

姜皮中三个新化合物的分离与鉴定

牛惠莹¹, 方鸿斌¹, 司盈盈¹, 郑玉忠², 王彦志^{1*}

(1. 河南中医药大学药学院, 河南 郑州 450046; 2. 韩山师范学院食品工程与生物技术学院, 广东省粤东药食资源功能物质与治未病研究重点实验室, 广东 潮州 521041)

摘要: 运用 MCI Gel CHP-20、Sephadex LH-20 和 ODS 等柱色谱结合半制备高效液相色谱等方法, 从姜皮正丁醇部位中分离得到 3 个新化合物。结合 1D-NMR、2D-NMR、HR-ESI-MS、圆二色谱 (CD) 和计算 CD (ECD) 等方法鉴定其结构分别为 dendranthemoside C (**1**)、zingpyranoside E (**2**)、zingpyranoside F (**3**)。

关键词: 姜皮; 化学成分; 倍半萜; 二苯庚烷苷; 分离鉴定

中图分类号: R284 文献标识码: A 文章编号: 0513-4870(2025)04-1046-06

Isolation and identification of three new compounds from *Zingiber officinale* (Ginger) peel

NIU Hui-ying¹, FANG Hong-bin¹, SI Ying-ying¹, ZHENG Yu-zhong², WANG Yan-zhi^{1*}

(1. School of Pharmacy, Henan University of Chinese Medicine, Zhengzhou 450046, China; 2. School of Food Engineering and Biotechnology, Guangdong Provincial Key Laboratory of Functional Substances in Medicinal Edible Resources and Healthcare Products, Hanshan Normal University, Chaozhou 521041, China)

Abstract: Three new compounds were isolated from the *n*-butanol fraction of *Zingiber officinale* (Ginger) peel by MCI Gel CHP-20, Sephadex LH-20, ODS and semipreparative high performance liquid chromatography. Their structures were identified as dendranthemoside C (**1**), zingpyranoside E (**2**), zingpyranoside F (**3**) by 1D-NMR, 2D-NMR, HR-ESI-MS, circular dichroism (CD) and ECD calculation techniques.

Key words: *Zingiber officinale* (Ginger) peel; chemical composition; sesquiterpene; diphenylheptane glycosides; separation and identification

姜为姜科植物姜 (*Zingiber officinale* Rosc.) 的干燥根茎^[1], 是日常调味品更是常用中药, 临床应用又分为干姜、生姜、姜汁、炮姜、姜炭和姜皮几种炮制品^[2], 但相关研究多集中于生姜、干姜^[3]。姜皮为其外皮, 但药性与干姜不同, 味辛性凉, 归脾、肺经, 具有行水消肿的功效^[4], 主治水腫初起, 小便不利^[5]。现代研究证明, 姜皮具有抗氧化、抗肿瘤、抗菌等多种药理活性^[6,7]。不同的药性及临床功能理应对应不同的化学物质^[8,9],

但国内外对于姜皮化学成分研究仅有少量报道, 其药效成分尚未明确^[10]。为了进一步明确姜皮的药效物质基础, 本课题组在完成生姜和干姜成分研究的基础上^[11], 对姜皮的成分做了深入研究^[12], 本文报道了 1 个新的倍半萜和 2 个新的二苯庚烷糖苷, 结构见图 1。

结果与讨论

化合物 **1** 为白色无定形粉末, $[\alpha]_D^{20} -17.9$ (*c* 0.11, MeOH); HR-ESI-MS $[M+Na]^+$ *m/z* 295.151 6, 推测分子式为 $C_{14}H_{24}O_5$, 不饱和度为 3。在 ¹H NMR (CD_3OD , 500 MHz) 谱 (表 1) 中, 显示 2 个反式双键氢信号 $[\delta_H$ 5.83 (1H, d, *J* = 15.7 Hz, H-7), 5.78 (1H, dd, *J* = 15.7,

