หอสมุดกลาง จุฬาลงกรณมหาวิทยาลัย

บทที่ 3

สรุปผลการทดลองและวิจารณ์

จากการศึกษาสารประกอบในใบประยงค์ในส่วนที่แยกได้จาก 20% ether-petroleum ether เป็นผลึกรูปเข็มไม่มีสี m.p. 104-105° ละลายได้ดีใน chloroform benzene acetic acid และ ethyl acetate แต่ละลายได้เล็กน้อยใน methanol หรือ ethanol และใน ether เย็น ละลายได้ในน้ำร้อนและตกผลึกกลับเป็นรูปเข็มเล็ก ๆ เมื่อเย็น ให้สีกับ Liebermann-Burchard เหมือนกับ stigmasterol ฟอกสี bromine ใน carbon tetrachloride ช้ามาก วัดค่า $[\alpha]_D^{30}$ ได้ -64.19 (0.9238/25 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร, chloroform) จากการวิเคราะห์พบว่า C = 68.69, H = 6.82 และ OCH_3 = 30.7% Mol. wt. 386 (mass spectrum) ซึ่งตรงกับสูตร $C_{22}H_{26}O_6$ คำนวณจากสูตรได้ C = 68.39, H = 6.74 และ OCH_3 = 32.12% ให้ spectral data และสมบัติทางเคมีดังต่อไปนี้

1. UV spectrum ของสารนี้ให้ λ_{max}^{hexane} 280 nm log ε 1.77 และ λ_{max}^{hexane} 230 nm log ε 1.39 แสดงว่าในโมเลกุลนี้มี aromatic ring ซึ่งถูก substitued

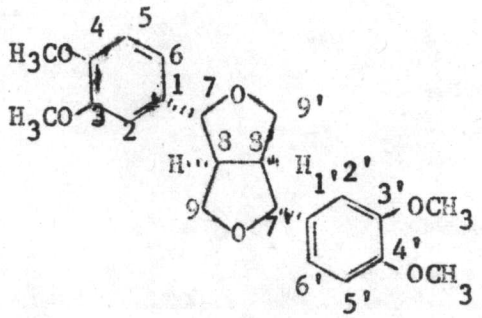
2. IR spectrum ให้ characteristic peaks (ν_{max}^{KBr}) ที่บ่งว่ามี C-H stretching ของ aromatic ring (3060 cm^{-1}), C = C ของ aromatic ring (1590, 1480 cm), CH_2-O scissoring (1470 cm^{-1}), C-O-C (1030 cm^{-1}) และ out of plane ring C-H bending (800, 740 cm^{-1})

3. NMR spectrum ได้ทำใน $CDCl_3$ ทั้ง proton NMR spectrum และ C^{13}-NMR spectrum สำหรับ proton NMR spectrum ให้ signals ของ proton ต่าง ๆ ที่ δ 3.15 เป็น quartet ของ 2H, δ 3.9 และ 3.86 เป็น doublet ของ 12H ได้แก่ 4 OCH_3 ที่อยู่ติดกับ aromatic ring, δ 4.4-4 เป็น quartet ของ 4H, δ 4.75 เป็น doublet ของ 2H และที่ δ 6.8 เป็น doublet ของ 6H แสดงถึง aromatic proton

ส่วน C^{13}-NMR spectrum (ppm) ให้ signals ต่าง ๆ ที่ 54, 56, 71.5, 86 109, 111, 119, 134, 149 และ 150

4. Mass spectrum มี molecular ion (M^+) 107, 146, 151, 165, 177, 219 และ 386 M^+ ที่สำคัญได้แก่ 151(M^+-235), 165(M^+-221) และ 177(M^+-209)

