

东亚小金发藓化学成分研究

段绪红^{1,2}, 张学文¹, 秦梦², 何培², 王丽丽², 赵建成^{1*}, 裴林^{2*}, 陈玉玲¹, 李春花³

1. 河北师范大学生命科学学院, 河北 石家庄 050016

2. 河北省中医药科学院, 河北 石家庄 050030

3. 河北中医学院药学院, 河北 石家庄 050200

摘要:目的 研究东亚小金发藓 *Pogonatum inflexum* 全草的化学成分。方法 采用硅胶、Sephadex LH-20 柱色谱及 RP-HPLC 等方法进行分离纯化, 并通过化合物理化性质与波谱数据分析比对的方法鉴定化合物的结构。结果 从东亚小金发藓中分离得到 16 个化合物, 分别鉴定为苜蓿素 (1)、次野鸢尾黄素 (2)、3,5,4'-三羟基-7,3'-二甲氧基黄酮 (3)、3,5,3'-三羟基-7,4'-二甲氧基二氢黄酮 (4)、5,2'-二羟基-6,7-亚甲二氧基二氢黄酮 (5)、5,2',3'-三羟基-6,7-亚甲二氧基二氢黄酮 (6)、芹菜素 (7)、山柰酚 (8)、山柰素 (9)、柚皮素 (10)、槲皮素 (11)、黄芩素 (12)、木犀草素 (13)、原儿茶醛 (14)、4-羟基-3-甲氧基-苯甲醛 (15) 和 2-羟基-5-(2-羟基-4-甲氧基苄基)-4-甲氧基-苯甲醛 (16)。结论 所有化合物均首次从小金发藓属植物中分离得到, 其中二氢黄酮类成分可能为该属植物的特征性成分。

关键词: 金发藓科; 东亚小金发藓; 二氢黄酮类; 苜蓿素; 次野鸢尾黄素; 芹菜素; 柚皮素; 槲皮素; 黄芩素

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2020)15-3863-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2020.15.004

Chemical constituents from *Pogonatum inflexum*

DUAN Xu-hong^{1,2}, ZHANG Xue-wen¹, QIN Meng², HE Pei², WANG Li-li², ZHAO Jian-cheng¹, PEI Lin², CHEN Yu-ling¹, LI Chun-hua³

1. College of Life Science, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016, China

2. Hebei Province Academy of Chinese Medicine Sciences, Shijiazhuang 050030, China

3. College of Pharmacy, Hebei University of Chinese Medicine, Shijiazhuang 050200, China

Abstract: **Objective** To investigate the chemical constituents from *Pogonatum inflexum*. **Methods** The constituents were separated by column chromatographic methods of silica gel, Sephadex LH-20 column chromatography and liquid phase preparation, and the structure of the compounds was identified by comparing the physicochemical properties of the compounds with the spectral data. **Results** A total of 16 compounds were obtained from *P. inflexum*, which were identified as tricin (1), irisfloreutin (2), 3,5,4'-trihydroxy-7,3'-dimethoxyflavone (3), 3,5,3'-trihydroxy-7,4'-dimethoxyflavanone (4), 5,2'-dihydroxy-6,7-methylenedioxyflavanone (5), 5,2',3'-trihydroxy-6,7-methylenedioxyflavanone (6), apigenin (7), kaempferol (8), kaempferide (9), naringenin (10), quercetin (11), baicalein (12), luteolin (13), protocatechuic aldehyde (14), 4-hydroxy-3-methoxy-benzaldehyde (15), and 2-hydroxy-5-(2-hydroxy-4-methoxybenzyl)-4-methoxybenzaldehyde (16). **Conclusion** All compounds are isolated from the genus *Pogonatum* for the first time, among them, dihydroflavones may be the characteristic components of this genus.

