

大花红景天黄酮类化学成分研究

倪付勇^{1,2,3}, 谢雪^{1,2,3}, 刘露^{1,2,3}, 赵祎武^{1,2,3}, 黄文哲^{1,2,3}, 王振中^{1,2,3}, 萧伟^{1,2,3*}

1. 江苏康缘药业股份有限公司, 江苏 连云港 222000

2. 中药制药过程新技术国家重点实验室, 江苏 连云港 222000

3. 中药提取精制新技术重点研究室, 江苏 连云港 222000

摘要: 目的 研究大花红景天 *Rhodiola crenulata* 干燥根及根茎的化学成分。方法 利用反复硅胶柱色谱、中压柱色谱等方法分离纯化; 采用 ESI-MS、¹H-NMR、¹³C-NMR 等现代波谱技术进行结构鉴定。结果 从大花红景天醋酸乙酯部位分离得到 14 个化合物, 分别鉴定为 3,5-二羟基-3',4',7-三甲氧基黄酮 (1)、3,5,7,3'-四羟基黄酮 (2)、5,4'-二羟基-7,3'-二甲氧基黄酮 (3)、山柰酚 (4)、山柰酚-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (5)、山柰酚-3-O-α-L-吡喃鼠李糖苷 (6)、小麦黄素 (7)、小麦黄素-7-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (8)、槲皮素 (9)、槲皮素-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (10)、槲皮素-3-O-α-L-吡喃鼠李糖苷 (11)、草质素-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (12)、草质素-7-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (13)、草质素-7-O-α-L-吡喃鼠李糖苷 (14)。结论 化合物 1~3 为首次从红景天属植物中分离得到, 5~6、8、10~13 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 大花红景天; 3,5-二羟基-3',4',7-三甲氧基黄酮; 3,5,7,3'-四羟基黄酮; 5,4'-二羟基-7,3'-二甲氧基黄酮; 槲皮素-3-O-α-L-吡喃鼠李糖苷

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2016)02-0214-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2016.02.006

Flavonoids from roots and rhizomes of *Rhodiola crenulata*

NI Fu-yong^{1,2,3}, XIE Xue^{1,2,3}, LIU Lu^{1,2,3}, ZHAO Yi-wu^{1,2,3}, HUANG Wen-zhe^{1,2,3}, WANG Zhen-zhong^{1,2,3}, XIAO Wei^{1,2,3}

1. Jiangsu Kanion Pharmaceutical Co., Ltd., Lianyungang 222000, China

2. State Key Laboratory of New-tech for Chinese Medicine Pharmaceutical Process, Lianyungang 222000, China

3. The Key Laboratory for the New Technique Research of TCM Extraction and Purification, Lianyungang 222000, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the roots and rhizomes of *Rhodiola crenulata*. **Methods** The chemical constituents were isolated by repeated silica gel chromatography and medium pressure column chromatography. Their structures were identified by various spectroscopic data including ESI-MS, ¹H-NMR, and ¹³C-NMR data. **Results** Fourteen compounds were isolated from the ethyl acetate fractions of *R. crenulata* including 3,5-dihydroxy-3',4',7-trimethoxyflavone (1), 3,5,7,3'-tetrahydroxyflavone (2), 5,4'-dihydroxy-7,3'-dimethoxyflavone (3), kaempferol (4), kaempferol-3-O-β-D-glucopyranoside (5), kaempferol-3-O-α-L-rhamnopyranoside (6), tricin (7), tricin-7-O-β-D-glucopyranoside (8), quercetin (9), quercetin-3-O-β-D-glucopyranoside (10), quercetin-3-O-α-L-rhamnopyranoside (11), herbacetin-3-O-β-D-glucopyranoside (12), herbacetin-7-O-β-D-glucopyranoside (13), and herbacetin-7-O-α-L-rhamnoside (14). **Conclusion** Compounds 1—3 are isolated from the plants in *Rhodiola* L. for the first time, compounds 5—6, 8, 10—13 are obtained from this plant for the first time.

