

• 化学成分 •

壮药斜叶黄檀中 1 对新的异黄酮类对映异构体

王维玉¹, 何欢^{1#}, 朱敏¹, 宁小燕¹, 覃川娴¹, 卢澄生^{1,3}, 刘锴⁴, 冯旭^{1,2,3*}, 韦建华^{1,2,3*}

1. 广西中医药大学药学院, 广西 南宁 530200

2. 广西壮瑶药重点实验室, 广西 南宁 530200

3. 广西中医药大学中药学国家级实验教学示范中心, 广西 南宁 530200

4. 广西中医药大学海洋药物研究, 广西 南宁 530200

摘要: 目的 研究壮药斜叶黄檀 *Dalbergia pinnata* 根茎的化学成分。方法 通过硅胶柱色谱、RP-C₁₈ 及半制备高效液相色谱法进行分离和纯化, 根据理化性质、波谱数据及结合参考文献鉴定化合物结构并对分离得到的化合物进行体外抗氧化活性测试。结果 从斜叶黄檀乙醇提取物中分离得到 13 个化合物, 分别鉴定为斜叶黄檀素 A (1a)、斜叶黄檀素 B (1b)、2'-甲氧基-4'-羟基- α,β -二氢查耳酮 (2)、3,7-二羟基-6-甲氧基-二氢黄酮 (3)、8-羟基-4',7-二甲氧基异黄酮 (4)、黑黄檀素 (5)、黄檀素 (6)、6-羟基-7-甲氧基-二氢黄酮 (7)、甾萹黄素 (8)、8-O-methylretusin (9)、二氢芒柄花黄素 (10)、2'-甲氧基-4'-羟基查耳酮 (11)、5,7,3'-三羟基-5'-甲氧基-异黄酮 (12)。结论 化合物 1a 和 1b 为 1 对新的异黄酮对映异构体, 化合物 7 为新的天然产物, 所有化合物均为首次从斜叶黄檀植物中分离得到。化合物 1 (1a+1b)、3~4、6~7、9~12 表现出较好的体外抗氧化能力, 与阳性对照维生素 C 相当。

关键词: 斜叶黄檀; 黄酮类; 斜叶黄檀素; 抗氧化活性; 斜叶黄檀素 A; 斜叶黄檀素 B; 3,7-二羟基-6-甲氧基-二氢黄酮; 黄檀素; 二氢芒柄花黄素

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2023)07-2021-07

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2023.07.001

A pair of new isoflavan enantiomers from Zhuang medicine *Dalbergia pinnata*WANG Wei-yu¹, HE Huan¹, ZHU Min¹, NING Xiao-yan¹, QIN Chuan-xian¹, LU Cheng-sheng^{1,3}, LIU Kai⁴, FENG Xu^{1,2,3}, WEI Jian-hua^{1,2,3}

1. College of Pharmacy, Guangxi University of Chinese Medicine, Nanning 530200, China

2. Guangxi Key Laboratory of Zhuang and Yao Ethnic Medicine, Nanning 530200, China

3. National Demonstration Center for Experimental Chinese Medicine Education, Guangxi University of Chinese Medicine, Nanning 530200, China

4. Institute of Marine Drugs, Guangxi University of Chinese Medicine, Nanning 530200, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of Zhuang medicine *Dalbergia pinnata*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by silica gel, RP-C₁₈ and semi-preparative high performance liquid chromatography. Their structures were identified by physicochemical properties, spectral data as well as relevant references. The isolated compounds were tested for antioxidant activity *in vitro*. **Results** Thirteen compounds were isolated from the ethanol fraction of *D. pinnata* and identified as dalbergipinnatamin A (1a), dalbergipinnatamin B (1b), 2'-methoxy-4'-hydroxy- α,β -dihydrochalcone (2),

收稿日期: 2022-12-18

基金项目: 广西壮瑶药重点实验室项目 (桂科基字[2014]32 号); 广西一流学科建设开放课题自然科学基金项目 (2019XK129); 广西壮瑶药重点实验室开放课题 (GXZY22.2019-10); 广西中医药大学 2021 年研究生教育创新计划项目立项课题 (YCXJ2021018); 广西中医药大学 2021 大学生创新创业训练计划项目 (202110600160); 广西中医药大学自然科学基金项目 (2022MS031)

作者简介: 王维玉 (1998—), 女, 硕士研究生, 研究方向为中药、天然药化学成分研究。E-mail: 1990096282@qq.com

***通信作者:** 冯旭 Tel: 18169648837 E-mail: 301678@qq.com

韦建华 Tel: 13977166476 E-mail: 237619535@qq.com

#共同第一作者: 何欢 Tel: 15578175860 E-mail: 1483885463@qq.com

3,7-dihydroxy-6-methoxy-dihydroflavone (3), 8-hydroxy-4',7-dimethoxyisoflavone (4), caviunin (5), dalbergin (6), 6-hydroxy-7-methoxy-dihydroflavone (7), pseudobaptigenin (8), 8-O-methylreusin (9), dihydroformononetin (10), 2'-methoxy-4'-hydroxychalcone (11), 5,7,3'-trihydroxy-5'-methoxy-isoflavone (12). **Conclusion** Compounds 1 and 2 is a pair of new isoflavan enantiomers, compound 7 is a new natural product. All compounds were isolated from *D. pinnata* for the first time. Compounds 1, 3—4, 6—7, 9—12 showed good *in vitro* antioxidant capacity, which was comparable to the positive control vitamin C.

