

唐古特虎耳草的化学成分及其抗氧化活性

焦 倩¹, 肖建洪¹, 任 刚¹, 曾羽珩², 肖柳明², 钟国跃¹, 蒋 伟^{1*}

1. 江西中医药大学, 中药资源与民族药研究中心, 江西 南昌 330004

2. 江西中医药大学药学院, 江西 南昌 330004

摘要: 目的 研究唐古特虎耳草 *Saxifraga tangutica* 的化学成分, 并从中筛选抗氧化活性成分。方法 利用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱、ODS 反相柱色谱和半制备 HPLC 等色谱技术对唐古特虎耳草乙醇提取物进行分离纯化, 根据所分离化合物的理化性质及波谱数据进行结构鉴定。采用 DPPH 法评价所分离化合物的体外抗氧化活性。结果 从唐古特虎耳草乙醇提取物中分离得到 14 个化合物, 分别鉴定为 6-(3,4-二羟基苯基)己-2-酮 (1)、杜鹃醇 (2)、覆盆子酮 (3)、pinoresinol-4-*O*-glucoside (4)、*rel*-(2 α ,3 β)-7-*O*-methylcedrusin (5)、二氢脱氢松柏醇-3a-*O*- α -L-吡喃鼠李糖苷 (6)、5,7-二羟基色原酮 (7)、金丝桃苷 (8)、槲皮素-7-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (9)、槲皮素 (10)、异鼠李素-3-*O*- β -D-半乳糖苷 (11)、槲皮素-3-*O*- α -L-阿拉伯吡喃糖苷 (12)、byzantionoside B (13) 和 capitsesqside C (14)。抗氧化活性研究表明, 化合物 1、8~10 和 12 对 DPPH 自由基的半数抑制浓度 (median inhibition concentration, IC₅₀) 值分别为 (627.06 $\pm$ 12.90)、(75.16 $\pm$ 4.15)、(180.63 $\pm$ 2.27)、(154.83 $\pm$ 4.21)、(110.33 $\pm$ 0.73) μ mol/L。结论 化合物 1 为新化合物, 命名为虎耳草酮 (saxifragone), 其中化合物 4~6、13 和 14 均为首次从虎耳草属植物中分离得到, 化合物 7 和 12 为首次从唐古特虎耳草中分离得到。化合物 8 的抗氧化能力与阳性药 L-抗坏血酸相当, 化合物 9、10 和 12 的抗氧化能力弱于阳性药, 新化合物 1 具有较弱的抗氧化能力。

关键词: 唐古特虎耳草; 抗氧化; 金丝桃苷; 虎耳草酮; 5,7-二羟基色原酮; 槲皮素-3-*O*- α -L-阿拉伯吡喃糖苷

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2025)23-8482-07

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2025.23.002

Chemical constituents of *Saxifraga tangutica* and their antioxidant activity

JIAO Qian¹, XIAO Jianhong¹, REN Gang¹, ZENG Yuheng², XIAO Liuming², ZHONG Guoyue¹, JIANG Wei¹

1. Research Center for Traditional Chinese Medicine Resources and Ethnic Minority Medicine, Jiangxi University of Chinese Medicine, Nanchang 330004, China

2. School of Pharmacy, Jiangxi University of Chinese Medicine, Nanchang 330004, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents of *Saxifraga tangutica* and screen isolated compounds for antioxidant activity. **Methods** The ethanol extract of *S. tangutica* was isolated and purified using various chromatographic techniques, including silica gel column chromatography, Sephadex LH-20 gel column chromatography, ODS column chromatography, and semi-preparative HPLC. The isolated compounds' structures were elucidated through the analysis of their physicochemical properties combined with their spectroscopic data. The *in vitro* antioxidant activity of the compounds was evaluated using the 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) radical scavenging assay. **Results** A total of 14 compounds were isolated and identified as 6-(3,4-dihydroxyphenyl)hexan-2-one (1), rhododendrol (2), frambinone (3), pinoresinol-4-*O*-glucoside (4), *rel*-(2 α ,3 β)-7-*O*-methylcedrusin (5), dihydrodehydrodiconiferyl-3a-*O*- α -L-rhamnopyranoside (6), 5,7-dihydroxychromone (7), hyperoside (8), quercetin-7-*O*- β -D-glucoside (9), quercetin (10), isorhamnetin-3-*O*- β -D-galactoside (11), quercetin-3-*O*- α -L-arabinopyranoside (12), byzantionoside B (13), capitsesqside C (14). The antioxidant activity assays indicated that compounds 1, 8—10, and 12 scavenged DPPH radicals with IC₅₀ values of (627.06 $\pm$ 12.90), (75.16 $\pm$ 4.15), (180.63 $\pm$ 2.27), (154.83 $\pm$ 4.21), and (110.33 $\pm$ 0.73) μ mol/L, respectively. **Conclusion** Compound 1 is a new compound, designated saxifragone (1). Compounds 4—6, 13, and 14 were isolated from genus *Saxifraga* for the first time, Compounds 7 and 12 were isolated from *S. tangutica* for the first time. In the antioxidant evaluation, compound 8 exhibited activity comparable to

收稿日期: 2025-09-28

基金项目: 国家自然科学基金地区基金资助项目 (82260825); 江西中医药大学校级科技创新团队发展计划 (CXTD22002)

作者简介: 焦 倩, 女, 硕士研究生, 研究方向为中药学。E-mail: 2423382178@qq.com

*通信作者: 蒋 伟, 男, 副教授, 从事中药与民族药药效物质与质量标准研究。E-mail: jiangwei001@jxutcm.edu.cn

that of vitamin C, while compounds **9**, **10**, and **12** were weaker than that of the control. The new compound **1** demonstrated weak antioxidant activity.

