

红豆属植物化学成分及其药理活性研究进展

张琳婧¹, 周文娟¹, 倪林^{2*}, 黄鸣清², 张小琴², 徐会有^{1*}

1. 福建农林大学植物保护学院, 福建 福州 350002

2. 福建中医药大学药学院, 福建 福州 350122

摘要: 豆科红豆属 *Ormosia* Jacks. 植物共有 135 种, 中国有 35 种, 2 变种, 2 变型, 主要分布于福建、广东、广西、云南等地, 具有较高的药用价值。目前, 红豆属植物中已发现的化学成分主要有生物碱类、黄酮类、三萜类及其他类型化合物, 具有良好的抗氧化、抗癌、杀虫、抑菌等药理活性。对红豆属植物的化学成分及药理活性进行综述, 为进一步开发该属药用植物资源和有效物质基础提供理论依据。

关键词: 红豆属; 生物碱; 黄酮; 抗氧化; 抗癌; 抑菌

中图分类号: R286 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2021)14-4433-10

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2021.14.035

A review on chemical constituents and pharmacological activities of *Ormosia*

ZHANG Lin-jing¹, ZHOU Wen-juan¹, NI Lin², HUANG Ming-qing², ZHANG Xiao-qin², XU Hui-you¹

1. College of Plant Protection, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China

2. School of Pharmacy, Fujian University of Traditional Chinese Medicine, Fuzhou 350122, China

Abstract: There are 135 species of *Ormosia* Jacks., including 35 species, 2 varieties and 2 variants in China. This plant is mainly distributed in Fujian, Guangdong, Guangxi and Yunnan provinces, which has high medicinal value. At present, the chemical constituents isolated in *Ormosia* are mainly alkaloids, flavonoids, isoflavones, triterpenes and other compounds, which have good anti-oxidant, anticancer, insecticidal, bactericidal and other pharmacological activities. In this review, the chemical constituents and pharmacological activities of *Ormosia* were reviewed, which provided a theoretical basis for the further development of medicinal plant resources and available substances.

Key words: *Ormosia* Jacks.; alkaloids; flavonoids; anti-oxidation; anticancer; bacteriostatic

红豆属植物 *Ormosia* Jacks. 隶属于豆科 (Leguminosae) 蝶形花亚科 (Papilionoideae), 《中国植物志》记载该属植物共有 135 种, 中国有 35 种, 主要分布于广东、广西、云南、海南等地, 国外美洲热带地区、东南亚、澳大利亚西北部约有 100 种^[1,2]。红豆属植物的种子为红豆, 又名“相思子”, 其属名 *Ormosia* 来自希腊文 “ormos”, 意为项链, 可作项链等装饰品^[3]。古有“玲珑骰子安红豆, 入骨相思知不知”的美誉^[4], 将红豆作为情爱相思的象征之物。其木材坚硬细致, 纹理美丽, 为珍贵家具的上等用材, 具有极高的经济价值。多数树种均可药用, 其种子与

根、茎、皮和叶中含有丰富的化学成分, 均可入药, 具有通经活血的功效, 古人用于治疗跌打损伤、风湿关节炎及无名肿痛等^[5-6], 但具有一定的毒性。

课题组一直致力于红豆树的资源开发与利用研究。据笔者统计, 国内外学者已从红豆属植物中分离鉴定 266 种化合物, 包括生物碱类 (65 种)、黄酮类 (52 种)、其他类化合物 (27 种) 以及挥发油成分 (122 种)。近年来, 红豆属树种栽培面积扩大, 随着种子无菌萌发和人工扦插繁殖的研究, 育种育苗技术突破, 且作为推广树种, 在广东、广西、福建等地经多年培育^[7-10], 人工林面积不断扩大, 这已

收稿日期: 2020-11-06

基金项目: 国家级大学生创新创业训练计划项目 (202010389024, 202110389002, 202110389039X); 制药工程学科竞赛指导团队 (111416040)

作者简介: 张琳婧 (1996—), 硕士研究生, 从事活性天然产物的研究与开发。E-mail: zhangljcn@126.com

*通信作者: 徐会有 (1966—), 副教授, 硕士生导师, 从事活性天然产物的研究与开发。E-mail: huiyouxu@126.com

倪林 (1986—), 副教授, 硕士生导师, 从事药用植物资源开发与利用。E-mail: nilin fjau@126.com

为扩大红豆属植物资源的开发与利用研究奠定基础。本文总结多年来国内外学者关于红豆属化学成分及其药理活性的研究, 以为红豆属药用价值的开发与利用提供参考。

1 红豆属化学成分

红豆属植物中已发现的化学成分主要有生物碱类、黄酮类、异黄酮类、挥发油及其他类化合物。

1.1 生物碱类化合物

红豆属植物富含生物碱类成分。目前, 从中分离得到 65 个生物碱^[11-19]。主要有金雀花碱(三环)型(1~15)、臭豆碱(四环)型(16~19)、鹰爪豆碱(四环)和羽扇豆碱(四环)型(20~40)、红豆(五环/六环)型(41~54)、类金雀花碱型(55~61)、其他型(62~65)生物碱。具体数据见表 1 和图 1。

