

• 化学成分 •

太白银莲花地上部分三萜皂苷类化学成分的研究

王啸洋¹, 李 慧², 陆云阳², 平耀东¹, 张艳华¹, 汤海峰^{2*}

1. 北京大学肿瘤医院暨北京市肿瘤防治研究所 药剂科/恶性肿瘤发病机制及转化研究教育部重点实验室, 北京 100142

2. 空军军医大学 药理学系中药与天然药物学教研室, 陕西 西安 710032

摘要: 目的 研究太白银莲花 *Anemone taipaiensis* 地上部分化学成分, 并初步评估其肿瘤细胞增殖抑制活性。方法 采用正相硅胶、Sephadex LH-20 凝胶、ODS 反相色谱以及半制备高效液相色谱等手段进行分离纯化; 根据波谱数据 (1D-NMR、2D-NMR 及 MS) 和理化性质鉴定化合物结构; 采用 MTT 法评估化合物对 2 种人源肿瘤细胞 (人急性早幼粒白血病 HL-60 细胞和人肝癌 HepG2 细胞) 的增殖抑制活性。结果 从太白银莲花地上部分 70% 乙醇提取物的正丁醇萃取部位分离得到 7 个齐墩果烷型三萜皂苷类化合物, 分别鉴定为常春藤皂苷元-3 β -O- β -D-吡喃葡萄糖-(1 $\rightarrow$ 3)- α -L-吡喃鼠李糖-(1 $\rightarrow$ 2)- α -L-吡喃阿拉伯糖-(1 $\rightarrow$ 4)- β -D-吡喃葡萄糖苷 (1)、3 β -O- β -D-吡喃木糖-(1 $\rightarrow$ 3)- α -L-吡喃鼠李糖-(1 $\rightarrow$ 2)- α -L-吡喃阿拉伯糖-齐墩果酸-28-O- β -D-吡喃葡萄糖酯苷 (2)、cernusoide C (3)、medicago-saponin P₁ (4)、常春藤皂苷元-3 β -O- β -D-吡喃木糖-(1 $\rightarrow$ 3)- α -L-吡喃鼠李糖-(1 $\rightarrow$ 2)-[β -D-吡喃葡萄糖-(1 $\rightarrow$ 4)]- α -L-吡喃阿拉伯糖苷 (5)、hederacholichiside F (6) 和 3 β -O- α -L-吡喃鼠李糖-(1 $\rightarrow$ 2)- α -L-吡喃阿拉伯糖-齐墩果酸-28-O- α -L-吡喃鼠李糖-(1 $\rightarrow$ 4)- β -D-吡喃葡萄糖-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖-(1 $\rightarrow$ 4)- α -L-吡喃鼠李糖-(1 $\rightarrow$ 4)- β -D-吡喃葡萄糖-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖酯苷 (7); 化合物 1、2 和 5 显示出不同程度的肿瘤细胞增殖抑制活性。结论 化合物 1 为新化合物, 命名为太白银莲花皂苷 C; 化合物 4 为首次从银莲花属植物中分离得到; 化合物 5 对 HL-60 细胞和 HepG2 细胞有显著增殖抑制活性, 半数抑制浓度 (median inhibition concentration, IC₅₀) 值分别为 5.79 和 3.42 μ mol/L。

关键词: 银莲花属; 太白银莲花; 齐墩果烷型三萜皂苷; 肿瘤细胞增殖抑制活性; 太白银莲花皂苷 C; 常春藤皂苷元-3 β -O- β -D-吡喃木糖-(1 $\rightarrow$ 3)- α -L-吡喃鼠李糖-(1 $\rightarrow$ 2)-[β -D-吡喃葡萄糖-(1 $\rightarrow$ 4)]- α -L-吡喃阿拉伯糖苷

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2022)16-4925-09

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2022.16.001

Triterpenoid saponins from aerial parts of *Anemone taipaiensis*WANG Xiao-yang¹, LI Hui², LU Yun-yang², PING Yao-dong¹, ZHANG Yan-hua¹, TANG Hai-feng²

1. Key Laboratory of Carcinogenesis and Translational Research (Ministry of Education), Department of Pharmacy, Peking University Cancer Hospital & Institute, Beijing 100142, China

2. Department of Chinese Materia Medica and Natural Medicines, Pharmacy School, Air Force Medical University, Xi'an 710032, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the aerial parts of *Anemone taipaiensis* and their preliminary antiproliferatory activity in tumor cells. **Methods** The *n*-butanol extract of 70% ethanol extract from the aerial parts of this plant was separated by normal silica gel, Sephadex LH-20 gel, reversed phase ODS column chromatography and semi-preparative high performance liquid chromatography. The structures of obtained compounds were identified by spectral analysis (1D-NMR, 2D-NMR and MS) and physicochemical properties. The antiproliferatory activity against two human tumor cells (HL-60 and HepG2) was evaluated by MTT assay. **Results** Seven oleanane-type triterpenoid saponins were obtained and identified as hederagenin-3 β -O- β -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)- α -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- α -L-arabinopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)- β -D-glucopyranoside (1), 3 β -O- β -D-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)- α -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- α -L-arabinopyranosyl-oleanolic acid-28-O- β -D-glucopyranosyl ester (2), cernusoide C (3), medicago-saponin P₁ (4), hederagenin-3 β -O- β -D-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)- α -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-[β -D-

收稿日期: 2022-04-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (81274029); 北京市属医院科研培育计划 (PZ2021025); 北京大学肿瘤医院科研基金资助项目 (2021-26)

作者简介: 王啸洋 (1984—), 男, 博士, 研究方向为天然药物活性成分与药理作用。E-mail: wangxiaoyang@bjmu.edu.cn

*通信作者: 汤海峰, 男, 博士, 教授, 博士生导师。研究方向为天然药物化学和中药、海洋药物开发。E-mail: tanghaifeng71@163.com

glucopyranosyl-(1→4)]- α -L-arabinopyranoside (5), hederacholichiside F (6) and 3 β -O- α -L-rhamnopyranosyl-(1→2)- α -L-arabinopyranosyl-oleanolic acid-28-O- α -L-rhamnopyranosyl-(1→4)- β -D-glucopyranosyl-(1→6)- β -D-glucopyranosyl-(1→4)- α -L-rhamnopyranosyl-(1→4)- β -D-glucopyranosyl-(1→6)- β -D-glucopyranosyl ester (7). Compounds 1, 2 and 5 displayed antiproliferation activities on tumor cells. **Conclusion** Compound 1 is a new compound named taipaienoside C. Compound 4 is isolated from the genus *Anemone* for the first time. Compound 5 displayed significant antiproliferation activity against HL-60 cells and HepG2 cells with IC₅₀ values of 5.79 and 3.42 μ mol/L, respectively.

