

• 化学成分 •

葛根中 1 个新的 6a,11a-脱氢紫檀素

杜 锟^{1,2*}, 田梦茹¹, 盛丹阳¹, 袁明昊¹, 王琰琰¹, 李梦园¹, 支燕乐^{1,2}, 马金莲³, 薛贵民^{1,2}, 陈 辉^{1,2}, 孙彦君^{1,2}, 冯卫生^{1,2*}

1. 河南中医药大学药学院, 河南 郑州 450046

2. 河南中医药大学呼吸疾病诊疗与新药研发河南省协同创新中心, 河南 郑州 450046

3. 河南中医药大学中医药科学院, 河南 郑州 450046

摘要: 目的 研究野葛 *Pueraria lobata* 根茎的化学成分。方法 运用 HP-20 大孔吸附树脂、硅胶、ODS 和 Sephadex LH-20 等柱色谱以及反相制备型 HPLC 等各种现代色谱分离技术进行系统的分离纯化, 根据化合物的光谱数据和理化性质进行结构鉴定。结果 从野葛根茎的甲醇提取物中分离得到 11 个化合物, 分别鉴定为葛檀素 (1)、芒柄花苷 (2)、大豆苷 (3)、大豆素 (4)、4',8-dimethoxy-7-O-β-D-glucopyranosylisoflavone (5)、异芒柄花苷 (6)、染料木素 (7)、formononetin-7-O-β-D-apiofuranosyl-(1→6)-O-β-D-glucopyranoside (8)、7,2',4'-trihydroxyisoflavone (9)、3'-methoxydaidzein (10) 和芒柄花素 (11)。结论 化合物 1 为 1 个新的 6a,11a-脱氢紫檀素, 化合物 8 和 9 为首次从葛属植物中分离得到。

关键词: 葛根; 6a,11a-脱氢紫檀素; 异黄酮苷; 染料木素; 芒柄花素; 葛檀素

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2021)14-4130-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2021.14.002

A new 6a,11a-dehydropterocarpan from rhizomes of *Pueraria lobata*

DU Kun^{1,2}, TIAN Meng-ru¹, SHENG Dan-yang¹, YUAN Ming-hao¹, WANG Yan-yan¹, LI Meng-yuan¹, ZHI Yan-le^{1,2}, MA Jin-lian³, XUE Gui-min^{1,2}, CHEN hui^{1,2}, SUN Yan-jun^{1,2}, FENG Wei-sheng^{1,2}

1. School of Pharmacy, Henan University of Chinese Medicine, Zhengzhou 450046, China

2. Collaborative Innovation Center for Respiratory Disease Diagnosis, Treatment & Chinese Medicine Development of Henan Province, Henan University of Chinese Medicine, Zhengzhou 450046, China

3. Academy of Chinese medical Sciences, Henan University of Chinese Medicine, Zhengzhou, 450046, China

Abstract: Objective To isolate and characterize the chemical constituents from the rhizomes of *Pueraria lobata*. **Methods** The compounds were isolated and purified by various modern chromatographic techniques, and their structures were identified by spectroscopic data and physicochemical properties. **Results** Eleven compounds were isolated from the MeOH extract of the rhizomes of *P. lobata*, which were elucidated as pueracarpanin (1), ononin (2), daidzin (3), daidzein (4), 4',8-dimethoxy-7-O-β-D-glucopyranosyl- isoflavone (5), isoononin (6), genistein (7), formononetin-7-O-β-D-apiofuranosyl-(1→6)-O-β-D-glucopyranoside (8), 7,2',4'-trihydroxyisoflavone (9), 3'-methoxydaidzein (10) and formononetin (11). **Conclusion** Compound 1 is a new 6a,11a-dehydropterocarpanin, and compounds 8 and 9 are isolated from the genus *Pueraria* for the first time.

