



การศึกษาการพอลิเมอร์ไรเซชันของยางรักจากต้นรักใหญ่
ตอนที่ 1

นางสาวรุจิพร ภิระพันธ์พานิช
นางสาวสมฤดี มีใย

ร/พ.
ร656ก
2537

เลขหมู่.....
เลขทะเบียน.....
วัน.เดือน.ปี.....

6 12533099

โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชา เคมี

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2537

STUDIES ON POLYMERISATION OF LACQUER
FROM *Melanorrhoea usitata*
PART I

MISS RUJIPORN PIRAPUNPANIT
MISS SOMRUDEE MIYAI

A Special Project Submitted in Partial Fulfillment of the
Requirement for the Degree of Bachelor of Science
Department of Chemistry
Faculty of Science
King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang
1994

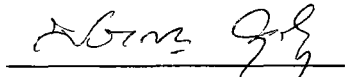
หัวข้อโครงการพิเศษ การศึกษาการพอลิเมอร์ไรเซชันของยางรักจากต้นรักใหญ่ตอนที่ 1
โดย นางสาวจิพร ภิระพันธ์พานิช
นางสาวสมฤดี มีโย
ภาควิชา เคมี
อาจารย์ที่ปรึกษา ดร.ศิริชัย หวังเจริญตระกูล
ผศ.ดร.ธีรวัฒน์ มงคลอัครวัฒน์

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
อนุมัติให้นำโครงการฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต



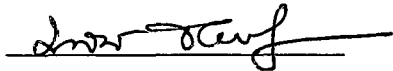
(ผศ.ดร.เพชัชชัย ไชยสิทธิ์)
คณะกรรมการสอบโครงการ

หัวหน้าภาควิชาเคมี



(ดร.ประเสริฐ คุณคำชู)

ประธานกรรมการ



(ผศ.ดร.มาลินี ชัยศุกกิจสินธ์)

กรรมการ



(ดร.ศิริชัย หวังเจริญตระกูล)

กรรมการ



(ผศ.ดร.ธีรวัฒน์ มงคลอัครวัฒน์)

กรรมการ

ลิขสิทธิ์ของภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

| | |
|--------------------|--|
| หัวข้อโครงการพิเศษ | การศึกษาการพอลิเมอไรเซชันของยางรักจากต้นรักใหญ่ตอนที่ 1 |
| นักศึกษา | นางสาวรุจิพร ภิระพันธ์พานิช นางสาวสมฤดี มิใย |
| อาจารย์ที่ปรึกษา | ดร.ศิริชัย หวังเจริญตระกูล ผศ.ดร.ธีรวัฒน์ มงคลอัครวัฒน์ |
| ภาควิชา | เคมี |
| ปีการศึกษา | 2537 |

บทคัดย่อ

รักเป็นยางไม้ชนิดหนึ่งที่ได้จากไม้ยืนต้นในวงศ์มะม่วง (Anacardiaceae) ที่สำคัญมีอยู่ 3 ชนิด(species) คือต้นรักจีนหรือต้นรักญี่ปุ่น(*Rhus vernicifera*) ต้นรักเวียดนาม(*Rhus succedanea*) และต้นรักใหญ่ (*Melanorrhoea usitata*) การศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของยางรักพบว่าประกอบด้วยอนุพันธ์แคททีคอล นอกจากนี้ยังมีการศึกษาถึงกระบวนการแข็งตัวของยางรักญี่ปุ่น พบว่าการเกิดไดเมอร์ของยางรักญี่ปุ่นเกิดผ่านกระบวนการ 2 แบบ คือ phenolic coupling และ nucleus side chain coupling สำหรับยางรักจากต้นรักใหญ่ยังไม่ปรากฏว่ามีการศึกษา จุดประสงค์ของโครงการวิจัย เป็นการศึกษาโครงสร้างของไดเมอร์ที่พบในยางรักใหญ่ โดยหลักการโครมาโตกราฟีและสเปกโตรสโคปีเพื่อใช้เป็นข้อมูลในการอธิบายการพอลิเมอไรเซชันของยางรักใหญ่

จากการแยกตัวอย่างยางรักใหญ่ที่ผ่านการเมทิลเลชัน(Methylation) โดยเทคนิคคอลัมน์โครมาโตกราฟีสามารถแยกส่วนประกอบของยางรักได้ทั้งหมด 12 ส่วนและนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคทินเลเยอร์โครมาโตกราฟีและไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์ลิกวิดโครมาโตกราฟี พบว่าความมีขี้ผึ้งเพิ่มขึ้นตามลำดับจากส่วนแรกจนถึงส่วนสุดท้าย จึงนำส่วนที่คาดว่าจะมีไดเมอร์ไปวิเคราะห์โดยเทคนิคแมสสเปกโตรสโคปีจากผลการวิเคราะห์ให้ข้อมูลสนับสนุนว่าไดเมอร์น่าจะอยู่ในส่วนหลังจึงแยกส่วนเหล่านั้นด้วยเครื่องโครมาโตกรอนและนำส่วนที่แยกได้ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคทางสเปกโตรสโคปี ผลการวิเคราะห์พบว่าเกิดแอโรบิกออกซิเดชัน (aerobic oxidation) ในยางรักใหญ่ และพบว่าไดเมอร์ยังมีพันธะคู่ในสายโซ่ จึงคาดว่าไดเมอร์ส่วนใหญ่จะเกิดจากการคัปปลิง(coupling)ของอะโรมาติกนิวเคลียส

Special Project Title STUDIES ON POLYMERISATION OF LACQUER FROM
Melanorrhoea usitata PART I

Name Miss Rujiporn Pirapunpanit
 Miss Somrudee Miyai

Special Project Advisor Dr. Sirichai Wangchareontrakul
 Asst.Prof.Dr. Teerawat Mongkolassawat

Department Chemistry

Academic Year 1994

Abstract

In the Anacardiaceae family, there are three series of trees used as sources of lacquer. These are *Rhus vernicifera* (Chinese or Japanese lacquer tree), *Rhus succedanea* (Vietnamese lacquer tree) and *Melanorrhoea usitata* (Burmese lacquer tree). Chemical analysis shows that the main component of lacquer is catechol derivatives. The studies on the hardening of Japanese lacquer are also reported. The dimerisation of Japanese lacquer proceeds through two different routes, i.e., phenolic coupling and nucleus side chain coupling. However the studies on the hardening of lacquer from Burmese lacquer tree has not been reported. This special project is concerning the isolation and characterisation of dimeric substances of Burmese lacquer by chromatographic and spectroscopic technics in order to use this information for the explanation of the polymerisation of Burmese lacquer.

Separation of the methylated Burmese lacquer by column chromatography gave 12 fractions. Thin layer chromatography and high performance liquid chromatography showed that the polarity increased from first fraction. Each fractions was examined by gas liquid chromatography and spectroscopic technique. The fractions that contained dimeric products were further purified by chromatotron. Then, they were analysed by spectroscopy. The result shows an evidence of aerobic oxidation. Most of the dimers have olefinic side chain indicating that the coupling of the monomers occurs at aromatic nucleus.

กิติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษนี้สำเร็จได้ด้วยความช่วยเหลือจากบุคคลหลายฝ่าย ทางผู้จัดทำโครงการพิเศษจึงใคร่ขอขอบพระคุณทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือ

ขอขอบพระคุณ ดร.ศิริชัย หวังเจริญตระกูล ผศ.ดร.ธีรวัฒน์ มงคลอัครวัฒน์ และคุณสมถวิล นิลวิไล ที่กรุณาให้คำปรึกษาและคำแนะนำ ตลอดจนให้ความช่วยเหลือในการดำเนินงานโครงการพิเศษนี้มาโดยตลอด

ขอขอบพระคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดลที่กรุณาอนุเคราะห์ให้ใช้เครื่องมือโครมาโตกราฟี การวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรมิเตอร์และเครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์

ขอขอบพระคุณ รศ. อรุณี คงศักดิ์ไพศาล ดร. สุวรรณ ไชยสิทธิ์และอาจารย์ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ทุกท่านที่ให้คำปรึกษาในระหว่างการดำเนินโครงการพิเศษ

นอกเหนือจากบุคคลที่ได้กล่าวมาแล้วยังมีบุคคลอีกหลายท่านที่ให้ความอนุเคราะห์เครื่องคอมพิวเตอร์ให้การพิมพ์และให้กำลังใจตลอดโครงการพิเศษนี้ ทางผู้จัดทำใคร่ขอขอบคุณมา ณ ที่นี้ด้วย

รุจิพร ภิระพันธ์พานิช
สมฤดี มิใย

สารบัญ

| | หน้า |
|---|------|
| บทคัดย่อภาษาไทย | ก |
| บทคัดย่อภาษาอังกฤษ | ข |
| กิตติกรรมประกาศ | ค |
| สารบัญ | ง |
| สารบัญแผนภูมิ | ฉ |
| อธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ | ช |
| บทที่ 1 บทนำ | |
| 1.1 ที่มาและความสำคัญของโครงการวิจัย | 1 |
| 1.2 วัตถุประสงค์ | 2 |
| 1.3 ขอบข่ายของโครงการวิจัย | 2 |
| 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากโครงการวิจัย | 2 |
| 1.5 ขั้นตอนการดำเนินงาน | 2 |
| บทที่ 2 ทฤษฎี | |
| 2.1 การแบ่งประเภทของยางรัก | 6 |
| 2.2 ส่วนประกอบของยางรักดิบ | 7 |
| 2.3 องค์ประกอบทางเคมีของยางรัก | 7 |
| 2.4 การศึกษาการพอลิเมอร์ไรเซชันของยางรักญี่ปุ่น | 10 |
| บทที่ 3 การวิจัยและการดำเนินการ | |
| 3.1 วัสดุและเคมีภัณฑ์ | 17 |
| 3.2 เครื่องมือวิเคราะห์และตรวจสอบ | 18 |
| 3.3 การทำ Methylation ยางรักใหญ่ | 19 |
| 3.4 การแยกตัวอย่างยางรักที่ได้จากการMethylation โดยใช้เทคนิค คอลัมน์โครมาโตกราฟี | 19 |
| 3.5 การแยกตัวอย่างยางรักที่ได้จากการ Methylation โดยใช้เครื่อง โครมาโตรอน | 19 |
| 3.6 การวิเคราะห์ตัวอย่างยางรัก | |
| 3.6.1 การวิเคราะห์ตัวอย่างโดยใช้เครื่องอินฟราเรดสเปคโตรโฟโตมิเตอร์ (IR) | 20 |

| | |
|--|----|
| 3.6.2 การวิเคราะห์ตัวอย่างโดยใช้เครื่องนิวเคลียร์ แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรมิเตอร์ (NMR) | 20 |
| 3.6.3 การวิเคราะห์ตัวอย่างโดยใช้เครื่องก๊าซโครมาโตกราฟี (GC) | 20 |
| 3.6.4 การวิเคราะห์ตัวอย่างโดยใช้เครื่องไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์ลิควิด โครมาโตกราฟี (HPLC) | 20 |
| 3.6.5 การวิเคราะห์ตัวอย่างโดยใช้เครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์ (MS) | 21 |
| บทที่ 4 ผลการวิจัย | |
| 4.1 การศึกษาขางรักคิบ | 22 |
| 4.2 การศึกษาขางรักที่ผ่านการ Methylation | 22 |
| 4.3 การศึกษาเกี่ยวกับการแยกขางรักที่ผ่านการ Methylation โดยเทคนิคคอลัมน์โครมาโตกราฟี | 22 |
| 4.4 การศึกษาเกี่ยวกับการแยกขางรักที่ผ่านการ Methylation โดยใช้เครื่องโครมาโตตรอน | 25 |
| บทที่ 5 สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง | |
| 5.1 สรุปผลและวิจารณ์ผลการทดลอง | |
| 5.1.1 การศึกษาขางรักคิบ | 28 |
| 5.1.2 การศึกษาขางรักที่ผ่านการ Methylation | 29 |
| 5.1.3 การศึกษาเกี่ยวกับการแยกขางรักที่ผ่านการ Methylation โดยเทคนิคคอลัมน์โครมาโตกราฟี | 29 |
| 5.1.4 การศึกษาเกี่ยวกับการแยกขางรักที่ผ่านการ Methylation โดยใช้เครื่องโครมาโตตรอน | 31 |
| 5.3 ข้อเสนอแนะ | 31 |
| เอกสารอ้างอิง | 33 |
| ภาคผนวก ก อินฟราเรดสเปกตรา | 35 |
| ภาคผนวก ข นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกตรา | 49 |
| ภาคผนวก ค แมสสเปกตรา | 68 |
| ภาคผนวก ง โครมาโตแกรมจากเครื่อง HPLC | 75 |
| ภาคผนวก จ โครมาโตแกรมจากเครื่อง GC | 82 |
| ภาคผนวก ฉ แสดง ไดเมอร์ที่พบในขางรักญี่ปุ่น | 94 |

สารบัญแผนภูมิ

| | หน้า |
|---|------|
| แผนภูมิที่ 2.1 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยออกซิเจน ในอากาศ | 10 |
| แผนภูมิที่ 2.2 แสดง Electrochemical oxidation of catechol | 10 |
| แผนภูมิที่ 2.3 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดย laccase enzyme ของยางรักญี่ปุ่น | 11 |
| แผนภูมิที่ 2.4 แสดง Laccase-catalyzed oxidative coupling of urushiol <i>Rhus vernicifera</i> | 16 |

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

| | |
|--------------|-----------------------|
| EtOAc/Hexane | เอทิลอะซิเตทในเฮกเซน |
| ° C | องศาเซลเซียส |
| % | เปอร์เซ็นต์ |
| MHz | เมกกะเฮิร์ตซ์ |
| W | วัตต์ |
| ev | อิเล็กตรอนโวลต์ |
| rpm | รอบต่อนาที |
| ppm | ส่วนในล้านส่วน |
| g | กรัม |
| mg | มิลลิกรัม |
| ml | มิลลิลิตร |
| μl | ไมโครลิตร |
| cm | เซนติเมตร |
| μm | ไมโครเมตร |
| nm | นาโนเมตร |
| I.D. | เส้นผ่าศูนย์กลาง |
| s | sharp |
| m | multiplet |
| br | broad |
| v | wave number(เลขคลื่น) |
| δ | chemical shift |
| ret. time | retention time |
| min | นาที |
| max | maximum |

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของโครงการวิจัย

วัสดุทุกประเภทสามารถเกิดการเสื่อมสภาพลงเมื่ออายุใช้งานมากขึ้น สาเหตุสำคัญที่ทำให้เกิดการเสื่อมสภาพคือ แสงแดด ลม ฝน ความชื้น มลภาวะ การเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ และจากการทำลายของสิ่งมีชีวิตประเภทต่างๆ เช่น จุลินทรีย์ แมลง เป็นต้น วิธีการหนึ่งที่ใช้ในการยืดอายุการใช้งานของวัสดุ คือการเคลือบผิววัสดุด้วยวัสดุเคลือบผิวชนิดต่างๆ

รักเป็นยางไม้ชนิดหนึ่งที่นิยมนำมาใช้ในการเคลือบผิววัสดุหลายประเภทเช่น ไม้ ผนัง ผ้า โลหะ หิน และเครื่องปั้นดินเผา เป็นต้น ยางรักเมื่อเกิดการพอลิเมอไรเซชันแล้วจะมีคุณสมบัติคงทนต่อการเสื่อมสภาพโดยกระบวนการทางธรรมชาติ อันเป็นผลให้วัสดุที่ทาเคลือบด้วยยางรักมีความคงทนเพิ่มมากขึ้น

ยางรักจะใช้มากในงานด้านประติมากรรมมาตั้งแต่โบราณกาล เพราะมีคุณสมบัติพิเศษเฉพาะตัวดังกล่าวมาแล้ว ข้อเสียของยางรักคือเป็นพิษเพราะทำให้เกิดอาการผื่นคันบนผิวหนังกับบุคคลที่แพ้ ในบางรายมีความรุนแรงมากจะอักเสบและบวม โดยลักษณะของอาการแพ้เหมือนกับอาการแพ้ที่เกิดจากการสัมผัสต้น Poison ivy ซึ่งเป็นพรรณไม้ที่พบในยุโรปและอเมริกา ด้วยเหตุนี้จึงทำให้มีนักวิทยาศาสตร์จำนวนมากให้ความสนใจทำการศึกษาวิจัยเกี่ยวกับองค์ประกอบทางเคมีของยางรัก

จากการศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของยางรักพบว่าเป็นสารประกอบค่อนข้างซับซ้อน ไม่อยู่ตัวและสลายตัวเป็นสารอื่นได้อย่างรวดเร็วเมื่อถูกกับอากาศและแสง นอกจากนี้สารประกอบในยางรักสามารถเกิดการพอลิเมอไรเซชันขึ้นอย่างช้าๆ กลไกการเกิดพอลิเมอไรเซชันของยางรักยังไม่ทราบแน่ชัด

โครงการวิจัยนี้จึงมีแนวความคิดที่จะศึกษาถึงปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของยางรักเพื่อใช้เป็นแนวทางในการอนุรักษ์ศิลปโบราณวัตถุที่ทาเคลือบด้วยยางรัก และเพื่อใช้ในการพัฒนาการส่งเสริมอุตสาหกรรมที่ใช้ยางรักเป็นวัสดุเคลือบผิว เช่น อุตสาหกรรมทำเครื่องเงิน ที่จังหวัดเชียงใหม่

1.2 วัตถุประสงค์

เพื่อศึกษาการพอลิเมอร์ไรเซชันของยางรักจากต้นรักใหญ่ (*Melanorrhoea usitata*)

1.3 ขอบข่ายของโครงการวิจัย

ศึกษาเฉพาะกรณีการเกิดไดเมอร์ไรเซชันที่เกิดขึ้นตามธรรมชาติของยางรักจากต้นรักใหญ่

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากโครงการวิจัย

1.4.1 ใช้ในการอธิบายการพอลิเมอร์ไรเซชันของยางรักจากต้นรักใหญ่

1.4.2 นำไปใช้เป็นข้อมูลในการอนุรักษ์ศิลปโบราณวัตถุที่เคลือบด้วยยางรัก

1.4.3 ใช้เป็นข้อมูลในการปรับปรุงคุณภาพของยางรักที่ใช้ในทางอุตสาหกรรมเครื่องรัก

1.5 ขั้นตอนการดำเนินงาน

1.5.1 ค้นคว้าเอกสารที่เกี่ยวข้องกับการศึกษาวิจัย

1.5.2 ทำการศึกษาทดลองในห้องปฏิบัติการ

1.5.3 สรุปผลการทดลองและวิเคราะห์ผลจากการศึกษาทดลอง

1.5.4 เขียนรายงานและเสนอผลงานศึกษาวิจัย

บทที่ 2

ทฤษฎี

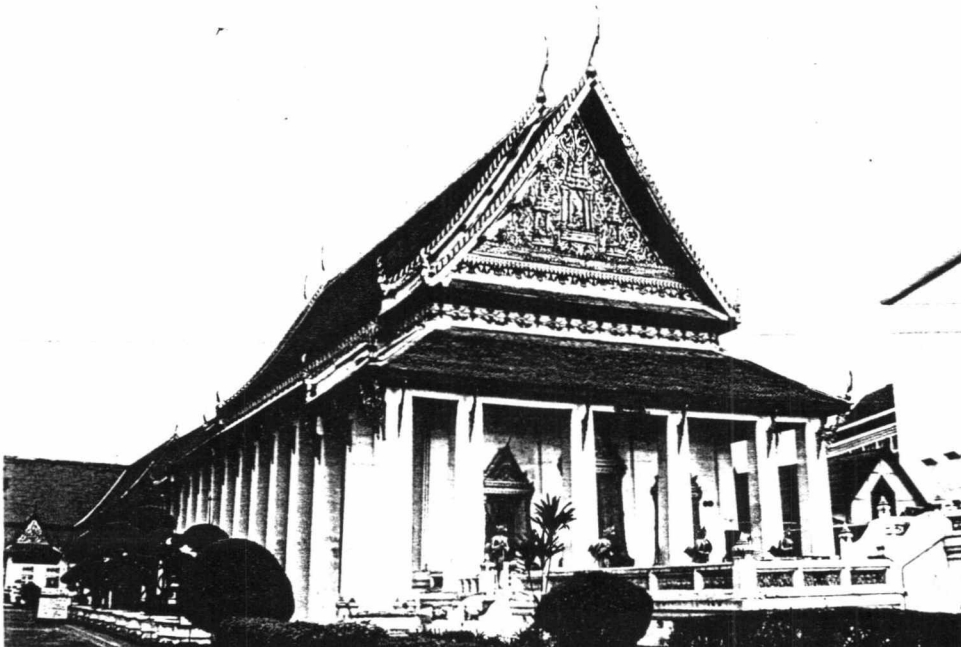
รักเป็นยางไม้ชนิดหนึ่งซึ่งชนชาติต่างๆที่อาศัยอยู่ในทวีปเอเชียรู้จักนำมาใช้ตั้งแต่สมัยโบราณโดยใช้ยางรักในการเคลือบผิววัตถุประเภท ไม้ หนังก ฝ้าย โลหะ หิน และเครื่องปั้นดินเผา เมื่อยางรักแข็งตัวจะมีคุณสมบัติพิเศษคือ สามารถป้องกันน้ำซึม ไม่ละลายในตัวทำละลายชนิดต่างๆ สามารถทนต่อสภาพดินฟ้าอากาศ และสามารถทนต่อการกัดกร่อนของกรดและด่าง 1,2

เทคนิคในการใช้ยางรักในการเคลือบ และตกแต่งลวดลายต่างๆบนวัตถุได้พัฒนาสืบทอดกันมาอย่างต่อเนื่องตั้งแต่อดีตถึงปัจจุบัน ในยุคแรกพบว่าคนโบราณใช้ยางรักทาเคลือบผิววัตถุโดยตรง ต่อมามีการนำรงควัตถุมาผสมเป็นยางรักสีต่างๆ และพัฒนาเทคนิคที่ซับซ้อนมากขึ้น เช่นเครื่องใช้ประดับมุก (ภาพที่1) นอกจากนี้ยังนำมาใช้ในการตกแต่ง องค์ประกอบ ของสถาปัตยกรรม เช่น หน้าบันตามอุโบสถ วิหารและพระที่นั่งต่าง ๆ (ภาพที่ 2)

จากการขุดค้นทางโบราณคดีพบศิลปะโบราณวัตถุที่เคลือบด้วยยางรักมีอายุมากที่สุดในประเทศญี่ปุ่น ได้แก่ ลูกศรเคลือบด้วยรักสีแดง ชิ้นส่วนขามไม้เคลือบด้วยรักสีแดง และคำ มีอายุประมาณ 5000 - 6000 ปี สภาพและสีของเนื้อรักยังคงสภาพสมบูรณ์ แม้เนื้อไม้บางส่วนมีสภาพผุและชำรุดไป ซึ่งเป็นสิ่งยืนยันถึงสมบัติที่ดีของยางรักที่แข็งตัวแล้วว่าจะมีคุณสมบัติคงทนต่อการเสื่อมสภาพโดยขบวนการธรรมชาติ 1



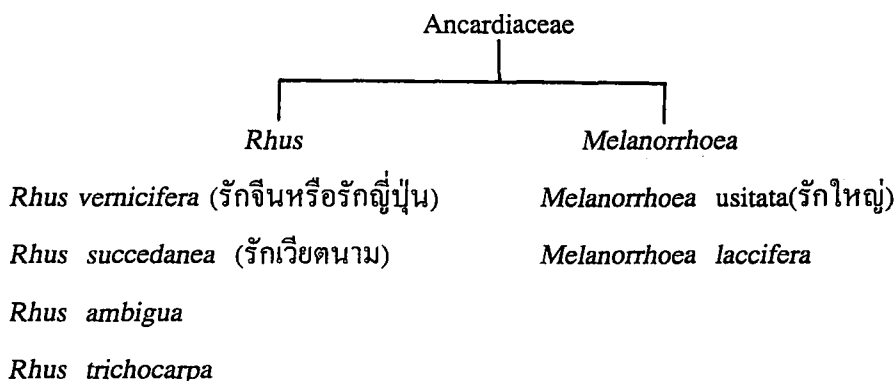
ภาพที่ 1 ฉากไม้ประดับมุกเขียนด้วยลายรดน้ำ ขนาดกว้าง 37.5 cm ยาว 110.0 cm
ศิลปินมัธยม โกสินทร์



ภาพที่ 2 พระที่นั่งพุทไธสวรรย์พิพิธภัณฑสถานแห่งชาติ สถาปัตยกรรมสมัย
ต้นรัตนโกสินทร์ ลายหน้าบัน ชุ่มประตู่ ซ่อฟ้าใบระกาและคันทวย
มีการลงรักปิดทองประดับกระจก

2.1 การแบ่งประเภทของต้นรัก

ต้นไม้ที่ให้ยางรักเป็นไม้อยู่ในวงศ์มะม่วง (Anacardiaceae) ไม้ในวงศ์นี้มีอยู่ 2 สกุล คือ *Rhus* และ *Melanorrhoea* ที่ให้ยางรัก แผนผังที่ 1 แสดงการจำแนกประเภทต้นรัก



แผนผังที่ 1 การจำแนกประเภทของต้นรัก

ไม้ในสกุล *Rhus* มีอยู่ 4 ชนิด ที่ให้ยางรักได้แก่ *Rhus vernicifera* (ต้นรักจีนหรือต้นรักญี่ปุ่น) *Rhus succedanea* (ต้นรักเวียดนาม) *Rhus ambigua* และ *Rhus trichocarpa* ต้นรักที่นับว่ามีความสำคัญที่สุดในสกุลนี้คือ *Rhus vernicifera* มีถิ่นกำเนิดอยู่ในประเทศจีน และได้มีการนำมาปลูกในประเทศเกาหลี และญี่ปุ่น เป็นไม้ที่ใช่เป็นแหล่งเก็บยางรักเพื่อใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตเครื่องรักของประเทศจีนและญี่ปุ่น *Rhus succedanea* มีลักษณะทั่วไปคล้ายต้นรักจีน พบในหมู่เกาะญี่ปุ่น ไต้หวัน และประเทศแถบเอเชียตะวันออกเฉียงใต้ ใช้เป็นแหล่งเก็บยางรักเพื่อใช้ในการทำเครื่องรักของประเทศเวียดนาม *Rhus ambigua* พบ ในหมู่เกาะญี่ปุ่นและไต้หวัน ใช้เป็นแหล่งเก็บยางรักเพื่อใช้ในการทำเครื่องรักในไต้หวัน สำหรับ *Rhus trichocarpa* พบในประเทศจีน เกาหลี และญี่ปุ่น

ส่วนไม้ในสกุล *Melanorrhoea* มีไม้อยู่ 2 ชนิดที่ให้ยางรักได้แก่ *Melanorrhoea usitata* (ต้นรักใหญ่ หรือ ต้นรักพม่า Burmese lacquer tree) ใช้เป็นแหล่งเก็บยางรักในอุตสาหกรรมเครื่องรักในประเทศไทยและพม่า อีกชนิดหนึ่งคือ *Melanorrhoea laccifera* พบในประเทศจีนตอนใต้

2.2 ส่วนประกอบของยางรักดิบ

จากการศึกษาส่วนประกอบของยางรักดิบจากต้นรักญี่ปุ่นที่ไม่ผ่านกระบวนการทางเคมีใด ๆ³ พบว่าประกอบด้วย

1. น้ำ 20 - 25 % (จะลดลงเหลือ 3 % หลังจากการ processing)
2. อนุพันธ์ของ catechol 65 - 70 %
3. คาร์โบไฮเดรต 8 %
4. ไนโตรเจนที่อยู่ในยางไม้ 2 %
5. เอนไซม์ laccase น้อยกว่า 1 %

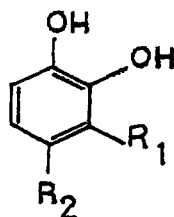
ถึงแม้ว่าจะมีปริมาณเอนไซม์น้อยมากแต่การแข็งตัวของยางรักจะไม่เกิดขึ้นถ้าไม่มีเอนไซม์ laccase อยู่ เอนไซม์ laccase เป็นเอนไซม์ประเภท *p*-quinol-O₂-oxidoreductase enzyme มีค่า E⁰ = 415 mV ที่ 25 °C และ pH 7.0 Cu²⁺ion 4 ไอออนต่อโมเลกุล

2.3 องค์ประกอบทางเคมีของยางรัก

ในปี พ.ศ. 2465 นักเคมีชาวญี่ปุ่นได้ทำการวิเคราะห์ยางรักที่ได้จากต้นรักจีน ต้นรักเวียดนามและต้นรักใหญ่ พบว่าในยางรักแต่ละชนิดเป็นของผสมประกอบด้วยสารประกอบหลายชนิดซึ่งมีโครงสร้างคุณสมบัติทางเคมีและกายภาพที่ใกล้เคียงกันมากจนไม่สามารถที่จะแยกให้เป็นสารประกอบแต่ละตัวเพื่อนำมาศึกษาหาโครงสร้างที่แท้จริงได้ นอกจากนี้ยังพบว่าสารประกอบที่อยู่ในยางรักเป็นสารที่ไม่อยู่ตัวสลายตัวเป็นสารอื่นอย่างรวดเร็วเมื่อถูกอากาศและแสง มีการเรียกของผสมที่พบในรักญี่ปุ่น รักเวียดนาม และรักใหญ่ ว่า urushiol , laccol และ thitsiol ตามลำดับ และเมื่อนำยางรักแต่ละชนิดมาทำการไฮโดรจีเนชัน (hydrogenation) พบว่าได้สารประกอบตัวเดียว คือ hydrourushiol, hydrolaccol และ hydrothitsiol ตามลำดับ ดังสรุปผลไว้ในตารางที่ 2.1

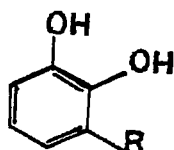
ตารางที่ 2.1 แสดงประเภทของยางรักที่สำคัญ

| ชื่อทางพฤกษศาสตร์ | แหล่งที่พบ | ชื่อสามัญ | องค์ประกอบทางเคมี | สารประกอบที่ได้จากการไฮโดรจีเนชัน |
|-----------------------------|--------------------------|--------------------|-------------------|-----------------------------------|
| <i>Rhus vernicifera</i> | จีน ญี่ปุ่น เกาหลี | รักจีน, รักญี่ปุ่น | urushiol | hydrourushiol 1 |
| <i>Rhus succedanea</i> | ไต้หวัน ญี่ปุ่น เวียดนาม | รักเวียดนาม | laccol | hydrolaccol 2 |
| <i>Melanorrhoea usitata</i> | พม่า ไทย เขมร ลาว | รักใหญ่, รักพม่า | thitsiol | hydrothitsiol 3 |



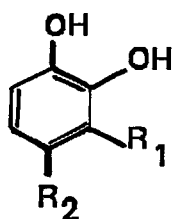
| | R ₁ | R ₂ |
|----------|---------------------------------|---------------------------------|
| 1 | C ₁₅ H ₃₁ | H |
| 2 | C ₁₇ H ₃₅ | H |
| 3 | H | C ₁₇ H ₃₅ |

ต่อมาเมื่อเครื่องมือวิทยาศาสตร์ถูกพัฒนาให้มีประสิทธิภาพสูงมากขึ้นจึงมีการวิเคราะห์หาโครงสร้างที่ซับซ้อนของยางรักญี่ปุ่น ซึ่งเมื่อก่อนไม่สามารถแยกโดยวิธีการกลั่นแบบธรรมดาได้ จากการวิเคราะห์โดยเทคนิค Thin layer chromatography (T.l.c.) และ Column chromatography พบว่าส่วนประกอบของยางรักญี่ปุ่น ประกอบด้วย urushiol(62%), dimeric material (18%), polymeric material (20%) และเมื่อศึกษาโดยวิธีการกลั่นโครมาโตกราฟี (GLC) เลือกใช้คอลัมน์ 20% Polyethyleneglycol adipate (PEGA) พบส่วนประกอบประเภทสารประกอบอิมตัว **4** และ สารประกอบไม่อิมตัว **5 - 8** 4,5,6



| R | ปริมาณ |
|--|--------|
| 4 C ₁₅ H ₃₁ | 4% |
| 5 (CH ₂) ₇ CH=CHC ₆ H ₁₃ | 19% |
| 6 (CH ₂) ₇ CH=CHCH ₂ CH=CHC ₃ H ₇ | 9% |
| 7 (CH ₂) ₇ CH=CHCH ₂ CH=CHCH ₂ CH=CH ₂ | 6% |
| 8 (CH ₂) ₇ CH=CHCH ₂ CH=CHCH=CHCH ₃ | 62% |

ต่อมามีรายงานผลการวิเคราะห์ยางรักจากต้นรักใหญ่ พบว่าประกอบด้วยสารประกอบหลักคือ สารประกอบ 9 - 14 7,8,9



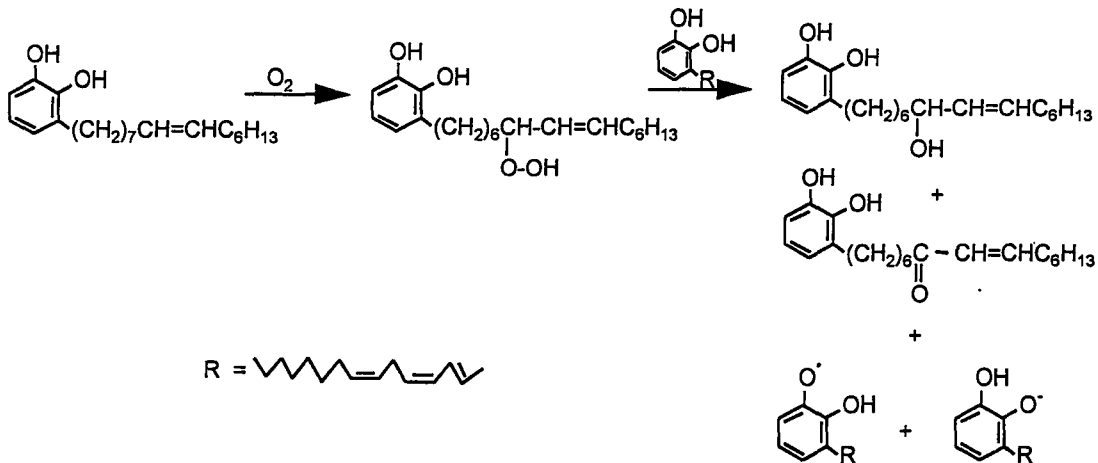
| | R ₁ | R ₂ | ปริมาณ |
|----|--|--|--------|
| 9 | (CH ₂) ₇ CH=CHCH ₂ CH=CHC ₅ H ₁₁ | H | 57% |
| 10 | H | (CH ₂) ₇ CH=CHCH ₂ CH=CHC ₅ H ₁₁ | 22% |
| 11 | (CH ₂) ₁₀ Ph | H | 2% |
| 12 | (CH ₂) ₁₂ Ph | H | 6% |
| 13 | H | (CH ₂) ₁₀ Ph | 0.3% |
| 14 | H | (CH ₂) ₁₂ Ph | 0.3% |

2.4 การศึกษาการพอลิเมอร์ไรเซชันของยางรัก

มีรายงานการศึกษากลไกการแข็งตัวของยางรักญี่ปุ่นพบว่าการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันมี 2 แบบคือ

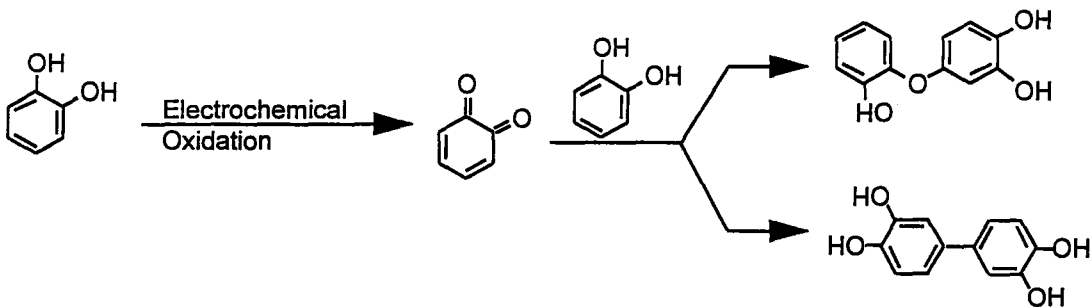
1. Aerobic oxidation

กลไกการแข็งตัวของยางรักแบบ aerobic oxidation เกิดขึ้นโดยออกซิเจนในอากาศ การแข็งตัวของยางรักจะมีปฏิกิริยาเหมือนกับการแข็งตัวของ natural drying oil คือในสถานะบรรยากาศที่มีออกซิเจน oil จะเกิดการเชื่อมโยงเป็นโครงสร้างตาข่ายโดยผ่าน double bond โดยเริ่มจากการเกิด allylic hydroperoxide กลไกการเกิดปฏิกิริยาแสดงใน แผนภูมิที่ 2.1



แผนภูมิที่ 2.1 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยออกซิเจนในอากาศของยางรักญี่ปุ่น

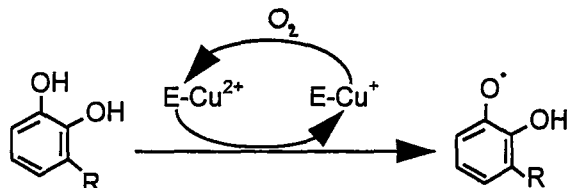
urushiol จะเกิดการแข็งตัวโดยการเกิดปฏิกิริยาที่ side chain ผ่าน allylic hydroperoxide เมื่อศึกษาเปรียบเทียบกับ catechol พบว่า กระบวนการออกซิเดชันของ catechol แตกต่างจากกระบวนการออกซิเดชันของ urushiol โดย catechol เกิด electrochemical oxidation ได้ o-benzoquinone และเกิด dimerisation ได้สารประกอบที่มีโครงสร้างที่ซับซ้อนและมีน้ำหนักโมเลกุลพอลิเมอร์ต่ำ ดังแสดงในแผนภูมิที่ 2.2



แผนภูมิที่ 2.2 Electrochemical oxidation of catechol

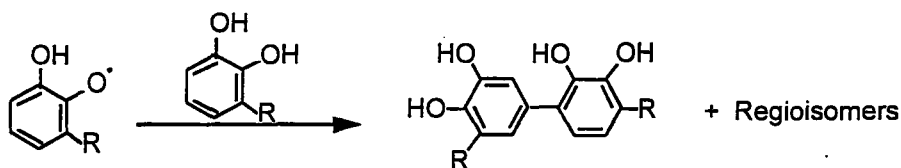
2. Enzymatic oxidation

laccase enzyme เชื่อว่าเป็นคะตาลีสใน oxidative polymerisation นักวิทยาศาสตร์ชาวญี่ปุ่นได้ศึกษาการแข็งตัวของ urushiol พบว่าเริ่มจากการที่ laccase enzyme ไปออกซิไดซ์ catechol nucleus เกิดเป็น semiquinone radical และสามารถเกิดปฏิกิริยาต่อไป ดังแสดงในแผนภูมิที่ 2.3 ในขั้นตอนคั้งน้ำออกจากยางพบว่า urushiol 20% เปลี่ยนไปเป็นของผสมระหว่าง dimers และ oligomers อย่างน้อย 20 ชนิด²

