

## • 化学成分 •

## 甘草黄酮类化学成分研究

胡耿<sup>1,2</sup>, 黄绮韵<sup>2</sup>, 张甜<sup>1,2</sup>, 梅玉丹<sup>2</sup>, 唐曦阳<sup>1</sup>, 孟鹤<sup>2</sup>, 于洋<sup>1</sup>, 戴毅<sup>1\*</sup>, 姚新生<sup>1</sup>

1. 暨南大学药学院 广东省中药药效物质基础和创新药物研究重点实验室, 广东 广州 510632

2. 广州市香雪制药股份有限公司, 广东省香雪中药及天然药物院士工作站, 广东 广州 510663

**摘要:** 目的 研究甘草 *Glycyrrhizae Radix et Rhizoma* 黄酮类化学成分。方法 采用 HP-20 大孔树脂、硅胶、ODS、凝胶等多种柱色谱, 结合制备液相等方法进行分离和纯化, 根据理化性质及波谱数据对化学成分进行结构鉴定。结果 从甘草 70% 乙醇提取物中分离得到 10 个黄酮类化合物, 分别鉴定为 4',6,7-三羟基-2'-甲氧基查耳酮 (1)、3',4',5,7-四羟基-8-(3-羟基-3-甲基丁基)-异黄酮 (2)、异甘草素 (3)、异甘草苷 (4)、刺甘草查耳酮 (5)、香豌豆酚 (6)、芒柄花苷 (7)、2(S)-3',5',7-三羟基二氢黄酮 (8)、南酸枣苷 (9)、4',7-二羟基黄酮 (10)。结论 化合物 1 和 2 为新化合物, 分别命名为异甘草查耳酮 B 和甘草异黄酮 G, 化合物 9 为首次从该属植物中分离得到。

**关键词:** 甘草; 黄酮; 异甘草查耳酮 B; 甘草异黄酮 G; 异甘草苷; 刺甘草查耳酮; 香豌豆酚; 芒柄花苷; 南酸枣苷

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2019)21-5187-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2019.21.008

Studies of flavonoids from *Glycyrrhizae Radix et Rhizoma*HU Geng<sup>1,2</sup>, HUANG Qi-yun<sup>2</sup>, ZHANG Tian<sup>1,2</sup>, MEI Yu-dan<sup>2</sup>, TANG Xi-yang<sup>1</sup>, MENG He<sup>2</sup>, YU Yang<sup>1</sup>,  
DAI Yi<sup>1</sup>, YAO Xin-sheng<sup>1</sup>

1. Guangdong Province Key Laboratory of Pharmacodynamic Constituents of TCM and New Drugs Research, College of Pharmacy, Jinan University, Guangzhou 510632, China

2. Xiangxue Academician Workstation, Xiangxue Pharmaceutical Co., Ltd., Guangzhou 510663, China

**Abstract: Objective** To study the chemical constituents of flavonoids from *Glycyrrhizae Radix et Rhizoma*. **Methods** The compounds were isolated and purified by column chromatography over HP-20 macroporous resin, silica gel, Sephadex LH-20, and preparative RP-HPLC. Their structures were elucidated by physicochemical properties and spectral analyses. **Results** Ten flavonoids were isolated and identified as 4',6,7-trihydroxy-2'-methoxyl-chalcone (1), 3',4',5,7-tetrahydroxy-8-(3-hydroxy-3-methylbutyl)-isoflavone (2), isoliquiritigenin (3), isoliquiritin (4), echinatin (5), orobol (6), ononin (7), 2(S)-3',5',7-trihydroxy-flavanone (8), 2(S)-naringenin-4'-O-β-D-glucopyranoside (9), and 4',7-dihydroxyflavone (10). **Conclusion** Compounds 1 and 2 are new compounds named isolicochalcone B and licoisoflavone G, while compound 9 is isolated from the genus for the first time.

**Key words:** *Glycyrrhizae Radix et Rhizoma*; flavonoids; isolicochalcone B; licoisoflavone G; isoliquiritin; echinatin; orobol; ononin; 2(S)-naringenin-4'-O-β-D-glucopyranoside

甘草 *Glycyrrhizae Radix et Rhizoma* 为豆科 (Leguminosae) 甘草属 *Glycyrrhiza* Linn. 植物乌拉尔甘草 *G. uralensis* Fisch.、胀果甘草 *G. inflata* Bat. 或光果甘草 *G. glabra* L. 的干燥根和根茎, 又名甜

草根、粉草、灵通、国老等, 具有补脾益气、清热解毒、祛咳止痰、缓急止痛、调和诸药等功效<sup>[1]</sup>。在我国以新疆、内蒙古、宁夏和甘肃为主产地, 华北和西北各区亦有少量分布<sup>[2]</sup>。研究表明, 其富含黄

收稿日期: 2019-04-28

基金项目: 广东省科技计划项目 (2015B030301005)