表 1 红豆属植物中生物碱类化合物

Table 1 Alkaloids in plants of *Ormosia*

编号	化合物名称	分子式	相对分子质量	来源	文献
1	<i>N</i> -methyltetrahydrocytisine	C ₁₂ H ₂₀ N ₂ O	208	I-Se	11
2	tetrahydrorhombifoline	C ₁₅ H ₂₄ N ₂ O	248	Ci、E、N、Se-Se	12
3	angustifoline	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O	234	M、N、Pa、Se-Se	12
4	α -isoangustifoline	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O	234	M、N、Pa、Se-Se	12
5	11-oxotetrahydrorhombifoline	C ₁₅ H ₂₃ N ₂ O ₂	263	Se-Se	12
6	cytisine	C ₁₁ H ₁₄ N ₂ O	190	He-Se	12
7	<i>N</i> -methylcytisine	C ₁₂ H ₁₆ N ₂ O	204	E、N、He、P-Se	12
8	<i>N</i> -formylcytisine	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O ₂	218	E、He、P-Se	12
9	rhombifoline	C ₁₅ H ₂₀ N ₂ O	244	P-Se	12
10	<i>N</i> -carboxymethylangustifoline	C ₁₆ H ₂₄ N ₂ O ₃	292	Is、F-L、B	13
11	<i>N</i> -formylangustifoline	C ₁₅ H ₂₂ N ₂ O ₂	262	S-Se	13
12	<i>N</i> -formylallylcytisine	C ₁₅ H ₁₈ N ₂ O ₂	258	Is-Se	13
13	<i>N</i> -formyldihydroallylcytisine	C ₁₅ H ₂₀ N ₂ O ₂	260	M-B、Se	13
14	dehydro-13-allyltetrahydrocytisine	C ₁₄ H ₂₀ N ₂ O	232	M-L	13
15	tinctarine	C ₁₅ H ₂₀ N ₂ O	244	P-L	14
16	anagyrene	C ₁₅ H ₂₀ N ₂ O	244	Fo、D、P、Su-Se	12
17	thermopsine	C ₁₅ H ₂₀ N ₂ O	244	P-Se	12
18	baptifoline	C ₁₅ H ₂₀ N ₂ O ₂	260	P-Se	12
19	13-oxoanagyrene	C ₁₅ H ₁₈ N ₂ O ₂	258	P-Se	13
20	sparteine	C ₁₅ H ₂₆ N ₂	234	A、B、Ci、D、M、Pa-Se	12
21	α -isosparteine	C ₁₅ H ₂₆ N ₂	234	Ci、D-Se	12
22	17-oxosparteine	C ₁₅ H ₂₄ N ₂ O	248	A、D-Se	12
23	β -isosparteine	C ₁₅ H ₂₆ N ₂	234	B、Ci、M-Se	12
24	10-oxo- β -isosparteine	C ₁₅ H ₂₄ N ₂ O	248	B-Se	12
25	10,17-dioxosparteine	C ₁₅ H ₂₂ N ₂ O ₂	262	Is-Se、L	13
26	11,12-dehydrosparteine	C ₁₅ H ₂₄ N ₂	232	C、Ma-Se、R	13
27	dihydroaloperine	C ₁₅ H ₂₆ N ₂	234	M、Is-Se	13
28	aloperine	C ₁₅ H ₂₄ N ₂	232	C、M-Se、R	13
29	lupanine	C ₁₅ H ₂₄ N ₂ O	248	A、B、Ci、Co、D、E、Fo、M、N、Pa、P、Se、Su-Se	12
30	13-hydroxylupanine	C ₁₅ H ₂₄ N ₂ O ₂	264	A-Se	12
31	17-oxolupanine	C ₁₅ H ₂₂ N ₂ O ₂	262	A、B、D、Fo、M-Se	12
32	α -isolupanine	C ₁₅ H ₂₄ N ₂ O	248	Ci、Fo、N、Se-Se	12
33	13 α -tigloyloxylupanine	C ₂₀ H ₃₀ N ₂ O ₃	346	M-Se	12
34	5,6-dehydrolupanine	C ₁₅ H ₂₂ N ₂ O	246	A、D、Fo、M、Su-Se	12
35	4 β -hydroxylupanine	C ₁₅ H ₂₄ N ₂ O ₂	264	S、Is-Se、L	13
36	3 β -hydroxylupanine	C ₁₅ H ₂₄ N ₂ O ₂	264	Sc、C-Se、B	13
37	13- <i>O</i> -methyldehydrolupanine	C ₁₆ H ₂₆ N ₂ O ₃	294	Is-L	13
38	camoensidine	C ₁₅ H ₂₀ N ₂ O	244	M-F	13
39	(+)-13 α -(4'-hydroxytigloyloxy)	C ₂₀ H ₃₀ N ₂ O ₄	352	K-Re	15
40	(-)-3 β -hydroxy-13 α -tigloyloxy-	C ₂₀ H ₃₀ N ₂ O ₄	352	W-Sb	16
41	dihydroormosanine	C ₂₀ H ₃₃ N ₃	315	Se-Se	11
42	18-epiormosanine	C ₂₀ H ₃₅ N ₃	317	Se-Se	11
43	podopetaline	C ₂₀ H ₃₃ N ₃	315	Co、Se-Se	12
44	6-epipodopetaline	C ₂₀ H ₃₃ N ₃	315	Se-Se	12
45	ormosanine	C ₂₀ H ₃₅ N ₃	317	A、Se、M、Su-Se	12
46	homopodopetaline	C ₂₁ H ₃₃ N ₃	327	Co、Se、M-Se	12
47	homo-6-epipodopetaline	C ₂₁ H ₃₃ N ₃	327	Co、N-Se	12
48	jamine/homoormosanine	C ₂₁ H ₃₅ N ₃	329	B、Se-Se	12
49	panamine	C ₂₀ H ₃₃ N ₃	315	A、B、M、Pa、Su-Se	12
50	hydroxypodopetaline	C ₂₀ H ₃₃ N ₃ O	331	M-R	13

续表 1

编号	化合物名称	分子式	相对分子质量	来源	文献
51	oxoormosanine	C ₂₀ H ₃₃ N ₃ O	331	F-B	13
52	homoxy-6-epipodopetaline	C ₂₁ H ₃₁ N ₃ O	341	M、Oa-Se、L	13
53	homoxymormosanine	C ₂₁ H ₃₃ N ₃ O	343	M、Is-Se、B	13
54	dehydropanamine	C ₂₀ H ₃₁ N ₃	313	M、C-L、R	13
55	hosieine A	C ₁₅ H ₂₀ N ₂ O	244	Ho-R、S、Se	17-19
56	hosieine B	C ₁₅ H ₂₀ N ₂ O ₂	260	Ho-R、S、Se	17-19
57	hosieine C	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O	230	Ho-S	17
58	hosieine D	C ₁₅ H ₂₀ N ₂ O	244	Ho-S	17
59	hositisine A	C ₁₅ H ₂₀ N ₂ O ₂	260	Ho-S	18
66	hositisine B	C ₁₇ H ₂₂ N ₂ O ₃	302	Ho-S	18
61	hosimonoal	C ₂₅ H ₃₂ N ₂ O ₄	425	Ho-Se	19
63	ammodendrine	C ₁₂ H ₂₀ N ₂ O	208	E、Fo、He、Su-Se	12
62	piptanthine	C ₂₀ H ₃₅ N ₃	317	Pa-B	11
64	acosmine	C ₂₂ H ₃₅ N ₃ O	357	Is-Se、L	13
65	ormosinine	C ₄₀ H ₆₆ N ₆	631	S、Li-Se、R	13

A-*O. amazonica* Ducke B-长脐红豆 C-*O. coccinea* Jacks. Ci-*O. cinerea* R.Ben Co-*O. coutinhoi* Ducke Di-*O. discolor* Spruce ex Benth E-凹叶红豆 F-*O. flava* (Ducke) Rudd Fo-肥荚红豆 He-花榈木 Ho-红豆树 I-韧荚红豆 Is-*O. isthmensis* Standl. K-*O. krugii* Urb. Li-*O. lignivalvis* Rudd M-*O. macrocalyx* Ducke N-*O. nobilis* Tal. Oa-*O. oaxacana* Rudd P-*O. panamensis* Benth. Pa-菱荚红豆 S-*O. subsimplex* Spruce ex Benth. Sc-*O. schippii* Pierce ex Standl. & Steyerl. Se-软荚红豆 Su-*O. sumatrana* Prain W-*O. wayana* H. Stirton R-根 S-茎枝 Se-种子 Sb-茎皮 L-叶 B-树皮 F-果实, 下同

A-*O. amazonica* Ducke B-*O. balansae* Drake C-*O. coccinea* Jacks. Ci-*O. cinerea* R.Ben Co-*O. coutinhoi* Ducke Di-*O. discolor* Spruce ex Benth E-*O. emarginata* Benth F-*O. flava* (Ducke) Rudd Fo-*O. fordiana* Oliv. He-*O. henryi* Prain Ho-*O. hosiei* Hemsl. & E.H.Wilson I-*O. indurata* Chen Is-*O. isthmensis* Standl. K-*O. krugii* Urb. Li-*O. lignivalvis* Rudd M-*O. macrocalyx* Ducke N-*O. nobilis* Tal. Oa-*O. oaxacana* Rudd P-*O. panamensis* Benth. Pa-*O. pachycarpa* Champ. ex Benth. S-*O. subsimplex* Spruce ex Benth. Sc-*O. schippii* Pierce ex Standl. & Steyerl. Se-*O. semicastrata* Hance Su-*O. sumatrana* Prain W-*O. wayana* H. Stirton R-root S-stem Se-seed Sb-stem bark L-leave B-bark F-fruit, same as below