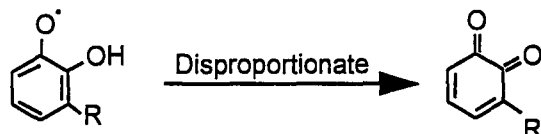


แผนภูมิที่ 2.3 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดย laccase enzyme ของยางรักญี่ปุ่น

semiquinone radical ที่เกิดขึ้นสามารถทำปฏิกิริยากับ urushiol โดยผ่านปฏิกิริยา aromatic free - radical substitution ได้ biphenyls



หรือ semiquinone radical ที่เกิดขึ้นสามารถทำปฏิกิริยา disproportionate เปลี่ยนไปเป็น benzoquinone

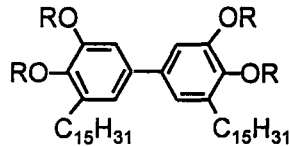


จากการแยก urushiol dimers ที่ได้จากปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยเทคนิค Liquid Solid Chromatography(LSC) พบว่า dimers ที่เกิดขึ้นประกอบด้วยสารประกอบ 4 ประเภท

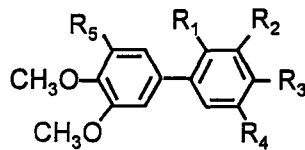
คือ biphenyls (**15** - **19** และ **19'**) , dibenzofurans (**20a**, **20b**, **21a** และ **21b**) ,nucleus - side chain bound dimers (**22-27**)และ side chain oxidized products (**28** - **30**, **31a**, **31b**, **32a**, **32b**, **33** และ **34**)

ผลจากการวิเคราะห์โดยใช้ LSC พบ derivative ของสารประกอบทั้ง 4 ชนิดดังนี้

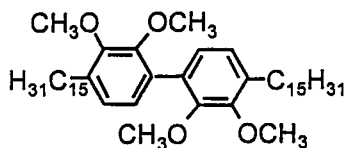
1. Derivative ของ biphenyls ได้แก่สารประกอบ **15** - **19** และ **19'**



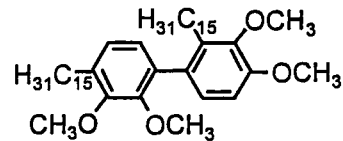
15 R = OCH₃



| | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ | R ₅ |
|-----------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|------------------|---------------------------------|
| 16 | C ₁₅ H ₃₁ | OCH ₃ | OCH ₃ | H | C ₁₅ H ₃₁ |
| 17 | OCH ₃ | OCH ₃ | C ₁₅ H ₃₁ | H | C ₁₅ H ₃₁ |
| 18 | H | C ₁₇ H ₃₅ | OCH ₃ | OCH ₃ | C ₁₅ H ₃₁ |

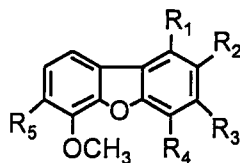


19



19'

2. Derivative ของ dibenzofurans ได้แก่ สารประกอบตัวที่ **20a**, **20b**, **21a** และ **21b**

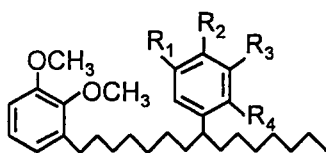


| | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ | R ₅ |
|------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 20a | H | C ₁₅ H ₃₁ | OCH ₃ | OCH ₃ | C ₁₅ H ₃₁ |
| 20b | H | OCH ₃ | OCH ₃ | C ₁₅ H ₃₁ | C ₁₅ H ₃₁ |
| 21a | OCH ₃ | OCH ₃ | C ₁₅ H ₃₁ | H | C ₁₅ H ₃₁ |
| 21b | C ₁₅ H ₃₁ | OCH ₃ | OCH ₃ | H | C ₁₅ H ₃₁ |

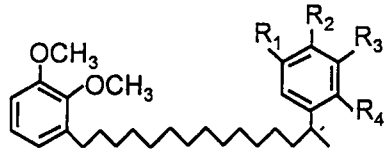
dibenzofuran derivative เกิดผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชัน ของ biphenyls โดย สารประกอบ **20a** และ **20b** เกิดจากการ coupling ของสารประกอบ **17** และสารประกอบ **21a** เกิดจากการ coupling ของสารประกอบ **19** และสารประกอบ **21b** เกิดจากการ coupling ของสารประกอบ **19'**

3. Derivative ของ nucleus - side chain c - c bound dimers ได้แก่สารประกอบ **22** -

27



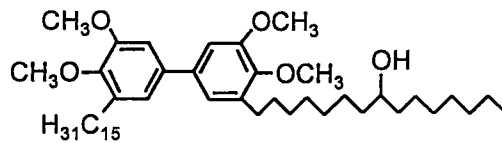
| | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ |
|-----------|------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 22 | OCH ₃ | OCH ₃ | C ₁₅ H ₃₁ | H |
| 24 | H | OCH ₃ | OCH ₃ | C ₁₅ H ₃₁ |
| 26 | H | C ₁₅ H ₃₁ | OCH ₃ | OCH ₃ |



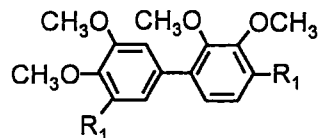
| | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ |
|-----------|------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 23 | OCH ₃ | OCH ₃ | C ₁₅ H ₃₁ | H |
| 25 | H | OCH ₃ | OCH ₃ | C ₁₅ H ₃₁ |
| 27 | H | C ₁₅ H ₃₁ | OCH ₃ | OCH ₃ |

4. Derivative ของ side chain oxidized dimers ได้แก่สารประกอบ **28** - **30**,

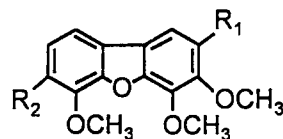
31a, **31b**, **32a**, **32b**, **33** และ **34**



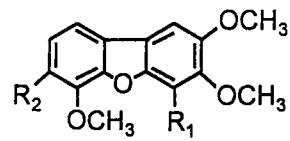
28



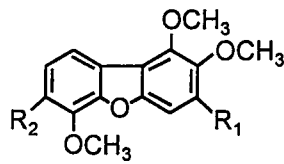
| | R ₁ | R ₂ |
|-----------|--|--|
| 29 | (CH ₂) ₇ CH(OH)C ₇ H ₁₅ | C ₁₅ H ₃₁ |
| 30 | C ₁₅ H ₃₁ | (CH ₂) ₇ CH(OH)C ₇ H ₁₅ |



| | R ₁ | R ₂ |
|------------|--|--|
| 31a | C ₁₅ H ₃₁ | (CH ₂) ₇ CH(OH)C ₇ H ₁₅ |
| 32a | (CH ₂) ₇ CH(OH)C ₇ H ₁₅ | C ₁₅ H ₃₁ |

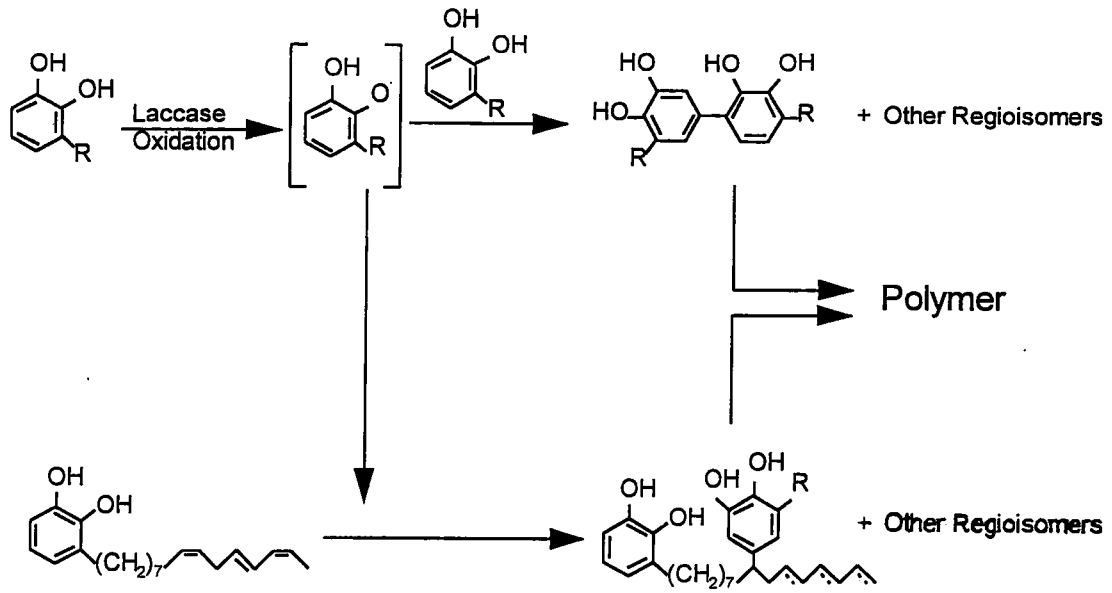


| | R ₁ | R ₂ |
|------------|--|--|
| 31b | C ₁₅ H ₃₁ | (CH ₂) ₇ CH(OH)C ₇ H ₁₅ |
| 32b | (CH ₂) ₇ CH(OH)C ₇ H ₁₅ | C ₁₅ H ₃₁ |



| | R ₁ | R ₂ |
|-----------|--|--|
| 33 | (CH ₂) ₇ CH(OH)C ₇ H ₁₅ | C ₁₅ H ₃₁ |
| 34 | C ₁₅ H ₃₁ | (CH ₂) ₇ CH(OH)C ₇ H ₁₅ |

จึงสรุปได้ว่า dimerization ของยางรักญี่ปุ่นเกิดผ่านกลไก 2 แบบคือ phenolic coupling และ side chain coupling ดังแสดงในแผนภูมิที่ 2.4



แผนภูมิที่ 2.4 Laccase - catalyzed oxidative coupling of urushiol from *Rhus vernicifera*

บทที่ 3

การดำเนินงานวิจัย

3.1 วัสดุและเคมีภัณฑ์

| | | |
|--|---------------|-----------------------------|
| อะซิโตน | เกรดวิเคราะห์ | (J.T. BAKER 24648) |
| โปแตสเซียมคาร์บอเนตแอนไฮดรัส | เกรดวิเคราะห์ | (CARLO ERBA 470807) |
| (อบที่อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เก็บในเดซิเคเตอร์) | | |
| แมกนีเซียมซัลเฟต | เกรดวิเคราะห์ | (FLUKA 63139) |
| ซิลิกา เจล ขนาด 60 mesh for colum | | (MERCK) |
| เมทิลีนคลอไรด์ | เกรดวิเคราะห์ | (J.T. BAKER 07636) |
| แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 28% | เกรดวิเคราะห์ | (J.T. BAKER) |
| ไดเมทิลซัลเฟต | เกรดวิเคราะห์ | (PURUM 41620) |
| เมทานอล | เกรดการค้า | นำมากลั่นที่อุณหภูมิ 64.7°C |
| เอทิลอะซิเตท | เกรดการค้า | นำมากลั่นที่อุณหภูมิ 77°C |
| เฮกเซน | เกรดการค้า | นำมากลั่นที่อุณหภูมิ 69°C |
| อะคริโลไนไตรล์ | เกรดวิเคราะห์ | (J.T. BAKER) |
| กรดอะซิติก(glacial) | เกรดวิเคราะห์ | (J.T. BAKER) |
| ยางรักใหญ่จากจังหวัดเชียงใหม่ | | |
| ซิลิกาเจล 60 F ₂₅₄ เคลือบบนแผ่นอะลูมิเนียม | | (MERCK) |
| ซิลิกาเจล PF-254 type60 for T.l.c. | | (MERCK) |
| อะลูมินา GF-254 type60 for T.l.c. | | (MERCK) |
| กระดาษกรองเบอร์ 1 | | (WHATMAN) |

3.2 เครื่องมือวิเคราะห์และตรวจสอบ

| | |
|--|-----------------------------------|
| เครื่องกาซโครมาโตกราฟี | (SHIMADZU GC-9A) |
| เครื่องอินฟราเรดสเปคโตรโฟโตมิเตอร์ | (JASCO IR-810) |
| เครื่องไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์ลิกวิดโครมาโตกราฟี | (MODEL 510) |
| เครื่องแมสสเปคโตรมิเตอร์ | (FINIGAN MAT INCOS 50) |
| เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปคโตรมิเตอร์ | (VARIAN EM360-60MH ₂) |
| Harrison Research Chromatotron | (MODEL 7924) |
| แท่นกวนและให้ความร้อน | (FRAMO-GERATETECHNIK M21/1) |
| 600W/1200 rpm | |
| เครื่องชั่งอย่างละเอียด1/1000 | (SARTORIUS ANALYTIC AC210S) |
| ตู้อบ ขนาด 5800W | (MEMMERT UL-80) |
| Low temperature water recirculator | (EYELA CA-111) |
| Rotary evaporator | (BUCHI RE-120) |
| Aspirator | (EYEYA A-35) |
| Cabolite Furnaces | (CAUTION CSF1200) |
| UV- lamp | (CAMAG 25-B-UV-00) |
| High Intensity UV-lamp | (MINERLIGHT&BLACK RAY) |
| Cavicator Ultrasonic cleaner | (MATTLER ELECTRIC CORP.) |

3.3 การทำ Methylation ยางรักใหญ่

- ก. ชั่งยางรัก 3 g ละลายด้วยอะซิโตน 158 ml ใส่ในขวด 3 คอ ขนาด 500 ml เติมโปแตสเซียมคาร์บอเนต 4 g
- ข. เติมสารละลายไดเมทิลซัลเฟต 30.7 ml อย่างช้าๆโดยผ่านทางบิวเรตปั่นกววน เป็นเวลา 2 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้องโดยผ่านกาซไนโตรเจนลงในสารละลายตลอดการทดลอง
- ค. หลังจากครบ 2 ชั่วโมง เพิ่มอุณหภูมิเป็น 60°C จนกระทั่งสารละลายเดือด ทำการรีฟลักซ์เป็นเวลา 5 ชั่วโมง นำตัวอย่างจากปฏิกิริยาเพียงเล็กน้อยมาตรวจสอบโดยใช้ T.l.c.(5%EtOAc/Hexane) จากนั้นตั้งทิ้งไว้ให้เย็น
- ง. เทสารละลายลงในน้ำกลั่นสกัดด้วยสารละลายเอทิลอะซิเตทจำนวน 5 ครั้งๆละ 10 ml สังเกตเห็นสารละลายในชั้นน้ำใส
- จ. รวมสารละลายชั้นเอทิลอะซิเตทที่สกัดได้เข้าด้วยกันล้างด้วยสารละลายแอมโมเนียเจือจาง 1 นอร์มอล จำนวน 5 ครั้งๆละ 10 ml แล้วล้างตามด้วยน้ำกลั่นจำนวน 5 ครั้งๆละ 10 ml
- ฉ. นำสารละลายชั้นเอทิลอะซิเตทเติมแมกนีเซียมซัลเฟตปั่นกววน 1 ชั่วโมง กรองสารละลายด้วยกระดาษกรองเบอร์ 1
- ช. ทำการ evaporation สารละลายที่กรองได้เพื่อไล่ตัวทำละลายออกด้วย rotary evaporator
- ซ. ชั่งน้ำหนักของสารที่ได้ภายหลังจากการระเหยตัวทำละลาย

3.4 การแยกตัวอย่างยางรักที่ผ่านการ Methylation โดยใช้เทคนิคคอลัมน์โครมาโตกราฟี

นำยางรักที่ผ่านการ Methylation (3 g) ละลายด้วยเฮกเซนและใส่ซิลิกาเจลลงไปทำการระเหยให้แห้ง โดยใช้ rotary evaporator ใส่ในคอลัมน์เส้นผ่าศูนย์กลาง 5 cm ความยาว 80 cm ใช้ซิลิกาเจลขนาด 60 mesh เป็นstation phase ในอัตราส่วนซิลิกาเจล : ตัวอย่างเท่ากับ 15:1 โดยน้ำหนัก ใช้เอทิลอะซิเตทในเฮกเซนเป็น mobile phase โดยเพิ่ม polarity ของ mobile phase ด้วยการเพิ่มปริมาณของเอทิลอะซิเตทจาก 0-100%แล้วจึงเปลี่ยน mobile phase เป็นเมทานอล

3.5 การแยกตัวอย่างยางรักที่ Methylation แล้วโดยใช้เครื่องโครมาโตรอน

นำตัวอย่างยางรักที่คาดว่าจะมี dimers ที่ได้จากการแยกด้วยวิธีคอลัมน์โครมาโตกราฟี มาแยกต่อโดยใช้เครื่องโครมาโตรอน โดยใช้ plate ขนาดความหนา 1 ml เคลือบด้วย ซิลิกาเจล (PF-254 type60 for T.l.c.,MERCK)หรือ plate ขนาดความหนา 1 ml ที่เคลือบด้วยอะลูมินา(GF-254 type60 for T.l.c.,MERCK) ใช้เอทิลอะซิเตทในเฮกเซนเป็น mobile phase

โดยเพิ่มpolarityของmobile phase ด้วยการเพิ่มปริมาณของเอทิลอะซิเตทจาก 0-100%แล้วจึงเปลี่ยน mobile phase เป็นเมทานอล

3.6 การวิเคราะห์ตัวอย่างยารัก

3.6.1 การวิเคราะห์ตัวอย่างโดยใช้เครื่องอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (IR)

นำตัวอย่างทาบานKBr(โปแตสเซียมโบรไมด์) cell แล้ววัดการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดในช่วง $4000-625\text{ cm}^{-1}$

3.6.2 การวิเคราะห์ตัวอย่างโดยใช้เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรมิเตอร์ (NMR)

เตรียมตัวอย่างโดยนำตัวอย่างประมาณ 10-30 mg มาละลายในคาร์บอนเตตระคลอไรด์ (CCl_4) หรือดิวทีเรียมคลอโรฟอร์ม(CDCl_3) โดยใช้เตตระเมทิลซิลเลน(TMS) เป็น internal standard วัด NMR spectrum ในช่วง δ_{H} 0.00-10.00 ppm

3.6.3 การวิเคราะห์ตัวอย่างโดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี (GC)

นำตัวอย่างมาละลายด้วยเมทิลีนคลอไรด์ให้มีความเข้มข้น10-20mg/0.5 ml CH_2Cl_2 ฉีดตัวอย่างครั้งละ 1 μl คอลัมน์ที่ใช้คือ 10% DEGS-PSON โดยมีไนโตรเจนเป็น carrier gas ใช้สภาวะการทดลองดังนี้

| | |
|---------------------------------|-----------|
| อุณหภูมิของคอลัมน์ | 50-250°C |
| อัตราการเพิ่มอุณหภูมิของคอลัมน์ | 15°C/min. |
| อุณหภูมิดีเทกเตอร์ | 250°C |
| อัตราการไหลของไนโตรเจน | 50 ml/min |

3.6.4 การวิเคราะห์โดยใช้เครื่องไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์ลิควิดโครมาโตกราฟี (HPLC)

เตรียมตัวอย่างโดยนำตัวอย่าง 50 mg ละลายในเฮกเซน 1 ml โดยใช้สภาวะการทดลองดังนี้

| | |
|----------------------------|---|
| Loop injector | ขนาด 10 μl |
| คอลัมน์ | Novac Pak C_{18} column 3.9 ml x 150ml I.D. 4 μm particle size |
| ดีเทกเตอร์ | UV absorbance detector ที่ 254 nm |
| Pump | Water 510 HPLC pump |
| mobile phase | อะครีโลไนไตรล์:กรดอะซิติก:น้ำ เท่ากับ 90:20:2 โดยปริมาตร |
| อัตราการไหลของmobile phase | 1.0 ml / min |

3.6.5 การวิเคราะห์โดยเครื่องแมสสเปคโตรมิเตอร์



ใช้ตัวอย่าง 1- 2 mg วิเคราะห์โดยเครื่องแมสสเปคโตรมิเตอร์(Finigan Mat Incos

50)


บทที่ 4

ผลการวิจัย

4.1 การศึกษาขางรักดิบ

จากการตรวจสอบขางรักดิบพบว่า T.l.c. (5%EtOAc/Hexane) มี 2 จุด R_f 0.00, 0.10 (10%EtOAc/Hexane)มี 3 จุด R_f 0.00, 0.07, 0.12 ;NMR (CCl_4) δ_H 0.88(m,CH₃), 1.3(br,CH₂), 2.0(br,CH₂C=C), 2.7(br,CH₂Ar),5.28(m,C=CH), 6.55(br, ) , 7.1(br,ArH) ;NMR (CCl_4+D_2O) δ_H 0.88(m,CH₃), 1.32(br,CH₂), 2.1(br,CH₂C=C), 2.7(br,CH₂Ar), 5.28(m,C=CH), 6.55(br, ) , 7.1(br,ArH) ; V_{max} 3600-3100br, 2920s, 2850s, 1700-1600br, 1465br, 1280s, 720br cm^{-1}

4.2 การศึกษาขางรักที่ผ่านการทำ Methylation

การตรวจสอบขางรักที่ผ่านการทำ Methylation พบว่า T.l.c. (5%EtOAc/Hexane)มี 4 จุด R_f 0.13, 0.20, 0.33, 0.42 (10%EtOAc/Hexane) มี 4 จุด R_f 0.18, 0.27, 0.47, 0.49 ; NMR($CDCl_3$) δ_H 0.88(m,CH₃), 1.32(br,CH₂), 2.05(br,CH₂C=C), 2.7(br,CH₂Ar), 3.9(s,CH₃OAr), 5.4(m,C=CH), 6.85(br, ) , 7.25(br,ArH) ; V_{max} 3600-3100br, 2920s, 2850s, 1470br, 1280s, 1230s, 1080s, 1010s, 790s, 600s cm^{-1}

4.3 การศึกษาเกี่ยวกับการแยกขางรักที่ผ่านการ Methylation โดยเทคนิคคอลัมน์โครมาโตกราฟี

เมื่อนำขางรักที่ผ่านการ Methylation มาแยกโดยเทคนิคคอลัมน์โครมาโตกราฟีใช้ ซิลิกาเจลเป็น stationary phase และเอทิลอะซิเตทในเฮกเซนเป็น mobile phase โดยเพิ่ม polarityของmobile phase ด้วยการเพิ่มปริมาณของเอทิลอะซิเตทจาก 0-100%แล้วเปลี่ยน mobile phase เป็น เมทานอล เก็บตัวอย่างครั้งละประมาณ 30 ml ตรวจสอบ T.l.c.ของตัวอย่างที่เก็บได้ และรวมตัวอย่างที่มี T.l.c. เหมือนกันเข้าด้วยกันได้ตัวอย่างทั้งหมด 12 fraction (A-L) ดังนี้

Fraction A ระเหยตัวทำละลายแล้วได้ oil (4.0497g) ;T.l.c.(5%EtOAc/Hexane) มี 5 จุด R_f 0.09, 0.29, 0.40, 0.49, 0.71 ; V_{max} 3010s, 2950-2850br, 1750s, 1590s, 1510s, 1480br, 1275m, 1230s, 1090s, 1020s, 850 , 810s, 750s cm^{-1} ;MS(m/z) 382(2.3%), 372(10.69), 348(6.15), 290(0.38), 262(1.44), 234(1.36), 205(1.89), 177(11.64), 164(5.39), 151(100.00), 139(49.37), 121(19.81), 107(9.08), 91(38.60), 81(17.85), 67(26.89), 55(25.35) ;GC (ret. time)

Fraction B ระเหยตัวทำละลายแล้วได้ oil (1.5864 g) ;T.l.c.(5%EtOAc/Hexane) มี 3 จุด R_f 0.24, 0.38, 0.53 ; V_{max} 3000s, 2950 s, 2850br,1590s, 1520s, 1470br, 1270m, 1160s, 1090s, 1040m, 1020s, 800s, 720s cm^{-1} ;GC (ret. time) 0.523, 0.912, 1.303, 2.475, 4.535, 5.172, 8.358, 9.523, 10.225, 10.568 min ;HPLC (ret. time) 1.7, 3.0, 4.1, 5.8, 8.0, 11.0, 13.0, 16.4, 20.0-24.0, 27.5-38.0, 38.1-44.0 min

Fraction C ระเหยตัวทำละลายแล้วได้ oil (0.4184 g) ;T.l.c.(5%EtOAc/Hexane) มี 4 จุด R_f 0.18, 0.29, 0.40,0.51 ; V_{max} 3000s, 2950s, 2850s, 1730m, 1650m, 1590s, 1520s, 1470br, 1270m, 1160s, 1090s, 1040m, 1020s, 800s, 720s cm^{-1} ;GC (ret. time) 0.503, 0.93, 1.345, 4.575, 5.215, 10.11 min ;HPLC (ret. time) 1.8, 2.0, 4.0, 4.5, 5.5, 8.0, 11.8, 13.5, 15.0, 17.0, 18.0, 20.6-30. 31.0-38.0 min

Fraction D ระเหยตัวทำละลายแล้วได้ oil (0.0761 g) ;T.l.c.(5%EtOAc/Hexane) มี 3 จุด R_f 0.18, 0.31, 0.44 ; V_{max} 3000s, 2950s, 2850s, 1730s, 1650s,1590s, 1520s, 1470br, 1270m, 1160s, 1090s, 1040s, 1020s, 800s,720s cm^{-1} ;MS(m/z) 372(4.62%), 348(4.01), 311(0.27), 295(0.42), 281(1.61), 264(1.37), 253(0.73), 239(1.28), 221(1.28), 205(2.12), 191(3.42), 1.64(5.46), 151(44.24), 136(14.65), 111(12.12), 85(33.46), 71(51.92), 57(100.00) ;GC (ret. time) 0.467, 0.818, 1.267, 4.302, 4.59, 5.298, 7.652, 7.838 min ;HPLC (ret. time) 1.5, 2.0, 4.0, 4.3, 5.0, 6.0, 11-13.8, 14-18 min

Fraction E ระเหยตัวทำละลายแล้วได้ oil (0.2655 g) ;T.l.c.(5%EtOAc/Hexane) มี 3 จุด R_f 0.18, 0.29, 0.39 ; V_{max} 3000s, 2950br, 2850br, 1730s, 1650m, 1590s, 1520s, 1470br, 1270m, 1220s, 1160s, 1090s, 1020s, 800s, 750s, 720s, 700s cm^{-1} ;GC (ret. time) 0.49, 0.823, 1.29, 2.205, 2.883, 3.253, 3.843, 4.33, 4.623, 5.293, 7.81 min ;HPLC (ret. time) 1.0, 1.8, 3.0, 4.0, 4.5, 5.8, 11.0, 12.0, 15.8, 26.0-33.0 min

Fraction F ระเหยตัวทำละลายแล้วได้ oil (0.0762 g) ;T.l.c.(5%EtOAc/Hexane) มี 2 จุด R_f 0.16, 0.27 ; V_{max} 3000s, 2950s, 2850s ,1740m, 1600m, 1520s, 1470s, 1270m, 1180s, 1110m, 1040br, 850br, 800m, 720s,700s cm^{-1} ;GC(ret. time) 0.488, 0.815, 1.300, 2.152, 3.808, 4.302, 4.65, 7.83 min ;HPLC(ret. time) 1.8, 2.0, 2.5, 3.5, 4.0, 5.5, 7.8, 8.2, 13.8, 19.0 min

Fraction G ระเหยตัวทำละลายแล้วได้ oil (0.0893 g) ;T.l.c.(5%EtOAc/Hexane) มี 3 จุด R_f 0.00, 0.09, 0.20 ; V_{max} 3000s, 2920s, 2850s, 1740br, 1600br, 1460m, 1260s, 1220s, 1100s, 1020br, 800br, 720s cm^{-1} ;GC(ret. time) 4.482, 0.805, 1.267, 2.157, 2.697, 3.812, 4.305, 7.662, 7.808 min ;HPLC (ret. time) 1.5, 1.8, 2.0, 3.0, 3.5, 5.0, 7.0, 10.0, 11.5, 22.0-29.8 min

Fraction H ระเหยตัวทำละลายแล้วได้ oil (0.2128 g) ;T.l.c.(5%EtOAc/Hexane) มี 3 จุด R_f 0.00, 0.07, 0.16 ; V_{max} 3000m, 2950s, 2850br,1750br, 1600br, 1500m, 1470s, 1270s, 1090m, 1010m, 1020s, 800m, 750m, 720m cm^{-1} ;GC (ret. time) 0.542, 0.823, 1.248, 2.155, 2.643, 2083, 3.208, 3.52, 3.802, 3.988, 4.295, 4.6, 5.113, 5.278, 5.825, 7.807 min ;HPLC (ret. time) 1.8, 2.3, 3.0, 4.0, 4.3, 5.5, 7.8, 13.0, 17.5 min

Fraction I ระเหยตัวทำละลายแล้วได้ oil (0.2474 g) ;T.l.c.(5%EtOAc/Hexane) มี 2 จุด R_f 0.00, 0.07 ;GC (ret. time) 0.527, 0.59, 0.868, 13.58, 2.248, 2.933, 3.315, 3.917, 4.412, 4.725, 7.762 min ;HPLC (ret. time) 1.8, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0, 6.8, 7.0, 7.8, 8.5, 9.8, 11.8, 17.0 min

Fraction J ระเหยตัวทำละลายแล้วได้ oil (0.1775 g) ;T.l.c. (5%EtOAc/Hexane) มี 2 จุด R_f 0.00, 0.04 ; V_{max} 2950s, 2850s, 1750br, 1600br, 1480s, 1380m, 1220br, 1100br, 720br cm^{-1} ;MS(m/z) 442(0.02%), 414(0.057), 390(0.44), 372(0.17), 337(0.17), 309(0.24), 281(0.32), 253(0.46), 239(0.65), 225(0.73), 211(0.96), 191(2.12), 165(2.91), 151(16.78), 125(10.07), 111(20.33), 97(35.82), 85(39.74), 74(58.94), 57(100), 125(10.07), 111(20.33), 97(35.82), 85(39.74), 71(58.94), 57(100.00) ;GC(ret. time) 0.492, 0.867, 1.337, 2.778, 3.925, 4.108, 4.42, 4.727, 5.337, 7.775 min HPLC (ret. time) 1.8, 2.0, 3.0, 3.8, 4.2, 6.0, 7.0, 13.0 min

Fraction K ระเหยตัวทำละลายแล้วได้ oil (0.1963 g) ;T.l.c. (5% EtOAc/Hexane) มี 2 จุด R_f 0.00, 0.03 ; V_{max} 2920s, 2850s, 1750br, 1600br, 1480br, 1380br, 1280br cm^{-1} ;MS(m/z) 390(0.35%), 262(0.73), 239(0.53), 221(0.66), 205(1.16), 177(2.79), 165(3.46), 151(17.460), 125(11.88), 67(40.66), 83(42.07), 71(63.13), 57(100.00) ;GC (ret. time) 0.527, 0.885, 1.382, 2.067, 2.315, 2.835, 3.018, 3.145, 3.728, 4.015, 4.515, 4.825, 6.443, 7.867 min ;HPLC (ret. time) 1.4, 2.0, 3.0, 3.5, 4.51 6.3, 12.5, 14.0-29.0 min

Fraction L ระเหยตัวทำละลายแล้วได้ oil (0.3364 g) ;T.l.c.(5%EtOAc/Hexane) มี 1 จุด R_f 0.00 ; V_{max} 2920s, 2850s, 1750br, 1600br, 1480br, 1280br, 1140br, 1020br, 720br cm^{-1}

;MS(m/z) 305(1.10%), 265(1.52), 247(0.46), 239(1.16), 218(1.22), 205(1.89), 191(3.73), 167(4.50), 151(23.55), 137(12.03), 121(9.12), 111(16.91), 97(31.91), 83(38.13), 69.34, 57(100.00) ;HPLC(ret. time) 2.0, 3.0, 3.5 min


4.4 การศึกษาเกี่ยวกับการแยกยางรักที่ผ่านการ Methylation โดยใช้เครื่องโครมาโตกราฟี

จากการศึกษา fraction ที่ได้จากการแยกโดยเทคนิคคอลัมน์โครมาโตกราฟีด้วย T.l.c. และ สเปคโตรสโคปีพบว่าน่าจะมี dimers อยู่ใน fraction J และ fraction K จึงได้นำ fraction ทั้งสองมา แยกด้วยเครื่องโครมาโตกราฟี

นำ fraction J มาแยกด้วยโครมาโตกราฟีใช้ซิลิกาเป็น stationary phase และใช้เอทิล อะซิเตทในเฮกเซนเป็น mobile phase โดยเพิ่ม polarity ของ mobile phase ด้วยการเพิ่มปริมาณของ เอทิลอะซิเตทจาก 20-100% แล้วจึงเปลี่ยน mobile phase เป็นเมทานอล เก็บตัวอย่างครั้งละ ประมาณ 10 ml ตรวจสอบ T.l.c. ของตัวอย่างที่เก็บได้และรวมตัวอย่างที่มี T.l.c. เหมือนกันเข้าด้วยกัน ได้ 10 fractions (JF₁-JF₁₀) ดังนี้

Fraction JF₁ ระเหยตัวทำละลายแล้วได้ oil (0.0216 g) ;T.l.c.(20% EtOAc/Hexane) มี 5 จุด R_f 0.00, 0.48, 0.55, 0.66, 0.80 ;NMR (CDCl₃) δ_H 0.9(m,CH₃), 1.3(br,CH₂), 2.16(m, CH₂C=C), 3.8m,CH₃OAr), 5.33(m,HC=C), 7.2 (s,ArH)

Fraction JF₂ ระเหยตัวทำละลายแล้วได้ oil (0.0050 g) ;T.l.c.(20% EtOAc/Hexane) มี 6 จุด R_f 0.50, 0.43, 0.36, 0.27, 0.23, 0.00 ;NMR (CDCl₃) δ_H 0.88(m,CH₃), 1.21(br,CH₂), 2.05(m,CH₂C=C), 2.51(m,CH₂Ar), 3.83(m,CH₃OAr), 5.3(m,HC=C), 6.71(br,ArH)

Fraction JF₃ ระเหยตัวทำละลายแล้วได้ oil (0.0078 g) ;T.l.c.(20% EtOAc/Hexane) มี 7 จุด R_f 0.00, 0.05, 0.09, 0.16, 0.23, 0.30, 0.36 ;NMR (CDCl₃) δ_H 0.88(m,CH₃), 1.32(br,CH₂), 2.05(m,CH₂C=C), 2.51(m,CH₂Ar), 3.83(m,CH₃OAr), 5.2-5.7(m, HC=C,HC(OH)HC=CH), 6.69(m, );MS(m/z) 390(4.69%), 372(1.82), 276(0.57), 262(0.57), 248(1.47), 236(0.52), 205(0.65), 191(2.69), 164(6.67), 151(100.00), 137(13.47), 107(8.78), 81(10.12), 67(16.09), 55(22.91)

Fraction JF₄ ระเหยตัวทำละลายแล้วได้ oil (0.0056 g) ;T.l.c.(20% EtOAc/Hexane) มี 4 จุด R_f 0.20, 0.11, 0.06, 0.00 ;NMR(CDCl₃) δ_H 0.88(m,CH₃),1.28(br,CH₂),2.05(m,CH₂C=C), 2.6(br,CH₂Ar), 3.83(m,CH₃OAr), 5.3(m,HC=C), 6.7(m,ArH)

Fraction JF₅ ระเหยตัวทำละลายแล้วได้ oil (0.0036 g) ;T.l.c.(20% EtOAc/Hexane) มี 4 จุด R_f 0.00, 0.06, 0.11, 0.20 ;NMR (CDCl₃) δ_H 0.88(m,CH₃),1.28(br,CH₂),2.05(m,CH₂C=C), 2.6(br,CH₂Ar), 3.8(m,CH₃OAr), 5.29(m,HC=C), 6.7(m,ArH)

Fraction JF₆ ระเหยตัวทำละลายแล้วได้ oil (0.0054 g) ;T.l.c.(20% EtOAc/Hexane) มี 3 จุด R_f 0.00, 0.05, 0.09 ;NMR(CDCl₃) δ_H 0.85(m,CH₃), 1.26(br,CH₂), 2.05(m,CH₂C=C), 2.6 (br,CH₂Ar), 3.82(m,CH₃OAr), 5.29(m,HC=C), 6.7(m,ArH)

Fraction JF₇ ระเหยตัวทำละลายแล้วได้ oil (0.0073 g) ;T.l.c.(20% EtOAc/Hexane) มี 2 จุด R_f 0.0, 0.06 ;NMR (CDCl₃)δ_H 0.89(m,CH₃), 1.25(br,CH₂), 2.05(m,CH₂C=C), 2.6 (m,CH₂Ar), 3.81(m,CH₃OAr), 5.31(m,HC=C), 6.7(m,ArH)

Fraction JF₈ ระเหยตัวทำละลายแล้วได้ oil (0.0162 g) ;T.l.c.(20% EtOAc/Hexane) มี 2 จุด R_f 0.00, 0.03 ;NMR (CDCl₃)δ_H 0.88(m,CH₃), 1.25(br,CH₂), 2.03(m,CH₂C=C), 2.6 (m,CH₂Ar), 3.8(m,CH₃OAr), 5.3(m,HC=C), 6.78(m,ArH)

Fraction JF₉ ระเหยตัวทำละลายแล้วได้ oil (0.0012 g) ;T.l.c.(20% EtOAc/Hexane) มี 1 จุด R_f 0.00

Fraction JF₁₀ ระเหยตัวทำละลายแล้วได้ oil (0.0016 g) ;T.l.c.(20% EtOAc/Hexane) มี 1 จุด R_f 0.00

fraction K มาแยกด้วยเครื่องโครมาโตกรอนใช้ซิลิกาเจลเป็น stationary phase และใช้เอทิลอะซิเตทในเฮกเซนเป็น mobile phase โดยเพิ่มpolarityของmobile phase ด้วยการเพิ่มปริมาณของเอทิลอะซิเตทจาก 30-100%แล้วจึงเปลี่ยน mobile phase เป็นเมทานอล เก็บตัวอย่างครั้งละประมาณ 15 ml ตรวจสอบ T.l.c.ของตัวอย่างที่เก็บได้และรวมตัวอย่างที่มี T.l.c. เหมือนกันเข้าด้วยกันได้ 7 fractions (KF₁-KF₇) ดังนี้

Fraction KF₁ ระเหยตัวทำละลายแล้วได้ oil (0.0298 g) ; T.l.c.(30% EtOAc/Hexane) มี 4 จุด R_f 0.57,0.66,0.75,0.82 ;NMR(CDCl₃) δ_H 0.89(m,CH₃),1.28(br,CH₂),2.4(s,CH₂C=C), 3.9(br,CH₃OAr), 5.4(m,HC=C), 6.7(m,ArH)

Fraction KE₂ ระเหยตัวทำละลายแล้วได้ oil (0.0083 g) ;T.l.c.(30% EtOAc/Hexane) มี 4 จุด R_f 0.39,0.48,0.57,0.64 ;NMR (CDCl₃)δ_H 0.9(m,CH₃), 1.3(br,CH₂),2.05(br,CH₂C=C), 2.79(br,CH₂Ar), 3.83(br,CH₃OAr), 5.35(m,HC=C)

Fraction KE₃ ระเหยตัวทำละลายแล้วได้ oil (0.0059 g); T.l.c.(30% EtOAc/Hexane) มี 5 จุด R_f 0.24, 0.33, 0.39, 0.45, 0.52 ;NMR(CDCl₃)δ_H 0.88(m,CH₃),1.28(br,CH₂),2.08(m,CH₂C=C), 2.65(br,CH₂Ar), 3.83(br,CH₃OAr), 5.33(br,HC=C), 6.7(br,ArH)