作者简介: 胡耿 (1992—), 男, 安徽安庆人, 硕士研究生, 研究方向为中药及天然药物活性成分研究。

Tel: 15521071532 E-mail: 838866945@qq.com

\*通信作者 戴毅, 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 研究方向为中药复方药效作用物质基础研究。Tel: 13729823948 E-mail: daiyi1004@163.com

酮、三萜皂苷类等成分<sup>[3]</sup>, 具有抗肝损伤、抗炎、免疫调节、抗肿瘤、降糖、抗菌、增强记忆和神经保护, 以及肾上腺皮质激素样作用等多种药理作用<sup>[4-12]</sup>。但由于原植物基原和分布地区的差异, 不同品种甘草化学成分组成及含量存在明显的差异。为进一步探索甘草的药效成分, 本实验采用 HP-20 大孔树脂、硅胶、ODS 柱色谱等现代色谱分离方法, 对中药甘草 70%乙醇-水提取物经大孔树脂用 40%乙醇-水洗脱的馏份进行了化学成分研究, 从中分离得到了 10 个化合物, 分别鉴定为 4',6,7-三羟基-2'-甲氧基查耳酮 [4',6,7-trihydroxy-2'-methoxyl-chalcone, **1**]、3',4',5,7-四羟基-8-(3-羟基-3-甲基丁基)-异黄酮 [3',4',5,7-tetrahydroxy-8-(3-hydroxy-3-methylbutyl)-isoflavone, **2**]、异甘草素 (isoliquiritigenin, **3**)、异甘草苷 (isoliquiritin, **4**)、刺甘草查耳酮 (echinatin, **5**)、香豌豆酚 (orobol, **6**)、芒柄花苷 (ononin, **7**)、2(*S*)-3',5',7-三羟基-二氢黄酮 [2(*S*)-3',5',7-trihydroxyflavanone, **8**]、南酸枣苷 [2(*S*)-naringenin-4'-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside, **9**]、4',7-二羟基黄酮 (4',7-dihydroxyflavone, **10**), 其中化合物 **1** 和 **2** 为新化合物, 分别命名为异甘草查耳酮 B 和甘草异黄酮 G; 化合物 **9** 为首次从该属植物中分离得到。

## 1 仪器与材料

### 1.1 仪器

Avance III 600 型全数字化超导核磁共振仪 (德国 Bruker); P2000 旋光测定仪、FT/IR-480 plus 红外光谱仪 (KBr 压片)、JASCOV-550 紫外-可见光谱仪 (日本 Jasco 公司); Synapt G2 Q-TOF-MS 高分辨率质谱仪、Waters e2695 分析型高效液相 (检测器: Waters 2998)、Waters 1515 制备型高效液相色谱 (检测器: Waters 2489), 美国 Waters 公司; C<sub>18</sub> 柱 (分析型 HPLC 柱: Cosmosil Packed C<sub>18</sub>, 250 mm×4.6 mm, 5  $\mu$ m; 制备型 HPLC 柱: Cosmosil Packed C<sub>18</sub>, 250 mm×10 mm, 5  $\mu$ m; UPLC 柱: C<sub>18</sub> 柱, Waters Acquity BEH, 150 mm×3.0 mm, 1.7  $\mu$ m)。

### 1.2 材料

Diaion HP-20 (Mitsubishi Chemical); 柱色谱硅胶 (100~200、200~300 目, 青岛海洋化工公司); 硅胶薄层预制板 (烟台市化学工业研究所); Sephadex LH-20 (Amersham Biosciences 公司); RP<sub>18</sub> 柱色谱填料 (S-50  $\mu$ m, YMC); 甲醇 (色谱级, BCR); DMSO-*d*<sub>6</sub> (CIL); 其余色谱柱色谱用化学试剂均为

分析纯, 购自广州化学试剂厂。

本实验所用甘草药材由安徽济顺中药饮片有限公司提供, 产地为新疆阿克苏, 经暨南大学中药及天然药物研究所周光雄教授鉴定为豆科甘草属植物乌拉尔甘草 *Glycyrrhizae uralensis* Fisch. 的干燥根和根茎。

