

成分研究[J]. 生物化工, 2023, 9(3): 41-44; 50.

[28] 何芷芸, 石松云, 魏雪娇, 等. 地枇杷的化学成分及抗氧化活性研究[J]. 天然产物研究与开发, 2022, 34(5): 810-817.

[29] 肖春荣, 黄伟明, 陈芳有, 等. 单叶蔓荆果实的化学成分研究[J]. 中药材, 2022, 45(1): 96-100.

[30] Yu L L, Liu J C, Yu L Q, *et al.* Chemical constituents of seed oil leavings of *Xanthoceras sorbifolia*[J]. *Chem Nat Compd*, 2018, 54(4): 769-771.

[31] 郭跃跃, 杜站宇, 宋兴超, 等. 酪氨酸酶转运对黑色素生成影响研究进展[J]. 动物医学进展, 2017, 38(3): 110-114.

[32] 李晓雯, 王春丽. 金露梅在酪氨酸酶催化中的抑制机理[J]. 中成药, 2020, 42(6): 1585-1588.

[33] Fan M H, Zhang G W, Hu X, *et al.* Quercetin as a tyrosinase inhibitor: Inhibitory activity, conformational change and mechanism[J]. *Food Res Int*, 2017, 100: 226-233.

降香黄檀心材二氯甲烷部位化学成分研究

徐维欣^{1,2}, 朱 清^{1,2}, 戴 兴^{1,2}, 陈兰英^{2,3}, 刘荣华^{1,2*}
(1. 江西中医药大学药学院, 江西 南昌 330004; 2. 江西中医药大学中药药效物质基础江西省重点实验室, 江西 南昌 330004; 3. 中药固体制剂制造技术国家工程研究中心, 江西 南昌 330006)

摘要: **目的** 研究降香黄檀心材二氯甲烷部位化学成分。**方法** 采用硅胶、Sephadex LH-20、薄层色谱及半制备 HPLC 进行分离纯化, 根据理化性质及波谱数据鉴定所得化合物的结构。**结果** 从中分离得到 24 个化合物, 分别鉴定为 7, 2'-dihydroxy-4'-methoxy-isoflavanol (1)、vanillin (2)、2, 2'-oxybis (1, 4-di-tert-butylbenzene) (3)、7-hydroxy-6-methoxyflavone (4)、sativan (5)、5-hydroxy-4', 7-dimethoxyisoflavone (6)、2-hydroxy-4, 4'-dimethoxychalcone (7)、7, 2', 3', 4'-tetramethoxydihydroisoflavone (8)、2, 4, 2'-trihydroxy-4'-methoxybenzil (9)、ethyl-3-hydroxy-3-phenyl-2-propenoat (10)、6, 7-dimethoxy-2, 3-dihydrochromene-4-one (11)、sophorophenolone (12)、apocynin (13)、ethyl-2, 4-dihydroxybenzoate (14)、ethylparaben (15)、methyl-2, 4-dihydroxybenzoate (16)、5, 7-dihydroxy-6-methoxyflavanone (17)、7-hydroxyflavanone (18)、mimosifoliol (19)、7-hydroxy-4'-methoxyisoflavane (20)、virolane (21)、5-hydroxy-7-methoxychromone (22)、3-hydroxyl-5-methoxy-stilbene (23)、2', 4'-dihydroxydihydrochalcone (24)。**结论** 化合物 8 为新天然产物, 2~6、15、17~18 为首次从该植物中分离得到, 7、9~14、16、20~24 为首次从黄檀属植物中分离得到。**关键词:** 降香黄檀; 心材; 二氯甲烷部位; 化学成分; 分离鉴定
中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-1528(2025)10-3297-09
doi:10.3969/j.issn.1001-1528.2025.10.019

Chemical constituents from dichloromethane fraction of *Dalbergia odorifera* heartwood

XU Wei-xin^{1,2}, ZHU Qing^{1,2}, DAI Xing^{1,2}, CHEN Lan-ying^{2,3}, LIU Rong-hua^{1,2*}
(1. School of Pharmacy, Jiangxi University of Chinese Medicine, Nanchang 330004, China; 2. Jiangxi Provincial Key Laboratory for Effective Material Basis of Traditional Chinese Medicine, Jiangxi University of Chinese Medicine, Nanchang 330004, China; 3. National Pharmaceutical Engineering Center for Solid Preparation of Chinese Herbal Medicine, Nanchang 330006, China)

ABSTRACT: AIM To study the chemical constituents from dichloromethane fraction of *Dalbergia odorifera* T. Chen heartwood. **METHODS** Separation and purification were performed using silica gel, Sephadex LH-20, thin-layer chromatography, and semi-preparative HPLC, then the structures of obtained compounds were identified by physicochemical properties and spectral data. **RESULTS** Twenty-four compounds were isolated and identified as 7, 2'-dihydroxy-4'-methoxy-isoflavanol (1), vanillin (2), 2, 2'-oxybis- (1, 4-di-tert-butylbenzene) (3),

收稿日期: 2025-03-21
基金项目: 国家自然科学基金项目 (82160732); 江西省自然科学基金重点项目 (20224ACB206043)
作者简介: 徐维欣 (1999—), 男, 硕士生, 研究方向为中药药效物质基础。E-mail: 3118291717@qq.com
* 通信作者: 刘荣华 (1964—), 男, 博士, 教授, 研究方向为中药药效物质基础及其质量评价。E-mail: rhliu@163.com

7-hydroxy-6-methoxyflavone (4), sativan (5), 5-hydroxy-4', 7-dimethoxyisoflavone (6), 2-hydroxy-4, 4'-dimethoxychalcone (7), 7, 2', 3', 4'-tetramethoxydihydroisoflavone (8), 2, 4, 2'-trihydroxy-4'-methoxybenzil (9), ethyl-3-hydroxy-3-phenyl-2-propenoate (10), 6, 7-dimethoxy-2, 3-dihydr-ochromen-4-one (11), sophorophenolone (12), apocynin (13), ethyl-2, 4-dihydroxybenzoate (14), ethylparaben (15), methyl-2, 4-dihydroxybenzoate (16), 5, 7-dihydroxy-6-methoxyflavanone (17), 7-hydroxyflavanone (18), mimosifoliol (19), 7-hydroxy-4'-methoxyisoflavane (20), virolane (21), 5-hydroxy-7-methoxychromone (22), 3-hydroxyl-5-methoxy-stilbene (23), 2', 4'-dihydroxydihydrochalcone (24). **CONCLUSION** Compound 8 is new natural product, 2-6, 15, 17-18 are isolated from this plant for the first time, 7, 9-14, 16, 20-24 are first isolated from genus *Dalbergia*.