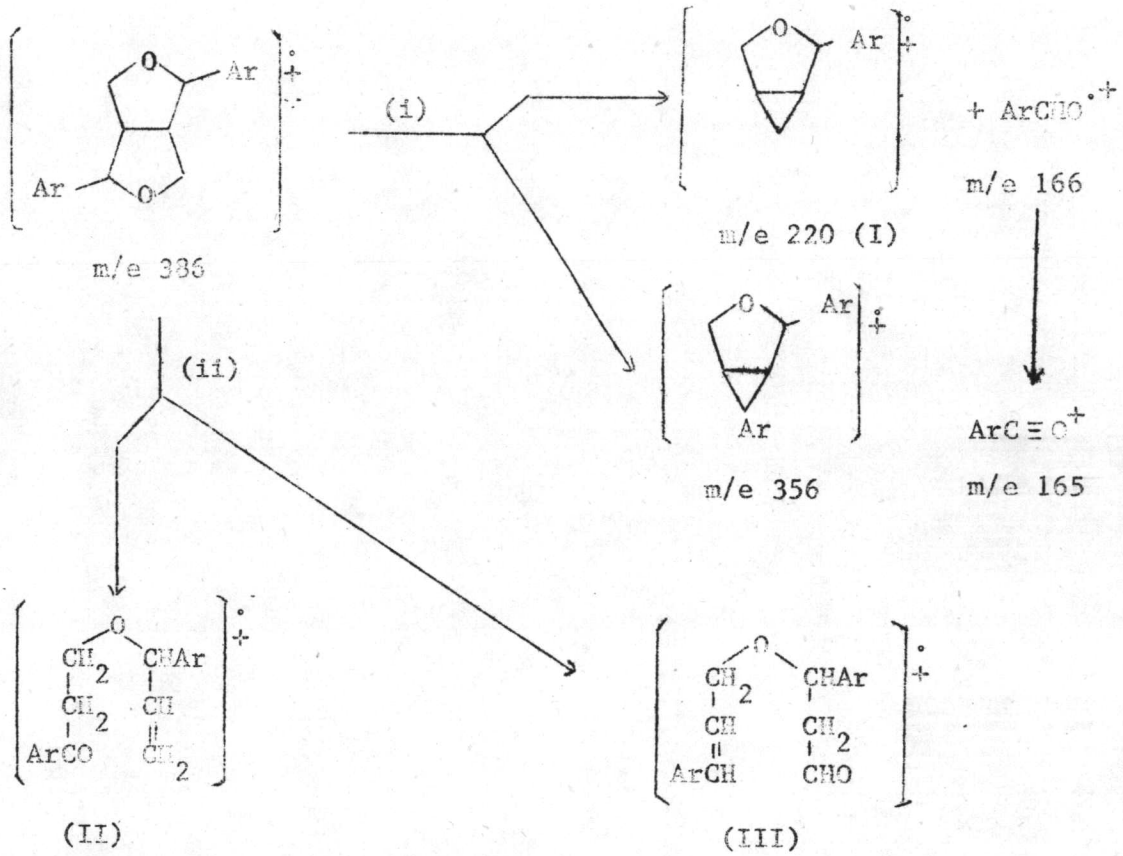
จาก spectral data ที่ศึกษาบ่งว่าสาร m.p. 104-105° มีสูตรโครงสร้างดังรูปข้างล่าง ซึ่ง NMR signals และ mass spectrum patterns ที่วัดได้ตรงกับสูตร ดังรายละเอียดต่อไปนี้



proton NMR signals[11] ที่ δ 3.15 เป็นของ 2H ได้แก่ methine proton ที่ C_8 และ $C_{8'}$ ซึ่งเชื่อม hydrofuran ring ไว้ด้วยกัน δ 3.9 และ 3.86 เป็นของ 12H ได้แก่ $4OCH_3$ ที่ต่อกับ aromatic ring ที่ $C_{3,4}$ และ $C_{3',4'}$, δ 4.4-4 เป็นของ 4H ได้แก่ methylene proton ที่ C_9 และ $C_{9'}$, δ 4.75 เป็นของ 2H ได้แก่ methine proton ที่ $C_{7,7'}$, และ δ 6.8 เป็นของ 6H ได้แก่ aromatic proton ที่ $C_{2,5,6}$ และ $C_{2',5',6'}$

