

红树白骨壤果实中生物碱类化学成分研究*

Alkaloids from the Mangrove *Avicennia marina*

高程海, 张荣灿, 许铭本, 珂珂, 雷富, 王一兵

GAO Cheng-hai, ZHANG Rong-can, XU Ming-ben, KE Ke¹, LEI Fu, WANG Yi-bing

(广西科学院 广西近海海洋环境科学重点实验室, 广西南宁 530007)

(Guangxi Key Laboratory of Marine Environmental Science, Guangxi Academy of Sciences, Nanning, Guangxi, 530007, China)

摘要:【目的】研究红树白骨壤果实中生物碱类化学成分。【方法】采用多种柱色谱和高效液相色谱分离技术, 对白骨壤果实中生物碱类化学成分进行研究, 运用波谱分析和文献对照方法, 鉴定化学结构。【结果】白骨壤果实中分离鉴定了 5 个生物碱类单体化合物, 分别鉴定为 2(1H)-Pyrazinone-3, 4-dihydro-1, 3, 5-trimethyl (1)、尿苷(2)、尿嘧啶(3)、indole-3-aldehyde(4)、Miazole(5)。【结论】化合物 1, 4-5 均是首次从该种海洋植物中分离得到。

关键词: 白骨壤 果实 生物碱 结构鉴定

中图分类号: R284 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-7378(2014)02-0104-03

Abstract:【Objective】To investigate the marine alkaloids from mangrove *Avicennia marina*.

【Methods】The marine alkaloids were isolated and purified by column chromatography on silica gel and their structures were identified by spectral analyses and comparison with literatures. 【Results】Five compounds were obtained from *A. marina* and characterized as 2(1H)-Pyrazinone, 3, 4-dihydro-1, 3, 5-trimethyl (1), Uridine (2), Uracil (3), indole-3-aldehyde (4), Miazole (5). 【Conclusion】Compounds 1 and 4-5 were isolated from *Avicennia marina* for the first time.

Key words: *Avicennia marina*, fruit, alkaloid, chemical identification

【研究意义】红树植物白骨壤 (*Avicennia marina*) 为马鞭草科 (Verbenaceae) 海榄雌属 (*Avicennia*) 植物。白骨壤果实俗称“榄钱”^[1]。在广西民间, “榄钱”除作为粮食和菜肴直接被人类食用外, 还能用其水煮液治疗刀伤、感冒、喉痛和痢疾^[2]。生物碱很多具有抗病毒和抗肿瘤活性, 已经在化学、药理学、生理学和医学等领域引起关注^[3]。海洋来源的生物碱很多具有抗病毒和抗肿瘤活性, 已经在化

学、药理学、生理学和医学等领域引起关注。【前人研究进展】国内外研究人员主要是对白骨壤茎、叶、皮的化学成分展开研究, 从中发现了 70 多个萜醌类、环烯醚萜类、二萜类、木酚素、苯乙醇苷类化合物^[4~7]。【本研究切入点】本文选择采自广西北海白虎头的白骨壤为研究对象, 对其次生代谢产物中生物碱化学成分进行系统的研究。【拟解决的关键问题】采用色谱分离技术和波谱分析方法, 对白骨壤果实中生物碱类化学成分进行分离鉴定, 丰富了广西红树化学的研究成果。

1 材料与方法

1.1 实验仪器

XT5 显微熔点测定仪 (上海光学仪器厂),

收稿日期: 2013-11-25

修回日期: 2014-02-10

作者简介: 高程海 (1979-), 男, 博士, 副研究员, 主要从事海洋生物资源研究与开发。

* 广西区科技攻关项目 (桂科合 14), 国家自然科学基金项目 (81260480), 广西自然科学基金项目 (2012GXNSFAA053160) 资助。

Brucker Avance 600 型核磁共振波谱仪(德国 BRUKER 公司),Waters 1296 半制备型高效液相色谱仪(二极管阵列检测器,10 mm × 250mm,5μm,Phenomenex)(美国 WATERS 公司),柱层析硅胶(青岛海洋化工有限公司生产),Sephadex LH-20(美国 GE Healthcare 公司),N-1100V-W 旋转蒸发仪(日本东京理化株式会社),QP5050A EI 质谱仪(日本 SHIMADZU 公司),LCQDECAXP ESI 质谱仪(美国 FINNIGAN 公司)。高效液相色谱用试剂为色谱纯,所用试剂均为分析纯。

