

橙皮苷的提取与橙皮苷-钕配合物的合成^①

包玉敏^② 张 力 马晓燕 张 丽 黄玲玲

(内蒙古民族大学化学化工学院 内蒙古通辽市霍林河大街 22 号 028043)

摘 要 采用碱提酸沉法从桔子皮中提取橙皮苷,并以橙皮苷化合物为配体与钕金属离子配位,合成橙皮苷-钕配合物。利用傅里叶红外光谱仪(KBr 压片),对橙皮苷及其配合物进行了结构表征。

关键词 橙皮苷; 提取; 配合物; 傅里叶变换红外光谱

中图分类号: R 917; O657.33

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2011) 01-0201-04

1 引言

橙皮苷是黄酮类化合物之一,主要存在于柑橘属果实中,尤其是在柑、橘、甜橙和柠檬等的果皮中含量较多。具有降低毛细血管的脆性,保护毛细血管,防止微血管破裂出血的作用。是治疗高血压和心肌梗塞的药物,是医药工业中用作制药的原料。

黄酮类化合物及其金属配合物具有较好的抗氧化、消除自由基、抗炎、抗病毒、降低血糖、抗肿瘤等生理、药理活性。国内外有关橙皮苷与稀土金属配合物的合成以及生理、药理活性研究迄今尚未见报道,本文从柑桔皮中提取、分离得到的橙皮苷化合物与钕稀土金属离子合成橙皮苷-钕配合物,用红外光谱对其结构进行了表征。展开该项研究,为柑桔皮的开发利用提供参考。

2 实验部分

2.1 仪器、试剂与实验材料

2.1.1 仪器

Perkin-Elmer 1730 型傅里叶红外光谱仪(美国 Perkin-Elmer 公司, KBr 压片); DK-600S 型三用恒温水箱(上海惊鸿实验设备有限公司); K-H100 超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); RE52CS 旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂)。

2.1.2 试剂与材料

盐酸(分析纯); 氢氧化钠(分析纯); 无水乙醇(分析纯); 甲醇(分析纯); 氯化钕(分析纯)。材料为市售橘子剥下的橘子皮,经清洗烘干、粉碎后的橘皮粉。实验用水为二次蒸馏水。

① 内蒙古高校自然科学基金(NJZY07138)

② 联系人, 手机: (0) 13947580801; E-mail: baoyumin 168@163.com

作者简介: 包玉敏(1961—), 女, 内蒙古通辽市人, 教授, 主要从事天然产物化学与结构化学方面的研究工作。

收稿日期: 2010-01-11; 接受日期: 2010-05-31

2.2 实验方法

2.2.1 提取和分离

将橘皮粉 20g 置于 500mL 圆底烧瓶中加入 200mL 50% 甲醇, 在 80℃ 水浴中回流提取 3 次, 过滤, 冷却, 直至沉淀完全析出。抽滤, 再将沉淀完全溶于甲醇, 用氢氧化钠调节 pH 8.5, 抽滤将滤液用盐酸溶液调至 pH 4, 即有白色沉淀析出, 静置过夜, 抽滤, 得粗制橙皮苷。

将粗制的橙皮苷溶解于 50% 乙醇中, 如有不溶物, 过滤除去, 于滤液中加入稀盐酸中和, 调节 pH 值, 即有沉淀析出, 收集沉淀, 用乙醇重结晶, 得白色针状结晶为橙皮苷^[1]。

2.2.2 配合物的合成

将一定量氯化钕(NdCl_3 , 橙皮苷与氯化钕的质量比为 2 : 1) 加入到橙皮苷化合物的无水甲醇溶液中, 调节 pH = 8.5, 水浴加热 45℃ 左右, 搅拌回流约 45min, 离心 3min, 用乙醇或水洗涤产生的沉淀, 重结晶, 即可得到橙皮苷-钕(Nd) 配合物^[2-5]。

