维普资讯 http://www.cqvip.com

石榴籽中2个木脂素的分离与鉴定

闵勇[1],刘卫[1],姚立华[1],张丽[1],杨金[1],古昆[2],邱明华[3] (1.红河学院化学系,云南蒙自 661100;2.云南大学化学与材料工程学院应用化学系,云南昆明 650091;3.中国科学院昆明植物研究所,植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室,云南昆明 650204)

摘要 [目的]为了开发石榴籽的药用价值,分析研究其药用物质的化学成分。[方法]采用硅胶柱层析法从石榴籽中分离得到2个木脂素类化合物,通过结构解析和波谱数据确定其组成。[结果]化合物1为白色无定形粉末,易溶于氯仿,有20个碳,包括12个C,4个CH,2个CH_2,2个CH_3O,推出化合物分子式为$C_{20}H_{22}O_6$,化合物骨架为二倍体双四氢呋喃类木质素。化合物2为白色无定形粉末,易溶于氯仿,有20个碳,包括7个C,8个CH,3个CH_2,2个CH_3O,可推出化合物分子式为$C_{20}H_{22}O_6$,其确定为二芳基丁内脂型木脂素。[结论]确定2个化合物分别为连翘脂素和罗汉松脂素,均为首次从该种植物中分离得到。

关键词 石榴籽;硅胶柱层析;化学成分;木脂素
中图分类号 S665.4　**文献标识码** A　**文章编号** 0517-6611(2007)23-07151-02

Isolation and Determination on Two Lignans from the Seeds of *Punica granatum*

MIN Yong et al (Department of Chemistry, Honghe University, Mengzi, Yunnan 661100)

Abstract [Objective] The study aimed to develop the medicinal value of *Punica granatum* seed and analyze the chemical component of its medicinal material. [Method] Two lignan compounds were isolated from *Punica granatum* seed by column chromatography with silica gel and their composition were confirmed based on structure analysis and spectrum data. [Result] The compound 1 was white power without amorphous state, easy to be dissolved in chloroform and had 20 carbon including 12 C, 4 CH, 2 CH_2 and 2 CH_3O, with the molecular formula as $C_{20}H_{22}O_6$. Its compound framework was confirmed as diploid ditetrahydrofuran type lignin. The compound 2 was white power without amorphous state, easy to be dissolved in chloroform and had 20 carbon including 7 C, 8 CH, 3 CH_2 and 2 CH_3O, with the molecular formula as $C_{20}H_{22}O_6$. Its compound framework was confirmed as diaryl group butyrolactone type lignan. [Conclusion] The two compounds were confirmed as phillygenin and matairesinol and both were isolated from the *P. granatum* first.

Key words *Punica granatum* seed; Column chromatography with silica gel; Chemical constituent; Lignans

石榴(*Punica granatum*)为石榴科植物,在我国主要分布于陕西、云南、四川、山东、安徽、广西等地。据历代医学家及中医临床经验证明,石榴具有生津化食,抗胃酸过多,软化血管、止泻、解毒、降温等多种功能。石榴籽的多酚提取物是一类强抗氧化剂,其有助于改善关节弹力和皮肤弹性,强化动脉、静脉和毛细血管,对关节炎和运动伤害造成的炎症也具功效[1-2]。笔者对石榴籽化学成分进行了研究,发现其含有乌索酸、齐墩果酸、牛蒡子甙、罗汉松脂甙、没食子酸、β-谷甾醇、胡萝卜甙等化合物[3];进一步研究后,又从云南蒙自地区产石榴籽中分离得到2个木脂素类化合物,均为首次从该种植物中分离得到。

1 材料与方法

1.1 仪器 熔点仪(XRC-1)为四川大学科学仪器厂生产,温度计未经校正;Auto-spec和ESQUIRE-LC型质谱仪;^{1}H、^{13}CNMR(DEPT)用Bruker AM-400超导核磁共振仪;柱层析及薄层层析所用硅胶为山东青岛海洋化工厂生产。显色用5%稀硫酸及碘蒸汽。

1.2 提取与分离 取石榴籽3 kg粉碎,用石油醚和甲醇分别回流提取3次,每次4 h。提取液减压浓缩后得石油醚浸膏8 g、甲醇浸膏30 g。将甲醇浸膏溶于300 ml水,分别用乙酸乙酯和正丁醇多次萃取,回收溶剂得到乙酸乙酯部分12 g、正丁醇部分6 g。取乙酸乙酯部分反复进行硅胶柱层析分离,用展开剂氯仿:甲醇(100:0~0:100)梯度洗脱,将乙酸乙酯部分划分为5个极性段(Fr1,Fr2,Fr3,Fr4,Fr5)。将Fr4部分用氯仿:甲醇(50:1)反复洗脱得到4个部分(Fr4.1,Fr4.2,Fr4.3,Fr4.4)。再将Fr4.4部分用氯仿:甲醇(20:1)反复洗脱,得到化合物1(20 mg)和2(17 mg)。

