

张庆贺, 俞 萍, 张宇杰, 等. 槐角乙酸乙酯部位的化学成分研究[J]. 江苏农业科学, 2021, 49(12): 140–144.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2021.12.023

# 槐角乙酸乙酯部位的化学成分研究

张庆贺<sup>1,2</sup>, 俞 萍<sup>1</sup>, 张宇杰<sup>1</sup>, 姜虹延<sup>1</sup>, 马玉玲<sup>1</sup>, 张嘉芯<sup>1</sup>, 张 涛<sup>1</sup>, 卢 丹<sup>2</sup>

(1. 长春中医药大学药学院/吉林省人参科学研究院, 吉林长春 130117; 2. 吉林大学药学院, 吉林长春 130021)

**摘要:**为研究槐角乙酸乙酯部位的化学成分, 采用槐角粗粉 70% 乙醇提取物, 正己烷、乙酸乙酯、正丁醇分步萃取, 利用硅胶柱、Sephadex LH-20 凝胶柱、半制备高效液相等色谱技术进行分离纯化, 根据化合物的理化性质、波谱数据并结合文献报道鉴定化学物的结构。结果可知, 从槐角乙酸乙酯部位中分离得到 18 个化合物, 分别鉴定为鹰嘴豆芽素 A(1)、红车轴草素(2)、樱黄素(3)、木豆素(4)、木樨草素(5)、香叶木素(6)、3'-甲基香豌豆酚(7)、2'-羟基鹰嘴豆芽素 A(8)、杨梅素(9)、柚皮素(10)、荜花素(11)、芹菜素(12)、杨梅苷(13)、白杨素(14)、杨属苷(15)、异槲皮苷(16)、黄芩苷(17)、金丝桃苷(18)。所有化合物均为首次从槐角中分离得到, 其中化合物 7、8、9、11、15、18 为首次从槐属植物中分离得到。

**关键词:**槐角; 乙酸乙酯部位; 化学成分; 黄酮; 异黄酮

**中图分类号:** R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2021)12-0140-05

槐角为豆科植物槐(*Sophora japonica* L.)的干燥成熟果实<sup>[1]</sup>, 又名槐实、槐子、槐豆、槐连灯、九连灯、天豆、槐连豆<sup>[2]</sup>, 是我国传统中药, 也是我国卫生部首批公布的药食同源中药之一, 具有较高的食用和药用价值, 同时还具有一定观赏价值, 现代药理学表明, 槐角具有较好的抗骨质疏松、抗炎、抗氧化、抗癌和避孕等作用<sup>[3]</sup>。本课题组在前期工作中发现, 槐角乙酸乙酯和正丁醇萃取部位具有较好的促进成骨细胞增殖、分化和矿化作用, 即具有一定的防治骨质疏松的生物活性, 为进一步探究其治疗骨质疏松活性的药效物质基础, 本研究在前期研究<sup>[4]</sup>的基础上, 针对活性较好、中等极性的槐角 70% 乙醇提取物的乙酸乙酯萃取部位, 通过硅胶柱、Sephadex LH-20 凝胶柱、半制备高效液相等色谱技术进行分离纯化, 并根据化合物的理化性质、波

谱数据及结合文献报道对结构进行鉴定。本研究目的是阐明槐角抗骨质疏松作用的药效物质基础, 以期寻找抗骨质疏松作用的药物或先导化合物提供理论依据, 同时为槐角在强身健骨类保健食品领域的进一步开发利用奠定理论基础。

## 1 材料

槐角药材于 2015 年 10 月采购于河北安国中药材批发市场, 经吉林大学药学院王广树教授鉴定为植物槐(*Sophora japonica* L.)的成熟干燥果实——槐角, 标本(No. FSJ-20151012)保存于吉林大学药学院。

