

## 广金钱草中黄酮及黄酮苷类化学成分研究

吴云秋<sup>1</sup>, 闫炳雄<sup>1</sup>, 阮丽君<sup>1</sup>, 姚彩云<sup>1</sup>, 刘喜慧<sup>1</sup>, 宋梦新<sup>1,2</sup>, 黄媛<sup>1\*</sup>, 宋志军<sup>1\*</sup>

1. 广西壮族自治区药用植物园 西南濒危药材资源开发国家工程实验室, 广西 南宁 530023

2. 广西医科大学药学院, 广西 南宁 530021

**摘要:** 目的 对广金钱草 *Desmodium styracifolium* 中的黄酮及黄酮苷类化学成分进行研究。方法 采用溶剂提取法、MCI HP20 柱色谱、硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱、ODS 柱色谱、制备高效液相色谱等方法进行分离纯化, 并利用现代波谱技术对化合物进行结构鉴定。结果 从广金钱草醇提取物醋酸乙酯和正丁醇部位中分离得到 31 个黄酮及黄酮苷类化合物, 分别鉴定为 5,7-二羟基-2'-甲氧基-3',4'-亚甲二氧基二氢异黄酮(1)、5,7-二羟基-2',4'-二甲氧基二氢异黄酮(2)、金圣草黄素(3)、异鼠李素(4)、红车轴草素(5)、parvisoflavanone(6)、3,3'-二甲氧基槲皮素(7)、5,7,3'-三羟基-4',5'-二甲氧基异黄酮(8)、5,7-二羟基-3',4'-二甲氧基黄酮(9)、eriocoumaronochromone(10)、染料木素(11)、苜蓿素(12)、3'-甲氧基大豆苷元(13)、5,7,2'-三羟基-4'-甲氧基二氢异黄酮(14)、山柰酚(15)、木犀草素(16)、大豆苷元(17)、7,3'-二羟基-4',5'-二甲氧基异黄酮(18)、spicatolignan B(19)、槲皮素(20)、香豌豆酚(21)、3-甲氧基山柰酚(22)、芹菜素(23)、二氢山柰酚(24)、dalbergioidin(25)、2'-羟基染料木素(26)、木犀草苷(27)、异荭草苷(28)、染料木素-7-O-β-D-呋喃芹糖基-(1→6)-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(29)、异牡荆苷(30)、维采宁-2(31)。结论 化合物 6~8、10、14、18~19 为首次从广金钱草中分离得到, 丰富了广金钱草黄酮类成分的结构类型。

**关键词:** 广金钱草; 黄酮; 黄酮苷; 3,3'-二甲氧基槲皮素; 5,7,2'-三羟基-4'-甲氧基二氢异黄酮; parvisoflavanone; spicatolignan B

**中图分类号:** R284.1    **文献标志码:** A    **文章编号:** 0253-2670(2023)15-4780-09

**DOI:** 10.7501/j.issn.0253-2670.2023.15.003

## Study on flavonoids and flavonoid glycosides from *Desmodium styracifolium*

WU Yun-qiu<sup>1</sup>, YAN Bing-xiong<sup>1</sup>, RUAN Li-jun<sup>1</sup>, YAO Cai-yun<sup>1</sup>, LIU Xi-hui<sup>1</sup>, SONG Meng-xin<sup>1,2</sup>, HUANG Yuan<sup>1</sup>, SONG Zhi-jun<sup>1</sup>

1. National Engineering Research center for Southwestern Endangered Medicinal Materials Resources Development, Guangxi Botanical Garden of Medicinal Plant, Nanning 530023, China

2. Pharmaceutical College, Guangxi Medical University, Nanning 530021, China

**Abstract: Objective** To study the flavonoids and flavonoid glycosides of *Desmodium styracifolium*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by solvent extraction, MCI HP20, silica gel, Sephadex LH-20, ODS and preparative high performance liquid chromatography. Their structures were identified by spectral data. **Results** Thirty-one flavonoids and flavonoid glycosides were isolated from the ethyl acetate and *n*-butanol parts of the ethanol extract of the whole plant of *D. styracifolium* and identified as 5,7-dihydroxy-2'-methoxy-3',4'-methylenedioxysflavanone (1), 5,7-dihydroxy-2',4'-dimethoxyisoflavanone (2), chrysoeriol (3), isorhamntin (4), pratensein (5), parvisoflavanone (6), 3,3'-dimethoxyquercetin (7), 5,7,3'-trihydroxy-4',5'-dimethoxyisoflavone (8), 5,7-dihydroxy-3',4'-dimethoxyflavone (9), eriocoumaronochromone (10), genistein (11), tricin (12), 3'-methoxydaidzein (13), ferreirin (14), kaempferol (15), luteolin (16), daidzein (17), 7,3'-dihydroxy-4',5'-dimethoxyisoflavone (18), spicatolignan B (19), quercetin (20), orobol (21), 3-methoxy kaempferol (22), apigenin (23), dihydrokaempferol (24), dalbergioidin (25), 2'-hydroxygenistein (26), luteolin 7-O-β-D-glucoside (27), isoorientin (28), ambocin (29), isovitexin (30), and vicenin II (31).

收稿日期: 2023-01-08

基金项目: 中国科学院科技服务网络计划 (STS 计划) 区域重点项目 A 类 (KJF-STS-QYZD-2021-03-004); 广西壮族自治区中医药管理局自筹经费课题 (GXZYA20220003); 广西中医药适宜技术开发与推广项目 (GZSY22-03); 广西药用植物保育人才小高地自主研究项目 (GXYYXGD202203)

作者简介: 吴云秋 (1993—), 女, 研究实习员, 研究方向为中药活性成分研究。E-mail: 631937660@qq.com

\*通信作者: 宋志军, 博士, 研究员, 硕士生导师, 研究方向为中药化学、中药质量标准、健康产品开发。E-mail: songzj430@yahoo.com.cn

黄媛, 博士, 助理研究员, 研究方向为中药资源生态学。E-mail: 328240039@qq.com

**Conclusion** Compounds **6–8, 10, 14, and 18–19** are isolated from *D. styracifolium* for the first time, which can enrich the structure types of flavonoids in *D. styracifolium*.

**Key words:** *Desmodium styracifolium* (Osbeck.) Merr.; flavonoids; flavonoid glycosides; 3,3'-dimethoxyquercetin; ferreirin; parvisoflavanone; spicatolignan B

