

长柱十大功劳石油醚部位的化学成分分析*

Analysis of Chemical Constituents of Petroleum Ether Fraction from *Mahonia duclouxiana* Gagnep.卢文杰¹, 何开家¹, 牙启康¹, 陈家源¹, 刘布鸣¹, 谭晓¹, 苏小川²LU Wen-jie¹, HE Kai-jia¹, YA Qi-kang¹, CHEN Jia-yuan¹, LIU Bu-ming¹, TAN Xiao¹, SU Xiao-chuan²

(1. 广西中医药研究院, 广西南宁 530022; 2. 广西疾病预防控制中心, 广西南宁 530022)

(1. Guangxi Institute of Traditional Medical and Pharmaceutical Sciences, Nanning, Guangxi, 530022, China; 2. Guangxi Center for Disease Prevention and Control, Nanning, Guangxi, 530022, China)

摘要:通过硅胶柱层析从长柱十大功劳 (*Mahonia duclouxiana* Gagnep.) 药材的石油醚部位中分离得到 5 个油状流份, 采用气相色谱-质谱-计算机联用技术 (GC-MS-DS) 分别对它们的化学成分进行分析和鉴定。结果检出 50 个成分, 鉴定出其中 41 个成分, 检出率为 82%。所有化合物均为首次从该植物中分离鉴定。

关键词:长柱十大功劳 油状流份 气相色谱-质谱联用

中图分类号: Q946.91, O657.63 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2009)01-0079-03

Abstract Five oil fractions of petroleum ether extract from *Mahonia dudouxiana* Gagnep. were isolated by silica gel column chromatography, and their chemical constituents were analyzed by GC-MS-DS technique, respectively. As a result, 50 components were separated and 41 of them were identified. All the compounds were firstly identified from this plant.

Key words *Mahonia duclouxiana* Gagnep., oil fraction, GC-MS-DS

长柱十大功劳 (*Mahonia duclouxiana* Gagnep.) 为小檗科十大功劳属植物, 在我国广西、云南、四川及缅甸、印度和泰国等地均有分布^[1]。广西的长柱十大功劳资源十分丰富, 在百色、河池、南宁分布很广。长柱十大功劳是传统的中草药, 民间常用于清热、解毒、消炎镇痛、利胆止泻、治疗感冒等, 常与中药功劳木混用。关于长柱十大功劳的基础研究不多, 仅见少许关于植物和资源方面的报道^[2], 其化学成分研究仅见何开家^[3]报道的小檗碱、巴马汀、药根碱、异粉防己碱和 β -谷甾醇等 5 个成分, 而且都是固体成分, 对其油状成分分析几乎未见报道。长柱十大功劳同属其它植物的基础研究十分活跃^[4,5], 以阔叶十大功劳的研究最为深入, 已被《中国药典》2005 版收载^[6]。本文通过硅胶柱层析从长柱十大功劳药材的石油醚部位中分离得到一些油状成分, 采用 GC-MS-DS 进

行分析和鉴定, 结果检出 50 个成分, 鉴定了 41 个成分, 检出率为 82%。这些成分均首次从该植物中分离鉴定, 为深度研究开发该药材提供了必要的基础数据。

1 实验部分

1.1 主要原料、仪器与试剂

长柱十大功劳药材采自广西百色市, 由广西中医药研究院何开家副教授鉴定为长柱十大功劳 (*Mahonia duclouxiana* Gagnep.), 样品存放在广西中医药研究院中药研究所标本室 (样品编号: No. 45-114)。石油醚、乙酸乙酯等均为国产分析纯试剂。分析仪器采用美国 Agilent 6890GC/5973MS 气相色谱-质谱-计算机联用仪。

1.2 实验方法

1.2.1 提取与分离

称取长柱十大功劳 4kg, 粉碎, 95% 乙醇回流提取 3 次, 每次 10000ml, 合并提取液, 减压回收乙醇, 得浸膏 225.5g。依次用石油醚、氯仿、乙酸乙酯萃

收稿日期: 2008-10-30

修回日期: 2008-12-16

作者简介: 卢文杰 (1957-), 男, 副研究员, 主要从事植物化学研究。

* 广西自然科学基金项目 (桂科自 0832226), 广西大型仪器协作共用资金项目 (685-2008-093) 资助

取,回收溶剂后得提取物分别为 19g 23g 38g 石油醚部位经硅胶柱层析,石油醚-乙酸乙酯(95:5-70:30)梯度洗脱,得 50个流分,每份 500ml,第 1-9流分为油状物,其中第 1流份 0.5ml,第 2-3流份 1.3ml,第 4流份 0.3ml,第 5-8流份 2.4ml,第 9流份 0.6ml,共 5.1ml