Fraction KE₄ ระเหยตัวทำละลายแล้วได้ oil (0.0008 g) ; T.l.c.(30% EtOAc/Hexane) มี 4 จุด R_f 0.16,0.23,0.30,0.36 ;NMR(CDCl₃)δ_H 0.85(m,CH₃), 1.23(br,CH₂), 2.03(br,CH₂C=C), 2.61(br,CH₂Ar), 3.8(m,CH₃OAr), 5.29(m,HC=C),6.7(m,ArH)

Fraction KE₅ ระเหยตัวทำละลายแล้วได้ oil (0.0039 g) ;T.l.c.(30% EtOAc/Hexane) มี 6 จุด R_f 0.05, 0.11, 0.16, 0.23, 0.30, 0.36 ;NMR (CDCl₃) δ_H 0.88(m,CH₃), 1.25(br,CH₂), 2.03(br,CH₂C=C), 2.6(br,CH₂Ar), 3.8(m,CH₃OAr), 5.3(m,HC=C), 6.8(m,ArH)

Fraction KE₆ ระเหยตัวทำละลายแล้วได้ oil (0.0065 g) ;T.l.c.(30% EtOAc/Hexane)มี 7 จุด R_f 0.02, 0.07, 0.11, 0.16, 0.23, 0.27 ;NMR (CDCl₃) δ_H 0.89(m,CH₃), 1.29(br,CH₂), 2.1(br,CH₂C=C), 2.65(br,CH₂Ar), 3.8(br,CH₃OAr), 5.31(m,HC=C), 6.7(m,ArH)

Fraction KE₇ ระเหยตัวทำละลายแล้วได้ oil (0.0191 g) ;T.l.c.(30% EtOAc/Hexane)มี 4 จุด R_f 0.00, 0.04, 0.11, 0.18 ;NMR (CDCl₃) δ_H 0.8(br,CH₃), 1.28(br,CH₂), 2.0(br,CH₂C=C), 2.6(br,CH₂Ar), 3.85(m,CH₃OAr), 5.38(m,HC=C), 6.7(m,ArH)

บทที่ 5

สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง

5.1 สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง

5.1.1 การศึกษาयरักคิบ

จากการศึกษาหมู่ฟังก์ชันของยารักคิบด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปคโตรโฟโตมิเตอร์และเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปคโตรมิเตอร์ พบว่า

ก. สัญญาณจากอินฟราเรดสเปคตรัม

- 3600-3100 cm^{-1} เป็นช่วงการดูดกลืนของ OH stretching
- 2920-2850 cm^{-1} เป็นช่วงการดูดกลืนของ CH_2 stretching
- 1700-1600 cm^{-1} เป็นช่วงการดูดกลืนของ C=C stretching และ aromatic C=C stretching
- 1465 cm^{-1} เป็นช่วงการดูดกลืนของ CH_2 bending
- 720 cm^{-1} เป็นช่วงการดูดกลืนของ 1,2,3 trisubstituted benzene out of plane bending

ข. สัญญาณจากนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปคตรัม

- δ_{H} 0.88 ppm เป็น chemical shift ของ $\text{CH}_3\text{C}-$
- δ 1.32 ppm เป็น chemical shift ของ $-\text{CH}_2\text{C}-$
- δ_{H} 2.0 ppm เป็น chemical shift ของ $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}-$
- δ_{H} 2.7 ppm เป็น chemical shift ของ $-\text{CH}_2-\text{Ar}$
- δ_{H} 5.28 ppm เป็น chemical shift ของ $-\text{CH}=\text{C}-$
- δ_{H} 6.65 ppm เป็น chemical shift ของ aromatic protons ของ catechol nucleus
- δ_{H} 7.1 ppm เป็น chemical shift ของ ArH

สำหรับการวิเคราะห์โดยใช้ T.l.c.(5% EtOAc/Hexane)มี 2 จุด R_f 0.10, 0.00และ(10%EtOAc/Hexane)มี 3 จุด R_f 0.00, 0.07, 0.12 ซึ่งจะเห็นว่าสารประกอบในยารักเคลื่อนที่ได้น้อยบนแผ่น T.l.c. เป็นข้อสนับสนุนว่าส่วนประกอบในยารักเป็นสารที่มีขั้วสูงเนื่อง

5.1.2 การศึกษาขงรักที่ผ่านการ Methylation

จากการศึกษาหมู่ฟังก์ชันของขงรักที่ผ่านการ Methylation ด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปคโตรโฟโตมิเตอร์และเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปคโตรมิเตอร์ พบว่าได้ผลใกล้เคียงกับการศึกษาขงรักดิบ แต่จะพบสัญญาณที่แตกต่างกันดังนี้

ก. สัญญาณจากอินฟราเรดสเปคตรัม

- 1230 cm^{-1} เป็นช่วงการดุดกลืนของ C-O-C asymmetric stretching

- 1010 cm^{-1} เป็นช่วงการดุดกลืนของ C-O-C symmetric stretching

ข. สัญญาณจากนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปคตรัม

- δ_{H} 3.87 ppm เป็น chemical shift ของ $\text{H}_3\text{C-OAr}$

จากการศึกษาชี้ให้เห็นว่าส่วนประกอบของขงรักมีหมู่เมทอกซีเพิ่มขึ้นมา

และ T.l.c.(5%EtOAc/Hexane) R_f 0.13, 0.20, 0.33, 0.42 (10%EtOAc/Hexane) R_f 0.18, 0.27, 0.47, 0.49 แสดงว่าสารประกอบในขงรักที่ผ่านการ Methylation แล้วเคลื่อนที่ได้ดีบนแผ่น T.l.c. นั่นคือความมีขั้วน้อยลงเนื่องจากการได้มีการเปลี่ยนหมู่ไฮดรอกซีไปเป็นหมู่เมทอกซี

5.1.3 การศึกษาเกี่ยวกับการแยกขงรักที่ผ่านการทำ Methylation โดยเทคนิคคอลัมน์โครมากราฟี

ก. ผลจากการวิเคราะห์ส่วนประกอบที่แยกจากคอลัมน์ทั้งหมด 12 fractions (A-L) พบว่า T.l.c. ของสารประกอบใน fraction A มีค่า R_f สูงที่สุดและค่า R_f จะน้อยลงตามลำดับจาก fraction A-L

ข. ผลจากการวิเคราะห์ที่ได้จากเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี พบว่าโครมาโตแกรมของ fraction A มี ret. time สูงสุดที่ 11.343 min, fraction B มี ret. time สูงสุดที่ 10.568 min, fraction C มี ret. time สูงสุดที่ 10.110 min, fraction D-L มี ret. time สูงสุดที่ประมาณ 7.8 min

ค. ผลจากการวิเคราะห์โดยเครื่องอินฟราเรดสเปคโตรโฟโตมิเตอร์ พบว่ามีการดุดกลืนรังสีอินฟราเรดใกล้เคียงกันทั้ง 12 fractions แต่ความเข้มของ peak ในช่วง $1200-1000 \text{ cm}^{-1}$ จะแตกต่างกัน โดยตั้งแต่ fraction F-I peak จะ broad มากขึ้น

ง. ผลการวิเคราะห์โดยเครื่องไฮเพอร์ฟอร์แมนลิวคโครมาโตกราฟี พบว่า fraction A สารที่ออกมาตัวสุดท้ายมี ret. time มากที่สุดและ fraction B-L สารที่ออกมาตัวสุดท้ายมี ret. time น้อยลงตามลำดับ สรุปว่า ความมีขั้วจะเพิ่มขึ้นตามลำดับจาก fraction A-L เนื่องจาก HPLC ใช้เทคนิคการแยกแบบ reverse phase ทำให้ fraction ที่มีขั้วมากที่สุดจะมี ret. time น้อยที่สุด

จากผลการทดลองที่กล่าวมา (ก-ง) สนับสนุนว่า fraction ช่วงแรกเป็นมอนอเมอร์ และช่วงหลังเป็นไดเมอร์ ไตรเมอร์ หรือพอลิเมอร์ เนื่องจากผลของ T.l.c. และ HPLC fractions ช่วง

แรกมีขั้วน้อยกว่าช่วงหลังและจาก IR spectrum การดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของ peak ช่วง 1200-1000 cm^{-1} ของ fractions ช่วงแรกๆมีความคมชัดมากกว่าช่วงหลังๆเพื่อเป็นการยืนยันข้อสรุป จึงนำ fraction A, D, J, K, L ไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องแมสสเปคโตรมิเตอร์

จ. ผลจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแมสสเปคโตรมิเตอร์สรุปได้ดังนี้

Fraction A พบมอนอเมอร์ 3 ชนิด ที่ m/z 348, 372 และ 382

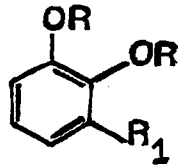
Fraction D พบมอนอเมอร์ 2 ชนิด ที่ m/z 348 และ 372

Fraction J พบมอนอเมอร์ 1 ชนิด ที่ m/z 372 และพบสารประกอบที่ m/z 390 นอกจากนี้ยังมี peak ที่ m/z 414 และ 442

Fraction K พบสารประกอบที่มี m/z 390

Fraction L ไม่พบมอนอเมอร์

สำหรับมอนอเมอร์ที่พบมี m/z 348, 372 และ 382 มีสูตรโครงสร้าง 35 -37 ดังนี้



| | R | R ₁ |
|-------------------|-----------------|--|
| <u>35</u> m/z 348 | CH ₃ | C ₁₅ H ₃₁ |
| <u>36</u> m/z 372 | CH ₃ | (CH ₂) ₇ CH=CHCH ₂ CH=CHC ₅ H ₁₁ |
| <u>37</u> m/z 382 | CH ₃ | (CH ₂) ₁₂ Ph |


ค่า m/z ที่ได้จากการวิเคราะห์สอดคล้องกับโครงสร้างของมอนอเมอร์ที่พบและจากผลของ IR spectrum ของมอนอเมอร์ซึ่งปรากฏการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดช่วง 750-720 cm^{-1} เป็นโครงสร้างของ 1,2,3 trisubstituted benzene

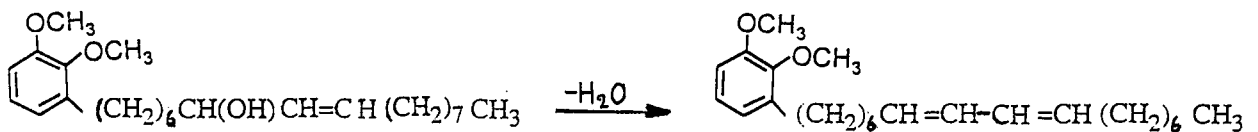
เมื่อตรวจดูแมสสเปคตรัมที่ได้จากการวิเคราะห์จะเห็นว่ามอนอเมอร์จะพบใน fraction A, D และ J และไม่พบมอนอเมอร์ใน fraction K และ L สำหรับสารประกอบที่มี m/z 390 ที่พบใน fraction J และ K และไม่พบใน fraction L ส่วน m/z 414 และ 442 ที่พบใน fraction J คาดว่าเป็นสารที่เกิดจากการแตกตัวของไดเมอร์ เพราะมีค่า m/z สูงกว่ามอนอเมอร์และต่ำกว่าไดเมอร์ จึงสรุปข้อสันนิษฐานว่าน่าจะมีไดเมอร์ใน fraction J, K และ L การที่ไม่พบ molecular ion ของไดเมอร์เนื่อง

จากในแมสสเปกตรัมสารประกอบไดเมอร์เกิดการสลายเหมือนกับผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี

จากข้อสรุปทั้งหมด (ก-จ) ทำให้แน่ใจว่า fractions ช่วงหลังคือ fraction J และ L น่าจะมีไดเมอร์และจะไม่พบไดเมอร์ใน fraction A-I

5.1.4 การศึกษาการแยกขางรักที่ผ่านการ Methylation ด้วยเครื่องโครมาโตรอน

จาก NMR spectra ของ fraction JF₁-JF₈ และ KF₁-KF₇ พบว่า fraction JF₃, JF₄ และ KF₃ ให้สัญญาณที่ δ_H 3.38 ซึ่งเป็น chemical shift ของ CH₃OAr ซึ่งมีความสูงของ peak มากกว่า fraction อื่น โดยเฉพาะ fraction JF₃ มีความเข้มของ peak ที่ตำแหน่ง δ_H 3.38 สูงมาก เมื่อนำสาร จาก fraction JF₃ ไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์พบว่าให้ molecular ion m/z = 390 และ เมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรมิเตอร์พบว่า NMR spectrum แสดงสัญญาณที่ δ_H 0.88(CH₃), 1.32(CH₂), 2.05(CH₂C=C), 2.51(CH₂Ar), 3.83(CH₃OAc), 5.2- 5.7 (HC=CH, HC(OH)HC=CH), 6.69() โดยที่อัตราส่วนของจำนวนโปรตอนที่ได้จากการอินทิเกรตที่ δ_H 3.83, 5.2-5.7 และ 6.69 เท่ากับ 6:3:3 ซึ่งโปรตอน 3 ตัวที่ δ_H 5.2-5.7 น่าจะเป็น olefinic proton 2 ตัวและ methine proton ที่ต่อกับ double bond และ hydroxyl group 1 ตัว ซึ่งการ วิเคราะห์นี้ให้ผลสอดคล้องกับแมสสเปกตรัมของการแตกตัวของ molecular ion ของสารใน fraction JF₃ คือสารประกอบสามารถสูญเสียน้ำให้สารประกอบที่มี m/z = 372 จึงพอสรุปว่าสารประกอบที่ พบใน fraction JF₃ น่าจะมีโครงสร้าง **38** และสารประกอบที่เกิดจากการสูญเสียน้ำมีโครงสร้าง **39**



38

39

จากการพบอัลกอฮอล์ **38** ในขางรักใหญ่ที่ผ่านการ methylation ทำให้สรุปว่าเกิด aerobic oxidtion ในขางรักใหญ่

จากผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ ของ fraction J และ K พบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดที่ 720cm⁻¹ ซึ่งตรงกับการดูดกลืนของ 1,2,3,5-tetrasubstituted benzene (out of plane bending) และผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปก

โตรมิเตอร์ พบว่าใน fractions J, K ให้สัญญาณที่

- δ_H 2.1 ppm ซึ่งเป็น chemical shift ของ $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$
- δ_H 5.3 ppm ซึ่งเป็น chemical shift ของ $\text{CH}=\text{C}$

แสดงว่า สารประกอบใน fraction J,K มีพันธะคู่ที่ side chain จึงคาดว่าลักษณะ โครงสร้างของไดเมอร์โดยส่วนใหญ่เป็น biphenyl เนื่องจากการเกิด coupling ของมอนอเมอร์ พันธะคู่ที่ side chain

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ไม่ควรเลือกใช้เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีในการวิเคราะห์ตรวจสอบหาไดเมอร์เนื่องจากสถานะในการทดลองต้องใช้ความร้อนสูง ทำให้ไดเมอร์ที่ต้องการวิเคราะห์เกิดการสลายตัวโดยความร้อนเป็นผลให้การวิเคราะห์ไม่เกิดผลที่ต้องการ จึงแนะนำให้ใช้เทคนิคลิควิดโครมาโตกราฟี เช่นเครื่องไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์ลิควิดโครมาโตกราฟี เนื่องจากไม่เกิดการสลายตัวของไดเมอร์และมีความรวดเร็วมากในการวิเคราะห์ทั้งนี้ต้องเปลี่ยนแปลงสถานะการทดลองให้เหมาะสมคือ อัตราเร็วของmobile phase ควรเปลี่ยนจาก 1 ml/min เป็น 0.5 ml/min และควรทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแมสสเปคโตรมิเตอร์และเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปคโตรมิเตอร์เป็นการทดลองควบคู่กันไปด้วย

2. การแยกด้วยเทคนิคคอลัมน์โครมาโตกราฟีโดยใช้แรงโน้มถ่วงโลกจะทำให้เวลาในการทดลองนานและประสิทธิภาพไม่ดีควรจะเปลี่ยนเป็นการแยกคอลัมน์โดยใช้แรงดันจากปั๊ม เช่น Flash chromatographyหรือChromatotron หรือ Reverse phase chromatography

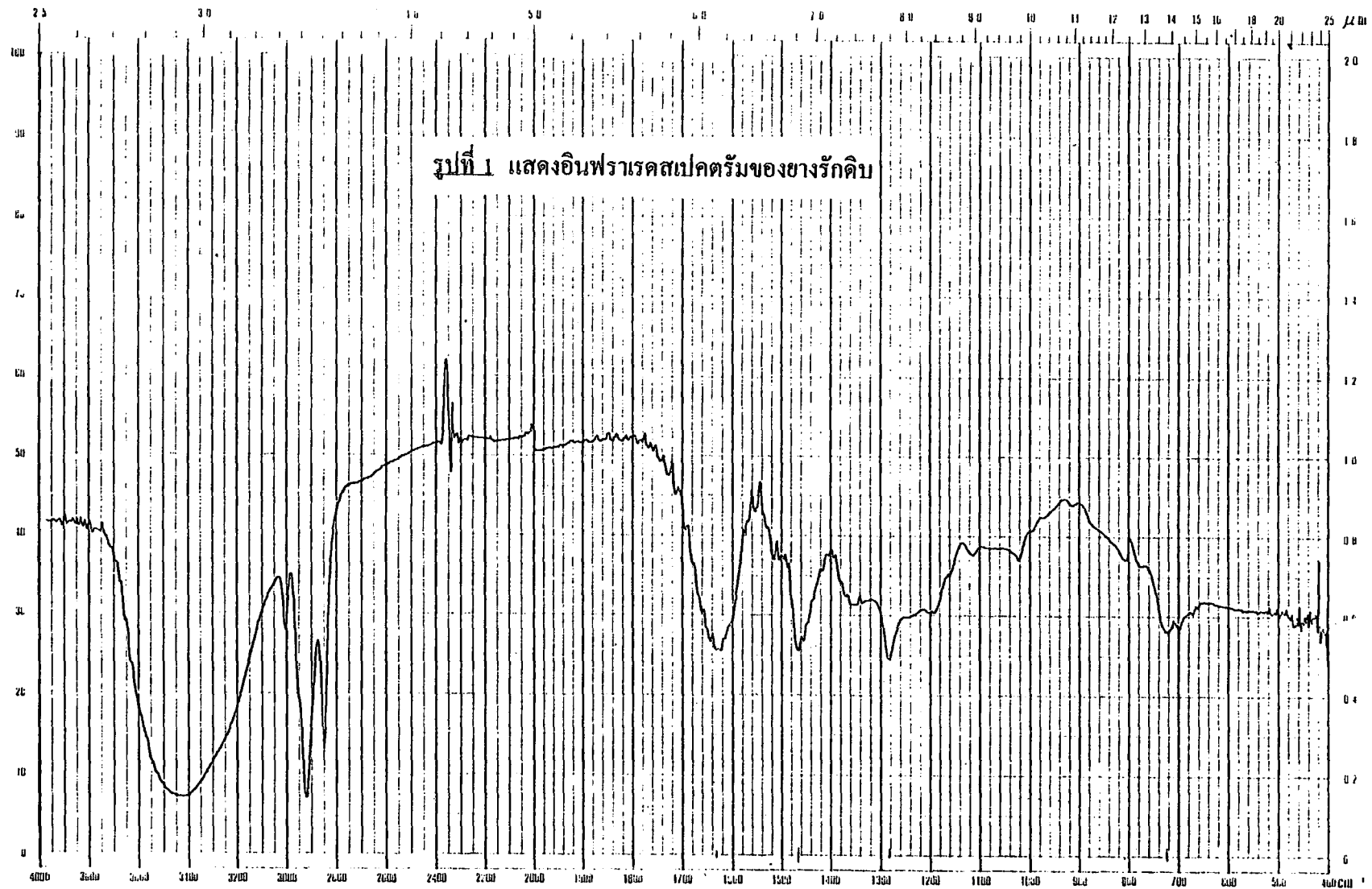
3. จากผลการวิจัยทำให้ทราบว่าไดเมอร์จะอยู่ในช่วงหลังจึงทำให้สามารถเพิ่ม polarity ของ mobile phase จากเดิมคือ 0 % เอทิลอะซิเตทในเฮกเซนเป็น 20 % เอทิลอะซิเตทในเฮกเซน และในขั้นตอนการแยกช่วงต้นสามารถเก็บรวมได้ที่ละหลายๆ และมุ่งสนใจ fraction ช่วงหลัง

เอกสารอ้างอิง

1. ศิริชัย หวังเจริญตระกูล, " ยางรัก " ศิลปากร 34(2534) : 104 - 122.
2. ศิริชัย หวังเจริญตระกูล, " การใช้ยางรักในการรักษาเนื้อไม้ " ศิลปากร 34(2534) : 79 - 92.
3. Snyder, D. " An Overview of Oriental Lacquer" J. Chem. Educ. 66(1989) : 977 - 980.
4. Tyman , J.H.P. and Matthews, A.J. " Long - Chain Phenols XXII Compositional Studies on Japanese Lac (*Rhus Vernicifera*) By Chromatography and Mass Spectrometry " J. Chromatogr. 235(1982) : 149 - 164.
5. Oshima, R., Du, Y. and Kumanotani, J.Y. " Reversed - phase liquid Chromatographic Separation and Identification of Constituents of Urushiol in the Sap of the Lac Tree, *Rhus Vernicifera* " J. Chromatogr. 284(1984) : 463 - 473.
6. Du, Y., Oshima, R. and Iwatsuki, H. " High - resolution gas - liquid Chromatographic Analysis of the Urushiol of the Lac Tree, *Rhus Vernicifera*, without Derivatization " J. Chromatogr. 295(1984) : 179 - 186.
7. Jefferson, A. and Wangchareontrakul, S." Long - Chain Phenols Urushiol, Laccol, Thitsiol and Phenylalkyl Catechol Compound in Burmese Lac from *Melanorrhoea Usitata* " J. Chromatogr. 367(1986) : 145 - 154.
8. Du, Y., Oshima, R., Yamauchi, Y., Kumanotani, J. and Miyakoshi, T. " Long Chain Phenols from the Burmese Lac Tree, *Melanorrhoea Usitate* " Phytochemistry. 25(1986) : 2211 - 2218.
9. Sargent, M., Wangchareontrakul, S., and Jefferson, A. " The Synthesis and Identification of Alkenyl and Alkadienyl Catechols of Burmese Lac " J. Chem. Soc., Perkin Trans.1 (1989) : 431 - 439.
10. Oshima, R., Yamauchi, Y., Watanabe, C. and Kumanotani, J. " Enzymic Oxidation Coupling of Urushiol in Sap of the Lac Tree, *Rhus Vernicifera* " J. Org.Chem. 50 (1985) : 2613 - 2621.

11. Takada, M., Oshima, R., Yamauchi, Y., Kumanotani, J. and Semo, M. " Coupling Reactions of 4 - *tert* - Butyl - *o* - benzoquinone with Olefinic Compounds " J. Org. Chem. **53**(1988) : 3073 - 3080.

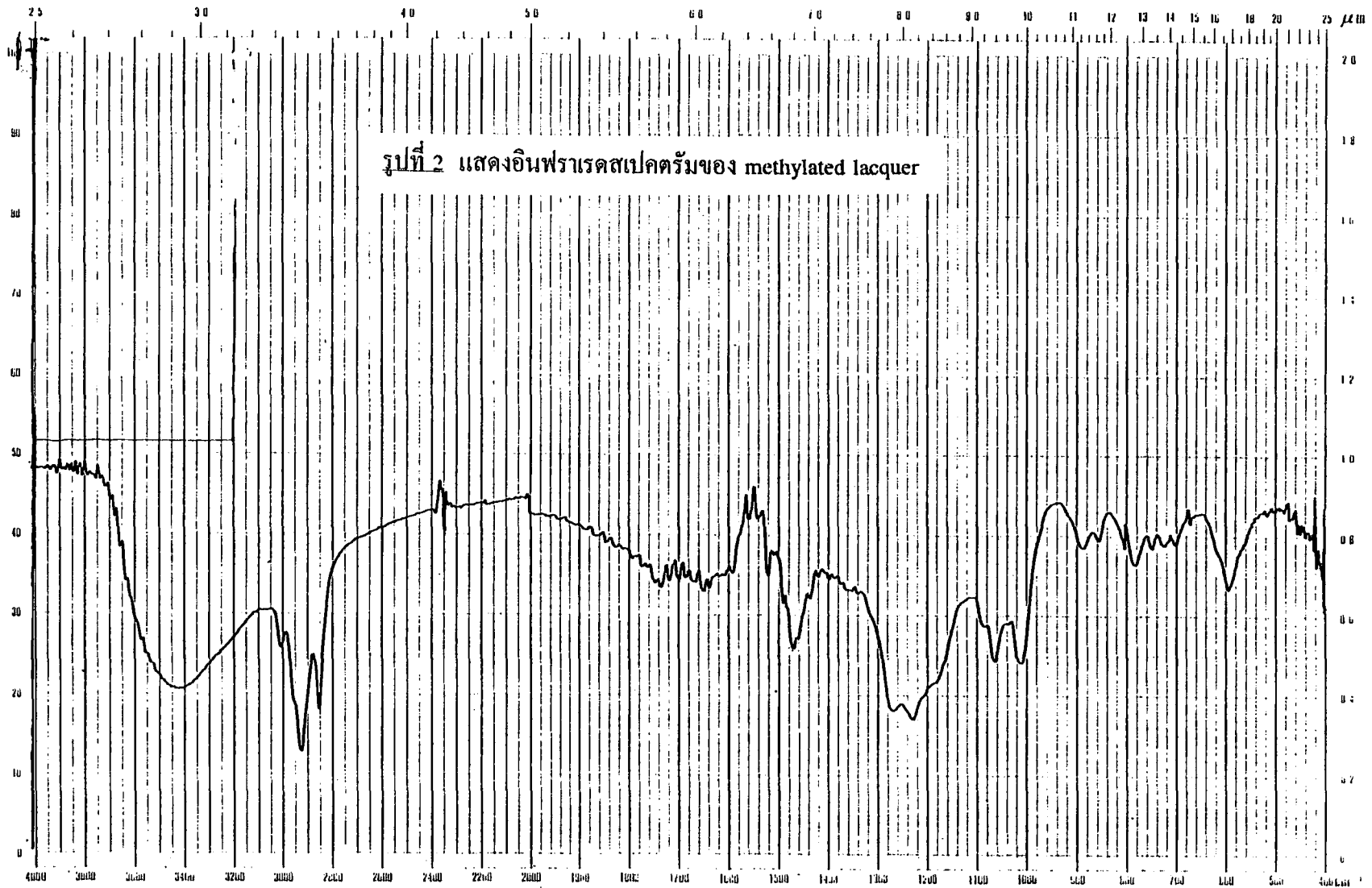
ภาคผนวก ก อินฟราเรดสเปกตรา



-98-

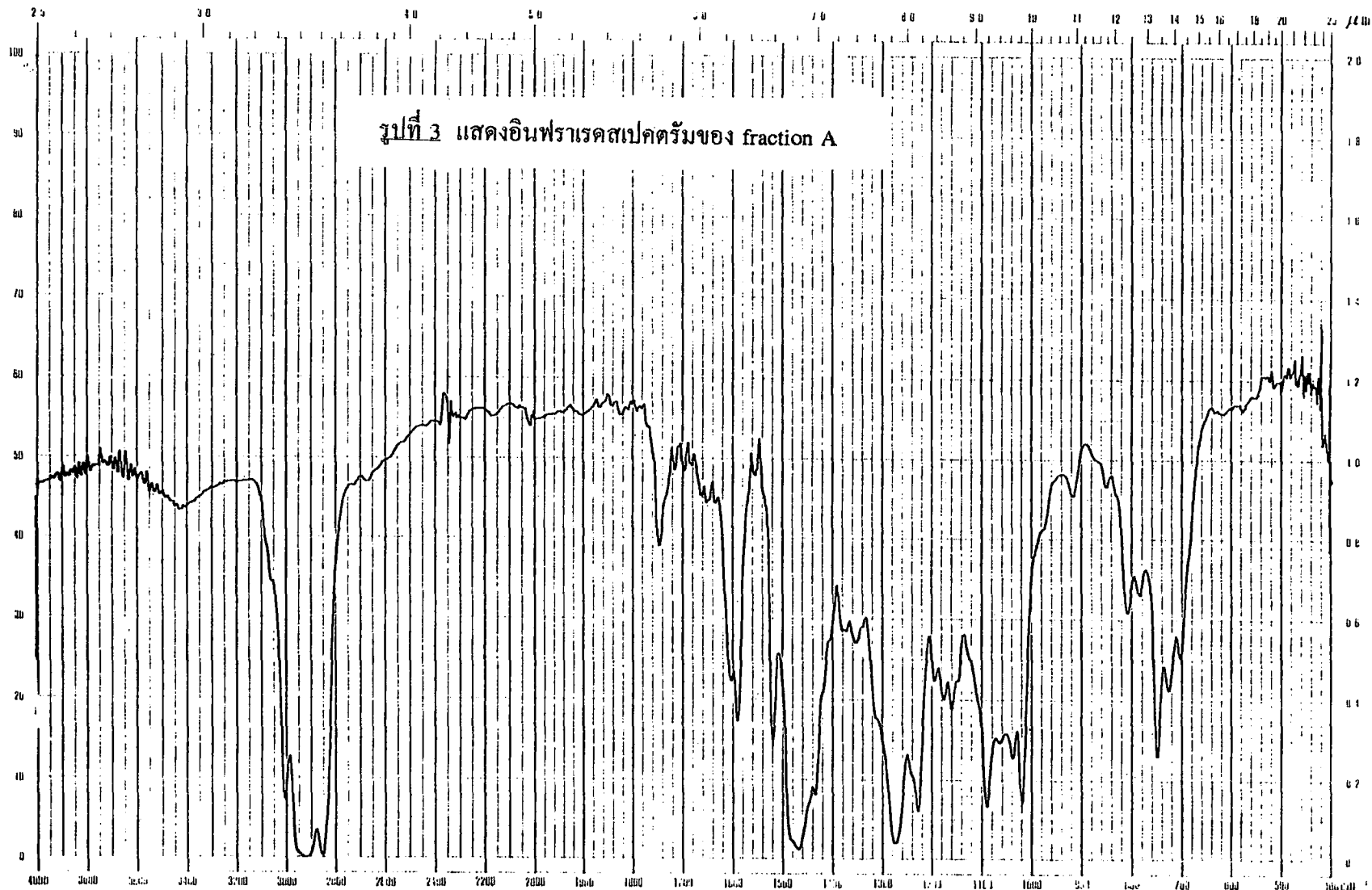
| | | | | | | |
|----------|----------|------------|-----------|-----------------|---------------|---------|
| DATE | MODE | SCAN SPEED | SAMPLE | SAMPLING-METHOD | CONCENTRATION | REMARKS |
| OPERATOR | SPAN | 2 | ยางรักดิบ | KBr cell | | |
| | EXPANDER | SLIT | | CELL-LENGTH | SOLVENT | |
| | | M | | | | |

KURENOME KOBUNSHI



| | | | | | | | |
|----------|--------------|----|-----------------|------------------------------|-----------------------------|---------------|---------|
| DATE | MODE SPAN | %T | SCAN SPEED 2 | SAMPLE Methylated lacquer | SAMPLING METHOD KBr cell | CONCENTRATION | REMARKS |
| OPERATOR | EXPANDER | | SLIT M | | CELL-LENGTH | SOLVENT | |

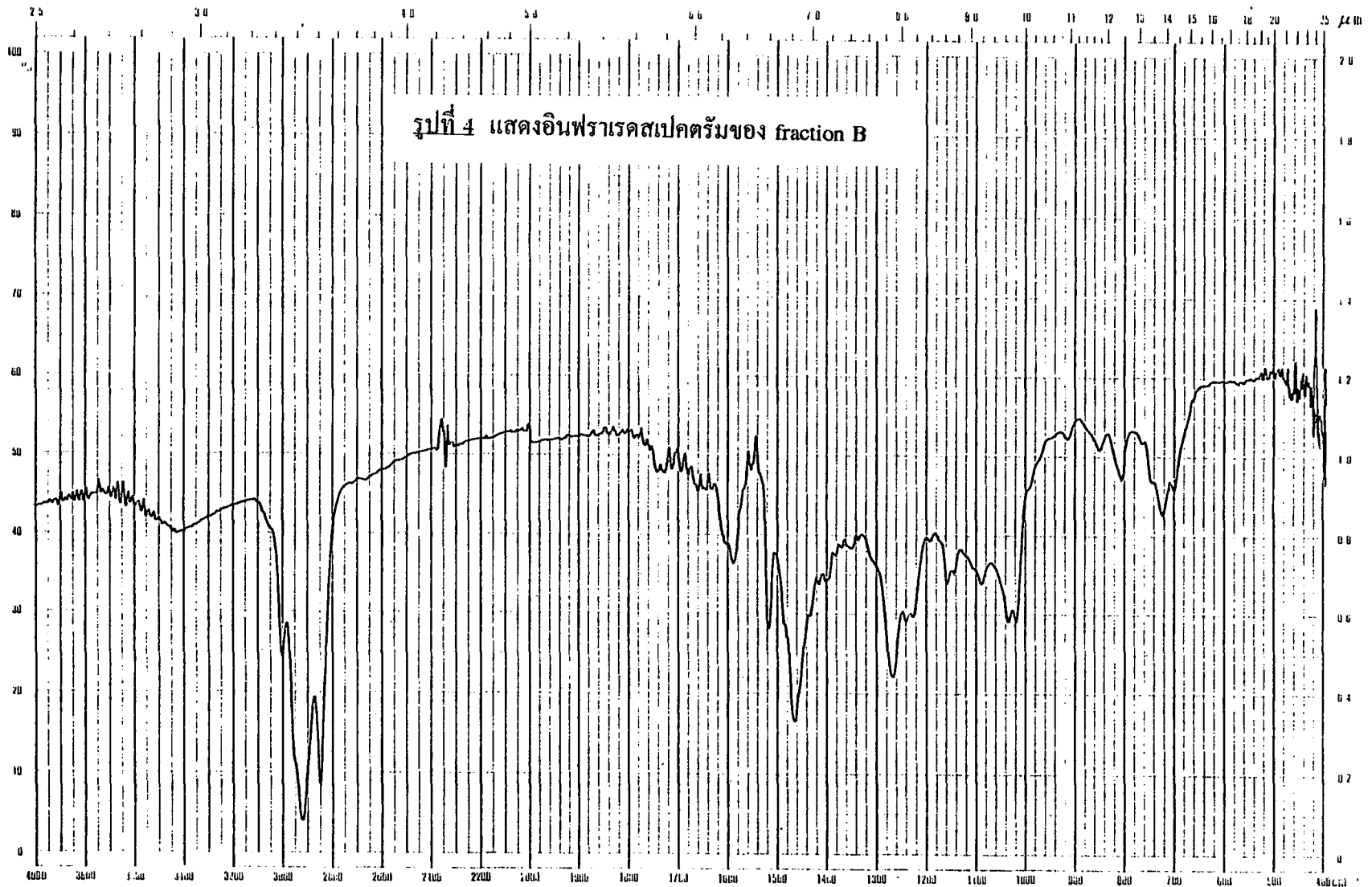
EXPERIMENT PROCEDURE



รูปที่ 3 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของ fraction A

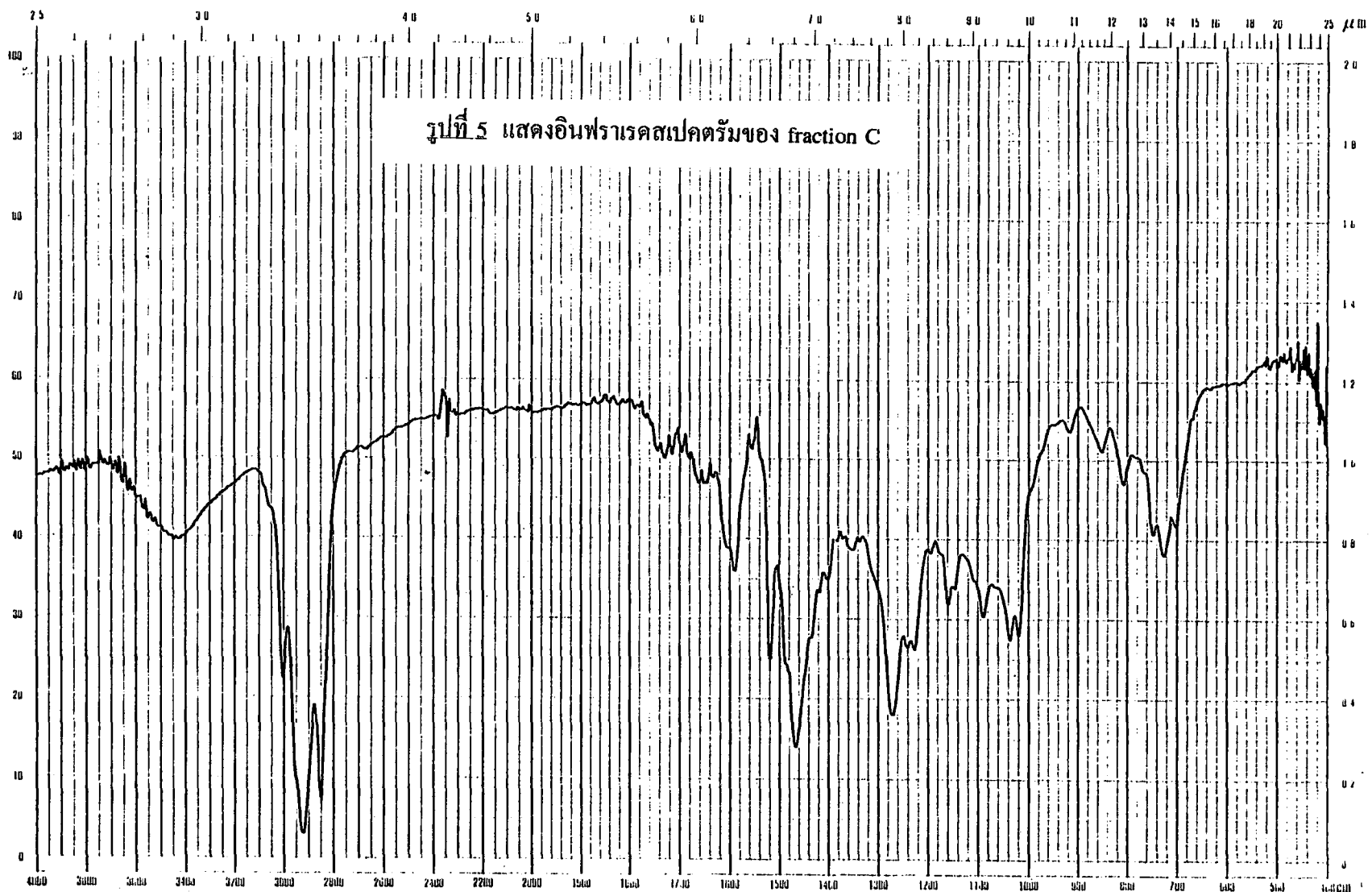
| | | | | | | | |
|-----------------|--------------|----|-----------------|----------------------|-----------------------------|---------------|---------|
| DATE 24/1/31 | LINE SPAN | /T | SCAN SPEED 2 | SAMPLE Fraction A | SAMPLING METHOD KBr cell | CONCENTRATION | REMARKS |
| OPERATOR | EXPANDER | | SLIT M | | CELL-LENGTH | SOLVENT | |