Key words: Polytrichaceae; *Pogonatum inflexum* (Lindb.) Lac.; dihydroflavones; tricin; irisfloreutin; apigenin; naringenin; quercetin; baicalein

东亚小金发藓为金发藓科小金发藓属植物东亚小金发藓 *Pogonatum inflexum* (Lindb.) Lac. 的全草。生长于温暖湿润林地或路边阴湿土坡上, 具有镇静

安神、散瘀止血之功效, 常用于失眠心悸、跌打损伤和吐血等症^[1]。黄酮类化合物作为自然界植物中广泛存在的一类成分, 也是部分藓类植物的重要次

收稿日期: 2020-01-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (31070184); 全国中药特色技术传承人才培养项目 (T20194828003)

作者简介: 段绪红 (1982—), 男, 博士, 副主任中药师, 主要从事中药新药研究与开发。Tel: (0311)85362316 E-mail: duanxuhong@126.com

*通信作者 赵建成, 男, 教授, 博士生导师。Tel: (0311)80787560 E-mail: zhaojiancheng@mail.hebtu.edu.cn

裴林, 男, 教授, 博士生导师。Tel: (0311)85363996 E-mail: peilin148@163.com

生代谢产物,具有抗菌、抗氧化和抗肿瘤等生物活性^[2-4]。但由于藓类植物植株矮小、样品不易获取、物种鉴定困难等原因,导致藓类植物化学成分研究报道较少。本课题组前期已从该植物中分离得到了具有较好细胞毒活性的二苯甲酮类化合物^[5]。为了寻找活性物质,开发利用该植物资源,本研究对东亚小金发藓全草的丙酮提取物进行了初步研究,从中分离得到了 16 个化合物,分别鉴定为苜蓿素(tricin, **1**)、次野鸢尾黄素(irisflorentin, **2**)、3,5,4'-三羟基-7,3'-二甲氧基黄酮(3,5,4'-trihydroxy-7,3'-dimethoxyflavone, **3**)、3,5,3'-三羟基-7,4'-二甲氧基二氢黄酮(3,5,3'-trihydroxy-7,4'-dimethoxyflavanone, **4**)、5,2'-二羟基-6,7-亚甲二氧基二氢黄酮(5,2'-dihydroxy-6,7-methylenedioxyflavanone, **5**)、5,2',3'-三羟基-6,7-亚甲二氧基二氢黄酮(5,2',3'-trihydroxy-6,7-methylenedioxyflavanone, **6**)、芹菜素(apigenin, **7**)、山柰酚(kaempferol, **8**)、山柰素(kaempferide, **9**)、柚皮素(naringenin, **10**)、槲皮素(quercetin, **11**)、黄芩素(baicalein, **12**)、木犀草素(luteolin, **13**)、原儿茶醛(protocatechuic aldehyde, **14**)、4-羟基-3-甲氧基-苯甲醛(4-hydroxy-3-methoxy-benzaldehyde, **15**)和 2-羟基-5-(2-羟基-4-甲氧基苄基)-4-甲氧基-苯甲醛[2-hydroxy-5-(2-hydroxy-4-methoxybenzyl)-4-methoxybenzaldehyde, **16**]。所有化合物均首次从小金发藓属植物中分离得到。

1 仪器与材料

X-5 型显微熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司); Bruker AV-500 型核磁共振仪(德国 Bruker 公司); 电喷雾电离质谱(ESI-MS)使用 HP-1100LC/API/MSD 系统; 中低压制备色谱(瑞士 Buchi 公司); 柱色谱用硅胶(100~200、200~300 目, 青岛海洋化工厂分厂); Sephadex LH-20 (Pharmacia 公司); ODS 柱色谱材料(YMC 公司); MCI 柱色谱材料(MCI-gel CHP-20P, 日本三菱公司); 半制备 HPLC 分析仪器(安捷伦 1200 型高效液相色谱仪); 制备用色谱柱: Zorbax Prep HT GF (250 mm×21.2 mm, 7 μm); RE-52A 型旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂); 紫外分析仪 ZF-7N(上海嘉鹏科技有限公司); 电子天平(赛多利斯 GL2201-1SCN); 所用试剂均为分析纯试剂(国药集团化学试剂有限公司)。

