

白花丹中酚类成分及其抗氧化活性研究

王培红¹, 周 健^{2*}

1. 福建医科大学附属第二医院 药学部, 福建 泉州 362000

2. 南昌大学第一附属医院 药学部, 江西 南昌 330006

摘要: 目的 研究白花丹 *Plumbago zeylanica* 中的酚类成分及其抗氧化活性。方法 采用硅胶柱色谱、半制备高效液相色谱及高效液相色谱进行系统分离, 利用 ESI-MS、¹H-NMR、¹³C-NMR 等波谱技术鉴定化合物结构; 运用 ABTS 自由基清除法对分离得到的化合物进行抗氧化活性评价。结果 从白花丹药材中分离得到了 12 个化合物, 分别鉴定为 (±)-5,5'-dimethoxyl ariciresionl 4'-O-β-D-glucopyranoside (1)、络石苷 (2)、槲皮素-3-O-β-D-半乳糖苷 (3)、槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖苷 (4)、槲皮素 (5)、槲皮素-3-O-α-L-鼠李糖苷 (6)、山柰酚-3-O-α-L-鼠李糖苷 (7)、芹菜素-6-C-β-D-葡萄糖苷 (8)、木犀草素-6-C-β-葡萄糖苷 (9)、polybotrin (10)、3-O-(β-D-glucopyranosyl)-1-(3',5'-dimethoxy-4'-hydroxyphenyl)-1-propanone (11)、(2E,4E,1'R,3'S,5'R,8'S)-二氢红花菜豆酸-3'-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (12)。ABTS 自由基清除实验表明, 化合物 3~9 具有显著的总抗氧化能力。结论 12 个酚类化合物均为首次从该药材中分离得到, 其中黄酮类成分显示了较为显著的总抗氧化能力。

关键词: 白花丹; 酚类成分; 抗氧化作用; 槲皮素-3-O-β-D-半乳糖苷; 槲皮素; 山柰酚-3-O-α-L-鼠李糖苷; 木犀草素-6-C-β-葡萄糖苷

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2019)22-5419-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2019.22.

Phenolic constituents of *Pumbago zeylanica* and their anti-oxidative effects

WANG Pei-hong¹, ZHOU Jian²

1. Department of Pharmacy, the Second Affiliated Hospital of Fujian Medical University, Quanzhou 362000, China

2. Department of Pharmacy, the First Affiliated Hospital of Nanchang University, Nanchang 330006, China

Abstract: Objective To investigate the phenolic compounds from *Plumbago zeylanica* and their anti-oxidant activities. **Methods** The phenolic compounds and their analogues were isolated and purified by silica gel column chromatography, semi-preparative HPLC, and HPLC. Their structures were identified by spectroscopy data. The isolated compounds were tested for anti-oxidant activity by ABTS assay. **Results** Twelve phenolic compounds were obtained and identified as (±)-5,5'-dimethoxyl ariciresionl 4'-O-β-D-glucopyranoside (1), tracheloside (2), quercetin-3-O-β-D-galactoside (3), quercetin-3-O-β-D-glucopyranoside (4), quercetin (5), quercetin 3-O-α-L-rhamnoside (6), kaempferol-3-O-α-L-rhamnoside (7), apigenin-6-C-β-D-glucopyranoside (8), luteolin 6-C-β- glucopyranoside (9), polybotrin (10), 3-O-(β-D-glucopyranosyl)-1-(3',5'-dimethoxy-4'-hydroxyphenyl)-1-propanone (11), and (2E,4E,1'R,3'S,5'R,8'S)-dihydrophaseic acid-3'-O-β-D-glucopyranoside (12). The anti-oxidant activity experiment showed that compounds 3—9 displayed significant anti-oxidative activities. **Conclusion** All of the twelve phenolic compounds are isolated from this plant for the first time. The isolated flavones 3—9 displayed significant anti-oxidative activities.