## 2 提取与分离

中药甘草干燥药材 28 kg, 8 倍量 70%乙醇浸泡 2 h 后, 加热回流提取 2 次, 每次 2 h, 合并提取液减压浓缩后得浸膏 3.5 kg。将浓缩得到的浸膏经 HP-20 大孔树脂柱色谱, 用乙醇-水梯度洗脱 (0:100、10:90、40:60、70:30、100:0), 得到 5 个洗脱部位 A~E。取 C 部位 (450 g, 40%乙醇洗脱部位) 经硅胶柱色谱, 以氯仿-甲醇梯度洗脱 (99:1、95:5、92:8、90:10、85:15、80:20、70:30、50:50、0:100), 得到 23 个馏份 Fr. 1~23。其中 Fr. 4 (7.2 g, 95:5 洗脱部位) 依次经 ODS、Sephadex LH-20 柱色谱和半制备液相分离, 得化合物 **5** (41.7 mg, 45%甲醇-水, *t*<sub>R</sub>=30.5 min)、**3** (401 mg, 45%甲醇-水, *t*<sub>R</sub>=32.5 min) 和 **6** (10.6 mg, 45%甲醇-水, *t*<sub>R</sub>=14.8 min)。Fr. 6 (5 g, 92:8 洗脱部位) 依次经 ODS 和 Sephadex LH-20 柱色谱, 以及半制备液相色谱分离, 得化合物 **2** (5.1 mg, 45%甲醇-水, *t*<sub>R</sub>=14.5 min)、**8** (165 mg, 45%甲醇-水, *t*<sub>R</sub>=9.0 min) 和 **10** (4.4 mg, 45%甲醇-水, *t*<sub>R</sub>=23.0 min)。Fr. 7 (1.3 g, 85:15 洗脱部位) 经 Sephadex LH-20 柱色谱和半制备液相色谱分离得化合物 **1** (7.7 mg, 45%甲醇-水, *t*<sub>R</sub>=14.0 min)。Fr. 10 (2.7 g, 92:8 洗脱部位) 经过重结晶方法得到化合物 **7** (815 mg)。Fr. 13 (32.3 g, 90:10 洗脱部位) 经 ODS 和 Sephadex LH-20 柱色谱, 以及半制备液相分离得化合物 **4** (1.69 g, 45%甲醇-水, *t*<sub>R</sub>=12.5 min) 和 **9** (9.8 mg, 45%甲醇-水, *t*<sub>R</sub>=15.0 min)。

## 3 结构鉴定

化合物 **1**: 棕黄色粉末。香草醛-浓硫酸显黄色。[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> +3.4° (*c* 0.5, 乙醇)。HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 *m/z*: 287.092 2 [*M*+*H*]<sup>+</sup> (C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>, 计算值为 287.091 9), 推测其分子式为 C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>, 计算不饱和度为 10。UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  (nm): 207 (4.2), 237 (4.2), 330 (1.4), 提示化合物 **1** 中存在芳环结构。IR 图谱显示结构中含有羟基 (3 354 cm<sup>-1</sup>)、羰基 (1 651 cm<sup>-1</sup>) 和芳环 (1 511、1 427 cm<sup>-1</sup>)。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) 图谱显示了 11 个氢信号, 包括 2

组 1,2,4-三取代苯环芳香质子信号 [ $\delta_{\text{H}}$  7.73 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-6'), 7.52 (1H, dd,  $J = 8.3, 2.1$  Hz, H-9), 7.46 (1H, d,  $J = 2.1$  Hz, H-5), 6.84 (1H, d,  $J = 8.3$  Hz, H-8), 6.47 (1H, d,  $J = 2.1$  Hz, H-3'), 6.44 (1H, dd,  $J = 8.5, 2.1$  Hz, H-5')], 1 组反式烯烃质子信号 [ $\delta_{\text{H}}$  7.87 (1H, d,  $J = 15.6$  Hz, H-2), 7.60 (1H, d,  $J = 15.6$  Hz, H-3)], 以及 1 个甲氧基氢信号 [ $\delta_{\text{H}}$  3.84 (3H, s, 2'-OCH<sub>3</sub>)];  $^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz, DMSO- $d_6$ ) 显示 16 个碳信号, 包括 1 个羰基 ( $\delta_{\text{C}}$  187.3), 2 个苯基 ( $\delta_{\text{C}}$  161.5, 160.0, 150.4, 145.4, 130.1, 130.1, 121.5, 115.2, 115.1, 114.6, 108.2, 99.1), 1 组双键 ( $\delta_{\text{C}}$  137.7, 118.2), 以及 1 个甲氧基 ( $\delta_{\text{C}}$  55.5) 信号。 $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY 谱显示的 2 个自旋偶合体系 (H-8/H-9, H-5'/H-6'), 结合 HSQC 谱, 进一步证实了 2 个 1,2,4-三取代苯环 (A 环和 B 环) 的存在。根据 HMBC 谱中甲氧基 ( $\delta_{\text{H}}$  3.84) 和 C-2' ( $\delta_{\text{C}}$  160.0) 的 HMBC 相关, 从而确定该甲氧基连接在 B 环上。目前尚余 3 个碳信号, 包括一个羰基信号 ( $\delta_{\text{C}}$  187.3) 和一组双键。进一步结合 H-5 ( $\delta_{\text{H}}$  7.46)、H-9 ( $\delta_{\text{H}}$  7.52) 和 C-4 ( $\delta_{\text{C}}$  187.3), H-2 ( $\delta_{\text{H}}$  7.87) 和 C-4 ( $\delta_{\text{C}}$  187.3)、C-2'