KOHANUSO PRC-00110



| | | | | | | | |
|-----------------------|--------------|---------|-----------------|----------------------|-----------------------------|---------------|---------|
| DATE 20/1/78 | MODE SPER | %T — | SCAN SPEED 2 | SAMPLE Fraction B | SAMPLING METHOD KBr cell | CONCENTRATION | REMARKS |
| OPERATOR WEXPANDER | | | SLIT m | | CELL-LENGTH | SOLVENT | |

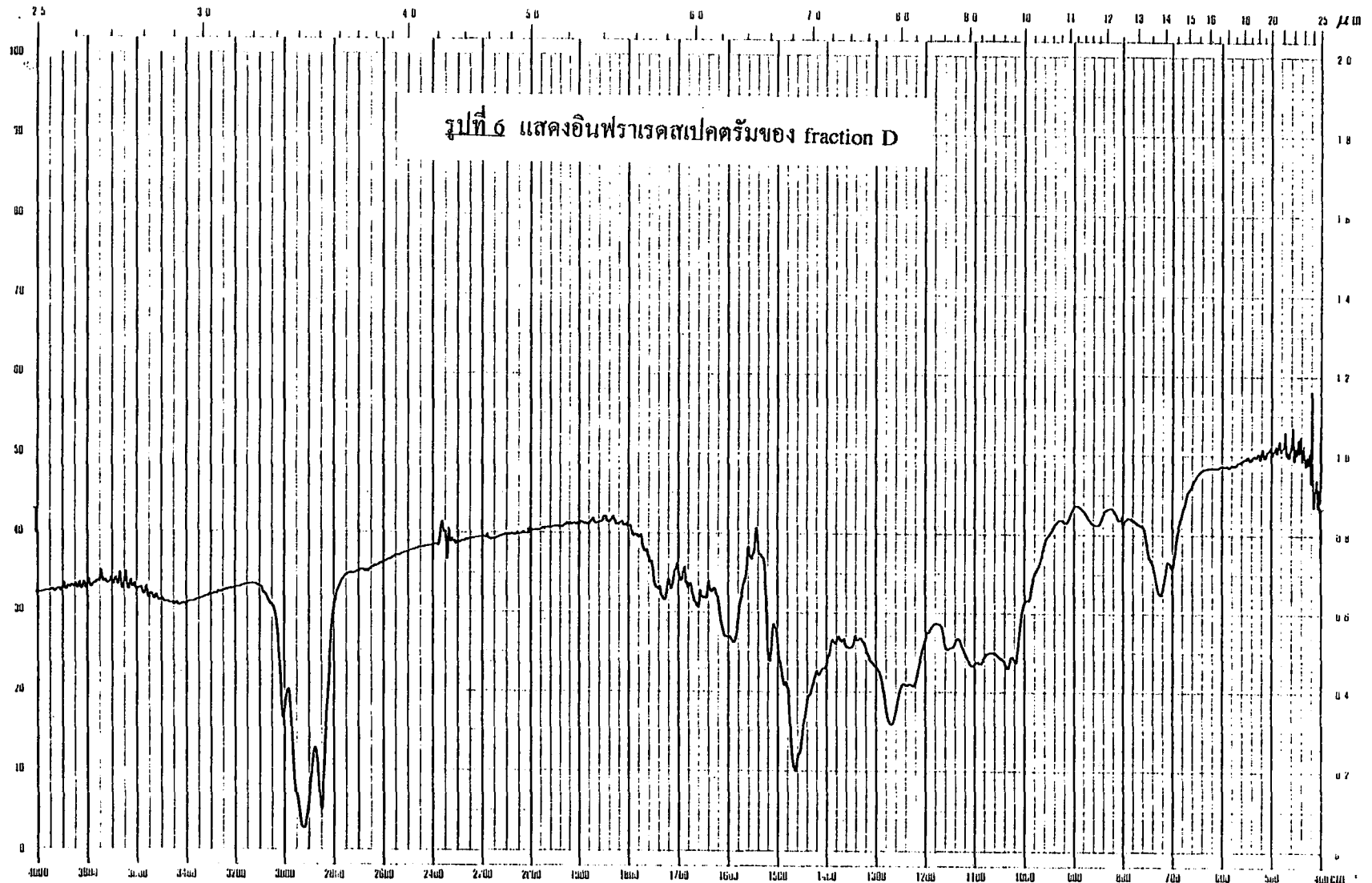
DATE: 20/1/78



-40-

| | | | | | | | |
|----------|----------|-----|------------|------------|-----------------|---------------|---------|
| DATE | MODE | λ T | SCAN SPEED | SAMPLE | SAMPLING METHOD | CONCENTRATION | REMARKS |
| | SPAN | | 2 | Fraction c | KBr cell | | |
| OPERATOR | EXPANDER | | SLIT | | CELL LENGTH | SOLVENT | |
| | | | M | | | | |

KODAK SAFETY FILM

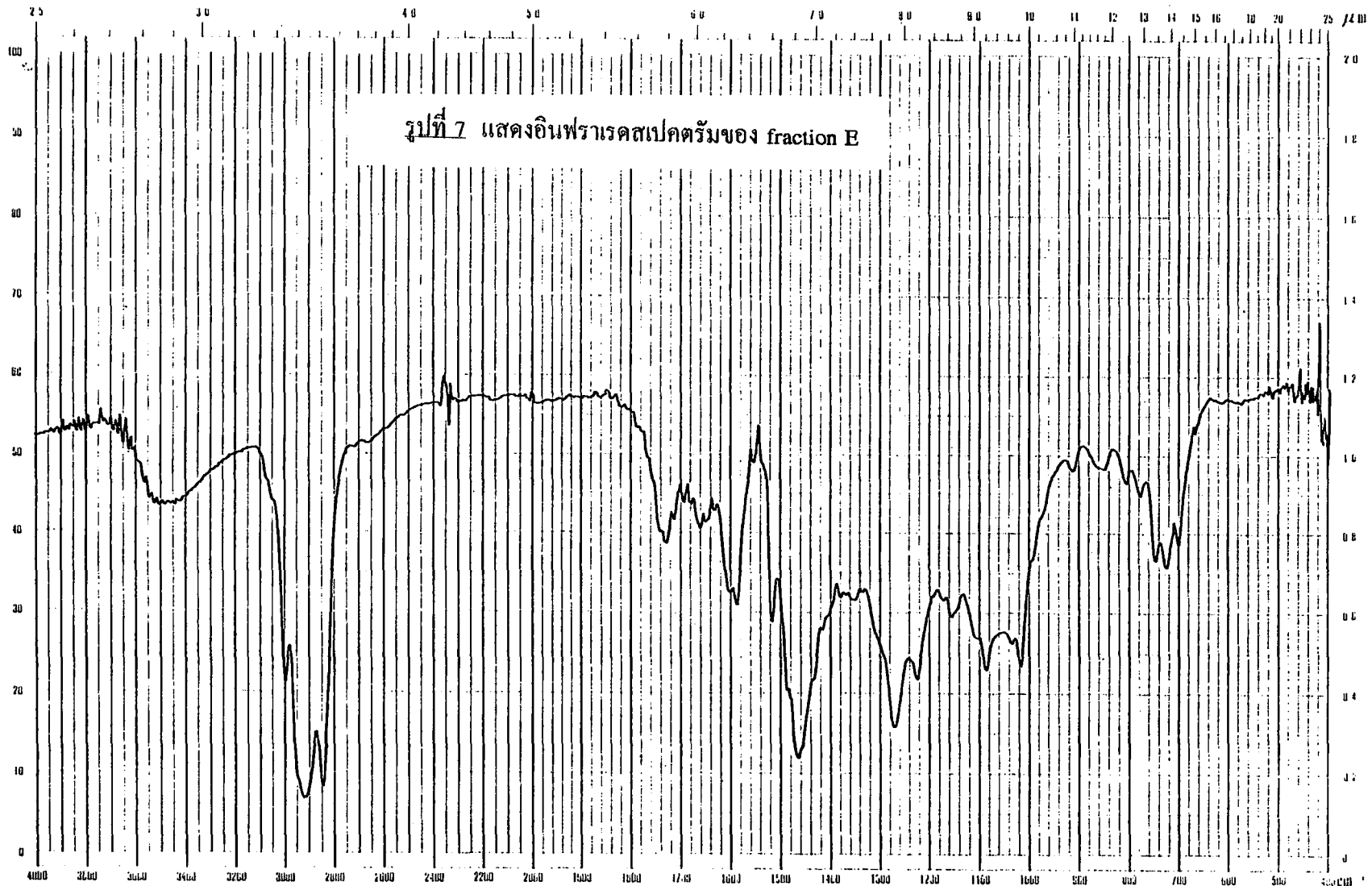


รูปที่ ๑ แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของ fraction D

-41-

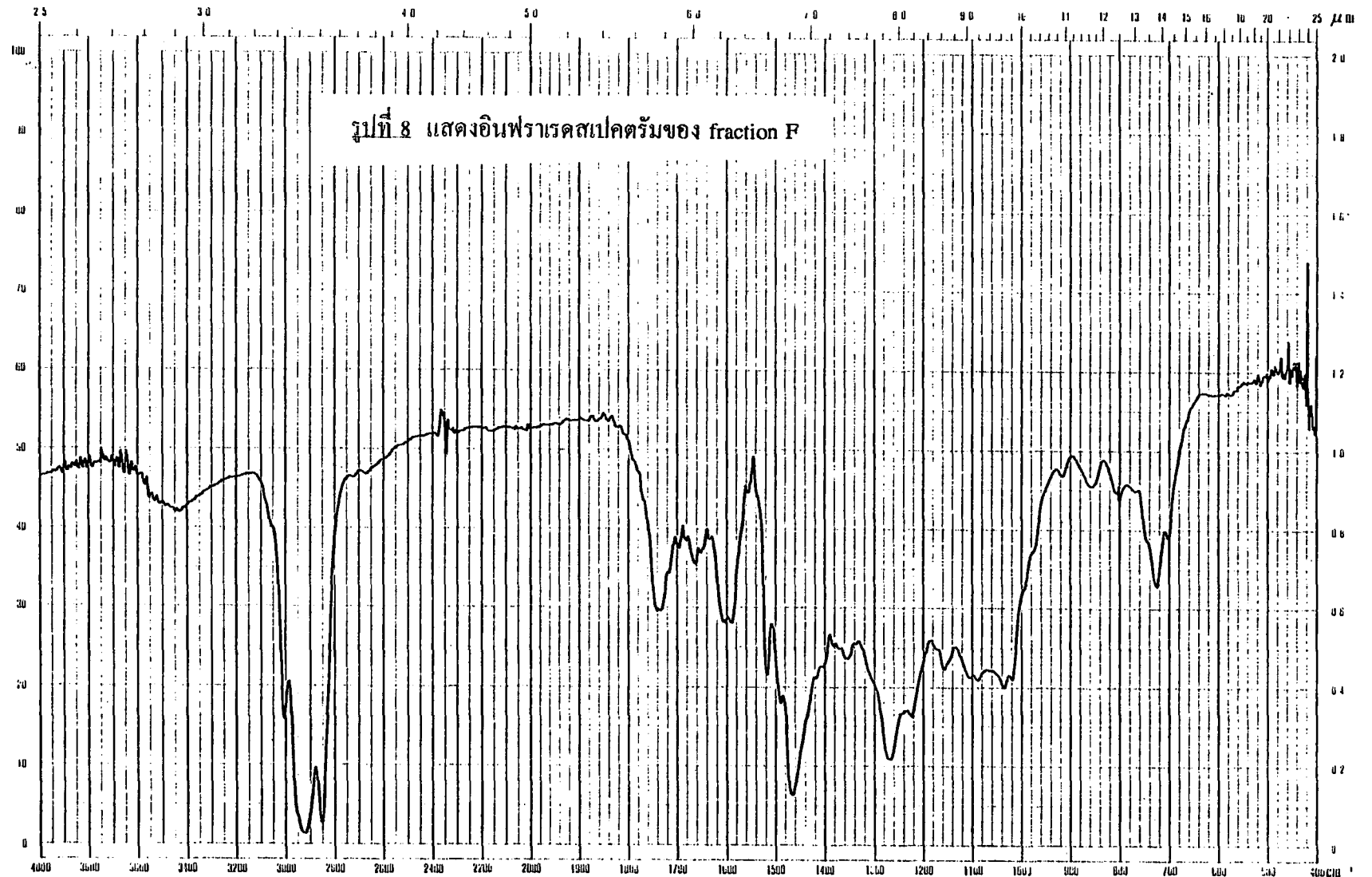
| | | | | | | |
|---------------------|--------------|-----------------|----------------------|-----------------------------|---------------|---------|
| DATE 24 / 7 / 36 | MODE SPAN | SCAN SPEED 2 | SAMPLE Fraction D | SAMPLING METHOD KBr cell | CONCENTRATION | REMARKS |
| OPERATOR | 1/ EXPANDER | SLIT M | | CELL-LENGTH | SOLVENT | |

KOMVAVADH PIRONGRUEK



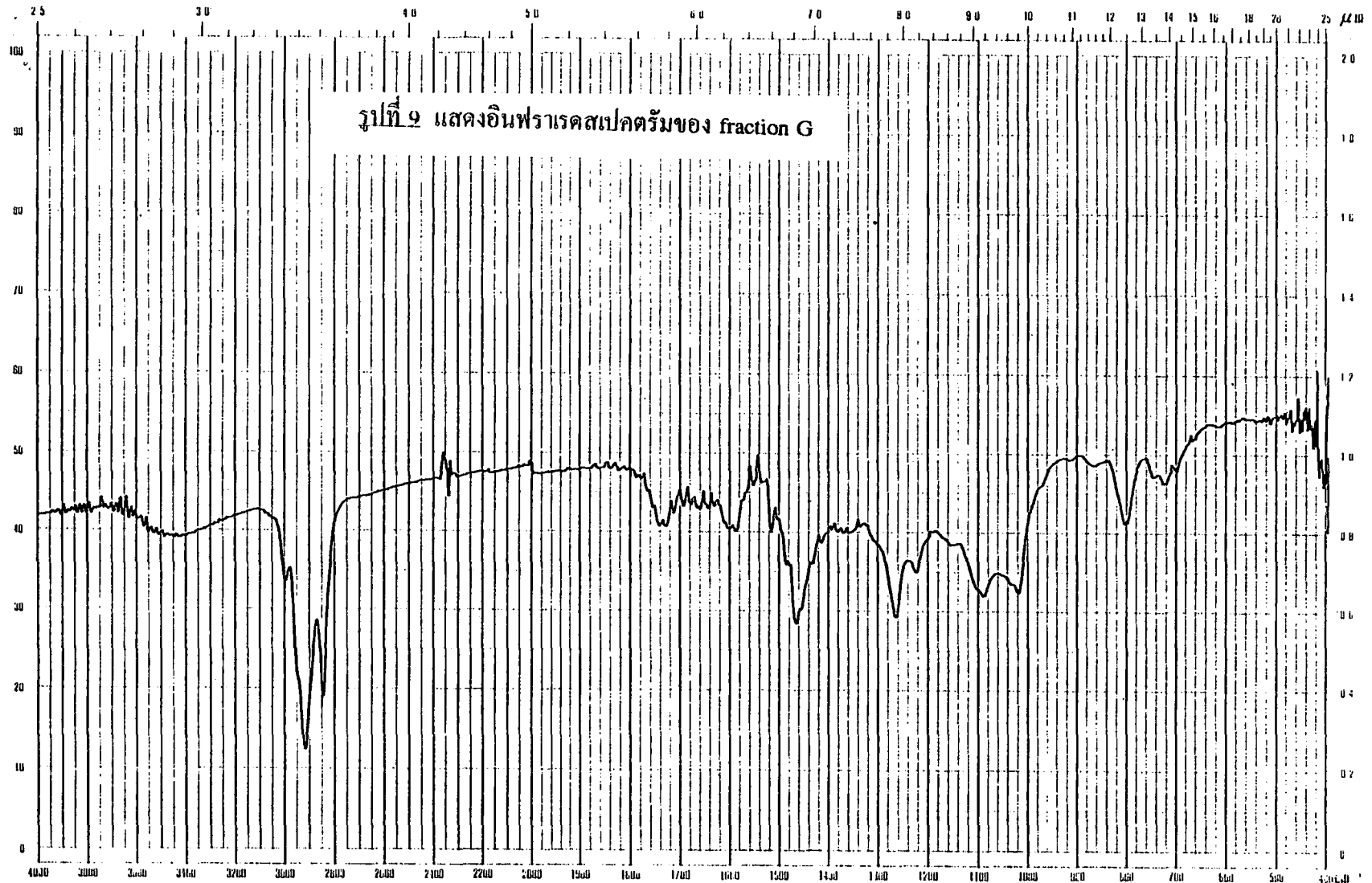
รูปที่ 7 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของ fraction E

| | | | | | | | |
|----------|----------|-----|------------|------------|-----------------|---------------|---------|
| DATE | MODE | % T | SCAN SPEED | SAMPLE | SAMPLING-METHOD | CONCENTRATION | REMARKS |
| OPERATOR | SPAN | | 2 | Fraction E | KBr cell | | |
| | EXPANDER | | SPLIT | | CELL-LENGTH | SOVENT | |
| | | | m | | | | |



| | | | | | | | |
|----------|---------------|------------|-----------------|----------------------|-----------------------------|---------------|---------|
| DATE | SCALE SPAN | $\times 1$ | SCAN SPEED 2 | SAMPLE Fraction F | SAMPLING METHOD KBr cell | CONCENTRATION | REMARKS |
| OPERATOR | EXPAND II | | SLIT M | | CELL-LENGTH | SOLVENT | |

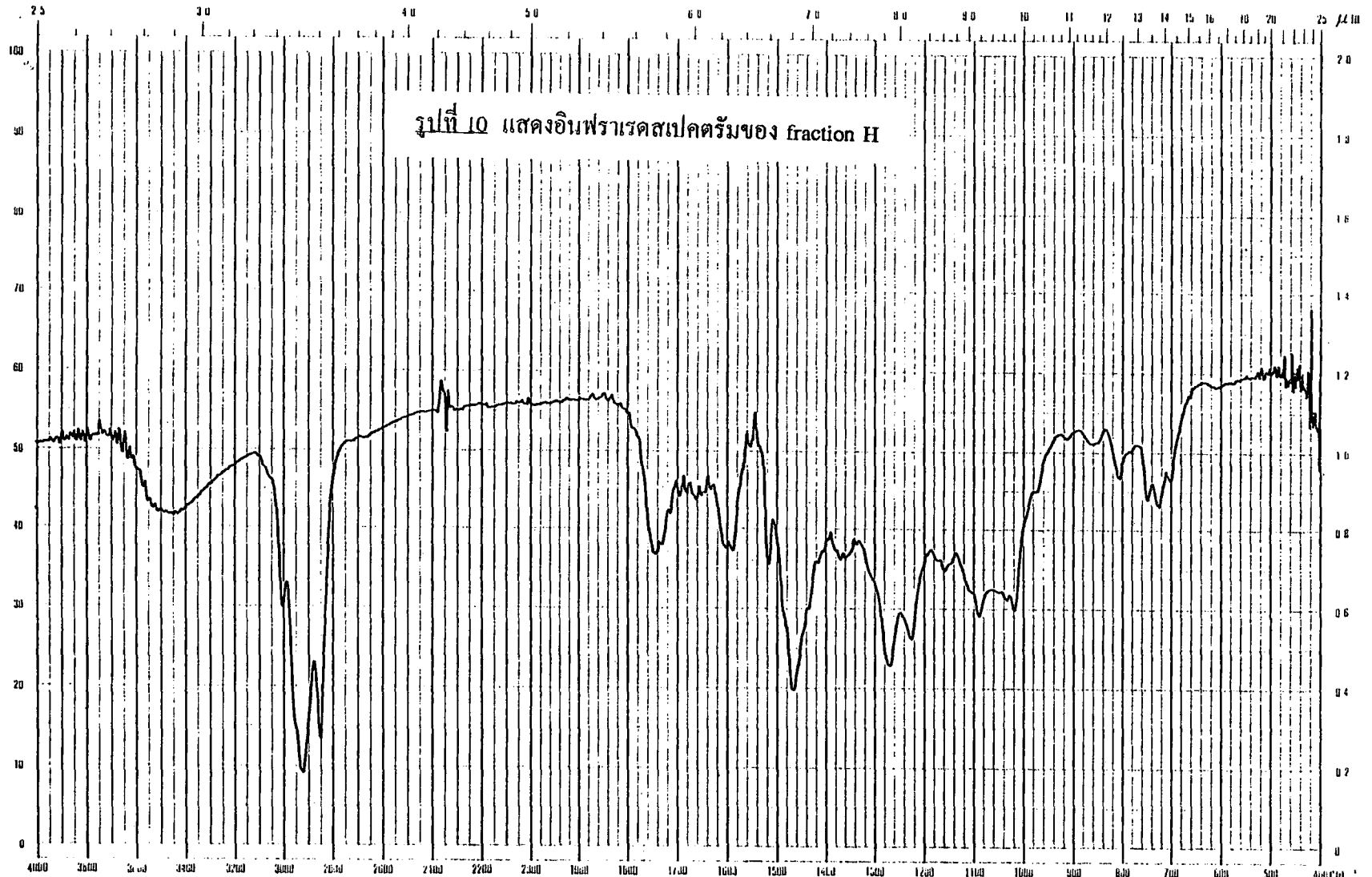
KMUV-500-IR-0050



-44-

| | | | | | | |
|----------|----------|------------|------------|-----------------|---------------|---------|
| DATE | MONI | SCAN SPEED | SAMPLE | SAMPLING METHOD | CONCENTRATION | REMARKS |
| OPERATOR | SPAN | SLIT | Fraction G | CELL LENGTH | SOLVENT | |
| | EXPANDER | M | | KBr cell | | |

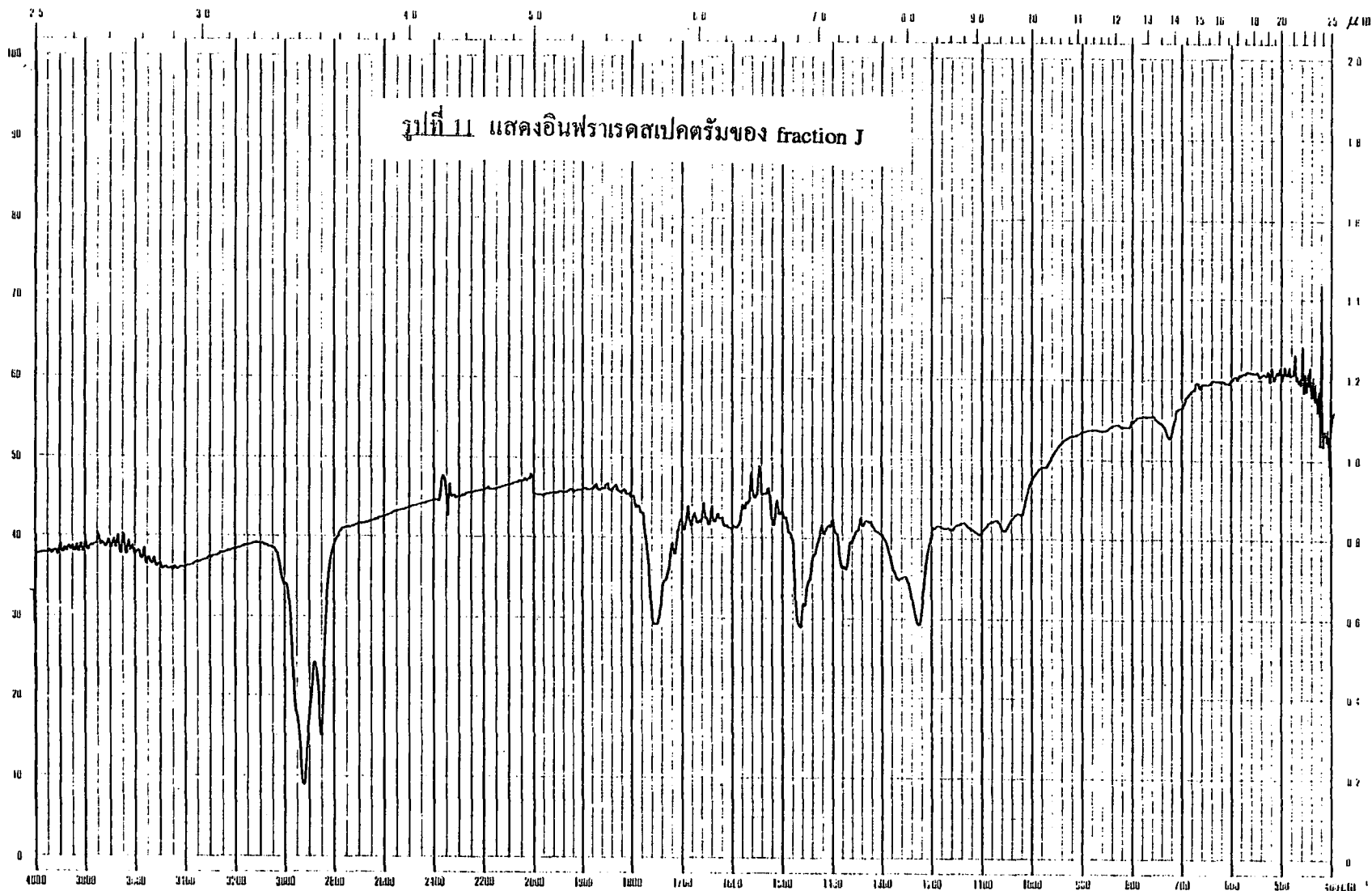
FOR SCANS II - FIVE ONLY



-45-

| | | | | | | | |
|----------|----------|----|------------|------------|-----------------|---------------|---------|
| DATE | WICH | /T | SCAN SPEED | SAMPLE | SAMPLING METHOD | CONCENTRATION | REMARKS |
| OPERATOR | SPAN | -- | 2 | Fraction H | KBr cell | | |
| | EXPANDER | | SLIT | | CELL-LENGTH | SOLVENT | |
| | | | m | | | | |

KOHANSEI KIROKUNO

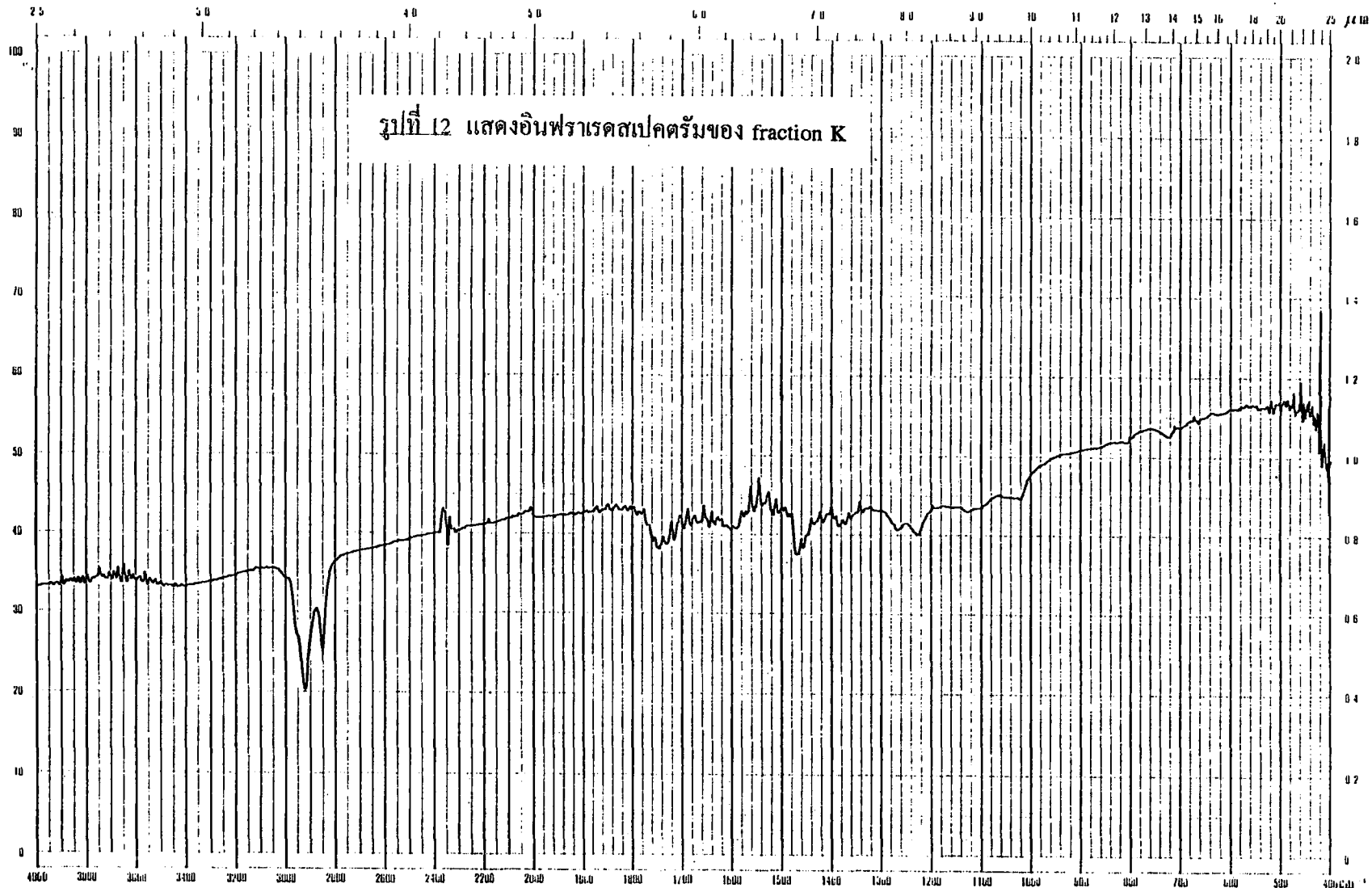


-46-

| | | | | | | |
|----------|----------|------------|------------|-----------------|---------------|---------|
| DATE | MODE | SCAN SPEED | SAMPLE | SAMPLING METHOD | CONCENTRATION | REMARKS |
| 24/1/38 | SPAN | 2 | Fraction J | KBr cell | | |
| OPERATOR | EXPANDER | SLIT | | CELL-LENGTH | SOLVENT | |
| | | M | | | | |

FOR ANALYSIS PURPOSE

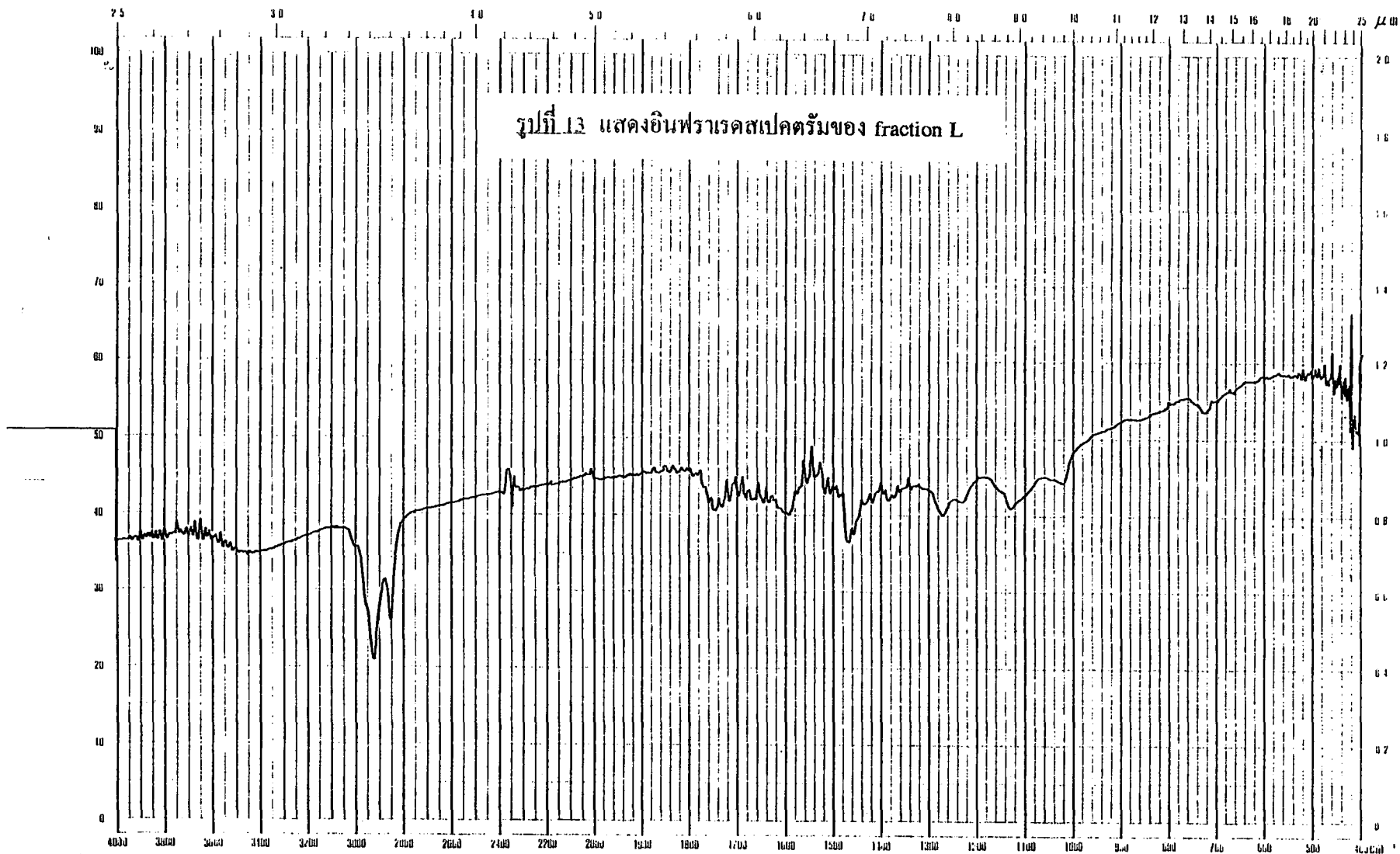
J-0060



-47-

| | | | | | | | |
|-----------------|----------------------------|----------|-----------------|----------------------|-----------------------------|---------------|---------|
| DATE 20/1/34 | WAVE SPAN 1/EXPANDER | 7.1 — | SCAN SPEED 2 | SAMPLE Fraction K | SAMPLING METHOD KBr cell | CONCENTRATION | REMARKS |
| OPERATOR | | | SLIT m | | CELL LENGTH | SOLVENT | |

LOBAYANU KIRCHOFF

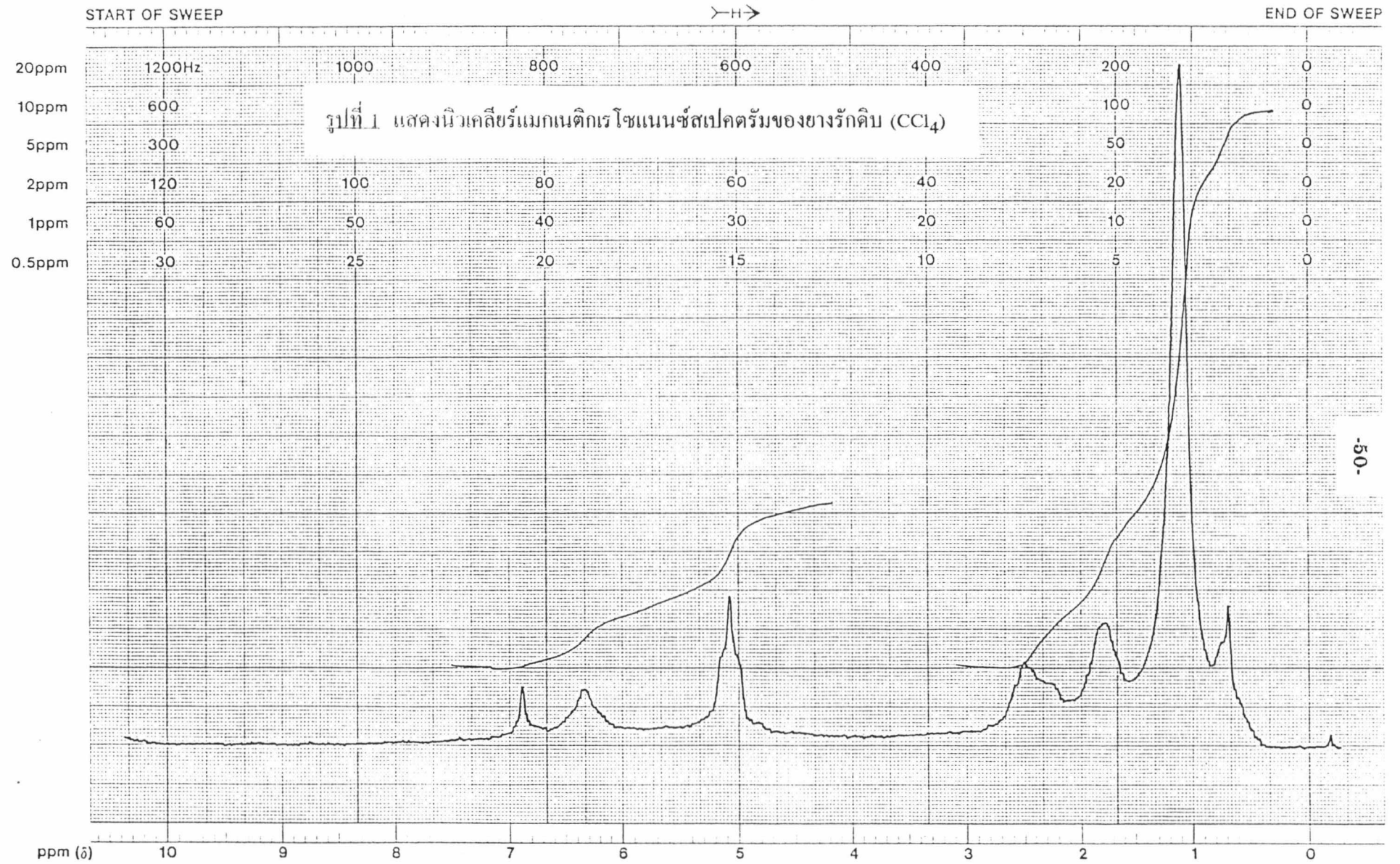


รูปที่ 13 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของ fraction L

| | | | | | | |
|------------------------|--------------|-----------------|----------------------|-----------------------------|---------------|---------|
| DATE 24/1/51 | MODE SPAN | SCAN SPEED 2 | SAMPLE Fraction L | SAMPLING METHOD KBr cell | CONCENTRATION | REMARKS |
| OPERATOR L'EXPANOLH | SLIT M | CELL-LENGTH | SOLVENT | | | |