Key words: *Plumbago zeylanica* L.; phenolic compounds; anti-oxidative effects; quercetin 3-O-β-D-galactoside; quercetin; kaempferol-3-O-α-L-rhamnoside; luteolin-6-C-β- glucopyranoside

白花丹 *Plumbago zeylanica* L., 别名猛老虎、白 等, 多年生蔓生亚灌木状草本, 为白花丹科雪花、白花藤、山波菩、天山娘、乌面马、白皂药 (Plumbaginaceae) 白花丹属 *Plumbago* Linn. 植物。

收稿日期: 2019-05-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (81560632); 江西省教育厅科学技术研究项目青年项目 (GJJ150122); 江西省卫生计生委科技计划项目 (20175135); 江西省卫计委中医药科技计划项目 (2017A299)

作者简介: 王培红 (1990—), 女, 在读硕士。E-mail: 121804043@qq.com

*通信作者 周 健, 博士, 研究方向为中药药效物质基础。Tel: (0791)88691386 E-mail: jianke1986@126.com

白花丹在我国主要分布于广东、广西、贵州、云南、台湾、福建、四川等地,为我国黎族、壮族、瑶族、傣族、哈尼族、维吾尔族等多民族习用药材,药用部位为根、全草及叶。该药味苦、性微温,具有祛风止痛、散瘀消肿之功效,民间常用于治疗风湿骨痛、跌打扭伤、血瘀闭经、皮肤瘙痒、蛇伤、骨质增生等症^[1-2]。现代药理研究表明,白花丹具有抗炎^[3]、抗菌^[4]、抗肿瘤^[5]、抗氧化^[6]、抗肝损伤^[7]、抗肝纤维化^[8]以及兴奋中枢神经系统^[9]等多种药理作用。目前已从白花丹植物中分离得到少量的萜醌类^[10]、香豆素类^[11]、有机酸类^[12]、甾体类^[13]等化学成分。为了进一步揭示白花丹的药效物质基础,更好地开发利用该植物资源,本实验对白花丹的 70% 乙醇提取物进行了化学成分与药理活性研究。利用多种色谱技术从其正丁醇部位分离得到 12 个化合物,分别鉴定为 (±)-5,5'-dimethoxyl ariciresionl 4'-O-β-D-glucopyranoside (1)、络石苷 (tracheloside, 2)、槲皮素-3-O-β-D-半乳糖苷 (quercetin-3-O-β-D-galactoside, 3)、槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖苷 (quercetin 3-O-β-D-glucopyranoside, 4)、槲皮素 (quercetin, 5)、槲皮素-3-O-α-L-鼠李糖苷 (quercetin-3-O-α-L-rhamnoside, 6)、山柰酚-3-O-α-L-鼠李糖苷 (kaempferol-3-O-α-L-rhamnoside, 7)、芹菜素-6-C-β-D-葡萄糖苷 (apigenin-6-C-β-D-glucopyranoside, 8)、木犀草素-6-C-β-D-葡萄糖苷 (luteolin-6-C-β-D-glucopyranoside, 9)、polybotrin (10)、3-O-(β-D-glucopyranosyl)-1-(3',5'-dimethoxy-4'-hydroxyphenyl)-1-propanone (11)、(2E,4E,1'R,3'S,5'R,8'S)-二氢红花草豆酸-3'-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 [(2E,4E,1'R,3'S,5'R,8'S)-dihydrophaseic acid-3'-O-β-D-glucopyranoside, 12]。其中,化合物 1~12 均为首次从该植物中分离得到。运用 ABTS 法对已分离的化合物进行抗氧化活性测试发现,化合物 3~9 显示出比标准物质 Trolox 更强的总抗氧化活性。

1 仪器与材料

Bruker DRX-500 核磁共振仪 (瑞士 Bruker 公司); 1260 Infinity LC-MS、1260 液相色谱仪 (美国 Agilent 公司); 赛普锐斯中压液相色谱仪 (赛普锐斯北京科技有限公司); 柱色谱硅胶 (100~200、200~300 目)、硅胶薄层板 GF₂₅₄ (青岛海洋化工厂); RP C₁₈ 色谱填料、HPLC 制备柱 (250 mm×20 mm, 5 μm, 日本 YMC 公司); 液相用纯净水 (杭州娃哈哈集团有限公司); 石油醚、醋酸乙酯、正

丁醇、甲醇等分析纯 (天津化学试剂有限公司); 色谱甲醇、乙腈 (美国 Sigma 公司); ABTS 总抗氧化能力检测试剂盒 (上海碧云天生物技术有限公司)。

白花丹药材于 2016 年 9 月购自广西壮族自治区来宾市,经南昌大学第一附属医院万跃生副主任中药师鉴定为白花丹科白花丹属植物白花丹 *Plumbago zeylanica* L. 的干燥地上部分。

