

骨碎补的木脂素和黄酮类成分研究

梁永红, 叶敏*, 韩健, 王宝荣, 果德安*

北京大学药学院 天然药物与仿生药物国家重点实验室, 北京 100191

摘要: 目的 研究骨碎补 *Drynaria fortunei* 的化学成分。方法 采用硅胶、ODS、Sephadex LH-20 柱色谱及半制备液相色谱等技术分离纯化, 根据理化性质及波谱数据鉴定化合物的结构。结果 从骨碎补中分离得到 14 个化合物, 包括 3 个木脂素类(1~3)和 8 个黄酮类化合物(4~11), 其结构经 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、2D-NMR、ESI-MS 等波谱学方法分别鉴定为 (7'R,8'S)-二氢脱氢二松柏基醇 4'-O- β -D-葡萄糖苷(1)、落叶松脂素 4'-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(2)、(-)-secoisolariciresinol 4-O- β -D-glucopyranoside(3)、北美圣草素(4)、eriodictyol 7-O- β -D-glucopyranoside(5)、新北美圣草苷(6)、柚皮苷(7)、木犀草素(8)、木犀草素 7-O- β -D-葡萄糖苷(9)、木犀草素 8-C- β -D-葡萄糖苷(10)、2',4'-二羟基二氢查耳酮(11)、麦芽酚 3-O- β -D-葡萄糖苷(12)、 β -谷甾醇(13)、 β -胡萝卜苷(14)。结论 化合物 1~3、11 为首次从水龙骨科植物中分离得到, 化合物 5、8~10 为首次从槲蕨属植物中分离得到, 并发现化合物 1 在常温下存在旋转异构现象。

关键词: 骨碎补; 木脂素; 黄酮; 旋转异构; 落叶松脂素 4'-O- β -D-吡喃葡萄糖苷

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2011)01-0025-06

Lignans and flavonoids from rhizome of *Drynaria fortunei*

LIANG Yong-hong, YE Min, HAN Jian, WANG Bao-rong, GUO De-an

State Key Laboratory of Natural and Biomimetic Drugs, School of Pharmaceutical Sciences, Peking University, Beijing 100191, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the rhizome of *Drynaria fortunei*. **Methods** Silica gel, ODS, Sephadex LH-20 column chromatography, and semi-preparative HPLC were used to isolate pure compounds. The compounds were identified on the basis of their physicochemical properties and spectroscopic data. **Results** Fourteen compounds were isolated from the rhizome of *D. fortunei*, including three lignans (1—3) and eight flavonoids (4—11). By spectroscopic techniques, such as $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, and ESI-MS, these compounds were identified as (7'R,8'S)-dihydrodehydrodiconiferyl alcohol 4'-O- β -D-glucopyranoside (1), lariciresinol 4'-O- β -D-glucopyranoside (2), (-)-secoisolariciresinol 4-O- β -D-glucopyranoside (3), eriodictyol (4), eriodictyol 7-O- β -D-glucopyranoside (5), neoeriocitrin (6), naringin (7), luteolin (8), luteolin 7-O- β -D-glucopyranoside (9), luteolin 8-C- β -D-glucopyranoside (10), 2',4'-dihydroxydihydrochalcone (11), maltol 3-O- β -D-glucopyranoside (12), β -sitosterol (13), and daucosterol (14). **Conclusion** Compounds 1—3, and 11 are isolated from the plants in Polypodiaceae family for the first time, and compounds 5 and 8—10 are isolated from the plants of *Drynaria* (Bory) J. Sm. for the first time. Compound 1 is present as rotamers at room temperature.

Key words: the rhizome of *Drynaria fortunei* (Kunze) J. Sm.; lignans; flavonoids; rotamer; lariciresinol 4'-O- β -D-glucopyranoside

骨碎补为水龙骨科槲蕨属植物槲蕨 *Drynaria fortunei* (Kunze) J. Sm. 的干燥根茎, 味苦, 性温, 入肝、肾二经, 具有补肾强骨、续伤止痛的功效^[1]。现代药理研究表明, 槲蕨具有促进骨折损伤愈合和防治骨质疏松的作用^[2-5]。迄今从槲蕨中得到的化合物主要有三萜类^[6]、黄酮类^[5,7-10]及苯丙素类化合物^[11]。为了进一步阐明其药效物质基础, 并为其质

