

竹节参皂苷类化学成分的研究

邹海艳¹ 赵 晖¹ 邱 葵² 崔小桂¹ 于 萍¹

(1 首都医科大学中医药学院, 北京, 100069; 2 首都医科大学附属北京朝阳医院药事部)

摘要 目的: 对竹节参中的皂苷类化学成分进行研究。方法: 采用正丁醇萃取, 制备高效液相色谱等方法分离制备竹节参中的皂苷类成分, 应用波谱等方法鉴定化合物的结构。结果: 从竹节参中分离得到了 5 个皂苷类化合物, 分别鉴定为巨花雪胆皂苷 B(1), 竹节参皂苷 V(2)、IV(3)、IV_a(4) 和 Cynarasaponin C(5)。结论: 化合物 1 和化合物 5 为首次从人参属植物中分离得到。

关键词 竹节参; 化学成分; 三萜皂苷; 结构鉴定

Study on Saponins of Panax Japonicus Rhizome

Zou Haiyan, Zhao Hui, Qiu Kui, Cui Xiaogui, Yu Ping

(1 School of Traditional Chinese Medicine, Capital Medical University, Beijing, China, Post code: 100069; 2 Department of Pharmacology, Beijing Chaoyang Hospital Affiliated to Capital University of Medical Sciences)

Abstract Objective: To study the the saponins of Panax japonicus. **Methods:** Solvent extraction and preparative HPLC were used for separation, and their structures were identified by spectral analysis. **Results:** Five saponins were obtained and identified as Hemsgiganosides B (1), Chikusetsusaponin V (2), IV (3), IV_a (4) and Cynarasaponin C (5). **Conclusion:** Hemsgiganosides B (1) and Cynarasaponin C (5) were isolated from the plants of genus Panax for the first time.

Key Words Panax japonicus; Chemical constituents; Triterpenoid saponins; Structure identification

竹节参又名竹节人参、竹节三七、白三七等, 是五加科植物竹节参 *Panax Japonicus* C. A. Mey. 的干燥根茎, 为 2010 版《中华人民共和国药典》收载品种。竹节参始载于《百草镜》, 具有散瘀止血, 消肿止痛等功效^[1]。竹节参中主要含有皂苷、挥发油、多糖和氨基酸等类化学成分^[2]。前期研究发现竹节参总皂苷口服给药后对大鼠脑缺血模型有很好的保护作用, 可有效改善脑缺血动物的神经功能症状及减轻脑组织病理形态学改变^[3-4]。为深入探讨其药效物质基础, 本实验对竹节参中的皂苷类化合物进行了提取分离, 得到了 5 个化合物。

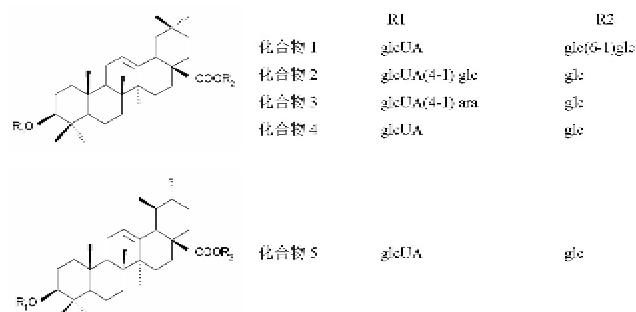


图 1 化合物 1~5 的结构

基金项目: 首都中医药与护理学研究专项基金 (11ZYH07) (12ZYH08), 北京市属高等学校人才强教深化计划“中青年骨干人才培养计划”项目 (编号: PXM2011014226), 北京市优秀人材资助项目 (编号: 20051D0501823)

通讯作者: 赵晖, 女, 副教授

1 仪器与试剂

岛津 CBM-20A 半制备高压液相色谱仪; BRUKER AVANCE 500MHz 核磁共振仪; Agilent 6320XCT 型离子阱质谱仪; AR1140 型万分之一电子天平; KQ5200DU 型数控超声波清洗器。乙腈和甲醇为色谱纯, 水为哇哈哈纯净水, 其余试剂均为分析纯。竹节参皂苷 IV_a 对照品 (批号: 111861-201001, 含量测定用), 购于中国药品生物制品检定所; 人参皂苷 Ro 对照品 (批号: MUST-12010503, 纯度 > 98%), 购于北京世纪奥科生物技术有限公司。竹节参药材, 购于湖北, 由首都医科大学李佳副教授鉴定为五加科人参属植物竹节参 *Panax japonicus* C. A. Mey. 的干燥根茎。

