

原创性声明

本人郑重声明：所呈交硕士学位论文，是本人在指导教师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

论文作者签名：郑涛

日期：2007年 6 月 9 日

关于论文使用授权的说明

本人同意学校有权保留并向国家有关部门送交学位论文的复印件，允许论文被查阅和借阅。同意学校及国家有关机构有权公布论文的全部或部分内容，并采用影印、缩印或其他复制手段保存论文。

本论文内容以任何形式公开发表或成果转让时须经导师同意。

论文作者签名：指导教师签名：王

日期：2007年 6 月 9 日 日期：2007年 6 月 9 日

中文摘要

荨麻科荨麻属植物狭叶荨麻 (*Urtica angustifolia* Fisch ex Hornem) 是民间常用药荨麻的主要来源之一, 具有祛风通络、平肝定惊、消积通便、解毒等功效。国外对于欧产荨麻属植物的研究已较成熟, 国内对荨麻属植物的研究也日渐增多。狭叶荨麻分布广泛, 生命力强, 有较高的药用价值和经济价值等待开发。迄今为止对其成分的研究仅限于对其微量元素的含量分析, 故本文着力于狭叶荨麻的化学成分研究。

本实验利用溶剂法和色谱法等方法对狭叶荨麻的 95%乙醇提取物进行了研究, 从中分离得到 7 个化合物, 利用理化方法和 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、MS 等波谱方法鉴定出其中 4 个化合物, 分别是东莨菪内酯 (scopoletin)、芦丁 (rutin)、槲皮素 (quercetin) 和硝酸钾, 这四个化合物均为首次从狭叶荨麻中分离得到。另外几个化合物的结构鉴定工作正在进行中。

本文的研究结果将为狭叶荨麻的深入研究奠定基础, 对开发利用黑龙江省丰富的荨麻药用资源提供重要的科学依据。

关键词: 狭叶荨麻

化学成分

东莨菪内酯

芦丁

槲皮素

硝酸钾

ABSTRACT

Urtica angustifolia Fisch ex Hornem, which belongs to *Urticaceae*, *Urtica*, is the main source of Nettle. It has the effect of dispelling wind and removing obstruction in the meridians, calming the liver and arresting convulsion, removing food retention and relaxing the bowels and deintoxication etc. Overseas researchers have done a lot of research on the nettle which produced in Europe, and internal research on nettle have been seen to increase day by day. *U. angustifolia* Fisch ex Hornem was extensively spread. It has strong bioenergy, and high value of medicine and economy. So far, the research on *U. angustifolia* Fisch ex Hornem was restricted at the content analyses of minor element. So we focused on its chemical constituents.

The solution method and chromatography have been used in this experiment, seven compounds have been isolated from this plant's 95% EtOH extraction. By using physical and chemical methods and spectrum technology ($^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、MS et al.), we have identified the chemical structure of four compounds. They are scopoletin, rutin, quercetin and KNO_3 , and they are first isolated from *Urtica angustifolia* Fisch ex Hornem. The other compounds' chemical structures are being identified.

This experiment will ground the next chemical and pharmacological research on its result. And it will provide the researching foundation for developing research of *Urtica angustifolia* Fisch ex Hornem.

Key Word: *Urtica angustifolia* Fisch ex Hornem

Constituents	Scopoletin	Rutin
Quercetin	KNO_3	

目 录

- I· 声明
- II· 中文摘要
- III· 英文摘要
- IV· 前 言
- V· 第一章文献综述
 - VI· 第一节基源植物与药材
 - VII· 第二节化学成分研究
 - VIII· 第三节药理学研究
 - IX· 第四节临床应用研究
- X· 第二章狭叶荨麻的化学成分研究
 - XI· 第一节提取与分离
 - XII· 第二节结构鉴定
 - XIII· 第三节实验部分
 - XIV· 第四节结果与讨论
- XV· 致 谢
- XVI· 参考文献
- XVII· 附 图
- XVIII· 个人简历

前 言

荨麻始载于《图经本草》，植物分类学上属于荨麻科荨麻属。常作药用的有麻叶荨麻（*Urtica cannabina* L.）狭叶荨麻（*U. angustifolia* Fisch ex Hornem）和宽叶荨麻（*U. laetevitens* Maxim）等。作为一种常用的民族药和民间药，荨麻具有祛风通络、平肝定惊、消积通便、解毒等功效。民间广泛用于治疗风湿关节痛、产后抽风、小儿惊风、荨麻疹、慢性气管炎、糖尿病、毒蛇咬伤等。近年来荨麻的抗炎、抗风湿作用引起了各国学者的注意，国外特别是德国和日本对盛产于欧洲大陆的大荨麻（*U. dioica* L.）研究较多，分离出多种化学成分，并研制出 Salus 抗风湿袋泡茶（德国 Salushaus 公司）、Urticur 胶囊（德国 BIOCUR 公司）、Rheuma-Hek 胶囊（德国 Strathmann 公司）等药物。国内关于荨麻属植物的研究报道呈现出逐年增加的趋势，尤其是药理作用和化学成分方面。狭叶荨麻是多年生草本植物，生命力极强，广泛分布于黑吉辽、晋冀鲁和内蒙古地区，天然资源十分丰富。目前国内尚未见对狭叶荨麻的深入研究，尤其是对其显著的抗炎抗风湿作用的作用机理和物质基础研究尚属空白。故本文以其为研究对象，进行其化学成分的研究，研究成果将对狭叶荨麻今后的药理、药效及临床等深入研究具有重要的参考价值。

第一章 文献综述

荨麻科 (Urticaceae) 有 47 属, 约 1300 种, 分布于两半球热带与温带。其荨麻族 (Trib.Urticeae) 植物具有独特的刺毛, 触及人或牲畜的皮肤会出斑, 痛痒难忍。荨麻族包括五个属, 分别是荨麻属、花点草属、艾麻属、火麻树属和蝎子草属^[1]。

荨麻属植物全世界约有 35 种, 中国产 23 种 (包括 16 种、6 亚种及 1 变种), 荨麻 (*U. fissa*)、宽叶荨麻 (*U. laetevirens*)、狭叶荨麻 (*U. angustifolia*) 在我国广泛分布, 齿叶荨麻 (*U. laetvirens* Maxim.)、新疆异株荨麻 (*U. dioica* L. subsp. *xinjiangensis* C.J.Chen)、甘肃荨麻 (*U. dioica* L. subsp. *gansuensis*)、粗根荨麻 (*U. macrorrhiza*) 为我国特有种^[2]。其属的多种植物均可入药, 具有祛风通络、平肝定惊、消积通便、解毒等功效, 尤其在民间应用广泛^[3], 常用者如荨麻、宽叶荨麻、滇藏荨麻等, 多以全草入药, 少数地方药用根及根茎 (称荨麻根)。

第一节 基源植物和药材

狭叶荨麻隶属于荨麻科荨麻属，俗名螫麻子（东北）、蝎子草（《钦定热河志》）、哈拉海（《金史地理志》、《承德府志》引蒙语及满语名）^[4]。

狭叶荨麻为多年生草本，有木质化根状茎。茎高 40~150cm，下部粗达 8mm，四棱型，疏生刺毛和稀疏的细糙毛，分枝或不分枝。叶披针形至披针状条形，稀狭卵形，长 4~15cm，宽 1~3.5cm，先端长渐尖或锐尖，基部圆形，稀浅心形；边缘有粗牙齿或锯齿，9~19 枚，齿尖常前倾或稍内弯；上面粗糙，生细糙状毛并具粗而密的缘毛，下面沿脉疏生细糙毛；基生脉 3 条，其侧生的一对近直伸达上部齿尖或与侧脉网结；侧脉 2~3 对；叶柄短，长 0.5~2cm，疏生刺毛和糙毛。托叶每节 4 枚，离生，条形，长 6~12mm。雌雄异株，花序圆锥状，有时分枝短而少近穗状，长 2~8cm，序轴纤细；雄花近无梗，在芽时直径约 0.2mm，开放后径约 2.5mm；花被片 4，在近中部合生，裂片卵形，外面上部疏生小刺毛和细糙毛；退化雌蕊碗状，长约 0.2mm；雌花小，近无梗。瘦果卵形或宽卵形，双凸透镜状，长 0.8~1mm，近光滑或有不明显的细疣点；宿存花被片 4，在下部合生，外面被稀疏的微糙毛或近无毛，内面两枚椭圆状卵形，长稍盖过果，外面两枚狭倒卵形，较内面的短约 3 倍，伸达内面花被片的中部稀中上部。花期 6~8 月，果期 8~9 月。产于黑、吉、辽、晋、冀、鲁和内蒙古，生于海拔 800~2200 米山地河谷溪边或台地潮湿处。俄西伯利亚东部、外蒙、朝、日也有分布^[5]。

荨麻全植株均可入药，味苦、辛，性温，有小毒。有祛风定惊、活血止痛、消食通便和解毒的功效^[6]。

荨麻的生物学特征是茎叶长有螫毛，触及皮肤立即引起强烈的刺激感，奇痒难忍，红肿疼痛，严重时还会起泡溃烂。长白山区有句民谣：进山要防瞎朦、小咬、草爬子，更要防“哈拉海”（宽叶荨麻）、螫麻子（狭叶荨麻）。把它与有害昆虫相提并论。所以对于

荨麻，人们历来敬而远之。也许因为这一原因，截止本世纪初，国内对荨麻属植物研究甚少，使这些资源至今仍处于自生自灭的状态。

国外对荨麻属植物的研究始于 90 年代，特别是以德国学者为首的大荨麻治疗 BPH 的发现，是国际前沿的新课题，引起了国内外学者的广泛关注。国内外对于荨麻属植物的研究报道呈现出逐年上升的趋势。



图 1 狭叶荨麻 (*U. angustifolia*) 原植物图

现将荨麻属植物国内外研究现状综述如下:

第二节 化学成分研究

1. 1 荨麻 *Urtica fissa* E.Prtiz

1989年覃凌等人从该植物中分离出硝酸钾、 β -谷甾醇、苯甲酸以及延胡索乙酸等四种单体化合物^[7]。王梦月等^[8]对荨麻水溶性化学成分进行了研究,运用大孔树脂、聚酰胺柱色谱、硅胶柱色谱等方法分离并鉴定了7个化合物,分别为硝酸钾(I)、异鼠李素(II)、山柰酚-7-O- β -D-葡萄糖苷(III)、槲皮素-7-O- β -D-葡萄糖苷(IV)、异鼠李素-3-O- β -D-芸香糖苷(V)、3,5-二咖啡酰奎宁酸(VI)和芦丁(VII),其中化合物II-VII为首次从荨麻中分得,IV和V为首次从荨麻属中分得。

1. 2 麻叶荨麻 *U.cannabina* L.

全草含鞣质、香叶木苷、维生素K、C、B₂、B₆及胡萝卜素。茎皮含蚁酸、丁酸、酪酸、氮素、甜菜碱等^[9]。马学敏^[10]等报道从麻叶荨麻中分离得到6个化合物,其中化合物正辛醇、香豆酸以及香豆酸甲酯为首次从荨麻属中获得,东莨菪素为首次从麻叶荨麻中获得。张嫚丽等^[11]报道从麻叶荨麻叶提取物的石油醚、乙酸乙酯和正丁醇部分分离得到3个化合物,分别鉴定为 β -谷甾醇、黄芩素-7-O- α -L-鼠李糖苷、芹菜素-6,8-二-C- β -D-葡萄糖苷,以上3个化合物均为首次由该种植物中获得。

1. 3 欧荨麻 *U.urens* L.