实验药材于 2018 年 7 月采自贵州省贵阳市高坡

云顶地区,经贵州大学生命科学学院熊源新教授鉴定为小金发藓属植物东亚小金发藓 *Pogonatum inflexum* (Lindb.) Lac. 全草,凭证标本(N20180701)现存放于河北省中医药科学院。

2 提取与分离

取东亚小金发藓全株晒干样品 5.3 kg,适当粉碎后过 30 目筛,然后用丙酮溶液提取 5 次,每次冷浸 7 d,滤过,合并提取液,提取物浓缩至小体积后,先过 MCI 脱色,将从 MCI 柱上 90%的乙醇洗脱部分减压浓缩后,得浸膏 235.1 g。取浸膏 230 g 加粗硅胶(100~200 目)拌样,搅拌均匀后烘干,干法上样于正相硅胶(200~300 目)柱,采用氯仿-甲醇(80:1→1:1)梯度洗脱,根据 TLC 合并大致相同的组分,得到 7 个不同极性段组分: A(80:1)、B(50:1)、C(20:1)、D(10:1)、E(5:1)、F(3:1)、G(1:1)。组分 A(18.7 g)进一步经硅胶柱色谱分离,以石油醚-丙酮(8:1→1:1)为流动相进行梯度洗脱,经薄层色谱(TLC)检视后合并大致相同流分,得到 6 个流分 Fr. A1~A6, Fr. A2 经凝胶 Sephadex LH-20 柱色谱,以氯仿-甲醇(1:1)为流动相,得到化合物 **13**(21 mg)、**15**(25 mg)。Fr. A4 有白色粉末状物质析出,经重结晶后得到化合物 **2**(16 mg)。组分 B(0.5 g)采用 Agilent 公司的 Zorbax PrepHTGF(250 mm×21.2 mm, 7 μm)反相色谱柱,以 70%乙腈-水溶液为流动相,体积流量为 20 mL/min,收集 15 min 的色谱峰,得化合物粗品,粗品再经凝胶 Sephadex LH-20 柱,以甲醇为洗脱剂,得化合物 **4**(9.1 mg); 收集 23 min 的色谱峰,经重结晶后,得化合物 **5**(5.5 mg)。组分 C(0.7 g)采用 Agilent 公司的 Zorbax PrepHTGF(250 mm×21.2 mm, 7 μm)反相色谱柱,以 60%乙腈-水溶液为流动相,体积流量为 20 mL/min,收集 19 min 的色谱峰,得化合物粗品,经重结晶后得化合物 **3**(6.3 mg); 收集 31 min 的色谱峰,得化合物粗品,粗品再经凝胶 Sephadex LH-20 柱,以甲醇为洗脱剂,得化合物 **6**(10.7 mg)。组分 D(4.6 g)采用 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱进行分离,以氯仿-甲醇(1:1)为流动相,根据 TLC 结果,合并得到 5 个流分 Fr. D1~D5, Fr. D3 继续以 Sephadex LH-20 凝胶柱进行纯化,以甲醇为洗脱剂,再重结晶后,得到化合物 **1**(7.7 mg)。Fr. D4 以氯仿-甲醇(5:1)作为洗脱溶剂反复进行硅胶柱色谱分离,得到化合物 **9**(12 mg)、**10**(15.9 mg)、**14**