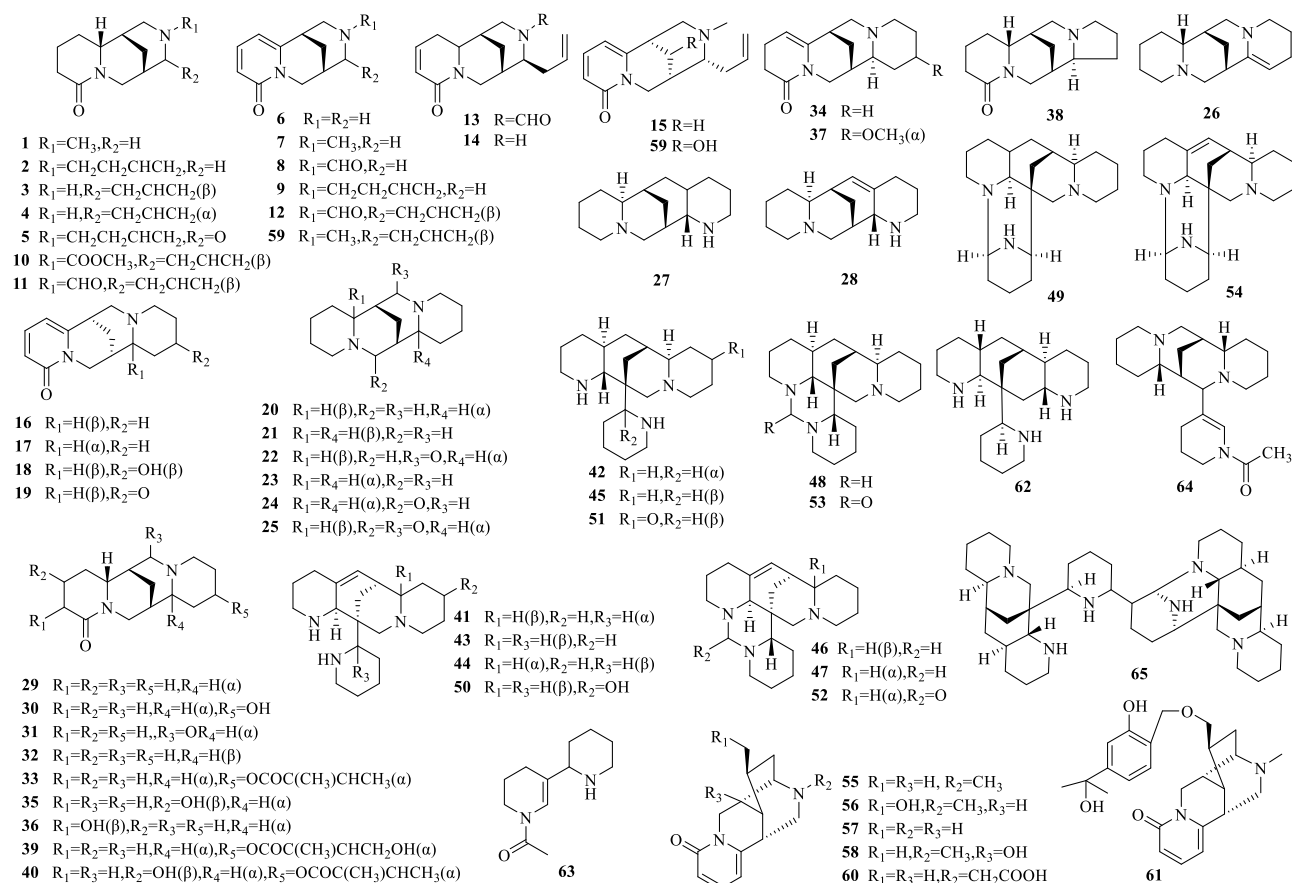


图 1 红豆属植物中生物碱类化合物结构

Fig. 1 Chemical structures of alkaloids in *Ormosia*

红豆属生物碱的文献报道始于 1971 年,加拿大学者 McLean 等^[11]于从 3 种中国韧荚红豆、软荚红豆、茸荚红豆的种子和树皮提取物中分离鉴定了 4 个生物碱(1、41、42 和 62);1988 年,美国学者 Kinghorn 等^[12]从 15 种红豆属植物种子中提取并利用毛细管气相色谱法和质谱法等鉴定了 30 种生物碱(2~9、16~18、20~24、29~34、43~49 和 63);1999 年, Ricker 等^[13]从 9 种红豆属植物的叶、果实等多个部位中提取分离得到共 21 种生物碱(10~14、19、25~28、35~38、50~54、64 和 65),并通过气相色谱-质谱联用技术鉴定了其结构。上述早年研究分析鉴定了这些生物碱的结构,但未曾报道其详细的理化性质,因此其准确性有待进一步考证。

从结构来看,化合物 1~15 属于金雀花碱型(三环型)生物碱,是喹诺里西啶和哌啶环联合而成的衍生物,其常见结构特征: N-17 取代不同基团、C-3 和 C-4 或 C-5 和 C-6 的双键被氢化以及 C-11 连有烯丙基等。化合物 16~19 属于臭豆碱型(四环型)生物碱,是 2 个喹诺里西啶联合而成的衍生物,其中 1 个喹诺里西啶含有酰胺结构, C-13 位易引入羟基,也容易被羰基化。化合物 20~40 属于鹰爪豆碱或羽扇豆碱型(四环型)生物碱,是 2 个喹诺里西啶联合而成的衍生物,常见的类型结构特征: C-2/C-10/C-17 位易羰基化,少数 C-3/C-4 位含有羟基, C-13 位羟基容易与巴豆酰基形成酯,少数羟甲基化; C-5 与 C-6 或 C-11 与 C-12 氢化形成双键。其中化合物 27、28 含一个喹诺里西啶和一个哌啶环,化合物 38 为喹诺里西啶和吡啶里西啶联合而成。化合物 41~54 属于红豆型(五环/六环型)生物碱,一类以苦豆碱为母核, C-9 位连接 1 个哌啶环的衍生物,常见的类型结构特征: N-23 位易与 N-12 位通过亚甲基环合; N-12 位与 C-22 位连接闭合成环,构成六环型生物碱; C-16 与 C-17 位双键容易被氢化还原。

在生物碱的研究中, Pouny 等^[17]的研究备受关注。从中国红豆树的根和枝条提取物中首次分离得到 4 种类似金雀花碱的新型生物碱,其 C 环和 D 环形成 2-氮杂双环[3.2.1]辛烷,命名为 hosieline A~D (55~58)。由于 55 结构独特,且在治疗精神分裂症和阿尔茨海默病中具有潜在的应用价值,2015 年, Ouyang 等^[20]发现亚硝基-烯环化反应能够构建氮杂[3.2.1]辛烷体系,经过

21 步反应,完成了(-)-Hosieline A 的首次不对称全合成;2018 年,美国贝勒大学 Huang 等^[21]以 6-甲基-2-吡啶酮为起始原料,经过 7 步反应,完成了外消旋体(±)-hosieline A 的合成。随后,本课题组从红豆树 *O. hosiei* Prain 嫩枝和种子 70%乙醇部位同样分离得到了 hosielines A 和 B,以及 3 个新的类金雀花碱的生物碱 hositisines A、B 和 hosimonoal (59~61),化合物 61 则是首次分离得到的类金雀花碱与单萜类成分以醚键相连形成的生物碱^[18-19]。