量控制提供依据, 本实验对骨碎补的化学成分进行了进一步的研究, 从骨碎补的 70%乙醇提取物中分离得到 14 个化合物, 经核磁和质谱等方法分别鉴定为 (7'R,8'S)-二氢脱氢二松柏基醇 4'-O- β -D-葡萄糖苷(1)、落叶松脂素 4'-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(2)、(-)-secoisolariciresinol 4-O- β -D-glucopyranoside(3)、北美圣草素(4)、eriodictyol 7-O- β -D-glucopyranoside

收稿日期: 2010-03-15

基金项目: 教育部创新团队计划 (985-2-063-112); 北京大学医学部 985 项目 (985-2-119-121)

作者简介: 梁永红 (1975—), 男, 苗族, 湖北省利川市人, 北京大学药学院博士研究生。E-mail: liangli4@126.com

*通讯作者 叶敏 Tel: (010) 82801516 E-mail: yemin@bjmu.edu.cn

果德安 Tel: (010) 82801516 E-mail: gda@bjmu.edu.cn

(5)、新北美圣草苷(6)、柚皮苷(7)、木犀草素(8)、木犀草素 7-O- β -D-葡萄糖苷(9)、木犀草素 8-C- β -D-葡萄糖苷(10)、2',4'-二羟基二氢查耳酮(11)、麦芽酚 3-O- β -D-葡萄糖苷(12)、 β -谷甾醇(13)、 β -胡萝卜苷(14)。化合物 1~3、11 为首次从水龙骨科植物中分离得到, 其中化合物 1 具有旋转异构现象; 化合物 5、8~10 为首次从槲蕨属植物中分离得到。

1 仪器、试剂及材料

Thermo Finnigan LCQ Advantage 质谱仪; Bruker Avance III 400、INOVA—500 及 Varian VNS 600 型核磁共振仪(TMS 作内标); Perkin—Elmer 243B polarimeter 型旋光仪; Semi-HPLC 用 Alltech 公司 Alltech 426 HPLC Pump 和 LINEAR UVIS 200 Dectector, 半制备色谱柱为 Agilent Zorbax SB-C₁₈ 色谱柱(250 mm×9.4 mm, 5 μ m)。

柱色谱用硅胶(100~200 目, 200~300 目)及薄层色谱用硅胶(GF₂₅₄)购自青岛海洋化工厂; Sephadex LH-20(25~100 μ m)为 Pharmacia 公司产品; ODS(40~75 μ m)为 YMC 产品; 柱色谱用聚酰胺(60~90 目)购自江苏临江试剂化工厂; 大孔树脂(HP-20)购自北京慧德易科技有限公司; 常规试剂均为分析纯, 购自北京化工厂。

骨碎补药材购自中国药材集团公司, 由北京大学药学院果德安教授鉴定为水龙骨科槲蕨属植物槲蕨 *Drynaria fortunei* (Kunze) J. Sm. 的干燥根茎, 样品标本保存于北京大学药学院生药学生物技术研究室。

2 提取与分离

骨碎补药材 12 kg, 粉碎成粗粉后用 70%乙醇回流提取 3 次, 每次 2 h, 合并提取液, 减压回收溶剂得到浸膏 2.98 kg, 浸膏用水分散, 依次用石油醚、醋酸乙酯、水饱和正丁醇萃取, 得到醋酸乙酯萃取物 121 g, 正丁醇萃取物 224 g。取正丁醇萃取物(224 g)经 HP-20 大孔吸附树脂柱色谱, 以乙醇-水(0:100→95:5)梯度洗脱得到 6 个部分。50%乙醇洗脱部分经聚酰胺柱色谱, 以乙醇-水梯度洗脱, 得到 7 个部分, 第 2 部分经反复 ODS 柱色谱(甲醇-水)、半制备液相(乙腈-水, 8:92, 2 mL/min)纯化得到化合物 1(11.5 mg)、2(5.5 mg)、3(18 mg); 第 7 部分经反复 ODS 柱色谱(甲醇-水)、半制备液相(乙腈-水, 14:86, 2 mL/min)纯化得到化合物 6(12 mg)、7(13 mg); 将 10%乙醇洗脱部分经反