(18.1 mg)。对组分 E (2.3 g) 进一步硅胶柱色谱分离, 以二氯甲烷-丙酮 (5:1) 作为洗脱溶剂进行柱色谱洗脱, 根据 TLC 结果, 合并得到 7 个流分 Fr. E1~E7, Fr. E2 再经 Sephadex LH-20 柱色谱 (甲醇洗脱) 纯化, 反复重结晶后, 得到化合物 **7** (5.9 mg)、**8** (9.8 mg); Fr. E4 再经 Sephadex LH-20 柱色谱 (甲醇洗脱) 纯化, 反复重结晶后, 得到化合物 **11** (10.3 mg)。Fr. E5 再经 Sephadex LH-20 柱色谱 (甲醇洗脱) 纯化, 反复重结晶后, 得到化合物 **12** (12.5 mg); Fr. E6 再经 Sephadex LH-20 柱色谱 (甲醇洗脱) 纯化, 反复重结晶后, 得到化合物 **16** (8.6 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色针晶 (甲醇), mp 287~288 °C。ESI-MS m/z : 331 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.91 (1H, s, 5-OH), 10.83 (1H, s, 7-OH), 9.28 (1H, s, 4'-OH), 7.33 (2H, s, H-2', 6'), 6.99 (1H, s, H-3), 6.58 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-6), 3.88 (6H, s, 3', 5'-OMe); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 164.1 (C-2), 103.5 (C-3), 181.7 (C-4), 161.5 (C-5), 99.0 (C-6), 164.1 (C-7), 95.2 (C-8), 157.3 (C-9), 104.0 (C-10), 120.3 (C-1'), 104.5 (C-2', 6'), 148.1 (C-3', 5'), 139.6 (C-4'), 56.5 (3', 5'-OMe)。以上数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 **1** 为苜蓿素。

化合物 **2**: 白色细针状结晶 (甲醇), mp 165~167 °C。ESI-MS m/z : 195 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.32 (1H, s, H-2), 7.03 (1H, s, H-8), 6.85 (2H, s, H-2', 6'), 6.21 (2H, s, -O-CH₂-O-), 3.91 (3H, s, 5-OMe), 3.80 (6H, s, 3', 5'-OMe), 3.69 (3H, s, 4'-OMe); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 153.0 (C-2), 125.6 (C-3), 175.1 (C-4), 154.9 (C-5), 135.5 (C-6), 141.8 (C-7), 93.3 (C-8), 152.9 (C-9), 113.50 (C-10), 127.3 (C-1'), 106.8 (C-2'), 150.7 (C-3'), 138.2 (C-4'), 150.6 (C-5'), 106.7 (C-6'), 102.2 (-OCH₂O-), 56.0 (3', 5'-OMe), 60.7 (4'-OMe), 61.2 (5-OMe)。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **2** 为次野鸢尾黄素。

化合物 **3**: 黄色细针状结晶 (甲醇), mp 255~256 °C。ESI-MS m/z : 329 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.47 (1H, s, 5-OH), 9.74 (1H, s, 3-OH), 9.54 (1H, s, 4'-OH), 7.78 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2'), 7.74 (1H, dd, $J = 2.1, 8.5$ Hz, H-6'), 6.94 (1H, d,

$J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.78 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-8), 6.35 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-6), 3.86 (6H, s, 2×-OMe); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 147.6 (C-2), 136.1 (C-3), 176.2 (C-4), 156.3 (C-5), 97.6 (C-6), 165.1 (C-7), 92.2 (C-8), 160.5 (C-9), 104.2 (C-10), 122.1 (C-1'), 111.8 (C-2'), 147.1 (C-3'), 149.2 (C-4'), 115.6 (C-5'), 122.1 (C-6'), 56.0 (7-OMe), 55.9 (3'-OMe)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **3** 为 3,5,4'-三羟基-7,3'-二甲氧基黄酮。

化合物 **4**: 白色针状结晶 (氯仿), mp 232~234 °C。ESI-MS m/z : 355 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 11.83 (1H, s, 5-OH), 9.01 (1H, s, 3'-OH), 6.92~6.87 (3H, m, H-2', 5', 6'), 6.10 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.08 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 5.76 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, 3-OH), 5.06 (1H, dd, $J = 11.0$ Hz, H-2), 4.55 (1H, d, $J = 11.0$ Hz, H-3), 3.80 (3H, s, 4'-OMe), 3.77 (3H, s, 7-OMe); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 82.8 (C-2), 71.4 (C-3), 198.1 (C-4), 162.7 (C-5), 94.9 (C-6), 167.6 (C-7), 94.0 (C-8), 162.4 (C-9), 101.8 (C-10), 129.6 (C-1'), 111.8 (C-2'), 146.5 (C-3'), 147.8 (C-4'), 115.2 (C-5'), 119.3 (C-6'), 55.9 (7-OMe), 55.6 (4'-OMe)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **4** 为 3,5,3'-三羟基-7,4'-二甲氧基二氢黄酮。

