

• 化学成分 •

三七花中 1 个新的丙二酸酰化型人参皂苷

杨晓楠, 王洪达, 李威威, 孙梦晓, 李 雪*, 杨文志*

天津中医药大学 省部共建组分中药国家重点实验室, 天津 301617

摘要: 目的 研究三七 *Panax notoginseng* 花的化学成分。方法 采用 70% 乙醇水超声提取, 醋酸乙酯与正丁醇萃取, 利用 D101 大孔吸附树脂、硅胶、MCI gel CHP20、ODS 反相柱色谱和制备液相色谱等方法进行分离和纯化, 通过高分辨质谱、以及核磁共振波谱等多种光谱技术进行化合物结构解析和鉴定。结果 从三七花提取物中分离并鉴定出 13 个化合物, 包括 1 个新丙二酸酰化型人参皂苷: 3 β ,12 β ,20 S -达玛烷型四环三萜-24-烯-3- O -[β -D-吡喃葡萄糖基(1 $\rightarrow$ 2)-(6- O -丙二酰基)- O - β -D-吡喃葡萄糖基]-20- O -[β -D-吡喃葡萄糖基(1 $\rightarrow$ 6)]- O - β -D-吡喃葡萄糖苷 (**1**), 以及 12 个已知化合物。其中, 中性人参皂苷 10 个: 人参皂苷 Rd (**2**)、人参皂苷 F₁ (**3**)、人参皂苷 Rb₁ (**4**)、人参皂苷 Rb₂ (**5**)、人参皂苷 Rb₃ (**6**)、人参皂苷 Rc (**7**)、竹节人参皂苷 L₅ (**8**)、人参皂苷 F₃ (**9**)、三七皂苷 FP₂ (**10**)、三七皂苷 Fa (**11**); 黄酮类化合物 2 个: 山柰酚-3- O - β -D-吡喃葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-吡喃半乳糖苷 (**12**) 和槲皮素-3- O - β -D-吡喃葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-吡喃半乳糖苷 (**13**)。结论 化合物 **1** 为新化合物, 命名为丙二酰三七花蕾皂苷 Rb₁, 化合物 **9** 为首次从三七植物中分离得到。

关键词: 三七花; 人参皂苷; 丙二酰三七花蕾皂苷 Rb₁; 三萜皂苷; 人参皂苷 F₃

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2022)19-5945-10

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2022.19.001

A new malonylginsenoside from flower buds of *Panax notoginseng*

YANG Xiao-nan, WANG Hong-da, LI Wei-wei, SUN Meng-xiao, LI Xue, YANG Wen-zhi

State Key Laboratory of Component-based Chinese Medicine, Tianjin University of Traditional Chinese Medicine, Tianjin 301617, China

Abstract: Objective To systematically investigate the chemical constituents of the flower buds of *Panax notoginseng*. **Methods** Ultrasonic extraction by 70% aqueous ethanol, successive solvent extraction by ethyl acetate and *n*-butanol, normal-/reversed-phase column chromatography by D101 macroporous adsorption resin, silica gel, MCI gel CHP20, and ODS, as well as preparative HPLC, were used for isolation and purification of target compounds. A variety of spectroscopic techniques, including high-resolution MS, 1D/2D NMR spectra, etc. were used for the structural identification of the isolated compounds. **Results** Thirteen compounds were isolated and identified, including a new malonylginsenoside: 3 β ,12 β ,20 S -dammarane-24-ene-3- O -[β -D-glucopyranoside (1 $\rightarrow$ 2)-(6- O -malonyl)- O - β -D-glucopyranosyl]-20- O -[β -D-glucopyranosyl(1 $\rightarrow$ 6)]- O - β -D-glucopyranoside (**1**), together with 12 known compounds, including 10 neutral ginsenosides: ginsenoside Rd (**2**), ginsenoside F₁ (**3**), ginsenoside Rb₁ (**4**), ginsenoside Rb₂ (**5**), ginsenoside Rb₃ (**6**), ginsenoside Rc (**7**), chikusetsusaponin L₅ (**8**), ginsenoside F₃ (**9**), notoginsenoside FP₂ (**10**), and notoginsenoside Fa (**11**), as well as two flavonoids: kaempferol-3- O - β -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- O - β -D-galactopyranoside (**12**), and quercetin-3- O - β -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- O - β -D-galactopyranoside (**13**). **Conclusion** Compound **1** named as malonylfloralnotoginsenoside Rb₁ is a new structure, and compound **9** is isolated from this plant for the first time.

Key words: flower buds of *Panax notoginseng*; ginsenoside; malonylfloralnotoginsenoside Rb₁; triterpenoid saponin; ginsenoside F₃

三七花为人参属五加科植物三七 *Panax notoginseng* (Burk.) F. H. Chen 的干燥伞形花序。三七, 又名田七, 主要分布于我国云南、四川、广西、西藏等地, 是我国著名的补益中药之一。三七花作

收稿日期: 2022-04-06

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (81872996)

作者简介: 杨晓楠, 硕士研究生, 研究方向为中药与天然药物中新颖活性分子发现。E-mail: yangxiaonan2019@163.com

*通信作者: 李 雪, 助理研究员, 研究方向为中药药效物质发现技术。E-mail: tjdxsyx@163.com

杨文志, 研究员, 博士生导师, 研究方向为中药整体性质量控制方法。E-mail: wzyang0504@tjutc.edu.cn

为民间药,具有清热、平肝降压、生津止渴、活血化瘀等功效^[1]。此外,还有保健功能,用于茶饮和菜肴等^[2]。丙二酸酐化型人参皂苷是中性人参皂苷发生丙二酸酐化而带有丙二酰基的一类皂苷,具有热不稳定性,在治疗 2 型糖尿病和调血脂方面有一定潜力^[3-4]。为了合理开发三七花,充分利用三七资源,本课题对三七花的化学成分进行深入研究,从三七花中分离并鉴定了 13 个化合物,分别为 3 β ,12 β ,20S-达玛烷型四环三萜-24-烯-3-*O*-[β -D-吡喃葡萄糖基(1 $\rightarrow$ 2)-(6-*O*-丙二酰基)-*O*- β -D-吡喃葡萄糖基]-20-*O*-[β -D-吡喃葡萄糖基(1 $\rightarrow$ 6)]-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (3 β ,12 β ,20S-dammarane-24-ene-3-*O*-[β -D-glucopyranoside (1 $\rightarrow$ 2)-(6-*O*-malonyl)-*O*- β -D-glucopyranosyl]-20-*O*-[β -D-glucopyranosyl(1 $\rightarrow$ 6)]-*O*- β -D-glucopyranoside, **1**)、人参皂苷 Rd (ginsenoside Rd, **2**)、人参皂苷 F₁ (ginsenoside F₁, **3**)、人参皂苷 Rb₁ (ginsenoside Rb₁, **4**)、人参皂苷 Rb₂ (ginsenoside Rb₂, **5**)、人参皂苷 Rb₃ (ginsenoside Rb₃, **6**)、人参皂苷 Rc (ginsenoside Rc, **7**)、竹节参皂苷 L₅ (chikusetsusaponin L₅, **8**)、人参皂苷 F₃ (ginsenoside F₃, **9**)、三七皂苷 FP₂ (notoginsenoside FP₂, **10**)、三七皂苷 Fa (notoginsenoside Fa, **11**)、山柰酚-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-吡喃半乳糖苷 [kaempferol-3-*O*- β -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-galactopyranoside, **12**]、槲皮素-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-吡喃半乳糖苷 [quercetin-3-*O*- β -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-galactopyranoside, **13**]。其中,化合物 **1** 是新化合物,命名为丙二酰三七花蕾皂苷 Rb₁; 化合物 **9** 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