复 ODS 柱色谱(甲醇-水)、半制备液相(甲醇-水, 5:95, 2 mL/min)纯化得到化合物 12(11.5 mg)。取醋酸乙酯萃取物(121 g)经硅胶柱色谱, 以氯仿-甲醇(5:95→50:50)梯度洗脱, 得到 10 个部分, 第 1 部分经反复硅胶柱色谱, 以氯仿-甲醇(5:95)洗脱得到化合物 13(16 mg); 第 5 部分经反复硅胶柱色谱, 以氯仿-甲醇(10:90)洗脱得到化合物 14(32 mg); 第 2 和 8 部分经反复 ODS、Sephadex LH-20 柱色谱及半制备液相等方法(洗脱剂系统为甲醇-水), 分离纯化后得到化合物 4(6 mg)、5(12 mg)、8(5 mg)、9(18 mg)、10(20 mg)、11(6 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 浅黄色无定形粉末(甲醇), $[\alpha]_D^{20}$ -27.5° (c 0.20, MeOH), ESI-MS 在 m/z 521 处显示[M-H]⁻峰, 在 m/z 359 处出现[M-H-162]⁻峰, 提示分子中含一个六碳糖。¹H-NMR(500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.68(1H, br s, H-2), 6.68(1H, br s, H-6), 2.48~2.53(2H, m, H-7), 1.66~1.70(2H, m, H-8), 3.39~3.42(2H, m, H-9), 6.96(1H, d, J =1.5 Hz, H-2'), 7.05(1H, d, J =7.5 Hz, H-5'), 6.84(1H, dd, J =1.5, 7.5 Hz), 5.46(1H, dd, J =2.0, 6.5 Hz, H-7'), 3.39~3.42(1H, overlap, H-8'), 3.60~3.63(1H, m, H-9'), 3.69~3.71(1H, m, H-9''), 3.77(3H, s, MeO-3), 3.73(3H, d, MeO-3'), 4.87(1H, d, H-1''), 3.20~3.23(1H, m, H-2''), 3.23~3.25(1H, overlap, H-3''), 3.23~3.27(1H, overlap, H-5''), 3.10~3.15(1H, m, H-4''), 3.63~3.65(1H, m, H-6''), 3.40~3.43(1H, overlap, H-6''); ¹³C-NMR(125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 135.1(C-1), 112.4(C-2), 143.3(C-3), 145.4(C-4), 128.7(C-5), 116.4(C-6), 31.4(C-7), 34.6(C-8), 60.1(C-9), 135.4(C-1'), 110.3(C-2'), 148.9(C-3'), 146.1(C-4'), 115.3(C-5'), 117.9(C-6'), 86.4(C-7'), 53.4(C-8'), 63.0(C-9'), 55.6(MeO-3), 55.7(MeO-3'), 100.0(C-1''), 73.1(C-2''), 76.9(C-3''), 69.6(C-4''), 76.8(C-5''), 60.6(C-6'')。以上数据与文献对照^[12], 确定化合物 1 的结构为(7'R,8'S)-二氢脱氢二松柏基醇 4'-O- β -D-葡萄糖苷。其¹H-NMR、¹³C-NMR 数据根据 COSY、HSQC 及 HMBC 等二维核磁共振谱予以全部归属。

化合物 1 的¹³C-NMR 及¹H-NMR 信号在常温(20 °C)下测定有裂分现象。以下 6 个碳信号(δ 146.1, 128.7, 117.9, 115.3, 110.3, 53.4)均裂分为二重峰, 如图 1 所示;¹H-NMR 中, δ 3.73(3H, d, J =2 Hz)

处的甲氧基信号裂分为二重峰,如图2所示。化合物1经HPLC检测其质量分数>98%,因此初步推测可能存在旋转异构现象。于是在核磁测定中进行升温实验以观察其 ^{13}C -NMR和 ^1H -NMR谱的变化。结果显示,在80℃测定时, ^{13}C -NMR中先前发生裂分的6个碳信号都合并成相应的单峰(δ 146.2, 128.7, 117.8, 116.3, 111.4, 53.0),其代表性峰如图2所示; ^1H -NMR中先前发生裂分的甲氧基二重峰合并成了单峰 δ 3.78 (3H, s),而先前含2个质子的单峰 δ 6.68 (2H, s)裂分成了2个宽单峰 δ 6.90 (1H, s), δ 6.68 (1H, s),其代表性峰变化如图2所示。因此确定该化合物在常温状态下存在旋转异构现象。文献曾报道其他木脂素类化合物存在此类现象^[13]。

