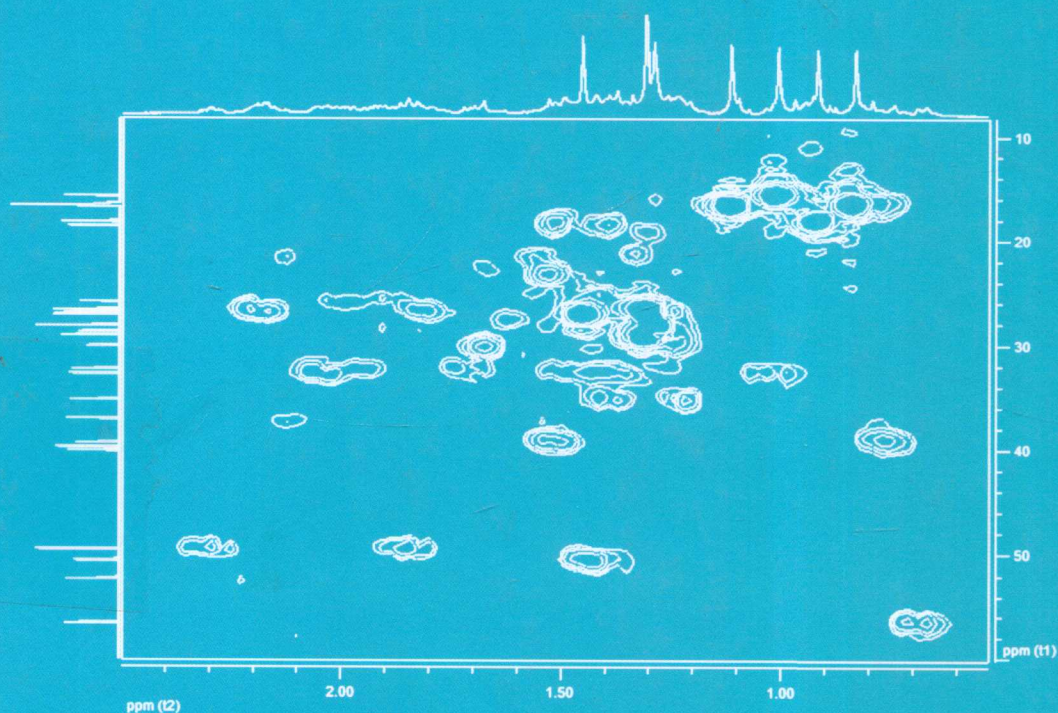


STANDARD
NMR SPECTRUM OF
GINSENOSIDES



人参皂苷 NMR 标准图谱

李平亚 主编 刘金平 卢丹 副主编



化学工业出版社

人参皂苷 NMR 标准图谱

Standard
NMR Spectrum of
Ginsenosides

李平亚 主编
刘金平 卢丹 副主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书共分为上下两篇。上篇,总结了存在于人参、西洋参及三七中人参皂苷(元),以及通过结构修饰或转化的人参皂苷,首次将人参皂苷在达玛烷型、齐墩果酸型、奥克梯隆型基础上,进一步细化分为83种特征结构,在每种特征结构中分别以结构式、结构特征、NMR谱特征、化合物与文献加以阐述。下篇,选择了代表性100个人参皂苷或苷元,分别以中文名、系统命名、结构式、 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、HMQC、HMBC谱、局部相关放大谱、C、H信号全归属表加以描述,力争达到具有代表性、适用性、科学性。

图书在版编目(CIP)数据

人参皂苷 NMR 标准图谱/李平亚主编. —北京:化学工业出版社, 2012.1
ISBN 978-7-122-11672-7

I. 人… II. 李… III. 人参属-图谱 IV. Q949.763.2-64

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 129165 号

责任编辑:杨燕玲 郎红旗
责任校对:郑捷

文字编辑:焦欣渝
装帧设计:韩飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装订:三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张28 字数724千字 2012年1月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:156.00 元

版权所有 违者必究

编写人员名单

主 编 李平亚

副 主 编 刘金平 卢 丹

顾 问 刘淑莹

编写人员 (按姓氏笔画排列)