Key words: *Anemone*; *Anemone taipaiensis* W. T. Wang; oleanane-type triterpenoid saponins; cancer cell antiproliferation activity; taipaienoside C; hederagenin-3 β -O- β -D-xylopyranosyl-(1→3)- α -L-rhamnopyranosyl-(1→2)-[β -D-glucopyranosyl-(1→4)]- α -L-arabinopyranoside

银莲花属植物为毛茛科多年生草本，在全球温带地区广泛分布，我国产 52 种，除广东、海南岛外全国各地均有分布^[1]。本属植物部分品种药用已久，常见的有两头尖（多被银莲花根茎）、九节菖蒲（阿尔泰银莲花根茎）、蜈蚣三七（林荫银莲花根茎）、破牛膝（小花草玉梅根茎）等，有祛风除湿、解毒止痛、舒筋活血等功效，主治风湿痹痛、痈疽、跌打损伤等^[2-4]。研究表明，本属植物含有三萜皂苷、黄酮、香豆素、有机酸、挥发油等化学成分，其中三萜皂苷为主要活性成分，具有抗肿瘤、镇痛镇静、抗炎、抑菌、免疫调节等药理作用^[4-6]。太白银莲花 *Anemone taipaiensis* W. T. Wang 是陕西省特有银莲花属植物，主要分布于秦岭东西太白山和佛坪大涧沟区域^[7]。本课题组前期对该植物根茎进行了较为系统的化学成分研究，从中分离得到一系列三萜皂苷类化合物，部分化合物具有良好的抗肿瘤活性，表明该植物具有较高的研究价值^[8-13]。进而本课题组对其地上部分也开展了初步研究，已从中分离得到 10 个三萜皂苷和 1 个甾体成分^[14-15]。为进一步阐

明该植物三萜皂苷类成分，获得有前景的抗肿瘤先导化合物，本研究在前期工作基础上，继续对地上部分乙醇提取物的正丁醇萃取部位开展研究，共分离得到 7 个齐墩果烷型三萜皂苷（图 1），分别鉴定为常春藤皂苷元-3 β -O- β -D-吡喃葡萄糖-(1→3)- α -L-吡喃鼠李糖-(1→2)- α -L-吡喃阿拉伯糖-(1→4)- β -D-吡喃葡萄糖苷（hederagenin-3 β -O- β -D-glucopyranosyl-(1→3)- α -L-rhamnopyranosyl-(1→2)- α -L-arabinopyranosyl-(1→4)- β -D-glucopyranoside, 1）、3 β -O- β -D-吡喃木糖-(1→3)- α -L-吡喃鼠李糖-(1→2)- α -L-吡喃阿拉伯糖-齐墩果酸-28-O- β -D-吡喃葡萄糖酯苷（3 β -O- β -D-xylopyranosyl-(1→3)- α -L-rhamnopyranosyl-(1→2)- α -L-arabinopyranosyl-oleanolic acid-28-O- β -D-glucopyranosyl ester, 2）、cernusoide C (3)、medicago-saponin P₁ (4)、常春藤皂苷元-3 β -O- β -D-吡喃木糖-(1→3)- α -L-吡喃鼠李糖-(1→2)-[β -D-吡喃葡萄糖-(1→4)]- α -L-吡喃阿拉伯糖苷（hederagenin-3 β -O- β -D-xylopyranosyl-(1→3)- α -L-rhamnopyranosyl-(1→2)-[β -D-glucopyranosyl-(1→4)]- α -L-arabinopyra-

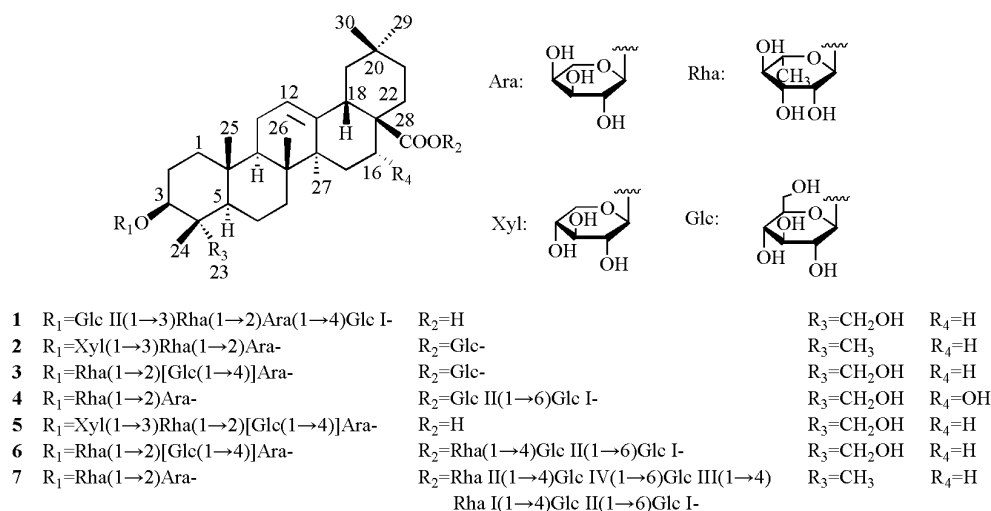


图 1 化合物 1~7 的化学结构

Fig. 1 Chemical structures of compounds 1—7

noside, 5)、hederacholichiside F (6) 和 3β - O - α - L -吡喃鼠李糖-(1 $\rightarrow$ 2)- α - L -吡喃阿拉伯糖-齐墩果酸-28- O - α - L -吡喃鼠李糖-(1 $\rightarrow$ 4)- β - D -吡喃葡萄糖-(1 $\rightarrow$ 6)- β - D -吡喃葡萄糖-(1 $\rightarrow$ 4)- α - L -吡喃鼠李糖-(1 $\rightarrow$ 4)- β - D -吡喃葡萄糖-(1 $\rightarrow$ 6)- β - D -吡喃葡萄糖酯苷 (3 β - O - α - L -rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- α - L -arabinopyranosyl-oleanolic acid-28- O - α - L -rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)- β - D -glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β - D -glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)- α - L -rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)- β - D -glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β - D -glucopyranosyl ester, 7)。其中, 化合物 1 为新化合物, 命名为太白银莲花皂苷 C; 化合物 4 为首次从本属植物中分离得到。采用 MTT 法评估了所得化合物的肿瘤细胞增殖抑制活性, 化合物 1、2 和 5 显示出不同程度的肿瘤细胞增殖抑制活性, 其中化合物 5 活性较强。

1 仪器与材料

Dionex P680 型液相色谱仪 (美国 Dionex 公司), 半制备液相色谱柱为 YMC-Pack R&D ODS-A (250 mm $\times$ 20 mm, 5 μ m, 日本 YMC 公司); Perkin-Elmer 341 型旋光仪 (美国 Perkin-Elmer 公司); Bruker AVANCE-500 型核磁共振 (NMR) 仪 (瑞士 Bruker 公司); Micromass Quattro 质谱仪 (美国 Waters 公司); Finnigan Voyager 气相色谱仪 (美国 Finnigan 公司), 气相色谱柱为 L -Chirasil-Val (25 m $\times$ 0.32 mm, 0.25 μ m, 美国 Agilent 公司); M680 型酶标仪 (美国 Bio-Rad 公司)。

