

三七花中 1 个新异香豆素

杨平^{1,2}, 王新欣^{2#}, 尚佳欢², 朱宏涛², 赵平¹, 朱国磊^{1*}, 张颖君^{2*}

1. 西南林业大学 西南地区林业生物质资源高效利用国家林业和草原局重点实验室, 云南 昆明 650224

2. 中国科学院昆明植物研究所 植物化学与天然药物全国重点实验室, 云南 昆明 650201

摘要: **目的** 研究三七 *Panax notoginseng* 花中的非皂苷类化学成分及其抗氧化和抗炎活性。**方法** 采用 65% 乙醇水溶液热回流提取, 石油醚、醋酸乙酯与正丁醇萃取, 通过 RP-18、硅胶、MCI gel CHP20P、Sephadex LH-20 等柱色谱及半制备液相色谱等方法进行化合物的分离及纯化, 综合运用核磁共振谱、高分辨质谱、紫外、计算 ECD 等技术进行结构鉴定, 并对部分化合物进行初步的抗氧化活性和抗炎活性评价。**结果** 从三七花醋酸乙酯部分分离纯化得到 7 个非皂苷类化合物, 包括 1 个异香豆素类 (1)、4 个简单酚类 (2~5) 和 2 个黑麦草内酯类化合物 (6、7)。分别鉴定为异香豆素 F1 (1)、阿魏酸 (2)、evofolin A (3)、对羟基苯甲酸 (4)、4-羟基苯甲醛 (5)、异黑麦草内酯 (6) 和黑麦草内酯 (7)。**结论** 化合物 1~7 均为首次从三七中分离得到, 其中化合物 1 为新的异香豆素, 命名为异香豆素 F1; 化合物 2 有较强的 DPPH 自由基清除能力。

关键词: 三七花; 异香豆素类; 简单酚类; 抗氧化; 抗炎; 异香豆素 F1; 阿魏酸; 4-羟基苯甲醛; 黑麦草内酯

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2026)01-0039-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2026.01.005

A new isocoumarin isolated from flower buds of *Panax notoginseng*

YANG Ping^{1, 2}, WANG Xinxin², SHANG Jiahuan², ZHU Hongtao², ZHAO Ping¹, ZHU Guolei¹, ZHANG Yingjun²

1. Key Laboratory of State Forestry and Grassland Administration on Highly-Efficient Utilization of Forestry Biomass Resources in Southwest China, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China

2. Key Laboratory of Phytochemistry and Natural Medicines, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650201, China

Abstract: Objective To study the non-saponin chemical constituents of the flower buds of *Panax notoginseng* and evaluate their antioxidant and anti-inflammatory activities. **Methods** The extraction was performed by refluxing with 65% aqueous ethanol, followed by successive liquid-liquid extraction with petroleum ether, ethyl acetate (EtOAc) and *n*-butanol. The compounds were isolated and purified using RP-18, silica gel, MCI gel CHP20P, Sephadex LH-20 column chromatography and semi-preparative liquid chromatography. Structural identification was carried out by comprehensive analysis of nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy, high-resolution mass spectrometry (HR-MS), ultraviolet (UV) spectroscopy, and computational electronic circular dichroism (ECD) spectroscopy. Some purified compounds were evaluated for preliminary antioxidant activity and anti-inflammatory activity. **Results** A total of seven non-saponin components were isolated from the EtOAc fraction of *P. notoginseng* flower buds, including one isocoumarin (1), four simple phenols (2—5), and two loliolides (6, 7), were obtained from the EtOAc fraction. These were identified as isocoumarin F1 (1), ferulic acid (2), evofolin A (3), *p*-hydroxybenzoic acid (4), 4-hydroxybenzaldehyde (5), (+)-epiloliolide (6), and (–)-loliolide (7), respectively. **Conclusion** All compounds (1—7) were isolated from *P. notoginseng* for the first time. Of which, compound 1 is a new isocoumarin and named isocoumarin F1, while compound 2 exhibited obvious DPPH radical scavenging ability.