KEY WORDS: *Dalbergia odorifera* T. Chen; heartwood; dichloromethane fraction; chemical constituents; isolation and identification

降香为豆科黄檀属植物降香黄檀 *Dalbergia odorifera* T. Chen 树干、根的干燥心材^[1]，主要分布在海南岛西部、南部山林中^[2]，由于其优越的品质与独特的木香味，被广泛应用于制作家具、雕刻工艺品等^[3]。降香性温，味辛，归肝、心、脾经，具有化瘀止痛、理气活血功效，临床上常用于治疗冠心病、心绞痛等^[4-5]，主要成分为黄酮类和挥发油类，具有抗心肌缺血、抗氧化、抗炎、抗肿瘤等多种药理作用^[6]。由于降香黄檀心材较长的生长周期和长期不合理的开发利用，导致其天然资源急剧减少^[7]，市场上存在伪品、掺假品、正品质量差等现象，严重影响用药。为了使降香黄檀得到合理的开发利用，并保证临床用药的安全性，本实验对该植物心材二氯甲烷部位化学成分进行分离鉴定，以期为其药效物质基础挖掘、质量控制体系构建提供科学依据。

1 材料

1.1 药材 降香黄檀心材于 2019 年购自海南儋州，经江西中医药大学中药鉴定教研室付小梅教授鉴定为正品，凭证标本（编号 201908）保存于江西中医药大学药学院实验标本室。

1.2 试剂 氘代氯仿、氘代丙酮、氘代二甲基亚砜（美国 Cambridge Isotope Laboratories 公司）；甲醇、二氯甲烷、石油醚、乙酸乙酯（分析纯，西陇科学股份有限公司）；丙酮（分析纯，成都科隆化学有限公司）；超纯水（杭州娃哈哈集团有限公司）。

1.3 仪器 Avance III HD 600 MHz 核磁共振波谱仪（德国 Bruker 公司）；Waters e2695 高效液相色谱仪、Waters 515 制备液相色谱仪、Waters e2489 双波长检测器（美国 Waters 公司）；Triple ESI 5600+ 高分辨飞行时间质谱联用仪（美国 AB SCIEX 公司）；超声波清洗机（宁波新芝生物科技

股份有限公司）；N-1300V-WB 旋转蒸发仪（东京理化器械株式会社）。薄层层析硅胶板 GF-254、柱层析硅胶粉（青岛海洋化工有限公司）；十八烷基硅烷键合硅胶（日本 YMC 株式会社）；ChromCore 120 C₁₈制备液相色谱柱（10 mm×250 mm，5 μm）[纳谱分析技术（苏州）有限公司]；葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20（美国 GE Healthcare 公司）。

2 提取与分离

取干燥降香黄檀心材 25.0 kg，粉碎，加入 10 倍量水，采用大型挥发油提取设备提取，过滤，得到挥发油部位 137.59 g，滤渣加 75% 乙醇，加热回流提取 3 次，前 2 次各提取 2 h，第 3 次提取 1 h，过滤，收集 3 次滤液，与水提液合并，减压浓缩，得到浸膏 7.2 kg。取 6.5 kg，适量溶剂溶解，100~200 目硅胶拌样，烘干，5 倍量 100~200 目硅胶湿法装柱，上样，依次用石油醚、二氯甲烷、乙酸乙酯、甲醇进行洗脱，分别得到石油醚部位（52.33 g）、二氯甲烷部位（877.22 g）、乙酸乙酯部位（3.7 kg）及甲醇部位（679.0 g）。二氯甲烷部位浸膏（827.27 g）经 100~200 目硅胶柱（流动相石油醚-乙酸乙酯，100 : 1~0 : 1）分离，得到 Fr. A1~Fr. A6、Fr. B1~B6、Fr. C1~C3、Fr. D1~D3、Fr. E。本实验半制备 HPLC 的体积流量均为 3 mL/min，检测波长均为 210、254 nm；经 Sephadex LH-20 分离，流动相均采用二氯甲烷-甲醇（1 : 1）；经中压 ODS 柱分离，流动相均采用甲醇-水（10 : 90~100 : 0）。

Fr. B3（22.65 g）经 200~300 目硅胶柱（流动相石油醚-乙酸乙酯，100 : 1~0 : 1）分离，得到 Fr. B3A1~Fr. B3A5、Fr. B3B1~Fr. B3B5。Fr. B3A4（5.62 g）经 300~400 目硅胶柱（流动相石油醚-丙酮，20 : 1~0 : 1）分离，得到

Fr. B3A4A1~Fr. B3A4A5, Fr. B3A4A2 (354.3 mg) 经 Sephadex LH-20 等度洗脱, 得到 Fr. B3A4A2N1~Fr. B3A4A2N5, Fr. B3A4A2N1 (13.5 mg) 经半制备 HPLC (流动相乙腈-水, 57:43) 分离, 得到化合物 **10** (1.6 mg, $t_R = 21$ min)。Fr. B3A4A3 (246.5 mg) 经 Sephadex LH-20 分离, 得到化合物 **6** (12.5 mg)。Fr. B3A5 (1.22 g) 经 Sephadex LH-20 分离, 得到 Fr. B3A5N1~Fr. B3A5N9, Fr. B3A5N2 (17.5 mg) 经半制备 HPLC (流动相乙腈-水, 57:43) 分离, 得到化合物 **14** (2.6 mg, $t_R = 16$ min)、**16** (4.3 mg, $t_R = 24$ min)。

Fr. B4 (35.55 g) 经 200~300 目硅胶柱 (流动相石油醚-乙酸乙酯, 80:1~0:1) 分离, 得到 Fr. B4A1~Fr. B4A5、Fr. B4B1~Fr. B4B4。Fr. B4A1 (462.3 mg) 经重结晶, 得到化合物 **3** (193.8 mg)。Fr. B4B1 (6.78 g) 经中压 ODS 柱分离, 得到 Fr. B4B1O1~Fr. B4B1O8, Fr. B4B1O1 (2.88 g) 经 300~400 目硅胶柱 (石油醚-丙酮, 20:1~0:1) 分离, 得到 Fr. B4B1O1G1~Fr. B4B1O1G6, Fr. B4B1O1G3 (463.3 mg) 经 Sephadex LH-20 分离, 得到化合物 **15** (6.3 mg)、**22** (1.6 mg); Fr. B4B1O3 (677.3 mg) 经半制备 HPLC (流动相乙腈-水, 59:41) 分离, 得到化合物 **20** (1.5 mg, $t_R = 12$ min)、**21** (2.6 mg, $t_R = 19$ min)、**23** (1.6 mg, $t_R = 24$ min)、**24** (1.9 mg, $t_R = 28$ min)。Fr. B4B4 (5.39 g) 经 300~400 目硅胶柱 (流动相石油醚-丙酮, 20:1~0:1) 分离, 得到 Fr. B4B4A1~Fr. B4B4A5, Fr. B4B4A3 (362 mg) 经 Sephadex LH-20 分离, 得到 Fr. B4B4A3N1~Fr. B4B4A3N6, Fr. B4B4A3N3 (14.3 mg) 经半制备 HPLC (流动相乙腈-水, 59:41) 分离, 得到化合物 **17** (1.5 mg, $t_R = 16$ min)。

Fr. B5 (93.3 g) 经 200~300 目硅胶柱 (流动相石油醚-乙酸乙酯, 50:1~0:1) 分离, 得到 Fr. B5A1~Fr. B5A5、Fr. B5B1~Fr. B5B5、Fr. B5C1~Fr. B5C3。Fr. B5A4 (1.89 g) 经 300~400 目硅胶柱 (流动相石油醚-二氯甲烷, 9:1~0:1) 分离, 得到化合物 **2** (26.9 mg)。Fr. B5B2 (13.89 g) 经 200~300 目硅胶柱 (流动相石油醚-丙酮, 20:1~0:1) 分离, 得到 Fr. B5B2A1~Fr. B5B2A5、Fr. B5B2B1~Fr. B5B2B5, Fr. B5B2B3 (2.93 g) 经中压 ODS 柱 (流动相甲醇-水, 10:90~100:0) 分离, 得到 Fr. B5B2B3O1~Fr. B5B2B3O9, Fr. B5B2B3O4 (594.6 mg) 经 Sephadex LH-20

