

三七中达玛烷型人参皂苷的核磁共振碳谱学特征

杨孔^{1#}, 吴涛^{1#}, 甘浩鑫¹, 杨雅琳¹, 冯阳¹, 李海舟¹, 杨崇仁², 王以静³, 许敏^{1*}¹昆明理工大学生命科学与技术学院, 昆明 650500;²中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源可持续利用国家重点实验室, 昆明 650201;³云南省元江县林业和草原局种苗工作站, 元江 653300

摘要:达玛烷型人参皂苷类化合物是五加科人参属药用植物人参、西洋参和三七主要活性成分之一, 具有结构类型多样, 活性显著的特点。迄今为止, 已经从人参属植物中分离鉴定超过 200 个达玛烷型人参皂苷类化合物, 主要包括原人参二醇型、原人参三醇型和 C-17 位侧链发生变化的达玛烷型三萜, 生物活性主要涉及抗阿尔兹海默症、抗血栓、增强免疫力、改善心脑血管缺血等。本文以熟三七中分离得到的代表性人参皂苷为例, 探讨达玛烷型人参皂苷类化合物的核磁共振碳谱学特征, 为应用核磁共振碳谱对达玛烷型人参皂苷类成分进行结构鉴定提供参考。

关键词:人参皂苷, 三七, 核磁共振碳谱学特征

中图分类号: R284. 2

文献标识码: A

文章编号: 1001-6880(2021) Suppl-0060-11

DOI: 10. 16333/j. 1001-6880. 2021. S. 008

¹³C NMR characteristics of ginsenosides from *Panax notoginseng*YANG Kong^{1#}, WU Tao^{1#}, GAN Hao-xin¹, YANG Ya-lin¹,FENG Yang¹, LI Hai-zhou¹, YANG Chong-ren², WANG Yi-jing³, XU Min^{1*}¹Faculty of Life Science and Technology, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China;²State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650201, China;³Seedling Workstation of Forestry and Grassland Bureau of Yuanjiang County, Yuanjiang 653300, China

Abstract: Ginsenosides with structural diversity and potential biological activities are one of the main chemical components of *Panax* spp. To date, more than 200 ginsenosides have been isolated and identified, including protopanaxadiol and protopanaxatriol, and so on. The biological activities of ginsenosides are mainly related to anti-Alzheimer's disease, anti-thrombosis, enhance immunity, improve heart and brain ischemia. Herein, the ginsenosides from steamed root of *Panax notoginseng* were taken as an example to conclude the rule for structure determination of ginsenosides by ¹³C NMR data.

Key words: ginsenosides; *Panax notoginseng*; NMR spectroscopic characteristics

人参皂苷(ginsenosides, GS)类化合物是五加科人参属植物人参、西洋参和三七的主要活性成分之一^[1]。人参皂苷类化合物的骨架类型多样主要涉及达玛烷型、奥克梯醇型、齐敦果酸型等。其中, 奥克梯醇型和齐敦果酸型人参皂苷主要从人参和西洋参中分离得到, 在三七中鲜有报道^[2]。达玛烷型人参皂苷类化合物是人参属植物中的主要活性成

分之一。人参属植物中的达玛烷型人参皂苷类化合物的苷元主要涉及三种结构类型, 20(S)-原人参二醇, 20(S)-原人参三醇以及 C-17 位侧链发生变化的达玛烷型三萜(见图 1)。糖链主要有葡萄糖、鼠李糖、木糖和阿拉伯糖等端基与苷元 3 位、6 位或 20 位通过氧苷键连接形成^[3,4], 内侧糖主要为葡萄糖, 外侧糖大多连接在内侧葡萄糖的 2 位, 少数连接于内侧葡萄糖的 6 或 4 位, 形成 3 位和 20 位或 6 位和 20 位配糖化的双糖链皂苷。炮制后的三七和人参中的主要皂苷类成分是 C-17 位侧链发生变化, 3 位或 6 位连糖的单糖链的达玛烷型三萜。

迄今为止, 已经从人参属植物中分离鉴定超过

收稿日期: 2019-12-18 接受日期: 2020-08-19

基金项目: 云南省科技厅重点新产品开发项目(2016BC013); 昆明理工大学学术青蓝人才项目(1407840012)

* 通信作者 Tel: 86-871-65920570; xumin8121@hotmail.com

共同第一作者

200 个达玛烷型人参皂苷类化合物^[5,6]。研究表明达玛烷型人参皂苷类化合物具有抗阿尔兹海默症、抗血栓、增强免疫力、改善心脑血管缺血、抗肿瘤等生物活性^[7]。例如,人参皂苷 Rh₁ 具有显著抗肿瘤活性^[8];三七皂苷 R1 可以通过减轻氧化应激来改善痴呆小鼠的学习和记忆能力^[9];三七皂苷 Rb₁ 通过上调脑源性神经营养因子和下调 tau 蛋白表达来改善阿尔茨海默病^[10];人参皂苷 Rg₁ 可通过降低磷酸化 Tau 蛋白表达水平,改善胆碱乙酰转移酶活性,减少神经原纤维缠结的形成,通过调节胆碱能功能发