收稿日期: 2024-10-18; 修回日期: 2024-12-11。

基金项目: 国家中医药管理局中药化学高水平重点学科; 广东省粤东药食资源功能物质与治未病研究重点实验室 (2021B1212040015)。

*通讯作者 Tel: 86-371-65962746, E-mail: wangyz@hactcm.edu.cn

DOI: 10.16438/j.0513-4870.2024-1012

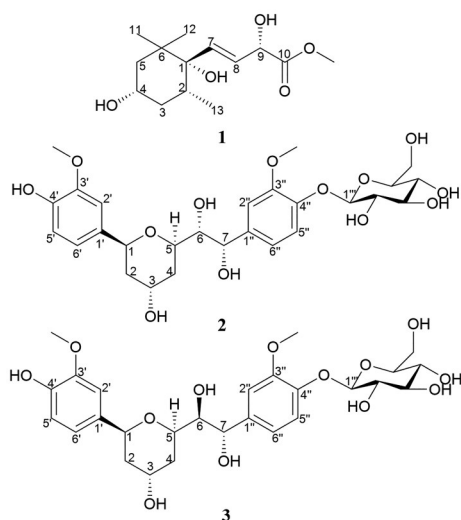


Figure 1 Structures of compounds 1-3

5.3 Hz, H-8)], 1个连氧甲基氢信号 [δ_{H} 3.73 (3H, s, 10-OCH₃)], 3个次甲基氢信号 [δ_{H} 4.72 (1H, d, J = 5.2 Hz, H-9), 3.80 (1H, tt, J = 11.6, 4.6 Hz, H-4), 1.96 (1H, dqd, J = 13.6, 6.8, 3.8 Hz, H-2)], 2个亚甲基氢信号 [δ_{H} 1.66 (1H, m, Ha-3), 1.40 (1H, m, Hb-3), 1.66 (1H, m, Ha-5), 1.40 (1H, m, Hb-5)], 3个甲基氢信号 [δ_{H} 0.98 (3H, s, H-11), 0.85 (3H, s, H-12), 0.81 (3H, d, J = 6.8 Hz, H-13)]; 分析¹³C NMR (CD₃OD, 125 MHz) 谱(表1)并结合HSQC谱得知化合物1中存在14个碳信号, 包括1个羰基碳 [δ_{C} 175.0 (C-10)], 2个双键碳 [δ_{C} 138.4 (C-7), 128.2 (C-8)], 4个连氧sp³杂化碳 [δ_{C} 78.4 (C-1), 67.4 (C-4), 72.7 (C-9), 52.5 (10-OCH₃)], 1个季碳 [δ_{C} 40.6 (C-6)], 2个亚甲基碳 [δ_{C} 39.8 (C-3), 45.9 (C-5)], 1个次甲基碳 [δ_{C} 35.5 (C-2)], 3个甲基碳 [δ_{C} 25.7 (C-11), 25.1 (C-12), 16.4 (C-13)], 以上数据推测化合物1为倍半萜。在¹H-¹H COSY谱(图2)中可见H-2/Ha-3, Ha-3/H-4, H-4/Hb-5, H-7/H-8, H-8/H-9, H-2/H-13的相关信号, 再结合HMBC谱(图2)显示的H-2与C-6和13-CH₃相关; Ha-3与C-1、C-2、C-4和C-5相关; Hb-5与C-1、C-3、C-4和C-6相关; H-7与C-1、C-8和C-9相关; H-8与C-7、C-9和C-10相关; 10-OCH₃与C-10相关, 推测此化合物与文

献^[13]报道的(8*E*,9*R*)-ethyl-7-(3*S*,5*R*,6*S*)-3,6-dihydroxy-1,1,5-trimethylcyclohexyl-9-hydroxybut-8-enoate结构相似, 不同之处在于化合物1的C-10位连接了一个甲氧基, 由此确定其平面结构。化合物1的NOESY谱(图2)中, 存在H-2/H-4, H-2/H-7和H-7/H-9的相关信号, 证明1-OH、4-OH和CH₃-13位于环平面同侧, 由此确定其相对构型为(1*S**,2*R**,4*S**)。C-9的相对构型通过量子化学计算的方法(B3LYP/6-311G(d,p), MeOH)获得, 计算了(1*S**,2*R**,4*S**,9*R**)和(1*S**,2*R**,4*S**,9*S**)两种构型的NMR数据, 采用DP4+分析发现(1*S**,2*R**,4*S**,9*R**)显示最高的概率100.00%, 继之, 通过计算ECD发现(1*S*,2*R*,4*S*,9*R*)的趋势与实测谱图(图3)基本相同, 由此可确定化合物1的绝对构型为(1*S*,2*R*,4*S*,9*R*)。综上所述, 确定化合物1的结构为(7*E*,9*R*)-methyl-7-(1*S*,2*R*,4*S*)-1,4-dihydroxy-2,6,6-trimethylcyclohexyl-9-hydroxybut-8-enoate, 命名为dendranthemoside C。

