

维药睡莲花中的黄酮醇苷类成分分析

赵军^{1,2}, 闫明², 贺金华², 黄毅², 赵昱^{1*} (1. 浙江大学药学院中药与天然药物研究室, 杭州 310058; 2. 新疆药物研究所 新疆维吾尔药研究开发重点实验室, 乌鲁木齐 830002)

摘要: 目的 对维药睡莲花的黄酮醇苷类成分进行研究。方法 采用硅胶、聚酰胺和 Sephadex LH-20 柱进行分离, 利用理化性质和波谱学方法鉴定化合物的结构。结果 分得六个黄酮醇苷类化合物, 分别为黄芪苷 (I)、槲皮素 3-O-甲基-3'-O-β-D-吡喃木糖苷 (II)、槲皮素 3'-O-β-D-吡喃木糖苷 (III)、异槲皮苷 (IV)、山萘酚 3-O-β-D-芸香糖苷 (V)、芦丁 (VI)。结论 化合物 I、IV、VI 为首次从该植物中分离得到, 其中化合物 IV 为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 睡莲花; 黄酮醇苷类化合物

中图分类号: R931.6 文献标识码: A 文章编号: 1007-7693(2008)02-0115-03

Flavonol Glycosides from the Flowers of *Nymphaea Candida*

ZHAO Jun^{1,2}, YAN Ming², HE Jin-hua², HUANG Yi², ZHAO Yu^{1*} (1. Department of Traditional Chinese medicine and Natural Drug Research, College of Pharmaceutical Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China; 2. Xinjiang Key Laboratory for Research and Development of uighur Medicines; Xinjiang Institute of Materia Medica; Urumqi 830002, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE To isolate and determine chemical constituents from *Nymphaea candida* Presl. **METHODS** Six compounds were isolated and purified by extraction and different kinds of column chromatography. The structures were determined on the basis of spectral analysis. **RESULTS** The structures were elucidated as astragalin (I), quercetin 3-methyl ether 3'-O-β-D-xylopyranoside (II), quercetin 3'-O-β-D-xylopyranoside (III), isoquercitrin (IV), kaempferol-3-O-rutinoside (V) and rutin (VI). **CONCLUSION** Compound I, IV and VI are obtained from this plant for the first time, and compound IV were isolated from *Nymphaea* genus for the first time.

KEY WORDS: *Nymphaea candida* Presl; flavonol glycosides

睡莲花为睡莲科睡莲属多年生水生草本植物雪白睡莲 (*Nymphaea candida* Presl) 的干燥花蕾, 具有清热解毒、镇静安神之功效, 载于《中华人民共和国卫生部药品标准维吾尔药分册》, 是维吾尔医常用的单方或复方抗病毒药中的主要成分^[1]。该药材在维吾尔医中用药历史悠久, 主要用于热症引起的头痛、热感咳嗽及小儿急、慢惊风等病症的治疗^[2]。国内外未见有关该植物化学成分的研究报道, 因此, 我们对睡莲花的甲醇提取物进行了化学成分的研究, 笔者报道了从中分离得到的六个黄酮醇苷类化合物, 根据波谱数据及理化性质, 分别鉴定为黄芪苷 (I)、槲皮素 3-O-甲基-3'-O-β-D-吡喃木糖苷 (II)、槲皮素 3'-O-β-D-吡喃木糖苷 (III)、异槲皮苷 (IV)、山萘酚 3-O-β-D-芸香糖苷 (V)、芦丁 (VI), 其中黄芪苷、异槲皮苷、芦丁为首次从该植物中分离得到, 异槲皮苷为睡莲属植物首次报道。

1 仪器和材料

基金项目: 国家中医药科学技术研究基金项目 (2000-J-M-02)