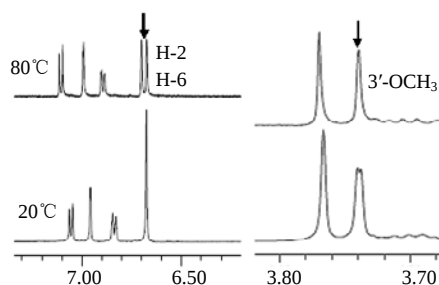


图1 化合物1在20℃和80℃时的部分氢谱

Fig. 1 ^1H -NMR spectra of compound 1 at 20 °C and 80 °C

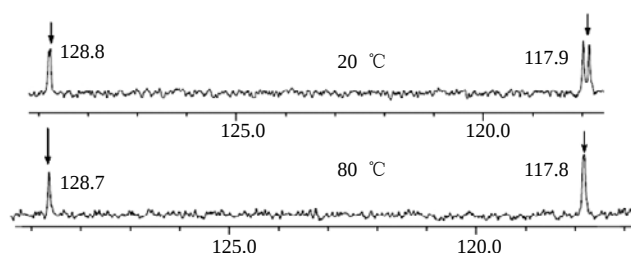


图2 化合物1在20℃和80℃时的部分碳谱

Fig. 2 ^{13}C -NMR spectra of compound 1 at 20 °C and 80 °C

化合物2: 白色粉末(甲醇), ESI-MS在 m/z 521处显示 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 峰,在 m/z 359处给出 $[\text{M}-\text{H}-162]^-$ 峰,提示分子中含有一个六碳糖,结合 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR确定其分子式为 $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_{11}$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 6.97 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2), 3.82 (3H, s, 3-OCH₃), 6.70 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5), 6.87 (1H, dd, J = 2.0, 8.0 Hz, H-6), 4.82 (1H, d, J = 6.5 Hz, H-7), 2.31~2.36 (1H, m, H-8), 3.82~3.86 (1H, overlap, H-9), 3.62~3.65 (1H, overlap, H-9), 6.78 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 3.85 (3H, s, 3'-OCH₃), 7.12 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5'), 6.63 (1H, dd, J = 2.0,

8.0 Hz, H-6'), 2.91 (1H, dd, J = 5, 13.5 Hz, Ha-7'), 2.50 (1H, dd, J = 11.5, 13.5 Hz, Hb-7'), 2.66~2.74 (1H, m, H-8'), 3.99 (1H, dd, J = 6.5, 8.5 Hz, H-9a'), 3.73 (1H, dd, J = 6.5, 8.5 Hz, H-9b'), 4.86 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-1''), 3.43~3.45 (1H, overlap, H-2''), 3.41~3.44 (1H, overlap, H-3''), 3.37~3.41 (1H, overlap, H-4''), 3.37~3.41 (1H, overlap, H-4''), 3.82~3.86 (1H, overlap, H-6''), 3.65~3.69 (1H, overlap); ^{13}C -NMR (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 134.0 (C-1), 111.9 (C-2), 149.5 (C-3), 56.9 (MeO-3), 147.8 (C-4), 116.7 (C-5), 120.1 (C-6), 84.4 (C-7), 54.6 (C-8), 61.0 (C-9), 140.9 (C-1'), 114.0 (C-2'), 151.4 (C-3'), 57.3 (MeO-3'), 146.4 (C-4'), 118.5 (C-5'), 122.7 (C-6'), 33.1 (C-7'), 44.3 (C-8'), 74.2 (C-9'), 103.5 (C-1''), 75.5 (C-2''), 78.4 (C-3''), 71.9 (C-4''), 78.7 (C-5''), 63.1 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[14],故鉴定化合物2为落叶松脂素4'-O- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物3: 白色片状结晶(甲醇), ESI-MS在 m/z 523处显示 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 峰,在 m/z 361处给出 $[\text{M}-\text{H}-162]^-$ 峰,提示分子中含有一个六碳糖,结合 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR确定其分子式为 $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{O}_{11}$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 6.68 (1H, d, J = 1.2 Hz, H-2), 6.95 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 6.62 (1H, dd, J = 1.2, 8.0 Hz, H-6), 2.47~2.57 (2H, overlap, H-7), 1.82~1.85 (1H, m, H-8), 3.30~3.40 (2H, overlap, H-9), 3.68 (3H, s, 3-OCH₃), 6.62 (1H, d, J = 1.2 Hz, H-2'), 6.63 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5'), 6.51 (1H, dd, J = 1.2, 8.0 Hz, H-6'), 2.47~2.57 (2H, overlap, H-7'), 1.82~1.85 (1H, m, H-8'), 3.30~3.40 (2H, overlap, H-9'), 3.68 (3H, s, 3'-OCH₃), 4.83 (1H, d, J = 7.2 Hz, H-1''), 3.20~3.25 (3H, overlap, H-2'', 3'', 5''), 3.12~3.18 (1H, m, H-4''), 3.62~3.64 (1H, m, H-6''), 3.41~3.47 (1H, m, H-6''); ^{13}C -NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 135.2 (C-1), 113.1 (C-2), 148.6 (C-3), 144.6 (C-4), 115.1 (C-5), 121.1 (C-6), 33.8 (C-7), 42.5 (C-8), 60.2 (C-9), 55.5 (3-OCH₃), 132.2 (C-1'), 112.9 (C-2'), 147.2 (C-3'), 144.3 (C-4'), 115.1 (C-5'), 120.9 (C-6'), 33.8 (C-7'), 42.4 (C-8'), 60.2 (C-9'), 55.5 (3'-OCH₃), 100.0 (C-1''), 73.2 (C-2''), 76.9 (C-3''), 69.7 (C-4''), 77.0 (C-5''), 60.7 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[15],故鉴定化合物3为(-)-secoisolariciresinol 4-O- β -D-glucopyranoside。

