

除能力 ORAC 值,是通过荧光衰减曲线的保护面积与标准抗氧化物质的保护面积相比得出。ORAC 值以 trolox 当量($\mu\text{mol trolox 当量}/\mu\text{mol}$, $\mu\text{mol trolox 当量}/\text{mL}$ 及 $\mu\text{mol trolox 当量}/\text{mg}$)表达。结果由 3 次实验数据的 $\bar{x} \pm s$ 表示。

4 结果与讨论

从三叉刺醋酸乙酯部位分析情况来看,所分离成分虽都为黄酮类,但黄酮结构上的多样性突出,包括黄酮醇、黄酮、二氢黄酮醇、异黄酮及二氢异黄酮等结构类型。这些黄酮体外都表现出抗氧化活性,其中 dalbergioidin、染料木素、芹菜素、山柰酚和香橙素等多个成分都具有其他多种生物活性^[6,7]。

参考文献:

[1] Purango D, Quinones W, Torres F, et al. Phytoalexin ac-

cumulation in colombian bean varieties and aminosugar as elicitors [J]. *Molecules*, 2002, 7: 817-832.

[2] Keen N T, Ingham J L. Phytoalexins from *Dolichos biflorus* [J]. *J Biosci*, 1980, 35C(11-12): 923-926.

[3] 陈靖宇, 陈建民, 肖培根. 荫风轮的化学成分成分研究(1) [J]. 天然产物研究与开发, 1997, 9(30): 5-8.

[4] 徐志红, 刘星楷. 蛇葡萄根化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 1995, 20(8): 484-486.

[5] Prior R L, Hoang H, Gu L, et al. Assays for hydrophilic and lipophilic antioxidant capacity (oxygen radical absorbance capacity (ORAC (FL))) of plasma and other biological and food samples [J]. *J Agric Food Chem*, 2003, 51(11): 3273-3279.

[6] Sasaki N, Toda T, Kaneko T, et al. Flavonoids suppress the cytotoxicity toward PC12 cells [J]. *Biol Pharm Bull*, 2002, 25(8): 1093-1096.

[7] Rajnarayana K, Reddy M S, Chaluvadi M R, et al. Bioflavonoids classification, pharmacological, biochemical effects and therapeutic potential [J]. *Indian J Pharmacol*, 2001, 33: 2-16.

榄形风车子叶中萜类化合物的研究

吴晓鹏^{1,2}, 陈光英^{2*}, 蒋才武^{1*}, 朱国元³, 方宏勤³

(1. 广西中医学院, 广西南宁 530001; 2. 海南师范大学 化学系, 海南海口 571158;

3. 香港城市大学深圳研究院, 广东深圳 518057)

使君子科植物是分布于热带和亚热带的灌木和乔木, 美洲和澳洲也有少量分布。风车子属 *Combretum* L. 是全科中最大的两属之一。我国有 13 种, 分布在我国的广东、广西、海南和云南地区。风车子属植物的根、茎、叶、花和种子均可作为药用部位。已知该属植物中有 25 个种在非洲和印度被用于治疗麻风病和癌症等, 在亚洲的不同地区被当做民间药广泛用于治疗肝炎、痢疾、呼吸道感染甚至癌症^[1]。据有关文献报道, 风车子属植物具有保肝、抗炎、杀菌、抗癌和抗艾滋病等作用。但目前还没有文献报道对榄形风车子 *Combretum olivaeforme* Chao 化学成分的研究, 因此笔者对榄形风车子叶的化学成分进行研究, 为进一步开发和利用该属植物提供参考依据。本实验从榄形风车子叶的石油醚部位分离得到 10 个化合物, 通过理化性质和波谱数据 (IR、ESI-MS、¹H-NMR、¹³C-NMR、HMQC、HMBC) 鉴定了结构, 分别为三对节酸 (serratenic acid, I)、熊果酸 (ursolic acid, II)、齐墩果酸 (oleanolic acid, III)、23-hydroxy-imberbic acid-23-O- α -L-4-acetylramnopyranoside

(IV)、3,23-diacetoxyimberbic acid Me ester (V)、1,3-diacetoxy-23-hydroxy-imberbic acid-23-O- α -L-ramnopyranoside (VI)、25(27)-脱氢多孔甾醇 (25(27)-dehydroporiferasterol, VII)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, VIII)、 β -胡萝卜苷 (β -daucosterol, IX)、羽扇豆醇 (lupeol, X)。