作者简介: 赵军, 男, 在读博士, 助理研究员 * 通讯作者: 赵昱, 男, 教授, 博士生导师
zju.edu.cn

WRS-1A 数字显示熔点测定仪 (温度未经校正); Inova500 型超导核磁共振仪; ZF-C 型三用紫外分析仪; 柱层析用聚酰胺 (30~60 目)、聚酰胺薄膜为浙江台州路桥四青生化材料厂生产; 柱色谱及薄层色谱用硅胶为青岛海洋化工厂生产; 凝胶 Sephadex LH-20 为瑞典 Amersham Pharmacia Biotech AB 公司出品; 所用试剂均为分析纯。

药材于 2005 年 8 月购自新疆维吾尔医院, 由新疆药物研究所张彦福研究员鉴定为 *Nymphaea candida* Presl 的干燥花蕾。

2 提取分离

睡莲花干燥花蕾 10 kg, 甲醇回流提取两次, 每次 1 h, 提取液合并浓缩至浸膏, 水混悬后, 分别以石油醚、乙酸乙酯、饱和正丁醇萃取, 减压浓缩至浸膏。取其中乙酸乙酯部位部分浸膏 40g 上聚酰胺柱, 不同浓度乙醇梯度洗脱, Sephadex LH-20 (甲醇) 反复纯化, 得到化合物 I、II、III; 正丁醇部位

分浸膏 40g上聚酰胺柱,不同浓度乙醇梯度洗脱, Sephadex LH-20(甲醇)反复纯化,得到化合物 IV, V, VI。

3 结构鉴定

化合物(I)淡黄色针状结晶(甲醇), mp 223 ~ 225 °C, 10% H₂SO₄乙醇溶液显色呈黄色, Mg-HCl和 Molish反应阳性。¹H-NMR(DMSO-d₆, 500 MHz) δ: 12.61(1H, s, 5-OH), 10.84(1H, s, 7-OH), 10.16(1H, s, 4'-OH), 8.02(2H, d, J=8.5 Hz, H-2', 6'), 6.87(2H, d, J=9.0 Hz, H-3', 5'), 6.42(1H, d, J=2.5 Hz, H-8), 6.19(1H, d, J=2.0 Hz, H-6), 5.45(1H, d, J=7.5 Hz, H-1'').¹³C-NMR(DMSO-d₆, 500 MHz) δ: 156.2(C-2), 133.2(C-3), 177.4(C-4), 159.9(C-5), 93.6(C-6), 164.1(C-7), 98.7(C-8), 156.4(C-9), 104.0(C-10), 120.9(C-1'), 130.9(C-2', 6'), 115.1(C-3', 5'), 159.9(C-4'), 100.8(C-1''), 74.1(C-2''), 76.4(C-3''), 69.9(C-4''), 77.5(C-5''), 60.8(C-6'')。与黄芩苷的波谱数据^[3]一致,故推断该化合物为黄芩苷。

化合物(II)淡黄色针状结晶(甲醇), mp 211 ~ 213 °C, 10% H₂SO₄乙醇溶液显色呈黄色, Mg-HCl和 Molish反应阳性。¹H-NMR(DMSO-d₆, 500 MHz) δ: 6.19(1H, d, J=1.5 Hz, H-6), 6.39(1H, d, J=2.0 Hz, H-8), 7.84(1H, d, J=2.0 Hz, H-2'), 7.65(1H, dd, J=2.0, 9.0 Hz, H-6'), 6.99(1H, d, J=9.0 Hz, H-5'), 3.90(1H, s, 3-OCH₃), 4.80(1H, d, J=7.5 Hz, H-1'')。¹³C-NMR(DMSO-d₆, 500 MHz) δ: 154.9(C-2), 137.8(C-3), 177.9(C-4), 161.2(C-5), 98.6(C-6), 164.2(C-7), 93.7(C-8), 156.3(C-9), 104.2(C-10), 123.7(C-1'), 120.9(C-2'), 144.9(C-3'), 150.0(C-4'), 116.2(C-5'), 121.6(C-6'), 102.7(C-1''), 73.9(C-2''), 75.9(C-3''), 69.4(C-4''), 65.8(C-5'')。以上数据与文献^[4]报道一致,故推断该化合物槲皮素 3-O-甲基-3'-O-β-D-吡喃木糖苷。

