

• 化学成分 •

麻疯树种子中抗氧化活性成分的研究

李 玲^{1,2}, 李晓帆², 吴慧星¹, 李 荣¹, 王乃利^{1,2*}

(1 沈阳药科大学中药学院, 辽宁 沈阳 110016; 2 深圳清华大学研究院 深圳市创新中药及天然药物研究重点实验室, 广东 深圳 518057)

摘要:目的 研究麻疯树 *Jatropha curcas* 种子中具有抗氧化活性的有效成分。方法 使用 DPPH 活性测试方法进行抗氧化活性的筛选和追踪, 采用活性追踪性分离方法, 使用硅胶、ODS 和凝胶柱色谱等现代分离手段分离得到麻疯树种子中具有抗氧化活性的有效成分。综合应用多种光谱学方法(UV、IR、ESI-MS、HR-ESI-MS、¹H-NMR、¹³C-NMR、2D-NMR) 对所得化合物进行解析并鉴定其结构。最后使用 DPPH 法测定并评价单体化合物的抗氧化活性。结果 麻疯树种子提取物的正丁醇萃取层具有显著的抗氧化活性, 通过对该萃取部分的成分研究共分离得到 6 个化合物, 经结构解析, 分离得到的 6 个化合物分别鉴定为麻疯果素 A(3, 4, 4'-四羟基-3'-甲氧基双环氧木脂素, 3, 4, 4', 5'-tetrahydroxy-3'-methoxybisepoxylignan, **1**)、(±)-3, 3'-bisdemethylpinoresinol(2)、7-表芝麻素-二儿茶酚(**3**)、异巴西油大戟素(isoprincepin, **4**)、β-谷甾醇(**5**)与β-胡萝卜苷(**6**)。结论 活性测定结果表明, 化合物**3**、**4**具有较强活性, 化合物**1**、**2**具有中等强度活性。化合物**1**为新化合物, 命名为麻疯果素 A(jatrophasin A); 化合物**2**、**3**、**4**为首次从麻疯树属中分离得到。

关键词: 麻疯树种子; 抗氧化活性; 麻疯果素 A; 麻疯果素 B

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2010)12-1932-05

Chemical constituents of anti-oxidative activities from seeds of *Jatropha curcas*LI Ling^{1,2}, LI Xiao-fan², WU Hui-xing¹, LI Rong¹, WANG Nai-li^{1,2}

(1 College of Chinese Materia Medica, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China;

2 Key Laboratory for New Drugs Research of Traditional Chinese Medicine in Shenzhen, Research Institute of Tsinghua University in Shenzhen, Shenzhen 518057, China)

Abstract: Objective To study the chemical constituents with anti-oxidative activities from the seeds of *Jatropha curcas*. **Methods** DPPH Radical scavenging assay was used for screening the active fractions. Using activity-guided isolation, the active fractions were separated by column chromatography with silica gel, ODS, and Sephadex LH-20. The isolated compounds were then identified by spectral analyses (UV, IR, ESI-MS, HR-ESI-MS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, and 2D-NMR). Anti-oxidative activities of all the isolated compounds were determined finally. **Results** The *n*-butanol layer of ethanol extract from the seeds of *J. curcas* showed stronger activity and was studied further. Six compounds were isolated from this active layer and their structures were identified as jatrophasin A (3, 4, 4', 5'-tetrahydroxy-3'-methoxybisepoxylignan, **1**), (±)-3, 3'-bisdemethylpinoresinol(**2**), 7-epi-sesamir dicatechol (**3**), isoprincepin (**4**), β-sitosterol (**5**), and β-daucosterol (**6**). **Conclusion** Compounds **3** and **4** show the strong, **1** and **2** show the medium anti-oxidative activities. Compound **1** is a new compound, named jatrophasin A, compound **2** is a new natural compound and **3**, **4** are reported for the first isolation from the plants of *Jatropha* L.

