

鳞毛蕨属植物中间苯三酚类化学成分质谱裂解和波谱学规律

任 强^{1*}, 夏天睿², 王云龙¹, 王慧云¹

1. 济宁医学院药学院, 山东 日照 276826

2. 广东一方制药有限公司, 广东 佛山 528244

摘 要: 鳞毛蕨属 *Dryopteris* Adanson 植物中的间苯三酚类化学成分因具有抗病毒和抗肿瘤等药理作用, 而备受关注。通过对国内外文献研究与分析, 对鳞毛蕨属植物中间苯三酚类化学成分的质谱裂解数据和波谱学规律等方面进行了较全面的综述, 为该类药物成分的结构鉴定提供了参考。

关键词: 鳞毛蕨属; 间苯三酚类; 质谱裂解; 核磁共振波谱; 抗病毒

中图分类号: R284 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2015)06-0932-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2015.06.026

Mass spectral fragmentation pattern and spectroscopic rules of phloroglucinol constituents in plants of *Dryopteris* Adanson

REN Qiang¹, XIA Tian-rui², WANG Yun-long¹, WANG Hui-yun¹

1. Department of Pharmacy, Jining Medical College, Rizhao 276826, China

2. Guangdong Yifang Pharmaceutical Co., Ltd., Foshan 528244, China

Abstract: *Dryopteris crassirhizoma* mainly contains the phloroglucinol constituents, which had gained much attention for its antiviral and antitumor activities and so on. Through the analysis of many literatures, we summarized the mass spectral fragmentation pattern and spectroscopic rules of phloroglucinol constituents and their derivatives, so as to provide the reference for the structure identification of phloroglucinol constituents in the plants of *Dryopteris* Adanson.

Key words: *Dryopteris* Adanson; phloroglucinol constituents; mass spectral fragmentation; NMR spectroscopy; antiviral

鳞毛蕨属 *Dryopteris* Adanson 植物全世界有 230 余种, 分布于世界各地, 以亚洲大陆为分布中心, 中国有 127 种, 是中国蕨类植物中较大的属^[1]。现代药理研究表明, 鳞毛蕨属植物中的间苯三酚类化学成分具有驱虫、抗疟、抗病毒以及抗肿瘤等药理作用。间苯三酚类化学成分不稳定、易氧化、易聚合且含有大量结构相近的同系物存在, 色谱保留行为相似, 因此传统的提取、分离方法很难对该类化学成分进行快速的结构鉴定。随着液相色谱-质谱联用技术的发展, 为该类成分的快速、准确鉴定提供了方法。为此, 本文对已报道的间苯三酚类化学成分的质谱裂解数据和波谱学规律的研究结果进行了综述。

1 鳞毛蕨属植物中间苯三酚类化学成分质谱裂解规律研究

鳞毛蕨属植物中的间苯三酚类化合物包括: 单

聚合体、二聚体、三聚体、四聚体及以上聚合体。间苯三酚类化合物各个单元之间通过亚甲基(-CH₂-)相连, 连接处的邻位连接有羟基(-OH)或形成酮羰基(-C=O), 在连接处的对位一般被羟基取代, 而间位的 2 个位置, 1 个与另 1 个间苯三酚结构单元相连, 另 1 个与 1 个或 2 个甲基相连。通常单间苯三酚的取代基为乙酰基(-COCH₃)用 A 表示, 取代基为丙酰基(-COC₂H₅)用 P 表示, 取代基为丁酰基(-COC₃H₇)用 B 表示, 取代基为戊酰基(-COC₄H₉)用 V 表示。

间苯三酚类衍生物的质谱裂解主要发生在桥式次甲基的两侧。裂解时可以转移氢原子, 也可以不转移氢原子。转移氢原子时是桥式次甲基与邻位羟基上的氢通过六元过渡态进行^[2]。质谱能够初步判断间苯三酚类化学成分的聚合数目, 一般情况下单环的间苯三酚相对质量分数在 250 以下、双环的相

收稿日期: 2014-11-15

基金项目: 山东省医药卫生科技发展计划项目 (2014WS0508)

*通信作者 任 强, 男, 博士, 讲师, 从事中草药化学成分分析及体内物质基础研究。Tel: (0633)2983690 E-mail: renqiangimm@gmail.com

