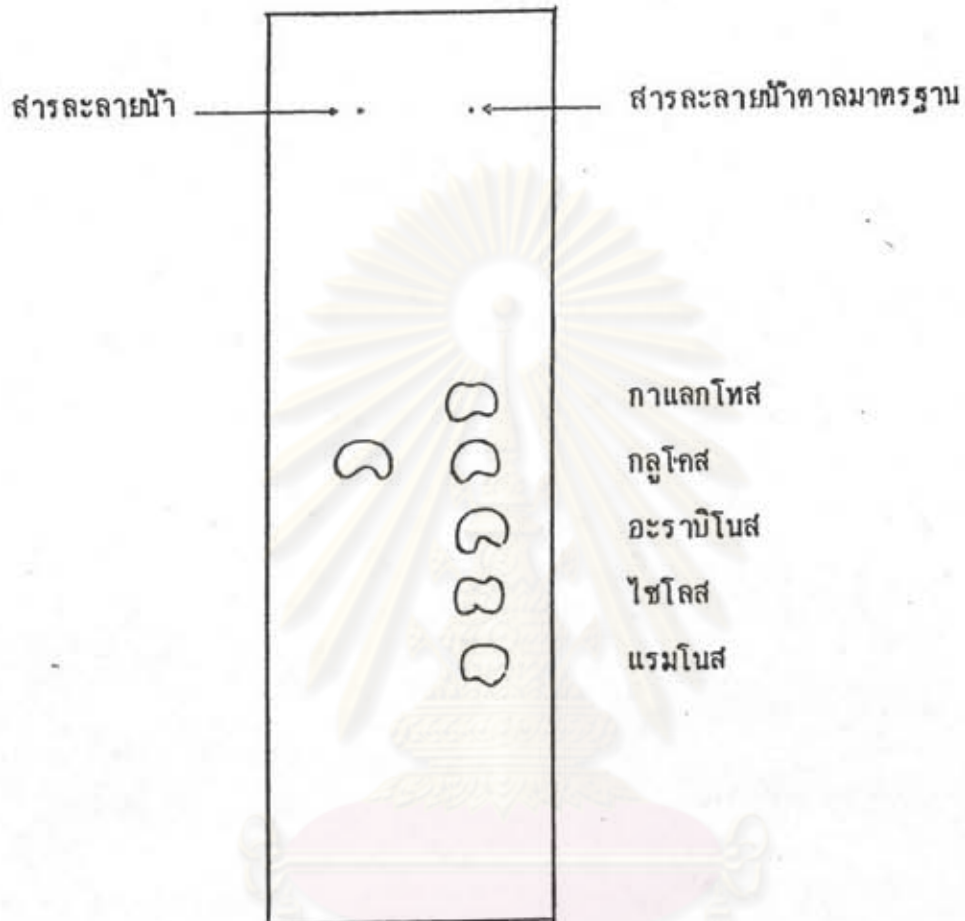


รูปที่ 80 แก๊สโครมาโทแกรมของ aglycone ที่ได้จากการแยกสลายด้วยน้ำของสาร 11

ตารางที่ 68 Retention time ของ aglycone ที่ได้จากการแยกสลายด้วยน้ำของสาร 11 เปรียบเทียบกับสเตอรอยด์มาตรฐาน

Retention time (นาที)		สเตอรอยด์
สเตอรอยด์มาตรฐาน	aglycone ของสาร 11	
9.95	-	cholesterol
10.01	10.07	campesterol
10.57	10.71	stigmasterol
12.06	12.06	$\beta$ -sitosterol

ส่วนของน้ำตาในชั้นน้ำ เมื่อนำมาทำเปเปอร์โครมาโทกราฟีเปรียบเทียบกับสารละลาย  
น้ำตามาตรฐาน ผลปรากฏว่าน้ำตาที่ได้จากการแยกสลายด้วยน้ำของสาร 11 มีค่า  $R_f$  เท่ากับ  
น้ำตาลกลูโคส ดังแสดงในรูปที่ 81

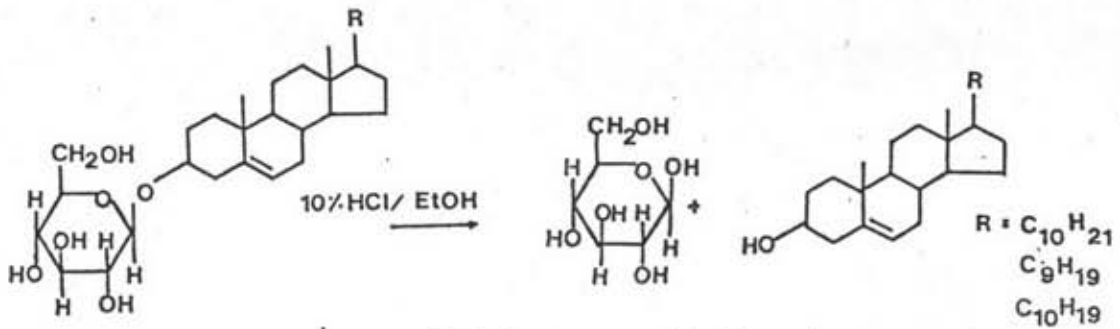


รูปที่ 81 เปเปอร์โครมาโทแกรมของน้ำตาในชั้นน้ำที่ได้จากการแยกสลายสาร 11  
เปรียบเทียบกับสารละลายน้ำตามาตรฐาน

จากข้อมูลทางสเปกโทรสโกปีและจากการแยกสลายด้วยน้ำของสาร 11 ยืนยันได้ว่า  
สาร 11 คือ ไกลโคไซด์ของน้ำตาลกลูโคสกับสเตอรอยด์ต่าง ๆ คือ  $\beta$ -sitosterol,  
stigmasterol, campesterol ปฏิบัติการแยกสลายด้วยน้ำ แสดงไว้ในแผนภาพที่ 13