RECEIVED

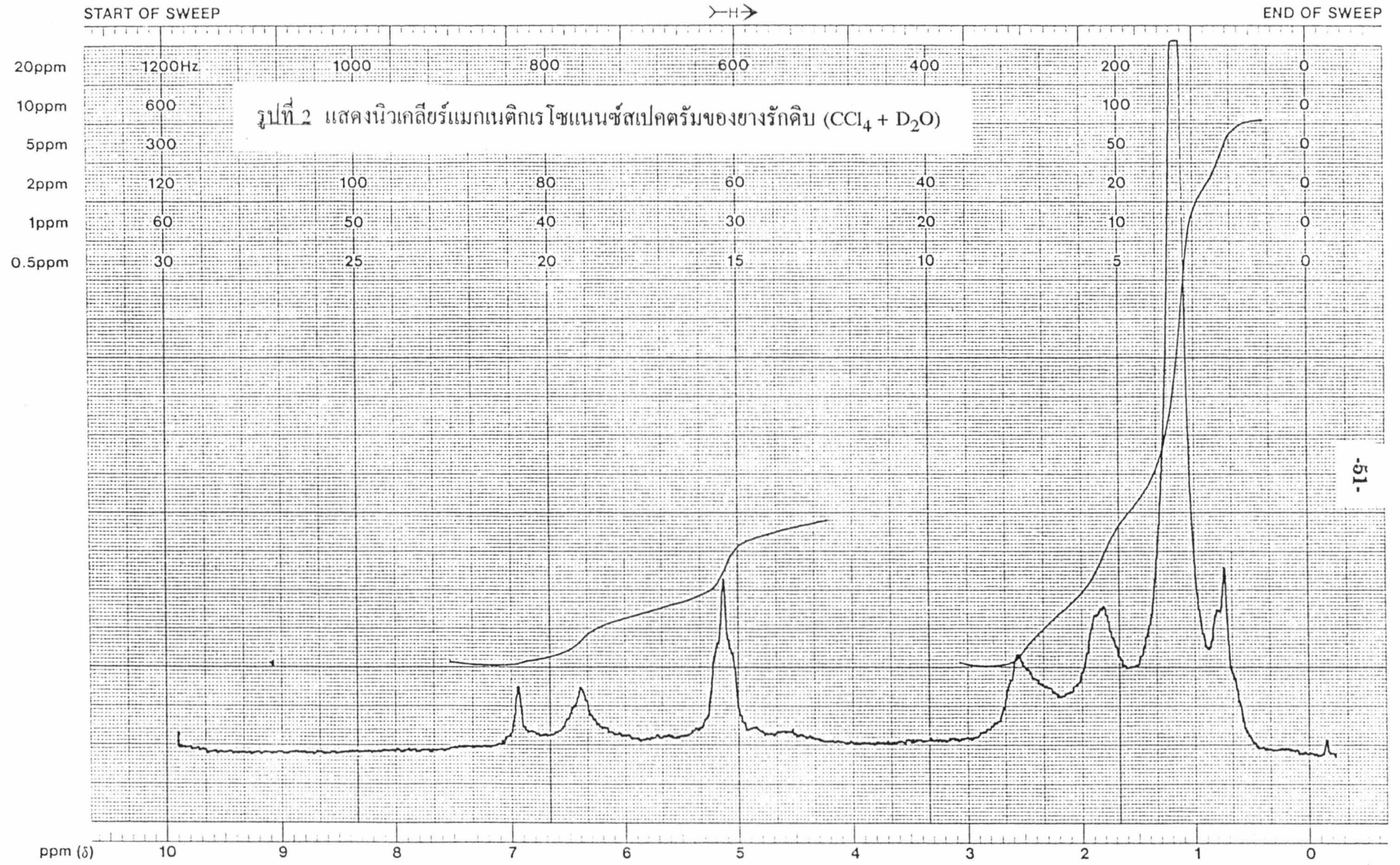
ภาคผนวก ข นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกตรา



LOCK POS. _____ ppm SPECTRUM AMPL. _____ SWEEP TIME _____ min NUCLEUS _____ SAMPLE: รักโรงวน OPERATOR _____

LOCK POWER _____ mG FILTER _____ sec SWEEP WIDTH _____ ppm ZERO REF. _____ DATE 02 10 92

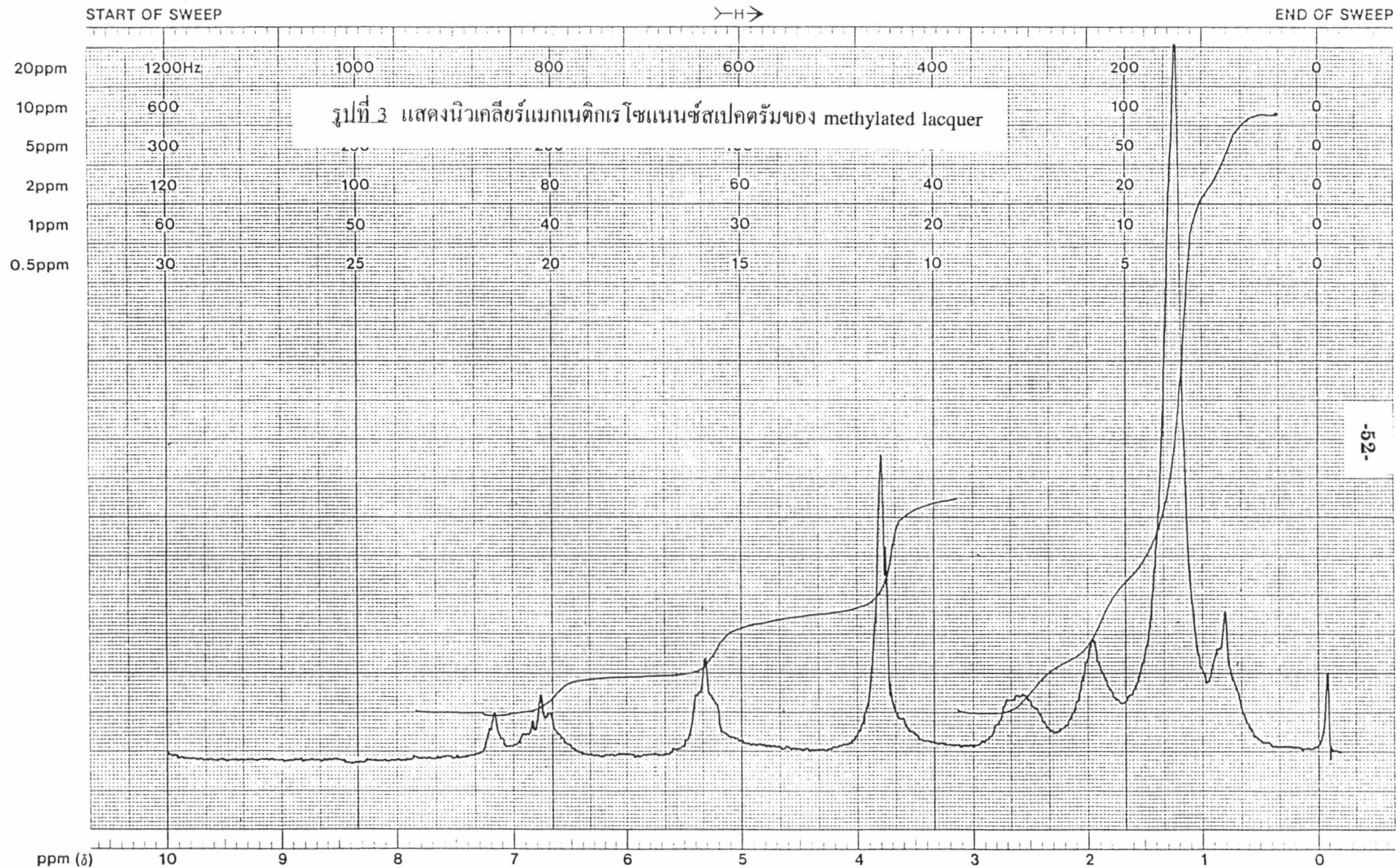
DECOUPLE POS. _____ ppm RF POWER _____ mG END OF SWEEP _____ ppm SAMPLE TEMP. _____ °C SOLVENT: CCl₄ SPECTRUM NO. _____



LOCK POS. _____ ppm SPECTRUM AMPL. _____ SWEEP TIME _____ min NUCLEUS _____ SAMPLE: รักโรงงาน OPERATOR _____

LOCK POWER _____ mG FILTER _____ sec SWEEP WIDTH _____ ppm ZERO REF. _____ DATE 22 ต.ค. 67

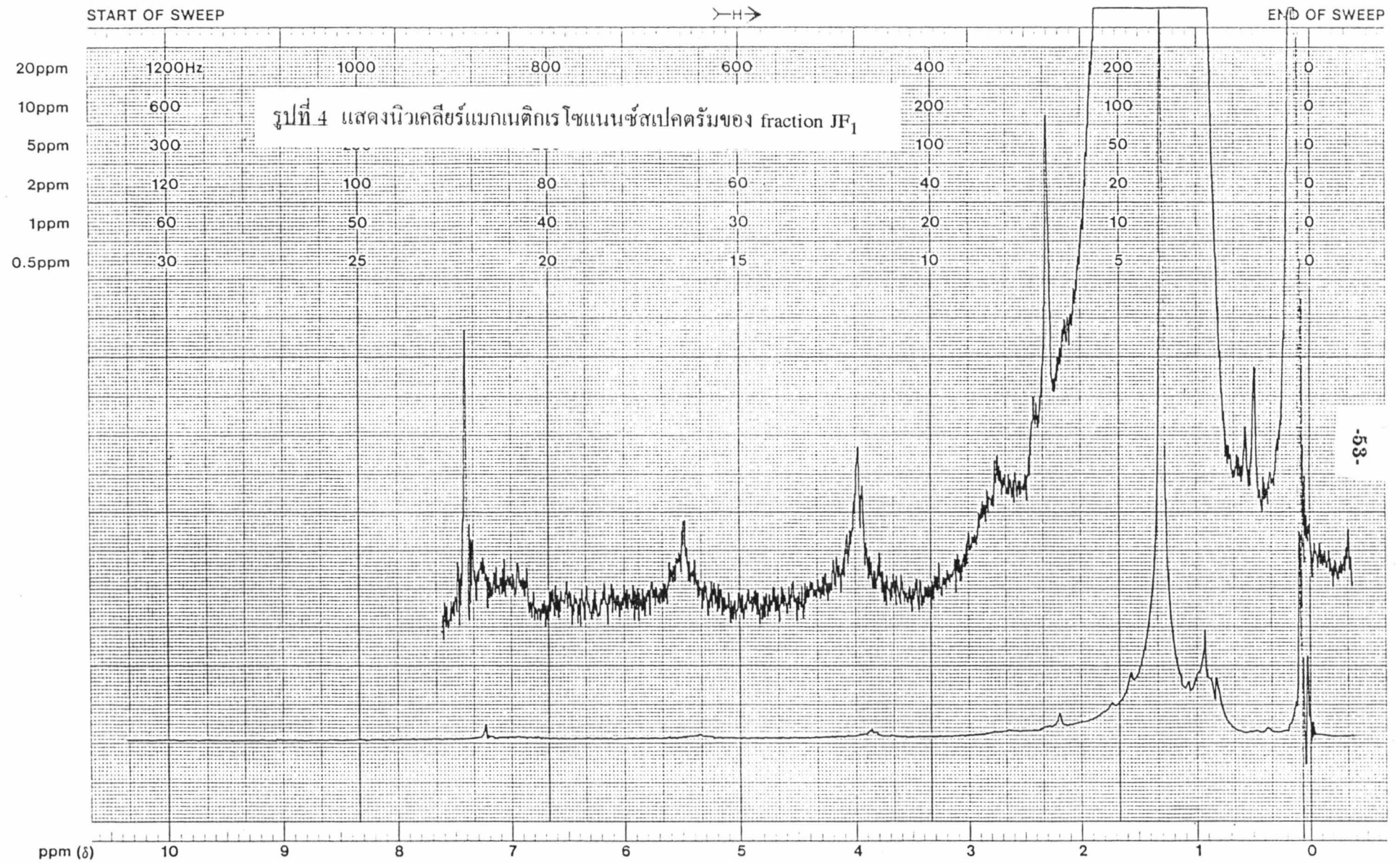
DECOUPLE POS. _____ ppm RF POWER _____ mG END OF SWEEP _____ ppm SAMPLE TEMP. _____ °C SOLVENT: CCl₄ + D₂O SPECTRUM NO. _____



LOCK POS. _____ ppm SPECTRUM AMPL. _____ SWEEP TIME _____ min NUCLEUS _____ SAMPLE: *Methylated* OPERATOR _____

LOCK POWER _____ mG FILTER _____ sec SWEEP WIDTH _____ ppm ZERO REF. _____ *Lacquer* DATE *19/9/37*

DECOUPLE POS. _____ ppm RF POWER _____ mG END OF SWEEP _____ ppm SAMPLE TEMP. _____ °C SOLVENT: *CDCl₃* SPECTRUM NO. _____



LOCK POS. _____ ppm SPECTRUM AMPL. _____ SWEEP TIME _____ min NUCLEUS _____ SAMPLE: JF₁ OPERATOR _____

LOCK POWER _____ mG FILTER _____ sec SWEEP WIDTH _____ ppm ZERO REF. _____ DATE 13/12/32

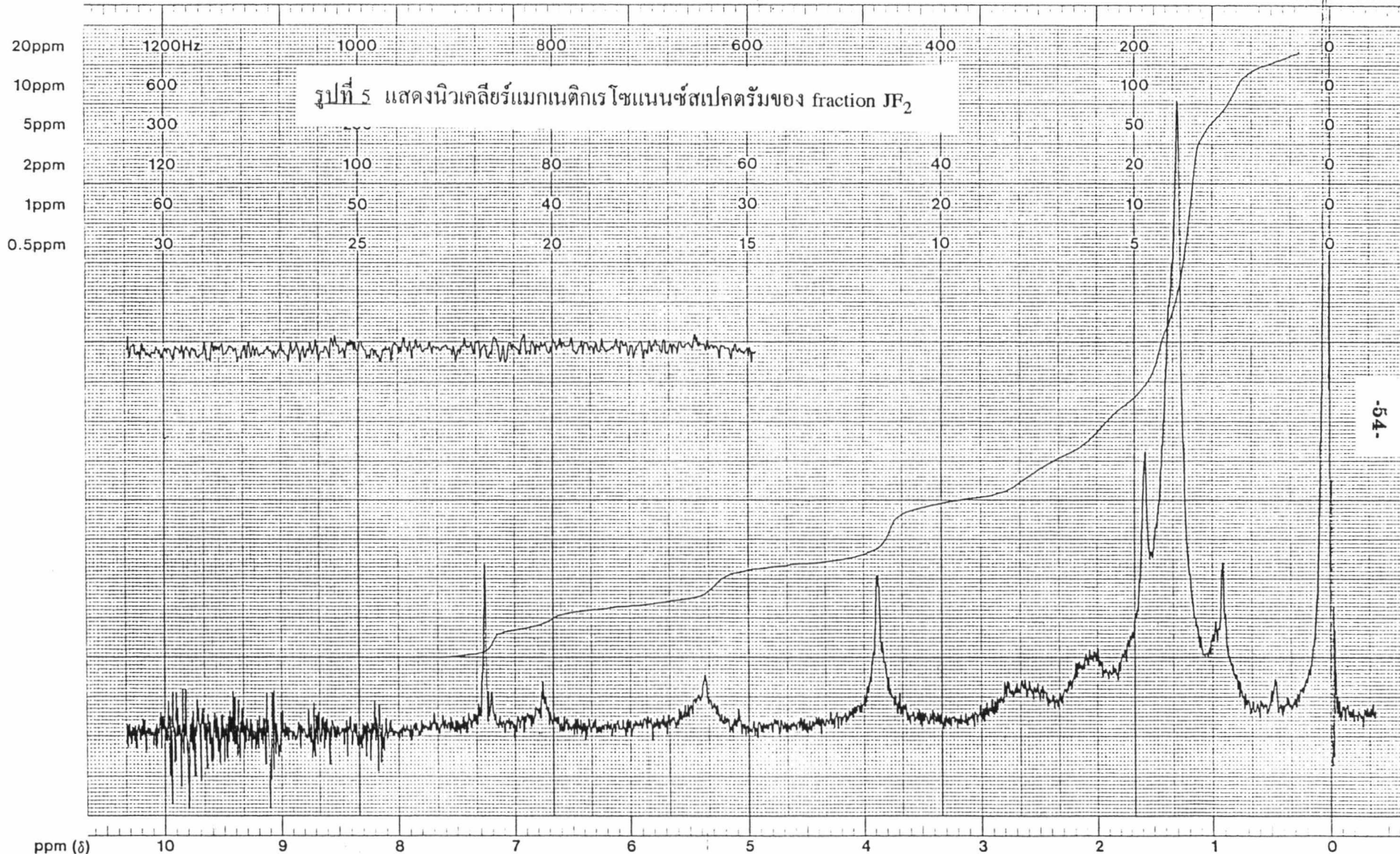
DECOUPLE POS. _____ ppm

DECOUPLING POWER _____ mG RF POWER _____ mG END OF SWEEP _____ ppm SAMPLE TEMP. _____ °C SOLVENT: CDCl₃ SPECTRUM NO. _____

START OF SWEEP



END OF SWEEP



รูปที่ 5 แสดงนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกตรัมของ fraction JF₂

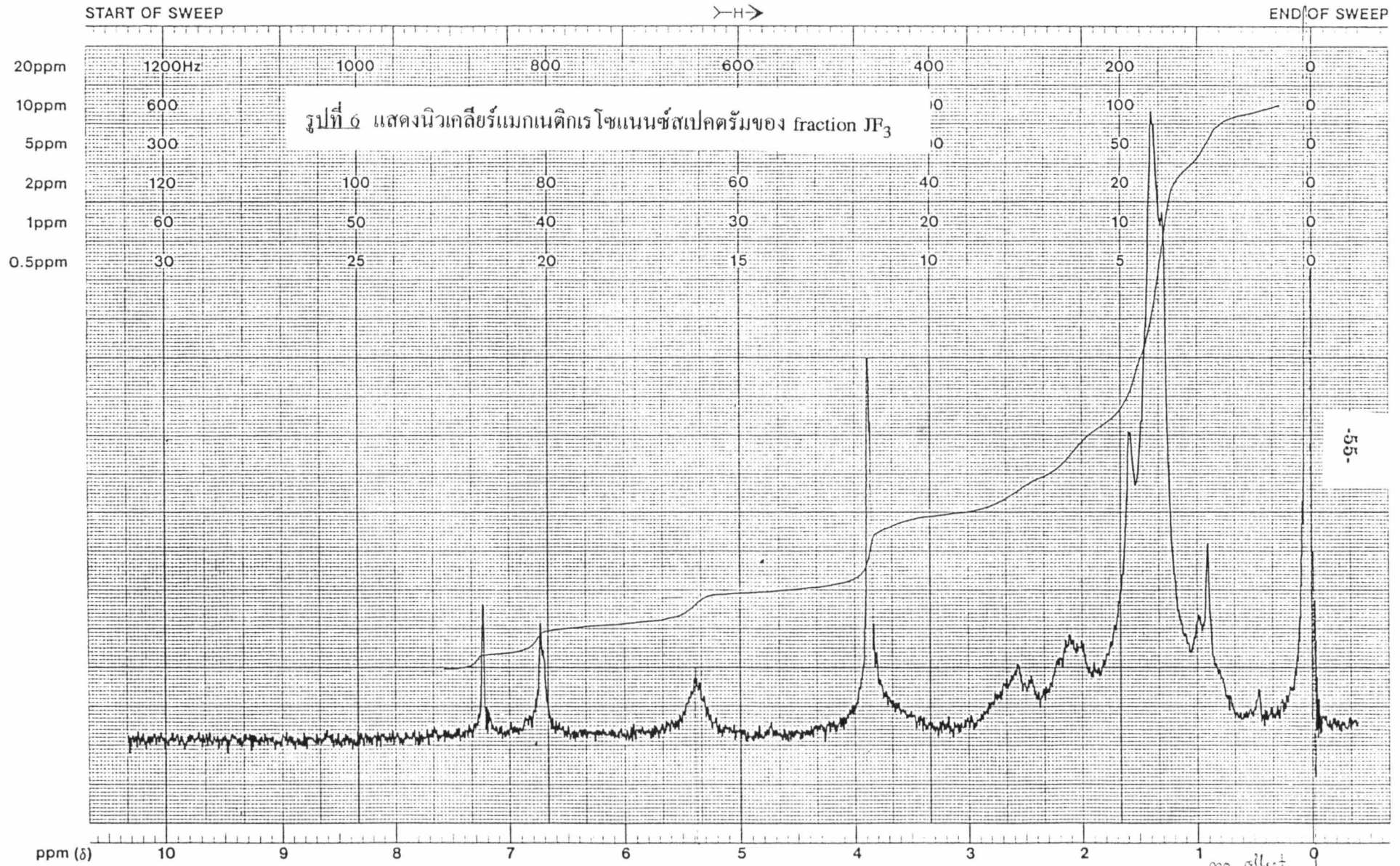
-54-

LOCK POS. _____ ppm SPECTRUM AMPL. _____ SWEEP TIME _____ min NUCLEUS _____ SAMPLE: JF₂ OPERATOR _____

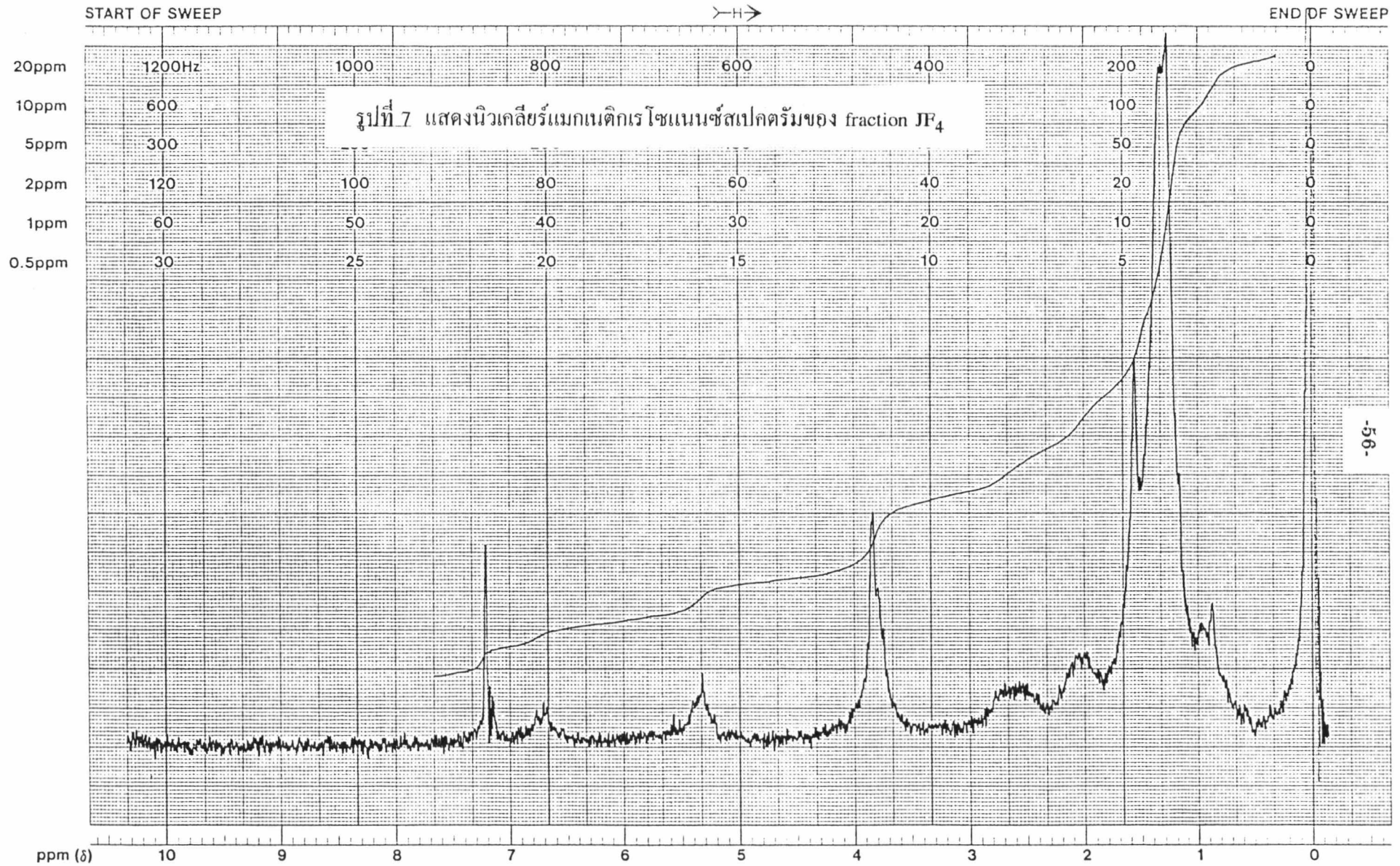
LOCK POWER _____ mG FILTER _____ sec SWEEP WIDTH _____ ppm ZERO REF. _____ DATE 12/2/33

DECOUPLE POS. _____ ppm

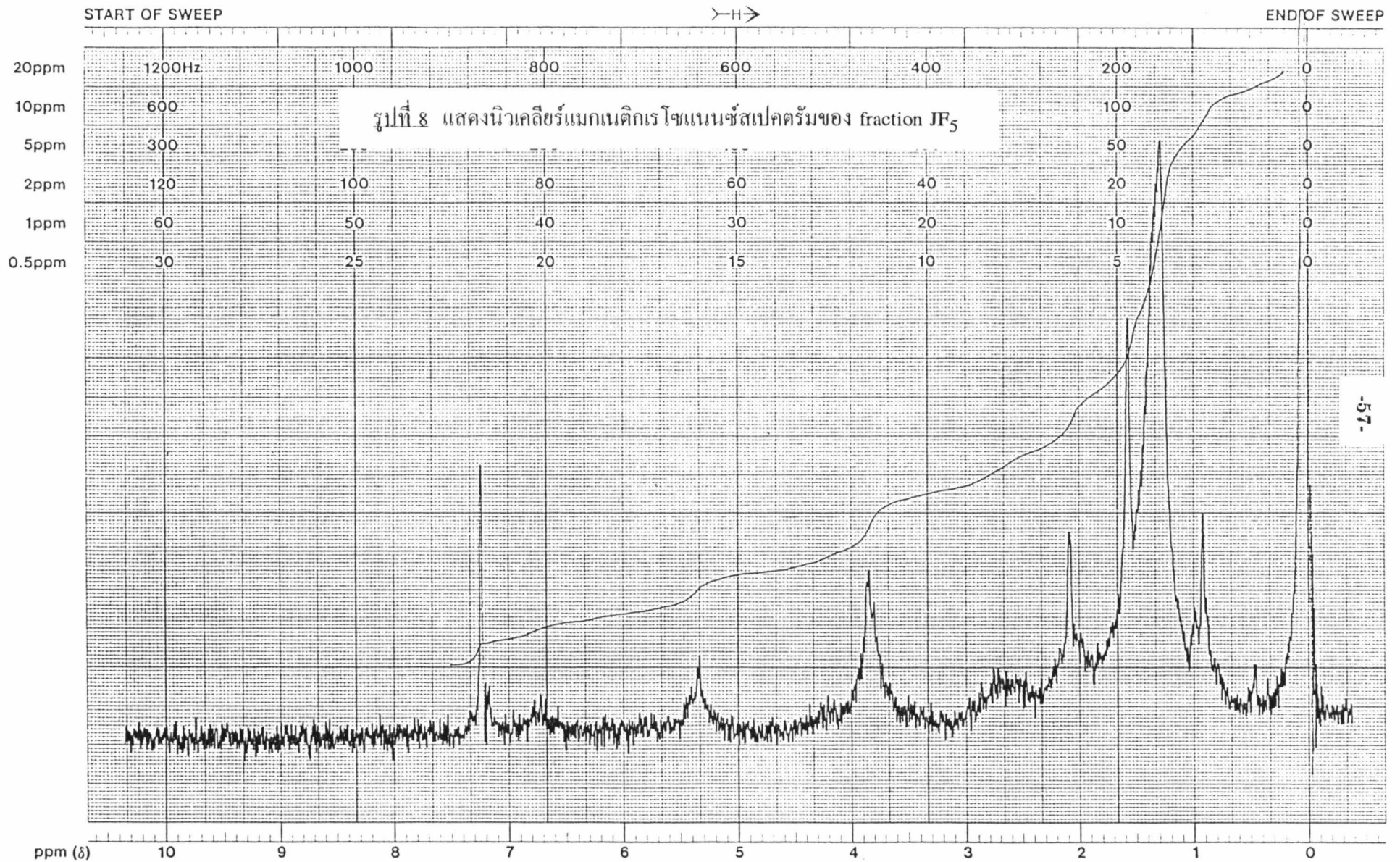
DECOUPLING POWER _____ mG RF POWER _____ mG END OF SWEEP _____ ppm SAMPLE TEMP. _____ °C SOLVENT: CDCl₃ SPECTRUM NO. _____



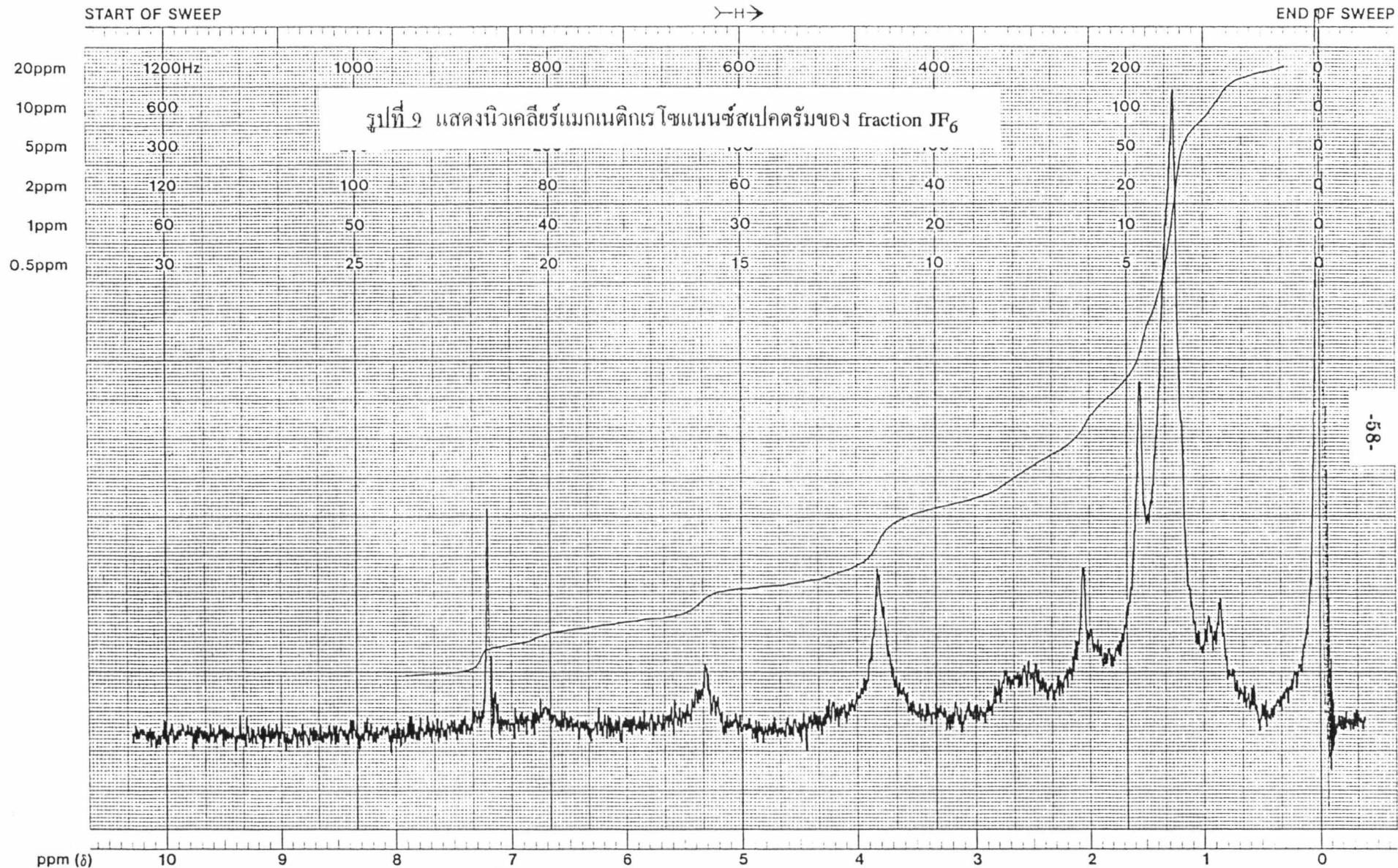
LOCK POS. _____ ppm SPECTRUM AMPL. _____ SWEEP TIME _____ min NUCLEUS _____ SAMPLE: JF₃ OPERATOR _____
 LOCK POWER _____ mG FILTER _____ sec SWEEP WIDTH _____ ppm ZERO REF. _____ DATE 13/2/59
 DECOUPLE POS. _____ ppm
 DECOUPLING POWER _____ mG RF POWER _____ mG END OF SWEEP _____ ppm SAMPLE TEMP. _____ °C SOLVENT: CCl₃ SPECTRUM NO. _____



LOCK POS. _____ ppm SPECTRUM AMPL. _____ SWEEP TIME _____ min NUCLEUS _____ SAMPLE: JF₄ OPERATOR _____
 LOCK POWER _____ mG FILTER _____ sec SWEEP WIDTH _____ ppm ZERO REF. _____ DATE 13/2/29
 DECOUPLE POS. _____ ppm
 DECOUPLING POWER _____ mG RF POWER _____ mG END OF SWEEP _____ ppm SAMPLE TEMP. _____ °C SOLVENT: CCl₃ SPECTRUM NO. _____



LOCK POS. _____ ppm SPECTRUM AMPL. _____ SWEEP TIME _____ min NUCLEUS _____ SAMPLE: JF₅ OPERATOR _____
 LOCK POWER _____ mG FILTER _____ sec SWEEP WIDTH _____ ppm ZERO REF. _____ DATE 13/2/36
 DECOUPLE POS. _____ ppm RF POWER _____ mG END OF SWEEP _____ ppm SAMPLE TEMP. _____ °C SOLVENT: CDCl₃ SPECTRUM NO. _____
 DECOUPLING POWER _____ mG

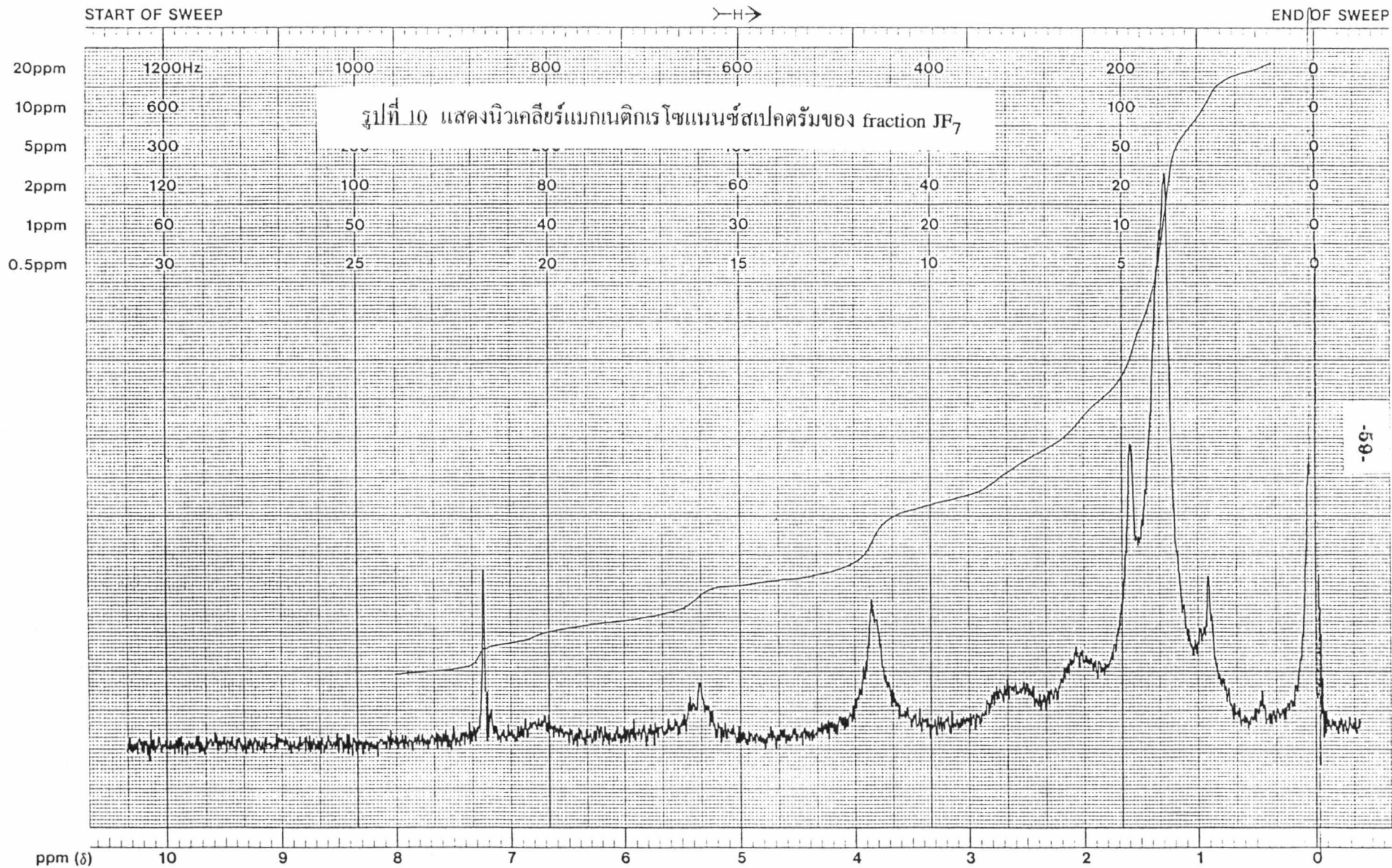


-58-

LOCK POS. _____ ppm SPECTRUM AMPL. _____ SWEEP TIME _____ min NUCLEUS _____ SAMPLE: JF₆ OPERATOR _____

LOCK POWER _____ mG FILTER _____ sec SWEEP WIDTH _____ ppm ZERO REF. _____ DATE 13/2/58

DECOUPLE POS. _____ ppm DECOUPLING POWER _____ mG RF POWER _____ mG END OF SWEEP _____ ppm SAMPLE TEMP. _____ °C SOLVENT: CCl₃ SPECTRUM NO. _____



