

二色补血草地上部分的化学成分

马 丽, 滕杰晖, 任冰如, 陈 剑, 李维林^①

(江苏省中国科学院植物研究所(南京中山植物园), 江苏 南京 210014)

Chemical constituents in above-ground part of *Limonium bicolor* MA Li, TENG Jiehui, REN Bingru, CHEN Jian, LI Weilin^① (Institute of Botany, Jiangsu Province and Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210014, China), *J. Plant Resour. & Environ.*, 2016, 25(2): 117-118

Abstract: Six compounds were isolated and identified from 50% and 95% ethanol extracts of above-ground part of *Limonium bicolor* (Bunge) Kuntze. They are kaempferol-3-O- α -L-rhamnoside (1), kaempferol-3-O- β -D-glucoside (2), ethyl 4-hydroxybenzoate (3), β -sitosterol (4), β -daucosterol (5) and ergosta-5-ene-3 β -ol (6). In which, compound 2 and 3 are isolated firstly from *Limonium* Mill., and compound 1, 2, 3 and 5 are isolated firstly from this species.

关键词: 二色补血草; 地上部分; 乙醇提取物; 化学成分

Key words: *Limonium bicolor* (Bunge) Kuntze; above-ground part; ethanol extracts; chemical constituents

中图分类号: Q946; R284.1 文献标志码: A 文章编号: 1674-7895(2016)02-0117-02

DOI: 10.3969/j.issn.1674-7895.2016.02.16

二色补血草 [*Limonium bicolor* (Bunge) Kuntze] 为补血草属 (*Limonium* Mill.) 越年生草本植物, 耐盐碱和抗逆性强, 全草均可入药, 具有补血止血、调经益气、抗菌消炎和温中健脾的作用^[1], 含有黄酮、多糖、挥发油和甾体等成分^[2-7], 其中, 黄酮类成分具有较强的抗氧化能力, 多糖对 HeLa 细胞有明显抑制作用^[8-11]。前人对二色补血草化学成分和药理活性已有一定研究, 但对其地上部分的化学成分尚缺乏系统分析。为此, 作者对二色补血草地上部分乙醇提取物进行了分离和鉴定, 为该种的进一步开发利用和药理药效研究提供基础实验数据。

1 材料和方法

1.1 材料

供试二色补血草于 2011 年 9 月采自陕西省太白山, 由江苏省中国科学院植物研究所刘启新研究员鉴定。取地上部分, 阴干并粉碎后备用。

主要仪器和试剂: AV-500 核磁共振仪购自德国 Bruker 公司; 1260 UPLC/6530 QTOF 质谱仪购自美国 Agilent 公司; C-615 中压柱购自瑞士 Büchi 公司; Basis Hei-VAP ML 旋转蒸发器购自德国 Heidolph 公司; U-3000 高效液相色谱仪购自美国 Dionex 公司; Inertsil ODS-SP 色谱柱 (4.6 mm × 250 mm, 5 μ m)、Shimadzu LC-6AD 制备液相色谱仪、SPD-20A 检测器和 Shimadzu ODS-A 色谱柱 (20 mm × 250 mm, 5 μ m) 均购自日

本 Shimadzu 公司; KQ-300DE 数控超声波清洗器购自昆山市超声仪器有限公司; 柱层析和薄层层析用聚酰胺购自浙江省台州市路桥四甲生化塑料厂; 柱层析和薄层层析用硅胶 G 购自青岛海洋化工厂; 制备液相溶剂购自美国 Tedia 公司 (色谱纯); 柱层析溶剂购自南京化学试剂厂 (分析纯); β -谷甾醇和 β -胡萝卜素标准品购自成都曼斯特生物科技有限公司。

1.2 方法

称取地上部分样品 2.1 kg, 按固液比 (m/V) 1:10 比例加入体积分数 80% 乙醇, 浸提 1 个月; 过滤, 滤渣重复浸提 2 次; 合并 3 次滤液, 减压浓缩至无醇味, 得总浸膏 280 g。总浸膏经 D101 大孔树脂吸附, 以乙醇-水梯度洗脱, 分别得到水、30%、50%、70% 和 95% 乙醇流分, 分别减压浓缩得到各流分浸膏。将 50% 乙醇流分浸膏 (7 g) 反复用聚酰胺和 Sephadex LH-20 柱层析并用 HPLC 分离纯化, 得到化合物 1 (4 mg)、化合物 2 (6 mg) 和化合物 3 (4 mg); 将 95% 乙醇流分浸膏 (3 g) 反复经硅胶和 Sephadex LH-20 柱层析分离纯化, 重结晶后得到化合物 4 (20 mg)、化合物 5 (25 mg) 和化合物 6 (12 mg)。