Key words: *Rhodiola crenulata* (HK. f. et Thoms.) H. Ohba; 3,5-dihydroxy-3',4',7-trimethoxyflavone; 3,5,7,3'-tetrahydroxyflavone; 5,4'-dihydroxy-7,3'-dimethoxyflavone; quercetin-3-O-α-L-rhamnopyranoside

大花红景天 *Rhodiola crenulata* (HK. f. et Thoms.) H. Ohba 为景天科 (Crossulaceae) 红景天属 *Rhodiola* L. 多年生草本植物的干燥根及根茎。

主要产于西藏、四川等省, 是常用藏药“索罗玛布”的主要来源^[1]。红景天属植物具有滋补强壮、消除疲劳、抵御寒冷等功效, 被誉为“高原人参”“雪

收稿日期: 2015-04-09

基金项目: 科技部重大新药创制: 现代中药创新集群与数字制药技术平台 (2013ZX09402203)

作者简介: 倪付勇, 男, 助理研究员, 从事天然产物化学研究。Tel: (0518)81152323 E-mail: nifuyong163@163.com

*通信作者 萧伟, 男, 研究员级高级工程师, 博士, 研究方向为中药新药的研究与开发。

山仙草”的天然珍贵药用植物,具有抗肿瘤^[2]、抗糖尿病^[3]、保护心血管系统^[4]、抗疲劳^[5]、抗氧化^[6]、保肝^[7]、保护心肌、增强免疫力等药理作用;另外,除文献报道^[8-9]红景天总苷及其醇粗提物具有抗衰老作用外,大花红景天多糖也具有显著的抗衰老作用^[10]。红景天属的化学成分主要有木脂素类^[3]、萜类^[11]、黄酮及苷类^[12]等,其中红景天苷及酪醇是红景天的主要活性成分,因其产地及种类不同,而造成其化学成分也不同。因此,为研究大花红景天的药效物质基础,从大花红景天醋酸乙酯及正丁醇部位分离得到 14 个黄酮类化合物,分别鉴定为 3,5-二羟基-3',4',7-三甲氧基黄酮(3,5-dihydroxy-3',4',7-trimethoxyflavone, **1**)、3,5,7,3'-四羟基黄酮(3,5,7,3'-tetrahydroxyflavone, **2**)、5,4'-二羟基-7,3'-二甲氧基黄酮(5,4'-dihydroxy-7,3'-dimethoxyflavone, **3**)、山柰酚(kaempferol, **4**)、山柰酚-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(kaempferol-3-O-β-D-glucopyranoside, **5**)、山柰酚-3-O-α-L-吡喃鼠李糖苷(kaempferol-3-O-α-L-rhamnopyranoside, **6**)、小麦黄素(tricin, **7**)、小麦黄素-7-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(tricin-7-O-β-D-glucopyranoside, **8**)、槲皮素(quercetin, **9**)、槲皮素-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(quercetin-3-O-β-D-glucopyranoside, **10**)、槲皮素-3-O-α-L-吡喃鼠李糖苷(quercetin-3-O-α-L-rhamnopyranoside, **11**)、草质素-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(herbacetin-3-O-β-D-glucopyranoside, **12**)、草质素-7-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(herbacetin-7-O-β-D-glucopyranoside, **13**)、草质素-7-O-α-L-吡喃鼠李糖苷(herbacetin-7-O-α-L-rhamnoside, **14**)。化合物 **1**~**3** 为首次从红景天属植物中分离得到,化合物 **5**~**6**、**8**、**10**~**13** 为首次从该植物中分离得到。

1 材料和仪器

Reveleris 中低压制备色谱仪(美国 GRACE 公司),配四元泵、UV、ELSD 检测器,制备柱(250 mm×21.2 mm, 自制); Bruker-AV-400 型核磁共振光谱仪(瑞士 Bruker 公司); AE 240 电子分析天平(瑞士 Mettler 公司); Agilent 1290-6538 液质联用仪(美国 Agilent 公司); XT 5 显微熔点测定仪(北京科仪电光仪器厂); ZF-7 型三用紫外分析仪(上海嘉腾科技有限公司); YMC-C₁₈, 粒径 50 μm(日本 YMC 公司); Sephadex LH-20(Pharmacia 公司); 柱色谱硅胶(200~300 目,青岛海洋化工厂); 95% 乙醇(食用级,连云港长和酒业有限公司); 水(三

