

网络优先数字出版时间:2014-11-26

网络优先数字出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/doi/10.13657/j.cnki.gxkxyxb.20141126.011.html>

红树木榄胚轴中芳香环类化学成分研究*

Study on Aromatic Compounds from Hypocotyls of Mangrove *Bruguiera gymnorrhiza*

高程海¹, 龙彬^{1,2}, 苏志维¹, 余炼^{1,2}, 颜栋美², 文良娟², 何碧娟¹

GAO Cheng-hai¹, LONG Bin^{1,2}, SU Zhi-wei¹, YU Lian^{1,2}, YAN Dong-mei², WEN Liang-juan², HE Bi-juan¹

(1. 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; 2. 广西大学轻工与食品工程学院, 广西南宁 530004)

(1. Guangxi Key Laboratory of Marine Environmental Science, Guangxi Academy of Sciences, Nanning, Guangxi, 530007, China; 2. College of Light Industry and Food Engineering, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China)

摘要:【目的】通过多种现代分析手段, 探究木榄 (*Bruguiera gymnorrhiza*) 胚轴中芳香环类化学成分。【方法】采用现代柱色谱、凝胶层析和高效液相色谱分离技术, 对木榄胚轴中芳香环类化学成分进行研究, 并运用波谱分析和文献对照方法鉴定其化学结构。【结果】从木榄胚轴中分离鉴定了7个芳香环类单体化合物, 分别鉴定为邻苯二甲酸二-2-乙基己酯(1)、邻苯二甲酸二丁酯(2)、methyl caffeate(3)、原儿茶酸甲酯(4)、异香兰酸(5)、4-羟基苯甲酸(6)、4-甲氧基苯乙酸(7)。【结论】化合物1~7均是首次从该种海洋植物中分离得到。

关键词: 木榄 胚轴 芳香环 结构鉴定

中图分类号: R914.4 文献标识码: A 文章编号: 1002-7378(2015)01-0028-05

Abstract:【Objective】To investigate the aromatic compounds from the hypocotyls of mangrove *Bruguiera gymnorrhiza* by modern analysis methods.【Methods】Seven aromatic compounds were isolated and purified by repeated column chromatography on silica, sephadex LH-20 gel and HPLC. The structures of these compounds were identified by spectral analysis and literatures.【Results】Seven aromatic compounds were obtained from the hypocotyls of mangrove *B. gymnorrhiza* and characterized as Di-(2-ethylhexyl) phthalate (1), Dibutyl phthalate (2), Methyl caffeate (3), (Z)-4-Coumaric acid 4-O-β-D-glucopyranoside (4), 3-hydroxy-4-methoxybenzoic acid (5), 4-hydroxybenzoic acid (6), 4-methoxyphenylacetic acid (7).【Conclusion】Compounds 1~7 were isolated from this plant for the first time.

Key words: *Bruguiera gymnorrhiza*, hypocotyl, aromatic compound, structure identification

收稿日期: 2014-07-10

作者简介: 高程海(1979-), 男, 副研究员, 主要从事海洋微生物资源的保藏和应用研究。

* 广西自然科学基金面上项目(2014GXNSFAA118048, 2012GXNSFAA053160), 广西近海海洋环境科学重点实验室开放基金项目(GXKLHY13-06)和广西区科技攻关项目(桂科合 14123001-7)资助。

0 引言

【研究意义】木榄 (*Bruguiera gymnorrhiza*) 是红树科木榄属植物, 主要分布于非洲大陆、东南亚、美洲的加勒比等地区的海岸线沿岸, 在我国主要分布于广西、广东、台湾和福建等地。木榄胚轴在广西民间地区有食用传统, 同时具有清热解毒、消炎、

治疟疾等医药功效^[1]。【前人研究进展】文献[2,3]曾对木榄属另外一个物种 *B. parviflora* 的胚轴粗提物进行抗氧化活性评价。【本研究切入点】选择广西北仑河口的木榄胚轴为研究对象,对其次生代谢产物中芳香环类化学成分进行系统的研究。【拟解决的关键问题】采用色谱分析技术和波谱分析方法,对木榄胚轴中芳香环类化学成分进行分离鉴定,丰富广西红树化学成分的研究成果。