广金钱草为豆科山蚂蝗属植物 *Desmodium styracifolium* (Osbeck.) Merr. 的干燥全草, 别名金钱草、铜钱沙、广金钱草等, 主产于广东、广西、海南和云南等地<sup>[1]</sup>, 具有平肝火、清湿热、利尿通淋的功效, 现代常用于治疗肾炎浮肿、尿路感染、尿路结石、胆囊结石、黄疸肝炎、小儿疳积等<sup>[2]</sup>。其主要化学成分为黄酮类和酚酸类, 此外还有生物碱, 蒽类, 多糖等, 其质量分析主要以黄酮苷类成分为对照品进行定量分析研究<sup>[3–5]</sup>。现代药理研究表明广金钱草具有利胆利尿、抗结石、抗炎、抗氧化等多方面的药理活性<sup>[6–8]</sup>。为进一步明确广金钱草中治疗尿路结石、尿路感染、前列腺炎等方面疾病的有效成分, 本研究对其进行系统的化学成分研究, 从广金钱草醇提取物中共分离得到 31 个黄酮及黄酮苷类成分, 分别鉴定为 5,7-二羟基-2'-甲氧基-3',4'-亚甲二氧基二氢异黄酮 (5,7-dihydroxy-2'-methoxy-3',4'-methylenedioxyisoflavanone, **1**)、5,7-二羟基-2',4'-二甲氧基二氢异黄酮 (5,7-dihydroxy-2',4'-dimethoxyisoflavanone, **2**)、金圣草黄素 (chrysoeriol, **3**)、异鼠李素 (isorhamntin, **4**)、红车轴草素 (pratensein, **5**)、Parvisoflavanone (**6**)、3,3'-二甲氧基槲皮素 (3,3'-dimethoxyquercetin, **7**)、5,7,3'-三羟基-4',5'-二甲氧基异黄酮 (5,7,3'-trihydroxy-4',5'-dimethoxyisoflavone, **8**)、5,7-二羟基-3',4'-二甲氧基黄酮 (5,7-dihydroxy-3',4'-dimethoxyflavone, **9**)、eriocoumaronochromone (**10**)、染料木素 (genistein, **11**)、苜蓿素 (tricin, **12**)、3'-甲氧基大豆昔元 (3'-methoxydaidzein, **13**)、5,7,2'-三羟基-4'-甲氧基二氢异黄酮 (ferreirin, **14**)、山柰酚 (kaempferol, **15**)、木犀草素 (luteolin, **16**)、大豆昔元 (daidzein, **17**)、7,3'-二羟基-4',5'-二甲氧基异黄酮 (7,3'-dihydroxy-4',5'-dimethoxyisoflavone, **18**)、spicatolignan B (**19**)、槲皮素 (quercetin, **20**)、香豌豆酚 (orobol, **21**)、3-甲氧基山柰酚 (3-methoxy-kaempferol, **22**)、芹菜素 (apigenin, **23**)、二氢山柰酚 (dihydrokaempferol, **24**)、dalbergioidin (**25**)、2'-羟基染料木素 (2'-hydroxygenistein, **26**)、木犀草苷 (luteolin 7-O-β-D-glucoside, **27**)、异荭草苷

(isoorientin, **28**)、染料木素-7-O-β-D-呋喃芹糖基-(1→6)-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (ambocin, **29**)、异牡荆苷 (isovitexin, **30**)、维采宁-2 (vicenin II, **31**)。其中化合物 **7, 8, 18** 为首次从广金钱草中分离得到, 化合物 **6, 10, 14, 19** 为首次从山蚂蝗属植物中分离得到。

## 1 仪器与材料

Bruker Avance III 600 型核磁共振仪 (以 TMS 为内标, 德国 Bruker 公司); Thermo vanquish 高效液相色谱仪 (美国 Thermo 公司); 岛津 LC-10A 制备液相色谱仪 (日本 shimadzu 公司); 柱色谱硅胶粉 (100~200、200~300 目) 和硅胶 G 薄层板 (青岛海洋化工厂); MCI 精细分离树脂 (日本三菱化工); 大孔吸附树脂 D101 (日本三菱化工); 凝胶 Sephadex LH-20 填料 (GE Pharmacia 公司); 质谱所用试剂为质谱级纯, 分析和制备型高效液相色谱所用试剂为色谱纯, 其他均为分析纯。

实验用广金钱草药材由广西万通制药有限公司于 2021 年 2 月提供, 经广西壮族自治区药用植物园赵以民副研究员鉴定为豆科山蚂蝗属植物广金钱草 *D. styracifolium* (Osbeck.) Merr. 的干燥全草。药材标本 (JQC202102) 存放于广西壮族自治区药用植物园西南濒危药材资源开发国家工程实验室天然药物化学研究室。

## 2 提取与分离

干燥的广金钱草全草药材 50 kg, 切小段后粉碎, 加 10~15 倍量的 75% 乙醇浸提 2 次, 每次 5~7 d, 合并 2 次浸提滤液, 减压回收溶剂得到醇提取物浓缩液 (20 L), 约为 3.77 kg。醇提取物浓缩液依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取 (10 L×3 次), 各萃取部位合并浓缩, 分别得到石油醚层 (JQCS, 215.6 g)、醋酸乙酯层 (JQCY, 237.7 g)、正丁醇层 (JQCZ, 980 g) 和水相部位 (JQCW, 2.23 kg)。

取 JQCY 210 g 溶解后上 MCI HP20 树脂柱去除色素, 依次用水和 85%、100% 甲醇洗脱, 收集 85% 甲醇洗脱部位, 减压浓缩回收溶剂, 得浸膏 190 g。称取等量硅胶粉拌样后上硅胶柱, 采用石油醚-丙酮 (100:0→1:1) 梯度洗脱, 然后更换为氯仿-

甲醇(10:1→0:1)梯度洗脱,根据TLC合并为Fr.Y1~12共12个馏份,并依次开展分离。

Fr.Y4过硅胶柱分为3个亚馏份Sub.Fr.Y4-1~3,其中Sub.Fr.Y4-3(11.6 g)依次经反复硅胶柱,凝胶Sephadex LH-20柱,得到化合物**1**(50 mg)及3个亚馏份;Sub.Fr.Y4-3-3(5.9 g)经反复硅胶柱,再经制备HPLC(35%甲醇水,205、254 nm)得到化合物**2**(10 mg,  $t_R=9.47$  min)。Fr.Y6(10.7 g)依次经Sephadex LH-20柱得到化合物**3**(120 mg)和**4**(43 mg),及4个亚馏份Sub.Fr.Y6-1~4。亚馏份Sub.Fr.Y6-4(2.2 g)再经凝胶Sephadex LH-20柱,得到化合物**5**(80 mg)及4个亚馏份Sub.Fr.Y6-4-1~4。Sub.Fr.Y6-4-3(0.3 g)经硅胶柱,得化合物**6**(12.5 mg)及3个子馏份Sub.Fr.Y6-4-3-1~3。其中Sub.Fr.Y6-4-3-2和Sub.Fr.Y6-4-3-3分别过凝胶Sephadex LH-20柱,分别得到化合物**7**(4.1 mg)和**8**(8 mg)。亚馏份Sub.Fr.Y6-5(0.47 g)经硅胶柱得化合物**9**(16 mg)、**10**(8 mg)。Fr.Y7(2.5 g)经凝胶Sephadex LH-20柱,得化合物**11**(162 mg)、**12**(18 mg),及3个亚馏份Sub.Fr.Y7-1~3。其中Sub.Fr.Y7-3(0.8 g)依次经硅胶柱,凝胶Sephadex LH-20柱,再经制备HPLC(50%甲醇水,205、254 nm),得化合物**13**(29.2 mg,  $t_R=11.52$  min),剩余部分继续经制备HPLC(65%甲醇水,205、254 nm),得化合物**14**(13.7 mg,  $t_R=17.13$  min)。Fr.Y8(1.0 g)经凝胶Sephadex LH-20柱,得化合物**15**(200 mg)和**16**(102 mg)。Fr.Y9(5.3 g)经硅胶柱,得化合物**17**(140 mg),及3个亚馏份Fr.Y9-1~3。其中,Fr.Y9-1(200 mg)依次经硅胶柱,制备HPLC(60%甲醇水,254、330 nm)得化合物**18**(3.3 mg,  $t_R=6.42$  min)。Fr.Y9-2(300 mg)经凝胶Sephadex LH-20柱,得化合物**19**(4 mg)。Fr.Y10(20 g)经凝胶Sephadex LH-20柱,得化合物**20**(52 mg),及3个亚馏分Fr.Y10-1~3。其中Fr.Y10-2(2.4 g)依次经硅胶柱,凝胶Sephadex LH-20柱和制备HPLC(55%甲醇水,205、254 nm),得到化合物**21**(7 mg,  $t_R=5.38$  min)、**22**(5 mg,  $t_R=11.98$  min)、**23**(5.1 mg,  $t_R=15.22$  min)。Fr.Y10-3(1.8 g)经反复凝胶Sephadex LH-20柱,再经制备HPLC(50%甲醇水,254、280 nm),得化合物**24**(3.6 mg,  $t_R=5.75$  min)、**25**(5.5 mg,  $t_R=15.24$  min)、**26**(5.4 mg,  $t_R=7.23$  min)。

