

翠绿针毛蕨中黄酮类化学成分的研究

魏安华^{1,2}, 吴光华¹, 熊朝梅¹, 周道年¹, 蔡亚玲¹, 阮金兰^{1,2*} (1. 华中科技大学同济药学院, 武汉 430030; 2. 华中科技大学创新研究院, 武汉 430030)

摘要: 目的 研究翠绿针毛蕨 (*Macrothelypteris viridifrons*) 中的黄酮类化学成分。方法 利用硅胶、C₁₈反相硅胶、Sephadex LH-20凝胶等色谱技术对其提取物进行分离纯化, 根据化合物的理化性质和光谱数据进行结构鉴定。结果 分离得到 9 个黄酮类化合物, 分别为: 山柰酚-3-O-β-D-葡萄糖苷 (1), 山柰酚-3-O-芸香糖苷 (2), 槲皮素-3-O-芸香糖苷 (3), 芹菜素-4'-O-β-D-葡萄糖苷 (4), 柚皮素-4'-O-β-D-葡萄糖苷 (5), 山柰酚 (6), 槲皮素 (7), 芹菜素 (8), 5, 7-二羟基色原酮 (9)。结论 所有化合物均为首次从翠绿针毛蕨中分离得到。

关键词: 翠绿针毛蕨; 黄酮; 黄酮苷; 化学成分; 结构鉴定;

中图分类号: R284 文献标志码: A 文章编号: 1001-2494(2011)03-0177-03

Study on Flavonoids of *Macrothelypteris viridifrons*

WEI An-hua^{1,2}, WU Guang-hua¹, XIONG Chao-mei¹, ZHOU Dao-nian¹, CAI Ya-ling¹, RUAN Jin-lan^{1,2*} (1. College of Pharmacy, Tongji Medical Center, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430030, China; 2. Institute of Innovation, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430030, China)

ABSTRACT: **OBJECTIVE** To research the chemical constituents of *Macrothelypteris viridifrons*. **METHODS** The compounds were isolated by column chromatography with silica gel, C₁₈ reverse phase silica gel, Sephadex LH-20. The structures were elucidated on the basis of physicochemical properties and spectral analysis. **RESULTS** Nine compounds were isolated and identified as kaempferol-3-O-glucoside (1), kaempferol-3-O-rutinoside (2), quercetin-3-O-rutinoside (3), apigenin-4'-O-glucoside (4), narigenin-4'-O-glucoside (5), kaempferol (6), quercetin (7), apigenin (8), 5, 7-dihydroxychromone (9), respectively. **CONCLUSION** All compounds were obtained from this plant for the first time.

KEY WORDS *Macrothelypteris viridifrons*; flavonoid; flavonoid glycoside; chemical constituents; structure identification

翠绿针毛蕨 [*Macrothelypteris viridifrons* (Tagawa) Ching] 为金星蕨科针毛蕨属植物。针毛蕨属植物现知约有 10 种, 产于亚洲热带和亚热带、大洋洲东北部和太平洋岛屿, 生林下, 我国有 7 种 1 变种, 主要分布于长江流域以南各省区^[1]。文献调查显示, 针毛蕨属植物的化学成分及生物活性研究不多见, 从已有研究来看, 该属植物主要含有黄酮类化合物, 具有良好的体内外抗肿瘤作用, 其中, 结构特殊的色原酮环己烯酮系列衍生物的抗肿瘤作用机制已成为学者的研究重点^[2]。为了进一步探讨针毛蕨属植物的抗肿瘤药效学物质基础, 充分利用翠绿针毛蕨的丰富资源, 我们对翠绿针毛蕨全草进行了化学成分研究, 从中分离得到 9 个黄酮类化合物: 山柰

酚-3-O-β-D-葡萄糖苷 (1), 山柰酚-3-O-芸香糖苷 (2), 槲皮素-3-O-芸香糖苷 (3), 芹菜素-4'-O-β-D-葡萄糖苷 (4), 柚皮素-4'-O-β-D-葡萄糖苷 (5), 山柰酚 (6), 槲皮素 (7), 芹菜素 (8), 5, 7-二羟基色原酮 (9)。化合物 1~9 均为首次从翠绿针毛蕨中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker-400MH^z核磁共振仪, 色谱硅胶 (青岛海洋化工厂), Sephadex LH-20 (Pharmacia 公司)。D-葡萄糖、L-鼠李糖 (Sigma 公司)。溶剂均为分析纯。