蒸水,自制); 甲醇(色谱纯, Oceanpak, 瑞典), 石油醚、二氯甲烷、醋酸乙酯、甲醇均为分析纯试剂(南京化学试剂有限公司)。

大花红景天 *Rhodiola Crenulatae Radix* 药材于 2013 年 6 月购自安徽亳州药材市场(产地:四川),经南京中医药大学吴启南教授鉴定为大花红景天 *Rhodiola crenulata* (HK. f. et Thoms.) H. Ohba 干燥的根及根茎,标本(20130601)保存于江苏康缘药业股份有限公司标本室。

2 提取与分离

取大花红景天 10.0 kg,以 8 倍量 75%乙醇回流提取 3 次,每次 2 h,提取液浓缩,得流浸膏 7 L,将其混悬于水中,依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取,分别得到石油醚部位(156 g)、醋酸乙酯部位(286 g)、正丁醇部位(273 g)。醋酸乙酯萃取物经硅胶柱色谱,二氯甲烷-甲醇(100:0→0:100)梯度洗脱, TLC 检识合并得到 6 个流分(Fr. 1~6)。Fr. 2 经硅胶柱色谱,二氯甲烷-甲醇(100:1→10:1)梯度洗脱,再经 Sephadex LH-20 柱色谱,以二氯甲烷-甲醇(1:1)洗脱纯化,得到化合物 **1**(11 mg)、**4**(20 mg)、**6**(18 mg)、**7**(15 mg)、**8**(13 mg); Fr. 3 经硅胶柱,二氯甲烷-甲醇(10:1→1:1)梯度洗脱,再经 Sephadex LH-20 柱色谱,以二氯甲烷-甲醇(1:1)洗脱纯化,得到化合物 **9**(16 mg)、**12**(17 mg); Fr. 4 经硅胶柱色谱,二氯甲烷-甲醇(6:1→1:1)梯度洗脱,再经 Sephadex LH-20 柱色谱,以二氯甲烷-甲醇(1:1)洗脱纯化,得到化合物 **3**(9 mg)、**5**(15 mg)、**10**(12 mg); Fr. 5 经硅胶柱色谱,二氯甲烷-甲醇(10:1→1:1)梯度洗脱,再经反相 ODS 柱色谱以甲醇水(8:1→0:1)梯度洗脱,重结晶得到化合物 **13**(25 mg); Fr. 6 经硅胶柱色谱,二氯甲烷-甲醇(10:1→1:1)梯度洗脱,再经反相 ODS 柱色谱,以甲醇-水(5:1→0:1)梯度洗脱,最后经 Sephadex LH-20 柱色谱,以二氯甲烷-甲醇(1:1)洗脱纯化,得到化合物 **2**(10 mg)、**11**(16 mg)、**14**(21 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 345 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 3.82, 3.87, 3.87 (9H, s, 3×-OCH₃), 6.37 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-6), 6.78 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-8), 6.98 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 7.63 (1H, dd, J = 8.4, 2.0 Hz, H-6'), 7.67 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 9.91 (1H, s, 3-OH), 12.60 (1H, s,

5-OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 55.8, 56.1, 59.8 (3 \times -OCH $_3$), 92.4 (C-8), 97.8 (C-6), 105.1 (C-10), 112.0 (C-5'), 115.6 (C-2'), 120.8 (C-6'), 122.3 (C-1'), 137.9 (C-3), 147.3 (C-2), 147.5 (C-3'), 149.9 (C-4'), 156.2 (C-5), 160.7 (C-9), 165.1 (C-7), 178.0 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **1** 为 3,5-二羟基-3',4',7-三甲氧基黄酮。

