

## 合柄铁线莲中黄酮苷类化学成分研究

袁琳<sup>1</sup>, 黄文忠<sup>1\*</sup>, 梁德强<sup>1</sup>, 马银海<sup>1</sup>, 杜芝芝<sup>2</sup> (1. 昆明学院化学科学与技术系, 昆明 650214; 2. 中国科学院昆明植物研究所, 昆明 650204)

**摘要:** 目的 研究合柄铁线莲中黄酮苷类化学成分。方法 采用多种分离材料和方法, 结合半制备液相分离合柄铁线莲中的黄酮苷类成分。运用波谱技术鉴定化合物的结构。结果 分离得到 11 个黄酮苷类化合物, 分别鉴定为山奈酚-3-*O*- $\beta$ -D-葡萄糖醛酸甲酯(1)、异牡荆素(2)、过山蕨素(山奈酚-3-*O*- $\beta$ -D-葡萄糖基-7- $\alpha$ -L-鼠李糖苷)(3)、山奈酚-3-*O*- $\alpha$ -L-鼠李糖基-7-*O*- $\alpha$ -L-鼠李糖苷(4)、山奈酚-3-*O*- $\alpha$ -L-(4-*O*-乙酰基)鼠李糖基-7-*O*- $\alpha$ -L-鼠李糖苷(5)、山奈酚-3-*O*-(2- $\beta$ -D-葡萄糖基)- $\alpha$ -L-鼠李糖基-7-*O*- $\alpha$ -L-鼠李糖苷(6)、染料木素-7-*O*- $\beta$ -D-呋喃芹糖基-(1 $\rightarrow$ 6)-*O*- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷(7)、溴白檀苷(8)、槲皮素-3-*O*- $\beta$ -D-(6"-*n*-丁基)葡萄糖醛酸酯(9)、槲皮素-3-*O*- $\beta$ -D-葡萄糖醛酸甲酯(10)和异荭草素(11)。结论 化合物 1~11 均为首次从该植物中分离得到。

**关键词:** 合柄铁线莲; 黄酮苷; 山奈酚-3-*O*- $\beta$ -D-葡萄糖醛酸甲酯; 山奈酚-3-*O*- $\beta$ -D-葡萄糖基-7- $\alpha$ -L-鼠李糖苷

doi: 10.11669/cpj.2015.06.007 中图分类号: R284 文献标志码: A 文章编号: 1001-2494(2015)06-0497-05

Study on the Flavonoid Glycosides from the Herb of *Clematis connata* DC

YUAN Lin<sup>1</sup>, HUANG Wen-zhong<sup>1\*</sup>, LIANG De-qiang<sup>1</sup>, MA Yin-hai, DU Zhi-zhi<sup>2</sup> (1. Chemical Science and Technology Department, Kunming University, Kunming 650214, China; 2. State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China)

**ABSTRACT: OBJECTIVE** To investigate the flavonoid glycosides in *Clematis connata* DC. **METHODS** Column chromatography with different materials, such as RP-18, Sephadex LH-20 and silica gel, and semi preparative high performance liquid chromatography were used to isolate and purify the chemical constituents. Their structures were identified by spectroscopic analysis. **RESULTS** Eleven flavonoid glycosides were isolated and identified as kaempferol-3-*O*- $\beta$ -D-glucopyranosyl methyl ester (1), isovitexin (2), kaempferol-3-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside-7- $\alpha$ -L-rhamnopyranoside (3), kaempferol-3-*O*- $\alpha$ -L-rhamnopyranoside-7- $\alpha$ -L-rhamnopyranoside (4), kaempferol-3-*O*- $\alpha$ -L-(4-*O*-acetyl) rhamnopyranoside-7- $\alpha$ -L-rhamnopyranoside (5), kaempferol-3-*O*-(2- $\beta$ -D-glucopyranosyl)- $\alpha$ -L-rhamnopyranoside-7-*O*- $\alpha$ -L-rhamnopyranoside (6), genistein-7-*O*- $\beta$ -D-apiofuransyl-(1 $\rightarrow$ 6)-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside (7), lanceolarin (8), quercetin-3-*O*- $\beta$ -D-(6"-*n*-butyl) glucuronide (9), quercetin-3-*O*- $\beta$ -D-glucopyranosyl methyl ester (10), and isoorientin (11). **CONCLUSION** Compounds 1-11 are isolated from *Clematis connata* DC for the first time.