对质量分数在 350~450、三环的相对质量分数在 600~700、四环的相对质量分数在 750~900^[3]。早期间苯三酚类化合物的质谱裂解研究较多采用 FAB 离子源, 本文以二环间苯三酚类化合物白绵马素 AA (albaspidin AA)、三环间苯三酚类化合物三环白绵马素 ABA (tris-albaspidin ABA) 以及四环间苯三酚类化合物四环白绵马素 ABBA (tetra-albaspidin

ABBA) 为例, 具体裂解规律见图 1。在正离子检测模式下, 采用 ESI 和 APCI 源分析间苯三酚类化学成分, 通常出现 m/z 191、193、197、209、211、223、391、403、417、431 等特征碎片离子; 在负离子检测模式下, 通常有 m/z 195、207、209、211、389、401、403、417、429 等特征碎片离子^[4], 具体的质谱裂解数据见表 1。

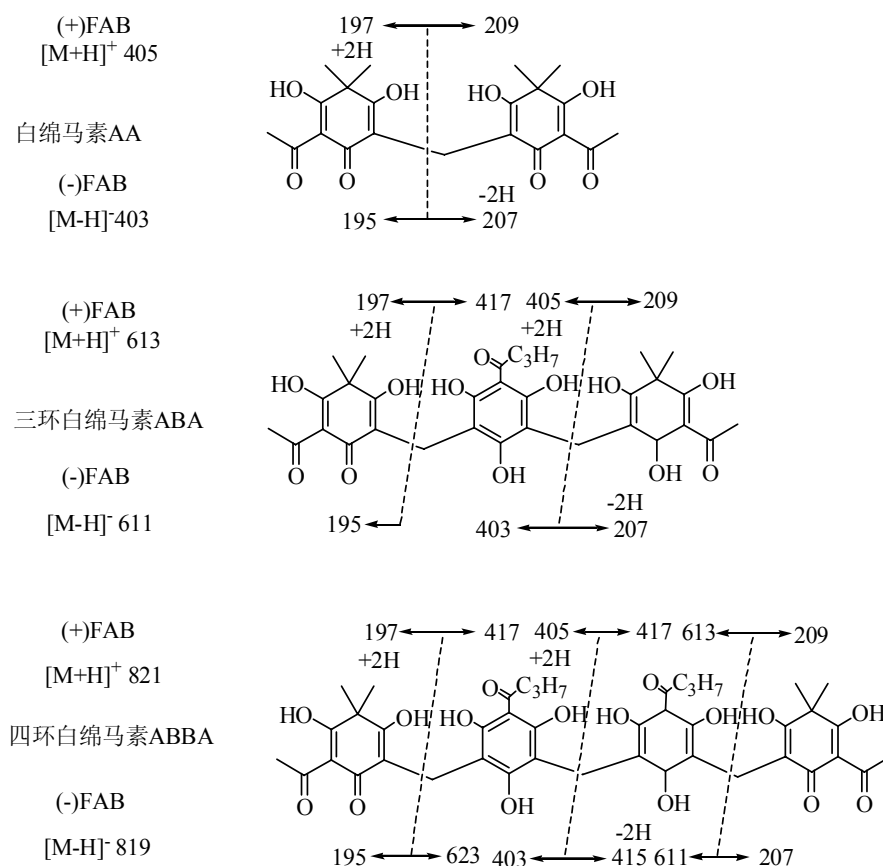


图 1 间苯三酚类化合物的质谱裂解规律

Fig. 1 Mass spectral fragmentation of phloroglucinol constituents

表 1 间苯三酚类化学成分的质谱数据

Table 1 Mass spectral data of phloroglucinol constituents

化合物	离子源	分子离子→碎片离子	文献
abbreviatin PB	(+) FD	MS [418]→222, 210, 208, 207, 196, 181, 179, 167	5
aemulin	(+) CI	MS [447]→403, 237, 236, 225, 224, 219, 210, 209, 196, 193, 181, 167	2
白绵马素 AA (albaspidin AA)	EI	MS [404]→371, 334, 221, 209, 197, 196, 193, 181, 168, 153, 139, 137, 126, 112	6
	(+) FAB	MS [405]→209, 197	7
	(-) ESI	MS [403]→207, 195	8
aspidin AA	EI	MS [404]→209, 196, 168, 153, 129, 112, 98, 70, 55, 43	9
aspidin AB	EI	MS [432]→399, 389, 237, 224, 209, 197, 193, 181, 57, 43	9
	(+) CI	MS [433]→237, 225, 224, 209, 208, 197, 193, 181	2
aspidin BB	EI	MS [460]→446, 427, 417, 237, 224, 209, 193, 181, 154, 139, 113, 71, 55, 43	9