正相柱色谱硅胶 (青岛海洋化工厂), 反相 ODS-A 柱色谱硅胶 (日本 YMC 公司), Sephadex LH-20 凝胶 (瑞典 GE 公司), 液相用色谱纯甲醇 (天津科密欧化学试剂公司), 其他分析纯试剂 (天津富宇精细化工公司), 水为纯净水; 人急性早幼粒白血病 HL-60 细胞和人肝癌 HepG2 细胞购自中国科学院上海细胞保存库; 胰蛋白酶 (批号 1505065) 和胎牛血清 (批号 1438121) 购自美国 Gibco 公司, DMEM 培养基 (批号 AAK208440) 购自美国 Hyclone 公司, 二甲基亚砜 (DMSO, 批号 D2650)、 L -半胱氨酸甲酯盐酸盐 (批号 410209)、 N -(三甲基硅基)咪唑 (批号 394874)、四甲基偶氮唑蓝 (MTT, 批号 M2128)、多柔比星 (批号 D1515) 均购自美国 Sigma 公司。

植物样本于 2013 年 8 月采自陕西省太白县境内太白山区域, 经陕西中医药大学药学院生药教研室王继涛教授鉴定为毛茛科银莲花属太白银莲花 *A.*

taipaiensis W. T. Wang, 凭证标本 (130812) 存于陕西中医药大学药学院中药标本室。

2 提取与分离

取干燥的太白银莲花地上部分 5.5 kg, 粉碎成粗粉, 加入 5 倍量 70%乙醇回流提取 3 次 (分别为 2、2、1.5 h), 合并提取液, 减压蒸馏浓缩得浸膏 1.1 kg, 浸膏用 5.5 L 水分散, 等体积石油醚 (5.5 L) 萃取 3 次, 所得水层再用等体积水饱和的正丁醇 (5.5 L) 萃取 3 次, 水饱和正丁醇萃取物即为皂苷粗提物 (397.2 g)。取上述粗提物 100 g, 用正相硅胶柱色谱进行分离, 以三氯甲烷-甲醇-水 (20:1:0 $\rightarrow$ 6:4:0.7) 梯度洗脱, 得到 8 个流分 Fr. 1~8。Fr. 4 (3 g) 用正相硅胶柱色谱分离, 三氯甲烷-甲醇-水 (9:1:0.02 $\rightarrow$ 8:2:0.08) 梯度洗脱, 得 Fr. 4.1~4.4, Fr. 4.3 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 (甲醇-水 1:1) 除杂后, 用半制备高效液相色谱 (Semi-PrepHPLC) 纯化 (甲醇-水 80:20), 得到化合物 1 (9 mg, t_R =14.3 min)。Fr. 5 (2.5 g) 用 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 (甲醇-水 1:1) 除杂后, 采用反相 ODS 柱色谱分离, 甲醇-水 (2:8 $\rightarrow$ 10:0) 梯度洗脱, 得 Fr. 5.1~5.5, Fr. 5.2 经 Semi-PrepHPLC 纯化 (甲醇-水 80:20) 得化合物 2 (12 mg, t_R =12.6 min), Fr. 5.5 经 Semi-PrepHPLC 纯化 (甲醇-水 65:35) 得化合物 3 (90 mg, t_R =15.4 min)。Fr. 6 (2.5 g) 用正相硅胶柱色谱分离, 三氯甲烷-甲醇-水 (9:1:0.02 $\rightarrow$ 7:3:0.2) 梯度洗脱, 得 Fr. 6.1~Fr. 6.3, Fr. 6.3 用 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 (甲醇-水 1:1) 除杂后, 再经反相 ODS 柱色谱分离, 甲醇-水 (4:6 $\rightarrow$ 10:0) 梯度洗脱, 得 Fr. 6.3.1~Fr. 6.3.5, Fr. 6.3.2 经 Semi-PrepHPLC 纯化 (甲醇-水 60:40) 得化合物 4 (8 mg, t_R =14.3 min) 和化合物 5 (21 mg, t_R =16.2 min)。Fr. 7 (5 g) 用 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 (甲醇-水 1:1) 除杂后, 采用反相 ODS 柱色谱分离, 甲醇-水 (3:7 $\rightarrow$ 10:0) 梯度洗脱, 得 Fr. 7.1~7.4, Fr. 7.2 经 Semi-PrepHPLC 纯化 (甲醇-水 65:35) 得化合物 6 (9 mg, t_R =10.6 min)。Fr. 8 (19 g) 用正相硅胶柱色谱分离, 三氯甲烷-甲醇-水 (9:1:0.02 $\rightarrow$ 6:4:0.5) 梯度洗脱, 得到 Fr. 8.1~8.5, Fr. 8.4 用 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 (甲醇-水 1:1) 除杂后, 用反相 ODS 柱色谱分离, 甲醇-水 (2:8 $\rightarrow$ 10:0) 梯度洗脱, 得 Fr. 8.4.1~8.4.4, Fr. 8.4.2 经 Semi-PrepHPLC 纯化 (甲醇-水 55:45) 得化合物 7 (31 mg, t_R =17.5 min)。

3 酸水解和糖基的气相色谱分析

称取待测化合物 2 mg, 加入 5 mL 的三氟醋酸溶液 (2 mol/L), 密闭, 反应 8 h (110 °C); 反应完毕后静置放冷, 加入 20 mL 纯净水, 用等体积醋酸乙酯萃取 3 次, 合并水层浓缩蒸干, 将残余物与 2 mg *L*-半胱氨酸甲酯盐酸盐溶于 2 mL 吡啶, 60 °C 水浴反应 1 h, 氮气吹干; 向残余物中加入 0.2 mL *N*-(三甲基硅基)咪唑和 2 mL 吡啶, 60 °C 水浴反应 1 h 后, 氮气吹干; 将残余物用水分散并用等体积环己烷萃取 3 次, 蒸干即得糖基的三甲基硅醚化衍生物^[16-17]。对衍生物进行气相色谱分析, 载气为氮气; 进样量 1 μL; 检测器温度 280 °C; 气化温度 250 °C; 程序升温: 初始柱温为 140 °C, 保持 5 min, 以 2 °C/min 的速度升温到 180 °C, 保持 5 min, 再以 10 °C/min 的速升温到 320 °C, 保持 10 min。标准糖用上述同样方法衍生并进行分析, 保留时间: *L*-吡喃阿拉伯糖 (Ara) = 5.05 min; *L*-吡喃鼠李糖 (Rha) = 5.60 min; *D*-吡喃木糖 (Xyl) = 6.02 min; *D*-吡喃葡萄糖 (Glc) = 11.89 min。