王金辉	卢 丹	刘 志	刘金平	李 微
李平亚	李艳娇	邱楠楠	何文妮	林美好
赵 岩	赵余庆	韩红祥	詹 妮	戴 璐

前言

人参 (*Panax ginseng* C. A. Meyer) 系五加科 (Araliaceae) 人参属 (*Panax*) 植物, 主要产于中国东北及朝鲜半岛, 素有“百草之王”的美誉。

人参有三大属性: 传统中药属性、现代中药属性和文化属性。

(1) 传统中药属性 我国最早的医药名著《神农本草经》记述: 人参“主补五脏, 安精神, 定魂魄, 止惊悸, 除邪气, 明目益智, 久服轻身延年”。具大补元气、复脉固脱、补脾益肺、生津安神等功能; 人参甘、微苦, 平; 人参归脾、肺、心经; 大量的处方中包含人参, 且多为君药入药。

(2) 现代中药属性 现代中药化学研究表明, 人参含有人参皂苷、人参多糖、人参多肽、人参炔醇、人参蛋白等有效成分; 现代医学和药理学证明, 人参具有抗肿瘤、调节中枢神经系统、调节免疫系统、抗心律失常、抗溶血等多重药理活性作用。现代中药制剂中, 有的只含人参, 有的包含人参、人参皂苷单体、人参总皂苷或人参总多糖有效部位、人参不同药用部位等。

(3) 文化属性 人参有许多美好传说, 如人参姑娘、人参娃娃; 描述人参药效方面称人参为“仙草”, 可“起死回生, 返老还童”; 人参文化属性也在价格方面给予充分体现, 如 1 棵野山参卖出 300 万元价格。

人参为中华民族乃至人类的健康提供了预防疾病、强身健体的保障, 为世人所瞩目, 因而潜心研究人参的科研人员越来越多, 层次越来越高, 人参皂苷作为人参主要有效成分, 是科学家关注的焦点。随着科学技术的发展, 分离手段不断提高, 不同结构修饰方法被引入, 在提高了人参的生物活性同时, 扩大了人参的利用范围, 随之而来的是不断有微量的、新的人参皂苷被发现, 归纳总结人参皂苷的特征结构、总结核磁共振波谱规律、编辑人参皂苷 NMR 标准图谱是十分必要的。

本书共分为上下两篇。

上篇——总结了存在于人参、西洋参及三七中人参皂苷 (元), 以及通过结构修饰或转化的人参皂苷, 首次将人参皂苷在达玛烷型、齐墩果酸型、奥克梯隆型基础上, 进一步细化分为 83 种特征结构, 在每种特征结构中分别以结构式、结构特征、NMR 谱特征、化合物与文献加以阐述。

下篇——选择了代表性 100 个人参皂苷或苷元, 分别以中文名、系统命名、结构式、 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、HMQC、HMBC 谱、局部相关放大谱、C、H 信号全归属表加以描述, 力争达到具有代表性、适用性、科学性。

本书中记载的人参皂苷或苷元 NMR 谱, 部分为引用文献, 并进行了科学整理, 在此对其作者表示感谢!

在编著的过程中, 因水平有限, 书中肯定有许多不足之处, 敬请广大同行及学者给予斧正!

李平亚

2011 年 7 月于长春

Preface

Panax ginseng C. A. Meyer is a kind of traditional Chinese herbs belonging to Araliaceae Plants. It is mainly cultivated in Northeast China and the Korean Peninsula, known as the king of herbs.

Ginseng possesses three attributes, including the traditional Chinese medicine attribute, modern medicine attribute, and cultural attribute.

The traditional Chinese medicine attribute of *Panax ginseng* C. A. Meyer, as described in the earliest medical classics in China "Shen Nong's Herbal Classic", is as follows: It can be used to nourish internal organs, stabilize the psyche, prevent being horrified, remove evil influence, brighten eyes and benefit wisdom. Regularly taking ginseng is good for longevity. *Panax ginseng* has some other biological functions, such as supplying vigour efficiently, resuming blood vessel and fixing the prolapse of rectum, nourishing spleen and invigorating lung, promoting the production of body fluid and calming the nerves, etc. The ginseng tastes a mixing flavor of sweet, bitter and natural taste. *Panax ginseng* has ownership of the lung, spleen and heart. Ginseng is one of the most used traditional Chinese medicine (TCM) in prescriptions, especially for monarch.

