

含有一些其他价态的硫化物,如 As_4S_5 等);另一方面,合成过程中以配体 ligand 油酸包裹纳米晶后形成了核壳结构(core-shell),在降低了荧光强度的同时,也增加了材料的荧光寿命。

5 结论

使用乙醇和乙二胺作溶剂,测量了雌黄和 As_2S_3 纳米晶的荧光光谱和荧光寿命。雌黄的荧光发射峰为 400 和 420 nm,出现双峰的缘故可能与雌黄(或 As_2S_3)处于激发态时构成某种电荷转移配合物(或团聚)有关。由此数据估算其大概的带隙为 3.9 eV 左右(精密的测量还需要再进行)。使用时间可辨单光子计数仪对雌黄荧光寿命进行的测量发现其寿命为 6.9 ns,低于高温合成的有 ligand 包覆的纳米晶 7 ns 的寿命。但使用乙二胺作为溶剂也有缺陷,就是由于其气味和毒性的缘故,溶解时必须在密闭环境中进行。是否还有更好的溶剂,有待于进一步的研究。

致谢:刘瑞斌博士和中国科学院化学研究所在荧光寿命测量中的帮助。

References:

- [1] Lu D P, Qiu J Y, Jiang B, *et al.* Clinical observations, interventions, and therapeutic trials-Tetra-arsenic tetra-sulfide for the treatment of acute promyelocytic leukemia: A pilot report [J]. *Blood*, 2002, 99: 3136-3143.
- [2] Chen Z, Chen G Q, Shen Z X, *et al.* Treatment of acute promyelocytic leukemia with arsenic compounds: *In vitro* and *in vivo* studies [J]. *Semin Hematol*, 2001, 38: 26-36.
- [3] Gesi M, Pellegrini A, Soldani P, *et al.* Ultrastructural and biochemical evidence of apoptosis induced by a novel inhibitor of protein geranylation in human MIA Paca22 pancreatic cancer cell [J]. *Ultrastruct Pathol*, 1998, 22(3): 253-256.
- [4] Liu Y F, Jiang B, Lu D P. The study of AS-induced apoptosis and cell cycle block to NB4 cell [J]. *Chin J Hematol* (中华血液学杂志), 2000, 21: 647-648.
- [5] Mollet F. Time resolved photoluminescence spectra of α - As_2S_3 [J]. *Solid State Commun*, 1982, 43(8): 641-645.
- [6] Lu D P, Jiang B, Qiu J Y. Acute promyelocytic leukemia treated by diarsenic trisulfide: The first case report [J]. *J Beijing Med Univ* (北京医科大学学报), 2000, 32: 256-257.
- [7] Chen X D, Zhao W S, Chen J. Analysis of electric macro-scope and EDS to realgar and orpiment [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1999, 30: 435-436.
- [8] Wang Y M, Wu Z Y, Zou B S, *et al.* Consideration on nanotechnology applying to Chinese materia medica [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2003, 34: 1-3.

柳叶金叶子叶的化学成分研究

黄相中,黄秉秋,庾石山*,胡友财,屈晶,刘悦

(中国医学科学院 中国协和医科大学药物研究所 中草药物质基础与资源利用教育部重点实验室,北京 100050)

杜鹃花科金叶子属(*Craibiodendron* W. W. Smith)植物全世界共有 7 种,分布于亚洲东南部和南部。我国有 5 种,分布于云南、贵州、广东、广西及西藏。本科植物有毒种类较多,其主要有毒成分为本科植物所特有的一类木藜芦烷型二萜(grayanoid),来源于木藜芦属(*Leucothoe* D. Don)、马醉木属(*Pieris* D. Don)等,但对金叶子属植物中所含的该类二萜化学成分研究报道不多。据文献报道^[1],该类二萜化学成分具有很强的生理活性,有速降血压、抗心动过速和杀虫等作用。柳叶金叶子 *Craibiodendron henryi* W. W. Smith 又名柳叶泡花树或毒药树,分布于云南南部、中部和西北部^[2]。除季小慎等^[1]从该植物叶的水煎剂中分离得到 2 个木藜芦烷型二萜外,未见对该植物研究的其他报道。为了从柳叶金叶子植物中寻找具有生物活性的天然产物,笔

