

文章编号: 1000-4556(2002)01-025-08

三七皂苷 NMR 研究 II

——3 个原人参二醇型双糖链配糖体的 NMR 信号全归属

滕荣伟, 李海舟, 王德祖, 何以能, 杨崇仁*

(中国科学院昆明植物研究所, 昆明 650204)

摘 要: 运用 2D NMR 技术, 如 DQF ^1H - ^1H COSY, HMQC, HMBC, TOCSY 等, 对 3 个原人参二醇型双糖链配糖体人参皂甙-Rd, 三七皂甙-E 和七叶胆皂甙 XVII 的氢和碳的化学位移首次进行了全归属。

关键词: 人参皂甙-Rd; 三七皂甙-E; 七叶胆皂甙 XVII; NMR 全归属

中图分类号: O641 **文献标识码:** A

三七是著名的传统中药, 具有止血、散瘀、消肿、止痛等功效。研究表明达玛烷型三萜皂甙是其主要的生理活性物质。三七所含达玛烷型三萜皂甙包括两类, 即原人参二醇型和原人参三醇型。前文曾报道了 3 个原人参二醇型单糖链配糖体的核磁共振研究^[1]。作

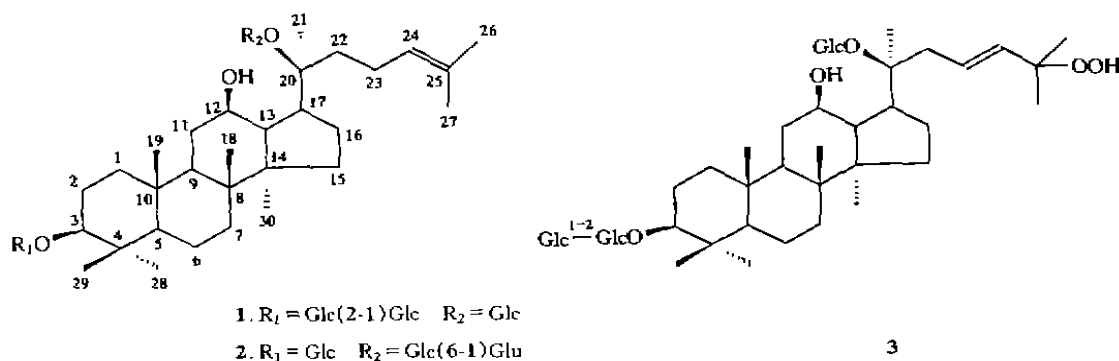


图 1 化合物 1~3 的结构

Fig. 1 Structures of compounds 1~3

收稿日期: 2001-08-13; 收修改稿日期: 2001-09-17

作者简介: 滕荣伟(1975-), 男, 博士 E-mail: tengrongwei@hotmail.com * 通讯联系人

为三七达玛烷型三萜皂甙 NMR 研究的继续, 本文报道运用 2D NMR 技术如 DQF ^1H - ^1H COSY, HMQC, HMBC, TOCSY 等, 对 3 个原人参二醇型双糖链配糖体人参皂甙-Rd, 三七皂甙-E 和七叶胆皂甙 XVII 的氢和碳的化学位移全指定.

1 结果与讨论

人参皂甙-Rd(1)^[2], 七叶胆皂甙 XVII(2)^[3]和三七皂甙-E(3)^[4]的结构通过与已知皂甙标准品及其 MS 和 ^{13}C NMR 化学位移与文献相比较而确定. 它们的碳化学位移见表 1.

表 1 化合物 1~4 的碳化学位移(125 MHz, 吡啶- d_5)

Tab. 1 ^{13}C NMR chemical shifts of compounds 1~4(125 MHz, δ in Pyridine- d_5)