Budzianowski等从该植物中分得绿原酸,3-和4-咖啡酰奎宁酸(3- and 4- caffeoylquinic acids)^[12]。Calixto等从叶子分得水溶性成分,其中有8种氨基酸,3种鉴定为酪氨酸、人冬酰胺,精氨酸^[13]。Saeed等从中分得6种黄酮类化合物,分别为槲皮素 3-D-半乳糖苷、万寿菊素 3-O-芸香糖苷、异鼠李素 3-O-半乳糖苷、万寿菊苷、万寿菊素 3-O-葡萄糖苷、山柰酚 7-O-芸香糖苷、万寿菊素^[14]。

1. 4狭叶荨麻 *U. Angustifolia* Fisch ex.Hornem

秦元满等^[15]对狭叶荨麻中的微量元素进行了研究,用火焰原子吸收法测定了不同采集期的狭叶荨麻中10种无机元素的含量,并对其动态含量趋势进行了分析。实验结果表明狭叶荨麻中的10种无机元素多随时间呈现锯齿形变化,其中宏量元素钙、镁的变化呈上升趋势,微量元素铁、锌、锰、铜等的变化均呈下降趋势,而有害元素镉在春季(芽期)含量极微,入夏(花期)以后呈上升趋势。

1. 5异株荨麻 *U. dioica*

对于异株荨麻的研究和开发利用国外较为成熟,特别是德国对其在医药方面的开发取得显著成效,临床应用范围被扩展,并获得了异株荨麻提取物和提取物复方制剂多项专利。国外对异株荨麻不同部位的化学成分进行了详细研究。其活性成分主要有黄酮类、有机酸类、酚类、苯丙素类、甾醇、蛋白质、多糖及其他类化合物。

1. 5. 1 黄酮类化合物

目前从异株荨麻全草和花中分离得到多个黄酮类化合物,分属黄酮、黄酮醇类,其中以黄酮醇及其苷类为多。如山奈酚、山奈酚-3-O-葡萄糖苷、山奈酚-3-O-芸香苷、异鼠李黄素、异鼠李黄素-3-O-葡萄糖苷、异鼠李黄素-3-O-芸香苷、异鼠李黄素-3-O-新橙皮苷、5,2',4'三羟基-7,8-二甲氧基黄酮、槲皮素、槲皮素-3-O-半乳糖苷(金丝桃苷)、槲皮素-3-O-葡萄糖苷、槲皮素-3-O-芸香苷等^[16]。

1. 5. 2 酚类及木脂素类化合物

国外学者曾经分得27个酚性成分和木质体成分。分别为:4-羟基苯甲醛、3-羟基苯甲醛、2-羟基苯甲醇、4-羟基苯甲醇、4-羟基苯乙醇、4-羟基苯乙酮、4-羟基-3-甲氧基苯酮、1,4-二羟基-2,6-二甲氧基苯、4-羟基-3-甲氧基苯丙醇、香草醛、1-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-1,2-丙酮,3-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-2-羟基-丙酮,3-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-2-丙烯醇,1,4'-二羟基苯丙酮,3-吡啶甲醛,1,4'-二羟基-3'-甲氧基苯丙酮,3-(4-羟基-3,5-二甲氧基苯基)-2-丙烯醇、

1-(4-羟苯基)-2-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-1,3 丙二醇,1,2-双(4-羟基-3-甲氧基苯基) 1,3-丙二醇、二去氢异落叶松树脂酚 (didehydroisolariciresinol)、右旋异落叶松树脂酚 (isolariciresinol)、左旋开环异落叶松树脂酚 (secoisolariciresinol),2-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-3-羟甲基-4-(4-羟基-3-甲氧基苯基)羟甲基四氢呋喃,3-甲氧基开环异落叶松树脂酚 (3-methoxysecoisolariciresinol)、羟基开环异落叶松树脂酚 (hydroxysecoisolariciresinol)、新橄榄脂素(neoolivil)^[17]。

1. 5. 3 甾醇及脂类

Schottner 等从异株荨麻中分离得到 β -谷甾醇-O- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 4)-O- β -D-吡喃阿糖苷、7 β -羟基谷甾醇-3-O- β -D-葡萄糖苷、7 α -羟基谷甾醇-3-O- β -D-葡萄糖苷及 24R-乙基-5 二-胆甾烷-3 β 、6 α -二醇、甘油三酯、甾醇酯、脂肪酸、脂肪酸甲酯、甘油基乙醚、甘油二酯、半乳糖甘油二酯、磷脂、豆甾-4-烯-3-酮、豆甾醇和菜子油醇等^[18]。

1. 5. 4 有机酸类

对异株荨麻水提物进行分析,并鉴定出柠檬酸、富马酸、甘油酸、苹果酸、草酸、奎尼酸、琥珀酸、蔗糖酸、绿原酸、咖啡酰苹果酸以及齐墩果酸、熊果酸、(9Z,11E)-13-羟基-9,11-十八碳二烯酸等^[19]。

1. 5. 5 蛋白质及多糖类

荨麻属植物中含有大量蛋白质,鲜品中含 5%-6%,干品中含 23%-24%,其中 70%为可消化蛋白。异株荨麻中含有人类必需的所有氨基酸种类。Peumans 等 1984 年首次从异株荨麻根中分离得到一种植物蛋白,具有黏附红细胞的特殊作用,命名为异株荨麻凝集素(UDA)。实际上,UDA 是一种混合物,由 11 种不同的外源凝集素构成,每种蛋白含有 80-90 个氨基酸,分子量为 8 300-9500Da,是一种单链多肽^[20]。多糖类包括鼠李糖、甘露糖、阿拉伯糖、半乳糖、葡萄糖和木糖等。UDA 通常与几丁质结合并具有凝集活性,包括两个半胱氨酸和几丁质结合的区域,这些区

域与橡胶蛋白具有高度同源性^[21]。UDA 前体包含一个 N 端的信号肽和两个几丁质或橡胶蛋白结合区域以及一个 C 端的几丁质酶区域。编码荨麻凝集素前体的基因在几丁质酶编码区含有两个内含子,与其他植物凝集素基因具有较高的同源性^[22]。

1. 5. 6 其他成分

在荨麻属植物叶和茎、叶表面的螫毛中含有乙酰胆碱、组胺、5-羟色胺、鞣质等致敏物质。新鲜异株荨麻叶中含活性离子 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 重金属 Cd、Cr、Pb、Ni 及活性铜^[23]。Kraus 还从异株荨麻中分离得到 3 个萜二醇及其葡萄糖苷类成分^[24]。Neugebauer 等从异株荨麻叶的甲醇提取物中分离得到 3-羟基- α -紫罗兰醇基- β -D-吡喃葡萄糖苷和 3-羟基-5, 6-环氧- β -紫罗兰醇基- β -D-吡喃葡萄糖苷等化合物^[25]。

第三节 药理学研究

2. 1 抑菌活性

研究人员以麻叶荨麻籽的不同提取物为抑菌剂进行抑菌实验,结果显示麻叶荨麻籽对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌具有良好的抗菌活性,对大肠杆菌的 MIC (最低抑菌浓度) 是 1.25mg/ml,金黄色葡萄球菌 2.5mg/ml,枯草芽孢杆菌的 MIC 是 1.25mg/ml。与中药金银花相比(对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的 MIC 是 1.5mg/ mL)^[26],对大肠杆菌的抑制作用要强,对金黄色葡萄球菌的抑制作用相比稍弱。苦楝对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、枯草芽孢杆菌的最小抑菌浓度分别 30、7.5、7.5mg/ml^[27],与其相比麻叶荨麻籽的抑菌作用要强得多^[28]。

2. 2 抗炎镇痛作用

研究表明荨麻多糖能明显抑制二甲苯致小鼠的急性耳廓肿及角叉菜胶引起的大鼠足趾肿^[29]。狭叶荨麻根、茎、叶 70% 乙醇提取物及根水提取物对二甲苯致小鼠的急性耳廓肿及 0.5% 醋酸致小鼠扭体反应有明显的抑制作用^[30]。Obertreis 等报道异株

荨麻叶子提取物具有治疗风湿病作用^[31], 异株荨麻中 UDA 成分具有抗炎作用, 能抑制病毒中 arachidonic 酸代谢^[32]。Riehemann 等报道异株荨麻叶子提取物通过抗炎作用而用于治疗风湿性关节炎并推测其机制可能为抑制 NF-Kb 的活性^[33]。

2. 3 抗凝血作用

秦元满^[34]等人用玻片法、毛细玻璃管法和小鼠断尾法实验分别考察了狭叶荨麻水煎液和甲醇提取物对小鼠凝血时间和出血时间的影响。结果显示狭叶荨麻水煎液和甲醇提取物能明显延长小鼠凝血时间和出血时间, 表明它可抑制凝血因子、血小板和毛细血管的功能, 具有明显的抗凝血作用。

2. 4 抗艾滋病病毒作用凝血素

Balzarini 等报道了异株荨麻中的荨麻凝血素 (UDA) 对 HIV-1, HIV-2 具有较强的选择性抑制作用^[35]。

2. 5 对 T 淋巴细胞增殖作用

Lemcal 等报道了异株荨麻中 UDA 成分对 T-淋巴细胞增殖作用要比传统干细胞促进分离剂 ConA 的作用强^[36]。Saul 等报道了异株荨麻中 UDA 成分的结构, 由结构推测 UDA 对 T-细胞受体和主要组织相容性复杂分子的超抗原特性是由于对复杂聚糖的同时定位, 而 UDA 两位点的连接很可能是对 V β 8. 3+淋巴细胞呈现特异性的主要因素^[37]。

2. 6 抑制良性前列腺增生作用

良性前列腺增生 (BPH) 是老年男性常见和多发病。

Hirano 等报道了异株荨麻不同有机提取物对 BPH 组织中的 Na⁺, K⁺-ATP 酶的作用。异株荨麻中一些疏水性成分可以抑制前列腺细胞 Na⁺, K⁺-ATP 酶, 从而抑制前列腺细胞代谢和生长^[38]。Ganper 等报道了异株荨麻根的甲醇提取物对芳香酶的抑制作用^[39]。Wagner 等报道 UDA 可以抑制表皮生长因子 (EGF) 与受体的结合。并推测 UDA 通过阻断表皮生长因子 (EGF) 与受体结合而达到抑制前列腺增生的目的^[40]。

Hartmann 等报道异株荨麻提取物 UD102 在 ED5014. 7mg/ml

的浓度抑制 5 α 还原酶. 同时在 ED50 3.85mg/ ml 浓度可以抑制芳香酶^[41]。Lichius 等报道用异株荨麻根提取物用于治疗良性前列腺增生症。结果表明:20%甲醇提取物是最有效的, 达到 51.4% 的抑制生长强度^[42]。Schoettner 等报道了从异株荨麻根的极性提取物中分得的木脂素: (+)-neoolivil、(-)-secoisolariciresinol、dehydrodiconiferylal、isolariciresinol、pinoresinol、3,4-divanillylter-trahydrofuran.除(-)-pinoresinol外. 都具有与性激素结合球蛋白(SHBG)亲合的能力. (-) 3,4-divanilyltetra-hydrofuran 的亲合作用尤为突出. 这些结果对荨麻治疗 BPH 的机理研究提供证据^[43]。Lichius 等报道了异株荨麻 20%甲醇提取物中的多糖部分, 对人前列腺上皮细胞(LNCaP)的增殖具有明显抑制作用^[44]。Gepel 等报道了异株荨麻提取物能抑制前列腺 α 1-肾上腺素受体与配位体相结合. 从而用于治疗 BPH^[45]。Lichinus 等人报道异株荨麻根 20%甲醇提取物的多糖部分, 对前列腺叶增生有抑制作用^[46]。Konrad 等报道了异株荨麻 20%提取物[ME-20], 在体内实验中. 对小鼠前列腺增生显示了最强的抗增殖作用. 并研究了 ME-20 对人前列腺上皮细胞(LN-CaP)及基质细胞(hpcps)增殖的体外作用。结果显示:ME-20(5-11mg/ml)作用 7 天. 与对照组比较. LN-CaP 细胞的增殖明显受到抑制, 而 hpcps 增殖未受影响。该研究首次证实异株荨麻根提取物对上皮细胞增殖具有特异性抑制作用, 并与时间, 浓度相关, 为其用于治疗早期 BPH 提供了可靠证据^[47]。

2.7 降压、强心作用

异株荨麻根提取物可通过内皮释放一氧化氮舒张血管、开放钾离子通道及减弱血管收缩力而达到降压效果, 成为血管舒张药。动物试验表明, 荨麻根水煎液能降低血压, 作用呈剂量依赖性, 且持续时间较长。还有明显的强心作用。Legssyer 研究异株荨麻水提物对大鼠心脏和主动脉的作用。结果表明, 水提物能够诱导大鼠心率缓慢, 但使心脏收缩性增强, 其作用与卡巴胆碱相似, 但不受阿托品影响。并且此水提物剂量依赖性增强离体主动脉的基础张力^[48]。

2. 8 抗病毒及免疫调节活性

异株荨麻凝集素抗原实际上包括一个短的超抗原活性部位, 特异性地结合于 N-乙酰葡萄糖胺。多项试验结果表明, 这种超抗原能够抑制多种病毒, 包括艾滋病病毒 (HIV)、感冒和流行性感病毒。UDA 可促进 T 细胞分裂, 但传统的 T 细胞凝集素分裂素有所不同, 已能够区别特定细胞如 $CD4^+$ 和 $CD8^+$ T 细胞, 并且能够诱导 T 细胞的原始活性。总之, UDA 的免疫活性表现为不仅能增强机体免疫系统功能, 而且能调节免疫系统达到平衡^[49,50]另有实验表明, UDA 对小鼠红斑狼疮进展有抑制作用, 可改变其自身抗体免疫功能, 作用呈性别依赖方式^[51,52] 异株荨麻根乙醇提取物具有抑制白细胞弹性蛋白酶及免疫调节活性。从异株荨麻中提取的被 N-乙酰葡萄糖胺特异性抑制的 UDA 能激发人淋巴细胞活性, 诱导产生 γ -干扰素、TNF- α , 具有免疫增强活性^[53]

2. 9 其他作用

Musette 等报道 UDA 成分能抑制系统红斑狼疮样病理发展。其机制可能为 UDA 改变了自身抗体的产生^[54]。Karakaya 等报道荨麻全草、叶具有抗诱变活性, 可用于预防癌症, 其中全草作用大于叶子: 46.3% > 41.2%^[55]。

第四节 临床应用研究

3. 1 古代和民间应用

在我国, 荨麻是一种常用的民族药和民间药, 药用历史悠久。《图经本草》有“荨麻生江宁府中, 彼民云疗蛇毒”及“风疹初起, 以此点之, 一夜皆失”的记载。明·李时珍《本草纲目》归入毒草类, 谓“紫背者入药”。清·《本草纲目拾遗》中云“浴风, 采取煮汁洗”。后来赵学敏在《植物名实图考》中记载, 荨麻“善治风肿”, 又云“土人采之沃以沸汤, 则可已疯, 亦可肥豕”。民间一般用荨麻植物的叶捣汁外擦治疗荨麻疹, 或用鲜叶捣烂外敷治疗疮毒及蛇咬伤, 或荨麻煎水局部擦洗治疗风湿关节疼痛和洗