Bruker ARX-600 型核磁共振仪、Bruker ARX-500 型核磁共振仪(德国 Bruker 公司); Waters Xevo G2-XS Q/Tof 高分辨质谱仪、Waters Model 500 制备型高效液相色谱仪(美国 Waters 公司); ODS-C<sub>18</sub> 制备型色谱柱(250 mm × 20 mm, 5 μm, YMC); ODS C<sub>18</sub> 柱色谱填料(加拿大 Silicycle 公司); ZF-7 型手提式紫外检测灯(上海宝山顾村电光仪器厂); WRS-2A 型熔点测定仪(上海轩澄仪器有限公司); Sephadex LH-20 凝胶(瑞典 GE Health care 公司); 薄层硅胶(GF254、G); 柱色谱用硅胶(200~300 目, 青岛海洋化工有限公司); 色谱甲醇、乙腈(美国 Fisher 公司), 其他提取分离试剂均为分析纯试剂, 购自北京化工厂。

收稿日期: 2020-09-17

基金项目: 吉林省科技发展计划(编号: 20200708049YY); 吉林省中医药科技项目(编号: 2020042); 吉林省重大科技专项(编号: 20200504003YY); 2020 年长春中医药大学大学生创新创业训练计划支持项目。

作者简介: 张庆贺(1987—), 女, 吉林长春人, 博士, 讲师, 主要从事中药及天然药物化学成分与生物活性研究。E-mail: zhangqh@ccucm.edu.cn。

通信作者: 张 涛, 博士, 讲师, 主要从事中药资源方向的研究, E-mail: zhangqh@ccucm.edu.cn; 卢 丹, 博士, 教授, 主要从事中药有效成分及其生物活性的研究, E-mail: ludan@jlu.edu.cn。

## 2 提取与分离

干燥的槐角(5.0 kg)粗粉后,采用 8 倍量的 70% 乙醇在 70 ℃ 下浸提 3 次,每次 3.5 h,合并提取液,减压浓缩至无醇味,正己烷反复萃取,至萃取液无色,除去低级性脂溶性杂质,将剩余水层蒸干得槐角总黄酮粗粉(3.12 kg),过 D101 大孔树脂,采用蒸馏水洗脱至洗脱液体近无色,除去水溶液杂质,再用 70% 乙醇洗脱,洗脱 4 BV,收集洗脱液,减压回收溶剂,浓缩液加 1 倍水稀释,依次用乙酸乙酯(EtOAc)和正丁醇(*n*-BuOH)萃取,减压回收溶剂,干燥,得到乙酸乙酯萃取物 159 g。乙酸乙酯萃取部

分经硅胶柱色谱分离,氯仿-甲醇(30:1→0:1, V/V)梯度洗脱,薄层色谱检测,合并相似流分,减压回收溶剂得到 7 个流分,分别为 E1~E7。其中,E7 与正丁醇层合并处理,E1~E6 经过反复硅胶柱色谱,以二氯甲烷-甲醇、乙酸乙酯-丙酮、石油醚-乙酸乙酯溶剂系统进行梯度洗脱;反向硅胶色谱柱(ODS)以甲醇:水(42:58, V/V)洗脱;Sephadex LH-20 凝胶柱以甲醇为溶剂洗脱;半制备高效液相色谱(HPLC)以甲醇:水(55:45, V/V)等度洗脱;最后经重结晶处理得到化合物 1~18,具体分离流程见图 1。

