

文章编号:1001-6880(2018)6-1009-06

茉莉花茎糖类化合物抗氧化活性及其构效关系和作用机理研究

吕龙祥^{1,2}, 黄锁义^{1,3*}, 莫斯锐¹, 杨彩艳^{1,3}¹右江民族医学院 药学院,百色 533000; ²广西中医药大学 研究生学院,南宁 530001;³右江民族医学院 右江流域特色民族药研究广西高校重点实验室,百色 533000

摘要:研究广西茉莉花茎糖类的抗氧化活性。利用大孔树脂吸附结合制备液相色谱技术进行单体分离纯化,根据光谱分析进行结构鉴定。测定所得化合物对DPPH、O₂[·]、OH等自由基的清除能力,还原Fe³⁺能力,与金属离子(Fe²⁺)螯合能力。从广西茉莉花植物茎部位共分离得到4个化合物,分别为Molihuaside A、Sambacoside A、Sambacoside F和Cycloolivil(环橄榄树脂素)。4个化合物在清除DPPH自由基、O₂[·]自由基、OH自由基,还原Fe³⁺能力,与金属离子(Fe²⁺)螯合能力均呈现出较好的活性。4个化合物均为首次从广西茉莉花植物茎部位中分离得到,所具有的抗氧化活性与其所含糖类成分清除自由基、还原Fe³⁺、与金属离子(Fe²⁺)螯合等活性有关,且抗氧化活性与其结构中的羟基数目和位置以及糖苷的空间位阻有关。

关键词:茉莉花茎;化学成分;糖类;抗氧化活性;构效关系;作用机理

中图分类号:R914;TQ461

文献标识码:A

DOI:10.16333/j.1001-6880.2018.6.016

Antioxidant Activity, Structure-Activity Relationship and Action Mechanism of Sugar Compounds in Jasmine Stem

LV Long-xiang^{1,2}, HUANG Suo-yi^{1,3*}, MO Si-rui¹, YANG Cai-yan^{1,3}¹College of Pharmacy, Youjiang Medical University for Nationalities, Baise 533000, China;²School of Graduate Students, Guangxi University of Chinese Medicine, Nanning 530001, China;³Guangxi Colleges and Universities Key Laboratory of the Characteristics of Ethnic Medicine of the Youjiang Valley, Youjiang Medical University for Nationalities, Baise 533000, China

Abstract: To study the antioxidant activity of saccharides in jasmine stem of Guangxi. The separation and purification of the monomers were carried out by macroporous resin adsorption and preparative liquid chromatography. The structures were identified by spectroscopic analysis. The scavenging ability of the compounds against free radicals such as DPPH, O₂[·] and OH was measured, and the ability to reduce Fe³⁺ and chelate with metal ions (Fe²⁺) was determined. Four compounds were isolated from the stems of Guangxi Jasmine plants, namely molihuaside A, sambacoside A, sambacoside F and cycloolivil, respectively. The 4 compounds showed good activity in scavenging DPPH radical, O₂[·] radical, OH radical, reducing Fe³⁺ ability and chelating ability with metal ion (Fe²⁺). Four compounds were isolated for the first time of flowering plant stems from Guangxi jasmine, antioxidant activity has its sugar composition of scavenging free radicals, reducing Fe³⁺, and metal ions (Fe²⁺) on the chelating activity, and antioxidant activity and the structure of the number and position of hydroxyl glucoside and related to the steric hindrance.

Key words: Jasmine stems; chemical composition; polysaccharide; antioxidant activity; structure-activity relationship; action mechanism

茉莉花[*Jasminum sambac* (L.) Ait.]是木犀科茉莉(*Jasminums bac* Aiton)属植物,是一种高级天然香料植物,分布于浙江、江苏、福建、四川、广西、云

南、台湾等地。茉莉花的根、茎、叶、花均有药用价值^[1],味甘苦、淡凉,具有清热解毒、活血散淤、利湿消肿、调经利尿等功效,能有效治疗跌打损伤、急性关节炎、风湿关节酸痛、月经不调、前列腺炎、泌尿系统感染、白带、糖尿病、子宫糜烂、痔疮、疥疮等疾病^[2]。茉莉花的化学成分主要是挥发油、生物碱、萜类、木脂素、脂肪类化合物、糖苷类化合物和黄酮