挥抗痴呆作用^[11];人参皂苷 Re 是一种活性药物,可以改善老年痴呆症(AD)的症状^[12];人参皂苷 Rg₂ 通过调节 PI3K/Akt 信号通路对 A β ₂₅₋₃₅ 诱导的 PC12 细胞凋亡显示保护作用^[13]等。前期,已经有大量综述报道了三七、人参或西洋参中的皂苷类成分及其生物活性^[6,14,15]。本文以我们从熟三七中分离到的代表性的达玛烷型人参皂苷为例,探讨达玛烷型人参皂苷类化合物的核磁共振碳谱的特征,为应用核磁共振碳谱对达玛烷型人参皂苷类成分进行结构鉴定提供参考。

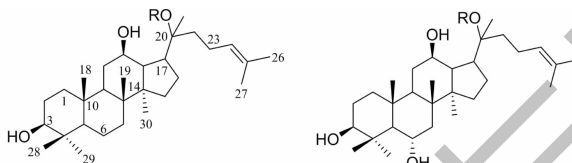


图 1 原人参二醇(左)和原人参三醇(右)的结构式

Fig. 1 Structures of protopanaxadiol (left) and protopanaxatriol (right)

1 材料与方法

1.1 材料

三七 *Panax notoginseng* (Burk.) F. H. Chen 的干燥根和根茎,于 2015 年 9 月采自云南文山州。三七样品标本存放于昆明理工大学生命科学与技术学

院天然药物化学生物学课题组。本文以我们从蒸制 16 h 炮制的熟三七中分离得到的 17 个转化达玛烷型人参皂苷(1~17,见图 2)和研究者发现的代表性的达玛烷型人参皂苷类化合物的核磁信息谱图为例进行分析。

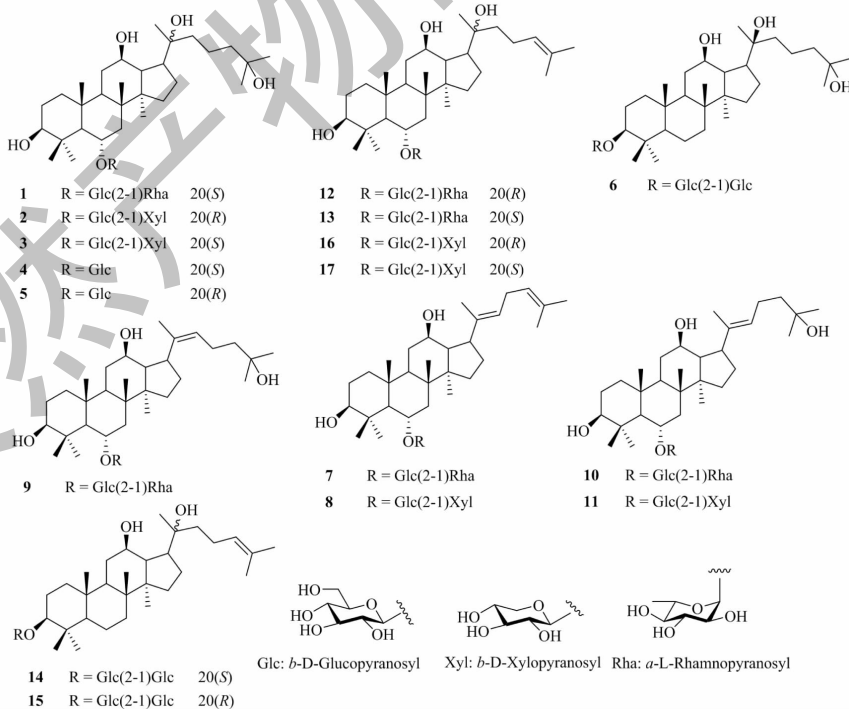


图 2 熟三七中分离得到的 17 个化合物

Fig. 2 The chemical structures of compounds 1-17 from *P. notoginseng*

1.2 仪器与设备

一维核磁共振谱 Bruker AVANCE III-HD 光谱仪(600 MHz, Bruker Bio Spin, 瑞士), δ 表示化学位移(单位 ppm)。

2 结果

从熟三七中分离得到的 17 个转化达玛烷型人参皂苷, 通过核磁信息谱图和相关文献对比鉴定为^[16-19] $3\beta, 12\beta, 20(S), 25$ -tetrahydrodammaran-6- O - α - L -rhamnopyranosyl-(1-2)- β - D -glucopyranoside (**1**)、 $3\alpha, 12\alpha, 20(R), 25$ -tetrahydrodammarane-6- O - α - D -xylopyranosyl-(1-2)- β - D -glucopyranoside (**2**)、 $3\alpha, 12\alpha, 20(S), 25$ -tetrahydrodammarane-6- O - α - D -xylopyranosyl-(1-2)- β - D -glucopyranoside (**3**)、25-hydroxyl-20(S)-ginsenoside Rh₁ (**4**)、25-hydroxyl-20(R)-ginsenoside Rh₁ (**5**)、 $12\beta, 20(S), 25$ -tetrahydrodammarane-3- O - β - D -glucopyranoside-(1-2)- β - D -glucopyranoside (**6**)、 $3\beta, 12\beta$ -dihydroxydammar-(E)-20(22), 24-diene-6- O - α - L -rhamnopyranosyl-(1-2)- β - D -glucopyranoside (**7**)、 $3\beta, 12\beta$ -dihydroxydammar-(E)-20(22), 24-diene-6- O - β - D -xylopyranosyl-(1-2)- β - D -glucopyranoside (**8**)、 $3\beta, 12\beta, 25$ -tetrahydrodammaran-(Z)-20(22)-6- O - α - L -rhamnopyranosyl-(1-2)- β - D -glucopyranoside (**9**)、 $3\beta, 12\beta, 25$ -tetrahydrodammaran-(E)-20(22)-6- O - α - L -rhamnopyranosyl-(1-2)- β - D -glucopyranoside (**10**)、 $3\beta, 12\beta, 25$ -tetrahydrodammaran-(E)-20(22)-6- O - β - D -

