

野香橼花的化学成分研究

赵建军, 李启青, 李小辉



云南省药物研究所/云南省中药和民族药新药创制企业重点实验室(昆明 650111)

【摘要】目的 对野香橼花雄蕊的甲醇提取物进行化学成分研究。**方法** 野香橼花的干燥雄蕊经甲醇提取浓缩后得到浸膏, 利用硅胶柱色谱、ODS 柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱、半制备 HPLC 等色谱方法进行分离纯化, 并运用质谱(MS)、核磁共振谱(NMR)等波谱方法鉴定化合物的结构。**结果** 从野香橼花的雄蕊中分离得到 20 个化合物, 分别鉴定为山柰酚、槲皮素、山柰酚 3-O- α -D-阿拉伯吡喃糖苷、山柰酚 3-O- β -D-吡喃半乳糖苷、番石榴苷、异鼠李素-3-O- α -L-阿拉伯吡喃糖苷、金丝桃苷、异槲皮苷、山柰酚-3-O- α -L-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-吡喃葡萄糖苷、山柰酚-3-O- α -L-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 4)- β -D-吡喃葡萄糖苷、槲皮素 3-O-[α -L-鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃半乳糖苷]、槲皮素 3-O-[α -L-鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷]、山柰酚 3-O-(2,6-二- α -L-鼠李吡喃糖基)- β -D-吡喃葡萄糖苷、异鼠李素-3-O-(2'',6''-二-O- α -L-鼠李糖基)- β -D-吡喃葡萄糖苷、槲皮素 3-O-(2'',6''-二-O- α -L-鼠李吡喃糖基)- β -D-吡喃半乳糖苷、异鼠李素-3-O- α -L-鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 6)-[α -L-鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 2)]- β -D-半乳糖苷、苯甲酸、反式-肉桂酸、水苏碱和脱镁叶绿酸 A 甲酯。**结论** 所有化合物均为首次从野香橼花植物中分离得到。

【关键词】 野香橼花; 化学成分; 分离纯化; 结构鉴定

【中图分类号】 R931.5

【文献标识码】 A

Chemical constituents of *Capparis bodinieri* Lévl.

ZHAO Jianjun, LI Qiqing, LI Xiaohui

Yunnan Institute of Materia Medica/Key Laboratory for the Development of New Traditional Chinese Medicine and Ethnic Medicine in Yunnan Province, Kunming 650111, China

Corresponding author: LI Xiaohui, Email: airalone@163.com

【Abstract】Objective To investigate the chemical constituents of the methanolic extract from the stamens of *Capparis bodinieri* Lévl.. **Methods** The dried stamens were extracted with methanol and concentrated to obtain an extract. The extract was then isolated and purified using silica gel column chromatography, ODS column chromatography, Sephadex LH-20 column chromatography, and semi-preparative HPLC. The structures of the compounds were elucidated by spectroscopic methods such as MS and NMR. **Results** Twenty compounds were isolated from the stamens of *Capparis bodinieri* Lévl., and identified as kaempferol, tamarixetin, kaempferol 3-O- α -D-arabinopyranoside, kaempferol 3-O- β -D-galactopyranoside, guaijaverin, isorhamnetin-3-O- α -L-arabinopyranoside, hyperoside, isoquercitrin, kaempferol-3-O- α -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-glucopyranoside, kaempferol-3-O- α -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)- β -D-glucopyranoside, quercetin 3-O- α -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-galactopyranoside, quercetin 3-O- α -L-rhamnopyranosyl-

DOI: 10.12173/j.issn.2097-4922.202504086

基金项目: 西南高原地区结构性心脏病创新诊疗关键技术研究项目和器械研究项目(202302AA310045)

通信作者: 李小辉, 博士, 正高级工程师, Email: airalone@163.com

<https://yxqy.whuzhmedj.com>

(1→6)-β-D-glucopyranoside, kaempferol 3-O-(2,6-di-α-L-rhamnopyranosyl)-β-D-glucopyranoside, isorhamnetin-3-O-(2'',6''-di-O-α-L-rhamnopyranosyl)-β-D-glucopyranoside, quercetin 3-O-(2'',6''-di-O-α-L-rhamnopyranosyl)-β-D-galactopyranoside, isorhamnetin-3-O-α-L-rhamnopyranosyl-(1→6)-[α-L-rhamnopyranosyl-(1→2)]-β-D-galactoside, benzoic acid, trans-cinnamic acid, stachydrine, and methyl pheophorbide A. **Conclusion** All compounds are reported for the first time from *Capparis bodinieri* Lévl.

【Keywords】 *Capparis bodinieri* Lévl.; Chemical constituents; Isolation and purification; Structural identification

野香橛花 *Capparis bodinieri* Lévl. 为山柑科 (Capparaceae) 山柑属灌木或小乔木, 高 5~10 m, 胸径 5~30 cm, 花蕾球形, 花瓣白色, 果球形, 成熟时黑色。花期 3~4 月, 果期 8~10 月。产自四川西南部 (会理)、贵州东部及云南海拔 2 500 m 以下的大部分地区, 生于灌丛或次生森林中, 石灰岩山坡道旁或平地尤其常见。《中国植物志》记载“全株药用, 有止血、消炎、收敛之效, 主治各种内外新老痔疮 (药店已有成药‘消痔糖浆’出售); 又治慢性风湿疼痛和跌打损伤, 亦供避孕之用”^[1]。傣族民间将野香橛花称为“哥怕羞”, 其根皮用于扁桃腺炎, 牙痛, 痈疮, 痔疮, 久病不愈虚弱, 试用于避孕。《云南中草药选》记载“清热解毒, 祛风活络。用于咽喉疼痛, 扁桃体炎, 牙痛, 痈疖疮毒, 毒蛇咬伤, 痔疮, 风湿痹痛, 跌打损伤”^[2]。

为阐明野香橛花的物质基础, 促进其合理开发利用, 本试验对野香橛花的化学成分进行了研究, 从其雄蕊中分离鉴定 20 个化合物 (图 1), 分别为: 山柰酚 (1)、槲柳黄素 (2)、山柰酚 3-O-α-D-阿拉伯吡喃糖苷 (3)、山柰酚 3-O-β-D-吡喃半乳糖苷 (4)、番石榴苷 (5)、异鼠李素-3-O-α-L-阿拉伯吡喃糖苷 (6)、金丝桃苷 (7)、异槲皮苷 (8)、山柰酚-3-O-α-L-吡喃鼠李糖基-(1→2)-β-D-吡喃葡萄糖苷 (9)、山柰酚-3-O-α-L-吡喃鼠李糖基-(1→4)-β-D-吡喃葡萄糖苷 (10)、槲皮素 3-O-[α-L-鼠李糖基-(1→6)-β-D-吡喃半乳糖苷] (11)、槲皮素 3-O-[α-L-鼠李糖基-(1→6)-β-D-吡喃葡萄糖苷] (12)、山柰酚 3-O-(2,6-二-α-L-鼠李吡喃糖基)-β-D-吡喃葡萄糖苷 (13)、异鼠李素-3-O-(2'',6''-二-O-α-L-鼠李糖基)-β-D-吡喃葡萄糖苷 (14)、槲皮素 3-O-(2'',6''-二-O-α-L-鼠李吡喃糖基)-β-D-吡喃半乳糖苷 (15)、异鼠李素-3-O-α-L-鼠李糖基-

(1→6)-[α-L-鼠李糖基-(1→2)]-β-D-半乳糖苷 (16)、苯甲酸 (17)、反式-肉桂酸 (18)、水苏碱 (19) 和脱镁叶绿酸 A 甲酯 (20)。上述化合物包含黄酮类 16 个、含氮化合物 2 个、有机酸类 2 个, 均为从该植物中分离获得。

1 材料

1.1 主要仪器和材料

LC-20AR 半制备高效液相色谱仪和 SHIMADZU C₁₈ 色谱柱 (日本岛津公司); Sephadex LH-20 葡聚糖凝胶 (瑞典 Amersham Pharmacia Biotech AB 公司); ODS 填料 (日本 YMC 公司); 柱色谱硅胶与 GF254 薄层色谱硅胶 (青岛海洋化学试剂厂, 规格: 80~100、100~200、200~300 目); Brucker AV III-500 和 Brucker AV III-600 核磁共振仪 (美国布鲁克公司); Agilent G6200 TOF 四级杆质谱仪 (美国安捷伦科技公司); ZF-20D 型暗箱式紫外分析仪 (上海宝山顾村电光仪器厂); ME204T102 型电子天平 [梅特勒-托利多仪器 (上海) 有限公司]。

1.2 主要药品与试剂

本试验所用野香橛花样品 2023 年采自云南省药物研究所园区, 经云南省药物研究所天然药物资源研究室符德欢正高级工程师鉴定为山柑科山柑属植物野香橛花 *Capparis bodinieri* Lévl. 的雄蕊, 标本 (编号: TH-YXYH20230501) 保存于云南省药物研究所腊叶标本室; 半制备高效液相所用试剂为色谱纯, 其余试剂均为分析纯, 水为纯化水。