分离, 得到 Fr. B5A2B3N1~Fr. B5A2B3N9, Fr. B5A2B3N2 (54.0 mg) 经半制备 HPLC (流动相乙腈-水, 57:43) 分离, 得到化合物 **5** (7.9 mg, $t_R = 23$ min)。Fr. B5B3 (6.93 g) 经中压 ODS 柱分离, 得到 Fr. B5B3O1~Fr. B5B3O11, Fr. B5B3O4 (14.1 mg) 经半制备 HPLC (流动相乙腈-水, 42:58) 分离, 得到化合物 **1** (1.6 mg, $t_R = 26$ min)。

Fr. B6 (36 g) 经 200~300 目硅胶柱 (流动相石油醚-乙酸乙酯, 30:1~0:1) 分离, 得到 Fr. B6A1~Fr. B6A5、Fr. B6B1~Fr. B6B5、Fr. B6C1~Fr. B6C5。Fr. B6B3 (4.39 g) 经 200~300 目硅胶柱 (流动相石油醚-丙酮, 20:1~0:1) 分离, 得到 Fr. B6B3A1~Fr. B5B2A5, Fr. B6B3A3 (946.6 mg) 经 300~400 目硅胶柱 (流动相石油醚-二氯甲烷, 9:1~0:1) 分离, 得到 Fr. B6B3A3G1~Fr. B6B3A3G6, Fr. B6B3A3G2 (66.7 mg) 经半制备 HPLC (流动相乙腈-水, 23:77) 分离, 得到化合物 **13** (5.7 mg, $t_R = 26$ min); Fr. B6B3A3G3 (212.2 mg) 经 Sephadex LH-20 分离, 得到化合物 **19** (34.2 mg)。Fr. B6C1 (5.79 g) 经 200~300 目硅胶柱 (流动相石油醚-丙酮, 20:1~0:1) 分离, 得到 Fr. B6C1A1~Fr. B6C1A5、Fr. B6C1B1~Fr. B6C1B2, Fr. B6C1A4 (1.27 g) 经 300~400 目硅胶柱 (流动相石油醚-二氯甲烷, 9:1~0:1) 分离, 得到 Fr. B6C1A4G1~Fr. B6C1A4G6, Fr. B6C1A4G4 (175.2 mg) 经 Sephadex LH-20 分离, 得到 Fr. B6C1A4G4N1~Fr. B6C1A4G4N7, Fr. B6C1A4G4N5 (21.7 mg) 经半制备 HPLC (流动相乙腈-水, 59:41) 分离, 得到化合物 **8** (9.9 mg, $t_R = 32$ min)。Fr. B6C3 (2.88 g) 经 200~300 目硅胶柱 (流动相石油醚-丙酮, 20:1~0:1) 分离, 得到 Fr. B6C3A1~Fr. B6C3A5、Fr. B6C3B1~Fr. B6C3B5、Fr. B6C3C1, Fr. B6C1A3 (358.2 mg) 经 Sephadex LH-20 分离, 得到 Fr. B6C3A3N1~Fr. B6C3A3N7, Fr. B6C3A3N4 (33.7 mg) 经半制备 HPLC (流动相乙腈-水, 62:38) 分离, 得到化合物 **11** (14.1 mg, $t_R = 33$ min)。Fr. B6C3B1 (866.3 mg) 经 300~400 目硅胶柱 (流动相石油醚-二氯甲烷, 9:1~0:1) 分离, 得到 Fr. B6C3B1G1~Fr. B6C3B1G11, Fr. B6C3B1G8 (96.6 mg) 经 Sephadex LH-20 分离, 得到 Fr. B6C3B1G8N1~Fr. B6C3B1G8N8, Fr. B6C3B1G8N7 (15.7 mg) 经半制备 HPLC (流动相乙腈-水, 59:41) 分离, 得到化合物 **12** (1.4 mg,

$t_R = 12 \text{ min}$)。

Fr. C1 (15.96 g) 经 200 ~ 300 目硅胶柱 (流动相石油醚-乙酸乙酯, 30 : 1 ~ 0 : 1) 分离, 得到 Fr. C1A1 ~ Fr. C1A5、Fr. C1B1 ~ Fr. C1B5、Fr. C1C1 ~ Fr. C1C5、Fr. C1D1。Fr. C1B2 (1.45 g) 经 300 ~ 400 目硅胶柱 (流动相石油醚-二氯甲烷, 9 : 1 ~ 0 : 1) 分离, 得到 Fr. C1B2A1 ~ Fr. C1B2A5、Fr. C1B2B1 ~ Fr. C1B2B4, Fr. C1B2B1 (469.3 mg) 经半制备 HPLC (流动相乙腈-水, 56 : 44) 分离, 得到化合物 **9** (1.8 mg, $t_R = 16 \text{ min}$)。Fr. C1C4 (2.23 g) 经 300 ~ 400 目硅胶柱 (流动相石油醚-二氯甲烷, 9 : 1 ~ 0 : 1) 分离, 得到 Fr. C1C4A1 ~ Fr. C1C4A7, Fr. C1C4A5 (436.3 mg) 经 Sephadex LH-20 分离, 得到 Fr. C1C4A5N1 ~ Fr. C1C4A5N9, Fr. C1C4A5N7 经半制备 HPLC (流动相乙腈-水, 60 : 40) 分离, 得到化合物 **18** (2.0 mg, $t_R = 18 \text{ min}$)。

Fr. C2 (49.16 g) 经 200 ~ 300 目硅胶柱 (流动相石油醚-乙酸乙酯, 30 : 1 ~ 0 : 1) 分离, 得到 Fr. C2A1 ~ Fr. C2A5、Fr. C2B1 ~ Fr. C2B5、Fr. C2C1 ~ Fr. C2C5、Fr. C2D1 ~ C2D5。Fr. C2B3 (2.45 g) 经 300 ~ 400 目硅胶柱 (流动相石油醚-二氯甲烷, 9 : 1 ~ 0 : 1) 分离, 得到 Fr. C2B3A1 ~ Fr. C2B3A5、Fr. C2B3B1, Fr. C2B3A2 (12.3 mg) 经 Sephadex LH-20 分离, 得到化合物 **7** (2.6 mg)。