C	Compounds				C	Compounds			
	1	2	3	4		1	2	3	4
1	39.3	39.3	39.2	39.4	3-O-inner-G-1	105.2	107.0	105.2	105.2
2	26.7	26.7	26.5	26.8*	2	83.5	75.8	83.4	83.4
3	89.1	88.9	89.1	89.1	3	78.0	78.8	78.0	78.0
4	39.8	39.7	39.8	39.8	4	71.8	72.0	71.8	71.8
5	56.5	56.5	56.5	56.5	5	78.3	78.4	78.3	78.3
6	18.5	18.5	18.5	18.6	6	62.9	63.2	62.9	62.9
7	35.2	35.2	35.2	35.5	Outer-G-1	106.1		106.0	106.0
8	40.1	40.1	40.1	40.4	2	77.2		77.2	77.1
9	50.3	50.3	50.2	50.5	3	79.3		78.9	78.4
10	37.0	37.0	37.0	37.1	4	71.8		71.7	71.7
11	31.0	30.9	31.0	32.8*	5	78.4		78.4	78.2
12	70.3	70.2*	70.6	72.7	6	62.8		62.8	62.8
13	49.5	49.6	49.6	51.0	20-O-inner-G-1	98.4	98.2	98.4	
14	51.4	51.5	51.6	51.1	2	75.2	74.9	75.4	
15	30.9	30.8	30.7	32.8*	3	78.3	79.3	78.3	
16	26.8	26.8	26.8	26.8*	4	71.8	71.6	71.8	
17	51.8	51.7	52.4	50.5	5	78.2	77.1	78.2	
18	16.0	16.1	16.0	16.6	6	62.9	70.2*	62.9	
19	16.4	16.3	16.4	15.9	Outer-G-1	105.4			
20	83.4	83.5	83.3	140.3	2		75.3		
21	22.5	22.5	22.7	13.3	3		78.4*		
22	36.2	36.3	39.6	123.3	4		71.8		
23	23.3	23.3	126.5	27.6	5		78.4*		
24	126.0	126.0	138.2	125.4	6		62.9		
25	131.0	131.1	81.3	131.4					
26	25.8	25.8	25.2	25.9					
27	17.8	18.0	25.5	17.2					
28	28.2	28.2	28.2	28.2					
29	16.7	16.8	16.7	16.7					
30	17.4	18.0	17.6	17.8					

* overlapped with other signals, G = glucose

3 个双糖链配糖体的氢化学位移的归属过程与前文报道的单糖链配糖体的氢化学位移归属过程类似^[1]。以人参皂甙-Rd(1)为例论述质子的归属过程,其 2D NMR 图谱相关数据见表 3。

在 HMQC 图谱中,由于 C-1(δ 39.3), C-3(δ 89.1), C-5(δ 56.5), C-7(δ 35.2), C-9(δ 50.3), C-12(δ 70.3), C-13(δ 49.5), C-17(δ 51.8), C-22(δ 36.2), C-24(δ 126.0)与质子的相关信号处于图谱不重叠的区域,所以运用 HMQC 图谱可以归属相应的质子信号 H-1(δ 1.52, δ 0.72), H-3(δ 3.26), H-5(δ 0.65), H-7(δ 1.47, δ 1.19), H-9(δ 1.35), H-12(δ 4.11), H-13(δ 1.96), H-17(δ 2.54), H-22(δ 2.37, δ 1.82), H-24(δ 5.24)。运用 DQF ¹H-¹H COSY, H-3 归属 H-2(δ 2.18, δ 1.82), H-5 归属 H-6(δ 1.50, δ 1.34), H-12 归属 H-11(δ 1.92, δ 1.44), H-22 归属 H-23(δ 2.47, δ 2.22)。剩余的质子 H-15 和 H-16 的化学位移由 TOCSY 图谱获得,从 H-17 出发,与 20(S)-人参皂甙-Rg3^[1]比较,归属了 H-15(δ 1.54, δ 0.98), H-16(δ 1.83, δ 1.34)。以上归属经过 HMBC 验证(表 3)。

运用 HMBC 图谱上观察到甲基与已归属的碳之间的远程相关来归属甲基质子的化学位移。如在 HMBC 图谱中,化学位移为 δ 0.94 的甲基质子与 C-8, C-15 和 C-14 有远程相关,从其结构可知应指定为 CH₃-30;又如化学位移为 δ 0.93 甲基质子与 C-7, C-8 和 C-14 有远程相关,归属为 CH₃-18。同理归属了其他甲基的信号(表 2)。

表 2 化合物 1~3 的氢化学位移(500 MHz,吡啶-d₅,耦合常数:Hz)

Tab. 2 ¹H NMR chemical shift of compounds 1~3(500 MHz, δ in Pyridine-d₅, J: Hz)