4 结构鉴定

化合物 **1**: 白色无定形粉末, $[\alpha]_D^{25} + 14.5$ (c 0.25, MeOH), 高分辨质谱 (HR-ESI-MS) 给出准分子离子 m/z 1 097.551 3 $[M+Na]^+$ (计算值 1 097.550 8, $C_{53}H_{86}O_{22}Na$), 可确定其分子式为 $C_{53}H_{86}O_{22}$ 。¹H-NMR (500 MHz, C_5D_5N) 高场区显示 6 个甲基质子单峰信号 δ_H 0.72 (3H, s), 0.84 (3H, s), 0.92 (3H, s), 0.96 (3H, s), 0.99 (3H, s), 1.19 (3H, s); 4 个糖端基质子信号 δ_H 4.43 (d, $J = 7.8$ Hz), 4.52 (d, $J = 5.9$ Hz), 4.57 (d, $J = 7.8$ Hz), 5.21 (s); 1 个烯氢信号 δ_H 5.25 (brs)。结合 DEPT 135 谱和 HSQC 谱, 在 ¹³C-NMR (125 MHz, C_5D_5N) 中相应观察到 6 个甲基碳信号 δ_C 13.9, 16.5, 18.0, 24.2, 26.6 和 33.8; 4 个糖端基碳信号 δ_C 101.8, 104.7, 105.1 和 105.8; 2 个烯碳信号 δ_C 123.6 和 145.6, 同时在低场区存在 1 个羰基碳信号 δ_C 180.2。以上特征波谱信号提示化合物 **1** 为齐墩果烷型三萜皂苷, 通过对比文献数据推测其苷元为常春藤皂苷元^[9,18], 进一步综合分析二维核磁谱图 (包括 ¹H-¹H COSY、HMBC、HSQC、NOESY 和 TOCSY) 信号, 对苷元的碳氢化学位移值进行了全归属, 见表 1。由 δ_C 82.6 (C-3) 和 δ_C 180.2 (C-28), 推测化合物 **1** 为 C-3 位连有糖链而 C-28 位为游离羧基的单糖链皂苷。

按照“3”项所述方法, 对化合物 **1** 进行酸水

解, 制备糖基的衍生物并进行气相色谱分析, 经与标准糖保留时间对比, 表明化合物 **1** 中含有 3 种糖基单元, 为 *L*-Ara ($t_R = 5.08$ min)、*L*-Rha ($t_R = 5.62$ min) 和 *D*-Glc ($t_R = 11.92$ min), 3 种糖含量比例为 1 : 1 : 2。综合分析化合物 **1** 的 2D-NMR, 对寡糖基的碳氢信号进行全归属, 见表 1。Ara 和 Glc 的端基质子偶合常数 ($J_{1,2}$) 分别为 5.9 Hz 和 7.8 Hz, 可判断其端基相对构型分别为 α 和 β ; 而 Rha 端基质子信号为宽单峰 (brs), 可通过其 C-3、5 位的 δ_C 值判断其相对构型为 α ^[19-20]。糖基之间的连接次序和与苷元的连接位点, 通过 HMBC 相关确定, 见图 2, 由 GlcII H-1/Rha C-3、Rha H-1/Ara C-2 和 Ara H-1/GlcI C-4 的 HMBC 相关可推断糖链的结构为 GlcII (1→3) Rha (1→2) Ara (1→4) GlcI-, 由 GlcI H-1/C-3 的 HMBC 相关可推断糖链与苷元 C-3 位相连, 同时也印证了化合物 **1** 为 C-3 位连有糖链而 C-28 位为游离羧基的单糖链皂苷的推断。在 NOESY 谱中可以观察到苷元 H-3/H-5 的相关信号, 从而可以推断 C-3 位的 C-O 键为 β 构型, 上述关键 HMBC 及 NOESY 相关见图 2。基于上述分析和推导, 鉴定化合物 **1** 的结构为常春藤皂苷元-3 β -O- β -*D*-吡喃葡萄糖-(1→3)- α -*L*-吡喃鼠李糖-(1→2)- α -*L*-吡喃阿拉伯糖-(1→4)- β -*D*-吡喃葡萄糖苷, 经查询 SciFinder 数据库, **1** 为新化合物, 命名为太白银莲花皂苷 C。

化合物 **2**: 白色无定形粉末, $[\alpha]_D^{25} - 15.5$ (c 0.26, MeOH)。ESI-MS (负离子模式) m/z 1027 $[M-H]^-$, 结合其 ¹³C-NMR 数据确定其分子式为 $C_{52}H_{84}O_{20}$ 。¹H-NMR (500 MHz, C_5D_5N) 给出 7 个苷元甲基质子信号 δ_H 0.85 (3H, s, H-25), 0.87 (3H, s, H-30), 0.90 (3H, s, H-29), 1.08 (3H, s, H-26), 1.14 (3H, s, H-24), 1.25 (3H, s, H-27) 和 1.28 (3H, s, H-23); 4 个糖端基质子信号 δ_H 4.83 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, Ara H-1), 5.35 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, Xyl H-1), 6.29 (1H, s, Rha H-1) 和 6.33 (H, d, $J = 8.1$ Hz, Glc H-1); Rha 的甲基质子信号: δ_H 1.51 (3H, d, $J = 6.1$ Hz); 苷元特征质子信号: 3.17 (1H, dd, $J = 3.8, 13.9$ Hz, H-18), 3.27 (1H, dd, $J = 4.0, 11.7$ Hz, H-3) 和 5.40 (1H, brs, H-12)。¹³C-NMR (125 MHz, C_5D_5N) δ_C : 37.8 (C-1), 26.5 (C-2), 88.5 (C-3), 39.6 (C-4), 55.8 (C-5), 18.5 (C-6), 33.1 (C-7), 39.8 (C-8), 48.1 (C-9), 37.1 (C-10), 23.3 (C-11), 122.7 (C-12), 144.0 (C-13), 42.2 (C-14), 28.4 (C-15), 23.8 (C-16), 47.2 (C-17), 41.5 (C-18), 46.3

表 1 化合物 1 的 ^1H -NMR 及 ^{13}C -NMR 数据 (500/125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$)
Table 1 ^1H -NMR and ^{13}C -NMR data for compound 1 (500/125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$)

碳位	δ_{C}	δ_{H}	DEPT	碳位	δ_{C}	δ_{H}	DEPT
1	39.8	0.99 (m), 1.41(m)	CH_2	30	24.2	0.96 (s)	CH_3
2	26.8	1.95 (m), 2.11 (m)	CH_2	3- <i>O</i> -sugars			
3	82.6	4.19 (m)	CH	Glc I			
4	44.1	—	C	1	105.8	4.57 (d, $J = 7.8$ Hz)	CH
5	47.5	1.65 (m)	CH	2	75.3	3.38 (m)	CH
6	19.0	1.43 (m), 1.54 (m)	CH_2	3	76.2	3.56 (m)	CH
7	33.6	1.29 (m), 1.65 (m)	CH_2	4	80.4	3.63 (m)	CH
8	40.7	—	C	5	76.6	3.46 (m)	CH
9	48.3	1.29 (m)	CH	6	61.8	3.91 (m)	CH_2
10	37.8	—	C	Ara			
11	24.7	1.91 (m), 2.02 (m)	CH_2	1	104.7	4.43 (d, $J = 5.9$ Hz)	CH
12	123.6	5.45 (brs)	CH	2	76.9	3.68 (m)	CH
13	145.6	—	C	3	74.2	3.36 (m)	CH
14	43.2	—	C	4	70.2	3.77 (m)	CH
15	29.1	1.08 (m), 1.81 (m)	CH_2	5	65.8	3.53 (m), 3.86 (m)	CH_2
16	24.3	1.80 (m), 2.00 (m)	CH_2	Rha			
17	47.8	—	C	1	101.8	5.21 (s)	CH
18	43.0	2.87 (dd, $J = 2.3, 10.8$ Hz)	CH	2	71.3	4.24 (m)	CH
19	47.5	1.14 (m) 1.17 (m)	CH_2	3	83.1	3.89 (m)	CH
20	31.8	—	C	4	72.7	3.59 (m)	CH
21	35.1	1.20 (m), 1.40 (m)	CH_2	5	69.9	3.93 (m)	CH
22	34.1	1.55 (m), 1.76 (m)	CH_2	6	18.3	1.27 (d, $J = 6.1$ Hz)	CH_3
23	64.7	3.35 (m), 3.57 (m)	CH_2	Glc II			
24	13.9	0.72 (s)	CH_3	1	105.1	4.52 (d, $J = 7.8$ Hz)	CH
25	16.5	0.84 (s)	CH_3	2	75.1	3.24 (m)	CH
26	18.0	0.99 (s)	CH_3	3	78.0	3.38 (m)	CH
27	26.6	1.19 (s)	CH_3	4	71.5	3.68 (m)	CH
28	180.2	—	C	5	78.3	3.34 (m)	CH
29	33.8	0.92 (s)	CH_3	6	62.6	3.68 (m), 3.90 (m)	CH_2