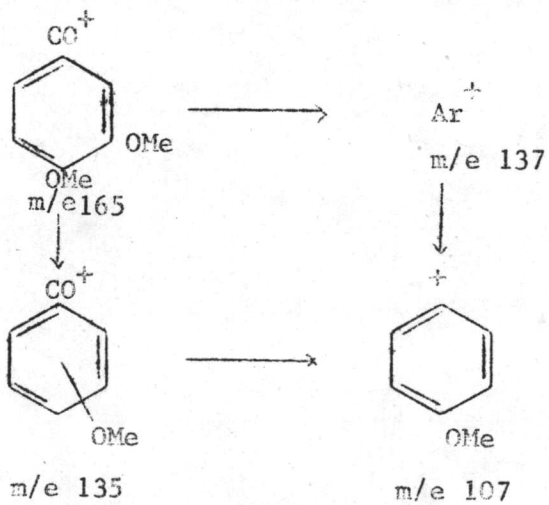
C^{13}-NMR spectrum[12] (ppm) แสดงถึงคาร์บอนอะตอมที่อยู่ในตำแหน่งต่าง ๆ ดังนี้ 54 ได้แก่ $C_{8,8'}$, 56 ได้แก่คาร์บอนที่เป็น OCH_3, 71.5 ได้แก่ $C_{9,9'}$, 86 ได้แก่ $C_{7,7'}$, 109 ได้แก่ $C_{5,5'}$, 111 ได้แก่ $C_{2,2'}$, 119 ได้แก่ $C_{6,6'}$, 134 ได้แก่ $C_{1,1'}$, 149 ได้แก่ $C_{4,4'}$, และ 150 ได้แก่ $C_{3,3'}$

สำหรับ mass spectrum ที่แสดงถึง molecular ions 107, 146, 156, 165, 177, 219 และ 386 ซึ่งเกิดจากโมเลกุลของสารที่มีโครงสร้างดังกล่าวแตกออกเป็น ions[13] ได้ 2 ทางคือ (i) และ (ii) ตาม scheme 1 แล้วแตกสลายต่อไปดังนี้



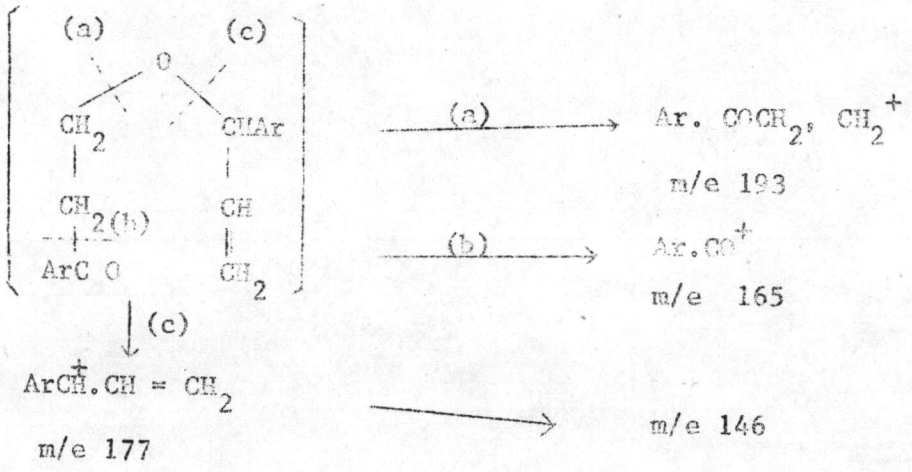
Scheme 1

acylium cation m/e 165 จะเกิดการแตกตัวต่อไปเป็น m/e 107 ตาม scheme 2



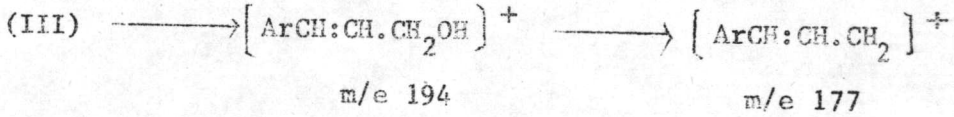
Scheme 2

ในกรณีที่เกิดการแตกตัวตามแบบที่ (ii) นั้นอาจจะเป็น ion(II) หรือ (III) และจาก (II) สามารถแตกตัวต่อไปได้อีก 3 ทางคือ a, b, c ตาม scheme 3