采用 UV、MS 以及 NMR 等技术, 并结合化合物的理化性质和文献报道, 对上述 6 个化合物的结构进行鉴定。

2 实验结果

化合物 1: 淡黄色固体, 与 $AlCl_3$ 溶液反应呈阳性, $UV\lambda_{max}^{CH_3OH}$

收稿日期: 2015-10-28

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金资助项目 (31400287); 江苏省药用植物研究开发中心开发基金 (药 201102)

作者简介: 马 丽 (1978—), 女, 江苏如皋人, 博士, 副研究员, 主要从事药用植物活性成分研究与开发方面的研究。

^①通信作者 E-mail: lwlcnb@mail.cnbg.net

(nm); 343, 264, 提示可能为黄酮类化合物。ESI-MS: 431 [M-H]⁻, 433 [M+H]⁺, 相对分子质量 432。结合¹H-NMR 和¹³C-NMR, 确定其分子式为 C₂₁H₂₀O₁₀。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆) δ: 12.63 (1H, s, C₅-OH), 7.76 (2H, d, J=7.0 Hz, H-2', H-6'), 6.93 (2H, d, J=7.0 Hz, H-3', H-5'), 6.42 (1H, s, H-8), 6.22 (1H, s, H-6), 5.31 (1H, brs, J=6.9 Hz, H-1''), 0.81 (3H, s, CH₃)。¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-d₆) δ: 157.1 (C-2), 134.1 (C-3), 177.6 (C-4), 161.2 (C-5), 98.8 (C-6), 164.6 (C-7), 93.7 (C-8), 156.5 (C-9), 104.0 (C-10), 120.5 (C-1'), 130.5 (C-2'), 115.6 (C-3'), 160.0 (C-4'), 115.5 (C-5'), 130.5 (C-6'), 101.7 (C-1''), 70.6 (C-2''), 70.3 (C-3''), 71.1 (C-4''), 70.0 (C-5''), 17.4 (C-6'')。以上数据与文献[12]报道的结果基本一致, 故鉴定该化合物为山柰酚-3-O-α-L-鼠李糖苷(kaempferol-3-O-α-L-rhamnoside)。

化合物2: 淡黄色固体, 与 AlCl₃ 溶液反应呈阳性, UVλ_{max}^{CH₃OH} (nm): 350, 265, 212, 提示可能为黄酮类化合物。ESI-MS: 447 [M-H]⁻, 相对分子质量 448。结合¹H-NMR 和¹³C-NMR, 确定其分子式为 C₂₁H₂₀O₁₁。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆) δ: 12.60 (1H, s, C₅-OH), 8.08 (2H, d, J=8.0 Hz, H-2', H-6'), 6.90 (2H, d, J=8.0 Hz, H-3', H-5'), 6.41 (1H, s, H-8), 6.18 (1H, s, H-6), 5.45 (1H, d, J=6.9 Hz, H-1'')。¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-d₆) δ: 156.5 (C-2), 133.1 (C-3), 177.3 (C-4), 161.2 (C-5), 99.0 (C-6), 165.2 (C-7), 93.8 (C-8), 156.1 (C-9), 103.6 (C-10), 120.9 (C-1'), 131.5 (C-2'), 115.1 (C-3'), 160.0 (C-4'), 115.1 (C-5'), 130.8 (C-6'), 100.9 (C-1''), 74.2 (C-2''), 77.5 (C-3''), 69.9 (C-4''), 76.4 (C-5''), 60.8 (C-6'')。以上数据与文献[13]报道的结果基本一致, 故鉴定该化合物为山柰酚-3-O-β-D-葡萄糖苷(kaempferol-3-O-β-D-glucoside)。

化合物3: 白色晶体(乙酸乙酯), UVλ_{max}^{CH₃OH} (nm): 343, 257。结合¹H-NMR 和¹³C-NMR, 确定其分子式为 C₉H₁₀O₃。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆) δ: 7.78 (2H, d, J=8.4 Hz) 和 6.81 (2H, d, J=8.4 Hz) 偶合常数一致, 为苯环上 2 对相邻等价质子信号; 4.23 (2H, q, J=7.2 Hz, -OCH₂-) 和 1.27 (3H, t, J=7.2 Hz, CH₃-) 偶合常数一致, 为乙基质子信号, 其中 4.23 信号可以推断乙基基团与酯键相连。¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-d₆) δ: 122.3 (C-1), 131.3 (C-2), 115.4 (C-3), 160.3 (C-4), 115.4 (C-5), 131.3 (C-6), 165.5 (C-1'), 59.9 (C-2'), 14.2 (C-3')。以上数据与文献[14]报道的结果基本一致, 故鉴定该化合物为对羟基苯甲酸乙酯(ethyl 4-hydroxybenzoate)。