BRUKER AVANCE III-500 和 600 型核磁共振波谱仪(瑞士布鲁克公司);离子淌度四极杆飞行时间质谱(美国沃特世科技有限公司);Cary 60 紫外可见分光光度计(美国安捷伦科技有限公司);AUTOPOL IV 自动旋光仪(美国鲁道夫公司);Varian 傅立叶变换红外光谱仪(美国赛默飞世尔科技有限公司);安捷伦 1260 Infinity II 高效液相色谱仪(美国安捷伦科技有限公司);吉尔森 GX-281 制备液相色谱仪(美国吉尔森科技有限公司);Biotage Isolera One 快速制备液相色谱(上海拜泰齐贸易有限公司);半制备柱为 YMC-Pack ODS-A (250 mm $\times$ 10 mm, 5 μ m)、Atlantis T3 OBD (250 mm $\times$ 10 mm, 5 μ m)、X-Bridge BEH Amide OBD (250 mm $\times$ 10

mm, 5 μ m);正相柱色谱用硅胶(100~200、200~300 目),硅胶 GF₂₅₄ 薄层板(青岛海洋化工有限公司);D101 大孔吸附树脂(天津海光化工有限公司);MCI gel CHP20 (日本三菱化学公司);ODS (日本 YMC 公司);分析纯试剂无水乙醇、醋酸乙酯、甲醇、正丁醇、乙腈等(天津康科德科技有限公司)。

三七花于 2019 年 9 月购自于云南石林,经天津中医药大学李先宽副教授鉴定为五加科人参属植物三七 *P. notoginseng* (Burk.) F. H. Chen 的干燥花序,标本(PNF-20190912)存放于天津中医药大学省部共建组分中药国家重点实验室。

2 方法

2.1 提取与分离

干燥三七花 5 kg,剪碎,用 10 倍量 70%乙醇水溶液超声提取 2 次,每次 2 h,温度不超过 40 $^{\circ}$ C,减压浓缩至无醇味,冷冻干燥得到三七花总提物粉末 1.7 kg。取 1.6 kg 三七花总提物样品,以水溶解,用醋酸乙酯与水饱和正丁醇分别萃取 6 次,得到 3 个组分:醋酸乙酯萃取物(A)约 120 g、正丁醇萃取物(B)476 g、水萃取物(C)937 g。

三七花水萃取物 C (100 g) 经硅胶柱色谱,二氯甲烷-甲醇-水(8:1:0~0:1:1)梯度洗脱,合并得到 6 个馏份 Fr. C1~6。Fr. C5 (6 g) 经吉尔森制备液相(203 nm, 32%乙腈)分段,得到 3 个子馏份 Fr. C5-A~C。Fr. C5-B (530 mg) 经半制备高效液相制备纯化(203 nm, 28%乙腈, YMC-Pack ODS-A, 2.5 mL/min, t_R =22.5 min),二次纯化(203 nm, 83%乙腈, X-Bridge BEH Amide OBD, 2.5 mL/min, t_R =15.2 min)得到化合物 **1** (10 mg)。正丁醇萃取物 B (456 g) 经 D101 大孔吸附树脂柱色谱(水及 10%、30%、40%、50%、70%、95%乙醇梯度洗脱)得到 9 个组分 B1~B9。Fr. B6 (11 g) 经 MCI gel CHP 20P 柱色谱,乙醇-水(10:90~95:5)梯度洗脱,得到 5 个馏份 Fr. B6-A~E。Fr. B6-E (165 mg) 经半制备液相分离纯化(203 nm, 40%乙腈, Atlantis T3 OBD, 2.5 mL/min, t_R =18.2、20.5 min)得到化合物 **2** (19.4 mg)、**3** (5 mg)。Fr. B6-D (210 mg) 经半制备液相一次制备(203 nm, 63%甲醇, YMC-Pack ODS-A, 2.5 mL/min, t_R =80.1、95.0、120.0、130.5 min)后二次制备(203 nm, 80%乙腈, X-Bridge BEH Amide OBD, 2.5 mL/min, t_R =28.2、18.5、20.5、21.5 min),分离纯化得到化合物 **4** (20 mg)、**5** (10 mg)、**6** (20 mg)、**7** (18 mg)。Fr. B6-C

(1.7 g)经闪式色谱 ODS 柱色谱, 甲醇-水(40:60~80:20)梯度洗脱, 得到 5 个子馏份 Fr. B6-C1~5。Fr. B6-C2 (500 mg)经半制备高效液相制备纯化(203 nm, 33%乙腈, Atlantis T3 OBD, 2.5 mL/min, t_R =23.8、33.2 min)得化合物 **8** (30 mg)、**9** (15 mg)。Fr. B6-C3 (470 mg)经半制备液相一次制备(203 nm, 98%甲醇, X-bridge BEH Amide OBD, 2.5 mL/min, t_R =12.5、14.2 min), 二次制备(203 nm, 32%乙腈, YMC-Pack ODS-A, 2.5 mL/min, t_R =30.0、40.5 min)得到化合物 **10** (20 mg)、**11** (15 mg)。Fr. B4 (10 g)经 MCI gel CHP 20P 柱色谱, 乙醇-水(0:100~95:5)梯度洗脱得到 5 个馏份 Fr. B4-A~E。Fr. B4-D (500 mg)经半制备高效液相制备纯化(254 nm, 13%乙腈, YMC-Pack ODS-A, 2.5 mL/min, t_R =40.2、65.5 min)得化合物 **12** (20 mg)、**13** (15 mg)。

2.2 化合物 1 酸水解后糖构型的测定

精密称取化合物 **1** 2 mg 于反应瓶中, 加入 5 mL 2 mol/L 的盐酸溶液, 85℃水浴加热 5 h。水解液旋干, 溶于 5 mL 的超纯水, 加入等体积二氯甲烷萃取 3 次, 水层减压蒸干后得到残渣。分别称取 *D*-葡萄糖、*L*-葡萄糖、*D*-木糖、*L*-木糖、*L*-阿拉伯糖各 2 mg, 将残渣与称取的单糖标准品分别溶于 2 mL 的无水吡啶中, 加入 2 mg *L*-半胱氨酸甲酯盐酸盐, 60℃水浴加热 1 h, 之后加入 10 μ L 邻甲苯异硫氰酸酯继续反应 1 h。

衍生物进行 HPLC 检测, 分析条件如下: Waters XSelect CSH C₁₈ 色谱柱(150 mm×3.0 mm, 3.5 μ m), 流动相为 0.1%甲酸水(A)-乙腈(B), 体积流量 0.6 mL/min, 柱温为 35℃, 紫外波长 250 nm, 化合物 **1** 水解样品进样量 2 μ L, 单糖标准品进样量 1 μ L。梯度洗脱条件: 0~20 min, 20%B; 20~28 min, 20%~95%B; 28~30 min, 95%B; 30~31 min, 95%~20%B; 31~39 min, 20%B。通过保留时间比对, 确定糖基的绝对构型。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末, 易溶于甲醇。 $[\alpha]_D^{25} +5.90$ (c 0.23, MeOH); UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 198.5 (0.4); IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3400, 2900, 2360, 1640, 1360, 1040。(-) HR-ESI-MS 下分子离子峰 $[M-H]^-$ m/z 1 193.596 7 (计算值 $[M-H]^-$ m/z 1 193.596 1), 推测其相对分子质量为 1194。结合 ¹H、¹³C-NMR 数据推测其分子式为 C₅₇H₉₄O₂₆, 其母离子裂解, 连续中性丢失丙二酰基和 4 个葡萄糖基, 生成碎片 m/z 1 149.609 1、1 107.596 3、945.544 7、783.491 3、621.437 8 和原