续表 1

化合物	离子源	分子离子→碎片离子	文献
aspidin PP	EI	MS [432]→223, 210, 193, 182, 167, 143, 125, 112, 97, 70, 57, 43	9
dimethyl phlorobutyrophenone	(+) FD	MS [224]→181	5
flavaspidic acid AB	EI	MS [418]→223, 222, 211, 210, 209, 208, 197, 196, 193, 179, 167	10
	(+) CI	MS [419]→223, 211, 209, 197, 193, 181, 165, 153	2
	(-) ESI	MS [417]→223, 209, 208, 195	8
flavaspidic acid AP	EI	MS [404]→375, 209, 196, 179, 167, 83, 69, 55, 43	9
flavaspidic acid BB	(-) FAB	MS [445]→235, 223, 221, 209	7
flavaspidic acid PB	(+) FD	MS [432]→167	5
phloraspin	EI	MS [432]→223, 210, 207, 179, 167, 152, 83, 63, 55, 43	9
phloropyron	EI	MS [390]→375, 347, 320, 305, 236, 224, 209, 193, 181, 167, 155, 126, 113, 71, 55, 43	9
filixic acid ABA	EI	MS [612]→417, 404, 209, 208, 196, 193, 179, 165, 153	6
	(-) ESI	MS [611]→417, 403, 207, 195	11
filixic acid ABB	(+) CI	MS [641]→432, 404, 237, 225, 209, 197, 153	2
	(-) ESI	MS [639]→431, 417, 403, 209, 195	11
filixic acid ABP	(+) CI	MS [627]→418, 404, 223, 209, 197, 196, 153	2
	(-) ESI	MS [625]→403, 195	11
filixic acid BBB	EI	MS [668]→460, 432, 236, 224, 209, 196, 193, 165, 153, 71, 43	12
tris-abbreviatin BBB	(+) FD	MS [640]→432	5
三环白绵马素 ABA (tris-albaspidin ABA)	(+) FAB	MS [613]→417, 405, 209, 197	7
tris-albaspidin ABA	(-) FAB	MS [611]→403, 207, 195	7
tris-desaspidin BBB	(+) FAB	MS [655]→445, 433, 237, 225, 223, 221, 211, 209, 197	7
tris-desaspidin BBB	(-) FAB	MS [653]→431, 429, 417, 235, 223, 221, 219, 209, 207, 195	7
tris-flavaspidic acid ABB	(+) FAB	MS [626]→417, 403, 221, 209, 208, 179, 168, 153	13
tris-flavaspidic acid APB	(-) ESI	MS [611]→585, 403, 221, 207, 193	14
tris-flavaspidic acid APB	(+) APCI	MS [613]→417, 405, 403, 391, 347, 209, 197	14
tris-flavaspidic acid BBB	(+) FD	MS [655]→460, 446, 444, 432, 418, 327, 236, 210	12
tris-flavaspidic acid BBB	(+) FAB	MS [655]→445, 433, 237, 225, 223, 221, 211, 209, 197	7
tris-flavaspidic acid BBB	(-) FAB	MS [653]→431, 429, 417, 235, 223, 221, 219, 209, 207, 195	7
tris-paraaspidin BBB	(+) FAB	MS [669]→445, 433, 237, 225	7
tris-paraaspidin BBB	(-) FAB	MS [667]→443, 431, 235, 223	7
dryocrassin ABBA	(-) ESI	MS [819]→611, 597, 403, 96	11
dryocrassine	EI	MS [820]→626, 612, 598, 579, 569, 417, 404, 371, 341, 221, 208, 196, 181, 165, 153, 137, 124, 111, 98, 78, 70	6
四环白绵马素 ABBA (tetra-albaspidin ABBA)	(+) FAB	MS [821]→405, 417, 221, 209, 197	7
tetra-albaspidin ABBA	(-) FAB	MS [819]→623, 611, 415, 403, 219, 207, 195	7
tetra-albaspidin BBBB	(+) FD	MS [877]→668	12
tetra-flavaspidic BBBB	(+) FD	MS [863]→668, 654	12
tetra-flavaspidic BBBB	(+) FAB	MS [863]→653, 641, 445, 433, 237, 225, 223	7
tetra-flavaspidic BBBB	(-) FAB	MS [861]→639, 637, 625, 431, 429, 417, 235, 223, 221, 209	7
penta-albaspidin ABBA	(-) ESI	MS [1 027]→819, 625, 611, 417, 403, 207, 195	8
penta-albaspidin BBBB	(+) FAB	MS [1 085]→653, 641, 445, 433, 237, 225	7
penta-albaspidin BBBB	(-) FAB	MS [1 083]→859, 847, 651, 639, 443, 431, 235, 223	7
hexa-albaspidin BBBB	(+) FAB	MS [1 293]→861, 653, 445, 433, 237, 225	7
hexa-albaspidin BBBB	(-) FAB	MS [1 291]→1 055, 847, 639, 623, 431, 415, 403, 235, 223, 207, 195	7