1 仪器与试剂

浦光数字熔点仪 WRS-1B 型熔点仪, 上海浦东物理光学仪器厂, 温度未校正; Bruker AV-400 型核磁共振仪; Finnigan LC-MS 质谱仪; 红外光谱仪: Nicolet Nexus 670 FT-IR 型红外分光光度计; 旋转蒸发仪及中压液相: 瑞士 BÜCHI 公司; HITACHI U-2800 紫外仪; 高效液相: Waters 2695 Alliance Empower 色谱工作站; Sephadex LH-20 (Pharmacia); 薄层板 GF₂₅₄; Merck 公司; 柱色谱硅胶: 青岛海洋化工厂。

风车子采自广西南宁郊区, 经刘寿养教授鉴定为风车子属榄形风车子 *Combretum olivaeforme* Chao, 标本存于广西中医学院中药研究所。

收稿日期: 2007-10-22

基金项目: 海南省教育厅高校科研项目 (Hjkj200517); 海南省重点学科有机化学开放基金资助项目

作者简介: 吴晓鹏 (1981-), 男, 硕士研究生, 从事药用植物的活性成分研究。E-mail: wxptl@126.com

* 通讯作者 陈光英 蒋才武

2 提取与分离

干燥的椴形风车子叶,粉碎,用70%乙醇回流提取3次,每次1h,减压回收乙醇至无醇味的浸膏。加入适量的水混悬后,依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取。石油醚部位用80%乙醇溶解,石油醚萃取,将80%乙醇层减压回收至浸膏。80%乙醇部位反复经正相柱色谱、反相柱色谱和Sephadex LH-20色谱得到化合物I~X。

3 结构鉴定

化合物I:无色针晶,易溶于丙酮、氯仿,mp 310 °C。ESI-MS (negative mode) m/z : 485 $[M-1]^-$, 971 $[2M-1]^-$, 469 $[M-OH]^-$, 453 $[M-OH]^-$, 437 $[M-OH]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.76, 0.77, 0.81, 0.82, 0.98, 1.03 (各3H, s, Me), 5.51 (1H, m, H-12)。以上数据与文献基本一致^[2],故化合物I鉴定为三对节酸。

化合物II:白色粉末,易溶于吡啶,mp 291 °C。与熊果酸对照品共薄层,Rf值与显色情况完全一致,化合物II鉴定为熊果酸。

化合物III:白色粉末,易溶于氯仿,mp 306~308 °C。ESI-MS (negative mode) m/z : 455 $[M-1]^-$, 911 $[2M-1]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.75, 0.77, 0.90, 0.91, 0.93, 0.99, 1.13 (各3H, s, Me-23, 24, 29, 30, 25, 27, 26), 2.82 (1H, dd, $J=4$, 14 Hz, H-18), 3.21 (1H, dd, $J=4.4$, 10.8 Hz, H-3), 5.28 (1H, t, H-12)。与齐墩果酸对照品共薄层,Rf值及显色情况与齐墩果酸完全一致,故化合物III鉴定为齐墩果酸。

化合物IV:白色粉末,易溶于甲醇,mp 241~244 °C。IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 423, 2 928, 1 735, 1 455, 1 379, 1 235, 1 045。ESI-MS (negative mode) m/z : 675 $[M-1]^-$, 1 351 $[2M-1]^-$, 469 $[M-rhamnose\ acetate]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 5.25 (1H, t, $J=3.2$ Hz, H-12), 4.93 (1H, t, $J=9.6$ Hz, H-4), 4.68 (1H, br. s, H-1'), 4.14 (1H, dd, $J=4.7$, 12.8 Hz, H-3), 3.89 (1H, m, H-2'), 3.88 (1H, br. s, H-5'), 3.80 (1H, dd, $J=3.4$, 11.8 Hz), 3.54 (1H, t, H-1), 3.25 (1H, d, $J=9.4$ Hz, H-23a), 3.52 (1H, d, $J=9.4$ Hz, H-23b), 2.50 (1H, t, $J=9.2$ Hz, H-9), 2.22 (1H, t, $J=13.6$ Hz, H-18), 2.1 (3H, s, H-OAc'), 1.27 (3H, s, H-27), 1.19 (3H, s, H-30), 1.14 (3H, d, $J=6.3$ Hz, H-6'), 1.03 (3H, s, H-26), 0.99 (3H, s, H-25), 0.87 (3H, s, H-28), 0.69 (3H, s, H-24)。 ^{13}C -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 183 (C-29),