1.2 黄酮类化合物

红豆属植物同其他豆科植物一样含有大量的黄酮类成分。目前,文献已报道 52 个黄酮类化合物^[22-28],主要从花榈木、红豆树、*O. monosperma*、*O. robusta* 以及 *O. sumatrana* 中分离得到。包括黄酮类(66~77)、黄酮醇类(78~81)、二氢黄酮类(82)、二氢黄酮醇类(83、84)、异黄酮类(85~110)、二氢异黄酮类(111~115)、紫檀素类(116)和花青素类(117),具体成分见表 2 及图 2。异黄酮类化合物是红豆属植物中分离得到最多的一类黄酮,且能与不同的糖苷或异戊烯基相连或进一步成环,其结构变化多端。从花榈木和 *O. monosperma* 根皮及 *O. robusta* 树皮部位分离得到多个特殊的异黄酮(醇)异戊烯基取代物,化合物 106~108、110、115 的 C-6 连接异戊烯基,并与 C-7 羟基形成一个吡喃环,而化合物 109 则与 C-5 羟基氧化形成类似结构。化合物 117 为黄烷酮的二聚体且有桂皮酰基取代,首次从 *O. sumatrana* 叶部提取物分离鉴定。

1.3 其他类化合物

主要包括萜类、苯丙酸类、木脂素类化合物等^[16, 19, 22, 24, 27-29],共 27 种,具体化合物及结构见表 3 及图 3。

挥发油成分主要包括醛酮类、醇类、酯类、烯炔类、胺类、环烃类、羧酸类以及酰胺类等。据统计,目前对于红豆属挥发油成分的分离只涉及花榈木及红豆树 2 种,得到 122 种挥发油化学成分^[30-33],具体成分见表 4。其中,从花榈木中提取分离得到共 89 种(O1~89),从红豆树叶中提取分离得到 36 种(O35、O40、O52、O90~122),两者差异较大,共有的挥发油成分仅有 O35、O40 和 O52,其他树种挥发油成分未见报道,差异性未知,值得进一步研究。

表 2 红豆属植物中黄酮类化合物
Table 2 Flavonoids in plants of *Ormosia*

编号	化合物名称	分子式	相对分子质量	来源	文献
66	apigenin	C ₁₅ H ₁₀ O ₅	270	He-Rb	22
67	isoorientin-2"-O-rhamnoside	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₅	594	He-L	23
68	isoorientin	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	448	He-L	23
69	orientin	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	448	He-L	23
70	vitexin-2"-O-rhamnoside	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₄	578	He-L	23
71	isovitexin-2"-O-rhamnoside	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₄	578	He-L	23
72	isovitexin	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀	432	He-L	23
73	diosmin	C ₂₈ H ₃₂ O ₁₅	608	He-L	23
74	linarin	C ₂₈ H ₃₂ O ₁₄	592	He-L	23
75	tricin-7-O-β-D-glucopyranoside	C ₂₃ H ₂₄ O ₁₂	492	Ho-R	24
76	tricin-7-O-[β-D-apifuranosyl(1→2)]-β-D-glucopyranoside	C ₂₈ H ₃₂ O ₁₆	624	Ho-R	24
77	luteolin	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	286	Ho-R	24
78	kaempferol	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	286	He-Rb	22
79	rutin	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	610	Ho-S	25
80	kaempferol-3-O-β-D-rutinoside	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₅	594	Ho-S	25
81	isorhamnetin-3-O-rutinoside	C ₂₈ H ₃₂ O ₁₆	624	Ho-R	24
82	naringenin	C ₁₅ H ₁₂ O ₅	272	Mo-Rb, He-Rb, Ho-L, Ho-S	8,10,12,25
83	aromadendrin	C ₁₅ H ₁₂ O ₆	288	He-Rb	10
84	taxilfolin	C ₁₅ H ₁₂ O ₇	304	Ho-R	14
85	genistein	C ₁₅ H ₁₀ O ₅	270	He-Rb, Ho-S, Mo-Rb	22,25-26
86	isoprunetin	C ₁₆ H ₁₂ O ₅	284	He-Rb, Ho-S, Mo-Rb	22,25-26
87	daidzein	C ₁₅ H ₁₀ O ₄	254	He-Rb, Ho-S	22,25
88	isoformononetin	C ₁₆ H ₁₂ O ₄	268	He-Rb	22
89	7-O-methylbiochanin A	C ₁₇ H ₁₄ O ₅	298	He-Rb	22
90	daidzin	C ₂₁ H ₂₀ O ₉	416	He-Rb	22
91	4',7-di-O-methyldaizidin	C ₁₇ H ₁₄ O ₄	282	He-Rb	22
92	isoprunetin-7-O-β-D-glucoside	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₀	446	He-Rb, Ho-S	22,25
93	sophoricoside	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀	432	He-Rb	22
94	sissotrin	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₀	446	He-Rb, Ho-S	22,25
95	ormosinoside	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₄	578	He-Rb	22
96	kakkanin	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₄	578	He-Rb, Ho-R	22,24
97	6"-β-D-xylose-genistin	C ₂₆ H ₂₈ O ₁₄	564	He-Rb	22
98	biochanin A	C ₁₆ H ₁₂ O ₄	284	He-Rb	22
99	ambocin	C ₂₆ H ₂₈ O ₁₄	564	Ho-R	24
100	sphaerobioside	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₄	578	Ho-S	25
101	4',8-dimethoxyl-7-O-β-D-glucopyranosyl isoflavone	C ₂₃ H ₂₄ O ₁₀	460	Ho-S	25
102	ononin	C ₂₂ H ₂₂ O ₉	430	Ho-S	25
103	kushenol O	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₃	562	Ho-S	25
104	7-hydroxy-4'-methoxylisoflavone-7-O-β-D-apiofuranosyl-(1→6)-O-β-D-	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₃	562	Ho-S	25
105	2',4',5,7-tetrahydroxy isoflavone	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	286	Ho-S	25
106	warangalone	C ₂₅ H ₂₄ O ₅	404	Mo-Rb, Ro-B	26-27
107	auriculatin	C ₂₅ H ₂₄ O ₆	420	Mo-Rb	26
108	auriculasin	C ₂₅ H ₂₄ O ₆	420	Mo-Rb	26
109	ormosidin	C ₂₅ H ₂₂ O ₅	402	Mo-Rb	26
110	erysenegalsein M	C ₂₅ H ₂₄ O ₆	420	Ro-B	27
111	ormosinol	C ₃₀ H ₃₆ O ₆	492	He-Rb	22
112	dihydrogenistein	C ₁₅ H ₁₂ O ₅	272	Ho-S	25
113	dalbergiodin	C ₁₅ H ₁₂ O ₆	288	Mo-Rb	26
114	dalbergiodin 4'-O-β-D-glucopyranoside	C ₂₁ H ₂₂ O ₁₀	434	Mo-Rb	26
115	2,3-dihydroauriculatin	C ₂₅ H ₂₆ O ₆	422	Mo-Rb	26
116	demethylmedicarpin	C ₁₅ H ₁₂ O ₄	256	Ho-S	25
117	3'-O-cinnamoylprocyanidin A-2	C ₃₉ H ₃₀ O ₁₃	706	Su-L	28