3 结果与讨论

3.1 橙皮苷的红外光谱测定

将纯化后的橙皮苷在室温下, 用 KBr 压片, Perkin-Elmer1730 傅里叶红外光谱仪进行测定, 结果见图 1。

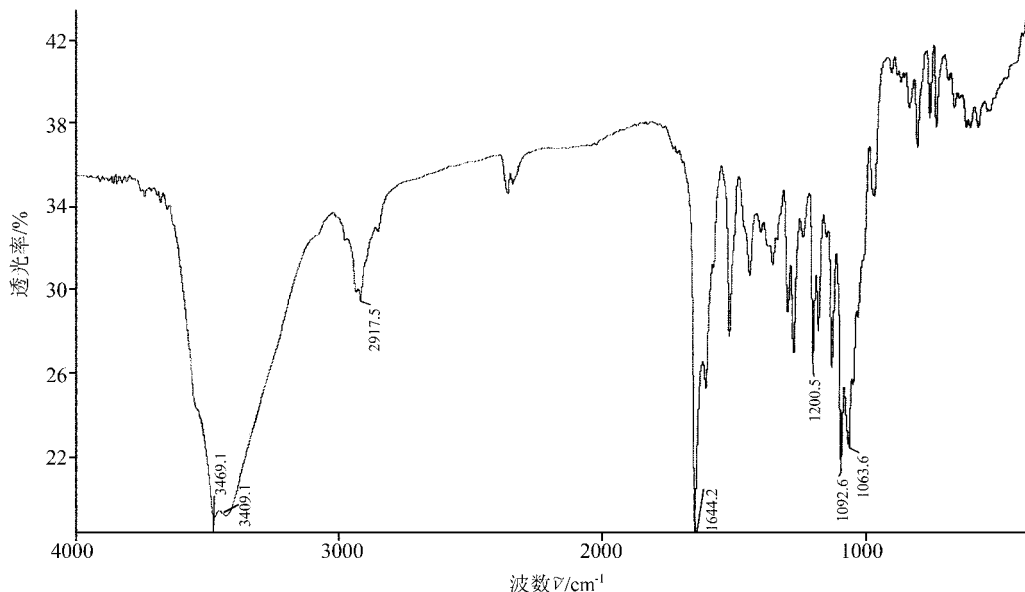


图 1 橙皮苷的红外光谱图

3.2 橙皮苷-钕(Nd) 配合物的红外光谱测定

将纯化后的橙皮苷在室温下, 用 KBr 压片, Perkin-Elmer1730 傅里叶红外光谱仪进行测定, 结果见图 2。

3.3 讨论

从图 1 可看出, 1000—1100 cm^{-1} 处吸收峰为 C—O—C 的对称伸缩振动, 1644 cm^{-1} 处为 C=O 的对称伸缩振动, 3469.1 cm^{-1} 处吸收峰为 5 位羟基对称伸缩振动, 3409.1 cm^{-1} 处吸收峰为 5' 位羟