Keywords: *Saxifraga tangutica* Engl.; antioxidant activity; hyperoside; saxifragone; 5,7-dihydroxychromone; quercetin-3-*O*- α -L-arabinopyranoside

唐古特虎耳草 *Saxifraga tangutica* Engl. 是虎耳草科 (Saxifragaceae) 虎耳草属 *Saxifraga* Tourn. ex L. 的 1 种多年生草本植物, 生于海拔 2 900~4 600 m 的高山草甸、灌丛、石隙^[1], 多分布于青海、甘肃、四川、西藏等地^[2]。《藏药志》中记载其全草入药, 味苦性凉, 清热, 治肝、胆热症和创伤^[3], 是藏药“松蒂”正品基原植物品种篦齿虎耳草 *S. umbellulata* Hook. f. et Thoms. var. *pectinata* (Marquand et Airy Shaw) J. T. Pan (Saxifragaceae) 的主要替代品种, 在青海藏族地区被广泛使用。目前, 从虎耳草属植物中分离报道的成分主要有单苯环类, 二苯庚烷类, 二苯壬烷类和黄酮类成分^[4-11]。近年来, 本研究小组一直致力于发现虎耳草属植物品种之间在化学和生物活性方面的相似性和多样性, 为青藏高原丰富的虎耳草属药用植物资源的利用和保护提供研究证据, 前期对“松蒂”药材的正品基原植物品种篦齿虎耳草进行了系统化学分离研究, 发现了其含有丰富的黄酮类、酚酸类、二苯庚烷类、二苯壬烷类和三萜类成分^[12-14]。本研究继续对篦齿虎耳草的主要替代品种唐古特虎耳草进行化学成分研究, 从中分离鉴定得到 14 个化合物, 其中单苯烷类成分 3 个, 分别鉴定为 6-(3,4-二羟基苯基)己-2-酮[6-(3,4-dihydroxyphenyl)hexan-2-one, **1**]、杜鹃醇 (rhododendrol, **2**) 和覆盆子酮 (frambinone, **3**); 木脂素类成分 3 个, 分别鉴定为 pinoresinol-4-*O*-glucoside (**4**)、rel-(2 α ,3 β)-7-*O*-methylcedrusin (**5**) 和二氢脱氢松柏醇-3 α -*O*- α -L-吡喃鼠李糖苷 (dihydrodehydrodiconiferyl-3 α -*O*- α -L-rhamnopyranoside, **6**); 色原酮或黄酮类成分 6 个, 分别鉴定为 5,7-二羟基色原酮 (5,7-dihydroxychromone, **7**)、金丝桃苷 (hyperoside, **8**)、槲皮素-7-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (quercetin-7-*O*- β -D-glucoside, **9**)、槲皮素 (quercetin, **10**)、异鼠李素-3-*O*- β -D-半乳糖苷 (isorhamnetin-3-*O*- β -D-galactoside, **11**) 和槲皮素-3-*O*- α -L-阿拉伯吡喃糖苷 (quercetin-3-*O*- α -L-arabinopyranoside, **12**); 甲基环己烯类 2 个, 分别鉴定为 byzantionoside B (**13**) 和 capitsesqside C (**14**)。化合物 **1** 为新化合物, 命名为虎耳草酮, 其中化合

物 **4**~**6**、**13** 和 **14** 均为首次从虎耳草属植物中分离得到, 化合物 **7** 和 **12** 为首次从唐古特虎耳草中分离得到。上述化合物的发现对于虎耳草属植物化学分类学探讨具有一定意义, 并为青海等藏族地区将唐古特虎耳草作为篦齿虎耳草的替代品种提供了现代化学证据。

1 仪器与材料

AX-600 核磁共振波谱仪 (德国 Bruker 公司); AB Triple TOF[®] 5600 超高效液相-高分辨飞行时间质谱 (美国 ABSCIEX 公司); LC-20A 型岛津高效液相色谱仪 (日本岛津公司); UV-1800 型紫外分光光度计 (日本岛津公司); APIV-1W 型微量旋光仪 (美国 Rudolph Research Analytical 公司); Rotavapor-210 旋转蒸发仪 (瑞士步琦公司); ZF-20D 型三用紫外分析仪 (骥辉分析仪器上海有限公司); FA2004G 型电子分析天平 (上海四科仪器设备有限公司); MultiskanGo 全波长酶标仪 (美国 Thermo Fisher Scientific 公司); HPD100 型大孔吸附树脂 (三菱化学株式会社); 十八烷基硅烷键合 (octadecyl silane, ODS) 反相硅胶柱; Sephadex LH-20 (Pharmacia 公司); YMC-TriartC18EXRS 半制备柱 (250 mm $\times$ 10 mm, 5 μ m); 硅胶薄层板 (青岛海洋化工厂); 柱色谱硅胶 (60~90、200~300 目, 青岛海洋化工厂); 色谱乙腈 (美国 TEDIA 公司); DPPH 自由基清除能力检测试剂盒 (北京索莱宝科技有限公司); 氘代甲醇 (美国剑桥 CIL 公司); 其他试剂均为分析纯, 水为超纯水。维生素 C (批号 2505003003, 北京索莱宝科技有限公司)