Mo-*O. monosperma* (Sw.) Urb. Ro-*O. robusta* Baker Rb-根皮, 下同

Mo-*O. monosperma* (Sw.) Urb. Ro-*O. robusta* Baker Rb-root bark, same as below

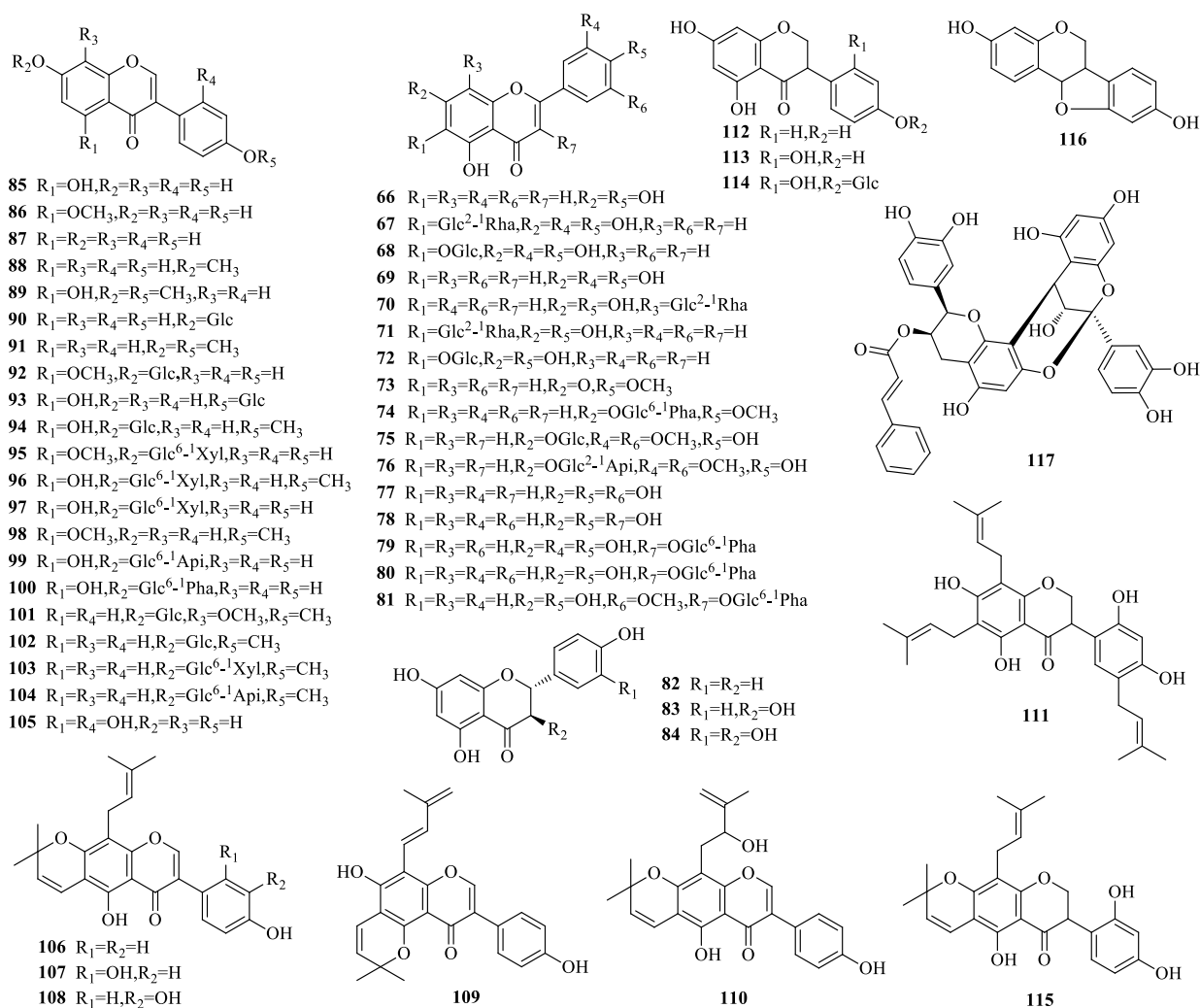


图2 红豆属植物中黄酮类化合物结构

Fig. 2 Chemical structures of flavonoids in *Ormosia*

表3 红豆属植物中其他类化合物

Table 3 Other compounds in plants of *Ormosia*

编号	化合物名称	来源	文献	编号	化合物名称	来源	文献
118	β -sitosterol acetate	Wa-Sb	16	132	maackoline	Ho-Se	19
119	sumatranoside	Su-L	28	133	5-hydroxymethylfurfura	Ho-Se	29
120	syringaresino	He-Rb、Ho-R	22, 24	134	aldehydo-D-allose	Ho-Se	29
121	lupeol	He-Rb、Ro-B、Ho-R	22, 24, 27	135	2,3-dimethoxy-10,11-dihydro-dibenzo(b,f)oxepin-10-ol	Ho-Se	29
122	lupenone	He-Rb、Ho-R	22, 24	136	O-methyleugenol	Ho-Se	29
123	octadecyl caffeate	He-Rb	22	137	4H-pyran-4-one, 2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methy	Ho-Se	29
124	betulinic acid	Ro-B	27	138	safrole	Ho-Se	29
125	syringaresinol-4-O- β -D-glucopyranoside	Ho-R	24	139	(S)-(-)- α -terpineol	Ho-Se	29
126	sinapyl-4-O- β -D-glucopyranoside	Ho-R	24	140	2,6-dimethoxyphenol	Ho-Se	29
127	ethyl caffeate	Ho-R	24	141	furan-2-carbohydrazide	Ho-Se	29
128	vanillin	Ho-R	24	142	elaiddicid	Ho-Se	29
129	p-hydroxybenzoic acid	Ho-R	24	143	linoleicid	Ho-Se	29
130	(+)-laricresinol	Ho-Se	19	144	α -isolupanine	Ho-Se	29
131	5'-methoxy laricresinol	Ho-Se	19				

