

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 6.72, 6.77 (各 1H, d, $J = 2.36$ Hz, H-2, 4), 7.15, 7.29 (各 1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-5, 6), 4.92 (H-1'), 4.89 (H-1''), 3.80, 3.88 (各 3H, s), 2.9~4.1 (m, 糖质子)。
 $^{13}\text{C-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 180.1 (C=O), 164.1 (C-3), 159.0 (C-1), 157.7 (C-4a), 148.5 (C-8), 146.8 (C-4b), 145.1 (C-7), 122.9 (C-6), 117.3 (C-8a), 112.2 (C-5), 107.5 (C-8b), 104.1 (C-1'), 102.7 (C-1''), 100.1 (C-2), 94.8 (C-4), 76.5 (C-5'), 75.9 (C-3'), 75.87 (C-3''), 75.8 (C-2''), 73.3 (C-2'), 69.7 (C-4'), 69.5 (C-4''), 68.6 (C-6'), 65.6 (C-5''), 60.8 (OCH_3), 55.9 (OCH_3)。其波谱数据与 1-O- β -D-吡喃木糖(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖]-7-羟基-3,8-二甲氧基 酮一致^[8]。

化合物 9: 淡黄色粉末。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 237, 261, 314。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 13.06, 9.17 (各 1H, s), 3.89 (3H, s), 5.04 (H-1'), 5.02 (H-1''), $^{13}\text{C-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 180.6 (C=O), 166.2 (C-3), 162.7 (C-1), 156.4 (C-4a), 149.6 (C-4b), 146.3 (C-8), 141.5 (C-7), 125.0 (C-6), 114.4 (C-8a), 114.2 (C-5), 104.2 (C-1'), 103.5 (C-1''), 103.3 (C-8b), 96.9 (C-2), 91.9 (C-4), 76.8 (C-5'), 76.3 (C-3''), 76.1 (C-3'), 73.6 (C-2''), 73.1 (C-2'), 69.4 (C-4''), 68.6 (C-4'), 67.8 (C-6'), 65.4 (C-5''), 56.1 (OCH_3)。参考文献报道^[8], 鉴定其结构为 8-O- β -D-吡喃木糖(1 $\rightarrow$ 6)-D-吡喃葡萄糖]-1,7-二羟基-3-甲氧基 酮。

化合物 10: 黄色粉末。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 231, 267, 309, 360。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 13.05 (1H, s), 9.39 (1H, s), 7.29, 7.15 (各 1H, s, $J = 9.03$ Hz, H-5, 6), 6.78, 6.73 (各 1H, s, $J =$

2.18 Hz), 4.89 (d, $J = 7.5$ Hz, H-1'), 3.80, 3.88 (各 3H, s)。鉴定为 1-O- β -D-吡喃葡萄糖-7-羟基-3,8-二甲氧基 酮^[8]。

化合物 11: 淡黄色粉末。mp 243~246 °C。TLC 测定与异荛草苷对照品在相同的 R_f 处呈现相同的斑点。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 13.53, 10.59 (各 1H, s), 7.40 (1H, dd, $J = 8.3$ Hz, H-6'), 7.38 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-2'), 6.87 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.66 (1H, s, H-3), 6.45 (1H, s, H-8), 4.54 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-1')。鉴定为异荛草苷^[9]。

化合物 13: 淡黄色粉末。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 12.97 (1H, s), 11.03 (1H, s), 9.05 (1H, s), 7.39, 7.29 (各 1H, d, $J = 9.15$ Hz, H-5, 6), 6.31, 6.17 (各 1H, d, $J = 2.06$ Hz, H-2, 4), 5.01 (d, $J = 7.5$ Hz, H-1'), 鉴定为 8-O- β -D-吡喃葡萄糖-1,3,5-三羟基 酮^[10]。

参考文献:

- [1] 艾凤伟, 张 嵩, 马英丽, 等. 白附子的化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(2): 201-203
- [2] 肖 怀, 刘光明, 王 卓, 等. 丽江獐牙菜化学成分研究 [J]. 中国现代应用医学杂志, 2007, 24(2): 120-122
- [3] 周慧敏, 刘永隆. 大籽獐牙菜中大籽獐牙菜苷的结构 [J]. 药学报, 1990, 25(2): 123-126
- [4] 谭桂山, 徐康平, 徐平声, 等. 川东獐牙菜化学成分研究 [J]. 药学报, 2002, 37(8): 630-632
- [5] 张媛媛, 管 棣, 谢青兰, 等. 大籽獐牙菜化学成分研究 [J]. 中国医疗前沿, 2007, 42(17): 1299-1300
- [6] 卡庆亚, 侯翠英, 陈建民. 抱萼獐牙菜的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 1997, 10(1): 1-5
- [7] 许旭东, 杨峻山. 毛獐牙菜中 酮类化学成分研究 [J]. 中国药理学杂志, 2005, 40(9): 657-659
- [8] 曾光尧, 谭桂山, 徐康平, 等. 川东獐牙菜水溶性化学成分研究 [J]. 药学报, 2004, 39(5): 351-353
- [9] 王世盛, 徐 青, 肖红斌, 等. 抱茎獐牙菜中的苷类成分 [J]. 中草药, 2004, 35(8): 847-849
- [10] 潘 莉, 张晓峰, 王明奎, 等. 祁连獐牙菜化学成分研究 [J]. 中草药, 2002, 33(7): 583-586

细梗胡枝子化学成分的研究(II)

夏新中¹, 周思祥², 屠鹏飞^{2*}

(1 长江大学医学院, 湖北 荆州 434023; 2 北京大学药学院 天然药物及仿生药物国家重点实验室, 北京 100191)

摘要: 目的 研究细梗胡枝子 *Lespedeza virgate* 全草的化学成分。方法 采用多种色谱技术对其进行分离纯化, 根据光谱数据和理化性质鉴定化合物结构。结果 从细梗胡枝子 70% 乙醇提取物的醋酸乙酯和正丁醇萃取部分分离鉴定了 9 个化合物, 分别为大黄素-8-O- β -D-葡萄糖苷(1)、胡萝卜苷棕榈酸酯(2)、芦丁(3)、山奈酚-3-O- β -D-

* 收稿日期: 2010-01-06

基金项目: 湖北省自然科学基金(2007ABA234)

作者简介: 夏新中(1959-), 男, 湖北武汉人, 主任药师, 主要研究天然产物的化学成分及其质量分析。

Tel: 13986690826 E-mail: xiaxinzhong@yangtzeu.edu.cn

吡喃葡萄糖 7-O- α -L-吡喃鼠李糖苷(4)、山柰酚 3-O- α -L-吡喃鼠李糖 7-O- α -L-吡喃鼠李糖苷(5)、山柰酚 3-O- β -D-吡喃半乳糖苷(6)、豆甾醇(7)、 β -谷甾醇(8)、胡萝卜苷(9)。结论 化合物 1~3 和 6 为首次从胡枝子属植物中分离得到, 化合物 7~9 为首次从该种植物中分离得到。

关键词: 胡枝子属; 细梗胡枝子; 大黄素 8-O- β -D-葡萄糖苷

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2010)09-1432-04

细梗胡枝子 *Lespedeza virgata* (Thunb.) DC. 为豆科胡枝子属植物, 分布在我国南部、中部及华北等地, 主产于湖北、湖南、江西、四川等省。性平, 味甘, 药用其全草。具有润肺清热、强筋益肾的功能, 主治慢性肾炎、肺热咳嗽、疟疾等病症。关于化学成分的报道, 陈艳等^[1,2]从细梗胡枝子的地上部分分离得到了黄酮类和酚酸类成分。谭莉等^[3]从细梗胡枝子全草中分离得到 5 个黄酮化合物。为了全面阐明其药用物质基础, 笔者对湖北麻城产细梗胡枝子全草进行了较系统的化学成分研究, 前期已报道了部分化学成分^[4], 今再次报道从该植物全草的 70% 乙醇提取物的醋酸乙酯和正丁醇萃取部分分离得到的 9 个化合物, 其中化合物 1~3 和 6 为首次从胡枝子属植物中分离得到, 化合物 7~9 为首次从该种植物中分离得到。

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), (MDSSCIEX) QSTAR (ABI, USA) ES/TOF 质谱仪, U-3310 紫外检测仪。柱色谱葡聚糖凝胶 Sephadex 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, 为北京化工厂产品。