2 方法与结果

2.1 提取分离

野香橛花的干燥雄蕊 (200 g) 经粗粉碎后, 加 6 倍量甲醇浸提 3 次 (每次室温浸泡 24 h),

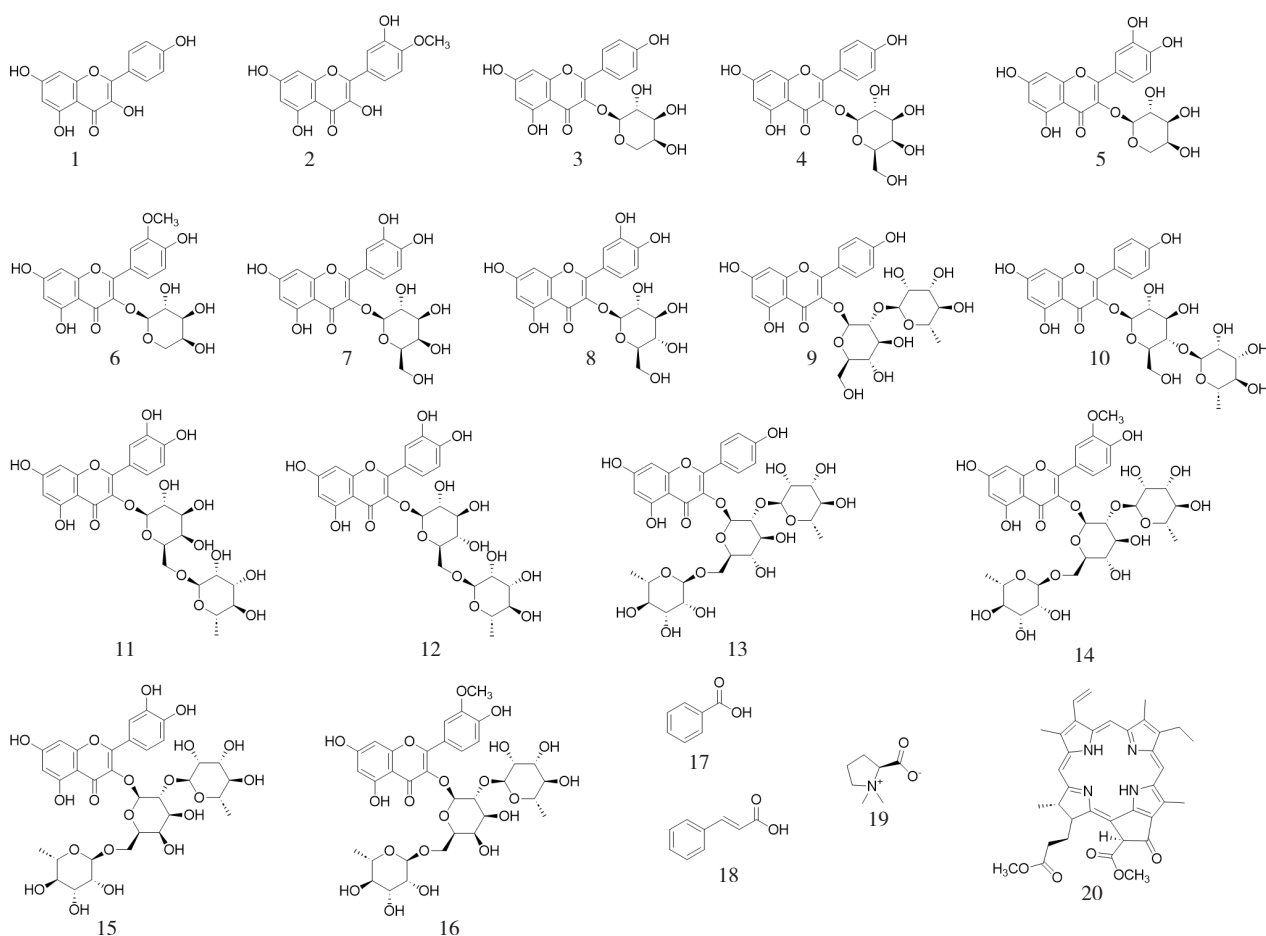


图1 化合物1-20结构式

Figure 1. Chemical structures of compounds 1-20

注：1. 山柰酚；2. 槲皮素；3. 山柰酚3-*O*- α -*D*-阿拉伯吡喃糖苷；4. 山柰酚3-*O*- β -*D*-吡喃半乳糖苷；5. 番石榴苷；6. 异鼠李素-3-*O*- α -*L*-阿拉伯吡喃糖苷；7. 金丝桃苷；8. 异槲皮苷；9. 山柰酚-3-*O*- α -*L*-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- β -*D*-吡喃葡萄糖苷；10. 山柰酚-3-*O*- α -*L*-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 4)- β -*D*-吡喃葡萄糖苷；11. 槲皮素3-*O*-[α -*L*-鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -*D*-吡喃半乳糖苷]；12. 槲皮素3-*O*-[α -*L*-鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -*D*-吡喃葡萄糖苷]；13. 山柰酚3-*O*-(2,6-二- α -*L*-鼠李吡喃糖基)- β -*D*-吡喃葡萄糖苷；14. 异鼠李素-3-*O*-(2'',6''-二- α -*L*-鼠李糖基)- β -*D*-吡喃葡萄糖苷；15. 槲皮素3-*O*-(2'',6''-二- α -*L*-鼠李吡喃糖基)- β -*D*-吡喃半乳糖苷；16. 异鼠李素-3-*O*- α -*L*-鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 6)-[α -*L*-鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 2)]- β -*D*-半乳糖苷；17. 苯甲酸；18. 反式-肉桂酸；19. 水苏碱；20. 脱镁叶绿素A甲酯。

合并提取液，减压回收溶剂得到提取物浸膏（30.0 g）。提取物浸膏样品经硅胶（二氯甲烷-甲醇，9 : 1 $\rightarrow$ 0 : 1, *v/v*）柱层析及 TLC 检测，合并相同组份，得 Fr. A~G 共 7 个组份。

Fr. C（8.0 g）经 ODS 色谱柱层析划段（甲醇-水，60% $\rightarrow$ 100%，每 10% 为 1 梯度）梯度洗脱，得 Fr. C1~C10 共 10 个组份。Fr. C2（4.0 g）通过 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱（甲醇）得 Fr. C2A~C2I 共 9 个组份。Fr. C2E 经半制备型高效液相色谱（70% 甲醇）纯化得到化合物 2 [t_R = 27.0 min]。Fr. C2G 经半制备型高效液相色谱（70% 甲醇）纯化得到化合物 1 (t_R = 11.8 min)。Fr. C2H 经半制备型高效液相色谱（60% 甲醇）纯化得到化合物 18 (t_R = 15.8 min) 和 17 (t_R = 1.6 min)。

t_R = 17.2 min)。Fr. C9（1.0 g）经硅胶柱（石油醚-丙酮，10 : 1 $\rightarrow$ 0 : 1, *v/v*）柱层析得 Fr. C9A~C9F 共 6 个组份。Fr. C9C 经半制备型高效液相色谱（90% 乙腈）纯化得到化合物 20 (t_R = 12.4 min)。

Fr. D（5.0 g）经 ODS 色谱柱层析划段（甲醇-水，50% $\rightarrow$ 100%，每 10% 为 1 梯度）梯度洗脱，得 Fr. D1~D10 共 10 个组份。Fr. D2（2.0 g）经硅胶柱（二氯甲烷-甲醇，200 : 1 $\rightarrow$ 0 : 1, *v/v*）柱层析得 Fr. D2A~D2J 共 10 个组份。Fr. D2J 经半制备型高效液相色谱（25% 乙腈）纯化得到化合物 3 (t_R = 13.4 min) 和 6 (t_R = 15.2 min)。

Fr. E（5.0 g）经硅胶柱（二氯甲烷-甲醇，10 : 1 $\rightarrow$ 0 : 1, *v/v*）柱层析得 Fr. E1~E8 共 8 个组

份。Fr. E4 经半制备型高效液相色谱 (20% 乙腈) 纯化得到化合物 15 (12.4 mg, $t_R=7.5$ min), 16 (5.0 mg, $t_R=11.4$ min) 和 13 (35.0 mg, $t_R=9.8$ min)。

Fr. G (10.0 g) 经 ODS 色谱柱层析划段 (甲醇-水, 40%→100%, 每 10% 为 1 梯度) 梯度洗脱, 得 Fr. G1~G9 共 9 个组份。Fr. G4 (1.0 g) 经硅胶柱 (二氯甲烷-甲醇, 6:1→0:1, v/v) 柱层析得到化合物 19 (600.5 mg)。Fr. G7 通过 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 (甲醇) 得 Fr. G7A~G7O 共 15 个组份。Fr. G5B 经半制备型高效液相色谱 (20% 乙腈) 纯化得到化合物 11 (3.4 mg, $t_R=12.6$ min) 和 12 (1.8 mg, $t_R=13.1$ min)。Fr. G5E 经半制备型高效液相色谱 (25% 乙腈) 纯化得到化合物 4 (4.0 mg, $t_R=9.5$ min)。Fr. G5G 经半制备型高效液相色谱 (20% 乙腈) 纯化得到化合物 9 (13.9 mg, $t_R=9.9$ min) 和 10 (14.8 mg, $t_R=15.1$ min)。Fr. G5J 经半制备型高效液相色谱 (23% 乙腈) 纯化得到化合物 7 (5.5 mg, $t_R=8.9$ min) 和 8 (3.0 mg, $t_R=9.1$ min)。Fr. G5K 经半制备型高效液相色谱 (20% 乙腈) 纯化得到化合物 14 (16.6 mg, $t_R=11.4$ min)。Fr. G5N 经半制备型高效液相色谱 (25% 乙腈) 纯化得到化合物 5 (1.0 mg, $t_R=9.8$ min)。

2.2 结构鉴定

化合物 1: 黄色无定型粉末 (甲醇), 分子式为 $C_{15}H_{10}O_6$, 电喷雾电离质谱 (ESI-MS) m/z 309 $[M+Na]^+$ (理论值 286), 通过分子式可知化合物 1 的不饱和度为 11。核磁共振氢谱 (1H -NMR) 数据显示: δ 6.17 (1H, s) 和 6.37 (1H, s) 为黄酮 A 环 5,7- 二氧取代的特征质子信号; δ 8.06 (2H, d, $J=8.0$ Hz) 和 6.89 (2H, d, $J=8.0$ Hz) 构成 AA'BB' 耦合系统, 表明 B 环为对位取代苯环 (4'-OH)。核磁共振碳谱 (^{13}C -NMR) 进一步确认结构: δ 177.5 为黄酮羰基碳信号; δ 165.7 和 162.6 对应 A 环 5,7- 二氧取代季碳; B 环信号包括 δ 158.4、130.8 和 116.4。完整的核磁数据归属如下: 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 8.06 (2H, d, $J=8.0$ Hz, H-2'/6'), 6.89 (2H, d, $J=8.0$ Hz, H-3'/5'), 6.37 (1H, s, H-8), 6.17 (1H, s, H-6); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 177.5 (C-4), 165.7 (C-5), 162.6 (C-7), 160.7 (C-9), 158.4 (C-4'), 148.4 (C-2), 137.3 (C-3),

130.8 (C-2'/6'), 123.8 (C-1'), 116.4 (C-3'/5'), 104.7 (C-10), 99.4 (C-6), 94.6 (C-8)。以上波谱数据与文献^[3]报道对照基本一致, 故鉴定化合物 1 为山柰酚。