**KEY WORDS:** *Clematis connata* DC; flavonoid glycoside; kaempferol-3-*O*- $\beta$ -D-glucopyranosyl methyl ester; kaempferol-3-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside-7- $\alpha$ -L-rhamnopyranoside

合柄铁线莲(*Clematis connata* DC)为毛茛科铁线莲属植物,为西南地区常用的药用民族植物,主要用于治疗消化不良、慢性胃炎、疮疡溃烂等疾病<sup>[1]</sup>。为阐明合柄铁线莲的生物活性成分,我们系统分离了该植物,用溶剂萃取法将合柄铁线莲提取物分为中等极性部位(乙酸乙酯萃取部位)和大极性部位

(正丁醇萃取部位)。前期的研究表明,合柄铁线莲提取物的中等极性部位大多是酚酸类化合物,并含有少量的黄酮苷元、木质素和香豆素类化合物。我们测试了其中 5 个化合物的抗肿瘤和抗菌活性,但没有筛选到活性很强的单体成分<sup>[2]</sup>。因此,我们进一步研究了大极性部位,发现该部分含有大量的

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31260073); 云南省应用基础研究计划资助项目(2013FZ103)

作者简介: 袁琳,女,博士,副教授 研究方向: 天然药物开发与研究 \* 通讯作者: 黄文忠,男,博士,副教授 研究方向: 天然药物开发与研究 Tel: (0871) 65098482 E-mail: sunrainyl@gmail.com

黄酮苷类化合物,黄酮类化合物通常具有较强的生物活性,我们对合柄铁线莲的黄酮苷进行了详细分离纯化,得到 11 个黄酮苷,分别鉴定为山柰酚-3-*O*- $\beta$ -D-葡萄糖醛酸甲酯(1)、异牡荆素(2)、过山藤素(山柰酚-3-*O*- $\beta$ -D-葡萄糖基-7- $\alpha$ -L-鼠李糖苷)(3)、山柰酚-3-*O*- $\alpha$ -L-鼠李糖基-7-*O*- $\alpha$ -L-鼠李糖苷(4)、山柰酚-3-*O*- $\alpha$ -L-(4-*O*-乙酰基)鼠李糖基-7-*O*- $\alpha$ -L-鼠李糖苷(5)、山柰酚-3-*O*-(2- $\beta$ -D-葡萄糖基)- $\alpha$ -L-鼠李糖基-7-*O*- $\alpha$ -L-鼠李糖苷(6)、染料木素-7-*O*- $\beta$ -D-呋喃芹糖基-(1 $\rightarrow$ 6)-*O*- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷(7)、溴白檀苷(8)、槲皮素-3-*O*- $\beta$ -D-(6"-n-丁基)葡萄糖醛酸酯(9)、槲皮素-3-*O*- $\beta$ -D-葡萄糖醛酸甲酯(10)和异荭草素(11)。其中,化合物 1~11 均为首次从该植物中分离得到。

## 1 仪器与材料

X-4 数字显示显微熔点测定仪(温度计未校正),Bruker AM-400 型核磁共振仪,VG Auto-Spec-3000 质谱仪,HPLC(Agilent 1200),半制备柱 Agilent ZOBAX SB-C<sub>18</sub>(9.4 mm $\times$ 250 mm,5  $\mu$ m)。薄层色谱用硅胶 GF<sub>254</sub>(青岛海洋化工厂);柱色谱材料:硅胶(200~300 目,青岛海洋化工厂)、Sephadex LH-20(Pharmacia 公司)和反相硅胶 RP-18(Merck 公司),其他试剂均为分析纯或化学纯。