人参二醇型皂苷元离子碎片 459.384 0, 提示其结构可能是含有 1 个丙二酰基与 4 个葡萄糖基的原人参二醇型皂苷^[5]。¹³C-NMR 谱中高场区显示 30 个碳信号(包括 8 个甲基碳、8 个亚甲基碳、9 个次甲基碳和 5 个季碳信号), 结合 ¹H-NMR 谱中 8 个特征单峰甲基氢信号 δ_H 0.96 (H-18)、0.82 (H-19)、1.66 (H-21)、1.62 (H-26)、1.67 (H-27)、1.28 (H-28)、1.09 (H-29)、0.94 (H-30), 2 个原人参二醇连氧氢信号 δ_H 3.26 (dd, J = 12.0、4.3 Hz, H-3), 4.18 (m, H-12), 确定该化合物为原人参二醇型达玛烷三萜皂苷。HMBC 谱中显示 δ_H 1.66 (3H, s, H-21) 和 δ_C 36.2 (C-22) 的相关信号、 δ_H 1.67 (3H, s, H-27) 和 δ_C 131.1 (C-25)、 δ_C 126.0 (C-24) 的相关信号、 δ_H 1.62 (3H, s, H-26) 和 δ_C 131.1 (C-25)、 δ_C 126.0 (C-24) 的相关信号; 并且, ¹H-¹H COSY 谱中显示 δ_H 1.85、2.40 (m, H-22) 和 2.38、2.61 (m, H-23) 以及 2.38、2.61 (m, H-23) 和 5.32 (m, H-24) 之间的相关信号, 确定了皂苷元母核中 C17 侧链的连接位置及结构。

核磁数据中除 ¹³C-NMR 谱中碳信号化学位移 δ_C 43.2 (C-2'''), 75.3 (C-5'), 65.0 (C-6'), 168.6 (C-1'''), 169.9 (C-3'''), ¹H-NMR 谱中氢信号化学位移 δ_H 3.80 (H-2'''), 0.94、1.72 (H-1), 4.86、5.06 (H-6') 外, 其余数据与文献报道的人参皂苷 Rb₁ 的核磁数据基本一致^[6], ¹H-NMR 谱中显示 4 个糖端基质子信号 δ_H 4.88 (d, J = 7.2 Hz, H-1'), 5.36 (d, J = 7.8 Hz, H-1''), 5.13 (d, J = 7.8 Hz, H-1'''), 5.10 (d, J = 7.2 Hz, H-1'''); ¹³C-NMR 谱中显示 4 个糖端基碳信号 δ_C 105.0 (C-1'), 106.1 (C-1''), 98.1 (C-1'''), 105.4 (C-1'''), 化学位移和偶合常数证明化合物 **1** 中存在和人参皂苷 Rb₁ 一样的 4 个 β -D 吡喃葡萄糖基^[6-7]。为了解决糖基氢信号重叠严重易致核磁数据归属困难问题, 进行了 HSQC-TOCSY 实验, 在 HSQC-TOCSY 谱中, 观察到 δ_H 4.88 (d, J = 7.2 Hz, H-1') 与 δ_C 105.0 (C-1'), 83.5 (C-2'), 78.0 (C-3'), 71.3 (C-4'), δ_H 4.86, 5.06 (m, H-6') 与 δ_C 71.3 (C-4'), 75.3 (C-5'), 65.0 (C-6') 的相关信号, δ_H 5.36 (d, J = 7.8 Hz, H-1'') 与 δ_C 106.1 (C-1''), 77.1 (C-2''), 78.4 (C-3''), 71.6 (C-4''), δ_H 4.38, 4.53 (m, H-6'') 与 δ_C 71.6 (C-4''), 78.4 (C-5''), 62.7 (C-6'') 的相关信号, δ_H 5.13 (d, J = 7.8 Hz, H-1''') 与 δ_C 98.1 (C-1'''), 74.6 (C-2'''), 78.4 (C-3'''), 71.7 (C-4'''), δ_H 4.33, 4.73 (m, H-6''') 与 δ_C 71.7 (C-4'''), 77.1 (C-5'''), 70.3 (C-6''') 的相关信号, δ_H 5.10 (d, J = 7.2 Hz, H-1''') 与 δ_C 105.4 (C-1'''),

74.9 (C-2'''), 78.0 (C-3'''), 71.6 (C-4'''), δ_{H} 4.37, 4.50 (m, H-6''') 与 δ_{C} 71.6 (C-4'''), 79.3 (C-5'''), 62.8 (C-6''') 的相关信号, 从而归属了化合物结构中糖基部分碳氢信号。此外, HMBC 谱显示 δ_{H} 4.88 (d, $J=7.2$ Hz, H-1') 与 δ_{C} 89.3 (C-3)、 δ_{H} 5.36 (d, $J=7.8$ Hz, H-1'') 与 δ_{C} 83.5 (C-2)、 δ_{H} 5.13 (d, $J=7.8$ Hz, H-1''') 与 δ_{C} 83.2 (C-20) 以及 δ_{H} 5.10 (d, $J=7.2$ Hz, H-1''') 与 δ_{C} 70.3 (C-6''') 的远程相关信号, 提示糖基与苷元的连接位置、糖链上糖基之间的连接位置和顺序。

与人参皂苷 Rb₁ 相比^[6], 核磁谱图中多出 2 个羰基碳 (δ_{C} 168.6、169.9) 和 1 个亚甲基信号 [δ_{C} 43.2/ δ_{H} 3.80 (2H, m)], HMBC 谱中 δ_{H} 3.80/ δ_{C} 168.6 和 δ_{H} 3.80/ δ_{C} 169.9 的相关信号证实其含有丙二酰取代基。HMBC 谱中 δ_{H} 4.86 (m, H-6') 和 δ_{C} 168.6

(C-1''') 的相关信号证实其丙二酰化位点位于皂苷元母核 3 位连接葡萄糖的 6'-OH 处, 因丙二酰基取代, δ_{C} C-5' 向高场偏移 2.8, δ_{C} C-6' 向低场偏移 2.2, δ_{H} H-6' 分别向低场偏移 0.45, δ_{H} H-1 分别向低场偏移 0.20^[6]。¹H-¹H COSY 谱中 δ_{H} 4.86、5.06 (m, H-6') 和 δ_{H} 4.05 (m, H-5') 的相关信号, 以及 NOESY 谱中 δ_{H} 4.86 (m, H-6') 与 δ_{H} 3.26 (dd, $J=12.0$ 、7.8 Hz, H-3) 的相关信号, 丙二酰基中亚甲基质子信号 δ_{H} 3.80 (2H, m) 与 δ_{H} 0.94、1.72 (m, H-1) 的弱相关信号, 也可证明其丙二酰取代基连接在 3 位连接葡萄糖的 6'-OH 处。综合一维和二维核磁谱图解析, 化合物 1 的碳氢归属如表 1 所示。

化合物 1 的相对构型 (图 1) 通过 NOESY 谱确定。 δ_{H} 3.26 (dd, $J=4.3$, 12.0 Hz, H-3), 糖端基

表 1 化合物 1 的 ¹H-NMR (600 MHz) 和 ¹³C-NMR (150 MHz) 数据 (C₅D₅N)
Table 1 ¹H-NMR (600 MHz) and ¹³C-NMR (150 MHz) data of compound 1 (C₅D₅N)

