

青刺尖果中黄酮的提取及结构鉴定

杨 惠, 代继玲, 张济麟, 许 娟, 常 艳, 郭蕴莘

(昆明医科大学药学院暨云南省天然药物药理重点实验室, 云南 昆明 650500)

[摘要] **目的** 分离和研究青刺尖果 (*Prinsepia Utilis Royle*) 中的黄酮类化合物. **方法** 利用柱层析法进行分离, 根据 ESI-MS、¹H-NMR、¹³C-NMR 鉴定其结构. **结果** 从中分离得到多个化合物, 其中有 4 个为黄酮类化合物, 分别是槲皮素(I), 圣草酚(II), 山奈酚(III), (+)-儿茶素(IV). **结论** 从青刺尖果中分离出 4 个黄酮化合物, 其中化合物 II~IV 为首次从青刺尖植物中分离得到.

[关键词] 青刺尖果; 黄酮; 结构鉴定

[中图分类号] R284.2 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 2095 - 610X (2015) 03 - 0000 - 00

Extraction and Identification of the Flavonoids from *Prinsepia Utilis Royle*

YANG Hui, DAI Ji - ling, ZHANG Ji - lin, XU Juan, CHANG Yan, GUO Yun - ping

(School of Pharmaceutical Science & Yunnan Key Laboratory of Pharmacology for Natural Products, Kunming Medical University Kunming, Kunming Yunnan 650500, China)

[Abstract] **Objective** To isolate and identificate the flavonoids from *Prinsepia Utilis Royle*. **Method** The chemical compounds were isolated and purified with column chromatographic methods, and identified by ESI-MS, ¹H-NMR and ¹³C-NMR. **Results** Multiple compounds were isolated, and four compounds among them were flavonoids which were identified as quercetin (I), eriodictyol (II), kaempferol (III), (+) -catechin (IV) . **Conclusion** Four flavones compounds were isolated from *Prinsepia Utilis Royle*, among them the compounds II ~IV were isolated from prinsepia utilis for the first time.

[Key words] *Prinsepia Utilis Royle*; Flavonoids; Structural identification

青刺尖果 (*prinsepia utilis royle*) 为蔷薇科 (*Rosaceae*), 扁核木属 (*Prinsepia royle*) 植物青刺尖 (*Prinsepia utilis*) 的果实, 又名青那果、鸡蛋果、阿那斯(纳西族). 产于四川、云南、西藏等省区交界地区, 生于海拔 1800 ~ 3200 m 的山坡、山谷或路旁等处. 据《滇南本草》记载, 青刺尖是一种具有药食兼用用途很广的稀有经济植物, 根、茎、叶和果实均可入药或食用, 具有清热、解毒、活血、消炎、止痛、消食和健胃等作用^[1]. 青刺尖果主要化学成分为油脂、萜类、生物碱、黄酮及多糖等化合物^[2]. 青刺尖果中提取的黄酮具有强的抑菌能力^[3]及抗炎活性^[4], 对心脑血管、免疫能力^[5]及

血糖^[6]也有一定作用. 迄今为止据文献报道[7], 国内对青刺尖果的研究主要在生药学方面, 对青刺尖果中黄酮的研究较少, 并且主要为总黄酮的含量测定^[8]和药理作用研究^[3-6], 目前未见有抗肿瘤和抗氧化性活性研究, 也未见涉及黄酮单体的分离及结构鉴定. 为了阐明青刺尖果的化学成分及进一步研究和发掘该植物的药用价值, 对产于云南省丽江县的青刺尖果中黄酮类化学成分进行了系统的研究, 从中分离得到了多个化合物, 其中 4 个鉴定为黄酮类化合物, 其中圣草酚、山奈酚、(+)-儿茶素为首次从青刺尖植物中分离得到.

[基金项目] 云南省大学生创新创业训练计划建设基金资助项目 (6011202104)

[作者简介] 杨惠 (1991 ~), 女, 云南昆明市人, 在读硕士研究生, 主要从事天然药物化学研究工作.