化合物2为无色油状物, [α_{D}^{20} -41.2 (c 0.12, MeOH)]; HR-ESI-MS [M+Na]⁺ m/z 591.204 8, 推测分子式为C₂₇H₃₆O₁₃, 不饱和度为10。¹H NMR (CD₃OD, 500 MHz) 谱(表2)显示二组1,3,4-三取代苯环氢信号 [δ_{H} 7.16 (1H, d, J = 2.6 Hz, H-2'), 6.93 (1H, dd, J = 8.2, 2.0 Hz, H-6'), 6.79 (1H, dd, J = 8.2, 1.8 Hz, H-5'), 7.15 (1H, d, J = 3.6 Hz, H-5''), 6.87 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2''), 6.74 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-6'')], 5个连氧次甲基氢信号 [δ_{H} 4.55 (1H, dd, J = 11.6, 2.2 Hz, H-1), 4.23 (1H, t, J = 2.7 Hz, H-3), 3.60 (1H, td, J = 12.1, 2.2 Hz, H-5), 3.41 (1H, td, J = 4.9, 3.0 Hz, H-6), 4.76 (1H, d, J = 3.0 Hz, H-7)], 2个甲氧基氢信号 [δ_{H} 3.91 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.68 (3H, s, 3''-OCH₃)], 2个亚甲基氢信号 [δ_{H} 1.68 (1H, ddd, J = 13.9, 11.6, 2.7 Hz, Ha-2), 1.80 (1H, dd, J = 13.9, 2.6 Hz, Hb-2), 1.45 (1H, dd, J = 14.3, 2.7 Hz, Ha-4), 2.04 (1H, ddd, J = 14.3, 12.1, 2.7 Hz, Hb-4)] 和一组糖的氢信号 [δ_{H} 4.90 (1H, d, J = 7.2 Hz, H-1''), 3.40~3.88 (6H, H-2'''~6'')]. 分析¹³C NMR (CD₃OD, 125 MHz) 谱(表2)并结合HSQC谱推测化合物2中存在27个碳信号, 包括2个苯环的12个碳 [δ_{C} 139.7 (C-1'), 111.8

Table 1 ¹H (500 MHz) and ¹³C (125 MHz) NMR data of 1 in CD₃OD

No.	H (J in Hz)	C	No.	H (J in Hz)	C
1		78.4	8	5.78 (1H, dd, 15.7, 5.3)	128.2
2	1.96 (1H, dqd, 13.6, 6.8, 3.8)	35.5	9	4.72 (1H, d, 5.2)	72.7
3	1.66 (1H, m)	39.8	10		175.0
	1.40 (1H, m)				
4	3.80 (1H, tt, 11.6, 4.6)	67.4	10-OCH ₃	3.73 (3H, s)	52.5
5	1.66 (1H, m)	45.9	11	0.98 (3H, s)	25.7
	1.40 (1H, m)				
6		40.6	12	0.85 (3H, s)	25.1
7	5.83 (1H, d, 15.7)	138.4	13	0.81 (3H, d, 6.8)	16.4