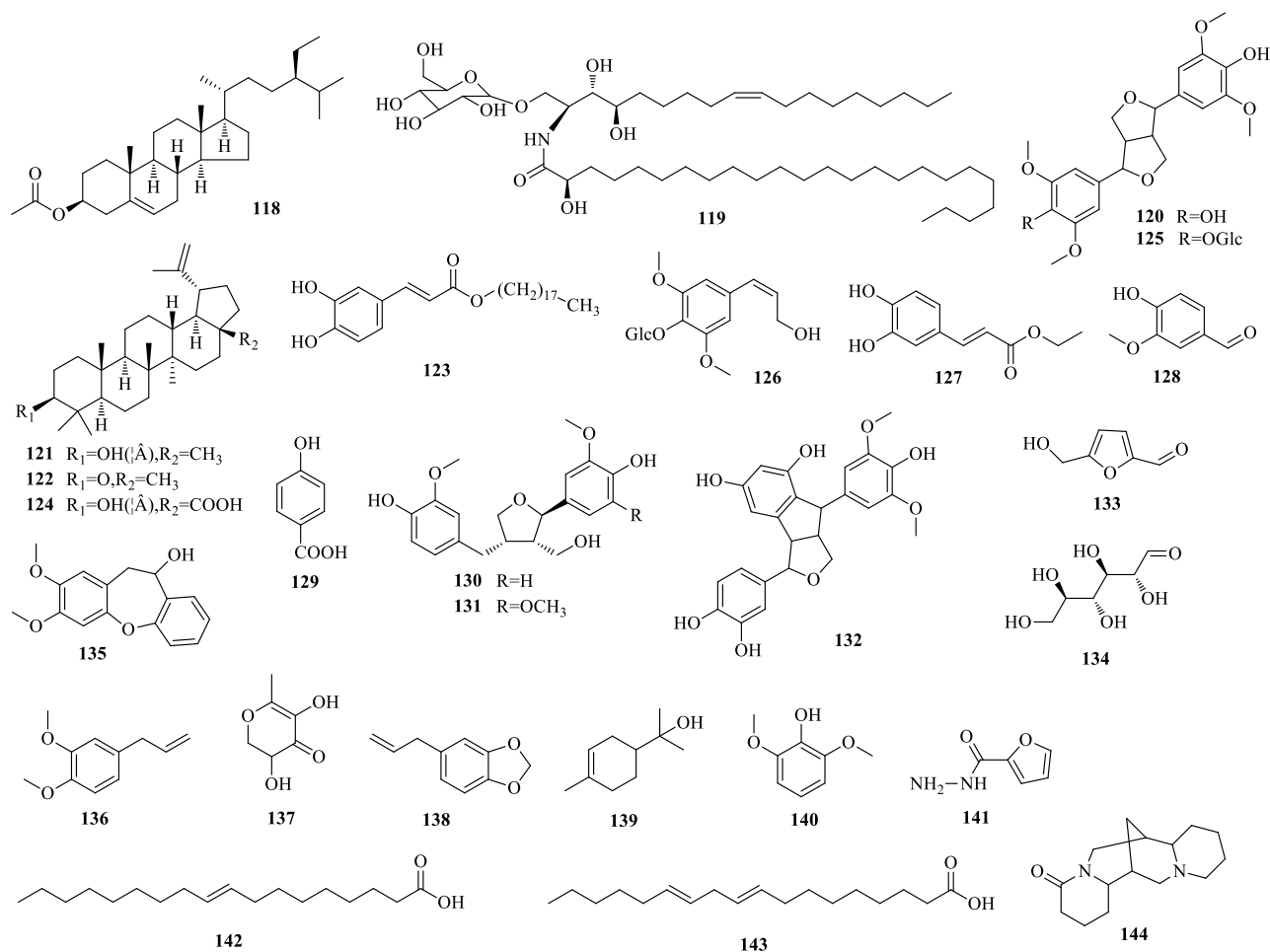


图3 红豆属植物中其他类化合物结构

Fig. 3 The chemical structures of other compounds in *Ormosia*

表4 红豆属植物中挥发油化学成分

Table 4 The chemical constituents of the volatile oil from plants of *Ormosia*

编号	中文名称	编号	中文名称
O1	6-甲基-5-庚烯-2-酮	O20	3,7,11-三甲基-2,6,10-十二烷三烯-1-醇
O2	2-甲基-5-(2-甲基-3-亚甲基二环[2.2.1]庚烷-2-基)-2-戊烯-1-醇	O21	(2-羟基-2,2-二苯基乙基)-N-甲基-苯甲酰胺
O3	2-甲基-3-亚甲基-2-(4-甲基-3-戊烯基)-二环[2.2.1]庚烷	O22	邻苯二甲酸二丁酯
O4	2-氨基-1,7-二氢-6H-嘌呤-6-酮	O23	5,6,7,8-四氢-2,5-二甲基-8-(1-甲基乙基)-1-萘酯
O5	4-异丙基环己酮	O24	11,13-二羟基-5-十四烯酸甲酯
O6	1-(3-羟基三环[3.3.1.1(3,7)]癸烷-1-基)-乙酮	O25	糠醛
O7	2-萘胺	O26	环己酮
O8	2-萘烯-4-醇	O27	苯甲醛
O9	6-氨基-2,3-二氢-2-硫-4-嘧啶二酮	O28	2-甲基苯并呋喃
O10	2,4-二甲基-2,4-庚二烯醛	O29	3-苯基-2-丙烯醛
O11	3,7-二甲基-1,5,7-辛三烯-3-醇	O30	2-乙酰氧基-1,8-桉树脑
O12	3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇	O31	α-乙酸松油酯
O13	3,7,11-三甲基-1,6,10-十二碳三烯-3-醇	O32	乙酸橙花酯
O14	喇叭茶醇	O33	顺式-茉莉酮
O15	1-甲基-4a-(1R,5,9-三甲基-2R-羟基-癸-4,8-二烯)-环己烯	O34	长叶烯
O16	α-甜没药萜醇	O35	β-石竹烯
O17	2-(5-甲基呋喃-2-基)-丙酸乙酯	O36	α-蛇麻烯
O18	反式-2-甲基-5-(1-甲基乙烯基)-2-环己烯-1-醇	O37	别香树烯
O19	3,7,11-三甲基-2,6,10-十二烷三烯-3-醇	O38	杜松烯

续表 4

编号	中文名称	编号	中文名称
O39	β -芹子烯	O81	二十四烷
O40	2,6-二叔丁基对甲酚	O82	1,7,11-三甲基-4-异丙基环十四烷
O41	β -红没药烯	O83	二十三烷
O42	γ -杜松烯	O84	顺式-14-二十九烯
O43	去氢白菖烯	O85	9-二十六烯
O44	δ -杜松烯	O86	三十烷
O45	愈创木烯	O87	N-2-羟基-(三氟甲基)吡啶-3-甲酰胺
O46	十六烷	O88	二十六烷
O47	佛术烯	O89	二十八烷
O48	3-(1-甲酰-3,4-亚甲二氧基)苯甲酸甲酯	O90	反式-2-己烯醛
O49	α -桉叶醇	O91	叶醇
O50	十八烷	O92	月桂烯
O51	棕榈酸	O93	(Z)- β -罗勒烯
O52	正二十烷	O94	芳樟醇
O53	β -桉叶醇	O95	正癸醛
O54	二十二烷	O96	1,3,5-三甲基-2-(2-丁烯基)苯
O55	莰烯	O97	1,1,6-三甲基四啉
O56	苯乙醇	O98	β -紫罗兰酮
O57	十二烷	O99	2,6,11-三甲基十二烷
O58	N-羧基-N-磺酰基- α -氧羰基-L-精氨酸	O100	4-亚硝基苯甲酸乙酯
O59	2-甲氧基-4-乙烯苯酚	O101	1,5,8-三甲基四啉
O60	丁香酚	O102	1,1,6-三甲基-1,2-二氢萘
O61	3-(2-丙烯基)-2-甲氧基-苯酚	O103	β -大马士酮
O62	十四烷	O104	(Z,Z,Z)-1,5,9,9-四甲基-1,4,7-环十一碳三烯
O63	4-(2,2-二甲基-6-亚甲基环己基)-3-丁烯-2-酮	O105	反式- β -金合欢烯
O64	4-(2,2,6-三甲基-7-氧杂二环)-3-丁烯-2-酮	O106	2,6-二叔丁基-1,4-苯醌
O65	十氢-2,2,4,8-甲基-4,8-亚甲基甘菊环-9-纯甲酸酯	O107	7,9-二甲基十六烷
O66	环己甲酸乙烯酯	O108	(3Z, 6E)- α -金合欢烯
O67	榄香素	O109	(3E, 6E)- α -金合欢烯
O68	5,6,7,7a-四氢-4,4,7a-三甲基-2(4H)-苯呋喃酮	O110	(Z,E)-9,12-十四烯-1-醇
O69	环氧红没药烯	O111	2-异丙烯基-5-甲基-6-庚烯-1-醇
O70	十七烷	O112	肉豆蔻醛
O71	十五烷	O113	1,4-二十烷二烯
O72	十八烷	O114	植酮
O73	2,6,10,14-四甲基十六烷	O115	(Z,Z)-6,9-二十烷二烯
O74	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮	O116	1,19-二十烷二烯
O75	十九烷	O117	6(E),10(E)-7,11,15-三甲基-3-亚甲基-1,6,10,14-十六碳四烯
O76	十六酸甲酯	O118	棕榈酸甲酯
O77	2-甲基-1,2-邻苯二甲酸丁酯	O119	邻苯二甲酸正丁基异丁基酯
O78	乙酸-13-十四碳烯-1-酯	O120	亚麻酸甲酯
O79	植醇	O121	正二十四烷
O80	1-二十二烯	O122	正二十五烷