H	Compounds			H	Compounds		
	1	2	3		1	2	3
1 α	0.72	0.77	0.75	3-O-Inner Glc-1			
1 β	1.52	1.55	1.51		4.90(d, 8.1)	4.92(d, 7.7)	4.91(d, 7.9)
2 α	2.18	2.22 (dd, 3.6, 13.9)	2.18 (brd, 12.0)	2	4.22	4.03	4.21
2 β	1.82	1.80	1.80	3	4.29	4.24	4.29
3	3.26(dd, 3.9, 11.6)	3.36(dd, 4.4, 11.5)	3.27(dd, 4.5, 11.9)	4	4.11	4.24	4.12
5	0.65(brd, 11.3)	0.73	0.66(d, 12.3)	5	3.91	4.00	3.91
6 α	1.50	1.50	1.47	6	4.55(brd, 11.0)	4.59(dd, 1.8, 12.1)	4.56(brd, 11.2)
6 β	1.34	1.36	1.34		4.31	4.38(dd, 5.9, 12.1)	4.32
7 α	1.19	1.20	1.18	Outer Glc-1	5.36(d, 7.5)		5.37(d, 7.5)
7 β	1.47	1.48	1.46	2	4.11		4.10
9	1.35	1.38	1.35	3	4.25		4.23

续表 2

Continuation of the Tab.2

H	Compounds			H	Compounds		
	1	2	3		1	2	3
11 α	1.92	1.96	1.94	4	4.31		4.29
11 β	1.44	1.49	1.46	5	3.89		3.90
12	4.11	4.17	3.94	6	4.45		4.45 (dd, 3.0, 10.5)
13	1.96	1.98	1.97		4.31		4.29
15 α	0.98	1.00	0.98	20-O			
15 β	1.54	1.51	1.56	Inner Glc-1	5.18(d, 8.1)	5.11(d, 8.0)	5.21(d, 7.9)
16 α	1.83	1.82	1.78	2	3.99(t, 8.3)	3.92	3.98
16 β	1.34	1.33	1.44	3	4.22	4.16	4.21
17	2.54	2.56	2.40(brd, 10.5)	4	4.17(t, 9.2)	4.05	4.13
18	0.93(s)	0.95(s)	0.98(s)	5	3.90	4.05	3.92
19	0.79(s)	0.80(s)	0.81(s)	6	4.46	4.71(brd, 10.9)	4.49(brd, 12.3)
21	1.61(s)	1.65(s)*	1.59(s)		4.30	4.30	4.31
22	2.37	2.38	3.03(dd, 6.0, 14.2)	Outer G-1		5.08(d, 8.0)	
	1.82	1.84	2.76(dd, 8.6, 14.2)	2		4.03	
23	2.47	2.56	6.16(ddd, 6.0, 8.6, 15.7)	3		4.18	
	2.22	2.37		4		4.20	
24	5.24(t, 6.9)	5.31(t, 7.4)	6.06(d, 15.7)	5		3.93	
26	1.59(s)*	1.60(s)	1.58(s)	6		4.51(dd, 1.8, 11.8)	
27	1.59(s)*	1.65(s)*	1.57(s)			4.33(dd, 5.3, 11.8)	
28	1.27(s)	1.30(s)	1.28(s)				
29	1.09(s)	0.99(s)	1.11(s)				
30	0.94(s)	0.97(s)	0.87(s)				

* overlapped with other signals, G = glucose

表 3 化合物 1 的 2D NMR 图谱相关数据(溶剂:吡啶-d₅; J:Hz)Tab.3 2D NMR data of compound 1 (δ in Pyridine-d₅; J:Hz)

Atom No	δ_C	DEPT	HMQC (δ_H, J in Hz)	Cross peak connection		
				HMBC	¹ H- ¹ H COSY	TOCSY
1	39.3	CH ₂	0.72(H-1 α) 1.52(H-1 β)	H-2 α , -3, -19	H-1 β , H-2 β H-1 α	H-1 β , -2 α , -2 β , -3
2	26.7	CH ₂	2.18(H-2 α) 1.82(H-2 β)	H-3, -1 α	H-2 β , -3 H-2 α , -1 α , -3	
3	89.1	CH	3.26 (dd, 3.9, 11.6)	H-1', -1 α , -28, -29	H-2 α , 2 β	H-1 α , -1 β , -2 α , 2 β ,
4	39.8	C		H-3, -5, -28, -29		
5	56.5	CH	0.65(brd, 11.3)	H-19, -28, -29, -6 α	H-6 α , -6 β	H-6 α , 6 β , 7 α , 7 β
6	18.5	CH ₂	1.50(H-6 α) 1.34(H-6 β)		H-6 β , -5 H-6 α , -5	
7	35.2	CH ₂	1.19(H-7 α) 1.47(H-7 β)	H-18, -6 β	H-7 β H-7 α	
8	40.1	C		H-18, -30		
9	50.3	CH	1.35	H-18, -19, -11 α	H-11 α , -11 β	
10	37.0	C		H-19, H-5		
11	31.0	CH ₂	1.92(H-11 α) 1.44(H-11 β)		H-9, 11 β , -12 H-9, 11 α , -12	
12	70.3	CH	4.11	H-13, -11 α , -11 β	H-11 α , -11 β , -13	H-17, 13, -11 α , 16 α , -16 β , -9, -15 α , -15 β
13	49.5	CH	1.96	H-30, -12	H-12, -17	
14	51.4	C		H-30, H-18, -13		
15	30.9	CH ₂	0.98(H-15 α) 1.54(H-15 β)	H-30, -16 β	H-15 β , -16 α H-15 α	
16	26.8	CH ₂	1.83(H-16 β) 1.34(H-16 α)	H-17	H-16 β , -15 α , -17 H-16 α , -17	
17	51.8	CH	2.54	H-21, -13	H-13, -16 α , -16 β	H-12, 13, -11 α , 16 α , -16 β , -9, -15 α , -15 β
18	16.0	CH ₃	0.93(s)			
19	16.4	CH ₃	0.79(s)			
20	83.4	C		H-1'', -21, -22a, b, -23a, b		
21	22.5	CH ₃	1.61(s)			
22	36.2	CH ₂	2.37(H-22a) 1.82(H-22b)		H-22b, H-23a, -23b H-22a	
23	23.3	CH ₂	2.47(H-23a) 2.22(H-23b)		H-23b, -22a, -24 H-23a, -24	

