

吸收。当Fe(Ⅱ)被小肠上部的黏膜细胞吸收后,又被氧化成Fe(Ⅲ),并与去铁蛋白结合形成铁蛋白存在于肠上皮细胞。因此,口服补铁剂必须在肠胃系统不被水解才能被吸收。实验表明,PSPFe的水溶液稳定性良好,是比较理想的补铁剂。

当pH值小于3时PSPFe溶液中出现沉淀,说明在强酸性条件下PSPFe的结构被破坏,生成难溶物。人的胃液pH值大约在2~3,所以PSPFe作为口服液不应空腹服用。黄精多糖是黄精的主要药用成分,具有增强免疫功能、抗炎、抗病毒、补气、润肺、健脾、益胃等多种功能。实验证明酸性黄精多糖具有较高的免疫活性^[9],在制备PSPFe的过程中,中性的黄精多糖已转变为酸性多糖,使作为补铁剂的PSPFe在释放出铁以后,酸性黄精多糖还能够提供多方面的生物活性,这说明PSPFe是一种很有开发前景的生物活性补铁剂。

参考文献:

- [1] 计亮年,黄锦汪,莫庭焯,等.生物无机化学导论[M].广州:中山大学出版社,2001.
- [2] 董学卫,朱启忠,于秀敏,等.海带多糖铁配合物的合成及其生物利用度探讨[J].大连民族学院学报,2007,38(3):22-24.
- [3] 李玉贤,杨林莎.百合多糖铁(Ⅲ)配合物的制备及一般性质研究[J].华西药学杂志,2006,21(6):537-539.
- [4] 王宝琴,徐泽平,刘雪红.多糖铁复合物的研究进展[J].安徽农业科学,2007,35(23):7044-7046.
- [5] 鲁敬荣,郑泽宝.微波技术用于泰山黄精多糖的提取[J].食品科技,2006,8:124-126.
- [6] 石德成,张翼仲.葡萄糖对Fe(OH)微核表面络合作用的初步研究[J].生物化学与生物物理学报(英文版),1989,21(3):201-208.
- [7] 张晓红,博·格日勒图,昭日格图,等.高效液相色谱法对黄精多糖相对分子质量及组成的测定[J].色谱,2005,23(4):394-396.
- [8] 王凯平,张玉,戴立泉,等.当归多糖铁的溶出度和生物利用度的研究[J].中草药,2006,37(3):377-380.
- [9] 刘柳,郑芸,董群,等.黄精中的多糖组分及其免疫活性[J].中草药,2006,37(8):1132-1134.

爪哇脚骨脆的化学成分研究

李飞飞,柴兴云,徐正仁,任宏燕,屠鹏飞*

(北京大学药学院天然药物学系,北京 100083)

摘要:目的 研究爪哇脚骨脆*Casearia velutina*茎及枝条的化学成分。方法 采用多种现代色谱手段对其化学成分进行分离,利用理化性质并结合光谱数据鉴定化合物结构。结果 分离鉴定了9个化合物,分别为:丁香酸葡萄糖苷(I)、儿茶素(Ⅱ)、腺嘌呤核苷(Ⅲ)、(2*R*,3*S*,4*R*,5*R*)-直链肌醇(Ⅳ)、5-*p-trans*-coumaroylquinic acid(V)、3'-*O*-methylquercetin 3-*O*- α -*L*-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -*D*-glucopyranoside(VI)、(3*S*,6*R*)-*trans*-linalool-3,7-oxide glucoside(VII)、蔗糖(VIII)、果糖(Ⅸ)。结论 该9个化合物均为首次从爪哇脚骨脆中分离得到。

关键词:爪哇脚骨脆;大风子科;脚骨脆属;化学成分

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2008)07-0984-03

爪哇脚骨脆*Casearia velutina* Bl.系大风子科脚骨脆属植物,又名毛叶嘉赐树、爪哇嘉赐树。脚骨脆属植物多为小乔木或灌木,分布于美洲、非洲、亚洲和澳大利亚的热带和亚热带地区及太平洋岛屿。我国有11种,主要产于云南和海南^[1]。本属植物民间多用于腹泻、胃溃疡、炎症、病毒感染、发热和毒蛇咬伤的治疗^[2]。为了更好地开发利用爪哇脚骨脆药用资源,本实验对其化学成分进行了初步研究,从中分离得到的9个化合物,分别为:丁香酸葡萄糖苷(I)、儿茶素(Ⅱ)、腺嘌呤核苷(Ⅲ)、(2*R*,3*S*,4*R*,