The modern medicine attribute of ginseng comes from the modern chemical research, which has validated that ginseng contains ginseng saponins, ginseng polysaccharides, ginseng peptides and proteins, ginseng alkynyl alcohols, etc. Modern medicine and pharmacology have also proved that ginseng has multiple pharmacological activities of anti-tumor, anti-arrhythmic, anti-hemolytic, regulating the central nervous system and immune system, and so on. Some of the modern traditional Chinese medicine preparation only contains ginseng while others contain ginseng, ginseng monomer saponin, the effective parts of general saponins or polysaccharide, as well as different medicinal parts of ginseng.

The cultural attribute of ginseng is reflected by many beautiful legends, such as ginseng girl and ginseng baby. Ginseng is considered as 'magic herbal' due to its medicinal effect of reviving and rejuvenating. The price of ginseng fully embodies the cultural attribute as well. One wild ginseng could be valued over 3 million yuan, for instance.

Panax ginseng is attracting more and more attention for its effect of disease prevention and body strengthening of human beings. With the development of science and technology, such as different means of separating methods, structural modification to improve the bioactivity of ginseng and expand the scope of use of ginseng, followed by identifying new saponins at trace concentrations.

It is very necessary to summarize the structural characteristics of ginsenosides, which are considered as the effective ingredients of *Panax ginseng*, and to edit and publish magnetic resonance spectroscopy standard atlas.

This book is divided into two parts.

Part one summaries the ginsenosides which consist in *Panax ginseng*, *quinquefolium*

and *notoginseng*. Normally, the ginsenosides are divided into dammarane type, oleanolic acid type and ocotillon type triterpenoid saponin based on their aglycones. In this part the ginsenosides are further classified into 83 feature structures according to their side chains or groups, each feature structure is described in terms of structure, structural characteristics, NMR spectrum characteristics, and known ginsenosides with a list of references.

Part two presents 100 selected ginsenosides and aglycones, each of them is described in detail with Chinese name, systematic name, chemical structure, ^1H NMR, ^{13}C NMR, HMQC, HMBC spectrums, local amplification spectrum of 2D NMR, and full ownership of the H-C signal. All these descriptions strive to be representative, applicable and scientific. However, some 2D NMR spectrums for individual compounds are unfortunately not available.

Most of the NMR spectrums in the book come from corresponding references, and all of them have been scientifically checked and corrected by the authors.

Due to our limited knowledge and time, there must be some shortcomings in this book. Any comments and suggestions will be heartily appreciated. Thanks.

Editor: Pingya Li
Changchun, July 2010

目录

上篇 人参皂苷特征结构

第1章 概述	3
1.1 NMR判断人参皂苷母环类型	4
1.1.1 利用 ^{13}C NMR谱区分不同类型的皂苷母环	4
1.1.2 利用 ^1H NMR谱区分不同类型的皂苷母环	5
1.2 NMR判断人参皂苷侧链类型	5
1.3 NMR判断人参皂苷的立体构型	6
1.3.1 达玛烷型皂苷	6
1.3.2 侧链变化的达玛烷型皂苷	7
1.3.3 奥克梯隆型人参皂苷	8
1.4 NMR确定人参皂苷糖基数量、种类和链接方式	9
1.4.1 苷化位置的确定	9
1.4.2 糖数目的确定	9
1.4.3 糖种类的确定	9
1.4.4 糖构型的判断	10
1.4.5 糖的链接顺序和位置	10
第2章 人参皂苷特征结构	13
1. (20S)-原人参二醇型	13
2. (20R)-原人参二醇型	14
3. 达玛-20(22),24-二烯- 3β , 12β -二羟基型	14
4. (E)-达玛-20(22),24-二烯- 3β , 12β -二羟基型	15
5. 达玛-22,24-二烯- 3β , 12β ,20S-三羟基型	15
6. 达玛-23,25-二烯- 3β , 12β ,20S-三羟基型	16
7. 达玛-20(21),24-二烯- 3β , 12β -二羟基型	16
8. (E)-达玛-20(22)-烯- 3β , 12β ,25-三羟基型	17
9. 达玛-20(22)-烯- 3β , 12β ,25-三羟基型	17
10. 达玛-22-烯- 3β , 12β ,20S,25-四羟基型	18
11. 达玛-23-烯- 3β , 12β ,20S,25-四羟基型	18
12. 达玛-24-烯- 3β , 12α ,20S-三羟基型	19
13. 达玛-23-烯-25-甲氧基- 3β , 12β ,20S-三羟基型	19
14. 达玛-25-烯- 3β , 12β ,20S,24 ξ -四羟基型	20
15. 达玛-22-烯- 3β , 12β ,20S,24 ξ -四羟基型	20
16. 达玛-25-烯- 3β , 12β ,20S-三羟基型	21
17. 达玛-24-烯- 3β , 12β ,20S,27-四羟基型	21
18. 达玛- 3β , 12β ,20S,24 ξ ,25-五羟基型	22