Key words: the seeds of *Jatropha curcas* L.; anti-oxidative activity; jatrophasin A; jatrophasin B

麻疯树 *Jatropha curcas* L. 为大戟科麻疯树属植物, 全株均可药用, 性味涩、微寒、有毒^[1], 在民间常用于消肿、镇痛、止血、消毒、止痒、消除疣体等^[2],

麻疯果茎叶提取物还被用于防治病虫害^[3]。国内外对麻疯树的药用价值的系统性研究工作刚刚起步, 麻疯树植株、果实所含药用活性成分, 特别是抗肿瘤、抗

收稿日期: 2010-05-30

作者简介: 李 玲(1983—), 女, 河南省焦作市人, 硕士研究生, 主要从事天然药物化学的研究。

Tel: 13723462698 Fax: (0755) 26711832 E-mail: lingxinsz@gmail.com

* 通讯作者 王乃利 Tel: (0755) 26957800 E-mail: wangnl@tsinghua.sz.org

病毒成分,已经引起有关学者的极大兴趣^[4]。然而,国内外对于其抗炎作用的研究几乎没有。本实验通过1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH)法^[5-6]筛选出具有抗氧化活性的流份,运用硅胶、凝胶等色谱分离手段对具有抗氧化活性的成分进行了分离鉴定,并对单体化合物的抗氧化活性进行了验证,结果表明,化合物3、4具有较强活性,化合物1、2具有中等强度活性。化合物1为新化合物,命名为麻疯果素A,化合物2、3、4为首次从麻疯树属中分离得到,为进一步寻找具有抗氧化活性的先导化合物奠定了基础。

1 材料和方法

1.1 仪器设备: Bruker AV-400 型核磁共振仪和 Bruker Esquire 2000 质谱仪(瑞士 Bruker 公司); Jasco-P1020 全自动旋光仪(日本佳司科公司); UV2401PC 紫外光谱仪、FTIR8400 红外光谱仪、10A 高效液相色谱仪(日本 Shimadzu 公司); Luna C₁₈ 色谱柱(250 mm × 4.6 mm, 5 μm) 分析型色谱柱(美国 Phenomenex); Shim-pack PREP-ODS(250 mm × 20 mm) 型制备柱(日本 Shimadzu 公司); Spectra max 340pc 酶标仪(美国分子仪器有限公司)。

核磁测定频率 ¹H-NMR 均为 400 MHz, ¹³C-NMR 测定频率均为 100 MHz。以 TMS 作为标准物质。核磁溶剂(Cambridge Isotope Laboratories, Inc.), 除化合物 5 为 CDCl₃, 化合物 6 为 DMSO-*d*₆ 外, 其他均为 CD₃OD。

1.2 试剂与材料: 薄层色谱硅胶 G、硅胶 H、柱色谱硅胶(100~140 目、200~300 目) 均购自青岛海洋化工厂; RP-18 高效薄层预制板(Merck 公司); ODS 柱色谱材料(Merck 公司); Sephadex LH-20 (Mitsubishi Kasei 公司); DPPH (美国 Alfa Aesar 公司); 液相用甲醇为色谱纯, 水为双重蒸馏水, 其他试剂均为分析纯。

麻疯树种子购自云南, 由深圳市药品检验所中药室主任药师熊英鉴定为麻疯树 *Jatropha curcas* L. 的种子, 标本保存于深圳清华大学研究院创新中药及天然药物研究重点实验室。

1.3 方法

1.3.1 活性追踪及化合物的分离: 麻疯树种子 4 kg, 去除种皮, 95% 乙醇回流提取 3 次, 得到提取物浓缩的干浸膏(JC) 0.8 kg。干浸膏用 8 L 水混悬, 依次用等体积石油醚、正丁醇萃取, 旋转蒸干, 分别得到石油醚层(JCE)、正丁醇层(JCB) 与水层(JCW)。DPPH 活性实验结果(图 1) 显示, 与其他部位萃取物比较, JCB 显示较强抗氧化活性(质量浓

