

## 斑鸠菊的化学成分研究

彭彩曦, 陈新\*, 史茹茹 (武汉轻工大学生物与制药工程学院, 湖北武汉 430023)

**摘要** [目的]研究斑鸠菊的化学成分。[方法]利用硅胶层析、树脂层析、Sephadex LH-20 凝胶层析和 ODS 反相层析等技术,对斑鸠菊乙醇提取物进行分离纯化,通过波谱数据进行化学成分鉴定。[结果]从斑鸠菊中共分离得到 7 个化合物,分别鉴定为山奈酚、木犀草素、芹菜素、槲皮素、2(S)-7,3',5'-三羟基二氢黄酮、谷甾醇、豆甾醇。[结论]7 个化合物均为首次从该植物中分离得到。

**关键词** 斑鸠菊属;斑鸠菊;化学成分;分离;纯化

**中图分类号** R284.1 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2018)05-0191-02

### Study on Chemical Constituents of *Vernonia esculenta*.

PENG Cai-tun, CHEN Xin, SHI Ru-ru (School of Biology and Pharmaceutical Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan, Hubei 430023)

**Abstract** [Objective]The research aimed to study the chemical constituents of *Vernonia esculenta*. [Method]Silica gel chromatography, resin chromatography, Sephadex LH-20 gel chromatography and ODS reverse phase chromatography were used to isolate and purify ethanol extract of *Vernonia esculenta*. The chemical constituents were identified by spectral data. [Result]Seven compounds were isolated from *Vernonia esculenta*, and they were identified as kaempferol, luteolin, apigenin, quercetin, 2(S)-7,3',5'-trihydroxyflavone, sitosterol, stigmasterol. [Conclusion]Seven compounds were isolated from *Vernonia esculenta* for the first time.

**Key words** *Vernonia*; *Vernonia esculenta*; Chemical constituents; Separation; Purification

斑鸠菊 (*Vernonia esculenta*) 是菊科斑鸠菊属的植物,该属植物约 1 000 种,主产热带地区;我国有 30 余种,分布在西南至东南部和台湾<sup>[1]</sup>。我国民间作为草药入药,全草药用,清热解暑、生肌敛疮,主治阑尾炎、疮疖、烫火伤<sup>[2]</sup>。该属植物在美洲被用作驱虫、抗疟植物药,疗效显著。国内外学者曾对该属植物的化学成分有较多研究,发现主要成分为倍半萜类、三萜、黄酮、甾体、挥发油等,这些成分展现了多方面的药理活性,如抗肿瘤、抗真菌、抗疟等<sup>[3]</sup>。为了发现抗肿瘤活性物质,笔者对斑鸠菊乙醇提取物活性进行了评价,发现该植物全草乙醇提取物具有较强的抗肿瘤活性,因此对斑鸠菊乙醇提取物的化学成分进行了研究。

## 1 材料与方 法

**1.1 试验材料** 斑鸠菊全草采集于我国贵州,由福建省亚热带植物研究所陈华良博士鉴定为 *Vernonia esculenta*,药材标本保存于武汉轻工大学天然产物资源开发与利用研究室。

**1.2 试验仪器** Bruker AV 400 型核磁共振波谱仪(瑞士布鲁克公司);十万分之一分析天平(日本岛津公司, AUW120D);数显恒温水浴锅(常州丹瑞实验仪器设备有限公司, HH-D4);柱层析硅胶(100~200 目,青岛海洋化工厂);MCI GEL CHP 20P(日本三菱化学公司);D101 大孔吸附树脂(天津兴南允能高分子技术有限公司);ODS 中压色谱柱填料(日本 YMC 公司);Sephadex LH-20(Pharmacia 公司);化学试剂均为分析纯(国药集团化学试剂有限公司)。