5*R*)-直链肌醇(Ⅳ)、5-*p-trans*-coumaroylquinic acid(V)、3'-*O*-methylquercetin 3-*O*- α -*L*-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -*D*-glucopyranoside(VI)、(3*S*,6*R*)-*trans*-linalool-3,7-oxide glucoside(VII)、蔗糖(VIII)、果糖(Ⅸ),以上化合物均为首次从该植物中分得。

1 仪器与材料

X-4型显微熔点测定仪,Varian Unity-500型核磁共振仪(TMS为内标),(MDS SCIEX)QSTAR(ABI,USA)ESI-TOF质谱仪。Sephadex

收稿日期:2007-10-10

基金项目:教育部长江学者创新团队基金资助项目(985-2-063-112)

作者简介:李飞飞(1982-),女,广西桂林人,北京大学2002级本硕连读生,主要研究天然产物的化学成分及其活性。

Tel:(010)82801702 E-mail:ffli_2008@163.com

*通讯作者 屠鹏飞 Tel:(010)82802750 E-mail:pengfeitu@vip.163.com

LH-20 为 Pharmacia 公司产品, ODS 为默克公司产品, 薄层色谱及柱色谱硅胶均为青岛海洋化工厂产品, 其他试剂均为分析纯。

药材于2006年采自云南勐仑, 经西双版纳植物园崔景云工程师鉴定为爪哇脚骨脆 *C. velutina* Bl.。

2 提取和分离

爪哇脚骨脆干燥的茎及枝条 7 kg, 粉碎后用 80% 乙醇加热回流提取 3 次, 每次 1.5 h, 溶剂用量分别为 8、6、6 倍量, 提取液浓缩后得总浸膏 1.55 kg。浸膏混悬于适量水中, 依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 分别得到 29、56、134 g。正丁醇部分 (120 g) 经硅胶柱色谱分离, 以氯仿-甲醇 (10 : 1 ~ 2 : 1) 梯度洗脱, 得到 9 个组分 (Fr. 1 ~ Fr. 9)。Fr. 5 析出白色固体, 再用甲醇洗涤后剩余沉淀部分, 得到化合物 I (20 mg); Fr. 5 经硅胶柱色谱 [醋酸乙酯-乙醇 (40 : 1) 洗脱]、加压硅胶柱色谱 [石油醚-丙酮 (3 : 4) 洗脱] 得到化合物 II (40 mg); Fr. 6 经两次硅胶柱色谱分离 [氯仿-甲醇 (4 : 1)、醋酸乙酯-甲醇 (3 : 1) 洗脱], 再经加压硅胶柱色谱分离, 以氯仿-甲醇 (4 : 1) 洗脱, 得到化合物 III (30 mg); Fr. 8 析出白色固体, 再用甲醇溶液洗涤后剩余沉淀部分, 得到化合物 IV (15 mg); Fr. 7 经硅胶柱色谱 [醋酸乙酯-乙醇 (15 : 1) 洗脱]、凝胶柱色谱 (Sephadex LH-20, 纯甲醇) 得到化合物 V (18 mg) 和化合物 VI (85 mg); Fr. 4 经硅胶柱色谱 [石油醚-丙酮 (1 : 2) 洗脱]、凝胶柱色谱 (Sephadex LH-20, 纯甲醇)、ODS [甲醇-水 (4.5 : 5.5) 洗脱] 得到化合物 VII (16 mg); Fr. 9 经硅胶柱色谱 [氯仿-甲醇-水 (2 : 1 : 0.1) 洗脱]、凝胶柱色谱 (Sephadex LH-20, 纯甲醇) 得到化合物 VIII (56 mg); Fr. 7 经硅胶柱色谱 [醋酸乙酯-乙醇 (15 : 1) 洗脱]、凝胶柱色谱 [Sephadex LH-20, 甲醇-水 (7 : 3) 洗脱] 得到化合物 IX (40 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I : 白色针状结晶 (MeOH-H₂O), C₁₅H₂₀O₁₀, mp 242 ~ 244 °C。ESI-MS m/z : 383 [M + Na]⁺。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.21 (2H, s, H-2, 6), 5.10 (1H, d, J = 7.0 Hz, H-1'), 3.79 (6H, s, 2 × OCH₃)。 ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 166.8 (C-7), 152.2 (C-3, 5), 138.2 (C-4), 125.6 (C-1), 107.3 (C-2, 6), 101.9 (C-1'), 77.3 (C-5'), 76.6 (C-3'), 74.1 (C-2'), 69.8 (C-4'), 60.8 (C-6'), 56.3 (2 × OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[3], 确定该化合物为丁香酸葡萄糖苷。

