

红树植物秋茄茎皮的化学成分

陈铁寓,龙盛京*

(广西医科大学化学教研室,广西 南宁 530021)

摘要:目的 研究秋茄的化学成分。方法 采用硅胶色谱柱层析法。结果 分离得到6个化合物,经光谱方法鉴定为正三十烷醇、刺桐脂素、 β -谷甾醇、白桦脂酸、胡萝卜苷和齐墩果酸。结论 除 β -谷甾醇外,其余5个化合物均为首次从红树植物秋茄中得到。

关键词:秋茄;红树植物;分离;鉴定

中图分类号:R284

文献标识码:A

文章编号:1006-0103(2006)02-0129-03

The chemical constituents in mangrove *Kandelia candel*

CHEN Tie-yu, LONG Sheng-jing*

(Department of Chemistry, Guangxi Medical University, Nanning 520021, China)

Abstract: **OBJECTIVE** To study the chemical constituents in *Kandelia candel*. **METHODS** The constituents were isolated and purified by chromatographic methods. Their structures were elucidated on the basis of spectroscopic evidences. **RESULTS** Six compounds were obtained and their structures were identified. **CONCLUSION** Five compounds were isolated from the plant for the first time.

Key words: *Kandelia candel*; Mangrove; Isolation; Identification

CLC number: R284

Document code: A

Article ID: 1006-0103(2006)02-0129-03

秋茄 *Kandelia candel* 为红树科秋茄属植物。本属只有此种,为灌木或小乔木,高2~3 m;具支柱根;叶革质、互对生;花为腋生;树皮平滑呈红褐色;枝粗壮,有膨大的节。秋茄主要分布于印度、泰国、越南、马来西亚、日本琉球群岛南部;在中国,主要分布于广东、广西、福建、台湾地区^[1]。民间将其作为药物使用,其皮具有收敛、止血和抗菌作用;其根的乙醇提取液可以治疗风湿性关节炎^[2];果实的乙醇浸取液和水浸取液对3种植物病原真菌 *Fusarium oxysporum*、*Heminthosporium* sp. 和 *Hemphyllium* sp. 都有不同程度的抑制能力^[3]。文献^[4,5]报道秋茄叶中含甾醇、三萜、有机酸和黄酮类化合物,对于其皮的化学成分,除鞣质外,并未见文献报道^[6]。为此,特对该植物的茎皮进行系统的化学成分研究,从中分离得到6个化合物,并根据光谱数据和理化性质进行了结构鉴定。

1 实验部分

1.1 材料和仪器

秋茄采自广西合浦县,经广西中医药研究所方鼎副研究员鉴定为 *Kandelia candel* Linn;柱层析硅胶(100~200目);薄层硅胶 H(青岛海洋化工厂);95%工业乙醇;其余试剂均为分析纯。RE-52A 旋转蒸

发器(上海亚荣生化仪器厂);ZK-82A 真空干燥箱(上海实验仪器总厂);X-4 数字显示显微熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司);Avance AV 500 MHz 超导核磁共振谱仪(瑞士布鲁克公司);5DX RT-IR 红外分光光度计(Nicolet 公司)。

1.2 提取和分离

秋茄茎皮粗粉 8.2 kg,用3倍的95%乙醇浸泡提取3次,收集提取液,减压浓缩成浸膏。再用3倍量95%乙醇回流提取2次,收集提取液,减压浓缩成浸膏。合并两种提取浸膏得总浸膏 2.2 kg,加适量水混悬,依次用石油醚(60~90)、氯仿、乙酸乙酯、正丁醇萃取,减压浓缩得石油醚、氯仿、乙酸乙酯、正丁醇萃取物。取石油醚萃取物 35 g,用石油醚、石油醚-乙酸乙酯经硅胶柱梯度洗脱,收集160个流份。F42~43 得到 43 mg 白色粉末(化合物1);F51~53,经反复硅胶柱层析,得灰白色粉末 131 mg(化合物2);F63 用石油醚-乙酸乙酯多次重结晶,得无色针状结晶 87 mg(化合物3);F97 用氯仿-丙酮多次重结晶得到无色片状晶体 17 mg(化合物4);F155~156 用氯仿-甲醇重结晶得到白色颗粒状结晶 45 mg(化合物5)。取氯仿提取物 56 g,用石油醚、石油醚-乙酸乙酯,经硅胶柱梯度洗脱,收集192个流份。F53 用乙醇多次重结晶得到无色柱状