[通讯作者] 郭蕴莘. E-mail:pigeon5073@163.com

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

G、GF₂₅₄ 高效硅胶板均为青岛海洋化工厂生产；拌样硅胶（160~200 目）和层析硅胶（200~300 目）均为临沂市海祥化工有限公司生产；凝胶为 Sephadex LH-20；中草药粉碎机（天津市泰斯特仪器有限公司）；电热恒温水浴锅（北京永光明医疗仪器厂）；SHB-III A 循环水多用真空泵（上海豫康科教仪器设备有限公司）；定量滤纸（杭州富阳特种纸业）；EL-204 电子天平（梅特勒托利多仪器有限公司）；电热鼓风干燥箱（上海一恒科学仪器有限公司）；B.U.CHI R-210 旋转蒸发仪（瑞士 Buchi 有限公司）；ZF-2 型紫外分析仪（上海安亭电子仪器厂）；VGAUTO Spec-3000 型质谱仪（美国 Thermo 公司）；Bruker AM-400, DRX-500 型核磁共振仪（瑞士 Bruker 公司）。

1.2 植物标本来源

青刺尖果于 2012 年 4 月购于云南省丽江县为野生青刺尖果实，并由昆明医科大学老师鉴定。

1.3 实验方法

1.3.1 总黄酮的提取 干燥青刺尖果样品 4 kg，粉碎后按料液比 1:7，70% 乙醇回流提取三次，每次 1.5 h。合并提取液，减压浓缩得浸膏一粗提物，用水溶解，再用石油醚等体积萃取 3 次，水层用乙酸乙酯等体积萃取 3 次，合并乙酸乙酯层，浓缩得到乙酸乙酯层浸膏 70.0 g。

1.3.2 黄酮单体分离 取乙酸乙酯层浸膏 30 g，用 160~200 目硅胶 45 g 拌样，经 200~300 目硅胶 500 g 柱层析，依次用石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱。TLC 检测合并流分，得到 6 个部分 A1~A6，其中 A2 部分再经过硅胶柱层析分离，氯仿-甲醇梯度洗脱，得到 3 个部分 B1~B3，B3 部分浓缩结晶，静置析晶后过滤，重结晶后得到化合物 I（15 mg）。B1、B2 部分分别经过 Sephadex LH-20 凝胶柱层析，甲醇洗脱分离纯化得到化合物 II（20 mg）和化合物 III（15 mg）。A3 部分经过硅胶柱层析，用氯仿-甲醇梯度洗脱，得到 4 部分 C1~C4。其中 C3 部分再经过 Sephadex LH-20 凝胶柱层析，用氯仿-甲醇梯度洗脱分离纯化得到化合物 IV（12 mg）。