度为 25 μg/mL 时, 清除率为 80.4%), 因此对 JCB 进行成分分离。取 JCB 47 g, 使用硅胶(200~300 目) 进行柱色谱分离, 氯仿-甲醇进行梯度洗脱, 硅胶 TLC 检查合并相同组分, 分离得到 15 个组分(Fr. 1~Fr. 15)。Fr. 2(750 mg) 通过重结晶(氯仿) 得到化合物 5(100 mg)。Fr. 6(1.12 g) 用 Sephadex LH-20 柱色谱, 氯仿-甲醇(8:2) 洗脱, 分离得到 7 个亚流份(Fr. 6.1~6.7)。其中 Fr. 6.5 经制备型 ODS-HPLC 两次纯化, 分离得到化合物 1(1.2 mg)。Fr. 7(1.4 g) 用 Sephadex LH-20 柱色谱, 氯仿-甲醇(7:3) 洗脱, 分离得到 5 个亚流份(Fr. 7.1~7.5)。其中 Fr. 7.1 经重结晶(甲醇) 得到白色针状化合物 6(200 mg)。Fr. 8(6.98 g) 用 Sephadex LH-20 柱色谱, 氯仿-甲醇(1:1) 洗脱, 分离得到 5 个亚流份(Fr. 8.1~8.5)。对 Fr. 8.4 进行分离, 用 ODS 柱色谱, 甲醇-水梯度洗脱得到 6 个子流份(Fr. 8.4.1~8.4.6)。Fr. 8.4.2 经制备型 ODS-HPLC 纯化分离得到化合物 2(350 mg) 与 3(15.6 mg); Fr. 8.4.4 经半制备型 ODS-HPLC 纯化分离得到化合物 4(4 mg)。

1.3.2 抗氧化活性的测定(DPPH 法): 所有供试品及白藜芦醇均用 DMSO 溶解, 测试前用无水乙醇稀释至所需浓度。将乙醇与 0.4 mol/L HAc-NaAc(pH 5.5) 缓冲溶液以 2:1 的比例配成混合溶剂待用。DPPH 溶液于使用前用无水乙醇配成 0.2 mg/mL, 室温避光保存。依次向 96 孔板中加入混合溶剂 120 μL/孔, 受试药 40 μL/孔, DPPH 溶液 40 μL/孔, 使各萃取物的终质量浓度分别为 25、100 μg/mL, 使化合物的终浓度分别为 6.25、12.5、25、50 μmol/L。选择常用抗氧化剂白藜芦醇作为阳性对照。将 96 孔板于室温避光放置 30 min 后, 使用酶标仪测试各孔在 517 nm 处的吸光度(A) 值。按如下公式计算供试品的自由基清除率。

$$\text{清除率} = [1 - (A_s - A_B) / (A_c - A_B)] \times 100\%$$

式中 A_s 为供试品的吸光度值; A_B 为 96 孔板的基础吸光度值; A_c 为以乙醇替代供试品作为对照组的吸光值

2 结果

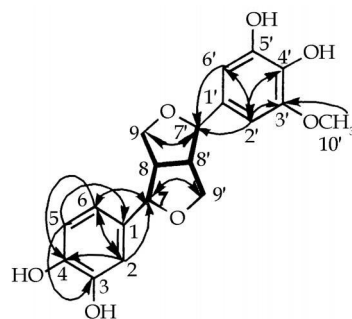
2.1 结构鉴定

化合物 1: 褐色粉末, 易溶于甲醇, $[\alpha]_D^{25} + 6.1^\circ$ (c 0.10, MeOH); ESI-MS (positive) m/z : 361.2 $[M+H]^+$, 383.3 $[M+Na]^+$; ESI-MS (negative) m/z : 359.1 $[M-H]^-$, 推测相对分子质量为 360。HR-ESI-MS m/z : 359.1130 $[M-H]^-$ (计算值 359.1136), 推测分子式为 C₁₉H₂₀O₇, 不饱和度为 10。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3566, 2850, 1869, 1521,