1.2 生物材料

2011 年 10 月于广西北海市白虎头采集样品,经广西红树林研究中心王新助理研究员鉴别为白骨壤(*Avicennia marina*)果实,标本收藏于广西科学院广西北部湾海洋研究中心(标本编号:2011-GXAS-008)。

1.3 分离与纯化

白骨壤果实样品(湿重约 20.0 kg)切碎,使用 95% 的工业酒精在室温下浸泡提取 3 次,每次浸泡一周,减压浓缩(0.09MPa,50℃)得浸膏状总提取物,合并提取物。然后依次使用乙酸乙酯对浸膏进行萃取,减压回收试剂,得到乙酸乙酯萃取物(干重 165 g)。对乙酸乙酯萃取物和正丁醇萃取物采用现代硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶色谱和反相半制备高效液相色谱等方法进行分离纯化。

1.4 化合物结构鉴定

运用¹H NMR、¹³C NMR 与文献报道对比方法,对获得的单体化合物1~5 进行结构鉴定。

2 结果

2.1 化合物的分离纯化

将乙酸乙酯萃取物拌入适量硅胶粉,经硅胶柱层析,依次用氯仿-丙酮系统(100:0~0:100)和氯仿-甲醇(100:0~0:100)梯度洗脱后,经薄层层析合并后得到 L1~L10 等 10 个分离部位。

组分 L2 经过半制备高效液相色谱(MeOH:H₂O=40:60/V:V) 纯化获得化合物 1(2.7 mg)。

组分 L4 经过半制备高效液相色谱(MeOH:H₂O=10:90/V:V) 纯化获得化合物 2(1.5 mg),经过半制备高效液相色谱(MeOH:H₂O=35:65/V:V) 纯化获得化合物 5(6.8 mg)。组分 L9 经 Sephadex LH-20 凝胶柱(CHCl₃:MeOH=1:1/V:V) 洗脱后,得到了 6 个分离部位(F1~

F6),F5 经过半制备高效液相色谱(MeOH:H₂O=60:40/V:V) 纯化获得化合物 3(3.1mg)和 4(1.4mg)。

2.2 化合物结构鉴定

化合物结构见图 1。

化合物 1:白色粉末(甲醇);mp. 324-326℃;ESI-MS m/z :141.25 [M+H]⁺; ¹H NMR(600 MHz,CD₃OD) δ:3.33(1H,s),6.12(1H,d, J = 7.1 Hz),4.83(1H,dd, J = 8.3,7.1 Hz),1.28(1H,s); ¹³C NMR(150 MHz,CD₃OD) δ:95.6(C-1),127.3(C-2),43.5(C-3),166.2(C-4),33.7(C-5),20.0(C-6),18.8(C-7)。以上数据与文献[8]对照基本一致,因此故鉴定化合物 1 为 2(1H)-Pyrazinone,3,4-dihydro-1,3,5-trimethyl。

化合物 2:白色晶体(甲醇);mp. 165-167℃;ESI-MS m/z 243.22 [M-H]⁻; ¹H NMR(CD₃OD,600MHz) δ:7.96(1H,d, J = 8.1 HZ,H-6),5.85(1H,d, J = 4.5 HZ,H-1'),5.62(1H,d, J = 8.1 HZ,H-5),4.06(1H,dd, J = 4.2,5.4 HZ,H-2'),4.13(1H,dd, J = 5.1,5.7 HZ,H-3'),3.91(1H,m,H-4'),3.76(2H,m,H-5'); ¹³C NMR(CD₃OD,125 MHz) δ:166.2(C-4),152.5(C-2),142.7(C-6),101.8(C-5),90.7(C-1'),85.4(C-4'),75.7(C-3'),71.5(C-2'),62.5(C-5')。以上数据与文献[9]对照基本一致,因此故鉴定化合物 2 为尿苷。

化合物 3:浅黄色粒状结晶(甲醇);mp. 330-332℃; ¹H NMR(600 MHz,CD₃OD) δ:11.0(1H,s,3-NH),10.8(1H,s,1-NH),7.42(1H,d, J = 8.0 Hz),5.65(1H,d, J = 7.5 Hz); ¹³C NMR(150 MHz,CD₃OD) δ:164.7(C-4),150.3(C-2),143.6(C-6),101.8(C-5)。以上数据与文献[10]对照基本一致,因此鉴定化合物 3 为尿嘧啶。