xylopyranosyl-(1-2)- β - D -glucopyranoside (**11**)、20(R)-ginsenoside Rg₂ (**12**)、20(S)-ginsenoside Rg₂ (**13**)、20(S)-ginsenoside Rg₃ (**14**)、20(R)-ginsenoside Rg₃ (**15**)、20(R)-notoginsenoside R₂ (**16**)、20(S)-notoginsenoside R₂ (**17**) (见图 2)。

3 达玛烷型人参皂苷类化合物的特征碳信号

3.1 达玛烷型人参皂苷苷元的特征碳信号

达玛烷型人参皂苷苷元主要是以原人参二醇型和原人参三醇型构成, 存在典型的甲基碳信号(图 3)。此外, 糖基链接在苷元的 C-3 和 C-6 位的化学位移存在差异, 变化规律见表 1。苷元 C-3 和 C-6 位的化学位移在碳谱图中的位置如图 4 所示。

3.2 C-17 侧链的特征碳信号

达玛烷型人参皂苷类化合物 C-17 侧链变化主要是双键和羟基的数量及位置的不同。通常 C-20、C-21 位为双键时, 碳化学位移值分别在 δ_c 155 和 108 左右; C-20、C-22 位为双键时, 碳化学位移值分别在 δ_c 139 和 125(10) 左右; C-22、C-23 位为双键时, 碳化学位移值分别在 δ_c 141 和 128 左右(见图 5); C-23、C-24 位为双键时, 碳化学位移值分别在 δ_c 126 和 138 左右; C-24、C-25 位为双键时, 碳化学位移值分别在 δ_c 126 和 131(13) 左右; C-25、C-26 位为双键时, 碳化学位移值分别在 δ_c 146 和 114 左右。C-20、C-22 位为双键和 C-23、C-24 位为双键时, 碳化学位移值分别在 δ_c 157.0、124.0 和 140.5、128.5 左右; C-22、C-23 位为双键和 C-24、C-25 位为双键时,

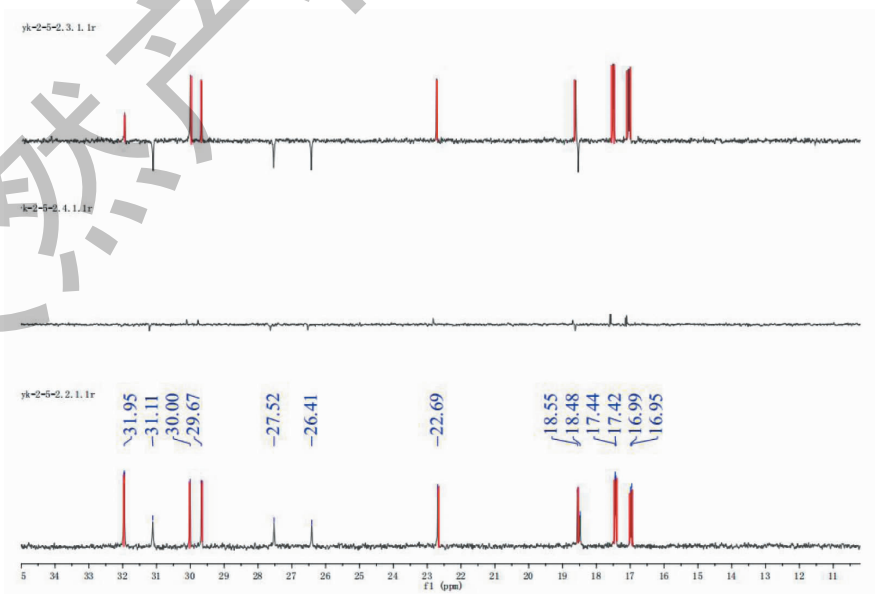
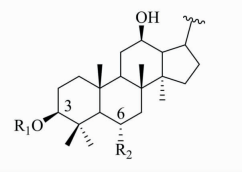


图 3 化合物 1 的核磁共振碳谱信号特征(红色为甲基信号特征)

Fig. 3 Characteristic ¹³C NMR signals (in red color) of methyl in compound 1

表 1 3 位或 6 位的核磁共振碳谱信号特征归纳总结

Table 1 ^{13}C NMR spectroscopic data for C-3 and C-6

基本母核 Skeleton	R_1, R_2	C-3 δ_c (ppm)	C-6 δ_c (ppm)
	$R_1 = \text{H}$		
	$R_2 = \text{OGlc}$	78.4	79.5
	$R_2 = \text{OGlc}(2-1)\text{Glc}$	78.6	80.3
	$R_2 = \text{OGlc}(4-1)\text{Glc}$	78.7	79.6
	$R_2 = \text{OGlc}(6-1)\text{Glc}$	78.4	79.1
	$R_2 = \text{OGlc}(2-1)\text{Xyl}$	78.6	79.3
	$R_2 = \text{OGlc}(2-1)\text{Rha}$	78.3	73.9
	$R_2 = \text{H}$		
	$R_1 = \text{Glc}$	78.8	18.8
	$R_1 = \text{Glc}(2-1)\text{Glc}$	88.8	18.3
	$R_1 = \text{Glc}(2-1)\text{Xyl}$	89.4	18.9
	$R_1 = \text{Glc}(2-1)\text{Glc}(2-1)\text{Xyl}$	88.7	18.3

