

减压蒸馏法提取核桃楸树皮中的胡桃醌



SUN Mo-long

孙墨珑¹, 宋湛谦^{2*}, 方桂珍³, 李淑君³, 袁海舰³

(1. 东北林业大学 理学院, 黑龙江 哈尔滨 150040; 2. 中国林业科学研究院
林产化学工业研究所; 国家林业局 林产化学工程重点开放性实验室, 江苏 南京 210042;
3. 东北林业大学 材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150040)

摘 要: 胡桃醌(5-羟基-1,4-萘醌)是从核桃楸中提取分离出来的一种萘醌类活性物质。研究采用超声波辅助浸提和减压蒸馏等方法,从核桃楸树皮中提取制得胡桃醌产品,产品得率 0.09 %。分别用 FT-IR 表征了产品的有机官能团、用 GC-MS 分析了产品的化学组成和产品中胡桃醌的相对含量(GC 含量达 96.42 %)、通过 ¹H NMR 确认了产品的胡桃醌结构。本研究提供了一种从核桃楸树皮中简便快捷地提取制得高纯度的胡桃醌产品的方法。

关键词: 胡桃醌;核桃楸树皮;提取;减压蒸馏

中图分类号:TQ91

文献标识码:A

文章编号:0253-2417(2007)06-0113-03

Extraction of Juglone from Bark of *Juglans mandshurica* Maxim. by Vacuum Distillation

SUN Mo-long¹, SONG Zhan-qian², FANG Gui-zhen³, LI Shu-jun³, YUAN Hai-jian³

(1. College of Science, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China; 2. Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF; Key and Open Lab. on Forest Chemical Engineering, SFA, Nanjing 210042, China;
3. College of Material Science and Engineering, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

Abstract: Juglone (5-hydroxy-1,4-naphthoquinone) is one of the active substances that was extracted from *Juglans mandshurica* Maxim. Juglone product was obtained from bark of *J. mandshurica* by ultrasonic extraction and vacuum distillation, and the yield of product was 0.09 %. The product was characterized by FT-IR, GC-MS and ¹H NMR. The result showed all the characteristic absorption peaks of hydroxyl-naphthoquinone in the FT-IR spectrum of the product. The constituents of the product were determined by GC-MS to be: 1,4-naphthoquinone, 5-hydroxy-1,4-naphthoquinone and 7-methoxy-1-tetralone, and the content of juglone in the product was 96.42 %. The structure of juglone in the product was confirmed by ¹H NMR. This study offered a simple and effective method to get high purity juglone from bark of *J. mandshurica*.

Key words: juglone; bark of *Juglans mandshurica* Maxim.; extraction; vacuum distillation

核桃楸(*Juglans mandshurica* Maxim.)为胡桃科胡桃属落叶乔木,是中国东北林区珍贵的用材树种,也是我国重要的药源植物。胡桃醌(5-羟基-1,4-萘醌)是从核桃楸中提取分离出来的一种萘醌类活性物质,具有明显的抑菌和抗癌作用^[1]。研究核桃楸中胡桃醌等活性物质的提取分离方法,对于探讨核桃楸中的活性物质在医学和农业上的应用,具有十分重要的意义。本研究以核桃楸树皮为原料,采用超声波辅助浸提和减压蒸馏等方法,提取制得高纯度的胡桃醌产品,并采用 FT-IR、GC-MS 技术及 ¹H NMR 等分析产品的化学组成、化学结构及产品中的胡桃醌的相对含量。

1 材料与方法

1.1 仪器、材料与试剂

仪器:美国 Nicolet 公司生产的 Magna-IR 560 E. S. P FT-IR 光谱仪,美国 Agilent 公司生产的

收稿日期:2006-11-15

基金项目:哈尔滨市留学回国人员基金项目(2005AFLXJ005)

作者简介:孙墨珑(1961-),女,黑龙江哈尔滨人,教授,从事植物提取物化学研究

* 通讯作者:宋湛谦,中国工程院院士,研究员,博士生导师,从事生物质资源的化学改性和应用,特别是松脂资源的深加工利用。

6890N-5973 inert GC-MS 联用仪,美国 Bruker 公司生产的 Avance-300 核磁共振仪,JY92-II D 型超声波细胞粉碎机,RE-52A 旋转蒸发器。

