

第三章 結果與討論

第一節 毛忍冬花化學成分分析

一、毛忍冬花化學成分之結構鑑定

由毛忍冬的正己烷抽出物共分離了六個化合物，分別敘述如下：

(一) Compound (nonacosane) $C_{29}H_{60}$ (17)

化合物 H-3 及 H-4 由正己烷層中分離得到，為白色粉片狀結晶，熔點 52~54，其 TLC 片經展開液正己烷展開後之 R_f 值為 0.86

由分子離子峰 m/z 408(0.7)，規律的裂片(依序減 14)，為烴烷類化合物特有的 peak 情形。NMR 光譜只見到甲基與長鏈 - $(CH_2)_n$ - 的吸收，綜合上述資料與文獻值⁽⁵⁶⁾比對，確認此化合物之結構為

Nonacosane 分子式為 $C_{29}H_{60}$ ，其結構為： $CH_3 - (CH_2)_{27} - CH_3$

(二) Compound (hentriacontane) $C_{31}H_{64}$ (18)

化合物 H-9、10、11 及 H-16、17 由正己烷層中得到，為白色粉片狀結晶。熔點分別為 51~53。

其 TLC 片經展開液正己烷展開後之 R_f 值為 0.625，分子離子峰

【 M^+ 】 m/z 436 (0.15)，規律的裂片(依序斷 CH_2)，為烴烷類化合物

的特徵 peak 情形。

$^1\text{H-NMR}$ 光譜圖 (圖4; CDCl_3) 顯示 0.82 (3H,t) 為長鏈末端甲基之吸收訊號, 1.23 (40H,s.br) 為長鏈 methylene ($-\text{CH}_2-$) 的吸收訊號, 2.32 (2H,t) 為H-2的吸收訊號。

$^{13}\text{C-NMR}$ 光譜 (圖5; CDCl_3) 顯示 14.1為長鏈末端甲基碳的吸收訊號, 22.4 29.7為鏈 methylene ($-\text{CH}_2-$) 的吸收訊號。

綜合上述資料與文獻⁽⁵⁶⁾值比對, 確認此化合物之結構為

hentriacontane分子式為 $\text{C}_{31}\text{H}_{64}$, 其結構如下所示:



表 1 Compound II NMR Data

No. of C	d^{13}C	No. of H	^1H , J(Hz)
1	C1	1	
2	C2	2	1.234
3		3	
4		4	
5	C3		0.88

(三) Compound (octacosanyl hexadecanoate) (19)

Compound 為白色固體顆粒, 熔點68 68.5 , 可溶於 CHCl_3 , 其TLC片經展開溶媒 (benzene : EtoAc = 6 : 1) 展開後, 噴 10 % H_2SO_4 溶液, 加熱後呈一粉紅色點, 推測可能為脂肪酸化合物。

IR光譜(圖6)顯示 ν_{\max} (KBr) cm^{-1} : 在 1734 cm^{-1} 處有類的carbonyl group之特性吸收, 1181 cm^{-1} 為C-O-C伸展振動性之吸收。

EIMS(圖7)(m/z %)顯示分子量為648(M^+), 推定其分子式為 $\text{C}_{44}\text{H}_{88}\text{O}_2$, 而 m/z 257及410的裂片顯示此化合物為十六個碳的酸 hexadecanoic acid ($[M^+]$ m/z 256)與二十八個碳的醇 n-octacosanol ($[M^+]$ m/z 410)構成的長鏈脂肪酸酯類。

$^1\text{H-NMR}$ 光譜(圖8)顯示: 在 δ 0.86處有一triplet, 為 CH_3 之訊號, δ 1.23為長鏈 CH_2 之訊號。在 δ 4.03處有一triplet, 顯示為-OCO group (ester) 旁之 CH_2 的吸收訊號, 另外在 δ 2.26亦為triplet, 顯示為carbonyl group旁之 CH_2 的吸收訊號。

$^{13}\text{C-NMR}$ 光譜(圖9)顯示: 在 δ 174.0為carbonyl group訊號, δ 64.4為ester group旁之 CH_2 碳的訊號, δ 34.4為carbonyl group旁之 CH_2 碳的訊號, δ 29.7為長鏈 CH_2 之訊號, δ 14.1則為 CH_3 碳的訊號。