合柄铁线莲 2009 年采集于云南省禄劝县,由云南中医学院普春霞老师鉴定为毛茛科铁线莲属植物合柄铁线莲(*Clematis connata* DC)。

## 2 提取与分离

合柄铁线莲干燥全草(7.5 kg)粉碎后用体积分数 70% 丙酮冷浸提取 3 次。合并提取液,回收溶剂后剩余水液,依次用乙酸乙酯和正丁醇萃取。正丁醇部位减压回收溶剂后得到浸膏 241 g。该浸膏经硅胶柱色谱,以三氯甲烷-甲醇(9:1 $\rightarrow$ 1:1)为溶剂梯度洗脱,以 TLC 指导合并洗脱液得到 12 个组分(B I~XII)。B III 组分分别经 RP-18 柱色谱、硅胶柱色谱及半制备 HPLC(体积分数 57% 甲醇)等度洗脱得化合物 1(5 mg)和 10(6 mg)。B IV 组分经 RP-18 柱色谱,TLC 指导合并为 6 份 B IV-1~6。其中,B IV-4 部分以凝胶 Sephadex LH-20 柱色谱及半制备 HPLC(体积分数 53% 甲醇)洗脱得化合物 9(10 mg);B IV-5 部分经硅胶柱色谱和半制备 HPLC,体积分数 50% 甲醇等度洗脱得化合物 5(7 mg)和 8

(7 mg)。B V 组分经 RP-18 柱色谱分为 6 份(B IV-1~6)。其中,B V-2 用硅胶柱色谱和 Sephadex LH-20 柱色谱纯化后得化合物 11(22 mg);B IV-3 用 Sephadex LH-20 柱色谱、硅胶柱色谱和用半制备 HPLC(体积分数 48% 甲醇)洗脱得化合物 2(10 mg)、3(5 mg)、4(4 mg)和 7(4 mg)。B IV 组分用 RP-18 柱色谱,TLC 指导合并为 7 份 B IV-1~7。其中 B IV-6 依次经 Sephadex LH-20 柱色谱、硅胶柱色谱和半制备液相(体积分数 45% 甲醇)洗脱得到化合物 6(5 mg)。

## 3 结构鉴定

化合物 1:黄色粉末(甲醇),mp 170~172  $^{\circ}$ C。ESI-MS  $m/z$ :477 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR(CD<sub>3</sub>OD,400 MHz)  $\delta$ :8.01(2H,d, $J$ =8.7 Hz,H-2',6'),6.86(2H,d, $J$ =8.7 Hz,H-3',5'),6.38(1H,brs,H-8),6.19(1H,brs,H-6),5.25(1H,d, $J$ =7.3 Hz,H-1'),3.64(3H,s,H-OMe)。<sup>13</sup>C-NMR(CD<sub>3</sub>OD,100 MHz)  $\delta$ :159.5(C-2),135.4(C-3),179.2(C-4),163.9(C-5),100.0(C-6),166.1(C-7),94.9(C-8),158.5(C-9),105.6(C-10),122.5(C-1'),132.3(C-2',6'),116.0(C-3',5'),161.6(C-4'),104.8(C-4''),75.4(C-2''),77.3(C-3''),72.7(C-4''),77.0(C-5''),170.5(C-6''),52.7(C-OMe)。以上光谱数据与文献 [B] 报道的山柰酚-3-*O*- $\beta$ -D-葡萄糖醛酸甲酯(kaempferol-3-*O*- $\beta$ -D-glucopyranosyl methyl ester)一致。

化合物 2:黄色粉末(DMSO),mp 218~220  $^{\circ}$ C。ESI-MS  $m/z$ :433 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>,400 MHz)  $\delta$ :13.54(1H,s,5-OH),10.57(1H,s,7-OH),10.35(1H,s,4'-OH),7.89(2H,d, $J$ =8.7 Hz,H-2',6'),6.91(2H,d, $J$ =8.7 Hz,H-3',5'),6.75(1H,brs,H-3),6.46(1H,s,H-8),4.55(1H,d, $J$ =9.8 Hz,H-1')。<sup>13</sup>C-NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>,100 MHz)  $\delta$ :163.4(C-2),102.7(C-3),181.9(C-4),160.7(C-5),109.0(C-6),163.4(C-7),93.7(C-8),156.3(C-9),103.1(C-10),121.1(C-1'),128.5(C-2',6'),116.0(C-3',5'),161.3(C-4'),73.1(C-4''),70.6(C-2''),79.0(C-3''),70.2(C-4''),81.6(C-5''),61.5(C-6'')。以上光谱数据与文献 [4] 报道的异牡荆素(isovitexin)一致。

化合物 3:黄色粉末(甲醇),mp 243~246  $^{\circ}$ C。ESI-MS  $m/z$ :595 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>,400 MHz)  $\delta$ :8.08(2H,d, $J$ =8.8 Hz,H-2',6'),6.95