材料:核桃楸树皮样品于 2005 年 4 月采自东北林业大学帽儿山实验林场,树龄约 30 年。

试剂:胡桃醌标准样品为美国 SIGMA 公司生产。

1.2 胡桃醌的提取

超声波浸提:准确称取核桃楸树皮样品 100 g,以水-乙醇溶液为浸提液,超声波辅助浸提核桃楸树皮中的胡桃醌,浸提液体积与样品质量比为 10:1 (mL:g)。超声波提取条件:超声波功率 300 ~ 500 W,温度 30 ~ 50 ℃,浸提时间 10 ~ 30 min^[2]。

减压蒸馏:将超声波辅助浸提后的物料进行减压蒸馏。

分离纯化:用氯仿萃取馏出液,通过重结晶和色谱法对产品进行分离和纯化^[3]。

1.3 产品的表征

1.3.1 产品的官能团表征 采用 Magna-IR 560 E. S. P FT-IR 光谱仪,以 KBr 压片法分析产品的化学结构^[4]。

1.3.2 产品的化学组成分析 采用 6890N-5973 inert GC-MS 联用仪对产品的化学组成进行分析。色谱条件:DB-17MS 型毛细管色谱柱,30 m × 0.25 mm × 0.25 μm。气化室温度 260 ℃,载气为氦气,柱流量 1 mL/min,进样量 1 μL,分流比 30:1。起始温度为 60 ℃,以 20 ℃/min 升温至 200 ℃,再以 5 ℃/min 升温至 280 ℃,保留 5 min。GC-MS 接口温度 290 ℃。质谱条件:电离源 EI,电子能量 70 eV,离子源温度 230 ℃,扫描范围:15 ~ 260 u^[5]。

1.3.3 产品的 ¹H NMR 光谱分析 将产品溶于氘代氯仿 (CDCl₃) 中,采用 Avance-300 核磁共振仪测定产品的化学结构,内标为四甲基硅烷 (TMS)^[6]。

2 结果与讨论

2.1 产品的得率

通过分离和纯化,得到棕黄色针状晶体 90 mg,产品的得率为 0.09 %。

2.2 产品的官能团表征

产品和胡桃醌标准品的 FT-IR 光谱如图 1 所示。解析胡桃醌标准品 FT-IR 光谱,3660 ~ 3150 cm⁻¹ 的宽峰为 O—H 伸缩振动;3066 cm⁻¹ 峰为苯环上不饱和 C—H 伸缩振动;1642 cm⁻¹ 左右为 C=O 伸缩振动;1598 和 1452 cm⁻¹ 为苯环骨架振动吸收;1226 cm⁻¹ 为 C—O 伸缩振动;750 和 697 cm⁻¹ 为苯环上 C—H 面外弯曲振动^[7]。

从图 1 可以看出,产品具有胡桃醌标准品的上述所有特征吸收,并且与标准品红外谱图相似性极好,证明产品具有羟基萘醌的化学结构。两个红外吸收光谱的差别在于,产品在 2922 与 2853 cm⁻¹ 处出现饱和 C—H 的强吸收峰,推测其为产品中其他物质所产生。

2.3 产品的化学组成分析

对产品进行 GC-MS 分析,共分离出 3 个化合物,其总离子流图如图 2 所示。

成分分析是根据美国 Nist 02 GC-MS 联用所得质谱信息数据库检索与标准谱图对照分析,化合物的定量按峰面积归一化法计算,得出各成分 GC 含量,结果如表 1 所示。

由图 2 及表 1 可以看出,产品中主要成分为胡桃醌,GC 含量达到 96.42 %。另外,1,4-萘醌质量分数为 0.70 %,7-甲氧基-1-四氢萘酮质量分数为 2.88 %。

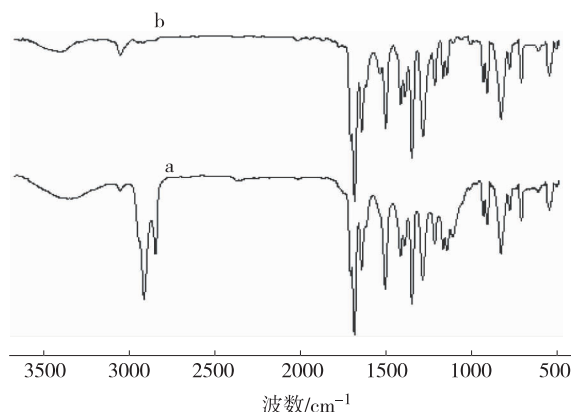


图 1 产品 (a) 和胡桃醌标准品 (b) 的 FT-IR 光谱

Fig. 1 FT-IR spectra of the product (a) and the standard sample of juglone (b)