化合物(III)淡黄色针状结晶(甲醇), mp 207 ~ 209 °C, 10% H₂SO₄乙醇溶液显色呈黄色, Mg-HCl和 Molish反应阳性。¹H-NMR(DMSO-d₆, 500 MHz) δ: 6.17(1H, d, J=2.0 Hz, H-6), 6.43(1H, d, J=2.0 Hz, H-8), 7.92(1H, d, J=2.0 Hz, H-2'), 7.78(1H, dd, J=2.0, 8.5 Hz, H-6'), 6.97(1H, d, J=8.5 Hz, H-5'), 4.76(1H, d, J=7.5 Hz, H-1'')。¹³C-NMR(DMSO-d₆, 500 MHz) δ: 146.1(C-2), 135.9(C-3), 177.9(C-4), 160.7(C-5), 98.2(C-6), 164.0(C-7), 93.5(C-8), 156.1(C-9), 103.0(C-10), 122.1(C-1'), 116.7(C-2'), 144.8(C-3'), 149.2(C-4'), 116.2(C-5'), 123.4(C-6'), 102.9(C-1''), 73.9(C-2''), 75.9(C-3''), 69.4(C-4''), 65.8(C-5'')。以上数据与文献^[4]报道一致,故推断该化合物槲皮素 3'-O-β-D-吡喃木糖苷。

化合物(IV)淡黄色针状结晶(甲醇), mp 232 ~ 234 °C, 10% H₂SO₄乙醇溶液显色呈黄色, Mg-HCl和 Molish反应阳性。¹H-NMR(DMSO-d₆, 500 MHz) δ: 12.63(1H, s, 5-OH), 7.57(1H, brs, H-6'), 7.56(1H, brs, H-2'), 6.82(1H, brs, H-5'), 6.39(1H, brs, H-8), 6.19(1H, brs, H-6), 5.45

(1H, d, J=7.0 Hz, H-1'')。¹³C-NMR(DMSO-d₆, 500 MHz) δ: 156.3(C-2), 133.3(C-3), 177.4(C-4), 161.2(C-5), 98.6(C-6), 164.1(C-7), 93.4(C-8), 156.1(C-9), 103.9(C-10), 121.1(C-1'), 115.2(C-2'), 144.8(C-3'), 148.4(C-4'), 116.2(C-5'), 121.6(C-6'), 100.8(C-1''), 74.0(C-2''), 76.5(C-3''), 70.0(C-4''), 77.5(C-5''), 60.9(C-6'')。以上数据与文献^[5]报道一致,故推断该化合物为异槲皮苷。

化合物(V)淡黄色粉末(甲醇), mp 185 ~ 186 °C, 10% H₂SO₄乙醇溶液显色呈黄色, Mg-HCl和 Molish反应阳性。¹H-NMR(DMSO-d₆, 500 MHz) δ: 12.55(1H, s, 5-OH), 10.82(1H, s, 7-OH), 10.10(1H, s, 4'-OH), 7.97(2H, d, J=9.5 Hz, H-2', 6'), 6.86(2H, d, J=9.0 Hz, H-3', 5'), 6.19(1H, d, J=1.5 Hz, H-6), 6.39(1H, d, J=1.5 Hz, H-8), 5.30(1H, d, J=8.0 Hz, Glu端基 H), 4.36(2H, d, J=4.0 Hz, Rha端基 H), 0.94(3H, m, rha-CH₃)。¹³C-NMR(DMSO-d₆, 500 MHz) δ: 156.5(C-2), 133.2(C-3), 177.4(C-4), 159.9(C-5), 93.7(C-6), 164.1(C-7), 98.7(C-8), 156.8(C-9), 104.0(C-10), 120.9(C-1'), 130.8(C-2', 6'), 115.1(C-3', 5'), 159.9(C-4'), 101.3(C-1''-glu), 74.1(C-2''), 76.3(C-3''), 69.9(C-4''), 75.7(C-5''), 66.9(C-6''), 100.7(C-1'''-rha), 70.3(C-2'''), 70.6(C-3'''), 71.9(C-4'''), 68.2(C-5'''), 17.8(C-6''')。以上数据与文献^[6]报道的山茶酚 3-O-β-D-芸香糖苷一致。