碳位	δ_{C}	δ_{H}	碳位	δ_{C}	δ_{H}
1	39.2	0.94 (m), 1.72 (m)	3-O-glc		
2	26.6	1.36 (m), 1.86 (m)	1'	105.0	4.88 (d, $J=7.2$ Hz)
3	89.3	3.26 (dd, $J=4.3$, 12.0 Hz)	2'	83.5	4.20 (m)
4	40.1		3'	78.0	4.26 (m)
5	56.5	0.71 (m)	4'	71.3	4.03 (m)
6	18.5	1.35 (m), 1.47 (m)	5'	75.3	4.05 (m)
7	35.1	1.21 (m), 1.46 (m)	6'	65.0	4.86 (m), 5.06 (m)
8	39.7		2'-O-glc		
9	50.2	1.41 (m)	1''	106.1	5.36 (d, $J=7.8$ Hz)
10	37.0		2''	77.1	4.07 (m)
11	30.9	1.56 (m), 2.04 (m)	3''	78.4	3.94 (m)
12	70.2	4.18 (m)	4''	71.6	4.23 (m)
13	49.5	2.00 (m)	5''	78.4	3.94 (m)
14	51.4		6''	62.7	4.38 (m), 4.53 (m)
15	30.7	0.99 (m), 1.56 (m)	20-O-glc		
16	26.8	1.87 (m), 2.27 (m)	1'''	98.1	5.13 (d, $J=7.8$ Hz)
17	51.7	2.58 (m)	2'''	74.6	4.01 (m)
18	16.1	0.96 (3H, s)	3'''	78.4	4.25 (m)
19	16.3	0.82 (3H, s)	4'''	71.7	4.07 (m)
20	83.2		5'''	77.1	4.13 (m)
21	22.4	1.66 (3H, s)	6'''	70.3	4.33 (m), 4.73 (d, $J=10.8$ Hz)
22	36.2	1.85 (m), 2.40 (m)	6'''-O-glc		
23	23.3	2.38 (m), 2.61 (m)	1''''	105.4	5.10 (d, $J=7.2$ Hz)
24	126.0	5.32 (m)	2''''	74.9	3.92 (m)
25	131.1		3''''	78.0	4.26 (m)
26	25.8	1.62 (3H, s)	4''''	71.6	4.35 (m)
27	18.0	1.67 (3H, s)	5''''	79.3	4.18 (m)
28	28.2	1.28 (3H, s)	6''''	62.8	4.37 (m), 4.50 (m)
29	16.7	1.09 (3H, s)	1''''	168.6	
30	17.4	0.94 (3H, s)	2''''	43.2	3.80 (2H, m)
			3''''	169.9	

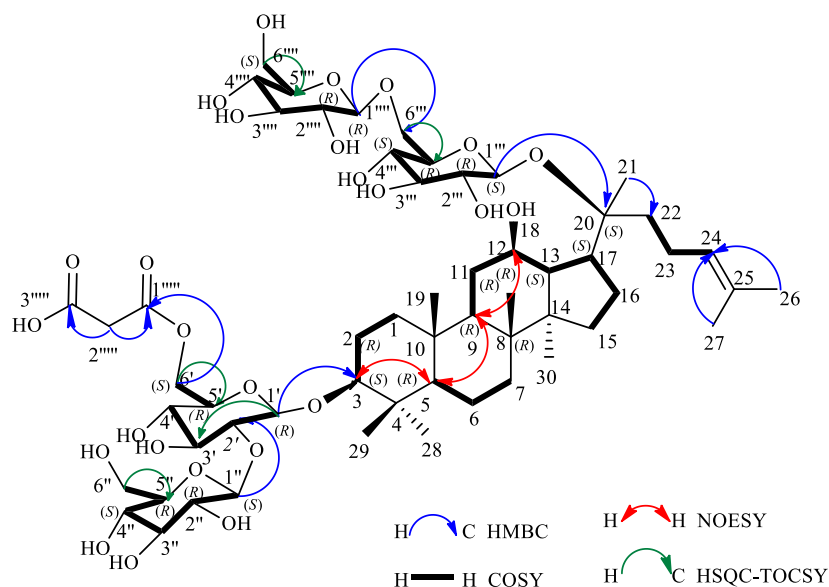


图 1 化合物 1 的主要 HMBC、 ^1H - ^1H COSY、NOESY 和 HSQC-TOCSY 相关

Fig. 1 Key HMBC, ^1H - ^1H COSY, NOESY and HSQC-TOCSY correlations of compound 1

子信号 δ_{H} 4.88 (d, $J = 7.2$ Hz, H-1'), 其化学位移和耦合常数, 证明 3 位苷键为 β 构型^[7]。NOESY 谱中 δ_{H} 0.71 (m, H-5) 与 δ_{H} 1.28 (3H, s, H-28), 1.41 (m, H-9), 3.26 (dd, $J = 4.3, 12.0$ Hz, H-3) 的相关信号, δ_{H} 0.94 (3H, s, H-30) 与 δ_{H} 1.41 (m, H-9), 2.58 (m, H-17), 4.18 (m, H-12) 的相关信号, δ_{H} 1.09 (3H, s, H-29) 与 δ_{H} 0.82 (3H, s, H-19) 的相关信号, δ_{H} 0.96 (3H, s, H-18) 与 δ_{H} 0.82 (3H, s, H-19), 2.00 (m, H-13) 的相关信号, 确定了苷元的相对构型^[8-9]。

在衍生化后测定的 HPLC 色谱图中, *D*-葡萄糖、*L*-葡萄糖、*D*-木糖、*L*-木糖、*L*-阿拉伯糖衍生化物的保留时间分别为 15.44、13.99、17.92、17.18 和 17.45 min, 化合物 1 酸水解液衍生化物在 15.45 min 给出明显的色谱峰。据此, 化合物 1 中 4 个糖基的绝对构型鉴定为 *D*-葡萄糖。综合上述信息, 化合物 1 鉴定为 3 β , 12 β , 20*S*-达玛烷型四环三萜-24-烯-3-*O*-[β -*D*-吡喃葡萄糖基(1 $\rightarrow$ 2)-(6-*O*-丙二酰基)-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖基]-20-*O*-[β -*D*-吡喃葡萄糖基(1 $\rightarrow$ 6)]-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷, 经 SciFinder 检索, 为 1 个新的皂苷类化合物, 命名为丙二酰三七花蕾皂苷 Rb₁, 其结构如图 1 所示。

化合物 2: 白色粉末, 易溶于甲醇。
(-)-HR-ESI-MS 下分子离子峰 $[\text{M}+\text{HCOO}]^-$ 为 m/z 991.546 7, 推测其相对分子质量为 946; 母离子裂解生成碎片 m/z 945.541 4、783.488 9、621.436 3、459.384 4, 提示 3 个葡萄糖基的碎片丢失并产生原人参二醇型皂苷元特征离子碎片, 其结构可能为原

人参二醇型皂苷母核连接 3 个葡萄糖, 并结合 ^1H -、 ^{13}C -NMR 数据确定分子式为 $\text{C}_{48}\text{H}_{82}\text{O}_{18}$ 。 ^1H -NMR 谱中, 高场区给出 8 个角甲基特征单峰质子信号: δ_{H} 0.80、0.94、0.96、1.12、1.29、1.60 (6H)、1.64, 低场区给出 1 个烯氢信号 δ_{H} 5.30 (m, H-24), 2 个连氧氢信号 δ_{H} 3.28 (dd, $J = 4.2, 12.0$ Hz, H-3), 4.04 (m, H-12), 结合 ^{13}C -NMR 谱中 1 个双键碳信号 δ_{C} 126.2 (C-24), 131.2 (C-25) 和 2 个特征碳信号 δ_{C} 56.0 (C-5), 28.0 (C-28), 确认其为原人参二醇型皂苷。 ^{13}C -NMR 谱中显示 3 个糖端基碳信号 δ_{C} 105.4 (C-1'), 106.3 (C-1''), 98.6 (C-1'''), 结合 ^1H -NMR 谱中 2 个糖端基质子信号 δ_{H} 4.94 (d, $J = 7.2$ Hz), 5.41 (d, $J = 7.2$ Hz), 另一个糖端基质子信号被水峰覆盖, 证实该化合物含 3 个葡萄糖基, 且有 1 个葡萄糖基与苷元在 C-20 位结合。其波谱数据与文献报道化合物人参皂苷 Rd 一致^[6], 因此被鉴定为人参皂苷 Rd, 其 ^{13}C -NMR 数据见表 2。

化合物 3: 白色粉末, 易溶于甲醇。
(-)-HR-ESI-MS 下分子离子峰 $[\text{M}+\text{HCOO}]^-$ 为 m/z 683.445 5, 推测其相对分子质量为 638, 母离子裂解生成碎片 m/z 637.432 7、475.380 1, 出现原人参三醇型皂苷元碎片离子, 显示 1 个葡萄糖基的中性丢失, 提示化合物结构可能为原人参三醇皂苷元连接 1 个葡萄糖, 结合 ^1H -、 ^{13}C -NMR 数据确定其分子式为 $\text{C}_{36}\text{H}_{62}\text{O}_9$ 。 ^1H -NMR 谱中的 2 个连氧氢信号 δ_{H} 3.51 (dd, $J = 4.8, 12.0$ Hz, H-3), 3.93 (m, H-12) 和 8