取JQCZ 900 g溶解后上D101大孔树脂柱,依

次用水,10%、30%、50%、70%、95%乙醇及水洗脱,收集各洗脱部位减压浓缩回收溶剂,得到各部位浸膏。其中JQCZ-D101-30%E(129.3 g)过硅胶柱,分成12个馏份Fr.Z1~Z12。其中Fr.Z2(4 g)经反相ODS柱(10%~100%甲醇水梯度洗脱),得到化合物**27**(148 mg)、**28**(90 mg)及8个子馏分Fr.Z2-1~8,其中Fr.Z2-5经制备HPLC(37%甲醇水,272、330 nm),得化合物**29**(15.7 mg,  $t_R=23.88$  min)、**30**(54 mg,  $t_R=32.39$  min)。Fr.Z2-5再经反相ODS柱(30%~100%甲醇水梯度洗脱),得到化合物**31**(300 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物**1**:黄色片状结晶(甲醇)。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 12.20(1H, brs, 5-OH), 6.67(1H, d, *J*=8.1 Hz, H-6'), 6.60(1H, d, *J*=8.2 Hz, H-5'), 5.99(2H, d, *J*=5.1 Hz, H-6, 8), 5.87(2H, s, -O-CH<sub>2</sub>-O-), 4.42(1H, m, H-2a), 4.38(1H, m, H-2b), 4.30(1H, m, H-3), 3.78(3H, s, 2'-OCH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 196.8(C-4), 166.5(C-7), 163.9(C-5), 163.0(C-9), 148.8(C-4'), 141.3(C-2'), 136.9(C-3'), 123.5(C-6'), 120.5(C-1'), 103.0(C-5'), 101.7(C-10), 101.3(-O-CH<sub>2</sub>-O-), 96.0(C-6), 94.9(C-8), 69.8(C-2), 59.2(2'-OCH<sub>3</sub>), 47.0(C-3)。以上数据与文献对比基本一致<sup>[9]</sup>,故将化合物**1**鉴定为5,7-二羟基-2'-甲氧基-3',4'-亚甲二氧基二氢异黄酮。

化合物**2**:淡黄色粉末(甲醇)。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 7.01(1H, d, *J*=8.4 Hz, H-6'), 6.47(1H, dd, *J*=8.3, 2.3 Hz, H-5'), 6.56(1H, d, *J*=2.4 Hz, H-3'), 5.99(1H, d, *J*=5.1 Hz, H-8), 5.87(1H, d, *J*=5.1 Hz, H-6), 4.40(1H, m, H-2a), 4.37(1H, m, H-2b), 4.27(1H, m, H-3), 3.75(3H, s, 2'-OCH<sub>3</sub>), 3.70(3H, s, 4'-OCH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 197.0(C-4), 166.5(C-7), 163.8(C-9), 163.0(C-5), 160.2(C-4'), 158.1(C-2'), 130.9(C-6'), 115.3(C-1'), 104.9(C-5'), 103.0(C-10), 102.0(C-3'), 96.1(C-6), 94.9(C-8), 69.7(C-2), 55.7(2'-OCH<sub>3</sub>), 55.7(4'-OCH<sub>3</sub>), 45.9(C-3)。以上数据与文献对比基本一致<sup>[9]</sup>,故将化合物**2**鉴定为5,7-二羟基-2',4'-二甲氧基二氢异黄酮。

化合物**3**:黄色固体粉末(氯仿-甲醇)。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 12.85(1H, s, 5-OH), 7.50(1H, m, H-6'), 7.47(1H, m, H-5'), 6.90(1H, d, *J*=8.3 Hz, H-2'), 6.77(1H, s, H-8), 6.50(1H, d, *J*=2.2 Hz,

H-6), 6.17 (1H, s, H-3), 3.83 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ: 182.4 (C-4), 164.7 (C-7), 164.5 (C-2), 161.9 (C-9), 158.0 (C-5), 151.2 (C-3'), 148.6 (C-4'), 122.1 (C-6'), 121.1 (C-1'), 116.4 (C-5'), 110.5 (C-2'), 104.3 (C-3), 103.7 (C-10), 99.5 (C-6), 94.8 (C-8), 56.5 (3'-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献对比基本一致<sup>[10]</sup>, 故将化合物**3**鉴定为金圣草黄素。

**化合物4:** 淡黄色粉末(氯仿-甲醇)。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ: 7.69 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-2'), 7.64 (1H, dd, J = 8.5, 2.2 Hz, H-6'), 6.90 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 6.45 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-8), 6.16 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-6), 3.79 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ: 176.4 (C-4), 164.4 (C-7), 161.1 (C-9), 156.8 (C-5), 149.2 (C-4'), 148.0 (C-3'), 147.3 (C-2), 136.3 (C-3), 122.5 (C-1'), 122.3 (C-6'), 116.1 (C-2'), 112.1 (C-5'), 103.6 (C-10), 98.8 (C-6), 94.3 (C-8), 56.3 (-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献对比基本一致<sup>[11]</sup>, 故将化合物**4**鉴定为异鼠李素。

**化合物5:** 淡黄色粉末(氯仿-甲醇)。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ: 12.96 (1H, s, 5-OH), 10.88 (1H, s, 7-OH), 9.16 (1H, s, 3'-OH), 8.34 (1H, s, H-2), 7.11 (1H, m, H-2'), 6.95 (1H, dd, J = 8.2, 1.3 Hz, H-6'), 6.79 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5'), 6.37 (1H, d, J = 2.3 Hz, H-8), 6.20 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 3.77 (3H, s, 4'-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ: 180.2 (C-4), 164.3 (C-7), 162.0 (C-5), 157.6 (C-9), 154.3 (C-2), 147.3 (C-4'), 146.7 (C-3'), 122.3 (C-1'), 121.7 (C-6'), 121.6 (C-3), 115.3 (C-2'), 113.2 (C-5'), 104.5 (C-10), 99.0 (C-6), 93.7 (C-8), 55.7 (4'-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献对比基本一致<sup>[12]</sup>, 故将化合物**5**鉴定为红车轴草素。