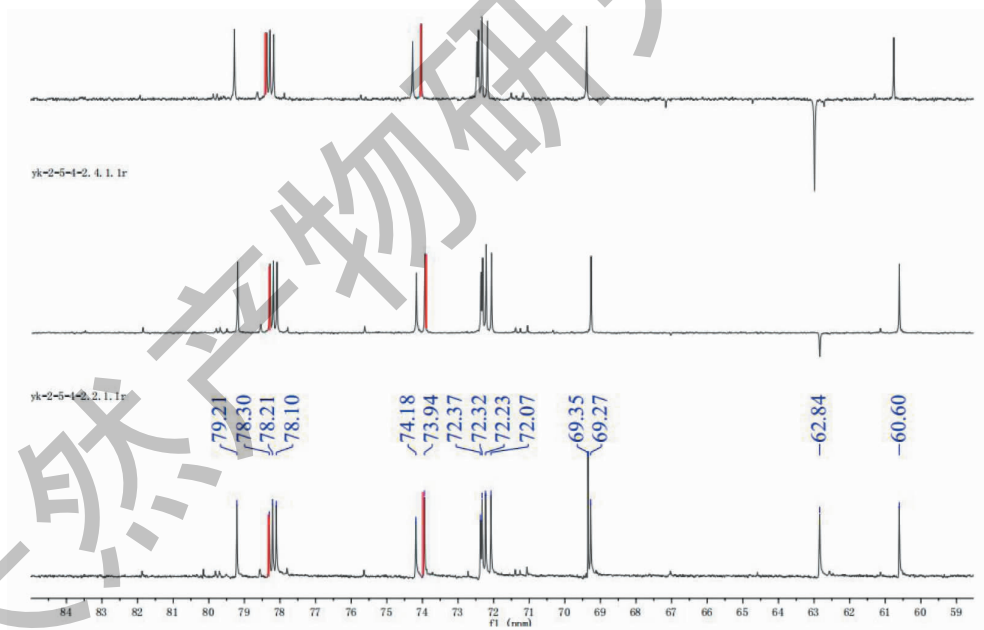


图 4 化合物 10 的核磁共振碳谱信号特征(红色为 3 位或 6 位的碳谱信号特征)

Fig. 4 Characteristic ^{13}C NMR signals (in red color) of C-6 and C-3 in compound 10

碳化学位移值分别在 δ_c 137.0、126.5 和 126.5、134.0 左右。C-20、C-22 位为反式双键时, C-21 位甲基碳信号化学位移在 δ_c 13(11) 左右; C-20、C-22 位为顺式双键时, C-21 位甲基碳信号化学位移在 δ_c 20(9) 左右。

羟基取代时, 相连碳的碳信号化学位移在 δ_c

68.0 ~ 80.0 左右。C-20 位羟基取代时, 碳化学位移在 δ_c 73.0(4) 左右; C-25 位羟基取代时, 碳化学位移在 δ_c 69.0(5) 左右; C-24、C-25 位羟基取代时, 碳化学位移值分别在 δ_c 79.0 和 72.0 左右; C-23、C-24、C-25 位羟基取代时, 碳化学位移值分别在 δ_c 68.0、80.0、73.0 左右。过氧羟基取代时, 相连碳的

碳信号化学位移在 δ_c 80 ~ 90.0 左右。C-17 侧链有羰基时,羰基碳的碳信号化学位移在 δ_c 196.0 左右。C-24、C-25 位形成三元氧环时,碳化学位移值分别

在 δ_c 67.0 和 58.0 左右。通过 Gu 等^[20] 分离得到的达玛烷型人参皂苷类化合物,总结达玛烷型人参皂苷 C-17 侧链的碳信号化学位移变化规律(见表 2)。