药材采自江西九江, 经九江森林植物标本馆馆长谭策铭鉴定品种为翠绿针毛蕨 [*Macrothelypteris*

基金项目: 教育部高等学校博士学科点专项科研基金项目 (20090142110021)

作者简介: 魏安华, 女, 博士研究生 研究方向: 药理学 * 通讯作者: 阮金兰, 男, 教授, 博士生导师 研究方向: 中药资源及品质评价

Tel: (027) 83692311 E-mail: jinlan8153@163.com

viridifrons (Tagawa) Ching]全草, 样本保存于华中科技大学药学院生药标本室, 标本编号为 MV 1030。

2 提取与分离

自然干燥的翠绿针毛蕨全草 5 kg适当粉碎, 用甲醇渗漉提取, 75℃减压回收溶剂得浸膏 0.35 kg 所得浸膏加适量水悬浮, 依次用三氯甲烷、乙酸乙酯、正丁醇进行萃取分得 3 个部位。其中乙酸乙酯部位 (110 g), 以三氯甲烷-甲醇系统梯度洗脱, 通过反复硅胶色谱柱色谱和 Sephadex LH-20 凝胶柱分离纯化, 得到化合物 9 (15 mg), 7 (48 mg), 6 (30 mg), 8 (90 mg)。正丁醇部位 (115 g) 经硅胶柱色谱三氯甲烷-甲醇水 (5:1:0.1~3:1:0.1) 系统反复洗脱, 得到 1 (45 mg), 2 (100 mg), 3 (126 mg), 4 (25 mg), 5 (14 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 黄色粉末, 盐酸镁粉反应阳性, 盐酸水解液经 TLC 后与标准糖对照, 鉴定为 D-葡萄糖。¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ 8.00 (2H, d J = 12.0 Hz H-2', 6'), 6.83 (2H, d J = 12.0 Hz H-3', 5'), 6.39 (1H, d J = 4.0 Hz H-8), 6.16 (1H, d J = 4.0 Hz H-6), 5.41 (1H, d J = 7.6 Hz H-1''), 4.18~3.30 (5H, m, H-2'', 3'', 4'', 5'', 6'')。 ¹³C-NMR 数据见表 1。以上数据与文献^[3]报道的化合物山柰酚-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷数据基本一致。

化合物 2 淡黄色粉末, 盐酸镁粉反应显阳性, 盐酸水解液经 TLC 后与标准糖对照, 鉴定为 D-葡萄糖和 L-鼠李糖。¹H-NMR (CD₃OD, 400 Hz) δ 8.08 (2H, d J = 8.8 Hz H-2', 6'), 6.91 (2H, d J = 8.8 Hz H-3', 5'), 6.22 (1H, d J = 2.0 Hz H-6), 6.41 (1H, d J = 2.0 Hz H-8), 5.13 (1H, d J = 7.2 Hz H-1''), 4.52 (1H, s H-1'''), 3.10~3.70 (10H, m, H-2'', 3'', 4'', 5'', 6'', 2''', 3''', 4''', 5'''), 1.14 (3H, d J = 6.4 Hz H-6'''); ¹³C-NMR 数据见表 1; HMB 中, mannose-H₁ 与 glucose-C₆ 存在偶合相关, 表明鼠李糖-(1→6)-葡萄糖。以上数据与文献^[4]报道的化合物 4', 5, 7-三羟基黄酮醇-3-O-α-L-吡喃鼠李糖基-(1→6)-O-β-D-吡喃葡萄糖苷, 即山柰酚-3-O-芸香糖苷数据基本一致。

化合物 3 白色粉末, 盐酸镁粉反应阳性, 盐酸水解液经 TLC 后与标准糖对照, 鉴定为 D-葡萄糖和 L-鼠李糖。¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ 7.68 (1H, d J = 2.4 Hz H-2'), 7.63 (1H, dd J = 8.4 2.4 Hz

表 1 化合物 1~5 的光谱数据 [CD₃OD, 100 MHz]
Tab. 1 ¹³C-NMR Data of compound 1 - 5 [CD₃OD, 100 MHz]