化合物 **2**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 287 [M+H] $^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.16 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.45 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.66 (1H, s, H-2'), 6.87 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, H-4'), 7.38 (1H, t, $J = 7.0$ Hz, H-5'), 7.42 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, H-6'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 94.3 (C-6), 98.9 (C-8), 103.3 (C-10), 114.3 (C-2'), 115.9 (C-4'), 117.1 (C-5'), 122.9 (C-3), 130.6 (C-6'), 131.0 (C-1'), 147.3 (C-3'), 147.8 (C-2), 156.1 (C-5), 160.9 (C-9), 164.5 (C-7), 176.0 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **2** 为 3,5,7,3'-四羟基黄酮。

化合物 **3**: 黄色针状结晶 (甲醇), mp 222~224 $^{\circ}\text{C}$, ESI-MS m/z : 315 [M+H] $^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 3.86, 3.89 (6H, s, 2 \times -OCH $_3$), 6.38 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.78 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.92 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.94 (1H, s, H-3), 7.58 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.60 (1H, dd, $J = 2.0, 8.5$ Hz, H-6'), 12.98 (1H, s, 5-OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 56.0 (2 \times -OCH $_3$), 92.3 (C-8), 98.1 (C-6), 103.4 (C-3), 104.8 (C-10), 110.3 (C-2'), 115.9 (C-5'), 120.5 (C-6'), 121.4 (C-1'), 148.1 (C-4'), 150.8 (C-3'), 157.4 (C-9), 161.3 (C-5), 164.0 (C-2), 165.3 (C-7), 182.0 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **3** 为 5,4'-二羟基-7,3'-二甲氧基黄酮。

化合物 **4**: 黄色针状结晶 (甲醇), mp 276~278 $^{\circ}\text{C}$, EI-MS m/z : 286.0 [M] $^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.49 (1H, s, 5-OH), 10.77 (1H, s, 7-OH), 10.12 (1H, s, 3-OH), 9.36 (1H, s, 4'-OH), 8.05 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.45 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.18 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 93.5 (C-8), 98.3 (C-6), 103.2 (C-10), 115.4 (C-3', 5'), 121.6 (C-1'), 129.6 (C-2', 6'), 135.6 (C-3), 146.8 (C-2), 156.3 (C-5), 159.1 (C-4'), 160.7 (C-9), 163.9 (C-7), 175.8 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **4** 为山柰酚。

化合物 **5**: 淡黄色粉末, ESI-MS m/z : 449 [M+H] $^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 5.46 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), 6.22 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.43 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.88 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3', 5'), 8.04 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2', 6'), 10.18 (1H, s, 4'-OH), 10.86 (1H, s, 7-OH), 12.60 (1H, s, 5-OH), 3.08~3.58 (6H, m, Glc-H-2''~6''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 93.6 (C-8), 98.6 (C-6), 104.0 (C-10), 115.0 (C-3', C-5'), 120.7 (C-1'), 130.8 (C-2', C-6'), 133.2 (C-3), 156.2 (C-2), 156.5 (C-9), 159.9 (C-4'), 161.2 (C-5), 164.0 (C-7), 177.4 (C-4), 60.8 (Glc-C-6''), 69.9 (Glc-C-4''), 74.2 (Glc-C-2''), 76.4 (Glc-C-3''), 77.4 (Glc-C-5''), 100.8 (Glc-C-1'')。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **5** 为山柰酚-3-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **6**: 黄色针晶 (甲醇), mp 210~212 $^{\circ}\text{C}$, ESI-MS m/z : 433 [M+H] $^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD $_3$ OD) δ : 6.22 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-8), 6.36 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.93 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-3', 5'), 7.78 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2', 6'), 12.62 (1H, s, 5-OH), Rha: 1.23 (3H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6''), 3.42~4.04 (4H, m, H-2''~5''), 5.38 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-1''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD $_3$ OD) δ : 94.8 (C-8), 99.9 (C-6), 105.9 (C-10), 116.5 (C-3', 5'), 122.9 (C-1'), 131.9 (C-2', 6'), 136.3 (C-3), 158.9 (C-9), 159.3 (C-2), 161.8 (C-4'), 163.0 (C-5), 166.3 (C-7), 179.5 (C-4), Rha: 17.7 (C-6''), 71.9 (C-5''), 72.4 (C-3''), 73.0 (C-2''), 73.9 (C-4''), 103.4 (C-1'')。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **6** 为山柰酚-3-*O*- α -*L*-吡喃鼠李糖苷。

