

东北铁线莲中皂苷类化学成分研究

王洁雪¹, 李秉轲¹, 杨敏¹, 杜琳¹, 陈聪地¹, 杨帆¹, 杨鸿均^{2*}

1. 成都师范学院 化学与生命科学学院功能分子研究所, 四川 成都 611130

2. 西南民族大学化学与环境保护工程学院, 四川 成都 610041

摘要: **目的** 研究东北铁线莲 *Clematis manshurica* 的化学成分。**方法** 采用硅胶柱色谱、凝胶色谱及高压制备色谱等方法对东北铁线莲的三萜皂苷类成分进行分离纯化, 并通过其理化性质及波谱数据对分离得到的化合物进行结构表征。**结果** 从东北铁线莲中共分离得到 10 个齐墩果烷型三萜皂苷类化合物, 分别鉴定为威灵仙皂苷 L (1)、clematichinenoside A (2)、clematochinenoside F (3)、clematernoside A (4)、clematichinenoside B (5)、clematichinenoside C (6)、clematomandshurica saponin B (7)、clematomandshurica saponin D (8)、clematomandshurica saponin C (9)、huzhangoside B (10)。**结论** 化合物 1 为新的三萜皂苷类化合物, 2~6 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 威灵仙; 东北铁线莲; 齐墩果烷型; 三萜皂苷; 威灵仙皂苷 L; clematichinenoside A; clematochinenoside F

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2019)16-3753-07

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2019.16.003

Study on triterpenoid glycosides from roots of *Clematis manshurica*

WANG Jie-xue¹, LI Bing-ke¹, YANG Min¹, DU Lin¹, CHEN Cong-di¹, YANG Fan¹, YANG Hong-jun²

1. College of Chemistry and Life Science, Chengdu Normal University, Chengdu 611130, China

2. College of Chemistry & Environment Protection Engineering, Southwest Minzu University, Chengdu 610041, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the roots of *Clematis manshurica*. **Methods** Ten compounds were separated and purified by silica gel, Sephadex LH-20, and preparative HPLC. The structures were identified by physicochemical properties and spectral analyses. **Results** A total of ten oleanane-type triterpenoid saponins were isolated and identified as clematomandshurica saponin L (1), clematichinenoside A (2), clematochinenoside F (3), clematernoside A (4), clematichinenoside B (5), clematichinenoside C (6), clematomandshurica saponin B (7), clematomandshurica saponin D (8), clematomandshurica saponin C (9), and huzhangoside B (10), respectively. **Conclusion** Compound 1 is a new oleanane-type triterpenoid glycoside, and compounds 2—6 are isolated from this plant for the first time.

Key words: *Clematidis Radix et Rhizoma*; *Clematis manshurica* Rupr.; oleanane-type; triterpenoid saponin; clematomandshurica saponin L; clematichinenoside A; clematochinenoside F

威灵仙 *Clematidis Radix et Rhizoma* 为毛茛科铁线莲属植物威灵仙 *Clematis chinensis* Osbeck、棉团铁线莲 *Clematis hexapetala* Pall. 或东北铁线莲 *Clematis manshurica* Rupr. 的干燥根和根茎。其味辛、咸, 温, 具有祛风湿、通经络的功效。主要用于风湿痹痛、肢体麻木、筋脉拘挛、屈伸不利等症状^[1-4]。

铁线莲属植物共 300 多种, 目前研究主要涉及其中 20 余种^[2], 在化学成分研究方面, 报道的三萜

皂苷已超过 100 种, 同时还有黄酮类、木脂素类、花色苷及生物碱类等, 化学成分极具多样性^[3-6]。三萜皂苷作为铁线莲属植物的主要及活性成分, 一直是研究的热点, 为了进一步开发该药材资源提供依据, 本实验对东北铁线莲三萜皂苷类成分进行系统研究, 共分离得到了 10 个化合物, 分别鉴定为威灵仙皂苷 L (1)、clematichinenoside A (2)、clematochinenoside F (3)、clematernoside A (4)、clematichinenoside B (5)、clematichinenoside C

收稿日期: 2019-04-08

基金项目: 四川省科技厅项目 (2019YJ0440); 四川省教育厅项目 (18ZB0097); 四川省大学生创新创业训练 (201814389068)

作者简介: 王洁雪 (1985—), 女, 硕士, 讲师, 研究方向为天然产物化学与新药研发。Tel: 18208163663 E-mail: 50584033@qq.com

*通信作者 杨鸿均 Tel: 18381013360 E-mail: yanghj@swun.cn

(6)、clematomandshurica saponin B (7)、clematomandshurica saponin D (8)、clematomandshurica saponin C (9)、huzhangoside B (10), 化合物 1 为新的三萜皂苷类化合物, 2~6 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

AB SCIEX Triple TOF 5600+型高分辨质谱仪、Bruker AV 600 型核磁共振波谱仪 (TMS 为内标)、FS-9200T 中压制备色谱仪 (MPLC) (天津博纳艾杰尔科技有限公司)、Waters 2545 半制备型高效液相色谱仪, 配 2487 检测器 (美国 Waters 公司); 柱色谱硅胶、薄层色谱硅胶 (青岛海洋化工厂); 乙腈、甲醇 (色谱纯), 其余试剂为国产分析纯。

实验所用东北铁线莲药材 2018 年 7 月购自黑龙江, 经中国科学院成都生物研究所赵佐成研究员鉴定为东北铁线莲 *Clematis manshurica* Rupr. 的干燥根, 标本 (CN20180712) 保存于成都师范学院化学与生命科学学院标本室。