全身治疗风寒感冒汗不出，或荨麻全草煎汤内服治疗产后抽风，或嫩叶煎汤内服治小儿惊啼、吐乳等，或荨麻的干燥叶碾细、加白糖冲服治疗慢性气管炎。在国外，荨麻从古罗马时期就开始药用，主要用于治疗风湿关节炎。

3.2 现代应用

现在国内还未充分挖掘荨麻属植物的药用价值和商业价值。西方国家尤其是德国，在大量研究了异株荨麻、大荨麻、欧荨麻等荨麻属植物后，充分的开发了它们的药用价值。主要体现在：

3.2.1 治疗前列腺增生（BPH）

荨麻根提取物临床治疗前列腺增生始于 20 世纪 80 年代，1984 年 Stahl 首次对 4051 例不同程度的 BPH 患者进行了大规模临床观察，结果表明，荨麻根提取物能够有效改善 BPH 患者泌尿功能障碍。治疗 2 周后，夜尿症患者人数显著减少，8-9 周后减少 50%^[56]。Sökeland 等用异株荨麻与美洲蒲葵的复方制剂和对照药保列治，对 516 例 BPH 患者进行为期 48 周的随机、双盲试验。结果表明，两种药物对 BPH 均有较好的治疗效果，能明显改善尿流量、排尿时间和残留尿等病理指标，而异株荨麻复方制剂的副作用较小^[57]。另外，Krzieski 等用异株荨麻与另一种非洲臀果联合用药，也能显著改善 BPH 患者的相关症状^[58]。Schneider 等采用随机、双盲试验(分别用异株荨麻根提取物 459mg 干粉和安慰剂)对 246 例前列腺增生患者进行了为期一年的对照研究。结果表明，荨麻根提取物治疗组国际前列腺症状评分 IPSS 平均从 18.7 降到 13.0，而安慰剂组平均 IPSS 从 18.5 降到 13.8，二者之间差异显著 ($P=0.0233$)。尽管治疗组和安慰剂组的平均排尿量、最大尿流量均明显增加，但无显著性差异。而治疗组中出现副反应和尿道感染的人数明显少于安慰剂组^[59]。

3.2.2 治疗风湿性关节炎

由于异株荨麻中含有抗炎活性成分，大量的实验和临床研究主要集中在治疗关节炎和风湿病方面^[60]。Randall 等用异株荨麻对 18 例风湿性关节炎患者进行研究，结果，除 1 例认为异株荨

麻治疗确实有较好的效果外，其余患者均认为自己已经完全治愈^[61]。这类研究表明，异株荨麻治疗风湿性关节炎疗效好、安全、经济。进一步对 27 例拇指和食指关节炎患者进行随机、双盲试验，结果，每人在关节疼痛部位敷用异株荨麻叶，1 周后疗效明显优于安慰剂^[62]。

3.2.3 治疗过敏性鼻炎

常用异株荨麻叶治疗过敏性炎症，Mittman 等采用随机、双盲试验，对 69 例过敏性鼻炎患者，用异株荨麻叶冻干粉进行治疗。结果，与安慰剂比较效果有显著性差异，异株荨麻叶冻干粉优于安慰剂^[63]。

目前。荨麻制剂在国外，特别是在德国已广泛应用。德国商品“风湿安”为大荨麻和小荨麻叶的浸膏制剂。用于风湿痛患者自助治疗，是德国 5 个最常用药物之一，并在 OTC 药物中心占重要地位。德国 Bion-oria 公司的产品 Urtipret 系大荨麻根干浸膏胶囊。瑞士 Pharma ton 公司生产的大荨麻提取物 UR102 等用于治疗 BPH。德国 Biocur 公司生产了小荨麻干浸膏胶囊用作为利尿剂，为长期治疗的处方药。欧洲科学协会植物治疗专集 (EPCOP Monographs) 也收集了大荨麻。总之。荨麻治疗风湿病和 BPH 疗效确切。大荨麻根提取物不仅用于 BPH 的治疗，也可用于预防，如 90 年代末，德国上市的大荨麻袋泡茶。大荨麻作为预防 BPH 的天然药物，在美国市场也很畅销。因为美国人不习惯喝很苦的袋泡茶，故美国制药厂商将进口的大荨麻浸膏加工成胶囊出售。

第二章 狭叶荨麻的化学成分研究

第一节 提取与分离

药材提取过程具体如下：狭叶荨麻干燥全草 8kg，粉碎至一寸左右长度，用 95%乙醇回流提取两次，过滤。所得滤液合并，回收乙醇并浓缩，得浸膏。

醇提浸膏加水混悬分散，依次用石油醚、氯仿、乙酸乙酯萃取，萃取液回收溶剂后所得浸膏分别有 340g、24g、85g，醇提浸膏水溶部分剩余 226g。石油醚萃取物经硅胶薄层展开检识，发现以叶绿素为主，其他成分含量及种类均少，故暂不分离。对其他部位进行初步分离，得到七个化合物。

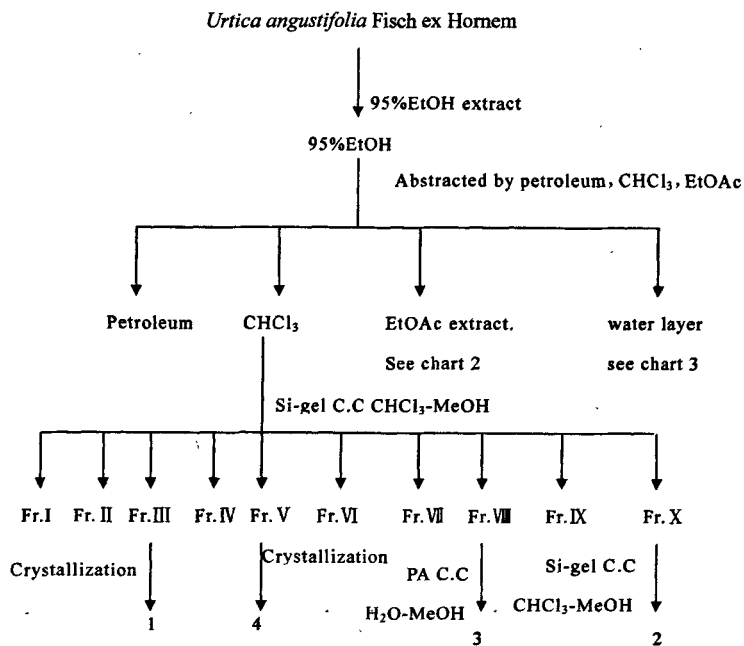


Chart 1. flow diagram of the extraction and separation of the CHCl₃

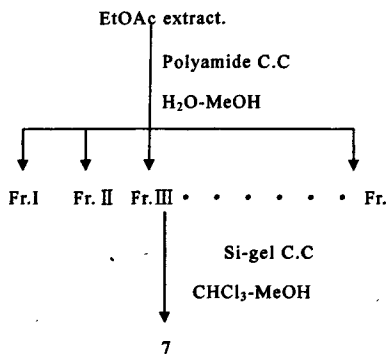


Chart2. flow diagram of the extraction and separation of the EtOAc

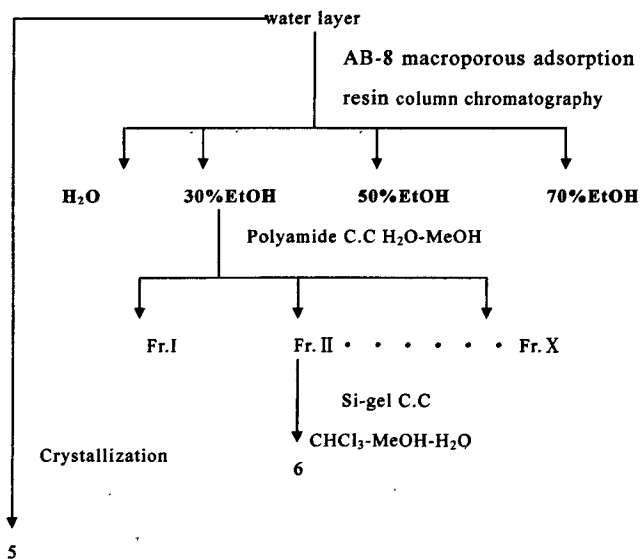


Chart 3. flow diagram of the extraction and separation of the water layer

第二节 结构鉴定

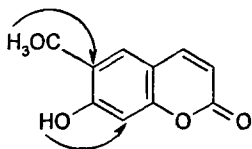
化合物 1

化合物 1 为淡黄白色针状结晶，微溶于水、冷乙醇，可溶于热乙醇，易溶于氯仿、乙酸乙酯，几不溶于四氯化碳、苯。乙醇溶液中有蓝色荧光，紫外灯下有明显的蓝绿色荧光，浓氨水中荧光明显增强，说明可能为香豆素类。三氯化铁反应阳性(浅绿色)，示有酚羟基。化合物 1 的 ESI-MS 中在 m/z 191 处可见 $[M-1]^+$ 峰，表明化合物 1 的分子量为 192，结合 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱等数据可推算出化合物 1 的分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$ ，分子不饱和度 $\Omega=7$ 。

化合物 1 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱中， $\delta 6.91$ (1H, s) 和 $\delta 6.84$ (1H, s) 为芳环上处于对位的两个单峰，应分别为 $\text{C}_5\text{-H}$ 和 $\text{C}_8\text{-H}$ 。 $\delta 6.26$ (1H, d, $J=9.6\text{Hz}$) 和 $\delta 7.60$ (1H, d, $J=9.6\text{Hz}$) 为一对双键两个碳上相互偶合质子，前者应为 $\text{C}_3\text{-H}$ ，后者应为 $\text{C}_4\text{-H}$ 。 $\delta 3.95$ (3H, s) 为甲氧基质子。 $\delta 6.16$ (1H, s) 应为连于芳环上的羟基质子。

综上，该化合物为 C_6 、 C_7 分别连有甲氧基和羟基的香豆素类化合物。

在化合物 1 的 HMBC 谱中，可见甲氧基碳与 C_6 相关，证实甲氧基连于 C_6 ，从而确定羟基连于 C_7 上。



HMBC 谱中亦可确定其它碳氢间的远程偶合关系。化合物 1 的 HMBC 谱附图中图 3。

将化合物 1 的 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR 谱、MS 数据与文献中的东莨菪内酯 (scopoletin) 的数据进行比较^[64], 发现两者基本一致。确定化合物 1 为东莨菪内酯 (scopoletin)。

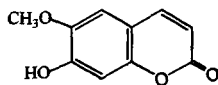
化合物 1 的 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR 谱数据见表 1, 表 2; ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR 和 ESI-MS 图谱见附图 1、2、11。

Table1 ^1H -NMR Data of Compound1(CDCl_3)

No.	Compound1	Scopoletin ^[64] (CDCl_3)
C3-H	6.26 (1H,d,J=9.6Hz)	6.26
C4-H	7.55 (1H,d,J=9.6Hz)	7.60
C5-H	6.91 (1H,s)	6.90
C6-OCH ₃	3.95 (3H,s)	3.69
C7-OH	6.16 (1H,s)	6.11
C8-H	6.84 (1H,s)	6.38

Table2 ^{13}C -NMR Data of Compound1(CDCl_3)

No.	Compound1	Scopoletin (CDCl_3)
C2	161.7	161.7
C3	107.5	107.6
C4	144.2	144.8
C5	113.4	113.3
C6	143.3	143.8
C7	150.5	150.6
C8	103.2	103.6
C9	149.6	149.1
C10	111.2	110.2
OCH ₃	56.4	56.5



Compound 1

化合物 6

化合物 6 为淡黄色粉末 HCl-Mg 反应阳性, Molish 反应阳性, 推断应为黄酮苷类化合物, 经酸水解薄层色谱检识证明其上有 D-葡萄糖和 L-鼠李糖^[65]。化合物 6 的 ESI-MS 在 m/z 610 处可见分子离子峰, m/z 302 处有 $[M^+ - \text{glu} - \text{rha}]$ 峰。

^1H -NMR 谱中, δ 6.20(1H,d,J=2.1Hz)、 δ 6.39(1H,d,J=2.1Hz)应为 A 环上一对远程偶合的氢信号。 δ 6.87(1H, d, J=2.2Hz), δ 7.66(1H, d,J=9.5Hz)和 δ 7.62(1H,dd,J=9.5,2.1Hz)应为 B 环 3', 4'-二氧取代后, H-2', H-5' 和 H-6' 的偶合信号, δ 1.11 (3H,d) 应为鼠李糖 C₅ 上甲基信号。 ^{13}C -NMR 谱中 δ 135.6 处的单峰表明化合物 6 应为黄酮醇类化合物。 δ 17.9 处的一个碳信号表明化合物中有一个甲基五碳糖即鼠李糖的存在。

^1H -NMR 谱中, δ 5.10(1H,d,J=7.6Hz)是 D-葡萄糖上端基碳上的氢信号, 从其偶合常数数值可知 D-葡萄糖相对构型为 β -构型。 δ 4.51(1H,d,J=1.6Hz)是 L-鼠李糖上的端基质子信号。