基金项目:教育部2003年“春晖计划”资助项目;广西科学基金资助项目(0342003-4)

作者简介:陈铁寓,男,正攻读天然药物化学专业的硕士学位。

*通讯作者(Correspondent author),E-mail:shjlong@126.com

晶体 16 mg(化合物 6)。

1.3 结构鉴定

1.3.1 化合物 1 1 为白色粉末, mp 80 ~ 82 。IR (KBr) cm^{-1} : 3322 (ν_{OH})、2914、2845、1472、1377 为甲基与亚甲基的吸收, 717 中强吸收显示烃基链长 > 7。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ : 0.88 (3H, t, $J = 7.0$ Hz) 为末端甲基质子信号, 3.6 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-1), 1.5 (4H, m, H-2~3), 1.25 [52H, s, $(\text{CH}_2)_{26}$]。 $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ : 63.1 (C-1) 显示该 C 原子与氧相连, 32.8 (C-2), 31.9 (C-3), 29.7 (C-4), 29.6 (C-5~25), 29.4 (C-26), 29.3 (C-27), 25.74 (C-28), 22.67 (C-29), 14.1 (C-30)。熔点及光谱数据与文献^[7]报道一致, 故确定化合物 1 为正三十烷醇 (n-triacontanol)。

1.3.2 化合物 2 2 为灰白色粉末, mp 70 ~ 72 。IR (KBr) cm^{-1} : 3400 (ν_{OH})、2917、2849、1463、1377 为甲基与亚甲基的吸收, 1712 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$) 与苯环共扼波数变大, 1633、1594、1516、1462 提示有苯环。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ : 0.89 (3H, t, $J = 7.0$ Hz) 为末端甲基质子信号, 1.27 [52H, s, $(\text{CH}_2)_{26}$], 3.95 (3H, s, MeO), 4.21 (2H, t, $J = 6.7$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{R}$), 5.8 (1H, s, OH), 6.3 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, =CH), 6.93 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2), 7.0 (1H, s, H-6), 7.1 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 7.6 (1H, d, $J = 16.0$ Hz) 为烯质子信号。熔点及光谱数据与文献^[8]报道的一致, 故确定化合物 2 为刺桐脂素 (erythrasinate)。

1.3.3 化合物 3 3 为无色针晶, mp 138 ~ 140 ; Libermann - Burchard 反应呈阳性。IR (KBr) cm^{-1} : 3282 (ν_{OH})、2936、2850、1464、1381 为甲基与亚甲基的吸收, 1642 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 959 为反式双键面外弯曲振动的吸收, 1061、800。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ : 0.71, 1.02 (3H, s) 分别对应 18、19 位的角甲基质子, 0.83、0.84、0.88、0.95 (12H, m) 分别对应 27、29、26、21 位甲基质子信号, 3.54 (1H, m, H-3), 5.37 (1H, d, $J = 5.1$ Hz, H-6)。 $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ : 140.78 和 121.70 处提示有两个不饱和碳, 71.82 处示有 1 个与氧原子相连的碳。熔点及光谱数据与文献^[9]报道的一致, 故鉴定化合物 3 为 β -谷甾醇 (β -sitosterol)。

1.3.4 化合物 4 4 为白色粉末, mp > 300 , Libermann - Burchard 反应呈阳性。IR (KBr) cm^{-1} : 3444 (ν_{OH}), 1689 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$), 提示有 -COOH, 3072 ($\nu_{\text{C}=\text{C}-\text{H}}$), 1641 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$) 显示有双键, 2942、2869、883。 $^1\text{H NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$) δ : 0.75, 0.82, 0.94, 0.96, 0.97 (15H, s) 分别为 23、24、25、26、27 位角甲基上的质子信号, 1.65 (3H, s, 30-Me), 4.57, 4.70 (2H, d, 29-H), 12.1 (1H, brs, -COOH)。 $^{13}\text{C NMR}$ (DMSO) δ : 38.