表 1 GC-MS 分析产品的化学组成

Table 1 Analysis of chemical components and contents of the product by GC-MS

序号 No.	保留时间/min retention time	化合物名称 compounds	相对分子质量 M_r	化学式 formula	GC 含量/% GC content	相似度/% similarity
1	25.18	1,4-萘醌 1,4-naphthaoquinone	158	$C_{10}H_6O_2$	0.70	97
2	27.56	5-羟基-1,4-萘醌 5-hydroxy-1,4-naphthaoquinone	174	$C_{10}H_6O_3$	96.42	97
3	30.04	7-甲氧基-1-四氢萘酮 7-methoxy-1-tetralone	176	$C_{11}H_{12}O_2$	2.88	79

2.4 产品的 ¹H NMR光谱分析

产品的 ¹H NMR光谱如图 3 所示。 δ_H 11.91 的单峰为羟基中质子的吸收, δ_H 7.61 ~ 7.68 附近的组峰为萘醌环上 C₇—H、C₈—H 两个质子的吸收, δ_H 7.26 ~ 7.31 附近的组峰是萘醌环上 C₆—H 质子的吸收, δ_H 6.96 ~ 6.99 附近的组峰是萘醌环上 C₂—H、C₃—H 两个质子的吸收,与文献报道一致^[8],证明产品具有胡桃醌(5-羟基-1,4-萘醌)结构。

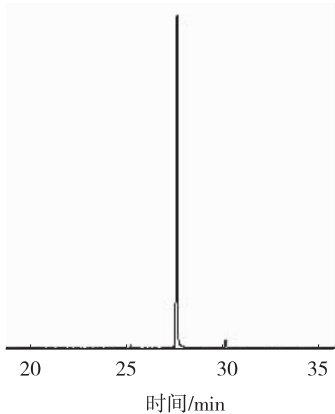


图 2 产品的总离子流色谱图

Fig.2 Total ion current chromatogram of the product

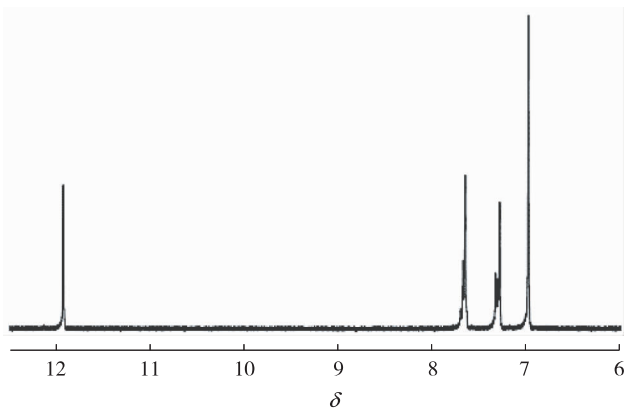


图 3 产品的 ¹H NMR图

Fig.3 ¹H NMR spectrum of the product

3 结论

采用超声波辅助浸提和减压蒸馏等方法,从核桃楸树皮中提取制得胡桃醌(5-羟基-1,4-萘醌)产品,产品的得率为 0.09 %。分别用 FT-IR 表征了产品的有机官能团、用 GC-MS 分析了产品的化学组成和产品中胡桃醌的相对含量(GC 含量达 96.42 %)、通过 ¹H NMR确认了产品的胡桃醌结构。提供了一种从核桃楸树皮中简便快捷地提取制得高纯度的胡桃醌产品的方法。

参考文献:

[1]许绍惠,许 泓. 胡桃属植物毒性成分及其应用[J]. 沈阳农业大学学报,1990,21(2):167-170.

[2]王秋芬,宋湛谦,赵淑英,等. 超声波用于强化有机溶剂提取印楝素[J]. 林产化学与工业,2004,24(1):25-28.

[3]谭仁祥. 植物成分分析[M]. 北京:科学出版社,2002.

[4]宁永成. 有机化合物结构鉴定与有机波谱学[M]. 北京:科学出版社,2000.

[5]王淑萍,孟祥颖,齐晓丽,等. 核桃楸皮挥发油化学成分分析[J]. 分析化学,2005,33(7):961-964.

[6]石建辉,王金辉,车 东,等. 核桃楸树皮化学成分研究[J]. 中药研究与信息,2005,7(1):7-8.

[7]柯以侃,董慧茹. 分析化学手册(光谱分析,第三分册)[M]. 2 版. 北京:化学工业出版社,1998.

[8]于德泉,杨峻山. 分析化学手册(核磁共振波谱分析,第七分册)[M]. 2 版. 北京:化学工业出版社,1999.