**化合物6:** 白色固体粉末(氯仿-甲醇)。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N) δ: 13.03 (1H, s, 5-OH), 7.02 (2H, d, J = 2.4 Hz, H-5', 6'), 6.54 (1H, dd, J = 2.0 Hz, H-6), 6.44 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 4.72 (1H, t, J = 10.9 Hz, H-2a), 4.56 (1H, m, H-2b), 4.51 (1H, m, H-3), 3.94 (3H, s, 2'-OCH<sub>3</sub>), 3.87 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N) δ: 198.4 (C-4), 167.0 (C-7), 166.1 (C-5), 164.8 (C-9), 153.4 (C-2', 4'), 142.6 (C-3'), 126.0 (C-6'), 120.3 (C-1'), 113.3 (C-5'), 103.6 (C-10), 97.8 (C-6), 96.7 (C-8), 71.8 (C-2), 61.2 (2'-OCH<sub>3</sub>), 60.7 (3'-OCH<sub>3</sub>), 48.2 (C-3)。以上数据与文献对比基本一致<sup>[13]</sup>, 故将化合物**6**鉴定为parvisoflavanone。

**化合物7:** 淡黄色结晶性粉末(甲醇)。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ: 7.61 (1H, d, J = 2.3 Hz, H-2'), 7.54 (1H, dd, J = 8.5, 2.2 Hz, H-6'), 6.93 (1H, dd, J = 8.5, 2.0 Hz, H-5'), 6.45 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-8), 6.17 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-6), 3.82 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.76 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ: 178.0 (C-4), 164.2 (C-7), 161.3 (C-5), 156.4 (C-9), 155.5 (C-2), 149.8 (C-3'), 147.5 (C-4'), 137.8 (C-3), 122.3 (C-1'), 120.8 (C-6'), 115.7 (C-5'), 112.0 (C-2'), 104.2 (C-10), 98.6 (C-8), 93.9 (C-6), 59.8 (3-OCH<sub>3</sub>), 55.7 (3'-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献对比基本一致<sup>[14]</sup>, 故将化合物**7**鉴定为3,3'-二甲氧基槲皮素。

**化合物8:** 淡黄色粉末(氯仿-甲醇)。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ: 12.86 (1H, s, 5-OH), 10.89 (1H, s, 7-OH), 9.23 (1H, s, 3'-OH), 8.29 (1H, s, H-2), 6.62 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 6.57 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-6'), 6.31 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-8), 6.14 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-6), 3.70 (3H, s, 5'-OCH<sub>3</sub>), 3.60 (3H, s, 4'-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ: 180.0 (C-4), 164.4 (C-7), 162.1 (C-5), 157.6 (C-9), 154.8 (C-2), 152.9 (C-5'), 150.3 (C-3'), 136.4 (C-4'), 126.2 (C-1'), 122.3 (C-3), 110.4 (C-2'), 104.5 (C-6'), 104.5 (C-10), 99.1 (C-6), 93.8 (C-8), 60.0 (4'-OCH<sub>3</sub>), 55.9 (5'-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献中化合物野鸢尾黄素(5,7,3'-三羟基-6,4',5'-三甲氧基异黄酮)<sup>[15]</sup>的数据具有很大相似性, 不同之处在于该化合物少1个甲氧基的数据, 经2D-NMR数据分析, 最终将化合物**8**鉴定为5,7,3'-三羟基-4',5'-二甲氧基异黄酮, 为已知化合物, 但未查到公开报道的核磁数据。

**化合物9:** 黄白色固体粉末(甲醇)。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ: 12.94 (1H, s, 5-OH), 7.54 (1H, dd, J = 9.3, 2.2 Hz, H-6'), 7.34 (1H, s, H-2'), 6.90 (1H, s, H-3), 6.88 (1H, d, J = 3.7 Hz, H-5'), 6.48 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-8), 6.16 (1H, d, J = 2.3 Hz, H-6), 3.86 (6H, s, 3', 4'-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ: 181.9 (C-4), 164.2 (C-7), 163.7 (C-2), 161.5 (C-5), 157.4 (C-9), 150.8 (C-4'), 148.1 (C-3'), 121.6 (C-6'), 120.9 (C-1'), 115.3 (C-5'), 110.7 (C-2'), 104.5 (C-10), 103.8 (C-3), 98.4 (C-6), 94.6 (C-8), 56.4 (3'-OCH<sub>3</sub>), 55.5 (4'-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献对比基本一致<sup>[16]</sup>, 故将化合物**9**鉴定为5,7-二羟基-3',4'-二甲氧基黄酮。

**化合物10:** 淡黄色固体粉末(甲醇)。<sup>1</sup>H-NMR

(600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 12.83 (1H, brs, 5-OH), 6.95 (1H, s, H-6'), 6.54 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-8), 6.27 (1H, d, *J* = 2.9 Hz, H-6), 3.86 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.70 (3H, s, 5'-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 178.5 (C-4), 164.2 (C-2), 163.8 (C-7), 162.1 (C-5), 154.7 (C-9), 152.1 (C-5'), 136.8 (C-2'), 135.2 (C-3'), 132.8 (C-4'), 117.6 (C-1'), 102.6 (C-10), 99.3 (C-6), 97.4 (C-3), 94.6 (C-8), 93.0 (C-6'), 56.4 (3', 5'-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献对比基本一致<sup>[17]</sup>, 故将化合物 **10** 鉴定为 eriocoumaronochromone。

化合物 **11**: 淡黄色粉末(甲醇)。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 8.29 (1H, s, H-2), 7.33 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-2', 6'), 6.78 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-3', 5'), 6.35 (1H, d, *J* = 3.1 Hz, H-6), 6.19 (1H, d, *J* = 3.1 Hz, H-8); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 180.3 (C-4), 164.4 (C-7), 162.1 (C-5), 157.7 (C-4'), 157.5 (C-9), 154.1 (C-2), 130.3 (C-2', 6'), 122.3 (C-3), 121.3 (C-1'), 115.1 (C-3', 5'), 104.5 (C-10), 99.0 (C-6), 93.8 (C-8)。以上数据与文献对比基本一致<sup>[18]</sup>, 故将化合物 **11** 鉴定为染料木素。

化合物 **12**: 淡黄色针晶(氯仿-甲醇)。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 12.83 (1H, s, 5-OH), 7.27 (2H, brs, H-2', 6'), 6.82 (1H, s, H-3), 6.54 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-8), 6.16 (1H, d, *J* = 1.9 Hz, H-6), 3.81 (6H, s, 3', 5'-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 182.5 (C-4), 164.8 (C-2), 164.5 (C-7), 161.9 (C-5), 158.0 (C-9), 148.8 (C-3', 5'), 140.3 (C-4'), 121.1 (C-1'), 104.7 (C-2', 6'), 104.3 (C-3), 104.1 (C-10), 99.6 (C-6), 95.0 (C-8), 56.9 (3', 5'-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献对比基本一致<sup>[19]</sup>, 故将化合物 **12** 鉴定为苜蓿素。

化合物 **13**: 淡黄色固体粉末(甲醇)。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 8.30 (1H, s, H-2), 7.94 (1H, d, *J* = 8.7 Hz, H-5), 7.12 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.95 (1H, dd, *J* = 8.2, 2.0 Hz, H-6), 6.90 (1H, dd, *J* = 8.8, 2.3 Hz, H-6'), 6.83 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-2'), 6.77 (1H, d, *J* = 8.1 Hz, H-5'), 3.63 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 174.8 (C-4), 162.6 (C-7), 157.5 (C-9), 153.2 (C-2), 147.2 (C-3'), 146.5 (C-4'), 127.4 (C-5), 123.6 (C-3), 123.1 (C-1'), 121.6 (C-6'), 116.7 (C-10), 115.2 (C-6), 115.2 (C-5'), 113.2 (C-2'), 102.2 (C-8), 55.7 (-OCH<sub>3</sub>-3')。以上数据与文献对比基本一致<sup>[20]</sup>, 故将化合物 **13** 鉴定为 3'-甲氧基大豆