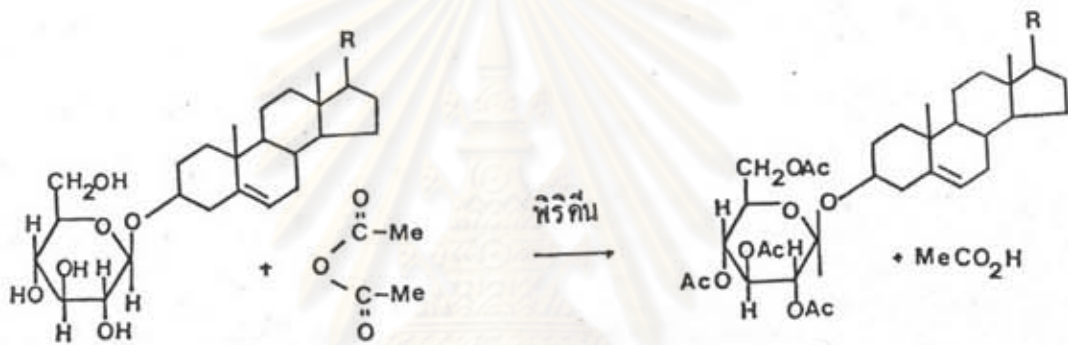






แผนภาพที่ 13 ปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยน้ำของสาร 11

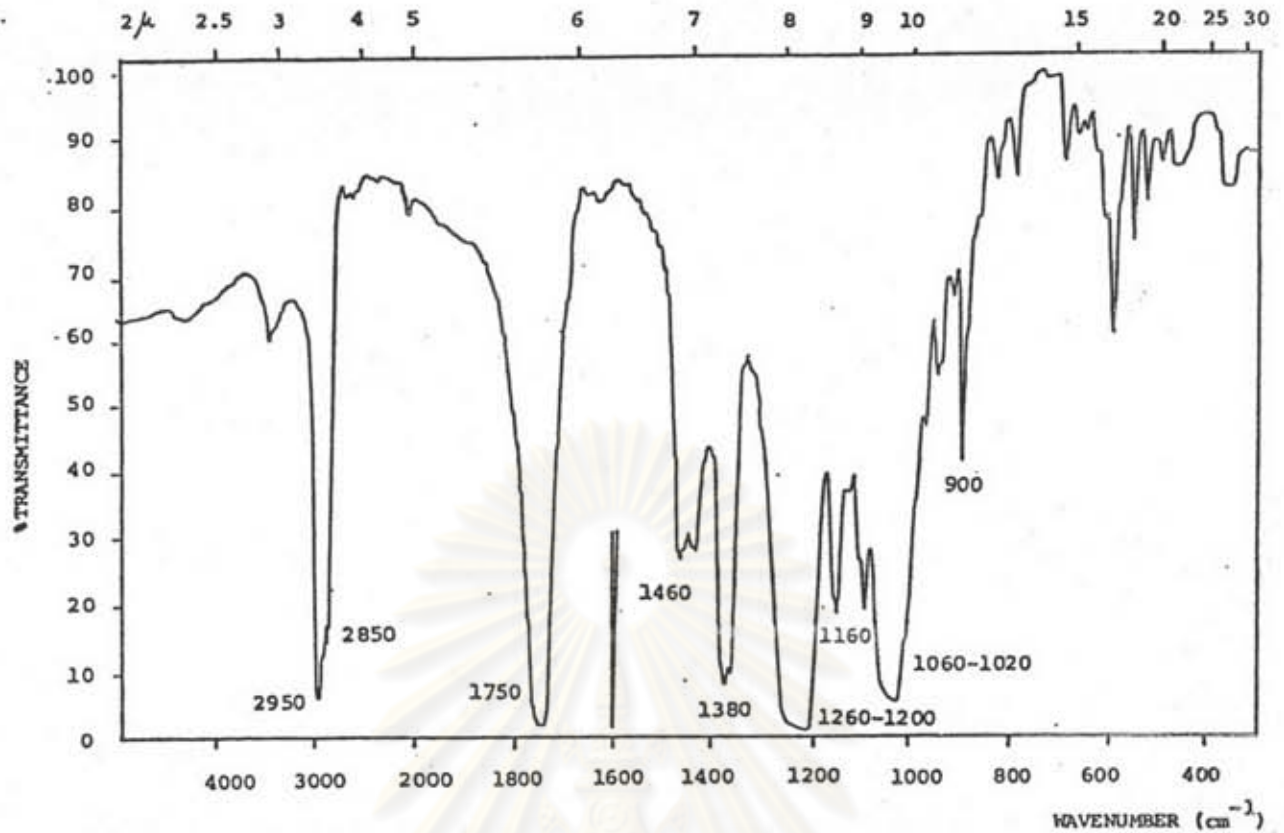
เนื่องจากสาร 11 เป็นไกลโคไซด์จึงยืนยันสูตรโครงสร้างด้วยการเตรียมอนุพันธ์แอซีเตตของสาร 11 ปฏิกิริยาการเตรียมอนุพันธ์แอซีเตต แสดงไว้ในแผนภาพที่ 14



แผนภาพที่ 14 ปฏิกิริยาการเตรียมอนุพันธ์แอซีเตตของสาร 11

จากการเตรียมอนุพันธ์แอซีเตตของสาร 11 ได้ผลึกเข็มขาว สีขาว จุดหลอมเหลว 166.0-168.0 °C, อินฟราเรดสเปกตรัม (รูปที่ 82) แสดงการดูดกลืนที่สำคัญดังตารางที่ 69

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



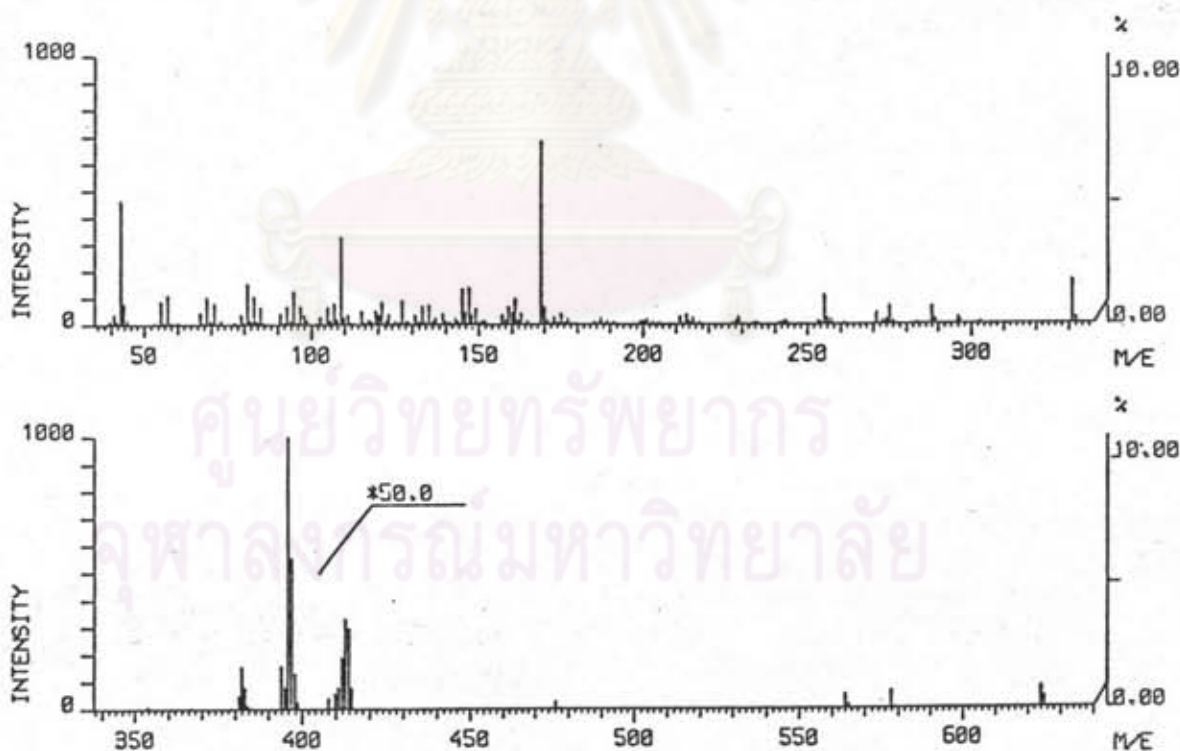
รูปที่ 82 อินฟราเรดสเปกตรัมของอนุพันธ์แอซีเตตของสาร 11

