

芝麻素单晶的波谱特征与结构确定[△]

高俊萍*, 梁力, 刘雪英, 王莉, 李晓晔[#](第四军医大学药学院药物化学与药物分析学教研室, 西安710032)

中图分类号 R284.1;R917 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2013)11-1005-03

DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2013.11.16

摘要 目的:确定芝麻素单晶的结构。方法:分析X-射线单晶衍射(XRD)所测数据;对芝麻素的红外光谱(IR)、紫外光谱(UV)、质谱(MS)、核磁共振谱(NMR,含¹H-NMR、¹³C-NMR)进行解析,对所有NMR信号进行归属,同时讨论MS主要碎片离子的分子离子峰数据和IR特征峰所对应的官能团的振动形式。结果:XRD分析结果显示样品空间结构与芝麻素单晶结构一致;IR、UV、MS、NMR分析所得样品图谱与芝麻素对照品图谱一致。结论:本试验所得谱图和数据可为芝麻素及其同类化合物的解析提供依据。

关键词 芝麻素单晶;结构确定;紫外光谱;红外光谱;核磁共振谱;质谱

Spectral Data and Structure Identification of Sesamin Single Crystal

GAO Jun-ping, LIANG Li, LIU Xue-ying, WANG Li, LI Xiao-ye (Dept. of Pharmaceutical Chemistry and Analysis, School of Pharmacy, Fourth Military Medical University, Xi'an 710032, China)

ABSTRACT OBJECTIVE: To identify the structure of sesamin single crystal. METHODS: To analyse the data obtained from X-ray diffraction (XRD) of single crystal. The structure of sesamin single crystal was analyzed by means of IR spectrum, UV spectrum, MS, ¹H-NMR and ¹³C-NMR. All the NMR signals were assigned. Based on the mass spectral data, the data of the main molecular ion was discussed. IR spectrum was analyzed to derive the types of vibration of the functional groups of this compound. RESULTS: The structure of sample was same to sesamin single crystal; IR, UV, MS and NMR spectrum were same to the spectrum of sesamin control. CONCLUSION: Spectrum and data of the trial can provide reference for the analysis of sesamin and similar compounds.

KEY WORDS Sesamin single crystal; Structure identification; UV spectrum; IR spectrum; NMR; MS

芝麻素(Sesamin)是一种提取自芝麻种子的木脂素类化合物,为脂溶性物质,不溶于水、酸和碱,溶于甲醇和各种油脂,结构中含有2个亚甲基二氧基苯基基团,与中央的四氢康基呋喃核相连,分子式为C₂₀H₁₈O₆,具体结构式见图1^[1]。芝麻素具有降低胆固醇、抗氧化、抗高血压、保护肝脏等诸多生理功效^[2],是人体的调节器^[3],并具有抑制皮肤癌、H22肝癌细胞的作用^[4-5],在国际市场上价格昂贵,有广阔的应用前景。随着科学技术的发展和对芝麻素研究的深入,高纯度的芝麻素逐渐应用在保健品和医药上。本试验利用紫外光谱(UV)、红外光谱(IR)、核磁共振谱(NMR)、质谱(MS)、X-射线单晶衍射(XRD)等多种测试手段对培养的芝麻素单晶进行表征,并对其结构及波谱特征进行解析,以便为芝麻素及其类似物的开发与研究提供定性及纯度分析的科学依据。

1 材料

1.1 仪器及测试条件

2201紫外-可见分光光度计(日本岛津公司);ARX-300 NMR仪(以氘代氯仿溶液为溶剂,TMS为内标物)与IFS55傅

[△]基金项目:国家科技重大专项子课题资助(No.2009ZX09301-009-RC02)

*讲师,硕士。研究方向:药物合成。电话:029-84774473-803。E-mail: lanniao1578@163.com

[#]通信作者:高级工程师。研究方向:药物分析。电话:029-84774473-806。E-mail: lixiaoye@fmmu.edu.cn

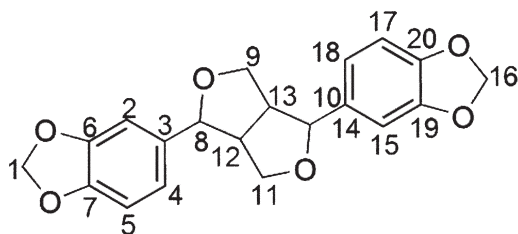


图1 芝麻素的分子结构式

Fig 1 Molecular structure of sesamin

里叶变换IR计均购自德国Brucker公司;ZAB-HS双聚焦有机高分辨MS仪[英国VG公司,采用电子轰击离子源(EI)];Smart CCD-XRD仪[美国Bruker公司,使用经过石墨单色器单色化的Mo K α 射线($\lambda=0.71013$ nm)作为入射辐射,在178 K下、 $1.82^\circ < \theta < 25.00^\circ$ 范围内,以 $\omega/2\theta$ 的扫描方式扫描]。