者对该植物的化学成分进行了研究。已经从该植物根的正丁醇部位中分离鉴定了 11 个化合物^[3]。目前对该植物叶的正丁醇部位进行了进一步研究,又从中分离得到 6 个木藜芦烷型二萜及 1 个环烯醚萜苷,分别鉴定为金叶子毒素 VI (craibiotoxin VI, I)、木藜芦毒素 XVIII (grayanotoxin XVIII, II)、金叶子毒素 V (craibiotoxin V, III)、日本杜鹃毒素 III (rhodajaponin III, IV)、金叶子毒素 VII (craibiotoxin VII, V)、闹羊花毒素 I (rhodomollein I, VI) 和水晶兰苷(monotropein, VII)。化合物 I ~ III、V 及 VII 为首次从该植物中发现。

1 仪器与材料

Boetius 显微熔点测定仪(温度计未校正);Perkin Elmer-343 型旋光仪(589 nm 下钠灯检测);Nicolet-Impact 400 红外光谱仪;Inova 500 核

收稿日期:2006-11-08

基金项目:国家自然科学基金重点项目(20432030),国家杰出青年科学基金项目(30625040)

*通讯作者 庾石山 Tel: (010)63165324 E-mail: yushishan@imm. ac. cn

磁共振仪;VGZAB-2F 质谱仪;反相 RP-18(25~40 μm)材料是由日本 Fuji Silysia 公司生产;RP-18 反相板为德国 Merck 公司产品;Sephadex LH-20 为瑞典 Amersham Pharmacia 公司生产;柱色谱硅胶(200~300 目)和薄层色谱硅胶 GF₂₅₄均为青岛海洋化工厂产品。

柳叶金子叶 2003 年 8 月采自云南,由中国医学科学院药物研究所马林副教授鉴定为 *C. henryi* W. W. Smith。标本保存于中国医学科学院药物研究所标本室(标本号:211)。

2 提取与分离

柳叶金子叶 7.5 kg,用 95%乙醇回流提取 3 次,滤液合并减压浓缩成棕褐色浸膏,混悬于适量水中,依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯和正丁醇萃取,分别得 289、110、167、171 g。正丁醇部分经聚酰胺柱色谱,以 10%、20%、60%、95%乙醇进行梯度洗脱,得到组分 Fr.1~4。组分 Fr.1 经反复硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 及反相硅胶柱色谱等手段分离纯化得化合物 I (11 mg)、II (6 mg)、III (15 mg)、IV (21 mg)、V (10 mg)、VI (18 mg)及 VII (129 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I:白色粉末,mp 162~163 °C。ESI-MS m/z : 393 $[M + Na]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (pyridine- d_5 , 500 MHz) δ : 3.40(1H, s, H-1), 5.10(1H, dd, $J=10.5$, 3.5 Hz, H-2), 3.39(1H, d, $J=3.5$ Hz, H-3), 4.14(1H, dd, $J=11.5$, 3.0 Hz, H-6), 2.66(1H, dd, $J=13.0$, 10.0 Hz, H-7 α), 2.30(1H, dd, $J=13.0$, 4.5 Hz, H-7 β), 2.07(1H, br. s, H-9), 2.38(1H, m, H-11 α), 1.81(1H, m, H-11 β), 2.51(1H, m, H-12 α), 1.73(1H, m, H-12 β), 2.51(1H, br. s, H-13), 2.49(1H, d, $J=10.5$ Hz, H-14), 2.57(1H, dd, $J=10.5$, 4.0 Hz, H-14), 2.06(1H, d, $J=14.5$ Hz, H-15 α), 2.01(1H, d, $J=14.5$ Hz, H-15 β), 1.65(3H, s, H-17), 1.35(3H, s, H-18), 1.57(3H, s, H-19), 1.88(3H, s, H-20); $^{13}\text{C-NMR}$ (pyridine- d_5 , 125 MHz) δ : 52.0 (C-1), 75.1 (C-2), 84.1 (C-3), 47.9 (C-4), 84.3 (C-5), 75.2 (C-6), 50.5 (C-7), 50.7 (C-8), 55.1 (C-9), 77.4 (C-10), 22.3 (C-11), 26.9 (C-12), 55.4 (C-13), 36.3 (C-14), 61.5 (C-15), 78.6 (C-16), 24.1 (C-17), 23.3 (C-18), 20.2 (C-19), 31.5 (C-20)。以上数据与文献报道^[4]基本一致,故鉴定为金叶子毒素 VI。

化合物 II:白色粉末,mp 147~148 °C。IR、 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献报道^[5]基本一致,