(2H, d,  $J = 8.8$  Hz, H-3', 5'), 6.84 (1H, d,  $J = 1.9$  Hz, H-8), 6.25 (1H, d,  $J = 1.9$  Hz, H-6), 5.56 (1H, s, H-1''), 5.42 (1H, d,  $J = 7.2$  Hz, H-1'''), 1.17 (3H, d,  $J = 6.5$  Hz, H-6'').  $^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 100 MHz)  $\delta$ : 156.7 (C-2), 134.2 (C-3), 178.4 (C-4), 161.5 (C-5), 98.6 (C-6), 162.2 (C-7), 94.4 (C-8), 157.0 (C-9), 106.2 (C-10), 121.4 (C-1'), 131.2 (C-2', 6'), 115.0 (C-3', 5'), 160.4 (C-4'), 102.1 (C-1''), 74.5 (C-2''), 76.7 (C-3''), 70.7 (C-4''), 77.3 (C-5''), 62.0 (C-6''), 99.3 (C-1'''), 70.2 (C-2'''), 70.4 (C-3'''), 72.3 (C-4'''), 70.1 (C-5'''), 17.0 (C-6'''). 以上光谱数据与文献 [6] 报道的过山蕨素(kaempferol-3- $O$ - $\beta$ -D-glucopyranoside-7- $\alpha$ -L-rhamnopyranoside) 一致。

**化合物 4: 黄色粉末(甲醇)**, mp 203 ~ 205 °C。ESI-MS  $m/z$ : 579  $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 400 MHz)  $\delta$ : 7.78 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-3', 5'), 6.73 (1H, brs, H-8), 6.46 (1H, brs, H-6), 5.55 (1H, brs, H-1'''), 5.39 (1H, brs, H-1''), 1.26 (3H, d,  $J = 6.1$  Hz, H-6''), 0.93 (3H, d,  $J = 5.4$  Hz, H-6'')。  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 100 MHz)  $\delta$ : 159.8 (C-2), 136.4 (C-3), 179.7 (C-4), 163.0 (C-5), 100.5 (C-6), 163.5 (C-7), 95.5 (C-8), 158.0 (C-9), 103.6 (C-10), 122.3 (C-1'), 131.9 (C-2', 6'), 116.5 (C-3', 5'), 161.7 (C-4'), 107.5 (C-1''), 72.0 (C-2''), 72.0 (C-3''), 73.1 (C-4''), 71.8 (C-5''), 17.6 (C-6''), 99.8 (C-1'''), 71.6 (C-2'''), 71.2 (C-3'''), 73.5 (C-4'''), 72.0 (C-5'''), 18.0 (C-6''')。 以上光谱数据与文献 [6] 报道的山奈酚-3- $O$ - $\alpha$ -L-鼠李糖基-7- $O$ - $\alpha$ -L-鼠李糖苷(kaempferol-3- $O$ - $\alpha$ -L-rhamnopyranoside-7- $\alpha$ -L-rhamnopyranoside) 一致。

**化合物 5: 黄色粉末(甲醇)**, mp 194 ~ 196 °C。ESI-MS  $m/z$ : 621  $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 400 MHz)  $\delta$ : 7.75 (2H, d,  $J = 8.6$  Hz, H-2', 6'), 6.95 (2H, d,  $J = 8.6$  Hz, H-3', 5'), 6.71 (1H, brs, H-8), 6.45 (1H, brs, H-6), 5.55 (1H, brs, H-1'''), 5.51 (1H, brs, H-1''), 2.03 (3H, s,  $\text{COCH}_3$ ), 1.25 (3H, d,  $J = 6.2$  Hz, H-6''), 0.78 (3H, d,  $J = 6.3$  Hz, H-6'')。  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 100 MHz)  $\delta$ : 160.0 (C-2), 135.9 (C-3), 179.6 (C-4), 163.0 (C-5), 100.7 (C-6), 163.6 (C-7), 95.7 (C-8), 158.1 (C-9), 102.6 (C-10), 122.4 (C-1'), 132.0 (C-2', 6'), 116.6 (C-3', 5'), 161.8 (C-4'), 107.6 (C-1''), 71.7 (C-2''), 70.1 (C-3''), 75.0 (C-4''), 172.4 ( $\text{COCH}_3$ -4''), 20.9 ( $\text{COCH}_3$ -4''), 69.6 (C-5''), 17.5 (C-6''), 99.9 (C-1'''), 71.7 (C-