19. 达玛-3 β ,12 β ,20S,25-四羟基型	22
20. 达玛-3 β ,12 β ,20R,25-四羟基型	23
21. 达玛-25-甲氧基/乙氧基-3 β ,12 β ,20S-三羟基型	23
22. 达玛-25-乙氧基-3 β ,12 β ,20R-三羟基型	24
23. 达玛-3 β ,12 β ,20 ξ -三羟基型	24
24. 达玛-24-酮-25-烯-3 β ,12 β ,20S-三羟基型	25
25. 达玛-24-过氧羟基-25-烯-3 β ,12 β ,20S-三羟基型	25
26. 达玛-25-过氧羟基-23-烯-3 β ,12 β ,20S-三羟基型	26
27. 达玛-12-酮-24-烯-3 β ,20S-二羟基型	26
28. 达玛-20(22)-烯-去-24,25,26,27-四碳-3 β ,12 β ,23-三羟基型	27
29. (20R)-人参二醇型	27
30. (20S)-人参二醇型	28
31. (12R,20S,24R)-20,24;12,24-双环氧-24-deisopropyl-达玛-3 β -羟基型	28
32. 达玛-5,24-二烯-3 β ,7 β ,12 β ,20S-四羟基型	29
33. 达玛-12,23-环氧-24-烯-3 β ,20S-二羟基型	29
34. 达玛-24-烯-3 β ,20S-二羟基型	30
35. 达玛-23-烯-25-酮-3 β ,12 β ,20S-三羟基型	30
36. (20R)-达玛-20,25-环氧-3 β ,12 β ,24 ξ -三羟基型	31
37. 达玛-去-22,23,24,25,26,27-六碳-20酮-3 β ,12 β -二羟基型	31
38. (20S)-原人参三醇型	32
39. (20R)-原人参三醇型	32
40. 达玛-20(22),24-二烯-3 β ,6 α ,12 β -三羟基型	33
41. (E)-达玛-20(22),24-二烯-3 β ,6 α ,12 β -三羟基型	33
42. (E)-达玛-20(22),25-二烯-3 β ,6 α ,12 β ,24 ξ -四羟基型	34
43. 达玛-20(21),24-二烯-3 β ,6 α ,12 β -三羟基型	34
44. 达玛-22-烯-3 β ,6 α ,12 β ,20S,25-五羟基型	35
45. 达玛-22-烯-3 β ,6 α ,12 β ,20R,25-五羟基型	35
46. 达玛-23-烯-3 β ,6 α ,12 β ,20S,25-五羟基型	36
47. 达玛-22-烯-3 β ,6 α ,12 β ,20S,24 ξ -五羟基型	37
48. 达玛-22-烯-3 β ,6 α ,12 β ,20S,24 ξ ,25-六羟基型	37
49. (E)-达玛-20(22)-烯-3 β ,6 α ,12 β -三羟基型	38
50. 达玛-24-烯-3 β ,6 α ,12 β ,20S,27-五羟基型	38
51. 达玛-25-烯-3 β ,6 α ,12 β ,20S-四羟基型	39
52. 达玛-23-烯-25-过氧羟基-3 β ,6 α ,12 β ,20S-四羟基型	39
53. 达玛-25-烯-24-过氧羟基-3 β ,6 α ,12 β ,20S-四羟基型	40
54. 达玛-24-烯-12-酮-3 β ,6 α ,20S-三羟基型	40
55. (20R,22 ξ ,24 ξ)-达玛-25(26)-烯-3 β ,6 α ,12 β ,20,22,24-六羟基型	41
56. 达玛-25-烯-3 β ,6 α ,12 β ,20S,24 ξ -五羟基型	41
57. 达玛-25-烯-24-酮-3 β ,6 α ,12 β ,20S-四羟基型	42
58. (20S)-人参三醇型	42
59. (20R)-人参三醇型	43
60. 达玛-12,23-环氧-24-烯-3 β ,6 α ,20S-三羟基型	43