表 2 化合物 2~11 的 ^{13}C -NMR 数据 (150 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$)
Table 2 ^{13}C -NMR data of compounds 2—11 (150 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$)

碳位	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	39.4	39.7	39.1	39.2	39.2	39.0	39.4	39.3	39.4	39.3
2	26.9	28.5	26.7	26.6	26.6	25.7	28.1	28.1	26.9	26.9
3	89.2	78.7	88.9	89.0	88.9	88.9	78.3	78.4	89.3	89.1
4	40.0	40.7	39.9	39.6	39.7	39.6	40.4	40.3	40.0	39.9
5	56.6	62.1	56.3	56.3	56.3	56.2	61.7	61.7	56.6	56.5
6	18.7	68.0	18.3	18.4	18.4	18.3	67.8	67.7	18.7	18.6
7	35.4	47.8	35.0	35.1	35.1	35.0	47.4	47.4	35.3	35.3
8	40.3	41.5	39.6	40.0	40.0	39.9	41.2	41.1	40.2	40.2
9	50.4	49.4	50.1	50.2	50.2	50.1	49.9	49.8	50.4	50.3
10	37.1	39.7	36.8	36.8	36.9	36.8	39.4	39.3	37.1	37.0
11	31.1	31.1	30.7	30.8	30.8	30.7	30.8	30.6	30.9	30.9
12	70.5	70.5	70.1	70.1	70.2	70.2	69.7	70.1	71.0	70.3
13	49.7	50.2	49.4	49.4	49.5	49.3	49.1	49.1	49.6	49.6
14	51.7	51.7	51.5	51.4	51.4	51.3	51.4	51.3	51.7	51.5
15	31.0	31.2	30.6	30.7	30.7	30.6	30.8	30.7	30.9	30.9
16	27.0	26.9	26.5	26.7	26.8	26.5	26.7	26.6	27.0	26.8
17	52.0	51.9	51.3	51.6	51.6	51.5	51.5	51.5	51.8	51.7
18	16.2	18.1	15.9	16.0	16.0	15.9	17.7	17.4	16.5	16.1
19	16.6	17.9	16.2	16.2	16.3	16.2	18.0	17.4	16.2	16.4
20	83.6	83.6	83.2	83.3	83.5	83.4	83.6	83.4	83.7	83.6
21	22.7	22.7	22.3	22.2	22.3	22.3	22.2	22.2	22.6	22.5
22	36.4	36.4	36.1	36.1	36.2	36.1	36.2	36.1	36.4	36.3
23	23.6	23.5	23.1	23.1	23.2	23.1	23.2	23.1	23.4	23.4
24	126.2	126.3	125.9	125.9	126.0	125.9	125.9	125.9	126.3	126.1
25	131.2	131.3	131.0	130.9	131.1	131.0	131.3	131.1	131.3	131.3
26	26.1	26.1	25.8	25.7	25.8	26.7	25.9	25.8	26.1	26.0
27	18.1	17.8	17.9	17.9	17.9	17.8	17.5	17.8	18.1	18.1
28	28.4	32.3	28.0	28.0	28.1	28.0	32.0	31.9	28.3	28.2
29	16.9	16.9	16.5	16.5	16.6	16.5	16.6	16.5	16.9	16.8
30	17.6	17.7	17.3	17.4	17.4	17.3	17.5	17.6	17.6	17.6
1'	105.4	98.6	105.1	105.0	105.2	105.1	98.0	98.1	105.1	105.0
2'	83.6	75.5	83.4	83.4	83.5	83.3	74.8	74.8	82.9	82.9
3'	78.6	79.7	77.9	78.1	78.2	78.3	79.2	79.3	78.9	78.8
4'	71.9	71.9	71.4	71.0	71.6	71.5	71.6	72.1	71.4	71.3
5'	78.5	78.8	78.1	77.0	78.0	78.1	76.8	76.8	78.6	78.4
6'	63.1	63.2	62.5	62.8	62.9	62.8	70.2	69.2	63.1	62.9
1''	106.3		105.9	105.9	106.1	106.0	105.1	104.7	103.3	103.2
2''	77.5		77.1	76.8	77.3	77.1	72.8	71.7	84.8	84.6
3''	79.5		79.2	77.9	78.4	77.9	73.9	74.1	78.2	78.0
4''	71.8		71.6	71.6	71.8	71.5	78.5	68.7	71.9	71.8
5''	78.2		78.3	78.2	78.4	78.3	65.8	65.7	78.0	78.0
6''	63.0		62.7	62.7	62.6	62.5			62.9	63.1
1'''	98.6		98.0	98.0	98.2	98.0	106.9		106.7	106.6
2'''	75.5		74.8	74.7	74.9	75.0	75.4		76.2	76.1
3'''	78.7		78.3	79.2	79.3	79.2	78.8		78.0	78.0

续表 2

碳位	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
4'''	71.9		71.5	71.6	71.6	72.0	71.0		70.5	70.8
5'''	78.6		77.0	76.8	76.8	76.5	67.3		67.7	67.5
6'''	62.9		70.1	69.9	69.2	68.4				
1''''			105.3	105.7	104.8	110.1			98.3	98.2
2''''			75.2	74.8	72.2	83.4			75.3	75.0
3''''			78.4	78.0	74.2	78.7			79.5	79.4
4''''			71.5	71.5	68.7	85.8			72.3	71.6
5''''			79.2	66.8	65.8	62.7			76.8	77.2
6''''			62.8						68.8	70.3
1'''''									110.4	105.5
2'''''									83.7	75.4
3'''''									79.0	78.5
4'''''									86.1	71.3
5'''''									63.0	78.6
6'''''										62.9

个甲基氢信号 δ_{H} 0.95、0.98、1.06、1.45、1.57 (6H)、1.61、1.99, 结合 ^{13}C -NMR 谱中低场区 1 个双键碳信号 δ_{C} 126.3 (C-24), 131.3 (C-25), 证实其为原人参三醇型皂苷。 ^{13}C -NMR 谱中显示 1 个糖端基碳信号 δ_{C} 98.6 (C-1'), 提示是与 C-20 位结合的 β 型葡萄糖基。其波谱数据与文献报道^[10]对照, 鉴定为人参皂苷 F₁, 其 ^{13}C -NMR 数据见表 2。

化合物 4: 白色粉末, 易溶于甲醇。(-)HR-ESI-MS 下分子离子峰 $[\text{M}+\text{HCOO}]^-$ 为 m/z 1 153.601 0, 推测其相对分子质量为 1108; 母离子裂解成碎片离子有 m/z 1 107.595 0、945.542 4、783.489 9、621.437 8、459.384 2, 显示化合物在质谱中发生连续 4 个葡萄糖的裂解丢失, 并产生原人参二醇型皂苷元的特征碎片离子, 提示其结构可能为原人参二醇型皂苷元结合 4 个葡萄糖基, 结合 ^1H -、 ^{13}C -NMR 数据确定其分子式为 $\text{C}_{54}\text{H}_{92}\text{O}_{23}$ 。 ^1H -NMR 谱中显示 2 个连氧氢信号 δ_{H} 3.27 (dd, J = 4.2, 11.4 Hz, H-3), 4.28 (m, H-12), 1 个烯氢信号 δ_{H} 5.32 (m, H-24), 8 个甲基氢信号 δ_{H} 0.81、0.96 (6H)、1.11、1.28、1.61、1.66, 结合 ^{13}C -NMR 谱中 δ_{C} 56.3 (C-5), 28.0 (C-28), 低场区 1 个双键碳信号 δ_{C} 125.9 (C-24), 131.0 (C-25), 证实该化合物为原人参二醇型皂苷; ^1H -NMR 谱中显示 4 个 β 型糖端基质子信号 δ_{H} 4.93 (d, J = 7.2 Hz, H-1'), 5.08 (d, J = 7.6 Hz, H-1'''), 5.12 (d, J = 7.8 Hz, H-1'''), 5.33 (d, J = 7.8 Hz, H-1''), ^{13}C -NMR 谱中显示 4 个 β 型葡萄糖端基碳