Key words: *Pueraria lobata* (Willd.) Ohwi; 6a,11a-dehydropterocarpanin; isoflavonoid glycoside; genistein; formononetin; pueracarpanin

野葛 *Pueraria lobata* (Willd.) Ohwi 系豆科 南、湖南、浙江、四川等地, 药用其根茎。葛根是 (Leguminosae) 葛属 *Pueraria* DC. 植物, 主产于河 我国的常用中药, 被《中国药典》2015 年版记载,

收稿日期: 2020-12-12

基金项目: 河南省科技攻关项目 (182102310288); 河南中医药大学博士科研基金 (BSJJ2018-19); 河南省高等学校重点科研项目 (21A360002); 河南省大学生创新项目 (S201910471010)

作者简介: 杜 锟, 男, 博士, 讲师, 从事中药活性成分研究。E-mail: qqninene@hotmail.com

*通信作者: 冯卫生, 男, 博士生导师, 教授, 从事中药活性成分研究。E-mail: fwsh@hactcm.edu.cn

其味甘、辛，性凉。归脾、胃、肺经，具有解肌退热、生津止渴、透疹、升阳止泻、通经活络、解酒毒的功效^[1]。现代药理研究表明葛根在调血脂、抗氧化和抗抑郁活性等方面具有显著的药用价值^[2-4]。目前报道的葛根化学成分主要有黄酮类、葛酚苷类、香豆素类、三萜及其皂苷类化合物^[5]。其中，异黄酮类化合物为葛根的主要化学成分。为进一步丰富葛根化学成分的研究，完善其药效物质基础，本实验从葛根中分离得到 11 个化合物，分别鉴定为葛檀素 (pueracarpanin, **1**)、芒柄花苷 (ononin, **2**)、大豆苷 (daidzin, **3**)、大豆素 (daidzein, **4**)、4',8-dimethoxy-7-O- β -D-glucopyranosylisoflavone (**5**)、异芒柄花苷 (isoononin, **6**)、染料木素 (genistein, **7**)、formononetin-7-O- β -D-apiofuranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)-O- β -D-glucopyranoside (**8**)、7,2',4'-trihydroxyisoflavone (**9**)、3'-methoxydaidzein (**10**) 和芒柄花素 (formononetin, **11**)。其中化合物 **1** 为 1 个新的 6a,11a-脱氢紫檀素，化合物 **8** 和 **9** 为首次从葛属植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker AVANCE III 500 型核磁共振仪、Bruker maxis HD 型飞行时间质谱 (德国 Bruker 公司); Autopol IV 全自动旋光仪 (美国鲁道夫公司); Flexa 型中压制备液相色谱仪 (博纳艾杰尔公司, 含 FL-H050G 型半制备型高压输液泵, HP-Q-UV100 型紫外检测器, 检测波长: 210 nm 和 254 nm; Agela technologies 型色谱工作站)。LC52 型高压制备液相色谱仪 (赛谱锐思北京科技有限公司, SP-5030 型半制备型高压输液泵, UV200 型紫外检测器, 检测波长: 210 nm 和 254 nm; Easychrom 型色谱工作站; 色谱柱为 YMC-Pack ODS-A, 250 mm $\times$ 20 mm, 5 μ m)。薄层色谱硅胶 GF₂₅₄、柱色谱硅胶 (200~300 目, 青岛海洋化工厂); Sephadex LH-20 (Pharmacia Biotech 公司); RP-C₁₈ (40~60 μ m, YMC 公司); 大孔树脂 Diaion HP-20 (日本三菱化学); 甲醇 (色谱纯, 天津市四友精细化学品有限公司); 其他试剂均为分析级。

葛根于 2018 年 5 月购自郑州市药材市场, 经河南中医药大学药学院董诚明教授鉴定为豆科葛属植物野葛 *P. lobata* (Willd.) Ohwi 的根茎。凭证样本 (ID-20180520) 存于河南中医药大学中药化学研究室。