EI-电子轰击电离源; CI-化学电离源; FD-场解吸电离源; FAB-快原子轰击源; ESI-电喷雾电离源; APCI-大气压化学电离源

EI-electron impact ionization; CI-chemical ionization; FD-field desorption; FAB-fast atomic bombardment; ESI-electrospray ionization; APCI-atmospheric pressure chemical ionization

2 鳞毛蕨属植物中间苯三酚类化学成分波谱学研究

2.1 紫外光谱

间苯三酚结构中含有苯环、双键以及羰基等不饱和结构, 该类化学成分具有紫外吸收。通过总结

已有文献发现, 间苯三酚类的紫外吸收光谱多用乙醇 (EtOH) 和氯仿 (CHCl_3) 2 种溶液, 一般在 280~300 nm 处有最大吸收峰。具体间苯三酚类化合物的紫外光谱数据见表 2。

表 2 间苯三酚类化学成分的紫外吸收光谱

Table 2 UV Spectral data of phloroglucinol constituents

化合物	溶剂	最大吸收峰/nm	文献
abbreviatin PB	EtOH	229、295、329	5
aspidin AA	EtOH	228、293	15
dimethylphlorobutyrophenone	EtOH	222、293、335	5
dryocrassin	EtOH	222、306、351	16
dryocrassin	CHCl_3	241、286	17
filixic acid ABA	EtOH	228、292、343	18
filixic acid PBP	EtOH	225、297、345	19
flavaspidic acid AB	CHCl_3	240、285	20-21
flavaspidic acid PB	CHCl_3	241、289	20-21
flavaspidic acid PB	EtOH	224、299、349	5
norflavaspidic acid AB	EtOH	226、292、341	22
tris-abbreviatin BBB	EtOH	227、298、330	5
tris-flavaspidic acid ABB	MeOH	233、286	13

2.2 红外光谱

通常采用 KBr 压片法和 CCl_4 薄膜法测定间苯三酚类化学成分的红外光谱。间苯三酚类化学成分的红外光谱有 4 个特征吸收峰。游离的酚羟基 ν_{OH} 在 $3\,518\sim3\,600\text{ cm}^{-1}$ 有尖锐的单峰, 缔合的酚羟基 ν_{OH} 在 $3\,128\sim3\,300\text{ cm}^{-1}$ 有较宽的单峰; 碳氢伸缩振动 $\nu_{\text{C-H}}$ 在 $2\,874\sim2\,979\text{ cm}^{-1}$ 为间苯三酚类化学成分中的甲基 ($-\text{CH}_3$)、亚甲基 ($-\text{CH}_2-$) 部分的吸收峰; 间苯三酚结构中的酮羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 与苯环发生共轭, $\nu_{\text{C=O}}$ 伸缩振动吸收峰向低波数方向移动, 出现在 $1\,624\sim1\,646\text{ cm}^{-1}$; 苯环骨架 2 对 $\nu_{\text{C=C}}$ 伸缩振动的特征吸收峰在 $1\,568\sim1\,612\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,477\sim1\,520\text{ cm}^{-1}$ [23]。