2''), 71.3 (C-3'''), 73.6 (C-4'''), 72.1 (C-5'''), 18.0 (C-6''')。 以上光谱数据与文献 [6] 报道的山奈酚-3- $O$ - $\alpha$ -L-(4- $O$ -乙酰基)鼠李糖基-7- $O$ - $\alpha$ -L-鼠李糖苷[kaempferol-3- $O$ - $\alpha$ -L-(4- $O$ -acetyl)rhamnopyranoside-7- $\alpha$ -L-rhamnopyranoside] 一致。

**化合物 6: 黄色粉末(甲醇)**, mp 240 ~ 243 °C。ESI-MS  $m/z$ : 741  $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 400 MHz)  $\delta$ : 7.79 (2H, d,  $J = 8.1$  Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d,  $J = 8.1$  Hz, H-3', 5'), 6.72 (1H, brs, H-8), 6.45 (1H, brs, H-6), 5.55 (1H, brs, H-1'''), 5.38 (1H, brs, H-1''), 4.50 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-1''), 1.26 (3H, d,  $J = 6.1$  Hz, H-6''), 1.02 (3H, d,  $J = 6.0$  Hz, H-6'')。  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 100 MHz)  $\delta$ : 159.7 (C-2), 136.3 (C-3), 179.7 (C-4), 163.5 (C-5), 100.5 (C-6), 163.5 (C-7), 95.5 (C-8), 158.1 (C-9), 107.5 (C-10), 122.3 (C-1'), 131.9 (C-2', 6'), 116.5 (C-3', 5'), 161.7 (C-4'), 103.1 (C-1''), 83.0 (C-2''), 72.0 (C-3''), 73.2 (C-4''), 71.7 (C-5''), 17.8 (C-6''), 105.6 (C-1'''), 75.9 (C-2'''), 77.9 (C-3'''), 72.0 (C-4'''), 78.1 (C-5'''), 62.5 (C-6'''), 99.8 (C-1'''), 71.2 (C-2'''), 71.2 (C-3'''), 71.6 (C-4'''), 70.6 (C-5'''), 18.0 (C-6''')。 以上光谱数据与文献 [7] 报道的山奈酚-3- $O$ -(2- $\beta$ -D-葡萄糖基)- $\alpha$ -L-鼠李糖基-7- $O$ - $\alpha$ -L-鼠李糖苷[kaempferol-3- $O$ -(2- $\beta$ -D-glucopyranosyl)- $\alpha$ -L-rhamnopyranoside-7- $O$ - $\alpha$ -L-rhamnopyranoside] 一致。

**化合物 7: 黄色粉末(甲醇)**, mp 182 ~ 185 °C。ESI-MS  $m/z$ : 565  $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 400 MHz)  $\delta$ : 12.92 (1H, s, 5-OH), 8.35 (1H, s, H-2), 7.39 (2H, d,  $J = 8.2$  Hz, H-2', 6'), 6.85 (2H, d,  $J = 8.2$  Hz, H-3', 5'), 6.73 (1H, brs, H-8), 6.50 (1H, brs, H-6), 4.97 (1H, d,  $J = 7.0$  Hz, H-1''), 4.85 (1H, d,  $J = 3.5$  Hz, H-1''')。  $^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 100 MHz)  $\delta$ : 154.4 (C-2), 122.9 (C-3), 180.5 (C-4), 161.4 (C-5), 100.1 (C-6), 162.6 (C-7), 93.9 (C-8), 159.2 (C-9), 106.0 (C-10), 121.1 (C-1'), 130.3 (C-2', 6'), 115.2 (C-3', 5'), 157.9 (C-4'), 99.9 (C-1''), 73.6 (C-2''), 76.1 (C-3''), 69.6 (C-4''), 75.1 (C-5''), 68.0 (C-6''), 109.0 (C-1'''), 75.8 (C-2'''), 78.4 (C-3'''), 73.0 (C-4'''), 63.7 (C-5''')。 以上光谱数据与文献

[8] 报道的染料木素-7- $O$ - $\beta$ -D-呋喃芹糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- $O$ - $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷[genistein-7- $O$ - $\beta$ -D-apiofuranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- $O$ - $\beta$ -D-glucopyranoside = Ambocin] 一致。