2 提取与分离

将东北铁线莲 5 kg 加 10 倍体积的 70%乙醇。加热回流提取 3 次, 每次 2 h。将提取液合并, 减压回收至基本无醇味, 再加等体积的水进行分散稀释。滤纸滤过, 滤渣用 10%乙醇水洗 2 次, 合并滤液。将滤液上 AB-8 大孔吸附树脂, 控制体积流量为 10 L/min, 吸附完毕, 用水洗至流出液基本无色, 然后依次用 30%、70%、95%乙醇进行洗脱, 收集各部分洗脱液并回收乙醇, 得到各洗脱部分的粗提取物, 称定质量得 30%乙醇部分 25 g、70%乙醇部分 55 g、95%乙醇部分 22 g。对各段进行薄层色谱 (TLC) 检测, 发现 70%乙醇洗脱部分斑点丰富。将 70%乙醇洗脱部分 (50 g) 用甲醇溶解, 进行硅胶柱色谱分离。二氯甲烷-甲醇-水 (10:1:0.01→1:1:0.01) 洗脱, 用 TLC 对各流分进行检测, 合并相同部分, 得到 Fr. A~E。将 Fr. A (0.8 g) 进行再次硅胶柱色谱, TLC 进行过程监控, 收集主要斑点, 用半制备反相色谱对收集部分再次分离, 流动相为乙腈-水 (55:45), 检测波长为 210 nm, 得到化合物 9 (27 mg); 对具有明显斑点的 Fr. B (1.2 g) 进行再次硅胶柱色谱分离, TLC 进行过程监控, 收集较为单一部分 Fr. B1、B4、B6; 用半制备反相柱色谱分离, 流动相为乙腈-水 (52:48), 得化合物 3 (15 mg)、6 (20 mg)、7 (18 mg), 将 Fr. C (3.5 g) 用常压反相硅胶柱色谱进行再次粗分, 以甲醇-水

(50:50→90:10) 进行梯度洗脱, TLC 过程监控, 得到 3 个 (Fr. C2、C5、C8) 较单一部分, 对得到的每一部分样品再用半制备高效液相进行精制, 流动相为乙腈-水 (45:55), 检测波长为 210 nm, 得到化合物 1 (17 mg)、4 (16 mg)、5 (22 mg)。Fr. F (1.7 g) 再次进行硅胶柱色谱分离, TLC 进行过程检测, 得到 1 个较为单一的组分 Fr. F1, 将 Fr. F1 进行半制备反相色谱分离, 流动相为乙腈-水 (47:53), 检测波长为 210 nm, 收集主要目标化合物, 减压浓缩至干, 甲醇溶解, 滤过, 滤液上 Sephadex LH-20 再次精分, 纯甲醇为洗脱剂, 得到化合物 2 (32 mg)。Fr. E (1.0 g) 再次进行硅胶柱色谱分离, TLC 进行过程检测, 得到 2 个较为单一的组分 Fr. E1、E3, 将 Fr. E1、E3 进行半制备反相色谱分离, 流动相为乙腈-水 (40:60), 检测波长为 210 nm, 收集主要目标化合物, 得到化合物 8 (25 mg)、10 (23 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 白色无定形粉末 (甲醇), $[\alpha]_D^{20} -46.5^\circ$ (c 0.1, MeOH); mp 185.6~188.7 °C; Libermann-Burchard 和 Molish 反应均呈阳性, TLC 喷 5%的硫酸乙醇溶液, 105 °C 加热显色, 呈紫红色, 提示其可能为三萜皂苷类化合物。ESI-MS m/z : 1 995 $[M-H]^-$, 2 031 $[M+Cl]^-$, 1 525 $[M-2Glc-Rha]^-$, 相对分子质量为 1 996; HR-ESI-MS m/z : 1 995.895 2 $[M-H]^-$ (计算值 1 995.892 6, $C_{93}H_{143}O_{46}$), 确定其分子式为 $C_{93}H_{144}O_{46}$, 不饱和度为 22; IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 429 显示有羟基, 1 735 为酯羰基吸收峰, 1 635、1 545 双键吸收峰, 1 063、1 043 显示强峰, 说明该化合物含有糖基。

在 1H -NMR 谱中, 在高场区域出现 7 个角甲基信号 δ_H 0.88, 0.90, 0.91, 1.06, 1.07, 1.20, 1.25 (各 3H, s) 和 3 个鼠李糖上甲基信号 δ_H 1.53, 1.62, 1.72 (各 3H, d, $J = 6.0$ Hz), 谱图中间区域出现 2 个甲氧基信号 δ_H 3.77 (6H, s) 以及 1 个齐墩果酸烯氢信号 δ_H 5.41 (1H, brs); 在低场区出现 1 个苯环三取代的反式阿魏酰基信号 δ_H 6.80 (1H, d, $J = 16.0$ Hz), 6.92 (1H, d, $J = 8.4$ Hz), 7.19 (1H, dd, $J = 8.4, 2.0$ Hz), 7.25 (1H, d, $J = 2.0$ Hz), 8.07 (1H, d, $J = 16.0$ Hz)。 ^{13}C -NMR 中在低场部分除了出现反式阿魏酰基基团外 δ_C 166.5, 151.9, 149.0, 145.5, 122.9, 116.2, 111.9, 110.9, 还显示 2 个酯羰基碳信号 δ_C 176.3, 166.5, 说明齐墩果酸母核结构 28 位羧基与糖形成