2.3 核磁共振波谱

间苯三酚类化合物常采用氘代氯仿 (CDCl_3) 作为溶剂, 溶剂峰化学位移值 $\delta\,7.26\sim7.28$, 四甲基硅烷 (TMS) 作为内标。酚羟基峰 $\delta\,8.0\sim19.0$, 通常羟基连接在烯键碳上且间位为酮羰基时, 羟基峰 $\delta\,16.0$ 左右, 酚羟基峰 $\delta\,8.0$ 左右, 加 D_2O 后峰消失; 芳环上氢质子的化学位移值 $\delta\,6.0$ 左右。

间苯三酚结构中苯环上有 1 个甲基, 甲基的化学位移值 $\delta\,2.09\sim2.38$ (3H, s); 绵马根酸的结构中存

在同碳二甲基 (*gem*-dimethyl), 化学位移值在 $\delta\,1.40\sim1.60$ (6H, s)。此外, 通过各环的连接部分, 亚甲基 ($-\text{CH}_2-$, $\delta\,3.35\sim3.80$, s) 质子的数目可以判断该化合物的聚合数目; 观察亚甲基的化学位移值可以初步推测 2 个间苯三酚环的结构类型, 如果绵马根酸与绵马根酸相连接, 则亚甲基质子的化学位移值 $\delta\,3.35$ 左右; 如果绵马根酸与绵马酚相连接, 则亚甲基质子的化学位移值 $\delta\,3.55$ 左右; 如果绵马酚与绵马酚相连接, 则亚甲基质子的化学位移值 $\delta\,3.80$ 左右 [3]。侧链上酰基的种类包括: 乙酰基 ($-\text{COCH}_3$) 的化学位移值 $\delta\,2.60\sim2.78$ (3H, s), 丙酰基 ($-\text{COCH}_2\text{CH}_3$) 的化学位移值 $\delta\,1.12\sim1.25$ (3H, t), $\delta\,3.10\sim3.26$ (2H, q), 丁酰基 ($-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) 的化学位移值 $\delta\,0.88\sim1.02$ (3H, t), $\delta\,1.68\sim1.85$ (2H, m), $\delta\,3.04\sim3.26$ (2H, t)。

单聚体间苯三酚类化合物 *pseudo*-aspidinol $^1\text{H-NMR}$ 数据: $\delta\,6.19$ (1H, s, Ar-H), 3.74 (3H, s, $-\text{OCH}_3$), 3.04 (2H, t, $-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.09 (3H, s, Ar- CH_3), 1.72 (2H, m, $-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.96 (3H, t, $-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) [23]。Dimethylphlorobutyrophenone $^1\text{H-NMR}$ 数据: $\delta\,3.04$ (2H, t, $-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.04 (6H, s, $2\times\text{Ar-CH}_3$), 1.68 (2H, m, $-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$),