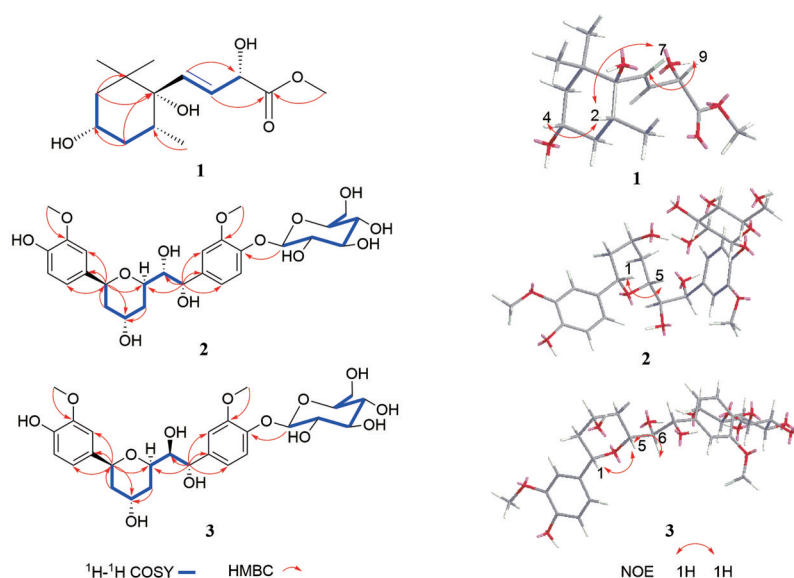


Figure 2 Key ¹H-¹H COSY HMBC and NOESY correlations of compounds 1–3

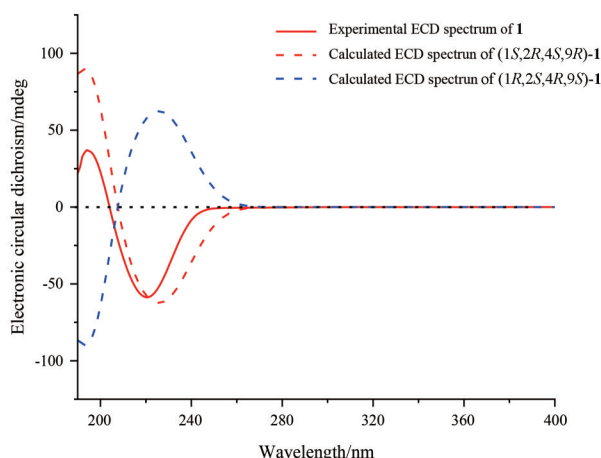


Figure 3 Experimental and calculated ECD spectra of compound 1

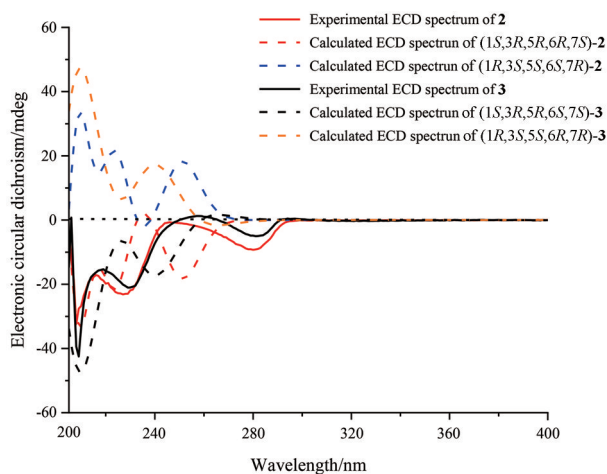
(C-2'), 150.8 (C-3'), 147.1 (C-4'), 115.9 (C-5'), 119.5 (C-6'), 134.6 (C-1''), 111.4 (C-2''), 148.7 (C-3''), 147.0 (C-4''), 117.9 (C-5''), 120.6 (C-6''), 1个七碳链 [δ_c 75.0 (C-1), 41.5 (C-2), 65.5 (C-3), 35.0 (C-4), 73.1 (C-5), 79.7 (C-6), 76.7 (C-7)] 和一组糖的碳信号 [δ_c 103.0 (C-1'''), 74.9 (C-2'''), 78.2 (C-3'''), 71.3 (C-4'''), 77.8 (C-5'''), 62.5 (C-6''')], 以上数据与文献^[14]报道 (1S,3R,5R,6R)-2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-6-[1-hydroxy-2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)ethyl]-tetrahydropyran-4-ol-4''-O- β -D-glucopyranoside 相似, 不同之处在于化合物 2 的 H-7 (δ_H 4.76) 和 C-7 (δ_C 76.7) 均向低场位移, 提示化合物 2 的 C-7 位比参考物多连接了一个羟基。在 ¹H-¹H COSY 谱 (图 2) 中 H-1 和 H-2 相关, H-3 和 H-2/H-4 相关, H-4 和 H-3/H-5 相关, H-5 和 H-4/H-6 相关, H-6 和 H-5/H-7 相关, H-7 和 H-6/H-2''/H-6'' 相关, 再结合 HMBC 谱 (图 2)