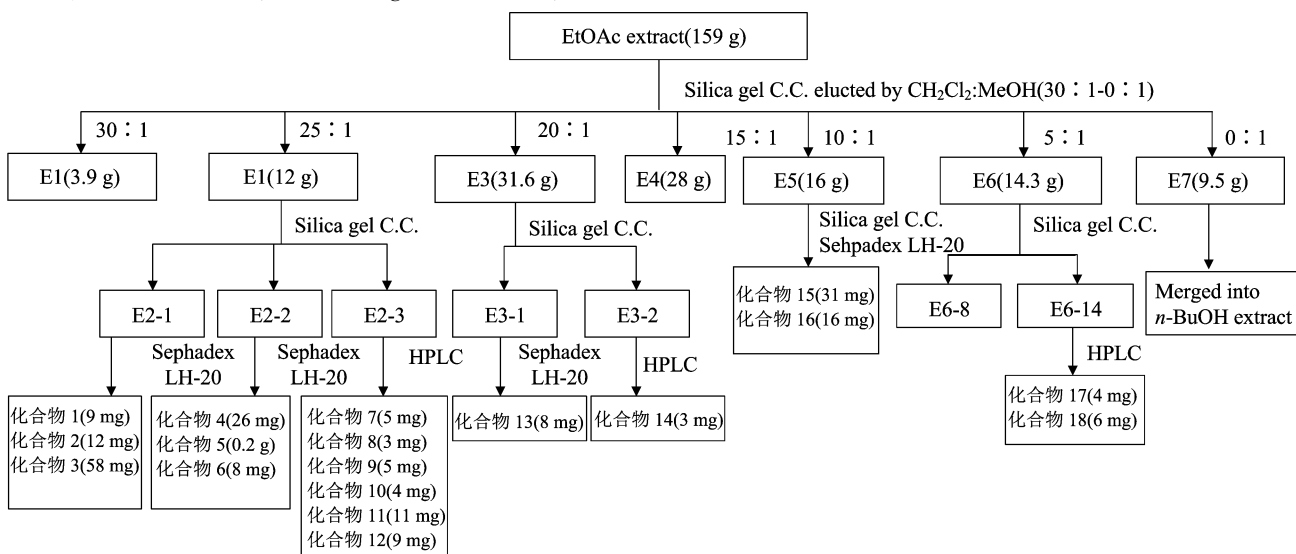


图1 槐角乙酸乙酯萃取部位化学成分分离流程

## 3 结构鉴定

化合物 1 白色粉末 (MeOH), m. p. 215 ~ 216 ℃, Molish 反应呈阴性。ESI-MS ( $m/z$ ): 283.26 [M-H]<sup>-</sup> (calcd for C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>)。<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 12.92 (1H, s, OH), 10.90 (1H, s, OH), 8.37 (1H, s, H-2), 7.50 (2H, d, *J* = 9.0 Hz, H-2', 6'), 7.00 (2H, d, *J* = 9.0 Hz, H-3', 5'), 6.39 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-6), 6.23 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-8), 3.79 (3H, s, 4'-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道的鹰嘴豆芽素 A (Biochanin A)<sup>[4]</sup> 基本一致,故鉴定该化合物为鹰嘴豆芽素 A。

化合物 2 黄色粉末 (MeOH), m. p. 270 ~ 271 ℃, Molish 反应呈阴性。ESI-MS ( $m/z$ ): 299.0530 [M-H]<sup>-</sup> (calcd for C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>)。<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 12.97 (1H, s, OH),

8.35 (1H, s, H-2), 7.14 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-2'), 6.98 (1H, dd, *J* = 8.4, 2.1 Hz, H-6'), 6.82 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5'), 6.37 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-8), 6.21 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-6), 3.79 (3H, s, 4'-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道的 3'-羟基鹰嘴豆芽素 A<sup>[5]</sup> 基本一致,因此,确定该化合物为 3'-羟基鹰嘴豆芽素 A,又名红车轴草素 (Pratensein)。

化合物 3 白色针晶 (MeOH), m. p. 241 ~ 243 ℃, Molish 反应呈阴性。ESI-MS ( $m/z$ ): 283.26 [M-H]<sup>-</sup> (calcd for C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>)。<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 12.96 (1H, s, 5-OH), 9.60 (1H, s, 4'-OH), 8.41 (1H, s, H-2), 7.39 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-2', 6'), 6.82 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-3', 5'), 6.66 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-8), 6.41 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-6), 3.86 (3H, s,

7—OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道的樱黄素 (Prunetin)<sup>[6]</sup> 基本一致,故鉴定该化合物为樱黄素。