**化合物 8: 黄色粉末(甲醇)**, mp 167 ~ 169 °C。ESI-MS  $m/z$ : 579  $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 400

MHz)  $\delta$ : 12.82 (1H, s, 5-OH), 8.45 (1H, s, H-2), 7.49 (2H, d,  $J$  = 8.6 Hz, H-2', 6'), 6.98 (2H, d,  $J$  = 8.6 Hz, H-3', 5'), 6.73 (1H, d,  $J$  = 2.1 Hz, H-8), 6.50 (1H, d,  $J$  = 2.1 Hz, H-6), 4.97 (1H, d,  $J$  = 7.0 Hz, H-1''), 4.84 (1H, d,  $J$  = 3.4 Hz, H-1'''), 3.80 (3H, s, MeO-4').  $^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 100 MHz)  $\delta$ : 154.5 (C-2), 122.6 (C-3), 180.3 (C-4), 161.4 (C-5), 100.1 (C-6), 162.6 (C-7), 94.0 (C-8), 157.1 (C-9), 105.9 (C-10), 122.3 (C-1'), 130.3 (C-2', 6'), 113.8 (C-3', 5'), 159.2 (C-4'), 55.7 (MeO-4'), 99.9 (C-1''), 73.6 (C-2''), 76.1 (C-3''), 69.5 (C-4''), 75.1 (C-5''), 68.0 (C-6''), 108.9 (C-1'''), 75.8 (C-2'''), 78.4 (C-3'''), 73.0 (C-4'''), 63.7 (C-5'''). 以上光谱数据与文献 [8] 报道的澳白檀苷 (lanceolarin) 一致。

**化合物 9: 黄色粉末 (甲醇)**, mp 193 ~ 195 °C。ESI-MS  $m/z$ : 535  $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 400 MHz)  $\delta$ : 7.60 (1H, m, H-6'), 7.59 (1H, m, H-2'), 6.83 (1H, d,  $J$  = 8.8 Hz, H-5'), 6.36 (1H, brs, H-8), 6.17 (1H, brs, H-6), 5.28 (1H, d,  $J$  = 7.7 Hz, H-1''), 4.06 (2H, t,  $J$  = 6.39 Hz, H-1'''), 1.50 (2H, m, H-2'''), 1.26 (2H, m, H-3'''), 0.83 (3H, t,  $J$  = 7.4 Hz, H-4''')。  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 100 MHz)  $\delta$ : 159.0 (C-2), 135.2 (C-3), 179.1 (C-4), 162.9 (C-5), 99.9 (C-6), 166.0 (C-7), 94.7 (C-8), 158.3 (C-9), 105.5 (C-10), 122.8 (C-1'), 117.1 (C-2'), 145.9 (C-3'), 149.8 (C-4'), 115.8 (C-5'), 123.4 (C-6'), 104.3 (C-1''), 75.3 (C-2''), 77.3 (C-3''), 72.6 (C-4''), 77.1 (C-5''), 170.2 (C-6''), 66.2 (C-1'''), 31.4 (C-2'''), 19.9 (C-3'''), 13.9 (C-4''')。以上光谱数据与文献 [9] 报道的槲皮素-3- $O$ - $\beta$ -D-(6''-n-丁基)葡萄糖醛酸酯 [quercetin-3- $O$ - $\beta$ -D-(6''-n-butyl glucuronide)] 一致。

**化合物 10: 黄色粉末 (甲醇)**, mp 175 ~ 178 °C。ESI-MS  $m/z$ : 493  $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 400 MHz)  $\delta$ : 7.58 (1H, m, H-6'), 7.56 (1H, m, H-2'), 6.84 (1H, d,  $J$  = 8.8 Hz, H-5'), 6.37 (1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, H-8), 6.18 (1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, H-6), 5.23 (1H, d,  $J$  = 7.7 Hz, H-1''), 3.65 (3H, s, MeO-6'')。  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 100 MHz)  $\delta$ : 159.4 (C-2), 135.5 (C-3), 179.2 (C-4), 163.0 (C-5), 100.0 (C-6), 166.0 (C-7), 94.8 (C-8), 158.4 (C-9), 105.6 (C-10), 122.9 (C-1'), 117.4 (C-2'), 145.9 (C-3'), 149.8 (C-4'), 115.9 (C-5'), 123.5 (C-6'), 104.8 (C-1''), 75.3 (C-2''), 77.3 (C-3''), 72.7 (C-4''), 77.1 (C-5''), 170.6