化合物 II : 白色粉末, mp 147 ~ 149 °C。

¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据与文献报道基本一致^[4,5], 确定该化合物为儿茶素。

化合物 III : 白色粉末, mp 245 ~ 246 °C。ESI-MS、¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据与文献报道^[6]腺嘌呤核苷 (adenosine) 一致, 因此鉴定该化合物为腺嘌呤核苷。

化合物 IV : 白色粉末, mp 232 ~ 235 °C。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 4.07 ~ 4.52 (6H, m, 6 × OH), 3.32 ~ 3.67 (6H, m, H-1, 2, 3, 4, 5, 6)。 ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 73.7 (C-3), 72.3 (C-4), 71.4 (C-2), 68.8 (C-5), 63.4 (C-1), 62.5 (C-6)。其熔点及光谱数据与文献报道基本一致^[7], 确定该化合物为 (2*R*, 3*S*, 4*R*, 5*R*)-直链肌醇。

化合物 V : 白色粉末。ESI-MS m/z : 361 [M + Na]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 7.57 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-7'), 7.41 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2', 6'), 6.74 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3', 5'), 6.27 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-8'), 5.27 (1H, m, H-5), 4.11 (1H, m, H-3), 3.67 (1H, dd, J = 8.5, 4.0 Hz, H-4), 1.94 ~ 2.18 (2H, m, H-2, 6)。 ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ: 177.1 (C-7), 168.6 (C-9'), 161.2 (C-4'), 146.6 (C-7'), 131.2 (C-6'), 131.2 (C-2'), 127.2 (C-1'), 116.8 (C-3'), 116.8 (C-5'), 115.4 (C-8'), 76.6 (C-1), 73.9 (C-5), 72.0 (C-3), 71.3 (C-4), 38.8 (C-6), 38.3 (C-2)。以上数据与文献报道相符^[8], 确定该化合物为 5-*p-trans*-coumaroylquinic acid。

化合物 VI : 黄色固体。ESI-MS m/z : 623 [M - H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 7.96 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 7.56 (1H, dd, J = 8.5, 2.0 Hz, H-6'), 6.85 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5'), 6.33 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.14 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.18 (1H, d, J = 7.5 Hz, glc H-1), 4.47 (1H, br s, rha H-1), 3.90 (3H, s, OCH₃), 3.18 ~ 3.78 (10H, m), 1.12 (3H, d, J = 6.0 Hz, rha H-6)。 ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ: 179.3 (C-4), 165.9 (C-7), 162.9 (C-5), 158.8 (C-2), 158.4 (C-9), 150.8 (C-3'), 148.4 (C-4'), 135.5 (C-3), 123.8 (C-6'), 123.0 (C-1'), 116.1 (C-5'), 114.6 (C-2'), 105.7 (C-10), 102.5 (glc C-1), 99.9 (rha C-1), 99.9 (C-6), 94.9 (C-8), 78.2 (glc C-3), 77.3 (glc C-5), 75.9 (glc C-2), 73.8 (rha C-4), 72.3 (glc C-4), 72.1 (rha C-3), 71.6 (rha C-2), 69.8 (rha C-5), 68.5 (glc C-6), 56.8 (OCH₃), 18.0 (rha C-6)。以上数据与文献报道相符^[9], 确定该化合物为 3'-*O*-methylquercetin 3-*O*-α-

L-rhamnopyranosyl-(1→6)- β -*D*-glucopyranoside。

化合物Ⅵ:无色透明固体,溶于甲醇。ESI-MS m/z :355[M+Na]⁺。¹H-NMR(500 MHz,CD₃OD) δ :5.91(1H,dd, J =11.0,18.0 Hz,H-2),4.95(2H,dd, J =11.5,18.0 Hz,H-1),4.27(1H,d, J =8.0 Hz,H-1'),3.80(1H,dd, J =12.0,3.5 Hz,H-6'b),3.60(1H,dd, J =12.0,5.5 Hz,H-6'a),3.35(1H,dd, J =11.0,4.0 Hz,H-6),3.20~3.22(3H,m,H-3',4',5'),3.06~3.09(1H,m,H-2'),2.09~2.13(1H,m,H-4b),1.91~1.96(1H,m,H-5b),1.69~1.78(1H,m,H-5a),1.50~1.56(1H,m,H-4a),1.20(3H,s,H-8),1.14(3H,s,H-9),1.06(3H,s,H-10)。¹³C-NMR(125 MHz,CD₃OD) δ :147.45(C-2),111.41(C-1),85.79(C-6),77.14(C-7),74.87(C-3),33.68(C-4),32.28(C-10),30.06(C-8),25.75(C-5),21.96(C-9),106.34(C-1'),78.12(C-3'),77.77(C-5'),75.34(C-2'),71.58(C-4'),62.75(C-6')。以上数据与文献报道一致^[10],确定该化合物为(3*S*,6*R*)-*trans*-linalool-3,7-oxide glucoside。