信号 δ_{C} 105.1 (C-1'), 105.9 (C-1''), 105.3 (C-1'''), 98.0 (C-1'')。其波谱数据与文献报道化合物人参皂苷 Rb₁ 数据对比基本一致^[6], 故将化合物 4 鉴定为人参皂苷 Rb₁, 其 ^{13}C -NMR 数据见表 2。

化合物 5: 白色粉末, 易溶于甲醇。(-)HR-ESI-MS 下分子离子峰 $[\text{M}+\text{HCOO}]^-$ 为 m/z 1 123.588 5, 推测其相对分子质量为 1078; 母离子裂解生成碎片 m/z 1 077.582 1、945.540 6、783.487 8、621.437 8、459.384 5, 发生 3 个葡萄糖和 1 个五碳糖的中性丢失, 生成原人参二醇型皂苷元的产物离子, 提示其结构可能为原人参二醇型皂苷连接 3 个葡萄糖和 1 个五碳糖, 结合 ^1H -、 ^{13}C -NMR 数据确定其分子式为 $\text{C}_{53}\text{H}_{90}\text{O}_{22}$ 。 ^1H -NMR 谱中显示 2 个原人参二醇连氧氢信号 δ_{H} 3.27 (d, J = 11.4 Hz, H-3), 4.14 (m, H-12), 8 个特征单峰甲基氢信号 δ_{H} 0.80、0.94、0.98、1.10、1.27、1.61、1.65 (6H), 证实化合物为原人参二醇型皂苷。 ^1H -NMR 谱中显示 3 个 β 型糖端基质子信号 δ_{H} 4.92 (d, J = 6.6 Hz, H-1'), 5.11 (d, J = 7.6 Hz, H-1''), 5.32 (d, J = 7.8 Hz, H-1''') 和 1 个五碳糖的糖端基氢信号 4.98 (d, J = 7.2 Hz, H-1'''), 结合 ^{13}C -NMR 谱中 4 个糖端基碳信号 δ_{C} 105.0 (C-1'), 105.9 (C-1''), 105.7 (C-1'''), 98.0 (C-1''), 其中, δ_{C} 105.7 (C-1'''), 74.8 (C-2'''), 71.5 (C-4''') 为吡喃型阿拉伯糖的特征信号, 确定化合物连接糖基的数目和类型。经与文献报道^[6]对照, 鉴定为人参皂苷 Rb₂, 其 ^{13}C -NMR 数据见表 2。

化合物 **6**: 白色粉末, 易溶于甲醇。
(-)HR-ESI-MS 下分子离子峰 $[M+HCOO]^-$ 为 m/z 1 123.589 1, 推测其相对分子质量为 1078; 其裂解生成碎片 m/z 1 077.583 4、945.542 2、783.489 1、621.436 4、459.384 2, 产生 1 个原人参二醇型皂苷元特征离子 m/z 459.384 2, 发生 3 个葡萄糖和 1 个五碳糖的中性丢失, 推断化合物为连有 3 个葡萄糖基和 1 个五碳糖基的原人参二醇型皂苷, 结合 1H -、 ^{13}C -NMR 数据确定其分子式为 $C_{53}H_{90}O_{22}$ 。 1H -NMR 谱中, δ_H 3.27 (dd, $J = 4.8, 12.0$ Hz, H-3), 4.08 (m, H-12), 8 个特征单峰甲基氢信号 δ_H 0.81、0.95、0.96、1.12、1.29、1.62、1.66 (6H), 提示该化合物为原人参二醇型皂苷。 1H -NMR 谱中 3 个 β 型糖端基质子信号 δ_H 4.95 (d, $J = 7.2$ Hz, H-1'), 5.33 (d, $J = 7.2$ Hz, H-1''), 5.03 (d, $J = 6.0$ Hz, H-1''') 和 1 个五碳糖端基质子信号 4.73 (d, $J = 11.4$ Hz, H-1'''), 结合 ^{13}C -NMR 谱中 4 个糖端基碳信号位移 δ_C 105.2 (C-1), 106.1 (C-1'), 104.8 (C-1''), 98.2 (C-1'''), 确定化合物 **6** 连接 3 个 β 型葡萄糖和 1 个木糖, 其 ^{13}C -NMR 数据见表 2。经与文献数据^[11]对照, 鉴定为人参皂苷 Rb₃。

化合物 **7**: 白色粉末, 易溶于甲醇。(-) HR-ESI-MS 下分子离子峰 $[M-H]^-$ 为 m/z 1 077.585 2, 推测相对分子质量为 1078。母离子进一步裂解, 丢失 3 个葡萄糖基和 1 个五碳糖基, 得到碎片离子 m/z 945.541 7、783.488 9、621.462 8 和原人参二醇型皂苷特征产物离子 459.385 6, 推断化合物为含有 3 个葡萄糖基和 1 个五碳糖基的原人参二醇型皂苷, 结合 1H -、 ^{13}C -NMR 数据确定其分子式为 $C_{53}H_{90}O_{22}$ 。 1H -NMR 谱中显示 2 个原人参二醇连氧氢信号 δ_H 3.27 (dd, $J = 4.8, 12.0$ Hz, H-3), 4.09 (m, H-12), 1 个烯氢信号 δ_H 5.33 (m, H-24), 8 个甲基氢信号 δ_H 0.81、0.95、0.97、1.12、1.29、1.62、1.66 (6H), 结合 ^{13}C -NMR 谱中 1 个双键碳信号 δ_C 125.9 (C-24), 131.0 (C-25), 证实化合物是原人参二醇型皂苷。 1H -NMR 中显示 3 个 β 型糖端基质子信号 δ_H 4.95 (d, $J = 7.2$ Hz, H-1'), 5.12 (d, $J = 7.6$ Hz, H-1''), 5.33 (d, $J = 7.2$ Hz, H-1''') 及 1 个五碳糖端基氢信号 5.64 (d, $J = 1.3$ Hz, H-1'''), ^{13}C -NMR 谱中显示 4 个糖端基碳信号 δ_C 105.1 (C-1'), 106.0 (C-1''), 110.1 (C-1'''), 98.0 (C-1''')。其波谱数据与文献报道^[6]对照, 鉴定化合物 **7** 为人参皂苷 Rc, 其 ^{13}C -NMR 数据见表 2。

化合物 **8**: 白色粉末, 易溶于甲醇。
(-)HR-ESI-MS 下分子离子峰 $[M+HCOO]^-$ 为 m/z

947.521 8, 推测其相对分子质量为 902, 母离子裂解发生 2 个五碳糖和 1 个葡萄糖的中性丢失, 生成二级碎片离子 m/z 901.516 8、769.474 5、637.433 1 和原人参三醇型皂苷元特征产物离子 m/z 475.379 6, 推测其结构可能为含 2 个五碳糖和 1 个葡萄糖的原人参三醇型皂苷, 结合 1H -、 ^{13}C -NMR 数据确定其分子式为 $C_{46}H_{78}O_{17}$ 。 1H -NMR 谱中的 2 个原人参三醇连氧氢信号 δ_H 3.52 (d, $J = 5.4$ Hz, H-3), 4.27 (m, H-12), 1 个烯氢信号 δ_H 5.31 (t, $J = 7.0$ Hz, H-24), 8 个甲基氢信号 δ_H 0.99 (6H)、1.07、1.45、1.62 (6H)、1.65、1.98, ^{13}C -NMR 谱中的特征碳信号 δ_C 61.7 (C-5), 32.0 (C-28), 提示化合物为原人参三醇型皂苷。 ^{13}C -NMR 谱中显示 3 个糖端基碳信号 δ_C 98.0 (C-1'), 105.1 (C-1''), 106.9 (C-1'''), 结合 1H -NMR 谱中 1 个 β 型糖端基质子信号 δ_H 5.12 (d, $J = 7.5$ Hz, H-1'), 2 个五碳糖端基质子信号 4.93 (d, $J = 6.5$ Hz, H-1''), 5.14 (d, $J = 7.5$ Hz, H-1'''), 确定化合物结构为原人参三醇型皂苷元连接 1 个木糖, 1 个吡喃型阿拉伯糖和 1 个 β 型葡萄糖。其波谱数据与文献报道^[12]对照, 鉴定化合物 **8** 为竹节参皂苷 L₅, 其 ^{13}C -NMR 数据见表 2。