续表 3

Continuation of the Tab. 3

Atom No.	δ_c	DEPT	HMQC (δ_H, J in Hz)	Cross peak connection		
				HMBC	1H - 1H COSY	TOCSY
24	126.0	CH	5.24(t, 6.9)	H-26, -27, -23a, b	H-23a, -23b, -26, -27	H-22a, -22b, -23a, -23b, -26, -27
25	131.0	C		H-26, -27, -23b		
26	25.8	CH ₃	1.59(s)*			
27	17.8	CH ₃	1.59(s)*			
28	28.2	CH ₃	1.27(s)	H-29		
29	16.7	CH ₃	1.09(s)			
30	17.4	CH ₃	0.94(s)			
3-O-G-1' (inner)	105.2	CH	4.90(d, 8.1)	H-3, H-2', -3'	H-2'	H-1', -2', -3', -4', -5', -6a', -6b'
2'	83.5	CH	4.22	H-3', -1'	H-1', -3'	
3'	78.0	CH	4.29			
4'	71.8	CH	4.11			
5'	78.3	CH	3.91			
6'	62.9	CH ₂	4.55(brd, 11.0, H-6a') 4.31(H-6b')		H-6b' H-6a'	
G-1'' Outer	106.1	CH	5.36(d, 7.5)	H-2', -2'', -3''	H-2''	H-1'', -2'', -3'', -4'', -5'', -6a'', -6b''
2''	77.2	CH	4.11		H-1'', -3''	
3''	79.3	CH	4.25			
4''	71.8	CH	4.31			
5''	78.4	CH	3.89		H-6a''	
6''	62.8	CH ₂	4.45(H-6a'') 4.31(H-6b'')		H-6b'', -5'' H-6a''	
20-O-G-1'''	98.4	CH	5.18(d, 8.1)	H-2'', -5'''	H-2'''	H-1''', -2''', -3''', -4''', -5''', -6a''', -6b'''
2'''	75.2	CH	3.99(t, 8.3)		H-1''', -3'''	
3'''	78.3	CH	4.22			
4'''	71.8	CH	4.17(t, 9.2)			
5'''	78.2	CH	3.90		H-6a'''	
6'''	62.9	CH ₂	4.46(H-6a''') 4.30(H-6b''')		H-6b''', -5''' H-6a'''	

* overlapped with other signals, G = glucose

甙元环上亚甲基质子的相对构型是与单糖链配糖体的指定结果^[1]相比较而获得。糖基部分的质子归属遵循文献中类似的方法^[5~8],先依据 TOCSY 谱获得每个糖基所有质子的化学位移,然后通过 HMQC 谱,并结合¹H-¹H COSY 谱归属尽可能多质子信号,最后运用 HMBC 或 ROESY 由已经归属的¹³C 或¹H 信号归属糖基剩余质子的化学位移。

与甙元原人参二醇相比较^[9],双糖链配糖体 C-3 位连接糖基后,与单糖链配糖体^[1]类似,向低场位移约 10 ppm,而 C-2 由于 β-配糖位移效应向高场位移约 1.5 ppm,C-4 的化学位移变化小于 1 ppm;同时双糖链配糖体 C-20 位连接糖基后,C-20 向低场位移约 10 ppm,而 C-21 和 C-17 由于 β-配糖位移效应则分别向高场位移约 4.5 和 2.9 ppm;C-22 的 β-位移效应小于 1 ppm^[10]。