化合物4: 白色针晶(乙酸乙酯), 与 β-谷甾醇(β-sitosterol) 标准品的保留时间一致, 故鉴定该化合物为 β-谷甾醇。

化合物5: 白色粉末, 与 β-胡萝卜苷(β-daucosterol) 标准品的保留时间一致, 故鉴定该化合物为 β-胡萝卜苷。

化合物6: 白色针晶(乙酸乙酯), Liebermann-Burchard 反应呈阳性, 判断其为三萜或甾体类化合物。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD-d₄) δ: 5.37 (H, d, J=4.8 Hz) 为 1 个双键质子信号; 3.54 (H, m) 为连氧碳上的质子信号; 6 个甲基质子信号中, 1.02 (3H, s) 为 19 位甲基信号, 0.94 (3H, d, J=6.6 Hz) 为 21 位甲基质子信号, 0.87 (3H, d, J=6.6 Hz) 和 0.83 (3H, d, J=6.6 Hz) 偶合常数一致, 为 26、27 位末端异丙基上的 2 个甲基信号, 0.85 (3H, s) 为 28 位甲基质子信号, 0.7 (3H, s) 为 18 位甲基质子信号。以上数据与文献[7]报道的结果基本一致, 故确定该化合物为麦角甾-5-烯-3β-醇(ergosta-5-ene-3β-ol)。

在以上 6 个化合物中, 化合物 2 和 3 为首次从补血草属植物中分离得到, 而化合物 1、2、3 和 5 为首次从二色补血草中分离得到。

参考文献:

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志: 第六十卷第一分册[M]. 北京: 科学出版社, 1957: 1-47.
- [2] 魏友霞, 王军宪. 二色补血草地下部分化学成分研究[J]. 中药材, 2006, 29(11): 1182-1184.
- [3] 魏友霞, 王军宪, 姚鸿萍. 补血草属植物化学成分和药理作用研究进展[J]. 西北药学杂志, 2007, 22(4): 222-225.
- [4] 杨立业, 王斌, 李国强, 等. 二色补血草挥发油与氨基酸成分分析[J]. 中药材, 2009, 32(7): 1071-1074.
- [5] 张连茹. 二色补血草水溶性多糖、多酚类和挥发性成分的研究[D]. 武汉: 武汉大学生命科学院, 2004.
- [6] 魏友霞, 王军宪, 姚鸿萍. 二色补血草挥发油成分气相-质谱联用分析[J]. 中国现代应用药学杂志, 2007, 24(5): 398-401.
- [7] 张敏. 滨海湿地药用植物二色补血草化学成分及 HPLC 指纹图谱研究[D]. 青岛: 中国海洋大学医药学院, 2010.
- [8] 白莹, 符永鹏, 王文英, 等. 二色补血草不同部位总黄酮类物质提取及抗氧化能力的研究[J]. 光谱实验室, 2009, 26(3): 467-470.
- [9] 甄润英, 张欢, 李晓雁, 等. 二色补血草多糖的提取及抗氧化功能研究[J]. 天津农学院学报, 2009, 16(4): 17-20.
- [10] 张宏方, 王金玲, 李石蓝, 等. 二色补血草对家蚕寿命的影响[J]. 中药材, 1998, 21(3): 144-146.
- [11] 张连茹, 陈喀林, 李妮, 等. 二色补血草多糖的结构表征及其对 HeLa 细胞的抑制作用[J]. 高等学校化学学报, 2004, 25(11): 2034-2037.
- [12] 陈城城. 桑叶化学成分研究[D]. 齐齐哈尔: 齐齐哈尔大学化学与化学工程学院, 2012.
- [13] 唐于平, 王景华, 李延芳, 等. 槐果皮中的黄酮醇及其苷类成分[J]. 植物资源与环境学报, 2001, 10(2): 59-60.
- [14] 胡疆, 张卫东, 柳润辉, 等. 两面针的化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2006, 31(20): 1689-1691.

(责任编辑: 郭严冬)