化合物 **9**: 白色粉末, 易溶于甲醇。
(-)HR-ESI-MS 下分子离子峰 $[M-H]^-$ 为 m/z 769.474 4, 推测其相对分子质量为 770, 母离子裂解生成的二级碎片离子为 m/z 为 637.430 8、475.380 1, 连续中性丢失 1 个五碳糖和 1 个葡萄糖并产生原人参三醇型皂苷元特征产物离子, 推测化合物结构为原人参三醇型皂苷连接 2 个葡萄糖基, 结合 1H -、 ^{13}C -NMR 数据确定其分子式为 $C_{41}H_{70}O_{13}$ 。 1H -NMR 谱中显示 2 个原人参三醇连氧氢信号 δ_H 3.54 (dd, $J = 3.0, 10.2$ Hz, H-3), 3.97 (m, H-12), 高场区中 8 个特征单峰甲基氢信号 δ_H 0.98、1.02 (6H)、1.10、1.48、1.63、1.65、1.67, 结合 ^{13}C -NMR 谱中皂苷元的双键碳信号 δ_C 125.9 (C-24), 131.3 (C-25), 确定化合物为原人参三醇型皂苷。 ^{13}C -NMR 谱中显示 2 个糖端基碳信号 δ_C 98.1 (C-1'), 104.7 (C-1''), 结合 1H -NMR 谱中 1 个 β 型糖端基质子信号 δ_H 5.03 (d, $J = 6.0$ Hz, H-1'), 1 个五碳糖端基氢信号 δ_H 4.73 (d, $J = 7.0$ Hz, H-1''), 确定原人参三醇型皂苷元连接 1 个吡喃型阿拉伯糖和 1 个葡萄糖。经与文献数据^[13]对照, 鉴定化合物 **9** 为人参皂苷 F₃, 其 ^{13}C -NMR 数据见表 2。

化合物 **10**: 白色粉末, 易溶于甲醇。(-)HR-ESI-

MS 下分子离子峰 $[M+HCOO]^-$ 为 m/z 1 255.631 5, 推测其相对分子质量为 1210, 质谱中裂解时连续丢失 2 个五碳糖和 3 个葡萄糖, 生成碎片离子 m/z 1 077.584 1、945.542 5、783.489 6、621.435 9、459.387 2, 以此推断化合物为连有 2 个五碳糖基和 3 个葡萄糖基的原人参二醇型皂苷, 结合 1H -、 ^{13}C -NMR 数据确定其分子式为 $C_{58}H_{98}O_{26}$ 。 1H -NMR 谱中, 高场区给出 8 个角甲基特征单峰质子信号: δ_H 0.79、0.95、1.00、1.09、1.27、1.61、1.66 (6H), 低场区有 1 个烯氢信号 δ_H 5.31 (m, H-24), 2 个连氧氢信号 δ_H 3.29 (d, J = 11.4 Hz, H-3), 4.08 (m, H-12), 结合 ^{13}C -NMR 谱中特征碳信号 δ_C 56.6 (C-5), 28.3 (C-28), 提示其为原人参二醇型皂苷。 ^{13}C -NMR 谱中显示 5 个糖端基碳信号 δ_C 105.1 (C-1), 103.3 (C-1'), 106.7 (C-1''), 98.3 (C-1'''), 110.4 (C-1'''), 1H -NMR 谱中显示 3 个 β 型糖端基质子信号 δ_H 4.94 (d, J = 6.6 Hz, H-1'), 5.50 (d, J = 7.6 Hz, H-1''), 5.13 (d, J = 8.0 Hz, H-1''') 及 2 个五碳糖端基质子信号 5.59 (d, J = 1.0 Hz, H-1'''), 5.41 (d, J = 6.6 Hz, H-1'''), 其波谱数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **10** 为三七皂苷 FP_2 , 其 ^{13}C -NMR 数据见表 2。

化合物 **11**: 白色粉末, 易溶于甲醇。 $(-)$ HR-ESI-MS 下分子离子峰 $[M+HCOO]^-$ 为 m/z 1 285.641 2, 推测其相对分子质量为 1240, 产生的二级碎片有 m/z 1 107.593 8、945.541 6、783.488 7、621.436 6、459.387 6, 发生 1 个五碳糖和 4 个葡萄糖的连续中性丢失, 根据碎片推断结构可能为含 1 个五碳糖基和 4 个葡萄糖基的原人参二醇型皂苷, 结合 1H -、 ^{13}C -NMR 数据确定其分子式为 $C_{59}H_{100}O_{27}$ 。 1H -NMR 谱中显示 2 个原人参二醇连氧氢质子信号 δ_H 3.29 (d, J = 11.4 Hz, H-3), 4.21 (m, H-12), 1 个烯氢信号 δ_H 5.32 (m, H-24), 高场区有 8 个甲基氢信号 δ_H 0.79、0.95、0.98、1.11、1.27、1.61、1.66 (6H), ^{13}C -NMR 谱中显示低场区 1 个特征双键碳信号 δ_C 126.1 (C-24), 131.3 (C-25), 证实化合物为原人参二醇型皂苷。 ^{13}C -NMR 谱中显示 5 个糖端基碳信号 δ_C 105.0 (C-1), 103.2 (C-1'), 98.2 (C-1''), 106.6 (C-1'''), 105.5 (C-1'''), 1H -NMR 谱中显示 4 个 β -型葡萄糖糖端基质子信号 δ_H 4.94 (d, J = 7.2 Hz, H-1'), 5.11 (d, J = 7.8 Hz, H-1''), 5.14 (d, J = 6.6 Hz, H-1'''), 5.53 (d, J = 7.2 Hz, H-1'') 和 1 个木糖端基质子信号 5.41 (d, J = 6.6 Hz, H-1'')。其波谱数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **11** 为三七

皂苷 Fa , 其 ^{13}C -NMR 数据见表 2。

化合物 **12**: 黄色粉末。 $(-)$ HR-ESI-MS 下分子离子峰 $[M-H]^-$ 为 m/z 609.145 9, 结合 1H -、 ^{13}C -NMR 数据推测其分子式为 $C_{27}H_{30}O_{16}$ 。 ^{13}C -NMR 谱中显示 1 个羰基碳信号 δ_C 161.3 (C-5), 2 个烯碳信号 δ_C 155.6 (C-2), 132.9 (C-3), 2 组苯环碳信号 δ_C 161.3、98.8、164.5、93.7、156.4、104.2 和 δ_C 120.9、131.0、115.3、160.0、115.3、131.0, 确定了化合物的结构母核为黄酮醇类; 1H -NMR 谱中显示 δ_H 6.20 (d, J = 2.0 Hz, H-6), 6.44 (d, J = 2.0 Hz, H-8) 为苯环 A 上间位偶合的 2 个氢信号, 提示该化合物结构为 5, 7-二羟基黄酮醇; 1H -NMR 谱中质子信号 δ_H 8.09 (2H, d, J = 9.0 Hz, H-2', 6'), 6.90 (2H, d, J = 9.0 Hz, H-3', 5') 和 ^{13}C -NMR 谱中碳信号 δ_C 131.0 (C-2', 6'), 115.3 (C-3', 5') 是 4' 羟基取代的 B 环上的特征信号。 ^{13}C -NMR 谱中 2 个糖端基碳信号 δ_C 98.5 (C-1'), 103.8 (C-1''), 结合 1H -NMR 谱中 2 个糖端基质子信号 δ_H 5.67 (d, J = 8.0 Hz, H-1'), δ_H 4.58 (d, J = 7.5 Hz, H-1''), 确定了化合物结构中的取代糖基类型。该化合物波谱数据经与文献对照^[15], 鉴定化合物 **12** 为山柰酚-3- O - β -D-吡喃葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-吡喃半乳糖苷, 其 ^{13}C -NMR 数据见表 3。