**1.3 试验方法** 斑鸠菊全草 5 kg,粉碎,以 95% 乙醇加热回流提取 3 次,将提取液合并浓缩至无醇味。浓缩液石油醚萃取后乙酸乙酯萃取,乙酸乙酯萃取液蒸干,得浸膏 82 g。

将浸膏少量硅胶拌样,经硅胶层析柱层析,氯仿-甲醇

梯度洗脱,通过 TLC 检测,并合并得到 4 个部分 Fr I~IV。Fr I 经硅胶层析,石油醚-丙酮梯度洗脱,得化合物 6 (14.2 mg)和化合物 7 (10.5 mg)。Fr II 经过 MCI 树脂(甲醇-水梯度洗脱),硅胶柱层析(氯仿-甲醇洗脱)、反相柱层析(甲醇-水梯度洗脱)以及凝胶柱层析(甲醇洗脱)进行分离纯化,得化合物 3 (8.8 mg)、化合物 5 (12.8 mg)。Fr III 经 MCI 树脂(甲醇-水梯度洗脱),硅胶柱层析(氯仿-甲醇梯度洗脱)、MPLC 以及凝胶柱层析(甲醇洗脱)进行分离纯化,得化合物 1 (19.6 mg)和化合物 2 (20.4 mg)。第三部分 Fr IV,经硅胶柱层析(氯仿-甲醇洗脱)、MPLC 以及凝胶柱层析(甲醇洗脱)进行分离纯化,得化合物 4 (25.2 mg)。

## 2 结果与分析

试验分离得到的 7 个化合物的结构见图 1,化合物 1~7 经过核磁共振波谱技术测定,与参考文献进行对比,其中 5 个黄酮类化合物,2 个甾体类化合物,7 个化合物均为首次从斑鸠菊中分离得到。

**2.1 化合物 1** 黄色粉末,紫外灯 254 nm 下有暗红色荧光,茴香醛-浓硫酸显色呈黄色,AlCl<sub>3</sub> 显色呈黄色荧光。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz) δ: 12.51 (s, 1H, OH-5), 8.18 (2H, d, J=8.5 Hz, H-2', H-6'), 7.04 (2H, d, J=8.5 Hz, H-3', H-5'), 6.56 (1H, d, J=2.0 Hz, H-8), 6.29 (1H, d, J=2.0 Hz, H-6); <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 100 MHz) δ: 178.0 (C-4), 166.5 (C-7), 161.6 (C-5), 160.9 (C-4'), 159.8 (C-2), 159.1 (C-9), 137.5 (C-3), 132.0 (C-2'), 132.0 (C-6'), 124.8 (C-1'), 117.8 (C-3'), 117.8 (C-5'), 105.4 (C-10), 99.98 (C-6), 96.0 (C-8)。以上数据与文献[4]报道的化合物山奈酚基本一致。

**2.2 化合物 2** 黄色粉末,紫外灯 254 nm 下有暗红色荧光,茴香醛-浓硫酸显色呈黄色,AlCl<sub>3</sub> 显色呈黄色荧光。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz) δ: 12.97 (s, 1H, OH-5), 7.47 (1H, d, J=8.5 Hz, H-6'), 7.37 (1H, s, H-2'), 6.87 (1H, dd, J=8.5 Hz, H-5'), 6.66 (1H, s, H-3), 6.65 (1H, s, H-