2 提取与分离

白花丹药材 (10 kg) 粉碎后经 70% 乙醇连续加热回流提取 3 次,每次 1.5 h,合并提取液,减压浓缩,回收乙醇后,得浸膏 540 g。浸膏加少量水混悬后分别用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取,减压回收溶剂后得到石油醚部位 150 g、醋酸乙酯部位 84 g、正丁醇部位 106 g、水部位 177 g。将正丁醇部位经硅胶柱色谱 (100~200 目) 分离,以氯仿-甲醇 (15:1→1:1) 作为洗脱系统依次进行洗脱,共得到 10 个流分 (Fr. 1~10)。Fr. 6 经半制备高效液相色谱,以甲醇-0.03% 三氟乙酸 (38:62, 体积流量 4 mL/min) 为流动相,得到化合物 5 (7.3 mg)。Fr. 7~8 经半制备高效液相色谱,以乙腈-0.03% 三氟乙酸 (12:88, 体积流量 4 mL/min) 为流动相,得到化合物 1 (2.6 mg)、2 (22.0 mg)、3 (15.5 mg)、4 (9.6 mg)、6 (16.5 mg)、7 (55.2 mg)、8 (27.8 mg) 和 9 (31.7 mg); Fr. 9 经半制备高效液相色谱,以甲醇-0.03% 三氟乙酸 (10:90, 体积流量 4 mL/min) 为流动相,得到化合物 10 (7.3 mg)、11 (17.2 mg) 和 12 (6.5 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 白色无定形粉末, ESI-MS m/z : 583.5 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.60 (2H, s, H-2', 6'), 6.44 (2H, s, H-2, 6), 4.87 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-1"), 4.71 (1H, d, J = 6.0 Hz, H-7'), 3.00~3.70 (6H, m, H-2''~6''), 3.90 (1H, dd, J = 8.0, 6.5 Hz, H-9a), 3.60 (1H, overlapped, H-9b), 3.72 (1H, m, H-9'a), 3.52 (1H, m, H-9'b), 3.74 (6H, s, 2×OCH₃), 3.73 (6H, s, 2×OCH₃), 2.23 (1H, m, H-8'), 2.26 (1H, m, H-8), 2.82 (1H, dd, J = 13.5, 4.5 Hz, H-7a), 2.42 (1H, dd, J = 13.5, 11.0 Hz, H-7b); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 152.4 (C-3', 5'), 146.9 (C-3, 5), 139.5 (C-1'), 133.6 (C-4'), 133.4 (C-4), 130.9 (C-1), 106.0 (C-2, 6), 103.9 (C-2', 6'), 102.8 (C-1"), 81.8 (C-7'), 77.1 (C-5"), 76.5 (C-3"), 74.2 (C-2"), 72.0 (C-9), 69.9 (C-4"), 60.9 (C-6"), 58.7 (C-9"), 56.4

($2 \times \text{OCH}_3$), 55.9 ($2 \times \text{OCH}_3$), 52.2 (C-8'), 41.9 (C-8), 32.6 (C-7)。上述数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **1** 为 ($\pm$)-5,5'-dimethoxyl aricresionl 4'-*O*- β -D-glucopyranoside。

化合物 **2**: 白色无定形粉末, ESI-MS m/z : 573.3 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 6.70 (1H, dd, $J = 8.5, 1.5$ Hz, H-6'), 6.54 (1H, dd, $J = 8.0, 1.5$ Hz, H-6), 6.79 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-2'), 6.99 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.69 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-2), 6.84 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 4.83 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), 3.20~4.00 (6H, m, H-2''~6''), 3.96 (2H, m, H-9), 3.72 (3H, s, OCH_3), 3.71 (3H, s, OCH_3), 3.70 (3H, s, OCH_3), 2.36 (1H, m, H-8), 2.64 (1H, m, H-7a), 2.40 (1H, m, H-7b), 3.03 (1H, d, $J = 13.5$ Hz, H-7'a), 2.86 (1H, d, $J = 13.5$ Hz, H-7'b); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 177.8 (C-9'), 148.7 (C-3), 148.4 (C-4), 147.2 (C-3'), 145.6 (C-4'), 131.6 (C-1), 129.2 (C-1'), 122.4 (C-6'), 120.4 (C-6), 114.9 (C-2'), 114.8 (C-5'), 112.5 (C-2), 112.0 (C-5), 100.1 (C-1''), 77.0 (C-5''), 76.8 (C-3''), 75.3 (C-8'), 73.2 (C-2''), 69.8 (C-9), 69.6 (C-4''), 60.6 (C-6''), 55.7 (OCH_3), 55.5 (OCH_3), 55.4 (OCH_3), 42.7 (C-8), 30.7 (C-7), 40.2 (C-7')。上述数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **2** 为络石苷。