( $\delta_{\text{C}}$  160.0)、C-6' ( $\delta_{\text{C}}$  130.1) 的 HMBC 相关, 确定了化合物 1 的结构为 4',6,7-三羟基-2'-甲氧基查耳酮 (图 1), 为 1 个新的查耳酮类化合物, 命名为异甘草查耳酮 B,  $^1\text{H}$ - 和  $^{13}\text{C}$ -NMR 数据归属见表 1。

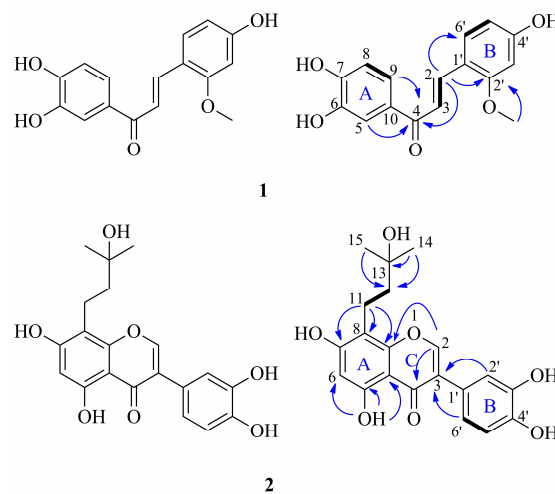


图 1 化合物 1 和 2 的结构和主要 HMBC (→) 和 COSY (—) 相关

Fig. 1 Structures, key HMBC (→) and COSY (—) correlations of compounds 1 and 2

表 1 化合物 1 和 2 的核磁数据 (600/150 MHz, DMSO- $d_6$ )

Table 1 Nuclear magnetic resonance data of compounds 1 and 2 (600/150 MHz, DMSO- $d_6$ )

| 碳位                  | 1                     |                              | 2                     |                              |
|---------------------|-----------------------|------------------------------|-----------------------|------------------------------|
|                     | $\delta_{\text{C}}$   | $\delta_{\text{H}}$          | $\delta_{\text{C}}$   | $\delta_{\text{H}}$          |
| 2                   | 137.7, CH             | 7.87 (d, $J = 15.6$ Hz)      | 155.4, CH             | 8.19 (s)                     |
| 3                   | 118.2, CH             | 7.60 (d, $J = 15.6$ Hz)      | 108.7, C              |                              |
| 4                   | 187.3, C              |                              | 180.8, C              |                              |
| 5                   | 115.2, CH             | 7.46 (d, $J = 2.1$ Hz)       | 159.2, C              |                              |
| 6                   | 145.4, C              |                              | 98.3, CH              | 6.29 (s)                     |
| 7                   | 150.4, C              |                              | 161.7, C              |                              |
| 8                   | 115.1, CH             | 6.84 (d, $J = 8.3$ Hz)       | 107.1, C              |                              |
| 9                   | 121.5, CH             | 7.52 (dd, $J = 8.3, 2.1$ Hz) | 154.9, C              |                              |
| 10                  | 130.1, C              |                              | 104.4, C              |                              |
| 11                  |                       |                              | 17.2, CH <sub>2</sub> | 2.68 (m)                     |
| 12                  |                       |                              | 42.8, CH <sub>2</sub> | 1.53 (m)                     |
| 13                  |                       |                              | 68.8, C               |                              |
| 14                  |                       |                              | 29.1, CH <sub>3</sub> | 1.16 (s)                     |
| 15                  |                       |                              | 29.1, CH <sub>3</sub> | 1.16 (s)                     |
| 1'                  | 114.6, C              |                              | 119.9, C              |                              |
| 2'                  | 160.0, C              |                              | 102.6, CH             | 6.36 (d, $J = 2.4$ Hz)       |
| 3'                  | 99.1, CH              | 6.47 (d, $J = 2.1$ Hz)       | 158.5, C              |                              |
| 4'                  | 161.5, C              |                              | 156.4, C              |                              |
| 5'                  | 108.2, CH             | 6.44 (dd, $J = 8.5, 2.1$ Hz) | 132.2, CH             | 6.97 (d, $J = 8.3$ Hz)       |
| 6'                  | 130.1, CH             | 7.73 (d, $J = 8.5$ Hz)       | 106.2, CH             | 6.26 (dd, $J = 8.3, 2.4$ Hz) |
| 2'-OCH <sub>3</sub> | 55.5, CH <sub>3</sub> | 3.84 (s)                     |                       |                              |
| 5'-OH               |                       |                              |                       | 12.92 (s)                    |