化合物 2: 黄色无定型粉末 (甲醇), 分子式为 $C_{16}H_{12}O_7$, ESI-MS m/z 339 $[M+Na]^+$ (理论值 316), 通过分子式可知化合物 2 的不饱和度为 11。氢谱数据表明: 芳香区可见两组间位耦合的质子信号 [δ 6.17 (1H, d, $J=2.0$ Hz) 和 6.38 (1H, d, $J=2.0$ Hz)], 归属于黄酮骨架 A 环的 H-6 和 H-8 位质子; B 环呈现 ABX 系统特征信号 [δ 7.72 (1H, d, $J=2.0$ Hz), 7.03 (1H, d, $J=8.5$ Hz), 7.74 (1H, dd, $J=8.5, 2.0$ Hz)], 分别对应 H-2'、H-5' 和 H-6' 位质子; 另观察到甲氧基质子单峰信号 δ 3.93 (3H, s)。碳谱共检出 16 个碳信号, 其中 δ 177.5 处的羰基碳信号为黄酮类化合物 C-4 位特征峰; δ 162.7~94.6 区间显示 A 环的 6 个 sp^2 杂化碳信号; B 环部分可见包括连氧碳 (δ 150.8, C-4') 在内的 6 个芳香碳信号, 其中 δ 147.5 (C-3') 和 150.8 (C-4') 提示存在含氧取代以及 δ 56.5 的甲氧基碳。完整的核磁数据归属如下: 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.74 (1H, dd, $J=8.5, 2.0$ Hz, H-6'), 7.72 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 7.03 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5'), 6.38 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.17 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 3.93 (3H, s, 4'-OCH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 177.5 (C-4), 165.8 (C-7), 162.7 (C-5), 158.4 (C-9), 150.8 (C-4'), 147.6 (C-2), 147.5 (C-3'), 137.8 (C-3), 125.5 (C-1'), 121.6 (C-6'), 115.8 (C-2'), 112.3 (C-5'), 104.7 (C-10), 99.4 (C-6), 94.6 (C-8), 56.5 (4'-OCH₃)。以上波谱数据与文献^[4]报道对照基本一致, 故鉴定化合物 2 为柞柳黄素。

化合物 3: 黄色无定型粉末 (甲醇), 分子式为 $C_{20}H_{18}O_{10}$, ESI-MS m/z 419 $[M+H]^+$ (理论值 418), 通过分子式可知化合物 3 的不饱和度为 12。氢谱数据如下: δ 8.06 (2H, d, $J=8.0$ Hz) 归属于苯环上 H-2'/6' 质子信号; δ 6.89 (2H, d, $J=8.0$ Hz) 对应 H-3'/5' 质子; δ 6.41 和 6.21 (各 1H, s) 分别为 H-8 和 H-6 的特征信号; 糖基部分显示 δ 5.13 (1H, d, $J=5.6$ Hz) 为端基质子 H-1'' 信号, 其余糖基质子信号分布在 δ 3.40~3.89 区间。碳谱数据显示: 羰基碳信号出现在 δ 179.7 (C-4);

芳香区观察到 δ 166.3 (C-7)、163.2 (C-5)、161.8 (C-4')、159.0 (C-2) 和 158.6 (C-9) 等特征信号;糖基部分碳信号分布在 δ 66.9~104.6 范围,其中 δ 104.6 为端基碳信号。完整的核磁数据归属如下: ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 8.06 (2H, d, $J=8.0$ Hz, H-2'/6'), 6.89 (2H, d, $J=8.0$ Hz, H-3'/5'), 6.41 (1H, s, H-8), 6.21 (1H, s, H-6), 5.13 (1H, d, $J=5.6$ Hz, H-1''), 3.89 (1H, t, $J=6.5$ Hz, H-2''), 3.76~3.80 (2H, br s, H-4''/5a''), 3.63 (1H, br s, H-3''), 3.40 (1H, d, $J=11.0$ Hz, H-5b''); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 179.7 (C-4), 166.3 (C-7), 163.2 (C-5), 161.8 (C-4'), 159.0 (C-2), 158.6 (C-9), 135.7 (C-3), 132.4 (C-2'/6'), 122.8 (C-1'), 116.4 (C-3'/5'), 105.8 (C-10), 104.6 (C-1''), 100.1 (C-6), 94.9 (C-8), 74.2 (C-3''), 72.9 (C-2''), 69.1 (C-4''), 66.9 (C-5'')。以上波谱数据与文献^[5]报道对照基本一致,故鉴定化合物 3 为山柰酚 3-*O*- α -D-阿拉伯吡喃糖苷。

化合物 4: 黄色无定型粉末 (甲醇), 分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{11}$, ESI-MS m/z 471 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (理论值 448), 通过分子式可知化合物 4 的不饱和度为 12。核磁共振氢谱显示芳香区特征信号: δ 6.20 (1H, s) 和 6.40 (1H, s) 分别归属于 H-6 和 H-8; δ 8.08 (2H, d, $J=8.8$ Hz) 和 6.88 (2H, d, $J=8.8$ Hz) 为对位取代苯环的 AA'BB' 系统, 分别对应 H-2'/6' 和 H-3'/5'。糖基部分显示端基质子信号 δ 5.14 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H-1'') 及 δ 3.43~3.82 (6H, m) 的糖环质子信号。碳谱显示: δ 179.8 (C-4) 为羰基碳信号; δ 166.3 (C-7) 和 163.3 (C-5) 为含氧芳香碳; δ 94.9~166.3 为其他芳香碳信号;糖基部分显示 δ 105.1 (C-1'') 的端基碳信号及 δ 62.1~77.3 的糖环碳信号。完整的核磁数据归属如下: ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 8.08 (2H, d, $J=8.8$ Hz, H-2'/6'), 6.88 (2H, d, $J=8.8$ Hz, H-3'/5'), 6.40 (1H, s, H-8), 6.20 (1H, s, H-6), 5.14 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H-1''), 3.43~3.82 (6H, m, sugar-H); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 179.8 (C-4), 166.3 (C-7), 163.3 (C-5), 161.8 (C-4'), 159.2 (C-2), 158.7 (C-9), 135.7 (C-3), 132.5 (C-2'/6'), 122.8 (C-1'), 116.3 (C-3'/5'), 105.8 (C-10), 105.1 (C-1''),

100.1 (C-6), 94.9 (C-8), 77.3 (C-5''), 75.2 (C-3''), 73.2 (C-2''), 70.2 (C-4''), 62.1 (C-6'')。以上波谱数据与文献^[6]报道对照基本一致,故鉴定化合物 4 为山柰酚 3-*O*- β -D-吡喃半乳糖苷。

化合物 5: 黄色无定型粉末 (甲醇), 分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_{11}$, ESI-MS m/z 457 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (理论值 434), 通过分子式可知化合物 5 的不饱和度为 12。 ^1H NMR 谱显示: 芳香区存在 3 组特征质子信号, 分别为 δ 7.75 (1H, d, $J=2.1$ Hz)、7.58 (1H, dd, $J=8.5, 2.1$ Hz) 和 6.88 (1H, d, $J=8.5$ Hz), 归属于 B 环上的 H-5'、H-2' 和 H-6'; 黄酮母核的 H-8 和 H-6 质子分别出现在 δ 6.40 (1H, d, $J=2.0$ Hz) 和 6.20 (1H, d, $J=2.0$ Hz); 糖基部分特征信号包括 δ 5.09 (1H, d, $J=6.5$ Hz, H-1'') 及 3.91~3.45 区间多个耦合质子信号。 ^{13}C NMR 谱共显示 20 个碳信号, 其中 δ 179.6 为典型的羰基碳信号 (C-4), δ 166.3 和 163.2 分别对应于 C-7 和 C-5, δ 158.8 和 158.6 归属于 C-2 和 C-9, 芳香区碳信号分布在 δ 150.1~94.9 之间。糖基部分碳信号出现在 δ 105.8~67.1 区间, 其中端基碳信号为 δ 105.8 (C-1'')。完整的核磁数据归属如下: ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.75 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-5'), 7.58 (1H, dd, $J=8.5, 2.1$ Hz, H-2'), 6.88 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-6'), 6.40 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 5.09 (1H, d, $J=6.5$ Hz, H-1''), 3.91 (1H, dd, $J=8.5, 6.5$ Hz, H-2''), 3.89~3.80 (2H, m, H-4''/6''), 3.65 (1H, dd, $J=8.5, 3.0$ Hz, H-3''), 3.45 (1H, dd, $J=13.0, 3.0$ Hz, H-5''); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 179.6 (C-4), 166.3 (C-7), 163.2 (C-5), 158.8 (C-2), 158.6 (C-9), 150.1 (C-4'), 146.1 (C-3'), 135.8 (C-3), 123.2 (C-6'), 123.0 (C-1'), 117.6 (C-2'), 116.3 (C-5'), 105.8 (C-1''), 104.8 (C-10), 100.0 (C-6), 94.9 (C-8), 74.3 (C-2''), 73.0 (C-3''), 69.3 (C-4''), 67.1 (C-5'')。以上波谱数据与文献^[7]报道对照基本一致,故鉴定化合物 5 为番石榴苷。

化合物 6: 黄色无定型粉末 (甲醇), 分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{11}$, ESI-MS m/z 449 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (理论值 448), 通过分子式可知化合物 6 的不饱和度为 12。 ^1H -NMR 显示芳香区信号: δ 6.20 (1H, s,

H-6)、6.40 (1H, s, H-8) 为黄酮苷元 A 环特征质子信号; δ 7.04 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2')、7.71 (1H, m, H-6')、7.69 (1H, br s, H-5') 归属于 B 环质子。糖基部分信号出现在 δ 5.17 (1H, s, H-1'')、3.91 (1H, m, H-2'')、3.78~3.80 (2H, m, H-4''/5a'')、3.64 (1H, br s, H-3'') 及 3.41 (1H, d, $J=11.0$ Hz, H-5b'') ; ^{13}C -NMR 共显示 21 个碳信号, 其中 δ 179.7 (C-4) 为黄酮类化合物特征羰基碳信号, δ 158.7 (C-2)、136.1 (C-3)、163.3 (C-5)、166.6 (C-7)、158.4 (C-9) 为含氧取代芳碳信号, δ 100.2 (C-6)、94.9 (C-8)、105.8 (C-10) 为苷元 A 环季碳信号。B 环碳信号出现在 δ 123.2 (C-1')–124.4 (C-6') 区间。糖基部分碳信号 δ 104.6 (C-1'')、72.9 (C-2'')、74.2 (C-3'')、69.2 (C-4'')、70.0 (C-5'') 表明为五碳吡喃糖结构; 通过对比糖基部分偶合常数 ($J_{1''}, 2''=7.5$ Hz) 及碳化学位移特征, 确定糖基结构型为 α -L-阿拉伯吡喃糖。完整的核磁数据归属如下: ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.71 (1H, m, H-6'), 7.69 (1H, br s, H-5'), 7.04 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 6.40 (1H, s, H-8), 6.20 (1H, s, H-6), 5.17 (1H, s, H-1''), 3.91 (1H, m, H-2''), 3.78~3.80 (2H, br s, H-4''/5a''), 3.64 (1H, br s, H-3''), 3.41 (1H, d, $J=11.0$ Hz, H-5b'') ; ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 179.7 (C-4), 166.6 (C-7), 163.3 (C-5), 158.7 (C-2), 158.4 (C-9), 151.9 (C-3'), 147.4 (C-4'), 136.1 (C-3), 124.4 (C-6'), 123.2 (C-1'), 117.1 (C-5'), 112.3 (C-2'), 105.8 (C-10), 104.6 (C-1''), 100.2 (C-6), 94.9 (C-8), 74.2 (C-3''), 72.9 (C-2''), 70.0 (C-5''), 69.2 (C-4'')。以上波谱数据与文献^[8]报道对照基本一致, 故鉴定化合物 6 为异鼠李素-3- O - α -L-阿拉伯吡喃糖苷。