化合物4: 黄色无定形粉末(甲醇), ESI-MS

在 m/z 287 处给出 $[M-H]^-$ 峰, 结合 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 确定其分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_6$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 12.17 (1H, s, 5-OH), 10.77 (1H, br s, 7-OH), 9.06 (1H, s, 4'-OH), 9.01 (1H, s, 3'-OH), 6.87 (1H, br s, H-2'), 6.74 (2H, m, H-5', 6'), 5.88 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-6), 5.85 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-8), 5.36 (1H, dd, $J = 3.0$, 12.6 Hz, H-2), 3.18 (1H, dd, $J = 12.6$, 17.4 Hz, H_a -3), 2.63 (1H, dd, $J = 3.0$, 17.4 Hz, H_b -3); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 78.4 (C-2), 42.1 (C-3), 196.3 (C-4), 163.4 (C-5), 94.9 (C-6), 166.6 (C-7), 95.7 (C-8), 162.9 (C-9), 101.8 (C-10), 129.4 (C-1'), 114.3 (C-2'), 145.7 (C-3'), 145.2 (C-4'), 115.3 (C-5'), 117.9 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[16-17], 故鉴定化合物 4 为北美圣草素。

化合物 5: 浅黄色无定形粉末 (甲醇); ESI-MS 在 m/z 449 处给出 $[M-H]^-$ 峰, 在 m/z 287 处给出 $[M-H-162]^-$ 峰, 提示分子中含有一个六碳糖, 结合 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 确定其分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 12.07 (1H, s, 5-OH), 9.07 (1H, br s, 4'-OH), 6.88 (1H, s, H-2'), 6.74~6.75 (2H, overlap, H-5', 6'), 6.15 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-8), 6.13 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-6), 5.43 (1H, dd, $J = 3.6$, 12.8 Hz, H-2), 3.25~3.28 (1H, overlap, H_a -3), 2.69~2.76 (1H, m, H_b -3), 4.98 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1''), 3.14~3.68 (6H, Sugar-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 78.7 (C-2), 42.2 (C-3), 197.2 (C-4), 162.9 (C-5), 96.4 (C-6), 165.2 (C-7), 95.4 (C-8), 162.7 (C-9), 103.3 (C-10), 129.2 (C-1'), 114.4 (C-2'), 145.8 (C-3'), 145.2 (C-4'), 115.3 (C-5'), 118.1 (C-6'), 99.6 (C-1''), 73.0 (C-2''), 76.3 (C-3''), 69.5 (C-4''), 77.1 (C-5''), 60.6 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[18], 鉴定化合物 5 为 eriodictyol 7-O- β -D-glucopyranoside。

化合物 6: 浅黄色针晶 (甲醇), ESI-MS 在 m/z 595 处给出 $[M-H]^-$ 峰, 结合 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 确定其分子式为 $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{O}_{15}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 6.78~6.88 (3H, overlap, H-2', 5', 6'), 6.10 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-8), 6.08 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-6), 5.41 (1H, dd, $J = 2.5$, 12.6 Hz), 5.14 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, Glc-C-1), 5.10 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, Rha-C-1), 3.16~3.72 (10H, Sugar-H), 2.69~2.77 (2H, m, H-3), 1.15 (3H, d, $J = 6.0$ Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 79.1 (C-2), 42.7 (C-3), 197.7 (C-4),

163.4 (C-5), 96.7 (C-6), 165.2 (C-7), 95.6 (C-8), 163.4 (C-9), 103.8 (C-10), 129.7 (C-1'), 114.9 (C-2'), 145.7 (C-3'), 146.3 (C-4'), 115.9 (C-5'), 118.6 (C-6'), 97.8 (Glc-C-1), 79.2 (Glc-C-2), 77.5 (Glc-C-3), 70.9 (Glc-C-4), 76.6 (Glc-C-5), 60.9 (Glc-C-6), 100.9 (Rha-C-1), 70.9 (Rha-C-2), 70.1 (Rha-C-3), 72.3 (Rha-C-4), 68.8 (Rha-C-5), 18.6 (Rha-C-6)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 6 为新北美圣草苷。