2 生物活性

2.1 抗氧化活性

Ahmed 等^[27]对 *O. robusta* 树皮部甲醇提取物萃取部位进行总酚含量测定,发现酚类成分含量越高,对 1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH)自由基清除能力更强,其中醋酸乙酯部位清除能力最好,半数致死浓度(LC₅₀)值为 1.21 $\mu\text{g/mL}$,优于阳性对照二丁基羟基甲苯(BHT, IC₅₀: 21.45 $\mu\text{g/mL}$)。翟大才等^[29]通过测定红豆树种子正丁醇、醋酸乙酯和石油醚等萃取物对 DPPH 自由基的清除作用,测得红豆

树种子正丁醇、醋酸乙酯和石油醚萃取物及维生素 C(Vc)对 DPPH 自由基清除作用的半数有效量(ED₅₀)值分别为 0.149 6、0.021 2、0.040 2 和 0.002 7 mg/mL;测定红豆树种子正丁醇、醋酸乙酯、石油醚萃取物和 Vc 对 2,2'-连氨基-双-(3-乙基苯并二氢噻唑啉-6-磺酸)(ABTS)自由基的清除率,ED₅₀ 值分别为 0.027 2、0.122 8、0.023 0 和 0.002 3 mg/mL。Feng 等^[22]对异黄酮(111)进行了抗氧化活性评价,结果显示具有显著的清除 DPPH 自由基能力,IC₅₀ 值为 28.5 $\mu\text{mol/L}$,与阳性对照 L-抗坏血酸(IC₅₀: 25.6

μmol/L) 相当。

2.2 对中枢神经系统的作用

Lu 等^[23]第一次提出 *O. henryi* 叶部提取物具有初步的抗抑郁作用, 小鼠在经过提取物治疗后观察到的变化包括: 蔗糖偏好指数升高、进食潜伏期缩短、尾悬吊时间延长以及脑源性神经营养因子 (brain-derived neurotrophic factor, BDNF) 表达上调, 表明富含黄酮化合物的 *O. henryi* 叶部提取物是一种具有调节抑郁功能的营养保健品 (或功能性添加剂) 领域的新资源。Pouny 等^[17] 发现从 *O. hosiei* 分离得到的生物碱 **55**~**57** 对神经元烟碱型乙酰胆碱 α4β2 受体具有显著的亲和力, 其 IC₅₀ 值分别为 0.96、3.9 和 4.8 μmol/L, 优于阳性对照烟碱 (IC₅₀: 4.9 μmol/L), 表明红豆生物碱可能具有与中枢神经系统相关的潜在应用, 如戒烟、抑制焦虑、增强认知等。

2.3 细胞毒活性

特异性蛋白酶抑制剂的研发是抗癌药物研发的热点, Su 等^[28]从 *O. sumatrana* 叶提取物氯仿溶解部位中发现化合物 **119** 对人白血病细胞 HL-60 具有抑制活性, 其 IC₅₀ 值为 30 μmol/L。Feng 等^[22]通过细胞存活率 (MTT) 分析方法对异黄酮 (**111**) 进行了细胞毒性评价, 结果显示对人肺癌细胞 (A549)、人肺腺癌细胞 (LAC)、人肝癌细胞 (HepG2) 具有较强的抑制活性, IC₅₀ 值分别为 4.25、5.22 和 7.09 μmol/L, 优于阳性对照阿霉素 (IC₅₀ 值分别为 15.15、20.48 和 79.5 μmol/L)。Xu 等^[19]研究发现, 化合物 **55**、**59**~**61** 和 **132** 对 A549、HepG2、人卵巢癌细胞 (A2780) 和人乳腺癌细胞 (MCF7) 具有较好的抑制活性, IC₅₀ 值在 5.7~36.5 μmol/L。

2.4 抗炎活性

Ni 等^[18]研究表明, 生物碱 **59** 和 **60** 在 50 μmol/L 浓度下可显著降低乳酸脱氢酶 (lactate dehydrogenase, LDH) 的释放, 对氧糖剥夺/复氧 (oxygen-glucose deprivation/reoxygenation, OGD/R) 损伤的 PC12 细胞具有较强的保护作用。

2.5 抑菌活性

翟大才等^[29]通过检测红豆树种子正丁醇、醋酸乙酯和石油醚等萃取物对金黄色葡萄球菌、苏云金芽孢杆菌和绿脓杆菌等菌株的抑菌活性, 发现红豆树种子正丁醇萃取物对上述革兰阴性菌的抑制效果强于革兰阳性菌; 而石油醚萃取物恰巧与此相反, 其对上述革兰阳性菌的抑制效果强于革兰阴性菌。此外, 翟大才等^[33]还检测了红豆树叶挥发油对金黄

色葡萄球菌、枯草芽孢杆菌、大肠杆菌及绿脓杆菌的抑菌活性, 结果显示红豆树叶挥发油对革兰阳性和革兰阴性菌均具有一定的抑制效果, 且在相同浓度下抑制强度为: 金黄色葡萄球菌 > 绿脓杆菌 > 大肠杆菌 > 枯草芽孢杆菌。Linuma 等^[26]发现从 *O. monosperma* 的根皮部中分离得到的异黄酮 (**115**) 对口腔微生物 (变形链球菌、牙龈卟啉菌和伴放线放线杆菌) 具有中等抑制活性, 其最小抑制浓度 (MIC) 均为 6.3 μg/mL, 化合物 **85** 对牙龈卟啉菌也具有抑制活性, MIC 为 12.5 μg/mL。邱亚铁等^[25]对红豆树中分离的黄酮类化合物进行了抑制植物病原真菌的活性评价, 结果表明, 黄酮 **82**、**92** 和 **94** 在 150 mg/L 下对禾谷镰刀菌、西瓜尖镰孢菌和茄病镰刀菌的菌丝生长显示中等强度的抑制作用, 且抑制率在 25.65%~39.81%。

2.6 杀虫活性

Ahmed 等^[27]对 *O. robusta* 树皮部甲醇提取物用正己烷、四氯化碳、氯仿和醋酸乙酯进行萃取, 并将这 5 个部位对盐水丰年虫进行致死性生物测定, 结果发现均有较好的毒杀活性, 其中正己烷部位毒杀作用最强, (LC₅₀ 值为 1.49 μg/mL, 与阳性对照硫酸长春新碱相当。