收稿日期:2017-06-05 接受日期:2018-01-08

基金项目:国家自然科学基金(81160347);广西壮族自治区百色市科学研究与技术开发计划(百科计1001013)

*通信作者 Tel:86-776-2850590;E-mail:huangsuoyi@163.com

类化合物等^[3],化学成分研究仍比较少,且较多集中在挥发油。目前国内外对茉莉花的根、茎和叶等不同部位的化学成分研究更少,说明目前对茉莉花各部位的研究还不深入,各化学成分在植株的分布状况还不是很清楚^[3],生物活性作用物质基础不明确,导致其在食品工业和临床上的应用受到局限。而对茉莉花植物茎部位的单体化学成分未见报道。

本实验以中国广西茉莉花茎为研究对象,对其中的糖类化合物进行提取和分离并进行结构鉴定,探讨抗氧化活性,为进一步研究茉莉花茎的质控、药理、药效和深入的开发研究奠定基础。

1 材料与仪器

1.1 实验材料

广西茉莉花茎采自中国广西南宁市横县,经右江民族医学院韦耀东教授鉴定为广西茉莉花(*Jasminum sambac*)茎。将茉莉花茎清洗干净后于65 ℃条件下烘干,用粉碎机粉碎成粉,过80目筛,备用。

1.2 实验试剂

95%乙醇(AR,成都市科龙化工试剂厂),三氯甲烷(AR,成都市科龙化工试剂厂),石油醚(AR,西陇化工股份有限公司),丙酮(AR,西陇化工股份有限公司),乙醚(AR,成都市科龙化工试剂厂),NaOH(AR,成都市科龙化工试剂厂),HCl(AR,成都市科龙化工试剂厂),正丁醇(AR,成都市科龙化工试剂厂),AB-8大孔吸附树脂(天津市光复精细化工研究所),无水乙醇(AR,成都市科龙化工试剂厂)。DPPH(96%,Sigma公司,美国),Tris(AR,上海山浦化工有限公司),三氯乙酸(AR,成都市科龙化工试剂厂),铁氰化钾(AR,天津市福晨化学试剂厂),邻苯三酚(AR,贵州遵义佳宏化工有限公司),水杨酸(AR,天津博迪化工股份有限公司),氯化亚铁(AR,天津市大茂化学试剂厂),硫酸亚铁(AR,成都市科龙化工试剂厂),磷酸二氢钠(AR,广东台山化工厂),磷酸氢二钠(AR,广东台山化工厂),30% H₂O₂(AR,天津市富宇精细化工有限公司),EDTA(AR,天津市大茂化学试剂厂)。菲啰嗪(98%,上海金穗生物科技有限公司),维生素C片(广东南国药业有限公司)。

1.3 实验仪器

数控超声波清洗器(KQ5200DB,昆山市超声仪器有限公司),植物粉碎机FZ102(上海锐丰仪器仪表有限公司),电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏实验

设备有限公司),旋转蒸发仪(RE-3000A/RE-5210A,上海亚荣生化仪器厂),智能水浴锅(W201,巩义市英峪高科仪器厂),循环水真空泵(SHB-III,广州市星烁仪器有限公司),紫外可见分光光度计(UV-1750,日本岛津),冷冻干燥机(Alpha 1-2,德国Christ),高效液相色谱仪(1260/1290,美国Agilent),核磁共振仪(Bruker 400 MHZ Advance,德国布鲁克),傅里叶红外光谱仪(Nicolet iS5,美国赛默飞),质谱仪(Thermo Scientific Velos Pro,美国赛默飞)。

2 实验方法

2.1 广西茉莉花茎活性成分的提取和分离

取经过预处理的广西茉莉花茎50 g,按液料比为35:1(mL:g)加入蒸馏水,摇匀后置于超声波发生器中,设置温度为50 ℃,时间为40 min,超声功率为180W。四层纱布过滤之后,将残渣再一次按上述方法进行提取,合并两次滤液,用真空泵抽滤,60 ℃条件下旋转蒸发浓缩至约原体积的1/5后离心,取上层清液并加入5倍溶液体积的无水乙醇,置于2 ℃冰箱中12 h后,用真空泵抽滤并收集沉淀,再依次用95%乙醇、无水乙醇、丙酮、乙醚洗涤3次,干燥得茉莉花茎粗多糖M1^[4]。粗多糖M1经Sevag法^[5]5次脱蛋白后,用AB-8大孔吸附树脂脱色处理,分别得到水洗脱部分M2和乙醇洗脱部分M3。M2和M3可以直接用相色谱进行分析和单体的分离。