ตารางที่ 69 อินฟราเรดสเปกตรัมของอนุพันธ์แอซีเตตของสาร 11

แถบการดูดกลืน (cm <sup>-1</sup> )	ความเข้ม	แสดงลักษณะ
2950, 2850	สูง	C-H สั่นแบบยืดของ CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub>
1750	สูง	C=O สั่นแบบยืดของ CH <sub>3</sub> -C(=O)-O-R
1460, 1430	ปานกลาง	C-H สั่นแบบงอของ CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub>
1380, 1360	สูง	C-H สั่นแบบงอของ -CH-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
1200-1260, 1020-1060	สูง	C-O สั่นแบบยืดของ CH <sub>3</sub> -C(=O)-O-R
910	ต่ำ	C-H สั่นแบบงอแบบนอกระนาบของ R <sub>2</sub> C=CHR
900	ปานกลาง	C-H สั่นแบบงอของแอนโนเมอร์ริกโปรตอนในทิศทางตามแนวแกนของน้ำตาลที่เป็นบีตาไอโซเมอร์

จากสเปกตรัมพบว่ามีการดูดกลืนแสงลักษณะสำคัญของหมู่เอซีเตดที่ 1750, 1260-1200, 1060-1020  $\text{cm}^{-1}$  ขณะที่แถบการดูดกลืนที่ 3500-3200  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งแสดงหมู่ไฮดรอกซีหายไป แสดงว่าสาร 11 สามารถเตรียมอนุพันธ์เอซีเตดได้ และพบว่าสมบัติทางกายภาพก็เปลี่ยนไปจากเดิมด้วย เช่น จุดหลอมเหลวของสาร 11 มีจุดสลายตัวที่ 250 °C ขณะที่อนุพันธ์เอซีเตดมีจุดหลอมเหลวที่ 166.0-168.0 °C และค่า  $R_f$  ของทีแอลซีก็ต่างกัน สาร 11 มีค่า  $R_f$  เท่ากับ 0.22 อนุพันธ์เอซีเตดมีค่า  $R_f$  เท่ากับ 0.55 (ซิลิกาเจล/คลอโรฟอร์ม)

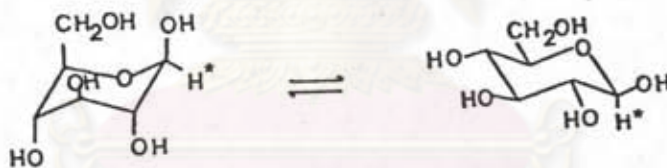
จากแมสสเปกตรัมของอนุพันธ์เอซีเตดของสาร 11 (รูปที่ 83) ไม่พบไอออนเชิงโมเลกุลที่  $m/e$  744 ( $\text{C}_{43}\text{H}_{68}\text{O}_{10}$ ) แต่พบไอออนชิ้นส่วนที่  $m/e$  624 ซึ่งเกิดจากการสูญเสียหมู่เอซีเตด 2 หมู่ และพบ  $m/e$  564 ซึ่งเกิดจากการสูญเสียหมู่เอซีเตด 3 หมู่ นอกจากนี้ยังพบไอออนชิ้นส่วนที่มี  $m/e$  เท่ากับ 414, 412, 396, 394, 382, 255, 213 ซึ่งมีลักษณะเหมือนกับสเตอรอยด์ที่พบในสาร 10 แสดงว่าอนุพันธ์เอซีเตดของสาร 11 สูญเสียหมู่เอซีเตดออกจากโมเลกุลก่อนต่อจากนั้นจึงเกิดการแตกเป็นชิ้นส่วนที่พันธะไกลโคไซด์ (glycosidic linkage) แล้วเกิดการแตกเป็นชิ้นส่วนของส่วนที่เป็นสเตอรอยด์ในที่สุด



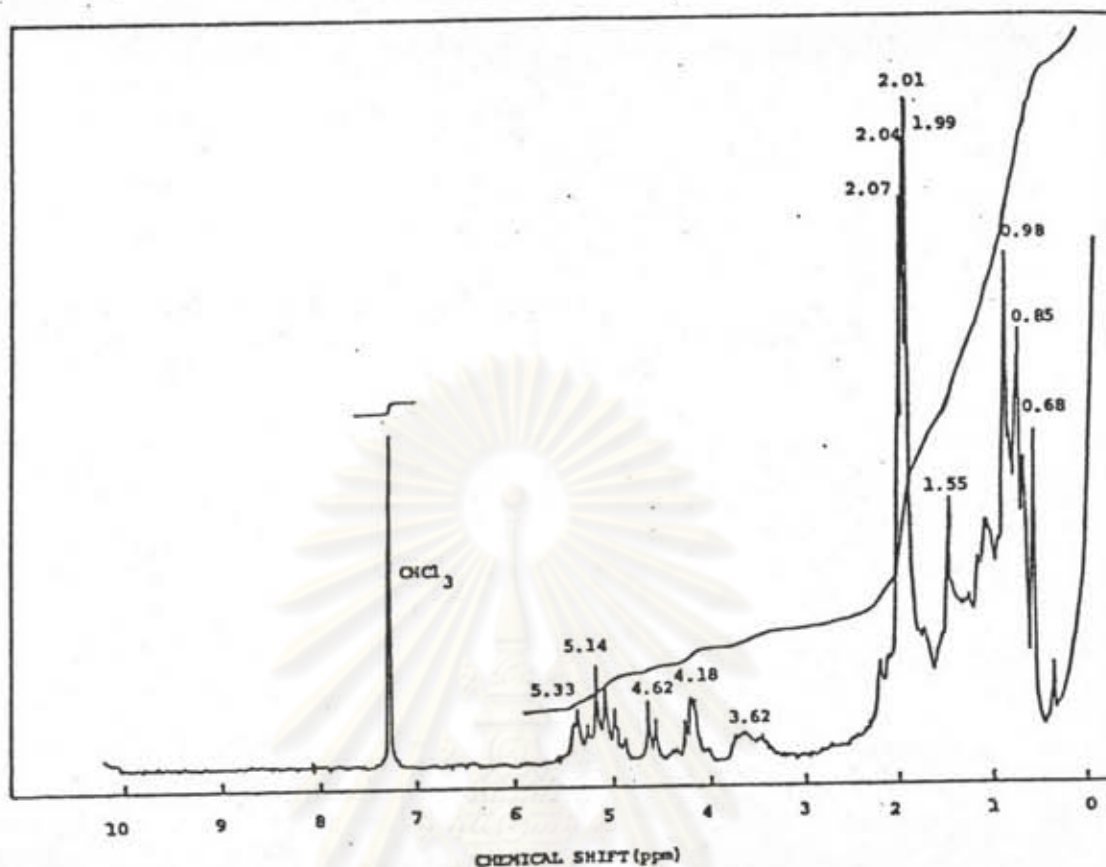
รูปที่ 83 แมสสเปกตรัมของอนุพันธ์เอซีเตดของสาร 11



จากโปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม (รูปที่ 84) ที่ 4.1-4.9 ppm แสดงโปรตอนของ หมู่ OH ที่ 5.33 และ 5.09 ppm แสดง  $-\underline{\text{C}}\text{H}=\text{C}'$  และ  $-\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}-$  ตามลำดับ ที่ 1.99, 2.01, 2.05, 2.07 ppm แสดงโปรตอนของหมู่แอลดีไฮด์ 4 หมู่ และที่ 4.59 ppm (1H, d,  $J = 7.1$ ) แสดงแอนโนเมอร์ริกโปรตอน (anomeric proton) ของน้ำตาล โดยน้ำตาลยึดกับโมเลกุลของ สเตอรอยด์ด้วยพันธะไกลโคไซด์แบบบีตา (6 $\alpha$ ,6 $\beta$ ) และแอนโนเมอร์ริกโปรตอน กับโปรตอนที่ C-2 อยู่ในทิศทางตามแนวแกน (axial) ทั้ง 2 อะตอม การที่สรุปเช่นนั้นก็เพราะโครงสร้างแบบ เก้าอี้ (chair.conformation) ของ  $\beta$ -D-glucopyranoside ซึ่งมี 2 แบบ แบบที่ 1 แอนโนเมอร์ริกโปรตอน ( $\text{H}^*$ ) กับโปรตอนที่ C-2 อยู่ในแนวศูนย์สูตร (equatorial) ทั้ง 2 อะตอม ค่าคงตัวคู่ควบ ( $J$ ) เท่ากับ 2-4 Hz แบบที่ 2 แอนโนเมอร์ริกโปรตอนที่ C-2 อยู่ในแนวแกนทั้ง 2 อะตอม ค่าคงตัวคู่ควบ ( $J$ ) เท่ากับ 7-10 Hz ค่าคงตัวคู่ควบที่วัดได้ที่ 4.59 ppm เท่ากับ 7.1 Hz ดังนั้นจึงสรุปว่าแอนโนเมอร์ริกโปรตอนกับโปรตอนที่ C-2 อยู่ใน แนวแกนทั้ง 2 อะตอม

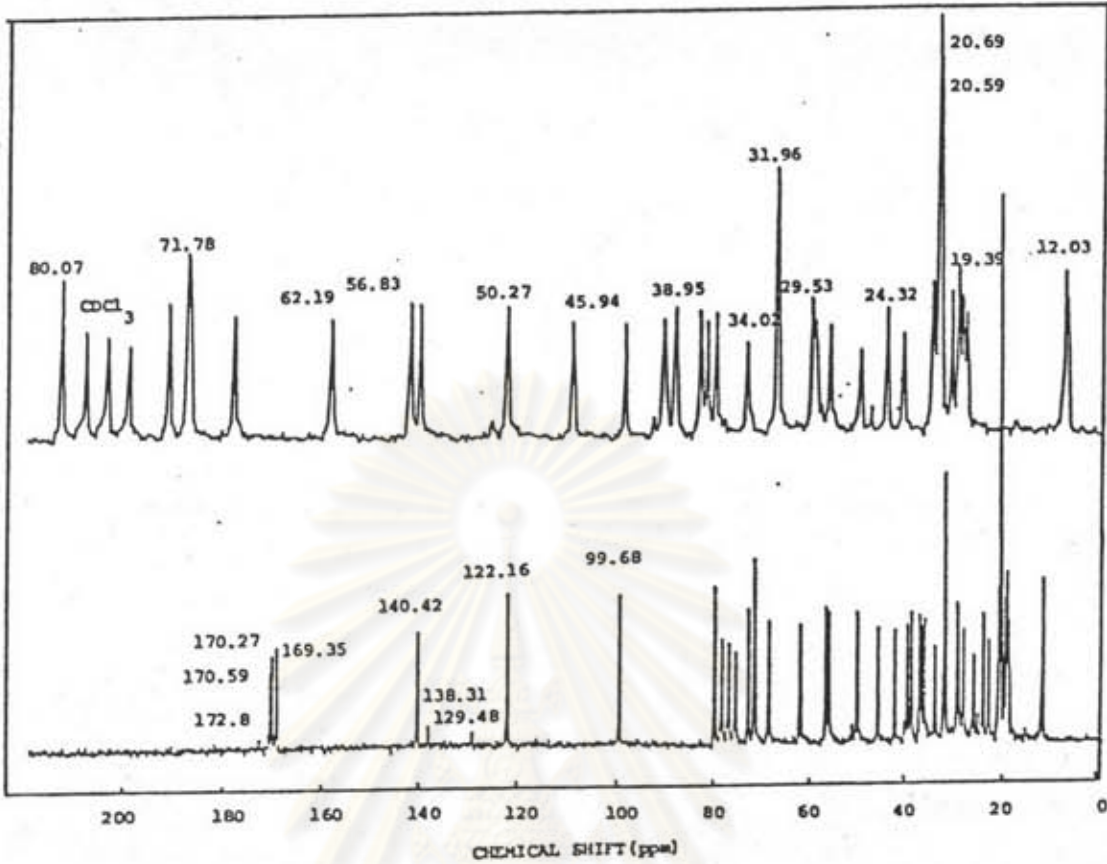


ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



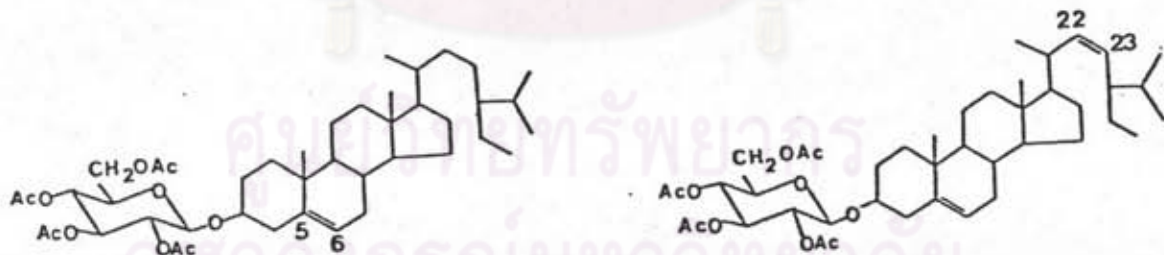
รูปที่ 84 โปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของอนุพันธ์แอสีเตตของสาร 11

คาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม (รูปที่ 85) แสดงสัญญาณของคาร์บอนิลของหมู่แอสีเตตที่ 169.35, 170.27, 170.59, 172.9 ppm และแสดงสัญญาณของพันธะคู่ที่ 140.42, 138.31, 129.48, 122.16 ppm นอกจากนี้ยังพบสัญญาณแสดงคาร์บอนของน้ำตาลที่ 99.68, 73.03, 71.78, 68.69, 62.18 ppm (62) และพบสัญญาณที่แสดงคาร์บอนตำแหน่งที่ 3 ของสเตอรอยด์ซึ่งต่อกับโมเลกุลของน้ำตาลที่ 80.07 ppm สัญญาณอื่น ๆ นอกเหนือจากนี้มีลักษณะเหมือนสเปกตรัมของสาร 10 ถึงแม้แสดงในตารางที่ 70



รูปที่ 85 คาร์บอน-13 เอ็มเอ็มอาร์สเปกตรัมของอนุพันธ์แอสีเตตของสาร 11

ตารางที่ 70 คาร์บอน-13 เอ็มเอ็มอาร์สเปกตรัมของอนุพันธ์แอสีเตตของสาร 11



ตำแหน่งคาร์บอน	อนุพันธ์แอสีเตตของสาร 11	
	$\beta$ -sitosteryl-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside tetraacetate	stigmasteryl-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside tetraacetate
C <sub>1</sub>	37.27	37.27
C <sub>2</sub>	29.50	29.50
C <sub>3</sub>	80.07	80.07
C <sub>4</sub>	38.95	38.95



ตารางที่ 70 (ต่อ)

ตำแหน่งคาร์บอน	อนุพันธ์เอซีเตตของสาร 11	
	$\beta$ -sitosteryl-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside tetraacetate	stigmasteryl-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside tetraacetate
C <sub>5</sub>	140.42	140.42
C <sub>6</sub>	122.96	122.16
C <sub>7</sub>	31.96	31.96
C <sub>8</sub>	31.96	31.96
C <sub>9</sub>	50.27	50.27
C <sub>10</sub>	36.78	36.78
C <sub>11</sub>	21.07	21.07
C <sub>12</sub>	39.82	39.82
C <sub>13</sub>	42.36	42.36
C <sub>14</sub>	56.83	56.83
C <sub>15</sub>	24.32	24.32
C <sub>16</sub>	28.28	28.93
C <sub>17</sub>	56.12	56.12
C <sub>18</sub>	12.03	12.03
C <sub>19</sub>	19.39	19.39
C <sub>20</sub>	36.13	40.47
C <sub>21</sub>	18.85	21.07
C <sub>22</sub>	34.02	138.30
C <sub>23</sub>	26.38	129.50
C <sub>24</sub>	45.94	50.27
C <sub>25</sub>	29.30	31.96
C <sub>26</sub>	19.12	19.12
C <sub>27</sub>	19.82	21.07
C <sub>28</sub>	23.18	25.40
C <sub>29</sub>	12.03	12.03
C <sub>1'</sub>	99.68	9.968
C <sub>2'</sub>	73.03	73.03
C <sub>3'</sub>	73.03	73.03
C <sub>4'</sub>	68.69	68.69

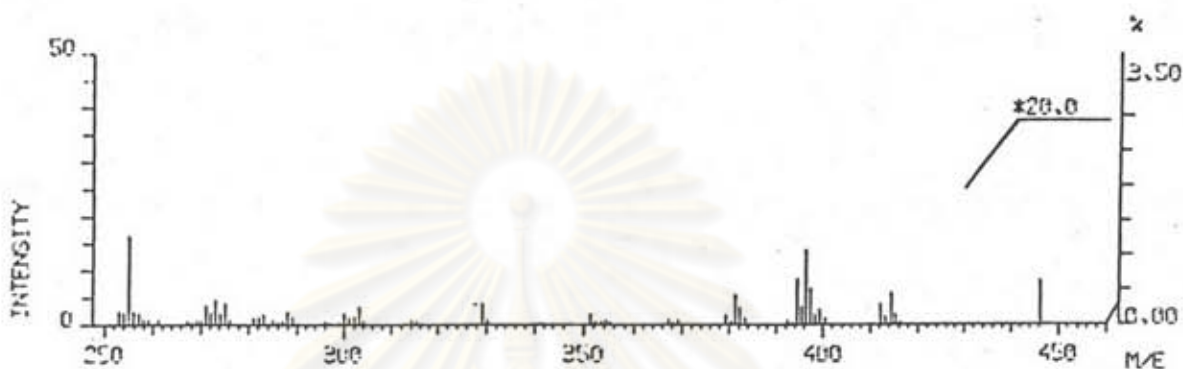
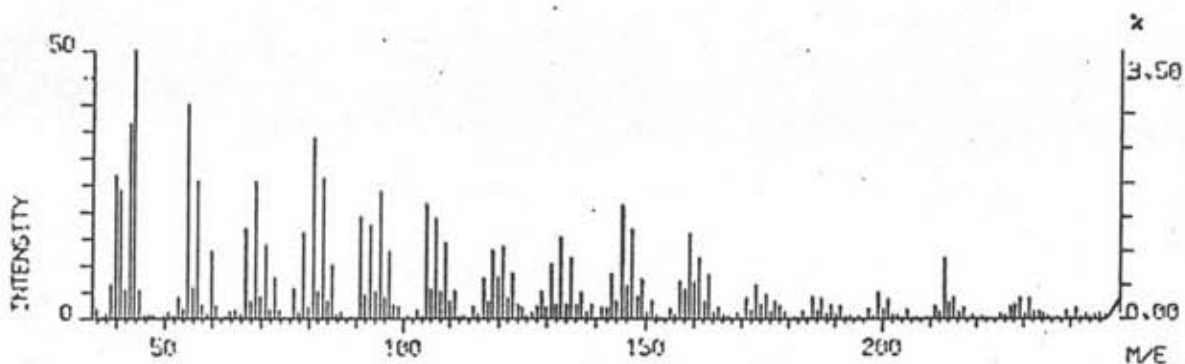
## ตารางที่ 70 (ต่อ)

ตำแหน่งคาร์บอน	อนุพันธ์แอซีเตตของสาร 11	
	$\beta$ -sitosteryl-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside tetraacetate	stigmasteryl-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside tetraacetate
C <sub>5</sub> '	71.78	71.78
C <sub>6</sub> '	62.19	62.19
$\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{-O}$	20.58, 20.58, 20.69, 20.69	20.58, 20.58 20.69, 20.69
$\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{-O}$	172.90, 170.59 170.27, 169.35	172.90, 170.59 170.27, 169.35