61. Isodehydroprotopanaxatriol 型	44
62. 达玛-3 β ,6 α ,12 β ,20S,24 ξ ,25-六羟基型	44
63. 达玛-3 β ,6 α ,12 β ,20R,25-五羟基型	45
64. (20R)-达玛-25-甲氧基-3 β ,6 α ,12 β ,20-四羟基型	45
65. 达玛-3 β ,6 β ,12 β ,20S-四羟基型	46
66. (20R)-达玛-3 β ,6 β ,12 β ,20-四羟基型	46
67. (E)-达玛-20(22)-烯-24(25)-环氧-3 β ,6 α ,12 β ,23 ξ -四羟基型	47
68. (E)-达玛-20(22)-烯-24(25)-环氧-23-甲氧基-3 β ,6 α ,12 β -三羟基型	47
69. 达玛-20S-乙氧基-24-烯-3 β ,6 α ,12 β -三羟基型	48
70. (20R)-达玛-20,25-环氧-2-烯-6 α ,12 β -二羟基型	48
71. (20R)-达玛-20,25-环氧-3-甲基-去-28-碳-2-烯-6 α ,12 β -二醇型	49
72. 达玛-25,26,27-去三碳-24,24-二甲氧基-3 β ,6 α ,12 β ,20S-四羟基型	49
73. 3 β ,6 α ,12 β -三羟基-22,23,24,25,26,27-去六碳-达玛-20-酮型	50
74. (E)-达玛-20(22)-烯-3 β ,6 α ,12 β ,25-四羟基型	50
75. (20S,24R)-达玛-20,24-环氧-3 β ,12 β ,25-三羟基型	51
76. (20S,24R)-达玛-20,24-环氧-3 β ,6 α ,12 β ,25-四羟基型	51
77. (20S,24S)-达玛-20,24-环氧-3 β ,12 β ,25-三羟基型	52
78. (20R,24S)-达玛-20,24-环氧-3 β ,12 β ,25-三羟基型	52
79. (20R,24R)-达玛-20,24-环氧-3 β ,12 β ,25-三羟基型	53
80. (20S,24S)-达玛-20,24-环氧-3 β ,6 α ,12 β ,25-四羟基型	53
81. (20S,24R)-达玛-20,24-环氧-12-酮-3 β ,25-二羟基型	54
82. (20S,24S)-达玛-20,24-环氧-12-酮-3 β ,25-二羟基型	54
83. 齐墩果酸型	55
参考文献	55

下篇 人参皂苷 NMR 图谱

第1章 达玛烷型三萜皂苷(元)	63
1.1 原人参二醇型三萜皂苷(元)	63
1. (20S)-原人参二醇	63
2. (20R)-原人参二醇	67
3. 达玛-3 β ,12 β ,20S,25-四醇	71
4. 达玛-3 β ,12 β ,20R,25-四醇	75
5. 达玛-25-甲氧基-3 β ,12 β ,20S-三醇	79
6. (E)-达玛-23-烯-3 β ,12 β ,20S,25-四醇	83
7. 达玛-25-烯-3 β ,12 β ,20S-三醇	85
8. 达玛-25-烯-3 β ,12 β ,20S,24 ξ -四醇	87
9. 达玛-20(21),24-二烯-3 β ,12 β -二醇	91
10. (20R)-人参二醇	95
11. (20R)-达玛-20,25-环氧-24-酮-3 β ,12 β ,15 α -三醇	99
12. (20R)-达玛-20,25-环氧-24-酮-3 β ,7 β ,12 β ,16 α -四醇	103
13. (20R)-达玛-20,25-环氧-3 β ,12 β ,24 α -三醇	107