M2的分析条件为:流动相:50%甲醇水溶液;流动相速率:1 mL/min;仪器型号:Agilent 1290;分析柱:Inertsil ODS-SP,5 μm,4.6 × 250 mm;柱温:30 ℃;检测波长为:230 nm。

M2在保留时间为11.96、23.03、26.98 min时有三个明显的强峰,选择用制备型液相色谱制备这三种单体,制备条件为:流动相:55%甲醇水;流速:10 mL/min,仪器型号:Agilent 1260;制备柱:Shim-pack PRC-ODS(H),5 μm,250 mm × 20 mm I.D.;柱温:30 ℃,得到三个单体化合物:化合物1(21 mg),化合物2(108 mg),化合物3(45 mg)。

M3的分析条件为:流动相:30%甲醇水溶液;流动相速率:1 mL/min;仪器型号:Agilent 1290;分析柱:Inertsil ODS-SP,5 μm,4.6 × 250 mm;柱温:30 ℃;检测波长为:230 nm。

M3中只有在保留时间为9.92 min时有一个较明显的色谱峰。选择用制备型液相色谱制备此单

体,制备条件为:流动相:30% 甲醇水;流速:10 mL/min,仪器型号:Agilent 1260;制备柱:Shim-pack PRC-ODS(H), 5 μm , 250 mm \times 20 mmI. D;柱温:30 $^{\circ}\text{C}$ 。得到化合物4(28 mg)。

2.2 抗氧化活性

2.2.1 四种单体清除 DPPH 自由基能力

从图1可知,四种单体对DPPH自由基的清除能力和剂量关系表现出了明显的正相关关系。随着样品浓度的增大,四种化合物对DPPH自由基的清除能力明显提高。其中 Sambacoside A 和 Sambacoside F 的清除能力非常接近,而 Molihuaside A 的清除能力在约 0.3 mg/mL 之后要弱于 Sambacoside A 和 Sambacoside F。Cycloolivil 则表现出了比较强的清除 DPPH 能力,虽然在低浓度时仍弱于 Vc 的清除能力,但是在高浓度时其清除 DPPH 的能力已经非常接近 Vc。

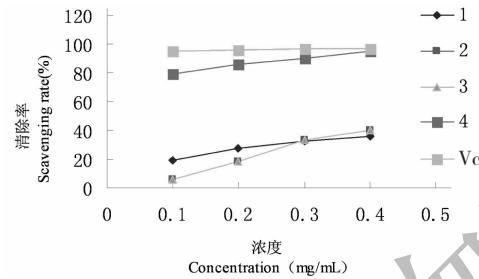


图1 四种单体和Vc对DPPH的清除能力

Fig. 1 Scavenging ability of four monomers and Vc on DPPH

2.2.2 四种单体清除 O_2^- 自由基能力

从图2可知,四种单体对 O_2^- 自由基的清除能力和剂量关系表现出了明显的正相关关系。随着样品浓度的增大,四种化合物对 O_2^- 自由基的清除能力明显提高,其清除能力均强于 Vc。其中 Sambacoside A 和 Sambacoside F 的清除能力最强,同时两者的清除能力也非常接近,Molihuaside A 和 Cycloolivil 的清除能力较弱,Molihuaside A 最弱。

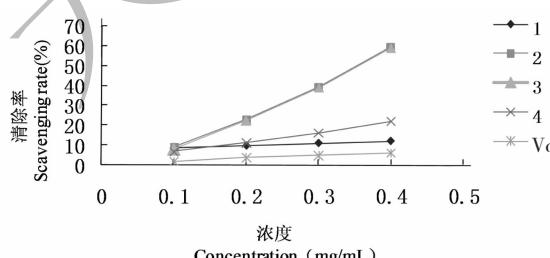


图2 四种单体和Vc对 O_2^- 的清除能力

Fig. 2 Scavenging ability of four monomers and Vc on O_2^-

2.2.3 四种单体清除 $\cdot\text{OH}$ 自由基能力

从图3可知,四种单体对 $\cdot\text{OH}$ 自由基的清除能力和剂量关系表现出了明显的正相关关系。随着样品浓度的增大,四种化合物对 $\cdot\text{OH}$ 自由基的清除能力明显提高,其清除能力均弱于 Vc。并且在实验浓度范围内,四种化合物的清除能力比较接近。