收稿日期: 2025-11-07

基金项目: 云南省科技厅重点研发计划 (202203AC100008); 植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室课题 (P2022-KF15)

作者简介: 杨平, 女, 硕士研究生, 研究方向为天然产物化学。E-mail: yangping@mail.kib.ac.cn

#共同一作: 王新欣, 女, 硕士研究生, 研究方向为天然产物化学。E-mail: 861504428@qq.com

*通信作者: 张颖君, 女, 研究员, 主要从事中国西部地区特色药用、食用及茶用植物的化学成分及生物活性研究。E-mail: zhangyj@mail.kib.ac.cn

朱国磊, 男, 副教授, 主要从事天然产物化学研究。E-mail: guoleizhu@163.com

Key words: flower buds of *Panax notoginseng*; isocoumarin; phenolics; antioxidant activity; anti-inflammatory; isocoumarin F1; ferulic acid; 4-hydroxybenzaldehyde; (-)-loliolide

三七花为三七 *Panax notoginseng* (Burk.) F.H. Chen 的干燥花蕾, 又名田七花、山漆花等, 主产于云南文山和广西。其性味甘凉, 具有清热、平肝、镇静、降压等功效, 适用于头晕、耳鸣、高血压等症状^[1]。三七花不仅药用价值显著, 也具有良好的保健作用, 在民间常被用作茶饮及保健品。据《广南地志资料》记载, 三七花用作茶饮的历史由来已久^[2]。三七花中含有皂苷、黄酮、多糖及挥发油等化学成分, 具有抗炎^[3-4]、抗氧化^[5]及改善糖尿病^[6]等多种药理活性。目前对三七花的化学成分研究多集中于皂苷类, 对非皂苷类成分研究较少。课题组前期从三七花正丁醇萃取物中分离并鉴定出 1 种结构新颖的聚炔型大环内酯, 同时还报道了酚酸和木

脂素类等多个化合物, 这些成分均为首次从三七花中分离报道^[7]。本实验继续对三七花醋酸乙酯部位的非皂苷类成分进行系统研究, 从中共分离得到 7 个化合物, 包括 1 个异香豆素、4 个简单酚类和 2 个黑麦草内酯类化合物, 分别鉴定为异香豆素 F1 (isocoumarin F1, **1**)、阿魏酸 (ferulic acid, **2**)、evofolin A (**3**)、对羟基苯甲酸 (*p*-hydroxybenzoic acid, **4**)、4-羟基苯甲醛 (4-hydroxybenzaldehyde, **5**)、异黑麦草内酯 [(+)-epiloliolide, **6**] 和黑麦草内酯 [(-)-loliolide, **7**], 结构见图 1。化合物 **1** 为新的异香豆素, 命名为异香豆素 F1。化合物 **2**~**7** 均为首次从三七花中分离得到, 对部分化合物开展抗氧化与抗炎活性, 其中化合物 **2** 有明显的 DPPH 自由基清除能力。