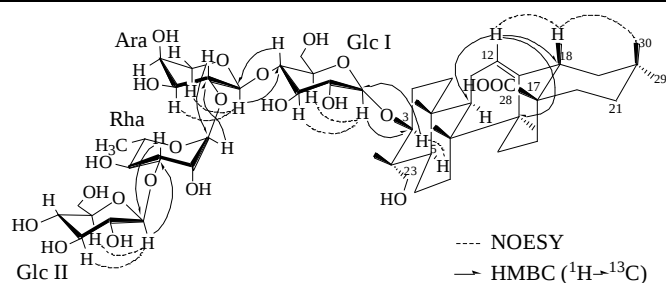


图 2 化合物 1 的关键 HMBC 及 NOESY 相关

Fig. 2 Key HMBC and NOE correlations of compound 1

(C-19), 30.8 (C-20), 34.1 (C-21), 32.4 (C-22), 28.3 (C-27), 176.3 (C-28), 33.2 (C-29), 23.7 (C-30), Ara (C-23), 17.3 (C-24), 15.7 (C-25), 17.5 (C-26), 26.0 C-1~C-5 (104.8, 75.6, 74.7, 69.5, 64.9), Rha C-1~

C-6 (101.8, 72.3, 82.6, 73.1, 69.9, 18.6), Xyl C-1~C-5 (107.8, 75.6, 78.4, 71.5, 67.2), Glc C-1~C-6 (95.9, 73.8, 79.4, 71.5, 78.1, 68.8); DEPT 谱给出相应的 8 个季碳信号、23 个叔碳信号、13 个亚甲基碳信号和 8 个甲基碳信号。以上波谱数据与参考文献基本一致^[9], 故鉴定化合物 **2** 为 3 β -O- β -D-吡喃木糖-(1 $\rightarrow$ 3)- α -L-吡喃鼠李糖-(1 $\rightarrow$ 2)- α -L-吡喃阿拉伯糖-齐墩果酸-28-O- β -D-吡喃葡萄糖酯苷。

化合物 **3**: 白色无定形粉末, $[\alpha]_D^{25} + 2.5$ (c 0.15, MeOH)。ESI-MS (正离子模式) m/z 1097 $[M+Na]^+$, ESI-MS (负离子模式) m/z 1073 $[M-H]^-$, 结合其 ^{13}C -NMR 数据确定其分子式为 $C_{53}H_{86}O_{22}$ 。 1H -NMR (500 MHz, C_5D_5N) 给出 6 个苷元甲基质子信号 δ_H 0.87 (3H, s, H-29), 0.88 (3H, s, H-30), 0.95 (3H, s, H-25), 1.08 (3H, s, H-26), 1.12 (3H, s, H-24) 和 1.17 (3H, s, H-27); 4 个糖端基质子信号 δ_H 4.98 (1H, m, Ara H-1), 5.12 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, 3-O-Glc H-1), 6.25 (1H, s, Rha H-1) 和 6.31 (H, d, $J = 8.1$ Hz, 28-O-Glc H-1); Rha 的甲基质子信号 δ_H 1.51 (3H, d, $J = 6.1$ Hz); 苷元特征质子信号 δ_H 3.16 (1H, dd, $J = 3.5, 14.2$ Hz, H-18), 5.40 (1H, brs, H-12)。 ^{13}C -NMR (125 MHz, C_5D_5N) δ_C : 38.7 (C-1), 26.4 (C-2), 81.2 (C-3), 43.4 (C-4), 47.8 (C-5), 18.2 (C-6), 32.6 (C-7), 39.7 (C-8), 48.0 (C-9), 37.0 (C-10), 23.6 (C-11), 122.7 (C-12), 144.2 (C-13), 42.2 (C-14), 28.1 (C-15), 23.3 (C-16), 47.1 (C-17), 41.5 (C-18), 46.2 (C-19), 30.7 (C-20), 33.8 (C-21), 32.6 (C-22), 63.7 (C-23), 14.1 (C-24), 15.9 (C-25), 17.3 (C-26), 26.1 (C-27), 176.5 (C-28), 33.2 (C-29), 23.7 (C-30), Ara C-1~C-5 (104.5, 75.9, 75.0, 80.4, 65.2), Rha C-1~C-6 (101.5, 71.9, 72.5, 74.2, 69.3, 18.4), 3-O-Glc C-1~C-6 (106.5, 75.3, 78.5, 71.0, 78.6, 62.3), 28-O-Glc C-1~C-6 (95.3, 73.9, 77.9, 71.2, 76.8, 62.3); DEPT 谱给出相应的 8 个季碳信号、24 个叔碳信号、14 个亚甲基碳信号和 7 个甲基碳信号。以上波谱数据与参考文献基本一致^[21], 故鉴定化合物 **3** 为 cernusoide C。

化合物 **4**: 白色无定形粉末, $[\alpha]_D^{25} - 20.1$ (c 0.12, MeOH)。ESI-MS (正离子模式) m/z 1113 $[M+Na]^+$, ESI-MS (负离子模式) m/z 1089 $[M-H]^-$, 结合其 ^{13}C -NMR 数据确定其分子式为 $C_{53}H_{86}O_{23}$ 。 1H -NMR (500 MHz, C_5D_5N) 给出 6 个苷元甲基质子信号 δ_H 0.96 (3H, s, H-25), 1.03 (3H, s, H-29), 1.05 (3H, s, H-24), 1.08 (3H, s, H-30), 1.17 (3H, s, H-26) 和 1.76