LOCK POS. _____ ppm SPECTRUM AMPL. _____ SWEEP TIME _____ min NUCLEUS _____ SAMPLE: JF₇ OPERATOR _____

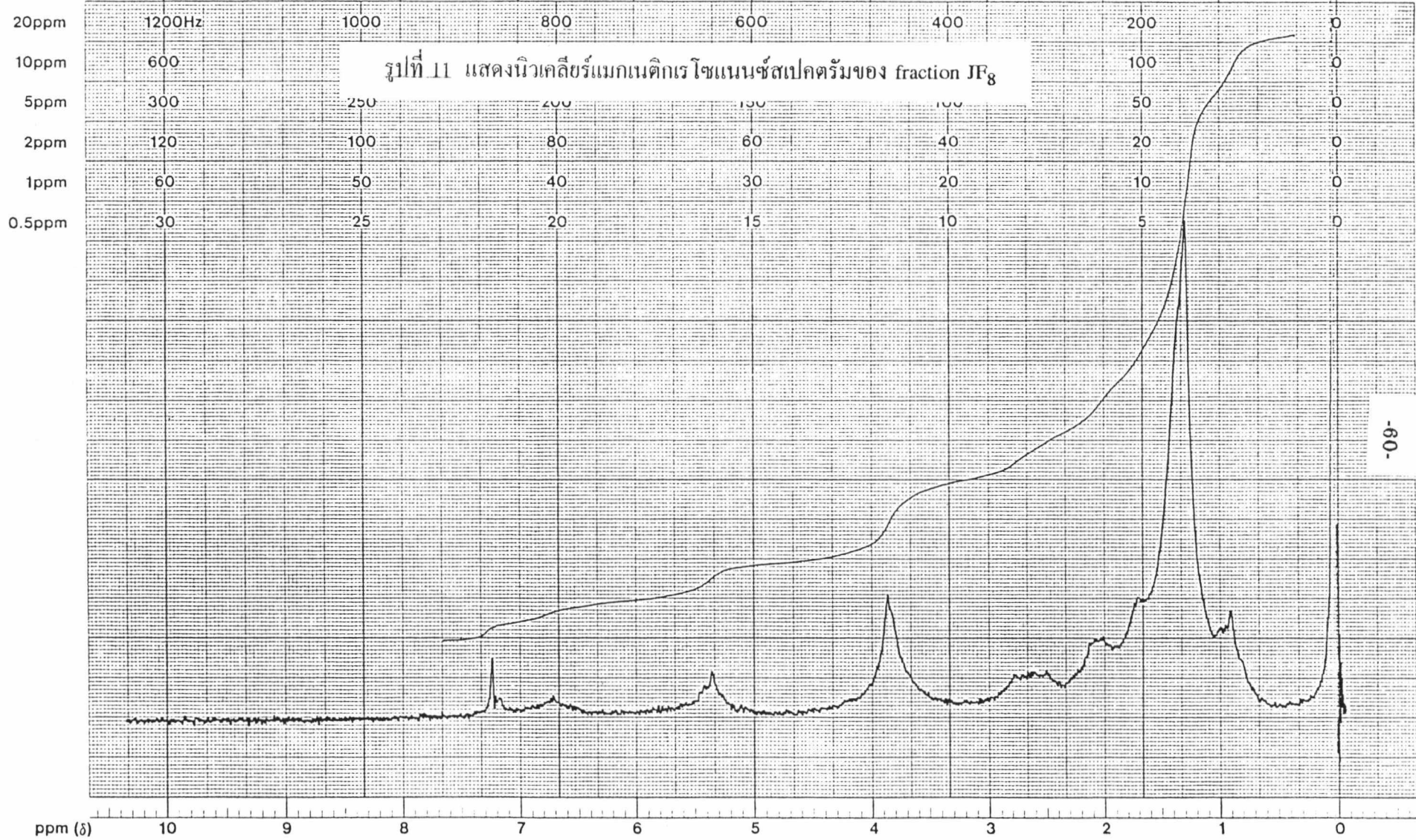
LOCK POWER _____ mG FILTER _____ sec SWEEP WIDTH _____ ppm ZERO REF. _____ DATE 13/2/38

DECOUPLE POS. _____ ppm RF POWER _____ mG END OF SWEEP _____ ppm SAMPLE TEMP. _____ °C SOLVENT: CCl₃ SPECTRUM NO. _____

START OF SWEEP

→H→

END OF SWEEP



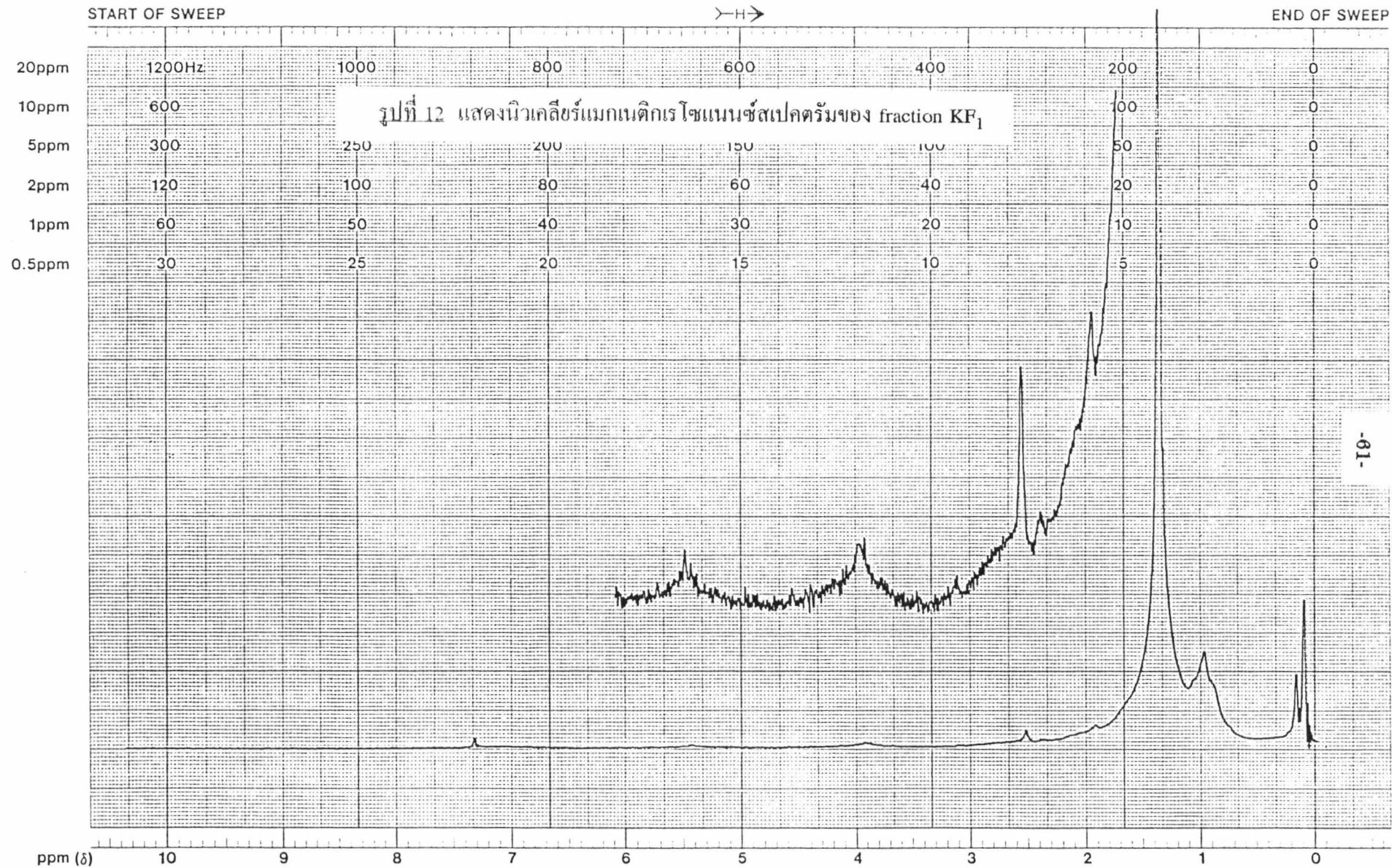
รูปที่ 11 แสดงนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกตรัมของ fraction JF₈

-69-

LOCK POS. _____ ppm SPECTRUM AMPL. _____ SWEEP TIME _____ min NUCLEUS _____ SAMPLE: JF₈ OPERATOR _____

LOCK POWER _____ mG FILTER _____ sec SWEEP WIDTH _____ ppm ZERO REF. _____ DATE 13/2/38

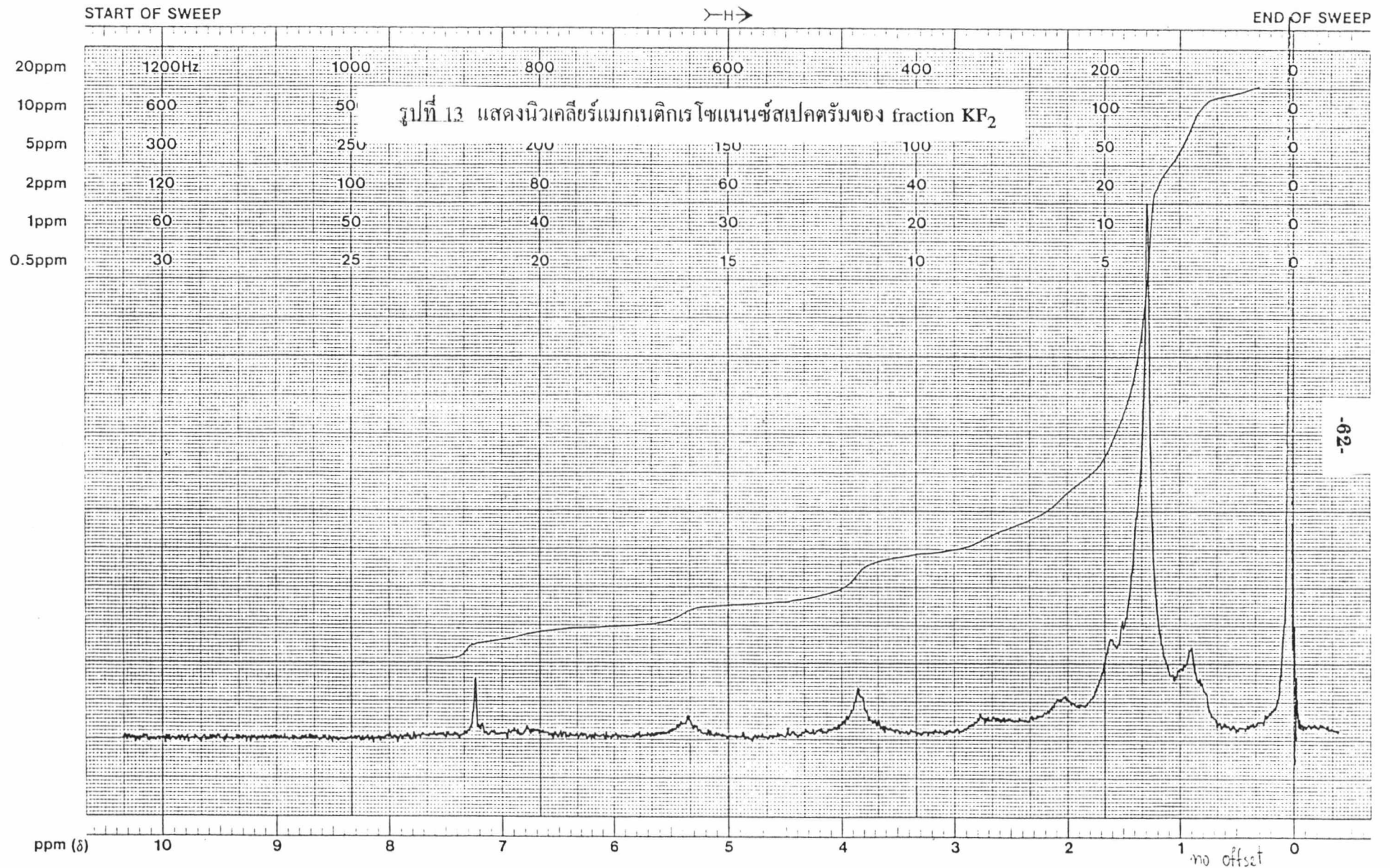
DECOUPLE POS. _____ ppm DECOUPLING POWER _____ mG RF POWER _____ mG END OF SWEEP _____ ppm SAMPLE TEMP. _____ °C SOLVENT: CCl₃ SPECTRUM NO. _____



LOCK POS. _____ ppm SPECTRUM AMPL. _____ SWEEP TIME _____ min NUCLEUS _____ SAMPLE: KF₁ OPERATOR _____

LOCK POWER _____ mG FILTER _____ sec SWEEP WIDTH _____ ppm ZERO REF. _____ DATE 6/2/38

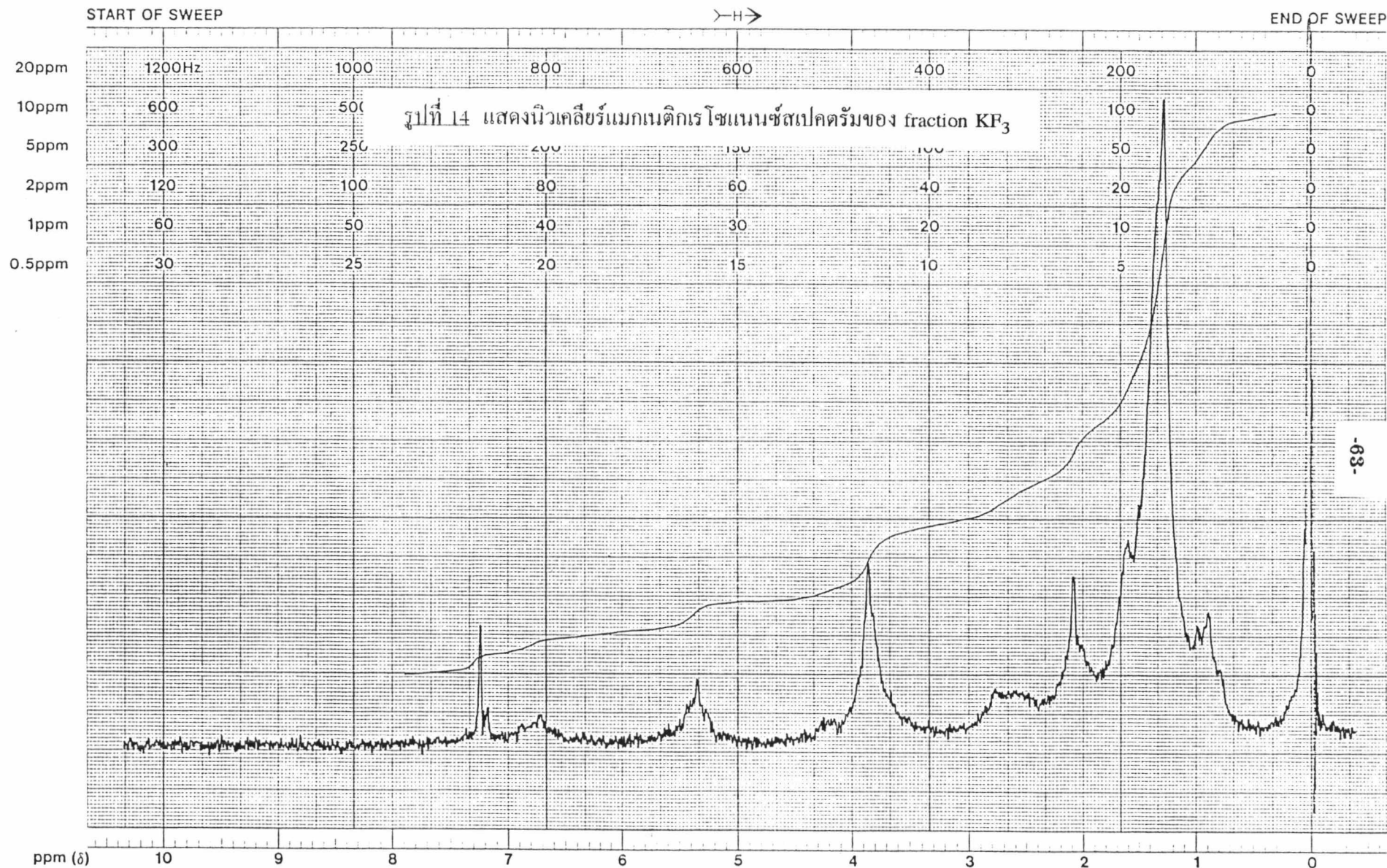
DECOUPLE POS. _____ ppm RF POWER _____ mG END OF SWEEP _____ ppm SAMPLE TEMP. _____ °C SOLVENT: CCl₃ SPECTRUM NO. _____



LOCK POS. _____ ppm SPECTRUM AMPL. _____ SWEEP TIME _____ min NUCLEUS _____ SAMPLE: KF_2 OPERATOR _____

LOCK POWER _____ mG FILTER _____ sec SWEEP WIDTH _____ ppm ZERO REF. _____ DATE 8/2/38

DECOUPLE POS. _____ ppm RF POWER _____ mG END OF SWEEP _____ ppm SAMPLE TEMP. _____ °C SOLVENT: CCl_3 SPECTRUM NO. _____

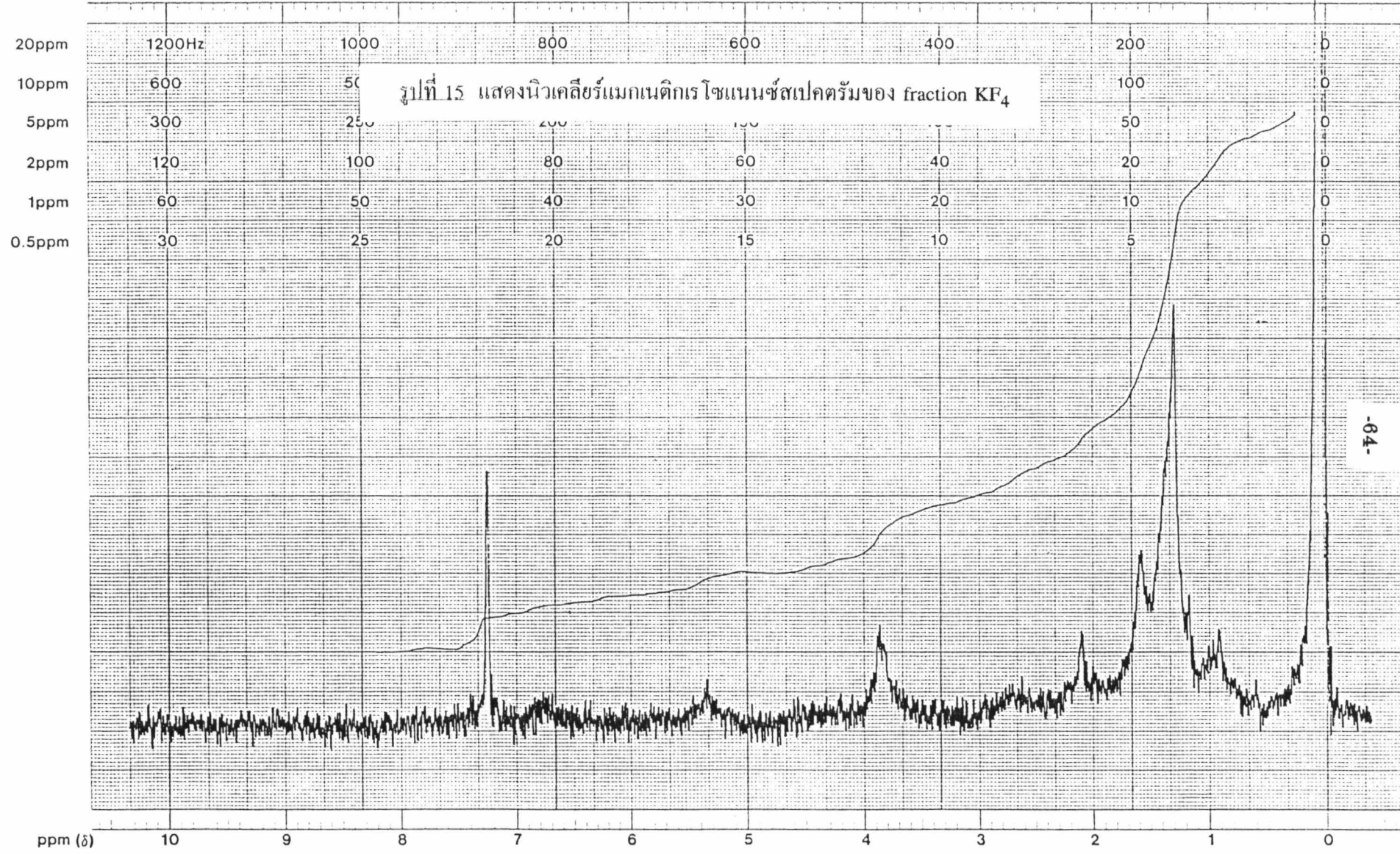


LOCK POS. _____ ppm SPECTRUM AMPL. _____ SWEEP TIME _____ min NUCLEUS _____ SAMPLE: KF_3 OPERATOR _____

LOCK POWER _____ mG FILTER _____ sec SWEEP WIDTH _____ ppm ZERO REF. _____ DATE 8/2/58

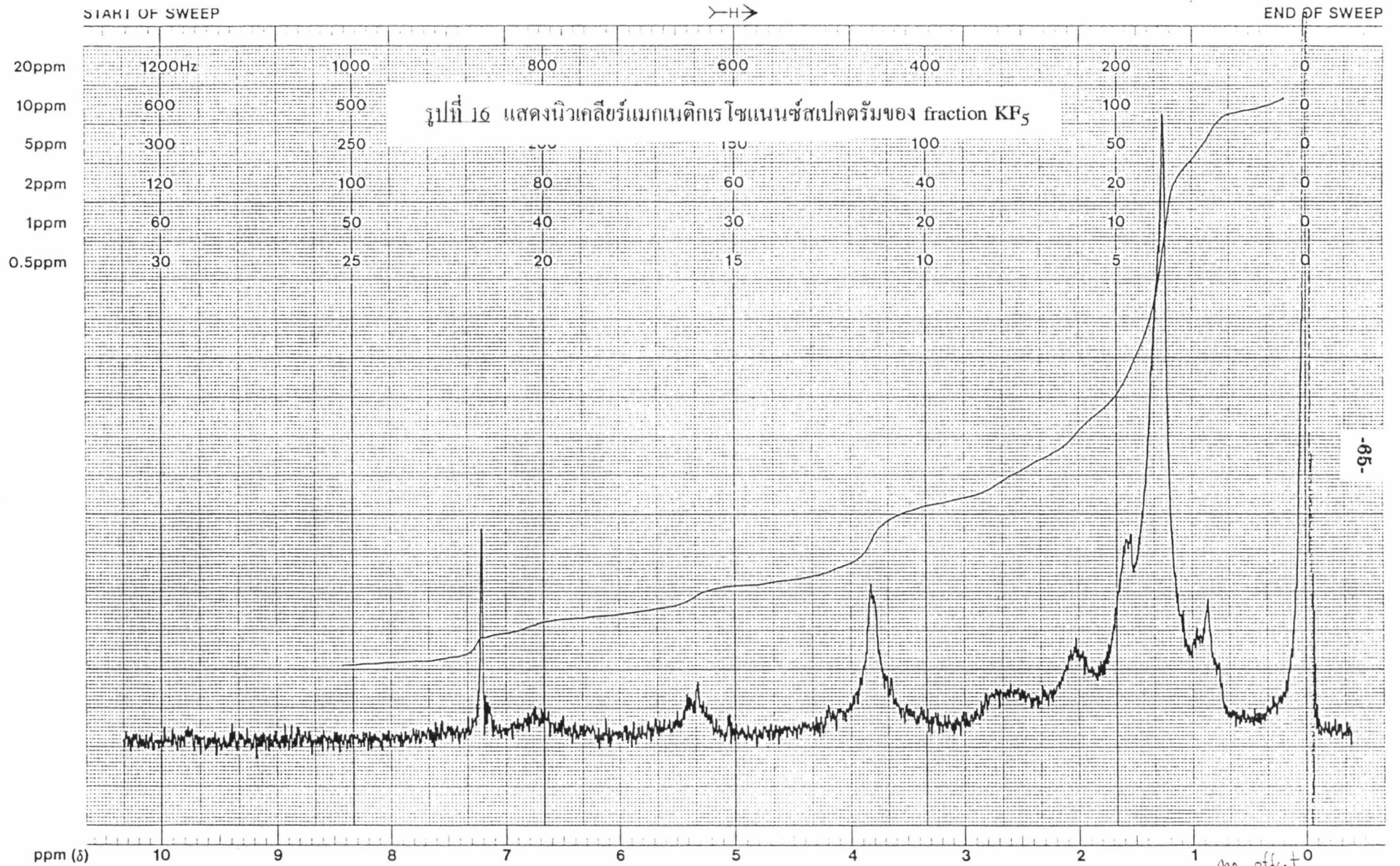
DECOUPLE POS. _____ ppm

DECOUPLING POWER _____ mG RF POWER _____ mG END OF SWEEP _____ ppm SAMPLE TEMP. _____ °C SOLVENT: $CDCl_3$ SPECTRUM NO. _____



-84-

LOCK POS. _____ ppm SPECTRUM AMPL. _____ SWEEP TIME _____ min NUCLEUS _____ SAMPLE: KF_4 OPERATOR _____
 LOCK POWER _____ mG FILTER _____ sec SWEEP WIDTH _____ ppm ZERO REF. _____ DATE 6/2/54
 DECOUPLE POS. _____ ppm RF POWER _____ mG END OF SWEEP _____ ppm SAMPLE TEMP. _____ °C SOLVENT: $CDCl_3$ SPECTRUM NO. _____

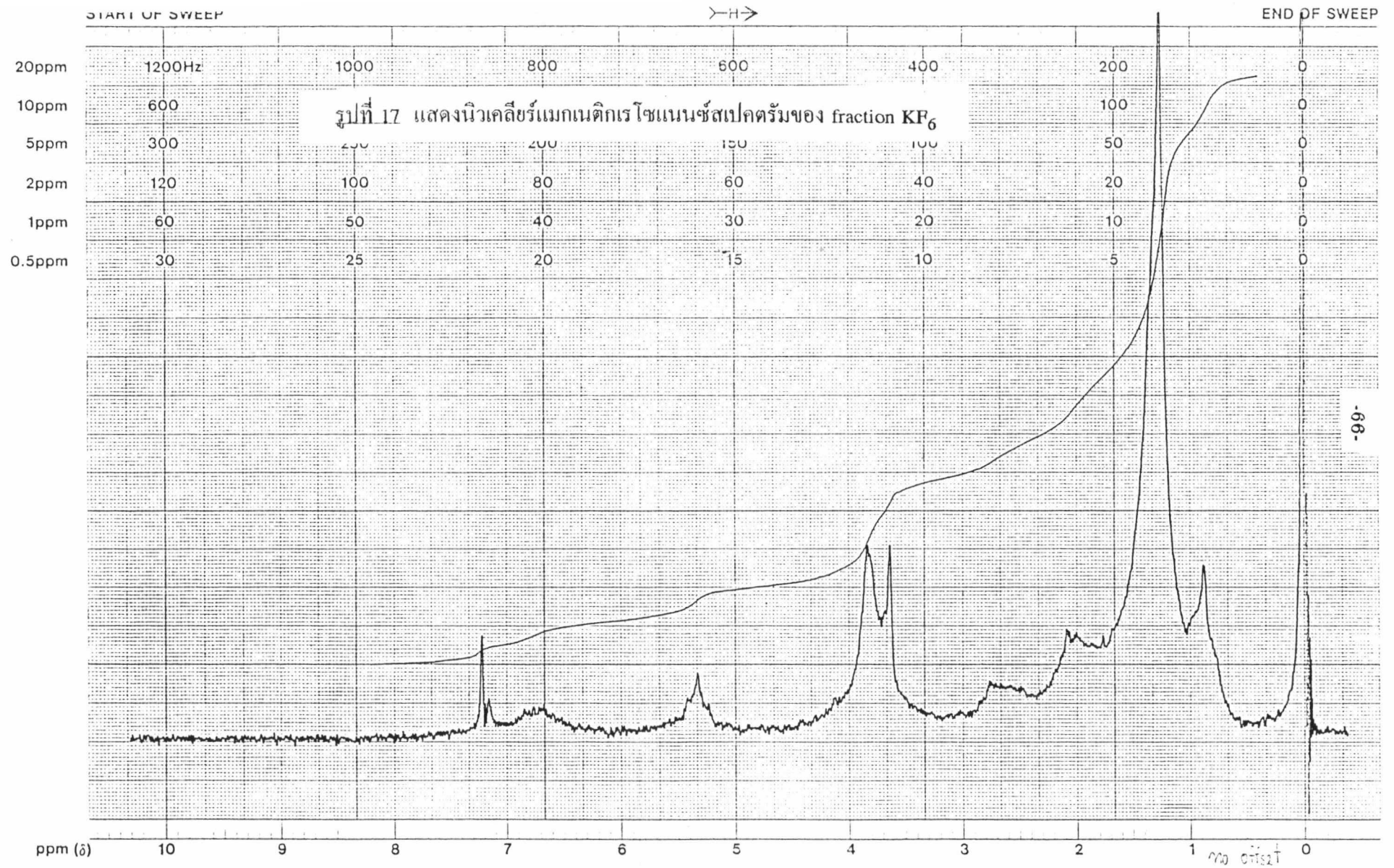


LOCK POS. _____ ppm SPECTRUM AMPL. _____ SWEEP TIME _____ min NUCLEUS _____ SAMPLE: KF₅ OPERATOR _____

LOCK POWER _____ mG FILTER _____ sec SWEEP WIDTH _____ ppm ZERO REF. _____ DATE 7/2/78

DECOUPLE POS. _____ ppm RF POWER _____ mG END OF SWEEP _____ ppm SAMPLE TEMP. _____ °C SOLVENT: CCl₃ SPECTRUM NO. _____

no offset 0

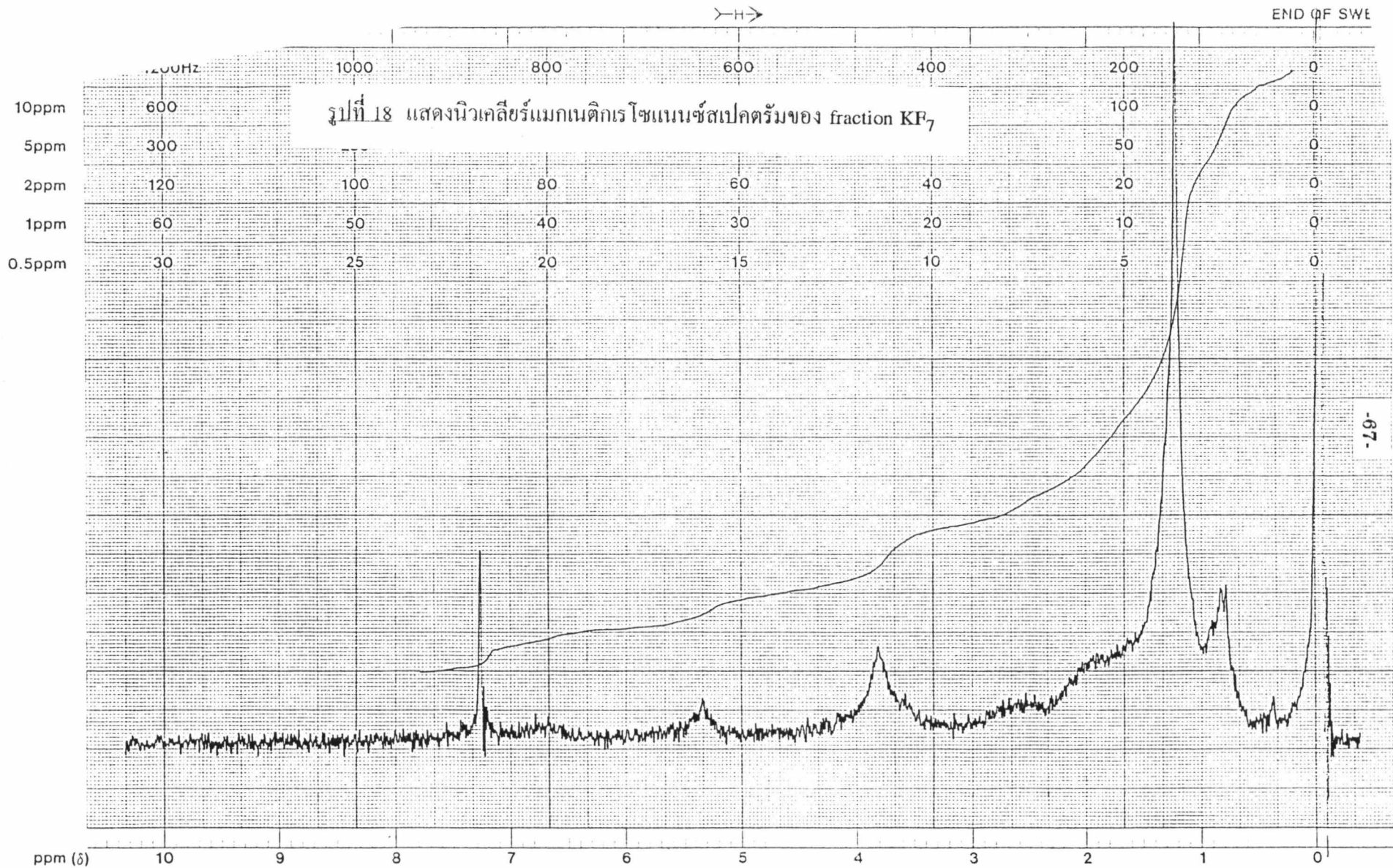


-66-

LOCK POS. _____ ppm SPECTRUM AMPL. _____ SWEEP TIME _____ min NUCLEUS _____ SAMPLE: KF_6 OPERATOR _____

LOCK POWER _____ mG FILTER _____ sec SWEEP WIDTH _____ ppm ZERO REF. _____ DATE 7/2/58

DECOUPLE POS. _____ ppm DECOUPLING POWER _____ mG RF POWER _____ mG END OF SWEEP _____ ppm SAMPLE TEMP. _____ °C SOLVENT: $CDCl_3$ SPECTRUM NO. _____



LOCK POS. _____ ppm SPECTRUM AMPL. _____ SWEEP TIME _____ min NUCLEUS _____ SAMPLE: KF₇ OPERATOR _____

LOCK POWER _____ mG FILTER _____ sec SWEEP WIDTH _____ ppm ZERO REF. _____ DATE 7/12/53

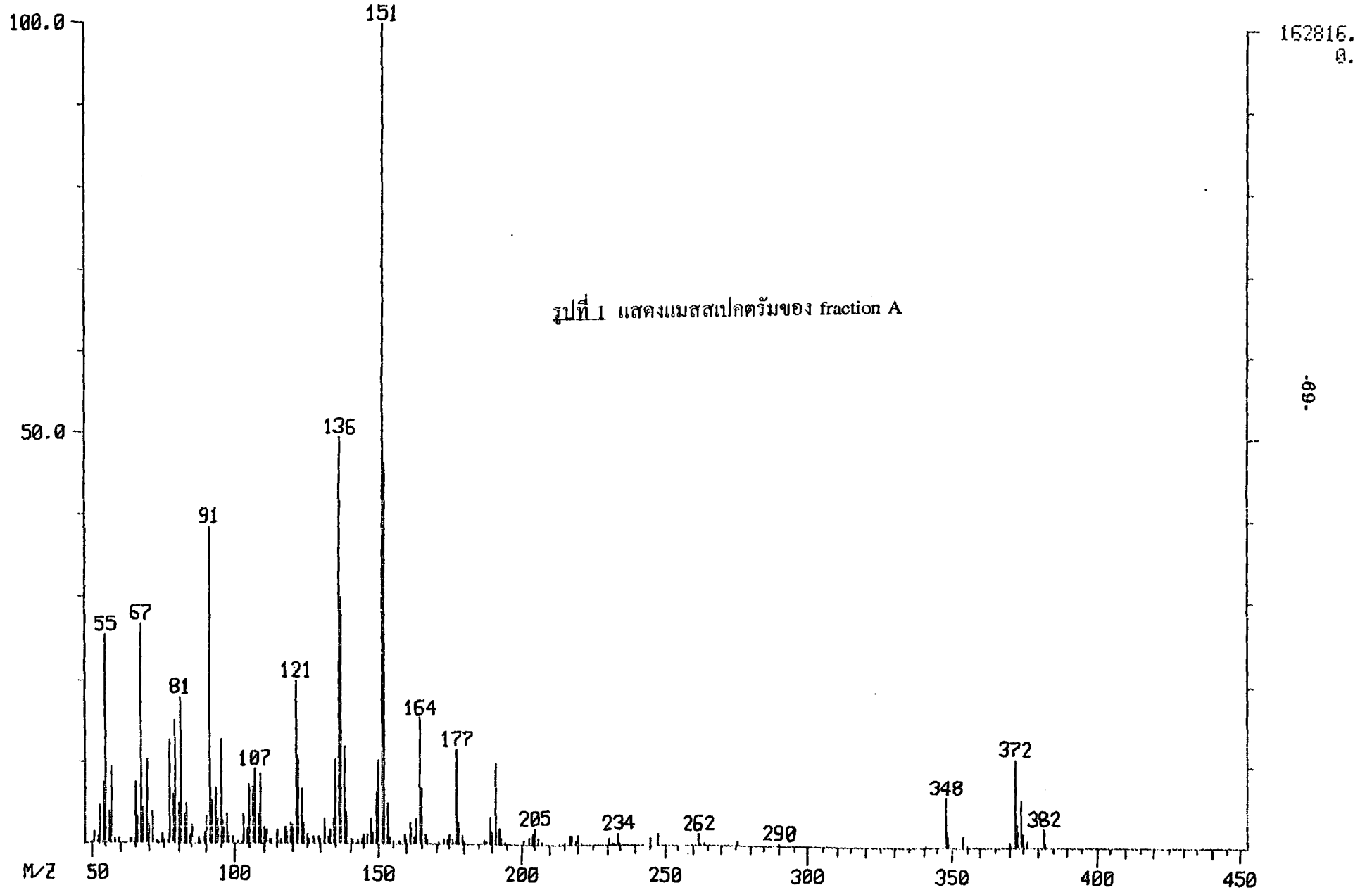
DECOUPLE POS. _____ ppm RF POWER _____ mG END OF SWEEP _____ ppm SAMPLE TEMP. _____ °C SOLVENT: CDCl₃ SPECTRUM NO. _____

ภาคผนวก ก แมสสเปกตรา

SAMPLE: FRACTION A
CONDS.: DIP 40/200 @30/MIN
TEMP: 80 DEG. C
#130 TO #133 SUMMED

ANAL. NO. 1263/60

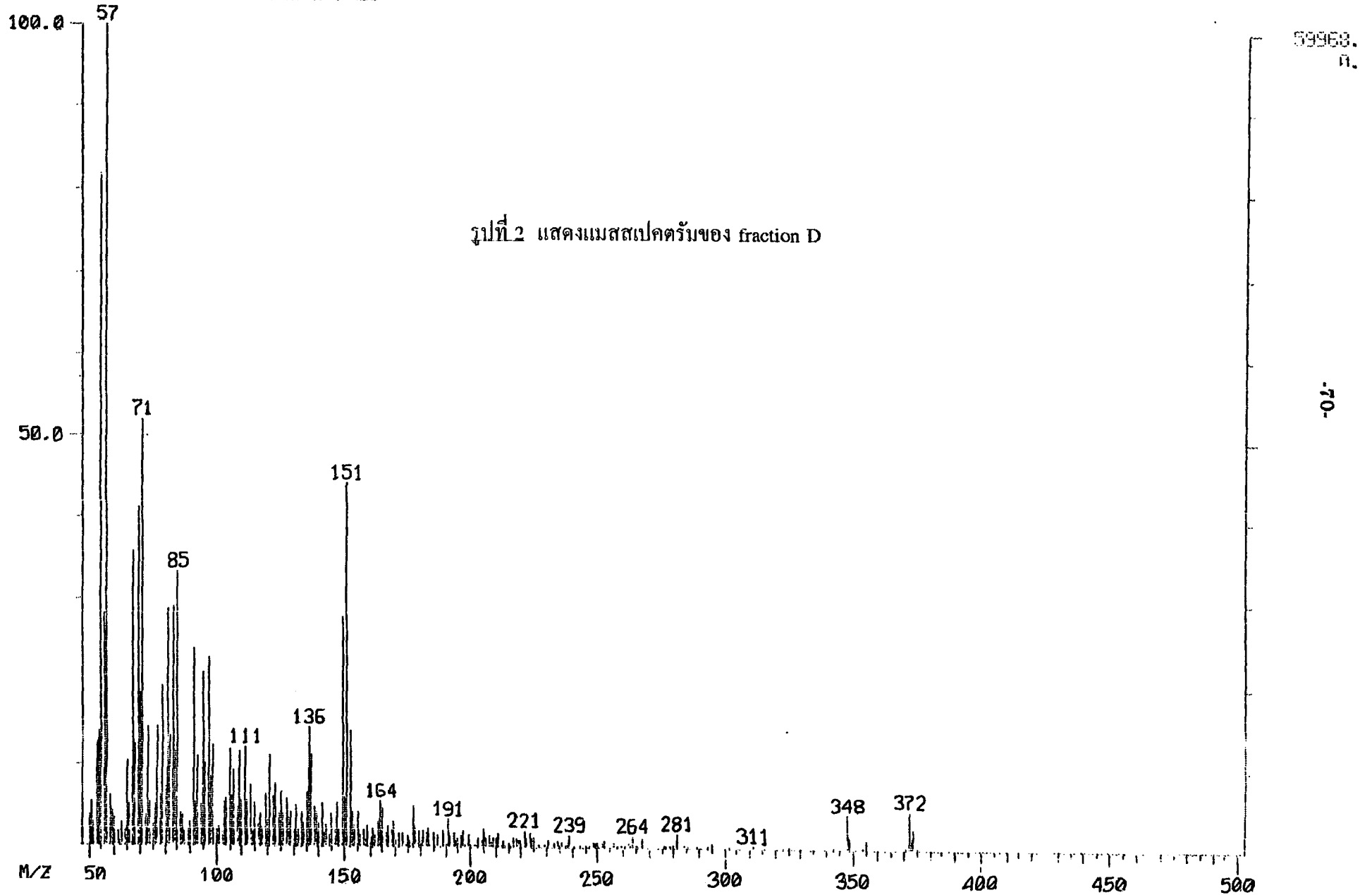
FILE: 1263/60.