出现的 H-1 与 C-3、C-5、C-1' 和 C-2' 相关; Ha-2 与 C-1 相关; Hb-4 与 C-3 相关; H-7 与 C-6、C-1'' 和 C-2'' 相关; H-1'' 与 C-4'' 相关; 3'-OCH₃ 与 C-3' 相关; 3''-OCH₃ 与 C-3'' 相关, 以上相关信号也证明了化合物 2 的平面结构。通过酸水解和衍生化并结合糖端基质子 H-1''' 的耦合常数 ($J = 7.2$ Hz) 确定葡萄糖为 β -D 型。分析 H-1 的耦合常数 ($J = 11.6$ Hz) 可以确定 H-1 位于直立键, 再结合 NOESY 谱 (图 2) 中 H-1/H-5, H-3/H-6 存在明显相关, 结合 H-5 的耦合常数 ($J = 12.1$ Hz) 推断 H-1 和 H-5 朝向相同均位于直立键; NOESY 谱 (图 2) 未见 H-1/H-3 与 H-3/H-5, H-5/H-6 的相关信号, 结合 H-3 的耦合常数 ($J = 2.7$ Hz) 和参考文献^[14]推断 H-3 和 H-1、H-5 朝向相反, 位于平伏键上。根据 H-6 ($J = 4.9, 3.0$ Hz) 和 H-7 ($J = 3.0$ Hz) 可推断 6-OH 和 7-OH 位于顺式构型。C-6 和 C-7 的相对构型通过量子化学计算的方法 (B3LYP/6-311G(d,p), MeOH) 获得, 计算了 (1S*,3R*,5R*,6R*,7R*)、(1S*,3R*,5R*,6R*,7S*)、(1S*,3R*,5R*,6S*,7R*) 和 (1S*,3R*,5R*,6S*,7S*) 四种构型的 NMR 数据, 采用 DP4+ 分析发现 (1S*,3R*,5R*,6R*,7S*) 显示出最高的概率 100.00%, 继之, 通过计算 ECD 发现 (1S,3R,5R,6R,7S) 的趋势与实测谱图 (图 4) 基本相同。综上所述, 确定化合物 2 的结构为 (1S,3R,5R,6R,7S)-2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-6-[1,2-dihydroxy-2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)ethyl]-tetrahydropyran-4-ol-4''-O- β -D-glucopyranoside, 命名为 zingpyranoside E。

化合物 3 为淡黄色油状物, [α]_D²⁰ -26.4 (c 0.12, MeOH); HR-ESI-MS [$M+Na$]⁺ m/z 591.204 8, 推测分子式为 C₂₇H₃₆O₁₃, 不饱和度为 10。在 ¹H NMR (CD₃OD,

Table 2 ^1H (500 MHz) and ^{13}C (125 MHz) NMR data of compounds **2**, **3** in CD_3OD

No.	2		3	
	H (<i>J</i> in Hz)	C	H (<i>J</i> in Hz)	C
1	4.55 (1H, dd, 11.6, 2.2)	75.0	4.51 (1H, dd, 11.5, 2.3)	75.2
2	1.68 (1H, ddd, 13.9, 11.6, 2.7) 1.80 (1H, dd, 13.9, 2.6)	41.5	1.71 (1H, ddd, 14.0, 11.5, 2.7) 1.78 (1H, dd, 12.1, 2.0)	41.4
3	4.23 (1H, t, 2.7)	65.5	4.23 (1H, t, 2.7)	65.6
4	2.04 (1H, ddd, 14.3, 12.1, 2.7) 1.45 (1H, dd, 14.3, 2.7)	35.0	2.04 (1H, ddd, 14.0, 12.2, 2.7) 1.45 (1H, dd, 13.8, 2.2)	35.0
5	3.60 (1H, td, 12.1, 2.2)	73.1	3.60 (1H, td, 12.2, 2.3)	73.3
6	3.41 (1H, td, 4.9, 3.0)	79.7	3.40 (1H, td, 7.7, 3.9)	79.6
7	4.76 (1H, d, 3.0)	76.7	4.80 (1H, d, 7.7)	76.5
1'		139.7		136.2
2'	7.16 (1H, d, 2.6)	111.8	7.07 (1H, d, 1.9)	110.8
3'		150.8		149.0
4'		147.1		147.4
5'	6.79 (1H, dd, 8.2, 1.8)	115.9	6.77 (1H, d, 8.2)	115.9
6'	6.93 (1H, dd, 8.2, 2.0)	119.5	6.82 (1H, dd, 8.2, 1.9)	119.6
1''		134.6		138.2
2''	6.87 (1H, d, 1.8)	111.4	6.97 (1H, d, 1.9)	112.6
3''		148.7		150.5
4''		147.0		146.8
5''	7.15 (1H, d, 3.6)	117.9	7.13 (1H, d, 8.3)	117.7
6''	6.74 (1H, d, 8.2)	120.6	6.91 (1H, dd, 8.2, 1.9)	120.6
1'''	4.90 (1H, d, 7.2)	103.0	4.89 (1H, d, 7.2)	102.9
2'''	3.49 (1H, m)	74.9	3.48 (1H, m)	74.9
3'''	3.40 (1H, m)	78.2	3.39 (1H, m)	78.2
4'''	3.40 (1H, m)	71.3	3.39 (1H, m)	71.4
5'''	3.49 (1H, m)	77.8	3.48 (1H, m)	77.9
6'''	3.71 (1H, m)	62.5	3.68 (1H, m)	62.6
	3.88 (1H, m)		3.87 (1H, m)	
3'-OCH ₃	3.91 (3H, s)	56.8	3.89 (3H, s)	56.5
3''-OCH ₃	3.68 (3H, s)	56.2	3.70 (3H, s)	56.4