(3H, s, H-27); 4 个糖端基质子信号 δ_H 5.08 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, Ara H-1), 6.24 (1H, s, Rha H-1), 6.26 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, Glc I H-1), 5.06 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, Glc II H-1); Rha 的甲基质子信号 δ_H 1.64 (3H, d, $J = 6.1$ Hz); 苷元特征质子信号 5.27 (1H, brs, H-16) 和 5.61 (1H, brs, H-12)。 ^{13}C -NMR (125 MHz, C_5D_5N) δ_C : 38.8 (C-1), 26.1 (C-2), 80.9 (C-3), 43.4 (C-4), 47.3 (C-5), 18.1 (C-6), 32.8 (C-7), 39.8 (C-8), 47.8 (C-9), 37.0 (C-10), 23.5 (C-11), 122.7 (C-12), 144.0 (C-13), 42.0 (C-14), 35.8 (C-15), 74.0 (C-16), 48.8 (C-17), 41.2 (C-18), 46.5 (C-19), 30.8 (C-20), 35.5 (C-21), 32.1 (C-22), 63.8 (C-23), 13.8 (C-24), 15.9 (C-25), 17.5 (C-26), 27.1 (C-27), 175.9 (C-28), 33.2 (C-29), 24.3 (C-30), Ara C-1~C-5 (104.1, 75.5, 74.4, 69.6, 65.4), Rha C-1~C-6 (101.6, 72.3, 72.4, 73.6, 69.2, 18.5), Glc I C-1~C-6 (95.9, 73.8, 78.3, 70.8, 77.9, 69.3), Glc II C-1~C-6 (105.2, 74.8, 78.2, 71.3, 78.5, 62.4); DEPT 谱给出相应的 8 个季碳信号、25 个叔碳信号、13 个亚甲基碳信号和 7 个甲基碳信号。以上波谱数据与参考文献基本一致^[22], 故鉴定化合物 **4** 为 medicago-saponin P₁。

化合物 **5**: 白色无定形粉末, $[\alpha]_D^{25} + 12.6$ (c 0.20, MeOH)。ESI-MS (正离子模式) m/z 1 067 $[M+Na]^+$, ESI-MS (负离子模式) m/z 1043 $[M-H]^-$, 结合其 ^{13}C -NMR 数据确定其分子式为 $C_{52}H_{84}O_{21}$ 。 1H -NMR (500 MHz, C_5D_5N) 给出 6 个苷元甲基质子信号 δ_H 0.90 (3H, s, H-29), 0.91 (3H, s, H-25), 0.97 (3H, s, H-30), 1.00 (3H, s, H-26), 1.12 (3H, s, H-24) 和 1.23 (3H, s, H-27); 4 个糖端基质子信号 δ_H 4.92 (1H, d, $J = 7.1$ Hz, Ara H-1), 6.32 (1H, s, Rha H-1), 5.34 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, Xyl H-1), 5.08 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, Glc H-1); Rha 的甲基质子信号 δ_H 1.56 (3H, d, $J = 6.1$ Hz); 苷元特征质子信号 3.26 (1H, dd, $J = 3.5, 13.4$ Hz, H-18) 和 5.45 (1H, brs, H-12)。 ^{13}C -NMR (125 MHz, C_5D_5N) δ_C : 38.9 (C-1), 26.5 (C-2), 81.3 (C-3), 43.6 (C-4), 47.8 (C-5), 18.3 (C-6), 33.0 (C-7), 39.6 (C-8), 48.2 (C-9), 37.0 (C-10), 23.6 (C-11), 122.4 (C-12), 144.6 (C-13), 42.0 (C-14), 28.2 (C-15), 23.6 (C-16), 46.5 (C-17), 41.8 (C-18), 46.3 (C-19), 30.8 (C-20), 34.1 (C-21), 33.3 (C-22), 63.8 (C-23), 14.3 (C-24), 15.9 (C-25), 17.2 (C-26), 26.0 (C-27), 180.1 (C-28), 33.3 (C-29), 23.6 (C-30), Ara C-1~C-5 (104.7, 75.5, 75.6, 80.5, 66.0), Rha C-1~C-6 (101.1,

71.7, 82.7, 73.2, 69.3, 18.6), Xyl C-1~C-5 (107.4, 75.5, 78.4, 71.2, 67.3), Glc C-1~C-6 (106.8, 75.4, 78.4, 71.3, 78.6, 62.3); DEPT 谱给出相应的 8 个季碳信号、23 个叔碳信号、14 个亚甲基碳信号和 7 个甲基碳信号。以上波谱数据与参考文献基本一致^[9], 故鉴定化合物 **5** 为常春藤皂苷元-3 β -O- β -D-吡喃木糖-(1 $\rightarrow$ 3)- α -L-吡喃鼠李糖-(1 $\rightarrow$ 2)-[β -D-吡喃葡萄糖-(1 $\rightarrow$ 4)]- α -L-吡喃阿拉伯糖苷。

化合物 **6**: 白色无定形粉末, $[\alpha]_D^{25} + 12.6$ (c 0.20, MeOH)。ESI-MS (正离子模式) m/z 1405 $[M+Na]^+$, ESI-MS (负离子模式) m/z 1381 $[M-H]^-$, 结合其 ^{13}C -NMR 数据确定其分子式为 $C_{65}H_{106}O_{31}$ 。 1H -NMR (500 MHz, C_5D_5N) 给出 6 个苷元甲基质子信号 δ_H 0.85 (3H, s, H-29), 0.86 (3H, s, H-30), 0.96 (3H, s, H-25), 1.06 (3H, s, H-26), 1.11 (3H, s, H-24) 和 1.13 (3H, s, H-27); 6 个糖端基质子信号 δ_H 4.75 (1H, $J = 6.3$ Hz, Ara H-1), 6.24 (1H, s, 3-O-Rha H-1), 5.12 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, 3-O-Glc H-1), 6.22 (H, d, $J = 8.1$ Hz, 28-O-Glc I H-1), 4.98 (H, d, $J = 8.1$ Hz, 28-O-Glc II H-1), 5.84 (1H, s, 28-O-Rha H-1); 3-O-Rha 和 28-O-Rha 的甲基质子信号分别为 δ_H 1.67 (3H, d, $J = 6.3$ Hz) 和 1.62 (3H, d, $J = 6.2$ Hz); 苷元特征质子信号 δ_H 3.15 (1H, dd, $J = 3.8, 13.2$ Hz, H-18) 和 5.38 (1H, brs, H-12)。 ^{13}C -NMR (125 MHz, C_5D_5N) δ_C : 38.9 (C-1), 26.4 (C-2), 81.1 (C-3), 43.5 (C-4), 47.6 (C-5), 18.2 (C-6), 33.0 (C-7), 39.7 (C-8), 48.0 (C-9), 37.0 (C-10), 23.6 (C-11), 122.7 (C-12), 144.2 (C-13), 42.1 (C-14), 28.1 (C-15), 23.2 (C-16), 47.1 (C-17), 41.5 (C-18), 46.1 (C-19), 30.7 (C-20), 33.8 (C-21), 32.6 (C-22), 63.8 (C-23), 13.9 (C-24), 16.1 (C-25), 17.3 (C-26), 26.1 (C-27), 176.4 (C-28), 33.2 (C-29), 23.7 (C-30), Ara C-1~C-5 (104.5, 75.9, 75.0, 80.3, 65.3), 3-O-Rha C-1~C-6 (101.5, 71.9, 72.5, 74.1, 69.8, 18.4), 3-O-Glc C-1~C-6 (106.8, 75.4, 78.4, 71.3, 78.6, 62.3), 28-O-Glc I C-1~C-6 (95.3, 73.9, 77.9, 71.2, 76.8, 69.3), 28-O-Glc II C-1~C-6 (104.7, 75.2, 76.4, 78.3, 77.2, 61.2), 28-O-Rha C-1~C-6 (102.8, 73.2, 72.7, 73.8, 70.2, 18.6); DEPT 谱给出相应的 8 个季碳信号、34 个叔碳信号、15 个亚甲基碳信号和 8 个甲基碳信号。以上波谱数据与参考文献基本一致^[23], 故鉴定化合物 **6** 为 hederacholichiside F。