(C-6''), 52.8 (MeO-6'')。以上光谱数据与文献 [9-10] 报道的槲皮素-3- $O$ - $\beta$ -D-葡萄糖醛酸甲酯 (quercetin-3- $O$ - $\beta$ -D-glucopyranosyl methyl ester) 一致。

**化合物 11: 黄色粉末 (甲醇)**, mp 244 ~ 247 °C。ESI-MS  $m/z$ : 449  $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 400 MHz)  $\delta$ : 7.34 (1H, m, H-6'), 7.32 (1H, m, H-2'), 6.88 (1H, d,  $J$  = 7.9 Hz, H-5'), 6.50 (1H, brs, H-3), 6.44 (1H, brs, H-8), 4.61 (1H, d,  $J$  = 9.8 Hz, H-1'')。  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 100 MHz)  $\delta$ : 164.6 (C-2), 102.2 (C-3), 182.3 (C-4), 160.4 (C-5), 107.5 (C-6), 163.2 (C-7), 93.6 (C-8), 157.0 (C-9), 103.6 (C-10), 121.9 (C-1'), 112.5 (C-2'), 145.4 (C-3'), 149.4 (C-4'), 115.2 (C-5'), 118.8 (C-6'), 73.7 (C-1''), 71.0 (C-2''), 78.5 (C-3''), 70.2 (C-4''), 81.0 (C-5''), 61.3 (C-6'')。以上光谱数据与文献 [11] 报道的异荭草素 (isoorientin) 一致。

#### 4 讨论

本实验中得到的 11 个黄酮苷类化合物中有 5 个单糖苷, 5 个双糖苷和 1 个三糖苷, 其中有 2 个为碳苷。苷元主要为山柰酚、槲皮素和异黄酮染料木素。化合物 11 (异荭草素) 的含量最高。前人研究表明, 对这 11 个黄酮苷单体的活性研究大都集中在它们的抗氧化活性方面, 除化合物 6 ~ 9 外, 其余的黄酮苷均有文献报道了它们的体外抗氧化活性, 如: 化合物 1 在 DPPH 和 ONOO<sup>-</sup> 实验中均显示出抗氧化活性,  $\text{IC}_{50}$  值分别为 61.4 和  $(10.51 \pm 0.77) \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  [9]。而其他生物活性报道较少, 如: 除抗氧化活性外, 化合物 11 还有抗甲状腺作用 [12]; 且在  $15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  的剂量下有显著的保肝作用 [13]。结合铁线莲中等极性部位化合物分离纯化的实验结果 [9], 该植物主要含酚酸类和黄酮苷类化合物。根据这两类化合物的药理作用特点, 该植物除了抗氧化活性外, 还可以进一步拓宽其在抗高血压, 降血脂等方面的活性研究。本实验对药用民族植物合并铁线莲中的黄酮苷类化学成分进行了深入研究, 进一步阐明了该植物的黄酮苷类成分及其生物活性, 为该植物资源的开发利用提供了基础化学理论依据。

#### REFERENCES

- [1] HOU K Z. A Dictionary of Chinese Families and Genera of Seed Plants (中国种子植物属词典) [M]. Beijing: Science Press, 1982: 116.
- [2] YUAN L, HUANG W Z, MA Y H, et al. Two new phenolic con-