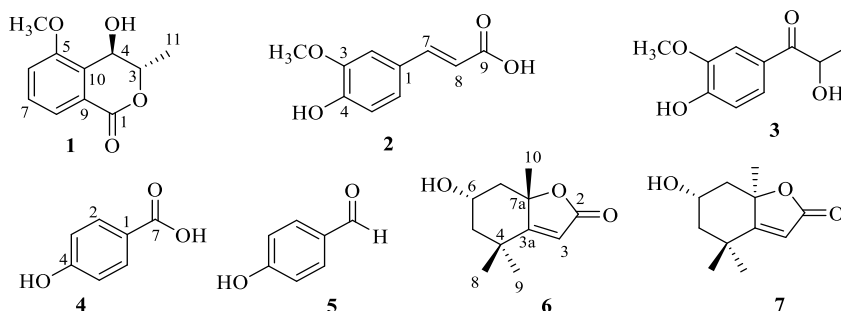


图 1 化合物 1~7 的化学结构

Fig. 1 Chemical structures of compounds 1—7

1 仪器与材料

AVANCE III-600 MHz 核磁共振波谱仪 (TMS 为内标, 德国 Bruker 公司); Agilent 1290 UPLC/6540 型飞行时间质谱仪 (美国 Agilent 公司); Shimadzu UV-2401A 型紫外可见分光光度仪 (日本岛津公司); Autopol VI, Serial#91058 旋光仪 (美国 Rudolph 公司); Bruker Vertex 70 型红外光谱仪 (德国 Bruker 公司); 旋转蒸发仪 (德国 Heidolph 公司); 汉邦半制备高效液相色谱仪 (江苏汉邦科技有限公司); 半制备色谱柱为 Agilent ZORBAX SB C₁₈ 柱 (150 mm × 9.4 mm, 5 μm); 200~300 目柱色谱用硅胶 (青岛海洋化工有限公司); 硅胶 GF₂₅₄ 薄层板 (青岛海洋化工有限公司); Sephadex LH-20 柱色谱填料 (Pharmacia 产品); MCI gel CHP 20P 柱色谱填料 (日本三菱化学公司); 工业纯甲醇、乙醇、二氯甲烷 (经重蒸后使用, 云南杨林工业开发区汕滇药业有限公司); 色谱纯乙腈 (云南新蓝景化学工业有限公司);

纯净水 (广州娃哈哈有限公司); 氘代试剂 (上海泰坦科技股份有限公司); DPPH 和阳性对照药物水溶性维生素 E (Trolox, 批号 10326HH) 购自 Sigma 公司, 无水乙醇、二甲基亚砜 (DMSO) 均购买于 General-reagent 公司; Tecan Infinite 200 Pro 多功能酶标仪 (瑞士), 小鼠单核巨噬细胞 RAW264.7 购自中国科学院上海细胞库, DMEM 培养基和胎牛血清购自 VivaCell 公司, Griess 试剂、脂多糖 (lipopolysaccharide, LPS) 及对照药物总 NOS 抑制剂 (*N*^G-monomethyl-*L*-arginine monoacetate salt, *L*-NMMA, 批号 0000192702) 购买于 Sigma 公司。

三七花于 2022 年购自云南省文山市云南白药集团文山七花有限责任公司, 由中国科学院昆明植物研究所杨崇仁研究员鉴定为五加科人参属植物三七 *P. notoginseng* (Burk.) F. H. Chen 的干燥花蕾。标本 (KIB-ZL-20220525) 存放于中国科学院昆明植物研究所植物化学与天然药物全国重点实验室。

2 方法

2.1 提取与分离

自然干燥的三七花 (29.0 kg) 用 65% 乙醇水溶液于 70 °C 条件下回流提取 3 次, 每次 2 h。合并提取液, 减压浓缩后获得浸膏 (14.1 kg)。将该浸膏混悬于水中, 依次用石油醚、醋酸乙酯和正丁醇进行萃取, 分别得到石油醚部位 (290 g)、醋酸乙酯部位 (435 g)、正丁醇部位 (7 729 g) 和水部位 (5 579 g)。

取三七花醋酸乙酯萃取物 200.0 g, 上样于 MCI gel CHP20P 色谱柱, 以水及 20%、40%、60%、80% 甲醇-水, 以及甲醇洗脱, 洗脱物经薄层色谱法 (TLC) 检测, 得到 8 个流分 FP1~FP8。FP4 (35.2 g) 在水中析出白色沉淀 (53.1 mg), 经 RP-18 柱色谱, 5% 甲醇-水洗脱得到化合物 4 (8.1 mg)。FP4 溶解部分 (35.1 g) 经 Sephadex LH-20 色谱柱用甲醇-水 (1:0~0:1) 梯度洗脱, 得到 5 个流分 FP4-c~i)。FP4-c (3.5 g) 经硅胶柱以二氯甲烷-甲醇 (50:1~0:1) 梯度洗脱, 得到 10 个流分 FP4-c (1~10)。FP4-c1 (110.2 mg) 经半制备液相色谱, 以 10% 乙腈-水 (3.0 mL/min) 洗脱得到化合物 1 (5.0 mg, $t_R = 25.3$ min), 不纯部分以 15% 乙腈-水 (3.0 mL/min) 洗脱得到化合物 6 (6.3 mg, 16.5 min) 和 7 (10.0 mg, 21.5 min)。FP4-h (200 mg) 经半制备液相色谱, 以 25% 乙腈-水 (3.0 mL/min) 洗脱得到化合物 2 (3.3 mg, 15.2 min)。FP4-f (2.7 g) 经硅胶柱色谱, 以二氯甲烷-甲醇 (30:1~0:1) 梯度洗脱, 得到 9 个流分 FP4-f (1~9)。FP4-fl (1.5 g) 经 RP-18 柱色谱以甲醇-水 (20%~100%) 梯度洗脱, 得到 16 个流分 FP4-fl (a~p)。FP4-flb (100.2 mg) 经半制备液相色谱, 以 15% 乙腈-水 (3.0 mL/min) 洗脱得到化合物 3 (21.0 mg, 9.1 min) 和 5 (5.4 mg, 11.0 min)。