化合物 **2**: 黄色粉末。香草醛-浓硫酸显黄色。 $[\alpha]_D^{29} -1.8^\circ$  ( $c$  0.5, 乙醇); UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  (nm): 208 (4.3), 266 (4.1); IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3 127, 1 563, 1 276, 1 175, 982; HR-ESI-MS  $m/z$ : 373.128 3  $[\text{M}+\text{H}]^+$  ( $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_7$ , 计算值为 373.128 7), 提示分子式为  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_7$ 。 $^1\text{H}$ -NMR (600 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ) 低场区明显可见异黄酮类化合物 2 位特征烯氢质子信号  $[\delta_{\text{H}} 8.19$  (1H, s, H-2)] 和 1 个分子内氢键缔合酚羟基质子信号  $[\delta_{\text{H}} 12.92$  (1H, s, 5-OH)], 以及 1 组 1,2,4-三取代苯环芳香质子信号  $[\delta_{\text{H}} 6.97$  (1H, d,  $J = 8.3$  Hz, H-5'), 6.36 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz, H-2'), 6.26 (1H, dd,  $J = 8.3$ , 2.4 Hz, H-6')] 和 1 个单峰烯氢信号  $[\delta_{\text{H}} 6.29$  (1H, s, H-6)];  $^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ) 共显示 20 个碳信号, 其中低场区的 15 个碳信号包括: 2 个苯基 ( $\delta_{\text{C}} 161.7, 159.2, 158.5, 156.4, 154.9, 132.2, 119.9, 107.1, 106.2, 104.4, 102.6, 98.3$ ), 1 个双键 ( $\delta_{\text{C}} 155.4, 108.7$ ) 和 1 个羰基 ( $\delta_{\text{C}} 180.8$ ) 碳信号。结合 HMBC 相关峰 H-2 ( $\delta_{\text{H}} 8.19$ )/C-9 ( $\delta_{\text{C}} 154.9$ )、C-4 ( $\delta_{\text{C}} 180.8$ )、5-OH ( $\delta_{\text{H}} 12.92$ )/C-5 ( $\delta_{\text{C}} 159.2$ )、C-6 ( $\delta_{\text{C}} 98.3$ )、C-10 ( $\delta_{\text{C}} 104.4$ )、H-2' ( $\delta_{\text{H}} 6.36$ )/C-3 ( $\delta_{\text{C}} 108.7$ ) 和 H-6' ( $\delta_{\text{H}} 6.26$ )/C-3 ( $\delta_{\text{C}} 108.7$ ), 可确定化合物 **2** 的异黄酮母核结构 (A、B 和 C 环)。除去异黄酮母核结构的 15 个碳信号 (2 个苯环、1 个双键以及 1 个羰基), 结合 DEPT-135 图谱可知, 还剩余 5 个  $\text{sp}^3$  杂化碳信号: 1 个连氧的季碳 ( $\delta_{\text{C}} 68.8$ ), 2 个亚甲基 ( $\delta_{\text{C}} 42.8, 17.2$ ), 2 个等价的甲基 ( $\delta_{\text{C}} 29.1$ )。  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY 谱中, 可观察到 H-11 ( $\delta_{\text{H}} 2.68$ ) 和 H-12 ( $\delta_{\text{H}} 1.53$ ) 存在明显相关, 结合 HMBC 谱的相关峰  $\text{CH}_3$ -14, 15 ( $\delta_{\text{H}} 1.16$ )/C-12 ( $\delta_{\text{C}} 42.8$ )、C-13 ( $\delta_{\text{C}} 68.8$ ), 证实结构中存在 3-羟基-3-甲基丁基。最后, 根据 H-11 ( $\delta_{\text{H}} 2.68$ ) 和 C-7 ( $\delta_{\text{C}} 161.7$ )、C-8 ( $\delta_{\text{C}} 107.1$ )、C-9 ( $\delta_{\text{C}} 154.9$ ) 的 HMBC 相关, 确定 3-羟基-3-甲基丁基连接在 C-8 上, 从而确定了化合物 **2** 的结构为 3',4',5,7-四羟基-8-(3-羟基-3-甲基丁基)-异黄酮 (图 1), 为 1 个新化合物, 命名为甘草异黄酮 G。综合 1D 和 2D-NMR 数据, 将化合物 **2** 的碳氢数据进行归属 (表 1)。

化合物 **3**: 黄色粉末。香草醛-浓硫酸显黄色。HR-ESI-MS  $m/z$ : 257.081 4  $[\text{M}+\text{H}]^+$  ( $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_4$ , 计算值为 257.084 1), 分子式为  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_4$ 。  $^1\text{H}$ -NMR (600 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$ : 7.75 (2H, brs, H-2, 3), 6.27 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz, H-6), 6.46 (1H, dd,  $J = 8.9, 2.4$  Hz, H-8), 8.15 (1H, d,  $J = 8.9$  Hz, H-9), 7.76 (2H, d,  $J = 8.7$  Hz, H-2', 6'), 6.84 (2H, d,  $J = 8.7$  Hz, H-3', 5');

$^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$ : 144.2 (C-2), 117.4 (C-3), 191.4 (C-4), 165.1 (C-5), 102.6 (C-6), 166.8 (C-7), 108.2 (C-8), 132.8 (C-9), 112.9 (C-10), 125.7 (C-1'), 131.2 (C-2', 6'), 115.8 (C-3', 5'), 160.3 (C-4')。故将化合物 **3** 鉴定为异甘草素<sup>[13]</sup>。