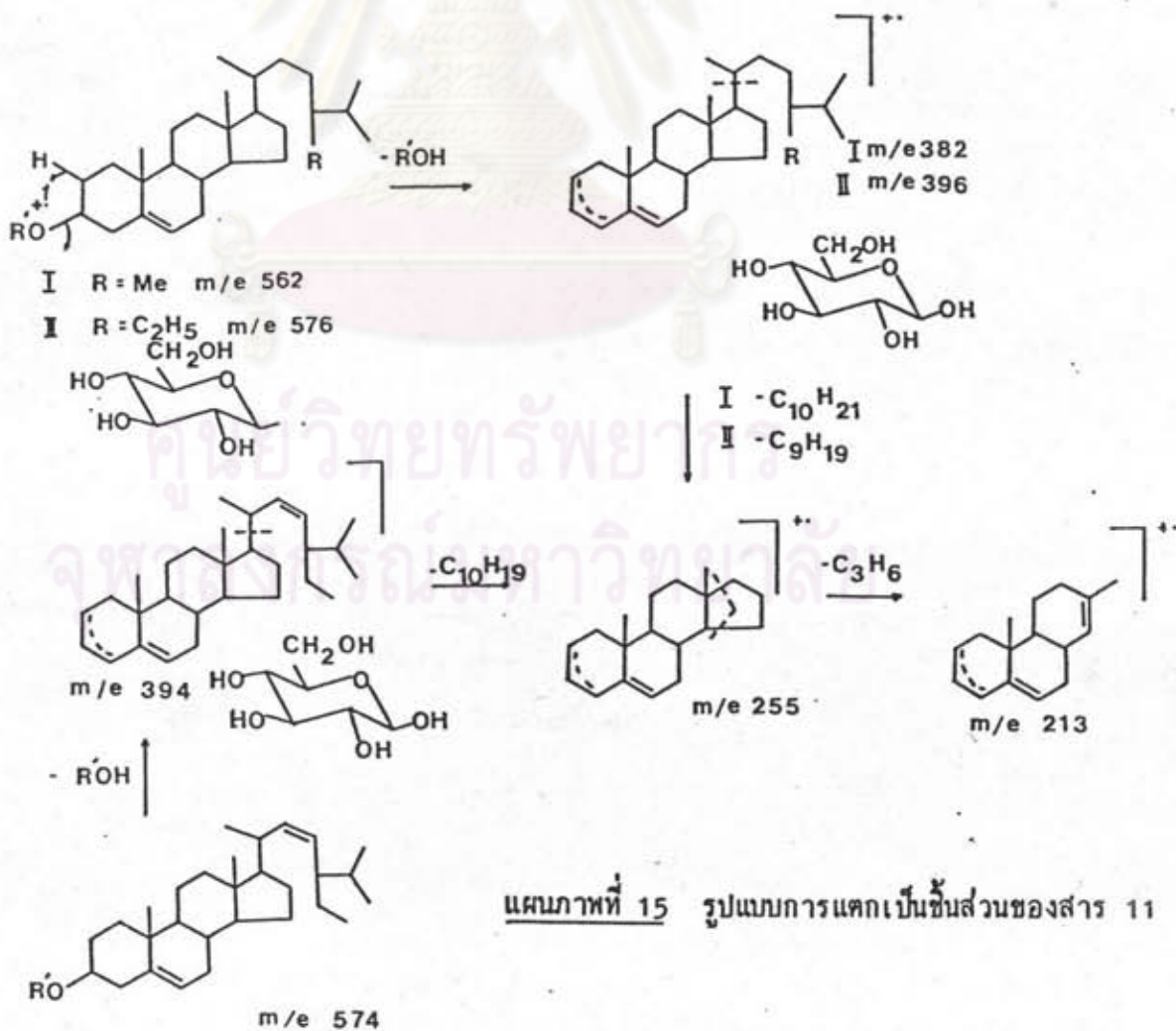
จากข้อมูลทางสเปกโทรสโกปีของอนุพันธ์แอซีเตตของสาร 11 ยืนยันว่าอนุพันธ์ดังกล่าว คือ  $\beta$ -sitosteryl-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside tetraacetate, stigmasteryl-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside tetraacetate, campesteryl-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside tetraacetate ดังนั้นสาร 11 ควรเป็นของผสมระหว่าง  $\beta$ -sitosteryl-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside, stigmasteryl-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside และ campesteryl-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside

เมื่อพิจารณาแมสสเปกตรัมของสาร 11 (รูปที่ 86) ไม้พบไอออนเชิงโมเลกุล ( $M^+$ ) เนื่องจากเกิดการสูญเสียโมเลกุลของน้ำตาลก่อน จึงพบแต่ส่วนของสเตอรอยด์และการแตกเป็นชิ้นส่วนของสเตอรอยด์ จากแมสสเปกตรัมพบไอออนชิ้นส่วนที่  $m/e$  414, 412, 400, 396, 382, 329, 327, 273, 255, 213 ซึ่งมีลักษณะเหมือนกับสาร 10 โดยมีกลไกการแตกเป็นชิ้นส่วน ดังแสดงในแผนภาพที่ 15