172 (-COCH₃), 145.3 (C-13), 124.3 (C-12), 101.5 (C-1'), 75.6 (C-4'), 72.6 (C-1), 73.2 (C-3'), 70.74 (C-23), 70.71 (C-2'), 67.6 (C-5'), 67.2 (C-3), 47.5 (C-19), 43.5 (C-20), 43.4 (C-10), 43.3 (C-4), 41.9 (C-18), 41.3 (C-14), 41.0 (C-5), 40.7 (C-8), 39.1 (C-9), 37.2 (C-22), 34.9 (C-2), 33.5 (C-17), 33.0 (C-7), 29.5 (C-21), 28.5 (C-28), 28.2 (C-16), 27.0 (C-15), 26.8 (C-27), 24.8 (C-11), 21.8 (-COCH₃), 19.8 (C-30), 18.9 (C-6), 17.7 (C-6'), 17.6 (C-26), 17.3 (C-25), 12.7 (C-24)。根据HMBC和HMQC验证了以上光谱数据归属的合理性,同时将以上光谱数据和文献进行对照^[3]基本一致,故化合物IV鉴定为23-hydroxyimberbic acid-23-O- α -L-4-acetyl-rhamnopyranoside。

化合物V:白色粉末,易溶于氯仿,mp 183 °C。IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 504, 2 949, 1 732, 1 486, 1 435, 1 371, 1 242, 1 110, 1 039。ESI-MS (positive mode) m/z : 1 195 $[2M+Na]^+$,高分辨质谱确定相对分子质量为586,分子式为C₃₅H₅₄O₇。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.85, 0.86, 0.98, 1.00, 1.18, 1.20 (各3H, s, Me-24, 28, 25, 26, 27, 30), 2.02, 2.08 (各3H, s, 2×OCOMe), 3.62 (1H, t, H-1), 3.65 (3H, s, CO₂Me), 3.72 (1H, d, $J=11.6$ Hz, H-23b), 3.90 (1H, d, $J=11.6$ Hz, H-23a), 5.22 (1H, m, H-3), 5.26 (1H, m, H-12)。 ^{13}C -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 179.2 (CO), 171.1 (CO), 170.6 (CO), 144.1 (C-13), 122.3 (C-12), 71.4 (C-1), 70.3 (C-3), 65.5 (C-23), 51.7 (-OCH₃), 45.9 (C-18), 42.6 (C-20), 41.9 (C-14), 40.7 (C-4), 40.6 (C-5), 40.6 (C-10), 40.4 (C-19), 39.4 (C-18), 37.8 (C-9), 35.7 (C-22), 32.3 (C-17), 31.6 (C-7), 30.4 (C-2), 28.9 (C-21), 28.1 (C-28), 26.8 (C-16), 25.9 (C-15), 25.8 (C-27), 23.0 (C-11), 21.1 (-COCH₃), 20.8 (-COCH₃), 19.2 (C-30), 17.7 (C-6), 16.8 (C-26), 16.6 (C-25), 12.8 (C-24)。根据HMBC谱确定上述数据归属的合理性,将上述数据与文献进行对照^[4]基本一致,从而鉴定化合物V为3,23-diacetoxylimberbic acid Me ester。此化合物是由Colin B. Rogers^[5]在1988年将化合物limberbic acid-23-O- α -L-rhamnopyranoside用酸水解,生成23-hydroxyimberbic acid苷元,然后将苷元用重氮甲烷酯化,最后乙酰化,最终生成了化合物V。

化合物VI:白色粉末,可溶于氯仿,易溶于吡啶或DMSO,mp 208 °C, Liebermann-Burchard 反应

呈阳性, IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 447, 2 930, 1 742, 1 543, 1 488, 1 374, 1 244, 1 045; ESI-MS (positive mode) m/z : 1 459 $[2\text{M} + \text{Na}]^+$, 741 $[\text{M} + \text{Na}]^+$; (negative mode) m/z : 717 $[\text{M} - 1]^-$, 相对分子质量为 718; 结合 ^{13}C -NMR, 分子式为 $\text{C}_{40}\text{H}_{62}\text{O}_{11}$; ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 0.85, 0.86, 0.99, 1.01, 1.18, 1.20 (各 3H, s, Me-26, 25, 24, 28, 30, 27), 1.35 (3H, d, $J=6.1$ Hz, H-6'), 1.41 (2H, m, H-2), 2.02, 2.06 (各 3H, s, $2 \times \text{OCOMe}$), 2.47 (1H, dd, $J=6.4, 11.0$ Hz, H-18), 3.45 (1H, m, H-5'), 3.46 (1H, dd, $J=2.8, 9.2$ Hz, H-4'), 3.50 (1H, br. s, H-1), 3.70 (1H, br. s, H-3), 4.67 (1H, br. s, H-1'), 3.84 (1H, d, $J=11.7$ Hz, H-23 α), 3.67 (1H, d, $J=11.7$ Hz, H-23 β), 3.85 (1H, m, H-3'), 5.21 (1H, br. s, H-12), 5.33 (1H, dd, $J=5.1, 11.9$ Hz, H-2'). ^{13}C -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 65.7, 40.7, 71.9, 20.7, 40.8, 26.9, 35.9, 39.6, 45.9, 32.3, 29.6, 121.5, 145.3, 42.1, 25.8, 31.6, 27.9, 37.2, 28.8, 42.3, 40.9, 23.4, 82.2, 16.8, 21.1, 13.2, 17.7, 15.8, 182.5, 19.1 (C-1~30), 101.7, 71.4, 74.6, 72.9, 70.0, 17.5 (C-1'~6'), 171.5 (C-31), 170.2 (C-33), 26.8 (C-32), 28.1 (C-34)。根据 HMBC 谱确定上述数据归属的合理性, 将上述数据与文献进行对照^[3]基本一致, 从而鉴定化合物 VI 为 1,3-diacetoxy-23-hydroxy-imberbic acid-23-O- α -L-rhamnopyranoside。