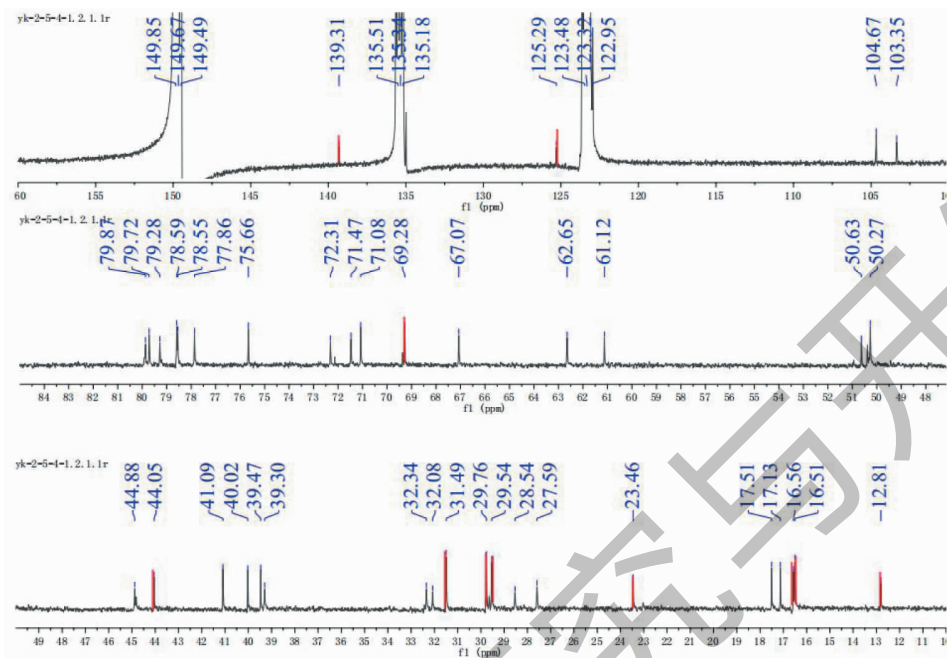


图 5 化合物 11 的核磁共振碳谱信号特征(红色为 C-17 侧链信号特征)

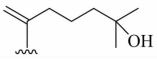
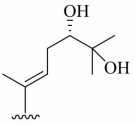
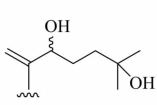
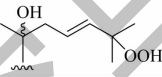
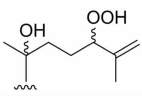
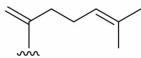
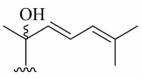
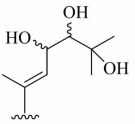
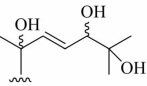
Fig. 5 Characteristic ^{13}C NMR signals (in red) of C-17 side chain in compound 11

表 2 C-17 侧链碳谱信号特征

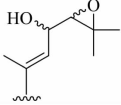
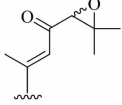
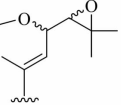
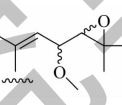
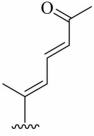
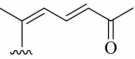
Table 2 Characteristic ^{13}C NMR signals of C-17 side chain

C-17 位侧链结构 Structure of C-17 side chain	No.	δ_c (ppm)	C-17 位侧链结构 Structure of C-17 side chain	No.	δ_c (ppm)
	20	73.0		20	83.4
	21	22.8		21	22.5
	22	43.3		22	36.3
	23	22.6		23	23.3
	24	126.1		24	126.0
	25	130.8		25	131.1
	26	25.8		26	25.8
	27	17.7		27	17.8
	20	139.2		20	73.3
	21	12.7		21	22.8
	22	125.2		22	44.0
	23	23.3		23	19.1
	24	43.9		24	45.6
	25	69.1		25	69.7
	26	29.4		26	29.9

续表 2 (Continued Tab. 2)

C-17 位侧链结构 Structure of C-17 side chain	No.	δ_c (ppm)	C-17 位侧链结构 Structure of C-17 side chain	No.	δ_c (ppm)
	27	29.6		27	30.2
	20	155.8		20	141.3
	21	109.9		21	13.2
	22	35.2		22	123.8
	23	22.9		23	32.1
	24	44.3		24	79.1
	25	69.4		25	72.4
	26	30.4		26	26.7
	27	30.4		27	26.3
	20	160.2		20	74.1
	21	110.6		21	22.9
	22	77.6		22	46.8
	23	31.8		23	127.3
	24	41.1		24	138.4
	25	69.4		25	81.7
	26	30.3		26	25.7
	27	29.8		27	25.6
	20	155.8		20	73.3
	21	108.5		21	27.6
	22	34.1		22	40.1
	23	27.2		23	27.2
	24	125.6		24	90.8
	25	131.3		25	146.9
	26	26.1		26	113.6
	27	18.7		27	18.1
	20	140.2		20	74.6
	21	13.6		21	30.1
	22	124.3		22	136.8
	23	27.9		23	126.6
	24	124.3		24	126.6
	25	131.7		25	133.9
	26	26.1		26	26.3
	27	18.8		27	18.6
	20	74.1		20	142.0
	21	28.8		21	15.4
	22	136.1		22	127.7
	23	130.3		23	69.0
	24	80.1		24	80.8
	25	72.7		25	73.6

续表 2 (Continued Tab. 2)

C-17 位侧链结构 Structure of C-17 side chain	No.	δ_c (ppm)	C-17 位侧链结构 Structure of C-17 side chain	No.	δ_c (ppm)
	26	27.0		26	28.6
	27	25.6		27	27.1
	20	143.0		20	167.9
	21	13.7		21	17.7
	22	124.7		22	120.9
	23	68.6		23	196.4
	24	68.7		24	67.0
	25	58.4		25	61.1
	26	25.2		26	25.2
	27	20.1		27	19.1
	20	146.9		20	147.4
	21	14.4		21	21.3
	22	120.7		22	121.1
	23	78.4		23	77.7
	24	67.1		24	67.1
	25	57.8		25	58.0
	26	25.4		26	25.5
	27	20.4		27	20.4
	20	156.8		20	157.5
	21	14.8		21	21.3
	22	123.7		22	123.7
	23	140.5		23	140.8
	24	128.5		24	128.6
	25	198.1		25	198.4
	26	27.1		26	27.1
	27			27	