化合物 7: 浅黄色粉末 (甲醇), ESI-MS 在 m/z 579 处给出 $[M-H]^-$ 峰, 结合 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 确定其分子式为 $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{O}_{14}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 7.32 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.79 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.10 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-8), 6.08 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-6), 5.47 (1H, dd, $J = 2.8$, 12.6 Hz, H-2), 5.14 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, Rha-C-1), 5.09 (1H, d, $J = 8$ Hz, Glc-C-1), 3.10~3.71 (10H, Sugar-H), 2.67~2.75 (2H, m, H-3), 1.13~1.15 (3H, m, H-3); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 78.8 (C-2), 42.8 (C-3), 197.3 (C-4), 162.9 (C-5), 96.3 (C-6), 164.7 (C-7), 95.1 (C-8), 162.7 (C-9), 103.3 (C-10), 128.6 (C-1'), 128.5 (C-2', 6'), 157.8 (C-4'), 115.2 (C-3', 5'), 100.3 (Glc-C-1), 77.1 (Glc-C-2), 76.8 (Glc-C-3), 69.5 (Glc-C-4), 76.1 (Glc-C-5), 60.4 (Glc-C-6), 97.3 (Rha-C-1), 70.4 (Rha-C-2), 70.3 (Rha-C-3), 71.8 (Rha-C-4), 68.2 (Rha-C-5), 18.0 (Rha-C-6)。以上数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物 7 为柚皮苷。

化合物 8: 浅黄色无定形粉末 (甲醇), ESI-MS 在 m/z 285 处给出 $[M-H]^-$ 峰, 结合 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 确定其分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 12.97 (1H, s, 5-OH), 10.79 (1H, br s, 7-OH), 7.44 (1H, dd, $J = 2.4$, 8.4 Hz, H-6'), 7.40 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2'), 6.88 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.67 (1H, s, H-3), 6.44 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-8), 6.19 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 163.9 (C-2), 102.8 (C-3), 181.6 (C-4), 157.3 (C-5), 98.8 (C-6), 164.1 (C-7), 93.8 (C-8), 161.4 (C-9), 103.7 (C-10), 121.5 (C-1'), 113.3 (C-2'), 145.7 (C-3'), 149.7 (C-4'), 116.0 (C-5'), 119.0 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 8 为木犀草素。

化合物 9: 黄色无定形粉末 (甲醇), ESI-MS

在 m/z 447 处给出 $[M-H]^-$ 峰, 在 m/z 285 处给出 $[M-H-162]^-$ 峰, 提示分子中含有一个六碳糖, 结合 1H -NMR、 ^{13}C -NMR 确定其分子式为 $C_{21}H_{20}O_{11}$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.43 (1H, dd, $J = 2.0, 8.0$ Hz, H-6'), 7.41 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.87 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.77 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.43 (1H, d, $J = 28.0$ Hz, H-6), 6.73 (1H, s, H-3), 5.07 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-1''), 3.14~3.72 (6H, Sugar-H); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 164.5 (C-2), 103.0 (C-3), 181.8 (C-4), 161.1 (C-5), 99.5 (C-6), 162.9 (C-7), 94.7 (C-8), 156.9 (C-9), 105.3 (C-10), 120.9 (C-1'), 113.3 (C-2'), 145.9 (C-3'), 150.5 (C-4'), 115.9 (C-5'), 119.2 (C-6'), 99.9 (C-1''), 73.1 (C-2''), 76.4 (C-3''), 70.8 (C-4''), 82.0 (C-5''), 60.6 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **9** 为木犀草素 7-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **10**: 黄色无定形粉末 (甲醇); ESI-MS 在 m/z 447 处给出 $[M-H]^-$ 峰, 在 m/z 357 处给出 $[M-H-90]^-$ 峰, m/z 327 处给出 $[M-H-120]^-$ 峰, 提示该化合物为一个碳苷, 结合 1H -NMR、 ^{13}C -NMR 确定其分子式为 $C_{21}H_{20}O_{11}$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.52 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-6'), 7.46 (1H, br s, H-2'), 6.85 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-5'), 6.62 (1H, s, H-3), 6.24 (1H, s, H-6), 4.68 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, H-1''), 3.14~3.86 (6H, Sugar-H); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 164.0 (C-2), 102.3 (C-3), 181.9 (C-4), 160.4 (C-5), 98.2 (C-6), 163.0 (C-7), 104.6 (C-8), 156.0 (C-9), 103.9 (C-10), 121.8 (C-1'), 114.0 (C-2'), 145.9 (C-3'), 149.8 (C-4'), 115.7 (C-5'), 119.3 (C-6'), 73.4 (C-1''), 70.8 (C-2''), 78.8 (C-3''), 70.8 (C-4''), 82.0 (C-5''), 61.6 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[21], 故鉴定化合物 **10** 为木犀草素 8-C- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **11**: 浅黄色无定形粉末 (甲醇), ESI-MS 在 m/z 241 处显示 $[M-H]^-$ 峰, 结合 1H -NMR、 ^{13}C -NMR 确定其分子式为 $C_{15}H_{14}O_3$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.27~7.28 (4H, overlap, H-2, 3, 5, 6), 7.76 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-6'), 7.18 (1H, dd, $J = 4.0, 8.4$ Hz, H-4), 6.31 (1H, dd, $J = 2.0, 8.8$ Hz, H-5'), 6.18 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-3'), 3.27 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H- α), 2.92 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H- β); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 141.0 (C-1), 128.2 (C-2), 128.3 (C-3), 125.8 (C-4), 128.3 (C-5), 128.2 (C-6), 38.9