Key words: *Dalbergia pinnata* (Lour.) Prain; flavonoids; dalbergipinnatamin; antioxidant activity; dalbergipinnatamin A; dalbergipinnatamin B; 3,7-dihydroxy-6-methoxy-dihydroflavone; dalbergin; dihydroformononetin

壮药斜叶黄檀 *Dalbergia pinnata* (Lour.) Prain 为蝶形花科黄檀属植物, 其壮药名为 Gohaudanz (棵好弹、泻汉省、谢汉省) [1], 广泛分布于广西巴马、都安、隆安、扶绥、武鸣、隆林、凌云、上思、那坡、乐业等地。作为广西民族特色药材, 资源优势, 疗效确切, 具有调龙路、祛风毒、除湿毒, 消肿痛等功效, 多用治疗发旺 (风湿骨痛)、林得叮相 (跌打损伤)、扭相 (扭挫伤)、下肢溃疡、约京乱 (月经不调) 等症 [2]。《中国植物志》中记载其“全株可药用, 治风湿、跌打、扭挫伤, 有消肿止痛之效” [3]。目前国内外对斜叶黄檀的化学成分和药理作用研究较少。本实验采用硅胶、RP-C₁₈ 等柱色谱及重结晶方法进行分离和纯化, 从斜叶黄檀醋酸乙酯部位分离得到 13 个化合物, 根据理化性质及波谱学数据, 分别鉴定为 3*R*-3',4'-二羟基-7,8,2'-三甲氧基异黄烷 (3*R*-3',4'-dihydroxyl-7,8,2'-trimethoxy isoflavan, 1a)、3*S*-3',4'-二羟基-7,8,2'-三甲氧基异黄烷 (3*S*-3',4'-dihydroxyl-7,8,2'-trimethoxy isoflavan, 1b)、2'-甲氧基- α,β -二氢查耳酮 (2'-methoxy-4'-hydroxy-

α,β -dihydrochalcone, 2)、3,7-二羟基-6-甲氧基-二氢黄酮 (3,7-dihydroxy-6-methoxy-dihydroflavone, 3)、8-羟基-4',7-二甲氧基异黄酮 (8-hydroxy-4',7-dimethoxyisoflavone, 4)、黑黄檀素 (caviunin, 5)、黄檀素 (dalbergin, 6)、6-羟基-7-甲氧基-二氢黄酮 (6-hydroxy-7-methoxy-dihydroflavone, 7)、赆鞣黄素 (pseudobaptigenin, 8)、8-*O*-methylreusin (9)、二氢芒柄花黄素 (dihydroformononetin, 10)、2'-甲氧基-4'-羟基查耳酮 (2'-methoxy-4'-hydroxychalcone, 11)、5,7,3'-三羟基-5'-甲氧基-异黄酮 (5,7,3'-trihydroxy-5'-methoxy-isoflavone, 12)。其中化合物 1a 和 1b 为新化合物, 且为 1 对光学对映异构体, 分别命名为斜叶黄檀素 A 和斜叶黄檀素 B, 化合物 7 为新的天然产物, 所有化合物均为首次从斜叶黄檀植物中分离得到。结构见图 1。

1 仪器与材料

Waters Autospec Premier 776 质谱仪 (Waters 公司, 美国); Bruker Drx-500 MHz 核磁共振光谱仪 (Bruker 公司, 德国); 岛津 LC-20AR 半制备型