2.2 电子圆二色谱 (electronic circular dichroism, ECD) 计算方法

对化合物进行构象搜索, 采用 OPLS3 力场计算构象能量, 挑选能量阈值在 3.0 kcal/mol (1 kcal/mol = 4.182 kJ/mol) 的构象进行量子化学几何优化; 用 Gaussian 09 在 B3LYP/6-311G (d,p) 水平下对每个构象进行几何优化; 采用 TD-DFT 方法在 B3LYP/6-311G (d,p) 水平下计算每个构象的 60 个激发态; 最后用 SpecDis1.70 软件拟合化合物的 ECD 图谱, 并与实验图谱比对。

2.3 1,1-二苯基-2-苦基肼 (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl radical, DPPH) 自由基清除活性测试^[8]

DPPH 是一种因空间位阻与共轭效应而稳定的自由基, 其乙醇溶液在 517 nm 处具有最大吸收, 呈深紫色。抗氧化剂可提供电子与 DPPH 的孤电子配对, 导致溶液褪色为淡黄色, 通过测定 515 nm 处吸光度的变化即可评价抗氧化能力^[9]。将化合物 2 和 5 (DMSO 溶解, 终浓度 50 $\mu\text{mol/L}$) 与 DPPH (终浓度 100 $\mu\text{mol/L}$) 混合反应; 每个样品设 3 个重复, 同时设空白对照组 (100 μL DMSO 与 100 μL DPPH) 和阳性对照组 (100 μL Trolox 与 100 μL DPPH); 30 °C 下反应 1 h, 用多功能酶标仪在 515 nm 波长下检测各组吸光度 (A) 值。按照以下公式计算清除率, 抑制率过半则从 50 $\mu\text{mol/L}$ 开始 2 倍稀释共设 5 个梯度进行复筛, 应用两点法计算化合物的半数抑制浓度 (median inhibition concentration, IC_{50}) 值。

$$\text{清除率} = 1 - A_{\text{样品}} / A_{\text{空白对照}}$$

2.4 一氧化氮 (nitric oxide, NO) 生成抑制活性测试^[10]

免疫细胞在炎症等病理条件刺激下会生成 NO, 以产生免疫应答, 该过程需要诱导型一氧化氮合成酶 (inducible nitric oxide synthase, iNOS) 参与。常利用 Griess 法^[11]检测化合物对 NO 生成的抑制作用以评价其抗炎活性。取对数生长期的 RAW264.7 细胞 (1.5×10^4 个/孔) 接种于 96 孔板, 加入化合物 1、2、5 (DMSO 溶解, 终浓度为 50 $\mu\text{mol/L}$) 和 LPS (1 $\mu\text{g/mL}$) 共同孵育。空白对照组不含药物, 阳性对照组含有 50 $\mu\text{mol/L}$ 的 L-NMMA。细胞过夜培养后, 取培养基在 570 nm 波长下检测亚硝酸盐 (NO_2^-) 含量。剩余培养基中加入 MTS 检测细胞成活率, 以摒除样品细胞毒性对实验结果带来的干扰。NO 生成抑制率按照公式进行计算。

$$\text{NO 生成抑制率} = 1 - A_{\text{样品}} / A_{\text{空白对照}}$$

3 结果

3.1 结构鉴定

化合物 1: 无色针状结晶 (甲醇), $[\alpha]_D^{20} -60.3$ (c 0.07, MeOH)。紫外光谱中, 该化合物最大吸收峰为 $\text{UV } \lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 208。且该化合物在 208 (4.27), 234 (3.69), 297 (3.46) nm 的波长下有强吸收峰, 推测分子中含有苯环。HR-ESI-MS 显示准分子离子峰为 m/z : 231.062 5 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ (计算值为 231.062 8, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Na}$), 结合 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据分析, 可确定其分子式为 $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$, 不饱和度为 6。在 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) 谱图中 (表 1), 低场区