Fr. C3 (34.81 g) 经 200 ~ 300 目硅胶柱 (流动相石油醚-乙酸乙酯, 30 : 1 ~ 0 : 1) 分离, 得到 Fr. C3A1 ~ Fr. C3A5、Fr. C3B1 ~ Fr. C3B5、Fr. C3C1 ~ Fr. C3C3。Fr. C3B1 (735.2 mg) 经 Sephadex LH-20 分离, 得到 Fr. C3B1N1 ~ Fr. C3B1N6, Fr. C3B1N5 (22.6 mg) 经半制备 HPLC (流动相乙腈-水, 55 : 45) 分离, 得到化合物 **4** (7.4 mg, $t_R = 25 \text{ min}$)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色无定形粉末, ESI-MS m/z : 289.116 6 $[M + H]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, CD₃COCD₃) δ : 7.33 (1H, d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, H-5), 7.24 (1H, d, $J = 8.2 \text{ Hz}$, H-6'), 6.57 (1H, dd, $J = 8.4, 2.4 \text{ Hz}$, H-6), 6.46 (1H, dd, $J = 8.2, 2.3 \text{ Hz}$, H-5'), 6.39 (1H, d, $J = 2.3 \text{ Hz}$, H-3'), 6.37 (1H, d, $J = 2.4 \text{ Hz}$, H-8), 5.53 (1H, d, $J = 6.1 \text{ Hz}$, H-4), 4.28 (1H, d, $J = 6.3 \text{ Hz}$, H-2b), 3.76 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.61 (1H, d, $J = 1.8 \text{ Hz}$, H-3), 3.60 (1H, d, $J = 2.2 \text{ Hz}$, H-2a); ¹³C-NMR

(150 MHz, CD₃COCD₃) δ : 161.1 (C-4'), 160.8 (C-2'), 158.9 (C-7), 156.8 (C-9), 132.1 (C-5), 124.9 (C-6'), 119.5 (C-1'), 111.8 (C-10), 105.9 (C-5'), 103.0 (C-8), 109.6 (C-6), 96.3 (C-3'), 78.5 (C-4), 66.1 (C-2), 54.8 (4'-OCH₃), 39.4 (C-3)。以上数据与文献 [8] 报道基本一致, 故鉴定为 7, 2'-dihydroxy-4'-methoxy-isoflavanol。

化合物 **2**: 白色针晶, ESI-MS m/z : 151.045 7 $[M-H]^-$ 。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 11.78 (1H, s, 1-CHO), 7.33 (1H, d, $J = 9.0 \text{ Hz}$, H-2), 6.43 (1H, d, $J = 2.4 \text{ Hz}$, H-3), 6.37 (1H, dd, $J = 9.0, 2.4 \text{ Hz}$, H-6), 3.80 (3H, s, 4-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 193.8 (1-CHO), 167.0 (C-4), 166.1 (C-3), 133.3 (C-6), 110.2 (C-1), 108.3 (C-2), 100.4 (C-5), 55.2 (4-OCH₃)。以上数据与文献 [9] 报道基本一致, 故鉴定为 vanillin。

化合物 **3**: 白色方晶, ESI-MS m/z : 395.336 4 $[M + H]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 7.54 (2H, d, $J = 8.6 \text{ Hz}$, H-3, 3'), 7.36 (2H, t, $J = 2.2 \text{ Hz}$, H-6, 6'), 7.13 (2H, dd, $J = 8.6, 2.5 \text{ Hz}$, H-5, 5'), 1.34 (18H, s, H-8 ~ 10, 8' ~ 10'), 1.29 (18H, s, H-12 ~ 14, 12' ~ 14'); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 147.8 (C-1, 1'), 147.7 (C-2), 147.2 (C-2'), 138.6 (C-4), 138.6 (C-4'), 124.6 (C-3, 3'), 124.1 (C-5, 5'), 119.2 (C-6), 119.2 (C-6'), 35.0 (C-7, 7'), 34.6 (C-8 ~ 10, 8' ~ 10'), 31.5 (C-11, 11'), 30.3 (C-12 ~ 14, 12' ~ 14')。以上数据与文献 [10] 报道基本一致, 故鉴定为 2, 2'-oxybis- (1, 4-di-tert-butylbenzene)。

化合物 **4**: 黄色结晶, ESI-MS m/z : 269.085 8 $[M + H]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 7.54 ~ 7.37 (5H, m, H-2' ~ 6'), 6.99 (1H, s, H-8), 6.90 (1H, s, H-3), 6.25 (1H, s, H-5), 5.58 (1H, s, 7-OH), 3.99 (3H, s, 6-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 161.6 (C-4), 155.9 (C-2), 150.2 (C-6), 149.4 (C-9), 142.5 (C-7), 135.7 (C-1'), 129.7 (C-4'), 128.4 (C-2', 6'), 128.9 (C-3', 5'), 112.7 (C-3), 112.4 (C-10), 110.6 (C-8), 99.7 (C-5), 56.6 (6-OCH₃)。以上数据与文献 [11] 报道基本一致, 故鉴定为 7-hydroxy-6-methoxyflavone。

化合物 **5**: 白色无定形粉末, ESI-MS m/z :

287.138 8 [M + H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, CD₃COCD₃) δ: 8.31 (1H, s, 6-OH), 7.09 (1H, d, *J*=8.4 Hz, H-6'), 6.88 (1H, d, *J*=8.2 Hz, H-5), 6.57 (1H, d, *J*=2.4 Hz, H-3'), 6.49 (1H, dd, *J*=8.4, 2.5 Hz, H-5'), 6.36 (1H, dd, *J*=8.2, 2.4 Hz, H-6), 6.27 (1H, d, *J*=2.4 Hz, H-8), 4.23~4.12 (1H, m, H-2a), 3.93 (1H, t, *J*=10.1 Hz, H-2b), 3.85 (3H, s, 2'-OCH₃), 3.78 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.45 (1H, tt, *J*=10.5, 4.3 Hz, H-3), 2.92 (1H, dd, *J*=15.5, 11.0 Hz, H-4a), 2.81~2.74 (1H, m, H-4b); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃COCD₃) δ: 160.7 (C-4'), 159.1 (C-2'), 156.0 (C-9), 157.6 (C-7), 122.5 (C-1'), 130.9 (C-5), 128.4 (C-6'), 108.8 (C-6), 105.4 (C-5'), 103.6 (C-8), 114.1 (C-10), 99.3 (C-3'), 70.5 (C-4), 55.8 (4'-OCH₃), 55.5 (2'-OCH), 31.1 (C-2), 32.3 (C-3)。以上数据与文献 [12] 报道基本一致, 故鉴定为 sativan。

化合物 6: 黄色无定形粉末, ESI-MS *m/z*: 299.095 9 [M + H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, CD₃COCD₃) δ: 12.99 (1H, s, 5-OH), 8.26 (1H, s, H-2), 7.56 (2H, d, *J*=8.6 Hz, H-2', 6'), 7.01 (2H, d, *J*=8.6 Hz, H-3', 5'), 6.56 (1H, d, *J*=2.3 Hz, H-6), 6.36 (1H, d, *J*=2.3 Hz, H-8), 3.93 (3H, s, 7-OCH₃), 3.84 (3H, s, 4'-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃COCD₃) δ: 181.6 (C-4), 163.5 (C-5), 166.6 (C-7), 154.7 (C-2), 158.8 (C-9), 160.6 (C-4'), 131.0 (C-2', 6'), 123.9 (C-1'), 123.8 (C-3), 114.4 (C-3', 5'), 106.7 (C-10), 98.8 (C-6), 92.9 (C-8), 56.4 (7-OCH₃), 55.5 (4'-OCH₃)。以上数据与文献 [13] 报道基本一致, 故鉴定为 5-hydroxy-4', 7-dimethoxyisoflavone。