^{13}C -NMR 谱中, 葡萄糖基的 C-6 向低场位移至 δ 68.6 处, 证实葡萄糖与鼠李糖间为 6 $\rightarrow$ 1 连接。

将化合物 6 的 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR 数据与文献中的的芦丁 (rutin) 的数据进行比较^[66], 发现两者基本一致。将化合物 6 与芦丁对照品混匀后在硅胶薄层上以多种流动相展开, 均得到单一斑点, 确定化合物 6 为芦丁 (rutin)。

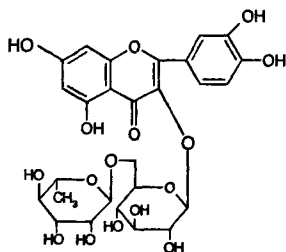
化合物 6 的 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR 数据见表 3, 表 4; ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR 和 ESI-MS 图谱见附图中图 4、5、6、7、8、12。

Table3 ^1H -NMR Data of Compound6(CD_3OD)

No.	Compound6	Rutin ^[66] (CD_3OD)
6	6.20(1H,d,J=2.1Hz)	6.26
8	6.39(1H,d,J=2.1Hz)	6.45
2'	7.66(1H, d,J=9.5Hz)	7.72
5'	6.87(1H, d, J=2.2Hz)	6.92
6'	7.62 (1H,dd,J=9.5,2.1Hz)	7.68
1"	5.10(1H,d,J=7.6Hz)	5.15
1''	4.51(1H,d,J=1.6Hz)	3.85
6''-CH ₃	1.11(3H,d)	1.16

Table4 ^{13}C -NMR Data of Compound6(CD_3OD)

No.	Compound6	Rutin ^[66] (CD_3OD)
2	158.5	158.5
3	135.6	135.6
4	179.4	179.4
5	163.0	163.0
6	99.9	99.9
7	166.0	166.0
8	94.9	94.8
9	159.3	159.3
10	105.6	105.6
1'	123.1	123.2
2'	116.1	116.0
3'	149.8	149.7
4'	145.8	145.8
5'	117.7	117.7
6'	123.6	123.5
1"	102.4	102.4
2"	75.7	75.7
3"	78.2	78.2
4"	71.4	71.4
5"	77.2	77.2
6"	68.6	68.5
1''	104.7	104.7
2''	72.1	72.1
3''	72.3	72.3
4''	73.9	73.9
5''	69.7	69.7
6''	17.9	17.8



Compound 6

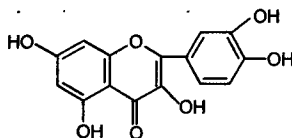
化合物 7

化合物 7 为棕黄色粉末, 易溶于甲醇、无水乙醇、丙酮等有机溶液。HCl-Mg 反应阳性, AlCl_3 反应显黄绿色。化合物 7 的 ESI-MS 在 m/z 302 处可见分子离子峰。 ^1H -NMR 谱中 $\delta 6.17$ (1H, d, $J=2\text{Hz}$)、 $\delta 6.37$ (1H, d, $J=2\text{Hz}$) 应为 5, 7-二羟基取代的 A 环上 H-6 和 H-8 的远程偶合信号, $\delta 6.87$ (1H, d, $J=2\text{Hz}$), $\delta 7.72$ (1H, d, $J=8.4\text{Hz}$) 和 $\delta 7.62$ (1H, dd, $J=8.4, 2\text{Hz}$) 应为 B 环 3', 4'-二氧取代后, H-2', H-5' 和 H-6' 的偶合信号。将化合物 7 的 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR 数据与文献中的槲皮素 (quercetin) 的数据进行比较^[67], 发现两者基本一致。另外在化合物 6 芦丁的酸水解薄层色谱上, 化合物 7 的 R_f 值与芦丁苷元的 R_f 值一致, 确定化合物 7 为槲皮素 (quercetin)。

化合物 7 的 ^{13}C -NMR 谱数据见表 5; ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR 和 ESI-MS 图谱见附图中图 9、10、13。

Table5 ^{13}C -NMR Data of Compound7(CD_3OD)

No.	Compound7	Quercetin ^[67]
		(CD_3OD)
C2	148.0	146.9
C3	—	135.8
C4	177.3	175.9
C5	158.2	156.2
C6	99.2	98.3
C7	165.5	164.0
C8	94.4	93.5
C9	162.5	160.8
C10	104.5	103.1
C1'	124.2	122.1
C2'	116.0	115.2
C3'	146.2	145.1
C4'	148.7	147.7
C5'	116.2	115.7
C6'	121.7	120.1



Compound 7

化合物 5

化合物 5 为白色针状结晶，310℃ 以上不熔。易溶于水，难溶于无水乙醇、丙酮等有机溶剂。灼烧不灰化。化合物 5 水溶液与亚硝酸钴钠试剂作用生成黄色结晶，证实化合物 5 含有钾离子。与硫酸亚铁反应在界面生成棕色环，与铜丝加浓硫酸反应出现红棕色气体，证实含有硝酸根。IR(KBr) cm^{-1} : 2395(w), 1762(w), 1348(hrs), 825(s), 符合硝酸盐的吸收。化合物 5 与硝酸钾样品混合压片后所测红外图谱与化合物 5 单独压片测得红外图谱一

致, 确定化合物 5 为硝酸钾(potassium nitrate)。化合物 5 红外吸收光谱图见附图 14。

第三节 实验部分

1. 材料 与 仪 器

1.1 药材

本实验所用狭叶荨麻采自尚志市帽儿山林场, 经黑龙江中医药大学药学院药用植物学教研室于加宾教授鉴定为狭叶荨麻 (*Urtica angustifolia* Fisch ex Hornem)。样品标本保存于黑龙江中医药大学药学院。

1. 2 仪 器 、 试剂和材料

1.2.1 试剂和材料

分离用试剂均为分析纯, 甲醇为北京化工厂生产, 氯仿、石油醚、乙酸乙酯为天津试剂一厂生产。乙醇为医用酒精, 黑龙江华润金玉实业有限公司生产。柱色谱用硅胶G和薄层色谱用硅胶G均为青岛海洋化工厂产品(80-100目, 200-300目), 聚酰胺薄膜和柱层析用聚酰胺为台州市路桥四甲生化塑料厂产品, 芦丁对照品为中国药品生物制品检定所制备。

1.2.2 仪 器

R-205旋转蒸发器(上海申胜生物技术有限公司), DGX-9143B-1电热鼓风干燥箱(上海福玛实验设备有限公司), AS3120A超声波清洗器(天津奥特赛恩斯仪器有限公司), DZF-6090真空干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司), AL204电子天平(Mettler Toledo Group), AV-400核磁共振仪(瑞士BRUKER公司), LCQ/LC/MS电喷雾质谱仪(美国ThermoFinnigan公司), FTIR-8600s红外分光光度计(日本岛津公司)。

2. 提取与分离

2.1 提取

如提取分离流程图所示, 狭叶荨麻干燥全草 8kg, 适当粉碎。

用 32L95%乙醇回流两次, 每次 1 小时, 过滤。所得滤液合并, 回收乙醇并浓缩, 得浸膏 675g。

醇提浸膏加水稀释, 分别用石油醚、氯仿、乙酸乙酯萃取, 萃取液回收溶剂后所得浸膏分别有340g、24g、85g, 醇提浸膏剩余226g。

2.2 分离

如提取分离流程图所示, 将氯仿层浸膏, 进行硅胶柱层析, 以氯仿-甲醇溶剂系统梯度洗脱, 洗脱液经薄层色谱检识后相近者合并, 共得12个组分 (Fr.1~ Fr.12)。Fr.5在放置过程中析出化合物1, Fr.11经两次硅胶柱层析, 用氯仿-甲醇反复梯度洗脱, 得化合物2为白色粉末。No. Fr经聚酰胺柱层析得化合物3为白色粉末。Fr.6经长期放置析出化合物4为黄色粉末。醇提浸膏剩余母液在浓缩过程中析出化合物5为白色长针晶。母液经聚酰胺柱以水-甲醇系统分离得的Fr.10组分再经硅胶柱层析得化合物6为淡黄色粉末。乙酸乙酯层浸膏经聚酰胺柱以水-甲醇系统分离得的Fr.2组分再经硅胶柱层析得化合物7为棕黄色粉末。

3. 结构鉴定

化合物1为淡黄白色针状结晶, 硅胶薄层展开后在紫外灯下可见明亮蓝色荧光。ESI-MS在 m/z 191处可见 $[M-1]^+$ 离子峰, 表明化合物的分子量为192。 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱数据归属见表1, 2。

化合物6为淡黄色粉末HCl-Mg反应阳性, Molish反应阳性。ESI-MS在 m/z 610处可见分子离子峰, m/z 302处有 $[M^+-\text{glu-rha}]$ 峰。 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱数据归属见表3, 4。

化合物7为棕黄色粉末, HCl-Mg反应阳性, AlCl_3 反应显黄绿色。ESI-MS在 m/z 302处可见分子离子峰。 $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD 400MHz) δ 6.17 (1H,d, $J=2.1$ H-6), 6.37(1H,d, $J=2.1$,H-8), 6.80(1H,d, $J=8.3$, H-5'), 7.60(1H,dd, $J=2.1, 8.3$,H-6')。 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱数据见表5。

化合物5为白色针状结晶, 易溶于水, 灼烧不灰化。化合物5配成适当浓度的溶液, 与亚硝酸钴钠试液混合, 反应出现黄色沉

淀，日光下久置沉淀变混浊。3ml样品溶液与3ml1mol/L硫酸亚铁溶液在试管中混匀，缓缓加入3ml浓硫酸，片刻后在界面生成棕色环；样品溶液加浓硫酸混悬分散后插入铜丝，反应出现红棕色气体。

4. 酸 水 解

按文献^[65]报道的结合糖研究方法，取少量化合物6，用少量甲醇溶解。取硅胶G板点样，同时点各种单糖对照品溶液，置于装有7~8ml浓盐酸的层析缸中，密闭。将层析缸置于60℃水浴中加热20分钟后取出，挥尽盐酸蒸气。取CHCl₃-CH₃OH-H₂O(30:12:4)的下层，每9ml下层液加1ml冰醋酸混匀，作为展开剂。薄层板置于装有展开剂的层析缸中，饱和20分钟后展开。前沿为约9cm时，取出，挥展开剂至无醋酸味为止，再一次展开至9cm，取出，挥尽展开剂。喷苯胺—邻苯二甲酸正丁醇溶液显色，置于100℃加热15分钟，取出。结果，化合物在鼠李糖、葡萄糖的相应位置上，出现黄色斑点。

第四节 结果与讨论

1、本文在对荨麻属植物研究进展进行了系统总结的基础上,选择国内外未进行系统分离且在我省广布的狭叶荨麻为研究对象,对其化学成分进行研究,共分离出7个化合物,经过理化分析和光谱数据的解析,确定了4个化合物的结构,分别为分别是东莨菪内酯(scopoletin)、硝酸钾、芦丁(rutin)和槲皮素(quercetin),这4个化合物均为首次从狭叶荨麻中分离得到。论文的研究成果为狭叶荨麻的后续研究与开发提供了重要的实验依据。

2、狭叶荨麻全草中叶绿素含量很大,在系统分离过程中会产生较大的干扰,实验中我们采用了水沉并结合石油醚萃取95%醇提取物的方法去除叶绿素,效果较好。石油醚萃取部分经过反复处理后,成分分离工作也在进行中。

3、荨麻属植物药用历史悠久,荨麻所具有的多种药理作用将使其成为可开发利用的热点课题之一。我国的荨麻资源非常丰富,国外常用的异株荨麻、欧荨麻在我国亦有分布,合理利用我国的荨麻资源、研制开发保健食品及药物制剂将会有很好的发展前景,应加强对国产药用荨麻的研究开发和综合利用。目前本项目组正在进行狭叶荨麻抗风湿药理作用及其化学成分的研究,研究成果将会对荨麻属植物的药用研究起到一定的推动和促进作用。

致 谢

本实验研究及论文是在导师王栋教授的悉心指导和严格要求下完成的，衷心感谢导师三年来对我的培育和帮助。感谢老师三年来在学习和生活中对我的关心、爱护和辛勤培育。导师渊博的知识、丰富的经验、坦诚的为人、严谨的治学态度和勤奋踏实的工作作风都给我留下了非常深刻的印象，他的言传身教为我以后的科学研究之路树立了榜样，使我受益终身。

同时要感谢中药化学教研室的关枫副教授，感谢她和王栋老师提供给我的在中药化学领域内进行实践探索和总结经验的宝贵机会及大力支持。

三年的学习和实验过程中得到药学院全体领导及各位老师的诸多帮助，在此表示衷心的感谢。天津药物研究院的韩英梅研究员代测核磁共振谱，中科院长春应用化学研究所代测质谱，在此表示感谢。