- stituents from *Clematis connata* DC. [J]. *Afr J Pharm Pharmacol*, 2012, 6(14):1050-1055.
- [3] JUNG H A, KIM J E, CHUNG H Y, *et al.* Antioxidant principles of *Nelumbo nucifera* stem [J]. *Arch Pharm Res*, 2003, 26(4):279-285.
- [4] GAO G H, DENG X Y, LIU J, *et al.* Flavone C-glycosides from *folium isatidis* [J]. *J Shenyang Pharm Univ*(沈阳药科大学学报), 2007, 24(12):748-750.
- [5] JIA L, JING L L, ZHOU S A, *et al.* Study on chemical constituents of *Urena lobata* L. I. flavonoid constituents [J]. *J Chin Pharm* (中国医药工业杂志), 2009, 40(9):662-704.
- [6] LUAN X, WANG H, WEN Y Y. Studies on the chemical constituents of *Woodwardia japonica* [J]. *J Trop Subtrop Bot*(热带亚热带植物学报), 2002, 10(4):361-365.
- [7] IBRAHIM L F, KAWASHTY S A, BAIUOMY A R, *et al.* A comparative study of the flavonoids and some biological activities of two *Chenopodium* species [J]. *Chem Nat Compd*, 2007, 43(1):24-28.
- [8] WANG F R, GE X Z, YANG X W. Chemical constituents of *Tongmai formula* [J]. *Chin J Exp Tradit Med Form*(中国实验方剂学杂志), 2011, 17(20):61-69.
- [9] LIN M H, LIU H K, HUANG W J, *et al.* Evaluation of the potential hypoglycemic and beta-cell protective constituents isolated from corni fructus to tackle insulin-dependent diabetes mellitus [J]. *J Agric Food Chem*, 2011, 59(14):7743-7751.
- [10] ZHANG L, LI B G, FU H W, *et al.* Studies on the flavonoid glycosides from the leaves of *Vaccinium bracteatum* Thunb [J]. *Chin Pharm J* (中国药理学杂志), 2009, 44(23):1773-1176.
- [11] KUMAZAWA T, MINATOGAWA T, MATSUBA S, *et al.* An effective synthesis of isoorientin: The regioselective synthesis of a 6-C-glucosylflavone [J]. *Carbohydr Res*, 2000, 329(4):507-513.
- [12] GAITAN E, COOKSEY R C, LEGAN J, *et al.* Antithyroid effects *in vivo* and *in vitro* of vitex in C-glucosylflavone in millet [J]. *J Clin Endocrinol Metab*, 1995, 80(4):1144-1148.
- [13] DELIORMAN O D, ASLAN M, AKTAY G, *et al.* Evaluation of hepato-protective effect of *Gentiana olivieri* herbs on subacute administration and isolation of active principle [J]. *Life Sci*, 2003, 72(20):2273-2277.

(收稿日期: 2014-08-05)

## 《中国药理学杂志》2015 年征订启事

《中国药理学杂志》是我国药学界创刊最早、发行量较大、反映我国药理学各学科进展和动态的最具权威性和影响的综合性学术核心期刊之一。读者群为高、中级药理学工作者以及其他医药卫生人员。内容包括药理学各学科,辟有院士笔谈、专家笔谈、综述、论著(内容包括:重大新药创制、生物技术、中药及天然药物、药理、药剂、临床药理学、药品质量及检验、药物化学)、药物与临床、新药述评、药学史、药理学人物、药事管理、学术讨论、科研简报等栏目。

本刊曾被美国工程索引(EI)收录;现被美国《化学文摘(网络版)》(CA)、荷兰《医学文摘》(EM)、美国《国际药理学文摘》(IPA)、《日本科学技术振兴机构中国文献数据库》(JSTCI)、《英国皇家化学学会系列文献》(RSC)、荷兰《斯高帕斯数据库》(Scopus)、美国《乌利希期刊指南》(UPD)、世界卫生组织西太平洋地区医学索引(WPRIM)等国际著名数据库收录;同时被国内知名的数据库《中国期刊全文数据库》、《中国期刊网》、《中国学术期刊(光盘版)》、《中国核心期刊(遴选)数据库》、《中国期刊全文数据库(CJFD)》、《中国学术期刊综合评价数据库(CAJCED)》统计刊源、《中国学术期刊文摘》、《中国生物文摘》和中国生物医学文献数据库及《中国生物医学文献数据库》收录;为中国科技核心期刊、中国科技论文统计源期刊、《中文核心期刊要目总览》药理学类核心期刊、中国科学引文数据库来源期刊及统计源、《中国科学引文数据库》来源期刊、中国生物医学核心期刊、中国学术期刊文摘源期刊等;在 2011 年《中文核心期刊要目总览》中排药理学类期刊第二名。

创刊 60 余年来在医药卫生界享有很高声誉。连续三次荣获国家期刊奖,三次荣获中国科协优秀科技期刊一等奖,曾获“百种杰出学术期刊”称号。连续两年获“中国国际影响力优秀学术期刊”称号(2012~2013 年)。“连续三届获中国精品科技期刊”称号(2007~2017 年)。连续 9 年获得中国科协精品期刊工程项目资助(2006~2014 年)。欢迎广大医药工作者积极订阅。

doi: 10.11669/cpj.2015.06.008

本刊讯