表 1 化合物 1 的 ^1H - 和 ^{13}C -NMR 数据 (600/150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$)
Table 1 ^1H -and ^{13}C -NMR data of compound 1 (600/150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$)

碳位	δ_{C}	δ_{H}	碳位	δ_{C}	δ_{H}
1	167.6		8	111.4	7.11 (d, $J = 7.9$ Hz)
3	67.5	3.93 (m)	9	113.1	
4	83.0	5.31 (d, $J = 4.6$ Hz)	10	150.3	
5	157.9		11	18.1	1.04 (d, $J = 6.4$ Hz)
6	115.1	7.18 (d, $J = 7.9$ Hz)	OCH ₃	55.7	3.89 (s)
7	136.3	7.68 (t, $J = 7.9$ Hz)	OH		5.27 (brs)

显示 3 个相互偶合的芳香氢信号 δ_{H} 7.68 (1H, t, $J = 7.9$ Hz, H-7), 7.18, 7.11 (各 1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-6, 8), 推测该化合物存在 1 个 1,2,3-三取代的苯环; 2 个连氧次甲基氢信号 δ_{H} 5.31 (1H, d, $J = 4.6$ Hz, H-4), 3.93 (1H, m, H-3); 1 个活泼羟基氢信号 δ_{H} 5.27 (1H, brs, OH); 1 个甲氧基氢信号 δ_{H} 3.89 (3H, s, -OCH₃); 以及高场区 1 个甲基氢信号 δ_{H} 1.04 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, CH₃-11); ^{13}C -NMR 谱图 (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) 显示 11 个碳信号, 包括 1 组苯环碳信号 δ_{C} 157.9 (C-5), 150.3 (C-10), 136.3 (C-7), 115.1 (C-6), 113.1 (C-9), 111.4 (C-8); 1 个酯羰基碳信号 (δ_{C} 167.6, C-1); 2 个连氧碳信号 (δ_{C} 83.0, C-4; δ_{C} 67.5, C-3); 1 个甲氧基碳信号 (δ_{C} 55.7, -OCH₃); 1 个甲基碳信号 (δ_{C} 18.1, CH₃-11)。结合 HSQC 谱确定 H 和 C 的直接相连, 推测其为二氢异香豆素类化合物, 且与已知化合物 4-hydroxymellein 结构较为接近^[12]。 ^1H - ^1H COSY 谱显示, δ_{H} 7.68 (H-7) 与 δ_{H} 7.18 (H-6) 和 δ_{H} 7.11 (H-8) 相关, δ_{H} 3.93 (H-3) 与 δ_{H} 5.31 (H-4) 和 δ_{H} 1.04 (CH₃-11) 相关, 结合 HMBC 确定该化合物含有 C₆-C₇-C₈ 和 C₄-C₃-C₁₁ 片段。HMBC 谱图 (图 2) 中, δ_{H} 3.89 (-OCH₃) 与 δ_{C} 157.9 (C-5) 相关, 表

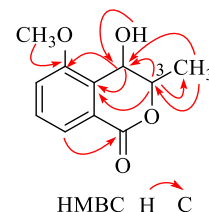


图 2 化合物 1 的主要 HMBC 相关

Fig. 2 Key HMBC correlations of compound 1

明甲氧基连接在 C-5 位上; δ_{H} 1.04 (CH₃-11) 分别与 δ_{C} 67.5 (C-3) 和 δ_{C} 83.0 (C-4) 相关, 表明甲基连接在 C-3 位上; δ_{H} 5.27 (-OH) 与 δ_{C} 83.0 (C-4) 相关, 确定羟基连接在 C-4 位上; 结合 δ_{H} 5.31 (H-4) 分别与 δ_{C} 157.9 (C-5), 113.1 (C-10), 67.5 (C-3), 18.11 (CH₃-11) 相关, δ_{H} 7.11 (H-8) 与 δ_{C} 167.6 (C-1) 相关, 确定了该化合物的平面结构为二氢异香豆素。