化合物 **3**: 黄色无定形粉末, ESI-MS m/z : 503.2 $[\text{M}+\text{K}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 7.66 (1H, dd, $J = 8.5, 2.0$ Hz, H-6'), 7.53 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.82 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 5.37 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), 6.41 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.20 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 3.30~3.60 (6H, m, H-2''~6''); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 177.5 (C-4), 164.1 (C-7), 161.2 (C-5), 156.3 (C-9), 156.2 (C-2), 148.4 (C-4'), 148.8 (C-3'), 133.5 (C-3), 121.9 (C-6'), 121.0 (C-1'), 115.8 (C-5'), 115.1 (C-2'), 103.8 (C-10), 101.8 (C-1''), 98.6 (C-6), 93.4 (C-8), 75.8 (C-5''), 73.2 (C-3''), 71.2 (C-2''), 67.8 (C-4''), 60.1 (C-6'')。上述数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **3** 为槲皮素-3-*O*- β -D-半乳糖苷。

化合物 **4**: 黄色无定形粉末, ESI-MS m/z : 587.4 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 7.56 (1H, overlapped, H-6'), 7.83 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-5'), 7.56 (1H, overlapped, H-2'), 5.45 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), 6.40 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.20 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 3.10~3.60 (6H, m, H-2''~6'');

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 177.4 (C-4), 164.1 (C-7), 161.2 (C-5), 156.3 (C-2), 156.2 (C-9), 148.5 (C-4'), 144.8 (C-3'), 133.3 (C-3), 121.6 (C-1'), 121.1 (C-5'), 116.2 (C-6'), 115.2 (C-2'), 104.0 (C-10), 100.9 (C-1''), 98.6 (C-6), 93.5 (C-8), 77.5 (C-5''), 76.5 (C-3''), 74.1 (C-2''), 69.9 (C-4''), 61.0 (C-6'')。上述数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **4** 为槲皮素-3-*O*- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **5**: 黄色无定形粉末, ESI-MS m/z : 303.6 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 7.53 (1H, dd, $J = 8.5, 2.0$ Hz, H-6'), 7.66 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.87 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.39 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.17 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 177.8 (C-4), 165.7 (C-7), 162.6 (C-5), 158.0 (C-9), 149.6 (C-2), 148.6 (C-4'), 146.9 (C-3'), 137.5 (C-3), 123.8 (C-1'), 121.8 (C-5'), 117.5 (C-6'), 116.9 (C-2'), 104.8 (C-10), 100.0 (C-6), 95.2 (C-8)。上述数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **5** 为槲皮素。

化合物 **6**: 黄色无定形粉末, ESI-MS m/z : 471.2 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 7.24 (1H, dd, $J = 8.5, 2.0$ Hz, H-6'), 6.85 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.29 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 5.25 (1H, brs, H-1''), 6.38 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.19 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 3.10~3.50 (4H, m, H-2''~5''), 0.81 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-6''); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 179.6 (C-4), 166.1 (C-7), 163.2 (C-5), 159.1 (C-9), 158.3 (C-2), 150.3 (C-4'), 147.1 (C-3'), 136.1 (C-3), 123.0 (C-1'), 122.6 (C-2'), 117.5 (C-6'), 117.3 (C-5'), 105.9 (C-10), 103.7 (C-1''), 100.5 (C-6), 95.5 (C-8), 73.1 (C-5''), 72.4 (C-3''), 72.2 (C-2''), 71.9 (C-4''), 19.3 (C-6'')。上述数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **6** 为槲皮素-3-*O*- α -L-鼠李糖苷。