1.3.3 结构鉴定 从青刺尖果中分离得到的化合物根据理化性质、ESI-MS、¹H-NMR、¹³C-NMR 鉴定其结构。

2 结果

分离得到的化合物理化性质及波谱数据：（1）化合物 I：淡黄色针状结晶（乙醇），mp.313~315℃，盐酸-镁粉反应显红色，喷三氯化铝溶液后呈黄色荧光。C₁₅H₁₀O₇, positive ESI-MS m/z303 [M+H]⁺; ¹H-NMR(MeOD, 400MHz) δ: 6.20 (1H, d, J=2.0Hz, H-6), 6.42 (1H, d, J=2.0Hz, H-8), 6.89 (1H, d, J=8.5Hz, H-5'), 7.55 (1H, dd, J=2.2, 8.5Hz, H-6'), 7.69 (1H, d, J=2.2Hz, H-2'), 9.32 (3H, brs, 3, 3', 4' -OH), 10.76 (1H, s, 7-OH), 12.49 (1H, s, 5-OH); ¹³C-NMR(MeOD, 100MHz) δ: 146.8 (C-2), 135.7 (C-3), 175.8 (C-4), 158.2 (C-5), 98.2 (C-6), 163.9 (C-7), 93.3 (C-8), 160.7 (C-9), 103.0 (C-10), 122.0 (C-1'), 115.1 (C-2'), 145.0 (C-3'), 147.7 (C-4'), 115.6 (C-5'), 120.0 (C-6')。以上数据与文献[9]报道的槲皮素数据一致。（2）化合物 II：淡黄色粉末，mp.260~261℃，盐酸-镁粉反应显红色，喷三氯化铝溶液后呈黄色荧光。C₁₅H₁₂O₆, positive ESI-MS m/z289 [M+H]⁺; ¹H-NMR(CDCl₃, 400MHz) δ: 5.38 (1H, dd, J=12.5, 3.0Hz, H-2), 6.74 (2H, s, H-5', 6'), 6.87 (1H, s, H-2'), 9.02 (1H, brs, 3' -OH/4' -OH), 10.78 (1H, brs, 7-OH), 12.14 (1H, brs, 5-OH); ¹³C-NMR(MeOD, 125MHz) δ: 79.4 (C-2), 43.6 (C-3), 197.2 (C-4), 165.3 (C-5), 96.8 (C-6), 167.3 (C-7), 95.9 (C-8), 164.4 (C-9), 103.3 (C-10), 131.6 (C-1'), 114.7 (C-2'), 146.0 (C-3'), 146.4 (C-4'), 116.0 (C-5'), 119.3 (C-6')。以上数据与文献[10]报道的圣草酚数据一致。（3）化合物 III：黄色粉末，mp.267~269℃，盐酸-镁粉反应显红色，喷三氯化铝溶液后呈黄色荧光。C₁₅H₁₀O₆, positive ESI-MS m/z287 [M+H]⁺; ¹H-NMR(MeOD, 500MHz) δ: 6.15 (1H, brs, H-6), 6.40 (1H, d, J=2.0Hz, H-8), 6.88 (2H, brs, H-3', 5'), 8.00 (2H, brs, H-2', 6'), 12.44 (1H, s, 5-OH); ¹³C-NMR(MeOD, 125MHz) δ: 147.2 (C-2), 136.2 (C-3), 176.4 (C-4), 156.6 (C-5), 98.6 (C-6), 164.3 (C-7), 93.9 (C-8), 161.2 (C-9), 103.5 (C-10), 122.1 (C-1'), 130.0 (C-2', C-6'), 115.9 (C-3', C-5')。以上数据与文献[11]报道的山奈酚数据一致。（4）化合物 IV：白色针状结晶（甲醇），mp.170~172℃，盐酸-镁粉反应显红色，喷三氯化铝溶液后呈黄色荧光。C₁₅H₁₄O₆, positive ESI-MS m/z291 [M+H]⁺; ¹H-NMR(C₃D₆O, 400MHz) δ: 7.55 (1H, d, J=2.0Hz, H-2'), 7.28 (1H, d, J=8.0Hz, H-5'), 6.21 (1H, dd, J=2.0, 8.0Hz, H-6'), 5.27 (1H, d, J=2.3, H-8), 5.20 (1H, d, J=2.3Hz, H-6), 4.39 (1H, d, J=7.5Hz, H-2), 3.97 (1H, m, H-3), 2.84 (1H, dd, J=5.5, 16.2Hz,

H-4), 1.70 (1H, dd, $J=8.2, 16.1$ Hz, H-4); ^{13}C -NMR (MeOD, 100 MHz) δ : 79.0 (C-2), 68.9 (C-3), 28.7 (C-4), 161.8 (C-5), 103.9 (C-6), 168.0 (C-7), 113.0 (C-8), 146.2 (C-9), 113.6 (C-10), 136.4 (C-1'), 114.6 (C-2'), 145.9 (C-3'), 146.2 (C-4'), 119.8 (C-5'), 121.9 (C-6'). 以上数据与文献^[12]报道的(+)-儿茶素数据一致. 化学结构见图1.