感谢鞠志赫、周媛媛、刘全宇、于海龙、张黎黎、张艳、赵海鹏、田鹤等同学的热情支持和大力帮助。

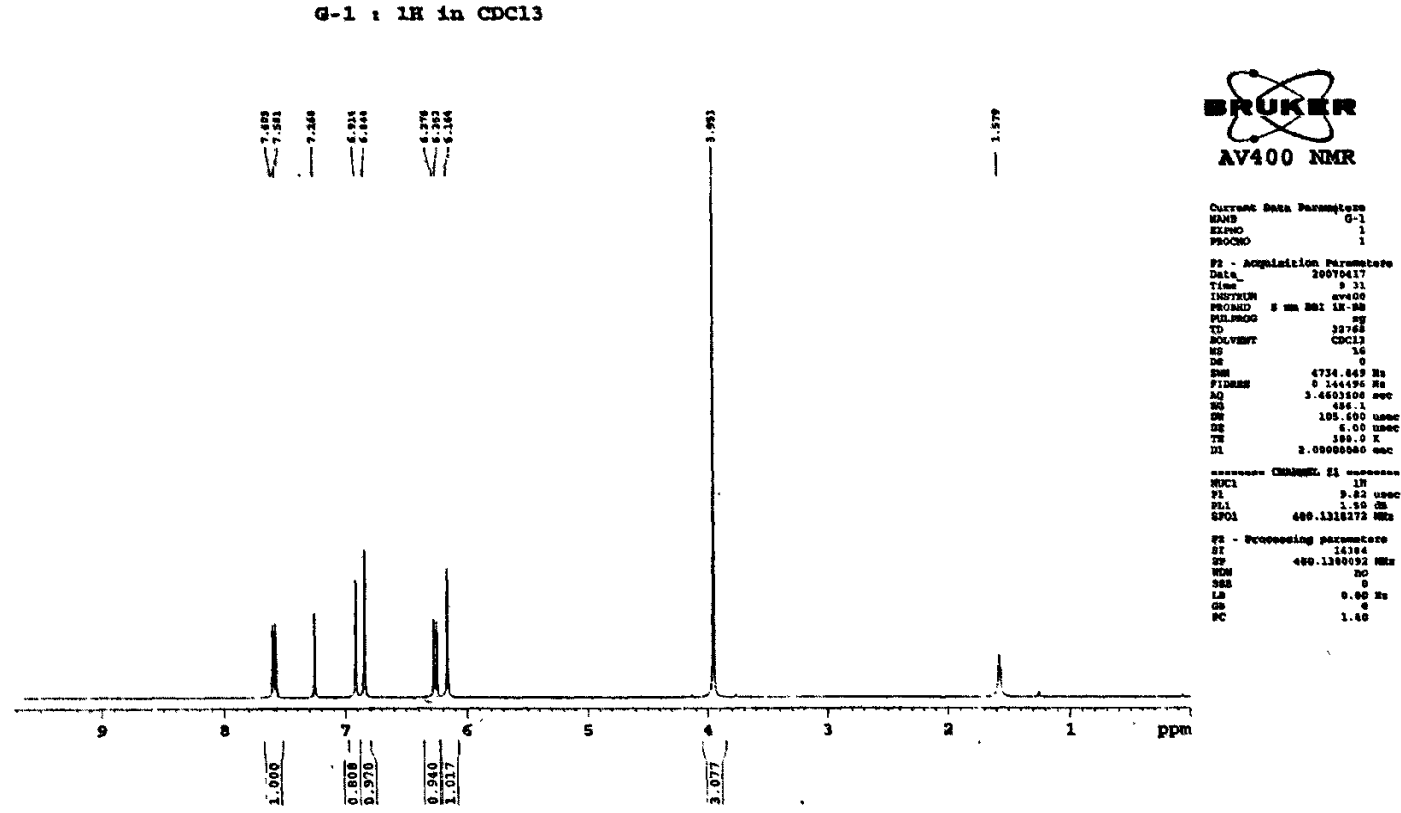
最后，向所有关心帮助过我的人们致以最诚挚的谢意！

参考文献

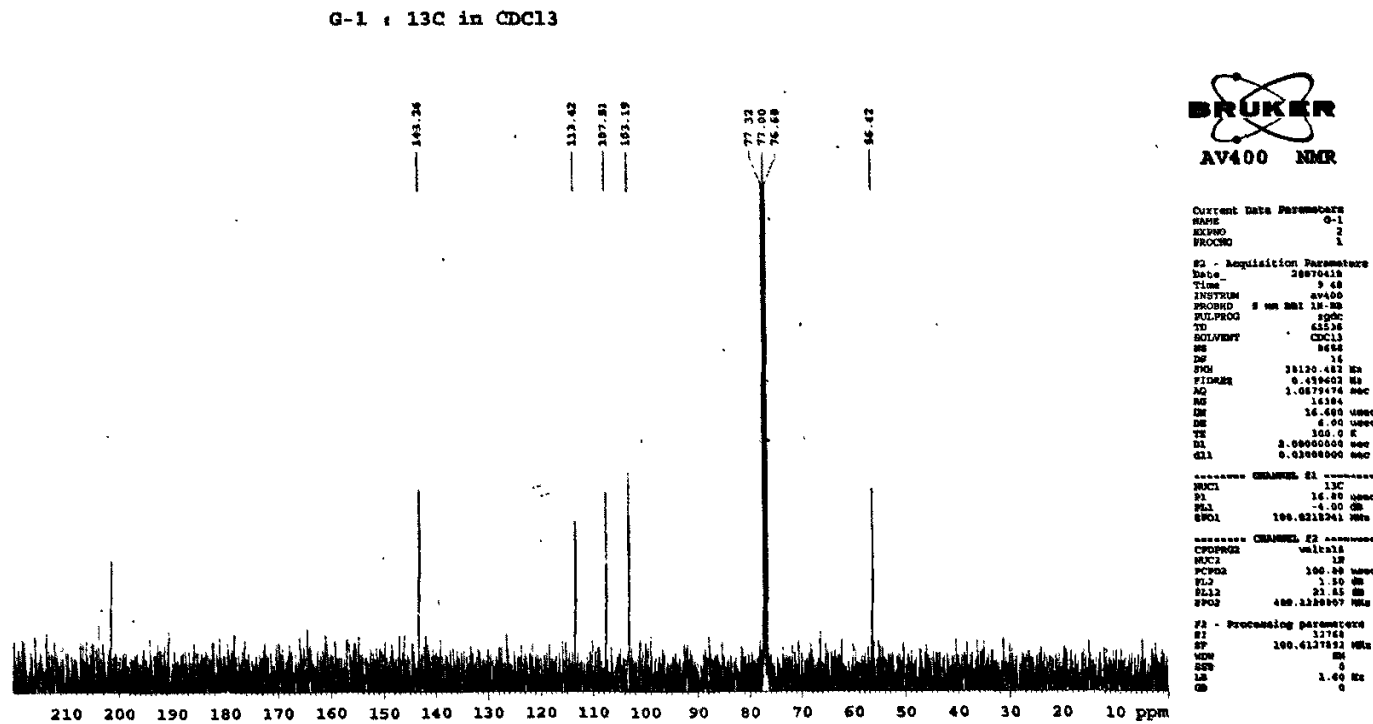
- [1] 王文采, 陈家瑞. 中国植物志. 2 3 卷第二分册: 被子植物门双子叶植物纲荨麻科专册. 北京, 科学技术出版社, 1995: 1—3
- [2] 王梦月, 卫莹芳, 舒抒 等. 荨麻叶的形态组织学研究. 华西药学杂志. 2002, 17 (3): 171~174
- [3] 王梦月, 卫莹芳. 荨麻属植物在民间的药用情况调查. 中国民族民间医药杂志. 2001, 53: 345~346
- [4] 朱有昌. 东北药用植物. 哈尔滨: 黑龙江科技出版社, 1989: 246
- [5] 王文采, 陈家瑞. 中国植物志. 北京: 科学技术出版社, 1995 年. 第 23 卷第 2 分册: 15-16
- [6] 朱有昌. 东北药用植物. 哈尔滨: 黑龙江科技出版社, 1989: 247
- [7] 覃凌, 康书华, 袁阿兴. 裂叶荨麻的化学成分研究. 中草药. 1989, 20 (6): 9
- [8] 王梦月, 李外, 李晓波. 荨麻水溶性化学成分研究. 中国药学杂志. 2005, 40 (24): 1853—1855
- [9] 权宜淑. 值得开发的荨麻属药用资源. 中药材. 1997, 20 (1): 8—9
- [10] 马学敏, 郭亚健, 王力生. 麻叶荨麻化学成分研究. 中国中药杂志. 2004; 29 (5): 472
- [11] 张嫚丽. 麻叶荨麻化学成分及抗炎药理活性初步研究. 河北医科大学硕士研究生毕业论文. 2004; 27
- [12] Budzianowski, Jaromir. Planat Med. 1991, 57(5): 507
- [13] CalixtoC, Maria; LainesL., Gracicia; SilvraV. Martha. et al. CA. 1995, 122: 261082z
- [14] Saeed, Ataa; El-Eraqy, Wafaa; Ahmed, Youssry. CA. 1996, 124: 255819r
- [15] 秦元满, 魏恩科. 狭叶荨麻中 10 种无机元素的动态含量分析. 世界元素医学. 2005, (2): 69—72
- [16] Chaurasia N. Wichtl M. Planat Med. 1987, 53(5): 432-434
- [17] Rupert Kraus, Gerhard Spiteller. Phytochemistry. 1990, 29(5): 1653-1659
- [18] Schotter M, Gansser D, Spiteller G. Planat Med. 1997, 63(6): 529-532
- [19] Gansser D, Spiteller G. Z Naturforsch. 1995, 50(1-2): 98-104
- [20] Peumans WJ. De Ley M, Broekaert. WF. FEBS Lett. 1984, 177(1): 99-103
- [21] Beintema JJ, Peumans WJ. FEBS Lett, 1992, 299(2): 131-134

- [22] Dose MP, Ng DK, Dekker HL, et al. *Plant Mol Biol.* 1999, 39(2): 335-347
- [23] Issopoulos PB, Manouri OC. *Epitheor Klin Farmakol Farmakokinet.* 1996, 10 (2): 75— 83
- [24] Kraus R, Spiteller G. *Liebigs Annalen Der Chemie.* 1991, (2): 125—128
- [25] Neugebauer W, Schreier P.J. *Agric Food Chem.* 1995 43 (5):1647
- [26] 林丹, 赵国铃, 刘佳佳. 重要金银花药用成分的提取及抑菌实验的研究. 天然产物研究与开发. 2003, 15(5) : 436- 437.
- [27] 马玉翔, 赵淑英, 王梦媛, 等. 苦楝的提取及其抑菌活性研究. 山东科学. 2004, 17(1) : 32- 35.
- [28] 程珍, 李冠, 齐丽杰. 麻叶荨麻籽抑菌成分和抑菌特性的研究. 生物技术. 2005, 15(5) : 30—32
- [29] 王梦月, 卫莹芳, 史焱. 荨麻多糖药理作用初步研究. 中药材. 2001, 24(9) : 666—667
- [30] 王亚丽, 秦民坚, 戴岳等. 狭叶荨麻根、茎、叶的抗炎镇痛作用. 现代中药研究与实践. 2005, 19(3): 42-43
- [31] ObertreisBarbara; Rutkowski,Tina; Teucher, Thomas, et al. *CA.*1996, 125:25838s
- [32] Obentreis, Barbara; Giller, karsten; Teucher, Thomas; et al. *CA.* 1996,124:278413x
- [33] Riehemann, kristina; Behnke, Bert; Schulze-Osthoff. et al. *CA.* 1999,130:246520n
- [34] 秦元满, 全洪吉, 孙良鹏 等. 荨麻对小鼠凝血时间和出血时间的影响. 中医药学报. 2001, 29(3) : 65-66
- [35] Balzarini,Jan;Neyts,Johan; Schols Dominique. et al. *CA.* 1992, 117:62367t
- [36] Lemcal,M.A.;Colle,J.H.;Galelli,A.et al. *Res Immunol.* 1992, 143(7): 701- 709
- [37] Saul, Frederick A.; Rovira, Paula; Boulot, Ginette. et al. *CA.* 2000,133: 204396h.
- [38] Hirano, Toshihito; Homma Masato; Oka Kitaro. *Plant Ned.* 1994, 60(1), 30-33
- [39] Ganper, Dietmar; Spiteller, Gerhard. *Plant Med.* 1995, 61(2): 138- 140
- [40] Wanger, H.;Geiger,W.N;Boos,G.etal.*Phytomedicine.*1995,1(4):287-290
- [41] Hartmann,R,W.;Mark, M.;Soldati, F. *Phytomedicine.* 1996, 3(2):121-128
- [42] Lichius, Johannes Josef; Muth Carola. *Plant Med.*1997, 63(4):307-310
- [43] Schoettner, Matthias; Gansser, Dietmar; Spiteller, Gerhard. *Plant Med.*1997,63(6):529-532