綜合以上光譜資料並參考文獻⁽⁵⁷⁾, 推定此化合物為octacosanyl hexadecanoate, 其結構如下所示:

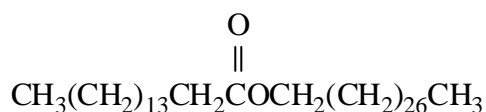


表2 Compound II 之 NMR Data

No.of C	¹³ C-NMR	¹ H-NMR (mult , J _{HZ})
C-1	175.0	
C-2	34.4	2.26t , J=7.46 , 7.3
C-26 ; C-18	14.10	0.86t ,
C-1	64.4	4.03t , J=6.6 , 6.5

(四) Compound (mixture of phytosterol) (20)

Compound 為白色粉狀結晶，熔點139-141，可溶於CHCl₃。其TLC片經展開溶媒（hexane：EtOH = 4：1）展開後，噴10% H₂SO₄溶液，加熱後呈一紅色點，經與β-sitosterol標準品比較TLC之R_f值相同，推測可能為固醇類化合物。

IR光譜（圖10）顯示 ν_{\max} (KBr) 在3418cm⁻¹處有hydroxy group的特性吸收；在2923及2850 cm⁻¹為CH₃伸展振動的特性吸收；在1465 cm⁻¹為CH₂彎曲振動的特性吸收；1378 cm⁻¹為CH₃彎曲振動的特性吸收；1061 cm⁻¹為C-O-C伸展振動的特性吸收。

EIMS圖譜（圖11）顯示m/z 400 (M⁺)、412 (M⁺) 及414 (M⁺)，分別為三個化合物之分子離子峰（即分子量），其分子式

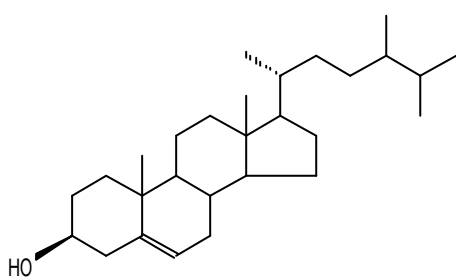
分別為 $C_{28}H_{48}O$, $C_{29}H_{48}O$ 及 $C_{29}H_{50}O$ 。

1H -NMR光譜 (圖12) 在 δ 5.31處有一doublet, 顯示有三取代之雙鍵, 可標定為H-6質子的訊號。 δ 3.49處有一multiplet, 顯示為H-3質子的訊號。 δ 4.98及 δ 5.14分別為支鏈雙鍵H-22及H-23質子的訊號。 0.66 2.26 (m) 為植物固醇特有訊號。

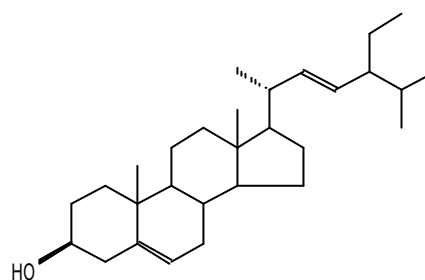
^{13}C -NMR光譜 (圖13) 顯示 δ 141.4及122.3分別為環雙鍵C-5及C-6之碳原子訊號, δ 138.9及129.9則為支鏈雙鍵C-22及C-23之碳原子訊號, δ 72.4為帶-OH基之C-3碳原子訊號。

綜合以上光譜資料, 並參考文獻⁽⁵⁹⁻⁶⁰⁾, 得知此為由campesterol, stigmasterol及 β -sitosterol混合之化

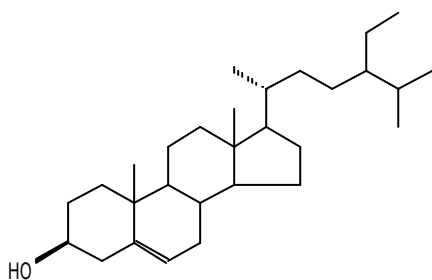
合物, 其中 β -sitosterol為主成分。其結構如下所示:



Campesterol(21)



Stigmasterol(22)



β -sitosterol(23)