故鉴定为木藜芦毒素 VIII。

化合物 III:白色粉末,mp 154~155 °C。ESI-MS、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 光谱数据与文献报道^[4]基本一致,故鉴定为金叶子毒素 V。

化合物 IV:白色粉末,mp 279~280 °C。ESI-MS、IR、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献报道^[5]基本一致,故鉴定为日本杜鹃毒素 III。

化合物 V:白色粉末,mp 162~163 °C。ESI-MS m/z : 375 $[M + Na]^+$; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 450, 2 970, 1 640, 1 375, 1 050; $^1\text{H-NMR}$ (pyridine- d_5 , 500 MHz) δ : 3.22(1H, d, $J=8.0$ Hz, H-1), 5.02(1H, dd, $J=8.0$, 3.0 Hz, H-2), 4.00(1H, d, $J=3.0$ Hz, H-3), 4.00(1H, d, $J=10.0$ Hz, H-6), 1.98(1H, d, $J=13.5$ Hz, H-7 α), 3.31(1H, dd, $J=13.5$, 10.0 Hz, H-7 β), 2.32(1H, br. s, H-9), 1.80(1H, m, H-11 α), 1.70(1H, m, H-11 β), 1.92(1H, m, H-12 α), 1.68(2H, m, H-12 β), 2.23(1H, br. s, H-13), 2.14(1H, d, $J=11.0$ Hz, H-14 α), 2.36(1H, dd, $J=11.0$, 4.0 Hz, H-14 β), 2.09(1H, d, $J=14.5$ Hz, H-15 α), 1.90(1H, d, $J=14.5$ Hz, H-15 β), 1.56(1H, s, H-17), 1.33(2H, s, H-18), 1.82(1H, s, H-19), 5.40(1H, s, H-20 α), 5.64(1H, s, H-20 β); $^{13}\text{C-NMR}$ (pyridine- d_5 , 125 MHz) δ : 68.0 (C-1), 74.1 (C-2), 84.5 (C-3), 48.7 (C-4), 86.5 (C-5), 71.1 (C-6), 49.7 (C-7), 45.8 (C-8), 55.6 (C-9), 152.7 (C-10), 26.7 (C-11), 26.7 (C-12), 49.7 (C-13), 35.7 (C-14), 57.3 (C-15), 78.6 (C-16), 24.8 (C-17), 22.1 (C-18), 21.1 (C-19), 110.0 (C-20)。以上数据与文献报道^[4]基本一致,故鉴定为金叶子毒素 VII。

化合物 VI:白色粉末,mp 225~227 °C。ESI-MS、IR、 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献报道^[6]基本一致,故鉴定为闹羊花毒素 I。

化合物 VII:白色粉末,mp 158~159 °C。ESI-MS m/z : 413 $[M + Na]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (pyridine- d_5 , 500 MHz) δ : 7.95(1H, s, H-3), 6.75(1H, dd, $J=5.5$, 2.5 Hz, H-6), 6.55(1H, br. s, H-1), 6.12(1H, dd, $J=6.0$, 1.0 Hz, H-7), 5.44(1H, d, $J=8.0$ Hz, H-1'), 4.12(1H, d, $J=11.0$ Hz, H-10), 4.05(1H, d, $J=11.0$ Hz, H-10), 4.52(1H, dd, $J=12.0$, 2.0 Hz, H-6'), 4.39(1H, dd, $J=12.0$, 5.0 Hz, H-6'), 4.31(1H, m, H-3'), 4.28(1H, m, H-4'), 4.10(1H, m, H-2'), 3.99(1H, m, H-5'), 3.99(1H, m, H-5), 3.49(1H, dd, $J=9.0$ Hz, H-9); $^{13}\text{C-NMR}$ (pyridine- d_5 , 125 MHz) δ : 169.4 (C-11), 151.3 (C-3), 136.6

(C-6), 134.6(C-7), 111.0(C-4), 101.2(C-1'), 95.5(C-1), 85.5(C-8), 78.6(C-5'), 78.4(C-3'), 74.8(C-2'), 71.5(C-4'), 68.7(C-10), 62.7(C-6'), 45.4(C-9), 38.5(C-5)。以上数据与文献报道^[7]基本一致,故鉴定为水晶兰甘。

References:

- [1] Ji X S, Liu Z G, Chen J S. Studies on the chemical constituents of *Craibiodendron henryi* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1996, 21(7): 422-423.
- [2] Institutum Botanicum Kunmingense Academiae Sinicae. *Flora Yunnanica* (云南植物志) [M]. Beijing: Science Press, 1986.
- [3] Huang X Z, Wang Y H, Yu S S, et al. Iridoid glycosides and grayanane diterpenoids from the roots of *Craibiodendron henryi* [J]. *J Nat Prod*, 2005, 68(11): 1646-1650.
- [4] Zhang H P, Wang L Q, Qin G W. Grayanane diterpenoids from the leaves of *Craibiodendron yunnanense* [J]. *Bioorg Med Chem*, 2005, 13(17): 5289-5298.
- [5] Wang L Q, Ding B Y, Zhao W M, et al. Grayanane diterpenoids from *Pieris formosa* [J]. *Chin Chem Lett*, 1998, 9(5): 465-467.
- [6] Liu Z G, Pan X F. Studies on the chemical constituents of Chinese azalea I [J]. *Acta Chim Sin*, 1989, 3(3): 235-239.
- [7] Cha udhuri R K, Afifi-Yazar F Ü, Sticher O. ¹³C-NMR Spectroscopy of naturally occurring iridoid glucosides and their acylated derivatives [J]. *Tetrahedron*, 1980, 36(16): 2317-2326.

甘松化学成分的研究(II)

张毅, 林佳, 徐丽珍*, 杨世林

(中国医学科学院中国协和医科大学 药用植物研究所, 北京 100094)

甘松 *Nardostachys chinensis* Batal. 系败酱科甘松属植物,其干燥根及根茎作为甘松入药收载于《中国药典》2005年版一部。甘松别名甘松香,气味芬芳,味辛、甘,性温,具有理气止痛、开郁醒脾的功能,用于脘腹胀痛、呕吐、食欲不振的治疗,外治牙痛、脚肿^[1]。国内外研究报道甘松具有降压、抗心血管损伤等药理作用^[2],但其活性成分还不明确。为了寻找其有效成分,笔者对甘松的根及根茎进行了系统的化学成分研究,采用乙醇冷浸的方法进行提取,然后采用反复硅胶柱色谱、凝胶柱色谱等分离方法从各组分中共分离得到了6个倍半萜、2个黄酮和1个三萜类化合物,分别为甘松根酮(I)、甘松香酮B(II)、甘松香酮C(III)、甘松香酮D(IV)、甘松香酮E(V)、甘松香酮G(VI)、柚皮素(VII)、刺槐素(VIII)、齐墩果酸(IX),其中化合物VII和VIII为首次从该属植物中发现。

1 仪器与材料

Fisher—Johns 显微熔点仪(温度计未校正),Micromass ZabSpec 磁质谱仪,Varia UNITY INOVA 600 超导核磁仪。柱色谱用硅胶及薄层色谱用硅胶 GF₂₅₄ 均为青岛海洋化工厂产品, Sephadex LH-20 凝胶为 Pharmacia 公司产品,其他药品与试剂均为分析纯或化学纯,为北京化工厂产品。

甘松购自四川省药材公司,产于四川阿坝藏族

自治州,经中国医学科学院药用植物研究所林寿全研究员鉴定为败酱科甘松属植物甘松 *N. chinensis* Batal. 的干燥根及根茎。

2 提取与分离

甘松药材 20 kg,粉碎后加 10 倍量 95%乙醇室温浸泡过夜,滤过,收集滤液,滤渣再用 95%乙醇冷浸提取 2 次,合并滤液,减压浓缩得甘松提取物约 1 kg。将该提取物通过硅胶柱色谱,以石油醚-醋酸乙酯(0:10→10:0),醋酸乙酯-甲醇(10:0→0:10)依次洗脱得 Fr. 1~8 部分,其中 Fr. 2~7 各部分经反复硅胶柱色谱以及凝胶柱色谱分离得到化合物 I (10 mg)、II (13 mg)、III (11 mg)、IV (7 mg)、V (8 mg)、VI (10 mg)、VII (10 mg)、VIII (12 mg) 和 IX (320 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I:无色针状结晶,mp 42~44 °C。EI-MS: 218(M⁺), 203, 175, 149(100), 133, 121, 105, 91, 77。 ¹H-NMR(CDCl₃, 600 MHz)δ: 6.72(1H, t, J=3.5 Hz, H-1), 2.00(2H, m, H-2), 1.62(2H, m, H-3), 1.79(1H, m, H-4), 0.80(1H, d, J=9.0 Hz, H-6), 0.95(1H, dt, J=2.0, 9.0 Hz, H-7), 2.78(1H, dd, J=2.0, 17.0 Hz, H-8), 2.93(1H, dd, J=2.0, 17.0 Hz, H-8'), 0.95, 1.08, 1.10(3H each, s, H-12, 13, 14), 1.07(3H, d, J=6 Hz, H-15)。