化合物 7: 黄色无定形粉末, ESI-MS *m/z*: 285.118 5 [M + H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, CD₃COCD₃) δ: 13.65 (1H, s, 2'-OH), 8.19 (1H, d, *J*=9.0 Hz, H-6'), 7.86 (2H, d, *J*=8.4 Hz, H-6'b), 7.84 (2H, d, *J*=8.7 Hz, H-2, 6), 7.03 (2H, d, *J*=8.8 Hz, H-3, 5), 6.53 (1H, dd, *J*=9.0, 2.6 Hz, H-5'), 6.47 (1H, d, *J*=2.4 Hz, H-3'), 3.89 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.88 (3H, s, 4-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃COCD₃) δ: 193.2 (-CO), 166.7 (C-4'), 165.5 (C-6'), 163.6 (C-4), 144.2 (C-b), 131.9 (C-2'), 130.7 (C-2, 6),

127.0 (C-1), 118.0 (C-a), 114.4 (C-3, 5), 114.0 (C-1'), 107.2 (C-3'), 100.8 (C-5'), 54.9 (4-OCH₃), 55.2 (4'-OCH₃)。以上数据与文献 [14] 报道基本一致, 故鉴定为 2-hydroxy-4, 4'-dimethoxychalcone。

化合物 8: 白色无定形粉末, ESI-MS *m/z*: 345.138 7 [M + H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, CD₃COCD₃) δ: 7.83 (1H, d, *J*=8.8 Hz, H-5), 6.87 (1H, d, *J*=8.6 Hz, H-6'), 6.74 (1H, d, *J*=8.6 Hz, H-5'), 6.67 (1H, dd, *J*=8.8, 2.4 Hz, H-6), 6.53 (1H, d, *J*=2.4 Hz, H-8), 4.61 (1H, dd, *J*=11.8, 11.0 Hz, H-2a), 4.50 (1H, dd, *J*=11.0, 5.6 Hz, H-2b), 4.17 (1H, dd, *J*=11.7, 5.5 Hz, H-3), 3.89 (3H, s, 7-OCH₃), 3.84 (3H, s, 2'-OCH₃), 3.80 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.79 (3H, s, 4'-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃COCD₃) δ: 190.4 (C-4), 165.8 (C-7), 163.8 (C-9), 153.6 (C-4'), 152.0 (C-2'), 142.4 (C-3'), 128.7 (C-5), 124.5 (C-6'), 121.9 (C-1'), 115.3 (C-10), 109.7 (C-6), 107.5 (C-5'), 100.7 (C-8), 71.2 (C-2), 60.0 (2'-OCH₃), 59.7 (3'-OCH₃), 55.4 (4'-OCH₃), 55.2 (7-OCH₃), 48.1 (C-3)。以上数据与文献 [15] 报道基本一致, 故鉴定为 7, 2', 3', 4'-tetramethoxydihydroisoflavone。

化合物 9: 棕色无定形粉末, ESI-MS *m/z*: 287.051 4 [M-H]⁻。¹H-NMR (600 MHz, CD₃COCD₃) δ: 7.53 (1H, d, *J*=9.2 Hz, H-6), 7.47 (1H, d, *J*=8.8 Hz, H-6'), 6.57 (2H, d, *J*=10.7 Hz, H-5), 6.50 (1H, dd, *J*=8.7, 2.1 Hz, H-5'), 6.45 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-3), 3.92 (3H, s, 4-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃COCD₃) δ: 195.9 (1-CO), 195.2 (1'-CO), 168.7 (C-4), 167.0 (C-2', 4'), 167.7 (C-2), 135.5 (C-6), 135.0 (C-6'), 111.8 (C-1), 111.2 (C-1'), 110.3 (C-5), 109.5 (C-5'), 103.8 (C-3), 101.9 (C-3'), 56.4 (4-OCH₃)。以上数据与文献 [16] 报道基本一致, 故鉴定为 2, 4, 2'-trihydroxy-4'-methoxybenzil。

化合物 10: 白色无定形粉末, ESI-MS *m/z*: 193.086 6 [M + H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, CD₃COCD₃) δ: 7.70~7.28 (5H, m, H-2'~6'), 6.04 (1H, s, H-2), 4.41 (2H, q, *J*=7.1 Hz, H-5), 1.38 (3H, t, *J*=7.1 Hz, H-6); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃COCD₃) δ: 168.1 (C-1), 166.9 (C-3),

129.6 (C-2', 6'), 129.6 (C-4'), 127.4 (C-3', 5'), 139.3 (C-1'), 62.3 (C-2), 43.1 (C-5), 14.4 (C-6)。以上数据与文献 [17] 报道基本一致, 故鉴定为 ethyl-3-hydroxy-3-phenyl-2-propenoate。

化合物 **11**: 白色针晶, ESI-MS m/z : 209.083 5 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 7.27 (1H, s, H-5), 6.41 (1H, s, H-8), 4.53 ~ 4.43 (2H, m, H-2), 3.89 (3H, s, 6-OCH₃), 3.86 (3H, s, 7-OCH₃), 2.74 (2H, dd, $J=6.9, 6.0$ Hz, H-3); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 190.7 (C-4), 158.5 (C-9), 156.2 (C-7), 144.6 (C-6), 113.7 (C-10), 106.9 (C-5), 100.1 (C-8), 67.7 (C-2), 37.4 (C-3), 56.4 (6-OCH₃), 56.3 (7-OCH₃)。以上数据与文献 [18] 报道基本一致, 故鉴定为 6, 7-dimethoxy-2, 3-dihydrochromene-4-one。

化合物 **12**: 白色结晶, ESI-MS m/z : 299.054 8 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.94 (1H, s, 5-OH), 10.00 (1H, s, 4'-OH), 7.75 (1H, d, $J=8.3$ Hz, H-6'), 7.14 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-3'), 6.95 (1H, dd, $J=8.4, 2.1$ Hz, H-5'), 6.88 (1H, d, $J=2.3$ Hz, H-8'), 6.52 (1H, d, $J=2.3$ Hz, H-6'); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 178.6 (C-4), 165.0 (C-2), 164.9 (C-7), 162.3 (C-5), 156.8 (C-4'), 154.9 (C-9), 150.4 (C-2'), 121.5 (C-6'), 114.3 (C-5'), 113.6 (C-1'), 104.3 (C-10), 99.3 (C-3'), 99.2 (C-6), 97.9 (C-3), 94.3 (C-8), 56.7 (7-OCH₃)。以上数据与文献 [19] 报道基本一致, 故鉴定为 sophorophenolone。

化合物 **13**: 白色无定形粉末, ESI-MS m/z : 167.076 7 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 7.55~7.52 (2H, m, H-2, 6), 6.95 (1H, d, $J=8.7$ Hz, H-5), 6.13 (1H, s, 4-OH), 3.95 (3H, s, 3-OCH₃), 2.56 (3H, s, 8-CH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 196.9 (C-7), 150.5 (C-4), 146.7 (C-3), 130.3 (C-1), 124.1 (C-6), 113.9 (C-5), 109.8 (C-2), 56.2 (3-OCH₃), 26.3 (8-CH₃)。以上数据与文献 [20] 报道基本一致, 故鉴定为 apocynin。

化合物 **14**: 白色无定形粉末, ESI-MS m/z : 183.065 7 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 11.04 (1H, s, 2'-OH), 7.75 (1H, d, $J=8.7$ Hz, H-6'), 6.40 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-5'), 6.37