1 材料与方 法

1.1 实验仪器和试剂

Avance 600MHz 核磁共振谱仪(德国 BRUKER 公司),QP5050A EI 质谱仪(日本 SHIMADZU 公司),LCQ^{DECA} XP ESI 质谱仪(美国 FINNIGAN 公司),Waters e2695 高效液相色谱仪美国 WATERS 公司(2998 二极管阵列检测器;Empower3 Pro 色谱工作站;分析色谱柱 Waters-C₁₈ 4.6 mm×250 mm,5 μm;半制备色谱柱 Waters-C₁₈ 10×150 mm,10 μm),ZF-2 三用紫外分析仪(上海安亭电子仪器厂),N-1100V-W 旋转蒸发器(日本东京理化株式会社),SHZ-CB 循环水式多用真空泵(巩义市予华仪器有限责任公司),CCA-20 低温冷却水循环泵(巩义市予华仪器有限责任公司),XS105 电子分析天平(梅特勒-托利多仪器有限公司),TQ-133 层析缸(天津天光光学仪器有限公司),高效液相色谱用试剂为色谱纯,其他试剂均为分析纯。

1.2 生物材料

木榄胚轴样品于 2012 年 6 月在广西北仑河口红树林自然保护区采集,经广西红树林研究中心王新助理研究员鉴别为木榄 (*Bruguiera gymnorrhiza*) 的胚轴,标本保藏于广西科学院广西北部湾海洋研究中心(标本编号:2012-GXAS-018)。

1.3 分离与纯化

木榄的胚轴样品(湿重约 20.0 kg)先切碎,并使用 95% 的工业酒精在室温下浸泡提取 3 次,每次浸泡一周,再合并提取物,减压浓缩(0.09 MPa,45℃)得浸膏状总提取物。然后依次使用氯仿、乙酸乙酯和正丁醇对浸膏进行萃取,减压回收试剂,得到乙酸乙酯萃取物(干重 165 g)和正丁醇萃取物(171.39 g)。最后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 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进行结构鉴定。

2 结果与分析

2.1 分离纯化结果

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 Y1~Y12 等 12 个分离部位。

组份 Y5 选择硅胶色谱柱进行再次分离,并选用石油醚-丙酮溶剂(100:0~0:100/V:V)进行梯度洗脱,得到 6 个子分离部位(b1~b6)。子部位 b6 经过半制备高效液相色谱(MeOH:H₂O=50:50/V:V)纯化获得化合物 3(3.9 mg)。组份 Y7 经过半制备高效液相色谱梯度(MeOH:H₂O=25:75~35:65/V:V)分离获得化合物 5(6.5 mg)和 6(19.0 mg)。组份 Y9 选择硅胶色谱柱进行再次分离,选用石油醚-丙酮溶剂(100:0~0:100/V:V)进行梯度洗脱,得到 5 个子分离部位(c1~c5)。子部位 c4 半制备高效液相色谱(MeOH:H₂O=25:75/V:V)纯化获得化合物 4(4.0mg)和 7(2.0mg)。

正丁醇萃取物经硅胶柱层析,用 CHCl₃-MeOH(100:0~0:100/V:V)梯度洗脱,经过薄层层析分析后合并得到 8 个组分(Hz1~Hz8)。组分 Hz1 经过制备性薄层色谱(PET:Me₂CO=10:8/V:V)获得化合物 2(2.2mg)。组分 Hz8 经硅胶柱层析,用氯仿-甲醇(100:10~40:100/V:V)进行梯度洗脱后,经过薄层层析分析后合并 4 个子分离部位(f1~f4)。子分离部位经半制备高效液相色谱(MeOH:H₂O=95:5/V:V)纯化获得化合物 1(5.8 mg)。

