

合物。通过 $L_9(3^4)$ 正交实验确定了提取的最佳工艺条件,方差分析表明:超声辅助法提取空心莲子草总黄酮的最佳工艺条件为:用 40% 的乙醇,超声时间 25 min,超声功率 80%,间歇提取 2 次。该提取工艺具有稳定性好,操作简便,生产成本较低的优点。

参考文献:

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典,上册[M]. 上海:上海科学技术出版社,1986:1470.
- [2] 国家药典委员会. 中国药典, I 部[S]. 北京:人民卫生出版社,1977:376.
- [3] 杨占秋,程 丽. 空心莲子草在体外对单纯疱疹病毒的抑制作用[J]. 华西药理学杂志,1989,4(4):217.
- [4] 曲春枫,杨占秋,向近敏,等. 空心莲子草有效部位对流行性出血热病毒感染乳鼠的保护作用[J]. 中国中药杂志,1993,18(5):304.
- [5] 武谦虎,樊一桥,洪 敏,等. 空心莲子草醇提物对小鼠免疫性肝损伤的保护作用[J]. 中国医院药学杂志,2006,26(4):373.
- [6] 蒋文玲,罗宪玲,邱素娟. 空心莲子草抗登革病毒作用的实验研究[J]. 第一军医大学学报,2005,25(4):454.
- [7] 迟霁菲,张国强,张红霞. 莲子草属植物的化学成分及生物活性研究进展[J]. 沈阳药科大学学报,2005,22(2):149.
- [8] 方进波,段宏泉,张彦文,等. 空心莲子草的化学成分研究[J]. 中国中药杂志,2006,31(13):1072.
- [9] 熊卫国,刘雅士,刘焱文. 空心莲子草的化学成分研究[J]. 中草药,2000,31(7):501.
- [10] 马 卓,李琼姬,范文乾,等. 莲子草属药用植物的研究进展[J]. 化学与生物工程,2008,25(2):1.
- [11] 李琼姬,范文乾,马 卓,等. 空心莲子草化学成分和药理活性研究进展[J]. 时珍国医国药,2007,18(2):326.
- [12] 周 新,李宏杰. 黄酮类化合物的生物活性及临床应用进展[J]. 中国新药杂志,2007,16(5):350.
- [13] 焦晶晶,张 英. 黄酮类化合物在防治糖尿病及其并发症方面的最新研究进展[J]. 中国药理学杂志,2006,29(5):119.

长柄石杉中 Serratene 三萜成分的研究

裴 栋¹,张敬杰¹,李齐激¹,邱明华²,赵俊华¹,潘炉台^{1*}

(1. 贵阳中医学院,贵州 贵阳 550002;

2. 中国科学院昆明植物研究所,云南 昆明 650204)

摘要:目的 对长柄石杉中 Serratene 三萜成分进行研究。方法 采用硅胶柱色谱、制备性薄层层析分离化学成分,根据波谱数据及理化常数进行结构鉴定。结果 分离鉴定了 7 个化合物,分别为(β -sitosterol)(I),serratenediol-3-acetate(II),serratenediol(III),21-epi-serratenediol(IV),lycoclavanol(V),3 α ,21 β ,24-trihydroxy-serrat-14-en-16-one(VI),16-oxo-3 α -hydroxy-serrat-14-en-21 β -ol(VII)。结论 7 个化合物均首次从该植物中分离得到。

关键词:长柄石杉; 化学成分; Serratene 三萜

DOI 标识:doi:10.3969/j.issn.1008-0805.2011.09.087

中图分类号:R284.1;R284.2

文献标识码:B

文章编号:1008-0805(2011)09-2233-02

长柄石杉 *Huperzia serrata* (Thunb.) Trev. f. *longipetiolata* (Spring) Ching 系石杉科石杉属蕨类植物蛇足石杉的变种,主要分布于我国的贵州、云南、四川等地。作为一种植物药,长柄石杉在贵州少数民族地区已有悠久的药用历史,主要用于治疗风湿痛、跌打损伤、痹痛等疾病^[1]。

长柄石杉在贵州分布广泛,资源十分丰富,为了充分利用和开发这一药用植物资源,我们对其化学成分进行研究,从中分离、鉴定了 7 个化合物:(β -sitosterol)(I),serratenediol-3-acetate(II),serratenediol(III),21-epi-serratenediol(IV),lycoclavanol(V),3 α ,21 β ,24-trihydroxy-serrat-14-en-16-one(VI),16-oxo-3 α -hydroxy-serrat-14-en-21 β -ol(VII)。均首次从该植物中分离得到。结构式见图 1。

1 仪器与材料

XRC-1 显微熔点仪(未校正);美国 Varian INOVA-400MHz 型核磁共振波谱仪(TMS 内标);柱层析硅胶及薄层层析硅胶(青岛海洋化工厂)。

实验用植物药材采自贵州省凯里市,由贵州科学院生物研究

所王培善教授鉴定为石杉科(Huperziaceae)石杉属(*Huperzia*)植物长柄石杉 *Huperzia serrata* (Thunb.) Trev. f. *longipetiolata* (Spring) Ching,标本存放于贵阳中医学院民族医药研究所,标本凭证:200506。