表 3 Compound IV 之 NMR Data

No. of C	d ¹³ C	d ¹³ C literature data ⁽⁶⁰⁾	No. of H	¹ H, J(Hz)	¹ H, J(Hz) literature data ⁽⁵⁹⁾
1	37.1	37.1	1		
2		31.5	2		
3	72.4	71.5	3	3.49 m	3.52 m
4	42.9	42.1	4		
5	141.4	140.8	5		
6	122.3	121.7	6	5.3	5.35d, J=5.1
7	30.3	31.8	7		
8	32.3	31.8	8		
9		49.9	9		
10		36.3	10		
11		21.0	11		
12	39.7	39.6	12		
13	40.4	42.1	13		
14	57.5	56.5	14		
15		24.2	15		
16		28.1	16		
17	56.7	55.8	17		
18	12.7	11.8	18	0.66 s	0.68 s
19	19.6	19.3	19		1.01s
20		36.0	20		
21		18.7	21		
22	138.9	33.8 ; 138.3	22		5.01 dd , J=15.0 , 8.7
23	129.9	26.0 ; 129.3	23		5.15 dd , J=15.0 , 8.4
24	46.4	45.6	24		
25	29.5	29.5	25		
26	19.4	19.4	26	0.79	
27	20.0	19.7	27	0.77	
28		23.9	28		
29	12.9	11.9	29	0.80 t, J=6.8	

(五) Compound (tetracosanoic acid) (24)

Compound 為白色片狀結晶，熔點48 ~ 50.2 ，其TLC片經溶媒(benzene : Etoac = 4 : 1)展開後 R_f 值為0.6, 紫外光燈254 ~ 366nm 內不吸光。紅外線光譜(圖15)顯示 3427cm^{-1} 為羥基的吸收訊號， 2917cm^{-1} 、 2849cm^{-1} 為飽和碳氫的吸收， 1701cm^{-1} 為carbonyl group (C=O) 的吸收。

$^1\text{H-NMR}$ 光譜圖(圖17 ; CDCl_3) 顯示 0.88 (3H,t) 為長鏈末端甲基之吸收訊號， 1.23 (40H,s. br) 為長鏈methylene ($-\text{CH}_2-$) 的吸收訊號， 2.32 (2H,t) 為H-2的吸收訊號。

$^{13}\text{C-NMR}$ 光譜(圖18 ; CDCl_3) 顯示 13.8 為長鏈末端甲基碳的收訊號， 22.4 ~ 33.8 為鏈methylene ($-\text{CH}_2-$) 的吸收訊號 179.8 為carboxyl carbon (C=O) 的吸收訊號。

綜合上述資料與文獻⁽⁶¹⁾值比對，確認此化合物之結構為tetracosanoic acid，分子式為 $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}_2$ ，其結構如下所示：

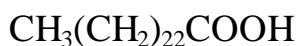


表 4 Compound V NMR Data

No. of C	$d^{13}\text{C}$	No. of H	^1H , J(Hz)
24	13.9	24	0.86 t , J=6.1
3~23	29.5	3~23	1.23 t
2	33.8	2	2.33 t , J=7.28
3	31.7	3	1.6 t , J=7.12
1	179.8	1	

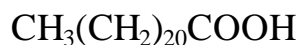
(六) Compound docosanoic acid $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$ (25)

Compound 為白色片狀結晶，熔點 46~47.8 ，其 TLC 片經溶媒系統 (Hexane : EtOAc = 4 : 1) 展開後Rf值為0.31。

EIMS (圖 19) (m/z %) : 55 (100) , 60 (96) , 73 (87) , 83 (42) ,
97 (19) , 111 (4) , 129 (11) , 213 (4.46) ,
256 (2.48) , 284 (1) , 340 (0.71)

綜合上述資料與文獻⁽⁶¹⁾值比對，確認此化合物之結構為

docosanoic acid 分子式為 $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_2$ ，其結構如下所示：



二、毛忍冬花化學成分之物理性質

(一)Compound I (nonacosane) $C_{29}H_{60}$ (17)

- 1、白色粉片狀結晶
- 2、mp : 52~54
- 3、TLC 之 $R_f=0.86$, 展開液為正己烷

EIMS m/z (%)(rel. int.) :