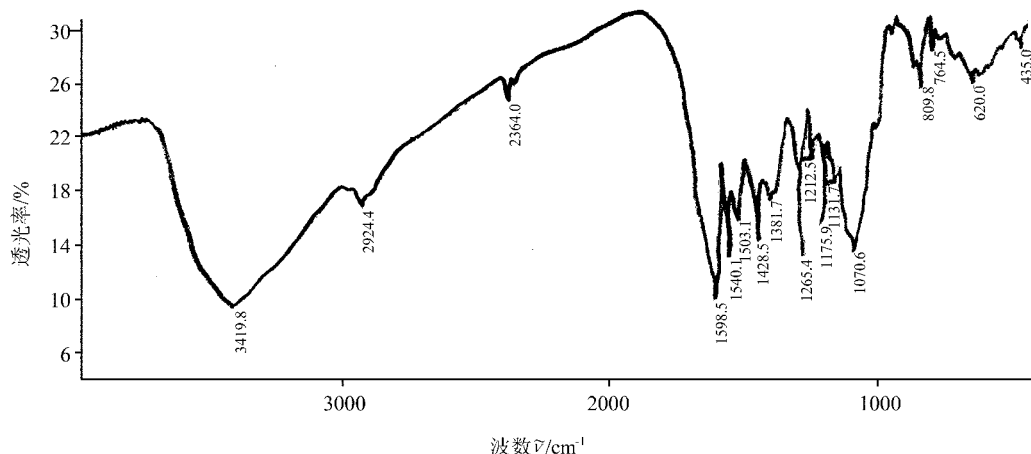


图 2 橙皮苷-钆金属配合物的红外光谱图

基对称伸缩振动, $2900\text{—}3000\text{cm}^{-1}$ 处为碳氢键的伸缩振动, 这些都是橙皮苷的特征吸收峰。

从红外光谱图 1 和图 2 分析可以看出, 橙皮苷配体的 4 位羰基吸收峰在 1644.2cm^{-1} 处, 当橙皮苷与钆金属离子形成配合物后, 4 位羰基的吸收峰发生明显红移, 由原来的 1644.2cm^{-1} 红移至 1598.5cm^{-1} 。这是由于羰基上的氧与金属离子之间形成配位键而使 C—O 电子云密度降低, 说明了 4 位羰基参与了配位。橙皮苷中有 2 个羟基, 即 5 位和 5' 位羟基, 2 个羟基的吸收峰部分叠加在一起, 在 $3000\text{—}3600\text{cm}^{-1}$ 范围内形成了 2 个较大的吸收峰: 3469.1cm^{-1} 处为 5 位羟基吸收峰, 3409.1cm^{-1} 为 5' 位羟基吸收峰。在形成配合物后, 3469.1cm^{-1} 处 5 位羟基吸收峰消失, 由此可知橙皮苷-钆金属配合物是通过 4 位羰基氧和 5 位羟基氧与钆金属离子配位的。

4 结论

本文从桔子皮中提取了橙皮苷, 并以橙皮苷化合物为配体与钆金属离子配位, 合成出橙皮苷-钆配合物, 用红外光谱法结构表征表明合成得到的化合物是橙皮苷-钆配合物。本研究为其他橙皮苷配合物的合成奠定了基础。

参考文献

- [1] 马庆一, 陈春涛, 荆晓艳等. 橙皮甙等桔皮活性成分的提取和抑菌作用研究[J]. 食品科学, 2004, **25**(12): 112—115.
- [2] 朱思明, 于淑娟, 杨连生等. 橙皮苷-铜(II)配合物的配位模式和橙皮苷的抗氧化机理[J]. 天然产物研究与开发, 2006, **18**(3): 386—389.
- [3] 吴谊群, 张斌, 朱清桃等. 三(3-羟基黄酮)合铝(III)的合成及晶体结构[J]. 高等学校化学学报, 1998, **19**(3): 410—413.
- [4] Garg A, Garg S, Zaneveld L J *et al.* Chemistry and Pharmacology of the Citrus Bioflavonoid Hesperidin[J]. *Phytother Res.*, 2001, **15**(8): 655—669.
- [5] Yeh C C, Kao S J, Lin C C *et al.* The Immunomodulation Of endotoxin-induced Acute Lung Injury by Hesperidin in Vivo and in Vitro[J]. *Life Science*, 2007, **80**(20): 1821—1831.

Extraction of Hesperidin and Synthesis of Hesperidin-Neodymium Complexes

BAO Yu-Min ZHANG Li MA Xiao-Yan ZHANG Li HUANG Ling-Ling

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University for the Nationalities,

Tongliao, Inner Mongolia 028043, P. R. China)

Abstract Hesperidin from orange peel was extracted by alkaline extraction followed by acid precipitation. Hesperidin-neodymium rare earth metal complexes was synthesized and analyzed by Fourier transform infrared spectrometry (KBr pellet). The structure of hesperidin and its complexes were characterized by FTIR.

Key words Hesperidin; Extraction; Complexes; FTIR

1980多种核心期刊从12400多种中文期刊中脱颖而出

北京高校图书馆期刊工作研究会最新评选结果汇编
北京大学图书馆馆长朱强等主编
北京大学出版社出版

中文核心期刊要目总览》(2008) 化学/晶体学类核心期刊一览表

各学科5500多位专家参加了审查工作,评议指标高达80种

序号	刊名	序号	刊名	序号	刊名
1	高等学校化学学报	10	分析测试学报	19	化学试剂
2	分析化学	11	化学通报	20	功能高分子学报
3	化学学报	12	分子科学学报	21	光谱实验室
4	催化学报	13	分析科学学报	22	合成化学
5	无机化学学报	14	中国科学(B辑), 化学	23	人工晶体学报
6	物理化学学报	15	化学进展	24	影像科学与光化学
7	有机化学	16	理化检验(化学分册)	25	计算机与应用化学
8	分析试验室	17	分子催化	26	核化学与放射化学
9	色谱	18	化学研究与应用		

过期《光谱实验室》期刊免费赠送启事

本部尚有一些过期(2007及以前)的期刊,凡同行中有需要者均可免费赠送,但邮费(含包扎费和人工费)自付,每6本(不同卷、期)为1个单元,约重2.0-2.5kg,收费(可用邮票支付)20元。

有意者来信告知收件人姓名及详细地址,同时将邮票放在信封中挂号寄来。

联系地址:北京市延庆石河营东街10号楼201室 光谱实验室编辑部 何霜, 邮政编码:102100, 电话:(010)52513126。