2 化合物结构解析和波谱数据

2.1 化合物结构解析

2.1.1 化合物1。白色、无定形粉末,易溶于氯仿。EI-MS m/z(%):358 $[M]^+$。^{13}CNMR-DEPT谱图显示有20个碳,包括12个C,4个CH,2个CH_2,2个CH_3O。因此,可推测其化合物分子式为$C_{20}H_{22}O_6$。碳谱数据δ109.3,109.3,114.7,114.7,118.7,118.7,132.8,132.8,145.6,145.6,147.6,147.6,显示分子中含有2个苯环。δ132.8,132.8,145.6,145.6,147.6,147.6,6个C说明2个苯环为6取代。δ132.8,132.8,说明有2个烷烃取代。δ145.6,145.6,147.6,147.6,表明有4个氧取代基团。δ55.5,55.5和^{1}H-NMR上δ3.89,有1个单峰包含6个氢,说明4个氧取代基团中有2个是甲氧基取代。δ71.2,71.2,2个CH_2,表明分子中含有2个CH_2O单元。δ81.3,81.3,2个CH,说明CH连接有强去屏蔽基团。综合以上信息,可推断该化合物骨架为二倍体双四氢呋喃类木质素。结合文献[4]数据,推断该化合物为连翘脂素(*Pinoresinol*)。

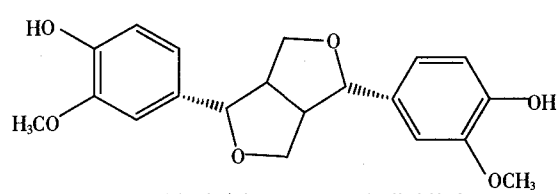

图1 连翘脂素(*Pinoresinol*)化学结构式

2.1.2 化合物2。白色、无定形粉末,易溶于氯仿。EI-MS m/s(%):358$[M]^+$。^{13}CNMR-DEPT谱图显示有20个碳,包括7个C,8个CH,3个CH_2,2个CH_3O。因此,可推测其化合物分子式为$C_{20}H_{22}O_6$。碳谱数据δ111.1,111.6,114.1,114.5,121.5,122.4,130.2,130.5,144.8,144.8,147.6,147.8,表明分子中含有2个苯环。δ130.2,130.5,144.8,144.8,147.6,147.8,6个C说明2个

基金项目 云南省教育厅科学研究基金资助项目(06Y081A)。
作者简介 闵勇(1974-),男,云南蒙自人,硕士,副教授,从事天然产物分离与合成研究。
收稿日期 2007-04-24

维普资讯 http://www.cqvip.com

苯环为6取代。δ130.2,132.5,说明有2个烷烃取代。δ144.8,147.6,148.8,148.7,表明有4个氧取代基团。δ55.9,55.8和^{1}H-NRM上δ3.85,3.83,有3个单峰包含6个氢,说明4个氧取代基团中有2个是甲氧基取代,有2个是羟基取代。δ34.6,38.4,2个CH_2,表明分子中含2个苄基碳。δ41.1,46.6,2个CH,δ71.3,1个CH_2,δ178.7,1个C,表明分子中含有1个五元内脂环。综合以上信息,可推断该化合物为二芳基丁内脂型木脂素,即罗汉松脂素(*Matairesinol*),与文献[5]报道的波谱数据一致。

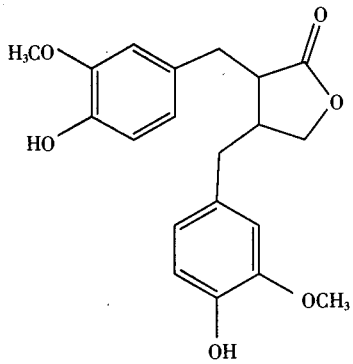

图2 罗汉松脂素(*Matairesinol*)化学结构式

2.2 化合物物理和波谱数据

2.2.1 连翘脂素。白色、无定形粉末($C_{20}H_{22}O_6$)。$[\alpha]^{25}_D$78.4°($CHCl_3$),EI-MS m/z(%):358[M]$^+$。^{1}H-NMR(400 MHz,CD_3Cl):δ6.92-6.84(4H,m,H-2',5',2'',5''),δ6.82(2H,m,H-6',6''),δ4.80 (2H,m,H-2,6),δ4.28 (2H,m,H-4,8),δ3.89(6H,s,2OCH_3),δ3.87(2H,m,H-4,8)。^{13}C-NMR(100 MHz,$CDCl_3$):δ147.6 (C-3'),δ147.6 (C-3''),δ145.6 (C-4'),δ145.6 (C-4''),δ132.8(C-1'),δ132.8(C-1''),δ118.7(C-5'),δ118.7(C-5''),δ114.7 (C-6'),δ114.7 (C-6''),δ109.3 (C-2'),δ109.3(C-2''),δ81.3(C-2),δ81.3(C-6),δ71.2(C-4),δ71.2(C-8),δ53.7(C-1),δ53.7(C-5),δ55.5(OCH_3),δ55.5(OCH_3)。