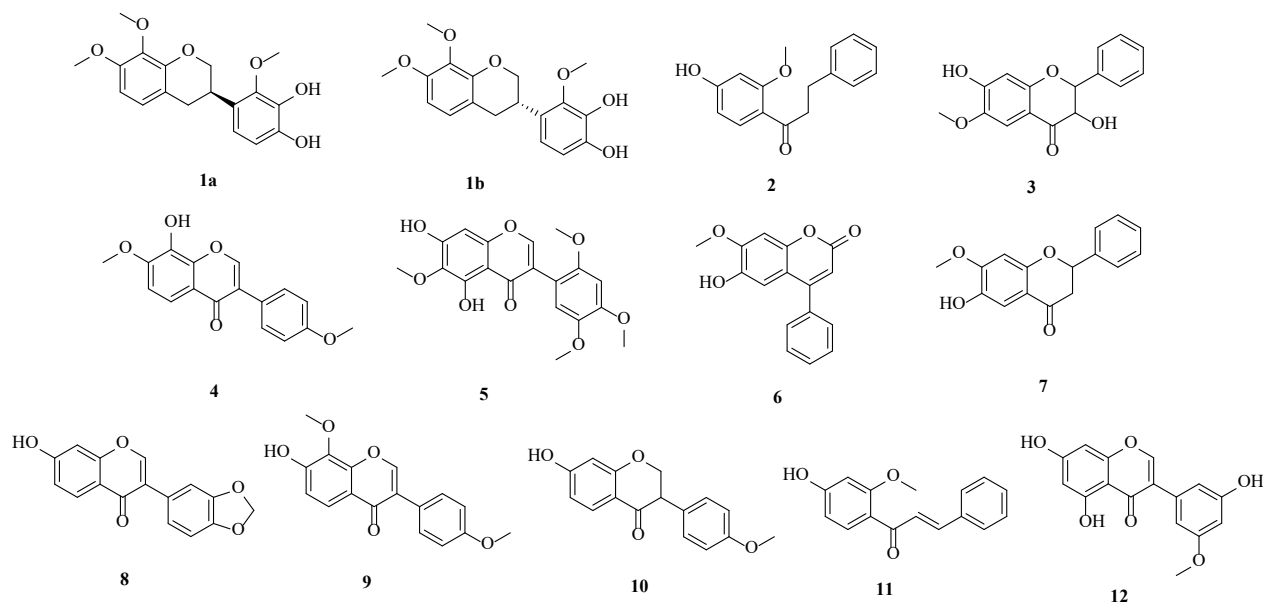


图 1 化合物 1~12 的结构

Fig. 1 Structures of compounds 1—12

HPLC 仪 (日本岛津公司); YMC-Pack ODS-A 柱 (250 mm×10 mm, S-5 μ m, YMC 公司, 日本); 中低压制备型液相色谱仪 (格雷斯科戴维森, 美国); YMC 反向填料 (日本株式会社维美希上海代表处); 大赛璐 CHIRALCEL IC00CE-AQ059 手性柱 (250 mm×4.6 mm, 3 μ m, 日本 Daicel 公司); TD 电子分析天平 (德国赛多利斯公司); TECAN Infinite M200 Pro 多功能酶标仪 (瑞士 TECAN 公司); 2,2-联氮-二(3-乙基-苯并噻唑-6-磺酸)二铵盐 (ABTS, 质量分数>99%) (美国 Sigma 公司); 维生素 C (上海麦克林生化科技有限公司); 柱色谱硅胶 (100~200 目, 国药集团化学试剂有限公司); 所有试剂均为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司。

斜叶黄檀于 2019 年 11 月采自广西南宁市武鸣区两江镇, 由广西中医药大学廖月葵高级实验师鉴定为蝶形花科黄檀属植物斜叶黄檀 *D. pinnata* (Lour.) Prain 的干燥根茎。样品标本 (20190711) 存放于广西中医药大学中药化学实验室。

2 提取与分离

斜叶黄檀根茎粗粉 30.0 kg, 用 10 倍量 95%乙醇进行渗漉提取, 提取液减压回收溶剂, 得总浸膏 (4 709.1 g)。总浸膏经温水悬浮后, 依次用石油醚 (60~90 $^{\circ}$ C)、醋酸乙酯、水饱和正丁醇萃取, 减压回收溶剂, 得到石油醚部位浸膏 30.0 g、醋酸乙酯部位浸膏 911.9 g、正丁醇部位浸膏 1 384.2 g 和水部位浸膏 296.8 g, 各部位浸膏存放于 4 $^{\circ}$ C 冰箱保存备用。

取醋酸乙酯萃取部位 300.0 g, 以硅胶柱色谱 (石油醚-丙酮 50:1~1:1 $\rightarrow$ 氯仿-甲醇 8:1~0:100) 分离并经 TLC 薄层色谱检视合并得到 9 个组分 (Fr. A~I)。

Fr. B (5.8 g) 经硅胶柱色谱 (石油醚-醋酸乙酯 30:1~5:1) 洗脱合并后得到 6 个亚组分 (B1~B6), B5 (1.4 g) 经 ODS 中低压柱色谱 (甲醇-水 30:70~100:0) 以及半制备液相色谱分离得化合物 **2** [4.1 mg, t_R =25.3 min, 甲醇-水 (58:42)]。

Fr. C (28.4 g) 经硅胶柱色谱 (氯仿-甲醇 50:1~5:1) 洗脱后, 合并得到 8 个亚组分 (C1~C8), C2 (1.4 g) 经 ODS 中低压柱色谱 (甲醇-水 40:60~100:0) 洗脱得到 8 个流分 (C2-1~C2-8), C2-2 (0.3 g) 经丙酮反复重结晶得到化合物 **3** (18.5 mg); C2-3 (1.4 g) 流分经半制备液相色谱分离, 得到化合物 **4** [54.6 mg, t_R =33.6 min, 乙腈-0.2%磷酸 (32:68)]、**1** [39.1 mg, t_R =36.6 min 乙腈-0.2%磷酸 (32:

68)]、**5** [102.8 mg, t_R =46.4 min, 乙腈-0.2%磷酸 (32:68)]; C2-4 (0.3 g) 经半制备液相色谱分离纯化得化合物 **6** [2.1 mg, t_R =43.5 min, 乙腈-0.2%磷酸 (32:68)]、**7** [64.9 mg, t_R =51.9 min, 乙腈-0.2%磷酸 (32:68)]。C3 (1.3 g) 经 ODS 中低压柱色谱 (甲醇-水 60:40~100:0) 洗脱得到 6 个流分 (C3-1~C3-6), C3-1 (0.4 g) 经半制备液相色谱分离纯化得到化合物 **8** [65.1 mg, t_R =17.2 min, 甲醇-水 (55:45)], 化合物 **9** [4.2 mg, t_R =22.3 min, 甲醇-水 (55:45)], 化合物 **10** [5.4 mg, t_R =19.5 min, 甲醇-水 (55:45)]; C3-2 (0.1 g) 经半制备液相色谱分离纯化得到化合物 **11** [4.1 mg, t_R =41.4 min, 乙腈-水 (43:57)]。