化合物 7: 黄色无定型粉末 (甲醇), 分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$, ESI-MS m/z 487 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (理论值 464), 通过分子式可知化合物 7 的不饱和度为 12。 ^1H -NMR 谱显示: 黄酮母核上存在 ABX 偶合系统的特征信号 [δ 6.68 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6) 和 6.62 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8)], 以及典型的 1,3,4-三取代苯环质子信号 [δ 8.43 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 7.21 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5'), 8.10 (1H, dd, $J=8.0, 2.1$ Hz, H-6')]。糖基部分呈现典型的 β -

吡喃葡萄糖特征信号 [δ 6.14 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-1'')] 及一系列氧代亚甲基信号 [δ 4.15~4.79]; ^{13}C -NMR 谱显示: δ 179.5 处的羰基信号 (C-4), 158.5~166.2 区间的含氧芳香碳信号, 以及 104.3~78.4 区间的糖基碳信号, 其中 δ 105.7 (C-10)、99.9 (C-6) 和 94.7 (C-8) 处的信号进一步证实了黄酮苷的结构特征。完整的核磁数据归属如下: ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 8.43 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 8.10 (1H, dd, $J=8.0, 2.1$ Hz, H-6'), 7.21 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5'), 6.68 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 6.62 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.14 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-1''), 4.79 (1H, t, $J=9.0$ Hz, H-6b''), 4.60 (1H, d, $J=3.0$ Hz, H-6a''), 4.42 (1H, dd, $J=11.0, 6.0$ Hz, H-5''), 4.32 (1H, t, $J=6.0$ Hz, H-3''), 4.28 (1H, t, $J=3.0$ Hz, H-4''), 4.15 (1H, t, $J=6.0$ Hz, H-2'') ; ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 179.5 (C-4), 166.2 (C-7), 163.1 (C-5), 159.0 (C-9), 158.5 (C-2), 149.9 (C-4'), 146.0 (C-3'), 135.6 (C-3), 123.2 (C-1'), 123.1 (C-6'), 117.6 (C-2'), 116.0 (C-5'), 105.7 (C-10), 104.3 (C-1''), 99.9 (C-6), 94.7 (C-8), 78.4 (C-5''), 78.1 (C-3''), 75.7 (C-2''), 71.2 (C-4''), 62.6 (C-6'')。以上波谱数据与文献^[9]报道对照基本一致, 故鉴定化合物 7 为金丝桃苷。

化合物 8: 黄色无定型粉末 (甲醇), 分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$, ESI-MS m/z 487 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (理论值 464), 通过分子式可知化合物 8 的不饱和度为 12。 ^1H NMR 谱显示: 芳香区存在两组间位耦合质子信号 δ 6.68 (1H, d, $J=2.0$ Hz) 和 6.62 (1H, d, $J=2.0$ Hz), 分别归属为 H-6 和 H-8; 另一组 ABX 系统质子信号 δ 8.43 (1H, d, $J=2.0$ Hz)、7.22 (1H, d, $J=8.5$ Hz) 和 8.10 (1H, dd, $J=8.5, 2.0$ Hz) 对应于 H-2'、H-5' 和 H-6'。糖基部分显示典型的葡萄糖基信号: δ 6.10 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-1'')、4.15~4.60 (4H, m, H-2''–H-5'') 以及 6 位亚甲基信号 δ 4.60 (1H, d, $J=3.0$ Hz, H-6a'') 和 4.80 (1H, t, $J=9.0$ Hz, H-6b'') ; ^{13}C NMR 谱共显示 21 个碳信号, 包括 1 个酮羰基信号 δ 179.5 (C-4), 16 个 sp^2 杂化碳信号 (δ 158.5~94.7) 以及 6 个糖基碳信号 (δ 104.3~62.6)。其中, δ 158.5 (C-2)、135.6 (C-3)、163.1 (C-5)、166.2 (C-7) 和 159.0 (C-9) 为典型的黄酮骨架特征信号, δ

104.3 (C-1'') 和 62.6 (C-6'') 分别对应于糖基的端基碳和伯醇碳。完整的核磁数据归属如下:
 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 8.43 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 8.10 (1H, dd, $J=8.5, 2.0$ Hz, H-6'), 7.22 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5'), 6.68 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 6.62 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.10 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-1'), 4.80 (1H, t, $J=9.0$ Hz, H-6b''), 4.60 (1H, d, $J=3.0$ Hz, H-6a''), 4.42 (1H, dd, $J=11.0, 6.0$ Hz, H-5''), 4.32 (1H, t, $J=6.0$ Hz, H-3''), 4.28 (1H, t, $J=9.0$ Hz, H-4''), 4.15 (1H, t, $J=6.0$ Hz, H-2'');
 $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 179.5 (C-4), 166.2 (C-7), 163.1 (C-5), 159.0 (C-9), 158.5 (C-2), 149.9 (C-4'), 146.0 (C-3'), 135.6 (C-3), 123.2 (C-1'), 123.1 (C-6'), 117.6 (C-2'), 116.0 (C-5'), 105.7 (C-10), 104.3 (C-1''), 99.9 (C-6), 94.7 (C-8), 78.4 (C-5''), 78.1 (C-3''), 75.7 (C-2''), 71.2 (C-4''), 62.6 (C-6'')。以上波谱数据与文献^[10]报道对照基本一致, 故鉴定化合物 8 为异槲皮苷。

化合物 9: 黄色无定型粉末 (甲醇), 分子式为 $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_{15}$, ESI-MS m/z 617 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (理论值 594), 通过分子式可知化合物 9 的不饱和度为 13。 $^1\text{H NMR}$ 谱显示: 芳香区存在典型的 AA'BB' 系统信号 [δ 8.03 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-2'/6') 和 6.85 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-3'/5')] , 提示存在对位取代苯环结构。黄酮母核特征质子信号出现在 δ 6.33 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8) 和 6.13 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6)。糖基部分显示两组特征信号: 葡萄糖基 [δ 5.67 (1H, s, H-1'') , 3.66~3.78 (糖环质子)] 和鼠李糖基 [δ 5.15 (1H, d, $J=1.0$ Hz, H-1''') , 3.45~3.97 (糖环质子) , 0.88 (3H, d, $J=6.5$ Hz, H-6''')] ; $^{13}\text{C NMR}$ 谱显示 27 个碳信号, 包括黄酮骨架特征碳原子 [δ 158.6 (C-2) , 179.7 (C-4) 等] , 对位取代苯环信号 [δ 132.4 (C-2'/6') , 161.4 (C-4') 等] , 以及两个糖基的典型信号: 葡萄糖基 [δ 99.9 (C-1'') , 77.8 (C-2'') 等] 和鼠李糖基 [δ 102.8 (C-1''') , 17.6 (C-6''') 等] 。完整的核磁数据归属如下:
 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 8.03 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-2'/6') , 6.85 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-3'/5') , 6.33 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8) , 6.13 (1H, d,

$J=2.0$ Hz, H-6) , 5.67 (1H, s, H-1'') , 5.15 (1H, d, $J=1.0$ Hz, H-1''') , 3.97 (1H, m, H-5''') , 3.95 (1H, m, H-2''') , 3.90 (1H, dd, $J=9.5, 7.5$ Hz, H-3''') , 3.78 (1H, m, H-6a'') , 3.73 (1H, dd, $J=9.5, 3.0$ Hz, H-3'') , 3.66 (1H, dd, $J=9.5, 3.0$ Hz, H-2'') , 3.59 (1H, m, H-4'') , 3.54 (1H, m, H-5'') , 3.45 (1H, t, $J=6.0$ Hz, H-4''') , 3.29 (1H, m, H-6b'') , 0.88 (3H, d, $J=6.5$ Hz, H-6''') ;
 $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 179.7 (C-4) , 165.9 (C-7) , 163.4 (C-5) , 161.4 (C-4') , 158.6 (C-2) , 158.5 (C-9) , 134.6 (C-3) , 132.4 (C-2'/6') , 123.2 (C-1') , 116.3 (C-3'/5') , 106.0 (C-10) , 102.8 (C-1''') , 99.9 (C-6) , 99.9 (C-1'') , 94.7 (C-8) , 77.8 (C-2'') , 77.2 (C-3'') , 75.9 (C-5'') , 74.2 (C-4''') , 72.6 (C-2''') , 72.5 (C-3''') , 70.9 (C-4'') , 70.0 (C-5''') , 62.3 (C-6'') , 17.6 (C-6''') 。以上波谱数据与文献^[11]报道对照基本一致, 故鉴定化合物 9 为山柰酚-3-*O*- α -*L*-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 10: 黄色无定型粉末 (甲醇), 分子式为 $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_{15}$, ESI-MS m/z 617 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (理论值 594), 通过分子式可知化合物 10 的不饱和度为 13。 $^1\text{H-NMR}$ 谱显示: 芳香区存在两组典型的 AA'BB' 系统信号 [δ 8.05 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-2'/6') 和 6.89 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-3'/5')] , 提示存在对位取代苯环结构; 此外还观察到两个间位耦合的芳香质子信号 [δ 6.38 (1H, s, H-8) 和 6.18 (1H, s, H-6)] 。糖基部分显示两组糖基端基质子信号 [δ 5.75 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H-1'') 和 5.23 (1H, br s, H-1''')] , 以及多个糖环质子信号 (δ 3.20~4.02)。特征性甲基信号出现在 δ 0.95 (3H, d, $J=6.0$ Hz, H-6''') ; $^{13}\text{C-NMR}$ 谱显示 27 个碳信号, 包括 1 个羰基碳 (δ 179.5, C-4) , 14 个芳香碳 (δ 158.6~94.7) , 以及 12 个糖基碳信号 (δ 102.8~17.7)。其中, δ 165.8 (C-7) 和 163.3 (C-5) 处的信号提示存在黄酮骨架结构, δ 161.5 (C-4') 处的信号进一步证实了对位取代苯环的存在。完整的核磁数据归属如下:
 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 8.05 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-2'/6') , 6.89 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-3'/5') , 6.38 (1H, s, H-8) , 6.18 (1H, s, H-6) , 5.75 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H-1'') , 5.23 (1H, br s, H-1''') , 4.02 (1H, m, H-5''') ,