了糖酯键，同时低场区还出现齐墩果酸母核烯炔双键信号 δ_C 143.9, 122.7。分析 HSQC、HMBC 图谱，除糖基碳信号以外还有 1 个连氧碳信号 δ_C 88.5，归属于齐墩果酸母核 C-3。通过 DEPT 135、HSQC、HMBC 对化合物的碳氢信号进行全归属。与文献报道的已知化合物 *clematomandshurica* saponin B 核磁数据比较^[7]，反式阿魏酰基 (IF) 的 2 位碳信号 (C-IF-2) 向高场移动 δ 4.3，而 C-IF-3 向低场移动 δ 1.1，C-IF-4 向低场移动 δ 0.7，说明 IF 苯环取代基上发生了变化。HMBC 谱进一步确证了发生具体变化的位置，1 个甲氧基 δ_H 3.77 (H-IF-3-OMe) 与 C-IF-3 (δ_C 151.9)、C-IF-4 (δ_C 149.0)、C-IF-2 (δ_C 110.9)、C-IF-1 (δ_C 127.7) 具有远程相关，另一个甲氧基 δ_H 3.77 (H-IF-4-OMe) 与 C-IF-4 (δ_C 149.0)、C-IF-3 (δ_C 151.9)、C-IF-5 (δ_C 111.9)、C-IF-6 (δ_C 122.9) 存在远程相关，说明 2 个甲氧基均在苯环上，即已知化合物 *clematomandshurica* saponin B 的反式阿魏酰基的 2 位羟基被甲氧基取代 (图 1)。此外，其苷元及糖部分与 *clematomandshurica* saponin B 的 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 相似，同时 HMBC 也证实 3 位碳和 28 位酯羰基分别于 2 个糖基端基氢具有远程相关，说明其为 3,28-*O* 双糖连苷。

对化合物 1 进行酸水解，并进行分析检测，该化合物含有 *D*-葡萄糖、*L*-鼠李糖、*L*-阿拉伯糖及 *D*-核糖。结合 HSQC、¹³C-NMR 谱中出现 9 个糖基端基碳信号 (δ_C 105.1, 101.3, 104.6, 102.8, 102.2, 102.6, 95.5, 104.7, 102.6)，同时在 ¹H-NMR 谱图中也观察到相应的 9 个糖基端基氢信号 δ_H 4.82 (1H, d,

$J = 2.0$ Hz), 6.26 (1H, d, $J = 1.2$ Hz), 5.01 (1H, d, $J = 7.6$ Hz), 4.92 (1H, d, $J = 7.6$ Hz), 5.35 (1H, d, $J = 7.8$ Hz), 5.45 (1H, s), 6.23 (1H, d, $J = 7.8$ Hz), 5.05 (1H, d, $J = 7.6$ Hz), 5.87 (1H, s)，结合端基氢的偶合常数，表明 9 个糖基分别为 4 个 β -*D*-吡喃葡萄糖基、3 个 α -*L*-鼠李糖基、1 个 α -*L*-阿拉伯糖基和 1 个 β -*D*-吡喃核糖基^[7]。

糖的连接位置由 HMBC 谱 (图 1) 确定。在 3-*O* 糖链中， α -*L*-吡喃阿拉伯糖基端基氢 (δ_H 4.82) 与母核 3 位碳 (δ_C 88.5) 具有远程相关， α -*L*-吡喃鼠李糖端基氢 (δ_H 5.26) 和阿拉伯糖的 C-2 (δ_C 75.4) 具有远程相关， β -*D*-吡喃核糖端基氢 (δ_H 5.01) 和鼠李糖的 C-3 (δ_C 81.8) 具有远程相关， β -*D*-吡喃葡萄糖端基氢 (δ_H 4.92) 和核糖的 C-4 (δ_C 76.3) 具有远程相关，第 2 个 β -*D*-吡喃葡萄糖端基氢 (δ_H 5.35) 和第 1 个吡喃葡萄糖的 C-4 (δ_C 76.7) 具有远程相关，而第 2 个 β -*D*-吡喃葡萄糖的 H-2 (δ_H 4.26) 与反式阿魏酰基 C-9 (δ_C 166.5) 远程相关，第 2 个 α -*L*-鼠李糖端基氢 (δ_H 5.45) 则与第 2 个葡萄糖的 C-6 (δ_C 68.1) 远程相关；在苷元 28 位糖链中， β -*D*-吡喃葡萄糖的端基氢 (δ_H 6.23) 与母核结构单元 C-28 (δ_C 176.3) 位远程相关，第 2 个 β -*D*-吡喃葡萄糖的端基氢 (δ_H 5.05) 与第 1 个葡萄糖的 C-6 (δ_C 69.2) 有远程相关，而 α -*L*-吡喃鼠李糖端基氢 (δ_H 5.87) 则与第 2 个葡萄糖的 C-4 (δ_C 78.0) 有远程相关。由化合物的碳氢的远程相关性 (图 1)，确定 2 条糖链上糖基的连接顺序和位置。具体的核磁数据归属见表 1。综合以上分析，鉴定该化合物的结构为齐墩果酸-3-