1 043.0 $\text{UV } \lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (lg ϵ) nm: 279.50 (3.44), 254.0 (3.40), 232.5 (3.96), 220.0 (4.09), 204.5 (4.51) 提示有羟基和苯环的存在。 $^1\text{H-NMR}$ 谱显示 δ 3.83 (3H, s), 提示结构中含有一个甲氧基; δ 4.22 (1H, m, H- α) 与 3.80 (1H, m, H- β), δ 4.20 (1H, m, H- α) 与 3.79 (1H, m, H- β) 提示有两组亚甲基的存在; δ 4.63 (1H, d, $J = 4.1$ Hz), 4.62 (1H, d, $J = 4.1$ Hz), 3.08 (1H, dd, $J = 4.68, 6.40$ Hz) 与 3.07 (1H, dd, $J = 4.68, 6.40$ Hz) 提示有4个次甲基的存在; 低场区 δ 6.79 (1H, d, $J = 1.6$ Hz), 6.73 (1H, d, $J = 8.1$ Hz), 6.67 (1H, dd, $J = 1.6, 8.1$ Hz) 提示1,3,4取代苯环的存在。 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱中共给出19个碳信号, δ 56.7为甲氧基信号; 低场区显示出12个 δ 102.7~149.8的碳信号, 提示两个苯环的存在。通过 HSQC 确定直接相连的碳氢关系, 通过 COSY 与 HMBC 推测各片段的关联, 其中 COSY 谱显示 δ 3.07 (H-8) 分别与 4.62 (H-7)、3.79 (H-9A) 和 3.80 (H-9B) 相关; δ 3.08 (H-8') 分别与 4.63 (H-7')、4.20 (H-9'A) 和 3.79 (H-9'B) 相关, 提示存在两组 CH-CH-CH₂ 片段。HMBC 谱中 δ 4.62 (H-7) 分别与 δ 55.3 (C-8') 和 72.7 (C-9') 相关; δ 4.63 (H-7') 分别与 δ 55.5 (C-8) 和 72.6 (C-9) 相关, 提示结构中呋喃吡喃环存在; δ 4.62 (H-7) 与 δ 118.9 (C-6), δ 6.50 (H-2') 与 δ 87.6 (C-7') 的 HMBC 相关提示两个苯环连接于呋喃吡喃环的7与7'位。综上推测出化合物1的平面结构如图1所示。另外, 本化合物的不饱和度为10, 也与该结构相符。 δ 4.62 (H-7) 与 3.07 (H-8) 的耦合常数为 4.1 Hz; δ 4.63 (H-7') 与 δ 3.08 (H-8') 的耦合常数为 4.1 Hz, 根据文献报道^[7,8] 推断 H-7、H-8 与 H-7'、H-8' 的相对构型均为 *trans* 构型。经 SciFinder 学术检索, 该化合物为未见文献报道的新化合物。参考文献报道^[7] 命名化合物1为麻疯果素 A (3,4,4',5'-四羟基-3'-甲氧基-双环氧木脂素)。

化合物2: 褐色粉末, 易溶于甲醇, ESFMS (positive) m/z : 353 [M + Na]⁺; ESFMS (negative) m/z : 329.1 [M - H]⁻, 推测相对分子质量为330, 不饱和度为10。从 $^1\text{H-NMR}$ 谱和 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱中我们可以看到7个氢信号和9个碳信号, 结合相对分子质量, 可推测该化合物结构为完全对称结构。 $^1\text{H-NMR}$ 谱显示 δ : 6.84 (2H, d, $J = 1.9$ Hz), 6.78 (2H, d, $J = 8.1$ Hz), 6.72 (2H, dd, $J = 1.9, 8.1$ Hz) 提示存在2个1,3,4取代苯环结构; $^{13}\text{C-NMR}$ 谱结合 DEPT135 谱显示 δ 146.4 114.4 共12个碳信号, 提示存在两

个苯环, 87.4为2个连氧叔碳信号, 72.5为2个连氧仲碳信号, 55.3为2个叔碳信号, 这组碳信号为呋喃吡喃环骨架的特征碳信号, 提示本化合物的部分结构为双环氧木脂素结构。与文献对照基本一致^[9], 确定化合物2为(±)-3,3'-bisdemethylpinoresinol。该化合物2为首次从麻疯树属植物中分离得到。



