

## 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<sup>(56)</sup>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;  $\text{CDCl}_3$ ) 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;  $\text{CDCl}_3$ ) 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<sup>(56)</sup>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	$\text{d}^{13}\text{C}$	No. of H	$^1\text{H}$ , 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 $\text{CHCl}_3$ , 其TLC片經展開溶媒 ( benzene : EtoAc = 6 : 1 ) 展開後, 噴 10 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 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 $\nu_{\max}$ (KBr) $\text{cm}^{-1}$ : 在 $1734\text{ cm}^{-1}$ 處有類的carbonyl group之特性吸收,  $1181\text{ cm}^{-1}$ 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 $\delta$ 0.86處有一triplet, 為 $\text{CH}_3$ 之訊號,  $\delta$  1.23為長鏈 $\text{CH}_2$ 之訊號。在 $\delta$  4.03處有一triplet, 顯示為-OCO group (ester) 旁之 $\text{CH}_2$ 的吸收訊號, 另外在 $\delta$  2.26亦為triplet, 顯示為carbonyl group旁之 $\text{CH}_2$ 的吸收訊號。

$^{13}\text{C-NMR}$ 光譜(圖9)顯示: 在 $\delta$  174.0為carbonyl group訊號,  $\delta$  64.4為ester group旁之 $\text{CH}_2$ 碳的訊號,  $\delta$  34.4為carbonyl group旁之 $\text{CH}_2$ 碳的訊號,  $\delta$  29.7為長鏈 $\text{CH}_2$ 之訊號,  $\delta$  14.1則為 $\text{CH}_3$ 碳的訊號。

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

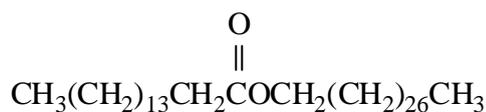


表2 Compound II 之 NMR Data

No.of C	<sup>13</sup> C-NMR	<sup>1</sup> H-NMR ( mult , J <sub>HZ</sub> )
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CHCl<sub>3</sub>。其TLC片經展開溶媒（hexane：EtOH = 4：1）展開後，噴10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液，加熱後呈一紅色點，經與β-sitosterol標準品比較TLC之R<sub>f</sub>值相同，推測可能為固醇類化合物。

IR光譜（圖10）顯示  $\nu_{\max}$  (KBr) 在3418cm<sup>-1</sup>處有hydroxy group的特性吸收；在2923及2850 cm<sup>-1</sup>為CH<sub>3</sub>伸展振動的特性吸收；在1465 cm<sup>-1</sup>為CH<sub>2</sub>彎曲振動的特性吸收；1378 cm<sup>-1</sup>為CH<sub>3</sub>彎曲振動的特性吸收；1061 cm<sup>-1</sup>為C-O-C伸展振動的特性吸收。

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

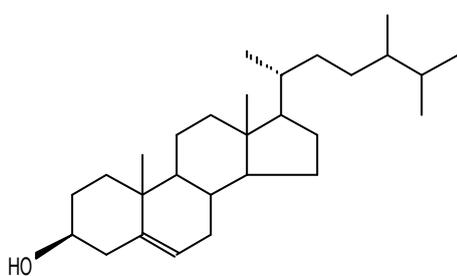
分別為 $C_{28}H_{48}O$  ,  $C_{29}H_{48}O$ 及 $C_{29}H_{50}O$ 。

$^1H$ -NMR光譜 (圖12) 在 $\delta$  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。 $\delta$  3.49處有一multiplet, 顯示為H-3質子的訊號。 $\delta$  4.98及 $\delta$  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。

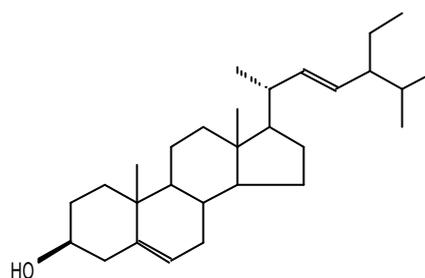
$^{13}C$ -NMR光譜 (圖13) 顯示 $\delta$ 141.4及122.3分別為環雙鍵C-5及C-6之碳原子訊號,  $\delta$ 138.9及129.9則為支鏈雙鍵C-22及C-23之碳原子訊號,  $\delta$ 72.4為帶-OH基之C-3碳原子訊號。