化合物(VI)淡黄色粉末(甲醇), mp 188 ~ 190 °C, 10% H₂SO₄乙醇溶液显色呈黄色, Mg-HCl和 Molish反应阳性。¹H-NMR(DMSO-d₆, 500 MHz) δ: 12.58(1H, s, 5-OH), 10.82(1H, s, 7-OH), 9.64(1H, s, 4'-OH), 9.15(1H, s, 3'-OH), 7.53(1H, s, 2'-H), 6.82(1H, d, J=8.0 Hz, 5'-H), 7.52(1H, d, J=8.0, 6'-H), 6.37(1H, d, J=1.5 Hz, 8-H), 6.18(1H, d, J=1.5 Hz, 6-H), 5.33(1H, d, J=7.0 Hz, Glu端基 H), 4.33(1H, br, Rha端基 H), 0.98(3H, d, J=6.0 Hz, Rha-CH₃)。¹³C-NMR(DMSO-d₆, 500 MHz) δ: 156.4(C-2), 133.3(C-3), 177.4(C-4), 161.2(C-5), 98.6(C-6), 164.1(C-7), 93.6(C-8), 156.6(C-9), 103.9(C-10), 121.2(C-1'), 115.2(C-2'), 144.7(C-3'), 148.4(C-4'), 116.2(C-5'), 121.6(C-6'), 100.7(C-1''-Glu), 74.1(C-2''), 76.4(C-3''), 69.9(C-4''), 74.1(C-5''), 66.9(C-6''), 101.2(C-1'''-Rha), 70.4(C-2'''), 70.5(C-3'''), 71.8(C-4'''), 68.2(C-5'''), 17.6(C-6''')。与芦丁的波谱数据^[7]一致,故推断该化合物为芦丁。

致谢:核磁共振波谱由中国医学科学院药物研究所药物分析测试中心贺文义老师代测。

REFERENCES

- [1] Chinese Pharmacopoeia Commission of Sanitary Ministry of People's Republic of China. Chinese Pharmacopoeia, Uigur Pharmacopoeia Fascicule(中华人民共和国卫生部药品标准维吾尔药分册) [M]. Xinjiang: Xinjiang Science and Technology Sani-

tation Publisher, 1999:111.

- [2] LIU Y M. Pharmacography of uighur, part one(维吾尔药志上册)[M]. Urumqi: Xinjiang Science & Technology & Hygiene Publishing House, 1999:119.
- [3] QIAN S H, YANG N Y, DUAN J A *et al.* Study on the flavonoids of *Eupatorium lindleyanum* [J]. China J Chin Mater Med (中国中药杂志), 2004, 29(1): 51.
- [4] TORGILS F, NILS A F, QYVIND M A. Myricetin 3-rhamnosyl(1 → 6) galactoside from *Nymphaea X Marliacea* [J]. Phytochemistry, 1998, 49(7):1998.

- [5] YI X, SHI J G, ZHOU G X *et al.* Studies on the Chemical Constituents in the Leaves of *Cyclocarya paliurus* [J]. China J Chin Mater Med(中国中药杂志), 2002, 27(1): 43.
- [6] YAOL Y, LU Y, CHEN Z N. Studies on chemical constituents of *Hibiscus mutabilis* [J]. Chin Tradit Herb Drug(中草药), 2003, 34(3): 201.
- [7] TAN C Y, HU J E, WANG H D *et al.* Study on chemical constituents of *Smallanthus sonchifolius* [J]. Chin Pharm J(中国药学杂志), 2005, 40(24):1861.

收稿日期: 2007-03-29