化合物1

图1 化合物1的结构与其 COSY (■) HMBC (↘) 相关

Fig 1 Structures and COSY (■) HMBC (↘) correlations of compounds 1

化合物3: 褐色粉末, 易溶于甲醇, $[\alpha]_{\text{D}}^{26} - 2.9^\circ$ (c 0.43, MeOH); ESFMS (negative) m/z : 329.1 [M - H]⁻, 推测相对分子质量为330, 不饱和度为10。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3282, 2855, 1740, 1522, 1069, 775。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (lg ϵ) nm: 283.0 (3.83), 253.8 (3.04), 223.6 (4.13), 220.0 (4.12), 205.6 (4.74) 提示有羟基和苯环存在。氢谱与碳谱显示2个CH₂与4个CH的存在(δ 4.75~2.88, δ 89.3~51.2), 为呋喃吡喃环骨架的特征信号, 并与化合物1一致, 提示本化合物的部分结构为呋喃吡喃环。 δ 6.81~6.67, δ 146.4~114.2 显示6个芳香氢, 12个芳香碳信号, 提示存在2个苯环结构。与文献报道^[10,11] 对照, 基本一致, 确定化合物3为7-表芝麻素二儿茶酚。化合物3为首次从麻疯树属植物中分离得到。

化合物4: 褐色粉末, 易溶于甲醇, $[\alpha]_{\text{D}}^{26} - 4.4^\circ$ (c 0.13, MeOH); ESFMS (positive) m/z : 517.1 [M + Na]⁺, 533.1 [M + K]⁺; ESFMS (negative) m/z : 493 [M - H]⁻, 529 [M + Cl]⁻, 推测相对分子质量为494。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3317, 2855, 1732, 1508, 1039, 714。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (lg ϵ) nm: 283.2 (3.95), 247.2 (3.57), 233.6 (4.22), 216.2 (4.39), 206.4 (7.89) 显示有羟基和苯环存在。 $^1\text{H-NMR}$ 与 $^{13}\text{C-NMR}$ 显示2个CH₂与4个CH(δ 4.62~3.09, δ 87.4~55.3), 为呋喃吡喃环骨架的特征信号,

并与化合物 **1** 一致,提示本化合物的部分结构为咪喃吡咪喃环。低场区 δ 6.93~6.68, δ 147.1~114.5 显示9个芳香氢,18个芳香碳信号,提示存在3个苯环结构。结合 2D-NMR (COSY, HSQC, HMBC) 谱,推测出该化合物的平面结构,与文献报道^[12] 基本一致。故确定化合物 **4** 为异巴西油大戟素(isoprincepin)。化合物 **4** 为首次从麻疯树属植物中分离得到。

化合物 **5**: 白色针晶。MS、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献报道的化合物 β -谷甾醇(β -sitosterol) 的数据基本一致,且与 β -谷甾醇对照品的薄层 Rf 值相同,故推测该化合物为 β -谷甾醇^[13]。

化合物 **6**: 白色粉末。MS、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献报道的化合物 β -胡萝卜素(β -daucosterol) 的数据基本一致,与胡萝卜素对照品的薄层 Rf 值完全相同,故鉴定该化合物为 β -胡萝卜素^[14]。

2.2 活性测定结果及讨论: 对麻疯树种子提取物的各萃取层及最终分离得到的化合物进行抗氧化活性测试,结果见图2、表1。提取物正丁醇层较其他萃取层显示较强的抗氧化活性,从正丁醇层中分离得到的4个化合物均显示较强的抗氧化活性。4个化合物均具有邻二酚羟基结构,对比不含此结构的白藜芦醇,说明邻二酚羟基结构对于抗氧化活性非常重要。另外,在邻二酚羟基邻位连有甲氧基的化合物 **1** 的活性明显低于不连有甲氧基的化合物 **3**、**4**,说明甲氧基的加入降低了此类化合物的抗氧化活性。推测原因可能是由于相邻的甲氧基抑制了酚羟基脱氢提供电子与 DPPH 自由基的单电子配对形成新的苯氧自由基,从而降低了抗氧化活性。