化合物 **5**: 无色针晶 (甲醇), mp 198~199 °C。ESI-MS m/z : 299 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 11.88 (1H, s, 5-OH), 9.83 (1H, s, 2'-OH), 7.46 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-6'), 7.21 (1H, dd, $J = 1.2, 7.5$ Hz, H-4'), 6.83~6.89 (2H, m, H-3', 5'), 6.32 (1H, s, H-8), 6.07 (2H, d, $J = 4.8$ Hz, -O-CH₂-O-), 5.73 (1H, dd, $J = 3.0, 13.5$ Hz, H-2), 3.28 (1H, dd, $J = 3.0, 17.5$ Hz, H-3a), 2.75 (1H, dd, $J = 3.0, 17.5$ Hz, H-3b); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 74.7 (C-2), 41.0 (C-3), 198.0 (C-4), 143.1 (C-5), 127.0 (C-6), 156.2 (C-7), 90.8 (C-8), 159.9 (C-9), 104.0 (C-10), 125.7 (C-1'), 143.5 (C-2'), 145.7 (C-3'), 115.7 (C-4'), 119.5 (C-5'), 117.6 (C-6'), 102.3 (-O-CH₂-O-)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **5** 为 5,2'-二羟基-6,7-亚甲二氧基二氢黄酮。

化合物 **6**: 无色细针晶 (甲醇), mp 224~226 °C。ESI-MS m/z : 299 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 9.54 (1H, s, 5-OH), 8.77 (1H, s, 3'-OH), 6.90 (1H, dd, $J = 1.2, 8.0$ Hz, H-6'), 6.80 (1H,

dd, $J = 1.2, 8.0$ Hz, H-4'), 6.69 (1H, t, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.30 (1H, s, H-8), 6.07 (2H, d, $J = 7.3$ Hz, -O-CH₂-O-), 5.73 (1H, dd, $J = 3.0, 13.5$ Hz, H-2), 3.24 (1H, dd, $J = 13.5, 17.5$ Hz, H-3a), 2.72 (1H, dd, $J = 3.0, 17.5$ Hz, H-3b); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 74.8 (C-2), 41.3 (C-3), 198.0 (C-4), 143.2 (C-5), 127.4 (C-6), 155.9 (C-7), 90.5 (C-8), 159.5 (C-9), 103.8 (C-10), 125.2 (C-1'), 142.7 (C-2'), 145.2 (C-3'), 115.3 (C-4'), 119.2 (C-5'), 117.2 (C-6'), 102.5 (-O-CH₂-O-)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **6** 为 5,2',3'-三羟基-6,7-亚甲二氧基二氢黄酮。

化合物 **7**: 黄色无定形粉末 (甲醇), mp 336~338 °C。ESI-MS m/z : 271 [M+H]⁺; ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 13.00 (1H, s, 5-OH), 10.81 (1H, s, 7-OH), 10.38 (1H, s, 4'-OH), 7.94 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2', 6'), 6.94 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3', 5'), 6.79 (1H, s, H-3), 6.50 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-8), 6.21 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-6); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 181.8 (C-4), 163.8 (C-7), 164.2 (C-2), 161.1 (C-4'), 161.5 (C-5), 157.4 (C-9), 128.6 (C-2', 6'), 121.2 (C-1'), 116.2 (C-3', 5'), 103.8 (C-10), 102.9 (C-3), 99.0 (C-6), 94.0 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **7** 为芹菜素。