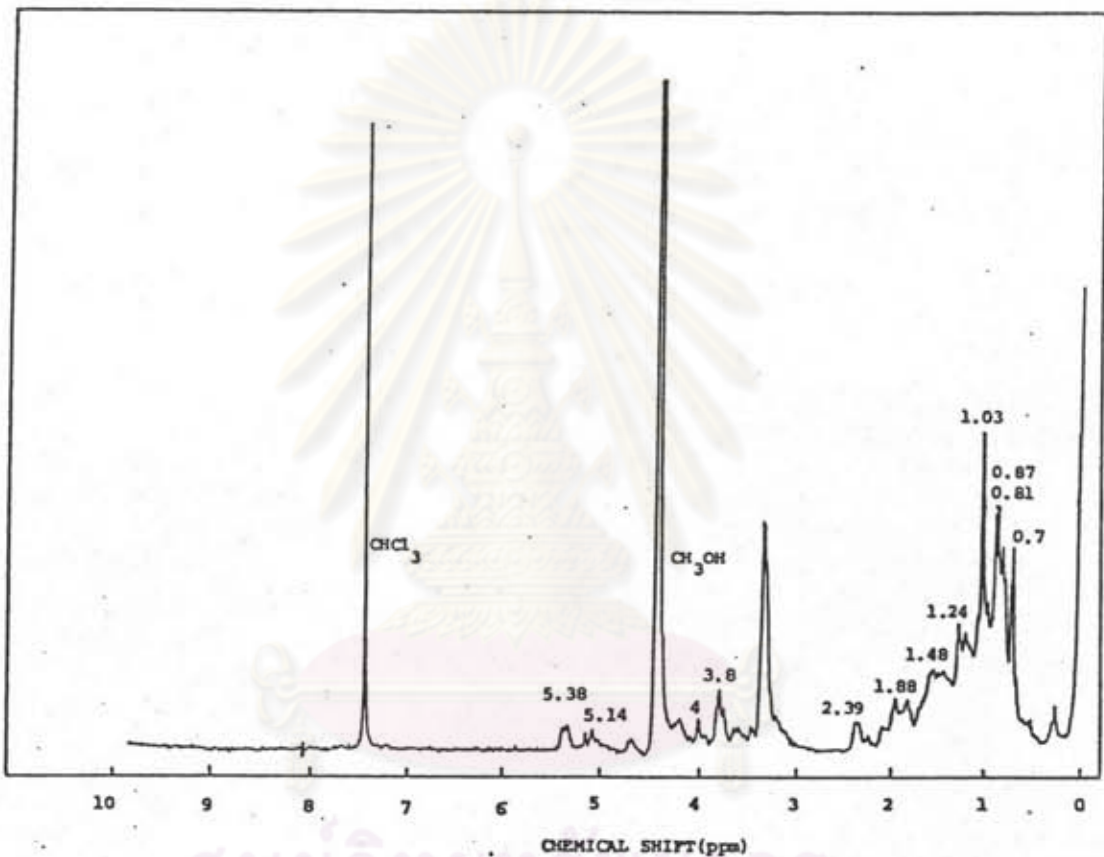


รูปที่ 86 แมสสเปกตรัมของสาร 11



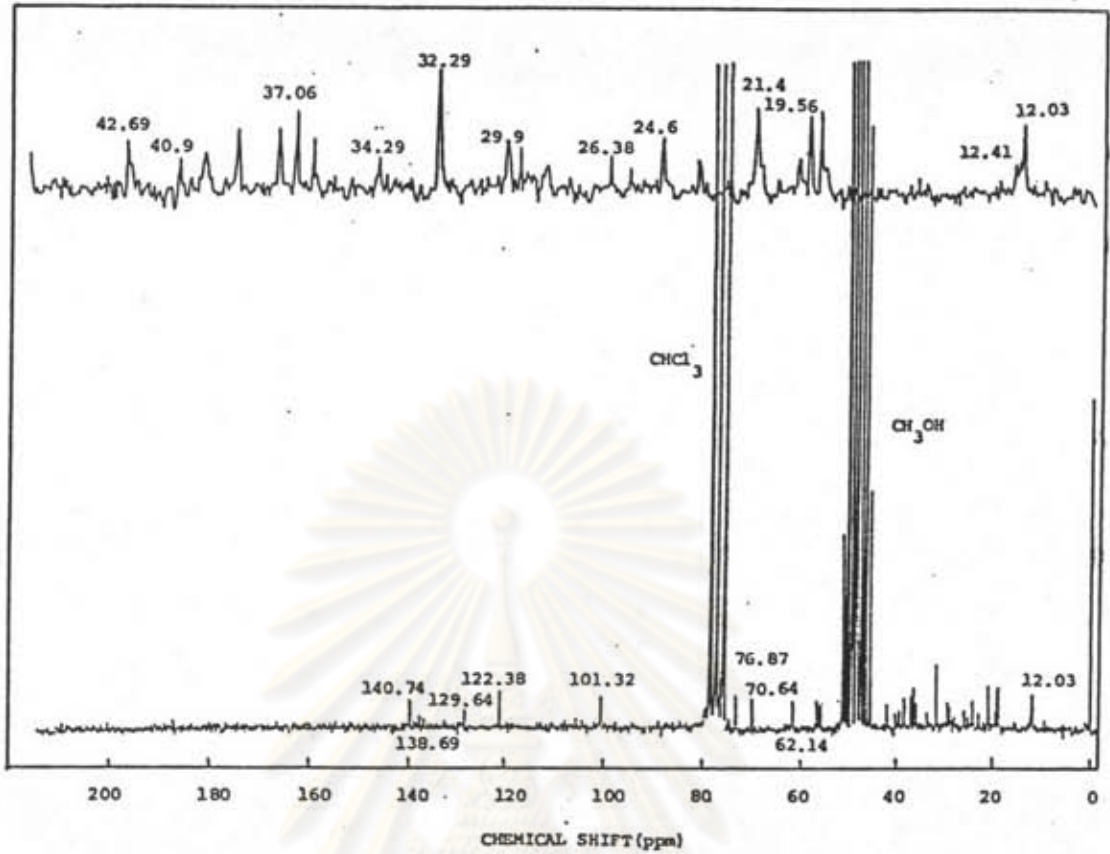


จากโปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 11 (รูปที่ 87) แสดงสัญญาณที่ซับซ้อนมาก ในช่วง 0.7-2.4 ppm ซึ่งแสดงถึง  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$  ของสเตอรอยด์ ช่วง 3.4-3.8, 4-4.7 ppm แสดงถึง  $-\overset{|}{\text{C}}\text{H}-\text{O}$ ,  $\text{C}-\text{OH}$  (59,62) ที่ 5.14, 5.38 ppm แสดง  $-\text{CH}=\text{CH}-$  และ  $-\text{CH}=\text{C}<$  ซึ่งจากสเปกตรัมพบว่าสัญญาณบางช่วงมีลักษณะเหมือนกับสเปกตรัมของสาร 10 นั้นเอง



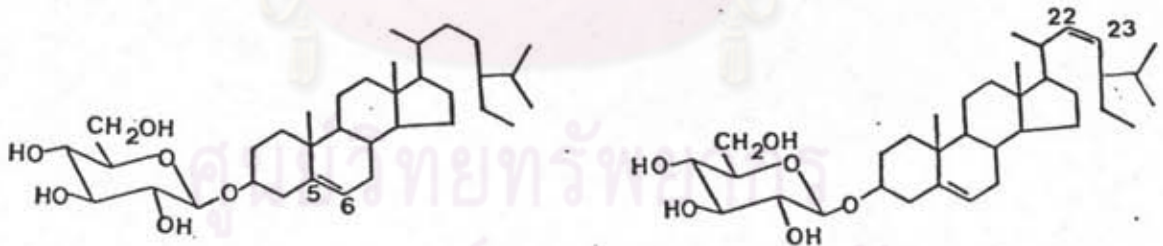
รูปที่ 87 โปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 11

คาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม (รูปที่ 88) พบสัญญาณที่ 101.32 ppm ซึ่งแสดงลักษณะคาร์บอนที่ต่อกับออกซิเจน 2 อะตอม ( $\text{C}=\text{O}$ ) และพบสัญญาณที่ 76.87, 70.6, 73.9, 62.14 ppm ซึ่งแสดงลักษณะคาร์บอนที่ต่อกับออกซิเจนหนึ่งอะตอม ( $-\overset{|}{\text{C}}-\text{O}$ ,  $\text{C}-\text{OH}$ ) อันเป็นลักษณะของน้ำตาล (63) นอกจากนี้ยังพบสัญญาณที่ 140.74 ppm ของ  $-\text{CH}=\text{C}<$  ที่ 122.38 ppm แสดง  $\text{C}=\text{CH}$  และที่ 138.69, 129.64 ppm แสดง  $-\text{CH}=\text{CH}-$  สัญญาณที่พบในช่วง 40-55 ppm มีการซ้อนทับกันระหว่างสัญญาณของสาร 11 กับของ  $\text{CD}_3\text{OD}$  ที่เติมลงไปเพื่อช่วยให้สาร 11 ละลายดีขึ้น และที่ 12.03-57.1 ppm มีลักษณะเหมือนกับของสเตอรอยด์ที่พบในสาร 10 ดังแสดงไว้ในตารางที่ 71