化合物 **7**: 黄色无定形粉末, ESI-MS m/z : 455.1 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 7.74 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2', H-6'), 6.90 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-3', H-5'), 5.28 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-1''), 6.41 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.20 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 3.00~3.30 (4H, m, H-2''~5''), 0.78 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-6''); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 179.6 (C-4), 166.1 (C-7), 163.2 (C-5), 161.9 (C-9), 151.9 (C-2), 158.4 (C-4'), 136.1 (C-3), 132.4 (C-2', C-4'), 122.4 (C-1'), 117.3 (C-3', C-5'), 106.0 (C-10), 103.7

(C-1''), 100.6 (C-6), 95.6 (C-8), 73.0 (C-5''), 72.5 (C-3''), 72.2 (C-2''), 71.9 (C-4''), 19.3 (C-6'')。上述数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **7** 为山柰酚 3-*O*- α -*L*-鼠李糖苷。

化合物 **8**: 黄色无定形粉末, ESI-MS m/z : 455.1 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.82 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3', 5'), 6.77 (1H, s, H-3), 6.52 (1H, s, H-8), 4.59 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-1''), 4.03 (1H, t, $J = 10.0$ Hz, H-2''), 3.68 (1H, dd, $J = 11.5, 1.5$ Hz, H-6''a), 3.42 (1H, dd, $J = 11.5, 6.0$ Hz, H-6''b), 3.00~3.30 (3H, m, H-3''~5''); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 181.9 (C-4), 163.5 (C-2), 163.2 (C-7), 161.2 (C-4'), 160.6 (C-5), 156.2 (C-9), 128.4 (C-2', C-6'), 121.9 (C-1'), 115.9 (C-3', C-5'), 108.9 (C-6), 103.4 (C-10), 102.8 (C-3), 93.6 (C-8), 81.5 (C-5''), 78.9 (C-3''), 73.1 (C-1''), 70.6 (C-4''), 70.2 (C-2''), 61.4 (C-6'')。上述数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **8** 为芹菜素-6-*C*- β -*D*-葡萄糖苷。

化合物 **9**: 黄色无定形粉末, ESI-MS m/z : 471.1 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.41 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6'), 7.40 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.89 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.66 (1H, s, H-3), 6.48 (1H, s, H-8), 4.59 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-1''), 4.04 (1H, t, $J = 10.0$ Hz, H-2''), 3.68 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-6''a), 3.42 (1H, m, H-6''b), 3.00~3.70 (3H, m, H-3''~5''); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 181.8 (C-4), 163.6 (C-2), 163.2 (C-7), 160.6 (C-5), 156.2 (C-9), 149.7 (C-4'), 145.7 (C-3'), 121.4 (C-1'), 118.9 (C-6'), 116.0 (C-5'), 113.3 (C-2'), 108.8 (C-6), 103.4 (C-10), 102.8 (C-3), 93.5 (C-8), 81.5 (C-5''), 78.9 (C-3''), 73.0 (C-1''), 70.6 (C-2''), 70.2 (C-2''), 61.5 (C-6'')。上述数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **9** 为木犀草素-6-*C*- β -*D*-葡萄糖苷。

化合物 **10**: 白色无定形粉末, ESI-MS m/z : 247.2 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.87 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-4'), 5.64 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-5'), 5.77 (1H, d, $J = 5.5$ Hz, H-2), 3.84 (1H, m, H-5), 4.02 (1H, t, $J = 5.0$ Hz, H-3), 3.96 (1H, t, $J = 5.0$ Hz, H-4), 3.61 (1H, dd, $J = 12.0, 3.0$ Hz, H-6''a), 3.54 (1H, dd, $J = 12.0, 3.0$ Hz, H-6''b); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 163.1 (C-2'), 150.7 (C-3'), 140.7 (C-4'), 101.7 (C-5'), 87.8 (C-2), 84.9 (C-5), 73.5