Fr. D (28.4 g) 经硅胶柱色谱 (石油醚-丙酮 3:1~1:1 氯仿-甲醇 50:1~0:100) 洗脱, 共得到 4 个亚组分 (D1~D4), D2 (2.8 g) 经硅胶柱色谱 (氯仿-甲醇 100:2~92:8)、ODS 中低压柱色谱 (甲醇-水 30:70~100:0) 分离以及半制备液相色谱纯化得到化合物 **12** [1.9 mg, t_R =28.4 min, 乙腈-水 (32:68)]。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色粉末, 可溶于甲醇、氯仿。HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z 355.115 7 [$M+Na$] $^{+}$ (计算值 355.115 8, $C_{18}H_{20}NaO_6$), 推测其分子式为 $C_{18}H_{20}O_6$, 计算其不饱和度为 9。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) 谱中显示异黄烷 2、3、4 位质子的特征信号 δ_H 4.27 (1H, ddd, J = 10.3, 3.5, 2.0 Hz), 3.96 (1H, t, J = 10.3 Hz), 3.43 (1H, tdd, J = 10.6, 5.2, 3.5 Hz), 2.90 (1H, ddd, J = 15.7, 11.1, 0.8 Hz), 2.80 (1H, ddd, J = 15.7, 5.0, 1.4 Hz), 利用 HSQC 谱中确定其对应的碳信号分别出现在 δ_C 71.6, 33.0, 32.5, 结合 ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) 谱中 δ_C 71.6, 33.0, 32.6 (异黄烷的 C-2、C-3 和 C-4) 推断该化合物为异黄烷类化合物; 低场区出现 4 个芳香质子信号 δ_H 6.69 (1H, d, J = 8.6 Hz), 6.64 (1H, d, J = 8.4 Hz), 6.60 (1H, d, J = 8.6 Hz), 6.37 (1H, d, J = 8.4 Hz), 提示结构中存在 2 个 1,2,3,4-四个取代的苯环, 通过 HSQC 谱确定它们对应的碳原子分别出现在 δ_C 108.5, 125.2, 117.9, 109.3, 高场区出现 3 个甲氧基质子信号 δ_H 3.77 (3H, s), 3.81 (3H, s), 3.83 (3H, s), 通过 HSQC 谱确定它们对应的碳原子出现在 δ_C 61.0, 56.6, 61.3。HMBC 谱中 δ_H 6.37 和 δ_C 136.9, 116.3 远程相关; δ_H 6.60 和 δ_C 149.0, 140.8, 33.0 远程相关;

δ_{H} 6.64 和 δ_{C} 149.7, 136.9, 32.5 远程相关; δ_{H} 6.69 和 δ_{C} 149.0, 140.8, 128.4 远程相关; δ_{H} 3.77 和 δ_{C} 136.9 相关、 δ_{H} 3.81 和 δ_{C} 149.7 相关、 δ_{H} 3.83 和 δ_{C} 147.5 相关。 ^1H - ^1H COSY 谱中显示 H-2/H-3/H-4 相关, 进一步证实了异黄烷结构的存在; H-5/H-6 相关和 H-5'/H-6'相关提示结构中有 2 个 1,2,3,4-四个取代的苯环的存在, 由 NOESY 谱中 H-2/H-3/H-4 相关可知, 手性 C-3 的相对构型为 $3R^*$ (结构及相关性见图 2)。结合 Scifinder 检索结果, 确定该化合物为新化合物。借助于 1D 和 2D NMR 数据 (图 2), 对化合物 **1** 的 ^1H 和 ^{13}C -NMR 信号进行了全归属 (表 1)。

由于该化合物比旋光度为 $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +3.26$ (c 0.5, CH_3OH), 推测该化合物可能为外消旋体。通过手性柱在制备液相上分析, 发现有 2 个峰面积大约为 1:

1 的峰, 再通过半制备手性柱拆分得到 2 个光学纯化合物 **1a** 和 **1b**, 实验测得比旋光度分别为 15.80 和 -5.27, 为了确定它们的绝对构型, 分别建立 R 和 S 2 种构型的模型, 在 MMFF94 力场下进行构象搜索, 分别获得 2 种优势的构象。利用 Gaussian16 软件在 B3LYP(GD3BJ)/6-31G(d) 水环境下进行结构优化和频率计算, 基于优化后的结构在 B3LYP/aug-cc-pVTZ 下进行比旋光度的计算, 发现 R 和 S 2 种构型比旋光度的正负关系及大小分别为 +50.06 和 -50.0。而实验测得 2 种构型比旋光度为 15.80 和 -5.27, 其中 15.80 对应的构型为 R , -5.27 对应的构型为 S 。因此, 化合物 **1a** 和 **1b** 结构分别鉴定为 $3R$ -3',4'-二羟基-7,8,2'-三甲氧基异黄烷、 $3S$ -3',4'-二羟基-7,8,2'-三甲氧基异黄烷。分别命名为斜叶黄檀素 A 和斜叶黄檀素 B。