2 提取与分离

葛根干燥根茎 10 kg, 醋酸乙酯和甲醇依次浸泡提取 2 次, 滤过, 合并提取液, 减压浓缩, 分别得

到醋酸乙酯浸膏 35 g 和甲醇浸膏 320 g。甲醇浸膏 (100 g) 经大孔吸附树脂 Dianion 柱色谱 (70 cm $\times$ 8 cm) 分离, 依次用水-乙醇 (10:0、8:2、6:4、4:6、2:8、0:10) 梯度洗脱, 并经硅胶薄层色谱检识, 合并相同流分得到 6 个组分 (Fr. A~F)。Fr. C (25 g) 经中低压 RP-C₁₈ 柱色谱 (25 cm $\times$ 5 cm) 分离, 依次用 10%~100% 甲醇 (体积流量 10 mL/min) 梯度洗脱, 得到 9 个亚流分 (Fr. C-1~C-9)。Fr. C-9 重结晶得到化合物 **3** (505 mg)。Fr. E (32 g) 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱纯化 (甲醇), 并经硅胶薄层色谱检识, 合并相同流分得到 9 个组分 (Fr. E-1~E-9)。Fr. E-2 (5 g) 经中低压 RP-C₁₈ 柱色谱 (19 cm $\times$ 3 cm) 分离, 依次用甲醇-水 (10% $\rightarrow$ 100% 甲醇, 体积流量 10 mL/min) 梯度洗脱, 得到 9 个亚流分 (Fr. E-2-1~E-2-9)。Fr. E-2-2 (2 g) 经硅胶柱色谱分离, 依次用二氯甲烷-甲醇 (25:1、15:1、10:1) 洗脱, 得到组分 10 个亚流分 (Fr. E-2-2-1~E-2-2-10)。Fr. E-2-2-6 经制备型 HPLC 制备 (65% 甲醇, 体积流量 3 mL/min) 得到化合物 **2** (20.5 mg, t_R =11.5 min)、**6** (10.6 mg, t_R =12.5 min)。Fr. E-2-2-9 经制备型 HPLC 制备 (30% 乙腈, 体积流量 3 mL/min) 得到化合物 **8** (5.5 mg, t_R =10.5 min)。Fr. E-2-3 (700 mg) 经硅胶柱色谱分离, 依次用二氯甲烷-甲醇 (25:1、20:1、15:1、10:1) 梯度洗脱, 得到 8 个组分 (Fr. E-2-3-1~E-2-3-8)。Fr. E-2-3-8 经制备型 HPLC 制备 (25% 乙腈, 体积流量 3 mL/min) 分离得到化合物 **5** (15.2 mg, t_R =23.0 min)。Fr. E-5 (500 mg) 经中低压 RP-C₁₈ 柱色谱 (19 cm $\times$ 3 cm) 分离, 依次用 10%~100% 甲醇 (体积流量 10 mL/min) 梯度洗脱, 得到 16 个亚流分 (Fr. E-5-1~E-5-16)。Fr. E-5-3、Fr. E-5-7 和 Fr. E-5-10 经制备型 HPLC 制备 (溶剂分别为 30% 乙腈、80% 甲醇、75% 乙腈, 体积流量 3 mL/min) 分别得到化合物 **9** (4.5 mg, t_R =11.5 min)、**4** (10.3 mg, t_R =12.0 min) 和 **1** (2.5 mg, t_R =34.5 min)。Fr. E-7 (1 g) 经中低压 RP-C₁₈ 柱色谱 (19 cm $\times$ 3 cm) 分离, 依次用 10%~100% 甲醇 (体积流量 10 mL/min) 梯度洗脱, 得到 18 个亚流分 (Fr. E-7-1~E-7-18)。Fr. E-7-8 经硅胶柱色谱分离, 依次用二氯甲烷-甲醇 (25:1、20:1、15:1、10:1) 洗脱, 得到化合物 **7** (6.5 mg)。葛根甲醇浸膏 (100 g) 加水混悬, 用醋酸乙酯萃取, 减压回收溶剂, 得醋酸乙酯部位 (40 g)。醋酸乙酯部位 (35 g) 经硅胶柱色谱分离, 依