(C-3), 69.9 (C-4), 60.9 (C-6)。上述数据与文献报道基本一致^[21], 故鉴定化合物 **10** 为 polybotrin。

化合物 **11**: 白色无定形粉末, ESI-MS m/z : 389.5 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.25 (2H, s, H-4', 6'), 4.19 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1''), 2.90~3.70 (6H, m, H-2''~6''), 4.10 (1H, m, H-3a), 3.84 (1H, m, H-3b), 3.83 (6H, s, $2 \times OCH_3$); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 196.5 (C-1), 147.5 (C-3', C-5'), 141.0 (C-4'), 127.2 (C-1'), 106.1 (C-2', 6'), 103.1 (C-1''), 76.8 (C-5''), 76.7 (C-3''), 73.4 (C-2''), 70.1 (C-4''), 64.7 (C-3), 61.1 (C-6''), 56.1 ($2 \times OCH_3$), 38.1 (C-2)。上述数据与文献报道基本一致^[22], 故鉴定化合物 **11** 为 3-*O*-(β -*D*-glucopyranosyl)-1-(3',5'-dimethoxy-4'-hydroxyphenyl)-1-propanone。

化合物 **12**: 白色无定形粉末, ESI-MS m/z : 467.2 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.89 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-5), 6.36 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-4), 5.69 (1H, s, H-2), 4.18 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1''), 3.11 (1H, m, H-3''), 3.67 (1H, m, H-7'a), 3.58 (1H, m, H-7'b), 3.41 (1H, m, H-5''), 4.07 (1H, m, H-3'), 3.01 (1H, m, H-2''), 3.09 (1H, m, H-4''), 3.65 (1H, m, H-6''), 2.04 (1H, m, H-2'a), 1.83 (1H, m, H-2'b), 1.66 (1H, m, H-4'a), 1.63 (1H, m, H-4'b), 2.00 (3H, s, H-6), 1.04 (3H, s, H-9'), 0.83 (3H, s, H-10'); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 166.8 (C-1), 149.0 (C-3), 134.4 (C-5), 129.7 (C-4), 118.3 (C-2), 101.4 (C-1''), 85.4 (C-5'), 81.2 (C-8'), 76.7 (C-3''), 76.6 (C-7'), 75.1 (C-5''), 73.4 (C-3'), 71.4 (C-2''), 70.1 (C-4''), 61.1 (C-6''), 47.9 (C-1'), 41.7 (C-2'), 41.5 (C-4'), 20.7 (C-6), 19.5 (C-9'), 15.9 (C-10')。上述数据与文献报道基本一致^[23], 故鉴定化合物 **12** 为 (2*E*,4*E*,1'*R*,3'*S*,5'*R*,8'*S*)-二氢红花菜豆酸-3'-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。

4 抗氧化活性筛选

本实验通过 ABTS 自由基清除法评价白花丹中分离得到的化合物 **1**~**12** 的抗氧化能力, 具体实验操作步骤参照碧云天 ABTS 总抗氧化能力检测试剂盒的说明书进行。将待测化合物及标准溶液维生素 E (Trolox) 配制成 0.001、0.01、0.1、1.0、1.5、2.0 mmol/L, 于 96 孔板中, 测定 734 nm 波长的吸光度 (A) 值, 绘制标准曲线, 计算总抗氧化能力, 采用 Trolox 作为阳性对照, 样品的总抗氧化能力用 TEAC (Trolox-equivalent antioxidant capacity) 来表示,

结果见表 1。与 Trolox 相比，白花丹中的黄酮类化合物 3~9 具有较为显著的总抗氧化能力，分别为 3.1、3.0、3.5、2.8、2.6、2.4、2.8 倍。

表 1 化合物 1~12 的抗氧化活性

Table 1 Anti-oxidant activities of compounds 1—12

化合物	ABTS (倍数)	化合物	ABTS (倍数)
1	0.65	7	2.60
2	0.52	8	2.40
3	3.10	9	2.80
4	3.00	10	0.77
5	3.50	11	0.93
6	2.80	12	0.55

5 结论

本实验从我国民族药白花丹中分离鉴定了 12 个酚类化合物，主要包括木脂素苷类、黄酮苷类以及其他酚酸类成分，均为首次从白花丹药材中分离得到。其中，主要的黄酮苷类成分显示出了显著的总抗氧化能力。本研究结果丰富了白花丹的化学物质基础，为白花丹的深入开发与合理应用提供参考。

