

大豆皂苷 I 的制备新途径

杜成林, 贾献慧, 孙敏耀, 王晓静, 丁杏芭

(山东省医学科学院药物研究所, 山东 济南 250062)

大豆 *Glycine max* (L.) Merr. 为豆科植物, 作为中药和食品被广泛地应用。近年来的深入研究发现, 大豆皂苷可防治血栓, 降低血脂, 降低或清除自由基, 尚有免疫调节和减肥作用。现代研究发现大豆皂苷有抗癌和抗病毒作用。大豆皂苷对小鼠移植肿瘤生长有抑制作用^[1], 对单纯疱疹病毒 I 型(HSV-I)和柯萨奇 B3(Cox B3)病毒的复制也有明显的抑制作用^[2]。

大豆皂苷 I 为大豆皂苷中的主要成分, 其多为大豆总皂苷经高效液相制备而得, 制备方法复杂, 制得量少。笔者在研究大豆茎化学成分^[3]过程中, 只得到大豆皂苷 I 这一种皂苷成分, 后经系统试验, 综合提取溶剂、提取时间、大孔树脂类型、洗脱溶剂、重结晶溶剂的选择, 发现制备大豆皂苷 I 的简单方法。本实验首次选择大豆茎为原料, 具有原料易得、工艺简单、制备量大的优点。

1 仪器与材料

XT4-100x 型显微熔点测定仪, VGZAB-ZF 型质谱仪, Nicolet Nexus 470 型傅立叶红外分光光度计, Aufospec-Ultima ETOF 型质谱仪, Mercury-300 核磁共振仪, 大孔树脂为济宁树脂厂生产。大豆茎采自山东曹县。试剂均为分析醇。

2 提取

将大豆茎粗粉 5 kg 置于多效提取罐中, 80%乙醇 50 kg 提取, 共 2 次, 每次 2 h。提取液合并, 减压回收乙醇, 浓缩至 5 000 mL。

3 分离

浓缩液加水至 50 L, 充分搅拌后, 放置 24 h, 使之充分沉淀。取上清液, 上 DM-130 型大孔树脂柱, 用水充分洗脱后, 20%乙醇充分洗脱大孔树脂, 洗脱液回收乙醇后浓缩至浸膏, 得大豆茎皂苷部位。

4 纯化

将得到的大豆茎皂苷浸膏用 80%乙醇热溶, 趁热滤过, 放置析晶; 粗晶再次用 80%乙醇热溶, 趁热滤过, 放置析晶。共重结晶 3 次, 得大豆皂苷 I 纯品。收率为 0.1%。

5 结构鉴定

白色粉末状结晶 (80% EtOH), mp 235~238℃。醋酐-硫酸反应呈红色, 最后呈蓝色, 水溶液剧烈振荡产生丰富持久的泡沫, 15 min 不消失, 提示该化合物可能是皂苷化合物。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 412 (OH), 2 946, 1 612, 1 461, 1 420, 1 380, 1 293, 1 134, 1 076, 1 047, 980, 894; 红外光谱 1 047~1 134 cm⁻¹ 的强峰进一步验证其为苷类化合物 (含多个 C-O 键)。将该化合物进行酸水解, CHCl₃ 萃取, 萃取液与标准品大豆皂醇 B 共薄层显示相同斑点。另在酸水液中检出葡萄糖醛酸, 鼠李糖和半乳糖; 初步断定化合物为大豆皂醇 B 的苷。化合物的 ¹³C-NMR 谱与大豆皂醇 B 的 ¹³C-NMR 谱比较, 除 C-3 信号 (δ 80.9) 明显向低场位移外, 其余母核碳信号基本一致, 说明化合物为大豆皂醇 B 的单链糖苷, 单链糖与母核 3 位羟基成苷。由化合物的 ESI-MS (m/z): 965[(M+Na)⁺], 943[(M+H)⁺], 797[(M+H-鼠李糖)⁺], 635[(M+H-鼠李糖-半乳糖)⁺], 458(苷元), 得知化合物的基本结构与推断相符。与已知物大豆皂苷 I 的 ¹³C-NMR 对照, 两者基本一致^[4]。根据以上数据分析, 鉴定化合物为大豆皂苷 I (soyasaponin I), 即 3-O-[α -L-rhamnopyranosyl (1→2)- β -D-galactopyranosyl (1→2)- β -D-glucuronopyranosyl]-soyasapogenol B。

致谢: 山东大学药学院中心试验室代测红外光谱, 国家药物代谢检测中心代测质谱和核磁共振谱。

References

- [1] Yu L P, Yu Y Q, Lu Z, et al. Influence of total soyasaponin on transplant tumor growth in mice [J]. *China Oncol* (中国癌症杂志), 1996, 6(3): 186-188.
- [2] Li J B, Hu J S, An Z Y, et al. Inhibitory effect of soyasaponin on virus replication and its use in clinic [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1994, 25(10): 524-526.
- [3] Du C L, Ding X B. Study on the chemical constituents of the stem of *Glycin max* Merr. [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2002, 33(12): 1071-1073.
- [4] Yoshikawa M, Wang H K, Kayakiri H, et al. Saponin and sapogenol. XL.1 Structure of sophoraflavoside I, a bis-desmoside of soyasapogenol B, from *Radix Sophorae*, the root of *Sophora flavescens* Aiton [J]. *Chem Pharm Bull*, 1985, 33(10): 4267-4274.