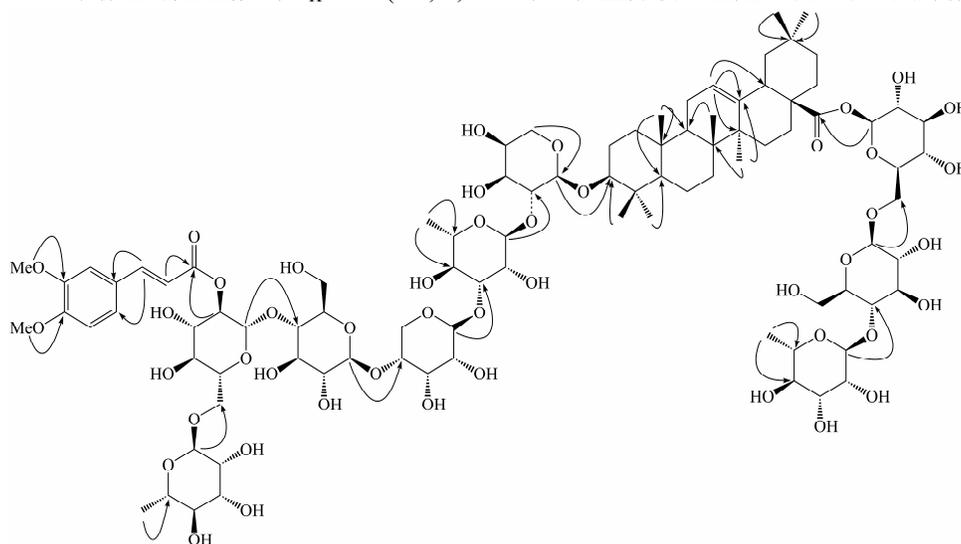


图 1 化合物 1 主要 HMBC 相关

Fig. 1 Key HMBC correlations of compound 1

表 1 化合物 1~10 苷元的 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据 (150 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$)
Table 1 $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) spectral data of aglycones of compounds 1—10

碳位	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	38.8 (t)	38.7	38.7	38.8	38.5	38.6	38.7	38.8	38.8	38.5
2	26.5 (t)	26.7	26.5	26.6	26.6	26.4	26.4	26.5	26.6	26.2
3	88.5 (d)	88.6	88.5	88.6	81.2	88.4	88.6	88.6	88.7	88.4
4	39.4 (s)	39.2	39.5	39.5	43.0	39.0	39.0	39.6	39.6	39.3
5	55.8 (d)	55.8	55.6	55.2	55.7	55.7	55.8	55.8	55.9	55.4
6	18.4 (t)	18.2	18.3	18.4	18.0	18.0	18.4	18.4	18.4	18.0
7	33.0 (t)	32.1	33.2	33.2	32.5	32.7	32.9	33.1	33.1	32.5
8	39.7 (s)	39.8	39.6	39.7	39.8	39.8	39.8	39.8	39.8	39.3
9	47.9 (d)	47.5	47.9	48.0	48.0	47.9	47.9	47.9	48.0	47.5
10	36.8 (s)	37.2	36.9	36.9	36.8	36.8	36.8	36.9	36.9	36.4
11	23.5 (t)	23.2	23.7	23.7	23.5	23.5	23.5	23.6	23.6	23.4
12	122.7 (d)	122.3	122.9	122.8	122.5	122.5	122.6	122.8	122.7	122.3
13	143.9 (s)	144.0	144.3	144.1	143.8	143.3	143.9	144.9	144.0	143.7
14	41.9 (s)	42.0	41.9	42.0	42.0	42.1	42.1	42.1	42.1	41.7
15	28.1 (t)	28.0	28.2	28.2	28.2	28.2	27.9	28.1	28.1	27.7
16	23.2 (t)	23.5	23.3	23.3	23.3	23.3	23.1	23.1	23.3	22.8
17	46.8 (s)	46.8	47.2	47.0	47.0	46.8	46.8	46.8	46.8	46.8
18	41.5 (d)	41.7	41.8	41.6	41.5	41.5	41.5	41.5	41.5	41.1
19	46.0 (t)	46.2	46.3	46.1	46.0	46.0	46.0	46.0	46.0	45.2
20	30.6 (s)	30.5	30.8	30.7	30.6	30.6	30.6	30.6	30.6	30.2
21	33.8 (t)	33.9	34.2	33.9	33.9	33.9	33.9	33.9	33.9	33.4
22	32.4 (t)	32.8	32.5	32.5	32.5	32.8	32.5	32.5	32.5	32.0
23	28.0 (q)	28.0	28.2	28.2	63.5	28.2	27.9	27.9	28.1	27.6
24	17.0 (q)	16.8	16.8	16.9	13.9	16.9	16.9	16.9	16.9	16.6
25	15.5 (q)	15.2	15.6	15.6	16.0	15.4	15.4	15.6	15.6	15.2
26	17.3 (q)	17.4	17.6	17.4	17.4	17.4	17.4	17.4	17.4	16.9
27	25.9 (q)	26.1	26.1	26.1	25.8	25.8	25.9	25.9	26.0	25.5
28	176.3 (s)	176.6	176.4	176.4	176.4	176.5	176.3	176.3	176.3	176.3
29	32.9 (q)	33.1	33.1	33.1	32.9	32.9	32.9	33.1	33.0	32.5
30	23.6 (q)	23.3	23.5	23.5	23.5	23.5	23.5	23.6	23.6	23.4

O- α -*L*-吡喃鼠李糖基-(1 \rightarrow 6)-[(2-*O*-反式阿魏酰基)- β -*D*-吡喃葡萄糖基]-(1 \rightarrow 4)- β -*D*-吡喃葡萄糖基-(1 \rightarrow 4)- β -*D*-吡喃核糖基-(1 \rightarrow 3)- α -*L*-吡喃鼠李糖基-(1 \rightarrow 2)- α -*L*-吡喃阿拉伯糖基-28-*O*- α -*L*-吡喃鼠李糖基-(1 \rightarrow 4)- β -*D*-吡喃葡萄糖基-(1 \rightarrow 6)- β -*D*-吡喃葡萄糖基, 为 1 个新的齐墩果酸型三萜皂苷, 命名为威灵仙皂苷 L。