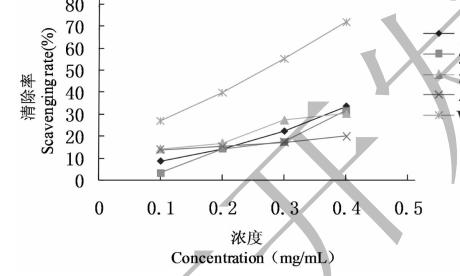


图3 四种单体和Vc对 $\cdot\text{OH}$ 的清除能力

Fig. 3 Scavenging ability of four monomers and Vc on $\cdot\text{OH}$

2.2.4 四种单体的还原能力

从图4可知,随着单体浓度的增大,吸光度值随之增大,说明其还原能力也不断增强。并且 Molihuaside A、Sambacoside A 和 Sambacoside F 的还原能力比较接近,还原能力都较弱。Cycloolivil 却表现出了不错的还原能力,但是在实验的浓度范围内还是要弱于 Vc 的还原能力。

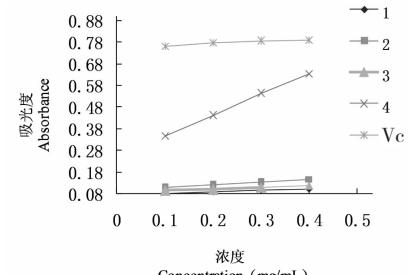


图4 四种单体以及Vc对 Fe^{3+} 的还原能力

Fig. 4 The reduction ability of four monomers and Vc to Fe^{3+}

2.2.5 四种单体和金属离子(Fe^{2+})螯合能力

从图5可知,随着单体浓度的增大,吸光度值随

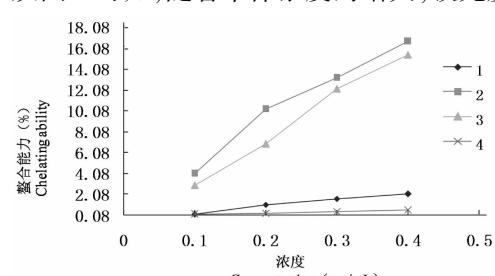


图5 四种单体对 Fe^{2+} 螯合能力

Fig. 5 Chelating ability of four monomers to Fe^{2+}

之增大,说明其螯合能力也不断增强,其中 Sambacoside A 和 Sambacoside F 对 Fe^{2+} 融合能力比较接近,而 Molihuaside A 和 Cycloolivil 对 Fe^{2+} 融合能力则非常弱。

3 结果与讨论

3.1 结构鉴定

化合物 1 淡黄色粉末;分子式为 $\text{C}_{44}\text{H}_{64}\text{O}_{24}$, 分子量为 976.96; ^1H NMR ($\text{CD}_3\text{OD}, 800 \text{ MHz}$) δ : 7.53 (1H, s, H-3), 6.10 (1H, q, $J = 7.2 \text{ Hz}$, H-8), 5.92 (1H, s, H-1), 4.81 (1H, d, $J = 8.0 \text{ Hz}$, H-1'), 3.71 (3H, s, OMe), 1.75 (3H, d, $J = 7.2 \text{ Hz}$, H-10), 1.04 (2H, t, $J = 7.2 \text{ Hz}$, H-6'); ^{13}C NMR ($\text{CD}_3\text{OD}, 200 \text{ MHz}$) δ : 95.1 (C-1), 155.2 (C-3), 109.4 (C-4), 31.9 (C-5), 41.3 (C-6), 173.2 (C-7), 124.8 (C-8), 130.8 (C-9), 13.8 (C-10), 168.6 (C-11), 52.0 (OMe), 100.7 (C-1'), 74.7 (C-2'), 78.4 (C-3'), 71.5 (C-4'), 77.9 (C-5'), 62.8 (C-6'), 44.3 (C-1''), 49.3 (C-2''), 39.6 (C-3''), 34.8 (C-4''), 83.4 (C-5''), 19.1 (C-6''), 68.5 (C-7''), 47.5 (C-8''), 63.1 (C-9''), 61.9 (C-10'')。以上数据与文献^[6]报道基本一致,故确定化合物 1 为 Molihuaside A。