2.2.2 罗汉松脂素。白色、无定形粉末,易溶于氯仿。$[\alpha]_D^{25}$ -35.6°(CH_3OH),EI-MS m/z(%):358[M]$^+$。^{1}H-NMR(400 MHz,$CDCl_3$):δ6.82(1H,d,J=8,H-5),d6.77(1H,d,J=8,H-5'),δ 6.60(1H,s,H-2),δ6.58(1H,d,J=2,H-6),δ6.53(1H,s,H-2'),δ6.50(1H,s,H-6'),δ4.10(1H,m,H-9'a),δ3.82(1H,m,H-9'b),δ2.94(1H,m,H-7a),δ2.83(1H,m,H-7b),δ2.48(2H,m,H-8,8')。^{13}C-NMR(100 MHz,$CDCl_3$):δ178.7(s,C-9),δ147.8(s,C-3'),δ147.6(s,C-3),δ144.8(s,C-4'),δ144.8(s,C-4),δ130.5(s,C-1),δ130.2(s,C-1'),δ122.4(d,C-6),δ121.5(d,C-6'),δ114.5(d,C-5),δ114.1(d,C-5'),δ111.6(d,C-2),δ111.1(d,C-2'),δ71.3(t,C-9'),δ55.9(OCH_3),δ55.8(OCH_3),δ46.6(d,C-8),δ41.1(d,C-8'),δ38.4(t,C-7'),δ34.6(t,C-7)。

参考文献

[1] HENFTMANN E KO S T,BENNNETT R D.Identification of pomeg-ranate seeds[J].Phytochemistry,1966(5):1337.

[2] DEAN P D,EXLEY D, GOODWINE T W.Steroid oestrogens in plants:Reestimation of oestrone in pomegranate seeds[J]Phytochemistry,1971,10(2):215.

[3] 闵勇,张丽,郭俊明,等.石榴籽化学成分研究[J].安徽农业科学,2006,34(12):2635-2638.

[4] SANSEI NISHIBE,HIROKI TSUKAMOTO,SUEO HISADA.Effects of O-methylation and O-glucosylation on carbon-13 nuclear magnetic resonance chemical shifts of matairesinol,pinoresinol and epipinoresinol [J]. Chem Pharm Bull,1984,32(11):4653-4657.

[5] SANSEI NISHIBE,MARIKO CHIBA, AKIYO SAKUSHIMA.Introduction of an alcoholic hydroxyl group into 2,3-dibenzylbutyrolactone lignans with oxidizing agents and carbon-13 nuclear magnetic resonance spectra of the oxidation products [J].Chem Pharm Bull,1980,28(3):850-860.

(上接第7150页)

叶片纤细,茎叶密集,草丛低矮;耐寒抗旱,喜光,抗病虫害能力优良,耐中度践踏,在该区绿色期约为230 d。由于马尼拉草坪平整美观,叶片纤细,富有弹性,具有广泛的适应能力,所以在该区观赏性草坪、休息草坪、防护草坪及实用型草坪均有应用[7]。

2.2.3 天堂草 *Cynodon dactylon* XC.*xransvalrnsis*。天堂草是中国狗牙根和非洲狗牙根的杂交种。天堂草叶丛密集,叶色碧绿,草层低矮,高15~25 cm;绿色期可达210~220 d。该种既可用作观赏性草坪又可用于运动场以及开放性草坪[5]。

2.3 疏林草坪 疏林草坪是指集中连片种植在疏林乔木下的草坪。常选用耐荫性好、生长缓慢、茎叶繁茂、草丝密集且管理粗放的草坪草,安康学院选用的主要是细叶麦冬。

2.4 运动场草坪 安康学院运动场草坪主要选择的是杂交狗牙根和沟叶结缕草,因为这两种草具有抗逆性强、极耐践踏、弹性好、刚性强和耐修剪等优点。

3 结语

(1)校园草坪植物能制造氧气,吸收各种有害气体,且能减尘杀菌、消除噪音,可以起到净化空气、美化环境的作用,有利于学生的身心健康。

(2)安康学院在教学区游憩草坪和运动草坪较少,观赏草坪较多;草坪草种类较少,所以设计不是很合理。

(3)园林绿化草坪不仅是为了装扮校园、美化环境,同时更要为师生提供舒适的学习和工作环境。安康学院校园环境建设应形成多层次、多树种植物造景园林式校园。

参考文献

[1] 何金铭.陕西县情[M].西安:陕西人民出版社,2000.

[2] 黄天芳.校园草坪设计与草种选择[J].生物学教育,1999(2):48-49.

[3] 胡林,边秀举,阳新玲.草坪科学与管理[M].北京:中国农业大学出版社,2001.

[4] 张良,张彩莹,何民桢.红花酢浆草在园林绿化中的应用[J].北京:中国野生植物资源,2006(10):29

[5] 孙晓刚.草坪建植与养护[M].北京:中国农业出版社,2002.

科技论文写作规范——题名

以最恰当、最简明的词句反映论文、报告中的最重要的特定内容,一般不用副题(即二级标题),题名应避免使用不常见的缩略语、首字母缩写词、字符、代号和公式等。一般字数不超过20字。英文与中文应相吻合。英文题名词首字母大写,连词及冠词除外。