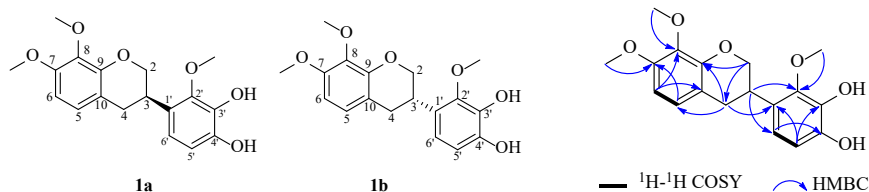


图 2 化合物 **1a** 和 **1b** 的结构及主要的 HMBC 和 ^1H - ^1H COSY 相关信号

Fig. 2 Structures and key HMBC and ^1H - ^1H COSY correlations of compounds **1a** and **1b**

表 1 化合物 **1** ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) 和 ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) 数据

Table 1 ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) and ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) spectral data of compound **1**

碳位	δ_{C}	δ_{H}	碳位	δ_{C}	δ_{H}
2	76.1 (t)	4.27 (1H, ddd, $J = 10.3, 3.5, 2.0$ Hz) 3.96 (1H, t, $J = 10.3$ Hz)	1'	128.4 (s)	
3	33.0 (d)	3.43 (1H, tdd, $J = 10.6, 5.2, 3.5$ Hz)	2'	147.3 (s)	
4	32.5 (t)	2.90 (1H, ddd, $J = 15.7, 11.1, 0.8$ Hz) 2.80 (1H, ddd, $J = 15.7, 5.0, 1.4$ Hz)	3'	140.8 (s)	
5	125.2 (d)	6.64 (1H, d, $J = 8.4$ Hz)	4'	149.0 (s)	
6	109.3 (d)	6.37 (1H, d, $J = 8.4$ Hz)	5'	108.5 (d)	6.69 (1H, d, $J = 8.6$ Hz)
7	149.7 (s)		6'	117.9 (d)	6.60 (1H, d, $J = 8.6$ Hz)
8	136.9 (s)		2'-OCH ₃	61.3 (q)	3.83 (3H, s)
9	149.2 (s)		7-OCH ₃	56.6 (q)	3.81 (3H, s)
10	116.3 (s)		8-OCH ₃	61.0 (q)	3.77 (3H, s)

化合物 **2**: 黄色粉末, 溶于甲醇、丙酮。ESI-MS m/z : 255 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。分子式为 $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.62 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-6'), 7.12~7.25 (5H, overlapped, H-2~6), 6.46 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-3'), 6.40 (1H, dd, $J = 8.6, 2.2$ Hz, H-5'), 3.21 (2H, t, $J = 7.7$ Hz, H- α), 2.91 (2H, t, $J = 7.7$ Hz,

H- β), 3.85 (3H, s, 2'-OCH₃)。 ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 143.4 (C-1), 129.4 (C-2, 6), 129.3 (C-3, 5), 126.4 (C-4), 120.4 (C-1'), 162.7 (C-2'), 99.8 (C-3'), 161.2 (C-4'), 109.0 (C-5'), 133.7 (C-6'), 32.0 (C- α), 46.4 (C- β), 201.8 (C=O), 55.9 (2'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物 **2** 为 2'-甲氧基-4'-

羟基- α,β -二氢查耳酮。

化合物 **3**: 白色针状结晶 (氯仿), 溶于甲醇、氯仿。ESI-MS m/z : 285 $[M-H]^-$ 。分子式为 $C_{16}H_{14}O_5$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.29 (1H, s, H-5), 7.36~7.43 (5H, overlapped, H-2'~6') 6.42 (1H, s, H-8), 5.08 (1H, d, $J = 11.9$ Hz, H-2), 4.52 (1H, d, $J = 11.9$ Hz, H-3), 3.87 (3H, s, 6-OCH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 85.9 (C-2), 74.7 (C-3), 194.3 (C-4), 108.2 (C-5), 145.6 (C-6), 159.8 (C-7), 104.5 (C-8), 157.1 (C-9), 112.1 (C-10), 138.8 (C-1'), 128.9 (C-2', 6'), 129.4 (C-3', 5'), 129.8 (C-4'), 56.0 (6-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 **3** 为 3,7-二羟基-6-甲氧基-二氢黄酮。