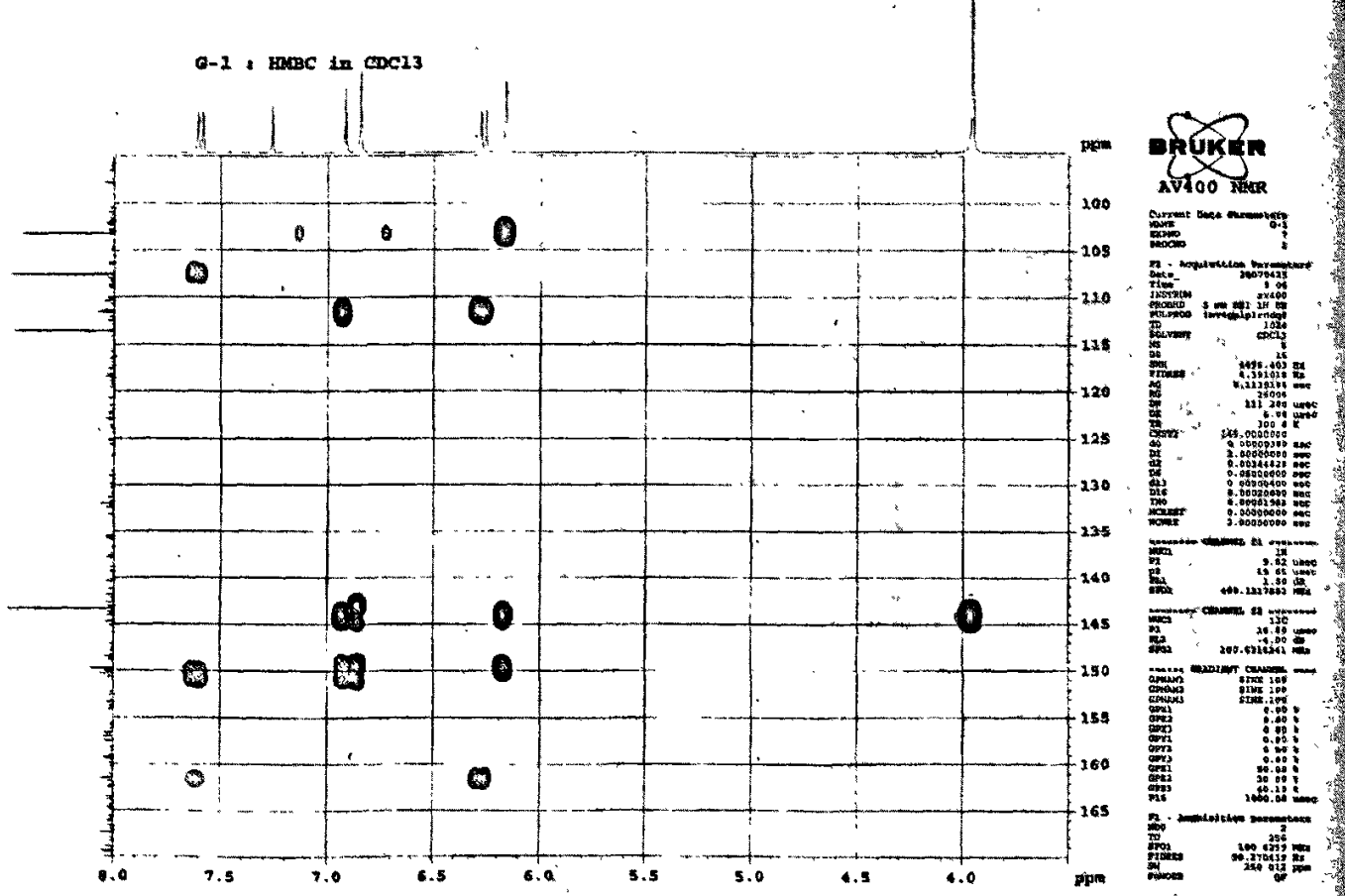
- [44] Linus, J. J.; Lens, C.; Lindemann, P.; et al. *Pharmazie*. 1999, 54(10):768-771
- [45] Goepel, Mark; Hecker, Ulrich; Krege, Susanne; et al. *CA*. 1999, 130:332696f
- [46] Linus, J. J.; Renneberg, H.; Blaschek, W. et al. *Plant Med*. 1999, 65(7):666-668
- [47] Konrad, Lutz; Muller; Hans-Helge. et al. *Planta Med*. 2000, 66(1):44-47
- [48] Legssyer A, Ziyayat A, Mekhfi H, et al. *Phytother Res*. 2002, 16 (6) : 503-507
- [49] Balzarini J, Neyts J, Schols D, et al. *Antiviral Res*. 1992, 18 (2): 191-207
- [50] Galelli A, Truffa-Bachi P. *J Immunol*, 1993, 151 (4):1821-1831
- [51] Galelli A, Delcourt M, Wagner MC, et al. *J Immunol*, 1995, 154 (6): 2600-2611
- [52] Musette P, Galelli A, Chabre H, et al. *Eur J Immunol*, 1996, 26(8) : 1707-1711
- [53] Koch E. *Planta Med*, 2001, 67 (6): 489-500
- [54] Musette, Philipper; Galelli, Anne; Chaabre, Henri. et al *Eur J. Immunol*. 1996, 26(8):1707-1711
- [55] Karakaya Sibel; Kavas. *Aysel. J. Sci. Food. Agric*. 1999, 79(2):237-242
- [56] Koch E. *Planta Med*. 2001, 67 (6): 489-500
- [57] Sökeland J, Albrecht J. *Urologe A*. 1997, 36 (4): 327-333
- [58] Krzeski T, Kazon M, Borkowski A, et al. *Clin Ther*. 1993, 15 (6): 1011-1020
- [59] Schneider T, Rubben H. *Urologe A*, 2004, 43 (3):302-306
- [60] Ramm S, Hansen C. *Dtsch Apoth Ztg*. 1995, 135 (suppl) : 3-8
- [61] Randall C, Meethan K, Randall H, et al. *Complement Ther Med*. 1999, 7(3):126-131
- [62] Randall C, Randall H, Dobbs F, et al. *J R Soc Med*. 2000, 93(6): 305-309
- [63] Mittman P. *Planta Med*. 1990, 56(1): 44-47
- [64] 江纪武, 肖庆祥. 植物药有效成分手册. 北京: 人民卫生出版社, 1986: 943
- [65] 赵萍萍, 李宝明, 何丽一. 试中结合糖方法研究. *药学报*. 1987, 22 (1) : 70-74
- [66] 常新全, 丁丽霞. 中药活性成分分析手册. 北京: 学苑出版社, 2002, 2206
- [67] 江纪武, 肖庆祥. 植物药有效成分手册. 北京: 人民卫生出版社, 1986: 877