化合物 **7**: 淡黄色针晶 (甲醇), mp 289~291 $^{\circ}\text{C}$, ESI-MS m/z : 353.0 [M+Na] $^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.90 (1H, s, 5-OH), 7.32 (2H, s, H-2', 6'), 6.98 (1H, s, H-3), 6.56 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 3.89 (6H, s, 3', 5'-OCH $_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 56.3 (2-OCH $_3$), 94.2 (C-8), 98.6 (C-6), 103.6 (C-3), 103.7 (C-10), 104.3 (2', 6'), 120.4 (C-1'), 139.8 (C-4'), 148.2 (C-3', 5'), 157.1 (C-5), 161.4 (C-9), 163.7 (C-2), 164.2 (C-7), 181.6 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **7** 为小麦黄素。

化合物 **8**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 493 [M+H] $^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 3.89 (6H, s,

2×-OCH₃), 5.05 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1''), 6.46 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8a), 6.93 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8b), 7.05 (1H, s, H-3), 7.36 (2H, s, H-2', 6'); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 56.3 (2×-OCH₃), 95.4 (C-8), 99.5 (C-6), 103.7 (C-3), 104.5 (C-2', 6'), 105.5 (C-10), 120.2 (C-1'), 140.2 (C-5), 148.2 (C-3', 5'), 156.8 (C-9), 161.1 (C-7), 162.9 (C-4'), 164.1 (C-2), 181.9 (C-4), Glc: 60.6 (C-6''), 69.6 (C-4''), 73.2 (C-2''), 76.6 (C-5''), 77.2 (C-3''), 100.1 (C-1''). 以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **8** 为小麦黄素-7-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **9**: 淡黄色粉末。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.68 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-2'), 7.55 (1H, dd, $J = 8.5, 2.6$ Hz, H-6'), 6.89 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.41 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.19 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-6); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 93.3 (C-6'), 98.2 (C-8), 115.0 (C-2'), 115.6 (C-5'), 103.0 (C-10), 119.9 (C-6'), 121.9 (C-1'), 135.7 (C-3), 145.0 (C-3'), 146.8 (C-2), 147.7 (C-4'), 156.1 (C-5), 160.7 (C-9), 163.8 (C-7), 175.8 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **9** 为槲皮素。

化合物 **10**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 465 [M+H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 6.19 (1H, s, H-6), 6.37 (1H, s, H-8), 6.86 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5'), 7.56 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-6'), 7.72 (1H, s, H-2'), Glc: 3.24~3.75 (6H, m, H-2''~6''), 5.25 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1''); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 94.9 (C-8), 99.9 (C-6), 105.6 (C-10), 115.9 (C-2'), 117.5 (C-5'), 122.0 (C-1'), 123.3 (C-6'), 135.8 (C-3), 145.7 (C-3'), 149.7 (C-4'), 158.5 (C-9), 159.0 (C-2), 163.0 (C-5), 166.1 (C-7), 179.4 (C-4), Glc: 62.6 (C-6''), 71.3 (C-4''), 75.7 (C-2''), 78.1 (C-5''), 78.4 (C-3''), 104.4 (C-1''). 以上数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **10** 为槲皮素-3-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **11**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 449 [M+H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.20 (1H, d, $J = 1.0$ Hz, H-6), 6.38 (1H, d, $J = 1.0$ Hz, H-8), 6.86 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5'), 7.25 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-2'), 7.26 (1H, dd, $J = 8.3, 1.5$ Hz, H-6'), 12.64 (1H, s, 5-OH), Rha: 0.8 (3H, d, $J = 5.0$ Hz, H-6''), 5.23 (1H, d, $J = 5.0$ Hz, H-1''); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 93.8 (C-8), 98.9 (C-6), 104.3 (C-10), 115.5 (C-5'), 115.7 (C-2'), 120.8 (C-6'), 121.2 (C-1'), 134.3 (C-3),