รูปที่ 88 คาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 11

ตารางที่ 71 คาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสาร 11



ตำแหน่งคาร์บอน	สาร 11		
	$\beta$ -sitosteryl-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside	stigmasteryl-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside	$\beta$ -sitosteryl-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside (63)
C <sub>1</sub>	37.65	37.65	37.6
C <sub>2</sub>	29.90	29.90	30.3
C <sub>3</sub>	76.80	76.80	78.5
C <sub>4</sub>	39.01	39.01	39.3

## ตารางที่ 71 (ต่อ)

ตำแหน่งคาร์บอน	สาร 11		
	$\beta$ -sitosteryl-3-O- $\beta$ -D glucopyranoside	stigmasteryl-3-O- $\beta$ -D glucopyranoside	$\beta$ -sitosteryl-3-O- $\beta$ -D glucopyranoside(63)
C <sub>5</sub>	140.74	140.74	140.9
C <sub>6</sub>	122.38	122.38	121.9
C <sub>7</sub>	32.29	32.29	32.1
C <sub>8</sub>	32.29	32.29	32.1
C <sub>9</sub>	50.66	50.66	50.4
C <sub>10</sub>	37.01	37.01	37.0
C <sub>11</sub>	21.40	21.40	21.4
C <sub>12</sub>	40.09	40.09	40.0
C <sub>13</sub>	42.69	42.69	42.5
C <sub>14</sub>	57.10	57.10	56.9
C <sub>15</sub>	24.60	24.60	24.6
C <sub>16</sub>	28.46	28.46	28.5
C <sub>17</sub>	56.40	56.40	56.3
C <sub>18</sub>	12.14	12.41	12.0
C <sub>19</sub>	19.56	19.56	19.4
C <sub>20</sub>	36.51	40.90	36.4
C <sub>21</sub>	18.40	21.27	19.2
C <sub>22</sub>	34.29	138.69	34.3
C <sub>23</sub>	26.38	129.64	26.5
C <sub>24</sub>	~ 45	~ 52	46.1
C <sub>25</sub>	29.47	32.29	29.5
C <sub>26</sub>	19.18	19.18	19.4
C <sub>27</sub>	19.99	21.40	20.0
C <sub>28</sub>	23.40	25.69	23.5
C <sub>29</sub>	12.14	12.27	12.2
C <sub>1'</sub>	101.52	101.52	102.6
C <sub>2'</sub>	73.90	73.90	75.3
C <sub>3'</sub>	76.87	76.87	78.5
C <sub>4'</sub>	70.60	70.60	71.7
C <sub>5'</sub>	70.60	70.60	71.7
C <sub>6'</sub>	62.14	62.14	62.8



จากการแยกสลายสาร 11 ด้วยน้ำ และการเตรียมอนุพันธ์แอซีเตตของสาร 11 รวมทั้งข้อมูลทางสเปกโทรสโกปีของสาร 11 ที่ให้ผลสอดคล้องกับการเตรียมอนุพันธ์ดังกล่าว ทำให้ยืนยันได้ว่าสาร 11 เป็นไกลโคไซด์ต่าง ๆ ดังตารางที่ 72

ตารางที่ 72 ไกลโคไซด์ต่าง ๆ ของสาร 11

มวลโมเลกุล	สูตรโมเลกุล	สูตรโครงสร้าง	ชื่อสาร
576	$C_{35}H_{60}O_6$		$\beta$ -sitosteryl-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside
574	$C_{35}H_{58}O_6$		stigmasteryl-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside
562	$C_{34}H_{58}O_6$		campesteryl-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

### 3.5 ประโยชน์ของสารที่แยกได้จากผลสกัดเฮกเซนและคลอโรฟอร์มของกิ่งมะกา

จากการค้นคว้าเอกสารการวิจัยพบว่า สารที่แยกได้จากผลสกัดของคลอโรฟอร์มของกิ่งมะกาบางชนิดมีฤทธิ์ทางชีวภาพ บางชนิดมีประโยชน์ในการรักษาโรค ฤทธิ์ทางชีวภาพและประโยชน์ต่าง ๆ ของสารที่แยกได้เหล่านี้แสดงไว้ในตารางที่ 73

ตารางที่ 73 ฤทธิ์ทางชีวภาพและประโยชน์ของสารที่แยกได้จากผลสกัดของคลอโรฟอร์มของกิ่งมะกาที่เคยมีรายงานในเอกสารการวิจัย

สารที่แยกได้	ฤทธิ์ทางชีวภาพและประโยชน์
nonacosane triacontane hentriacontane dotriacontane tritriacontane	รักษาอาการอักเสบของผิวหนัง (skin inflammatory disorders) (64)
$\beta$ -sitosteryl hexadecanoate stigmasteryl hexadecanoate	ลดระดับคอเลสเตอรอลในตับ (hypocholesterolemic activity) (65)
friedelin (friedelan-3-one)	- บำบัดคนไข้ที่เป็นมะเร็งกระเพาะปัสสาวะ ช่วยให้กระเพาะปัสสาวะสามารถเก็บปัสสาวะได้นานขึ้น (66)
friedelan-3 $\beta$ -ol	- บำบัดคนไข้ที่เป็นโรคขาดอาหารเนื่องจากมะเร็ง (cancerous cachexia) (67)
4-hydroxy-3-methoxy cinnamic acid (ได้จากการแยก สลาย triacontyl 4-hydroxy- 3-methoxy cinnamate)	ใช้ป้องกันอาการอักเสบ (anti-inflammatory) และอาการชัก (anticonvulsant) (68)
	- ลดอาการข้างเคียงที่เกิดจากการรักษาโรคมะเร็ง และเพิ่มภูมิคุ้มกัน (69)
	- ป้องกันการออกซิไดส์ในน้ำมันและไขมัน (70)
	- มีฤทธิ์ต่อต้านจุลชีพ <i>E. coli</i> , <i>Pseudomonas aeruginosa</i> (71)
	- ป้องกันโรคตับเป็นพิษ (72)

## ตารางที่ 73 (ต่อ)

สารที่แยกได้	ฤทธิ์ทางชีวภาพและประโยชน์
$\beta$ -sitosterol	<ul style="list-style-type: none"> <li>- เป็นยาระบายสำหรับมนุษย์และสัตว์ (laxative) (73)</li> <li>- ใช้เป็น plasticizer สำหรับทำแล็กเกอร์ (74)</li> <li>- ลดคอเลสเตอรอล (75)</li> <li>- ป้องกันอาการอักเสบและลดไข้ (antipyretic) (76)</li> <li>- ป้องกันการแข็งตัวของเลือด (antirhombotic) (77)</li> </ul>
stigmasterol	<ul style="list-style-type: none"> <li>- เป็นยาระบายสำหรับมนุษย์และสัตว์ (73)</li> <li>- เป็นส่วนผสมในยาสระผมเพื่อป้องกันศีรษะล้าน (78)</li> <li>- ใช้ป้องกันผิวหนังแห้ง (79)</li> </ul>
campesterol	เป็นยาระบายสำหรับมนุษย์และสัตว์ (73)
$\beta$ -sitosteryl-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside	ส่งเสริมการเจริญเติบโต (growth promoting activity) (80)