MASS SPECTRUM
12/15/94 15:03:00 + 0:18
SAMPLE: METHYLATED THAI LAC FRACTION D
CONDS.: DIP 40/180 @30/MIN
TEMP: 80 DEG. C
#8 TO #12 SUMMED

DATA: CALI151294 #10
CALI: CALI151294 #3

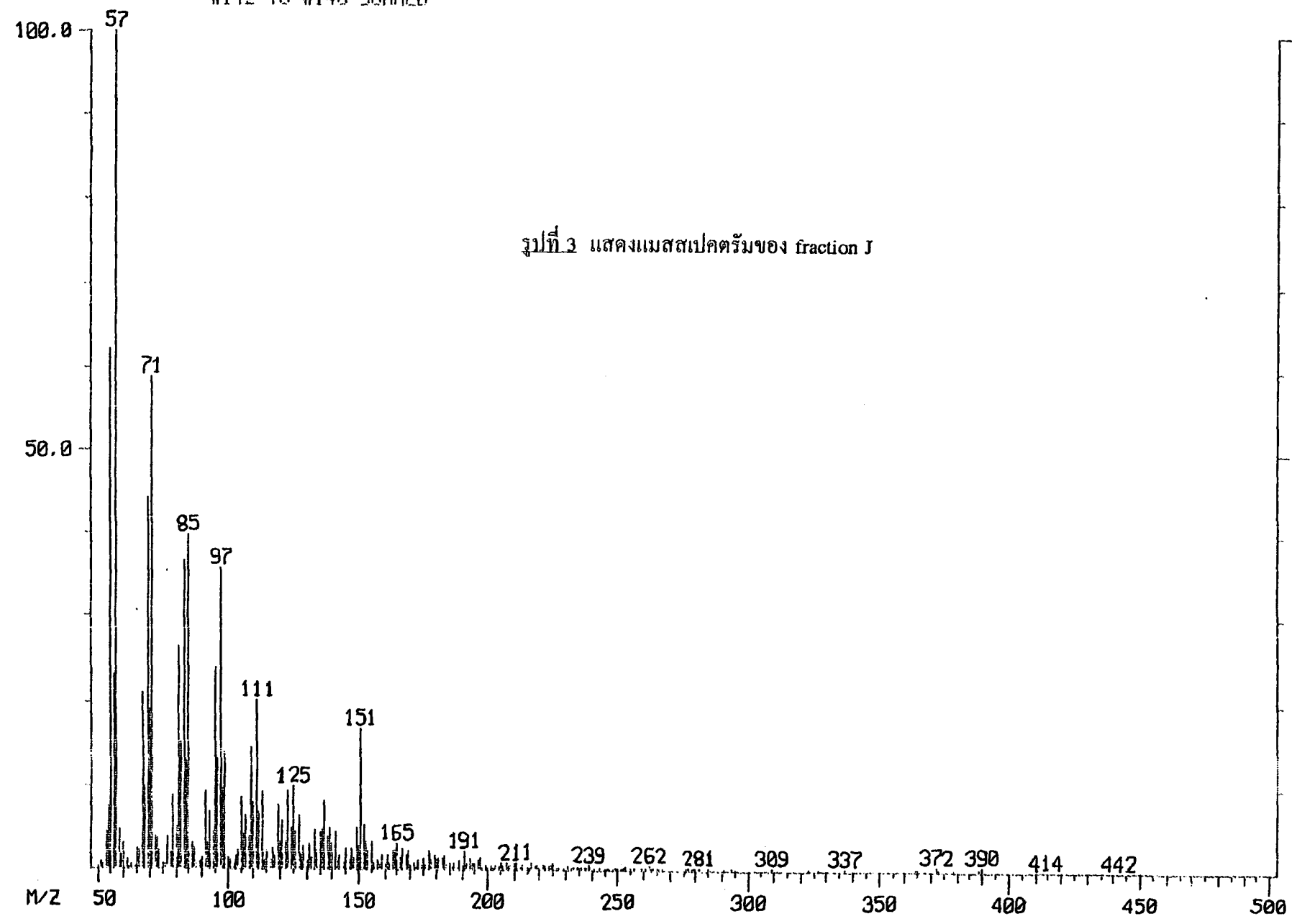
BASE M/Z: 57
RIC: 749568.



MASS SPECTRUM
12/15/94 14:39:00 + 4:25
SAMPLE: METHYLATED THAI LAC FRACTION J
COND.:
TEMP: 80 DEG. C
#142 TO #148 SUMMED

DATA: CALI151294 #145
CALI: CALI151294 #3

BASE M/Z: 57
RIC: 4481020.



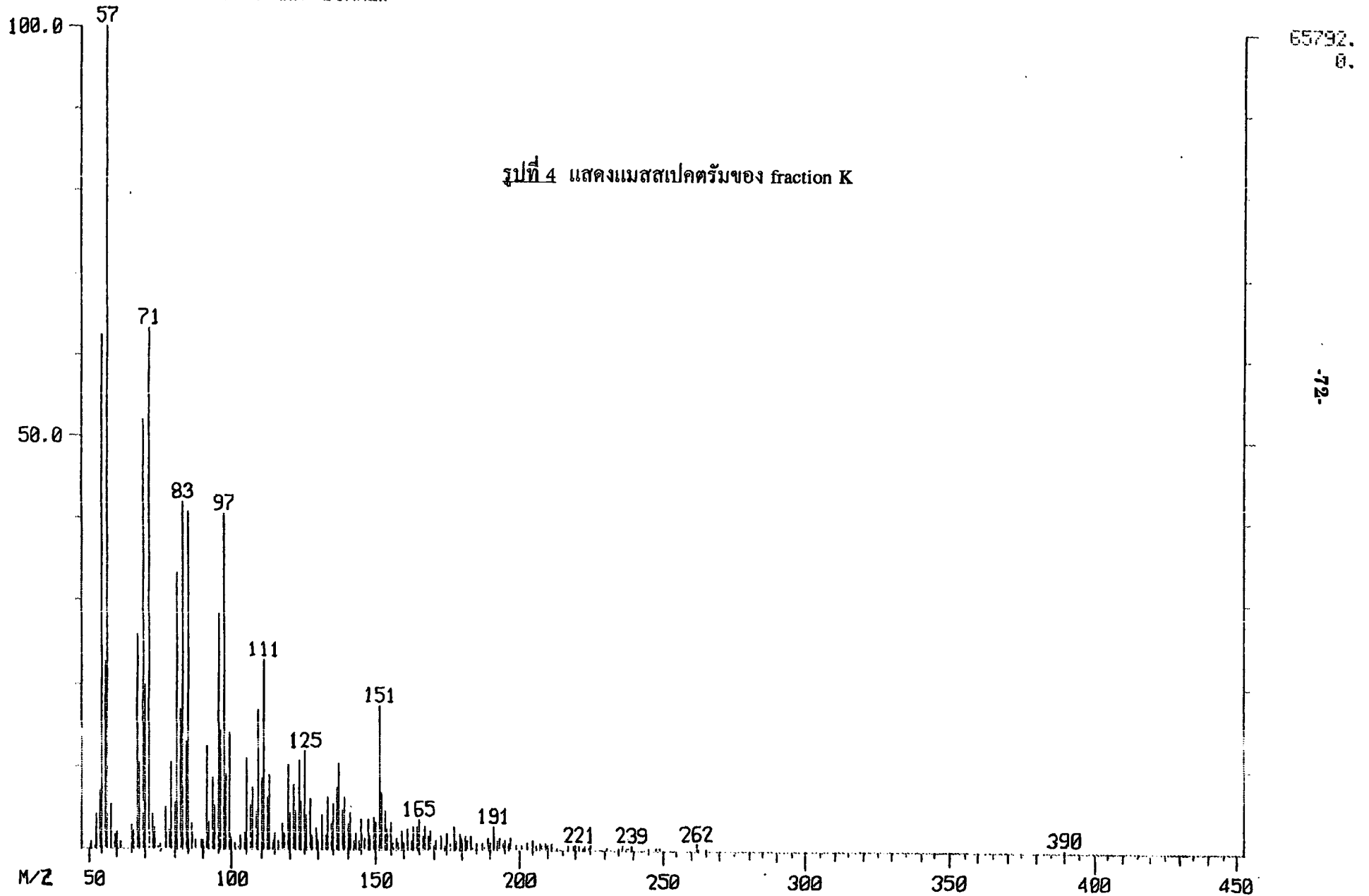
รูปที่ 3 แสดงแมสสเปกตรัมของ fraction J

463872.
0.

MASS SPECTRUM
01/05/95 16:05:00 + 2:56
SAMPLE: FRACTION K
CONDOS.: DIP 40/200 @30/MIN
TEMP: 80 DEG. C
#95 TO #97 SUMMED

DATA: CALI010495 #96
CALI: CALI010495 #3

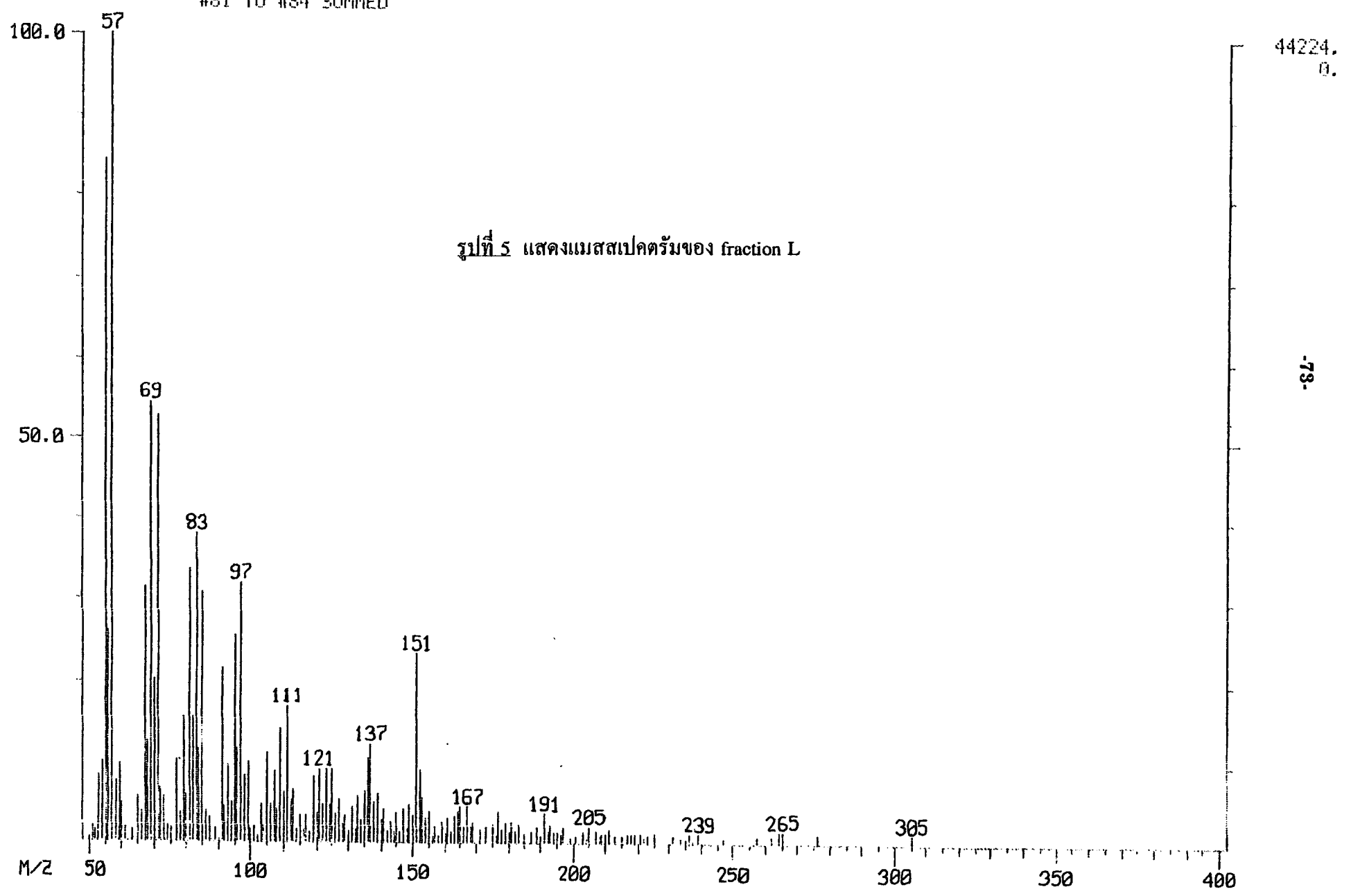
BASE M/Z: 57
RIC: 706560.



MASS SPECTRUM
01/05/95 16:34:00 + 2:30
SAMPLE: FRACTION L
CONDS.: DIP 40/200 @30/MIN
TEMP: 80 DEG. C
#81 TO #84 SUMMED

DATA: CALI010495 #82
CALI: CALI010495 #3

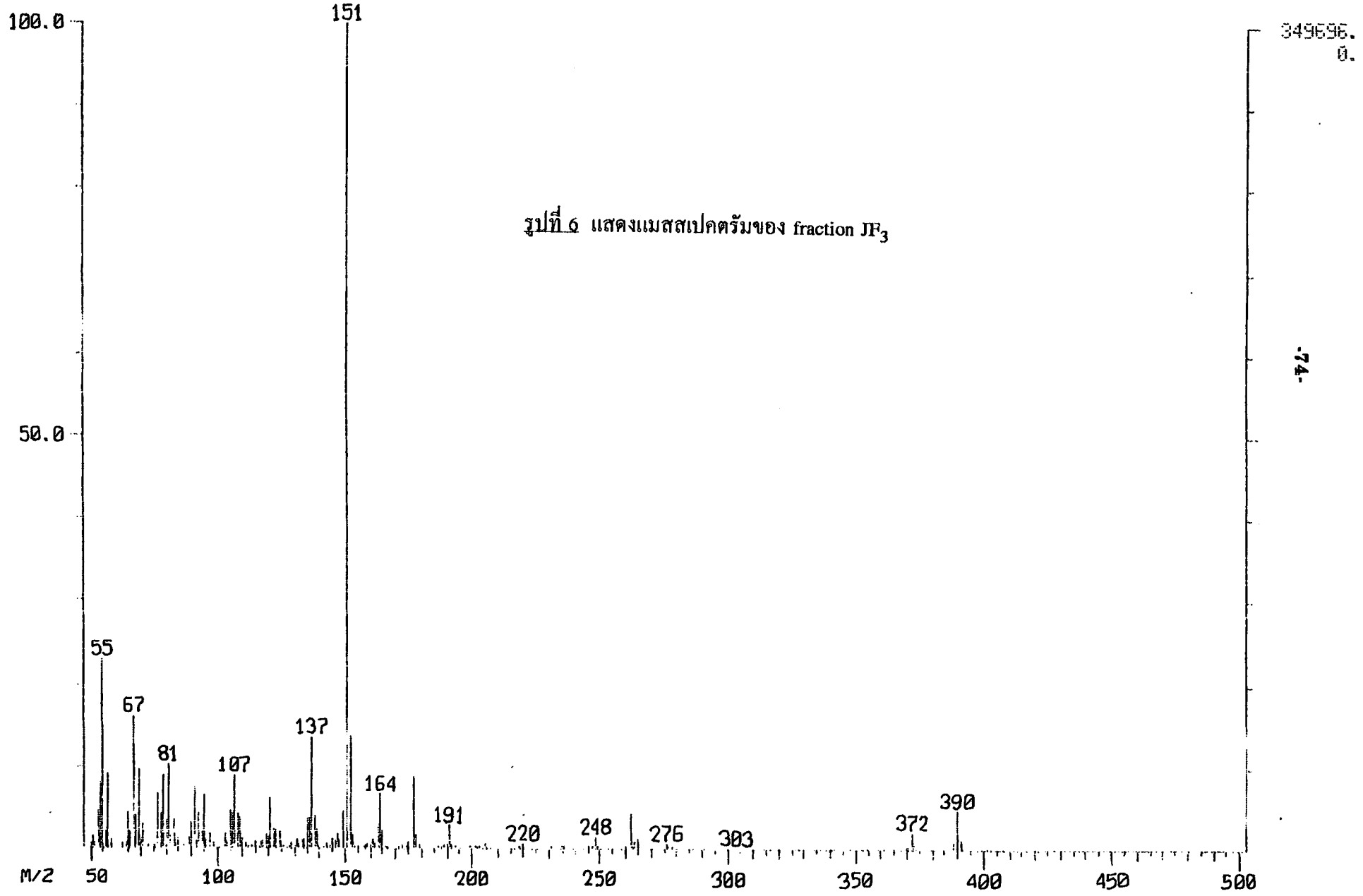
BASE M/Z: 57
RIC: 512512.



MASS SPECTRUM
02/17/95 15:54:00 + 4:31
SAMPLE: JF3
COND5.: DIP 40/200 @30/HTH
TEMP: 80 DEG. C
#145 TO #150 SUMMED

DATA: CAL1170295 #148
CALI: CAL1170295 #3

BASE M/Z: 151
RIC: 1490140.