C	1	2	3	4	5
2	156.7	157.1	157.1	164.2	78.6
3	133.6	134.1	134.2	103.5	42.3
4	177.9	178.0	178.0	182.5	196.6
5	161.7	161.6	161.6	161.9	163.9
6	99.1	98.6	98.5	98.8	96.3
7	164.6	164.6	164.6	164.8	167.1
8	94.1	93.5	93.4	93.7	95.5
9	156.8	160.1	157.9	158.1	163.3
10	104.5	104.3	104.2	104.0	102.3
1'	121.3	121.3	121.7	124.8	132.3
2'	131.3	130.9	116.3	127.8	128.5
3'	115.6	114.7	144.4	116.7	116.7
4'	160.4	158.0	148.4	160.7	158.3
5'	115.6	114.7	114.6	116.7	116.7
6'	131.3	130.9	122.1	127.8	128.5
1''	101.3	103.2	103.3	100.4	100.8
2''	74.7	74.4	74.3	73.4	73.7
3''	76.9	76.7	76.8	76.9	77.5
4''	70.3	70.0	70.0	69.9	70.2
5''	77.9	75.8	75.8	76.6	77.1
6''	61.3	67.2	67.1	61.1	61.2
1'''		101.0	101.0		
2'''		70.9	70.8		
3'''		70.9	70.8		
4'''		72.5	72.5		
5'''		68.3	68.3		
6'''		16.5	16.5		

H-6'), 6.88 (1H, d J = 8.4 Hz H-5'), 6.41 (1H, d J = 2.0 Hz H-8), 6.22 (1H, d J = 2.0 Hz H-6), 5.12 (1H, d J = 7.2 Hz H-1''), 4.53 (1H, s H-1'''), 3.10~3.70 (10H, m, H-2'', 3'', 4'', 5'', 6'', 2''', 3''', 4''', 5'''), 1.13 (3H, d J = 4.0 Hz H-6'''); ¹³C-NMR 数据见表 1; HMB 中, mannose-H₁ 与 glucose-C₆ 存在偶合相关, 表明鼠李糖-(1→6)-葡萄糖。以上数据与文献^[4]报道的化合物 3', 4', 5, 7-四羟基黄酮醇-3-O-α-L-吡喃鼠李糖基-(1→6)-O-β-D-吡喃葡萄糖苷, 即槲皮素-3-O-芸香糖苷数据基本一致。

化合物 4 淡黄色粉末, 盐酸镁粉反应阳性, 盐酸水解液经 TLC 后与标准糖对照, 鉴定为 D-葡萄糖。¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ 8.00 (2H, d J = 8.8 Hz H-2', 6'), 7.19 (2H, d J = 8.8 Hz H-3', 5'), 6.89 (1H, s H-3), 6.52 (1H, d J = 2.0 Hz H-8), 6.21 (1H, d J = 2.0 Hz H-6), 5.05 (1H, d J = 7.6 Hz H-1''), 3.86 (1H, dd J = 12.4 2.0 Hz H-6a''), 3.86 (1H, dd J = 12.4 5.6 Hz H-6b''), 3.10~3.40 (4H, m, H-2'', 3'', 4'', 5''); ¹³C-NMR 数据见表 1。以上数据与文献^[5]报道的化合物 5, 7-二羟基黄酮-4'-O-β-D-吡喃葡萄糖苷, 即芹菜素-4'-O-β-D-吡喃葡萄糖苷数据基本一致。

化合物 5 无色粉末, 盐酸镁粉反应阳性, 盐酸水解液经 TLC 后与标准糖对照, 鉴定为 *D*-葡萄糖。¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ 7.45 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-2', 6'), 7.07 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-3', 5'), 5.90 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 5.89 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.52 (1H, dd, J = 3.2, 12.4 Hz, H-2), 4.90 (1H, d, J = 6.8 Hz, H-1''), 3.86 (2H, dd, J = 12.4, 2.0 Hz, H-6''), 3.10~3.40 (4H, m, H-2'', 3'', 4'', 5''), 3.20 (1H, dd, J = 12.4, 13.2 Hz, H-3b), 2.72 (1H, dd, J = 3.2, 13.2 Hz, H-3a); ¹³C-NMR 数据见表 1。以上数据与文献^[6]报道的化合物 5, 7-二羟基二氢黄酮-4'-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷, 即柚皮素-4'-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷数据基本一致。

化合物 6 黄色粉末, ¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ 8.107 (2H, d, J = 12.10 Hz, H-2c, 6c), 6.190 (2H, d, J = 12.10 Hz, H-23c, 5c), 6.139 (1H, d, J = 11.9 Hz, H-28), 6.118 (1H, d, J = 11.9 Hz, H-26); ¹³C-NMR (CD₃OD, 100 MHz) δ 14616 (C22), 13517 (C23), 17519 (C24), 15911 (C25), 9718 (C26), 16111 (C27), 9310 (C28), 15618 (C29), 10311 (C210), 12213 (C21c), 12912 (C22c, 6c), 16411 (C24c), 11419 (C23c, 5c)。以上数据与文献^[7]报道的化合物山柰酚数据基本一致。