唐古特虎耳草全草于 2019 年 9 月购自青海药材市场, 药材经由江西中医药大学钟国跃教授鉴定为 *S. tangutica* Engl. 的全草, 标本 (20190903) 存放于江西中医药大学标本馆。

2 方法

2.1 提取与分离

唐古特虎耳草全草约 10.5 kg, 75%乙醇渗漉提取, 合并醇提液, 减压浓缩得浸膏约 1.5 kg。取 1.2 kg 浸膏加水混悬后上于大孔树脂并依次采用水及 30%、60%、90%乙醇洗脱, 依次得到水部位、30%

乙醇洗脱部位(以下简称 30 部位, 176.5 g)、60%乙醇洗脱部位(以下简称 60 部位, 262.4 g)和 90%乙醇洗脱部位(以下简称 90 部位, 75.3 g)。取 60 部位(约 229.6 g)经 MCI 微孔树脂柱色谱, 以 20%~60%甲醇水溶液洗脱, 依次得到 60A 部位(62.4 g)、60B 部位(63.3 g)和 60C 部位(59.5 g), 60B 经 ODS 反相柱色谱, 以甲醇-水(30%~60%)梯度洗脱, 各流分经薄层色谱检识、合并, 得到 5 个组分 Fr. 1~5。

Fr. 1 (8.3 g) 经 ODS 反相柱色谱, 以 20%~60%甲醇水溶液梯度洗脱, 得到流分 Fr. 1.1~1.10。Fr. 1.2 经硅胶柱色谱, 以二氯甲烷-甲醇(100:1~5:1)洗脱得到 Fr. 1.2.1~1.2.9。Fr. 1.2.4 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱, 甲醇洗脱得到化合物 8(25 mg)、2(5.8 mg)。Fr. 1.2.9 经凝胶柱色谱, 以甲醇洗脱得到化合物 4(10.9 mg)。Fr. 1.1 经凝胶柱色谱, 以纯甲醇洗脱收集目标流分得到化合物 3(5.5 mg)。Fr. 1.3 经凝胶柱色谱, 甲醇洗脱后继续经硅胶柱色谱, 以二氯甲烷-甲醇(50:1~10:1)洗脱得到化合物 7(4.4 mg)和 9(3.3 mg)。Fr. 1.5 经凝胶柱色谱, 甲醇洗脱收集目标流分后继续经半制备液相色谱(45%甲醇水, 3.0 mL/min), 得到化合物 12(14 mg, $t_R=19.3$ min)、1(10.6 mg, $t_R=24.0$ min)和 5(3.5 mg, $t_R=37.7$ min)。Fr. 2 (4.6 g) 经 Sephadex LH-20 柱色谱, 甲醇洗脱得到 Fr. 2.1~2.11。Fr. 2.1 经硅胶柱色谱, 以二氯甲烷-甲醇(50:1~5:1)洗脱得到化合物 13(6.8 mg)、14(3.6 mg)。Fr. 2.9 经凝胶柱色谱后继续经半制备液相色谱(50%甲醇水, 3.0 mL/min), 得到化合物 11(17.8 mg, $t_R=12.0$ min)和 6(7.8 mg, $t_R=18.0$ min)。Fr. 2.11 经凝胶柱色谱以纯甲醇洗脱收集目标流分得到化合物 10(11.4 mg)。

2.2 抗氧化活性实验

1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl radical, DPPH)法是一种常用于评价天然产物抗氧化活性的方法。测定方法参照 DPPH 自由基清除能力检测试剂盒方法, 设置空白组、测定组、对照组和阳性对照组, 避光孵育 30 min 后用酶标仪测定 515 nm 下的吸光度(A)值, 试验均重复 3 次, 按照公式计算样品对 DPPH 自由基的清除率, Vc(L -抗坏血酸)为阳性对照。样品的 DPPH 自由基清除能力用半数抑制浓度(median inhibition concentration, IC_{50})表示, 使用 GraphPad Prism 10 软件, 计算各化合物对 DPPH 自由基清除率的 IC_{50} 值。

$$\text{自由基清除率} = [A_{\text{空白}} - (A_{\text{测定}} - A_{\text{对照}})] / A_{\text{空白}}$$

3 结果

3.1 结构鉴定

化合物 1: 褐色油状物, 易溶于甲醇。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 284 (3.35), 高分辨质谱 HRESIMS 中分子离子峰 m/z : 207.103 2 $[M-H]^-$ (calcd for $C_{12}H_{15}O_3$, 207.102 7) 确定其分子式为 $C_{12}H_{16}O_3$ (不饱和度 5)。IR 谱图显示该化合物结构中存在羟基(3 397.3 cm^{-1})和羰基(1 694.6 cm^{-1})。

该化合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱的芳香区有 1 组 ABX 耦合质子信号 δ_H 6.65 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-11), 6.60 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.48 (1H, dd, $J=8.0, 2.0$ Hz, H-12), 说明其结构中存在 1 个 1,3,4 取代的苯环结构。高场区的质子信号显示有 1 个单峰甲基信号 2.10 (3H, s, H_3-1), 推测其结构中含有 1 个乙酰甲基单元。另外还有 8 个具有复杂裂分多重峰的烷基质子信号。该化合物 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱给出了 12 个碳信号, 在低场区显示有 1 个羰基碳信号 δ_C 212.4 (C-2) 以及 6 个不饱和碳信号, 高场区显示 5 个饱和烷基碳信号, 结合 DEPT 谱和二维 HSQC 谱, 化合物结构中确证存在 1 个苯环、4 个亚甲基, 1 个甲基和 1 个羰基结构单元, 且碳氢信号得以归属(表 1)。通过 HMBC 和 $^1\text{H-}^1\text{H}$ COSY 二维谱中相关信号的解析(图 1), 最终将上述推导的结构单元连接起来, 化合物 1 的结构确定为 6-(3,4-二羟基苯基)己-2-酮, 经 Scifinder 数据库检索为新化合物, 命名为虎耳草酮, 结构见图 2。