化合物 4:白色结晶(甲醇);mp. 65-67℃;ESI-MS m/z 146.27 [M+H]⁺; ¹H NMR(600 MHz,CD₃OD) δ:9.92(1H,s),8.17(1H,s),8.20(1H,d, J = 7.1 Hz),7.28(1H,dd, J = 8.3,7.1 Hz),7.33(1H,dd, J = 8.3,7.9 Hz),7.52(1H,d, J = 7.9 Hz)。以上数据与文献[11]对照基本一致,因此鉴定化合物 4 为 indole-3-aldehyde。

化合物 5:浅黄色粉末(甲醇);mp. 88-90℃;ESI-MS m/z 69.08 [M+H]⁺; ¹H NMR(600 MHz,CD₃OD) δ:7.70(1H,s),7.10(1H,m),7.10

(1H, m); ^{13}C NMR (150MHz, CD_3OD) δ : 136.0 (C-1), 122.6 (C-2), 122.6 (C-3)。以上数据与文献[12]对照基本一致, 因此鉴定化合物5为咪唑。

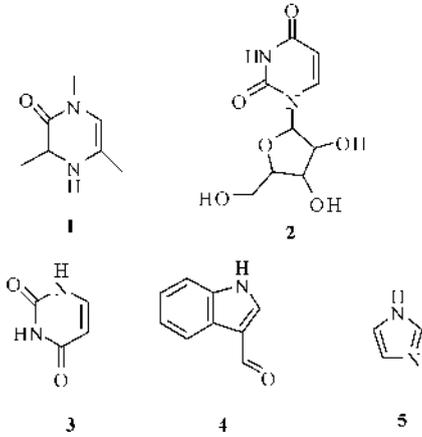


图1 化合物1~5的结构

Fig. 1 Structures of compounds 1~5

3 结论

运用柱色谱、凝胶色谱和半制备型高效液相色谱等多种现代分离方法, 对广西红树白骨壤果实中次生代谢产物进行化学调查, 获得5个生物碱类单体化合物, 其中化合物1, 4~5为首次从该种植物中分离获得。以上化学调查, 不仅丰富了白骨壤的化学多样性, 也为广西红树植物白骨壤果实的进一步研究和合理开发利用提供了一定的参考依据。

参考文献:

- [1] 唐冰, 朱汝华. 榄钱的形状及显微鉴别[J]. 时珍国医药, 2006, 17(9): 1739.
- [2] 宁小清, 林莹波, 谈远峰, 等. 广西药用红树植物种类及其民间药用功效研究[J]. 中国医药指南, 2013, 11(18): 73-75.
- [3] 贤景春, 陈丹, 何雪燕. 仙鹤草总生物碱提取工艺研

究[J]. 南方农业学报, 2011, 42(11): 1403-1405.

- [4] Sun Y, Jie O Y, Lin W H, et al. Structure elucidation of five new iridoid glucosides from the leaves of *Avicennia marina* [J]. Magnetic Resonance in Chemistry, 2008, 46(7): 638-642.
- [5] Han L, Huang X S, Dahse H M, et al. New abietane diterpenoids from the mangrove *Avicennia marina* [J]. Planta Medica, 2008, 74(4): 432-437.
- [6] 孙昱, 丁怡, 林文翰. 红树林植物白骨壤化学成分的分 离鉴定[J]. 北京大学学报: 医学版, 2009, 41(2): 221-225.
- [7] 贾睿, 郭跃伟, 侯惠欣. 中国红树林植物白骨壤化学成分的研究[J]. 中国天然药物, 2004, 2(1): 16-19.
- [8] Heaney F, Fenlon J, O'Mahony C, et al. Nitrogen-containing heterocycles: 1,3-dipolar cycloaddition of stabilized nitrones with alkynes; primary cycloadducts, first and second generation rearrangement processes [J]. Journal of the Chemical Society, Perkin Trans, 2001, 1: 3382-3392.
- [9] 宋妍, 陈广通, 孙博航, 等. 留兰香水溶性部分化学成分 的分离与鉴定[J]. 沈阳药科大学学报, 2008, 25(9): 705-707.
- [10] 杨念云, 段金厥, 钱士辉, 等. 万寿菊花的化学成分研究 [J]. 沈阳药科大学学报, 2003, 20(4): 258-259.
- [11] Nakajima E, Nakano H, Yamada K, et al. Isolation and identification of lateral bud growth inhibitor, indole-3-aldehyde, involved in apical dominance of pea seedlings [J]. Phytochemistry, 2002, 61: 863-865.
- [12] Volkamer R, Spietz P, Burrows J, et al. High-resolution absorption cross-section of glyoxal in the UV-vis and IR spectral ranges [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2005, 172: 35-46.

(责任编辑: 尹 闯)