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 [M]. 北京: 科学出版社, 1987.
- [2] 国家中医药管理局中华本草编委会. 中华本草 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999.
- [3] 赵霞, 陆阳. 不同剂量白花丹醌对猪多形核白细胞中花生四烯酸的代谢产生相反作用 [J]. 中草药, 1996, 27(5): 315.
- [4] Periasamy H, Iswarya S, Pavithra N, et al. In vitro antibacterial activity of plumbagin isolated from *Plumbago zeylanica* L. against methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* [J]. *Lett Appl Microbiol*, 2019, doi: 10.1111/lam.13160.
- [5] Sand J M, Bin Hafeez B, Jamal M S, et al. Plumbagin (5-hydroxy-2-methyl-1,4-naphthoquinone), isolated from *Plumbago zeylanica*, inhibits ultraviolet radiation-induced development of squamous cell carcinomas [J]. *Carcinogenesis*, 2012, 33(1): 184-90.
- [6] Tilak J C, Devas agayam T P A, Banerjee M. Differential antioxidant effects of plumbagin in rat tissues [J]. *BARC News Lett*, 2002, 225: 117-129.
- [7] 赵湘培, 余胜民, 陈少锋, 等. 白花丹炮制前后对大鼠四氯化碳慢性肝损伤模型的影响 [J]. 中南药学, 2015(3): 266-269.

- [8] 韦燕飞, 李景强, 张志伟, 等. 白花丹醌对瘦素刺激的人肝星状细胞周期及其相关蛋白表达的影响 [J]. 中草药, 2012, 43(9): 1776-1780.
- [9] Bopaiah C P, Pradhan N. Central nervous system stimulatory action from the root extract of *Plumbago zeylanica* in rats [J]. *Phytother Res*, 2001, 15(2): 153-156.
- [10] Jetty A, Subhakar C, Rajagopal D, et al. Antimicrobial activities of neo-and 1-epineo-isoshinanolones from *Plumbago zeylanica* roots [J]. *Pharm Biol*, 2010, 48(9): 1007-1011.
- [11] Lin L C, Yang L L, Chou C J. Cytotoxic naphthoquinones and plumbagic acid glucosides from *Plumbago zeylanica* [J]. *Phytochemistry*, 2003, 62(4): 619-622.
- [12] 唐晓光, 王超, 马骏驰, 等. 白花丹地上部分的化学成分研究 [J]. 中药材, 2016, 39(7): 1541-1544.
- [13] Nguyen A T, Malonne H, Duez P, et al. Cytotoxic constituents from *Plumbago zeylanica* [J]. *Fitoterapia*, 2001, 75(5): 500-504.
- [14] Ida Y, Satoh Y, Ohtsuka M, et al. Phenolic constituents of *Phellodendron Amurense* Bark [J]. *Phytochemistry*, 1994, 35(1): 209-215.
- [15] 陆颖, 段书涛, 潘家祜, 等. 中药大蓟化学成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2019, 21(4): 563-565.
- [16] Ma X M, Liu Y, Shi Y P. Phenolic derivatives with free-radical-scavenging activities from *Ixeridium gracile* (DC.) Shih [J]. *Chem Biodiv*, 2007, 4(9): 2172-2181.
- [17] 周志宏, 杨崇仁. 云南普洱茶原料晒青毛茶的化学成分 [J]. 云南植物研究, 2000, 22(3): 343-350.
- [18] Zhang Y J, Zhang L X, Yang J F, et al. Structure analysis of water-soluble polysaccharide CPPS3 isolated from *Codonopsis pilosula* [J]. *Fitoterapia*, 2010, 81(3): 157-161.
- [19] 李艳芝, 李占林, 华会明, 等. 红厚壳中黄酮类化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2007, 32(8): 692-694.
- [20] Rayyan S, Fossen T, Andersen Ø M. Flavone C-glycosides from seeds of Fenugreek, *Trigonella foenum-graecum* L. [J]. *J Agric Food Chem*, 2010, 58(12): 7211-7217.
- [21] Zou K, Komatsu K, Zhu S. A novel compound from *Hedysarum polybotrys* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2007, 9(6/8): 699-703.
- [22] 张东明, 李媛, 庾石山. 小叶石楠中苷类化学成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2004, 16(6): 496-499.
- [23] Ngan N T, Quang T H, Tai B H, et al. Anti-inflammatory and PPAR transactivational effects of components from the stem bark of *Ginkgo biloba* [J]. *J Agric Food Chem*, 2012, 60(11): 2815-2824.