化合物 4 白色粉末 (MeOH), m. p. 209 ~ 210 °C, Molish 反应呈阴性。ESI - MS ( $m/z$ ): 299.06 [M - H]<sup>-</sup> (calcd for C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>)。<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO - *d*<sub>6</sub>) δ: 12.99 (1H, s, OH), 9.38 (1H, s, 4'—OH), 9.30 (1H, s, 2'—OH), 8.23 (1H, s, H - 2), 6.98 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H - 6'), 6.65 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H - 8), 6.42 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H - 6), 6.38 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H - 3'), 6.27 (1H, dd, *J* = 8.4, 2.4 Hz, H - 5'), 3.87 (3H, s, 7'—OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献木豆素 (Cajanine) 数据<sup>[7]</sup> 基本一致,故鉴定该化合物为木豆素。

化合物 5 淡黄色粉末 (MeOH), m. p. 330 ~ 331 °C, Molish 反应呈阴性。Q/TOF - MS ( $m/z$ ): 285.0316 [M - H]<sup>-</sup>, (calcd for C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>)。<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO - *d*<sub>6</sub>) δ: 12.97 (1H, s, 5 - OH), 7.41 (1H, dd, *J* = 8.3, 2.3 Hz, H - 6'), 7.39 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H - 2'), 6.89 (1H, d, *J* = 8.3 Hz, H - 5'), 6.67 (1H, s, H - 3), 6.44 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H - 8), 6.19 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H - 6)。以上数据与文献报道的木樨草素 (Luteolin)<sup>[8]</sup> 基本一致,故鉴定该化合物的结构为木樨草素。

化合物 6 黄色粉末 (MeOH), m. p. 256 ~ 257 °C, Molish 反应呈阴性。Q/TOF - MS ( $m/z$ ): 299.0555 [M - H]<sup>-</sup>, (calcd for C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>)。<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO - *d*<sub>6</sub>) δ: 12.93 (1H, s, 5 - OH), 7.55 (1H, dd, *J* = 8.5, 2.3 Hz, H - 6'), 7.43 (1H, d, *J* = 2.3 Hz, H - 2'), 7.09 (1H, d, *J* = 8.6 Hz, H - 5'), 6.75 (1H, s, H - 3), 6.47 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H - 8), 6.20 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H - 6), 3.86 (3H, s, 4'—OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道的香叶木素 (Diosmetin) 数据<sup>[9]</sup> 基本一致,故确定该化合物为香叶木素。

化合物 7 黄色粉末 (MeOH), m. p. 283 ~ 284 °C, Molish 反应呈阴性。ESI - MS ( $m/z$ ): 299.26 [M - H]<sup>-</sup>, (calcd for C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>)。<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO - *d*<sub>6</sub>) δ: 12.98 (1H, s, 5 - OH), 10.78 (1H, s, 7 - OH), 9.13 (1H, s, 4'—OH), 8.33 (1H, s, H - 2), 7.10 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H - 2'), 6.95 (1H, dd, *J* = 8.4, 2.4 Hz, H - 6'), 6.80 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H - 5'), 6.36 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H - 8), 6.27 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H - 6), 3.75 (3H, s,

3'—OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道的 3' - 甲基香豌豆酚 (3' - Methylorobol)<sup>[10]</sup> 基本一致,故鉴定该化合物为 3' - 甲基香豌豆酚。

化合物 8 淡黄色粉末 (MeOH), m. p. 201 ~ 202 °C, Molish 反应呈阴性。ESI - MS ( $m/z$ ): 299.06 [M - H]<sup>-</sup> (calcd for C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>)。<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO - *d*<sub>6</sub>) δ: 12.96 (1H, s, 5 - OH), 8.30 (1H, s, H - 2), 7.81 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H - 6'), 6.66 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H - 8), 6.55 (1H, dd, *J* = 2.4, 8.4 Hz, H - 5'), 6.42 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H - 6), 6.38 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H - 3'), 3.75 (3H, s, 4'—OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道的 2' - 羟基鹰嘴豆芽素 A (Dehydroferreirin)<sup>[11]</sup> 基本一致,故鉴定该化合物为 2' - 羟基鹰嘴豆芽素 A。