3 结语

红豆属植物资源种类丰富, 但其化学成分及生物活性的研究还有待更深入的研究。我国红豆属植物资源日渐丰富, 而化学成分及活性研究中仅涉及花榈木、红豆树及海南红豆, 极大限制了红豆属植物资源药用价值的开发与利用。已发现有一些新颖的生物碱类活性显著, 但更深入的活性机制研究尚未见报道, 有待进一步深入研究。本课题组致力于红豆属植物资源开发与利用, 已经取得部分成果, 后续将进行更系统的化学成分和生物活性的研究, 为红豆属的药用资源开发与药效物质基础研究提供更多参考。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 靳蕊, 徐敏纹, 刘莹, 等. 黄酮类化合物的抑菌作用及其机制的研究 [J]. 继续医学教育, 2016, 30(8): 152-154.
- [2] 郑天汉, 兰思仁, 江希钿. 红豆树研究 [M]. 北京: 中国林业出版社, 2013: 8.
- [3] 周志春. 红豆寄相思 宝剑赠英雄 [J]. 浙江林业, 2019(3): 22-23.

- [4] 何军, 马志卿, 张兴. 植物源农药概述 [J]. 西北农林科技大学学报: 自然科学版, 2006, 34(9): 79-85.
- [5] 叶邦志. 红豆树的育苗造林技术 [J]. 湖北林业科技, 2014, 43(5): 86.
- [6] 王雅飞, 杨敏. 机械破皮浸种对红豆树种子萌芽率的影响 [J]. 四川林业科技, 2011, 32(6): 97-98.
- [7] 林雄平, 彭彪, 蔡自泽. 不同立地条件红豆树幼苗生长情况研究 [J]. 安徽农业科学, 2015, 43(2): 162-163.
- [8] 何官榕, 张文春, 何碧珠, 等. 鄂西红豆树种子的无菌萌发 [J]. 福建农林大学学报: 自然科学版, 2017, 46(6): 623-629.
- [9] 何必庭, 陈焕伟, 陈杏林, 等. 红豆树根插和嫩枝扦插繁殖试验 [J]. 南方林业科学, 2019, 47(3): 35-36.
- [10] 周洁尘, 朱天才, 文虹, 等. 花榈木人工繁殖技术研究进展 [J]. 四川林业科技, 2019, 40(05): 104-107.
- [11] Mc Lean S, Lau P K, Cheng S K, *et al.* Alkaloids of certain oriental *Ormosia* species [J]. *Can J Chem*, 1971, 49(11): 1976-1978.
- [12] Kinghorn A D, Hussain R A, Robbins E F, *et al.* Alkaloid distribution in seeds of *Ormosia*, *Pericopsis* and *Haplormosia* [J]. *Phytochemistry*, 1988, 27(2): 439-444.
- [13] Ricker M, Daly D C, Eugene G V, *et al.* Distribution of quinolizidine alkaloid types in nine *Ormosia* species (Leguminosae-Papilionoideae) [J]. *Brittonia*, 1999, 51(1): 34-43.
- [14] Ricker M, Veen G, Daly D C, *et al.* Alkaloid diversity in eleven species of *Ormosia* and in *Clathrotropis macrocarpa* (Leguminosae-Papilionoideae) [J]. *Brittonia*, 1994, 46(4): 355-371.
- [15] Nasution M P, Kinghorn A D. (+)-13 α -(4'-hydroxytigloyloxy) lupanine from *Ormosia krugii* [J]. *Phytochemistry*, 1993, 32(6): 1603-1605.
- [16] Olivier M, Renault J H, Richard B, *et al.* Constituents of the stem bark of *Ormosia wayana* [J]. *Fitoterapia*, 2001, 72(5): 583-584.
- [17] Pouny I, Batut M, Vendier L, *et al.* Cytisine-like alkaloids from *Ormosia hosiei* Hemsl. & E. H. Wilson [J]. *Phytochemistry*, 2014, 107: 97-101.
- [18] Ni L, Chen J, Zhang X, *et al.* Hositisines A and B, new alkaloids from the stems of *Ormosia hosiei* Hemsl. et Wils [J]. *Nat Prod Res*, 2019, 13(35): 2184-2189.
- [19] Xu H Y, Qiu Y T, Chen J X, *et al.* Chemical constituents and their activities from the seeds of *Ormosia hosiei* [J]. *Nat Prod Commun*, 2019, 14(7): 1934578X1985997.
- [20] Ouyang J, Yan R, Mi X W, *et al.* Enantioselective total synthesis of (-)-hosieline A [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2015, 54(37): 10940-10943.
- [21] Huang Y W, Kong K, Wood J L. Total synthesis of (+)- and ($\pm$)-Hosieline A [J]. *Angewandte Chemie Int Ed*, 2018, 57(26): 7664-7667.
- [22] Feng S, Hao J, Xu Z, *et al.* Polyprenylated isoflavanone and isoflavonoids from *Ormosia henryi* and their cytotoxicity and anti-oxidation activity [J]. *Fitoterapia*, 2012, 83(1): 161-165.
- [23] Lu Y, Zhu S H, He Y J, *et al.* Phytochemical profile and antidepressant effect of *Ormosia henryi* prain leaf ethanol extract [J]. *Int J Mol Sci*, 2019, 20(14): E3396.
- [24] Ni L, Qiu Y T, Shi Y, *et al.* Chemical constituents of the roots of *Ormosia hosiei* [J]. *Chem Nat Compd*, 2019, 55(5): 972-974.
- [25] 邱亚铁, 石妍, 徐会有, 等. 红豆树茎枝中黄酮类成分及其抑菌活性研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2018, 30(12): 2056-2062.
- [26] Linuma M, Okawa Y, Tanaka T, *et al.* Anti-oral microbial activity of isoflavonoids in root bark of *Ormosia monosperma* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 37(3): 889-891.
- [27] Ahmed K T, Haque M R, Ahsan M, *et al.* Isoflavones from the bark of *Ormosia robusta* (Fabaceae) baker [J]. *Amer J Pharmtech Res*, 2013, 3(1): 811-818.
- [28] Su B N, Hwang B Y, Chai H, *et al.* Activity-guided fractionation of the leaves of *Ormosia sumatrana* using a proteasome inhibition assay [J]. *J Nat Prod*, 2004, 67(11): 1911-1914.
- [29] 翟大才, 房震, 汪勇, 等. 红豆树种子化学成分及其抗氧化和抑菌活性研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2019, 31(6): 946-951.
- [30] 秦延林, 王赛, 林波, 等. 花梨木挥发油化学成分的分析 [J]. 海南大学学报: 自然科学版, 2010, 28(1): 38-40.
- [31] 董晓敏, 刘布鸣, 陈露, 等. 花梨木挥发性化学成分 GC-MS 分析研究 [J]. 广西科学院学报, 2010, 26(3): 218-220.
- [32] 倪斌, 张伟, 符杰雄, 等. 花梨木叶挥发油化学成分 GC-MS 分析 [J]. 广东林业科技, 2012, 28(2): 59-62.
- [33] 翟大才, 姚建林, 王文娟, 等. 红豆树叶挥发油化学成分及其抗氧化和抑菌活性研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2019, 31(5): 814-819.

[责任编辑 时圣明]