次用二氯甲烷-甲醇 (30:1、25:1、15:1、10:1) 洗脱, 得到组分 5 个亚流分 (Fr. 1~5)。Fr. 3 (5 g) 经中低压 RP-C₁₈ 柱色谱 (19 cm×3 cm) 分离, 依次用 10%~100% 甲醇 (体积流量 10 mL/min) 梯度洗脱, 得到 18 个亚流分 (Fr. 3-1~3-18)。Fr. 3-15 重结晶得到化合物 **10** (6.6 mg)。Fr. 3-20 经制备型 HPLC 制备 (80% 甲醇, 体积流量 3 mL/min) 得到化合物 **11** (10.5 mg, $t_R=13.5$ min)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 淡黄色无定形粉末, 易溶于甲醇, $[\alpha]_D^{20} -9.0^\circ$ (c 0.1, MeOH)。HR-ESI-MS 谱给出准分子离子峰 m/z 415.151 0 $[M+Na]^+$ (计算值为 415.151 6), 确定化合物 **1** 的分子式为 C₂₄H₂₄O₅。¹H-NMR 谱 (表 1) 中, 低场区显示有 1 组 ABX 系统芳香质子信号 [δ_H 7.40 (1H, d, $J=8.3$ Hz, H-1), 6.51 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-4), 6.54 (1H, dd, $J=8.3, 1.8$ Hz, H-2)], 2 个苯环质子信号 [δ_H 7.23 (1H, s, H-7), 7.07 (1H, s, H-10)], 2 个烯烃质子信号 [δ_H 6.52 (1H, d, $J=9.7$ Hz, H-1') 和 5.78 (1H, d, $J=9.7$ Hz, H-2')], 1 个连氧次甲基质子信号 [δ_H 6.69 (1H, s, H-6)]。高场区显示 3 个亚甲基质子信号 [δ_H 3.83 (1H, m, H-1''a), 3.72 (1H, m, H-1''b), 1.51 (2H, m, H-2''), 1.28 (2H, m, H-3'')] 和 1 个甲基质子信号 [δ_H 0.84 (3H, t, $J=7.3$ Hz, H-4'')]。结合 ¹H-¹H COSY 谱中 H-1''/H-2''/H-3''/H-4'' 的自旋系统 (图 1), 提示结构中有 1 个正丁氧基。另外, 高场区还显示了 2 个重叠的甲基质子信号 [δ_H 1.40 (6H, s, H-4', 5')]。分析 ¹³C-NMR 及 DEPT 谱可知, 该化合物存在 24 个碳原子, 包括 16 个芳香碳或双键碳 (7 个次甲基碳和 9 个季碳)、1 个连氧次甲基碳、1 个连氧季碳、1 个连氧亚甲基、2 个次甲基、3 个甲基碳信号。化合物 **1** 的 ¹H-NMR 数据与 anhydrotuberosin 的数据^[6]相似, 低场区中缺少化合物 anhydrotuberosin 中 6 位的 2 个质子信号, 并多出 1 个 δ_H 6.69 (1H, s) 信号, 高场区多出 1 个正丁氧基信号 [δ_H 3.83 (1H, m, H-1''a), 3.72 (1H, m, H-1''b), 1.51 (2H, m, H-2''), 1.28 (2H, m, H-3''), 0.84 (3H, t, $J=7.3$ Hz, H-4'')], 表明化合物 **1** 可能为 1 个 6a,11a-dehydropterocarpan 类型化合物, 并在 H-6 上具有取代基。在 HMBC 图谱中 (图 1), H-6 (δ_H 6.69) 与 C-1'' (δ_C 66.8), H-1''ab (δ_H 3.83, m; 3.72, m) 与 C-6 (δ_C 96.7) 有明显远程相关, 进一步表明正丁氧基取代位置在 C-6。此外, NOESY 图谱中, H-6 (δ_H 6.69) 与 H-1''a/b (δ_H 3.83, m; 3.72,