化合物 2: 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 反应结果呈阳性, Molish 反应结果同样显

示阳性, TLC 喷 5% 硫酸-香草醛加热显色, 呈紫红色, 提示该化合物可能为三萜皂苷; ESI-MS m/z : 1 029 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 1 051 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 0.87 (3H, s, 25- CH_3), 0.89 (3H, s, 30- CH_3), 0.92 (3H, s, 29- CH_3), 0.97 (3H, s, 24- CH_3), 1.12 (3H, s, 26- CH_3), 1.15 (3H, s, 23- CH_3), 1.24 (3H, s, 27- CH_3), 4.82 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, Ara-H-1), 6.30 (1H, s, Rha-H-1), 1.54 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, Rha-H-6), 5.95 (1H, d, $J = 4.4$ Hz, Rib-H-1), 6.30 (1H, d, $J = 7.8$

Hz, Glc-H-1); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : Ara: 105.2 (C-1), 75.2 (C-2), 74.8 (C-3), 69.5 (C-4), 66.0 (C-5), Rha: 101.2 (C-1), 72.0 (C-2), 81.0 (C-3), 72.6 (C-4), 69.8 (C-5), 18.1 (C-6), Rib: 104.2 (C-1), 72.6 (C-2), 68.8 (C-3), 70.0 (C-4), 65.0 (C-5), Glc: 95.6 (C-1), 74.1 (C-2), 78.9 (C-3), 71.0 (C-4), 79.2 (C-5), 62.0 (C-6)。以上数据及理化性质与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 2 为 clematichinenoside A。

化合物 3: 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 反应结果呈阳性, Molish 反应结果同样显示阳性, TLC 喷 5% 硫酸-香草醛加热显色, 呈紫红色, 提示该化合物可能为三萜皂苷; ESI-MS m/z : 1 837 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 1 859 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 0.87 (3H, s, 25- CH_3), 0.89 (3H, s, 30- CH_3), 0.90 (3H, s, 29- CH_3), 1.06 (3H, s, 24- CH_3), 1.10 (3H, s, 26- CH_3), 1.24 (3H, s, 27- CH_3), 1.26 (3H, s, 23- CH_3), 3.27 (1H, dd, $J = 12.0, 4.8$ Hz, H-3), 5.41 (1H, brs, H-12), 4.82 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, Ara-H-1), 6.28 (1H, s, Rha-H-1), 1.51 (3H, d, $J = 4.4$ Hz, Rha-H-3), 5.80 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, Rib-H-1), 4.92 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, Glc-H-1), 5.12 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, Glc'-H-1), 5.12 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, Glc''-H-1), 6.20 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, Glc'''-H-1), 4.98 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, Glc''''-H-1), 5.78 (1H, s, Rha'-H-1), 1.65 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, Rha'-H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : Ara: 105.2 (C-1), 75.2 (C-2), 74.8 (C-3), 69.5 (C-4), 65.8 (C-5), Rha: 101.2 (C-1), 72.0 (C-2), 82.0 (C-3), 72.6 (C-4), 69.8 (C-5), 18.3 (C-6), Rib: 104.7 (C-1), 72.6 (C-2), 69.8 (C-3), 76.5 (C-4), 61.5 (C-5), Glc: 102.9 (C-1), 74.1 (C-2), 76.4 (C-3), 81.7 (C-4), 76.4 (C-5), 61.8 (C-6), Glc': 105.5 (C-1), 72.2 (C-2), 78.9 (C-3), 71.2 (C-4), 75.4 (C-5), 64.3 (C-6), Glc': 95.7 (C-1), 74.0 (C-2), 78.6 (C-3), 70.5 (C-4), 78.4 (C-5), 69.2 (C-6), Glc'': 104.5 (C-1), 75.2 (C-2), 76.9 (C-3), 78.2 (C-4), 77.2 (C-5), 61.2 (C-6), Rha': 102.5 (C-1), 72.4 (C-2), 72.7 (C-3), 73.6 (C-4), 70.1 (C-5), 18.1 (C-6)。以上数据及理化性质与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 3 为 clematochinenoside F。

化合物 4: 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 反应结果呈阳性, Molish 反应结果同样显示阳性, TLC 喷 5% 硫酸-香草醛加热显色, 呈紫红色, 提示该化合物可能为三萜皂苷; ESI-MS m/z : 1 837 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 1 859 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (600

MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 4.81 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, Ara-H-1), 6.25 (1H, brs, Rha-1), 1.51 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, Rha-H-1), 5.82 (1H, d, $J = 5.4$ Hz, Rib-H-1), 4.90 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, Glc-H-1), 5.36 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, Glc'-H-1), 6.21 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, Glc'-H-1), 4.96 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, Glc''-H-1), 5.85 (1H, brs, Rha'-H-1), 1.68 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, Rha'-H-6), 6.74 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, IF-H-2), 8.05 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, IF-H-3), 7.50 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, IF-H-5), 6.92 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, IF-H-8), 7.10 (1H, dd, $J = 8.4, 2.0$ Hz, IF-H-9), 3.75 (3H, s, IF-OMe-7); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : Ara: 105.2 (C-1), 75.4 (C-2), 74.8 (C-3), 69.3 (C-4), 65.6 (C-5), Rha: 101.3 (C-1), 71.9 (C-2), 82.0 (C-3), 72.6 (C-4), 69.7 (C-5), 18.4 (C-6), Rib: 104.6 (C-1), 72.5 (C-2), 69.8 (C-3), 76.3 (C-4), 61.5 (C-5), Glc: 102.9 (C-1), 74.2 (C-2), 76.4 (C-3), 81.5 (C-4), 76.4 (C-5), 60.8 (C-6), Glc': 102.5 (C-1), 75.2 (C-2), 76.3 (C-3), 71.5 (C-4), 78.4 (C-5), 62.3 (C-6), Glc': 95.7 (C-1), 73.8 (C-2), 78.5 (C-3), 70.8 (C-4), 78.0 (C-5), 69.2 (C-6), Glc'': 104.8 (C-1), 75.2 (C-2), 76.4 (C-3), 78.2 (C-4), 77.0 (C-5), 61.2 (C-6), Rha': 102.7 (C-1), 72.4 (C-2), 72.7 (C-3), 73.9 (C-4), 70.2 (C-5), 18.2 (C-6), IF: 166.5 (C-1), 116.1 (C-2), 145.5 (C-3), 128.3 (C-4), 115.0 (C-5), 148.2 (C-6), 151.0 (C-7), 112.5 (C-8), 121.5 (C-9)。以上数据及理化性质与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 4 为 clematernoside A。