细梗胡枝子药材于 2007 年购于湖北麻城药材公司, 经北京大学药学院屠鹏飞教授鉴定为细梗胡枝子 *L. virgata* (Thunb.) DC. 的全草。

2 提取和分离

细梗胡枝子干燥全草 25 kg, 粉碎后用 70% 乙醇回流提取 3 次 (2, 1, 1 h), 溶剂用量分别为 8、6、6 倍量, 合并提取液, 浓缩后得浸膏 10 kg。将浸膏用适量水分散, 依次用石油醚、醋酸乙酯和正丁醇萃取。醋酸乙酯萃取液经浓缩后得浸膏 365.5 g, 经硅胶柱色谱分离, 以石油醚-醋酸乙酯 (5:1, 2:1, 1:1) 和醋酸乙酯-甲醇 (5:1, 1:1) 梯度洗脱, 得到 13 个流份。将第 3 流份 (19 g) 经硅胶柱色谱以石油醚-丙酮 (20:1, 15:1, 10:1, 5:1) 洗脱, 石油醚反复洗涤得到化合物 7 (300 mg) 和 8 (60 mg)。第 9 流份 (57.5 g) 以硅胶柱色谱用氯仿-丙酮 (20:1, 10:1, 5:1, 2:1) 和石油醚-丙酮 (3:1, 2:1, 1:1)

1) 洗脱, 以甲醇反复洗涤、醋酸乙酯重结晶得化合物 2 (30 mg)。第 11 流份 (81 g) 经硅胶柱色谱氯仿-甲醇 (30:1~3:1) 反复洗脱, 析出结晶经甲醇洗涤、氯仿重结晶得化合物 9 和甲醇重结晶得化合物 5 和 6。正丁醇萃取液浓缩后得浸膏 727.5 g, 经硅胶柱色谱以氯仿-甲醇 (8:1, 4:1, 1:1) 梯度洗脱, 得到 9 个流份。第 4 流份 (35 g) 用硅胶柱色谱以氯仿-甲醇 (30:1~5:1) 和氯仿-丙酮 (3:1, 2:1, 1:1) 洗脱、凝胶柱色谱 Sephadex LH-20, 氯仿-甲醇 (1:1) 纯化, 得到化合物 1 (30 mg)。第 7 流份 (213.5 g) 经硅胶柱色谱醋酸乙酯-甲醇 (10:1~1:1) 和氯仿-甲醇 (6:1, 3:1, 1:1)、凝胶柱色谱 Sephadex LH-20, 氯仿-甲醇 (1:1) 分离及甲醇洗涤, 得到化合物 3 和 4 (分别为 10 mg、11.5 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 黄色粉末, mp 185~188 °C。碱试液 (Borntrager) 反应呈阳性, Molish 反应呈阳性。¹H-NMR (C₅D₅N, 300 MHz) δ : 13.6 (1H, s, 1-OH), 7.82 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-4), 7.65 (1H, s, H-5), 7.61 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-2), 7.11 (1H, s, H-7), 5.72 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-1'), 4.03~4.56 (6H, m, 2'-6' 位 H), 2.19 (3H, s, 3-CH₃); ¹³C-NMR (C₅D₅N, 75 MHz) δ : 187.6 (C-9), 182.9 (C-10), 166.0 (C-8), 162.9 (C-1), 162.3 (C-6), 146.9 (C-3), 137.6 (C-1a), 133.0 (C-8a), 124.6 (C-2), 119.8 (C-4), 115.4 (C-5a), 114.3 (C-4a), 109.8 (C-7), 109.4 (C-5), 103.0 (C-1'), 79.2 (C-5'), 78.1 (C-3'), 74.8 (C-2'), 70.9 (C-4'), 62.3 (C-6'), 21.5 (3-CH₃)。波谱数据与文献报道^[5]基本一致, 确定为大黄素 8-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物 2: 白色粉末 (甲醇), mp 150~153 °C。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 5.38 (1H, brs, H-6), 5.02 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-1)。¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ : 37.0 (C-1), 26.4 (C-2), 78.8 (C-3), 39.4 (C-4), 141.0 (C-5), 121.9 (C-6), 32.1 (C-7, 8), 50.5 (C-9), 36.5 (C-10), 21.3 (C-11), 39.5 (C-12), 42.6 (C-13), 56.9 (C-14), 24.6 (C-15), 29.5 (C-16), 56.3 (C-17), 12.0 (C-18), 19.5 (C-19), 36.4 (C-20), 19.0 (C-21), 34.3 (C-22), 25.4 (C-23), 46.1 (C-24), 29.7