表 1 化合物 **1** 的 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 波谱数据 (500/125 MHz, DMSO-*d*₆)

Table 1 ¹H-NMR and ¹³C-NMR data of compound **1** (500/125 MHz, DMSO-*d*₆)

碳位	δ_H	δ_C	DEPT
1	7.40 (1H, d, $J=8.3$ Hz)	121.1	CH
2	6.54 (1H, dd, $J=8.3, 1.8$ Hz)	109.4	CH
3		159.2	C
4	6.51 (1H, d, $J=1.8$ Hz)	103.7	CH
4a		152.7	C
6	6.69 (1H, s)	96.7	CH
6a		105.8	C
6b		118.9	C
7	7.23 (1H, s)	115.6	CH
8		118.2	C
9		150.6	C
10	7.07 (1H, s)	99.5	CH
10a		154.6	C
11a		148.3	C
11b		106.1	C
1'	6.52 (1H, d, $J=9.7$ Hz)	122.0	CH
2'	5.78 (1H, d, $J=9.7$ Hz)	130.6	CH
3'		76.2	C
4'	1.40 (3H, s)	27.4	CH ₃
5'	1.40 (3H, s)	27.4	CH ₃
1''	3.83 (1H, m), 3.72 (1H, m)	66.8	CH ₂
2''	1.51 (2H, m)	31.2	CH ₂
3''	1.28 (2H, m)	18.6	CH ₂
4''	0.84 (3H, t, $J=7.3$ Hz)	13.5	CH ₃

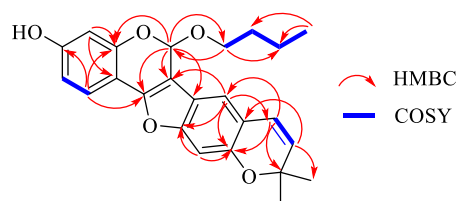


图 1 化合物 **1** 的关键 ¹H-¹H COSY 和 HMBC 相关

Fig. 1 Key ¹H-¹H COSY and HMBC correlations of compound **1**

m) 有明显相关。根据 HMBC 和 COSY 图谱 (图 1) 中的其他关键相关, 化合物 **1** 的结构鉴定如图 2 所示, 命名为葛檀素 (pueracarpanin), 为 1 个新的化合物。化合物 **1** 的 ECD 谱没有 Cotton 效应, 同时, 经 AD-H 和 IC 手性色谱柱无法拆分, 因此未确定 C-6 的绝对构型。

化合物 **1** 属于紫檀素类化合物, 该类化合物具有抗菌、抗肿瘤等生物活性^[7-8], 并且从天然产物中

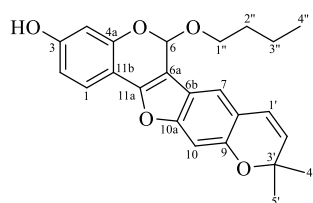


图 2 化合物 1 的结构

Fig. 2 Structure of compound 1

发现的较少, 2012—2017 年仅有 32 个新紫檀素类化合物被报道^[8]。化合物 1 的发现进一步丰富了紫檀素类化合物的结构类型。

化合物 2: 白色无定形粉末, 易溶于甲醇。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.43 (1H, s, H-2), 8.05 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-5), 7.53 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 7.24 (1H, d, $J = 1.4$ Hz, H-8), 7.15 (1H, dd, $J = 8.8, 1.4$ Hz, H-6), 6.99 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 5.10 (1H, d, $J = 7.1$ Hz, H-1''), 3.78 (3H, s, OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 174.7 (C-4), 161.4 (C-7), 159.0 (C-4'), 157.0 (C-9), 153.6 (C-2), 130.1 (C-2', 6'), 126.9 (C-3), 124.0 (C-1'), 123.4 (C-5), 118.4 (C-10), 115.6 (C-6), 113.6 (C-3', 5'), 103.4 (C-8), 100.0 (C-1''), 77.2 (C-5''), 76.4 (C-3''), 73.1 (C-2''), 69.6 (C-4''), 60.6 (C-6''), 55.1 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 2 为芒柄花苷。