化合物 **4**: 黄色细针状结晶 (甲醇)。香草醛-浓硫酸显黄色。HR-ESI-MS  $m/z$ : 419.135 3  $[\text{M}+\text{H}]^+$  ( $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_9$ , 计算值为 419.134 2), 分子式为  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_9$ 。  $^1\text{H}$ -NMR (600 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$ : 7.86 (1H, d,  $J = 15.4$  Hz, H-2), 7.78 (1H, d,  $J = 15.4$  Hz, H-3), 6.29 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz, H-6), 6.41 (1H, dd,  $J = 8.9, 2.4$  Hz, H-8), 8.19 (1H, d,  $J = 8.9$  Hz, H-9), 7.87 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz, H-2', 6'), 7.10 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz, H-3', 5'), 13.51 (1H, s, 5-OH), 10.70 (1H, s, 7-OH), 4.98 (1H, d,  $J = 7.5$  Hz, H-1");  $^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$ : 143.5 (C-2), 119.1 (C-3), 191.5 (C-4), 165.1 (C-5), 102.6 (C-6), 165.8 (C-7), 108.2 (C-8), 133.0 (C-9), 113.0 (C-10), 128.3 (C-1'), 130.8 (C-2'), 116.4 (C-3'), 159.4 (C-4'), 116.4 (C-5'), 130.8 (C-6'), 99.9 (C-1"), 73.2 (C-2"), 76.6 (C-3"), 69.7 (C-4"), 77.1 (C-5"), 60.6 (C-6")。故将化合物 **4** 鉴定为异甘草昔<sup>[14]</sup>。

化合物 **5**: 黄色粉末。HR-ESI-MS  $m/z$ : 271.097 5  $[\text{M}+\text{H}]^+$  ( $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_6$ , 计算值为 271.097 0), 分子式为  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_6$ 。  $^1\text{H}$ -NMR (600 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$ : 7.91 (1H, d,  $J = 15.6$  Hz, H-2), 7.64 (1H, d,  $J = 15.6$  Hz, H-3), 7.98 (2H, d,  $J = 8.7$  Hz, H-5, 9), 6.87 (2H, d,  $J = 8.7$  Hz, H-6, 8), 6.47 (1H, d,  $J = 2.2$  Hz, H-3'), 6.44 (1H, dd,  $J = 8.5, 2.2$  Hz, H-5'), 7.76 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-6'), 3.84 (3H, s, 2'-OCH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$ : 137.9 (C-2), 118.0 (C-3), 187.2 (C-4), 130.7 (C-5), 115.2 (C-6), 161.7 (C-7), 115.2 (C-8), 130.7 (C-9), 130.0 (C-10), 114.5 (C-1'), 161.5 (C-2'), 99.0 (C-3'), 160.0 (C-4'), 108.1 (C-5'), 129.6 (C-6'), 55.4 (2'-OCH<sub>3</sub>)。故将化合物 **5** 鉴定为刺甘草查耳酮<sup>[15]</sup>。

化合物 **6**: 黄色无定形粉末。HR-ESI-MS  $m/z$ : 287.056 0  $[\text{M}+\text{H}]^+$  ( $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_6$ , 计算值为 287.055 6), 分子式为  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$ 。  $^1\text{H}$ -NMR (600 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$ : 8.28 (1H, s, H-2), 6.21 (1H, d,  $J = 2.1$  Hz, H-6), 6.37 (1H, d,  $J = 2.1$  Hz, H-8), 7.00 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-2'), 6.77 (1H, d,  $J = 8.2$  Hz, H-5'), 6.80 (1H, dd,  $J = 8.2, 2.0$  Hz, H-6'), 12.99 (1H, s, 5-OH);  $^{13}\text{C}$ -NMR

(150 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 153.9 (C-2), 122.4 (C-3), 180.2 (C-4), 162.0 (C-5), 99.0 (C-6), 164.4 (C-7), 93.6 (C-8), 157.5 (C-9), 104.4 (C-10), 121.6 (C-1'), 115.4 (C-2'), 145.5 (C-3'), 144.9 (C-4'), 116.5 (C-5'), 119.9 (C-6')。故将化合物 **6** 鉴定为香豌豆酚<sup>[16]</sup>。