(1H, dd, $J=8.8, 2.4$ Hz, H-3'), 4.37 (2H, q, $J=7.1$ Hz, H-3), 1.39 (3H, t, $J=7.1$ Hz, H-4); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 170.1 (C-1), 163.8 (C-4'), 162.0 (C-2'), 132.0 (C-6'), 107.8 (C-5'), 106.2 (C-1'), 103.2 (C-3'), 61.2 (C-3), 14.3 (C-4)。以上数据与文献 [21] 报道基本一致, 故鉴定为 ethyl-2, 4-dihydroxybenzoate。

化合物 **15**: 白色针晶, ESI-MS m/z : 167.073 9 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 7.93 (2H, d, $J=8.7$ Hz, H-2', 4'), 6.83 (2H, d, $J=8.7$ Hz, H-3', 5'), 5.40 (1H, s, 4'-OH), 4.31 (2H, q, $J=7.1$ Hz, H-3), 1.35 (3H, t, $J=7.1$ Hz, H-4); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 166.5 (C-1), 159.7 (C-4'), 132.0 (C-2', 6'), 115.2 (C-3', 5'), 123.3 (C-1'), 60.8 (C-3), 14.5 (C-4)。以上数据与文献 [22] 报道基本一致, 故鉴定为 ethylparaben。

化合物 **16**: 白色无定形粉末, ESI-MS m/z : 153.058 4 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, CD₃COCD₃) δ : 10.90 (1H, s, 2'-OH), 9.34 (1H, s, 4'-OH), 7.70 (1H, d, $J=8.7$ Hz, H-5'), 6.44 (1H, dd, $J=8.8, 2.4$ Hz, H-6'), 6.37 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-3'), 3.90 (3H, s, 1-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃COCD₃) δ : 171.2 (C-1), 164.7 (C-4'), 164.5 (C-2'), 132.5 (C-1'), 109.9 (C-6'), 105.4 (C-5'), 103.4 (C-3'), 52.3 (1-OCH₃)。以上数据与文献 [23] 报道基本一致, 故鉴定为 methyl-2, 4-dihydroxybenzoate。

化合物 **17**: 淡黄色针晶, ESI-MS m/z : 287.096 5 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, CD₃COCD₃) δ : 12.29 (1H, s, 5-OH), 9.23 (1H, s, 7-OH), 7.59~7.37 (5H, m, H-2'~6'), 6.05 (1H, s, H-8), 5.56 (1H, dd, $J=12.8, 3.1$ Hz, H-2), 5.35 (1H, t, $J=4.5$ Hz, H-3a), 3.78 (3H, s, 6-OCH₃), 3.17 (1H, ddd, $J=17.1, 12.8, 1.8$ Hz, H-3b); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃COCD₃) δ : 197.7 (C-4), 159.8 (C-7), 159.4 (C-9), 156.3 (C-5), 140.1 (C-1'), 130.5 (C-6), 129.4 (C-3', 5'), 129.4 (C-4'), 127.3 (C-2', 6'), 103.3 (C-10), 95.7 (C-8), 80.0 (C-2), 60.7 (6-OCH₃), 43.6 (C-3')。以上数据与文献 [24] 报道基本一致, 故鉴定为 5, 7-dihydroxy-6-methoxyflavanone。

化合物 **18**: 无色针晶, ESI-MS m/z : 241.091 8 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 7.86

(1H, d, $J=8.6$ Hz, H-5), 7.50~7.36 (5H, m, H-2'~6'), 6.55 (1H, d, $J=8.6$, 2.2 Hz, H-6), 6.47 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-8), 5.47 (1H, dd, $J=13.2$, 2.9 Hz, H-2), 3.04 (1H, dd, $J=16.9$, 13.3 Hz, H-3a), 2.84 (1H, dd, $J=17.0$, 2.9 Hz, H-3b); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 190.7 (C-4), 163.5 (C-7), 162.8 (C-9), 138.7 (C-1'), 129.4 (C-5), 128.8 (C-3', 5'), 128.8 (C-4'), 126.1 (C-2', 6'), 115.0 (C-10), 110.6 (C-6), 103.4 (C-8), 79.9 (C-2), 44.3 (C-3)。以上数据与文献 [25] 报道基本一致, 故鉴定为 7-hydroxyflavanone。

化合物 19: 棕色油状, ESI-MS m/z : 269.113 5 $[\text{M-H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.33~7.19 (5H, m, H-2'~6'), 6.55 (1H, s, H-6), 6.44 (1H, s, H-3), 6.34~6.23 (1H, m, H-8), 5.29 (1H, d, $J=9.8$ Hz, H-9a), 5.01 (1H, d, $J=17.0$ Hz, H-7), 4.83 (1H, d, $J=5.1$ Hz, H-9b), 4.60 (1H, s, 4-OH), 3.81 (3H, s, 5-OCH₃), 3.74 (3H, s, 2-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 148.5 (C-2), 147.6 (C-4), 142.9 (C-5), 141.6 (C-1'), 139.6 (C-8), 128.7 (C-3', 5'), 128.5 (C-2', 6'), 126.8 (C-4'), 119.7 (C-1), 117.1 (C-9), 113.1 (C-6), 101.5 (C-3), 56.5 (5-OCH₃), 55.9 (2-OCH₃), 48.9 (C-7)。以上数据与文献 [26] 报道基本一致, 故鉴定为 mimosifoliol。

化合物 20: 无色结晶, ESI-MS m/z : 257.126 8 $[\text{M+H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3COCD_3) δ : 8.13 (1H, s, 7-OH), 7.26 (2H, d, $J=8.6$ Hz, H-2', 6'), 6.91 (2H, d, $J=8.7$ Hz, H-3', 5'), 6.37 (1H, dd, $J=8.2$, 2.5 Hz, H-5), 6.28 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-6), 4.20 (1H, ddd, $J=10.5$, 3.6, 2.0 Hz, H-2a), 3.96 (1H, t, $J=10.5$ Hz, H-2b), 3.78 (3H, s, 4-OCH₃), 3.11 (1H, tdd, $J=10.3$, 5.5, 3.7 Hz, H-3), 2.91 (1H, dd, $J=15.7$, 10.7 Hz, H-4a), 2.86 (1H, dd, $J=5.6$, 2.0 Hz, H-4b); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3COCD_3) δ : 159.6 (C-4'), 157.6 (C-7), 155.9 (C-9), 132.3 (C-1'), 131.0 (C-5), 129.2 (C-2', 6'), 114.8 (C-3', 5'), 113.9 (C-10), 108.8 (C-6), 103.6 (C-8), 71.4 (C-2), 55.4 (4'-OCH₃), 38.7 (C-3), 32.6 (C-4)。以上数据与文献 [27] 报道基本一致, 故鉴定为 7-hydroxy-4'-methoxyisoflavane。