3.77 (1H, m, H-3'''), 3.60 (1H, m, H-2''), 3.59 (1H, m, H-2'''), 3.55 (1H, m, H-5''), 3.50 (1H, dd, J=12.0, 5.0 Hz, H-6''), 3.34 (1H, m, H-4'''), 3.29 (1H, m, H-4''), 3.22 (1H, m, H-3''), 0.95 (3H, d, J=6.0 Hz, H-6'''); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 179.5 (C-4), 165.8 (C-7), 163.3 (C-5), 161.5 (C-4'), 158.6 (C-2, C-9), 134.6 (C-3), 132.3 (C-2'/6'), 123.3 (C-1'), 116.2 (C-3'/5'), 106.1 (C-10), 102.8 (C-1'''), 100.4 (C-1''), 99.9 (C-6), 94.7 (C-8), 80.2 (C-2''), 79.1 (C-5''), 78.5 (C-3''), 74.2 (C-4'''), 72.5 (C-2'''), 72.4 (C-3'''), 72.0 (C-4''), 70.1 (C-5'''), 62.8 (C-6''), 17.7 (C-6'''). 以上波谱数据与文献^[11]报道对照基本一致, 故鉴定化合物 10 为山柰酚-3-*O*- α -*L*-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 4)- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 11: 黄色无定型粉末 (甲醇), 分子式为 $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_{16}$, ESI-MS m/z 633 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (理论值 610), 通过分子式可知化合物 11 的不饱和度为 13。 ^1H NMR 谱显示: 芳香质子信号出现在 δ 6.19 (1H, s, H-6) 和 6.39 (1H, s, H-8), 提示黄酮骨架存在; ABX 系统信号 δ 7.85 (1H, s, H-2'), 6.86 (1H, d, J=8.0 Hz, H-5') 和 7.60 (1H, d, J=8.0 Hz, H-6') 表明 B 环为 1,3,4-三取代模式。糖基部分显示两组信号: δ 5.03 (1H, d, J=7.5 Hz, H-1'') 为 β -构型吡喃糖端基质子, δ 4.50 (1H, br s, H-1''') 为 α -构型鼠李糖端基质子, δ 1.16 (3H, d, J=6.5 Hz, H-6''') 为鼠李糖特征甲基信号; ^{13}C NMR 谱图显示: 黄酮骨架特征碳信号包括 δ 179.6 (C-4, 羰基碳), 163.1 (C-5) 和 166.4 (C-7); 糖基部分显示两个糖单元的典型信号: δ 106.1 (C-1'') 和 102.1 (C-1''') 分别为半乳糖和鼠李糖的端基碳, δ 18.2 (C-6''') 进一步证实鼠李糖的存在。完整的核磁数据归属如下: ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.85 (1H, s, H-2'), 7.60 (1H, d, J=8.0 Hz, H-6'), 6.86 (1H, d, J=8.0 Hz, H-5'), 6.39 (1H, s, H-8), 6.19 (1H, s, H-6), 5.03 (1H, d, J=7.5 Hz, H-1''), 4.50 (1H, br s, H-1'''), 3.79 (1H, dd, J=7.5, 9.0 Hz, H-2''), 3.75 (1H, t, J=3.1 Hz, H-4''), 3.70 (1H, dd, J=12.0, 2.0 Hz, H-6b''), 3.59 (1H, br d, J=3.0 Hz, H-2'''), 3.58 (1H, m, H-5''), 3.52

(1H, dd, J=3.1, 9.0 Hz, H-3''), 3.51 (1H, m, H-5'''), 3.46 (1H, dd, J=3.1, 9.0 Hz, H-3'''), 3.38 (1H, dd, J=12.0, 5.0 Hz, H-6a''), 3.24 (1H, t, J=9.0 Hz, H-4'''), 1.16 (3H, d, J=6.5 Hz, H-6'''); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 179.6 (C-4), 166.4 (C-7), 163.1 (C-5), 159.1 (C-2), 158.6 (C-9), 150.2 (C-4'), 145.9 (C-3'), 136.0 (C-3), 123.2 (C-6'), 122.9 (C-1'), 118.1 (C-2'), 116.3 (C-5'), 106.1 (C-1''), 105.7 (C-10), 102.1 (C-1'''), 100.1 (C-6), 95.0 (C-8), 75.4 (C-5''), 75.2 (C-3''), 74.1 (C-4'''), 73.3 (C-2''), 72.4 (C-3'''), 72.2 (C-2'''), 70.3 (C-4''), 69.9 (C-5'''), 67.5 (C-6''), 18.2 (C-6'''). 以上波谱数据与文献^[12]报道对照基本一致, 故鉴定化合物 11 为槲皮素 3-*O*- $[\alpha$ -*L*-鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -*D*-吡喃半乳糖苷]。

化合物 12: 黄色无定型粉末 (甲醇), 分子式为 $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_{16}$, ESI-MS m/z 633 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (理论值 610), 通过分子式可知化合物 12 的不饱和度为 13。 ^1H NMR 谱显示: 黄酮母核质子信号出现在 δ 6.19 (1H, s, H-6) 和 6.38 (1H, s, H-8); B 环质子信号为 δ 7.65 (1H, s, H-2'), 6.86 (1H, d, J=8.0 Hz, H-5') 和 7.60 (1H, d, J=8.0 Hz, H-6')。糖基部分显示两个异头质子信号: δ 5.09 (1H, d, J=7.5 Hz, H-1'') 和 4.98 (1H, br s, H-1'''), 分别对应于 β -*D*-葡萄糖和 α -*L*-鼠李糖的特征信号。鼠李糖的甲基质子出现在 δ 1.09 (3H, d, J=6.5 Hz); ^{13}C NMR 谱显示 27 个碳信号, 其中黄酮母核特征信号包括: δ 179.6 (C-4 羰基碳), 166.3 (C-7), 163.2 (C-5) 等。糖基部分显示两个异头碳信号: δ 104.9 (C-1'') 和 102.6 (C-1'''), 其余糖基碳信号分布在 δ 68.7~78.3 区间。鼠李糖的甲基碳出现在 δ 18.0; 通过分析糖基部分的偶合常数及碳化学位移, 确定该化合物含有 β -*D*-葡萄糖和 α -*L*-鼠李糖结构单元。完整的核磁数据归属如下: ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.65 (1H, s, H-2'), 7.60 (1H, d, J=8.0 Hz, H-6'), 6.86 (1H, d, J=8.0 Hz, H-5'), 6.38 (1H, s, H-8), 6.19 (1H, s, H-6), 5.09 (1H, d, J=7.5 Hz, H-1''), 4.98 (1H, br s, H-1'''), 3.75 (1H, dd, J=12.0, 2.0 Hz, H-6b''), 3.59 (1H, br d, J=3.0 Hz, H-2'''), 3.50 (1H, dd, J=3.0, 9.0 Hz,

H-3'''), 3.45 (1H, dd, $J=7.5, 9.0$ Hz, H-2''), 3.43 (1H, m, H-5'''), 3.39 (1H, t, $J=9.0$ Hz, H-3''), 3.33 (1H, dd, $J=12.0, 5.0$ Hz, H-6a''), 3.30 (1H, m, H-5''), 3.25 (1H, t, $J=9.0$ Hz, H-4''), 3.25 (1H, t, $J=9.0$ Hz, H-4'''), 1.09 (3H, d, $J=6.5$ Hz, H-6'''); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 179.6 (C-4), 166.3 (C-7), 163.2 (C-5), 159.5 (C-2), 158.7 (C-9), 150.0 (C-4'), 146.0 (C-3'), 135.8 (C-3), 123.7 (C-6'), 123.3 (C-1'), 117.8 (C-2'), 116.2 (C-5'), 105.8 (C-10), 104.9 (C-1''), 102.6 (C-1'''), 100.1 (C-6), 95.0 (C-8), 78.3 (C-5''), 77.4 (C-3''), 75.9 (C-4'''), 74.1 (C-2''), 72.4 (C-3'''), 72.3 (C-2'''), 71.5 (C-4''), 69.9 (C-5'''), 68.7 (C-6''), 18.0 (C-6'''). 以上波谱数据与文献^[12]报道对照基本一致, 故鉴定化合物 12 为槲皮素 3-*O*-[α -*L*-鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -*D*-吡喃葡萄糖苷]。

化合物 13: 黄色无定型粉末 (甲醇), 分子式为 $\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{O}_{19}$, ESI-MS m/z 763 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (理论值 740), 通过分子式可知化合物 13 的不饱和度为 14。 ^1H NMR 谱显示: 芳香区: δ 6.19 (1H, d, $J=2.0$ Hz) 和 6.38 (1H, d, $J=2.0$ Hz) 归属于黄酮母核 H-6 和 H-8 位质子; δ 8.06 (2H, d, $J=8.8$ Hz) 和 6.90 (2H, d, $J=8.8$ Hz) 构成典型的 AA'BB' 系统, 对应于 B 环 2',6' 和 3',5' 位质子; 糖基部分: δ 5.60 (1H, d, $J=8.0$ Hz) 为 β -构型葡萄糖端基质子信号; δ 5.20 (1H, br s) 和 4.52 (1H, s) 分别对应两个 α -鼠李糖端基质子信号。糖环上其余质子信号分布在 δ 3.27~4.05 区间, 并观察到两个鼠李糖甲基特征信号 (δ 0.98 和 1.18); ^{13}C NMR 谱显示: 黄酮骨架特征信号: δ 179.4 (C-4 羰基碳), 163.1 (C-5), 165.6 (C-7) 等; B 环碳信号: δ 132.3 (C-2'/6'), 116.2 (C-3'/5'), 161.3 (C-4'); 糖基部分: 检测到 3 个糖基的端基碳信号 (δ 100.8, 102.6, 101.9) 及相应的糖环碳信号, 其中 δ 17.5 和 18.0 为鼠李糖甲基碳信号。完整的核磁数据归属如下: ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 8.06 (2H, d, $J=8.8$ Hz, H-2'/6'), 6.90 (2H, d, $J=8.8$ Hz, H-3'/5'), 6.38 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.19 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 5.60 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-1''), 5.20 (1H, br s, H-1'''), 4.52 (1H, s, H-1'''), 4.05 (1H, m, H-5'''), 4.00