化合物 3: 白色无定形粉末, 易溶于甲醇。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.38 (1H, s, H-2), 8.04 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-5), 7.40 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6'), 7.23 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-8), 7.14 (1H, dd, $J = 8.8, 1.7$ Hz, H-6), 6.81 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', 5'), 5.10 (1H, d, $J = 7.1$ Hz, H-1''); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 174.7 (C-4), 161.4 (C-7), 157.2 (C-4'), 157.0 (C-9), 153.3 (C-2), 130.0 (C-2', 6'), 126.9 (C-3), 123.7 (C-1'), 122.3 (C-5), 118.4 (C-10), 115.5 (C-6), 114.9 (C-3', 5'), 103.3 (C-8), 100.0 (C-1''), 77.2 (C-5''), 76.4 (C-3''), 73.1 (C-2''), 69.6 (C-4''), 60.6 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 3 为大豆苷。

化合物 4: 白色无定形粉末, 溶于甲醇。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.27 (1H, s, H-2), 7.94 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-5), 7.37 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.91 (1H, dd, $J = 8.8, 1.8$ Hz, H-6), 6.83 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-8), 6.80 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 174.6 (C-4), 162.6

(C-7), 157.4 (C-4'), 157.1 (C-9), 152.7 (C-2), 130.0 (C-2', 6'), 127.2 (C-3), 123.4 (C-1'), 122.5 (C-5), 116.5 (C-10), 115.1 (C-6), 114.9 (C-3', 5'), 102.0 (C-8)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 4 为大豆素。

化合物 5: 白色无定形粉末, 易溶于甲醇。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.48 (1H, s, H-2), 7.80 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-5), 7.52 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-2', 6'), 7.36 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-6), 7.00 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-3', 5'), 5.10 (1H, overlapped d, $J = 7.2$ Hz, H-1''), 3.94 (3H, s, 8-OCH₃), 3.78 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.18 ~ 3.74 (6H, m, Glc-H-2'' ~ 6''); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 174.8 (C-4), 159.0 (C-4'), 154.0 (C-7), 153.6 (C-2), 150.0 (C-9), 136.8 (C-8), 130.0 (C-2', 6'), 123.9 (C-1'), 123.0 (C-3), 120.3 (C-5), 119.3 (C-10), 113.9 (C-6), 113.6 (C-3', 5'), 100.4 (C-1''), 77.2 (C-5''), 76.6 (C-3''), 73.2 (C-2''), 69.5 (C-4''), 61.2 (8-OCH₃), 60.5 (C-6''), 55.1 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 5 为 4',8-二甲氧基-7-O- β -D-葡萄糖吡喃糖基异黄酮。

化合物 6: 白色无定形粉末, 易溶于甲醇。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.43 (1H, s, H-2), 8.03 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-5), 7.51 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 7.16 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 7.08 (1H, overlapped, H-6), 7.08 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 4.90 (1H, d, $J = 7.3$ Hz, H-1''), 3.90 (3H, s, 7-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 174.7 (C-4), 163.8 (C-7), 157.5 (C-9), 157.2 (C-4'), 153.7 (C-2), 130.0 (C-2', 6'), 127.0 (C-5), 125.3 (C-3), 123.4 (C-1'), 117.6 (C-10), 116.0 (C-6), 114.9 (C-3', 5'), 100.6 (C-8), 100.4 (C-1''), 77.1 (C-5''), 76.6 (C-3''), 73.3 (C-2''), 69.7 (C-4''), 60.7 (C-6''), 56.2 (7-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 6 为异芒柄花苷。