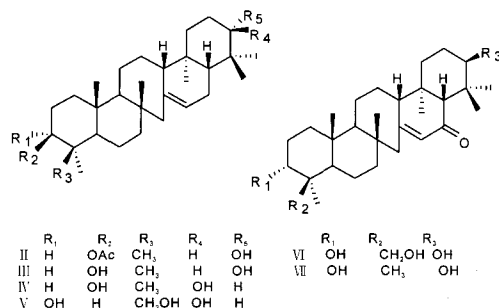


图 1 化合物的结构式

2 提取分离

干燥粉碎长柄石杉全草(3.2 kg),用 95% 的乙醇回流提取 3 次,减压回收浓缩得浸膏 240 g。加水搅散使其悬浮于水中,用醋酸乙酯萃取得浸膏 72 g。经硅胶柱层析以石油醚-醋酸乙酯(50:1→0:50)反复梯度洗脱,纯化,重结晶,得化合物 I(12.8 mg)、II(15.3 mg)、III(13.8 mg)、IV(14.2 mg)、V(11.4 mg)、VI(9.6 mg)、VII(10.3 mg)。

3 结构鉴定

3.1 化合物 I 无色针晶(甲醇),mp 137~139℃。与磷酸

收稿日期:2010-08-16; 修订日期:2011-02-08

基金项目:贵州省科技基金资助项目(No. GY[2008]3038)

作者简介:裴 栋(1982-),男(汉族),山西运城人,现在中国科学院兰州化学物理所攻读博士,主要从事天然产物化学的研究工作。

* 通讯作者简介:潘炉台(1960-),男(苗族),贵州凯里人,现任贵阳中医学院教授,主要从事天然产物化学的研究工作。

显色为蓝色,与硫酸乙醇显色为紫红色。与 β -谷甾醇对照品共薄层层析,Rf值相同。故鉴定其结构为 β -谷甾醇(β -sitosterol)。

3.2 化合物 II 无色片晶(丙酮),mp > 300℃。¹H NMR(400 MHz,CDCl₃) δ : 5.33(1H,br s,15-H),4.46(1H,dd, J =11.3,5.1 Hz,3-H),3.23(1H,dd, J =11.2,4.2 Hz,21-H),2.04(3H,s,COCH₃)。¹³C NMR(400 MHz,CDCl₃) δ : 37.1(C-1),27.2(C-2),80.8(C-3),37.5(C-4),55.8(C-5),18.8(C-6),49.5(C-7),38.5(C-8),62.7(C-9),38.0(C-10),19.8(C-11),25.2(C-12),55.8(C-13),138.1(C-14),122.2(C-15),55.8(C-16),44.9(C-17),37.9(C-18),38.3(C-19),24.5(C-20),79.2(C-21),37.1(C-22),27.6(C-23),15.7(C-24),13.4(C-25),14.6(C-26),55.9(C-27),24.0(C-28),16.5(C-29),28.0(C-30),171.0(C-1'),21.3(C-2')。与文献^[2]中报道的 serratenediol-3-acetate 基本一致,故推断该化合物为 serratenediol-3-acetate。

3.3 化合物 III 无色针晶(氯仿),mp 279~283℃。¹H NMR(400 MHz,CDCl₃) δ : 5.33(1H,br s,15-H),3.19(1H,dd, J =11.0,5.0 Hz,21-H),3.24(1H,dd, J =11.0,4.0 Hz,3-H)。¹³C NMR(400 MHz,CDCl₃) δ : 38.6(C-1),28.2(C-2),78.5(C-3),38.2(C-4),55.7(C-5),18.8(C-6),45.1(C-7),39.0(C-8),62.8(C-9),36.1(C-10),25.4(C-11),27.7(C-12),57.1(C-13),138.2(C-14),122.1(C-15),23.9(C-16),49.4(C-17),38.9(C-18),29.2(C-19),27.2(C-20),78.8(C-21),37.0(C-22),27.9(C-23),15.3(C-24),15.6(C-25),19.6(C-26),55.9(C-27),13.2(C-28),14.5(C-29),27.3(C-30)。以上数据与文献^[2,3]报道的 serratenediol 基本一致,故推断该化合物为 serratenediol。

3.4 化合物 IV 无色片晶(丙酮),mp 289~290℃。¹H NMR(400 MHz,CDCl₃) δ : 5.33(1H,br s,15-H),3.19(1H,dd, J =11.2,5.2 Hz,3-H)。¹³C NMR(400 MHz,CDCl₃) δ : 38.6(C-1),28.2(C-2),78.8(C-3),38.2(C-4),55.7(C-5),18.9(C-6),45.2(C-7),38.9(C-8),62.9(C-9),36.0(C-10),25.4(C-11),27.2(C-12),56.9(C-13),138.5(C-14),122.1(C-15),24.0(C-16),43.4(C-17),37.1(C-18),31.2(C-19),27.6(C-20),76.2(C-21),37.4(C-22),28.1(C-23),15.4(C-24),15.7(C-25),19.8(C-26),56.2(C-27),13.3(C-28),21.8(C-29),27.7(C-30)。以上数据与文献^[3]报道的 21-epi-serratenediol 基本一致,故推断该化合物为 21-epi-serratenediol。