1.2 药品与试剂

测定用的芝麻素单晶样品为笔者自行合成[合成过程:称取25 mg白色粉末状的固体芝麻素,置于玻璃试管中,滴加氯仿至完全溶解,再滴加少量乙醚至溶液出现轻微混浊,然后用保鲜膜封住试管口,用针在保鲜膜上扎数个小孔,将试管静置直至长出透明针状晶体,晶体纯度经高效液相色谱(HPLC)检测为100.00%];芝麻素对照品(陕西施普利生物科技有限公司,批号:20090818001,纯度:99.80%)。

2 方法与结果

2.1 XRD分析

通过XRD分析,共收集到5 672个独立衍射点,其中3 935个为独立反射。化合物的结构采用直接法解出,全部非氢原子坐标及各项异性热参数经最小二乘法修正,所有计算用SHELXS-97程序进行。芝麻素单晶的衍射空间结构见图2。

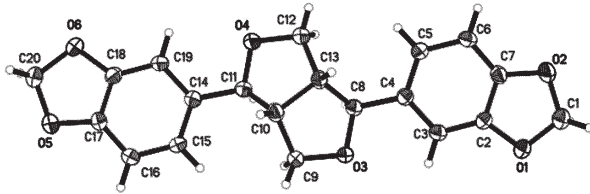


图2 芝麻素单晶的衍射空间结构

Fig 2 Structure of sesamin single crystal by XRD

图2为所制样品所对应的XRD空间结构,该结构与芝麻素的空间结构完全一致,说明所得样品为芝麻素的单晶。通过XRD确定了芝麻素单晶的分子式,为 $C_{20}H_{18}O_6$ 。单晶测量时的温度为296 K,相对分子质量为354.34,属于单晶Monoclinic晶系,晶胞参数为 $a=9.980$ 0, $b=6.962$ 9, $c=11.911$ 2, $\alpha=90.000$, $\beta=93.667$, $\gamma=90.000$ 。

2.2 UV分析

分别制备芝麻素对照品和样品的0.1 mol/ml的二氯甲烷溶液,进行UV扫描、测定。UV图谱显示,在230~270 nm波长之间有一宽峰并出现若干小峰,中心在254 nm波长处,最大吸收波长为250 nm左右,该吸收为苯环的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁和震动效应的重叠引起的B带吸收。样品与对照品的UV图谱一致。

2.3 IR分析

对样品进行IR分析,所得图谱见图3。根据芝麻素的化学结构式,将其IR图的峰归属如下:苯环上质子=CH的伸缩振动在 $3\ 080.11\text{ cm}^{-1}$ 处;芳氢的面外弯曲震动在 858.26 、 783.05 cm^{-1} 处; 783.05 cm^{-1} 处($\gamma_{C=C}$ 面外)是1,2,4三取代芳烃;芳氢的弯曲震动的倍频及组合频在 $2\ 000\sim 1\ 650\text{ cm}^{-1}$ 处;苯环的骨架震动在 $1\ 606.59$ 、 $1\ 500.52$ 、 $1\ 488.94\text{ cm}^{-1}$ 处;苯环上有2个邻接氢的面内弯曲震动在 $1\ 056.92$ 、 $1\ 035.70\text{ cm}^{-1}$ (双峰)与 970.13 cm^{-1} 处;亚甲基和次甲基氢—CH的伸缩震动在 $2\ 970.17$ 、 $2\ 943.17$ 、 $2\ 902.67$ 、 $2\ 850.59$ 、 $2\ 825.52\text{ cm}^{-1}$ 处;亚甲基氢—CH的变形震动在 $1\ 442.66\text{ cm}^{-1}$ 处;次甲基氢—CH的变形震动在 $1\ 367.44\text{ cm}^{-1}$ 处;碳氧碳键C—O—C的伸缩震动在 $1\ 251.72$ 、 $1\ 193.85$ 、 $1\ 095.49$ 、 927.70 cm^{-1} 处。样品与对照品的IR图谱基本一致。