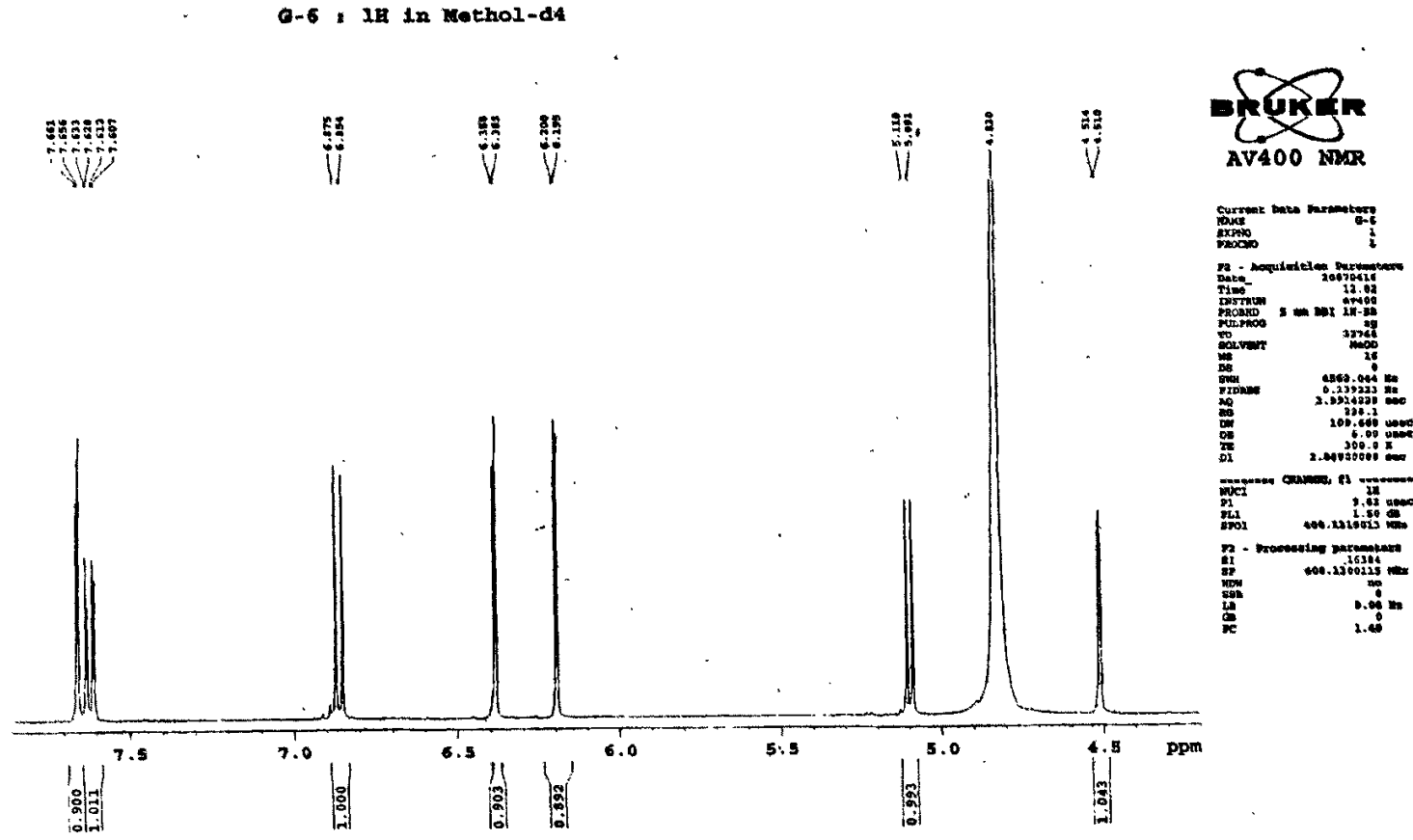
附图 1 化合物 1¹H-NMR 图谱



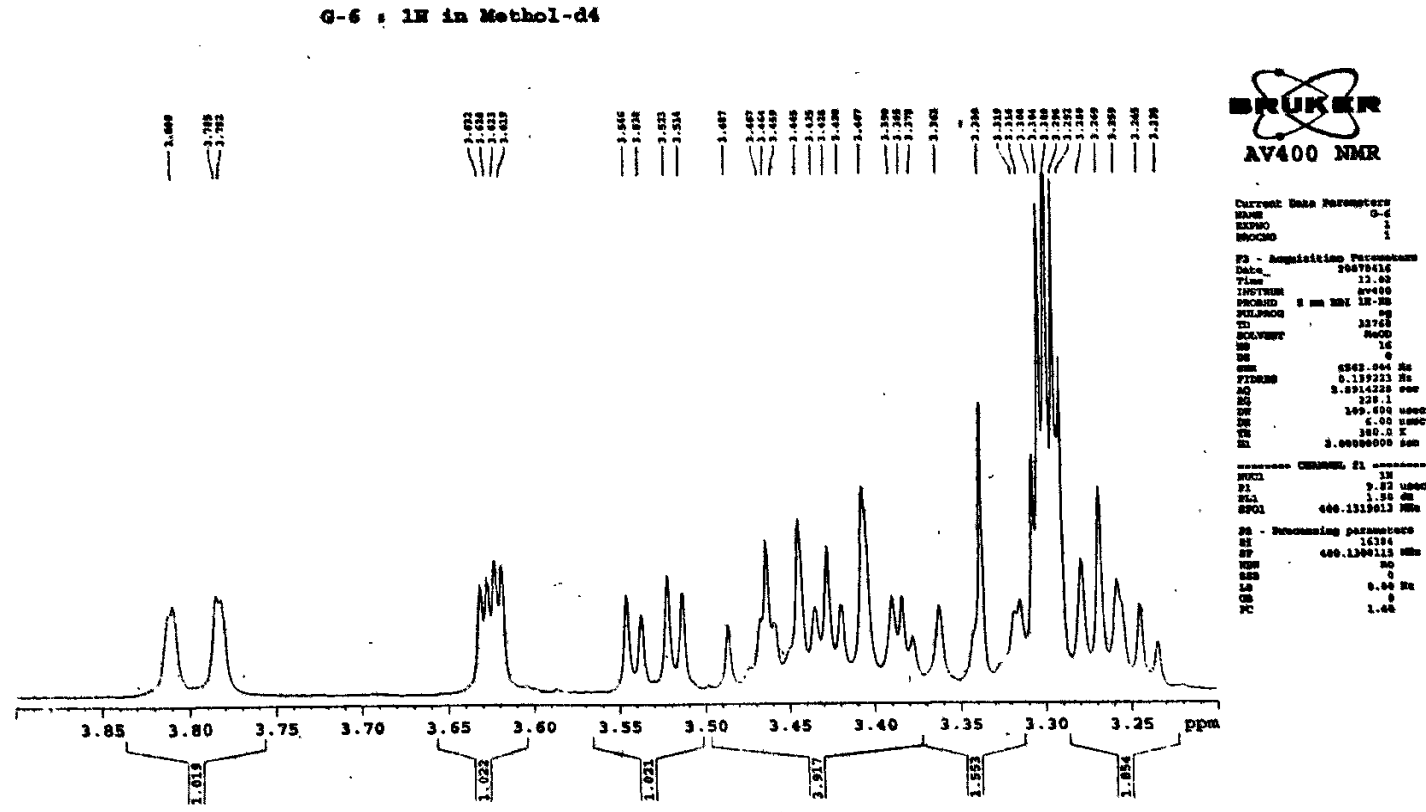
附图 2 化合物 1 ^{13}C -NMR 图谱



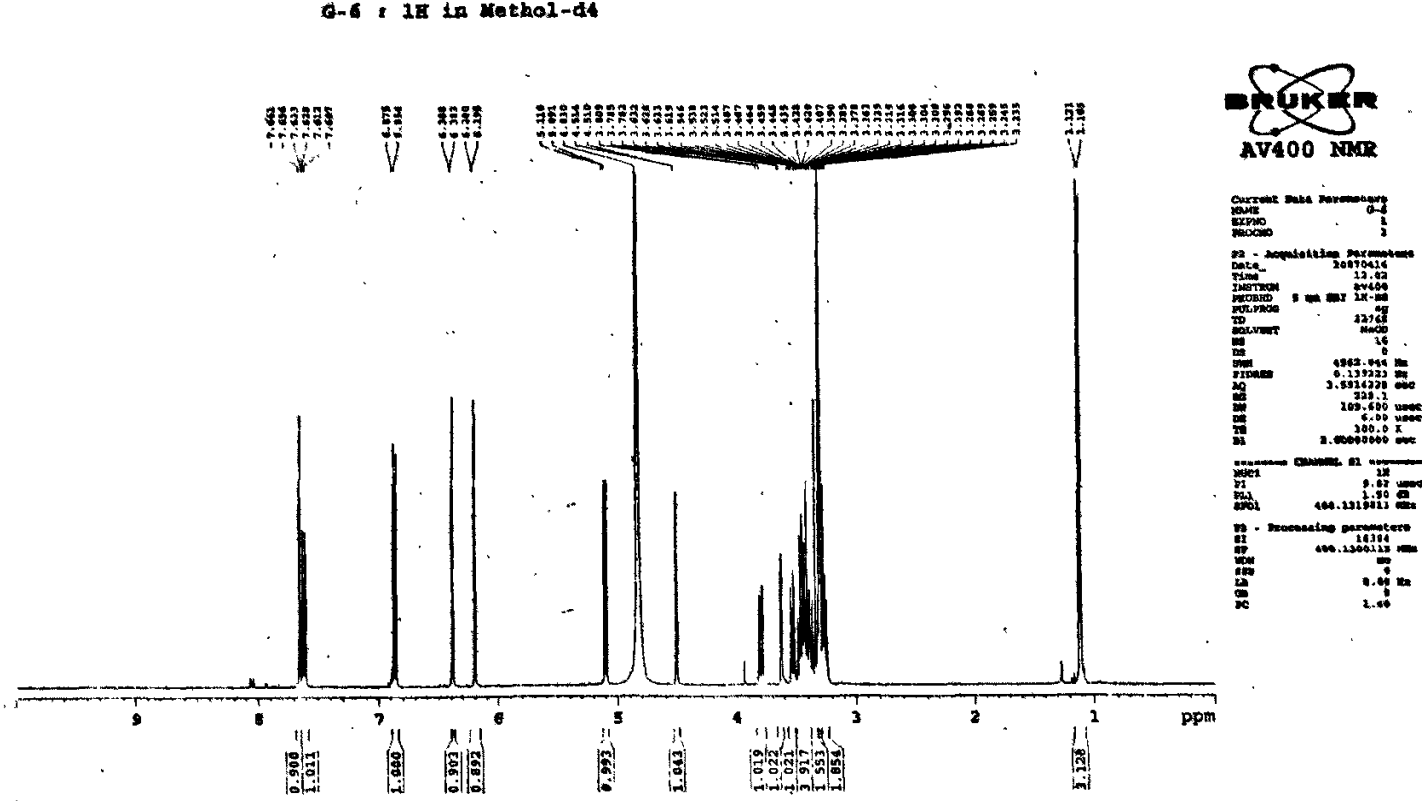
附图 3 化合物 1 HMBC 谱



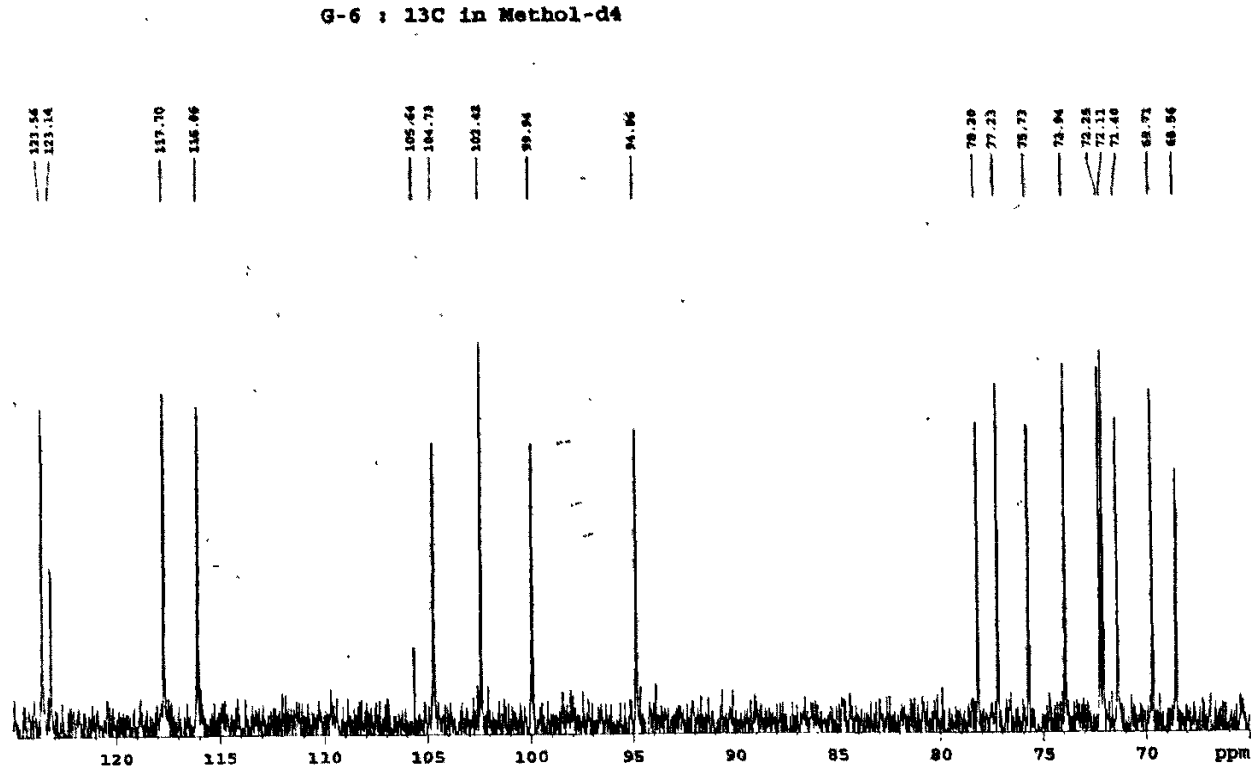
附图 4 化合物 G-6 的 ^1H -NMR 图谱



附图 5 化合物 6¹H-NMR 图谱



附图 6 化合物 6 ¹H-NMR 图谱



BRUKER
AV400 NMR

```

Current Data Parameters
NAME      G-6
EXPNO     8
PROCNO    1

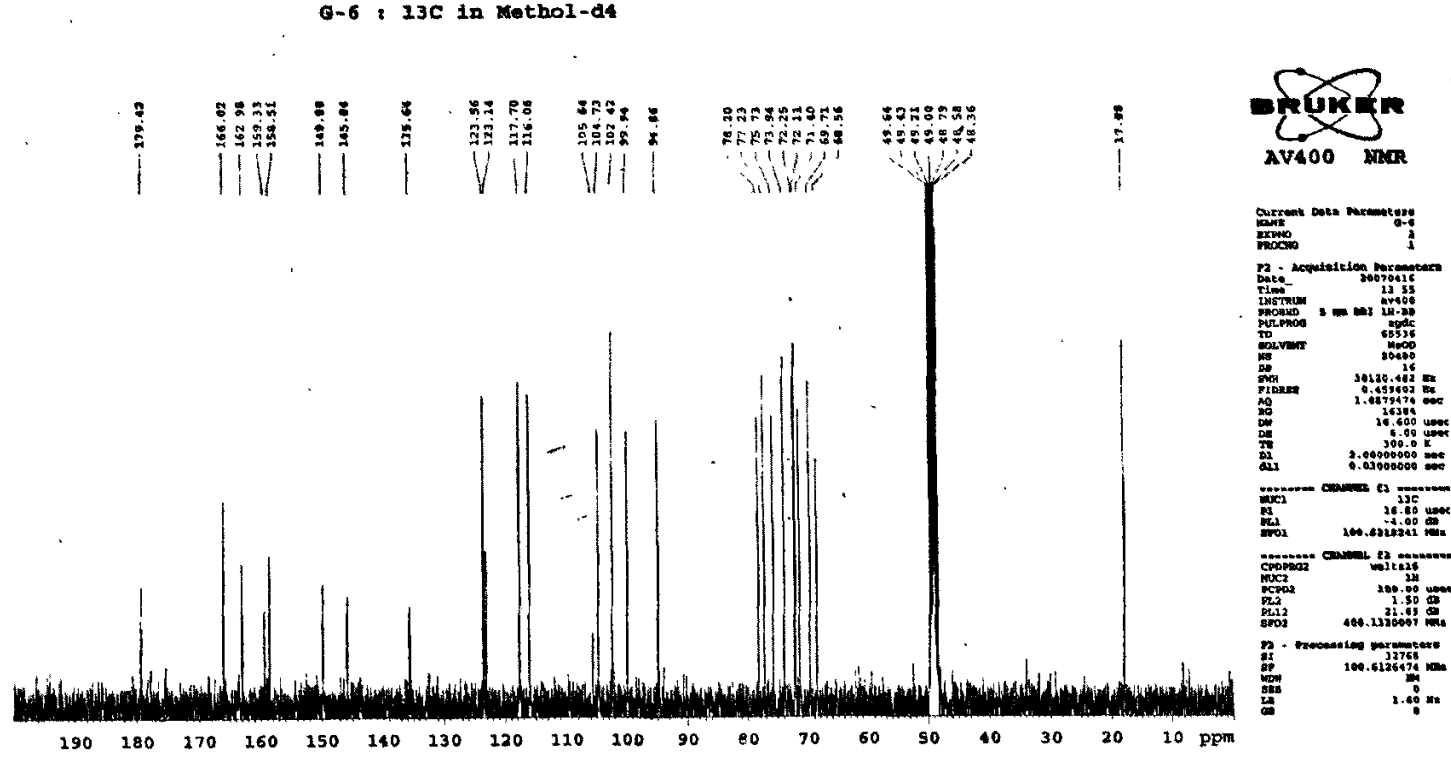
F2 - Acquisition Parameters
Date_     20070416
Time      13.35
INSTRUM   av400
PROBHD    5 mm BBI 1H-8B
PULPROG   zgpg30
TD         65536
SOLVENT   MeOD
NS         20480
DS         16
SWH        30420.403 Hz
FIDRES     0.489602 Hz
AQ         1.6875456 sec
RG         16384
SN         16.600 usec
DE         6.00 usec
TE         300.0 K
D1         1.00000000 sec
d11        0.93000000 sec

===== CHANNEL f1 =====
NUC1       13C
P1         16.00 usec
PL1        -4.00 dB
SFO1       100.6261241 MHz

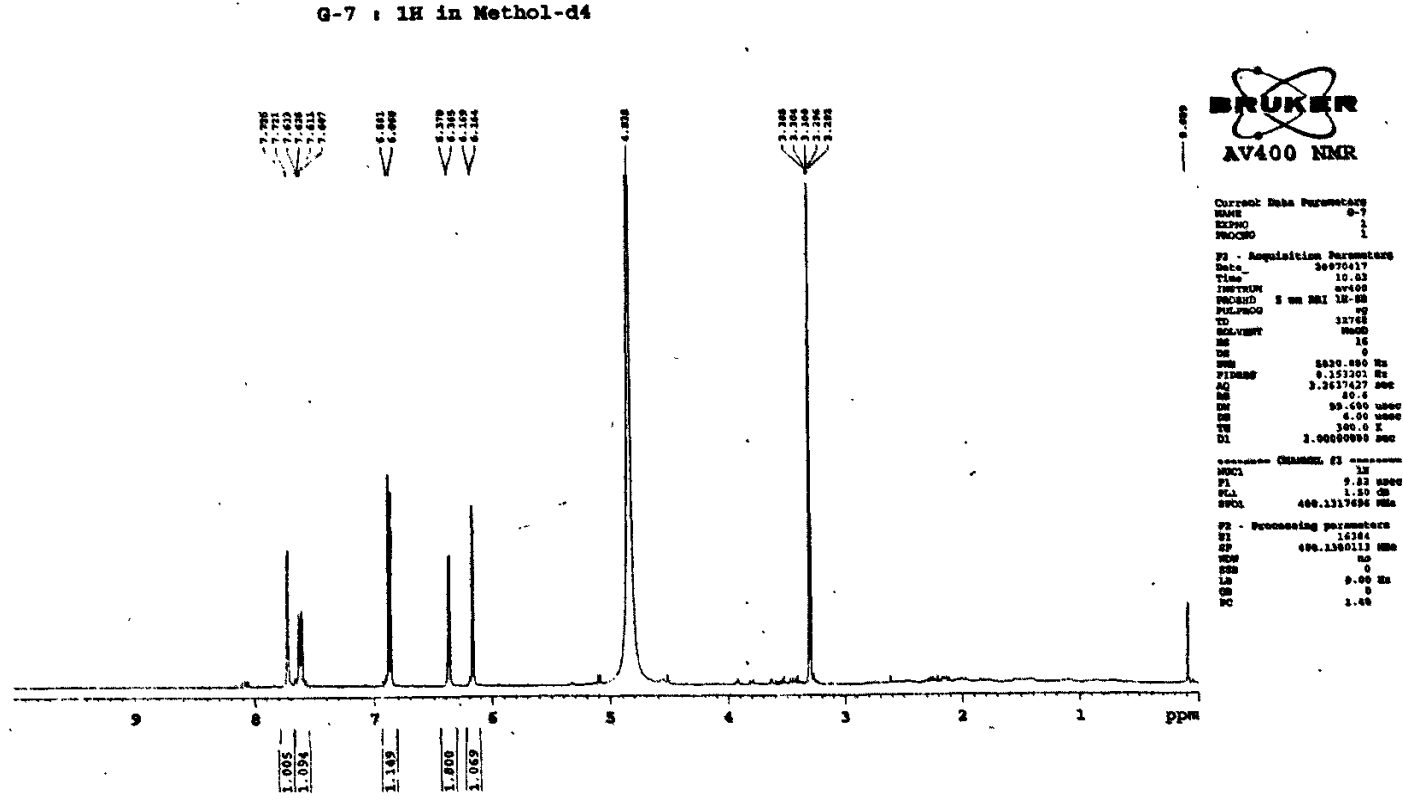
===== CHANNEL f2 =====
CROSSPQ    waltz16
NUC2       1H
PCPD2      100.00 usec
PL2         1.50 dB
PL12       21.45 dB
SFO2       400.1426007 MHz

F2 - Processing parameters
SI         32768
SF         100.6184474 MHz
WDW         RM
SSB         0
LB          1.60 Hz
GB          0
    
```