进一步通过计算 ECD 确定该化合物的 C-3, C-4 构型。结果显示 (图 3), 3*S*,4*R* 对应的计算 ECD 谱图与该化合物实验 ECD 谱图趋势一致, 故确定该化合物 C-3, C-4 构型分别为 *S*, *R*。经 SciFinder 检索, 该化合物为 1 个新化合物, 命名为异香豆素 F1 (isocoumarin F1)。

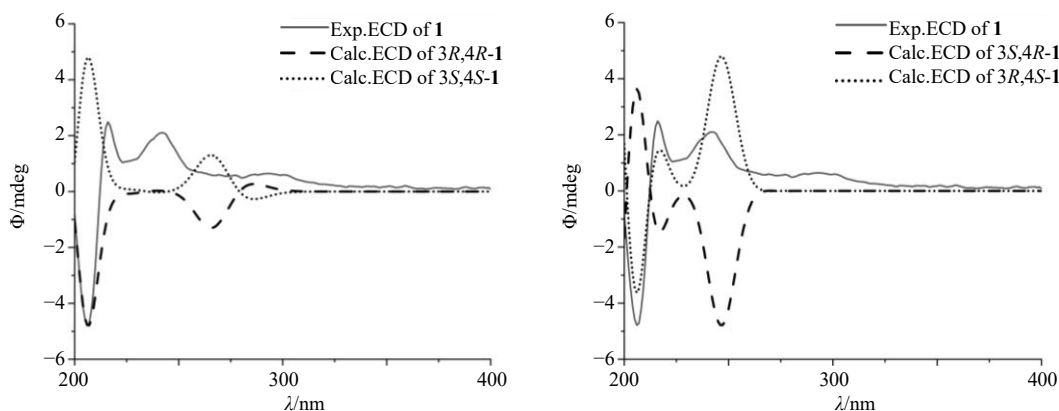


图 3 化合物 1 的实验 ECD 和计算 ECD 谱图

Fig. 3 Experimental and calculated ECD spectra of compound 1

化合物 **2**: 白色无定型粉末, ESI-MS m/z : 193 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_{10}H_{10}O_4$, 不饱和度为 6。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.58 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-7), 7.18 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2), 7.06 (1H, dd, $J = 8.2, 1.8$ Hz, H-6), 6.81 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 6.32 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-8), 3.89 (3H, s, $-OCH_3$); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 171.4 (C-9), 150.4 (C-4), 149.4 (C-3), 146.6 (C-7), 127.9 (C-1), 116.5 (C-8), 115.7 (C-5), 124.0 (C-6), 111.6 (C-2), 56.4 ($-OCH_3$)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **2** 为阿魏酸。

化合物 **3**: 白色无定型粉末, ESI-MS m/z : 195 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_{10}H_{12}O_4$, 不饱和度为 5。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.56 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-6), 7.56 (1H, s, H-2), 6.87 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-5), 5.17 (H, q, $J = 6.9$ Hz, H-8), 3.90 (3H, s, $-OCH_3$), 1.40 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, CH_3 -9); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 202.1 (C-7), 153.8 (C-3), 149.4 (C-4), 127.6 (C-1), 125.2 (C-6), 116.1 (C-5), 112.5 (C-2), 70.1 (C-8), 56.6 ($-OCH_3$), 22.30 (CH_3 -9)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **3** 为 evofolin A。

化合物 **4**: 白色无定型粉末, ESI-MS m/z : 137 $[M-H]^-$, 其分子式为 $C_7H_6O_3$, 不饱和度为 5。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.86 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2, 6), 6.81 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3, 5); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 170.8 (C-7), 163.0 (C-4), 133.0 (C-2, 6), 123.2 (C-1), 116.0 (C-3, 5)。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **4** 为对羟基苯甲酸。