(1H, m, H-2'''), 3.92 (1H, dd, $J=9.5, 8.0$ Hz, H-2''), 3.80 (1H, dd, $J=3.2, 9.5$ Hz, H-3'''), 3.75 (1H, d, $J=3.2$ Hz, H-4''), 3.72 (1H, m, H-6a''), 3.68 (1H, dd, $J=3.2, 9.5$ Hz, H-3''), 3.65 (1H, t, $J=6.5$ Hz, H-5''), 3.55 (1H, br s, H-2'''), 3.53 (1H, m, H-5'''), 3.50 (1H, m, H-3'''), 3.48 (1H, m, H-6b''), 3.34 (1H, t, $J=5.6$ Hz, H-4'''), 3.27 (1H, m, H-4'''), 1.18 (1H, d, $J=5.6$ Hz, H-6'''), 0.98 (1H, d, $J=5.6$ Hz, H-6'''); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 179.4 (C-4), 165.6 (C-7), 163.1 (C-5), 161.3 (C-4'), 158.6 (C-2), 158.4 (C-9), 134.4 (C-3), 132.3 (C-2'/6'), 123.0 (C-1'), 116.2 (C-3'/5'), 105.9 (C-10), 102.6 (C-1'''), 101.9 (C-1'''), 100.8 (C-1''), 99.8 (C-6), 94.6 (C-8), 77.5 (C-2''), 75.7 (C-3''), 75.3 (C-5''), 74.1 (C-4'''), 73.9 (C-4'''), 72.4 (C-2'''), 72.4 (C-3'''), 72.3 (C-3'''), 72.1 (C-2'''), 70.7 (C-4''), 69.8 (C-5'''), 69.7 (C-5'''), 67.1 (C-6''), 18.0 (C-6'''), 17.5 (C-6'''). 以上波谱数据与文献^[13]报道对照基本一致, 故鉴定化合物 13 为山柰酚 3-*O*-(2,6-二- α -*L*-鼠李吡喃糖基)- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 14: 黄色无定型粉末 (甲醇), 分子式为 $\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{O}_{20}$, ESI-MS m/z 793 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (理论值 770), 通过分子式可知化合物 14 的不饱和度为 14。 ^1H NMR 数据显示: 芳香区 δ 7.72 (1H, dd, $J=8.5, 2.0$ Hz, H-6'), 7.65 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 7.05 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5') 构成 ABX 系统; 黄酮骨架特征峰 δ 6.38 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.18 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6); 糖基信号 δ 5.62 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H-1''), 5.21 (1H, d, $J=1.7$ Hz, H-1'''), 4.50 (1H, d, $J=1.7$ Hz, H-1'''); 另有 δ 3.93 (3H, s, 4'- OCH_3) 及鼠李糖甲基信号 δ 1.15 和 0.95 (各 3H, d, $J=6.5$ Hz); ^{13}C NMR 谱显示黄酮骨架特征碳 δ 179.5 (C-4), 166.0 (C-7), 163.4 (C-5), 158.6 (C-2), 158.3 (C-9); B 环碳信号 δ 151.6~112.3; 葡萄糖基 δ 102.7~67.2 及两个鼠李糖基信号 δ 102.1 和 101.2。完整的核磁数据归属如下: ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.72 (1H, dd, $J=8.5, 2.0$ Hz, H-6'), 7.65 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 7.05 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5'), 6.38 (1H, d, $J=2.0$ Hz,

H-8), 6.18 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 5.62 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H-1''), 5.21 (1H, d, $J=1.7$ Hz, H-1'''), 4.50 (1H, d, $J=1.7$ Hz, H-1'''), 3.93 (3H, s, 4'-OCH₃), 1.15 (3H, d, $J=6.5$ Hz, H-6'''), 0.95 (3H, d, $J=6.5$ Hz, H-6'''); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 179.5 (C-4), 166.0 (C-7), 163.4 (C-5), 158.6 (C-2), 158.3 (C-9), 151.6 (C-3'), 147.3 (C-4'), 135.0 (C-3), 124.7 (C-1'), 123.3 (C-6'), 117.6 (C-5'), 112.3 (C-2'), 106.1 (C-10), 102.7 (C-1''), 102.1 (C-1'''), 101.2 (C-1'''), 100.0 (C-6), 94.8 (C-8), 77.6 (C-4'''), 75.8 (C-3''), 75.5 (C-5''), 74.2 (C-2''), 74.0 (C-4'''), 72.6 (C-3'''), 72.5 (C-2'''), 72.4 (C-3'''), 72.2 (C-2'''), 71.0 (C-4''), 70.0 (C-5'''), 69.9 (C-5'''), 67.2 (C-6''), 56.5 (MeO-3'), 18.2 (C-6''), 17.6 (C-6'''). 以上波谱数据与文献^[14]报道对照基本一致, 故鉴定化合物 14 为异鼠李素 -3-O-(2'',6''-二-O- α -L-鼠李糖基)- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 15: 黄色无定型粉末 (甲醇), 分子式为 C₃₃H₄₀O₂₀, ESI-MS m/z 779 [M+Na]⁺ (理论值 756), 通过分子式可知化合物 15 的不饱和度为 14。核磁共振氢谱显示黄酮母核特征信号: δ 6.17 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 6.37 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 7.69 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 6.88 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5') 和 7.55 (1H, dd, $J=8.5, 2.0$ Hz, H-6'); 糖基部分信号包括 δ 5.69 (1H, d, $J=7.8$ Hz, β -D-半乳糖 H-1''), 5.20 (1H, d, $J=1.4$ Hz, α -L-鼠李糖 H-1''') 和 4.55 (1H, d, $J=1.7$ Hz, α -L-鼠李糖 H-1'''); 核磁共振碳谱显示黄酮骨架特征碳信号 (δ 158.6、179.5、165.8) 及糖基信号 (δ 101.2, 102.8, 102.0), 其中 δ 17.6 和 18.1 为两个鼠李糖的甲基碳信号。完整的核磁数据归属如下: ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.69 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 7.55 (1H, dd, $J=8.5, 2.0$ Hz, H-6'), 6.88 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5'), 6.37 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.17 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 5.69 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-1''), 5.20 (1H, d, $J=1.4$ Hz, H-1'''), 4.55 (1H, d, $J=1.7$ Hz, H-1'''), 4.05 (1H, dd, $J=9.5, 6.5$ Hz, H-5'''), 4.00 (1H, dd, $J=3.2, 1.5$ Hz, H-2'''), 3.95 (1H, dd, $J=9.5, 7.8$ Hz, H-2''), 3.81 (1H,

t, $J=3.2$ Hz, H-4''), 3.78 (1H, dd, $J=3.2, 9.5$ Hz, H-3'''), 3.75 (1H, dd, $J=11.0, 3.2$ Hz, H-6a''), 3.73 (1H, dd, $J=3.2, 9.5$ Hz, H-3''), 3.67 (1H, m, H-5''), 3.59 (1H, dd, $J=3.3, 1.7$ Hz, H-2'''), 3.53 (1H, dd, $J=9.5, 6.2$ Hz, H-5'''), 3.50 (1H, dd, $J=9.5, 3.2$ Hz, H-3'''), 3.48 (1H, dd, $J=11.0, 6.5$ Hz, H-6b''), 3.34 (1H, t, $J=9.5$ Hz, H-4'''), 3.27 (1H, t, $J=9.5$ Hz, H-4'''), 1.18 (1H, d, $J=6.2$ Hz, H-6'''), 0.95 (1H, d, $J=6.2$ Hz, H-6'''); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 179.5 (C-4), 165.8 (C-7), 163.3 (C-5), 158.6 (C-2), 158.5 (C-9), 149.8 (C-4'), 146.0 (C-3'), 134.7 (C-3), 123.5 (C-1'), 123.2 (C-6'), 117.5 (C-2'), 116.3 (C-5'), 106.0 (C-10), 102.8 (C-1''), 102.0 (C-1'''), 101.2 (C-1''), 99.9 (C-6), 94.6 (C-8), 77.6 (C-2''), 75.8 (C-3''), 75.4 (C-5''), 74.2 (C-4''), 74.2 (C-4'''), 74.0 (C-4'''), 72.5 (C-2''), 72.5 (C-3'''), 72.4 (C-3'''), 72.2 (C-2'''), 70.0 (C-5'''), 69.9 (C-5'''), 67.1 (C-6''), 18.1 (C-6'''), 17.6 (C-6'')。以上波谱数据与文献^[15]报道对照基本一致, 故鉴定化合物 15 为槲皮素 3-O-(2'',6''-二-O- α -L-鼠李吡喃糖基)- β -D-吡喃半乳糖苷。

化合物 16: 黄色无定型粉末 (甲醇), 分子式为 C₃₄H₄₂O₂₀, ESI-MS m/z 793 [M+Na]⁺ (理论值 770), 通过分子式可知化合物 16 的不饱和度为 14。¹H-NMR 谱图显示: 黄酮母核特征信号 δ 6.18 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6) 和 6.38 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8); B 环 ABX 系统信号 δ 8.07 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 6.90 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5') 和 7.53 (1H, dd, $J=8.5, 2.0$ Hz, H-6')。糖基部分显示 3 个特征性端基质子信号: δ 5.80 (1H, d, $J=8.0$ Hz, β -D-半乳糖 H-1''), 5.15 (1H, d, $J=1.4$ Hz, α -L-鼠李糖 H-1''') 和 4.55 (1H, d, $J=1.5$ Hz, α -L-鼠李糖 H-1'''), 以及两个鼠李糖甲基信号 δ 0.88 (3H, d, $J=6.2$ Hz) 和 1.17 (3H, d, $J=6.2$ Hz); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) 谱图显示 34 个碳信号, 包括黄酮骨架特征信号 δ 179.5 (C-4)、166.2 (C-7)、163.3 (C-5) 和 3 个糖基的端基碳信号 δ 102.7 (C-1''), 102.0 (C-1''') 和 100.0 (C-1''')。完整的核磁数据归