化合物 9 黄色粉末 (MeOH), m. p. 354 ~ 356 °C, Molish 反应呈阴性。ESI - MS ( $m/z$ ): 317 [M - H]<sup>-</sup>, (calcd for C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub>)。<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO - *d*<sub>6</sub>) δ: 12.49 (1H, s, 5 - OH), 10.76 (1H, s, 4'—OH), 9.33 (1H, s, 3 - OH), 9.20 (2H, s, 3', 5'—OH), 8.79 (1H, s, 7 - OH), 7.24 (2H, s, H - 2', 6'), 6.36 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H - 8), 6.18 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H - 6)。以上数据与文献报道的杨梅素 (Myricetin)<sup>[12]</sup> 基本一致,故鉴定该化合物为杨梅素。

化合物 10 白色粉末 (MeOH), m. p. 250 ~ 251 °C, Molish 反应呈阴性。Q/TOF - MS ( $m/z$ ): 273.0682 [M + H]<sup>+</sup>, (calcd for C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>)。<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO) δ: 12.15 (1H, s, 5 - OH), 10.77 (1H, s, 7 - OH), 9.57 (1H, s, 4'—OH), 7.31 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H - 2', 6'), 6.79 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H - 3', 5'), 5.88 (2H, s, H - 6, H - 8), 5.44 (1H, dd, *J* = 12.6, 3.0 Hz, H - 2), 3.26 (1H, dd, *J* = 17.2, 12.6 Hz, H - 3a), 2.68 (1H, dd, *J* = 17.2, 3.0 Hz, H - 3b)。以上数据与文献报道的柚皮素 (Naringenin)<sup>[13]</sup> 基本一致,故鉴定该化合物为柚皮素。

化合物 11 黄色粉末 (MeOH), m. p. 294 ~ 295 °C, Molish 反应呈阴性。ESI - MS ( $m/z$ ): 305 [M - H]<sup>-</sup>, (calcd for C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>)。<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO - *d*<sub>6</sub>) δ: 12.96 (1H, s, 5 - OH), 10.38 (1H, s, 4'—OH), 7.96 (2H, d, *J* = 8.2 Hz, H - 2', 6'), 6.93 (2H, d, *J* = 8.6 Hz, H - 3', 5'), 6.85 (1H, s, H - 8), 6.77 (1H, s, H - 6), 6.38

(1H, s, H-3), 3.87 (3H, s, 7-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道的芫花素 (Genkwanin)<sup>[14]</sup> 基本一致, 故鉴定该化合物为芫花素。

化合物 12 淡黄色针晶 (MeOH), m. p. 346 ~ 347 °C, Molish 反应呈阴性。Q/TOF-MS (*m/z*): 269.0388 [M-H]<sup>-</sup>, (calcd for C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)。<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 12.96 (1H, s, 5-OH), 10.82 (1H, s, 7-OH), 10.34 (1H, s, 4'-OH), 7.93 (2H, d, *J*=8.8 Hz, H-2', 6'), 6.92 (2H, d, *J*=8.8 Hz, H-3', 5'), 6.78 (1H, s, H-3), 6.48 (1H, d, *J*=2.1 Hz, H-8), 6.19 (1H, d, *J*=2.1 Hz, H-6)。以上数据与文献报道的芹菜素 (Apigenin)<sup>[15]</sup> 基本一致, 故鉴定该化合物为芹菜素, 为首次从本植物中获得的化合物。