化合物 2 白色粉末;分子式为 $\text{C}_{61}\text{H}_{86}\text{O}_{34}$, 分子量为 1363.32; ^1H NMR ($\text{CD}_3\text{OD}, 800 \text{ MHz}$) δ : 7.53 (1H, s, H-3), 6.10 (1H, q, $J = 7.2 \text{ Hz}$, H-8), 5.93 (1H, s, H-1), 4.80 (1H, d, $J = 8.0 \text{ Hz}$, H-1'), 4.65 (1H, m, H-5''), 3.71 (3H, s, OMe), 2.74 (1H, dd, $J = 14.4, 4.8 \text{ Hz}$, H-6a), 2.65 (1H, dd, $J = 14.4, 4.8 \text{ Hz}$, H-6b), 1.75 (3H, d, $J = 7.2 \text{ Hz}$, H-10), 1.06 (2H, t, $J = 7.2 \text{ Hz}$, H-6'); ^{13}C NMR ($\text{CD}_3\text{OD}, 200 \text{ MHz}$) δ : 95.1 (C-1), 155.2 (C-3), 109.3 (C-4), 31.8 (C-5), 41.3 (C-6), 173.2 (C-7), 124.9 (C-8), 130.6 (C-9), 13.8 (C-10), 168.6 (C-11), 52.0 (OMe), 100.8 (C-1'), 74.7 (C-2'), 78.4 (C-3'), 71.5 (C-4'), 77.9 (C-5'), 62.6 (C-6'), 44.1 (C-1''), 49.3 (C-2''), 40.2 (C-3''), 34.8 (C-4''), 83.1 (C-5''), 19.0 (C-6''), 68.1 (C-7''), 44.3 (C-8''), 65.7 (C-9''), 60.9 (C-10'')。以上数据与文献^[7]报道基本一致,故确定化合物 2 为 Sambacoside F。

化合物 3 白色粉末;分子式为 $\text{C}_{61}\text{H}_{86}\text{O}_{34}$, 分子量为 1363.32; ^1H NMR ($\text{CD}_3\text{OD}, 800 \text{ MHz}$) δ : 7.53

(1H, s, H-3), 6.10 (1H, q, $J = 7.2 \text{ Hz}$, H-8), 5.93 (1H, s, H-1), 4.81 (1H, d, $J = 8.0 \text{ Hz}$, H-1'), 4.65 (1H, m, H-5''), 3.71 (3H, s, OMe), 2.74 (1H, dd, $J = 14.4, 4.8 \text{ Hz}$, H-6a), 2.65 (1H, dd, $J = 14.4, 4.8 \text{ Hz}$, H-6b), 1.75 (3H, d, $J = 7.2 \text{ Hz}$, H-10), 1.06 (2H, t, $J = 7.2 \text{ Hz}$, H-6''); ^{13}C NMR ($\text{CD}_3\text{OD}, 200 \text{ MHz}$) δ : 95.2 (C-1), 155.2 (C-3), 109.3 (C-4), 31.9 (C-5), 41.3 (C-6), 173.2 (C-7), 124.9 (C-8), 130.8 (C-9), 13.8 (C-10), 168.6 (C-11), 52.0 (OMe), 100.9 (C-1'), 74.7 (C-2'), 78.4 (C-3'), 71.5 (C-4'), 77.9 (C-5'), 62.8 (C-6'), 44.2 (C-1''), 49.3 (C-2''), 39.9 (C-3''), 34.7 (C-4''), 83.2 (C-5''), 19.0 (C-6''), 68.2 (C-7''), 44.3 (C-8''), 62.4 (C-9''), 64.3 (C-10'')。以上数据与文献^[7,8]报道基本一致,结合文献^[6,8]确定化合物 3 为 Sambacoside A。