化合物 **8**: 黄色细针晶 (甲醇), mp 280~282 °C。ESI-MS m/z : 287 [M+H]⁺; ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.09 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2', 6'), 6.91 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3', 5'), 6.40 (1H, s, H-8), 6.19 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-6); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 177.2 (C-4), 165.5 (C-7), 162.5 (C-5), 160.5 (C-4'), 158.2 (C-9), 148.1 (C-2), 137.2 (C-3), 130.6 (C-2', 6'), 123.9 (C-1'), 116.2 (C-3', 5'), 104.5 (C-10), 99.2 (C-6), 94.4 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **8** 为山柰酚。

化合物 **9**: 黄色针状结晶 (甲醇), mp 276~278 °C。ESI-MS m/z : 299 [M+H]⁺; ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.42 (1H, s, 5-OH), 10.82 (1H, s, 7-OH), 8.08 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2', 6'), 7.05 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3', 5'), 6.42 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-8), 6.18 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-6), 3.83 (3H, s, 4'-OMe); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 146.8 (C-2), 135.7 (C-3), 176.1 (C-4), 160.7 (C-5), 98.3 (C-6), 164.0 (C-7), 93.6 (C-8), 156.3 (C-9), 103.1 (C-10), 121.7

(C-1'), 129.6 (C-2', 6'), 115.5 (C-3', 5'), 159.3 (C-4'), 55.9 (4'-OMe)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **9** 为山柰素。

化合物 **10**: 淡黄色粉末 (甲醇), mp 250~252 °C。ESI-MS m/z : 271 [M+H]⁺; ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.19 (1H, s, 5-OH), 10.81 (1H, s, 7-OH), 9.62 (1H, s, 4'-OH), 7.30 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2', 6'), 6.78 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-3', 5'), 5.87 (2H, brs, H-6, 8), 5.41 (1H, dd, $J = 2.8, 12.8$ Hz, H-2), 3.28 (1H, dd, $J = 12.8, 17.1$ Hz, H-3-*trans*), 2.70 (1H, dd, $J = 3.0, 17.1$ Hz, H-3-*cis*); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 78.9 (C-2), 42.5 (C-3), 196.9 (C-4), 164.6 (C-5), 96.3 (C-6), 167.1 (C-7), 94.1 (C-8), 163.8 (C-9), 102.2 (C-10), 129.3 (C-1'), 130.4 (C-2', 6'), 115.6 (C-3', 5'), 157.9 (C-4')。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **10** 为柚皮素。

化合物 **11**: 无色针状结晶 (甲醇), mp 313 °C 时分解。ESI-MS m/z : 301 [M+H]⁺; ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.51 (1H, s, 5-OH), 10.80 (1H, s, 7-OH), 9.39 (1H, s, 3-OH), 9.62 (1H, s, 3'-OH), 9.33 (1H, s, 4'-OH), 7.68 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2'), 7.55 (1H, dd, $J = 2.1, 8.5$ Hz, H-6'), 6.89 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.41 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.19 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 156.2 (C-2), 135.8 (C-3), 175.9 (C-4), 147.9 (C-5), 98.1 (C-6), 164.0 (C-7), 93.2 (C-8), 160.8 (C-9), 102.9 (C-10), 122.1 (C-1'), 114.8 (C-2'), 145.1 (C-3'), 146.8 (C-4'), 115.6 (C-5'), 119.8 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **11** 为槲皮素。

化合物 **12**: 黄色针晶 (丙酮), mp 264~266 °C。ESI-MS m/z : 271 [M+H]⁺; ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.69 (1H, s, 5-OH), 10.59 (1H, s, 7-OH), 9.96 (1H, s, 6-OH), 8.00 (2H, dd, $J = 1.5, 8.0$ Hz, H-2', 6'), 7.69~7.51 (3H, m, H-3', 4', 5'), 6.75 (1H, s, H-3), 6.64 (1H, s, H-8); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 164.1 (C-2), 104.0 (C-3), 182.7 (C-4), 146.6 (C-5), 129.4 (C-6), 153.6 (C-7), 93.7 (C-8), 150.6 (C-9), 104.5 (C-10), 131.4 (C-1'), 125.8 (C-2', 6'), 129.0 (C-3', 5'), 131.6 (C-4')。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **12** 为黄芩素。