2.2 结构鉴定结果

化合物 1~7 的鉴定结果如下,结构见图 1。

化合物 1: 绿色油状液体,溶于氯仿,ESI-MS *m/z*: 390 [M-H]⁻, 分子式为 C₂₄H₃₈O₄; ¹H NMR (600MHz, CDCl₃) δ_H: 7.71 (2H, dd, *J* = 3.6, 6.0 Hz, H-2), 7.53 (2H, dd, *J* = 3.6, 6.0 Hz, H-3), 7.53 (2H, dd, *J* = 3.6, 6.0 Hz, H-4), 7.71 (2H, dd, *J* = 3.6, 6.0 Hz, H-5), 4.22 (2H, m, H-9), 1.69 (2H, t, *J* = 6.0 Hz, H-10), 1.31 (2H, t, *J* = 3.0 Hz, H-11), 1.31 (2H, t, *J* = 6.0 Hz,

H-12), 1.31 (2H, t, $J = 6.0$ Hz, H-13), 0.92 (3H, dd, $J = 7.8, 15.0$ Hz, H-14), 1.43 (2H, dd, $J = 7.2, 9.6$ Hz, H-15), 0.92 (3H, dd, $J = 7.8, 15.0$ Hz, H-16), 4.22 (2H, m, H-19), 1.69 (2H, t, $J = 6.0$ Hz, H-20), 1.31 (2H, t, $J = 6.0$ Hz, H-21), 1.31 (2H, t, $J = 6.0$ Hz, H-22), 1.31 (2H, t, $J = 6.0$ Hz, H-23), 0.92 (3H, dd, $J = 7.8, 15.0$ Hz, H-24), 1.43 (2H, dd, $J = 7.2, 9.6$ Hz, H-25), 0.92 (3H, dd, $J = 7.8, 15.0$ Hz, H-26); ^{13}C -NMR (150MHz, CDCl_3) δ_c : 132.4 (C-1), 128.0 (C-2), 132.9 (C-3), 132.9 (C-4), 128.0 (C-5), 132.4 (C-6), 167.8 (C-7), 66.9 (C-9), 39.6 (C-10), 30.8 (C-11), 29.3 (C-12), 23.0 (C-13), 14.1 (C-14), 23.7 (C-15), 11.6 (C-16), 167.8 (C-17), 66.9 (C-19), 39.6 (C-20), 30.8 (C-21), 29.3 (C-22), 23.0 (C-23), 14.1 (C-24), 23.7 (C-25), 11.6 (C-26)。核磁数据与文献 [4] 报道的数据基本一致, 故该化合物被鉴定为邻苯二甲酸-二-2-乙基己酯。

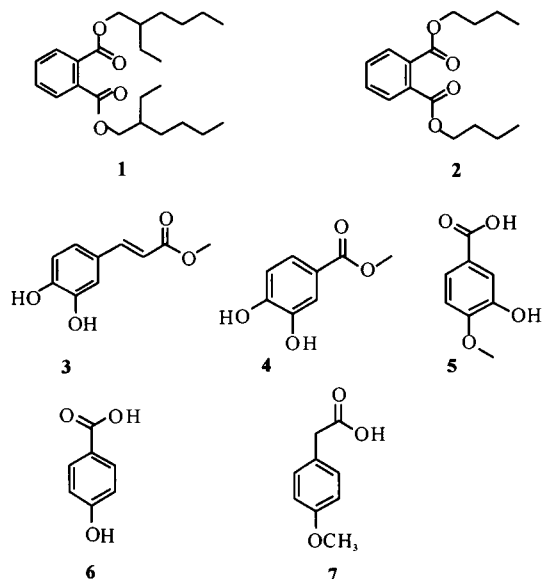


图1 化合物1~7的结构

Fig.1 Structures of compound 1~7

化合物 2: 白色粉末, 溶于氯仿, ESI-MS m/z : 278 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式为 $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$; ^1H NMR (600MHz, CDCl_3) δ_H : 0.97 (3H, m, H-1), 1.5 (2H, s, H-2), 2.13 (2H, s, H-3), 4.31 (2H, d, $J = 6.6$ Hz, H-4), 7.53 (2H, d, $J = 3.6$ Hz, H-8), 7.26 (2H, s, H-