化合物 **7**: 白色无定形粉末, $[\alpha]_D^{25} - 20.8$ (c 0.25, MeOH)。ESI-MS (正离子模式) m/z 1697 $[M+Na]^+$,

ESI-MS (负离子模式) m/z 1673 $[M-H]^-$, 结合其 ^{13}C -NMR 数据确定其分子式为 $C_{77}H_{126}O_{39}$ 。 1H -NMR (500 MHz, C_5D_5N) 给出 7 个苷元甲基质子信号 δ_H 0.86 (3H, s, H-25), 0.87 (3H, s, H-30), 0.88 (3H, s, H-29), 1.08 (3H, s, H-26), 1.16 (3H, s, H-24), 1.23 (3H, s, H-27) 和 1.29 (3H, s, H-23); 8 个糖端基质子信号 δ_H 4.85 (1H, d, $J = 6.6$ Hz, Ara H-1), 6.15 (1H, s, 3-O-Rha H-1), 6.23 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, Glc I H-1), 4.96 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, Glc II H-1), 5.84 (1H, s, of 28-O-Rha I), 5.23 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, Glc III H-1), 4.97 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, Glc IV H-1) 和 5.85 (1H, s, 28-O-Rha II H-1); 3-O-Rha、28-O-Rha I 和 28-O-Rha II 的甲基质子信号分别为 δ_H 1.62 (3H, d, $J = 6.1$ Hz), 1.72 (3H, d, $J = 6.2$ Hz), 1.68 (3H, d, $J = 6.1$ Hz); 苷元特征质子信号 δ_H 3.18 (1H, dd, $J = 4.0, 11.5$ Hz, H-18), 3.26 (1H, dd, $J = 3.6, 13.6$ Hz, H-3) 和 5.38 (1H, brs, H-12)。 ^{13}C -NMR (125 MHz, C_5D_5N) δ_C : 38.9 (C-1), 26.6 (C-2), 88.6 (C-3), 39.5 (C-4), 56.0 (C-5), 18.5 (C-6), 33.1 (C-7), 39.8 (C-8), 48.0 (C-9), 37.0 (C-10), 23.8 (C-11), 122.8 (C-12), 144.1 (C-13), 42.1 (C-14), 28.2 (C-15), 23.3 (C-16), 47.1 (C-17), 41.6 (C-18), 46.2 (C-19), 30.7 (C-20), 34.0 (C-21), 32.5 (C-22), 28.0 (C-23), 17.0 (C-24), 15.6 (C-25), 17.5 (C-26), 26.1 (C-27), 176.6 (C-28), 33.1 (C-29), 23.6 (C-30), Ara C-1~C-5 (104.7, 75.8, 74.3, 69.9, 65.6), 3-O-Rha C-1~C-6 (101.7, 72.5, 72.4, 74.1, 70.1, 18.4), Glc I C-1~C-6 (95.6, 74.0, 78.8, 71.0, 78.2, 69.4), Glc II C-1~C-6 (105.0, 75.5, 76.3, 78.6, 77.9, 61.2), 28-O-Rha I C-1~C-6 (102.8, 72.5, 71.2, 84.5, 68.6, 18.7), Glc III C-1~C-6 (106.4, 75.4, 78.1, 71.4, 77.0, 69.8), Glc IV C-1~C-6 (105.5, 75.5, 76.2, 78.5, 77.3, 61.2) 和 28-O-Rha II C-1~C-6 (101.9, 73.0, 72.8, 74.1, 70.6, 18.6); DEPT 谱给出相应的 8 个季碳信号、44 个叔碳信号、15 个亚甲基碳信号和 10 个甲基碳信号, 以上波谱数据与参考文献基本一致^[24], 故鉴定化合物 **7** 为 3 β -O- α -L-吡喃鼠李糖-(1 $\rightarrow$ 2)- α -L-吡喃阿拉伯糖-齐墩果酸-28-O- α -L-吡喃鼠李糖-(1 $\rightarrow$ 4)- β -D-吡喃葡萄糖-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖-(1 $\rightarrow$ 4)- α -L-吡喃鼠李糖-(1 $\rightarrow$ 4)- β -D-吡喃葡萄糖-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖酯苷。

5 肿瘤细胞增殖抑制活性

采用 MTT 法评估了化合物 **1**~**7** 对 2 种人源型肿瘤细胞 (HL-60 细胞和 HepG2 细胞) 的体外细胞

增殖抑制活性,以多柔比星为阳性对照。结果显示,化合物 **3**、**4**、**6** 和 **7** 均无活性;化合物 **1** 和 **2** 显示较弱的细胞增殖抑制活性,抑制 HL-60 细胞增殖的半数抑制浓度(median inhibition concentration, IC₅₀) 值分别为 35.72 和 54.78 μmol/L,抑制 HepG2 细胞增殖的 IC₅₀ 值分别为 24.03、70.49 μmol/L;化合物 **5** 活性较强,对 HL-60 细胞和 HepG2 细胞的 IC₅₀ 值分别为 5.79、3.42 μmol/L。

表 2 化合物 1~7 对 2 种肿瘤细胞增殖的抑制活性 ($\bar{x} \pm s, n=3$)

Table 2 Antiproliferatory activity against two cancer cell lines of compounds 1—7 ($\bar{x} \pm s, n=3$)

化合物*	IC ₅₀ /(μmol·L ⁻¹)	
	HL-60	HepG2
1	35.72±0.12	24.03±0.95
2	54.78±2.13	70.49±5.75
5	5.79±0.29	3.42±0.23
多柔比星	0.29±0.04	0.47±0.06

*化合物 **3**、**4**、**6** 和 **7** 未显示细胞增殖抑制活性

*Compounds **3**, **4**, **6** and **7** were inactive

6 讨论

本研究运用多种色谱手段,从陕西省特有银莲花属植物太白银莲花地上部分中分离纯化得到 7 个三萜皂苷类化合物,根据波谱数据和理化性质鉴定了它们的化学结构,其中化合物 **1** 为新化合物,所得化合物均为齐墩果烷型三萜皂苷,共包含三种苷元,分别为齐墩果酸、常春藤皂苷元和葎草皂苷元,前 2 种是该属植物皂苷类成分最常见的苷元结构,而第 3 种(化合物 **4**)是首次从本属植物中分离得到。齐墩果烷型三萜皂苷是三萜类化合物的重要组成部分,其药理活性广泛,有抗肿瘤、抗炎、降血糖、抗菌、抗 HIV 等,其中抗肿瘤活性备受关注^[25-27]。根据本课题组以往得到的同类化合物抗肿瘤活性构效关系,苷元 C-3 位连接包含 Rha(1→2)Ara-结构片段的糖链且 C-28 位为游离羧基是这类化合物具备显著活性的必要条件^[8,10,28]。在本研究中,化合物 **5** 符合上述结构特点,表现出了较为显著的肿瘤细胞增殖抑制活性。化合物 **1** 也符合上述结构特点,但活性却明显弱于化合物 **5**,推测是由于 C-3 位糖链中 Rha(1→2)Ara-片段未直接与苷元 C-3 位成氧苷键所致,由于目前获得的绝大多数此类皂苷 C-3 位糖链内侧为 Ara,上述推测仍需