**Figure 4** Experimental and calculated ECD spectra of compounds **2**, **3**

500 MHz) 谱 (表 2) 和 ^{13}C NMR (CD_3OD , 125 MHz) 谱 (表 2) 数据和化合物 **2** 非常相似, 结合 ^1H - ^1H COSY 谱 (图 2) 中 H-1/H-2, H-2/H-3, H-3/H-4, H-4/H-5, H-5/H-6, H-6/H-7, H-2''/H-6'' 的相关信号, 以及 HMBC 谱 (图 2) 中 H-1/C-3, C-5, C-1', C-2'; H-2/C-1; H-4/C-3; H-7/C-6, C-1'', C-2''; H-1'''/C-4''; 3'-OCH₃/C-3'; 3''-OCH₃/C-3'' 的

相关信号, 得知化合物 **3** 与 **2** 具有完全相同的平面结构。采用与化合物 **2** 相同的方法确定糖基为 β -D-葡萄糖。根据 H-1 的耦合常数 ($J = 11.5$ Hz) NOESY 谱 (图 2) 中 H-1/H-5 的明显相关推测 H-1 和 H-5 朝向相同均位于直立键, 而 H-3 与 H-1、H-5 无 NOESY 相关信号, 再结合 H-3 的耦合常数 ($J = 2.7$ Hz), 推断 H-3 位于平伏键上和 H-1/H-5 朝向相反。与化合物 **2** 不同的是, 根据 H-6 ($J = 7.7, 3.9$ Hz) 和 H-7 的 ($J = 7.7$ Hz) 可推断 6-OH 和 7-OH 位于反式构型。同样, 采用量子化学计算 NMR 的方法 [B3LYP/6-311G(d,p), MeOH] 确定了 C-6 和 C-7 的相对构型为 (1S*,3R*,5R*,6S*,7S*), 概率 100.00%, 其计算 ECD (图 4) 确定其绝对构型为 (1S,3R,5R,6S,7S)。综上所述, 确定化合物 **3** 的结构为 (1S,3R,5R,6S,7S)-2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-6-[1, 2-dihydroxy-2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)ethyl]-tetrahydropyran-4-ol-4''-O- β -D-glucopyranoside, 命名为 zingpyranoside F。

实验部分

Triple TOF 6600 型高效液相色谱-高分辨质谱联用仪 (美国 AB SCIEX 公司); LC-52 型半制备液相色谱仪 (中国赛谱锐思北京科技有限公司); Rudolph AP-IV

型旋光仪(美国Rudolph公司); Bruker AM-500 MHz核磁共振谱用超导核磁共振仪(TMS做内标, 德国Bruker公司); Thermo EVO300紫外分光光度计、Thermo Nicolet IS10红外光谱仪(美国Thermo Scientific公司); RE-5210A型旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂); N-1100型旋转蒸发仪、EYEL4 CA-1116A型低温冷凝循环泵(东京理化仪器有限公司); Agilent 1260 Infinity II LC HPLC(美国Agilent公司); 原子型1820C型纯水机(重庆摩尔水处理设备有限公司)。

MCI反相柱色谱材料和ODS反相柱色谱材料(日本三菱公司); Sephadex LH-20柱色谱材料(瑞士Parmacia Biotech公司); 正相硅胶色谱填料(青岛海洋化工厂); YMC-Pack ODS-A半制备柱(250 mm × 20 mm; 10 μm); 色谱纯及分析纯试剂(天津四友精细化学品有限公司)。