表 1 化合物 1 的 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据 (600/150 MHz, CD_3OD)

Table 1 $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ data for compound 1 (600/150 MHz, CD_3OD)

碳位	δ_H	δ_C
1	2.10 (3H, s)	29.7
2		212.2
3	2.50 (2H, m)	44.2
4	1.55 (4H, m)	24.4
5		32.3
6	2.50 (2H, m)	36.0
7		135.2
8	6.60 (1H, d, $J=2.0$ Hz)	116.4
9		146.1
10		144.2
11	6.65 (1H, d, $J=8.0$ Hz)	116.2
12	6.48 (1H, dd, $J=8.0, 2.0$ Hz)	120.6

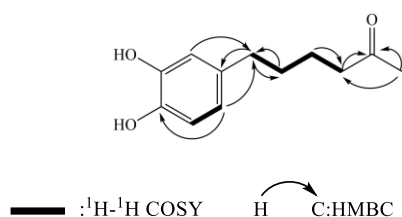


图 1 化合物 1 的关键 ^1H - ^1H COSY 和 HMBC 相关
Fig. 1 Key ^1H - ^1H COSY and HMBC correlation of compound 1

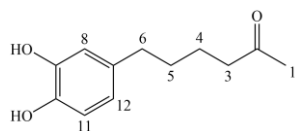


图 2 化合物 1 的结构

Fig. 2 Structure of compound 1

化合物 2: 淡黄色油状物; ESI-MS m/z : 167.3 $[\text{M}+\text{H}]^+$; 分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 9.06 (1H, s, 4-OH), 6.92 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2, 6), 6.61 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3, 5), 4.37 (1H, s, 8-OH), 3.56 (1H, m, H-9), 2.52 (1H, m, H-7), 2.43 (1H, m, H-7), 1.55 (2H, m, H-8), 1.02 (2H, d, $J = 6.1$ Hz, H-10); ^{13}C -NMR (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 155.2 (C-4), 132.5 (C-1), 129.1 (C-2, 6), 115.0 (C-3, 5), 65.2 (C-9), 41.3 (C-8), 30.7 (C-7), 23.6 (C-10)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 2 为杜鹃醇。

化合物 3: 无色油状物; ESI-MS m/z : 163.4 $[\text{M}-\text{H}]^-$; 分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.04 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.76 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 2.83 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-3), 2.73 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-4), 2.14 (3H, s, H-1); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 209.0 (C-2), 154.1 (C-4'), 132.9 (C-1'), 129.4 (C-2', 6'), 115.4 (C-3', 5'), 45.5 (C-3), 30.2 (C-1), 28.9 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 3 为覆盆子酮。

化合物 4: 白色粉末, ESI-MS m/z : 519.3 $[\text{M}-\text{H}]^-$; 分子式为 $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_{11}$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.15 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5), 7.03 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2), 6.95 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.92 (1H, dd, $J = 8.3, 2.1$ Hz, H-6), 6.81 (1H, dd, $J = 8.1, 2.0$ Hz, H-6'), 6.77 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5'), 4.82 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-1'') 4.76 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, H-7), 4.71 (1H, d, $J = 4.2$ Hz, H-7'), 4.28 (2H, m, H-9 β , 9' β), 3.87 (3H, s, OCH_3), 3.86 (3H, s, OCH_3), 3.51 (2H, m, H-9 α ,

9' α), 3.72~3.38 (5H, m, sugar-H), 3.14 (2H, m, H-8, 8'); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 150.9 (C-4), 149.1 (C-4'), 147.5 (C-3), 147.3 (C-3'), 137.5 (C-1), 133.7 (C-1'), 120.1 (C-6'), 119.8 (C-6), 118.0 (C-5), 116.1 (C-5'), 111.6 (C-2), 110.9 (C-2'), 102.8 (C-1''), 87.5 (C-7'), 87.1 (C-7), 78.2 (C-5''), 77.8 (C-3''), 74.8 (C-2''), 72.6 (C-9), 72.6 (C-9'), 71.3 (C-4''), 62.5 (C-6''), 56.8 ($-\text{OCH}_3$), 56.4 ($-\text{OCH}_3$), 55.5 (C-8), 55.3 (C-8')。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 4 为 pinoresinol-4- O -glucoside。

化合物 5: 淡黄色粉末; ESI-MS m/z : 383.4 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; 分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.95 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.82 (1H, dd, $J = 8.2, 2.0$ Hz, H-6'), 6.77 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5'), 6.73 (2H, s, H-4, 6), 5.49 (1H, d, $J = 6.2$ Hz, H-2), 3.85 (3H, s, 7- OCH_3), 3.81 (3H, s, 3'- OCH_3), 3.75 (1H, m, H-3a), 3.74 (1H, s, H-3a'), 3.57 (2H, t, $J = 6.3$ Hz, H-5c), 3.47 (1H, q, $J = 6.3$ Hz, H-3), 2.63 (2H, dd, $J = 8.7, 6.8$ Hz, H-5a), 1.87 (2H, m, H-5b); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 149.1 (C-3'), 147.5 (C-7a), 147.5 (C-4'), 145.2 (C-7), 136.9 (C-5), 134.8 (C-1'), 129.9 (C-4a), 119.7 (C-6'), 117.9 (C-4), 116.1 (C-5'), 114.1 (C-6), 110.5 (C-2'), 89.0 (C-2), 65.0 (C-3a/a'), 62.2 (C-5c), 56.7 (7- OCH_3), 56.4 (3'- OCH_3), 55.4 (C-3), 35.8 (C-5b), 32.9 (C-5a)。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 5 为 rel-(2 α ,3 β)-7- O -methylcedrusin。