0.95 (3H, t, -COCH₂CH₂CH₃)^[5]。

二聚体 flavaspidic acid AB ¹H-NMR 数据: δ 3.55 (2H, s, Ar-CH₂-Ar), 3.13 (2H, t, -COCH₂CH₂CH₃), 2.73 (3H, s, -COCH₃), 2.10 (3H, s, Ar-CH₃), 1.73 (2H, m, -COCH₂CH₂CH₃), 1.48 (6H, s, 2×*gem*-dimethyl), 0.99 (3H, t, -COCH₂CH₂CH₃)^[10,21,23]。Flavaspidic acid BB ¹H-NMR 数据: δ 3.57 (2H, s, Ar-CH₂-Ar), 3.16 (2H, t, -COCH₂CH₂CH₃), 2.11 (3H, s, Ar-CH₃), 1.7 (2H, m, -COCH₂CH₂CH₃), 1.49 (6H, s, 2×CH₃CCH₃), 1.0 (3H, t, -COCH₂CH₂CH₃)^[23]。Flavaspidic acid PB ¹H-NMR 数据: δ 3.99 (2H, s, Ar-CH₂-Ar), 3.26 (2H, t, -COCH₂CH₂CH₃), 3.26 (2H, q, -COCH₂CH₃), 2.38 (3H, s, Ar-CH₃), 1.85 (2H, m, -COCH₂CH₂CH₃), 1.56 (6H, s, 2×*gem*-dimethyl), 1.25 (3H, t, -COCH₂CH₃), 0.90 (3H, t, -COCH₂CH₂CH₃)^[19,21]。Norflavaspidic acid AB ¹H-NMR 数据: δ 6.03 (1H, s, Ar-H), 3.62 (2H, s, Ar-CH₂-Ar), 3.16 (2H, t, -COCH₂CH₂CH₃), 2.77 (3H, s, -COCH₃), 1.72 (2H, m, -COCH₂CH₂CH₃), 1.45 和 1.53 (6H, each s, 2×*gem*-dimethyl), 1.01 (3H, t, -COCH₂CH₂CH₃)^[22]。Albaspidin AA ¹H-NMR 数据: δ 3.36 (2H, s, Ar-CH₂-Ar), 2.72 (6H, s, 2×-COCH₃), 1.44 和 1.54 (12H, s, 4×*gem*-dimethyl)^[7,20]。Aspidin AA ¹H-NMR 数据: δ 3.75 (3H, s, -OCH₃), 3.58 (2H, s, Ar-CH₂-Ar), 2.71 (3H, s, -COCH₃), 2.75 (3H, s, -COCH₃), 2.13 (3H, s, Ar-CH₃), 1.50 和 1.38 (6H, s, 2×*gem*-dimethyl)^[15]。Aspidin AB ¹H-NMR 数据: δ 3.74 (3H, s, -OCH₃), 3.59 (2H, s, Ar-CH₂-Ar), 3.10 (2H, t, -COCH₂CH₂CH₃), 2.74 (3H, s, -COCH₃), 2.14 (3H, s, Ar-CH₃), 1.74 (2H, m, -COCH₂CH₂CH₃), 1.55 (6H, s, 2×*gem*-dimethyl), 0.99 (3H, t, -COCH₂CH₂CH₃)^[24]。Aspidin BB ¹H-NMR 数据: δ 3.75 (3H, s, -OCH₃), 3.59 (2H, s, Ar-CH₂-Ar), 3.20 (4H, t, 2×-COCH₂CH₂CH₃), 2.16 (3H, s, Ar-CH₃), 1.74 (4H, m, 2×-COCH₂CH₂CH₃), 1.50 (6H, s, 2×*gem*-dimethyl), 0.99 和 1.02 (6H, t, 2×-COCH₂CH₂CH₃)^[24]。Abbreviatin BB ¹H-NMR 数据: δ 3.80 (2H, s, Ar-CH₂-Ar), 3.08 (4H, t, 2×-COCH₂CH₂CH₃), 2.07 (6H, s, 2×Ar-CH₃), 1.73 (4H, m, 2×-COCH₂CH₂CH₃), 0.99 (6H, t, 2×-COCH₂CH₂CH₃)^[25]。Abbreviatin PB ¹H-NMR 数据: δ 3.80 (2H, s, Ar-CH₂-Ar), 3.10 (2H, q, 2×-COCH₂CH₃), 3.08 (2H, t, 2×-COCH₂CH₂CH₃), 2.07 (6H, s, 2×Ar-CH₃), 1.73 (2H, m, 2×