属如下: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 8.07 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 7.53 (1H, dd, $J=8.5$, 2.0 Hz, H-6'), 6.90 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5'), 6.38 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.18 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 5.80 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-1''), 5.15 (1H, d, $J=1.4$ Hz, H-1'''), 4.55 (1H, d, $J=1.5$ Hz, H-1'''), 4.05 (1H, dd, $J=9.5$, 6.5 Hz, H-5'''), 4.00 (1H, dd, $J=3.2$, 1.5 Hz, H-2'''), 3.95 (1H, dd, $J=9.5$, 7.8 Hz, H-2''), 3.81 (1H, t, $J=3.2$ Hz, H-4''), 3.78 (1H, dd, $J=3.2$, 9.5 Hz, H-3'''), 3.75 (1H, dd, $J=11.0$, 3.2 Hz, H-6a''), 3.73 (1H, dd, $J=3.2$, 9.5 Hz, H-3''), 3.67 (1H, m, H-5''), 3.59 (1H, dd, $J=3.3$, 1.7 Hz, H-2'''), 3.53 (1H, dd, $J=9.5$, 6.2 Hz, H-5'''), 3.50 (1H, dd, $J=9.5$, 3.2 Hz, H-3'''), 3.48 (1H, dd, $J=11.0$, 6.5 Hz, H-6b''), 3.34 (1H, t, $J=9.5$ Hz, H-4'''), 3.27 (1H, t, $J=9.5$ Hz, H-4'''), 1.17 (1H, d, $J=6.2$ Hz, H-6'''), 0.88 (1H, d, $J=6.2$ Hz, H-6'''); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 179.5 (C-4), 166.2 (C-7), 163.3 (C-5), 158.6 (C-2), 158.3 (C-9), 151.6 (C-4'), 147.2 (C-3'), 135.0 (C-3), 124.8 (C-1'), 123.3 (C-6'), 117.1 (C-5'), 112.3 (C-2'), 106.0 (C-10), 102.7 (C-1''), 102.0 (C-1'''), 100.0 (C-1'''), 77.6 (C-2''), 75.8 (C-3''), 75.5 (C-5''), 74.2 (C-4'''), 74.0 (C-4'''), 72.6 (C-2'''), 72.5 (C-3'''), 72.4 (C-3'''), 72.2 (C-2'''), 71.0 (C-4''), 70.0 (C-5'''), 69.9 (C-5'''), 67.2 (C-6''), 18.1 (C-6'''), 17.6 (C-6'''). 以上波谱数据与文献^[16]报道对照基本一致, 故鉴定化合物 16 为异鼠李素-3-*O*- α -*L*-鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 6)-[α -*L*-鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 2)]- β -*D*-半乳糖苷。

化合物 17: 白色片状结晶 (甲醇), 分子式为 $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$, ESI-MS m/z 121 $[\text{M-H}]^-$ (理论值 122), 通过分子式可知化合物 17 的不饱和度为 5。 ^1H NMR 谱显示: δ 8.02 处出现双重双重峰 (2H, $J=8.5$, 1.5 Hz), 归属为芳环上处于羰基邻位的 H-2 和 H-6 质子; δ 7.56 处的三重峰 (1H, $J=7.5$ Hz) 对应于芳环对位的 H-4 质子; δ 7.45 处的三重峰 (2H, $J=6.5$ Hz) 则归属于间位的 H-3 和 H-5 质子; ^{13}C NMR 谱数据显示: δ 170.9 处的特征信号为羧基碳 (COOH); δ 133.1 为与羧基

相连的季碳 (C-1); δ 130.8 和 129.5 分别对应于芳环上的 C-2/C-6 和 C-3/C-5 碳原子; δ 133.8 处的信号则归属于 C-4 位碳。完整的核磁数据归属如下: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 8.02 (2H, dd, $J=8.5$, 1.5 Hz, H-2/6), 7.56 (1H, t, $J=7.5$ Hz, H-4), 7.45 (2H, t, $J=6.5$ Hz, H-3/5); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 170.9 (COOH), 133.8 (C-4), 133.1 (C-1), 130.8 (C-2/6), 129.5 (C-3/5)。以上波谱数据与文献^[17]报道对照基本一致, 故鉴定化合物 17 为苯甲酸。

化合物 18: 白色无定型粉末 (甲醇), 分子式为 $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$, ESI-MS m/z 147 $[\text{M-H}]^-$ (理论值 148), 通过分子式可知化合物 18 的不饱和度为 6。氢谱显示典型的反式烯烃质子信号: δ 7.66 (1H, d, $J=16.0$ Hz) 和 6.47 (1H, d, $J=16.0$ Hz) 分别归属于 H-7 和 H-8, 表现出典型的反式偶合特征。苯环区呈现多重峰信号: δ 7.57 (2H, m) 对应 H-2/6, δ 7.38-7.41 (3H, m) 归属于 H-3/4/5; 碳谱数据显示: δ 136.0 为季碳信号 (C-1), 129.3 和 130.2 分别为苯环邻位和对位碳 (C-2/6 和 C-3/5), 131.6 为苯环间位碳 (C-4)。烯烃碳信号出现在 δ 146.4 (C-7) 和 119.6 (C-8), 羧基碳位于 δ 170.6 (C-9)。完整的核磁数据归属如下: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.66 (1H, d, $J=16.0$ Hz, H-7), 7.57 (2H, m, H-2/6), 7.38-7.41 (3H, m, H-3/4/5), 6.47 (1H, d, $J=16.0$ Hz, H-8); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 170.6 (C-9), 146.4 (C-7), 136.0 (C-1), 131.6 (C-4), 130.2 (C-3/5), 129.3 (C-2/6), 119.6 (C-8)。以上波谱数据与文献^[18]报道对照基本一致, 故鉴定化合物 18 为反式-肉桂酸。

化合物 19: 黄色油状物 (甲醇), 分子式为 $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_2$, ESI-MS m/z 166 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (理论值 143), 通过分子式可知化合物 19 的不饱和度为 2。 $^1\text{H-NMR}$ 显示: δ 4.07 (1H, dd, $J=10.0$, 8.5 Hz, H-2) 为次甲基质子信号; δ 3.70 (1H, m, H-5a) 和 3.53 (1H, m, H-5b) 为亚甲基质子信号; δ 3.33 (3H, s) 和 3.16 (3H, s) 为两个甲基质子单峰信号; 这些 H 所在的 C 都直接和 N 正离子相连接; δ 2.51 (1H, m, H-3a), 2.32 (1H, m, H-3b) 和 2.15 (2H, m, H-4) 为环上的亚甲基质子信号; $^{13}\text{C-NMR}$ 显示: δ 171.0 (C=O) 为羰基碳信号;

δ 77.7 (C-2) 为连 N 正离子碳信号; δ 68.3 (C-5) 为另一个连 N 正离子碳信号; δ 53.0 和 46.6 为两个连 N 正离子甲基碳信号; δ 26.9 (C-3) 和 20.0 (C-4) 为环上的亚甲基碳信号。完整的核磁数据归属如下: ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 4.07 (1H, dd, $J=10.0, 8.5$ Hz, H-2), 3.70 (1H, m, H-5a), 3.53 (1H, m, H-5b), 3.33, (3H, s, Me), 3.16 (3H, s, Me), 2.51 (1H, m, H-3a), 2.32 (1H, m, H-3b), 2.15 (2H, m, H2-4); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 171.0 (C-6), 77.7 (C-2), 68.3 (C-5), 53.0 (Me-8), 46.6 (Me-7), 26.9 (C-3), 20.0 (C-4)。以上波谱数据与文献^[19]报道对照基本一致, 故鉴定化合物 19 为水苏碱。

化合物 20: 绿色无定型粉末 (三氯甲烷), 分子式为 $\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_5$, ESI-MS m/z 607 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (理论值 606), 通过分子式可知化合物 20 的不饱和度为 20, 表明该分子具有高度共轭的多环体系。 ^1H NMR 谱显示 3 个芳香质子单峰 (δ 9.43, 9.26, 8.55), 归属于 H-10、H-5 和 H-20, 同时观察到典型的 ABX 耦合乙烯基信号 (δ 7.90, 6.25, 6.15, $J=17.0, 11.5$ Hz), 表明存在 E- 构型的丙烯酸酯结构。此外, 多个甲氧基信号 (δ 3.90, 3.60) 及脂肪区 $\text{CH}/\text{CH}_2/\text{CH}_3$ 信号 (如 δ 4.48, 1.86, 1.66) 进一步支持该分子为叶绿素衍生物; ^{13}C NMR 谱显示 4 个羰基碳 (δ 189.8, 173.5, 172.3, 169.8), 结合芳香碳区 (δ 161.4, 122.9) 及甲氧基碳 (δ 53.0, 51.9), 可推断该结构包含卟啉环骨架及酯化羧酸侧链。完整的核磁数据归属如下: ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 9.43 (1H, s, H-10), 9.26 (1H, s, H-5), 8.55 (1H, s, H-20), 7.90 (1H, dd, $J=17.0, 11.5$ Hz, H-31), 6.28 (1H, s, H-132), 6.25 (1H, d, $J=17.0$ Hz, H-32a), 6.15 (1H, d, $J=11.5$ Hz, H-32b), 4.48 (1H, q, $J=7.0$ Hz, H-18), 4.23 (1H, br d, $J=7.6$ Hz, H-17), 3.90 (3H, s, C-132, -OMe), 3.68 (3H, s, H3-121), 3.60 (3H, s, C-172, -OMe), 3.56 (2H, q, $J=7.0$ Hz, H-81), 3.38 (3H, s, H3-21), 3.14 (3H, s, H3-71), 2.67 (1H, m, H-171a), 2.56 (1H, m, H-172a), 2.35 (1H, m, H-171b), 2.30 (1H, m, H-172b), 1.86 (3H, d, $J=7.0$ Hz, H3-181), 1.66 (3H, t, $J=7.0$ Hz, H3-82);