化合物 5: 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 反应结果呈阳性, Molish 反应结果同样显示阳性, TLC 喷 5% 硫酸-香草醛加热显色, 呈紫红色, 提示该化合物可能为三萜皂苷; ESI-MS m/z : 1 514 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 1 537 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 4.80 (1H, d, $J = 6.6$ Hz, Ara-H-1), 6.28 (1H, brs, Rha-1), 1.54 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, Rha-H-1), 5.81 (1H, d, $J = 5.4$ Hz, Rib-H-1), 4.98 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, Glc-H-1), 6.21 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, Glc'-H-1), 4.98 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, Glc''-H-1), 5.83 (1H, brs, Rha'-H-1), 1.66 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, Rha'-H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : Ara: 104.2 (C-1), 75.0 (C-2), 74.7 (C-3), 69.3 (C-4), 66.0 (C-5), Rha: 101.2 (C-1), 71.5 (C-2), 82.0 (C-3), 72.2 (C-4), 68.5 (C-5), 18.3 (C-6), Rib: 104.3 (C-1), 72.3 (C-2), 69.4 (C-3), 76.0 (C-4), 61.7 (C-5), Glc: 103.0 (C-1),

74.8 (C-2), 78.0 (C-3), 71.0 (C-4), 78.4 (C-5), 62.3 (C-6), Glc': 95.2 (C-1), 73.4 (C-2), 78.3 (C-3), 70.4 (C-4), 77.9 (C-5), 68.8 (C-6), Glc': 104.5 (C-1), 75.2 (C-2), 76.2 (C-3), 78.0 (C-4), 76.7 (C-5), 61.1 (C-6), Rha': 102.3 (C-1), 72.0 (C-2), 72.3 (C-3), 73.7 (C-4), 70.0 (C-5), 17.9 (C-6)。以上数据及理化性质与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 5 为 clematichinenoside B。

化合物 6: 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 反应结果呈阳性, Molish 反应结果同样显示阳性, TLC 喷 5% 硫酸-香草醛加热显色, 呈紫红色, 提示该化合物可能为三萜皂苷; ESI-MS m/z : 1 499 [M+H]⁺, 1 521 [M+Na]⁺; ¹H-NMR (600 MHz, C₅D₅N) δ : 4.82 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, Ara-H-1), 6.25 (1H, brs, Rha-H-1), 1.53 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, Rha-H-6), 5.81 (1H, d, $J = 5.4$ Hz, Rib-H-1), 5.00 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, Glc-H-1), 6.21 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, Glc'-H-1), 4.98 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, Glc''-H-1), 5.82 (1H, brs, Rha'-1), 1.68 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, Rha'-H-6); ¹³C-NMR (150 MHz, C₅D₅N) δ : Ara: 105.2 (C-1), 75.1 (C-2), 74.7 (C-3), 69.3 (C-4), 65.8 (C-5), Rha: 101.0 (C-1), 71.4 (C-2), 81.6 (C-3), 72.2 (C-4), 68.5 (C-5), 18.0 (C-6), Rib: 104.3 (C-1), 72.2 (C-2), 69.3 (C-3), 76.0 (C-4), 61.3 (C-5), Glc: 103.0 (C-1), 75.0 (C-2), 77.9 (C-3), 71.0 (C-4), 78.2 (C-5), 62.0 (C-6), Glc': 95.1 (C-1), 73.4 (C-2), 78.2 (C-3), 70.3 (C-4), 77.5 (C-5), 68.6 (C-6), Glc': 104.3 (C-1), 74.2 (C-2), 76.0 (C-3), 77.7 (C-4), 76.7 (C-5), 61.0 (C-6), Rha': 102.2 (C-1), 72.0 (C-2), 72.3 (C-3), 73.5 (C-4), 69.8 (C-5), 18.0 (C-6)。以上数据及理化性质与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 6 为 clematichinenoside C。

化合物 7: 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 反应结果呈阳性, Molish 反应结果同样显示阳性, TLC 喷 5% 硫酸-香草醛加热显色, 呈紫红色, 提示该化合物可能为三萜皂苷; ESI-MS m/z : 1 983 [M+H]⁺, 2 005 [M+Na]⁺; ¹H-NMR (600 MHz, C₅D₅N) δ : 4.80 (1H, d, $J = 6.6$ Hz, Ara-H-1), 6.18 (1H, brs, Rha-1), 1.55 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, Rha-H-1), 5.79 (1H, d, $J = 5.4$ Hz, Rib-H-1), 4.95 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, Glc-H-1), 6.21 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, Glc'-H-1), 4.98 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, Glc''-H-1), 5.76 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, Glc'''-H-1), 5.82 (1H, brs, Rha'-H-1), 1.68 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, Rha'-H-6), 5.39