化合物 6: 淡黄色油状物; ESI-MS m/z : 529.1 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; 分子式为 $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_{10}$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.94 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.83 (1H, dd, $J = 8.1, 2.0$ Hz, H-6'), 6.78 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5'), 6.73 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-6), 6.69 (1H, m, H-4), 5.47 (1H, d, $J = 6.6$ Hz, H-2), 4.73 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-1''), 3.88 (1H, dd, $J = 10.0, 2.5$ Hz, H-3aa), 3.85 (3H, s, 7- OCH_3), 3.82 (3H, s, 3'- OCH_3), 3.81 (1H, d, $J = 3.4$ Hz, H-2''), 3.72 (1H, dd, $J = 9.7, 5.1$ Hz, H-3ab), 3.65 (1H, m, H-3), 3.60 (1H, dd, $J = 9.5, 3.4$ Hz, H-3''), 3.56 (2H, t, $J = 6.5$ Hz, H-5c), 3.54 (1H, m, H-5''), 3.37 (1H, t, $J = 9.5$ Hz, H-4''), 2.63 (2H, dd, $J = 8.6, 6.8$ Hz, H-5a), 1.76 (2H, m, H-5b), 1.25 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, H-6''); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 149.1 (C-3'), 147.6 (C-4'), 147.5 (C-7a), 145.2 (C-7), 137.0 (C-5), 134.5 (C-1'), 129.5 (C-4a), 119.8 (C-6'), 117.7 (C-4), 116.2 (C-5'), 114.2 (C-6), 110.5 (C-2'), 101.7 (C-1''), 89.4 (C-

2), 73.8 (C-4''), 72.4 (C-3''), 72.2 (C-2''), 70.3 (C-5''), 70.2 (C-3a), 62.2 (C-5c), 56.7 (7-OCH₃), 56.4 (3'-OCH₃), 52.8 (C-3), 35.8 (C-5b), 32.9 (C-5a), 18.0 (C-6''). 以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **6** 为二氢脱氢松柏醇-3a-*O*- α -L-吡喃鼠李糖苷。

化合物 **7**: 淡黄色粉末; ESI-MS m/z : 179.2 [M+H]⁺; 分子式为 C₉H₆O₄。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.16 (1H, d, J = 6.0 Hz, H-2), 6.34 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.26 (1H, d, J = 5.9 Hz, H-3), 6.18 (1H, d, J = 2.5 Hz, H-6); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 181.3 (C-4), 164.9 (C-7), 161.6 (C-5), 157.9 (C-9), 157.5 (C-2), 110.5 (C-3), 104.8 (C-10), 99.2 (C-6), 94.1 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **7** 为 5,7-二羟基色原酮。

化合物 **8**: 黄色无定型粉末; ESI-MS m/z : 463.1 [M-H]⁻; 分子式为 C₂₁H₂₀O₁₂。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.60 (1H, dd, J = 8.5, 2.3 Hz, H-6'), 7.46 (1H, d, J = 2.3 Hz, H-2'), 6.75 (d, J = 8.5 Hz, H-5'), 6.34 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.13 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.31 (1H, d, J = 7.7 Hz, H-1''), 3.10 (6H, m, sugar-H); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 177.5 (C-4), 164.2 (C-7), 161.3 (C-5), 156.4 (C-8a), 156.3 (C-2), 148.5 (C-4'), 144.9 (C-3'), 133.5 (C-3), 122.0 (C-1'), 121.1 (C-6'), 116.0 (C-2'), 115.2 (C-5'), 104.0 (C-4a), 101.8 (C-1''), 98.7 (C-6), 93.6 (C-8), 75.9 (C-5''), 73.2 (C-3''), 71.2 (C-2''), 68.0 (C-4''), 60.2 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **8** 为金丝桃苷。

化合物 **9**: 淡黄色无定型粉末; ESI-MS m/z : 465.3 [M+H]⁺; 分子式为 C₂₁H₂₀O₁₂。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.72 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 7.55 (1H, d, J = 6.5 Hz, H-6'), 6.90 (1H, d, J = 8.6 Hz, H-5'), 6.76 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.42 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.07 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-1''); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 176.1 (C-4), 162.7 (C-7), 160.4 (C-5), 155.8 (C-9), 148.0 (C-4'), 147.6 (C-2), 145.1 (C-3'), 136.1 (C-3), 121.8 (C-1'), 120.1 (C-6'), 115.6 (C-2'), 115.4 (C-5'), 104.7 (C-10), 99.9 (C-1''), 98.8 (C-6), 94.3 (C-8), 77.2 (C-5''), 76.4 (C-3''), 73.2 (C-2''), 69.6 (C-4''), 60.6 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[21], 故鉴定化合物 **9** 为槲皮素-7-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **10**: 淡黄色粉末; ESI-MS m/z : 301.1