昔元。

化合物 **14**: 黄白色粉末(甲醇)。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 12.23 (1H, s, 5-OH), 6.84 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-6'), 6.38 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-3'), 6.27 (1H, dd, *J* = 7.5, 1.8 Hz, H-5'), 5.84 (2H, s, H-6, 8), 4.40 (1H, t, *J* = 10.9 Hz, H-2a), 4.32 (1H, dd, *J* = 11.0, 5.6 Hz, H-2b), 4.20 (1H, dd, *J* = 11.0, 5.6 Hz, H-3), 3.63 (3H, s, 4'-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 197.3 (C-4), 166.4 (C-7), 163.9 (C-9), 163.1 (C-4'), 158.4 (C-1'), 158.1 (C-5), 130.9 (C-6'), 113.3 (C-1'), 107.1 (C-5'), 102.0 (C-10), 99.5 (C-3'), 96.0 (C-6), 94.8 (C-8), 69.9 (C-2), 55.5 (-OCH<sub>3</sub>-4'), 45.9 (C-3)。以上数据与文献对比基本一致<sup>[21]</sup>, 故将化合物 **14** 鉴定为 5,7,2'-三羟基-4'-甲氧基二氢异黄酮。

化合物 **15**: 黄色粉末(氯仿-甲醇)。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 7.99 (2H, d, *J* = 8.9 Hz, H-2', 6'), 6.89 (2H, d, *J* = 9.0 Hz, H-3', 5'), 6.42 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-8), 6.15 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-6); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 176.4 (C-4), 164.4 (C-7), 161.2 (C-9), 159.7 (C-4'), 156.8 (C-5), 147.5 (C-2), 136.2 (C-3), 130.2 (C-2', 6'), 122.3 (C-1'), 116.1 (C-3', 5'), 103.6 (C-10), 98.9 (C-6), 94.2 (C-8)。以上数据与文献对比基本一致<sup>[22]</sup>, 故将化合物 **15** 鉴定为山柰酚。

化合物 **16**: 淡黄色粉末(甲醇)。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 7.39 (1H, dd, *J* = 8.9, 2.2 Hz, H-6'), 7.37 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-2'), 6.87 (1H, d, *J* = 8.3 Hz, H-5'), 6.65 (1H, s, H-3), 6.42 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-8), 6.16 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-6); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 181.7 (C-4), 164.1 (C-2), 163.9 (C-7), 161.5 (C-5), 157.3 (C-9), 149.7 (C-4'), 145.7 (C-3'), 121.5 (C-1'), 119.0 (C-6'), 116.0 (C-5'), 113.4 (C-2'), 103.7 (C-10), 102.9 (C-3), 98.8 (C-6), 93.8 (C-8)。以上数据与文献对比基本一致<sup>[23]</sup>, 故将化合物 **16** 鉴定为木犀草素。

化合物 **17**: 淡黄色固体粉末(甲醇)。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 8.27 (1H, s, H-2), 7.94 (1H, d, *J* = 8.6 Hz, H-5), 7.36 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-2', 6'), 6.92 (1H, dd, *J* = 8.8, 2.1 Hz, H-6), 6.84 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-8), 6.79 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-3', 5'); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 174.7 (C-4), 162.5 (C-7), 157.4 (C-9), 157.2 (C-2), 152.9 (C-4'), 130.1 (C-2', 6'), 127.3 (C-5), 123.5 (C-3), 122.5 (C-1'),

116.6 (C-10), 115.1 (C-6), 115.0 (C-3', 5'), 102.1 (C-8)。以上数据与文献对比基本一致<sup>[24]</sup>, 故将化合物**17**鉴定为大豆昔元。

**化合物18:** 黄白色粉末(甲醇)。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 10.81 (1H, s, 7-OH), 8.32 (1H, s, H-2), 7.94 (1H, d, *J* = 8.8 Hz, H-5), 6.90 (1H, dd, *J* = 8.7, 2.2 Hz, H-6), 6.84 (1H, d, *J* = 2.3 Hz, H-8), 6.69 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2'), 6.64 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6'), 3.75 (3H, s, 5'-OCH<sub>3</sub>), 3.66 (3H, s, 4'-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 174.4 (C-4), 162.6 (C-7), 157.4 (C-9), 153.6 (C-2), 152.8 (C-5'), 150.2 (C-3'), 136.1 (C-4'), 127.4 (C-1'), 127.4 (C-5), 123.5 (C-3), 116.6 (C-10), 115.3 (C-6), 110.3 (C-2'), 104.4 (C-6'), 102.2 (C-8), 60.0 (4'-OCH<sub>3</sub>), 55.7 (5'-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献中化合物gliridin (7,3',5'-三羟基-4'-甲氧基异黄酮)<sup>[25]</sup>的数据具有很大相似性, 不同之处在于该化合物的核磁谱中多1个甲氧基的信号。经2D-NMR数据分析, 最终将化合物**18**鉴定为7,3'-二羟基-4',5'-二甲氧基异黄酮, 为已知化合物, 但未查到公开报道的核磁数据。

**化合物19:** 淡黄色固体粉末(甲醇)。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 7.51 (1H, dd, *J* = 15.9, 4.7 Hz, H-10), 7.20 (1H, brs, H-6), 7.19 (1H, brs, H-4), 6.87 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-2'), 6.71 (1H, d, *J* = 4.8 Hz, H-5'), 6.72 (1H, dd, *J* = 4.8, 1.8 Hz, H-6'), 6.36 (1H, dd, *J* = 15.8, 4.4 Hz, H-11), 5.50 (1H, m, H-2), 3.79 (3H, s, 7-OCH<sub>3</sub>), 3.70 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.66 (1H, m, H-3a), 3.45 (1H, m, H-3b); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 168.0 (C-12), 149.7 (C-8), 147.6 (C-3'), 146.5 (C-4'), 144.6 (C-7), 144.0 (C-10), 131.9 (C-1'), 129.9 (C-9), 127.8 (C-5), 118.7 (C-6'), 117.9 (C-4), 116.1 (C-11), 115.4 (C-5'), 112.2 (C-6), 110.4 (C-2'), 87.9 (C-2), 62.7 (C-3a), 55.8 (7-OCH<sub>3</sub>), 55.6 (3'-OCH<sub>3</sub>), 52.7 (C-3)。以上数据与文献对比基本一致<sup>[26]</sup>, 故将化合物**19**鉴定为spicatolignan B。

**化合物20:** 黄色固体粉末(氯仿-甲醇)。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 12.48 (1H, s, 5-OH), 7.65 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2'), 7.52 (1H, dd, *J* = 8.5, 2.3 Hz, H-6'), 6.86 (1H, d, *J* = 8.3 Hz, H-5'), 6.38 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-8), 6.16 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-6); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 175.9 (C-4), 163.9 (C-7), 160.7 (C-9), 156.1 (C-5), 147.7 (C-4'), 146.8 (C-2), 145.1 (C-3'), 135.8 (C-3), 122.0 (C-1')。

112.0 (C-6'), 115.6 (C-5'), 115.1 (C-2'), 103.0 (C-10), 98.2 (C-6), 93.4 (C-8)。以上数据与文献对比基本一致<sup>[27]</sup>, 故将化合物**20**鉴定为槲皮素。