7 (C-1), 27.4 (C-2), 77.3 (C-3), 38.9 (C-4), 55.4 (C-5), 18.4 (C-6), 34.3 (C-7), 40.7 (C-8), 50.4 (C-9), 37.2 (C-10, C-22), 20.9 (C-11), 25.5 (C-12), 38.4 (C-13), 42.5 (C-14), 30.1 (C-15), 32.0 (C-16), 55.9 (C-17), 48.6 (C-18), 47.0 (C-19), 29.3 (C-21), 28.0 (C-23), 15.3 (C-24), 30.1 (C-25), 16.2 (C-26), 14.8 (C-27), 177 (C-28) 羰基碳原子, 110 (C-29) 与 150 (C-20) 为双键上的碳原子, 19.4 (C-30)。熔点及光谱数据与文献^[10]报道的一致, 故确定化合物 4 为白桦脂酸 (betulinic acid)。

1.3.5 化合物 5 5 为白色颗粒状结晶, mp 289 ~ 290 , Libermann - Burchard 反应呈阳性。IR (KBr) cm^{-1} : 3397 (ν_{OH})、2959、2868、1464、1367 为三萜骨架上甲基与亚甲基的吸收, 1668 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 1076、1024。 $^1\text{H NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 0.65 (3H, s, 18-Me), 0.98 (3H, s, 19-Me), 0.86、0.88、0.90、0.92 (12H, m) 分别对应 27、29、26 和 21 位甲基的质子, 5.05 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1), 5.37 (1H, m, H-6)。 $^{13}\text{C NMR}$ (吡啶) δ : 37.2 (C-1), 30.0 (C-2), 78.1 (C-3), 39.1 (C-4), 140.7 (C-5), 122 (C-6), 31.9 (C-7), 31.8 (C-8), 50.1 (C-9), 36.7 (C-10), 21.0 (C-11), 39.1 (C-12), 42.5 (C-13), 56.7 (C-14), 24.5 (C-15), 28.3 (C-16), 56.7 (C-17), 11.2 (C-18), 19.1 (C-19), 36.1 (C-20), 19.2 (C-21), 34.2 (C-22), 26.4 (C-23), 44.8 (C-24), 29.3 (C-25), 19.8 (C-26), 21.0 (C-27), 23.2 (C-28), 11.9 (C-29), 102 (C-1'), 75.4 (C-2'), 78.2 (C-3'), 71.5 (C-4'), 78.4 (C-5'), 62.9 (C-6')。熔点及光谱数据与文献^[11]报道的一致, 确定化合物 5 为胡萝卜苷。

1.3.6 化合物 6 6 为白色片状结晶, mp > 300 。IR (KBr) cm^{-1} : 3439 (ν_{OH}), 1695 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$), 提示有 -COOH, 2943、2868、1463、1387 为三萜骨架上甲基与亚甲基的吸收。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ : 0.77, 0.79, 0.92, 0.93, 0.95 (各 3H, s) 分别为 23、24、25、26、29、30 位上的角甲基质子信号, 1.15 (3H, s, 27-Me), 5.30 (1H, m, H-12)。 $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ : 38.76 (C-1), 27.70 (C-2), 76.99 (C-3), 38.43 (C-4), 55.25 (C-5), 18.31 (C-6), 32.45 (C-7), 39.30 (C-8), 47.66 (C-9), 37.10 (C-10), 23.57 (C-11), 122.65 (C-12), 143.60 (C-13), 41.02 (C-14), 25.92 (C-15), 23.41 (C-16), 45.91 (C-17), 41.30 (C-18), 45.68 (C-19), 30.66 (C-20), 33.04 (C-21), 32.41 (C-22), 28.10 (C-23), 15.31 (C-24), 15.52 (C-25), 17.15 (C-26), 26.99 (C-27), 183.05 (C-28), 32.10 (C-29), 22.60 (C-30)。熔点及光谱数据与文

献^[12]报道的一致,故鉴定化合物 6 为齐墩果酸(oleanolic acid)。

参考文献:

[1] 中国科学院植物志编辑委员会. 中国植物志[M]. 第 52 卷(2). 北京:科学出版社,1982. 130.
[2] 王友绍,何磊. 药用红树植物的化学成分及其药理研究进展[J]. 中国海洋药物,2004,2:26 - 31.
[3] 赵亚,郭跃伟. 真红树林植物化学成分及生物活性研究概况[J]. 中国天然药物,2004,2(3):135 - 141.
[4] Ghosh S,Majumdar ,Gouri Patra. Chemical investigation of some mangrove species[J]. J India Chem Soc,1976,11:1241 - 1242.
[5] 李宝才,董玉莲. 秋茄叶中芦丁的分离与鉴定[J]. 热带海洋学报,2002,22(1):62 - 69.
[6] Nonaka Gen - Ichiro ,Itsuo Nishioka. Tannins and related compounds.