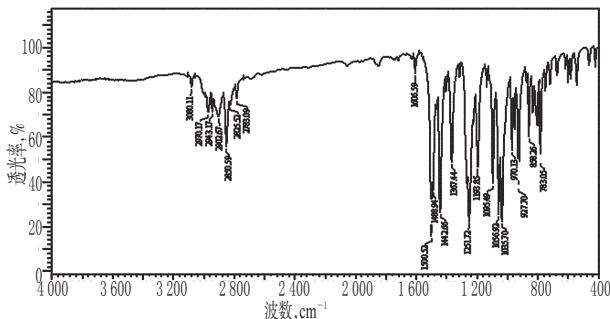


图3 芝麻素单晶的IR图

Fig 3 IR spectrum of sesamin single crystal

2.4 NMR分析

对样品进行核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)^[6]分析,数据见表1。

在芝麻素单晶的 $^1\text{H-NMR}$ 中共有7组质子峰,其积分比(从低场到高场)为1:2:2:1:1:1:1,化学位移的归属分别为: $\delta 6.844$ 归属为4-H和18-H; $\delta 6.782$ 归属为2-H、5-H、15-H和17-H; $\delta 5.940$ 归属为1-H和16-H; $\delta 4.700$ 归属为8-H和10-H; $\delta 4.210$ 归属为3-H和14-H; $\delta 3.810$ 归属为9-H和11-H; $\delta 3.040$ 归属为12-H和13-H。

表1 芝麻素单晶的氢谱数据

Tab 1 $^1\text{H-NMR}$ data of sesamin single crystal

化学位移	质子数	多重性	质子归属
6.844	2	m	4-H, 18-H
6.782	4	m	2-H, 5-H, 15-H, 17-H
5.940	4	s	1-H, 16-H
4.700	2	d, $J=2.6\text{ Hz}$	8-H, 10-H
4.210	2	d, $J=5.2\text{ Hz}$	3-H, 14-H
3.810	2	t, $J=25.2\text{ Hz}$	9-H, 11-H
3.040	2	s	12-H, 13-H

对样品进行核磁共振碳谱($^{13}\text{C-NMR}$)^[7]分析,数据见表2。在芝麻素单晶的 $^{13}\text{C-NMR}$ 中共有20个碳信号,分别对应结构中的20个碳原子:按其化学位移值, $\delta 147.9$ 归属为6位碳; $\delta 147.1$ 归属为19位碳; $\delta 135.1$ 归属为7、20位碳; $\delta 119.3$ 归属为3、14位碳; $\delta 108.2$ 归属为4位碳; $\delta 106.5$ 归属为18位碳; $\delta 101.1$ 归属为5、17位碳; $\delta 85.8$ 归属为2、15位碳; $\delta 77.5$ 归属为1位碳; $\delta 77.1$ 归属为16位碳; $\delta 76.7$ 归属为8、10位碳; $\delta 71.7$ 归属为9、11位碳; $\delta 54.3$ 归属为12、13位碳。

表2 芝麻素单晶的碳谱数据

Tab 2 $^{13}\text{C-NMR}$ data of sesamin

化学位移	碳序号	化学位移	碳序号
147.9	6	85.8	2,15
147.1	19	77.5	1
135.1	7,20	77.1	16
119.3	3,14	76.7	8,10
108.2	4	71.7	9,11
106.5	18	54.3	12,13
101.1	5,17		

2.5 MS分析

样品的高分辨MS中处于质荷比最高处的分子离子峰的 m/z 为354,与芝麻素相对分子质量一致。

3 讨论

本试验通过XRD分析得知,样品结构与芝麻素单晶分子结构一致,确定了所制样品为芝麻素的单晶。通过UV、IR、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、MS对芝麻素单晶进行图谱解析^[8-9],结果表明芝麻素单晶样品与芝麻素对照品的UV、IR、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、MS图谱一致。以上谱图和数据的得出可为芝麻素及其同类化合物的解析提供准确的依据。

参考文献

- [1] Li Y, Ye M, Liu HW, et al. Identification and determination of (+)-sesamin in semen cuscuteae by capillary GC and GC-MS[J]. *Chin Chem Lett*, 2000, 11(12): 1 073.
- [2] Zhou JC, Feng DW, Zheng GS. Extraction of sesamin from sesame oil using macroporous resin[J]. *J Food Eng*, 2010, 100(2): 289.
- [3] 王卫东. 芝麻油中芝麻素的保健功能[J]. *中国食物与营养*, 2005(6): 49.
- [4] 张世卿, 张水城. 芝麻素研究进展[J]. *氨基酸和生物资*

民族药铁棒锤砂炒炮制品的质量标准研究[△]

廖琦*, 杨继家, 张艺, 张静*(成都中医药大学民族医药学院, 成都 611137)

中图分类号 R284.1; R917 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2013)11-1007-03

DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2013.11.17

摘要 目的:制定民族药铁棒锤砂炒炮制品的质量标准。方法:采用薄层色谱(TLC)法对该炮制品进行定性鉴别,采用高效液相色谱法测定样品中苯甲酰乌头原碱的含量,并对样品进行水分、灰分与浸出物测定。结果:TLC中苯甲酰乌头原碱斑点明显,分离度好;样品中苯甲酰乌头原碱的质量分数在0.53%~1.73%之间,水分、总灰分、酸不溶性灰分、70%乙醇浸出物的平均质量分数分别为2.80%、2.89%、1.08%、21.38%。铁棒锤砂炒炮制品中不得检出乌头碱。结论:所建标准可用于铁棒锤砂炒炮制品的质量控制和评价。