(H-3) 408[M^+](0.5), 239(0.5), 182(1), 155(2), 127(3), 113(5), 97(18),
85(27), 71(95), 57(100). (圖 1)

(H-4) 408[M^+](0.7), 239(0.8), 183(1.3), 155(2.2), 155(2), 127
(4), 113(6), 97(17), 85(54), 71(50), 57(100). (圖 2)

(二)Compound II(hentriacontane) $C_{31}H_{64}$ (18)

- 1、白色粉片狀結晶
- 2、mp : 51~53
- 3、TLC : $R_f = 0.625$, 展開液為正己烷
- 4、EIMS m/z (%)(rel. int.) :

(H-9 10 11): 436 [M^+] (0.1), 408(1), 337(1.0), 225(1.2), 169(2.4),
155(3), 137(5), 113(7), 99(11), 85(42), 71(79), 69(100), 57(100).

(H-16) : 436[M^+](0.2), 408(3), 323(1), 225(3), 197(4), 183(5),

168(7), 154(8), 141(8), 127(10), 113(14), 99(22), 85(39),
71(61), 57(100).

(H-17) : 436[M⁺](0.2), 408(0.9), 225(0.7), 169(2), 155(2), 141(3),

127(5), 113(6.4), 97(21), 85(38), 71(100), 57(73) (圖 3)

5、¹H-NMR (CDCl₃ 200MHz) (圖 4)

¹³C-NMR (CDCl₃, 50MHz) (圖 5)

(三) Compound (octacosanyl hexadecanoate) (19)

1、白色固体結晶 (CHCl₃)

2、mp : 68~68.5

3、TLC : R_f = 0.89 , 展開液為 bezene : EtOAc = 6 : 1

4、IR (圖 6) ν_{\max} (KBr) cm⁻¹ : 2918 , 2849 , 1734 , 1459 , 1181 ,
716。

5、EIMS (圖 7) *m/z*(%)(rel. int.) : 648(3), 409(0.4), 396(0.11), 341(6),
297(0.18), 97(27), 71(59), 57(100)

6、¹H-NMR (CDCl₃ 200MHz) (圖 8)

¹³C-NMR (CDCl₃, 50MHz) (圖 9)

(四)、Compound (mixture of phytosterol) (20)

1、白色粉狀結晶 (CHCl₃)

2、mp : 141~143

3、TLC Rf=0.38 展開液為 bezene : EtOAc=8 : 1

4、IR (圖 10) ν_{\max} (KBr) cm^{-1} : 3418 , 2923 , 2850 , 1705 ,
1465 , 1377 , 1061。

5、EIMS (圖 11) $m/z(\%)(\text{rel. int.})$: 414(21), 412(13), 271(12) ,
255(17), 213(11), 159(17), 145(29), 95(46), 55(100)
81(54), 69(55).

6、 ^1H -NMR (CDCl_3 200MHz) (圖 12)

^{13}C -NMR (CDCl_3 、 50MHz) (圖 13)

HMQC (CDCl_3) (圖 14)

(五)、Compound tetracosanoic acid (24) $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{22}\text{-COOH}$

1、白色粉狀

2、mp : 48~50.2

3、TLC : Rf = 0.6 , 展開液為 bezene : EtOAc = 4 : 1

4、IR (圖 15) ν_{\max} (KBr) cm^{-1} : 3448 , 3427 , 2917 , 2848 , 1701 ,
1465 , 1050 , 1028。

5、EIMS (圖 16) $m/z(\%)(\text{rel. int.})$: 60(100), 73(97), 55(90), 57(87),
83(23), 97(25), 111(11), 129(30), 213(12),
256(25), 284(5), 368(0.1).

6、 ^1H -NMR (CDCl_3 、 200MHz) (圖 17)

^{13}C -NMR (CDCl_3 、 50MHz) (圖 18)

(六)、Compound docosanoic acid(25) $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{20}\text{-COOH}$

1、白色粉狀

2、mp : 46~47.8

3、TLC : Rf = 0.31 展開液為 hexane : EtOAc=4 : 1

4 EIMS (圖 19) m/z (%)(rel. int.): 55(100), 60(96), 73(87), 83(42), 97(19), 111(4), 129(11), 213(5), 256(3), 284(1), 340(0.7).