(C-25), 20.0 (C-26), 19.3 (C-27), 23.4 (C-28), 12.2 (C-29), 脂肪链部分 & 173.5 (C-1'), 34.5 (C-2'), 25.4 (C-3'), 29.5~30.4 (C-4'~13'), 32.1 (C-14'), 22.9 (C-15'), 14.3 (C-16')。糖部分 & 102.9 (C-1), 75.2 (C-2), 78.4 (C-3), 71.7 (C-4), 75.2 (C-5), 64.7 (C-6)。以上数据与文献报道的胡萝卜苷棕榈酸酯^[6]波谱数据一致。

化合物 3: 黄色粉末(甲醇)。Mg HCl 反应阳性, Molish 反应阳性。ESI-MS m/z : 609 [M - H]⁻。¹H-NMR(DMSO-*d*₆, 500 MHz) & 12.58(1H, br s, 5-OH), 7.65(1H, dd, J = 8.5, 2.0 Hz, H-6'), 7.51(1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 6.80(1H, d, J = 8.5 Hz, H-5'), 6.36(1H, d, J = 1.5 Hz, H-8), 6.16(1H, d, J = 1.5 Hz, H-6), 5.30(1H, d, J = 8.0 Hz, H-1''), 4.42(1H, br s, H-1'''), 1.05(3H, d, J = 6.5 Hz, CH₃)。 ¹³C-NMR(DMSO-*d*₆, 125 MHz) & 156.3 (C-2), 133.4 (C-3), 177.2 (C-4), 161.1 (C-5), 98.7 (C-6), 161.1 (C-7), 93.6 (C-8), 156.4 (C-9), 104.0 (C-10), 121.9 (C-1'), 115.1 (C-2'), 144.8 (C-3'), 148.5 (C-4'), 115.8 (C-5'), 121.9 (C-6'), 102.1 (C-1''), 73.5 (C-2''), 76.5 (C-3''), 70.6 (C-4''), 75.9 (C-5''), 68.0 (C-6''), 100.0 (C-1'''), 70.4 (C-2'''), 70.6 (C-3'''), 71.9 (C-4'''), 68.3 (C-5'''), 17.8 (C-6''')。NMR 数据与文献报道^[7]的数据基本相同, 与芦丁共薄层, R_f 值及显色均一致, 故确定化合物 3 为芦丁。

化合物 4: 黄色无定形粉末, Mg-HCl 反应阳性, Molish 反应阳性。ESI-MS m/z : 593 [M - H]⁻。¹H-NMR(DMSO-*d*₆, 400 MHz) & 12.60(1H, s, 5-OH), 10.20(1H, s, 4'-OH), 8.09(2H, d, J = 8.0 Hz, H-2', 6'), 6.88(2H, d, J = 8.0 Hz, H-3', 5'), 6.83(1H, s, H-8), 6.44(1H, s, H-6), 1.11(3H, d, J = 6.4 Hz, H-6''), 5.55(1H, d, J = 2 Hz, H-1'''), 5.47(1H, d, J = 6.4 Hz, H-1'')。 ¹³C-NMR(DMSO-*d*₆, 100 MHz) & 177.6 (C-4), 161.5 (C-7), 160.8 (C-5), 160.1 (C-4'), 156.7 (C-2), 155.9 (C-9), 133.4 (C-3), 130.9 (C-2', 6'), 120.7 (C-1'), 115.1 (C-3', 5'), 105.6 (C-10), 98.4 (C-6), 94.4 (C-8); 100.7 (C-1''), 77.5 (C-5''), 76.4 (C-3''), 74.2 (C-2''), 70.2 (C-4''), 60.8 (C-6''), 99.3 (C-1'''), 71.5 (C-4'''), 70.1 (C-3'''), 69.9 (C-2'''), 69.8 (C-5'''), 17.9 (C-6''')。以上数据与文献报道^[2]一致, 故鉴定化合物 4 为山柰酚 3-O-β-D-吡喃葡萄糖-7-O-α-L-吡喃鼠李糖苷。