收稿日期: 2006-08-31

作者简介: 张毅(1979-),男,中国协和医科大学博士。 Tel: (010) 62899705

* 通讯作者 徐丽珍 Tel: (010) 62899705 E-mail: xulizhen2002@hotmail.com

柳叶金叶子叶的化学成分研究

作者：[黄相中](#)，[黄霁秋](#)，[庾石山](#)，[胡友财](#)，[屈晶](#)，[刘悦](#)
作者单位：[中国医学科学院, 中国协和医科大学药物研究所, 中草药物质基础与资源利用教育部重点实验室, 北京, 100050](#)
刊名：[中草药](#) [ISTIC](#) [PKU](#)
英文刊名：[CHINESE TRADITIONAL AND HERBAL DRUGS](#)
年，卷(期)：2007, 38(6)

参考文献(7条)

1. [Ji X S;Liu Z G;Chen J S](#) [Studies on the chemical constituents of Craibiodendron henryi](#) 1996(07)
2. [Institutum Botanicum Kunmingense Academiae Sinicae](#) [云南植物志](#) 1986
3. [Huang X Z;Wang Y H;Yu S S](#) [Iridoid glycosides and grayanane diterpenoids from the roots of Craibiodendron henryi](#)[外文期刊] 2005(11)
4. [Zhang H P;Wang L Q;Qin G W](#) [Grayanane diterpenoids from the leaves of Craibiodendron yunnanense](#)[外文期刊] 2005(17)
5. [Wang L Q;Ding B Y;Zhao W M](#) [Grayanane diterpenoids from Pieris formosa](#)[期刊论文]-[Chinese Chemical Letters](#) 1998(05)
6. [Liu Z G;Pan X F](#) [Studies on the chemical constituents of Chinese azalea I](#) 1989(03)
7. [Cha udhuri R K;Afifi-Yazar F \(U\);Sticher O](#) [13C-NMR Spectroscopy of naturally occurring iridoid glucosides and their acylated derivatives](#)[外文期刊] 1980(16)

本文读者也读过(9条)

1. [张业旺. 修志龙](#) [如何在万维网上检索中草药信息](#)[期刊论文]-[中草药](#)2001, 32(3)
2. [张蕾蓉](#) [温州民间补肾草药和验方“七肾汤”](#)[期刊论文]-[中草药](#)2008, 39(6)
3. [袁兆慧. 韩丽君. 范晓. 李帅. 史大永. 孙杰. 杨永春. 石建功. YUAN Zhao-hui. HAN Li-jun. FAN Xiao. LI Shuai. SHI Da-yong. SUN Jie. YANG Yong-chun. SHI Jian-gong](#) [红藻扇形叉枝藻中细胞毒活性成分研究](#)[期刊论文]-[中草药](#) 2007, 38(5)
4. [万庆家. 张庆芝. 张国发. 游春. 饶高雄](#) [姜味草的化学成分研究](#)[期刊论文]-[中草药](#)2005, 36(7)
5. [李帅. 陈若芸. 于德泉](#) [三春水柏枝化学成分的研究\(II\)](#)[期刊论文]-[中草药](#)2008, 39(10)
6. [张燕. 王文全. 杜世雄. 魏菊. 解军波. 侯富强. 许永新](#) [氮、磷、钾对益母草生长及水苏碱和总生物碱影响的研究](#)[期刊论文]-[中草药](#)2007, 38(12)
7. [冯津萍. 卢奕. 陈星. 陈敏荔. 郭玉军. 梁爽霖. FENG Jin-ping. LU Yi. CHEN Xing. CHEN Min-li. GUO Yu-jun. LIANG Shuang-lin](#) [川芎嗪对血管平滑肌细胞增殖抑制作用的探讨](#)[期刊论文]-[中草药](#)2007, 38(1)
8. [臧宝霞. 金鸣. 李金荣](#) [羟基红花黄色素A抗凝作用的研究](#)[期刊论文]-[中草药](#)2007, 38(5)
9. [杜晋伟. 杨敬芝. 张东明](#) [甜茶叶的化学成分研究](#)[期刊论文]-[中草药](#)2007, 38(3)

本文链接：http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_zcy200706008.aspx