1.2.2 鉴定

采用 GC-MS对分离得到的 5个流份进行分析鉴定。气相色谱-质谱测试条件为:DB-5MS弹性石英毛细管柱,30m×0.25mm×0.25μm;柱温:程序升温 60℃~280℃,初始温度 60℃,保留 3min,升温速率 15℃/min,升至 180℃,保留 1min,升温速率 8℃/min,升至 250℃,保留 1min,升温速率 6℃/min,终止温度 280℃,保留 5min;载气 He,柱流量 1.0ml/min,不分流;进样口温度 260℃,EI电离方式,离子源温度 280℃;电离能量 70eV;扫描质量范围 35~450 amu;进样量 1μl

2 结果与分析

通过硅胶柱层析所分离得到的 5个流份均为油状成分,容易气化,所以采用 GC-MS进行分析鉴定。在测试条件下对各流分分别进行 GC-MS测试,经 GC-MS检测,所测成分的质谱图经计算机质谱数据库检索,按各色谱峰的质谱裂片图与文献核对,对基峰、质荷比和相对丰度等进行比较,并结合有关图谱解析,分别对各色谱峰加以确认,从而鉴定出长柱功劳木石油醚部位中这 5个流份的大部分化学成分(表 1)。表 1结果表明,从这 5个流份中检出 50个成分,确认了其中的 41种成分,检出率为 82%。长柱功劳木石油醚部位中这 5个流份的主要化学成分为脂肪烃类和脂肪酸酯类化合物,这些成分为首次在长柱功劳木中报道。

表 1 长柱十大功劳石油醚油状物的化学成分

Table 1 The chemical constituents of essential oil of petroleum ether fraction from *Mahonia duclouxiana* Gagnep.

序号 No.	化合物 Compound	分子式 Formula	分子量 M. W.	所在流份 The fraction
1	4-甲基-3-戊烯-2-酮 4-Methyl-3-penten-2-one	C ₆ H ₁₀ O	98	1-9
2	(1,1-二甲基丁基)苯 (1,1-Dimethylbutyl)-benzene	C ₁₂ H ₁₈	162	1
3	十三烷 Tridecane	C ₁₃ H ₂₈	184	1-4
4	环己烷基苯 Cyclohexyl-benzene	C ₁₂ H ₁₆	160	1-3
5	1-[4-(1-甲基-2-丙烯基)苯基]乙烷酮 1-[4-(1-methyl-2-propenyl)phenyl]-ethanone	C ₁₂ H ₁₄ O	174	1

续表 1

Continued table 1

序号 No.	化合物 Compound	分子式 Formula	分子量 M. W.	所在流份 The fraction
6	十四烷 Tetradecane	C ₁₄ H ₃₀	198	1-3
7	(2S)-1,3,4,5,6,7-六氢-1,5,5-四甲基-2H-2,4a-亚甲基萘 1,3,4,5,6,7-hexahydro-1,1,5,5-tetramethyl-(2s)-2H-2,4a-methanonaphthalene	C ₁₅ H ₂₄	204	1
8	1-(1,5-二甲苯-4-己烯基)-4-甲基苯 1-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-4-methylbenzene	C ₁₅ H ₂₂	202	1
9	十五烷 Pentadecane	C ₁₅ H ₃₂	212	1
10	α-白菖烯 α-Calacorene	C ₁₅ H ₂₀	200	1
11	十六烷 Hexadecane	C ₁₆ H ₃₄	226	1-8
12	2,6,10,14-四甲基十五烷 2,6,10,14-Tetramethyl-Pentadecane	C ₁₉ H ₄₀	268	1-3
13	2,6,10,14-四甲基十六烷 2,6,10,14-Tetramethyl-Hexadecane	C ₂₀ H ₄₂	282	1-8
14	十八烷 Octadecane	C ₁₈ H ₃₈	254	1-4
15	二十五烷 Pentacosane	C ₂₅ H ₅₂	352	2-4
16	二十六烷 Hexacosane	C ₂₆ H ₅₄	366	2-8
17	1-十九烯 1-nona decene	C ₁₉ H ₃₈	266	2-3
18	二十三烷 Tricosane	C ₂₃ H ₄₈	324	2-8
19	二十八烷 Octacosane	C ₂₈ H ₅₈	394	2-8
20	十八烷酸乙酯 Octadecanoic acid ethyl ester	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	312	2-3
21	Linoleic acid ethyl ester 亚油酸乙酯	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	308	2-3
22	十七烷酸乙酯 Heptadecanoic acid ethyl ester	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	298	2-3
23	十六烷酸乙酯 Hexadecanoic acid ethyl ester	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284	2-3
24	棕榈酸甲酯 Palmitic acid methyl ester	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	2-3
25	十九烷 Nonadecane	C ₁₉ H ₄₀	268	2-9
26	十七烷 Heptadecane	C ₁₇ H ₃₆	240	2-3
27	2,6-bis(1,1-二甲基乙基)-2,5-环己烯-1,4-二酮 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-2,5-cyclohexadiene-1,4-dione	C ₁₄ H ₂₀ O ₂	220	2-3
28	苯乙烯 Styrene	C ₈ H ₈	104	2-3
29	胆甾烷 Cholestane	C ₂₇ H ₄₈	372	4
30	二十七烷 Heptacosane	C ₂₇ H ₅₆	380	4
31	10-二十一烯 10-heneicosene	C ₂₁ H ₄₂	294	4
32	十氢-2,3-二甲苯萘 Decahydro-2,3-dimethylnaphthalene	C ₁₂ H ₁₂	166	4
33	二十四烷 Tetracosane	C ₂₄ H ₅₀	338	5-8