化合物 5: 淡黄色粉末, ESI-MS m/z : 579.1

[M + H]⁺。¹H-NMR(DMSO-*d*₆, 500 MHz) & 12.58(1H, s, 5-OH), 10.23(1H, s, 4'-OH), 7.78(2H, d, J = 8.5 Hz, H-2', 6'), 6.91(2H, d, J = 8.5 Hz, H-3', 5'), 6.77(1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.44(1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.54(1H, br s, H-1''), 5.29(1H, br s, H-1'''), 1.11(3H, d, J = 6.0 Hz, H-6''), 0.79(3H, d, J = 6.0 Hz, H-6''')。 ¹³C-NMR(DMSO-*d*₆, 125 MHz) & 177.3 (C-4), 161.1 (C-7), 160.3 (C-5), 159.6 (C-4'), 157.2 (C-9), 155.5 (C-2'), 134.0 (C-3), 130.1 (C-2', 6'), 119.8 (C-1'), 114.8 (C-3', 5'), 105.2 (C-10), 101.3 (C-1''), 98.9 (C-1'''), 97.9 (C-6), 94.0 (C-8), 71.0 (C-4''), 70.5 (C-4'''), 70.1 (C-3''), 69.8 (C-3'''), 69.1 (C-2''), 69.5 (C-2'''), 69.5 (C-5''), 69.2 (C-5'''), 17.4 (C-6''), 16.9 (C-6''')。其氢谱、碳谱数据与文献报道^[3]的一致。故鉴定为山柰酚 3-O-α-L-吡喃鼠李糖-7-O-α-L-吡喃鼠李糖苷。

化合物 6: 淡黄色粉末(甲醇), Mg HCl 反应阳性, Molish 反应阳性。ESI-MS m/z : 449 [M + H]⁺。¹H-NMR(DMSO-*d*₆, 500 MHz) & 12.62(1H, s, 5-OH), 10.85(1H, s, 7-OH), 10.15(1H, s, 4'-OH), 8.02(2H, d, J = 8.5 Hz, H-2', 6'), 6.86(2H, d, J = 8.5 Hz, H-3', 5'), 6.42(1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.19(1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.45(1H, d, J = 7.5 Hz, H-1'')。 ¹³C-NMR(DMSO-*d*₆, 125 MHz) & 176.9 (C-4), 163.5 (C-7), 160.6 (C-5), 159.3 (C-4'), 155.8 (C-9), 155.6 (C-2), 132.6 (C-3), 130.3 (C-2', 6'), 120.3 (C-1'), 115.0 (C-3', 5'), 104.0 (C-10), 98.5 (C-6), 93.6 (C-8), 101.3 (C-1''), 73.0 (C-3''), 75.7 (C-5''), 71.2 (C-2''), 68.0 (C-4''), 60.2 (C-6'')。根据以上数据结合文献^[7], 确定为山柰酚 3-O-β-D-吡喃半乳糖苷。

化合物 7: 无色针晶, mp 134~136 °C。光谱数据与文献基本一致^[8], 与豆甾醇对照品共薄层色谱, R_f 值一致, 且混合熔点不下降, 故鉴定化合物 7 为豆甾醇。

化合物 8: 白色结晶(氯仿), mp 133~135 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性。其 IR、MS 和 ¹H-NMR 数据与文献报道^[9]的 β-谷甾醇一致。

化合物 9: 白色结晶(氯仿), mp 287~289 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性。¹H-NMR、¹³C-NMR 数据与文献报道^[10]的胡萝卜苷一致。

参考文献:

- [1] 陈艳, 邓虹珠, 梁磊, 等. 细梗胡枝子黄酮类成分的研究[J]. 南方医科大学学报, 2008, 28(5): 858-860

- [2] 陈 艳, 邓虹珠, 周 毅, 等. 细梗胡枝子化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2008, 33(9): 1024-1026
- [3] 谭 莉, 张秀凤, 刘 扬, 等. 细梗胡枝子全草中 5 种黄酮化合物的结构解析 [J]. 中草药, 2008, 39(2): 189-191.
- [4] 夏新中, 周思祥, 屠鹏飞. 细梗胡枝子化学成分研究(I) [J]. 中草药, 2009, 40(9): 1374-1376
- [5] 惠婷婷, 薛咏梅, 张秋玲, 等. 夜交藤的化学成分研究 [J]. 中药材, 2008, 31(8): 1163-1165
- [6] 董 学, 王国荣, 姚庆强. 三棱的化学成分 [J]. 药理学学报, 2008, 43(1): 63-66.
- [7] 柳建军, 刘锡葵. 黄连食用部位化学成分的研究 [J]. 中草药, 2009, 40(2): 186-189
- [8] 冯 煦, 姜 东, 单 宇, 等. 小麦麸皮的化学成分 [J]. 中草药, 2009, 40(1): 27-29
- [9] 屠鹏飞, 吴卫中, 郑俊华. 太白米的酚酸类成分研究 [J]. 药理学学报, 1999, 34(1): 39-42
- [10] 徐润生, 袁 珂, 殷明文, 等. 羽芒菊化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(7): 1015-1018