14. (20 <i>R</i>)-达玛-20,25-环氧-3 β ,12 β ,15 α ,24 α -四醇	111
15. (20 <i>R</i>)-达玛-20,25-环氧-24-酮-3 β ,7 β ,12 β -三醇	115
16. (20 <i>R</i>)-达玛-20,25-环氧-3 β ,7 β ,12 β ,23 α -四醇	119
17. (20 <i>R</i>)-达玛-20,25-环氧-3 β ,12 β ,15 α ,24 β -四醇	123
18. (20 <i>R</i>)-达玛-20,25-环氧-3 β ,12 β ,15 β ,24 α -四醇	127
19. (20 <i>R</i>)-达玛-20,25-环氧-3 β ,12 β ,24 α ,29-四醇	131
20. (12 <i>R</i> ,20 <i>S</i> ,24 <i>R</i>)-达玛-24-去异丙基-12,24;20,24-双环氧-3 β -醇	135
21. 人参皂苷 B	138
22. 人参皂苷 C	140
23. 人参皂苷 CK	142
24. 人参皂苷 Ra ₁	146
25. 人参皂苷 Rb ₁	148
26. 人参皂苷 Rb ₂	154
27. 人参皂苷 Rb ₃	160
28. 人参皂苷 Rc	166
29. 人参皂苷 Rd	172
30. 人参皂苷 F ₂	178
31. 人参皂苷 R ₁₀	180
32. 人参皂苷 Rg ₃	184
33. (20 <i>R</i>)-人参皂苷 Rg ₃	190
34. 人参皂苷 Rh ₂	196
35. (20 <i>R</i>)-人参皂苷 Rh ₂	201
36. 异人参皂苷 Rh ₃	206
37. 丙二酸单酰基人参皂苷 Rb ₂	210
38. 丙二酸单酰基人参皂苷 Rc	212
39. 西洋参皂苷 A	214
40. 西洋参皂苷 B	218
41. 西洋参皂苷 C	222
42. 西洋参皂苷 D	226
43. 西洋参皂苷 F ₁	230
44. 西洋参皂苷 F ₂	232
45. 西洋参皂苷 F ₃	234
46. 西洋参皂苷 L ₁	236
47. 西洋参皂苷 L ₂	239
48. 西洋参皂苷 L ₃	241
49. 西洋参皂苷 L ₅	243
50. 西洋参皂苷 L ₆	245
51. 西洋参皂苷 L ₇	247
52. 西洋参皂苷 L ₈	249
53. 西洋参皂苷 L ₁₀	251
54. 西洋参皂苷 L ₁₂	257
55. 西洋参皂苷 L ₁₃	260

56. 西洋参皂苷 L ₁₄	262
57. 西洋参皂苷 L ₁₅	264
58. 三七皂苷元 C	266
59. 三七皂苷 Fe	270
60. 七叶胆皂苷 IX	272
61. 七叶胆皂苷 XVII	274
62. 珠子参皂苷 F ₁	276
63. 3-O- β -D-(6-乙酰基)吡喃葡萄糖基-达玛-24-烯-3 β ,12 β ,20S-三醇	278
64. 3-O- β -D-吡喃葡萄糖基-达玛-3 β ,12 β ,20R,25-四醇	282
1.2 原人参三醇型三萜皂苷(元)	284
65. (20S)-原人参三醇	284
66. (20R)-原人参三醇	288
67. 达玛-3 β ,6 α ,12 β ,20S,25-五醇	292
68. 达玛-3 β ,6 α ,12 β ,20R,25-五醇	296
69. 达玛-25-烯-3 β ,6 α ,12 β ,20R,22 ξ ,24 ξ -六醇	300
70. (20R)-人参三醇	304
71. (20R)-达玛-20,25-环氧-3 β ,6 α ,7 β ,12 β ,15 α -五醇	308
72. 人参皂苷 A	312
73. 人参皂苷 F ₁	314
74. 人参皂苷 F ₃	316
75. (20E)-人参皂苷 F ₄	318
76. 人参皂苷 F ₅	320
77. 人参皂苷 Re	326
78. 人参皂苷 Rf	332
79. 人参皂苷 Rg ₁	337
80. 人参皂苷 Rg ₂	343
81. 人参皂苷 Rg ₆	349
82. 人参皂苷 Rh ₁	351
83. 人参皂苷 Rh ₄	355
84. (24S)-人参皂苷 M _{7ed}	359
85. 西洋参皂苷 F ₆	361
86. 西洋参皂苷 L ₄	366
87. 西洋参皂苷 L ₉	368
88. 西洋参皂苷 L ₁₁	370
89. 三七皂苷 A	372
第2章 奥克梯隆型三萜皂苷(元)	376
90. 奥克梯隆	376
91. 拟人参皂苷元 DQ	380
92. 拟人参皂苷 HQ	384
93. 拟人参皂苷 F ₁₁	386
94. (20R)-拟人参皂苷 F ₁₁	392