由于前文^[1]将人参皂甙 Rg5(4)的碳化学位移给错,本文将其修正(表 1)。

2 实验部分

FAB-MS 在 VG Autospec-3000 质谱仪上测定。所有核磁共振实验是在 Bruker DRX-500 MHz 超导核磁共振仪上室温条件下测定,三萜皂甙 1(35 mg),2(12 mg)和 3(15 mg)溶于约 0.4 mL 的氘代吡啶中测定 NMR 图谱,以吡啶溶剂的最低场氢(δ 8.71)和碳(δ 149.9)的信号为内标。¹H-¹H COSY, HMQC, HMBC 采用 Z-梯度场。HMBC 实验用 62 ms 获得 H,C 远程相关;TOCSY 实验以 100 ms 为自旋锁定时间。

化合物 1: $[\alpha]_D^{28} = 10.53(0.38, \text{MeOH})$ 。负离子 FABMS: m/z 945 $[\text{M}(\text{C}_{48}\text{H}_{82}\text{O}_{18})-\text{H}]^-$, 783 $[\text{M}-\text{H}-162]^-$, 621 $[\text{M}-\text{H}-162-162]^-$ 。

化合物 2: $[\alpha]_D^{28} = 17.34(0.27, \text{MeOH})$ 。负离子 FABMS: m/z 945 $[\text{M}(\text{C}_{48}\text{H}_{82}\text{O}_{18})-\text{H}]^-$, 783 $[\text{M}-\text{H}-162]^-$, 621 $[\text{M}-\text{H}-162-162]^-$ 。

化合物 3: $[\alpha]_D^{28} = 29.72(0.39, \text{MeOH})$ 。负离子 FABMS: m/z 978 $[\text{M}(\text{C}_{48}\text{H}_{82}\text{O}_{20})]^-$, 962 $[\text{M}-16(\text{O})]^-$, 782 $[\text{M}-16(\text{O})-18(\text{H}_2\text{O})-162]^-$, 620 $[\text{M}-16(\text{O})-18(\text{H}_2\text{O})-162-162]^-$ 。

以上化合物的氢和碳的化学位移见表 1 和 2。

参考文献:

- [1] 滕荣伟,李海舟,王德祖,何以能,杨崇仁. 波谱学杂志[J],2000,17(6):461-468
- [2] Ma W G, Mizutani M, Malterud K E, et al. Phytochemistry[J],1999,52: 1133-1139
- [3] Tanaka O, Tanaka O, Morita A, Kasai R. et al. Chem Pharm Bull[J],1985,33: 2323.
- [4] Yoshikawa M, Murakami T, Ueno T, et al. Chem Pharm Bull[J],1997,45(6): 1056-1062
- [5] 滕荣伟,钟惠明,陈昌祥,王德祖. 波谱学杂志[J],1999,16(5):389-394.
- [6] Rongwei Teng, Dezu Wang, Changxiang Chen. Chinese Chemical Letters[J],2000,11(4): 337-340
- [7] 滕荣伟,王德祖,李朝明等. 波谱学杂志[J],1999,16(4):295-301.
- [8] 滕荣伟,杨庆雄,王德祖,杨崇仁. 波谱学杂志[J],2000,17(5):375-381.
- [9] Yang C R, Kasai R, Zhou J, Tanaka O. Phytochemistry[J],1983,22(6): 1473-1478
- [10] Tanaka O. Yakugaku Zasshi[J],1985,105(4),323-351.

NMR COMPLETE ASSIGNMENTS OF THREE PROTOPANAXADIOL BISDESMOSIDES

TENG Rong-wei, LI Hai-zhou, WANG De-zu, HE Yi-neng and YANG Chong-ren*
(Kunming Institute of Botany, the Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China)

Abstract: Three protopanaxadiol bisdesmosides were elucidated as ginsenoside-Rd, gypenoside XVII, and notoginsenoside-E on the basis of MS and NMR data comparison with those in the references. The complete assignments of ^1H and ^{13}C NMR chemical shifts of these 3 compounds were obtained by means of 2D NMR spectra, such as DQF ^1H - ^1H COSY, HMQC, HMBC and TOCSY.

Key words: ginsenoside Rd; notoginsenoside E; gypenoside XVII; NMR complete assignments

* Correspondence author