姜皮采购于云南省罗平县, 经河南中医药大学董诚明教授鉴定为姜科姜属多年生草本植物姜(*Z. officinale* Rosc.)的根茎外皮, 留样保存于河南中医药大学中药化学提取分离实验室, 标本号: BS631006。

1 提取分离

姜皮40 kg, 用50%乙醇加热回流提取3次, 每次400 L, 减压浓缩提取液后, 得到总浸膏(5.40 kg)。浸膏加少量水混悬后, 分别用石油醚、乙酸乙酯和正丁醇等体积萃取, 萃取液减压浓缩后依次得到石油醚(0.22 kg)、乙酸乙酯(1.20 kg)、正丁醇(0.51 kg)和水(3.30 kg)部位。正丁醇部位加适量水溶解后上MCI柱, 用乙醇/水(0:100~95:5)梯度洗脱, 得到水、10%、30%、50%、60%、70%、95%乙醇七个部位。

10%乙醇部位(18 g)上ODS柱, 用甲醇/水(10:90~100:0)梯度洗脱, 得到五个组分Fr.1~Fr.5, Fr.3(3.6 g)经Sephadex LH-20, 甲醇洗脱得到三个组分Fr.3.1~Fr.3.3, Fr.3.2(453.3 mg)干法上硅胶柱(200~300目), 用二氯甲烷-甲醇(100:0~1:1)梯度洗脱, 得到十个组分Fr.3.2.1~Fr.3.2.10。Fr.3.2.7(18.0 mg)经半制备高效液相色谱(甲醇-水, 45:55, 流速: 3 mL·min⁻¹)得到化合物1(3.2 mg, *t_R* = 25 min), Fr.3.2.2(23.7 mg)经半制备高效液相色谱(甲醇-水, 25:75, 流速: 3 mL·min⁻¹)得到化合物2(6.5 mg, *t_R* = 18 min)和化合物3(4.2 mg, *t_R* = 20 min)。

2 化合物2、3的酸水解和衍生化

各取化合物2(大约1 mg)和化合物3(大约1 mg), 分别加2 mol·L⁻¹ HCl(3 mL)在90 °C下加热水解2.5 h。将混合物在真空下浓缩干燥后加H₂O(1 mL), 再用乙酸乙酯萃取3次, 每次1 mL。乙酸乙酯层浓缩干燥, 得苷元; 水层浓缩干燥得糖。在浓缩后水层的样品加

L-半胱氨酸甲酯盐酸盐(1 mg)和吡啶(1 mL)在60 °C水浴下加热1.5 h, 再加入邻甲苯基硫氰酸酯(20 μL)在60 °C水浴下加热1.5 h。另取D-葡萄糖、L-葡萄糖标准品进行相同的衍生化操作。将水解得到的供试品衍生物和标准品衍生物进行液质分析。液质分析条件: TripleTOF 6600 UPLC/MS(AB SCIEX); Agilent Eclipse XDS-C18(3.5 μm, 3.0 mm × 150 mm); 等度洗脱: 0~28 min, 35%甲醇水溶液; 柱温40 °C, 流速0.3 mL·min⁻¹; 质谱条件: 正离子模式。通过对比供试品衍生物与各标准品衍生物的保留时间和质谱数据, 从而确定了化合物2和化合物3中的单糖结构片段均为D-葡萄糖。

3 结构鉴定

化合物1白色无定形粉末, 易溶于甲醇, [α]_D²⁰ -17.9 (*c* 0.11, MeOH); IR (MeOH) ν_{\max} 3 377、2 925、1 737、1 260、1 212、1 033 cm⁻¹; UV (MeOH) λ_{\max} (log ϵ): 206.0 (2.23) nm; HR-ESI-MS *m/z* 295.151 1 [M+Na]⁺, 计算值为295.151 6。¹H NMR和¹³C NMR数据见表1。

化合物2无色油状物, 易溶于甲醇, [α]_D²⁰ -41.2 (*c* 0.12, MeOH); IR (MeOH) ν_{\max} 3 202、1 670、1 435、1 201、1 137、1 072 cm⁻¹; UV (MeOH) λ_{\max} (log ϵ): 207.0 (2.35) nm; HR-ESI-MS *m/z* 591.204 4 [M+Na]⁺, 计算值为591.204 8。¹H NMR和¹³C NMR数据见表2。