化合物 4 白色晶体;分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_7$, 分子量为 376.40; ^1H NMR ($\text{CD}_3\text{OD}, 800 \text{ MHz}$) δ : 6.75 (1H, d, $J = 8.0 \text{ Hz}$, H-5'), 6.69 (1H, d, $J = 1.6 \text{ Hz}$, H-2'), 6.65 (1H, dd, $J = 8.0, 1.6 \text{ Hz}$, H-5'), 6.62 (1H, s, H-8), 6.17 (1H, s, H-5), 4.02 (1H, d, $J = 12.0 \text{ Hz}$, H-4), 3.83 (1H, dd, $J = 16.8, 5.6 \text{ Hz}$, H-3aa), 3.79 (3H, s, OMe), 3.78 (1H, d, $J = 5.4 \text{ Hz}$, H-2aa), 3.77 (3H, s, OMe), 3.58 (1H, d, $J = 11.2 \text{ Hz}$, H-2ab), 3.55 (1H, dd, $J = 11.2, 4.0 \text{ Hz}$, H-3ab), 3.20 (2H, d, $J = 16.8 \text{ Hz}$, H-1), 2.03 (1H, dd, $J = 11.2, 2.4 \text{ Hz}$, H-3); ^{13}C NMR ($\text{CD}_3\text{OD}, 200 \text{ MHz}$) δ : 40.4 (C-1), 75.4 (C-2), 69.8 (C-2a), 48.0 (C-3), 61.3 (C-3a), 45.3 (C-4), 117.8 (C-5), 145.7 (C-6), 147.9 (C-7), 113.4 (C-8), 126.9 (C-9), 134.0 (C-10), 138.9 (C-1'), 114.3 (C-2'), 149.6 (C-3'), 146.5 (C-4'), 116.5 (C-5'), 124.0 (C-6'), 56.9 (OMe), 56.8 (OMe)。以上数据与文献^[9]报道基本一致,确定化合物 4 为环橄榄树脂素。

化合物 1~4 的化学结构式如图 6。

3.2 讨论

3.2.1 四种单体清除 DPPH 自由基的机理

李铉军^[10]等采用电化学法、光谱法和质谱分析法研究维生素 C 对 DPPH 自由基的清除机理,发现 DPPH 在溶液中是以自由基形态和含 N-N 双键的高度共轭结构的正离子形态(DPPH^+)存在,并且维生