2 方法与结果

2.1 提取与分离 取竹节参药材粗粉 5kg, 用 70% 的乙醇加热回流提取 3 次, 溶剂用量依次为 10、10 和 8 倍量, 每次 2h。合并提取液减压回收溶剂, 用含水正丁醇等量萃取 3 次, 合并萃取液, 减压回收溶剂得粗总皂苷。将粗总皂苷用 85% 乙醇溶液充分溶解, 缓慢加入 4~5 倍量丙酮, 静置, 收集沉淀物, 真空干燥 (60℃), 得精制竹节参总皂苷 479.1g。

取精制的竹节参总皂苷适量, 加 50% 甲醇溶解, 采用反相半制备高效液相色谱进行分离, 以甲醇-0.1% 三氟乙酸水溶液 (72:28) 为流动相, 等度洗脱, 收集 6 个流份 (Fr. 1-6), 甲醇重结晶后得到化合物 1 (15mg)、2 (12mg)、4 (14mg) 和 5 (16mg)。取 Fr. 4 进

行二次制备,得到化合物 3(9mg)。

表 1 化合物 1、3 和 5 的 ^{13}C -NMR(125MHz, Pyr- d_5) 数据

Position	1	3	5	Position	1	3	5
Aglycone				3-O-GlcUA			
C-1	38.6	38.7	38.6	1	107.1	107.0	106.9
C-2	26.5	26.6	26.4	2	75.1	75.4	75.2
C-3	89.0	89.3	88.8	3	78.3	76.2	77.6
C-4	39.4	39.5	39.2	4	73.8	77.0	73.2
C-5	55.7	55.8	55.6	5	77.1	76.0	77.4
C-6	18.4	18.5	18.2	6	172.0	-	173.0
C-7	33.0	33.2	33.3	Ara(f)-1		108.7	
C-8	39.8	39.9	39.9	2		82.6	
C-9	47.9	48.0	47.7	3		78.5	
C-10	36.9	37.0	36.6	4		87.7	
C-11	23.3	23.4	23.6	5		64.8	
C-12	122.9	122.9	125.9	28-O-Glc			
C-13	144.1	144.2	138.1	1	95.6	95.8	95.4
C-14	42.1	42.2	42.2	2	73.4	74.2	73.8
C-15	28.1	28.2	28.4	3	78.1	78.8	78.9
C-16	23.6	23.7	24.4	4	71.5	71.2	71.0
C-17	46.9	47.0	48.1	5	77.9	79.3	78.6
C-18	41.6	41.8	53.1	6	69.4	62.2	62.1
C-19	46.2	46.2	38.9	Glc-1	105.2		
C-20	30.7	30.8	39.1	2	75.5		
C-21	33.9	34.0	30.5	3	78.7		
C-22	32.5	32.6	36.6	4	70.9		
C-23	28.1	28.3	27.9	5	78.3		
C-24	16.9	17.0	16.7	6	62.6		
C-25	15.5	15.5	15.6				
C-26	17.4	17.5	17.1				
C-27	26.0	26.1	23.6				
C-28	176.4	176.5	175.9				
C-29	33.0	33.2	17.4				
C-30	23.7	23.8	21.0				

2.2 结构鉴定 1) 化合物 1 白色无定形粉末,溶于甲醇。ESI-MS neg. m/z : 955.5 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 793.3 $[\text{M}-\text{glc}-\text{H}]^-$, 631.3 $[\text{M}-2\text{glc}-\text{H}]^-$, 455.3 $[\text{M}-2\text{glc}-\text{glcUA}-\text{H}]^-$; ^1H -NMR(500MHz, Pyr- d_5) δ : 6.27(1H, d, $J=8.0\text{Hz}$, glc-H-1), 5.05(1H, d, $J=7.5\text{Hz}$, glc-H-1), 5.41(1H, br. d, 12-H), 5.01(1H, d, $J=7.5\text{Hz}$, glcUA-H-1), 1.31, 1.27, 1.10, 1.00, 0.89, 0.88, 0.85(各 3H, s, $\text{CH}_3 \times 7$)。 ^{13}C -NMR(125MHz, Pyr- d_5) 数据见表 1。以上数据与相关文献^[5] 比对,确定该化合物为巨花雪胆皂苷 B(Hemsgiganosides B)。

2) 化合物 2 白色无定形粉末,溶于甲醇。ESI-MS neg. m/z : 955.5 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 631.3 $[\text{M}-\text{glc}-\text{H}]^-$, 455.3 $[\text{M}-2\text{glc}-\text{glcUA}-\text{H}]^-$ 。采用 HPLC 色谱,通过对照品增高色谱峰试验,判断该化合物为竹节参皂苷 V,即人参皂苷 Ro。