[M-H]⁻; 分子式为 C₁₅H₁₀O₇。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.60 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-2'), 7.46 (1H, dd, J = 8.5, 2.2 Hz, H-6'), 6.81 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5'), 6.33 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 6.11 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 175.9 (C-4), 164.0 (C-7), 160.8 (C-5), 156.2 (C-9), 147.8 (C-3'), 146.9 (C-2), 145.1 (C-4'), 135.8 (C-3), 122.0 (C-1'), 120.0 (C-6'), 115.7 (C-2'), 115.1 (C-5'), 103.1 (C-10), 98.3 (C-6), 93.4 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[22], 故鉴定化合物 **10** 为槲皮素。

化合物 **11**: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 501.3 [M+Na]⁺; 分子式为 C₂₂H₂₂O₁₂。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.62 (1H, s, 5-OH), 8.02 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-2'), 7.50 (1H, dd, J = 8.4, 2.1 Hz, H-6'), 6.90 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 6.44 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-8), 6.21 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.51 (1H, d, J = 7.7 Hz, H-1''), 3.84 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.48 (6H, m, H-2''~6''); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 177.4 (C-4), 164.3 (C-7), 161.2 (C-5), 156.4 (C-2), 156.2 (C-9), 149.4 (C-3'), 147.0 (C-4'), 133.1 (C-3), 121.9 (C-1'), 121.1 (C-6'), 115.2 (C-5'), 113.5 (C-2'), 104.0 (C-10), 101.6 (C-1''), 98.7 (C-6), 93.7 (C-8), 76.0 (C-5''), 73.1 (C-3''), 71.2 (C-2''), 68.0 (C-4''), 60.3 (C-6''), 56.0 (3'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[23], 故鉴定化合物 **11** 为异鼠李素-3-*O*- β -D-半乳糖苷。

化合物 **12**: 黄色无定型粉末; ESI-MS m/z : 433.2 [M-H]⁻; 分子式为 C₂₀H₁₈O₁₁。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.65 (1H, dd, J = 8.4, 2.2 Hz, H-6'), 7.51 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-2'), 6.84 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 6.39 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.18 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.27 (1H, d, J = 5.2 Hz, H-1''), 3.75 (1H, dd, J = 7.1, 5.2 Hz, H-2''), 3.65 (1H, dd, J = 5.9, 3.0 Hz, H-3''), 3.60 (1H, m, H-4''), 3.51 (1H, m, H-5b''), 3.22 (1H, dd, J = 11.5, 2.6 Hz, H-5a''); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 177.5 (C-4), 164.8 (C-7), 161.2 (C-5), 156.4 (C-2), 156.2 (C-9), 148.7 (C-4'), 145.1 (C-3'), 133.7 (C-3), 122.1 (C-1'), 120.9 (C-6'), 115.8 (C-2'), 115.4 (C-5'), 103.8 (C-10), 101.5 (C-1''), 98.9 (C-6), 93.6 (C-8), 71.7 (C-2''), 70.8 (C-3''), 66.2 (C-4''), 64.4 (C-5'')。以上数据与文献报道基本一致^[24], 故鉴定化合物 **12** 为槲皮素-3-*O*- α -L-阿拉伯吡喃糖苷。

化合物 **13**: 褐色胶状物; ESI-MS m/z : 395.4 [M+Na]⁺; 分子式为 C₁₉H₃₂O₇。¹H-NMR (600 MHz,

CD₃OD) δ : 5.81 (1H, s, H-4), 4.33 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 3.91 (1H, m, H-9), 3.86 (1H, m, H-6'b), 3.66 (1H, d, $J = 5.5$ Hz, H-6'a), 3.34 (1H, m, H-3'), 3.28 (1H, m, H-4'), 3.26 (1H, m, H-5'), 3.16 (1H, m, H-2'), 2.47 (1H, d, $J = 17.4$ Hz, H-2b), 2.05 (3H, s, H-13), 2.01 (m, 2H, H-6, 7b), 1.98 (1H, m, H-2a), 1.70 (1H, m, H-8b), 1.65 (1H, m, H-8a), 1.62 (1H, m, H-7a), 1.19 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, H-10), 1.09 (3H, s, H-12), 1.01 (3H, s, H-11); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 202.5 (C-3), 170.3 (C-5), 125.4 (C-4), 102.1 (C-1'), 78.1 (C-3'), 77.9 (C-5'), 75.6 (C-9), 75.1 (C-2'), 71.8 (C-4'), 62.9 (C-6') 52.4 (C-6), 48.1 (C-2), 37.8 (C-8), 37.3 (C-1), 29.1 (C-11), 27.5 (C-12), 26.8 (C-7), 25.0 (C-13), 19.9 (C-10)。以上数据与文献报道基本一致^[25], 故鉴定化合物 **13** 为 byzantionoside B。

化合物 **14**: 无色油状物; ESI-MS m/z : 395.2 [M+Na]⁺; 分子式 C₁₉H₃₂O₇。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 4.36 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 4.00 (1H, m, H-9), 3.87 (1H, dd, $J = 11.7, 1.9$ Hz, H-6'a), 3.67 (1H, dd, $J = 11.7, 5.3$ Hz, H-6'b), 3.37 (1H, m, H-3'), 3.29 (2H, m, H-4', 5'), 3.17 (1H, dd, $J = 9.2, 7.8$ Hz, H-2'), 2.53~2.31 (2H, m, H-7), 2.45 (2H, t, $J = 6.2$ Hz, H-3), 1.82 (2H, t, $J = 6.3$ Hz, H-2), 1.76 (3H, s, H-13), 1.72 (2H, m, H-8), 1.23 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, H-10), 1.20 (3H, s, H-11), 1.20 (3H, s, H-12); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 201.7 (C-4), 168.9 (C-6), 131.6 (C-5), 102.3 (C-1'), 78.2 (C-5'), 77.9 (C-3'), 75.8 (C-9), 75.2 (C-2'), 71.8 (C-4'), 62.9 (C-6'), 38.4 (C-2), 37.6 (C-1), 37.2 (C-8), 35.1 (C-3), 28.0 (C-7), 27.2 (C-11), 27.2 (C-12), 19.8 (C-10), 11.7 (C-13)。以上数据与文献报道基本一致^[26], 故鉴定化合物 **14** 为 capitsesqside C。