化合物 21: 棕色油状, ESI-MS m/z : 287.133 5

$[\text{M+H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3COCD_3) δ : 8.18 (1H, s, 2'-OH), 6.97 (1H, d, $J=8.3$ Hz, H-6'), 6.76~6.71 (2H, m, H-3', 5'), 6.69~6.64 (1H, m, H-3''), 6.43 (1H, dd, $J=2.5$, 1.2 Hz, H-6''), 6.35 (1H, dd, $J=8.3$, 2.5 Hz, H-2''), 5.93 (2H, s, -OCH₂O), 3.70 (3H, s, 4'-OCH₃), 2.57 (4H, t, $J=7.7$ Hz, H-1, 3), 1.85 (2H, ddd, $J=15.4$, 8.6, 6.9 Hz, H-2); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3COCD_3) δ : 159.9 (C-4'), 156.6 (C-2'), 148.5 (C-4''), 146.4 (C-5''), 137.4 (C-1''), 131.1 (C-6'), 121.9 (C-2''), 121.6 (C-1''), 109.5 (C-3'), 108.7 (C-6''), 105.2 (C-5'), 102.3 (C-3''), 101.6 (-OCH₂O), 55.3 (4'-OCH₃), 36.0 (C-3), 32.9 (C-1), 30.3 (C-2)。以上数据与文献 [28] 报道基本一致, 故鉴定为 virolane。

化合物 22: 黄色无定形粉末, ESI-MS m/z : 192.043 5 $[\text{M+H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3COCD_3) δ : 12.73 (1H, s, 5-OH), 8.11 (1H, d, $J=6.0$ Hz, H-2), 6.53 (1H, d, $J=2.2$ Hz, H-8), 6.34 (1H, d, $J=2.2$ Hz, H-6), 6.26 (1H, d, $J=6.0$ Hz, H-3), 3.91 (3H, s, 7-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3COCD_3) δ : 182.7 (C-4), 166.7 (C-7), 163.2 (C-5), 159.1 (C-9), 157.9 (C-2), 111.8 (C-3), 107.1 (C-10), 98.8 (C-6), 93.2 (C-8), 56.4 (7-OCH₃)。以上数据与文献 [29] 报道基本一致, 故鉴定为 5-hydroxy-7-methoxychromone。

化合物 23: 棕色无定形粉末, ESI-MS m/z : 227.102 9 $[\text{M+H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3COCD_3) δ : 7.58 (2H, d, $J=7.7$ Hz, H-2', 6'), 7.36 (2H, t, $J=7.6$ Hz, H-3', 5'), 7.27 (1H, d, $J=7.3$ Hz, H-4'), 7.18 (1H, d, $J=16.4$ Hz, H-a), 7.13 (1H, d, $J=16.4$ Hz, H-b), 6.71~6.66 (2H, m, H-2, 6), 6.35 (1H, t, $J=2.2$ Hz, H-4), 3.79 (3H, s, 3-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3COCD_3) δ : 160.6 (C-5'), 158.0 (C-3'), 138.8 (C-1'), 136.8 (C-1), 128.1 (C-3), 128.0 (C-a), 127.9 (C-b), 127.5 (C-5), 126.9 (C-4), 125.8 (C-2, 6), 105.5 (C-6'), 102.7 (C-2'), 100.3 (C-4'), 53.9 (3-OCH₃)。以上数据与文献 [30] 报道基本一致, 故鉴定为 3-hydroxyl-5-methoxy-stilbene。

化合物 24: 白色无定形粉末, ESI-MS m/z : 243.103 7 $[\text{M+H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz,

CD₃COCD₃) δ: 7.80 (1H, d, *J* = 8.8 Hz, H-6'), 7.35~7.11 (5H, m, H-2~6), 6.40 (1H, dd, *J* = 8.8, 2.3 Hz, H-3'), 6.30 (1H, d, *J* = 2.3 Hz, H-5'), 3.24~3.00 (4H, m, H-a, b); ¹³C-NMR (151 MHz, CD₃COCD₃) δ: 204.3 (-CO), 166.8 (C-4'), 166.1 (C-2'), 142.2 (C-1), 133.5 (C-6'), 129.3 (C-3, 5), 129.2 (C-2, 6), 126.8 (C-4), 113.2 (C-1'), 109.2 (C-5'), 103.5 (C-3'), 39.1 (C-a), 30.9 (C-b)。以上数据与文献 [24] 报道基本一致, 故鉴定为 2', 4'-dihydroxydihydrochalcone。

4 结论

本实验从降香黄檀心材二氯甲烷部位中分离得到 24 个化合物, 包括 4 个芳香族类、3 个酯类、2 个色酮类、15 个黄酮类 (2 个黄酮、4 个查尔酮、3 个二氢黄酮、2 个新黄酮、1 个异黄酮、3 个黄烷)。上述结果不仅丰富了降香黄檀心材化学成分, 为其药理活性研究提供了潜在方向, 还可为相关资源的深入开发利用提供参考。后期课题组将结合现代分析技术, 继续围绕降香黄檀心材药效物质基础及其药理作用机制进行深入考察。

参考文献:

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 2020 年版一部[S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2020: 56.

[2] 罗水兴, 郭俊誉, 孙 冰, 等. 降香黄檀不同种源/家系种质差异研究[J]. 种子, 2022, 41(7): 27-34; 41.

[3] 程 旺, 韦小丽, 李利芬, 等. 影响心材形成的因素与机理及人工诱导硬木心材研究进展[J]. 林产工业, 2022, 59(5): 27-32.

[4] 何 欣, 杨 云, 赵祥升, 等. 降香化学成分及药理作用研究进展[J]. 中国现代中药, 2022, 24(6): 1149-1166.

[5] 范竹鸣, 王佑华, 谢瑞芳, 等. 降香化学成分和药理作用研究进展[J]. 时珍国医国药, 2016, 27(10): 2478-2480.

[6] 徐章俊, 刘荣华, 邵 峰, 等. 黄檀属植物化学成分与药理作用研究进展[J]. 时珍国医国药, 2020, 31(9): 2213-2217.

[7] 张孟文, 陈飞飞, 黄川腾, 等. 海南省降香黄檀人工林资源特征与产业现状[J]. 林业科技通讯, 2024(6): 46-51.

[8] 张 雪, 方 万, 李晓青, 等. 海南黄花梨中 1 个新的异黄酮类化合物及其酪氨酸酶抑制活性[J]. 中国中药杂志, 2022, 47(18): 4959-4965.

[9] Xiao T, Wu A, Wang X W, *et al.* Anti-hypertensive and composition as well as pharmacokinetics and tissues distribution of active ingredients from *Alpinia zerumbet*[J]. *Fitoterapia*, 2024, 172: 105753.

[10] Cao J, Yang J N, Zhou X Q, *et al.* Chemical constituents of *Psychotria hainanensis*[J]. *Chem Nat Compd*, 2020, 56(3): 533-534.

[11] 郑启万, 任佳慧, 刘 洋, 等. 交趾黄檀心材化学成分的研究[J]. 中成药, 2023, 45(12): 3980-3986.

[12] 王 欢, 周 谣, 张 灿, 等. 血人参石油醚部位化学成分研究[J]. 广西植物, 2023, 43(1): 139-147.

[13] Jung H, Shin S Y, Jung Y, *et al.* Quantitative relationships between the cytotoxicity of flavonoids on the human breast cancer stem-like cells MCF7-SC and their structural properties[J]. *Chem Biol Drug Des*, 2015, 86(4): 496-508.

[14] 赵紫艳, 麻秋团, 吴一航, 等. 鬼针草的化学成分研究[J]. 云南民族大学学报 (自然科学版), 2022, 31(6): 627-632.

[15] Kurosawa K, Ollis W D, Sutherland I O, *et al.* Mucronulatol, mucroquinone and mucronucarpan, isoflavonoids from *Machaerium mucronulatum* and *M. villosum*[J]. *Phytochemistry*, 1978, 17(8): 1405-1411.