化合物 VII: 白色粉末, 易溶于氯仿, mp 130.6 °C, Liebermann-Burchard 反应呈阳性, IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 443, 2 934, 1 643, 1 558, 1 541, 1 457, 1 376, 1 056, 951, 887; ESI-MS (negative mode) m/z : 409 $[\text{M} - 1]^-$, 相对分子质量为 410, $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{O}$; ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 0.67, 1.00, 1.66 (各 3H, s, H-19, 18, 26), 1.02 (3H, d, $J=6.8$ Hz, H-21), 0.83 (3H, t, $J=7.2$ Hz, H-29), 3.51 (1H, ddd, $J=4.4, 10.8, 15.7$ Hz, H-3), 4.69 (2H, m, H-27), 5.25 (1H, dd, $J=8, 14.4$ Hz, H-22), 5.16 (1H, dd,

$J=7.2, 14.4$ Hz, H-23), 5.34 (1H, d, $J=5.6$ Hz, H-6), 2.41 (1H, dd, $J=7.2, 14.4$ Hz, H-24); ^{13}C -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 37.2, 28.6, 71.7, 31.6, 140.7, 121.6, 42.3, 31.8, 50.1, 36.5, 21.0, 39.6, 42.3, 55.8, 24.3, 25.7, 51.9, 19.4, 12.0, 40.1, 20.2, 130.0, 137.1, 20.7, 148.8, 20.2, 109.5, 29.7, 12.1 (C-1~29)。根据 HMBC、DEPT135 和 HMQC 验证了以上光谱数据归属的合理性, 同时将以上光谱数据和文献进行对照基本一致^[5], 故化合物 VII 鉴定为 25(27)-脱氢多孔甾醇。

化合物 VIII: 白色针晶, mp 138~139 °C, 薄层色谱 R_f 值与 β -谷甾醇对照品一致, 二者混合熔点不下降, 故鉴定为 β -谷甾醇。

化合物 IX: 白色粉末, mp 288~290 °C, Molish 反应为阳性, 与 β -胡萝卜素对照品薄层色谱 R_f 值一致, 二者混合熔点不下降, 故鉴定为 β -胡萝卜素。

化合物 X: 白色粉末, mp 206~207 °C, 不溶于水, 易溶于乙醚、苯、石油醚、热乙醇。用薄层色谱分析, 在紫外灯 254 nm 下显暗斑, 用 5% 硫酸乙醇溶液显色呈红色。 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 波谱数据与文献报道^[6]羽扇豆醇一致, 故化合物 X 确定为羽扇豆醇。

参考文献:

- [1] Arjun H B, Yasuhiro T, Le K P, et al. Cytotoxic cycloartane-type triterpenes from *Combretum quadrangulare* [J]. *Bioorg Med Chem Lett*, 1998, 8(24): 3519-3524.
- [2] Yu S S, Yu D Q, Liang X T. Triterpenoid saponins from the bark of *Nothopanax davidii* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 38(3): 695-698.
- [3] Rogers C B. New mono- and bi-desmosidic triterpenoids isolated from *Combretum padoides* leaves [J]. *J Nat Prod*, 1989, 52(3): 528-533.
- [4] Rogers C B. Pentacyclic triterpenoid rhamnosides from *Combretum imberbe* leaves [J]. *Phytochemistry*, 1988, 27(10): 3217-3220.
- [5] Facundo V A, Andrade C H S, Silverira E R, et al. Triterpenes and flavonoids from *Combretum leprosum* [J]. *Phytochemistry*, 1993, 32(2): 411-415.
- [6] 梁侨丽, 龚祝南, 闵知大. 地胆草三萜成分的研究 [J]. 中国药理学杂志, 2007, 42(7): 494-495.

欢 迎 投 稿 欢 迎 订 阅