化合物 13 黄色粉末 (MeOH), m. p. 197 ~ 199 °C, Molish 反应呈阳性。ESI-MS (*m/z*): 463 [M-H]<sup>-</sup>, (calcd for C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>12</sub>)。<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 12.68 (1H, s, 5-OH), 10.85 (1H, s, 4'-OH), 9.25 (2H, s, 3', 5'-OH), 8.86 (1H, s, 7-OH), 6.88 (2H, s, H-2', 6'), 6.36 (1H, d, *J*=1.8 Hz, H-8), 6.20 (1H, d, *J*=1.8 Hz, H-6), 5.19 (1H, s, Rha-H-1''), 0.84 (3H, d, *J*=6.3 Hz, Rha-CH<sub>3</sub>), 3.56 ~ 3.14 (m, other sugar protons)。以上数据与文献报道的杨梅苷 (Myricitrin)<sup>[12]</sup> 基本一致, 故鉴定该化合物为杨梅苷。

化合物 14 黄色粉末 (Acetone), m. p. 284 ~ 285 °C, Molish 反应呈阴性。ESI-MS (*m/z*): 253 [M-H]<sup>-</sup>, (calcd for C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>)。<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 12.83 (1H, s, 5-OH), 10.91 (1H, s, 7-OH), 8.08 (2H, d, *J*=7.3 Hz, H-2', 6'), 7.64 ~ 7.56 (3H, m, H-3', 4', 5'), 6.53 (1H, d, *J*=2.1 Hz, H-8), 6.98 (1H, s, H-3), 6.23 (1H, d, *J*=2.1 Hz, H-6)。以上数据与文献报道的白杨素 (Chrysin)<sup>[13]</sup> 基本一致, 故鉴定该化合物为白杨素。

化合物 15 黄色粉末 (MeOH), m. p. 267 ~ 269 °C, Molish 反应呈阳性。Q/TOF-MS (*m/z*): 447.0772 [M-H]<sup>-</sup>, (calcd for C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>11</sub>)。<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 12.42 (1H, s, 5-OH), 8.07 (2H, d, *J*=8.9 Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d, *J*=8.4 Hz, H-3', 5'), 6.80 (1H, d, *J*=2.1 Hz, H-8), 6.46 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-6), 5.07 (1H, d,

*J*=7.5 Hz, H-1''), 3.20 ~ 3.72 (m, other sugar protons)。DEPTQSP (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 147.58 (C-2), 136.34 (C-3), 176.12 (C-4), 160.78 (C-5), 98.34 (C-6), 162.05 (C-7), 93.63 (C-8), 155.81 (C-9), 103.17 (C-10), 121.99 (C-1'), 129.22 (C-2', 6'), 116.18 (C-3', 5'), 159.44 (C-4'), 100.00 (C-1''), 73.24 (C-2''), 77.19 (C-3''), 69.71 (C-4''), 76.67 (C-5''), 60.69 (C-6'')。以上数据与文献报道的山柰酚-7-O-β-D-葡萄糖苷 (Kaempferol-7-O-β-D-glucoside)<sup>[14]</sup> 基本一致, 故鉴定该化合物为山柰酚-7-O-β-D-葡萄糖苷, 即杨属苷 (Populnin)。

化合物 16 黄色粉末 (MeOH), m. p. 229 ~ 231 °C, Molish 反应呈阳性。Q/TOF-MS (*m/z*): 463.0726 [M-H]<sup>-</sup>, (calcd for C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>12</sub>)。<sup>13</sup>C NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 179.52 (C-4), 166.00 (C-5), 163.06 (C-7), 159.05 (C-2), 158.48 (C-9), 149.85 (C-4'), 145.91 (C-3'), 135.63 (C-3), 123.20 (C-1'), 123.09 (C-6'), 117.57 (C-5'), 116.01 (C-2'), 105.71 (C-10), 104.33 (Glc-C-1''), 99.89 (C-6), 94.71 (C-8), 78.39 (Glc-C-4''), 78.12 (Glc-C-3''), 75.73 (Glc-C-2''), 71.23 (Glc-C-4''), 62.57 (Glc-C-6'')。以上数据与文献报道的异槲皮苷 (Isoquercitrin)<sup>[15]</sup> 基本一致, 故鉴定该化合物为异槲皮苷。