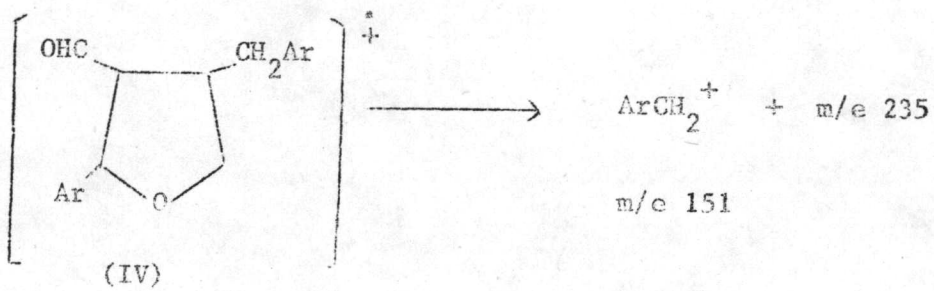


Scheme 3

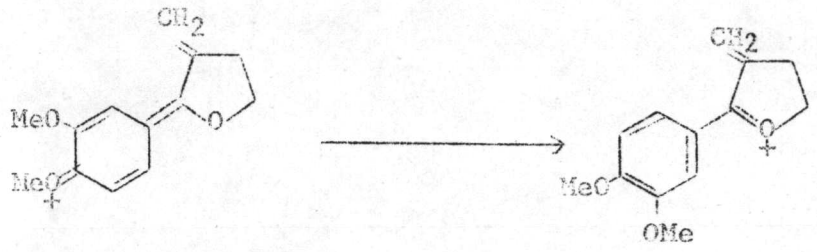
สำหรับ (III) จะแตกตัวให้ m/e 194 และแตกตัวต่อไปเป็น m/e 177



peak ที่สำคัญอีกอันหนึ่งคือ m/e 151 ซึ่งเกิดจากการแตกของ C-O bond ของสารตั้งต้นเป็น unstable ion (IV) แล้วสลายเป็น m/e 151



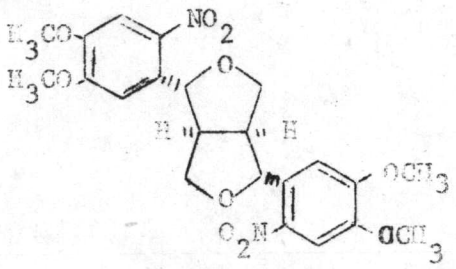
และ peak ที่ m/e 219 เกิดจากการสูญเสีย hydrogen atom จาก m/e 220 (I) ซึ่งอาจจะเป็น resonating ion ได้ดังนี้



ดังนั้นสาร m.p. 104-105° ที่แยกได้จากใบประยงค์มีสูตรโครงสร้างตามเหตุผลของการวิเคราะห์โดย spectral data นั้นเป็น (-)-eudesmin ซึ่งพบครั้งแรกเมื่อปี 1914 โดย Robert Robinson[9] จาก Eucalyptus hemiphloia เป็นต้นไม้ตระกูล Myrtaceae ต่อมาพบใน Araucaria angustifolia[14] (Araucariaceae), Evodia micrococca[15] (Rutaceae) และ Humbertia madagascariensis[16] (Convoloulaceae) แต่ในการศึกษานี้พบ eudesmin ใน Aglaia oderata, Lour ในตระกูล Meliaceae

จากการทำปฏิกริยาเคมี nitration, bromination และ oxidation ของสาร m.p. 104-105° ให้ผลเหมือนกับที่ Robert Robinson[9] รายงานไว้

Nitration product เป็น dinitro derivative มีสูตรโครงสร้าง



หอสมุดกลาง จุฬาลงกรณมหาวิทยาลัย

m.p. 216-217° (lit., m.p. 217°)(9)

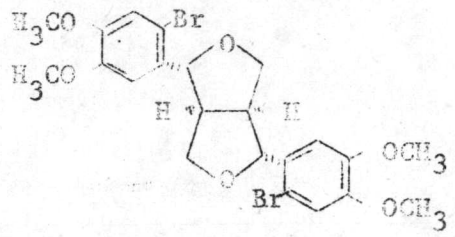
วิเคราะห์ C = 56.01, H = 5.03, N = 5.52% (lit., C = 55.8, H = 5.1 และ N = 6.0%)(9)