化合物 **5**: 无色针状结晶 (甲醇), ESI-MS m/z : 121 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_7H_6O_2$, 不饱和度为 5。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 9.76 (1H, s, H-7), 7.78 (2H, dd, $J = 8.6, 1.6$ Hz, H-2, 6), 6.90 (2H, dd, $J = 8.6, 1.6$ Hz, H-3, 5); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 193.0 (C-7), 165.4 (C-4), 133.6 (C-2, 6), 130.4 (C-1), 117.0 (C-3, 5)。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **5** 为 4-羟基苯甲醛。

化合物 **6**: 黄色针状结晶 (甲醇), ESI-MS m/z : 197 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{11}H_{16}O_3$, 不饱和度为 4。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 5.78 (1H, s, H-3), 4.11 (1H, m, H-6), 2.46 (1H, ddd, $J = 11.7, 4.0, 2.2$ Hz, H-7 α), 2.00 (1H, ddd, $J = 13.1, 4.1, 2.3$ Hz, H-5 α), 1.59 (3H, s, CH_3 -8), 1.42 (1H, t, $J = 11.6$ Hz, H-7 β), 1.31 (3H, s, CH_3 -9), 1.28 (3H, s, CH_3 -10), 1.27 (1H, d, $J =$

9.8 Hz, H-5 β); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 183.9 (C-3a), 173.9 (C-2), 113.7 (C-3), 88.5 (C-7a), 65.2 (C-6), 50.7 (C-5), 49.4 (C-7), 36.2 (C-4), 30.3 (CH_3 -8), 25.8 (9- CH_3), 25.3 (10- CH_3)。其波谱数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **6** 为异黑麦草内酯。

化合物 **7**: 黄色针状结晶 (甲醇), ESI-MS m/z : 197 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{11}H_{16}O_3$, 不饱和度为 4。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 5.75 (1H, s, H-3), 4.22 (1H, m, H-6), 2.42 (1H, dt, $J = 13.5, 2.4$ Hz, H-5 α), 2.01 (1H, dt, $J = 14.5, 2.7$ Hz, H-7 α), 1.76 (3H, s, CH_3 -10), 1.74 (1H, dd, $J = 14.5, 3.6$ Hz, H-5 β), 1.54 (1H, dd, $J = 14.3, 3.6$ Hz, H-7 β), 1.47 (3H, s, CH_3 -8), 1.28 (3H, s, CH_3 -9); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 185.7 (C-3a), 174.4 (C-2), 113.3 (C-3), 88.9 (C-7a), 67.2 (C-6), 47.9 (C-5), 46.4 (C-7), 37.2 (C-4), 31.1 (8- CH_3), 27.4 (9- CH_3), 26.9 (CH_3 -10)。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **7** 为黑麦草内酯。

3.2 DPPH 自由基清除活性测试

DPPH 自由基清除活性测试结果表明, 在 50 $\mu\text{mol/L}$ 浓度下, 化合物 **2** 表现出较明显的 DPPH 自由基清除活性。进一步的 IC_{50} 测试结果为 (25.34 \pm 0.30) $\mu\text{mol/L}$ (表 2)。该结果提示化合物 **2** 具有体外抗氧化活性。

表 2 化合物 **2** 和 **5** 体外抗氧化作用

Table 2 *In vitro* antioxidant effects of compounds **2** and **5**

化合物	浓度/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	清除率/%	$IC_{50}/(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$
Trolox	25	75.97 \pm 0.31	12.25 \pm 0.10
2	50	66.03 \pm 2.56	25.34 \pm 0.30
5	50	4.76 \pm 1.12	—

3.3 NO 生成抑制活性评价

采用 Griess 法测试了化合物 **1**、**2** 和 **5** 对 LPS 诱导的 RAW264.7 细胞中 NO 生成的影响。以 50 $\mu\text{mol/L}$ 浓度进行初筛, 结果显示测试化合物均无显著的抑制效果 (抑制率 < 50%)。