-COCH₂CH₂CH₃), 1.19 (3H, t, 2×-COCH₂CH₃), 0.99 (3H, t, 2×-COCH₂CH₂CH₃)^[5]。

三聚体 filixic acid ABA 的 ¹H-NMR 数据: δ 3.55 (4H, each s, 2×Ar-CH₂-Ar), 3.18 (2H, t, -COCH₂CH₂CH₃), 2.71 (3H, t, -COCH₃), 1.77 (2H, m, -COCH₂CH₂CH₃), 1.45 和 1.55 (12H, each s, 2×*gem*-dimethyl), 1.02 (3H, t, -COCH₂CH₂CH₃)^[6,11,18]。Filixic acid ABB 的 ¹H-NMR 数据: δ 3.92 和 4.31 (4H, each s, 2×Ar-CH₂-Ar), 3.21 (2H, t, -COCH₂CH₂CH₃), 2.72 (6H, s, 2×-COCH₃), 1.78 (2H, m, -COCH₂CH₂CH₃), 1.44 和 1.54 (12H, each s, 2×*gem*-dimethyl), 1.01 (3H, t, -COCH₂CH₂CH₃)^[11]。Filixic acid ABP 的 ¹H-NMR 数据: δ 3.52 和 3.57 (4H, each s, 2×Ar-CH₂-Ar), 3.21 (2H, t, -COCH₂CH₂CH₃), 2.60 (3H, s, -COCH₃), 1.73 (2H, m, -COCH₂CH₂CH₃), 1.43 和 1.53 (12H, each s, 2×*gem*-dimethyl), 1.19 (3H, t, -COCH₂CH₃), 1.02 (3H, t, -COCH₂CH₂CH₃)^[11]。Filixic acid PBP 的 ¹H-NMR 数据: δ 3.52 (4H, each s, 2×Ar-CH₂-Ar), 3.15 (2H, t, -COCH₂CH₂CH₃), 3.15 (4H, t, 2×-COCH₂CH₃), 1.76 (2H, m, -COCH₂CH₂CH₃), 1.40 和 1.46 (12H, each s, 2×*gem*-dimethyl), 1.12 (6H, t, 2×-COCH₂CH₃), 0.96 (3H, t, -COCH₂CH₂CH₃)^[19]。

四聚体化合物 dryocrassin 的 ¹H-NMR 数据: δ 3.92 和 4.31 (6H, each s, 3×Ar-CH₂-Ar), 3.25 (4H, t, 2×-COCH₂CH₂CH₃), 2.66 (6H, s, 2×-COCH₃), 1.72 (4H, m, 2×-COCH₂CH₂CH₃), 1.51 (12H, each s, 2×*gem*-dimethyl), 0.88 (6H, t, 2×-COCH₂CH₂CH₃)^[10-11,16]。Dryocrassine 的 ¹H-NMR 数据: δ 3.58 和 3.85 (6H, each s, 3×Ar-CH₂-Ar), 3.20 (4H, t, 2×-COCH₂CH₂CH₃), 2.78 (6H, s, 2×-COCH₃), 1.70 (4H, m, 2×-COCH₂CH₂CH₃), 1.58 (12H, each s, 2×*gem*-dimethyl), 1.0 (6H, t, 2×-COCH₂CH₂CH₃)^[6]。

3 结语与展望

本文对鳞毛蕨属植物中的间苯三酚类化学成分的质谱裂解、紫外光谱、红外光谱和核磁共振数据进行了综述。利用质谱技术可以提供化合物的准确相对分子质量, 给出化合物可能的分子式, 可以初步推断间苯三酚类化合物的聚合体数目。通过对裂解的碎片信息, 可以推测各个片段的组成以及取代基的类型等信息。对间苯三酚类化学成分的质谱裂解和波谱学数据系统性文献总结, 有利于后续采用液相色谱-质谱联用技术开展间苯三酚类化合物体内代谢方面的研究。