XXXI. isolation and characterization of proanthocyanidins in *Kandelia candel* (L.) Druce[J]. Chem Pharm Bull,1985,33(8):3142 - 3152.
[7] 徐丽萍,刘建生,敏德,等. 金龙胆草的化学成分研究() [J]. 中国中药杂志,1998,23(9):552 - 555.
[8] 赵毅民. 实用天然产物手册[M]. 北京:化学工业出版社,2005. 49.
[9] 薛培凤,尹婷,梁宏,等. 翻白草化学成分研究[J]. 中国药学杂志,2005,40(14):1052 - 1053.
[10] 郜嵩,浮光苗,范丽华,等. 单刀根化学成分的研究[J]. 中国天然药物,2005,3(3):144 - 147.
[11] Hisashi Kojima ,Noriko Sato ,Akiko Hatano , et al. Steril glucosides from *Prunella vulgaris* [J]. Phytochemistry ,1990,29(7):2351 - 2355.
[12] 刘世旺,付宏征,林文翰. 糙苏的化学成分研究() [J]. 中草药,1999,30(3):161 - 163.
收稿日期:2005 - 11

枸杞多糖对 α - 葡萄糖苷酶的抑制作用

田丽梅,王 旻*,陈 卫

(中国药科大学生命科学与技术学院,江苏 南京 210009)

摘要: 目的 从 21 味药中筛选对 α - 葡萄糖苷酶具有活性的中药。方法 选用对 α - 葡萄糖苷酶活性抑制程度较高的中药枸杞作为研究对象。采用烘干、回流脱脂、水提、乙醇沉淀和 DEAE 纤维素柱层析等方法进行枸杞多糖的提取,并对其活性以及在不同条件下对 α - 葡萄糖苷酶的影响进行研究。结果 0.4 mg 的枸杞多糖对 α - 葡萄糖苷酶的抑制程度达 52%,2.0 mg 的抑制率高达 88%。结论 枸杞多糖对 α - 葡萄糖苷酶具有较强的抑制作用,抑制机理为非竞争性抑制。

关键词: 枸杞多糖; α - 葡萄糖苷酶;抑制作用;非竞争性抑制

中图分类号:R285

文献标识码:A

文章编号:1006 - 0103(2006)02 - 0131 - 03

Inhibition effects of *Lycium barbarum* polysaccharides on α - glucosidase

TIAN Li - mei ,WANG Min *,CHEN Wei

(School of Life Science and Biotechnology , China Pharmaceutical University , Nanjing 210009 , China)

Abstract : **OBJECTIVE** To screen *Lycium barbarum* from 21 Chinese traditional medicines to inhibit α - glucosidase. **METHODS** *Lycium barbarum* polysaccharides (LBP) were extracted by drying , circumfluence degrease , distillation with distilled water , ethanol deposition and chromatography of diethylaminoethanol (DEAE) ion - exchange cellulose. LBP effects on α - glucosidase activity under different conditions were studied. **RESULTS** Inhibition ratio of α - glucosidase was 52 % and 88 % at a dose of 0.4 mg LBP and 2 mg LBP , respectively. **CONCLUSION** LBP is a stronger α - glucosidase inhibitor. Its inhibitive mechanism is noncompetition inhibition.

Key words : *Lycium barbarum* polysaccharides; α - glucosidase ; Inhibition ; Noncompetition inhibition

CLC number :R285

Document code :A

Article ID :1006 - 0103(2006)02 - 0131 - 03

α - 葡萄糖苷酶(α - glucosidase , E. 3. 1. 2. 20)能催化 α - 1,4 - 糖苷键水解,是小肠内水解麦芽糖、葡萄糖等寡糖的酶^[1]。人体对淀粉、糊精、蔗糖等碳水化合物利用、吸收依赖于小肠刷状缘上的酶^[2]。 α - 葡萄糖苷酶抑制剂通过抑制小肠刷状缘上 α - 葡萄糖苷酶的活性,使葡萄糖的生成及吸收减缓,降

低餐后高血糖,调整血糖水平,从而减少高血糖对胰腺的刺激,提高胰岛素的敏感性,保护胰腺功能,有效地预防并改善糖尿病并发症的发生和发展;此外,还具有抗 HIV、抗病毒感染的作用^[3~7]。

我们在筛选具有 α - 葡萄糖苷酶抑制作用的中药时,发现枸杞对 α - 葡萄糖苷酶具有较强的抑制

基金项目:黑龙江省教育厅科研资助项目(No. 10533008)

作者简介:田丽梅,女,正攻读生命科学专业的博士学位。

*通讯作者(Correspondent author),E - mail: mlt2288@yahoo. com. cn