**基金项目** 国家自然科学基金项目(31370369)。

**作者简介** 彭彩曦(1993—),男,湖北黄石人,硕士研究生,研究方向:天然药物化学。\* 通讯作者,教授,博士,硕士生导师,从事天然药物化学研究。

**收稿日期** 2017-11-24

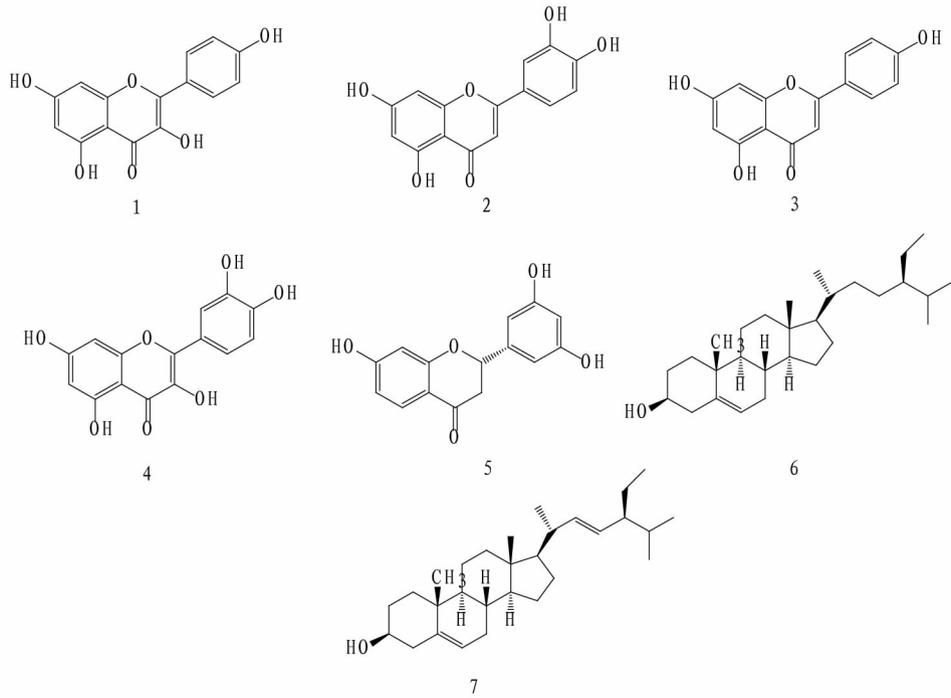


图1 斑鸠菊中7个化合物的化学结构

Fig.1 Chemical structures of seven compounds from *Vernonia esculenta*

8);  $^{13}\text{C}$ -NMR(DMSO- $d_6$ , 100 MHz)  $\delta$ : 183.5(C-4), 165.4(C-2), 164.9(C-7), 162.9(C-9), 158.0(C-5), 151.3(C-4'), 147.9(C-3'), 123.1(C-1'), 120.4(C-6'), 117.6(C-5'), 114.7(C-2'), 104.5(C-3), 104.2(C-10), 98.4(C-6), 95.7(C-8)。以上数据与文献[5]报道的化合物木犀草素基本一致。

**2.3 化合物3** 黄色粉末, 紫外灯 254 nm 下有暗红色荧光, 茴香醛-浓硫酸显色呈黄色,  $\text{AlCl}_3$  显色呈黄色荧光。 $^1\text{H}$ -NMR(DMSO- $d_6$ , 400 MHz)  $\delta$ : 12.98(s, 1H, OH-5), 7.89(2H, d, J=8.5 Hz, H-2', H-6'), 6.92(2H, d, J=8.5 Hz, H-3', H-5'), 6.73(1H, d, J=2.0 Hz, H-8), 6.43(1H, s, H-3), 6.15(1H, d, J=2.0 Hz, H-6);  $^{13}\text{C}$ -NMR(DMSO- $d_6$ , 100 MHz)  $\delta$ : 182.3(C-4), 165.4(C-2), 164.1(C-7), 162.8(C-5), 162.3(C-4'), 158.1(C-9), 128.5(C-2'), 128.5(C-6'), 121.9(C-1'), 116.4(C-3'), 116.4(C-5'), 104.6(C-10), 103.5(C-3), 99.5(C-6), 94.4(C-8)。以上数据与文献[6]报道的化合物芹菜素基本一致。

**2.4 化合物4** 黄色粉末, 紫外灯 254 nm 下有暗红色荧光, 茴香醛-浓硫酸显色呈黄色,  $\text{AlCl}_3$  显色呈黄色荧光。 $^1\text{H}$ -NMR(DMSO- $d_6$ , 400 MHz)  $\delta$ : 12.98(s, 1H, OH-5), 7.70(1H, d, J=2.5 Hz, H-2'), 7.56(1H, dd, J=8.5, 2.5 Hz, H-6'), 6.91(1H, d, J=8.5 Hz, H-5'), 6.43(1H, d, J=2.5 Hz, H-8), 6.21(1H, d, J=2.5 Hz, H-6);  $^{13}\text{C}$ -NMR(DMSO- $d_6$ , 100 MHz)  $\delta$ : 176.9(C-4), 165.0(C-7), 161.8(C-9), 157.2(C-5), 148.7(C-4'), 147.9(C-2), 146.1(C-3'), 136.8(C-3), 123.0(C-1'), 121.0(C-6'), 116.7(C-5'), 116.1(C-2'), 104.0(C-10), 99.2(C-8), 94.4(C-6)。