(1H, brs, Rha''-H-1), 1.64 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, Rha''-H-6); ¹³C-NMR (150 MHz, C₅D₅N) δ : Ara: 105.1 (C-1), 75.1 (C-2), 74.5 (C-3), 69.3 (C-4), 65.5 (C-5), Rha: 101.0 (C-1), 71.7 (C-2), 81.6 (C-3), 72.5 (C-4), 69.5 (C-5), 18.2 (C-6), Rib: 104.3 (C-1), 72.5 (C-2), 69.5 (C-3), 76.0 (C-4), 61.3 (C-5), Glc: 103.0 (C-1), 73.9 (C-2), 76.0 (C-3), 80.9 (C-4), 76.3 (C-5), 62.0 (C-6), Glc': 102.0 (C-1), 73.9 (C-2), 76.0 (C-3), 80.9 (C-4), 76.3 (C-5), 62.0 (C-6), Rha': 102.5 (C-1), 71.7 (C-2), 72.3 (C-3), 73.5 (C-4), 69.5 (C-5), 18.3 (C-6), Glc'': 95.4 (C-1), 72.8 (C-2), 78.9 (C-3), 70.6 (C-4), 77.5 (C-5), 69.0 (C-6), Glc'': 104.6 (C-1), 75.2 (C-2), 76.2 (C-3), 77.9 (C-4), 76.7 (C-5), 60.5 (C-6), Rha'': 102.5 (C-1), 72.0 (C-2), 72.3 (C-3), 73.5 (C-4), 69.7 (C-5), 18.7 (C-6)。以上数据及理化性质与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 7 为 clematomandshurica saponin B。

化合物 8: 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 反应结果呈阳性, Molish 反应结果同样显示阳性, TLC 喷 5% 硫酸-香草醛加热显色, 呈紫红色, 提示该化合物可能为三萜皂苷; ESI-MS m/z : 1 836 [M+H]⁺, 1 859 [M+Na]⁺; ¹H-NMR (600 MHz, C₅D₅N) δ : 4.83 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, Ara-H-1), 6.23 (1H, brs, Rha-1), 1.53 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, Rha-H-6), 5.85 (1H, d, $J = 5.5$ Hz, Rib-H-1), 4.96 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, Glc-H-1), 5.20 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, Glc'-H-1), 5.42 (1H, brs, Rha'-H-1), 1.58 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, Rha'-H-6), 6.20 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, Glc''-H-1), 4.76 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, Glc'''-H-1), 5.89 (1H, brs, Rha''-H-1), 1.66 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, Rha''-H-6); ¹³C-NMR (150 MHz, C₅D₅N) δ : Ara: 105.1 (C-1), 75.1 (C-2), 74.5 (C-3), 69.3 (C-4), 65.8 (C-5), Rha: 101.3 (C-1), 71.7 (C-2), 83.6 (C-3), 72.5 (C-4), 69.5 (C-5), 18.4 (C-6), Rib: 104.5 (C-1), 74.5 (C-2), 69.3 (C-3), 76.0 (C-4), 61.3 (C-5), Glc: 103.0 (C-1), 73.9 (C-2), 76.0 (C-3), 80.9 (C-4), 76.3 (C-5), 62.0 (C-6), Glc': 104.8 (C-1), 74.9 (C-2), 77.0 (C-3), 71.6 (C-4), 75.3 (C-5), 68.5 (C-6), Rha': 102.5 (C-1), 71.7 (C-2), 72.3 (C-3), 74.2 (C-4), 69.5 (C-5), 18.6 (C-6), Glc'': 95.4 (C-1), 73.8 (C-2), 78.9 (C-3), 70.6 (C-4), 78.0 (C-5), 69.0 (C-6), Glc'': 104.6 (C-1), 75.2 (C-2), 76.5 (C-3), 78.3 (C-4), 76.7 (C-5), 61.2 (C-6), Rha'': 102.5 (C-1), 72.7 (C-2), 72.3 (C-3), 73.5 (C-4), 70.7 (C-5), 18.5