化合物 **4**: 白色粉末, 易溶于甲醇、丙酮。ESI-MS m/z : 299 $[M+H]^+$ 。分子式为 $C_{17}H_{14}O_5$ 。 1H -NMR (500 MHz, acetone- d_6) δ : 8.23 (1H, s, H-2), 7.56 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-2', 6'), 6.98 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-3', 5'), 7.68 (1H, d, $J = 8.9$ Hz, H-5), 7.20 (1H, d, $J = 8.9$ Hz, H-6), 4.00 (3H, s, 7-OCH₃), 3.83 (3H, s, 4'-OCH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, acetone- d_6) δ : 153.6 (C-2), 124.4 (C-3), 176.0 (C-4), 116.7 (C-5), 110.4 (C-6), 151.7 (C-7), 135.6 (C-8), 146.5 (C-9), 120.1 (C-10), 125.5 (C-1'), 131.0 (C-2', 6'), 114.3 (C-3', 5'), 160.4 (C-4'), 56.9 (7-OCH₃), 55.5 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **4** 为 8-羟基-4',7-二甲氧基异黄酮。

化合物 **5**: 白色粉末, 易溶于甲醇, 微溶于氯仿。ESI-MS m/z : 375 $[M+H]^+$ 。分子式为 $C_{19}H_{18}O_8$ 。 1H -NMR (500 MHz, acetone- d_6) δ : 8.05 (1H, s, H-2), 6.94 (1H, s, H-6'), 6.78 (1H, s, H-3'), 6.49 (1H, s, H-8), 3.86 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.84 (3H, s, 6-OCH₃), 3.75 (3H, s, 5'-OCH₃), 3.74 (3H, s, 2'-OCH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, acetone- d_6) δ : 155.3 (C-2), 120.1 (C-3), 180.9 (C-4), 153.3 (C-5), 131.3 (C-6), 156.9 (C-7), 93.6 (C-8), 153.5 (C-9), 105.6 (C-10), 111.0 (C-1'), 152.5 (C-2'), 98.5 (C-3'), 150.7 (C-4'), 143.1 (C-5'), 116.6 (C-6'), 59.8 (6-OCH₃), 56.2 (2'-OCH₃), 56.0 (4'-OCH₃), 55.5 (5'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[7-8], 故鉴定化合物 **5** 为黑黄檀素。

化合物 **6**: 白色粉末, 溶于甲醇、DMSO。ESI-MS m/z : 291 $[M+Na]^+$ 。分子式为 $C_{16}H_{12}O_4$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.57~7.49 (5H, overlapped, H-2'~6'), 7.06 (1H, s, H-8), 6.88 (1H, s, H-5), 6.21

(1H, s, H-3), 3.98 (3H, s, 7-OCH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 163.8 (C-2), 112.3 (C-3), 158.2 (C-4), 111.8 (C-5), 145.2 (C-6), 153.6 (C-7), 101.1 (C-8), 150.4 (C-9), 113.1 (C-10), 137.1 (C-1'), 129.5 (C-2', 6'), 130.0 (C-3', 5'), 130.8 (C-4'), 56.9 (7-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **6** 为黄檀素。

化合物 **7**: 白色粉末, 溶于甲醇、丙酮。ESI-MS m/z : 271 $[M+H]^+$ 。分子式为 $C_{16}H_{14}O_4$ 。 1H -NMR (500 MHz, acetone- d_6) δ : 7.38~7.58 (5H, overlapped, H-2'~6'), 7.21 (1H, s, H-5), 6.61 (1H, s, H-8), 5.53 (1H, d, $J = 3.0$ Hz, H-2), 3.00 (1H, dd, $J = 16.8, 13.3$ Hz, H-3a), 2.72 (1H, dd, $J = 16.8, 3.0$ Hz, H-3b), 3.92 (3H, s, 7-OCH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, acetone- d_6) δ : 80.8 (C-2), 44.8 (C-3), 190.5 (C-4), 110.8 (C-5), 143.0 (C-6), 157.9 (C-7), 101.0 (C-8), 155.7 (C-9), 114.6 (C-10), 140.6 (C-1'), 127.2 (C-2', 6'), 129.4 (C-3', 5'), 129.2 (C-4'), 56.5 (7-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **7** 为 6-羟基-7-甲氧基-二氢黄酮。

根据 1H - 1H COSY 谱中 H-2/H-3 相关, 以及 HMBC 谱中 H-2 与 C-4、C-1'、C-2'、C-6', H-3 与 C-2、C-4、C-10、C-1', H-5 与 C-4、C-6、C-7、C-10, H-8 与 C-6、C-7、C-9、C-10 远程相关, δ_H 3.92 与 C-7 相关。借助 1D 和 2D 对化合物 **7** 的 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 信号进行了全归属, 综上分析, 结合文献报道^[10], 确定化合物 **7** 为 6-羟基-7-甲氧基-二氢黄酮。经 Scifinder 检索, 化合物 **7** 为新天然化合物。

化合物 **8**: 白色粉末, 溶于甲醇、丙酮。ESI-MS m/z : 283 $[M+H]^+$ 。分子式为 $C_{16}H_{10}O_5$ 。 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.28 (1H, s, H-2), 7.93 (1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-5), 7.09 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2'), 7.00 (1H, dd, $J = 8.0, 1.8$ Hz, H-6'), 6.93 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.92 (1H, dd, $J = 8.7, 2.0$ Hz, H-6), 6.85 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 5.99 (2H, s, -OCH₂O); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 153.6 (C-2), 123.3 (C-3), 174.7 (C-4), 127.4 (C-5), 115.5 (C-6), 162.9 (C-7), 102.3 (C-8), 157.6 (C-9), 116.6 (C-10), 125.9 (C-1'), 109.6 (C-2'), 147.1 (C-3'), 147.0 (C-4'), 108.3 (C-5'), 122.6 (C-6'), 101.2 (-OCH₂O)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **8** 为臙靛黄素。