化合物 7: 淡黄色无定形粉末, 溶于甲醇。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.94 (1H, s, 5-OH), 8.30 (1H, s, H-2), 7.36 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.81 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 6.36 (1H, d, $J = 1.4$ Hz, H-6), 6.20 (1H, d, $J = 1.4$ Hz, H-8); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 180.1 (C-4), 164.7 (C-7), 161.9 (C-5), 157.6 (C-4'), 157.4 (C-9), 153.8 (C-2), 130.1 (C-2', 6'), 122.2 (C-3), 121.2 (C-1'),

115.0 (C-3', 5'), 104.3 (C-10), 99.0 (C-6), 93.7 (C-8)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **7** 为染料木素。

化合物 **8**: 白色无定形粉末, 易溶于甲醇。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.39 (1H, s, H-2), 8.07 (1H, d, J = 8.9 Hz, H-5), 7.53 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-2', 6'), 7.24 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-8), 7.15 (1H, dd, J = 8.9, 1.9 Hz, H-6), 7.00 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-3', 5'), 5.04 (1H, d, J = 6.4 Hz, H-1''), 4.82 (1H, d, J = 2.8 Hz, H-1'''), 3.79 (3H, s, 4'-OCH₃), 4.47~5.51 (6H, m, glc, api-OH), 3.07~3.96 (m, glc, api-H); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 174.6 (C-4), 161.3 (C-7), 159.0 (C-4'), 157.0 (C-9), 153.6 (C-2), 130.0 (C-2', 6'), 127.0 (C-5), 124.0 (C-1'), 123.3 (C-3), 118.5 (C-10), 115.4 (C-6), 113.6 (C-3', 5'), 109.3 (C-1'''), 103.6 (C-8), 100.0 (C-1''), 78.6 (C-3'''), 76.4 (C-3''), 75.9 (C-2'''), 75.6 (C-5''), 73.2 (C-4'''), 73.0 (C-2''), 69.9 (C-4''), 67.7 (C-6''), 63.1 (C-5'''), 55.1 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **8** 为 formononetin-7-*O*- β -D-apiofuranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)-*O*- β -D-glucopyranoside。

化合物 **9**: 白色无定形粉末, 溶于甲醇。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.13 (1H, s, H-2), 7.92 (1H, d, J = 8.7 Hz, H-5), 6.97 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-6'), 6.91 (1H, brd, J = 8.7 Hz, H-6), 6.83 (1H, brs, H-8), 6.35 (1H, brs, H-3'), 6.26 (1H, brd, J = 8.2 Hz, H-5')。 ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 175.2 (C-4), 162.9 (C-7), 158.3 (C-4'), 157.5 (C-9), 156.4 (C-2'), 154.2 (C-2), 132.0 (C-6'), 127.1 (C-5), 121.7 (C-3), 116.3 (C-10), 115.2 (C-6), 110.2 (C-1'), 106.3 (C-5'), 102.9 (C-3'), 102.0 (C-8)。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **9** 为 7,2',4'-trihydroxyisoflavone。

化合物 **10**: 白色无定形粉末, 溶于甲醇。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.31 (1H, s, H-2), 7.96 (1H, d, J = 8.7 Hz, H-5), 7.16 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2'), 6.98 (1H, dd, J = 8.2, 1.8 Hz, H-6'), 6.93 (1H, dd, J = 8.7, 2.1 Hz, H-6), 6.85 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-8), 6.81 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5'), 3.79 (3H, s, OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 174.8 (C-4), 162.5 (C-7), 157.3 (C-9), 153.0 (C-2), 147.1 (C-3'), 146.4 (C-4'), 127.3 (C-5), 123.5 (C-3), 123.0 (C-1'), 121.5 (C-5'), 116.6 (C-10), 115.2 (C-6), 115.1 (C-6'), 113.2 (C-2'), 102.1 (C-8), 55.6 (3'-OCH₃)。以

上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **10** 为 3'-methoxydaidzein。