关键词 铁棒锤;砂炒炮制品;质量标准;薄层色谱法;高效液相色谱法;水分;灰分;浸出物

Study on Quality Standard of Stir-baked Products of Ethnic Drug *Aconitum pendulum*

LIAO Qi, YANG Ji-jia, ZHANG Yi, ZHANG Jing (College of Ethnic Medicine, Chengdu University of TCM, Chengdu 611137, China)

ABSTRACT OBJECTIVE: To establish the quality standard for stir-baked products of ethnic drug *Aconitum pendulum*. METHODS: The processed products were identified by TLC quantitatively, and the contents of benzoyleaconine in samples were determined by HPLC. The determination of moisture, ash and extracts were conducted. RESULTS: The spots of TLC were evident and had a good degree of separation; the mass fraction of benzoyleaconine in samples were 0.53%-1.73%; average mass fraction of moisture was 2.80%, that of total ash content was 2.89%, and that of acid-insoluble ash was 1.08%. The average mass fraction of 70% ethanol extracts was 21.38%. No aconitine was found in stir-baked products of *A. pendulum*. CONCLUSION: Established standard is suitable for quality control and evaluation of stir-baked products of *A. pendulum*.

KEY WORDS *Aconitum pendulum*; Stir-baked products; Quality standard; TLC; HPLC; Moisture; Ash; Benzoyleaconine

铁棒锤为毛茛科乌头属植物铁棒锤 *Aconitum pendulum* Busch. 和伏毛铁棒锤 *A. flavum* Hand.-Mazz. 的干燥块根,别名雪上一枝蒿、三转半、黑草乌等,分布于西藏、四川西部、青海等地区,生于海拔2 800~4 500 m的山地、草坡或林边,为藏、羌、回等民族的习用药。铁棒锤味苦、微辛,性热,有毒,具有祛风除湿、止痛、消肿散瘀的功效,主要用于跌打损伤、风湿疼痛等疾病的治疗^[1]。

铁棒锤及铁棒锤幼苗中二萜类生物碱^[2-3]既是有效成分,也是毒性成分^[4-6],其炮制方法主要有水煮、蒸制和砂炒^[7]。本课题组在前期试验中发现,铁棒锤生品毒性明显,砂炒炮制品安全性较好。铁棒锤用砂炒方法炮制后具有明显的抗炎、镇痛作用^[8]。目前,有关铁棒锤生品的质量标准在西北各省(区)及上海市药材标准中均有收载,而有关其砂炒炮制品质量标

准的研究尚未见报道,故笔者对此进行了研究。

1 材料

1.1 仪器

1200 高效液相色谱(HPLC)仪系统(美国 Agilent 公司);硅胶 G 预制薄层板(青岛海浪硅胶干燥剂厂);KQ-50B 超声波清洗器(功率:150 W,频率:33 kHz,昆山市超声仪器有限公司);BP121S 电子天平(德国 Sartorius 公司);CY-50B 炒药机(青州市精诚医药装备制造有限公司)。

1.2 试剂

乙腈为色谱纯,水为超纯水,其余试剂均为分析纯;乌头碱对照品(中国食品药品检定研究院,批号:16720-200410,供含量测定用);苯甲酰乌头原碱对照品(成都中医药大学民族医药实验室自制,纯度>98%)。

源,2005,27(3):17.

[5] 魏艳静,卞红磊,俞文静,等. 芝麻素对肝癌 H22 细胞增殖及 H22 荷瘤小鼠肿瘤生长的影响[J]. 中草药,2008,39

△ 基金项目:国家科技支撑计划课题资助(No.2007BAI48B08-6);教育部高等学校博士学科点专项科研基金资助课题(No.20105132120012)

* 硕士研究生。研究方向:民族药、天然产物研究及新药开发。电话:028-87319373。E-mail:kamper1@163.com

通信作者:副教授,博士。研究方向:民族药、天然产物研究及新药开发。E-mail:31649123@qq.com

(8):1 222.

[6] 赵天增.核磁共振氢谱[M].北京:科学出版社,1983:121.

[7] 梁晓天.核磁共振[M].北京:科学出版社,1976:50.

[8] 宁永成.有机化合物结构鉴定与有机波谱学[M].2版.北京:科学出版社,2000:200-218.

[9] 洪山海.光谱解析法在有机化学中的应用[M].北京:科学出版社,1981:7-30.

(收稿日期:2012-04-26 修回日期:2012-07-26)