获得更多糖链内侧为非 Ara 的皂苷进行验证。此外,阳性对照多柔比星对 HL-60 细胞的增殖抑制作用强于 HepG2 细胞,而化合物 **1** 和 **5** 表现出相反的结果,提示此类化合物对实体瘤细胞株的抑制作用优于非实体瘤细胞,值得进一步研究。综上,本研究结果丰富了银莲花属植物三萜皂苷类化学成分,也为此类成分进一步的抗肿瘤活性研究提供了参考和依据。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志(第 28 卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1980: 1.
- [2] 中国药典 [S]. 一部. 2020: 175.
- [3] 王国强. 全国中草药汇编-卷二 [M]. 第 3 版. 北京: 人民卫生出版社, 2014: 299.
- [4] 刘雨, 刘磊, 田从魁, 等. 银莲花属植物化学成分及药理研究进展 [J]. 中国中药杂志, 2019, 44(5): 912-919.
- [5] Hao D C, Gu X J, Xiao P G. *Anemone* medicinal plants: Ethnopharmacology, phytochemistry and biology [J]. *Acta Pharm Sin B*, 2017, 7(2): 146-158.
- [6] Wang S L, Zhao Z K, Sun J F, et al. Review of *Anemone raddeana* rhizome and its pharmacological effects [J]. *Chin J Integr Med*, 2018, 24(1): 72-79.
- [7] 中国科学院西北植物研究所. 秦岭植物志-种子植物(第一卷, 第二册) [M]. 北京: 科学出版社, 1974: 284-285.
- [8] Wang X Y, Zhang W, Gao K, et al. Oleanane-type saponins from *Anemone taipaiensis* and their cytotoxic activities [J]. *Fitoterapia*, 2013, 89: 224-230.
- [9] Wang X Y, Chen X L, Tang H F, et al. Cytotoxic triterpenoid saponins from the rhizomes of *Anemone taipaiensis* [J]. *Planta Med*, 2011, 77(13): 1550-1554.
- [10] Wang X Y, Gao H, Zhang W, et al. Bioactive oleanane-type saponins from the rhizomes of *Anemone taipaiensis* [J]. *Bioorg Med Chem Lett*, 2013, 23(20): 5714-5720.
- [11] 李娟, 程光, 李三中, 等. 太白银莲花皂甙-1 抑制人脑胶质瘤 U251 细胞生长的实验研究 [J]. 中华神经外科疾病研究杂志, 2015, 14(2): 109-113.
- [12] 冀晨辰, 程光, 汤海峰, 等. 太白银莲花皂苷 6 抑制 U87 细胞增殖并诱导凋亡 [J]. 细胞与分子免疫学杂志, 2015, 31(4): 484-486.
- [13] Ji C C, Tang H F, Hu Y Y, et al. Saponin 6 derived from *Anemone taipaiensis* induces U87 human malignant glioblastoma cell apoptosis via regulation of Fas and Bcl-2 family proteins [J]. *Mol Med Rep*, 2016, 14(1): 380-386.

- [14] 李慧, 汤海峰, 王啸洋, 等. 太白银莲花地上部分化学成分的研究 [J]. 中南药学, 2015, 13(3): 263-266.
- [15] Li H, Wang X Y, Wang X Y, *et al.* Two new triterpenoid saponins from the aerial parts of *Anemone taipaiensis* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2015, 17(5): 576-585.
- [16] 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.
- [17] Li L, Gou M L, He Y X. Mandshunosides C-E from the roots and rhizomes of *Clematis mandshurica* [J]. *Phytochem Lett*, 2013, 6(4): 570-574.
- [18] 董俊丽, 黄传奇, 王富乾, 等. 灰毡毛忍冬花蕾中三萜皂苷类化学成分研究 [J]. 中草药, 2018, 49(19): 4484-4490.
- [19] Xu T H, Xu Y J, Li H X, *et al.* Two new triterpenoid saponins from *Pulsatilla cernua* (Thunb.) bercht. et opiz [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2007, 9(6/7/8): 705-711.
- [20] 王晓娟, 谢谦, 刘杨, 等. 土家族药物扣子七中三萜皂苷成分及抗肿瘤活性研究 [J]. 中草药, 2020, 51(7): 1831-1838.
- [21] 张庆文, 叶文才, 车镇涛, 等. 朝鲜白头翁的三萜皂苷成分研究 [J]. 药学报, 2000, 35(10): 756-759.
- [22] Kinjo J, Uemura H, Nakamura M, *et al.* Two new triterpenoidal glycosides from *Medicago polymorpha* L [J]. *Chem Pharm Bull (Tokyo)*, 1994, 42(6): 1339-1341.
- [23] 廖循, 陈耀祖, 丁立生, 等. 冻地银莲花的化学成分 [J]. 天然产物研究与开发, 1999, 11(4): 1-6.
- [24] Li F, Sun C R, Chen B, *et al.* Triterpenoid saponins from *Anemone raddeana* [J]. *Phytochem Lett*, 2012, 5(2): 258-261.
- [25] Hill R A, Connolly J D. Triterpenoids [J]. *Nat Prod Rep*, 2013, 30(7): 1028-1065.
- [26] 栗真真, 苏天琪, 洪彪, 等. 齐墩果烷型三萜皂苷类化学成分的研究进展 [J]. 中国现代中药, 2020, 22(7): 1140-1150.
- [27] Elekofehinti O O, Iwaloye O, Olawale F, *et al.* Saponins in cancer treatment: Current progress and future prospects [J]. *Pathophysiology*, 2021, 28(2): 250-272.
- [28] 王啸洋, 吴君, 皇甫龙韬, 等. 小花草玉梅的三萜皂苷成分鉴定及抗肿瘤活性研究 [J]. 中国药房, 2022, 33(5): 602-610.

[责任编辑 王文倩]

• 封面图片介绍 •

钩 藤 花



钩藤为茜草科植物钩藤 *Uncaria rhynchophylla* (Miq.) Miq. ex Havil.、大叶钩藤 *U. macrophylla* Wall.、毛钩藤 *U. hirsuta* Havil.、华钩藤 *U. sinensis* (Oliv.) Havil.或无柄果钩藤 *U. sessilifrudus* Roxb.的干燥带钩茎枝。秋、冬二季采收，去叶，切段，晒干。具有息风定惊、清热平肝之功效。用于肝风内动、惊痫抽搐、高热惊厥、感冒夹惊、小儿惊啼、妊娠子痫、头痛眩晕。

钩藤头状花序直径约 2 cm；总花梗长 3~5 cm；花萼长约 2 mm，下部管状，先端 5 裂，裂片长不及 1 mm；花冠黄色，管状，长约 7 mm，先端 5 裂，裂片近圆形，外面被粉状柔毛，喉部内具短柔毛；雄蕊 5，生于花冠管的喉部，花药基部呈耳状，先端尖，花丝极短；子房下位，纺锤形，花柱线形，伸出于花冠管之外，柱头头状。