化合物 17 淡黄色针晶 (MeOH), m. p. 226 ~ 227 °C, Molish 反应呈阳性。ESI-MS (*m/z*): 445 [M-H]<sup>-</sup>, (calcd for C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>O<sub>11</sub>)。<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 12.59 (1H, s, 5-OH), 8.66 (1H, s, 6-OH), 8.08 (2H, d, *J*=7.0 Hz, H-2', 6'), 7.65 ~ 7.58 (3H, m, H-3', 4', 5'), 7.05 (1H, s, H-8), 7.01 (1H, s, H-3), 5.28 ~ 5.49 (3H, m, 2'', 3'', 4''-OH), 5.24 (1H, d, *J*=7.6 Hz, H-1''), 4.06 (1H, d, *J*=9.7 Hz, H-5''), 3.46 ~ 3.34 (3H, m, H-2'', 3'', 4'')。DEPTQSP (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 182.54 (C-4), 170.01 (C-6''), 163.53 (C-2), 151.27 (C-7), 149.19 (C-5), 146.77 (C-9), 2.04 (C-6), 0.84 (C-1'), 0.60 (C-4'), 129.16 (C-3', 5'), 126.37 (C-2', 6'), 106.12 (C-10), 104.76 (C-3), 99.92 (C-1''), 93.72 (C-8), 75.48 (C-5''), 75.23 (C-3''),

72.79 (C-2''), 71.29 (C-4'')。以上数据与文献报道的黄芩苷(Baicalin)<sup>[16]</sup>基本一致,故鉴定该化合物为黄芩苷。

化合物 18 黄色粉末 (MeOH); m. p. 227 ~ 229 °C, Molish 反应呈阳性。Q/TOF-MS ( $m/z$ ): 463.0682  $[M-H]^-$ , (calcd for  $C_{21}H_{20}O_{12}$ )。<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 12.63 (1H, s, 5-OH), 10.85 (1H, s, 7-OH), 9.71 (1H, s, 4'-OH), 9.14 (1H, s, 3'-OH), 7.67 (1H, dd,  $J=8.4$ , 2.1 Hz, H-6'), 7.52 (1H, d,  $J=2.1$  Hz, H-2'), 6.81 (1H, d,  $J=8.4$  Hz, H-5'), 6.40 (1H, d,  $J=2.1$  Hz, H-8), 6.20 (1H, d,  $J=2.1$  Hz, H-6), 5.38 (1H, d,  $J=7.8$  Hz, Glc-H-1''), 3.66~3.27 (6H, m, Glc-H-2''-6'')。DEPTQSP (150 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 177.47 (C-4), 164.09 (C-7), 161.21 (C-5), 156.27 (C-9), 156.21 (C-2), 148.44 (C-4'), 144.81 (C-3'), 133.46 (C-3), 121.99 (C-1'), 121.07 (C-6'), 115.91 (C-5'), 115.15 (C-2'), 103.90 (C-10), 101.76 (Glc-C-1''), 98.63 (C-6), 93.47 (C-8), 75.83 (Glc-C-5''), 73.16 (Glc-C-3''), 71.18 (Glc-C-2''), 67.90 (Glc-C-4''), 60.12 (Glc-C-6'')。以上数据与文献报道的金丝桃苷(Hyperoside)<sup>[17]</sup>基本一致,故鉴定该化合物为金丝桃苷。

#### 4 讨论

本研究对槐角 70% 乙醇提取物的乙酸乙酯萃取部位的化学成分进行了系统的分离与鉴定,共鉴定出 18 个化合物,分别为鹰嘴豆芽素 A (化合物 1)、红车轴草素 (化合物 2)、樱黄素 (化合物 3)、木豆素 (化合物 4)、木樨草素 (化合物 5)、香叶木素 (化合物 6)、3'-甲基香豌豆酚 (化合物 7)、2'-羟基鹰嘴豆芽素 A (化合物 8)、杨梅素 (化合物 9)、柚皮素 (化合物 10)、荜花素 (化合物 11)、芹菜素 (化合物 12)、杨梅苷 (化合物 13)、白杨素 (化合物 14)、杨属苷 (化合物 15)、异槲皮苷 (化合物 16)、黄芩苷 (化合物 17)、金丝桃苷 (化合物 18),其中所有化合物均为首次从槐角中分离得到,化合物 7、8、9、11、15、18 为首次从槐属植物中分离得到。本研究在很大程度上丰富了槐角及槐属植物的化学成分,为槐角抗骨质疏松的药效物质基础提供了化学依据。