HPLC-MS³ 法分析准噶尔大戟叶有效部位的化学成分

石心红, 徐德然*

(中国药科大学 中药制剂教研室, 江苏 南京 210038)

摘 要: 目的 研究新疆产准噶尔大戟 *Euphorbia soongarica* 叶有效部位的化学成分。方法 70% 乙醇提取后用大孔树脂纯化得有效部位, 运用 HPLC-MSⁿ 联用技术推断化合物结构。结果 得到了样品紫外色谱图、基本色谱峰图及相应色谱峰的电喷雾-质谱(ESI-MS)的一至三级质谱图; 通过对图谱进行解析, 鉴别出 12 个化合物。结论 HPLC-MS³ 法能快速、简便和准确的分析准噶尔大戟叶中的黄酮苷类与鞣花酸衍生物类成分。

关键词: 准噶尔大戟; 黄酮类化合物; 鞣花酸类化合物; HPLC-MS³

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2010)09-1435-03

准噶尔大戟 *Euphorbia soongarica* Boiss. 为大戟科大戟属植物, 大戟科以其种类多、生长环境复杂、变异性大而闻名于世, 作为传统医药在国内外均有悠久的历史, 具有散结、逐水、止痛、杀虫等功能, 尤其在治疗肿瘤方面有较广泛的应用。准噶尔大戟为多年生草本植物, 有逐水、消肿、散瘀等作用, 在新疆和甘肃等地被人们作为逐水药和泻药使用^[1]。

液相色谱与多级质谱联用技术, 是将高效的色谱分离技术与高灵敏的质谱检测技术合二为一, 即用质谱作为检测器, 对用 HPLC 系统分离获得的物质进行定性检测, 测得其相对分子质量, 并经过碰撞诱导(collision-induced, CID)过程, 得到碎片离子(或称产物离子)^[2]。离子阱质谱重复此过程实现多级质谱, 利用 MSⁿ 提供的特征碎片离子(characteristic fragment ion, CFI), 获得结构信息。本实验在系统研究准噶尔大戟化学成分的基础上, 对其叶有效部位进行了 HPLC-MS³ 分析。通过相对分子质量和多级裂解质谱图并结合已分得的标准品质谱图, 共鉴定出 12 个化合物, 其中有 7 个化合物为黄酮类化合物, 另外 5 个化合物为鞣花酸衍生物。

1 仪器、试剂和材料

美国 Agilent 公司液相色谱-离子阱质谱联用仪(Agilent 1100 Series LC/MSD Trap); 美国 Agilent 公司化学工作站 A0901, 质谱处理软件 LC-TRAP 4.2。

甲醇为色谱纯(美国 TEDIA 公司); 分析用水为 Milli-Q 超纯水蒸馏器产出; 其余试剂均为分析纯。

准噶尔大戟叶采自新疆伊犁, 经新疆农学院杨昌友教授鉴定为准噶尔大戟 *Euphorbia soongarica* Boiss.。

2 方法

2.1 样品的制备: 取干燥的准噶尔大戟叶粗粉, 乙醇回流提取, 减压回收乙醇, 浓缩得浸膏。浸膏溶解后离心, 取上清液上大孔树脂, 用水-乙醇系统梯度洗脱。收集 70% 乙醇洗脱液, 回收乙醇得浸膏, 经真空干燥后粉碎成细粉。取样品粉末适量, 用甲醇溶解配成 2.0 mg/mL 的样品溶液, 经 0.45 μm 微孔滤膜过滤后进样分析。

2.2 液相色谱条件: Agilent 1100 型高效液相色谱仪, 色谱柱: 岛津 CLC-ODS(150 mm × 4.6 mm, 5 μm); 检测器: DAD 检测器; 检测波长: 280 nm; 柱温: 35 °C。流动相: 二元梯度溶剂系统, 溶剂 A 为水, 溶剂 B 为甲醇, 梯度洗脱 0 min, 20% B; 18 min,

* 收稿日期: 2010-02-26

基金项目: 中国药科大学青年科技基金资助(B0605)

* 通讯作者 徐德然 Tel: (025) 85391050 E-mail: dxrx-nj@163.com