(C- α), 29.8 (C- β), 203.0 (C=O), 111.9 (C-1'), 164.3 (C-2'), 102.4 (C-3'), 164.3 (C-4'), 108.6 (C-5'), 132.8 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[22], 故鉴定化合物 **11** 为 2',4'-二羟基二氢查耳酮。

化合物 **12**: 浅黄色粉末 (甲醇), ESI-MS 在 m/z 287 处给出 $[M-H]^-$ 峰, 结合 1H -NMR、 ^{13}C -NMR 确定其分子式为 $C_{12}H_6O_8$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.13 (1H, d, $J = 5.6$ Hz, H-6), 6.43 (1H, d, $J = 5.6$ Hz, H-5), 2.37 (3H, s, -CH₃), 4.74 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1'), 3.62~3.66 (1H, m, H_a-6'), 3.40~3.45 (1H, m, H_b-6'), 3.01~3.20 (4H, m, H-2'-H-5'); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 161.30 (C-2), 141.8 (C-3), 174.2 (C-4), 116.2 (C-5), 155.7 (C-6), 103.6 (C-1''), 73.9 (C-2''), 76.35 (C-3''), 69.6 (C-4''), 77.3 (C-5''), 60.9 (C-6''), 15.2 (-CH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[23], 故鉴定化合物 **12** 为麦芽酚 3-O- β -D-葡萄糖苷。其 1H -NMR、 ^{13}C -NMR 数据根据 COSY、HSQC 及 HMBC 等二维核磁共振谱予以归属。

化合物 **13**: 白色片状结晶 (丙酮), Liebermann-Burchard 反应阳性。 1H -NMR (500 MHz, CD₃OD₃) δ : 0.72 (3H, s, H-18), 1.05 (3H, s, H-19), 0.95 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-21), 0.84 (3H, overlap, H-27), 0.83 (3H, overlap, H-26), 0.85 (3H, overlap, H-29); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD₃OD₃) δ : 38.2 (C-1), 32.5 (C-2), 71.7 (C-3), 42.3 (C-4), 142.4 (C-5), 121.5 (C-6), 32.6 (C-7), 32.8 (C-8), 51.2 (C-9), 37.3 (C-10), 21.8 (C-11), 40.6 (C-12), 43.1 (C-13), 57.7 (C-14), 24.9 (C-15), 28.9 (C-16), 56.9 (C-17), 12.3 (C-18), 20.0 (C-19), 36.9 (C-20), 19.2 (C-21), 34.7 (C-22), 26.9 (C-23), 46.7 (C-24), 29.3 (C-25), 19.3 (C-26), 19.7 (C-27), 23.8 (C-28), 12.2 (C-29)。以上数据与文献报道基本一致^[24], 故鉴定化合物 **13** 为 β -谷甾醇。

化合物 **14**: 白色粉末 (甲醇), Liebermann-Burchard 反应呈阳性, 与 β -胡萝卜素对照品共薄层具有相同的 R_f 值, 且与 β -胡萝卜素对照品混合点样展开为一个点, 故鉴定化合物 **14** 为 β -胡萝卜素。

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2005.
- [2] Wong R W, Rabie B, Bendeus M, et al. The effects of *Rhizoma Curculiginis* and *Rhizoma Drynariae* extracts on bones [J]. *Chin Med*, 2007, 19(2): 13-19.