145.3 (C-3'), 148.5 (C-4'), 156.3 (C-2), 156.6 (C-9), 161.4 (C-5), 164.3 (C-7), 177.8 (C-4), Rha: 17.6 (C-6''), 70.1 (C-5''), 70.4 (C-2''), 70.7 (C-3''), 71.2 (C-4''), 101.9 (C-1'')。以上数据与文献报道基本一致^[21], 故鉴定化合物 **11** 为槲皮素-3-*O*- α -*L*-吡喃鼠李糖苷。

化合物 **12**: 黄色粉末。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.29 (1H, s, H-6), 6.89 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3', 5'), 8.12 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2', 6'), 8.70 (1H, s, 8-OH), 10.24 (1H, s, 4'-OH), 10.58 (1H, s, 7-OH), 12.06 (1H, s, 5-OH), Glc: 5.46 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-1''); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 99.0 (C-6), 104.2 (C-10), 121.6 (C-1'), 115.6 (C-3', 5'), 125.3 (C-8), 131.5 (C-2', 6'), 133.4 (C-3), 145.3 (C-2), 153.2 (C-9), 153.6 (C-5), 156.7 (C-7), 160.4 (C-4'), 178.2 (C-4), Glc: 61.3 (C-6''), 70.4 (C-4''), 74.7 (C-2''), 76.9 (C-3''), 77.9 (C-5''), 101.4 (C-1'')。以上数据与文献报道基本一致^[22], 故鉴定化合物 **12** 为草质素-3-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **13**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 477.0 [M-H]⁻。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.63 (1H, s, H-6), 6.95 (2H, d, $J = 9.2$ Hz, H-3', 5'), 8.12 (2H, d, $J = 9.2$ Hz, H-2', 6'), Glc: 5.16 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-1''); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 176.4 (C-4), 151.5 (C-5), 150.4 (C-7), 159.4 (C-4'), 143.5 (C-9), 147.3 (C-2), 135.8 (C-3), 129.6 (C-2', 6'), 121.8 (C-1'), 115.5 (C-3', 5'), 104.6 (C-10), 99.8 (C-6), 97.9 (C-8), Glc: 101.4 (C-1''), 73.2 (C-2''), 75.7 (C-3''), 69.7 (C-4''), 77.2 (C-5''), 60.8 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[23], 故鉴定化合物 **13** 为草质素-7-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **14**: 绿色粉末, ESI-MS m/z : 449.0 [M-H]⁻。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 11.90 (1H, s, 5-OH), 8.16 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2', 6'), 6.97 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-3', 5'), 6.61 (1H, s, H-6); Rha: 5.50 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-1''), 3.50~3.96 (4H, m, H-2''~5''), 1.13 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, H-6''); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 176.4 (C-4), 159.3 (C-4'), 151.6 (C-5), 150.1 (C-7), 147.4 (C-2), 144.5 (C-9), 135.8 (C-3), 129.8 (C-2', 6'), 127.1 (C-8), 121.8 (C-1'), 115.4 (C-3', 5'), 104.5 (C-10), 98.3 (C-6), Rha: 99.4 (C-1''), 71.7 (C-4''), 70.0 (C-3''), 69.9 (C-2'', 5''), 17.9 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[24], 故鉴定化合物 **14** 为草质素-7-*O*- α -*L*-吡喃鼠李糖苷。