化合物Ⅶ:无色块状结晶(甲醇),mp 180~183℃。与蔗糖对照品共薄层色谱,在多个展开系统中色谱行为一致,混合测定熔点不下降,所以确定该化合物为蔗糖。

化合物Ⅷ:无色长方形块晶(甲醇),mp 103~

105℃。与果糖对照品共薄层色谱,3个系统中(醋酸乙酯-甲醇-水;氯仿-甲醇-水;醋酸乙酯-乙醇-水)展开,10%硫酸乙醇喷雾加热后都显土黄色,R_f值一致;混合测定熔点不下降。由以上实验结果确定该化合物为果糖。

参考文献:

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1999.
- [2] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1995.
- [3] 肖 瑛, 李建北, 丁 怡, 等. 毛大丁草化学成分的研究 [J]. 中草药, 2003, 34(2): 109-111.
- [4] 原 源, 陈万生, 郑水庆, 等. 巴天酸模的化学成分 [J]. 中国中药杂志, 2001, 26(4): 256-258.
- [5] 戴 忠, 王 峰, 王钢力, 等. 穗花蛇菰的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2006, 31(21): 1798-1800.
- [6] 于德泉, 杨峻山. 分析化学手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [7] Sasahara H, Mine M, Izumori K. Production of *D*-talitol from *D*-psicose by *Candida famata* R28 [J]. *J Ferment Bioengin*, 1998, 85(1): 84-88.
- [8] Lu Y R, Sun Y, Yeap Foo L, et al. Phenolic glycosides of forage legume *Onobrychis viciifolia* [J]. *Phytochemistry*, 2000, 55(1): 67-75.
- [9] Sang S M, Lapsley K, Woo-Sik J, et al. Antioxidative phenolic compounds isolated from almond skins (*Prunus amygdalus* Batsch) [J]. *J Agric Food Chem*, 2002, 50(8): 2459-2463.
- [10] Jiang L, Kojima H. Isolation of some glycosides as aroma precursors in young leaves of Japanese pepper (*Xanthoxylum piperitum* DC.) [J]. *J Agric Food Chem*, 2001, 49(12): 5888-5894.

党参多糖的分离纯化及其结构研究

任丽靖¹, 张 静², 刘志存¹, 孙润广^{1*}

(1. 陕西师范大学物理与信息技术学院 生物物理与生物医学工程实验室, 陕西 西安 710062;

2. 陕西师范大学 食品工程系, 陕西 西安 710062)

摘 要:目的 进行党参多糖的分离纯化及结构的研究。方法 经脱脂、热水抽提、乙醇沉淀、Sevage 法脱蛋白得到的粗提党参多糖(CPPS), 再经DEAE-纤维素柱色谱分离得到纯化的水洗党参多糖(CPPS1)。紫外光谱及Sephadex G-200 凝胶柱色谱鉴定其纯度。气相色谱、红外光谱和原子力显微镜(AFM)分析其结构。结果 CPPS1 不含蛋白质, 且为均一多糖。单糖组成为阿拉伯糖、核糖、甘露糖、果糖、半乳糖、葡萄糖。红外光谱显示CPPS1 具有典型的多糖吸收峰; 原子力显微镜(AFM)分析表明CPPS1 分子具有高度分枝的结构, 并且糖链间形成大小不等的环状结构。结论 CPPS1 是一种含呋喃环结构的均一多糖, 且具有高度分枝的结构。

关键词:党参; 多糖; 原子力显微镜

中图分类号: R931.6

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2008)07-0986-04

党参为桔梗科党参属植物党参 *Codonopsis pilosula* (Franch.) Nannf. 的干燥根, 其性味甘、

收稿日期: 2007-10-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20572067); 教育部科学技术研究重点项目(104167)