化合物3淡黄色油状物, 易溶于甲醇, [α]_D²⁰ -26.4 (*c* 0.12, MeOH); IR (MeOH) ν_{\max} 3 351、1 674、1 516、1 201、1 132、1 070 cm⁻¹; UV (MeOH) λ_{\max} (log ϵ): 208.0 (2.65) nm; HR-ESI-MS *m/z* 591.205 2 [M+Na]⁺, 计算值为591.204 8。¹H NMR和¹³C NMR数据见表2。

4 ECD计算

化合物1~3的绝对构型均是通过(TDDFT ECD)计算与实验ECD对比来确定的。将化合物的构象导入Gaussview 6.0.16软件中的MMFF94s程序, 使用10 kcal·mol⁻¹的能量窗进行构象搜索。对搜索出来的优势构象使用Gaussian 16软件进行优化B3LYP/6-31G(d,p), 优化后的构象在B3LYP/6-31G(d,p)水平下以甲醇为溶剂进行ECD计算, 然后在SpecDis1701软件中对ECD计算结果进行拟合。

作者贡献: 王彦志负责实验设计; 牛惠莹负责实验实施、数据处理和论文撰写; 方鸿斌参与实验实施; 司盈盈参与实验数据处理; 王彦志和郑玉忠负责文章的审阅和修改。

利益冲突: 作者声明无利益冲突。

References

- [1] Pharmaceutical Administration of the People's Republic of China. National Chinese Medicine Processing Regulations (全国中药炮

- 制规范) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1988: 32.
- [2] Xu QL, Zhou YQ, Zhan Y, et al. Research on extraction technology of flavonoid from ginger peel [J]. Mod Food Sci Technol (现代食品科技), 2012, 28: 998-1001.
- [3] Luo XJ, Cheng S, Pan YN, et al. Quality evaluation of ginger skins in different regions [J]. China Cond (中国调味品), 2014, 39: 35-37.
- [4] Guo Y, Wang YZ, Xu ZP, et al. Two new monoterpenoids of *Zingiber officinale* peel [J]. Acta Pharm Sin (药学报), 2020, 55: 484-488.
- [5] Feng X, Xia Y, Chen GT, et al. Purification and structural analysis of polysaccharides from ginger peels [J]. Food Sci (食品科学), 2017, 38: 185-190.
- [6] Li TY, Liu WH, Liang N, et al. Quantitative assessment of gingerols and the antioxidant activity in ginger and its processed ginger [J]. Food Ind (食品工业), 2016, 37: 180-183.
- [7] Das S. Evaluation of antimicrobial activities of various solvent extracts of ginger Rhizome peels and whole ginger Rhizome without peels [J]. World J Pharm Res, 2017, 6: 1450-1468.
- [8] Mariangela M, Francesco M, Filomena C. A comparative study of *Zingiber officinale Roscoe* pulp and peel: phytochemical composition and evaluation of antitumour activity [J]. Nat Prod Res, 2015, 29: 2045-2054.
- [9] Ko MJ, Nam HH, Chung MS. Conversion of 6-gingerol to 6-shogaol in ginger (*Zingiber officinale*) pulp and peel during subcritical water extraction [J]. Food Chem, 2019, 270: 149-155.
- [10] Xia Y. Research on Extraction, Purification, Structural Analysis and Antioxidant Activity of Polysaccharides from the Ginger Skin (生姜皮多糖的分离纯化、结构分析及其抗氧化活性研究) [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2016.
- [11] Song ZM, Zhang XJ, Yuan PP, et al. Diarylheptanoid glycosides from *Zingiber officinale* peel and their anti-apoptotic activity [J]. Fitoterapia. 2022, 157: 105109.
- [12] Zhang XJ, Li ZZ, Song ZM, et al. Diverse undescribed compounds from the rhizome of *Zingiber officinale* Rosc. and their anti-inflammatory activity [J]. Phytochemistry. 2023, 206: 113546.
- [13] Ma QG, Wang YG, Liu WM, et al. Hepatoprotective sesquiterpenes and rutinoides from *Murraya koenigii* (L.) Spreng [J]. J Agric Food Chem, 2014, 62: 4145-4151.
- [14] Song Z, Fang H, Zhang X, et al. Renoprotective glycoside derivatives from *Zingiber officinale* (Ginger) Peels [J]. J Agric Food Chem, 2023, 71: 15170-15185.