-9), 7.26 (2H, s, H-10), 7.53 (2H, d, $J = 3.6$ Hz, H-11), 4.31 (2H, d, $J = 6.6$ Hz, H-15), 2.13 (2H, s, H-16), 1.50 (2H, s, H-17), 0.97 (3H, m, H-18); ^{13}C -NMR (150MHz, CDCl_3) δ_c : 14.3 (C-1), 19.3 (C-2), 32.1 (C-3), 65.7 (C-4), 167.9 (C-6), 131.1 (C-7), 128.9 (C-8), 132.4 (C-9), 132.4 (C-10), 128.9 (C-11), 131.1 (C-12), 167.9 (C-13), 65.7 (C-15), 32.1 (C-16), 19.3 (C-17), 14.3 (C-18)。核磁数据与文献 [5] 报道的数据基本一致, 故该化合物被鉴定为邻苯二甲酸二丁酯。

化合物 3: 黄色粉末, 溶于甲醇, ESI-MS m/z : 193 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$; ^1H NMR (600MHz, CD_3OD) δ_H : 7.03 (1H, s, H-1), 6.93 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-4), 6.77 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 7.40 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-7), 6.25 (1H, d, $J = 16.2$ Hz, H-8), 3.73 (3H, t, $J = 8.4$ Hz, H-10); ^{13}C -NMR (150MHz, CD_3OD) δ_c : 115.2 (C-1), 145.7 (C-2), 148.6 (C-3), 113.7 (C-4), 121.7 (C-5), 126.2 (C-6), 145.7 (C-7), 113.4 (C-8), 168.5 (C-9), 50.7 (C-10)。核磁数据与文献 [6] 报道的数据基本一致, 故该化合物被鉴定为 Methyl caffeate。

化合物 4: 红棕色粉末, 溶于甲醇, mp 136-138°, ESI-MS m/z : 167 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式为 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$; ^1H NMR (600MHz, CD_3OD) δ_H : 7.42 (1H, s, H-1), 6.79 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-4), 7.40 (1H, s, H-5), 3.83 (3H, s, H-9); ^{13}C -NMR (150MHz, CD_3OD) δ_c : 116.0 (C-1), 150.7 (C-2), 145.0 (C-3), 114.6 (C-4), 121.1 (C-5), 122.4 (C-6), 167.6 (C-7), 51.0 (C-9)。核磁数据与文献 [7] 报道的数据基本一致, 故该化合物被鉴定为原儿茶酸甲酯。

化合物 5: 紫红色片状结晶, 溶于甲醇, mp 250-252°C, ESI-MS m/z : 168 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式为 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$; ^1H NMR (600MHz, CD_3OD) δ_H : 6.80 (2H, d, $J = 8.04$ Hz, H-2), 7.41 (2H, d, $J = 7.68$ Hz, H-5), 7.41 (2H, d, $J = 7.68$ Hz, H-6), 3.83 (3H, s, H-8); ^{13}C -NMR (150MHz, CD_3OD) δ_c : 123.6 (C-1), 111.3 (C-2), 146.2 (C-3), 151.7 (C-4),

117.4 (C-5), 122.6 (C-6), 168.9 (C-7), 52.2 (C-8)。核磁数据与文献 [8] 报道的数据基本一致, 故该化合物被鉴定为异香兰酸。

化合物 6: 白色粉末, 溶于甲醇, ESI-MS m/z : 137 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_7H_6O_3$; 1H NMR (600MHz, CD_3OD) δ_H : 7.87 (2H, d, $J=8.7$ Hz, H-2), 6.81 (2H, d, $J=8.7$ Hz, H-3), 7.87 (2H, d, $J=8.7$ Hz, H-5), 6.81 (2H, d, $J=7.2$ Hz, H-6); ^{13}C -NMR (150MHz, CD_3OD) δ_c : 122.7 (C-1), 132.9 (C-2), 116.0 (C-3), 163.2 (C-4), 116.0 (C-5), 132.9 (C-6), 170.1 (C-7)。核磁数据与文献 [9] 报道的数据基本一致, 故该化合物被鉴定为 4-羟基苯甲酸。