(C-6)。以上数据及理化性质与文献报道基本一致^[12]，故鉴定化合物 **8** 为 *clematomandshurica* saponin D。

化合物 **9**：白色无定形粉末，Liebermann-Burchard 反应结果呈阳性，Molish 反应结果同样显示阳性，TLC 喷 5% 硫酸-香草醛加热显色，呈紫红色，提示该化合物可能为三萜皂苷；ESI-MS m/z : 1 861 $[M+H]^+$, 1 883 $[M+Na]^+$ ；¹H-NMR (600 MHz, C₅D₅N) δ : 4.81 (1H, d, $J = 5.4$ Hz, Ara-H-1), 6.22 (1H, brs, Rha-H-1), 1.50 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, Rha-H-6), 5.81 (1H, d, $J = 5.5$ Hz, Rib-H-1), 4.97 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, Glc-H-1), 5.14 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, Glc'-H-1), 5.82 (1H, brs, Rha'-H-1), 1.67 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, Rha'-H-6), 6.20 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, Glc''-H-1), 4.95 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, Glc'''-H-1), 5.82 (1H, brs, Rha''-H-1), 1.66 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, Rha''-H-6)；¹³C-NMR (150 MHz, C₅D₅N) δ : Ara: 105.1 (C-1), 75.2 (C-2), 74.5 (C-3), 69.2 (C-4), 65.6 (C-5), Rha: 101.3 (C-1), 71.9 (C-2), 81.6 (C-3), 72.5 (C-4), 69.7 (C-5), 18.4 (C-6), Rib: 104.5 (C-1), 72.3 (C-2), 69.3 (C-3), 76.4 (C-4), 61.3 (C-5), Glc: 103.0 (C-1), 73.9 (C-2), 78.2 (C-3), 80.9 (C-4), 77.3 (C-5), 62.0 (C-6), Glc': 104.7 (C-1), 74.6 (C-2), 78.0 (C-3), 71.8 (C-4), 77.0 (C-5), 61.5 (C-6), Glc'': 95.6 (C-1), 73.8 (C-2), 78.6 (C-3), 70.6 (C-4), 78.0 (C-5), 69.0 (C-6), Glc''': 104.8 (C-1), 75.2 (C-2), 76.5 (C-3), 78.3 (C-4), 77.0 (C-5), 61.2 (C-6), Rha''': 102.6 (C-1), 72.4 (C-2), 72.6 (C-3), 73.9 (C-4), 70.4 (C-5), 18.5 (C-6)。以上数据及理化性质与文献报道基本一致^[12]，故鉴定化合物 **9** 为 *clematomandshurica* saponin C。

化合物 **10**：白色无定形粉末，Liebermann-Burchard 反应结果呈阳性，Molish 反应结果同样显示阳性，TLC 喷 5% 硫酸-香草醛加热显色，呈紫红色，提示该化合物可能为三萜皂苷；ESI-MS m/z : 1 337 $[M+H]^+$, 1 359 $[M+Na]^+$ ，¹H-NMR (600 MHz, C₅D₅N) δ : 4.75 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, Ara-H-1), 6.22 (1H, brs, Rha-H-1), 1.43 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, Rha-H-6), 5.85 (1H, d, $J = 4.8$ Hz, Rib-H-1), 4.92 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, Glc-H-1), 5.76 (1H, brs, Rha'-H-1), 1.60 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, Rha'-H-6), 6.15 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, Glc'-H-1)；¹³C-NMR (150 MHz, C₅D₅N) δ : Ara: 105.7 (C-1), 77.2 (C-2), 75.8 (C-3), 81.5 (C-4), 65.6 (C-5), Rha: 102.3 (C-1), 73.1 (C-2), 73.3 (C-3), 75.5 (C-4), 70.3 (C-5), 19.4 (C-6), Glc: 103.0 (C-1),

74.7 (C-2), 77.5 (C-3), 70.9 (C-4), 78.3 (C-5), 62.0 (C-6), Gl': 95.3 (C-1), 73.0 (C-2), 78.3 (C-3), 70.3 (C-4), 77.5 (C-5), 68.4 (C-6), Glc': 104.5 (C-1), 74.4 (C-2), 75.5 (C-3), 77.6 (C-4), 76.0 (C-5), 60.2 (C-6), Rha': 102.1 (C-1), 72.2 (C-2), 72.4 (C-3), 73.4 (C-4), 69.8 (C-5), 18.7 (C-6)。以上数据及理化性质与文献报道基本一致^[13]，故鉴定化合物 **10** 为 *huzhangoside* B。

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2015.
- [2] 付强, 王萍, 杜宇凤, 等. 威灵仙化学成分及其药理活性最新研究进展 [J]. 成都大学学报: 自然科学版, 2018, 37(2): 113-119.
- [3] 郑佳逸, 辛贵忠, 刘丽芳. 威灵仙中的三萜皂苷类成分及其抗关节炎作用机制的研究进展 [J]. 中国野生植物资源, 2018, 37(5): 39-48.
- [4] 张亚梅, 慕泽涇, 张普照, 等. 中国铁线莲属民族药用植物研究整理 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2018, 24(2): 226-234.
- [5] 李杨, 张伟, 赫雪峰, 等. 铁线莲属植物的化学成分及药理作用研究进展 [J]. 中南药学, 2018, 16(3): 355-362.
- [6] 孙凤. 铁线莲属植物的化学成分研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2008.
- [7] Kizu H, Shimana H, Tomimori T. Studies on the constituents of *Clematis* species. VI. The constituents of *Clematis stans* Sieb. et Zucc. [J]. *Chem Pharm Bull*, 1995, 43(12): 2187-2194.
- [8] Shi S P, Jiang D, Dong C X, et al. Triterpene saponins from *Clematis mandshurica* [J]. *J Nat Prod*, 2006, 69(11): 1591-1595.
- [9] Fu Q, Zan K, Zhao M B, et al. Triterpene saponins from *Clematis chinensis* and their potential anti-inflammatory activity [J]. *J Nat Prod*, 2010, 73(7): 1234-1239.
- [10] Kawata Y, Kizu H, Tomimori T. Studies on the constituents of *Clematis* species. VII. Triterpenoid saponins from the roots of *Clematis terniflora* DC. var. *robusta* Tamura [J]. *Chem Pharm Bull*, 1998, 46(12): 1891-1900.
- [11] Shao B P, Qin G W, Xu R S, et al. Triterpenoid saponins from *Clematis chinensis* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 42(3): 821-825.
- [12] Shao B P, Qin G W, Xu R S, et al. Triterpenoid saponins from *Clematis chinensis* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 38(6): 1473-1479.
- [13] Zaitsev G P, Panov D A, Chirva V Ya. Triterpene glycosides from *Clematis*. I. glycosides from the roots of *Clematis vitalba* [J]. *Chem Nat Comp*, 2011, 47(2): 313-316.