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 189.8 (C-131), 173.5 (C-173), 172.3 (C-19), 169.8 (C-133), 161.4 (C-16), 155.7 (C-6), 151.1 (C-9), 149.8 (C-14), 145.2 (C-8), 142.2 (C-1), 138.1 (C-11), 136.3 (C-4), 136.4 (C-7), 136.3 (C-3), 132.0 (C-2), 129.2 (C-12), 129.1 (C-31), 129.0 (C-13), 122.9 (C-32), 105.3 (C-15), 104.5 (C-10), 97.6 (C-5), 93.2 (C-20), 64.8 (C-132), 53.0 (C-132, -OMe), 51.9 (C-173, -OMe), 51.3 (C-17), 50.3 (C-18), 31.2 (C-172), 30.0 (C-171), 23.3 (C-181), 19.5 (C-81), 17.5 (C-82), 12.2 (C-21), 12.2 (C-121), 11.3 (C-71)。以上波谱数据与文献^[20]报道对照基本一致, 故鉴定化合物 20 为脱镁叶绿酸 A 甲酯。

3 讨论

本研究对民族药用植物野香橐花的化学成分进行研究, 从其雄蕊中共分离鉴定 20 个化合物。化合物结构类型以黄酮类化合物 (1-16) 为主, 还包括有机酸类化合物 (17-18) 和含氮化合物 (19-20)。本研究所有分离鉴定的黄酮苷类成分 (3-16) 均以氧苷的形式存在, 且均为 3 位羟基取代成苷, 包含 3 对同分异构体, 分别为化合物 7-8, 9-10, 11-12。黄酮类化合物普遍具有抗炎镇痛、抗氧化的药理活性, 可能与该植物传统用法“用于咽喉疼痛, 扁桃体炎, 牙痛, 痈疔疮毒, 毒蛇咬伤, 痔疮, 风湿痹痛, 跌打损伤”相关联。本试验补充了野香橐花化学成分研究的内容, 一定程度上揭示了该植物的药效物质基础, 丰富了山柑属植物的化学结构多样性。

参考文献

- 1 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志·第 32 卷[M]. 北京: 科学出版社, 1999: 496.
- 2 云南省药物研究所, 云南省民族药工程技术研究中心. 云南民族药志·第二卷[M]. 昆明: 云南民族出版社, 2009: 332.
- 3 刘晓, 冯慧婷, 叶本贵, 等. 多刺绿绒蒿的化学成分研究[J]. 华西药杂志, 2024, 39(2): 128-132. [Liu X, Feng HT, Ye BG, et al. Investigation on chemical constituents of *Meconopsis horridula*]. West China Journal of Pharmaceutical Sciences, 2024, 39(2): 128-132.] DOI: 10.13375/j.cnki.wejps.2024.02.002.
- 4 Ezenyi IC, Salawu OA, Kulkarni R, et al. Antiplasmodial activity-aided isolation and identification of quercetin-4'-methyl ether in *Chromolaena odorata* leaf fraction with high activity against

- chloroquine-resistant *Plasmodium falciparum*[J]. *Parasitol Res*, 2014, 113(12): 4415–4422. DOI: [10.1007/s00436-014-4119-y](https://doi.org/10.1007/s00436-014-4119-y).
- 5 王建雄, 肖小武, 赵敏敏, 等. 覆盆子叶化学成分的研究[J]. *中成药*, 2023, 45(9): 2916–2922. [Wang JX, Xiao XW, Zhao MM, et al. Chemical constituents from the leaves of *Rubus chingii*[J]. *Chinese Traditional Patent Medicine*, 2023, 45(9): 2916–2922.] DOI: [10.3969/j.issn.1001-1528.2023.09.019](https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-1528.2023.09.019).
- 6 卢晨娜, 杨悦, 陈倩雯, 等. 藏药甘青乌头化学成分研究[J]. *中草药*, 2024, 55(17): 5757–5769. [Lu CN, Yang Y, Chen QW, et al. Chemical components of *Aconitum tanguticum*[J]. *Chinese Traditional and Herbal Drugs*, 2024, 55(17): 5757–5769.] DOI: [10.7501/j.issn.0253-2670.2024.17.002](https://doi.org/10.7501/j.issn.0253-2670.2024.17.002).
- 7 甄达明, 何焯斌, 钱正明, 等. 珠芽蓼化学成分研究[J]. *中药材*, 2020, 43(9): 2172–2175. [Zhen DM, He ZB, Qian ZM, et al. Chemical constituents of *Polygonum viviparum*[J]. *Journal of Chinese Medicinal Materials*, 2020, 43(9): 2172–2175.] DOI: [10.13863/j.issn1001-4454.2020.09.019](https://doi.org/10.13863/j.issn1001-4454.2020.09.019).
- 8 胡乌兰, 李若彤, 张崇俊, 等. 萱草花的化学成分及抗氧化活性研究[J]. *中药材*, 2025, 48(5): 1180–1185. [Hu WL, Li RT, Zhang CJ, et al. Study on chemical constituents and antioxidant activity of *Hemerocallis citrina* Flower Bud[J]. *Journal of Chinese Medicinal Materials*, 2025, 48(5): 1180–1185.] DOI: [10.13863/j.issn1001-4454.2025.05.019](https://doi.org/10.13863/j.issn1001-4454.2025.05.019).
- 9 娄红波, 王宏先, 何丽莲, 等. 甘蔗茎叶的化学成分及抗氧化活性研究[J]. *广西植物*, 2022, 42(11): 1875–1883. [Lou HB, Wang XH, He LL, et al. Chemical constituents and antioxidant activities from the stems and leaves of *Saccharum officinarum*[J]. *Guihaia*, 2022, 42(11): 1875–1883.] DOI: [10.11931/guihaia.gxzw202201044](https://doi.org/10.11931/guihaia.gxzw202201044).
- 10 刘艳, 尧俊涵, 梅瑀, 等. 红景天化学成分研究[J]. *中草药*, 2024, 55(9): 2875–2886. [Liu Y, Yao JH, Mei Y, et al. Chemical constituents of *Rhodiola crenulata*[J]. *Chinese Traditional and Herbal Drugs*, 2024, 55(9): 2875–2886.] DOI: [10.7501/j.issn.0253-2670.2024.09.003](https://doi.org/10.7501/j.issn.0253-2670.2024.09.003).
- 11 苑祥, 李震源, 梅丽娟, 等. 醉马草中黄酮类化学成分研究[J]. *中草药*, 2021, 52(4): 937–942. [Yuan X, Li ZY, Mei LJ, et al. Flavonoids chemical constituents from *Achnatherum inebrians*[J]. *Chinese Traditional and Herbal Drugs*, 2021, 52(4): 937–942.] DOI: [10.7501/j.issn.0253-2670.2021.04.005](https://doi.org/10.7501/j.issn.0253-2670.2021.04.005).
- 12 Thanh NTV, Hien DTT, Minh TT, et al. Quercetin glycosides and sesquiterpenes from *Phoebe poilanei* Kosterm[J]. *Vietnam J Chem*, 2019, 57(4): 401–405. DOI: [10.1002/vjch.201960030](https://doi.org/10.1002/vjch.201960030).
- 13 Sutedja AM, Yanase E, Batubara I, et al. Identification and characterization of α -glucosidase inhibition flavonol glycosides from Jack bean [*Canavalia ensiformis* (L.) DC][J]. *Molecules*, 2020, 25(11): 2481. DOI: [10.3390/molecules25112481](https://doi.org/10.3390/molecules25112481).
- 14 任嘉佳, 杨兴, 吴石丽, 等. 荔枝核的化学成分及生物活性研究[J]. *中草药*, 2022, 53(24): 7664–7671. [Ren JJ, Yang X, Wu SL, et al. Studies on chemical constituents and biological activities from seeds of *Litchi chinensis*[J]. *Chinese Traditional and Herbal Drugs*, 2022, 53(24): 7664–7671.] DOI: [10.7501/j.issn.0253-2670.2022.24.003](https://doi.org/10.7501/j.issn.0253-2670.2022.24.003).
- 15 Hirose Y, Fujita T, Ishii T, et al. Antioxidative properties and flavonoid composition of *Chenopodium quinoa* seeds cultivated in Japan[J]. *Food Chem*, 2010, 119(4): 1300–1306. DOI: [10.1016/j.foodchem.2009.09.008](https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.09.008).
- 16 Rastrelli L, Saturnino P, Schettino O, et al. Studies on the constituents of *Chenopodium pallidicaule* seeds. Isolation and characterization of two new flavonol glycosides[J]. *J Agric Food Chem*, 1995, 43(8): 2020–2024. DOI: [10.1021/jf00056a012](https://doi.org/10.1021/jf00056a012).
- 17 谭国英, 张朝凤, 张勉. 野生直立百部的化学成分[J]. *中国药科大学学报*, 2007, 38(6): 499–501. [Tan GY, Zhang CF, Zhang M. Chemical constituents of the roots of wild *Stemona sessilifolia*[J]. *Journal of China Pharmaceutical University*, 2007, 38(6): 499–501.] DOI: [10.3321/j.issn:1000-5048.2007.06.004](https://doi.org/10.3321/j.issn:1000-5048.2007.06.004).
- 18 周梦楠, 刘鹏, 靖淑瑾, 等. 玄参的化学成分及其体外抗肿瘤活性研究[J]. *中国中药杂志*, 2022, 47(1): 111–121. [Zhou MN, Liu P, Jing SJ, et al. Chemical constituents of *Scrophulariae radix* and their antitumor activities *in vitro*[J]. *China Journal of Chinese Materia Medica*, 2022, 47(1): 111–121.] DOI: [10.19540/j.cnki.cjcmm.20211126.201](https://doi.org/10.19540/j.cnki.cjcmm.20211126.201).
- 19 卜兰, 彭成, 刘菲, 等. 益母草中的 1 个新二萜苷[J]. *中草药*, 2022, 53(1): 8–13. [Bu L, Peng C, Liu F, et al. A novel diterpene glycoside from *Leonurus japonicus*[J]. *Chinese Traditional and Herbal Drugs*, 2022, 53(1): 8–13.] DOI: [10.7501/j.issn.0253-2670.2022.01.002](https://doi.org/10.7501/j.issn.0253-2670.2022.01.002).
- 20 Duan HQ, Takaishi Y, Momota H, et al. Immunosuppressive constituents from *Saussurea medusa*[J]. *Phytochemistry*, 2002, 59(1): 85–90. DOI: [10.1016/s0031-9422\(01\)00429-0](https://doi.org/10.1016/s0031-9422(01)00429-0).

收稿日期: 2025 年 04 月 25 日 修回日期: 2025 年 07 月 08 日

本文编辑: 李 阳 钟巧妮