95. 拟人参皂苷 GQ	398
96. (24 <i>R</i>)-拟人参皂苷 GQ	404
97. 拟人参皂苷 RT ₄	410
98. 拟人参皂苷 RT ₅	414
99. 拟人参皂苷 G ₁	418
100. 拟人参皂苷 G ₂	424
第 3 章 齐墩果烷型三萜皂苷 (元)	430
101. 齐墩果酸	430

上篇

人参皂苷特征结构

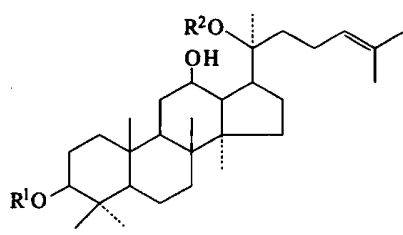
第 1 章 概 述

人参 (*Panax ginseng* C. A. Meyer) 系五加科 (Araliaceae) 人参属 (*Panax*) 植物, 主要产于中国东北及朝鲜半岛, 素有“百草之王”的美誉。据医药名著《神农本草经》记述, 人参“主补五脏, 安精神, 定魂魄, 止惊悸, 除邪气, 明目益智, 久服轻身延年”; 现代中医药研究表明, 人参具有大补元气、复脉固脱、补脾益肺、生津安神等功能, 具有抗肿瘤、调节中枢神经系统、调节免疫系统、抗心律失常、抗溶血等多重药理活性作用; 人参含有人参皂苷、人参多糖、人参多肽、人参炔醇、人参蛋白等有效成分, 目前公认人参皂苷为人参主要有效成分之一。

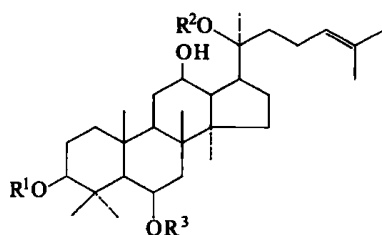
人参属植物在全世界共有 8 个种 (三七、西洋参、人参、假人参、姜状三七、竹节参、屏边三七和小小叶参) 和 3 个变种 (狭叶竹节参、珠子参和羽叶参), 目前我国境内, 普遍认为人参属植物有 7 个种 (包括 1 个外来种) 和 3 个变种。至今发现的人参皂苷主要分布在人参、西洋参和三七等植物中。

人参皂苷是由人参皂苷元与糖通过—O—相连构成的糖氧苷类化合物, 是人参、西洋参、三七等五加科人参属植物的主要活性成分, 尤以三萜皂苷为主要成分。

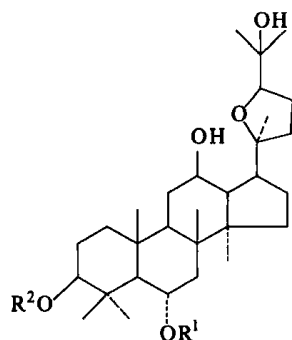
三萜皂苷基本母核由 30 个碳原子组成。根据皂苷元的结构不同, 人参皂苷主要包括以下三种类型: 达玛烷型四环三萜皂苷 (包括原人参二醇型皂苷和原人参三醇型皂苷)、奥克梯隆型四环三萜皂苷和齐墩果酸型五环三萜皂苷。三种类型的皂苷结构如下:



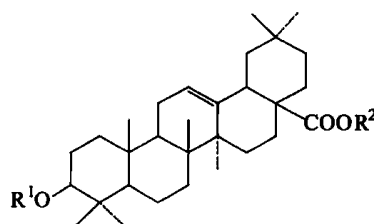
达玛烷型 (原人参二醇型)



达玛烷型 (原人参三醇型)



奥克梯隆型



齐墩果酸型

达玛烷型皂苷从环氧鲨烯由全椅式构象形成, 属四环三萜类皂苷。在达玛烷骨架的 C-3、C-12 和 C-20 位均有羟基取代, 其结构特点是 C-8 位有角甲基, 且为 β -构型。此外, C-13 位连有 β -H, C-10 位有 β -CH₃, 17 位有 β -侧链, C-20 构型为 R 或 S, 大多数为 S 构型。根据

达玛烷型四环三萜皂苷 C-6 位上是否有羟基, 又将其分为两类: 原人参二醇型皂苷和原人参三醇型皂苷, 达玛烷型皂苷成苷的位置通常在苷元的 C-3、C-20 和 C-6 位。