化合物 **11**: 白色无定形粉末, 溶于甲醇。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.33 (1H, s, H-2), 7.96 (1H, d, J = 8.7 Hz, H-5), 7.50 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2', 6'), 6.98 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3', 5'), 6.93 (1H, dd, J = 8.7, 2.0 Hz, H-6), 6.86 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 3.78 (3H, s, OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 174.5 (C-4), 162.6 (C-7), 158.9 (C-4'), 157.4 (C-9), 153.1 (C-2), 130.0 (C-2', 6'), 127.2 (C-5), 124.2 (C-1'), 123.1 (C-3), 116.5 (C-10), 115.2 (C-6), 113.5 (C-3', 5'), 102.1 (C-8), 55.6 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **11** 为芒柄花素。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2015: 333.
- [2] Jiang R W, Lau K M, Lam H M, *et al.* A comparative study on aqueous root extracts of *Pueraria thomsonii* and *Pueraria lobata* by antioxidant assay and HPLC fingerprint analysis [J]. *J Ethnopharmacol*, 2005, 96(1/2): 133-138.
- [3] Wong K H, Li G Q, Li K M, *et al.* Kudzu root: Traditional uses and potential medicinal benefits in diabetes and cardiovascular diseases [J]. *J Ethnopharmacol*, 2011, 134(3): 584-607.
- [4] 杨长花, 卫昊, 刘峰, 等. 基于网络药理学探讨“丹参-葛根”药对治疗缺血性脑卒中的机制 [J]. *世界中医药*, 2020, 15(17): 2549-2555.
- [5] Song W, Li Y J, Qiao X, *et al.* Chemistry of the Chinese herbal medicine *Puerariae Radix* (Ge-Gen): A review [J]. *J Chin Pharm Sci*, 2014, 23(6): 347-360.
- [6] Khan R A. An enzyme-mimetic chemical conversion and biogenetic outline for chemical marker pterocarponoid oxygen heterocycles from *Kudzu vine* [J]. *J Heterocycl Chem*, 2011, 48(1): 168-175.
- [7] Jiménez-González L, Álvarez-Corral M, Muñoz-Dorado M, *et al.* Pterocarpanes: interesting natural products with antifungal activity and other biological properties [J]. *Phytochem Rev*, 2008, 7(1): 125-154.
- [8] Al-Maharik N. Isolation of naturally occurring novel isoflavonoids: An update [J]. *Nat Prod Rep*, 2019, 36(8): 1156-1195.
- [9] 李丹毅, 富艳彬, 华会明, 等. 蔓性千斤拔根的化学成分研究 [J]. *中草药*, 2012, 43(7): 1259-1262.
- [10] 柳航, 李占林, 郭婕, 等. 葛根的化学成分 [J]. *沈阳药科大学学报*, 2009, 26(11): 882-885.

- [11] 戴冕, 付辉政, 周志强, 等. 广东紫珠化学成分研究 [J]. 中草药, 2018, 49(9): 2013-2018
- [12] 王彦志, 冯卫生, 石任兵, 等. 野葛中的一个新化学成分 [J]. 药学报, 2007, 42(9): 964-967.
- [13] 蒋晓文, 白俊鹏, 田星, 等. 牛蒡根中黄酮苷类化学成分及其抗氧化活性构效关系的研究 [J]. 中草药, 2016, 47(5): 726-731.
- [14] 尹俊亭, 仲英, 孙敬勇, 等. 葛花化学成分的研究 (I) [J]. 中草药, 2006, 37(3): 350-352.
- [15] 何玉琴, 金晨, 黄斌, 等. 丰城鸡血藤化学成分分离及鉴定 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2018, 24(2): 51-56.
- [16] Woodward M D. Phaseollin formation and metabolism in *Phaseolus vulgaris* [J]. *Phytochemistry*, 1980, 19(5): 921-927.
- [17] Jun M, Fu H Y, Hong J, *et al.* Comparison of antioxidant activities of isoflavones from kudzu root (*Pueraria lobata* Ohwi) [J]. *J Food Sci*, 2003, 68(6): 2117-2122.

[责任编辑 王文倩]