化合物 **7**: 淡黄色粉末。HR-ESI-MS  $m/z$ : 431.135 3  $[M+H]^+$  ( $C_{22}H_{23}O_9$ , 计算值为 431.134 2), 分子式为  $C_{22}H_{22}O_9$ 。 $^1H$ -NMR (600 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 8.42 (1H, s, H-2), 8.06 (1H, d,  $J$  = 8.9 Hz, H-5), 7.15 (1H, dd,  $J$  = 8.9, 2.1 Hz, H-6), 7.24 (1H, d,  $J$  = 2.1 Hz, H-8), 7.53 (2H, d,  $J$  = 8.7 Hz, H-2', 6'), 6.99 (2H, d,  $J$  = 8.7 Hz, H-3', 5'), 5.11 (1H, d,  $J$  = 7.1 Hz, H-1''), 3.80 (3H, s, 4'-OCH<sub>3</sub>);  $^{13}C$ -NMR (150 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 153.6 (C-2), 123.4 (C-3), 174.7 (C-4), 127.0 (C-5), 115.6 (C-6), 161.5 (C-7), 103.4 (C-8), 157.1 (C-9), 118.5 (C-10), 124.0 (C-1'), 130.1 (C-2',6'), 113.6 (C-3',5'), 159.3 (C-4'), 100.0 (C-1''), 73.1 (C-2''), 76.5 (C-3''), 69.6 (C-4''), 77.2 (C-5''), 60.6 (C-6''), 55.1 (4'-OCH<sub>3</sub>)。故将化合物 **7** 鉴定为芒柄花苷<sup>[17]</sup>。

化合物 **8**: 黄色无定形粉末。 $[\alpha]_D^{19}$  -4.67° ( $c$  0.5, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH), HR-ESI-MS  $m/z$ : 273.075 9  $[M+H]^+$  ( $C_{15}H_{13}O_5$ , 计算值为 273.076 3), 分子式为  $C_{15}H_{12}O_5$ 。 $^1H$ -NMR (600 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 5.38 (1H, dd,  $J$  = 12.6, 3.0 Hz, H-2), 3.04 (1H, dd,  $J$  = 16.7, 12.6 Hz, H-3a), 2.62 (1H, dd,  $J$  = 16.7, 3.0 Hz, H-3b), 7.63 (1H, d,  $J$  = 8.6 Hz, H-5), 6.50 (1H, dd,  $J$  = 8.7, 2.3 Hz, H-6), 6.33 (1H, d,  $J$  = 2.2 Hz, H-8), 6.74 (2H, s, H-2', 6'), 6.88 (1H, s, H-4');  $^{13}C$ -NMR (150 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 79.0 (C-2), 43.3 (C-3), 190.1 (C-4), 128.4 (C-5), 110.4 (C-6), 164.6 (C-7), 102.5 (C-8), 163.1 (C-9), 113.6 (C-10), 129.9 (C-1'), 117.9 (C-2'), 145.6 (C-3'), 114.3 (C-4'), 145.2 (C-5'), 115.3 (C-6')。故将化合物 **8** 鉴定为 2(S)-3',5',7-三羟基二氢黄酮<sup>[18]</sup>。

化合物 **9**: 白色粉末。 $[\alpha]_D^{27}$  -19.2° ( $c$  0.5 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH)。HR-ESI-MS  $m/z$ : 435.131 0  $[M+H]^+$  ( $C_{21}H_{23}O_{10}$ , 计算值为 435.129 1), 分子式为  $C_{21}H_{22}O_{10}$ 。 $^1H$ -NMR (600 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 5.51 (1H, dd,  $J$  = 12.6, 2.8 Hz, H-2), 3.17 (1H, dd,  $J$  = 16.7, 12.6 Hz, 3-Ha), 2.72 (1H, dd,  $J$  = 16.7, 2.8 Hz, 3-Hb), 5.87 (1H, d,  $J$  = 2.1 Hz H-6), 5.89 (1H, d,  $J$  = 2.1 Hz H-8), 7.44 (2H, d,  $J$  = 8.7 Hz H-2',6'), 7.07 (2H, d,  $J$  = 8.7 Hz H-3', 5'), 4.89 (1H, d,  $J$  = 7.5 Hz, H-1'');

$^{13}C$ -NMR (150 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 78.1 (C-2), 42.0 (C-3), 196.0 (C-4), 162.8 (C-5), 96.0 (C-6), 167.3 (C-7), 95.1 (C-8), 162.8 (C-9), 101.6 (C-10), 131.9 (C-1'), 128.0 (C-2',6'), 116.2 (C-3',5'), 157.5 (C-4'), 100.3 (C-1''), 73.2 (C-2''), 76.6 (C-3''), 69.7 (C-4''), 77.0 (C-5''), 60.7 (C-6'')。故将化合物 **9** 鉴定为南酸枣苷<sup>[19]</sup>。