4 讨论

本实验从三七花醋酸乙酯部分分离纯化得到 7 个非皂苷类化合物, 包括 1 个新的异香豆素, 4 个简单酚类和 2 个黑麦草内酯类化合物。其中新化合物 **1** 命名为异香豆素 F1, 化合物 **2**~**7** 均为首次从三七花中分离得到。据报道, 三七花中除主要成分皂苷外, 还含有多种非皂苷类活性成分。本研究对其中的非皂苷类成分进行分离研究, 进一步丰富了三七花的化学多样性。活性评价结果表明, 化合物 **2** 有

较强的 DPPH 自由基清除能力,与文献中通过理论计算预测阿魏酸的活性一致^[19],进一步验证了从三七花中分离得到的阿魏酸同样具有显著的抗氧化活性。本研究初步发现了三七花中的非皂苷类抗氧化物质,为其作为天然抗氧化剂的后续研发提供参考。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 殷勤红,朱艳琴,虞泓,等.三七花化学成分和药理作用的研究进展[J].光谱实验室,2011,28(3):1194-1197.
- [2] 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.
- [3] Liu J C, Wu Y H, Ma W R, *et al.* Anti-inflammatory activity of *Panax notoginseng* flower saponins quantified using LC/MS/MS [J]. *Molecules*, 2023, 28(5): 2416.
- [4] Li Y, Hei J Y, Wang B, *et al.* Unraveling the molecular mechanisms of flavonoid biosynthesis in *Panax notoginseng* flowers across planting patterns and developmental stages using integrated metabolomics and transcriptomics analyses [J]. *Sci Horti*, 2024, 335: 113362.
- [5] 周定婷,陈晓彤,张华峰,等.人参花、三七花的化学组成及多糖提取物抗氧化、抑制血糖相关酶活性的比较研究[J].特产研究,2025,44(7):1-9.
- [6] 王宁,刘聪毅,丁颖,等.杜仲雄花-三七花药对改善2型糖尿病糖脂代谢的机制研究[J].北京中医药大学学报,2025,48(10):1-16.
- [7] 李欣馨,王新欣,廖彭莹,等.三七花中1个新的多烯炔型大环内酯[J].中草药,2024,55(14):4643-4649.
- [8] 韦献雅,殷丽琴,钟成,等.DPPH 法评价抗氧化活性研究进展[J].食品科学,2014,35(9):317-322.
- [9] 俞雅茵.金桂的化学成分和生物活性研究[D].成都:四川大学,2022.
- [10] 马小龙,王宪,冯娟.一氧化氮对适应性免疫系统功能的调控及在相关疾病中的作用[J].生理科学进展,2020,51(6):415-421.
- [11] Reif D W, McCreedy S A. *N*-Nitro-*L*-arginine and *N*-monomethyl-*L*-arginine exhibit a different pattern of inactivation toward the three nitric oxide synthases [J]. *Arch Biochem Biophys*, 1995, 320(1): 170-176.
- [12] Krohn K, Kock I, Elsässer B, *et al.* Bioactive natural products from the endophytic fungus *Ascochyta* sp. from *Melilotus dentatus*-configurational assignment by solid-state CD and TDDFT calculations [J]. *Eur J Org Chem*, 2007, 2007(7): 1123-1129.
- [13] 李娜,赵斌,余娅芳,等.白花败酱抗炎作用化学成分研究[J].中药材,2008,31(1):51-53.
- [14] 余小红,李盼盼,耿圆圆,等.小远志化学成分研究[J].林产化学与工业,2017,37(1):149-154.
- [15] 孟令杰,刘百联,张英,等.地骨皮化学成分研究[J].中草药,2014,45(15):2139-2142.
- [16] 李浩华,周燕燕,陈玉婵,等.紫玉盘内生真菌节菱孢中1个新的异香豆素类化合物[J].中草药,2016,47(3):369-373.
- [17] Park K E, Kim Y A, Jung H A, *et al.* Three norisoprenoids from the brown *Alga Sargassum thunbergii* [J]. *J Korean Chem Soc*, 2004, 48(4): 394-398.
- [18] 张旋,俞桂新.黄花败酱化学成分研究[J].天然产物研究与开发,2020,32(5):783-791.
- [19] 霍志鹏,高文庆,王晴,等.阿魏酸抗氧化作用的量子化学密度泛函理论研究[J].现代药物与临床,2025,40(6):1383-1388.

[责任编辑 王文倩]