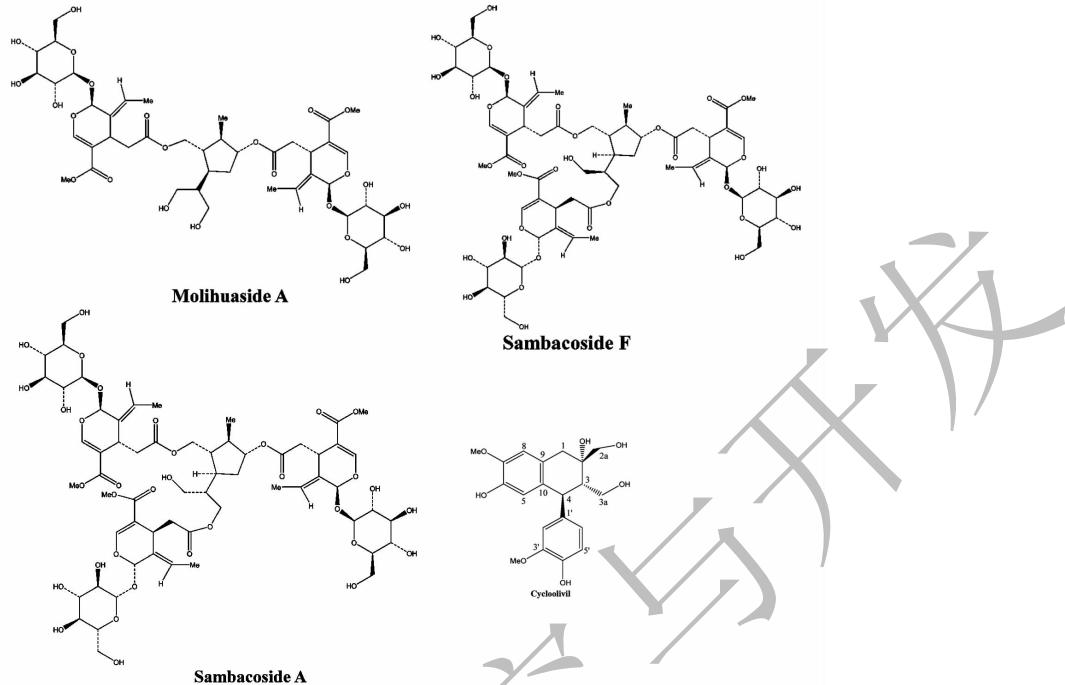


图 6 化合物 1~4 的化学结构

Fig. 6 Chemical structures of compound **1-4**

素 C 对两种形态的都有清除作用。

从图 1 分析可知,从广西茉莉花茎中分得的四种单体化合物对 DPPH 自由基的清除能力大不相同。虽然四种化合物单体清除 DPPH 自由基的能力和剂量表现出了明显的正相关关系,但是 Cycloolivil 和 Vc 对 DPPH 自由基表现出了很强的清除能力,而 Molihuaside A、Sambacoside A 和 Sambacoside F 所表现出来的清除能力一般。其原因可能是 Cycloolivil 和 Vc 同时发生了两种机制的反应,即同时与 DPPH 和 $DPPH^+$ 发生了氧化还原反应,而 Molihuaside A、Sambacoside A 和 Sambacoside F 只是发生了其中一种机制的反应,或者 Molihuaside A、Sambacoside A 和 Sambacoside F 也都同时发生了两种机制的反应,但是由于空间构型、分子空间排列等原因,未能很好的把电子和质子传递给 DPPH 自由基,使得两种反应中的一种或者两种都没有反应完全,而 Vc 和 Cycloolivil 由于简单的空间构型和裸露在外的羟基和醛基,都能够很好的传递出电子和质子给 DPPH 自由基,故而表现出很强的清除能力。

3.2.2 四种单体清除 O_2^- 自由基的机理

O_2^- 自由基是人体内产生的活性氧自由基,能引发体内脂质过氧化,加快机体的衰老过程,并可诱发心血管疾病、癌症等,严重危害人体健康,人体通

过超氧化物歧化酶(SOD)将其转化成过氧化氢和氧气以达到消除的目的。 O_2^- 自由基很稳定,寿命很强,所以危害也就更大。 O_2^- 自由基可以接受一个质子形成氢过氧自由基(HO_2^-),过氧自由基(HO_2)是比 O_2^- 自由基更强的还原剂和氧化剂,但是不稳定,寿命短,易被清除^[11,12]。

从图2分析可知,从广西茉莉花茎中分得的四种单体化合物对 O_2^- 自由基的清除能力大不相同。虽然四种化合物单体清除 O_2^- 自由基的能力和剂量表现出了明显的正相关关系,但是Molihuaside A 和 Cycloolivil 和 Vc 对 O_2^- 自由基的清除能力要弱于 Sambacoside A 和 Sambacoside F。这可能是由于 Sambacoside A 和 Sambacoside F 分子上的活泼羟基要多于 Molihuaside A、Cycloolivil 和 Vc,能更容易传递出质子使 O_2^- 自由基转化成 HO_2^- 继而湮灭。

3.2.3 四种单体清除·OH自由基的机理

H_2O_2 与 Fe^{2+} 混合产生 $\cdot \text{OH}$, $\cdot \text{OH}$ 与在水杨酸发生化学反应并产生有色物质, 该物质在 510 nm 下有最大吸收峰, 该原理通常用来测定 $\cdot \text{OH}$ 的清除率。冯慧萍^[13]等采用光谱法、电化学法和质谱分析法对 $\cdot \text{OH}$ 自由基与水杨酸反应的机理进行研究, 认为该反应的中间产物是紫色的高分子自由基。

最终产物是二羟基苯甲酸,或者是加成反应和加聚反应同时进行。

从图3分析可知,在实验浓度范围内,四种化合物单体清除·OH自由基的能力剂量表现出了明显的正相关关系,清除能力也都非常接近,但均要弱于Vc。其反应机理应该是碳氢链上的氢原子可以与·OH自由基结合生成水,从而达到清除的目的。而四种单体在实验浓度范围内表现出的清除·OH自由基能力较为接近的原因,则是与四种化合物的分子量、分子中活泼氢原子数量以及活泼氢原子的位置有关。