化合物 7 黄色粉末, ¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ 7.176 (1H, s, H-2c), 7.165 (1H, d, J = 8.10 Hz, H-26c), 6.192 (1H, d, J = 8.10 Hz, H-25c), 6.143 (1H, d, J = 4.10 Hz, H-28), 6.121 (1H, d, J = 4.10 Hz, H-26); ¹³C-NMR (CD₃OD, 100 MHz) δ 14810 (C22), 13612 (C23), 17612 (C24), 16111 (C25), 9815 (C26), 16413 (C27), 9318 (C28), 15618 (C29), 10315 (C210), 12216 (C21c), 11519 (C22c), 14514 (C23c), 14711 (C24c), 11514 (C25c), 12015 (C26c)。以上数据与文献^[3]报道的化合物槲皮素数据基本一致。

化合物 8 淡黄色粉末, ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ 7.195 (2H, d, J = 8.14 Hz, H-2c, 6c), 7.101 (2H, d, J = 8.14 Hz, H-23c, 5c), 6.172 (1H, s, H-28),

6.155 (1H, s, H-26), 6.128 (1H, s, H-28); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz) δ 16319 (C22), 10311 (C23), 18213 (C24), 16114 (C25), 9411 (C26), 16119 (C27), 9910 (C28), 15810 (C29), 10412 (C210), 12119 (C21c), 12815 (C22c, 6c), 16415 (C24c), 11611 (C23c, 5c)。以上数据与文献^[8]报道的化合物芹菜素数据基本一致。

化合物 9 黄色粉末, 盐酸镁粉反应呈阳性, 提示为黄酮类化合物。¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ 7.197 (1H, d, J = 4.10 Hz, H-22), 6.135 (1H, d, J = 2.10 Hz, H-28), 6.127 (1H, d, J = 4.10 Hz, H-23), 6.121 (1H, d, J = 2.10 Hz, H-26)。以上数据与文献^[9]报道的化合物 5, 7-二羟基色原酮数据基本一致。

REFERENCES

- [1] The Editorial Board of the Plant Index of China. *The Plant Index of China* (中国植物志) [M]. Vol 2. Beijing: Science Press, 1959: 782791.
- [2] CHANG L H, SU J H, YEH Y T, *et al*. Protoapigenone, a novel flavonoid, inhibits ovarian cancer cell growth *in vitro* and *in vivo* [J]. *Cancer Lett*, 2008, 267 (1): 852951.
- [3] JIA Z, ZHANG P F, TAO B Q, *et al*. Study on flavones of the flower of *Juglans regia* [J]. *Chin Pharm J* (中国药理学杂志), 2009, 44 (7): 49624971.
- [4] TANG Y P, WANG Y, LOU F C, *et al*. Flavonol glycosides from the leaves of *Ginkgo biloba* [J]. *Acta Pharm Sin* (药理学学报), 2000, 35 (5): 36323661.
- [5] OYAMA K I, KONDO T. Total synthesis of apigenin 7-*O*-4,2-dimethyl-*B*-D-glucopyranoside, a component of blue flower pigment of *Salvia patens*, and seven chiral analogs [J]. *Tetrahedron*, 2004, 60 (9): 2025220341.
- [6] ZHANG S J, WANG Y W, LU J Y, *et al*. Studies on chemical constituents of *Herba cynamorii* [J]. *Chin Pharm J* (中国药理学杂志), 2007, 42 (13): 97529771.
- [7] HUANG M F, LIN, N H, *et al*. Studies on chemical constituents from *Rhapontium arthamoides* (Willd.) H. J. [J]. *Chin Pharm J* (中国药理学杂志), 2009, 44 (17): 1287212901.
- [8] ZHANG Y J, LIL Q, YANG P Q, *et al*. Studies on flavonoids of *Erigeron multiradiatus* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1998, 20 (12): 79828001.
- [9] ZHOU D N, RUAN J L, CAI Y L. Flavonoids from aerial parts of *Araucarioxylon exilis* [J]. *Chin Pharm J* (中国药理学杂志), 2008, 43 (16): 1218212201.

(收稿日期: 2010208204)

欢迎投稿 欢迎订阅 欢迎刊登广告