3.5 化合物 V 无色针晶(甲醇),mp 308~310℃。¹H NMR(400 MHz,CDCl₃) δ : 5.48(1H,br s,15-H),4.60(1H,br s,3-H),4.20,3.96(each 1H,d,10.5 Hz,24-H),3.45(1H,m,21-H)。¹³C NMR(400 MHz,CDCl₃) δ : 34.7(C-1),26.5(C-2),69.7(C-3),43.543(C-4),50.1(C-5),19.3(C-6),45.6(C-7),37.4(C-8),63.0(C-9),39.1(C-10),25.7(C-11),27.6(C-12),57.6(C-13),139.0(C-14),122.9(C-15),24.5(C-16),44.8(C-17),36.3(C-18),31.9(C-19),26.6(C-20),77.9(C-21),39.6(C-22),23.1(C-23),65.0(C-24),16.4(C-25),20.1(C-26),56.7(C-27),14.7(C-28),16.1(C-29),28.8(C-30)。以上数据与文献^[4]报道的 lycoclavanol 基本一致,故推断该化合物为 lycoclavanol。

3.6 化合物 VI 无色针晶(甲醇),mp 235~236℃。¹H NMR(400 MHz,CDCl₃) δ : 85.86(1H,br s,15-H),84.44(1H,br s,3-H),83.58(1H,br s,21-H)。¹³C NMR(400 MHz,CDCl₃) δ : 34.1(C-1),26.9(C-2),69.9(C-3),44.2(C-4),50.2(C-5),19.5(C-6),45.8(C-7),38.3(C-8),62.7(C-9),38.6(C-10),25.2(C-11),26.7(C-12),59.1(C-13),163.7(C-14),128.9(C-15),201.4(C-16),59.5(C-17),44.7(C-18),32.0(C-19),25.9(C-20),75.9(C-21),37.6(C-22),23.7(C-23),65.8(C-24),16.6(C-25),20.0(C-26),56.0(C-27),15.2(C-28),22.2(C-29),29.1(C-30)。以上数据与文献^[5]报道的 3 α ,21 β ,24-trihydroxyserrat-14-en-16-one 基本一致,故推断该化合物为 3 α ,21 β ,24-trihydroxyserrat-14-en-16-one。

3.7 化合物 VII 无色方晶(甲醇),mp 314~316℃。¹H NMR(400 MHz,CDCl₃) δ : 85.71(1H,br s,15-H),83.40(1H,br s,3-H),83.34(1H,br s,21-H)。¹³C NMR(400 MHz,CDCl₃) δ : 32.9(C-1),26.2(C-2),75.8(C-3),38.6(C-4),48.9(C-5),18.4(C-6),44.6(C-7),38.2(C-8),62.1(C-9),38.0(C-10),24.4(C-11),25.2(C-12),58.5(C-13),164.2(C-14),128.1(C-15),202.0(C-16),58.3(C-17),44.2(C-18),31.2(C-19),24.7(C-20),75.2(C-21),37.6(C-22),28.1(C-23),21.9(C-24),15.3(C-25),19.6(C-26),55.6(C-27),14.5(C-28),21.3(C-29),27.8(C-30)。以上数据与文献^[6]报道的 16-oxo-3 α -hydroxyserrat-14-en-21 β -ol 基本一致,故推断该化合物为 16-oxo-3 α -hydroxyserrat-14-en-21 β -ol。

参考文献:

- [1] 王培善,王筱英. 贵州蕨类植物志[M]. 贵阳:贵州科技出版社,2001.
- [2] 裴刚,周朴华,何桂霞,等. 皱边石杉脂溶性化学成分的研究[J]. 天然产物研究与开发,2004,16(3):213.
- [3] 杨舜伊,蒋金和,刘莹,等. 垂穗石松化学成分的研究[J]. 云南师范大学学报,2010,30(3):55.
- [4] Haruo Seto, Kazuo Furihata. Assignments of the ¹H and ¹³C-NMR Spectra of Lycopodium triterpenoids by the Application of a New Two-dimensional Technique, Heteronuclear Multiple Bond Connectivity(HMBC)[J]. Agric. Biol. Chem., 1988,52(7): 1797.
- [5] hang Z, ElSohly HN, Jacob MR, et al. Natural products inhibiting Candida albicans secreted aspartic proteases from Lycopodium cernuum[J]. J Nat Prod, 2002, 65(7): 979.
- [6] Hui Zhou, Chang-Heng Tan. Serraiene-Type Triterpenoids from Huperzia serrata[J]. J. Nat. Prod. 2003, 66: 1328.