化合物 **9**: 白色粉末, 溶于甲醇、丙酮。ESI-MS m/z : 299 $[M+H]^+$ 。分子式为 $C_{17}H_{14}O_5$ 。 1H -NMR (500

MHz, acetone- d_6) δ : 8.25 (1H, s, H-2), 7.79 (1H, d, J = 8.9 Hz, H-5), 7.54 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2', 6'), 7.04 (1H, d, J = 8.8 Hz, H-6), 6.97 (2H, d, J = 8.6 Hz, H-3', 5'), 3.94 (3H, s, 8-OCH₃), 3.81 (3H, s, 4'-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, acetone- d_6) δ : 152.3 (C-2), 123.5 (C-3), 174.9 (C-4), 120.8 (C-5), 114.7 (C-6), 154.6 (C-7), 134.7 (C-8), 150.8 (C-9), 117.8 (C-10), 124.2 (C-1'), 129.9 (C-2', 6'), 113.3 (C-3', 5'), 159.2 (C-4'), 60.4 (8-OCH₃), 54.4 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **9** 为 8-*O*-methylretusin。

化合物 **10**: 白色粉末, 溶于甲醇、丙酮。ESI-MS m/z : 271 [M+H]⁺。分子式为 C₁₆H₁₄O₄。¹H-NMR (500 MHz, acetone- d_6) δ : 7.74 (1H, d, J = 8.7 Hz, H-5), 7.22 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-2', 6'), 6.88 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-3', 5'), 6.57 (1H, dd, J = 8.7, 2.3 Hz, H-6), 6.40 (1H, d, J = 2.3 Hz, H-8), 4.64 (1H, d, J = 3.0 Hz, H-2 β), 4.62 (1H, d, J = 1.0 Hz, H-2 α), 3.90 (1H, m, H-3), 3.87 (3H, s, 4'-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, acetone- d_6) δ : 72.5 (C-2), 51.7 (C-3), 190.0 (C-4), 130.1 (C-5), 113.6 (C-6), 165.1 (C-7), 103.3 (C-8), 164.4 (C-9), 115.3 (C-10), 129.1 (C-1'), 130.5 (C-2', 6'), 114.7 (C-3', 5'), 159.9 (C-4'), 55.4 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **10** 为二氢芒柄花黄素。

化合物 **11**: 黄色粉末, 可溶于甲醇、丙酮。ESI-MS m/z : 255 [M+H]⁺。分子式为 C₁₆H₁₄O₃。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.63 (1H, d, J = 17.5 Hz, H- β), 7.62 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-6'), 7.61 (1H, d, J = 15.6 Hz, H- α), 7.40~7.60 (5H, overlapped, H-2~6), 6.52 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-3'), 6.46 (1H, dd, J = 8.5, 2.2 Hz, H-5'), 3.90 (3H, s, 2'-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 136.7 (C-1), 129.3 (C-2, 6), 130.0 (C-3, 5), 131.2 (C-4), 121.5 (C-1'), 164.9 (C-2'), 100.1 (C-3'), 162.8 (C-4'), 109.8 (C-5'), 133.9 (C-6'), 128.3 (C- α), 143.2 (C- β), 192.6 (C=O), 56.2 (2'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **11** 为 2'-甲氧基-4'-羟基查耳酮。

化合物 **12**: 白色粉末, 易溶于甲醇、丙酮。ESI-MS m/z : 299 [M-H]⁻。分子式为 C₁₆H₁₂O₆。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.96 (1H, s, H-2), 6.94 (1H, s, H-4'), 6.88 (2H, s, H-2', 6'), 6.23 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-6), 6.11 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 3.78

(3H, s, 5'-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 135.4 (C-1), 155.1 (C-2), 125.4 (C-3), 182.2 (C-4), 164.1 (C-5), 100.5 (C-6), 166.7 (C-7), 95.0 (C-8), 155.9 (C-9), 106.3 (C-10), 124.7 (C-1'), 112.7 (C-2'), 147.6 (C-3'), 117.5 (C-4'), 149.4 (C-5'), 121.7 (C-6'), 56.5 (5'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **12** 为 5,7,3'-三羟基-5'-甲氧基-异黄酮。