化合物 **13**: 黄色粉末。 $(-)$ HR-ESI-MS 下分子离子峰 $[M-H]^-$ 为 m/z 625.140 3, 结合 1H -、 ^{13}C -NMR 数据推测其分子式为 $C_{27}H_{30}O_{17}$ 。 ^{13}C -NMR 谱中显示 1 个羰基碳信号 δ_C 161.3 (C-5), 2 个烯碳信号 δ_C 155.5 (C-2), 133.1 (C-3), 2 组苯环碳信号 δ_C 161.3、98.8、164.4、93.6、156.3、103.8 和 δ_C 121.2、116.0、145.0、148.6、115.5、122.2, 确定了化合物为黄酮醇类; 1H -NMR 谱中, δ_H 6.18 (brs, H-6)、 δ_H 6.39 (brs, H-8), 结合 ^{13}C -NMR 谱中特征碳信号 δ_C 98.8 (C-6), 93.6 (C-8), 该化合物结构可能为 5, 7-二羟基黄酮醇; δ_H 7.53 (d, J = 2.0 Hz, H-2'), 6.84 (d, J = 8.5 Hz, H-5'), 7.67 (dd, J = 8.5, 2.0 Hz, H-6') 是 3'、4' 位羟基取代的 B 环上的氢信号。 1H -NMR 谱中 2 个糖的端基氢信号 δ_H 5.64 (d, J = 7.5 Hz, H-1'), 4.57 (d, J = 8.0 Hz, H-1'') 结合 ^{13}C -NMR 谱中 2 个糖端基碳信号 δ_C 98.6 (C-1'), 104.4 (C-1''), 确定了化合物结构中的取代糖基类型。化合物的 1H -NMR、 ^{13}C -NMR 数据与文献报道化合物数据^[15] 对比, 鉴定化合物 **13** 为槲皮素-3- O - β -D-吡喃葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-吡喃半乳糖苷, 其 ^{13}C -NMR 数据见表 3。

表 3 化合物 12~13 的 ^{13}C -NMR 数据 (125 MHz, DMSO- d_6)Table 3 ^{13}C -NMR data for compounds 12—13 (125 MHz, DMSO- d_6)

碳位	12	13	碳位	12	13
1			1''	98.5	98.6
2	155.6	155.5	2''	80.4	80.8
3	132.9	133.1	3''	73.4	73.4
4	177.5	177.5	4''	67.7	67.7
5-OH	161.3	161.3	5''	75.9	75.9
6	98.8	98.8	6''	60.0	60.0
7	164.5	164.4	1'''	103.8	104.4
8	93.7	93.6	2'''	74.4	74.5
9	156.4	156.3	3'''	76.6	76.8
10	104.2	103.8	4'''	69.8	69.7
1'	120.9	121.2	5'''	77.0	76.6
2'	131.0	116.0	6'''	60.9	60.8
3'	115.3	145.0			
4'	160.0	148.6			
5'	115.3	115.5			
6'	131.0	122.2			

4 讨论

本研究从三七花 70%乙醇提取物中分离得到 13 个化合物, 包括 11 种皂苷与 2 种黄酮苷, 其中化合物 **1** 为新化合物, 化合物 **9** 为首次从三七植物中分离得到。皂苷是三七花中主要的活性成分, 文献报道具有抗肿瘤、抗衰老、增强免疫力、保肝等药理活性^[16-17]。化合物 **1** 为新的丙二酸酐化型人参皂苷, 该类型化合物广泛存在于人参属植物中, 属于酸性人参皂苷, 前期研究发现其具有潜在降血糖的活性^[3]。本研究为三七资源的充分利用、三七花相关的大健康产品开发等提供了支撑。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 甘昌敏, 陈洪熠, 龚云麒. 三七花化学成分的研究进展 [J]. 云南中医中药杂志, 2019, 40(9): 73-75.
- [2] 李先. 三七花皂苷的化学成分研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2009.
- [3] Qiu S, Yang W Z, Yao C L, et al. Malonylginsenosides with potential antidiabetic activities from the flower buds of *Panax ginseng* [J]. *J Nat Prod*, 2017, 80(4): 899-908.
- [4] Pan J J, He S Y, Shao J Y, et al. Critical pharmaceutical process identification considering chemical composition, biological activity, and batch-to-batch consistency: A case study of notoginseng total saponins [J]. *Chin Herb Med*,

2020, 12(1): 29-35.

- [5] Shi X J, Yang W Z, Qiu S, et al. An in-source multiple collision-neutral loss filtering based nontargeted metabolomics approach for the comprehensive analysis of malonyl-ginsenosides from *Panax ginseng*, *P. quinquefolius*, and *P. notoginseng* [J]. *Anal Chim Acta*, 2017, 952: 59-70.
- [6] Cho J G, Lee M K, Lee J W, et al. Physicochemical characterization and NMR assignments of ginsenosides Rb₁, Rb₂, Rc, and Rd isolated from *Panax ginseng* [J]. *J Ginseng Res*, 2010, 34(2): 113-121.
- [7] Ruan J Y, Sun F, Zhang Y, et al. New 20(S)-protopanaxadiol type saponins from the leaves of *Panax notoginseng* and their potential anti-inflammatory activities [J]. *Steroids*, 2020, 162: 108696.
- [8] Wang J R, Yamasaki Y, Tanaka T, et al. Dammarane-type triterpene saponins from the flowers of *Panax notoginseng* [J]. *Molecules*, 2009, 14(6): 2087-2094.
- [9] Wang Y S, Jin Y P, Gao W, et al. Complete (^1H)-NMR and (^{13}C)-NMR spectral assignment of five malonyl ginsenosides from the fresh flower buds of *Panax ginseng* [J]. *J Ginseng Res*, 2016, 40(3): 245-250.
- [10] 宋建平, 曾江, 崔秀明, 等. 三七根茎的化学成分研究(II) [J]. 云南大学学报: 自然科学版, 2007, 29(3): 287-290.
- [11] 李海舟, 张颖君, 杨崇仁. 三七叶化学成分的进一步研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2006, 18(4): 549-554.
- [12] Yahara S, Kasai R, Tanaka O. New dammarane type saponins of leaves of *Panax japonicus* C. A. Meyer. 1. Chikusetsusaponins-L5, -L9a and-L10 [J]. *Chem Pharm Bull*, 1977, 25(8): 2041-2047.
- [13] Ko S R, Choi K J, Suzuki K, et al. Enzymatic preparation of ginsenosides Rg₂, Rh₁, and F₁ [J]. *Chem Pharm Bull (Tokyo)*, 2003, 51(4): 404-408.
- [14] Wang X Y, Wang D, Ma X X, et al. Two new dammarane-type bisdesmosides from the fruit pedicels of *Panax notoginseng* [J]. *Helv Chim Acta*, 2008, 91(1): 60-66.
- [15] 孙璠. 三七叶化学成分及其体外抗炎活性的研究 [D]. 天津: 天津中医药大学, 2020.
- [16] 谢慕可, 许念茹, 黄贤胜. 三七总皂苷对脊髓损伤大鼠神经元凋亡及 Nrf2, caspase-3 表达的影响 [J]. 世界中医药, 2020, 15(10): 1410-1413.
- [17] Yoshikawa M, Morikawa T, Kashima Y, et al. Structures of new dammarane-type triterpene saponins from the flower buds of *Panax notoginseng* and hepatoprotective effects of principal ginseng saponins [J]. *J Nat Prod*, 2003, 66(7): 922-927.

[责任编辑 王文倩]