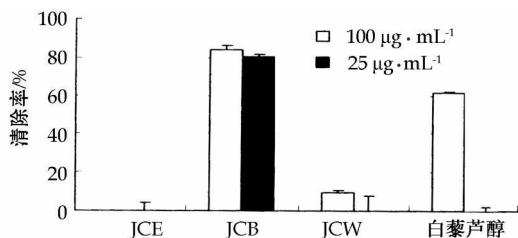


图2 麻疯树种子各萃取物的自由基清除活性

Fig 2 Radical scavenging activity of extracts from *J. curcas* seeds

表1 单体化合物的自由基清除活性

Table 1 Radical scavenging activity of isolated compounds

化合物	IC ₅₀ / (µmol·L ⁻¹)
白藜芦醇	40.67
1	22.85
2	10.49
3	9.18
4	7.23

2.3 各化合物核磁数据及归属

化合物 **1**: $^1\text{H-NMR}$ δ : 6.84(1H, d, J =1.6 Hz, H-2), 6.73(1H, d, J =8.1 Hz, H-5), 6.67(1H, dd, J =1.6, 8.1 Hz, H-6), 6.50(1H, d, J =1.8 Hz, H-2'), 6.47(1H, d, J =1.8 Hz, H-6'), 4.62(2H, d, J =4.1 Hz, H-7, 7'), 4.22(1H, br s, H-9'B), 4.20(1H, m, H-9'A), 3.80(1H, m, H-9B), 3.79(1H, m, H-9A), 3.08(1H, m, H-8'), 3.07(1H, m, H-8), 3.83(3H, s, H-10'). $^{13}\text{C-NMR}$ δ : 149.8(C-3'), 146.7(C-5'), 146.5(C-3), 146.1(C-4), 134.8(C-4'), 133.9(C-1), 133.2(C-1'), 118.9(C-6), 116.3(C-5), 114.5(C-2), 107.9(C-6'), 102.7(C-2'), 87.6(C-7'), 87.4(C-7), 72.7(C-9'), 72.6(C-9), 56.7(C-10'), 55.5(C-8), 55.3(C-8').

化合物 **2**: $^1\text{H-NMR}$ δ : 6.84(1H, d, J =1.9 Hz, H-2'), 6.78(1H, d, J =8.1 Hz, H-5'), 6.72(1H, dd, J =1.9, 8.1 Hz, H-6'), 4.67(1H, d, J =4.3 Hz, H-1), 4.24(1H, m, H-3A), 3.84(1H, dd, J =3.5, 9.1 Hz, H-3B), 3.12(1H, dt, J =9.1, 4.3, 15.8 Hz, H-2)。 $^{13}\text{C-NMR}$ δ : 146.4(C-3'), 146.0(C-4'), 133.9(C-1'), 118.8(C-6'), 116.2(C-5'), 114.4(C-2'), 87.4(C-1), 72.5(C-2), 55.2(C-3)。

化合物 **3**: $^1\text{H-NMR}$ δ : 6.81(1H, d, J =1.6 Hz, H-2), 6.74(1H, d, J =8.1 Hz, H-5), 6.67(1H, dd, J =1.6, 8.1 Hz, H-6), 6.80(1H, d, J =1.8 Hz, H-2'), 6.73(1H, d, J =8.1 Hz, H-5'), 6.68(1H, dd, J =1.6, 8.1 Hz, H-6'), 4.75(1H, m, H-7), 4.33(1H, d, J =6.9 Hz, H-7'), 4.03(1H, d, J =9.3 Hz, H-9), 3.81(1H, dd, J =6.3, 9.3 Hz, H-9), 3.74(1H, m, H-9'), 3.32(1H, m, H-9'), 3.28(1H, m, H-8), 2.88(1H, m, H-8')。 $^{13}\text{C-NMR}$ δ : 146.4(C-3'), 146.2(C-4'), 146.2(C-3), 145.4(C-4), 134.0(C-1'), 131.4(C-1), 118.9(C-6'), 118.2(C-6), 116.2(C-5), 116.2(C-5'), 114.5(C-2'), 114.2(C-2), 89.3(C-7'), 83.5(C-7), 71.9(C-9), 70.5(C-9'), 55.5(C-8'), 51.2(C-8)。