但由于部分化合物最终得到的含量较低,不足以支撑考察其对成骨细胞的生物活性,尚需对含量进行进一步的积累后验证其生物活性。

#### 参考文献:

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[M]. 北京:中国医药科技出版社,2020:375.
- [2] 付允,李小清,张庆贺,等. 槐角有效成分的研究进展[J]. 特产研究,2018,40(4):95-97.
- [3] 张庆贺,柏金辰,孙冰雪,等. 槐角化学成分及其抗骨质疏松作用研究[J]. 天然产物研究与开发,2017,29(9):1517-1522.
- [4] 冯洁,向诚,梁鸿,等. 丰城鸡血藤异黄酮类成分的研究[J]. 中国中药杂志,2007,32(4):321-322.
- [5] Han L F, Zhao J, Zhang Y, et al. Chemical constituents from dried aerial parts of *eclipta prostrata*[J]. Chinese Herbal Medicines, 2013, 5(4):313-316.
- [6] 孙晓东,房士明,臧小单,等. 昌都锦鸡儿异黄酮类成分及其抑制 NO 生成活性[J]. 中国中药杂志,2015,40(16):3220-3223.
- [7] 黄振元,黄波,肖朝江,等. 异长齿黄芩化学成分研究(II)[J]. 时珍国医国药,2014,25(2):286-287.
- [8] 时圣明,张东方. 穿心莲化学成分的研究(II)[J]. 中草药,2014(2):164-169.
- [9] 左爱学,孙赞,钱绍祥,等. 花生壳化学成分研究[J]. 中药材, 2015,38(2):302-304.
- [10] 李帅霖,孙琳,富艳彬,等. 蔓性千斤拔的化学成分研究[J]. 中国药物化学杂志,2017,27(6):462-465.
- [11] Ying W, Wang G C. Chemical constituents from roots of *milletia speciosa*[J]. Chinese Traditional & Herbal Drugs, 2008, 39(7): 972-975.
- [12] 何桂霞,裴刚,周天达,等. 瑶族藤茶中杨梅素的分离与结构鉴定[J]. 中国民族医药杂志,2000,6(1):40-41.
- [13] 周学明,刘洪新,陈寿,等. 桃金娘叶的化学成分研究[J]. 中草药,2016,47(15):2614-2620.
- [14] 王宏伟,尹志峰,李洪波,等. 黄芩茎叶中的化学成分[J]. 中国实验方剂学杂志,2016,22(22):41-44.
- [15] 牛生吏. 大苞藤黄的化学成分及其抗肿瘤活性研究[D]. 沈阳:沈阳药科大学,2012.
- [16] 文景兵,张庆文,殷志琦,等. 木蝴蝶种子中黄酮类化学成分研究[J]. 中国药学杂志,2011,46(3):170-173.
- [17] 许婧,李锐,张鹏,等. 金刚藤的黄酮类化学成分[J]. 沈阳药科大学学报,2004,21(6):424-425,433.
- [18] 苏聪,杨万青,蒋丹,等. 地桃花中黄酮类成分研究[J]. 中草药,2015,46(14):2034-2039.
- [19] 李云霞,索全伶,贺文智,等. 黄芩中黄芩苷的分离与结构表征[J]. 中成药,2007,29(11):1648-1651.
- [20] 高颖,韩力,孙亮,等. 长柱金丝桃的化学成分[J]. 中国天然药物,2007,5(6):413-416.