[16] Ferrari F, de Lima R A, Marini B G B. 2, 4, 2'-Trihydroxy-4'-methoxybenzil from *Zollernia paraensis*[J]. *Phytochemistry*, 1984, 23(11): 2691-2692.

[17] Gupta A K, Yin X P, Mukherjee M, *et al.* Catalytic asymmetric epoxidation of aldehydes with two vanol-derived chiral borate catalysts[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2019, 58(11): 3361-3367.

[18] Tuan N Q, Lee W, Oh J, *et al.* Flavanones and chromones from *Salicornia herbacea* mitigate septic lethality *via* restoration of vascular barrier integrity[J]. *J Agric Food Chem*, 2015, 63(46): 10121-10130.

[19] Boonsombat J, Prachyawarakorn V, Pansanit A, *et al.* Superbanone, a new 2-aryl-3-benzofuranone and other bioactive constituents from the tube roots of *Butea superba*[J]. *Chem Biodivers*, 2017, 14(7): 10.

[20] 白 猛, 郑彩娟, 陈光英. 1 株红树内生真菌 *Penicillium* sp. JY246 次级代谢产物及其活性研究[J]. 中国海洋药物, 2020, 39(2): 11-18.

[21] Culenova M, Sychrova A, Hassan S T S, *et al.* Multiple *in vitro* biological effects of phenolic compounds from *Morus alba* root bark[J]. *J Ethnopharmacol*, 2020, 248: 112296.

[22] 刘 娟, 周勤梅, 彭 成, 等. 细叶益母草化学成分及其抗血小板聚集活性的研究[J]. 中成药, 2015, 37(11): 2439-2442.

[23] 罗 鸣, 黄相中, 李艳红, 等. 大麻药地上部分的化学成分研究[J]. 云南民族大学学报 (自然科学版), 2018, 27(1): 1-4.

[24] 赖云飞, 杜小浪, 魏绍锋, 等. 瘤果三宝木枝叶的酚类成分研究[J]. 中药材, 2018, 41(7): 1606-1608.

[25] Kostrzewa-Susłow E, Dymarska M, Guzik U, *et al.* *Stenotrophomonas maltophilia*: A gram-negative bacterium useful for transformations of flavanone and chalcone[J]. *Molecules*, 2017, 22(11): 1830.

[26] 孟晓伟, 王定清, 陈兰英, 等. 阔叶黄檀心材新黄酮类化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2019, 44(6): 1186-1192.

[27]

Silva T L, Fernandes J B, Fatima M, *et al.* New cathepsin V inhibitor from stems of *Bowdichia virgilioides*[J]. *Rev Bras Farmacogn*, 2019, 29(4): 491-494.

[28]

Peng W, Yang C Q, Zhan R, *et al.* Two new flavans from the trunk and leaves of *Horsfieldia glabra*[J]. *Nat Prod Res*, 2016, 30(20): 2350-2355.

[29]

Yang J, Lai J X, Kong W L, *et al.* Asymmetric synthesis of sakuranetin-relevant flavanones for the identification of new chiral antifungal leads[J]. *J Agric Food Chem*, 2022, 70(11): 3409-3419.

[30]

闵建华, 尚 强, 刘和平, 等. 云南松化学成分研究[J]. 中草药, 2017, 48(18): 3693-3698.

UPLC-ESI-MS/MS 法分析绵马贯众毒性物质基础

郑蓉慧^{1,2}, 位翠杰², 谢翡翡^{1,2}, 万欣亚^{1,2}, 梁小婕^{1,2}, 段志文², 孙冬梅², 陈向东^{2*}
(1. 广州中医药大学, 广东 广州 510006; 2. 广东一方制药有限公司, 广东 佛山 528244)

摘要: **目的** 建立 UPLC-ESI-MS/MS 法分析绵马贯众 95% 乙醇冷浸超声提取部位 (EC)、95% 乙醇加热回流提取部位 (EH)、水煎煮提取部位 (WD) 毒性物质基础。**方法** 分析采用 Agilent ZORBAX RRHD StableBond C₁₈ 色谱柱 (2.1 mm×150 mm, 1.8 μm); 流动相甲醇-0.2% 甲酸, 梯度洗脱; 体积流量 0.30 mL/min; 柱温 25 ℃; 加热电喷雾离子源; 正负离子扫描。采用 Compound Discover 3.3 软件结合数据库和相关文献鉴定化合物, 并通过热图聚类分析、偏最小二乘法判别分析筛选不同部位主要差异成分。**结果** 共鉴定出 72 个化合物, 其中间苯三酚类 22 个, 黄酮类 19 个, 苯丙素类 8 个, 萜类 6 个, 其他类 17 个, 主要毒性差异成分为黄绵马酸 AB、二去甲基伪绵马素 AA、绵马酸 PBP 等间苯三酚类化合物, 表儿茶素、表没食子儿茶素、儿茶精等黄酮类化合物, 以及吡啶-3-甲醛等其他类化合物。**结论** 该方法可快速、全面地表征绵马贯众主要化学成分, 为其作用机制研究提供参考。

关键词: 绵马贯众; 毒性物质基础; UPLC-ESI-MS/MS; 热图聚类分析; 偏最小二乘法判别分析

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 1001-1528(2025)10-3305-10

doi:10.3969/j.issn.1001-1528.2025.10.020

Analysis of toxic material basis of *Dryopteris crassirhizoma* by UPLC-ESI-MS/MS

ZHENG Rong-hui^{1,2}, WEI Cui-jie², XIE Fei-fei^{1,2}, WAN Xin-ya^{1,2}, LIANG Xiao-jie^{1,2}, DUAN Zhi-wen², SUN Dong-mei², CEHN Xiang-dong^{2*}
(1. Guangzhou University of Chinese Medicine, Guangzhou 510006, China; 2. Guangdong Yifang Pharmaceutical Co., Ltd., Foshan 528244, China)

ABSTRACT: AIM To establish a UPLC-ESI-MS/MS method for analyzing the toxic material basis of 95% ethanol cold soaked ultrasonic extract (EC), 95% ethanol heated reflux extract (EH) and water decoction extract (WD) from *Dryopteris crassirhizoma* Nakai. **METHODS** The analysis was performed on a 25 ℃ thermostatic agilent ZORBAX RRHD StableBond C₁₈ column (2.1 mm×150 mm, 1.8 μm), with the mobile phase comprising of methanol-0.2% formic acid flowing at 0.30 mL/min, and heated electrospray ion source was adopted in positive and negative ion scanning. Compounds were identified by Compound Discover 3.3 software combined with the database and related literature, and the main differential components were screened by Heatmap cluster analysis and partial least squares discriminant analysis. **RESULTS** 72 compounds were identified (22 phloroglucinols, 19 flavonoids, 8 phenylpropanoids, 6 terpenoids and 17 other components). The main toxic differential components

收稿日期: 2025-04-23
基金项目: 2023 年佛山市自筹经费类科技创新项目 (2320001007559)
作者简介: 郑蓉慧 (2000—), 女 (土家族), 硕士生, 从事中药质量标准研究。E-mail: 3284294734@qq.com
* 通信作者: 陈向东 (1975—), 男, 教授, 硕士生导师, 从事中药饮片、配方颗粒研究。E-mail: chenxd66@126.com