- [3] Wong R W, Rabie A B. Systemic effect of crude extract from rhizome of *Drynaria fortunei* on bone formation in mice [J]. *Phytother Res*, 2006, 20(4): 313-315.
- [4] 孙庆顺, 李慕勤, 刘正. 骨碎补复合材料对牙槽骨缺损修复的实验研究 [J]. 黑龙江医药科学, 2009, 32(4): 11-12.
- [5] 汪伟光, 曹永国, 付立卓, 等. 碎米花杜鹃的化学成分及其对小鼠免疫细胞影响的研究 [J]. 中草药, 2010, 41(1): 19-23.
- [6] 周铜水, 周荣汉. 槲蕨根茎脂溶性成分的研究 [J]. 中草药, 1994, 25(4): 175-178.
- [7] Wang X L, Wang N L, Zhang Y, et al. Effects of eleven flavonoids from the osteoprotective fraction of *Drynaria fortunei* (Kunze) J. Sm. on osteoblastic proliferation using an osteoblast-like cell line [J]. *Chem Pharm Bull*, 2008, 56(1): 46-51.
- [8] Li F, Meng F, Xiong Z, et al. Stimulative activity of *Drynaria fortunei* (Kunze) J. Sm. extracts and two of its flavonoids on the proliferation of osteoblastic like cells [J]. *Pharmazie*, 2006, 61(11): 962-965.
- [9] 吴新安, 赵毅民. 骨碎补化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2005, 30(6): 443-444.
- [10] 高颖, 王新峦, 王乃利, 等. 骨碎补中的化学成分 [J]. 中国药物化学杂志, 2008, 18(4): 284-287.
- [11] 王新峦, 王乃利, 黄文秀, 等. 骨碎补中的苯丙素类成分及其对 UMR 106 细胞增殖作用的影响 [J]. 沈阳药科大学学报, 2008, 25(1): 24-29.
- [12] Jiang J S, Feng Z M, Wang Y H, et al. New phenolics from the roots of *Symplocos caudata* WALL [J]. *Chem Pharm Bull*, 2005, 53(1): 110-113.
- [13] Rezende K R, Kato M J. Dibenzylbutane and aryl-tetralone lignans from seeds of *Virola sebifera* [J]. *Phytochemistry*, 2002, 61(4): 427-432.
- [14] Shoeb M, Jaspars M, MacManus S M, et al. Epoxyignans from the seeds of *Centaurea cyanus* (Asteraceae) [J]. *Biochem Syst Ecol*, 2004, 32(12): 1201-1204.
- [15] Yuan Z, Tezuka Y, Fan W, et al. Constituents of the underground parts of *Glehnia littoralis* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2002, 50(1): 73-77.
- [16] Moretti C, Sauvain M, Lavaud C, et al. A novel anti-protozoal aminosteroid from *saracha punctata* [J]. *J Nat Prod*, 1998, 61(11): 1390-1393.
- [17] Wagner H, Chari V M, Sonnenbichler J. Carbon-13 NMR spectra of naturally occurring flavonoids [J]. *Tetrahedron Lett*, 1976, 17(21): 1799-1802.
- [18] Roemmelt S, Zimmermann N, Rademacher W, et al. Formation of novel flavonoids in apple (*Malus domestica*) treated with the 2-oxoglutarate-dependent dioxygenase inhibitor prohexadione-Ca [J]. *Phytochemistry*, 2003, 64(3): 709-716.
- [19] 刘莹, 李喜凤, 刘艾林, 等. 细皱香薷叶的化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(9): 1356-1359.
- [20] Shi S Y, Zhao Y, Zhou H H, et al. Identification of antioxidants from *Taraxacum mongolicum* by high-performance liquid chromatography-diode array detection-radical-scavenging detection-electrospray ionization mass spectrometry and nuclear magnetic resonance experiments [J]. *J Chromatogr A*, 2008, 1209(1-2): 145-152.
- [21] Wang R F, Yang X W, Ma C M, et al. Trollioside, a new compound from the flowers of *Trollius chinensis* [J]. *J Asian Nat Pro Res*, 2004, 6(2): 139-144.
- [22] 确生, 张岩松, 赵玉英. 藏药镰形棘豆的化学成分研究 [J]. 中草药, 2007, 38(10): 1458-1460.
- [23] Yayli N, Seymen H, Baltaci C. Flavone C-glycosides from *Scleranthus uncinatus* [J]. *Phytochemistry*, 2001, 58(4): 607-610.
- [24] Kovganko N V, Kashkan Z N, Borisov E V. ¹³C-NMR spectra of functionally substituted 3-β-chloroderivatives of cholesterol and β-sitosterol [J]. *Chem Nat Compd*, 2001, 36(6): 595-598.