以上数据与文献[7]报道的化合物槲皮素基本一致。

**2.5 化合物5** 黄色粉末, 茴香醛-浓硫酸显色呈黄色,  $\text{AlCl}_3$  显色呈黄色荧光。 $^1\text{H}$ -NMR(DMSO- $d_6$ , 400 MHz)  $\delta$ : 7.63(1H, d, J=6.4 Hz, H-5), 6.89(1H, s, H-4'), 6.75(1H, s, H-6'), 6.75(1H, s, H-2'), 6.49(1H, dd, J=6.4, 2.4 Hz, H-6), 6.32(1H, d, J=2.4 Hz, H-8), 5.37(1H, dd, J=12.6, 3.0 Hz, H-2), 3.03(1H, dd, J=16.8, 12.6 Hz, H-3a), 2.62(1H, dd, J=16.8, 3.0 Hz, H-3b);  $^{13}\text{C}$ -NMR(DMSO- $d_6$ , 100 MHz)  $\delta$ : 190.8(C-4), 169.2(C-9), 164.1(C-7), 146.5(C-3'), 146.1(C-5'), 130.9(C-1'), 129.3(C-5), 118.8(C-2'), 116.3(C-6'), 116.2(C-10), 115.2(C-4'), 103.5(C-8), 111.5(C-6), 79.9(C-2), 44.2(C-3)。以上数据与文献[8]报道的化合物2(S)-7,3',5'-三羟基二氢黄酮基本一致。

**2.6 化合物6** 白色粉末, 茴香醛-浓硫酸显色呈红色。 $^1\text{H}$ -NMR( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 5.37(1H, brs, H-6), 3.53(1H, m, H-3), 1.00~0.60(6  $\times$   $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 141.7(C-5), 122.7(C-6), 72.8(C-3), 57.8(C-14), 57.0(C-17), 51.1(C-9), 46.9(C-24), 43.3(C-13), 43.2(C-4), 40.8(C-12), 38.2(C-1), 37.5(C-10), 37.1(C-20), 34.9(C-22), 32.9(C-7), 32.8(C-8), 32.6(C-2), 30.1(C-25), 29.2(C-16), 27.0(C-23), 25.3(C-15), 24.2(C-28), 22.1(C-11), 20.9(C-26), 20.4(C-19), 20.1(C-27), 19.8(C-21), 13.1(C-29), 12.8(C-18)。以上数据与文献[9]报道的化合物谷甾醇基本一致。

(下转第 195 页)

表 1 霜脲氰在马铃薯茎叶、块茎和土壤中的添加回收率 ( $n=5$ )Table 1 Recoveries of cymoxanil residues in stem leaf, potato tuber and soil ( $n=5$ )

样品 Sample	添加浓度 Adding concentration mg/kg	回收率 Recovery // %					平均回收率 Average recovery // %	RSD %
		I	II	III	IV	V		
茎叶 Stem leaf	0.1	81.6	88.4	85.6	88.6	87.9	86.4	3.4
	0.5	74.1	81.1	77.7	79.2	78.1	78.0	3.3
	2.0	106.3	106.7	102.5	100.3	106.1	104.4	2.7
块茎 Tuber	0.1	93.9	93.8	93.1	94.9	92.2	93.6	1.1
	0.5	83.0	82.1	80.7	85.7	82.9	82.9	2.2
	2.0	91.6	96.7	96.4	95.5	93.3	94.7	2.3
土壤 Soil	0.1	89.5	85.4	86.6	77.7	87.9	85.4	5.4
	0.5	78.5	86.0	80.2	82.0	81.4	81.6	3.4
	2.0	90.6	90.0	91.0	97.2	90.3	91.8	3.3

法和液相色谱分析条件,该方法的准确度、精密度和灵敏度均较高,符合农药残留分析的要求。该法操作简便快速,准确灵敏,有机溶剂消耗量相对较低,适合大批量样品的快速处理,是一种较为实用的检测方法。

### 参考文献

- [1] 赵建江,王文桥,马志强,等. 5 种杀菌剂对番茄晚疫病菌的室内毒力及田间防效[J]. 河北农业科学,2016,20(3):38-40,51.
- [2] 张娇艳,李东,刘文静,等. 几种杀菌剂对黄瓜霜霉病的防效研究[J]. 世界农药,2015,37(1):45-47.
- [3] 李艳琼. 5 种杀菌剂对葡萄霜霉病的控制效果[J]. 甘肃农业大学学报,2011,46(6):62-65.
- [4] 吴承金,李大春,颜学明,等. 五种药剂对马铃薯晚疫病的防治效果[J]. 湖北农业科学,2014,53(22):5419-5422.