3.2.4 四种单体还原Fe³⁺的机理

还原力的测定是检验样品是否是良好的电子供应者,还原力强的样品应为良好的电子供应者。

对比图1和图4可知,四种化合物单体以及Vc对DPPH自由基的清除能力和其还原能力的强弱表现出了一致性,由此可推测,这两种反应的机理可能相同,即Vc和Cycloolivil由于简单的空间构型和裸露在外的羟基和醛基,都能够很好的传递出电子和质子给DPPH自由基或者Fe³⁺,故而表现出较强的清除能力或者还原能力,而Molihuaside A、Sambacoside A和Sambacoside F由于空间构型、分子空间排列等原因,未能很好的把电子和质子传递给DPPH自由基或者Fe³⁺,故而清除能力或者还原能力较弱。

3.2.5 四种单体螯合Fe²⁺的机理

许多抗氧化剂通过与过渡金属配位螯合来阻止金属在细胞中催化自由基的产生,从而起到间接的抗氧化抵御的作用。从图5可知,从广西茉莉花茎中分得的四种化合物螯合Fe²⁺的能力和剂量表现出了明显的的正相关关系,但是它们对Fe²⁺的螯合能力并不一致,其中Sambacoside A和Sambacoside F对Fe²⁺的螯合能力比较接近,强于Molihuaside A和Cycloolivil。螯合能力的强弱应该与分子的空间结构有关。

参考文献

1 Zhu LF(朱亮锋),Lu BY(陆碧瑶),Li BL(李宝灵),et al.

- Aromatic plants and their chemical constituents [M]. Haikou:Hainan Press,1993:35.
- 2 Wang YF(王永飞). Cultivation and utilization of *Mirabilis mirabilis*[J]. *Agric Technol* (农业与技术),2005,25(5):83-101.
 - 3 Huang FF(黄芳芳),Xu GH(徐桂花),Chen QB(陈全斌). Bibliometric analysis of jasmine research literature[J]. *Popular Sci Technol*(大众科技),2007,7:138-139.
 - 4 Pan TQ(潘廷启),Wen QT(文全泰),Yan ZD(颜祖弟),et al. Study on methods of purifying polysaccharides in Jasmine Sabac stems and its antioxidant effect[J]. *Chem World*(化学世界),2013,54:201-203.
 - 5 Wu LJ(吴立军). Natural pharmaceutical chemistry(天然药物化学)[M]. Beijing: People's Medical Press,2007:104-105.
 - 6 Zhang YJ,Liu YQ,Pu XY,et al. Iridoidal glycosides from *Jasminum sambac*[J]. *Phytochemistry*,1995,38:899-903.
 - 7 Tanahashi T,Nagakura N. Sambacosides A,E and F, novel tetrameric iridoid glucosides from *Jasminum sambac*[J]. *Tetrahedr Lett*,1988,29:1793-1796.
 - 8 Shen YC,Chen CF,Gao JJ,et al. Secoiridoids glycosides from some selected *Jasminum* spp[J]. *J Chin Chem Soc*,2000,47:367-372.
 - 9 Wahab Sab BA,Jacob J,Manjunath GG,et al. Cycloolivil, a lignan from the roots of *Stereospermum suaveolens* [J]. *Pharmacognosy Res*,2015,7(1):45-48.
 - 10 Li XJ(李铉军),Cui SY(崔胜云). DPPH radical scavenging mechanism of ascorbic acid [J]. *Food Sci* (食品科学),2011,32(1):86-90.
 - 11 Li ZX(李志孝),Huang CG(黄成钢). Chemical structure and *in vitro* antioxidant activity of asparagine [J]. *Acta Pharm Sin* (药学学报),2000,35(5):358-362.
 - 12 Volpi N,Tarugi P. Influence of chondroitin sulfate charge density,sulfate group position, and molecular mass on Cu²⁺-mediated oxidation of human low-density lipoproteins: effect of normal human plasma-derived chondroitin sulfate[J]. *J Biochem*,1999,125:297-304.
 - 13 Feng HP(冯慧萍),Li YC(李亦聪). Investigation on reaction kinetics of salicylic acid and hydroxyl radical[J]. *Chin J Spectrosc Labor* (光谱实验室),2009,26:931-938.