续表 1

Continued table 1

序号 No.	化合物 Compound	分子式 Formula	分子量 M. W.	所在流份 The fraction
34	(z)-9-二十三烯 (z)-9-tricosene	C ₂₃ H ₄₆	322	5-8
35	二十二烷 Docosane	C ₂₂ H ₄₆	310	5-8
36	二十烷 Eicosane	C ₂₀ H ₄₂	282	5-9
37	2-甲基十八烷 2-methyl-octadecane	C ₁₉ H ₄₀	268	5-8
38	雪松醇 Cedrol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	5-9
39	二十一烷 Heneicosane	C ₂₁ H ₄₄	296	9
40	十四烷酸乙酯 Tetradecanoic acid ethyl ester	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	2-3
41	4b, 5, 6, 7, 8, 8a, 9, 10-八氢-4b, 8-二甲基-2-异丙基菲 4b, 5, 6, 7, 8, 8a, 9, 10-octahydro-4b, 8-dimethyl-2-isopropylphenanthrene	C ₁₉ H ₂₈	256	1

3 结论

本文首次采用硅胶柱层析对长柱十大功劳化学成分中的油状成分进行分离,所得流份分别用 GC-MS-DS进行分析鉴定,共检出 50 个成分,鉴定了 41

个成分,占检出成分的 82%。这些成分主要为脂肪烃类和脂肪酸酯类化合物,均为首次从该植物中分离鉴定。本文分析结果为合理开发和利用该植物资源提供了科学依据。

参考文献:

- [1] 应俊生.中国植物志 [M].第 29 卷.北京:科学技术出版社,2001: 223-224.
- [2] 张虹.四川省十大功劳属药用植物的地理分布 [J].西南农业大学学报,1998,20(6): 635-638.
- [3] 何开家,刘布鸣,卢文杰.长柱十大功劳的化学成分研究(1) [J].华西药学杂志,2008,23(2): 172-173.
- [4] 王筠默.中药十大功劳的研究 [J].中医药研究,2002,18(5): 45.
- [5] 顾关云.十大功劳属植物化学成分与生物活性 [J].国外医药:植物分册,2005,20(5): 185-190.
- [6] 中华人民共和国国家药典委员会.中国药典 [S].一部.北京:化学工业出版社,2005: 58.

(责任编辑: 邓大玉)

(上接第 75 页 Continue from page 75)

3 结论

本文以苯丙氨酸和 V_{B6} 为原料,合成 V_{B6} 缩苯丙氨酸希夫碱配体及其钆配合物。用红外光谱、紫外光谱和荧光光谱对希夫碱和配合物进行表征,并进行了抑菌活性试验。由红外光谱图和紫外谱图可推测 V_{B6} 缩苯丙氨酸希夫碱及其钆配合物已经合成。由荧光光谱推断配合物的荧光主要是配体发光而不是钆的发光。抑菌实验证实了 V_{B6} 缩苯丙氨酸希夫碱及其配合物具有较强的抗菌活性,因此,开展 V_{B6} 与氨基酸配体及配合物的合成与应用研究是一项很有意义的工作,在开发新型抗菌药物方面有广阔的前景。

参考文献:

- [1] 金桂玉,侯震,任军,等.1-芳酰基-4-菊酰基氨基硫脲类化合物的合成及生物活性 [J].有机化学,1997,17(4): 349-353.
- [2] 何水祥,陈军利,杨锐,等.水杨醛水杨酰脲及其稀土配

合物的合成、波谱研究及生物活性 [J].有机化学,2003,23(12): 1387-1392.

- [3] 徐存进.钕(钐)水杨醛邻菲罗啉配合物的合成及光致发光性能 [J].中国稀土学报,2006,24(3): 361.
- [4] 姚克敏,李冬成,沈联芳,等.镧系与邻氨基苯甲酸型 Schiff 碱配合物的合成、表征及催化活性 [J].化学学报,1993,51(7): 677-682.
- [5] 钟国清,奕绍荣.非天然氨基酸水杨醛席夫碱铜配合物的合成与表征 [J].合成化学,2002,10(1): 6-30.
- [6] 李冬成,姚克敏,曹壮大华.稀土元素与 3,4-二羟基苯甲醛缩邻氨基苯甲酸配合物的合成和表征 [J].应用化学,1993,10(3): 8-11.
- [7] 鲁桂,姚克敏,张肇英.镧系与直链系 组氨酸 Schiff 碱配合物合成、波谱与生物活性 [J].应用化学,2001,18(1): 1-4.
- [8] 陈芳,胡珍珠,石鹤,等.稀土与 L-亮氨酸-咪唑三元配合物的合成及抑菌作用研究 [J].稀有金属,2005,29(3): 311-314.

(责任编辑: 邓大玉)