3.2 化合物体外抗氧化活性研究

取各化合物 1 mg, 用试剂盒中提取液配制为初筛最高质量浓度溶液 (1 mg/mL)^[27], 筛选化合物 **1~14** 对 DPPH 自由基清除能力, 结果表明化合物 **2~7、11、13、14** 在 1 mg/mL 质量浓度下均未有明显的抗氧化作用, 而化合物 **1、8~10、12** 在 1 mg/mL 浓度下自由基清除率均达到 50% 以上。进一步采用倍半稀释法用提取液将化合物 **1、8~10、12** 的初筛溶液稀释成系列浓度的样品溶液, 测得 IC₅₀ 值。实验结果 (表 2) 显示, 阳性对照 Vc 的 DPPH 自由基清除率 IC₅₀ 为 (55.45±1.85) μmol/L, 化合物 **1、8~10、12** 的 IC₅₀ 值分别为 (627.06±12.90)、(75.16±

表 2 化合物的体外 DPPH 自由基清除能力结果
($\bar{x} \pm s, n = 3$)

Table 2 *In vitro* DPPH free radical scavenging activities of compounds ($\bar{x} \pm s, n = 3$)

化合物	IC ₅₀ /(μmol·L ⁻¹)
1	627.06±12.90
8	75.16±4.15
9	180.63±2.27
10	154.83±4.21
12	110.33±0.73
Vc	55.45±1.85

4.15)、(180.63±2.27)、(154.83±4.21)、(110.33±0.73) μmol/L。其中化合物 **8** 抗氧化能力与阳性药 Vc 相当, 化合物 **9、10、12** 抗氧化能力弱于阳性药, 化合物 **1** 具有一定抗氧化能力。

4 讨论

本研究从唐古特虎耳草中分离鉴定了 14 个化学成分, 其中化合物 **1** 为新化合物, 化合物 **4~6、13** 和 **14** 均为首次从虎耳草属植物中分离得到, 化合物 **7** 和 **12** 为首次从唐古特虎耳草中分离得到, 进一步丰富了对虎耳草属植物及唐古特虎耳草的化学物质基础认识。化合物 **1~3** 为单苯己烷类成分, 相似结构的同类成分在近期发表的篦齿虎耳草的化学研究中也报道过^[12], 且化合物 **1** 为虎耳草属植物中又一新发现的单苯己烷类新成分, 这类单苯己烷类成分在其他虎耳草属植物中罕有报道, 目前仅在高海拔地区分布的篦齿虎耳草和唐古特虎耳草中有报道, 其分类学意义值得进一步研究。化合物 **7** 为色原酮类成分, 该成分在低海拔地区分布的虎耳草 *S. stolonifera* Curt. 中报道过^[28], 本次为首次从唐古特虎耳草中发现。黄酮类成分 (化合物 **8~10、11**) 在唐古特虎耳草的前期化学研究中均报道过, 而化合物 **12** 在虎耳草属植物 *S. montana* H. 中报道过^[29], 本次为首次在唐古特虎耳草中发现。木脂素类成分 (化合物 **4~6**) 均为首次从虎耳草属植物中分离报道, 课题组前期也报道过一个从篦齿虎耳草中分离鉴定的属内首分的木脂素类成分, 化合物 **5** 的葡萄糖苷衍生物在低海拔分布的虎耳草^[30]中报道过。甲基环己烯类成分 (化合物 **13~14**) 为首次从虎耳草属植物种分离报道, 在课题组前期报道的篦齿虎耳草化学研究中也存在类似结构成分^[12]。上述探讨说明唐古特虎耳草与“松蒂”药材的正品基原植物品种篦齿虎耳草具有很多相似结构的化学成分, 甚至相同的化学成分, 如金丝桃苷和槲皮素,

这为青海等藏族地区将唐古特虎耳草作为篦齿虎耳草的替代品种提供了依据。鉴于上述化合物结构中多含有活泼羟基, 本实验采用 DPPH 法考察了上述 14 个化合物的体外抗氧化能力。化合物 8 (金丝桃苷) 抗氧化能力与阳性药相当, 化合物 9 (槲皮素-7-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷)、10 (槲皮素)、12 (槲皮素-3-*O*- α -L-阿拉伯吡喃糖苷) 抗氧化能力弱于阳性药, 新化合物 1 有一定抗氧化能力, 说明槲皮素类黄酮可能是唐古特虎耳草发挥临床功效的一类重要物质。综上所述, 本研究丰富了对唐古特虎耳草的化学物质基础认识, 为唐古特虎耳草作为篦齿虎耳草的替代品种的合理性提供了现代化学证据, 并从分离的成分中筛选出数个抗氧化活性成分, 为进一步研究唐古特虎耳草的药效物质基础提供了参考。