- [5] 刘明洋,龚道新,任竞,等. 葡萄和土壤中霜脲氰的残留分析方法[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版),2009,35(2):195-199.
- [6] 王亚慧,侯志广,密东林,等. 高效液相色谱法同时测定马铃薯及其土壤中的霜脲氰和啞菌酯[J]. 农药,2014,53(11):815-817.
- [7] 何丽丽,徐应明,孙有光,等. 复配剂中霜脲氰在马铃薯和土壤中残留动态研究[J]. 农业环境科学学报,2007,26(1):322-325.
- [8] TELLIER F, FRITZ R, LEROUX P, et al. Metabolism of cymoxanil and analogs in strains of the fungus *Botrytis cinerea* using high-performance liquid chromatography and ion-pair high-performance thin-layer chromatography [J]. Journal of chromatography B,2002,769(1):35-46.
- [9] 刘祥云,崔澧,杨艳. 影响霜脲氰在土壤中降解的因素研究[J]. 广州化工,2014,42(8):101-103,120.
- [10] 中华人民共和国农业部农药检定所,山西省农药重点实验室. 农药残留试验准则:NY/T 788—2004[S]. 北京:中国农业出版社,2004:2-5.

(上接第 192 页)

**2.7 化合物 7** 白色粉末,茴香醛-浓硫酸显色呈红色。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 5.31 (1H, brd,  $J=4.5$  Hz, H-6), 5.10 (1H, dd,  $J=8.4, 15.0$  Hz, H-22), 4.90 (1H, dd,  $J=8.4, 15.0$  Hz, H-23), 3.53 (1H, m, H-3), 1.00-0.75 ( $5 \times \text{CH}_3$ ), 0.69 (3H, d,  $J=7.4$  Hz,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 141.8 (C-5), 140.3 (C-22), 130.3 (C-23), 122.7 (C-6), 72.8 (C-3), 57.7 (C-14), 57.0 (C-17), 52.2 (C-24), 51.2 (C-9), 43.3 (C-13), 43.3 (C-4), 41.5 (C-20), 40.8 (C-12), 38.2 (C-1), 37.5 (C-10), 32.9 (C-7), 32.7 (C-8), 32.5 (C-25), 32.3 (C-2), 29.9 (C-16), 26.4 (C-28), 25.3 (C-15), 22.2 (C-26), 22.2 (C-21), 22.1 (C-11), 20.4 (C-19), 20.1 (C-27), 13.4 (C-18), 13.1 (C-29)。以上数据与文献[10]报道的化合物豆甾醇基本一致。

### 3 结论

斑鸠菊属于菊科斑鸠菊属的植物,目前对该植物地上全草化学成分的研究鲜见报道。该研究成果丰富了对该植物化学成分的认识。通过系统分离纯化,从该植物全草乙醇提

取物中分离鉴定了 7 个化合物,经结构鉴定分别为山奈酚、木犀草素、芹菜素、槲皮素、2(S)-7,3',5'-三羟基二氢黄酮、谷甾醇、豆甾醇,其中 5 个黄酮类化合物,2 个甾体类化合物,7 个化合物均为首次从该植物中分离得到。

### 参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志[M]. 北京:科学出版社,1985:47,74.
- [2] 刘清华,杨峻山,索茂荣. 斑鸠菊属的倍半萜内酯类及甾体皂苷类化学成分及药理活性研究进展[J]. 中国中药杂志,2007,32(1):10-17.
- [3] 孙力,巴玉兰,于鲁海,等. 斑鸠菊属植物药理活性研究进展[J]. 新疆中医药,2009,27(6):82-85.
- [4] 李宁,李铎,杨世林,等. 过山蕨总黄酮的化学成分研究(1)[J]. 沈阳药科大学学报,2004,21(2):105-108.
- [5] 仲浩,薛晓霞,姚庆强. 半枝莲化学成分的研究[J]. 中草药,2008,39(1):21-23.
- [6] 王文蜀,周亚伟,叶蕴华,等. 半枝莲中黄酮类化学成分研究[J]. 中国中药杂志,2004,29(10):957-959.
- [7] 陈龙,杜力军,丁怡,等. 罗布麻花化学成分研究[J]. 中国中药杂志,2005,30(17):1340-1342.
- [8] 施蛟,陈博,孙智华,等. 中间锦鸡儿黄酮类成分的研究[J]. 药学报,2003,38(8):599-602.
- [9] 罗娅君,肖新峰,王照丽. 大叶金花草化学成分的研究[J]. 化学研究与应用,2009,21(1):97-99.
- [10] 张琳,金媛媛,田景奎. 田基黄的化学成分研究[J]. 中国药理学杂志,2007,42(5):341-344.