**化合物21:** 淡黄色粉末(甲醇)。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 12.98 (1H, s, 5-OH), 8.26 (1H, s, H-2), 6.97 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-2'), 6.76 (1H, dd, *J* = 9.5, 2.3 Hz, H-6'), 6.75 (1H, d, *J* = 9.4 Hz, H-5'), 6.35 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-8), 6.19 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-6); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 180.3 (C-4), 164.3 (C-7), 162.1 (C-5), 157.6 (C-9), 154.0 (C-2), 145.6 (C-3'), 144.9 (C-4'), 122.4 (C-1'), 121.7 (C-3), 120.0 (C-6'), 116.6 (C-5'), 115.4 (C-2'), 104.5 (C-10), 99.0 (C-6), 93.7 (C-8)。以上数据与文献对比基本一致<sup>[28]</sup>, 故将化合物**21**鉴定为香豌豆酚。

**化合物22:** 淡黄色粉末(甲醇)。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 7.91 (1H, d, *J* = 8.3 Hz, H-2'), 7.42 (1H, dd, *J* = 8.5, 2.2 Hz, H-6'), 6.78 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-5'), 6.38 (1H, d, *J* = 1.9 Hz, H-8), 6.20 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 3.77 (3H, s, 4'-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 177.9 (C-4), 164.2 (C-7), 161.3 (C-5), 157.5 (C-4'), 156.4 (C-9), 155.6 (C-2), 137.7 (C-3), 130.2 (C-2', 6'), 120.8 (C-1'), 115.8 (C-3', 5'), 104.2 (C-10), 98.6 (C-6), 93.6 (C-8), 59.7 (4'-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献对比基本一致<sup>[29]</sup>, 故将化合物**22**鉴定为3-甲氧基山柰酚。

**化合物23:** 淡黄色固体粉末(甲醇)。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 7.84 (2H, d, *J* = 8.7 Hz, H-2', 6'), 6.91 (2H, d, *J* = 8.2 Hz, H-3', 5'), 6.58 (1H, s, H-3), 6.44 (1H, d, *J* = 1.9 Hz, H-8), 6.19 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 183.9 (C-4), 166.3 (C-2), 166.1 (C-7), 163.2 (C-9), 162.8 (C-4'), 159.4 (C-5), 129.5 (C-2', 6'), 123.2 (C-1'), 117.0 (C-3', 5'), 105.3 (C-10), 103.8 (C-3), 100.1 (C-6), 95.0 (C-8)。以上数据与文献对比基本一致<sup>[30]</sup>, 故将化合物**23**鉴定为芹菜素。

**化合物24:** 黄白色固体粉末(甲醇)。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 7.27 (2H, d, *J* = 8.6, 2.2 Hz, H-2', 6'), 6.76 (2H, d, *J* = 8.6 Hz, H-3', 5'), 5.87 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-6), 5.82 (1H, d, *J* = 2.3 Hz, H-8), 5.01 (1H, d, *J* = 11.4 Hz, H-2), 4.56 (1H, d, *J* = 11.5 Hz, H-3); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 197.9 (C-4), 167.1 (C-7), 163.3 (C-5), 162.6 (C-9), 157.8 (C-4'), 129.5 (C-2', 6'), 128.9 (C-1'), 114.9 (C-3', 5'), 100.4

(C-10), 96.1 (C-6), 95.1 (C-8), 82.9 (C-2), 71.4 (C-3)。以上数据与文献对比基本一致<sup>[31]</sup>, 故将化合物 24 鉴定为二氢山柰酚。

**化合物 25:** 淡黄色粉末(甲醇)。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 6.79 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-6'), 6.30 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-3'), 6.16 (1H, dd, *J* = 8.2, 2.5 Hz, H-5'), 5.87 (2H, d, *J* = 7.2 Hz, H-6, 8), 4.46 (1H, m, H-2a), 4.34 (1H, m, H-2b), 4.14 (1H, m, H-3); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 197.6 (C-4), 166.6 (C-7), 164.0 (C-5), 163.2 (C-9), 157.9 (C-2'), 156.2 (C-4'), 131.1 (C-6'), 112.1 (C-1'), 106.5 (C-5'), 102.8 (C-3'), 102.2 (C-10), 96.1 (C-6), 95.0 (C-8), 69.9 (C-2), 46.3 (C-3)。以上数据与文献对比基本一致<sup>[9]</sup>, 故将化合物 25 鉴定为 dalbergiodin。

**化合物 26:** 黄色结晶性粉末(甲醇)。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 8.00 (1H, s, H-2), 7.03 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-6'), 6.38 (1H, d, *J* = 2.3 Hz, H-8), 6.35 (1H, dd, *J* = 8.4, 2.5 Hz, H-5'), 6.34 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-3'), 6.22 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-6); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 182.7 (C-4), 166.0 (C-7), 163.7 (C-5), 160.2 (C-4'), 159.8 (C-9), 157.8 (C-2'), 156.7 (C-2), 133.2 (C-6'), 122.6 (C-3), 110.8 (C-1'), 108.1 (C-5'), 106.2 (C-10), 104.2 (C-3'), 100.2 (C-6), 94.8 (C-8)。以上数据与文献对比基本一致<sup>[12]</sup>, 故将化合物 26 鉴定为 2'-羟基染料木素。

**化合物 27:** 黄色固体粉末(甲醇)。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 12.96 (1H, s, 5-OH), 7.42 (1H, dd, *J* = 8.4, 2.3 Hz, H-6'), 7.39 (1H, d, *J* = 2.3 Hz, H-2'), 6.88 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5'), 6.76 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-8), 6.73 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-6), 6.40 (1H, s, H-3), 5.05 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, H-1'); 3.15~3.68 (6H, m, H-2''~6'); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 182.0 (C-4), 164.5 (C-7), 163.0 (C-2), 161.2 (C-5), 157.0 (C-9), 150.0 (C-4'), 145.9 (C-3'), 121.4 (C-1'), 119.3 (C-6'), 116.1 (C-5'), 113.6 (C-2'), 105.4 (C-3), 103.2 (C-10), 99.9 (C-1'), 99.6 (C-6), 94.8 (C-8), 77.2 (C-4'), 76.4 (C-3'), 73.2 (C-2'), 69.6 (C-5'), 60.6 (C-6')。以上数据与文献对比基本一致<sup>[32]</sup>, 故将化合物 27 鉴定为木犀草昔。

**化合物 28:** 黄色固体粉末(甲醇)。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 7.40 (H, dd, *J* = 2.3, 8.2 Hz, H-6'), 7.37 (1H, d, *J* = 2.3 Hz, H-2'), 6.86 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-5'), 6.60 (1H, s, H-3), 6.45 (1H, s, H-8),

4.86 (1H, d, *J* = 4.9 Hz, H-1''), 3.65~4.63 (6H, m, H-2''~6'); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 181.9 (C-4), 163.7 (C-2), 163.3 (C-7), 160.7 (C-5), 156.2 (C-9), 149.7 (C-4'), 145.8 (C-3'), 121.5 (C-1'), 119.0 (C-6'), 116.1 (C-5'), 113.3 (C-2'), 108.9 (C-6), 103.4 (C-10), 102.8 (C-3), 93.5 (C-8), 81.7 (C-5''), 79.0 (C-3''), 73.1 (C-1''), 70.7 (C-2''), 70.2 (C-4''), 61.6 (C-6'')。以上数据与文献对比基本一致<sup>[33]</sup>, 故将化合物 28 鉴定为异荭草昔。