附图 7 化合物 6 ^{13}C -NMR 图谱

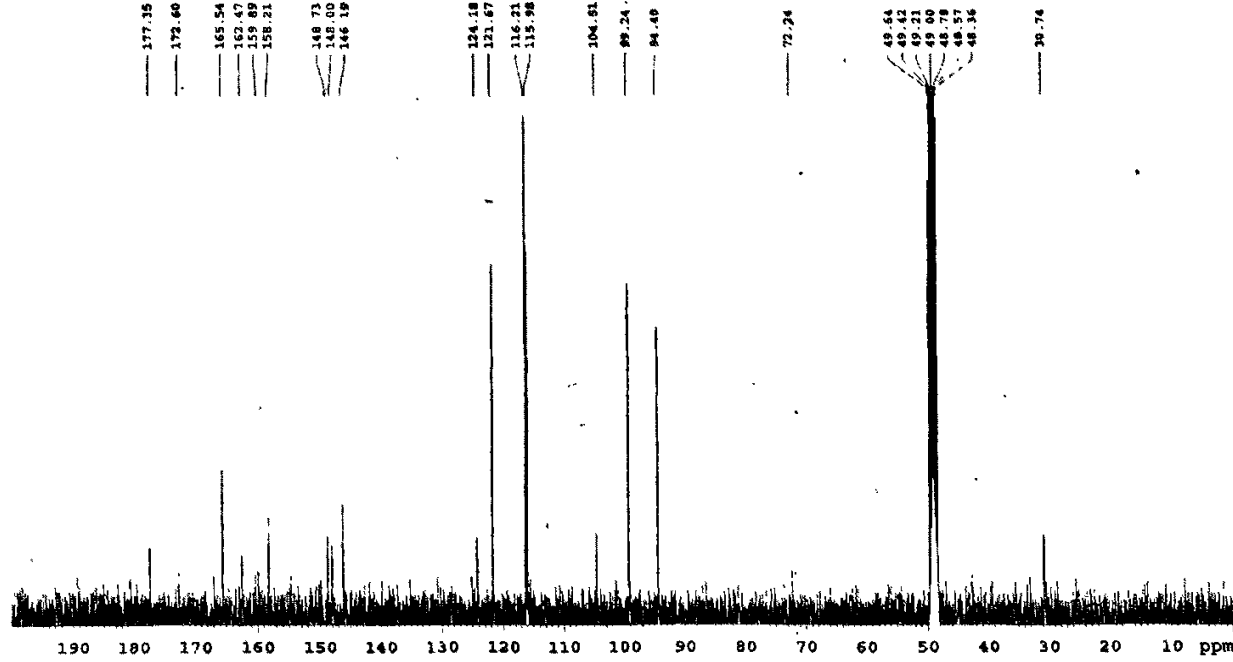


附图 8 化合物 6 ^{13}C -NMR 图谱



附图 9 化合物 7¹H-NMR 图谱

G-7 : ^{13}C in Methol-d₄



BRUKER
AV400 NMR

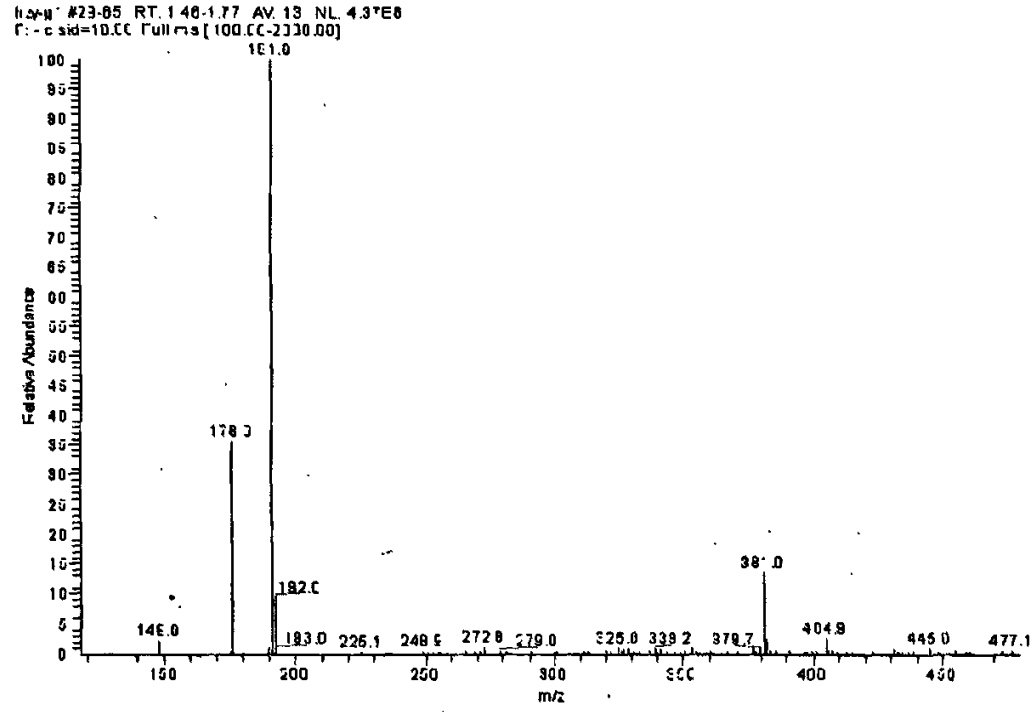
Current Data Parameters
NAME G-7
EXPNO 2
PROCNO 1
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20070419
Time 10.23
INSTRUM av400
PROBHD 5 mm BBI 1H/13
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT MeOD
NS 20480
DS 16
SWH 30120.482 Hz
FIDRES 0.455602 Hz
AQ 1.9879476 sec
RG 16384
DN 14.600 usec
DE 6.00 usec
TE 300.0 K
D1 2.00000000 sec
d11 0.02000000 sec

===== CHANNEL f1 =====
NUC1 ^{13}C
P1 16.00 usec
PL1 -1.00 dB
SFO1 100.6218241 MHz

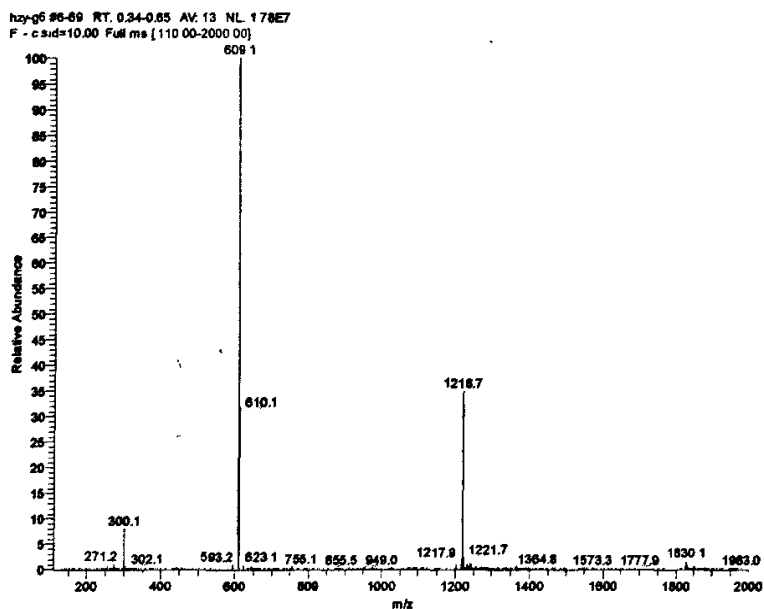
===== CHANNEL f2 =====
CPDPRG2 waltz16
NUC2 ^1H
PCPD2 100.00 usec
PL2 1.50 dB
PL12 21.45 dB
SFO2 400.1326007 MHz

F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 100.6126443 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 1.60 Hz
GB 0

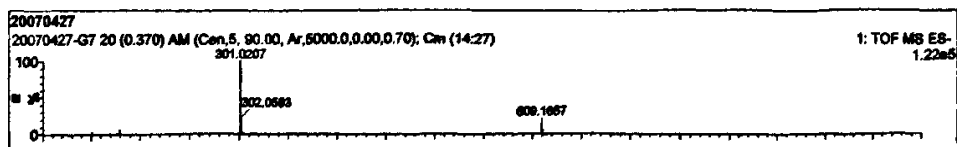
附图 10 化合物 7 ^{13}C -NMR 图谱



附图 11 化合物 1 质谱图



附图 12 化合物 6 质谱图



附图 13 化合物 7 质谱图

2007-5-281

Date/Time:

User: 黑龙江中医药大学实验中心

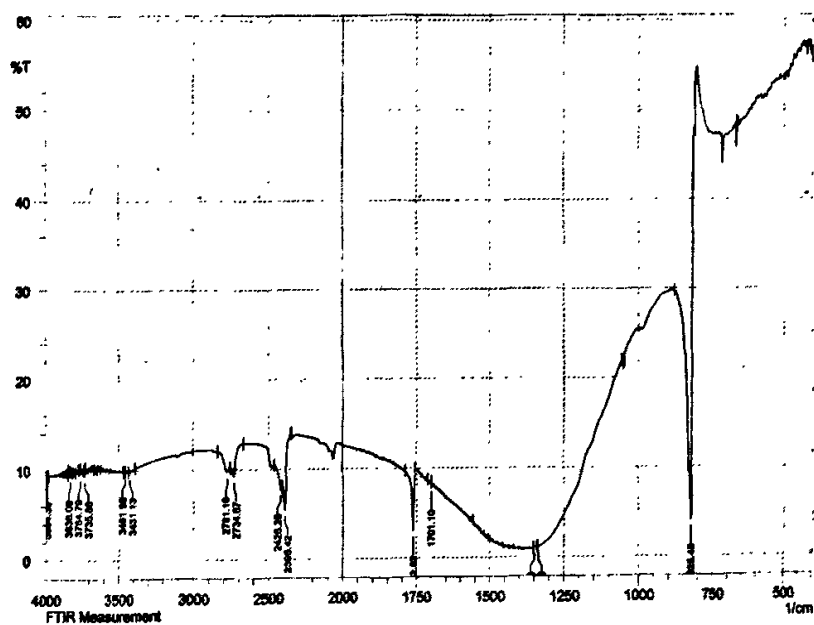
Apodization: None

Resolution: 4 [1/cm]

No. of Scans: 36

Comment:

FTIR Measurement



附图 14 化合物 5 红外吸收光谱图

个人简历

一、一般情况

姓名：郑涛

性别：男

出生时间：1981年10月16日

政治面貌：党员

外语语种：英语

二、主要学习经历

1997年9月-2000年7月 山东省东平县第二中学就读

2000年9月-2004年7月 黑龙江中医药大学攻读中药学学士学位

2004年9月-2007年7月 黑龙江中医药大学攻读中药学硕士学位

发表论文

郑涛，关 枫，鞠志赫. 国内荨麻属植物研究概况. 时珍国医国药，
2007,vol.18,104(5):1095-1096