3) 化合物 3 白色无定形粉末,溶于甲醇。ESI-MS neg. m/z : 925.6 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 793.4 $[\text{M}-\text{ara}-\text{H}]^-$, 631.3 $[\text{M}-\text{ara}-\text{glc}-\text{H}]^-$, 455.2 $[\text{M}-\text{ara}-\text{glc}-\text{glcUA}-\text{H}]^-$; ^1H -NMR(500MHz, Pyr- d_5) δ : 6.33(1H,

d, $J=8.5\text{Hz}$, glc-H-1), 5.42(1H, br. d, 12-H), 5.03(1H, d, $J=4.0\text{Hz}$, ara-H-1), 4.97(1H, d, $J=7.5\text{Hz}$, glcUA-H-1), 1.27, 1.25, 1.09, 0.97, 0.92, 0.89, 0.80(各 3H, s, $\text{CH}_3 \times 7$)。 ^{13}C -NMR(125MHz, Pyr- d_5) 数据见表 1。以上数据与文献比对^[6-7] 确定该化合物为竹节参皂苷 IV,即槐木皂苷 A。

4) 化合物 4 白色无定形粉末,溶于甲醇。ESI-MS neg. m/z : 793.5 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 631.3 $[\text{M}-\text{glc}-\text{H}]^-$, 455.2 $[\text{M}-\text{glc}-\text{glcUA}-\text{H}]^-$ 。采用 HPLC 色谱,通过对照品增高色谱峰试验,判断该化合物为竹节参皂苷 IVa。

5) 化合物 5 白色无定形粉末,溶于甲醇。ESI-MS neg. m/z : 793.4 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 631.3 $[\text{M}-\text{glc}-\text{H}]^-$, 455.3 $[\text{M}-\text{glc}-\text{glcUA}-\text{H}]^-$; ^1H -NMR(500MHz, Pyr- d_5) δ : 6.28(1H, d, $J=7.5\text{Hz}$, glc-H-1), 5.45(1H, br. d, 12-H), 5.01(1H, d, $J=7.5\text{Hz}$, glcUA-H-1), 2.54(1H, d, $J=11\text{Hz}$, H-18), 1.31(3H, s, H-23), 1.23(3H, s, H-27), 1.14(3H, s, H-24), 0.99(3H, d, $J=7.0\text{Hz}$, H-29), 0.97(3H, d, $J=7.0\text{Hz}$, H-30), 0.92(3H, s, H-25), 0.85(3H, s, H-26); ^{13}C -NMR(125MHz, Pyr- d_5) 数据见表 1。与文献^[8] 比对确定该化合物为 Cynarasaponin C。

3 讨论

作为人参和三七的同属植物,竹节参中富含三萜皂苷类化合物,现代药理研究表明,竹节参总皂苷具有保护缺血性心肌损伤、强心、扩冠、镇静、保肝、抗肿瘤等多方面的药理活性^[2],是中药竹节参中的主要有效成分。日前,从竹节参中分离得到的皂苷主要为齐墩果烷型和达玛烷型,而乌索烷型的化合物为首次从该属植物中分离得到,竹节参中是否含有该类型的其他化合物需要进一步研究。

参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典 2010 年版一部[S]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 129.
- [2] 赖耀艳, 袁丁. 竹节参化学成分的研究进展[J]. 时珍国医国药, 2006, 17(10): 1909-1912.
- [3] 赵晖, 李伟, 刘南岑. 竹节参总皂苷对大鼠局灶性脑缺血损伤及抗氧化酶活性的影响[J]. 中药新药与临床药理, 2007, 6: 445-447.
- [4] 赵晖, 张秋霞, 穆阳. 竹节参总皂苷对局灶性脑缺血大鼠模型的保护作用[J]. 中国中医药信息杂志, 2005, 12(3): 43-44.
- [5] 陈亚, 邱明华, 占昆, 等. 巨花雪胆中的两个新化合物[J]. 云南植物研究, 2003, 25(5): 615-619.
- [6] 魏焕莉, 李艳静, 陈君, 等. 牛膝中的三萜皂苷类成分[J]. 中国天然药物, 2012, 10(2): 98-101.
- [7] 孙文基, 张登科, 沙振方, 等. 槐木根皮中皂苷化学成分的研究[J]. 药学学报, 1991, 26(3): 197-202.
- [8] Shimizu S, Ishihara N, Vmehara K, et al. Sesquiterpene Glycosides and Saponins from *Cynara cardunculus* L. Chem. Pharm. Bull., 1988, 36(7): 2466-2474.

(2012-07-18 收稿)