3.3 糖基的端基碳原子特征碳信号

达玛烷型人参皂苷类化合物中,常见的糖基主要为葡萄糖基、木糖基、鼠李糖基、呋喃型阿拉伯糖基、吡喃阿拉伯糖基等。糖基的种类、数目及连接位置的不同,端基碳原子化学位移值有差别。糖基的端基碳原子信号特征,我们通过大量文献^[21-24]总结了人参皂苷类化合物糖基的碳原子特征信号(见表3)。

3.3.1 糖基数目和苷化位置的确定

在核磁共振碳谱中,糖基的端基碳原子的化学位移在 δ_c 98.0 ~ 109.0 左右,可以结合氢谱中端基氢,确定达玛烷型人参皂苷中糖基的数目。此外,达玛烷型人参皂苷的内侧糖通常为葡萄糖,所以可以通过葡萄糖端基碳的信号确定糖基的连接位置。例

如葡萄糖基与苷元的 C-3 位和 C-6 位相连时,糖端基碳原子化学位移在 δ_c 106.0(4) 左右;若与苷元 C-20 位相连时葡萄糖端基碳原子化学位移在 δ_c 98.0 左右。

3.3.2 糖基种类的确定

在达玛烷型人参皂苷类化合物中常见的糖基可以通过特征碳的核磁碳谱数据来确定糖的种类。例如葡萄糖 C-6 位化学位移在 δ_c 62.0 ~ 63.0(6) 左右;木糖 C-2 位化学位移在 δ_c 75.0 ~ 76.0(17) 左右;鼠李糖 C-6 位甲基化学位移在 δ_c 18.5(13) 左右;呋喃型阿拉伯糖 C-2、C-4 位化学位移分别在 δ_c 74.0 和 71.0 左右;吡喃型阿拉伯糖 C-2、C-4 位化学位移分别在 δ_c 72.5 和 70.0 左右。

3.3.3 糖基连接顺序的确定

糖基与糖基之间的连接顺序,对达玛烷型人参皂苷类化合物的碳信号化学位移影响较大。一般情况,内侧糖基多为葡萄糖基,外侧糖基主要有葡萄糖基、木糖基、鼠李糖基、呋喃型阿拉伯糖基和吡喃型阿拉伯糖基等。内侧糖基与外侧糖基连接的位置不同,糖基端基碳的化学位移有显著差异。当糖链连接在达玛烷型人参皂苷元的 C-3 或 C-6 位时,如糖链为葡萄糖(2-1)葡萄糖时,糖端基碳原子的化学位移分别在 δ_c 105.0、和 106.0(6)左右;葡萄糖(4-1)葡萄糖,糖端基碳原子的化学位移分别在 δ_c 105 和 103 左右;葡萄糖(6-1)葡萄糖,糖端基碳原子的化学位移分别在 δ_c 106.0 和 101.0 左右。此外,不

同种类的外侧糖也会影响端基碳原子的化学位移值,如糖链为葡萄糖(2-1)木糖时,糖端基碳原子的化学位移分别在 δ_c 103.0 和 104.5(16)左右;葡萄糖(2-1)鼠李糖,糖端基碳原子的化学位移分别在 δ_c 101.0 和 102.0(12)左右。但是,有趣的是 C-3 或 C-6 位鲜有葡萄糖(6-1)呋喃阿拉伯糖或葡萄糖(6-1)吡喃阿拉伯糖的糖链报道。通常该糖链主要连接在达玛烷型人参皂苷元的 C-20 位,如为葡萄糖(6-1)呋喃阿拉伯糖糖链时,糖端基碳原子的化学位移分别在 δ_c 98.0 和 104.5 左右;糖端基碳原子的化学位移分别在 δ_c 98.0 和 106.0 左右;当为葡萄糖(6-1)吡喃阿拉伯糖糖链时,糖端基碳原子的化学位移分别在 δ_c 98.0 和 104.5 左右(见图6)。

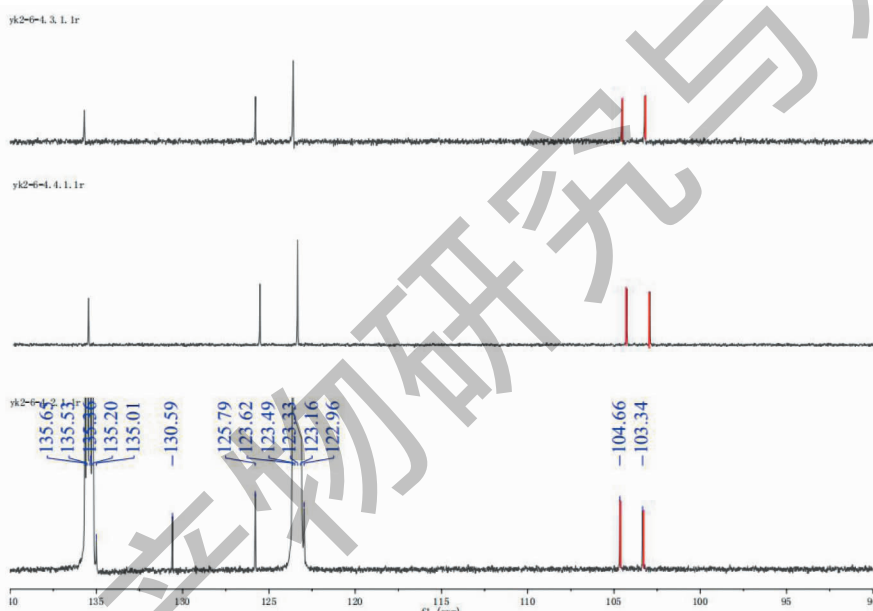


图6 化合物16的核磁共振碳谱信号特征(红色为端基碳原子信号特征)