化合物 **4**: $^1\text{H-NMR}$ δ : 6.93(1H, d, J =8.0 Hz, H-5'), 6.91(1H, d, J =2.0 Hz, H-2'), 6.86(1H, dd, J =2.0, 8.0 Hz, H-6'), 6.84(1H, d, J =2.0 Hz, H-2'), 6.79(1H, d, J =8.0 Hz, H-5''), 6.79(1H, d, J =2.0 Hz, H-2), 6.75(1H, dd, J =2.0, 8.0 Hz, H-6''), 6.73(1H, d, J =8.0 Hz, H-5), 6.68(1H, dd, J =2.0, 8.0 Hz, H-6), 4.79(1H, d, J =8.0 Hz, H-7'), 4.69(1H, d, J =4.4 Hz, H-7'),

4.62(1H, d, $J=4.4$ Hz, H-7), 4.22(1H, m, H-9'), 4.18(1H, m, H-9), 3.98(1H, ddd, $J=8.4, 7.2, 5$ Hz, H-8''), 3.81(1H, m, H-9), 3.81(1H, m, H-9'), 3.66(1H, dd, $J=12.2, 2.5$ Hz, H-9''), 3.47(1H, dd, $J=12.2, 4.7$ Hz, H-9''), 3.09(1H, m, H-8), 3.09(1H, m, H-8'). $^{13}\text{C-NMR}$ δ : 147.1(C-4''), 146.6(C-3), 146.6(C-3''), 146.0(C-4), 145.3(C-3'), 144.4(C-4'), 135.7(C-1'), 133.9(C-1), 129.6(C-1''), 120.4(C-6'), 120.2(C-6'), 118.8(C-6), 117.9(C-5'), 116.4(C-5''), 116.3(C-5), 115.8(C-2'), 115.6(C-2''), 114.5(C-2), 87.4(C-7), 87.1(C-7'), 80.0(C-8''), 77.6(C-7''), 72.7(C-9'), 72.6(C-9), 62.1(C-9''), 55.3(C-8), 55.4(C-8').

化合物5: $^1\text{H-NMR}$ δ : 5.36(1H, m, H-6), 3.49(1H, m, H-3), 1.01(3H, s, CH_3), 0.92(3H, d, CH_3), 0.86(3H, m, CH_3), 0.83(3H, d, CH_3), 0.82(3H, d, CH_3), 0.68(3H, s, CH_3)。 $^{13}\text{C-NMR}$ δ : 140.8(C-5), 121.7(C-6), 71.8(C-3), 56.8(C-14), 56.1(C-17), 50.1(C-9), 45.9(C-24), 42.3(C-4), 42.3(C-13), 39.8(C-12), 37.3(C-1), 36.5(C-10), 36.1(C-20), 33.9(C-22), 31.9(C-7), 31.9(C-8), 31.7(C-2), 29.2(C-25), 28.2(C-16), 26.1(C-23), 24.3(C-15), 23.1(C-28), 21.1(C-11), 19.8(C-26), 19.4(C-19), 19.0(C-27), 18.8(C-21), 11.9(C-29), 11.8(C-18)。

化合物6: $^1\text{H-NMR}$ δ : 5.32(H-6), 4.44(H-3), 4.21(H-1')。 $^{13}\text{C-NMR}$ δ : 140.5(C-5), 121.2(C-6), 100.1(C-1'), 76.9(C-3'), 76.8(C-3), 76.7(C-5'), 73.5(C-2'), 70.2(C-4'), 61.1(C-6'), 56.2(C-14), 55.4(C-17), 49.6(C-9), 45.2(C-24), 41.8(C-

13), 41.8(C-16), 40.1(C-4), 38.3(C-1), 36.8(C-23), 36.2(C-20), 35.5(C-7), 35.5(C-22), 31.4(C-8), 28.8(C-2), 28.8(C-25), 27.8(C-12), 25.5(C-10), 23.9(C-15), 22.6(C-28), 20.6(C-11), 19.7(C-27), 19.1(C-19), 19.0(C-21), 18.9(C-26), 11.8(C-18), 11.7(C-29)。