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 (第八卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1992: 35.
- [2] 更吉卓玛, 李彦, 贾留坤, 等. 唐古特虎耳草谱系地理学研究 [J]. 西北植物学报, 2018, 38(2): 370-380.
- [3] 中国科学院西北高原生物研究所. 藏药志 [M]. 西宁: 青海人民出版社, 1991: 107-108.
- [4] 杨爱梅, 李玉兰. 藏药甘青虎耳草化学成分研究 [J]. 中华中医药杂志, 2011, 26(9): 1975-1977.
- [5] Dang J, Tao Y D, Shao Y, *et al.* Antioxidative extracts and phenols isolated from Qinghai-Tibet Plateau medicinal plant *Saxifraga tangutica* Engl. [J]. *Ind Crops Prod*, 2015, 78: 13-18.
- [6] Dang J, Jiao L J, Wang W D, *et al.* Chemotaxonomic importance of diarylheptanoids and phenylpropanoids in *Saxifraga tangutica* (Saxifragaceae) [J]. *Biochem Syst Ecol*, 2017, 72: 29-31.
- [7] Dang J, Zhao J Q, Tao Y D, *et al.* A new diarylheptanoid from *Saxifraga tangutica* [J]. *Chem Nat Compd*, 2017, 53(1): 48-50.
- [8] Dang J, Zhang L, Wang Q L, *et al.* Target separation of flavonoids from *Saxifraga tangutica* using two-dimensional hydrophilic interaction chromatography/reversed-phase liquid chromatography [J]. *J Sep Sci*, 2018, 41(24): 4419-4429.
- [9] 王琪, 潘国庆, 党军. 唐古特虎耳草抗肝损伤药效物质基础研究 [J]. 青海科技, 2021, 28(2): 34-37.
- [10] 李玉兰. 藏药甘青虎耳草的化学成分及药理作用研究 [D]. 兰州: 兰州理工大学, 2011.
- [11] Yang A M, Ma S Y, Wu R, *et al.* Flavonoids of *Saxifraga umbellulata* [J]. *Chem Nat Compd*, 2017, 53(3): 551-552.
- [12] 向伦, 李文艳, 黄慧莲, 等. 篦齿虎耳草正丁醇部位的化学成分研究 [J]. 中草药, 2024, 55(8): 2510-2523.
- [13] Jiang W, Wu R, Ren G, *et al.* Two olean-27-carboxylic acid-type triterpenoids as chemical markers isolated from *Saxifraga umbellulata* [J]. *Chem Biodivers*, 2022, 19(4): e202100902.
- [14] Jiang W, Fei Y, Du X L, *et al.* Saxifraganoids A and B, two novel cucurbitane triterpenoid glycosides from *Saxifraga umbellulata* var. *pectinata* [J]. *Tetrahedron Lett*, 2017, 58(36): 3541-3544.
- [15] 李艳芝, 华会明, 李达翊, 等. 高山三尖杉枝叶的化学成分研究 (I) [J]. 中草药, 2023, 54(18): 5846-5854.
- [16] 范锡玲, 曹彦刚, 焦新棉, 等. 中麻黄中 2 个新天然产物 [J]. 中草药, 2024, 55(6): 1899-1907.
- [17] Kyeong W W, Kang R L. Phytochemical constituents of *Allium victorialis* var. *platyphyllum* [J]. *Nat Prod Sci*, 2013, 19(3): 221-226.
- [18] 刘佳, 范苏苏, 唐丽萍, 等. 狗牙根的木脂素和酚类化学成分研究 [J]. 中药材, 2024, 47(12): 3048-3054.
- [19] 孙吉庆, 雷春, 侯爱君. 凝毛杜鹃中的酚类化合物 [J]. 中国中药杂志, 2014, 39(19): 3772-3776.
- [20] 陈敏玉, 亢诗雯, 程海涛, 等. 石上柏化学成分研究 [J]. 中成药, 2023, 45(4): 1156-1160.
- [21] 肖立皓, 李海波, 黄玉欣, 等. 青蒿的化学成分研究 I [J]. 中国中药杂志, 2021, 46(5): 1160-1167.
- [22] 张梦垚, 邹吉斌, 德吉, 等. 小花水柏枝的抗补体活性成分 [J]. 中草药, 2025, 56(1): 26-38.
- [23] 张贵兰, 陈日荣, 李佳东, 等. 莲房的化学成分研究 [J]. 中药材, 2024, 47(12): 3042-3047.
- [24] 赵建军, 李战国, 丁茜, 等. 大发表的化学成分研究 [J]. 中草药, 2024, 55(7): 2152-2159.
- [25] 张晓祎, 朱研洁, 代向阳, 等. 宁夏枸杞叶降倍半萜类化学成分研究 [J]. 中草药, 2025, 56(3): 771-778.
- [26] Yang J R, Zhu Y T, Zeng Y Q, *et al.* Three new ionone glycosides from *Rhododendron capitatum* Maxim [J]. *Molecules*, 2024, 29(11): 2462.
- [27] 韩洁. 羌活的化学成分及生物活性研究 [D]. 西安: 西安理工大学, 2024: 71-73.
- [28] 先春, 黄志金, 周欣, 等. 虎耳草的化学成分及生物活性研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2014, 26(1): 64-68.
- [29] Liu J X, Di D L, Shi Y P. Diversity of chemical constituents from *Saxifraga montana* H. [J]. *J Chin Chem Soc*, 2008, 55(4): 863-870.
- [30] 冯卫生, 李振, 郑晓珂, 等. 虎耳草的化学成分研究 [J]. 药学学报, 2010, 45(6): 742-746.

[责任编辑 王文倩]