化合物 **13**: 淡黄色粉末 (甲醇), mp 325~327 °C。ESI-MS m/z : 287 [M+H]⁺; ¹H-NMR (500

MHz, DMSO- d_6) δ : 13.00 (1H, s, 5-OH), 7.41 (2H, m, H-2', 6'), 6.90 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5'), 6.66 (1H, s, H-3), 6.43 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-8), 6.19 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-6); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 164.0 (C-2), 103.0 (C-3), 181.8 (C-4), 157.5 (C-5), 99.0 (C-6), 164.2 (C-7), 94.1 (C-8), 161.6 (C-9), 103.6 (C-10), 119.1 (C-1'), 113.4 (C-2'), 145.9 (C-3'), 149.8 (C-4'), 116.1 (C-5'), 121.4 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **13** 为木犀草素。

化合物 **14**: 白色片状结晶 (甲醇), mp 153~155 °C。ESI-MS m/z : 139 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 9.71 (1H, s, H-7), 7.34 (1H, s, H-2), 7.33 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-6), 6.95 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 130.8 (C-1), 115.2 (C-2), 147.3 (C-3), 153.8 (C-4), 116.2 (C-5), 126.4 (C-6), 193.2 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **14** 为原儿茶醛。

化合物 **15**: 白色粉末 (甲醇), mp 80~82 °C。ESI-MS m/z : 153 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 9.72 (1H, s, H-7), 7.42 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5), 7.40 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-2), 6.95 (1H, dd, J = 8.5, 2.1 Hz, H-6), 3.91 (3H, s, -OMe); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 130.6 (C-1), 111.3 (C-2), 149.7 (C-3), 154.8 (C-4), 116.8 (C-5), 128.1 (C-6), 193.1 (-CHO), 56.3 (-OMe)。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **15** 为 4-羟基-3-甲氧基-苯甲醛。

化合物 **16**: 无色针状结晶 (甲醇), mp 168~170 °C。ESI-MS m/z : 287 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 11.38 (1H, s, 2-OH), 9.65 (1H, s, -CHO), 6.44 (1H, s, H-3), 7.22 (1H, s, H-6), 6.42 (1H, d, J = 2.5 Hz, H-3'), 6.45 (1H, dd, J = 2.5, 8.0 Hz, H-5'), 7.05 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-6'), 5.76 (1H, s, 2'-OH), 3.94 (3H, s, 4-OMe), 3.78 (2H, s, -CH₂-), 3.75 (3H, s, 4'-OMe); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 115.1 (C-1), 163.5 (C-2), 99.2 (C-3), 163.5 (C-4), 121.7 (C-5), 134.5 (C-6), 118.2 (C-1'), 154.8 (C-2'), 102.1 (C-3'), 159.8 (C-4'), 106.7 (C-5'), 131.2 (C-6'), 194.6 (-CHO), 56.2 (4-OMe), 55.4 (4'-OMe), 28.6 (-CH₂-)。以上数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **16** 为 2-羟基-5-(2-羟基-4-甲氧基苄基)-4-甲氧基-苯甲醛。

4 讨论

本研究从东亚小金发藓全草中分离得到了 16 个化合物, 包括 13 个黄酮类和 3 个醛类成分, 所有化合物均首次从小金发藓属植物中分离得到。前期研究^[21]发现: 金发藓属植物金发藓 *Polytrichum commune* Linn. ex Hedw 和小金发藓属植物东亚小金发藓均含有黄酮类、脂肪酸类和三萜类等成分, 在化学成分上表现出了较好的相似性, 说明两者亲缘关系较近。而二氢黄酮类成分只在东亚小金发藓植物中分离得到, 可能为小金发藓属植物的特征性成分。