化合物 **10**: 黄色粉末。香草醛-浓硫酸显黄色。HR-ESI-MS  $m/z$ : 255.066 2  $[M+H]^+$  ( $C_{15}H_{11}O_4$ , 计算值为 255.065 7), 分子式为  $C_{15}H_{10}O_4$ 。 $^1H$ -NMR (600 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 6.71 (1H, s, H-3), 7.86 (1H, d,  $J$  = 8.6 Hz, H-5), 6.90 (1H, dd,  $J$  = 8.6, 2.2 Hz, H-6), 6.96 (1H, d,  $J$  = 2.2 Hz, H-8), 7.91 (2H, d,  $J$  = 8.6 Hz, H-2',6'), 6.91 (2H, d,  $J$  = 8.6 Hz, H-3',5');  $^{13}C$ -NMR (150 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 162.4 (C-2), 104.4 (C-3), 176.2 (C-4), 126.4 (C-5), 114.8 (C-6), 162.5 (C-7), 102.4 (C-8), 157.3 (C-9), 116.1 (C-10), 121.8 (C-1'), 128.1 (C-2'), 115.9 (C-3'), 160.7 (C-4'), 115.9 (C-5'), 128.1 (C-6')。故将化合物 **10** 鉴定为 4',7-二羟基黄酮<sup>[20]</sup>。

#### 参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2015.
- [2] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 (第 42 卷, 第 2 分册) [M]. 北京: 科学出版社, 1998.
- [3] Zhang Q Y, Ye M, Xie P S, *et al.* Chemical analysis of the Chinese herbal medicine Gan-Cao (Licorice) [J]. *J Chromatogr A*, 2009, 1216(11): 1954-1969.
- [4] Chen H J, Kang S P, Lee I J, *et al.* Glycyrrhetic acid suppressed NF- $\kappa$ B activation in TNF- $\alpha$ -induced hepatocytes [J]. *J Agric Food Chem*, 2014, 62(3): 618-625.
- [5] Kim J K, Oh S M, Kwon H S, *et al.* Anti-inflammatory effect of roasted licorice extracts on lipopolysaccharide-induced inflammatory responses in murine macrophages [J]. *Biochem Biophys Res Commun*, 2006, 345(3): 1215-1223.
- [6] Ma C, Ma Z, Liao X L, *et al.* Immunoregulatory effects of glycyrrhizic acid exerts anti-asthmatic effects via modulation of Th1/Th2 cytokines and enhancement of CD4(+)CD25(+)Foxp3+ regulatory T cells in ovalbumin-sensitized mice [J]. *J Ethnopharmacol*, 2013, 148(3): 755-762.
- [7] Chueh F S, Hsiao Y T, Chang S J, *et al.* Glycyrrhizic acid induces apoptosis in WEHI-3 mouse leukemia cells through the caspase and mitochondria-dependent

- pathways [J]. *Oncol Rep*, 2012, 28(6): 2069-2073.
- [8] Sen S, Roy M, Chakraborti A S. Ameliorative effects of glycyrrhizin on streptozotocin-induced diabetes in rats [J]. *J Pharm Pharmacol*, 2011, 63(2): 287-296.
- [9] Qiu J, Feng H, Xiang H, *et al*. Influence of subinhibitory concentrations of licochalcone A on the secretion of enterotoxins A and B by *Staphylococcus aureus* [J]. *Fems Microbiol Lett*, 2010, 307(2): 135-141.
- [10] Chakravarthi K, Avadhani R. Enhancement of hippocampal CA3 neuronal dendritic arborization by *Glycyrrhiza glabra* root extract treatment in wistar albino rats [J]. *J Nat Sci Biol Med*, 2014, 5(1): 25-29.
- [11] 刘学辉, 杨霁云, 张英. 甘草次酸拮抗外源性皮质激素对肾上腺皮质反馈抑制的机理研究 [J]. 肾脏病与透析肾移植杂志, 1995, 4(5): 417-419.
- [12] Yang R, Wang L Q, Yuan B C, *et al*. The pharmacological activities of Licorice [J]. *Planta Med*, 2015, 81(18): 1654-1669.
- [13] Zhang Y Y, Guo Y Z, Hirono U, *et al*. Studies on the constituents of aerial parts of *Scutellaria planipes* [J]. *J Chin Pharm Sci*, 1998, 7(2): 100-102.
- [14] 孙精伟, 赵明波, 梁鸿, 等. 保元汤中黄酮类成分的分离和结构鉴定 [J]. 中草药, 2010, 41(5): 696-700.
- [15] 王青, 苗文娟, 向诚, 等. 乌拉尔甘草化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(10): 1886-1890.
- [16] 曾瑜亮, 肖艳华, 田瑛, 等. 大红袍中一个新的香豆素和八个已知酚酸类化合物 [J]. 军事医学, 2015, 39(7): 528-531.
- [17] 张嫩玲, 蔡佳仲, 胡英杰, 等. 木豆叶的化学成分研究 [J]. 中药材, 2017, 40(5): 1116-1118.
- [18] 苏志维, 马仲辉, 高程海, 等. 双肾藤根抑菌成分的筛选研究 [J]. 中药材, 2016, 39(5): 1057-1061.
- [19] 张晓, 廖循, 丁立生. 青钱柳的化学成分 [J]. 应用与环境生物学报, 2001, 7(1): 90-91.
- [20] 屠鹏飞, 陶晶, 胡迎庆, 等. 龙血竭黄酮类成分研究 [J]. 中国天然药物, 2003, 1(1): 27-29.