作者简介: 任丽靖(1982-), 女, 河南南阳人, 硕士研究生, 生物物理专业。 E-mail: renjing8208@126.com

* 通讯作者 孙润广 E-mail: sunrunguang@snnu.edu.cn

爪哇脚骨脆的化学成分研究

作者：[李飞飞](#)，[柴兴云](#)，[徐正仁](#)，[任宏燕](#)，[屠鹏飞](#)
作者单位：[北京大学药学院, 天然药物学系, 北京, 100083](#)
刊名：[中草药](#) [ISTIC](#) [PKU](#)
英文刊名：[CHINESE TRADITIONAL AND HERBAL DRUGS](#)
年，卷(期)：2008, 39(7)

参考文献(10条)

1. 中国科学院中国植物志编辑委员会 [中国植物志](#) 1999
2. 国家中医药管理局<中华本草>编委会 [中华本草](#) 1995
3. 肖瑛;李建北;丁怡 [毛大丁草化学成分的研究](#)[期刊论文]-[中草药](#) 2003(02)
4. 原源;陈万生;郑水庆 [巴天酸模的化学成分](#)[期刊论文]-[中国中药杂志](#) 2001(04)
5. 戴忠;王峰;王钢力 [穗花蛇菰的化学成分研究](#)[期刊论文]-[中国中药杂志](#) 2006(21)
6. 于德泉;杨峻山 [分析化学手册](#) 1999
7. Sasahara H;Mine M;Izumori K [Production of D-talitol from D-psicose by Candida famata R28](#)[外文期刊] 1998(01)
8. Lu Y R;Sun Y;Yeap Foo L [Phenolic glycosides of forage legume Onobrychis viciifolia](#)[外文期刊] 2000(01)
9. Sang S M;Lapsley K;Woo-Sik J [Antioxidative phenolic compounds isolated from almond skins\(Prunus amygdalus Batsch\)](#)[外文期刊] 2002(08)
10. Jiang L;Kojima H [Isolation of some glycosides as aroma precursors in young leaves of Japanese pepper\(Xanthoxylum piperitum DC.\)](#)[外文期刊] 2001(12)

本文读者也读过(10条)

1. [李巍](#), [李铤](#) [文冠果果柄的化学成分研究](#)[期刊论文]-[中草药](#)2008, 39(3)
2. [袁珂](#), [朱建鑫](#), [张耀](#), [斯金平](#) [猫人参化学成分研究](#)[期刊论文]-[中草药](#)2008, 39(4)
3. [卓敏](#), [吕寒](#), [任冰如](#), [李维林](#), [赵志强](#), [张涵庆](#) [红凤菜化学成分研究](#)[期刊论文]-[中草药](#)2008, 39(1)
4. [李宝强](#), [宋启示](#) [云南蕊木枝叶化学成分研究](#)[期刊论文]-[中草药](#)2008, 39(9)
5. [袁经权](#), [杨峻山](#), [缪剑华](#), [YUAN Jing-quan](#), [YANG Jun-shan](#), [MIAO Jian-hua](#) [飞机草化学成分研究](#)[期刊论文]-[中草药](#)2005, 36(12)
6. [杨爱梅](#), [鲁润华](#), [师彦平](#) [圆穗兔耳草化学成分的研究](#)[期刊论文]-[中草药](#)2008, 39(3)
7. [吴少华](#), [陈有为](#), [杨丽源](#), [李绍兰](#), [李治滢](#), [WU Shao-hua](#), [CHEN You-wei](#), [YANG Li-yuan](#), [LI Shao-lan](#), [LI Zhi-ying](#) [川赤芍的化学成分研究](#)[期刊论文]-[中草药](#)2008, 39(1)
8. [闫利华](#), [徐丽珍](#), [林佳](#), [邹忠梅](#), [赵保华](#), [杨世林](#) [裂叶铁线莲的化学成分研究](#)[期刊论文]-[中草药](#)2008, 39(11)
9. [苏艳芳](#), [邸利芝](#), [吕敏](#), [李春正](#), [郭丽萍](#), [吴迪](#) [花木蓝根的化学成分研究](#)[期刊论文]-[中草药](#)2008, 39(11)
10. [谢光波](#), [赵明波](#), [王晓静](#), [屠鹏飞](#) [猫儿刺叶的化学成分研究](#)[期刊论文]-[中草药](#)2008, 39(8)

本文链接：http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_zcy200807009.aspx