参考文献:

- [1] 孔令义, 闵知大, 史剑侠, 等. 麻疯树根的化学成分研究[J]. 植物学报, 1996, 38(2): 161-166
- [2] 刘永红. 小桐子的利用价值与栽培技术[J]. 经济林研究, 2006, 24(4): 74-76.
- [3] 李静, 吴芳宏, 陈延燕, 等. 麻疯树种子提取物对几种害虫的杀虫活性[J]. 农药, 2006, 45(1): 57-58
- [4] 王兆玉, 林敬明, 徐增富. 小油桐生物活性成分与药用价值研究进展[J]. 中药材, 2007, 30(10): 1332-1336
- [5] 陆瑞利, 胡丰林, 许成林. 一些单子叶木本植物鲜叶提取物清除DPPH自由基活性初探[J]. 生物化学杂志, 2003, 20(6): 37-39
- [6] Blois M. Antioxidant determinations by the use of a stable free radical[J]. *Nature*, 1958, 181: 1199-1200
- [7] Kamiya K, Tanaka Y, Endang H, *et al.* Chemical constituents of morinda citrifolia fruits inhibit copper induced low-density lipoprotein oxidation[J]. *J Agric Food Chem*, 2004, 52: 5843-5848
- [8] Nakai M, Harada M, Nakahara K, *et al.* Novel antioxidant metabolites in rat liver with ingested sesamin[J]. *J Agric Food Chem*, 2003, 51: 1666-1670
- [9] Waibel R, Benirschke G, Benirschke M, *et al.* Sesquiterpene lignans and other constituents from the seeds of *Joannesia princeps* [J]. *Phytochemistry*, 2003, 62: 805-811.
- [10] 原忠, 李锐. 8-O-4型异木脂素立体构型的测定方法[J]. 波谱学杂志, 2003, 20(3): 307-314
- [11] Koho K T. One pot preparation of catechol group introduced dioxabicyclo[3.3.0]octanes [P]. JP 2009143884, 2009-01-22
- [12] Nakai M, Kageyama N, Nakahara K, *et al.* Decomposition reaction of sesamin in supercritical water [J]. *Biosci Biotechnol Biochem*, 2006, 70(5): 1273-1276
- [13] 海力茜, 梁鸿, 赵玉英, 等. 多序岩黄芩化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2002, 27(11): 843-845.
- [14] 赵海誉, 范妙璇, 石晋丽, 等. 北葶苈子化学成分的研究[J]. 2010, 4(1): 14-18

披针新月蕨根茎化学成分的研究

赵钟祥^{1,2}, 阮金兰^{2*}, 金晶³, 蔡亚玲², 祝晨陈¹, 于洋¹

(1. 广州中医药大学中药学院, 广东 广州 510006; 2. 华中科技大学同济药学院, 湖北 武汉 430030;

3. 中山大学药学院, 广东 广州 510006)

摘要:目的 研究披针新月蕨 *Abacopteris penangiana* 根茎的化学成分。方法 采用硅胶、反相硅胶、Sephadex LH-20 等柱色谱法对披针新月蕨根茎中的化学成分进行分离纯化, 根据理化性质和波谱技术($^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、DEPT、HSQC、HMBC、ESI-MS、IR)鉴定化合物的结构。结果 分离鉴定了7个化合物: (7Z)-3-O-(3,4-dihydroxyphenylethynyl)-caffeic acid (1)、caffeic acid B (2)、紫花杜鹃甲素(matteucinol, 3)、原儿茶酸(protocatechuic acid, 4)、对甲氧基苯甲酸(*p*-methoxybenzoic acid, 5)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, 6)、 β -胡萝卜素(7)。结论 化合

收稿日期: 2010-05-13

* 通讯作者 阮金兰 Tel/Fax: (027) 83692311 E-mail: jinlan8152@163.com

注: 该文新化合物已在中草药杂志社 *Chinese Herbal Medicines* (中草药英文版, CHM) 快报发表