Fig. 6 Characteristic ^{13}C NMR signals of compound 16 (terminal carbon atom marked in red)

表3 糖基的端基碳原子特征碳信号

Table 3 Characteristic carbon signals of terminal carbon atoms of glycosyl groups

序号 No.	糖链 Sugar chain	糖链编号 Sugar number					
		1	2	3	4	5	6
1	20-Glc	98.4	75.2	79.3	71.5	78.0	62.8
2	20-Xyl	98.9	74.9	77.9	70.9	67.0	-
3	20-Ara(p)	98.7	72.5	77.9	69.5	66.8	-
4	3-Glc	105.8	75.3	79.5	71.7	78.4	62.9
5	6-OGlc	106.1	75.6	79.8	72.0	78.3	63.0
6	20-Glc(2)Glc	98.1	74.9	79.2	71.7	77.0	70.3
		105.3	75.3	78.4	71.9	78.3	62.9
7	20-Glc(6)Glc	98.0	74.8	78.5	71.8	76.7	70.3

续表 3 (Continued Tab. 3)

序号 No.	糖链 Sugar chain	糖链编号 Sugar number					
		1	2	3	4	5	6
		105.6	76.0	78.7	71.4	78.5	63.0
8	20-Glc(2) Xyl	98.1	74.9	78.0	71.8	77.0	70.0
		105.6	74.9	78.7	71.2	67.0	-
9	20-Glc(6) Xyl	98.1	74.9	79.0	71.6	76.8	69.6
		105.5	74.8	78.0	71.1	66.9	-
10	20-Glc(6) Ara(f)	98.1	75.1	79.2	72.2	76.5	68.5
		105.9	74.8	78.1	71.2	67.1	-
11	20-Glc(6) Ara(p)	98.1	74.9	78.3	71.8	76.7	69.2
		104.5	72.1	77.9	68.4	65.4	-
12	3-Glc(2) Glc	105.2	83.4	78.0	71.6	78.2	62.7
		106.0	77.2	78.3	71.6	78.3	62.8
13	3-Glc(2) Xyl	105.5	84.5	78.9	72.0	78.7	63.2
		107.5	77.1	78.7	71.6	68.0	-
14	6-OGlc(2) Glc	103.2	79.5	78.7	71.7	79.8	62.9
		103.9	76.0	78.6	72.4	79.9	63.5
15	6-OGlc(4) Glc	105.7	74.9	78.9	81.3	76.5	62.2
		103.0	74.4	75.3	72.0	75.5	62.9
16	6-OGlc(6) Glc	106.1	75.4	79.3	71.6	76.2	69.1
		101.3	73.9	75.2	72.2	74.0	62.7
17	6-OGlc(2) Xyl	103.3	79.8	77.9	71.1	79.3	62.6
		104.7	75.7	78.6	71.1	67.1	-
18	6-OGlc(2) Rha	101.8	79.2	78.2	72.3	78.1	62.8
		101.6	72.2	72.1	74.1	69.3	18.6
19	20-Glc(6) Glc(4) Xyl	98.1	74.9	79.1	71.6	77.0	70.2
		105.0	74.8	77.6	81.4	76.8	61.9
		103.1	74.4	75.4	71.9	75.1	62.8
20	20-Glc(6) Xyl(5) Xyl	98.1	74.9	78.7	72.0	76.6	68.3
		110.0	83.4	78.2	84.6	70.3	-
		105.7	75.1	77.6	71.2	67.1	-
21	20-Glc(6) Xyl(4) Xyl	98.1	75.0	79.2	71.7	76.6	70.2
		105.5	73.7	75.6	76.8	64.5	-
		103.8	74.6	77.9	71.0	67.4	-
22	20-Glc(6) Xyl(3) Xyl	97.9	75.3	79.2	71.4	76.8	70.1
		105.2	73.4	86.4	70.8	66.1	-
		105.9	74.7	77.9	71.0	67.2	-
23	20-Glc(6) Ara(p) (4) Xyl	98.0	74.8	78.8	71.7	77.9	69.8
		105.1	72.9	73.8	78.4	65.8	-
		107.0	75.4	78.7	70.7	67.4	-
24	3-Glc(2) Glc(2) Xyl	104.7	82.8	77.8	71.1	76.9	62.8
		103.1	84.3	78.3	71.8	77.7	63.0
		106.4	75.9	79.3	71.0	67.3	-