参考文献

- [1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草 [M]. 上海: 上海科技出版社, 1999.
- [2] Wang X, Cao J, Dai X, *et al.* Total flavonoid concentrations of bryophytes from Tianmu Mountain, Zhejiang Province (China): Phylogeny and ecological factors [J]. *PLoS One*, 2017, 12(3): e0173003/1-e0173003/10.
- [3] Nikolajeva V, Liepina L, Petrina Z, *et al.* Antibacterial activity of extracts from some Bryophytes [J]. *Adv Microbiol*, 2012, 2(3): 345-353.
- [4] Fu P, Lin S, Shan L, *et al.* Constituents of the moss *Polytrichum commune* [J]. *J Nat Prod*, 2009, 72(7): 1335-1337.
- [5] 段绪红, 何 培, 秦 梦, 等. 东亚小金发藓中 1 个新的二苯甲酮类化合物 [J]. 中草药, 2019, 50(6): 16-18.
- [6] 林建斌, 赵立春, 郭建忠, 等. 金荞麦地上部分化学成分的研究 [J]. 中草药, 2016, 47(11): 1841-1844.
- [7] 李英娜, 张国刚, 毛德双, 等. 射干化学成分的研究 [J]. 中南药学, 2007, 5(3): 222-224.
- [8] 张 瑛, 袁 怡, 崔保松, 等. 宽苞水柏枝醋酸乙酯部位化学成分 [J]. 中国中药杂志, 2011, 36(8): 1019-1023.
- [9] 张荣荣, 梅文莉, 黄圣卓, 等. 海南栽培肾茶的化学成分研究 [J]. 热带亚热带植物学报, 2017, 25(2): 182-188.
- [10] 黎 路, 秦民坚. 华夏鸢尾的化学成分研究 [J]. 中国药科大学学报, 2005, 36(2): 111-113.
- [11] Keisuke K, Purevsuren G, Purev O, *et al.* Flavanones from *Iris tenuifolia* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 44(4): 711-714.
- [12] 张秀艳, 王晓琴, 温爱平. 小秦艽花化学成分研究 [J]. 中草药, 2017, 48(2): 241-246.

- [13] Wang C, Li J, Tu P. Chemical constituents from the leaves of *Ilex asprella* (Hook. et Arn.) Champ. Ex Benth [J]. *J Chin Pharm Sci*, 2014, 23(11): 778-782.
- [14] 王 青, 苗文娟, 向 诚, 等. 乌拉尔甘草中黄酮类化学成分的研究 [J]. 中草药, 2014, 45(1): 31-36.
- [15] 张忠立, 左月明, 徐 璐, 等. 三白草黄酮类化学成分的研究 [J]. 中草药, 2011, 42(8): 1490-1493.
- [16] 赖云飞, 杜小浪, 魏绍锋, 等. 瘤果三宝木枝叶的酚类成分研究 [J]. 中药材, 2018, 41(7): 1606-1608.
- [17] 吕旭辉, 李振麟, 刘书霞, 等. 石崖茶的化学成分研究 (II) [J]. 中草药, 2018, 49(6): 1272-1276.
- [18] 齐 曼, 郑晓珂, 曹彦刚, 等. 皂角刺醋酸乙酯部位化学成分研究 [J]. 中草药, 2018, 49(23): 5510-5515.
- [19] 王俊锋, 杨 扬, 钟惠民, 等. 泰国大风子的化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(12): 35-38.
- [20] Wang L, Yin Z Q, Shen W B, *et al.* A new pregnane and a new diphenylmethane from the root barks of *Periploca sepium* [J]. *Helv Chim Acta*, 2007, 90(8): 1581-1585.
- [21] 段绪红. 三种藓类植物的化学成分及其抗肿瘤活性研究 [D]. 石家庄: 河北师范大学, 2019.