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编委会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 2000.
- [2] 吴寿金, 杨秀贤. 绵马贯众化学成分的研究 II. 绵马贯众中间苯三酚衍生物的质谱-质谱分析 [J]. 中草药, 1997, 28(12): 712-714.
- [3] 高增平. 绵马贯众有效成分的研究 [D]. 北京: 北京中医药大学, 2003.
- [4] Coskun M, Sakushima A, Nishibe S, et al. Phloroglucinol derivatives of *Dryopteris abbreviata* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1982, 30(11): 4102-4106.
- [5] 吴寿金, 杨秀贤, 张丽, 等. 绵马贯众化学成分的研究 (I) [J]. 中草药, 1996, 27(8): 458-459.
- [6] Widen C J, Pyysalo H, Reichstein T. Fast-atom-bombardment mass spectra of phloroglucinols from *Dryopteris* Ferns [J]. *Helv Chim Acta*, 1994, 77(7): 1985-1998.
- [7] 刘钊. 绵马贯众抗感染活性成分研究 [D]. 北京: 北京协和医学院, 2010.
- [8] Lounasmaa M, Karjalainen A, Widen C J, et al. Mass spectral studies on some naturally occurring phloroglucinol derivatives Part III. The mass spectra of some Mono-and bicyclic phloroglucinol derivatives from rhizomes of different *Dryopteris* species [J]. *Acta Chem Scand*, 1972, 26: 89-101.
- [9] 高增平, 李世文, 陆蕴如, 等. 中药绵马贯众的化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2003, 38(4): 20-22.
- [10] 刘钊, 安熙强, 斯建勇, 等. 绵马贯众的活性成分研究 [J]. 西部医学, 2011, 23(12): 2300-2306.
- [11] Richter W J, Raschdorf F, Euw J V, et al. Field-desorption mass spectra of fern phloroglucinols containing three to six ring constituents [J]. *Helv Chim Acta*, 1987, 70(4): 881-893.
- [12] Gao Z P, Ali Z, Zhao J P, et al. Phytochemical investigation of the rhizomes of *Dryopteris crassirhizoma* [J]. *Phytochem Lett*, 2008, 1(4): 188-190.
- [13] 陈建新, 曾振灵, 方炳虎, 等. 绵马贯众抗禽流感病毒活性部位的高效液相色谱-质谱法分析 [J]. 分析测试学报, 2008, 27(6): 623-626.
- [14] Hisada S, Inoue O, Inagaki I. A new acylphloroglucinol of *Dryopteris gymnosora* [J]. *Phytochemistry*, 1974, 13(3): 655.
- [15] Noro Y, Okuda K, Shimada H. Dryocrassin: A new acylphloroglucinol from *Dryopteris crassirhizoma* [J]. *Phytochemistry*, 1973, 12(6): 1491-1492.
- [16] 肖国君, 叶利民, 苏甫, 等. 绵马贯众素的 NMR 研究 [J]. 波谱学杂志, 2004, 21(2): 231-235.
- [17] Hisada S, Shiraishi K, Inagaki I. A new acylphloroglucinol from *Dryopteris dickinsii* [J]. *Phytochemistry*, 1972, 11(5): 1850-1851.
- [18] Hisada S, Inoue O, Inagaki I. Isolation of flavaspidic acid PB from *Dryopteris sieboldii* [J]. *Phytochemistry*, 1973, 12(6): 1493-1494.
- [19] Lee S M, Na M K, An R B, et al. Antioxidant activity of two phloroglucinol derivatives from *Dryopteris crassirhizoma* [J]. *Biol Pharm Bull*, 2003, 26(9): 1354-1356.
- [20] Lee H B, Kim J C, Lee S M. Antibacterial activity of two phloroglucinols, flavaspidic acids AB and PB, from *Dryopteris crassirhizoma* [J]. *Arch Pharm Res*, 2009, 32(5): 655-659.
- [21] Hisada S, Shiraishi K, Inagaki I. Phloroglucinol derivatives of *Dryopteris dickinsii* and some related ferns [J]. *Phytochemistry*, 1972, 11(9): 2881-2882.
- [22] Widen C J, Vida G, Euw J, et al. Die Phloroglucide von *Dryopteris villarii* (Bell.) Woytnar und anderer Farne der Gattung *Dryopteris* sowie die mögliche Abstammung von *D. filix-mas* (L.) Schott [J]. *Helv Chim Acta*, 1971, 54(8): 2824-2850.
- [23] Widen C J, Lounasmaa M, Jermy A C, et al. Die phloroglucide von zwei Farnhybriden aus England und Schottland, von authentischem *Aspidium remotum* A. Braun und von *Dryopteris aemula* (Aiton) O. Kuntze aus Irland [J]. *Helv Chim Acta*, 1976, 59(5): 1725-1744.
- [24] Coskun M, Sakushima A, Nishibe S, et al. A phloroglucinol derivative of *Dryopteris abbreviata* [J]. *Phytochemistry*, 1982, 21(6): 1453-1454.
- [25] Tryon R. Phloroglucinol derivatives in *Dryopteris parallelogramma* and *D. Patula* [J]. *Phytochemistry*, 1973, 12(3): 683-687.