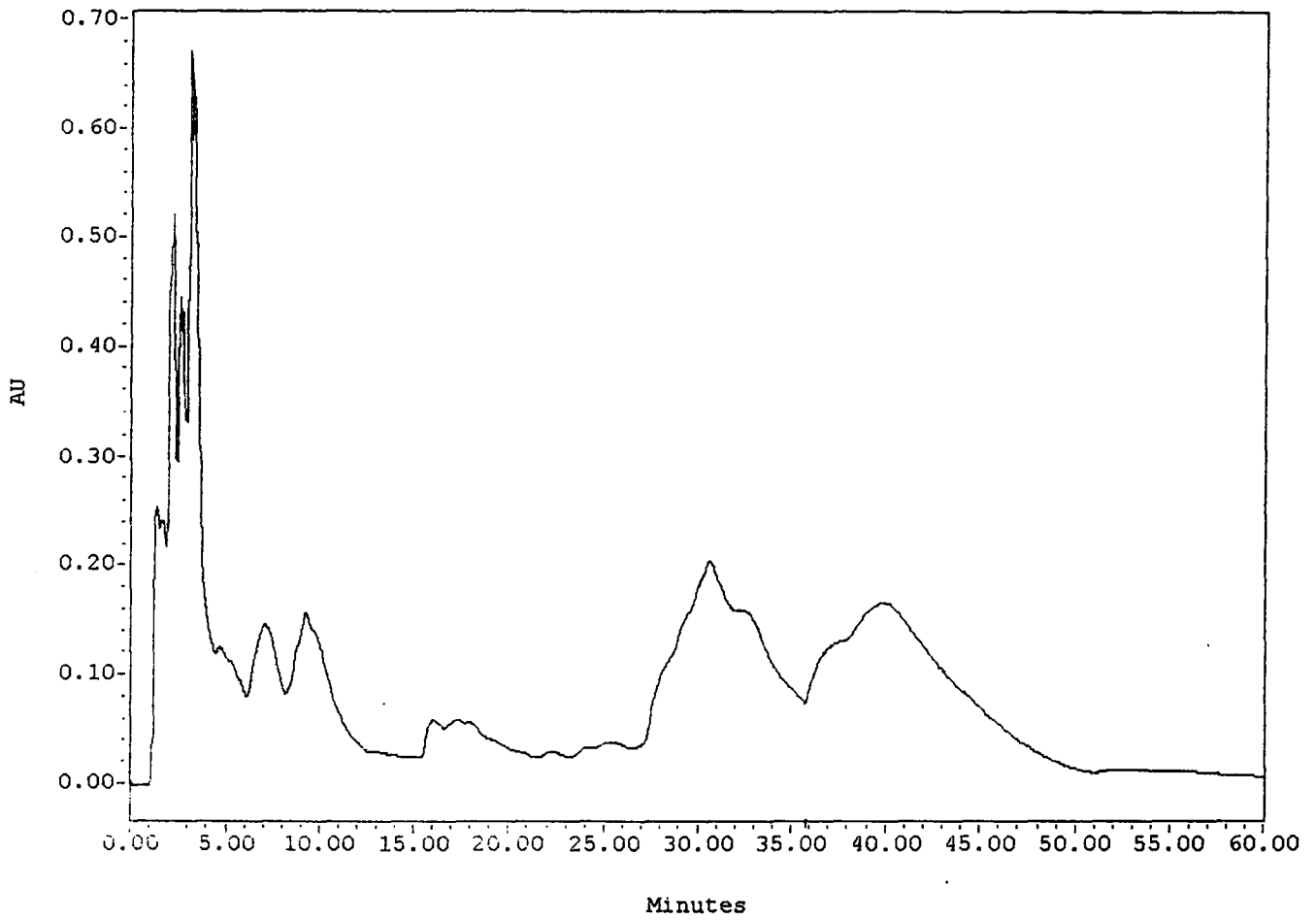


รูปที่ 6 แสดงแมสสเปกตรัมของ fraction JF₃

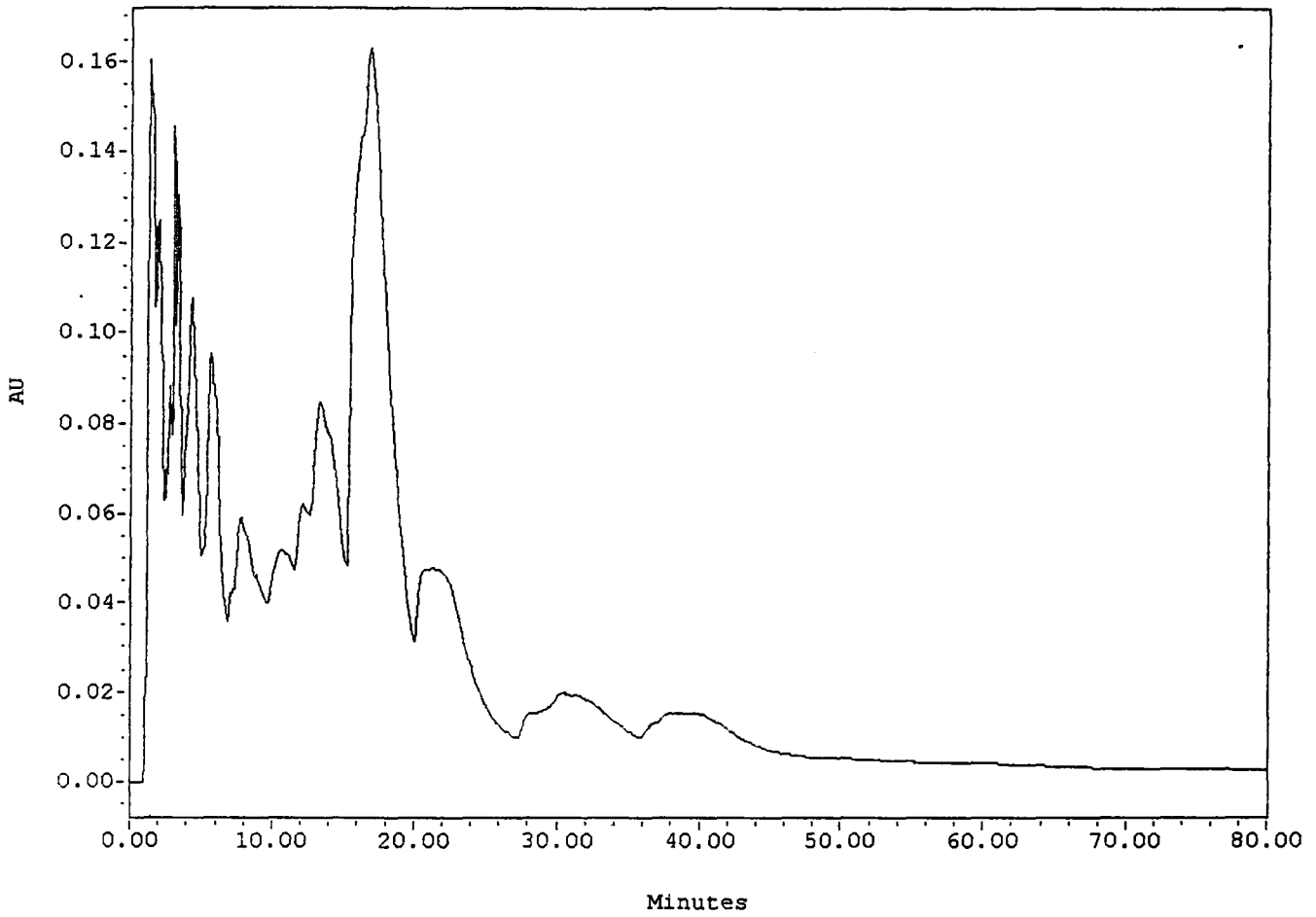
74-

ภาคผนวก ง โครมาโตแกรมจากเครื่อง HPLC

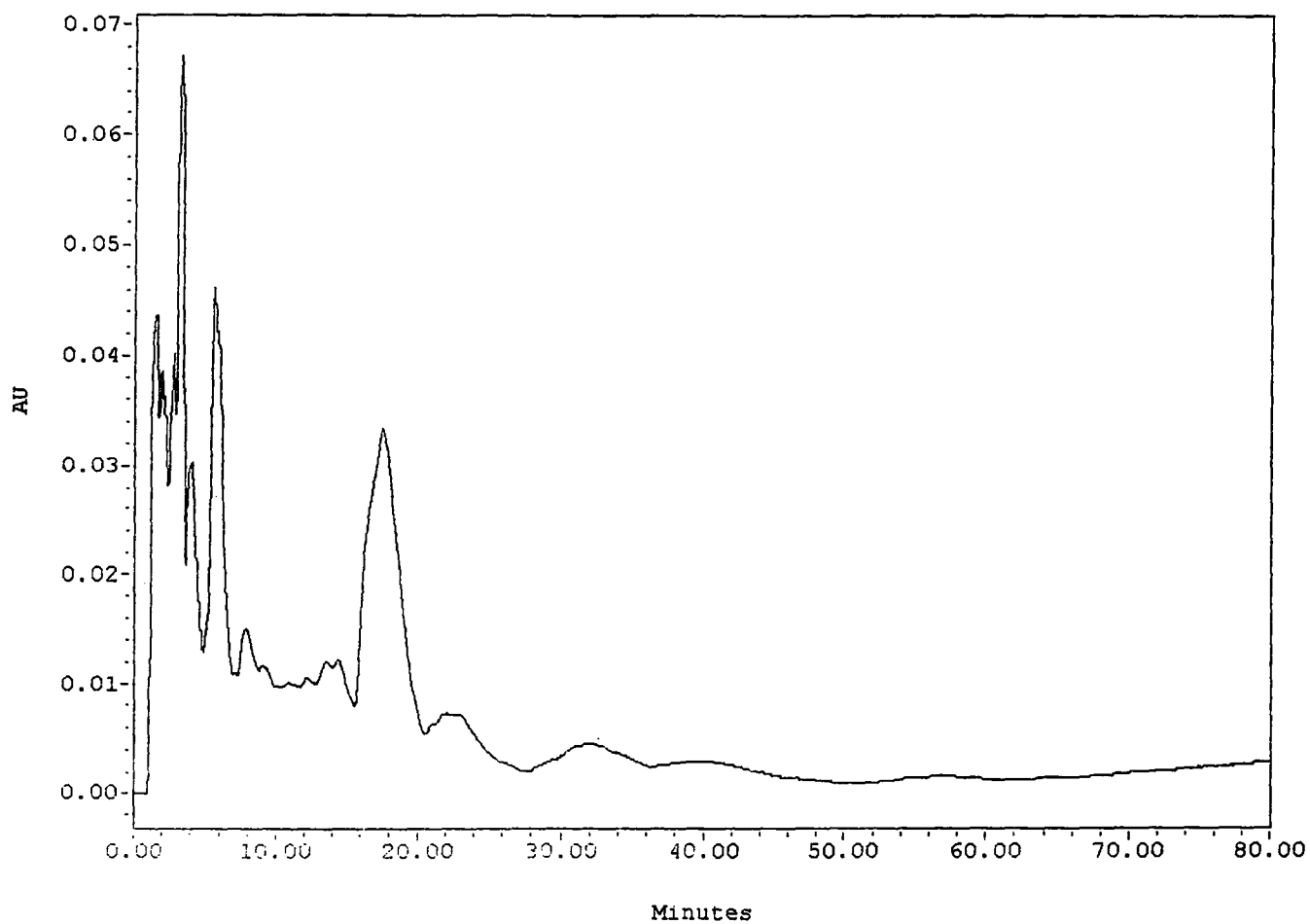
รูปที่ 1 แสดงโครมาโตแกรมของ fraction A



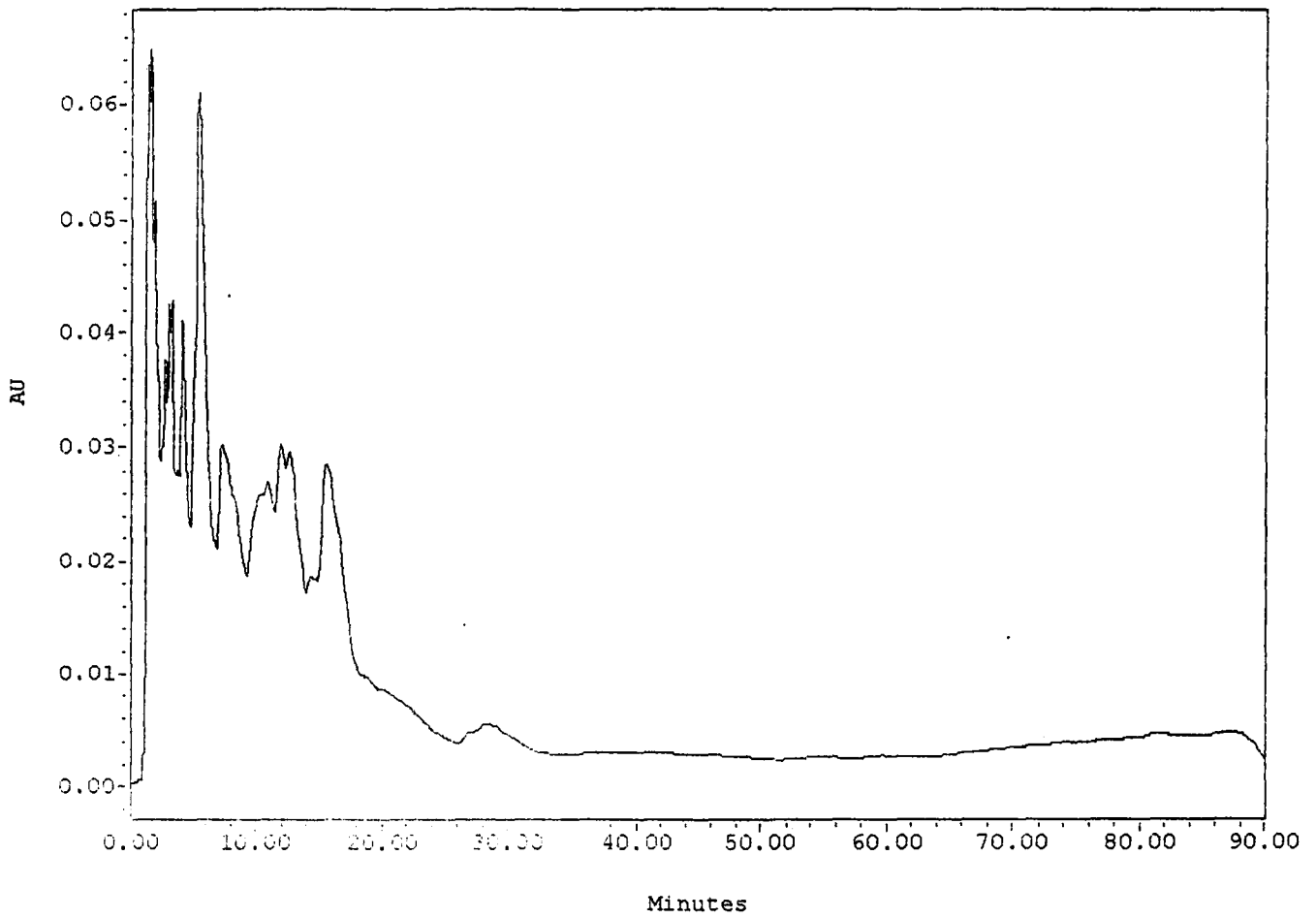
รูปที่ 2 แสดงโครมาโตแกรมของ fraction B



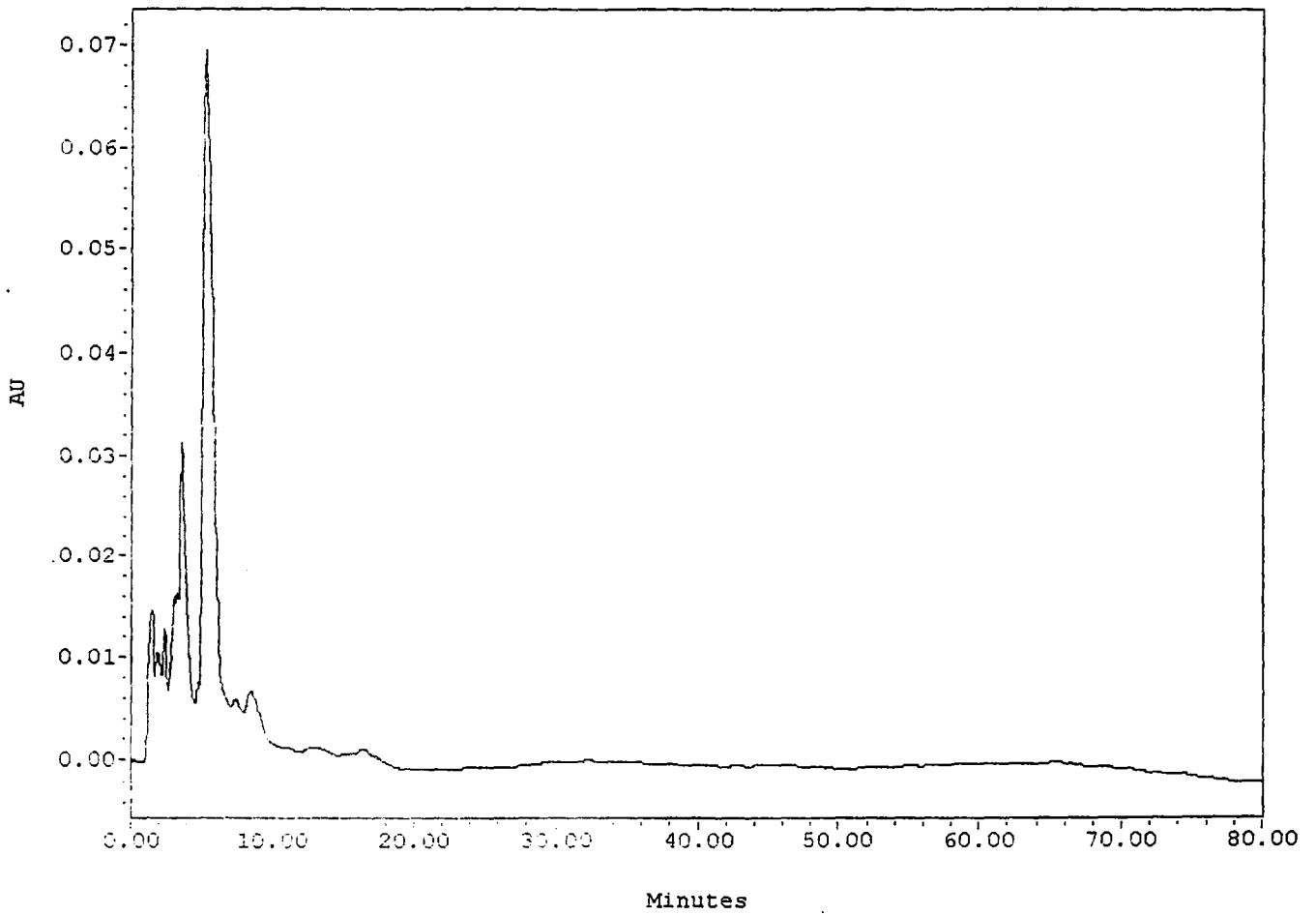
รูปที่ 3 แสดงโครมาโตแกรมของ fraction C



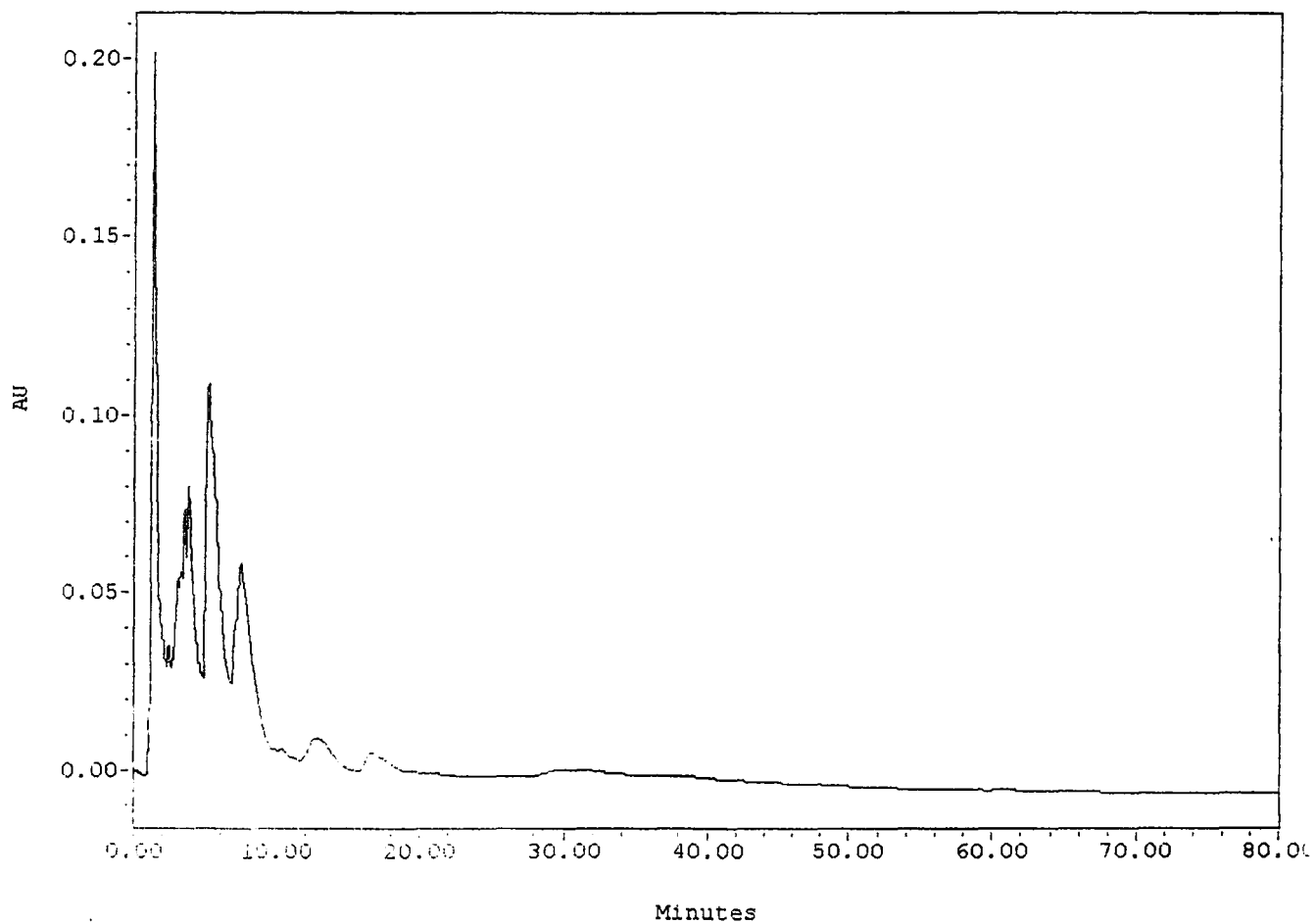
รูปที่ 4 แสดงโครมาโตแกรมของ fraction E



รูปที่ 5 แสดงโครมาโตแกรมของ fraction F



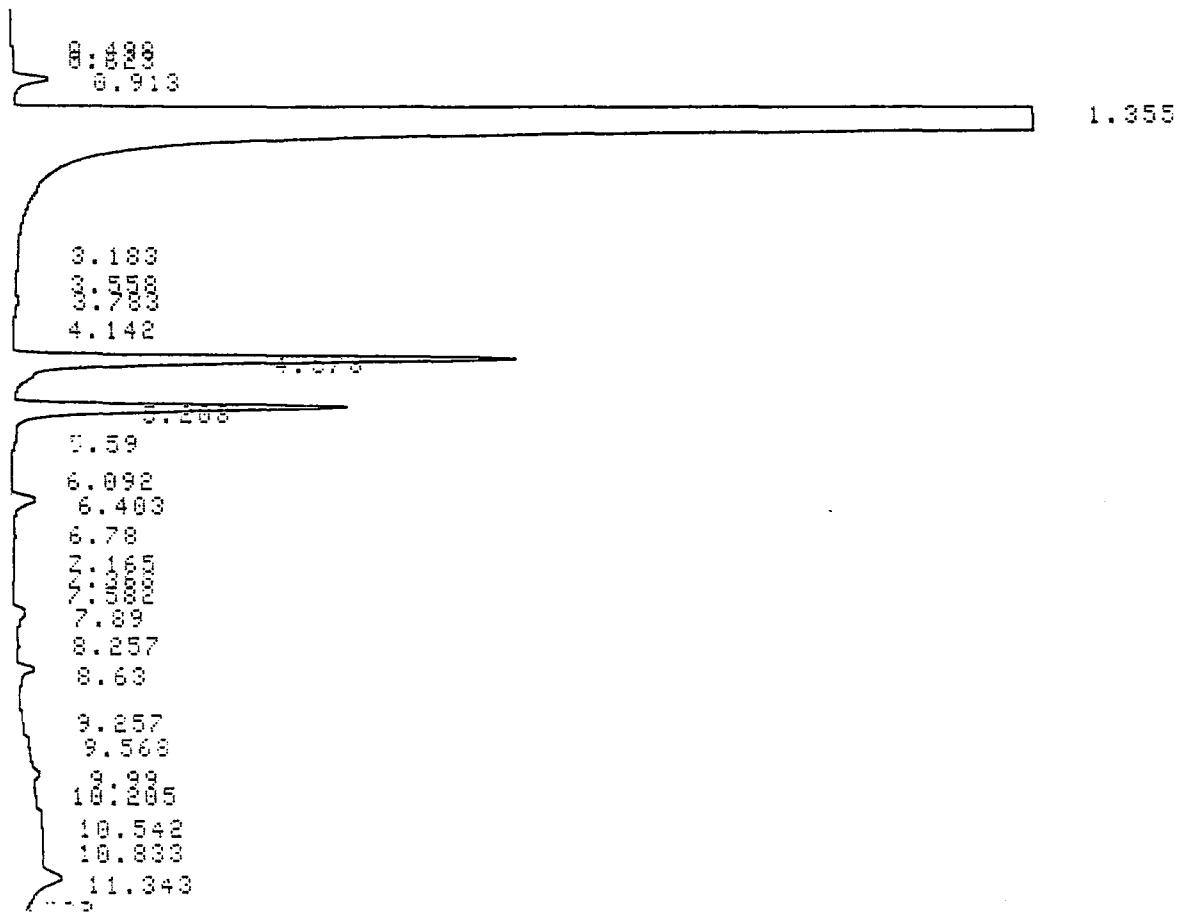
รูปที่ 6 แสดงโครมาโตแกรมของ fraction H



ภาคผนวก จ โครมาโตแกรมจากเครื่อง GC

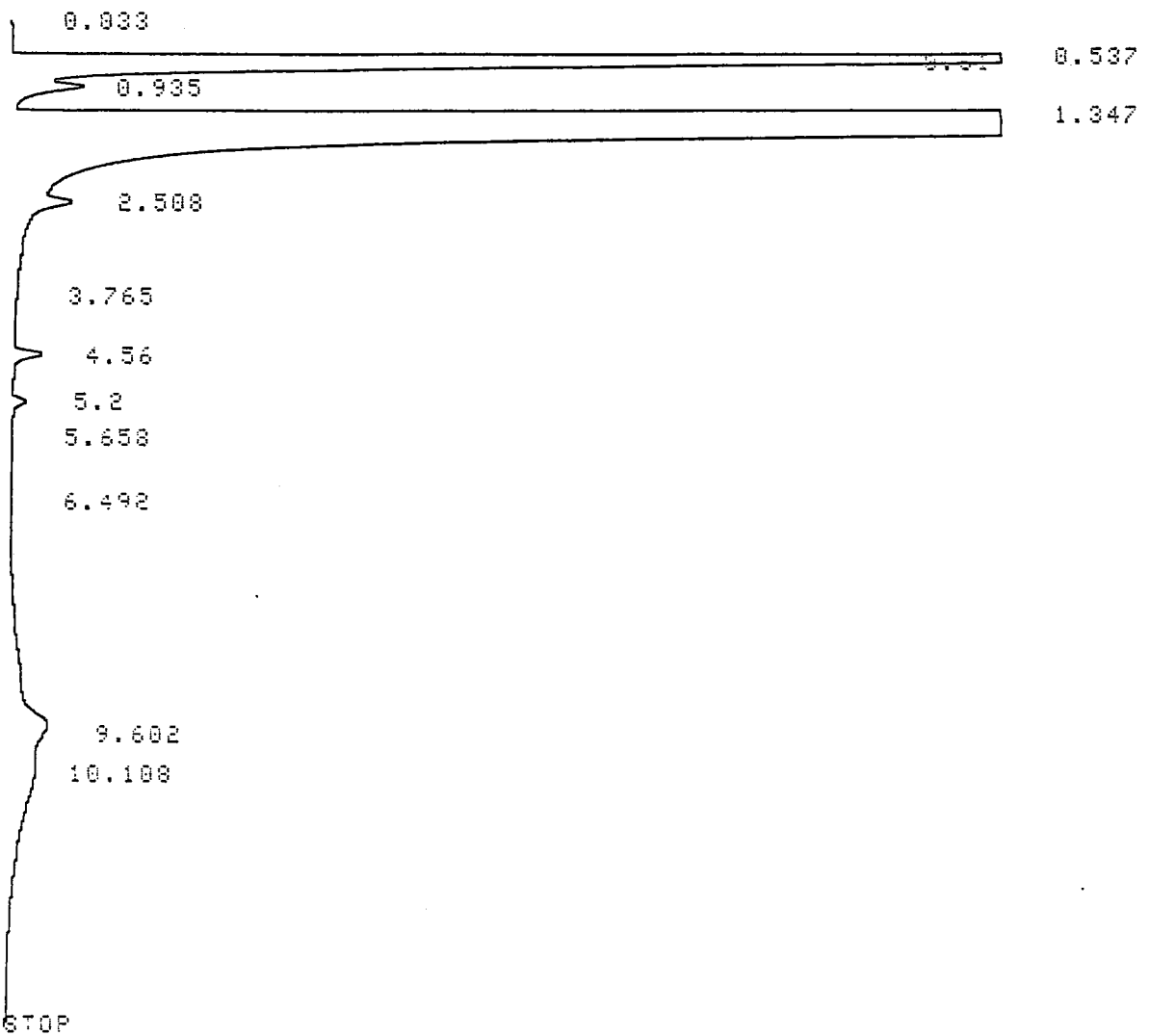
รูปที่ 1 แสดงโครมาโตแกรมของ fraction A

START



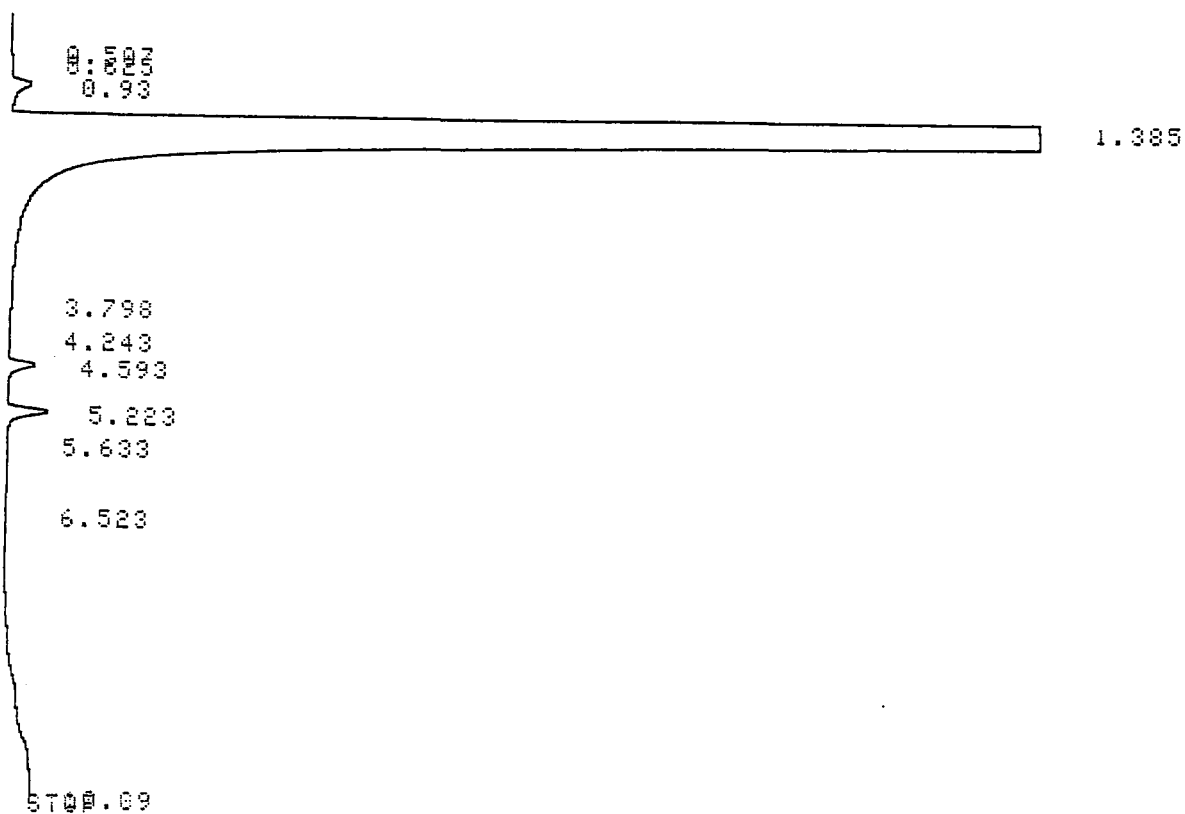
รูปที่ 2 แสดงโครมาโตแกรมของ fraction B

START



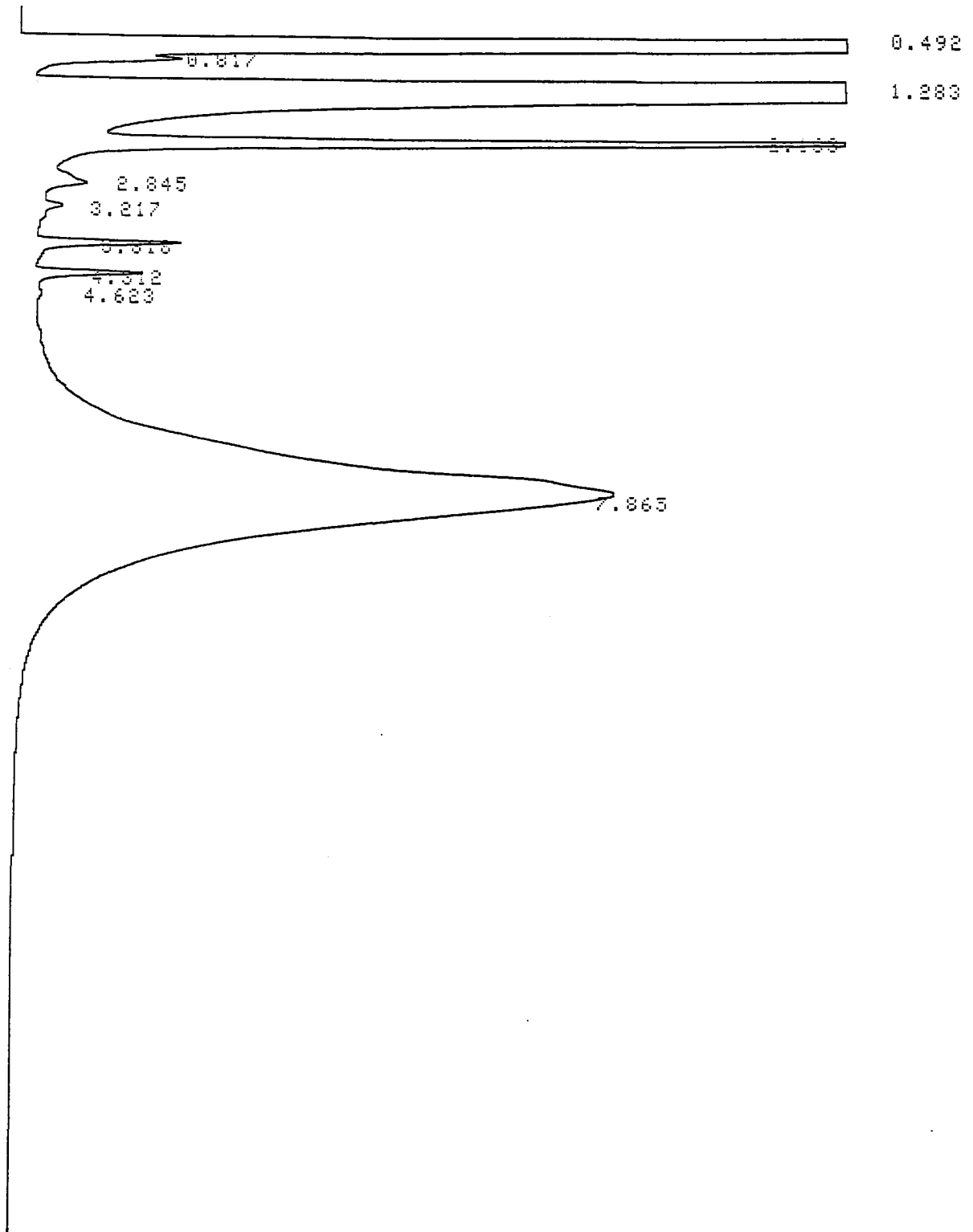
รูปที่ 3 แสดงโครมาโตแกรมของ fraction C

START



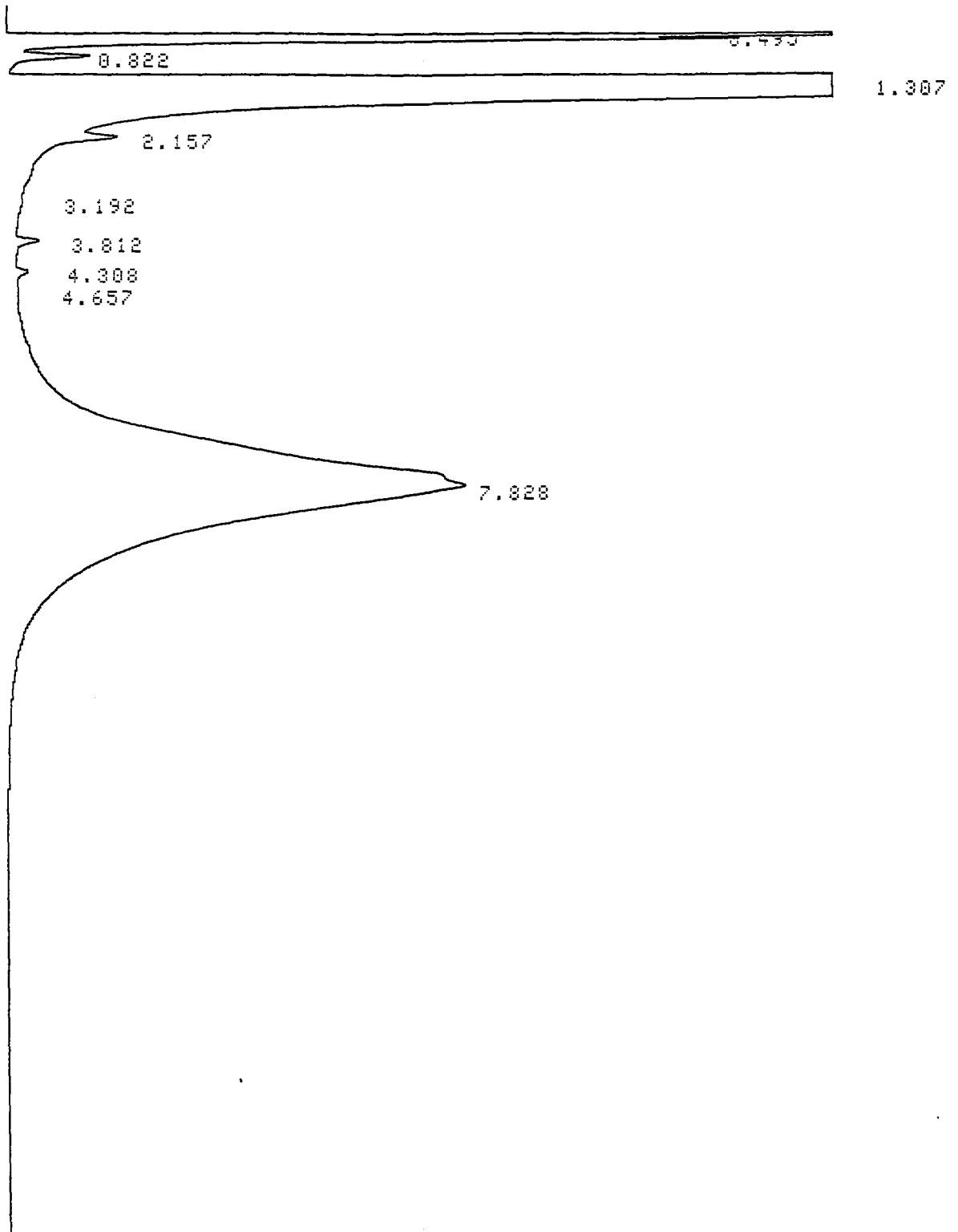
รูปที่ 5 แสดงโครมาโตแกรมของ fraction E

START

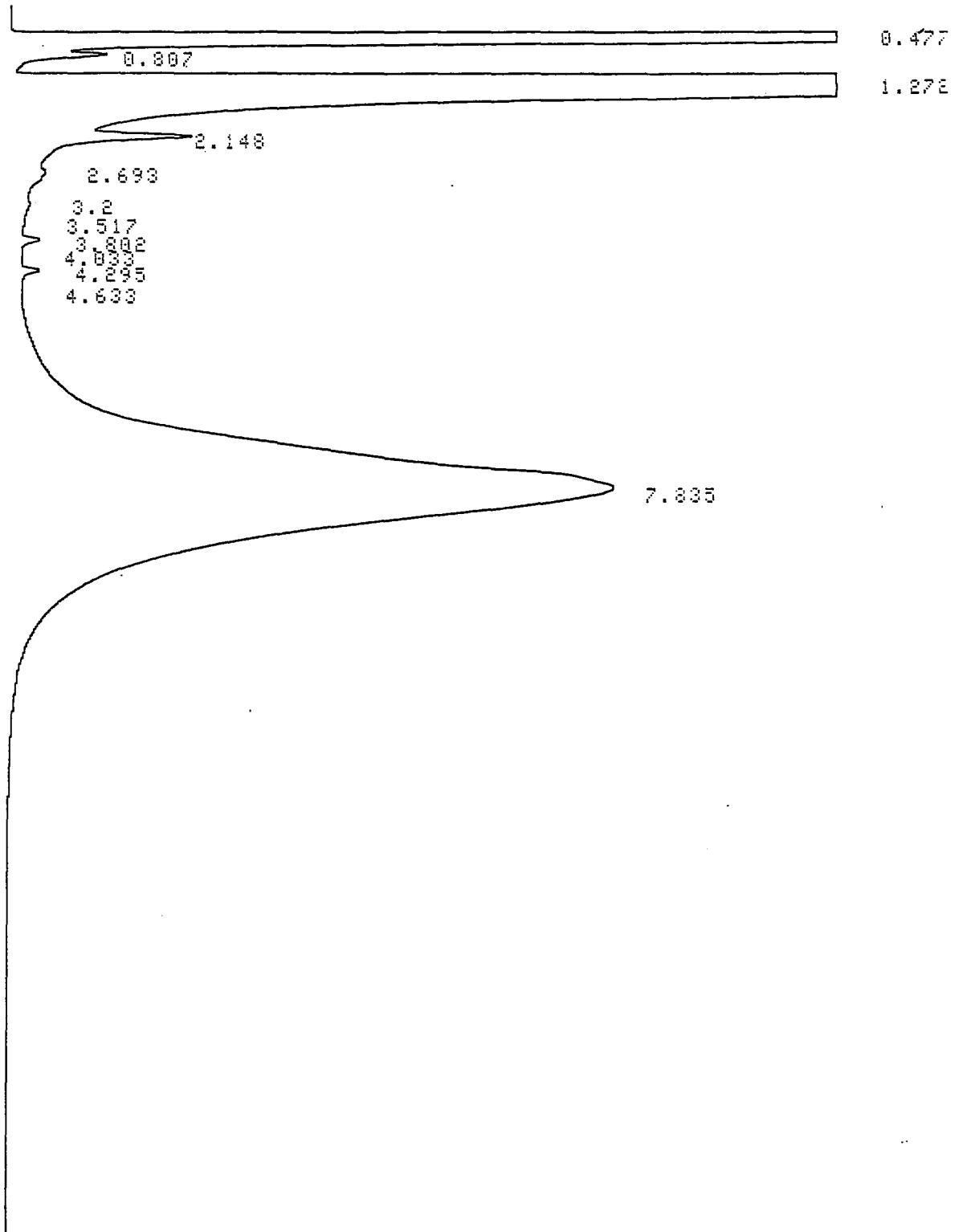


รูปที่ 6 แสดงโครมาโตแกรมของ fraction F

START

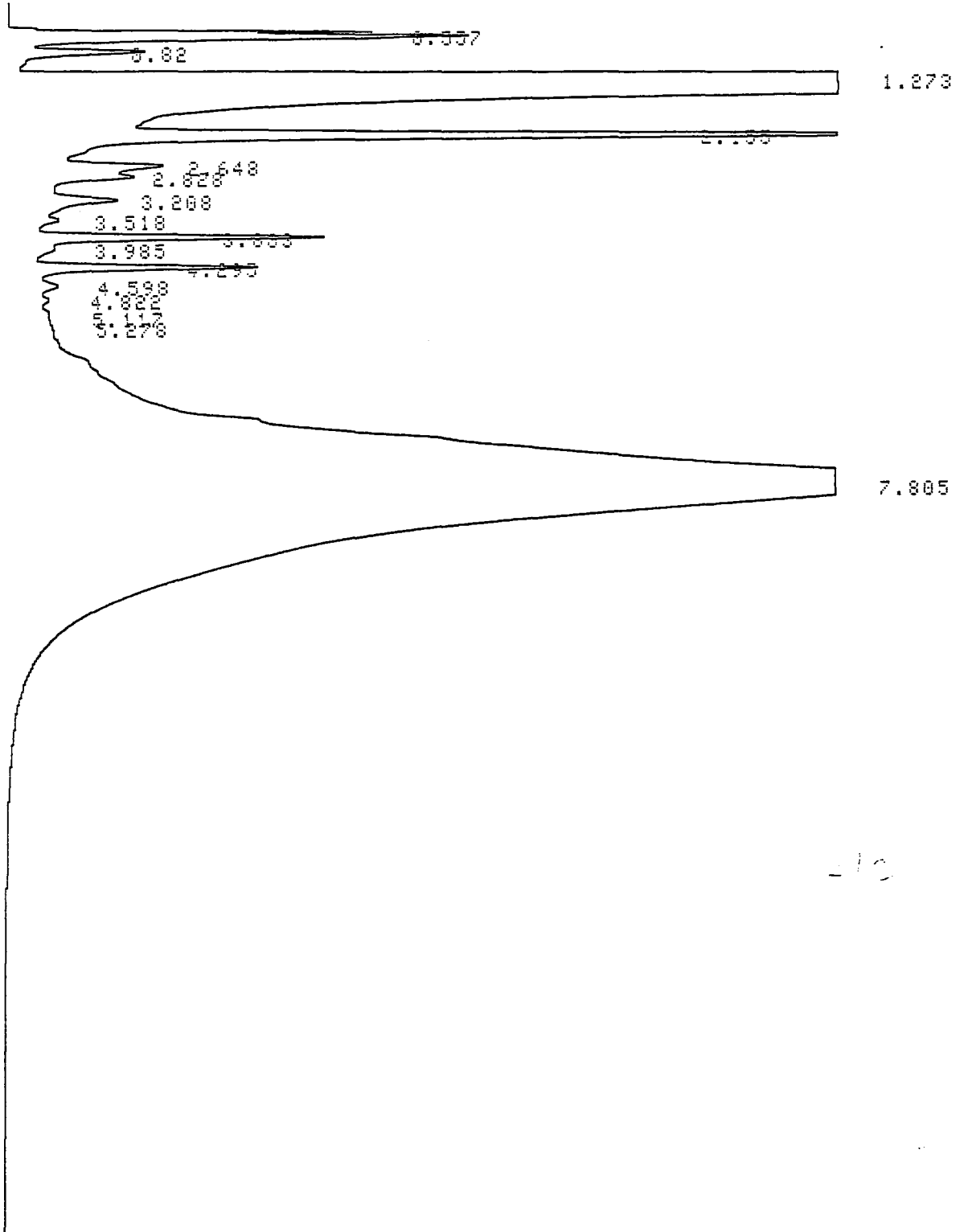


รูปที่ 7 แสดงโครมาโตแกรมของ fraction G



รูปที่ 8 แสดงโครมาโตแกรมของ fraction H

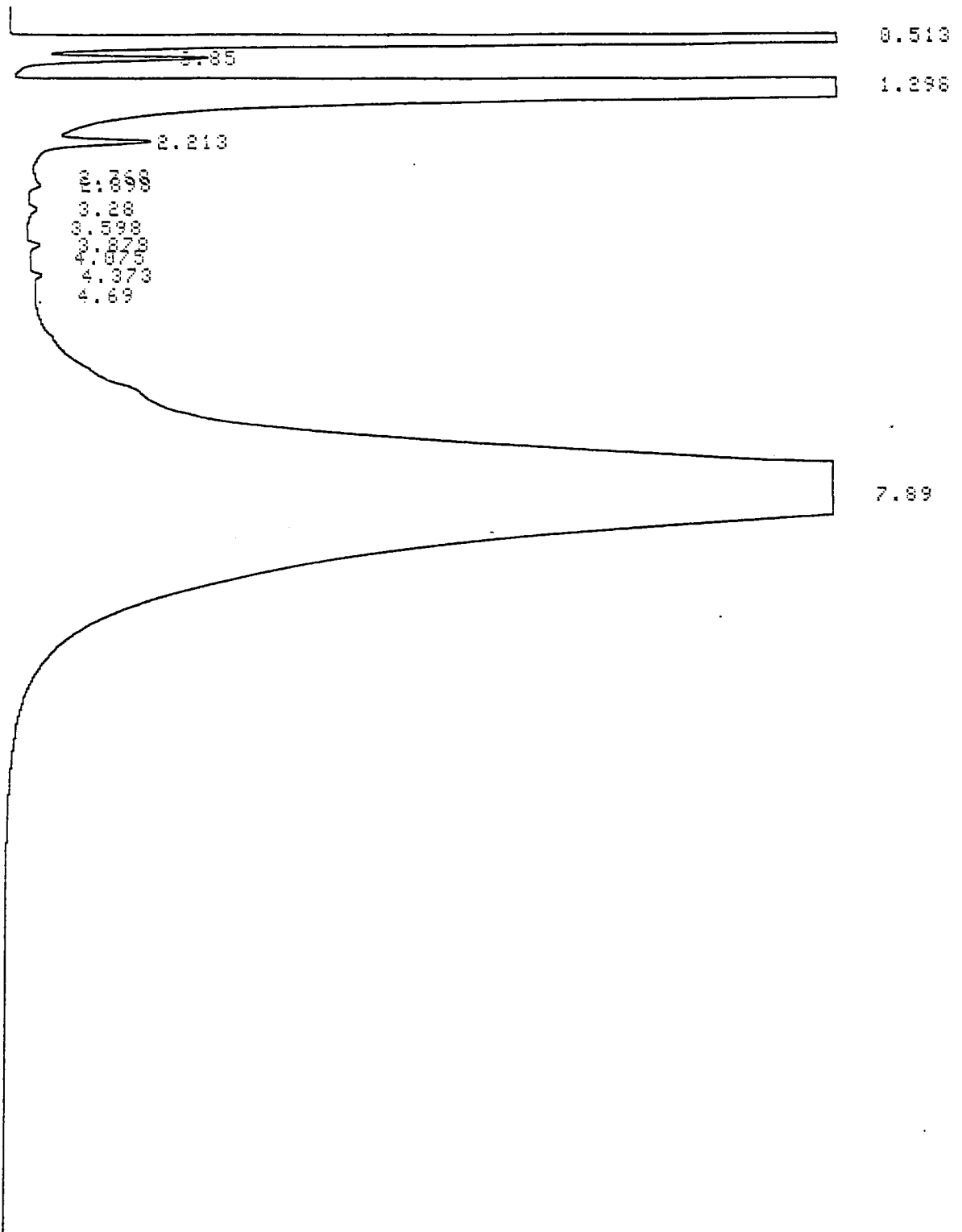
SIHRI



10

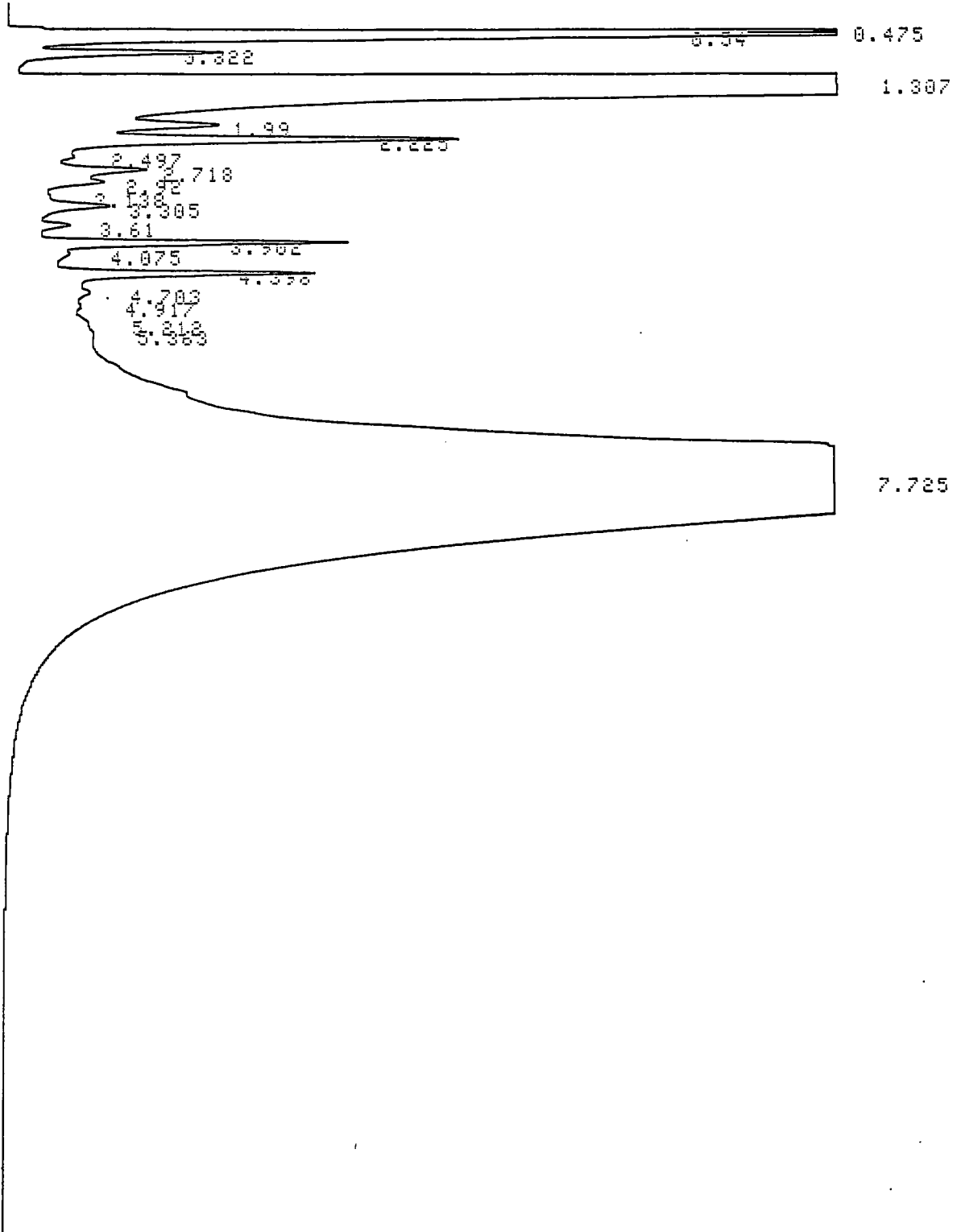
รูปที่ 9 แสดงโครมาโตแกรมของ fraction I

START



รูปที่ 11 แสดงโครมาโตแกรมของ fraction K

START



ภาคผนวก ฉ แสดงไดเมอร์ที่พบในยางรักญี่ปุ่น

ตารางแสดง สารประกอบไดเมอร์ที่พบจากการวิเคราะห์โดยเทคนิค

Liquid Solid Chromatography ของยางรักญี่ปุ่น

| ประเภทของสารประกอบ | สารประกอบที่ | ลักษณะโครงสร้าง | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ | R ₅ |
|--|--------------|-----------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Biphenyls | <u>15</u> | | OCH ₃ | - | - | - | - |
| | <u>16</u> | | C ₁₅ H ₃₁ | OCH ₃ | OCH ₃ | H | C ₁₅ H ₃₁ |
| | <u>17</u> | | OCH ₃ | OCH ₃ | C ₁₅ H ₃₁ | H | C ₁₅ H ₃₁ |
| | <u>18</u> | | H | C ₁₇ H ₃₆ | OCH ₃ | OCH ₃ | C ₁₅ H ₃₁ |
| | <u>19</u> | | - | - | - | - | - |
| | <u>19'</u> | | - | - | - | - | - |
| Dibenzofurans | <u>20a</u> | | H | C ₁₅ H ₃₁ | OCH ₃ | OCH ₃ | C ₁₅ H ₃₁ |
| | <u>20b</u> | | H | OCH ₃ | OCH ₃ | C ₁₅ H ₃₁ | C ₁₅ H ₃₁ |
| | <u>21a</u> | | OCH ₃ | OCH ₃ | C ₁₅ H ₃₁ | H | C ₁₅ H ₃₁ |
| | <u>21b</u> | | C ₁₅ H ₃₁ | OCH ₃ | OCH ₃ | H | C ₁₅ H ₃₁ |
| Nucleus-Side Chain C-C Bound Dimers | <u>22</u> | | OCH ₃ | OCH ₃ | C ₁₅ H ₃₁ | H | - |
| | <u>24</u> | | H | OCH ₃ | OCH ₃ | C ₁₅ H ₃₁ | - |
| | <u>26</u> | | H | C ₁₆ H ₃₁ | OCH ₃ | OCH ₃ | - |
| | <u>23</u> | | OCH ₃ | OCH ₃ | C ₁₅ H ₃₁ | H | - |
| | <u>25</u> | | H | OCH ₃ | OCH ₃ | C ₁₅ H ₃₁ | - |
| | <u>27</u> | | H | C ₁₅ H ₃₁ | OCH ₃ | OCH ₃ | - |
| Side Chain Oxidized Dimers | <u>28</u> | | R' | C ₁₅ H ₃₁ | - | - | - |
| | <u>29</u> | | R' | C ₁₅ H ₃₁ | - | - | - |
| | <u>30</u> | | C ₁₅ H ₃₁ | R' | - | - | - |
| | <u>31a</u> | | C ₁₅ H ₃₁ | R' | - | - | - |
| | <u>32a</u> | | R' | C ₁₅ H ₃₁ | - | - | - |
| | <u>31b</u> | | C ₁₅ H ₃₁ | R' | - | - | - |
| | <u>32b</u> | | R* | C ₁₅ H ₃₁ | - | - | - |

| ประเภทของสารประกอบ | สารประกอบที่ | ลักษณะโครงสร้าง | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ | R ₅ |
|--------------------|--------------|-----------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------|----------------|----------------|
| Side Chain | <u>33</u> | | R* | C ₁₅ H ₃₁ | - | - | - |
| Oxidize] Dimers | <u>34</u> | | C ₁₆ H ₃₁ | R* | - | - | - |

หมายเหตุ R* = -(CH₂)₇CH(OH)C₇H₁₅