奥克梯隆型皂苷是以奥克梯隆 (ocotillol) 为苷元所形成的苷, 属四环三萜类皂苷, 苷元 C-17 位所连接的侧链含有呋喃环。根据其 C-20、C-24 的绝对构型不同, 分为 (20S, 24S)-奥克梯隆型人参皂苷、(20S, 24R)-奥克梯隆型人参皂苷、(20R, 24S)-奥克梯隆型人参皂苷和 (20R, 24R)-奥克梯隆型人参皂苷。奥克梯隆型皂苷的成苷位置通常在 C-3 位和 C-6 位。

齐墩果酸型皂苷是以齐墩果酸为苷元所形成的苷, 属五环三萜类皂苷。只在 C-3 位和 C-28 位上结合糖链成苷, C-3 位上与糖结合是苷键连接的, C-28 位原来是羧基 ($-\text{COOH}$), 所以结合糖的方式是酯键连接的。

在人参皂苷中, 苷元与糖是通过糖的端基碳原子连接而成, 有 α -苷和 β -苷之分。成苷位置多为 C-3 位、C-6 位、C-20 位。糖的类型包括吡喃型糖和呋喃型糖, 多数为吡喃型糖。常见的糖有葡萄糖、半乳糖、木糖、阿拉伯糖、鼠李糖等。

对人参皂苷的结构鉴定除采用常规的化学和物理等方法外, 依靠波谱方法是主要的手段。通常主要采用 NMR、MS 等波谱法, 尤其是 2D NMR 在含较多糖基的人参皂苷结构研究中发挥了很大作用。人参皂苷的解析与一般的苷类化合物一样, 首先要确定苷元的类型和结构, 然后对糖链部分进行分析。苷元包括母环类型及侧链的种类。苷元类型的判断可通过高场区甲基的数目和峰形、不饱和烯氢的数目和化学位移、不饱和烯碳的数目和化学位移来判断。 ^{13}C NMR 谱是判断苷元类型的有效手段, 其分辨率高, 信号重叠少, 而且人参皂苷类成分的侧链、母环及糖链三大部分结构片段的碳谱信号相互影响较小, 可以通过分别与模拟化合物比较碳谱数据确定片段结构, 再将各个片段连接起来, 确定结构。

从人参皂苷的 ^1H NMR 谱中可获得三萜及其皂苷中甲基质子、连氧的碳上质子、烯氢质子及糖的端基质子信号等重要信息。一般甲基质子信号在 δ_{H} 0.625~1.50 间。在 ^1H NMR 谱的高场 (δ_{H} 0.5~2.0) 出现多个甲基单峰是三萜类化合物的最大特征。一般情况下, 如果在高场区出现多于 3 个的三氢单峰, 基本可以确定苷元为三萜类骨架。

^{13}C NMR 谱是确定三萜及其皂苷结构最有用的技术, 可给出每一个碳的信号。苷元由 30 个碳组成。在 ^{13}C NMR 谱中角甲基一般出现在 δ_{C} 8.9~33.7, 其中 C-28 位甲基为 e 键甲基出现在低场。苷元中除与氧相连的碳和烯碳等外, 其他碳的化学位移一般在 δ_{C} 60 以下, 苷元和糖上与氧相连的碳为 δ_{C} 60~90, 烯碳在 δ_{C} 109~160 之间。

现从苷元母环类型的判断, 苷元侧链类型的判断, 立体构型的判断, 糖基数量、种类和链接方式的确定四个方面对人参皂苷类化合物的结构解析作一总结。

1.1 NMR 判断人参皂苷母环类型

人参属植物中分离得到的皂苷已经有很多种, 但其中苷元的基本类型主要有三类: 达玛烷型 (包括原人参二醇型、原人参三醇型)、奥克梯隆型和齐墩果酸型。在比较和确定某一皂苷结构时, 应首先与这三类结构相比较。

1.1.1 利用 ^{13}C NMR 谱区分不同类型的皂苷母环

在确定化合物为三萜类化合物的基础上, 首先可以利用 ^{13}C NMR 谱区分以上三种类型的皂苷。

(1) 达玛烷型人参皂苷 在高场区 δ_{C} 16~29 出现 8 个特征甲基碳信号。其中原人参二