参考文献

- [1] 罗达尚. 新修晶珠本草 [M]. 成都: 四川科学技术出版社, 2004.
- [2] Dementeva L A, Iaremenko K V. Effect of a *Rhodiola* extract on the tumor process in an experiment [J]. *Vopr Onkol*, 1987, 33(7): 57-60.
- [3] Kwon Y I, Jang H D, Shetty K. Evaluation of *Rhodiola crenulata* and *Rhodiola rosea* for management of type II diabetes and hypertension [J]. *Asia Pac J Clin Nutr*, 2006, 15(3): 425-432.
- [4] Maimeskulova L A, Maslov L N. The anti-arrhythmic effect of *Rhodiola rosea* and its possible mechanism [J]. *Biull Eksp Biol Med*, 1993, 116(8): 175-176.
- [5] 尤育洲, 刘 慧, 全国辉, 等. 大花红景天对小鼠生化指标的影响 [J]. 毒理学杂志, 2014, 28(4): 304-306.
- [6] 孙芳云, 王金华, 张 斌, 等. 大花红景天的抗氧化性溶血作用研究 [J]. 中药药理与临床, 2006, 22(3/4): 118-120.
- [7] 赵 霞, 赵 茜, 马文军, 等. 大花红景天提取物对 DMF 致小鼠肝损伤的保护作用及其机制研究 [J]. 毒理学杂志, 2011, 25(3): 172-175.
- [8] 苗艳波, 师海波, 孙英莲, 等. 高山红景天总甙的抗衰老作用 [J]. 中药药理与临床, 2004, 20(5): 20-21.
- [9] 任延明, 袁 明, 文绍敦. 狭叶红景天提取物抗衰老的实验研究 [J]. 中国老年学杂志, 2007, 27(9): 855-856.
- [10] 邓国胜, 尹爱武, 田 润, 等. 大花红景天多糖的抗衰老作用 [J]. 中国老年学杂志, 2014, 34(8): 2161-2162.
- [11] Nakamura S, Li X, Matsuda H, *et al.* Bioactive constituents from Chinese natural medicines. XXVI. Chemical structures and hepatoprotective effects of constituents from roots of *Rhodiola sachalinensis* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2007, 55(10): 1505-1511.
- [12] 周 凡, 陈雪梅, 范文玺, 等. 红景天属植物化学成分研究进展 [J]. 中国中医药信息杂志, 2013, 20(7): 108-109.
- [13] 严启新, 谭道鹏, 康 晖, 等. 艾纳香中的黄酮类化学成分 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(5): 86-89.
- [14] 孙 凤, 张 琳, 田景奎, 等. 圆锥铁线莲化学成分的研究 [J]. 中国药学杂志, 2007, 42(2): 102-103.
- [15] 聂春晓, 宋月林, 陈 东, 等. 白木香叶化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2009, 34(7): 858-860.
- [16] 倪付勇, 陈 重, 徐琼明, 等. 高山红景天化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(7): 798-802.
- [17] 蔡玉鑫, 阿依别克·马利克, 肖正华. 罗布麻花化学成分研究 [J]. 中草药, 2007, 38(9): 1306-1307.
- [18] 郑 丹, 张晓琦, 王 英, 等. 滇桂艾纳香地上部分的化学成分 [J]. 中国天然药物, 2007, 5(6): 421-424.
- [19] 陈 龙, 杜力军, 丁 怡, 等. 罗布麻花化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2005, 30(17): 1340-1341.
- [20] 张维库, 张晓琦, 叶文才, 等. 对叶大戟地上部分的化学成分 [J]. 中国药科大学学报, 2007, 38(4): 315-319.
- [21] 谢百波, 许福泉, 李良波, 等. 元宝槭树叶中的黄酮苷 [J]. 云南植物研究, 2005, 27(3): 232-234.
- [22] Morio Y, Hideyuki I, Kyoko M, *et al.* Flavonol glucuronides and C-glucosidic ellagitannins from *Melaleuca squarrosa* [J]. *Phytochemistry*, 2008, 69(18): 3062-3069.
- [23] Taichi O, Kyoko Y, Keiji I. Constituents of *Hibiscus moscheutos* L. I [J]. *Chem Pharm Bull*, 1988, 36(2): 578-581.
- [24] Lee M W, Lee Y A, Park H M, *et al.* Antioxidative phenolic compounds from the roots of *Rhodiola sachalinensis* A. Bor [J]. *Arch Pharm Res*, 2000, 23(5): 455-458.