$\lambda_{max}^{chloroform}$ 249 nm $\log \varepsilon$ 5.36

IR spectrum ν_{max}^{KBr} ให้ characteristic peak ที่บ่งว่ามี C-H stretching ของ aromatic ring (3030 cm^{-1}), C = C ของ aromatic ring (1590-1480 cm^{-1}), CH_2-O scissoring (1470 cm^{-1}), C-O-C (1030 cm^{-1}), asymmetric $ArNO_2$(N = O) stretching (1540 cm^{-1}) symmetric ($ArNO_2$) N = O stretching (1345 cm^{-1}) และ out of plane ring C-H bending (800-740 cm^{-1})

NMR spectrum ให้ proton signals ต่าง ๆ เหมือนกับ eudesmin คือที่ δ 3.15 เป็นของ 2H ได้แก่ methine proton ที่ C_8 และ $C_{8'}$ ซึ่งเชื่อม hydrofuran ring ไว้ด้วยกัน, δ 3.9 และ 3.86 เป็นของ 12H ได้แก่ 4 OCH_3 ที่ติดกับ aromatic ring ที่ $C_{3,4}$ และ $C_{3',4'}$, δ 4.4-4 เป็นของ 4H ได้แก่ methylene proton ที่ C_9 และ $C_{9'}$, δ 4.75 เป็นของ 2H ได้แก่ methine proton ที่ $C_{7,7'}$ และ δ 7.4 เป็นของ 4H ได้แก่ aromatic proton ที่ $C_{2,5}$ และ $C_{2',5'}$ ซึ่งshift ไปยัง downfield เนื่องจาก NO_2 group

Bromination product เป็น dibromo derivative



m.p. 172-173° (lit., m.p. 127°)[9]

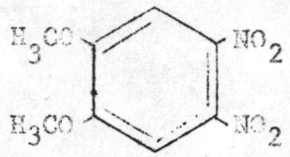
วิเคราะห์ C = 48.63, H = 4.54 และ Br = 29.4%

$\lambda_{max}^{chloraform}$ 235 nm log ε 4.95 และ $\lambda_{max}^{chloroform}$ 287 nm log ε 5.73

IR spectrum ν_{max}^{KBr} characteristic peak ที่บ่งว่ามี C-H stretching ของ aromatic ring (3000 cm^{-1}), C-Br bromo substitution (1750 cm^{-1}), CH_2-O scissoring (1470 cm^{-1}) C-O-C (1030 cm^{-1}) และ out of plane ring C-H bending (800-700 cm^{-1})

NMR spectrum ให้ proton signals ต่าง ๆ คล้ายกับ eudesmin คือ δ 3.15 เป็นของ 2H ได้แก่ methine proton ที่ C_8 และ $C_{8'}$ ซึ่งเชื่อม hydrofuran ring ไว้ด้วยกัน, δ 3.9 และ 3.86 เป็นของ 12H ได้แก่ $4OCH_3$ ที่ต่อกับ aromatic ring ที่ $C_{3,4}$ และ$C_{3',4'}$, δ 4.4-4 เป็นของ 4H ได้แก่ methylene proton ที่ C_9 และ $C_{9'}$, δ 4.75 เป็นของ 2H ได้แก่ methine proton ที่ $C_{7,7'}$ และ δ 7.15 เป็นของ 4H ได้แก่ aromatic proton ที่ $C_{2,5}$ และ $C_{2',5'}$ ซึ่ง shift ไปยัง downfield เนื่องจาก Br group

Oxidation product เป็น dinitro derivative



m.p. 120-130° (lit., 132°)[9]

$\lambda_{max}^{chloroform}$ 235 nm log ε 4.45

IR spectrum ν_{max}^{KBr} ให้ characteristic peak ที่บ่งว่ามี C-H stretching ของ aromatic (3050 cm^{-1}), methyl C-H stretching (2935 cm^{-1}), C = C ring stretching (1590,1480 cm^{-1}), asymmetric ($ArNO_2$) N = O stretching (1540 cm^{-1}), symmetric ($ArNO_2$) N = O stretching (1345 cm^{-1}), symmetric C-O-C stretching (1030 cm^{-1}) และ out of plane ring C-H bending (800-750 cm^{-1})

NMR spectrum ให้ proton signals ที่ δ 4.15 เป็น singlet ของ 6H เป็น $2OCH_3$ ที่ต่อกับ aromatic ring และ δ 7.4 เป็น singlet ของ 2H เป็น aromatic proton