**化合物 29:** 白色固体粉末(甲醇)。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 12.90 (1H, s, 5-OH), 8.35 (1H, s, H-2), 7.36 (2H, d, *J* = 8.1 Hz, H-2', 6'), 6.81 (2H, d, *J* = 8.1 Hz, H-3', 5'), 6.70 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-8), 6.44 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-6), 5.02 (1H, d, *J* = 7.6 Hz, H-1''), 4.79 (1H, d, *J* = 3.1 Hz, H-1''), 3.10~3.91 (10H, m, glc-H, api-H); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 180.6 (C-4), 163.0 (C-7), 161.7 (C-5), 157.6 (C-4'), 157.4 (C-9), 154.7 (C-2), 130.3 (C-2', 6'), 122.6 (C-3), 121.1 (C-1'), 115.2 (C-3', 5'), 109.5 (C-1''), 106.2 (C-10), 99.9 (C-1''), 99.7 (C-6), 94.7 (C-8), 78.8 (C-3''), 76.5 (C-3''), 76.0 (C-2''), 75.6 (C-5''), 73.4 (C-4''), 73.1 (C-2''), 70.0 (C-4''), 67.9 (C-6''), 63.3 (C-5'')。以上数据与文献对比基本一致<sup>[34]</sup>, 故将化合物 29 鉴定为染料木素-7-*O*-β-*D*-呋喃芹糖基-(1→6)-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖昔。

**化合物 30:** 黄色固体粉末(甲醇)。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 7.87 (2H, d, *J* = 8.7 Hz, H-2', 6'), 6.90 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-3', 5'), 6.72 (1H, s, H-3), 6.48 (1H, s, H-8), 4.58 (1H, d, *J* = 9.9 Hz, H-1''), 3.13~4.06 (6H, m, H-2''~6'); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 182.0 (C-4), 164.3 (C-7), 163.6 (C-2), 161.5 (C-4'), 160.9 (C-5), 156.5 (C-9), 128.6 (C-2', 6'), 121.2 (C-1'), 116.2 (C-3', 5'), 109.1 (C-6), 103.3 (C-10), 102.9 (C-3), 94.0 (C-8), 81.7 (C-5''), 79.2 (C-3''), 73.3 (C-1''), 70.8 (C-2''), 70.3 (C-4''), 61.6 (C-6'')。以上数据与文献对比基本一致<sup>[33]</sup>, 故将化合物 30 鉴定为异牡荆昔。

**化合物 31:** 黄色固体粉末(甲醇)。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 13.68 (1H, s, 5-OH), 7.93 (2H, d, *J* = 8.6 Hz, H-3', 5'), 6.96 (2H, d, *J* = 8.7 Hz, H-2', 6'), 6.78 (1H, s, H-3), 5.05 (1H, d, *J* = 8.3 Hz, H-1''), 4.80 (1H, d, *J* = 8.3 Hz, H-1''); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 182.5 (C-4), 164.4 (C-2), 161.3 (C-4'),

161.3 (C-7), 158.7 (C-5), 155.2 (C-9), 129.2 (C-2', 6'), 121.6 (C-1'), 116.1 (C-3'), 116.0 (C-5'), 107.5 (C-6), 105.4 (C-8), 104.0 (C-10), 102.7 (C-3), 82.0 (C-5''), 80.9 (C-5''), 78.9 (C-3''), 77.9 (C-3''), 74.1 (C-1''), 73.4 (C-1''), 72.0 (C-2''), 71.0 (C-2''), 70.6 (C-4''), 69.3 (C-4''), 61.5 (C-6''), 59.8 (C-6'')<sup>。</sup>以上数据与文献对比基本一致<sup>[35]</sup>,故将化合物 31 鉴定为维采宁-2。

#### 4 讨论

本研究采用多种色谱分离技术及天然产物结构鉴定方法,从广金钱草全草的醇提取物中分离得到 31 个黄酮类成分,其中黄酮及黄酮苷类 14 个、异黄酮及异黄酮苷类 9 个、二氢黄酮 1 个、二氢异黄酮 5 个及黄酮衍生物 2 个,基本涵盖了广金钱草中含有的黄酮类成分的结构类型。其中,二氢异黄酮类成分是广金钱草中较晚发现的结构类型,由 Zhao 等<sup>[36]</sup>于 2007 年首次发现 8 个化合物,随后几乎未再有关于从广金钱草中分离得到二氢异黄酮的报道。本研究分离得到的 5 个二氢异黄酮中有 2 个为首次从广金钱草中分离得到,进一步丰富了广金钱草中二氢异黄酮的种类。

广金钱草作为排石之要药,其临床作用已得到不断验证,但其排石的作用机制尚不明确。广金钱草富含黄酮,且种类繁多,近期研究表明,广金钱草中的黄酮类化合物与其治疗泌尿系统疾病的传统药效息息相关。解海杰等<sup>[37]</sup>建立体外泌尿系统结石细胞模型,验证了广金钱草总黄酮可以通过阻断 p38/MAPK 通路抑制肾小管上皮细胞的过度自噬和凋亡,减少肾小管上皮细胞的损伤,从而抑制泌尿系结石的形成。Zhou 等<sup>[38]</sup>利用大鼠尿石症动物模型开展研究,结果表明广金钱草总黄酮可能通过抗氧化、抗炎、碱化尿液等方面的作用,抑制大鼠泌尿系结石的形成。上述广金钱草中的黄酮类成分,如化合物染料木素 (11) 和大豆苷元 (17) 通过抗炎作用和调节前列腺细胞的锌转运表达,表现出预防前列腺增生的作用<sup>[39]</sup>。山柰酚 (15) 能够通过诱导细胞周期阻滞,进而诱导前列腺癌细胞凋亡,抑制前列腺癌细胞的增长,表现出良好的体外抗前列腺癌作用;利用前列腺癌斑马鱼异种移植瘤模型进一步研究发现,山柰酚可以有效抑制斑马鱼体内肿瘤的生长,表现出良好的体内抗前列腺癌作用<sup>[40]</sup>。碳苷黄酮如异荭草苷 (28) 和异牡荆苷 (30) 对常见泌尿系统致病菌、大鼠前列腺炎模型、幼年小鼠前

列腺生长,以及对丙酸睾丸素诱导的小鼠前列腺增生均有明显抑制作用,表现出抗前列腺炎和抗前列腺增生的作用<sup>[41]</sup>。还有研究表明化合物维采宁-2 (31) 可抑制前列腺癌的生长并增加广泛抗肿瘤药物 Taxotere 体外和体内的抗肿瘤活性,二者的组合,可由于其多靶点抗肿瘤潜力,可能在治疗晚期和转移性前列腺癌方面非常有效<sup>[42]</sup>。此外,大多数黄酮类化合物均具有显著抗炎、抗氧化和抗菌作用,对于广金钱草的药效作用均有不可忽视的贡献。综上所述,从广金钱草中分离得到的黄酮类成分对于揭示广金钱草治疗尿路结石、尿路感染,前列腺炎、前列腺增生等方面疾病的药效物质基础具有重要参考意义。