4 达玛烷型人参皂苷类化合物绝对构型的确定

绝对构型的确定一直是天然产物化学研究中一个的热点和难点之一。在人参属植物的化学成分研究中,由于达玛烷型人参皂苷具有多手性中心,所以差向异构体的分离及其绝对构型的鉴定一直是研究的难点之一。Gu 等^[20]的研究提示 20(S) 和 20(R)-人参皂苷类化合物可以通过特征的碳信号得以确定,通常 20(S)-人参皂苷的 C-17、C-21、C-22 位碳信号化学位移分别在 δ_c 54.0、26.0、36.0(17) 左右,而 20(R)-人参皂苷的 C-17、C-21、C-22 位碳信号化学位移分别在 δ_c 51.0、23.0、43.0(16) 左右。此外,原人参皂苷二醇型的达玛烷型类人参皂苷 C-3 位通常为 S 构型,化学位移在 δ_c 78.0 ~ 79.0;原人参皂苷三醇型的达玛烷型类人参皂苷 C-6 为通常为 R 构型,化学位移在 δ_c 67.7 左右;C-12 位通常为 S 构型,化学位移在 δ_c 70.0 ~ 73.0 左右。但是,C-22、C-23 或 C-24 位羟基取代的达玛烷型类人参皂苷差向异构体的核磁碳谱数据没有显著差异。因此,可以通过碳碳耦合常数的测定^[25]、Mosher's acid 或 Mosher's acid chloride^[26]、以及经典的 $\text{Mo}_2(\text{OAc})_4$ 试剂来确定其的绝对构型^[27]。自旋耦合常数是研究天然分子构象的核磁共振参数,特别是质子-质子-质子耦合常数($^3J_{\text{H,H}}$) 在二面角中最为常用,碳-质子耦合常数($^2J_{\text{C,H}}$ 和 $^3J_{\text{C,H}}$),在非环系统中有许多优点;Mosher's acid 或 Mosher's acid chloride 是确定手性构型常用的试剂;金属-金属四重键施加的刚性结构和特有的电子性质,是 $\text{Mo}_2(\text{OAc})_4$ 试剂法确定结构的绝对构型成功的重要原因。

5 结论

达玛烷型人参皂苷类化合物是人参属药用植物非常重要的活性成分之一,骨架类型多样,活性显著。基本母核由 30 个碳原子构成,核磁共振碳谱信号的分析是确定达玛烷型人参皂苷类化合物结构的重要手段之一。本文基于我们分离到的达玛烷型人参皂苷类成分及其综合文献报道的部分代表性达玛烷型人参皂苷类成分的核磁共振碳谱,总结了该类成分核磁共振碳谱学特征的规律,为达玛烷型人参皂苷成分的结构鉴定提供参考意义。

参考文献

1 Dou DQ, Jin L, Chen YJ. Research progress and prospect of chemical constituents and pharmacological activities of *Panax ginseng*[J]. J Shenyang Pharm Univ(沈阳药科大学学

报),1999,16(2):151.

- 2 Li XG, Zhen YL, Jia JH. Comparative study on chemical constituents of three medicinal plants of *Panax*[J]. J Jilin Agr Univ(吉林农业大学学报),1984,6(3):91-96.
- 3 Liu HY, Zhang QH, Liu JP, et al. Research Progress on structural modification of dammarane triterpenoid saponins[J]. Chin J Exp Tradit Med Form(中国实验方剂学杂志),2011,12(22):269-272.
- 4 Han JY, Kwon YS, Yang DC, et al. Expression and RNA interference-induced silencing of the dammareniol synthase gene in *Panax ginseng*[J]. Plant Cell Physiol,2006,47:1653.
- 5 Lin YP, Zhang MP, Wang KY, et al. Research progress of ginsenoside biosynthesis[J]. Chin Pharm J(中国药理学杂志),2016,41:4292-4302.
- 6 Wang T, Tang LY, Wang ZJ, et al. Traditional uses, botany, phytochemistry, pharmacology and toxicology of *Panax notoginseng*[J]. J Ethnopharmacol,2016,188:234-258.
- 7 Popovich DG, Yeo CR, Zhang W, et al. Ginsenosides derived from Asian (*Panax ginseng*), American ginseng (*Panax quinquefolius*) and potential cytoactivity[J]. Int J Biomed Pharm,2012,6:56.
- 8 Li JH, Li Y, Kong W, et al. Apoptosis of human gastric cancer SGC-7901 cells induced by ginsenoside Rh₂[J]. Chin J Biol(中国生物制品学杂志),2008,21(1):45.
- 9 Huang J, Qin C, Zhou N, et al. Effect of notoginsenoside R1 on learning and memory ability and antioxidation stress in the dementia mice induced by D-galactose[J]. China Pharm(中国药房),2015,26:4336-4338.
- 10 Wang Y, Fu Q, Li L, et al. *Panax notoginsenoside* Rb₁ ameliorates Alzheimer's disease by upregulating brain-derived neurotrophic factor and downregulating Tau protein expression[J]. Exp Ther Med,2013,6:826-830.
- 11 Li Y, Liu Y, Li X, et al. Effect of ginsenoside Rg₁ on expression of phosphorylated Tau protein and choline acetyltransferase in brain slices of rat model with Alzheimer's disease[J]. Chin J Gerontol(中国老年学杂志),2015,35:1640-1641.
- 12 Li J, Liu Y, Li N, et al. Metabolic profiling of the effects of ginsenoside Re in an Alzheimer's disease mouse model[J]. Behav Brain Res,2018,337:160-172.
- 13 Cui J, Wang J, Zhou Y, et al. Ginsenoside Rg₂ protects PC12 cells against β -amyloid 25-35-induced apoptosis via the phosphoinositide 3-kinase/Akt pathway[J]. Chem Biol Interact,2017,275:152-161.
- 14 Li KK, Yang XW. Research progress of chemical components of stems and leaves of *Panax ginseng*[J]. Mod Chin Med(中国现代中药),2012,14(1):47-50.