綜合以上光譜資料, 並參考文獻<sup>(59-60)</sup>, 得知此為由campesterol, stigmasterol及 $\beta$ -sitosterol混合之化

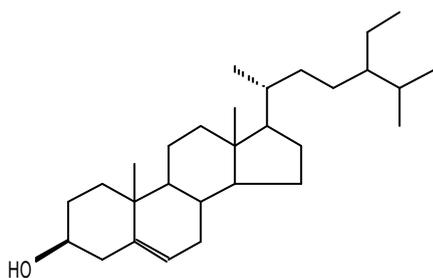
合物, 其中 $\beta$ -sitosterol為主成分。其結構如下所示:



Campesterol( 21 )



Stigmasterol( 22)



$\beta$ -sitosterol( 23 )

表 3 Compound IV 之 NMR Data

No. of C	d <sup>13</sup> C	d <sup>13</sup> C literature data <sup>(60)</sup>	No. of H	<sup>1</sup> H , J(Hz)	<sup>1</sup> H , J(Hz) literature data <sup>(59)</sup>
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 ,
23	129.9	26.0 ; 129.3			J=15.0 , 8.7
24	46.4	45.6	23		5.15 dd ,
25	29.5	29.5			J=15.0 , 8.4
26	19.4	19.4	24		
27	20.0	19.7	25		
28		23.9	26	0.79	
29	12.9	11.9	27	0.77	
			28		
			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 $3427\text{cm}^{-1}$ 為羥基的吸收訊號， $2917\text{cm}^{-1}$ 、 $2849\text{cm}^{-1}$ 為飽和碳氫的吸收， $1701\text{cm}^{-1}$ 為carbonyl group ( C=O ) 的吸收。

$^1\text{H-NMR}$  光譜圖(圖17;  $\text{CDCl}_3$ )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;  $\text{CDCl}_3$ )顯示 13.8為長鏈末端甲基碳的吸收訊號， 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<sup>(61)</sup>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：

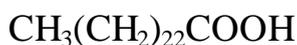


表 4 Compound V NMR Data

No. of C	$d^{13}\text{C}$	No. of H	$^1\text{H}$ , 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	

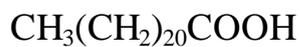
(六) Compound docosanoic acid  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$  ( 25 )

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<sup>(61)</sup>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<sup>+</sup>](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、<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub> 200MHz) (圖 4)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50MHz) (圖 5)

(三) Compound ( octacosanyl hexadecanoate ) ( 19 )

1、白色固体結晶 ( CHCl<sub>3</sub> )

2、mp : 68~68.5

3、TLC : R<sub>f</sub> = 0.89 , 展開液為 bezene : EtOAc = 6 : 1

4、IR (圖 6)  $\nu_{\max}$  (KBr) cm<sup>-1</sup> : 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、<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub> 200MHz) (圖 8)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50MHz) (圖 9)

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

1、白色粉狀結晶 ( CHCl<sub>3</sub> )

2、mp : 141~143

- 3、TLC Rf=0.38 展開液為 bezene : EtOAc=8 : 1
- 4、IR (圖 10)  $\nu_{\max}$  (KBr)  $\text{cm}^{-1}$  : 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、 $^1\text{H}$ -NMR (  $\text{CDCl}_3$  200MHz ) ( 圖 12 )  
 $^{13}\text{C}$ -NMR (  $\text{CDCl}_3$ 、 50MHz ) ( 圖 13 )  
HMQC (  $\text{CDCl}_3$  ) ( 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)  $\nu_{\max}$  (KBr)  $\text{cm}^{-1}$  : 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、 $^1\text{H}$ -NMR (  $\text{CDCl}_3$ 、 200MHz ) ( 圖 17 )  
 $^{13}\text{C}$ -NMR (  $\text{CDCl}_3$ 、 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 )  $m/z(\%)(\text{rel. int.})$ : 55(100), 60(96), 73(87), 83(42), 97(19), 111(4), 129(11), 213(5), 256(3), 284(1), 340(0.7).