**利益冲突** 所有作者均声明不存在利益冲突

#### 参考文献

- 中国药典 [S]. 一部. 2020: 46.
- 中国科学院中国植物志委员会. 中国植物志 (第四十卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1995: 34.
- 贾小舟, 杨小龙, 梁月仪, 等. 广金钱草药材的 UPLC 特征图谱及其质量评价 [J]. 亚太传统医药, 2022, 18(3): 45-50.
- 赖丽端, 林裕英, 陈丰连, 等. 基于 HPLC-Q-TOF-MS 和 HPLC-DAD 的广金钱草主要活性成分分析 [J]. 中草药, 2016, 47(20): 3578-3585.
- Ma X Q, Zheng C J, Hu C L, et al. The genus *Desmodium* (Fabaceae)-traditional uses in Chinese medicine, phytochemistry and pharmacology [J]. *J Ethnopharmacol*, 2011, 138(2): 314-332.
- 黄盼, 周改莲, 周文良, 等. 广金钱草的化学成分、药理作用及质量控制研究进展 [J]. 中华中医药学刊, 2021, 39(7): 135-139.
- 李雪, 陈倩倩, 陈潮, 等. 高效液相色谱-三重四极杆/线性离子阱质谱法研究大鼠口服不同剂量广金钱草总黄酮后的药动学特征 [J]. 中国药学杂志, 2021, 56(22): 1810-1817.
- 刘承鑫. 广金钱草的体外抗氧化和抗肠炎活性研究 [D]. 桂林: 桂林理工大学, 2021.
- 王超, 梁辉, 郭俊明, 等. 滇南狸尾豆叶的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2011, 36(19): 2676-2679.
- 陈广通, 高慧媛, 郑健, 等. 留兰香活性部位化学成分的研究III [J]. 中国中药杂志, 2006, 31(7): 560-562.
- 万春鹏, 郑啸, 陈海峰, 等. 东方肉穗草黄酮类化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2009, 34(2): 172-174.
- 范翠梅, 田新宇, 渠田田, 等. 野百合中异黄酮类成分研究 [J]. 中草药, 2015, 46(22): 3297-3303.
- Mukhlesur R M, Gibbons S, Gray A I. Isoflavanones from

- Uraria picta* and their antimicrobial activity [J]. *Phytochemistry*, 2007, 68(12): 1692-1697.
- [14] 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.
- [15] 史国茹, 王欣, 刘彦飞, 等. 蝴蝶花的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2017, 29(3): 419-424.
- [16] 汪豪, 杜慧斌, 朱峰妍, 等. 新疆一枝蒿化学成分的研究 [J]. 中国药科大学学报, 2011, 42(4): 310-313.
- [17] Awouafack M D, Wong C P, Tane P, et al. A new coumaronochromone and a new alkanoyl-dihydrofuranoflavone glycoside from *Eriosema robustum* (Fabaceae) [J]. *Phytochem Lett*, 2018, 27: 20-24.
- [18] Oh C H, Kim E J, Lee K H, et al. Antiproliferative constituents from the vinegar treated small black soybean (*Glycine max* Merr.) [J]. *Nat Prod Sci*, 2006, 12(2): 109-112.
- [19] Li H B, Zhou C X, Pan Y X, et al. Evaluation of antiviral activity of compounds isolated from *Ranunculus sieboldii* and *Ranunculus sceleratus* [J]. *Planta Med*, 2005, 71(12): 1128-1133.
- [20] Hirakura K, Morita M, Nakajima K, et al. Phenolic glucosides from the root of *Pueraria lobata* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 46(5): 921-928.
- [21] Xie Y G, Ye J, Ren J, et al. Chemical constituents of *Campylotropis hirtella* [J]. *Chem Nat Compd*, 2016, 52(4): 704-707.
- [22] 刘艳, 王彦夫, 杨诗惠, 等. 洋金花中化学成分的分离鉴定 [J]. 世界中医药, 2022, 17(3): 359-364.
- [23] Li Y L, Li J, Wang N L, et al. Flavonoids and a new polyacetylene from *Bidens parviflora* Willd. [J]. *Molecules*, 2008, 13(8): 1931-1941.
- [24] 范翠梅, 田新宇, 渠田田, 等. 野百合中异黄酮类成分研究 [J]. 中草药, 2015, 46(22): 3297-3303.
- [25] 成军, 王京丽, 梁鸿, 等. 丰城鸡血藤化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2009, 34(15): 1921-1926.
- [26] Zheng J, Chen G T, Gao H Y, et al. Two new lignans from *Mentha spicata* L. [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2007, 9(5): 431-435.
- [27] 程永现, 周俊, 谭宁华. 云南拟单性木兰的化学成分 [J]. 云南植物研究, 2001, 23(3): 352-356.
- [28] 王青, 苗文娟, 向诚, 等. 乌拉尔甘草中黄酮类化学成分的研究 [J]. 中草药, 2014, 45(1): 31-36.
- [29] Albadawi D A, Mothana R A, Khaled J M, et al. Antimicrobial, anticancer, and antioxidant compounds from *Premna resinosa* growing in Saudi Arabia [J]. *Pharm Biol*, 2017, 55(1): 1759-1766.
- [30] 崔雪, 郑重飞, 李莹, 等. 紫花地丁全草化学成分研究 [J]. 中草药, 2021, 52(4): 917-924.
- [31] Alarcón R, Pacciaroni A, Peñaloza L, et al. Phenolic compounds from *Pterocaulon alopecuroides* [J]. *Biochem Syst Ecol*, 2010, 38(5): 1059-1064.
- [32] Ma X M, Liu Y, Shi Y P. Phenolic derivatives with free-radical-scavenging activities from *Ixeridium gracile* (DC.) Shih [J]. *Chem Biodivers*, 2007, 4(9): 2172-2181.
- [33] Fang J J, Ye G. Flavonoids and xanthones from *Tripterospermum chinense* [J]. *Chem Nat Compd*, 2008, 44(4): 514-515.
- [34] 王付荣, 葛喜珍, 杨秀伟. 通脉方化学成分 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(20): 61-69.
- [35] 汪强, 李良琼, 李美蓉. 鞘花寄生化学成分的研究[J]. 中草药, 1996, 27(9): 518-521.
- [36] Zhao M, Duan J A, Che C T. Isoflavanones and their O-glycosides from *Desmodium styracifolium* [J]. *Phytochemistry*, 2007, 68(10): 1471-1479.
- [37] 解海杰, 高宏伟, 王军, 等. 金钱草总黄酮对草酸钙结晶肾损伤的作用机制 [J]. 中国中西医结合外科杂志, 2018, 24(1): 58-63.
- [38] Zhou J F, Jin J, Li X, et al. Total flavonoids of *Desmodium styracifolium* attenuates the formation of hydroxy-l-proline-induced calcium oxalate urolithiasis in rats [J]. *Urolithiasis*, 2018, 46(3): 231-241.
- [39] Mohamad J, Masrudin S S, Alias Z, et al. The effects of *Pueraria mirifica* extract, diadzein and genistein in testosterone-induced prostate hyperplasia in male Sprague Dawley rats [J]. *Mol Biol Rep*, 2019, 46(2): 1855-1871.
- [40] 陈静芹. 壮药山柰提取物山柰酚抗前列腺癌作用机制研究 [D]. 南宁: 广西中医药大学, 2022.
- [41] 蔡华芳. 竹叶黄酮提取物的抗前列腺炎和抗前列腺增生作用研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2003.
- [42] Singhal S S, Jain D, Singhal P, et al. Targeting the mercapturic acid pathway and vicenin-2 for prevention of prostate cancer [J]. *Biochim Biophys Acta Rev Cancer*, 2017, 1868(1): 167-175.

[责任编辑 王文倩]