4 抗氧化活性测定

根据曹明原等^[15]的方法并稍作修改, 采用 ABTS 自由基清除法评价化合物的抗氧化能力。将 2.45 mmol/L 过硫酸钾与 7.0 mmol/L ABTS 溶液按体积比 1:1 混合均匀后, 室温避光过夜放置 12~16 h, 使用前用无水甲醇稀释至在波长 734 nm 处吸光度 (A) 值为 0.70 ± 0.02 , 即为 ABTS 工作液。将化合物溶解并稀释成不同质量浓度 (80~5 $\mu\text{g/mL}$) 的待测液, 以维生素 C (25~5 $\mu\text{g/mL}$) 作为阳性对照, 吸取 100 μL 待测液与 100 μL ABTS 工作液混匀, 避光反应 30 min, 在波长 734 nm 处测定其 A 。以 ABTS 溶液 100 μL 加 100 μL 相应溶剂为空白对照, 每个样品平行测定 3 次, 根据公式计算样品对 ABTS 自由基清除率, 其清除能力用半数抑制浓度 (median inhibition concentration, IC₅₀) 表示。

$$\text{ABTS 自由基清除率} = (A_0 - A_1) / A_0$$

A_1 为 ABTS 溶液+待测液的 A , A_0 为 ABTS 溶液+溶剂的 A

各化合物抗氧化结果见表 2。实验结果显示, 化合物 **1** (**1a**+**1b**)、**3**、**4**、**6**、**7**、**9**~**12** 表现出较好的清除 ABTS 自由基能力, 与阳性对照维生素 C 相当。

5 讨论

本实验对斜叶黄檀化学成分进行研究, 从中分

表 2 化合物 1~12 的抗氧化活性 ($\bar{x} \pm s, n=3$)

Table 2 Antioxidant activities of compounds 1—12 ($\bar{x} \pm s, n=3$)

化合物	IC ₅₀ /($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	化合物	IC ₅₀ /($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)
1	38.92 ± 0.07	8	199.40 ± 20.08
2	200.25 ± 20.83	9	34.20 ± 0.91
3	5.11 ± 0.31	10	47.95 ± 1.35
4	35.95 ± 0.40	11	20.65 ± 0.25
5	—	12	<5
6	<5	维生素 C	24.28 ± 0.01
7	11.10 ± 0.42		

—表示无活性

— indicates no activity

离得到 13 个化合物、其中包括 11 个已知化合物和 2 个新化合物,所有化合物均为首次从斜叶黄檀植物中分离得到。对所有化合物进行了抗氧化活性研究,化合物 1、3~4、6~7、9~12 表现出较好的抗氧化能力,与阳性对照维生素 C [(24.28±0.01) μg/mL]相当。目前国内外对斜叶黄檀的化学成分和药理作用研究较少,本研究主要从化学成分进行研究,分离得到的化合物基本是黄酮类化合物,而天然黄酮类化合物具有很好的抗氧化作用,从实验结果得到验证。往后可从成分-药理-构效进一步系统研究,本次研究丰富了斜叶黄檀化学成分多样性,为其进一步开发利用提供物质基础。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 贾敏如, 张艺. 中国民族药辞典 [M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2016: 162.
- [2] 滕红丽, 梅之南. 中国壮药资源名录 [M]. 北京: 中医古籍出版社, 2014: 120.
- [3] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 (第四十卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1994: 101.
- [4] 张玉莲, 梅任强, 刘熙, 等. 东北岩高兰化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(16): 2293-2298.
- [5] 宋纯清, 胡之璧. 相思子根化学成分研究—相思子醌 A, B, D, E, F, G [J]. 植物学报, 1998, 40(8): 55-60.
- [6] Goto H, Terao Y, Akai S J. Synthesis of various kinds of isoflavones, isoflavanes, and biphenyl-ketones and their 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl radical-scavenging activities [J]. *Chem Pharm Bull*, 2009, 57(4): 346-360.
- [7] Geoffrey C K, Paul W C G, Nigel C V, *et al.* Dalmigrin, a neoflavonoid marker for the identification of Brazilian rosewood (*Dalbergia nigra*) in CITES enforcement [J]. *Phytochemistry*, 2010, 71(10): 1122-1131.
- [8] Wenkert E, Gottlieb H E. Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy of flavonoid and isoflavonoid compounds [J]. *Phytochemistry*, 1977, 16(11): 1811-1816.
- [9] 周梦, 刘星, 李琳玉, 等. 小果菝葜根茎的化学成分研究 [J]. 中草药, 2017, 48(24): 5099-5104.
- [10] Robertson A, Venkateswarlu V, Whalley W B. The pigments of "Dragon's Blood" resin part V. some flavans [J]. *J Chem Soc*, 1954(0): 3137-3142.
- [11] 张美荣, 杨军丽, 姜侃, 等. 藏药镰荚棘豆中黄酮类化学成分的研究 [J]. 中药材, 2020, 43(1): 71-75.
- [12] Wang J H, Lou J F, Luo C, *et al.* Phenolic compounds from *Halimodendron halodendron* (Pall.) voss and their antimicrobial and antioxidant activities [J]. *Int J Mol Sci*, 2012, 13(9): 11349-11364.
- [13] Park H Y, Kim M, Han J. Stereospecific microbial production of isoflavanones from isoflavones and isoflavone glucosides [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2011, 91(4): 1173-1181.
- [14] Wang G R, Tang W Z, Yao Q Q, *et al.* New flavonoids with 2BS cell proliferation promoting effect from the seeds of *Trigonella foenum-graecum* L. [J]. *J Nat Med*, 2010, 64(3): 358-361.
- [15] 曹明原, 吴静, 顾震, 等. 何首乌叶不同萃取部位的总黄酮和总酚含量及其抗氧化活性 [J]. 食品工业, 2022, 43(3): 105-110.

[责任编辑 王文倩]