化合物 7: 棕色粉末, 溶于甲醇, ESI-MS m/z : 165.0 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_9H_{10}O_3$; 1H NMR (600MHz, CD_3OD) δ_H : 7.07 (2H, d, $J=9.0$ Hz, H-2), 6.72 (2H, d, $J=8.4$ Hz, H-3), 6.72 (2H, d, $J=8.4$ Hz, H-5), 7.07 (2H, d, $J=9.0$ Hz, H-6), 3.53 (2H, s, H-7), 3.66 (3H, s, H-10); ^{13}C -NMR (150MHz, CD_3OD) δ_c : 130.0 (C-1), 125.0 (C-2), 115.0 (C-3), 156.3 (C-4), 115.0 (C-5), 125.0 (C-6), 51.1 (C-7), 173.3 (C-8), 39.6 (C-10)。核磁数据与文献 [8] 报道的数据基本一致, 故该化合物鉴定为 4-甲氧基苯乙酸。

3 结论

本文运用柱色谱、凝胶色谱和半制备型高效液相色谱等多种现代分离方法, 对红树木榄胚轴中次生代谢产物进行化学研究, 获得邻苯二甲酸-二-2-乙基己酯(1)、邻苯二甲酸二丁酯(2)、methyl caffeate(3)、原儿茶酸甲酯(4)、异香兰酸(5)、4-羟基苯甲酸(6)、4-甲氧基苯乙酸(7)等 7 个芳香环类化合物, 且均为首次从该种植物中分离获得。研究还表明, 邻苯二甲酸酯类化合物具有抗海洋污损生物附着活性^[9]。以上化学调查, 不仅丰富了木榄的化学多样性, 也为红树植物木榄胚轴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] 宁小清, 林莹波, 谈远锋, 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.

Ning X Q, Lin Y B, Tan Y F, et al. Study on plant species and folk medicine of the medicinal mangrove plant in Guangxi[J]. Guide of China Medicine, 2013, 11(18): 73-75.

[2] Bunyaphrathasara N, Jutiviboonsuk A, Sornlek P, et al. Pharmacological studies of plants in the mangrove forest[J]. Phytopharm, 2003, 10(2):1-12.

[3] Wu J, Xiao Q, Xu J, et al. Natural products from true mangrove flora: Source, chemistry and bioactivities[J]. Natural Product Reports, 2008, 25(5):955-981.

[4] Li X J, Gao J M, Chen H, et al. Toxins from a symbiotic fungus, *Leptographium qinlingensis* associated with *Dendroctonus armandi* and their *in vitro* toxicities to *Pinus armandi* seedlings [J]. European Journal of Plant Pathology, 2012, 134(2):239-247.

[5] 胡畔. 民间药用植物流苏花化学成分分离鉴定[D]. 洛阳: 河南科技大学, 2012.

Hu B. Isolation and Identification of Chemical Constituents of *Chionanthus retusa* [D]. Luoyang: Henan University of Science and Technology, 2012.

[6] Lee I R, Yang M Y. Phenolic compounds from *Duchesnea chrysantha* and their cytotoxic activities in human cancer cell [J]. Archives of Pharm Acal Research, 1994, 17(6):476-479.

[7] 尚小雅, 李帅, 王映红, 等. 红绒毛羊蹄甲的化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2006, 31(23):1953-1955.

Shang X Y, Li S, Wang Y H, et al. Chemical constituents of *Bauhinia aurea* [J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2006, 31(23):1953-1955.

[8] 杨光忠, 何思文. 藤黄化学成分的研究[J]. 中南民族大学学报: 自然科学版, 2013, 32(2):63-65.

Yang G Z, He S W. Studies on the chemical constituents of *Garcinia hanburyi* Hook. f. [J]. Journal of South-Central University for Nationalities: Nat Sci Edition, 2013, 32(2):63-65.

[9] 高程海, 易湘西, 林琳, 等. 海洋来源邻苯二甲酸酯类化合物成分和构效关系研究[J]. 天然产物研究与开发, 2013, 5:1320-1324.

Gao C H, Yi X X, Lin L, et al. The chemical constituents and structure-antifouling-activity relationships of PAEs from marine organisms[J]. Nat Prod Res Dev, 2013, 5:1320-1324.

(责任编辑: 尹 闯)