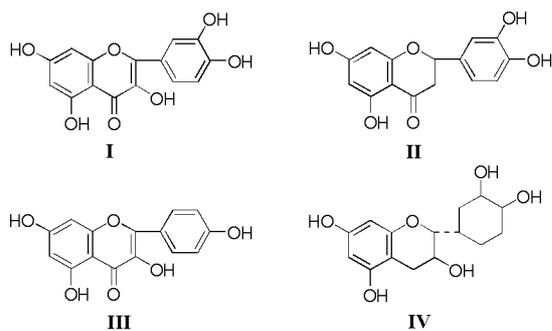


图1 化合物 I ~ IV 的结构

Fig. 1 Structures of compounds I ~ IV

3 讨论

从青刺尖果中分离得到多个化合物, 有4个鉴定为黄酮类化合物, 结构分别为: 槲皮素 (I), 圣草酚 (II), 山奈酚 (III), (+)-儿茶素 (IV). 从青刺尖植物果中分离得到槲皮素已有文献报道, 化合物圣草酚首次从青刺尖植物中分离得到, 山奈酚、(+)-儿茶素首次从青刺尖果中分离得到, 从茎叶提取已有文献报道. 本研究通过对青刺尖果中黄酮结构分析, 可为黄酮的药理研究提供理论依据, 对青刺尖果成分和结构的研究可为青刺尖果的研究、开发和利用奠定基础.

[参考文献]

- [1] 兰茂. 滇南本草[M]. 第2卷. 昆明: 云南人民出版社, 1975: 426 - 427.
- [2] 左爱华, 韦群辉. 民族药青刺果的生药学研究[J]. 云南中医中药杂志, 2008, 29(5): 30.
- [3] 蒲中慧, 贾仁勇, 殷中琼, 等. 青刺果种粕粉乙酸乙酯提取物及其体外抑菌作用[J]. 中国兽医杂志, 2009, 45(11): 76 - 78.
- [4] 王毓杰, 张艺, 杜娟, 等. 民族药青刺尖抗炎活性成分的初步研究[J]. 华西药学杂志, 2006, 21(2): 152 - 154.
- [5] 李晓卉, 殷中琼. 青刺果黄酮对鸡红细胞免疫及外周血淋巴细胞免疫功能的影响[J]. 中国兽医杂志, 2008, 45(3): 43 - 44.
- [6] 贾仁勇, 殷中琼, 吴小兰, 等. 青刺果黄酮对四氧嘧啶所致糖尿病小鼠的降糖作用[J]. Journal of Chinese Medicinal Materials, 2008, 31(3): 399 - 403.
- [7] 韦群辉, 阮志国, 何晓山, 等. 民族药青刺尖的生药学研究[J]. 中国民族民间医药杂志, 2002, 54(1): 51 - 54.
- [8] 詹素琼, 袁定胜, 李旭廷, 等. 青刺果总黄酮定性分析及含量测定[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(5): 15 580 - 15 581.
- [9] 俞建平, 戚雁飞, 祝明. 假地枫皮中黄酮类化合物研究[J]. 中国现代应用药学杂志, 2008, 25(3): 208 - 209.
- [10] WANG XUE-GUI, WEI XIAO-YI, TIAN YONG-QING, et al. Antifungal Flavonoids from *Ficus sarmentosa* var. *henryi* (King) Come [J]. Agricultural Sciences in China, 2010, 9(5): 690 - 694.
- [11] 吴霞, 杨峻山. 阿育魏实化学成分的研究II[J]. 中国药理学杂志, 2006, 41(14): 1 058 - 1 059.
- [12] 王洪新, 戴军, 张家骊, 等. 茶叶儿茶素单体的分离纯化及鉴定[J]. 无锡轻工大学学报, 2001, 20(2): 117 - 121.

(2015-01-08 收稿)