

[21] 李婷婷, 王德智, 钟惠民. 植物狮子尾的化学成分[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2007, 28(4): 294-295; 299.

[22] 张 瑱, 贺兴冬, 季 申, 等. 对羟基苯乙酮降血脂作用的研究[J]. 世界临床药物, 2010, 31(10): 599-602.

[23] 张代娟, 刘江月, 王建英. 3, 4-二羟基苯乙酮通过 AMPK 途径降低肝细胞及肝脏组织的甘油三酯含量[J]. 中国病理生理杂志, 2018, 34(10): 1855-1860.

[24] 林春龙, 张珍祥, 徐永健, 等. 青心酮对慢性阻塞性肺疾病的治疗机制探讨[J]. 中华结核和呼吸杂志, 1995, 18(2): 97-8.

[25] 王建寰, 吴秀丽, 万清玉, 等. 大鼠大脑皮层细胞膜色谱法筛选老瓜头镇痛活性成分研究[J]. 天然产物研究与开发, 2016, 28(7): 996-1000; 1028.

[26] Pinto S A H, Pinto L M S, Cunha G M A, et al. Anti-inflammatory effect of α , β -amyrin, a pentacyclic triterpene from *Protium heptaphyllum* in rat model of acute periodontitis[J]. *Inflammopharmacology*, 2008, 16(1): 48-52.

[27] 张民庆, 龚惠明. 抗肿瘤中药的临床应用[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1998.

血三七正丁醇部位化学成分的研究

赵 凡^{1,2}, 戴 湾^{1#}, 李翎熙¹, 李 漓¹, 蔡 佳¹, 肖玉琴¹, 许光明^{1*}, 周小江^{1*}
(1. 湖南中医药大学, 湖南 长沙 410208; 2. 岳阳市中医院, 湖南 岳阳 414000)

摘要: **目的** 研究血三七 (*Polygonum amplexicaule* D. Don var. *Sinense* Forbes et Hemsl) 正丁醇部位的化学成分。 **方法** 血三七 70% 乙醇提取物正丁醇部位采用薄层色谱、正相硅胶、反相硅胶、大孔树脂、Sephadex LH-20、制备薄层、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 11 个化合物, 分别鉴定为大黄素 (1)、槲皮素 (2)、阿魏酸 (3)、对羟基苯乙醇 (4)、胡萝卜苷 (5)、白藜芦醇 (6)、苯甲醇-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 (7)、对甲氧基甲苯 (8)、(1*R*, 2*R*, 4*S*) -*p*-menthane-1, 2, 8-triol 1-*O*- β -*D*-glucopyranoside (9)、bergenin-11-*O*-*p*-hydroxybenzoate (10)、11-*O*-(4'-*O*-methylgalloyl)-bergenin (11)。 **结论** 化合物 6~11 均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 血三七; 正丁醇部位; 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(2020)09-2346-05

doi:10.3969/j.issn.1001-1528.2020.09.019

Chemical constituents from the *n*-butanol fraction of *Polygonum amplexicaule*

ZHAO Fan^{1,2}, DAI Wan^{1#}, LI Ling-xi¹, LI Li¹, CAI Jia¹, XIAO Yu-qin¹, XU Guang-ming^{1*}, ZHOU Xiao-jiang^{1*}
(1. Hunan University of Chinese Medicine, Changsha 410208, China; 2. Yueyang Manicipal Hospital of Traditional Chinese Medicine, Yueyang 414000, China)

ABSTRACT: AIM To study the chemical constituents from *n*-butanol fraction of *Polygonum amplexicaule* D. Don var. *sinense* Forbes et Hemsl. **METHODS** The *n*-butanol fraction of 70% ethanol extract extract from *P. amplexicaule* was isolated and purified by TLC, normal-phase silica, reverse silica, macroporous resin, Sephadex LH-20, preparative TLC and semi-preparative HPLC, then the structures of obtained compounds were identified by

收稿日期: 2019-09-28

基金项目: 湖南省科技计划项目 (2015JC3074); 湖南省中药饮片标准化及功能工程技术研究中心项目 (BG201803); 湖南省大学生研究性学习和创新实验计划课题 (201824); 湖南中医药大学一层次学科中药学资助 (2018-3)

作者简介: 赵 凡 (1993—), 男, 硕士生, 研究方向为中药学。Tel: 18773158135, E-mail: 939423556@qq.com

#并列第一作者: 戴 湾 (1996—), 女, 研究方向为中药学。Tel: 13548941347, E-mail: 937756198@qq.com

*通信作者: 许光明 (1969—), 男, 博士, 副教授, 从事中药药效物质基础研究。Tel: 13768138416, E-mail: 1052262329@qq.com

周小江 (1968—), 男, 博士, 博士生导师, 从事中药有效成分研究与新药开发。Tel: 13975881166, E-mail: gale9888@163.com

physicochemical properties and spectral data. **RESULTS** Eleven compounds were isolated and identified as emodin (**1**), quercetin (**2**), ferulic acid (**3**), *p*-hydroxyphenyl ethanol (**4**), daucosterol (**5**), resveratrol (**6**), benzyl alcohol-*O*-beta-*D*-glucopyranoside (**7**), *p*-methoxytoluene (**8**), (1*R*, 2*R*, 4*S*) -*p*-menthane-1, 2, 8-triol 1-*O*-β-*D*-glucopyranoside (**9**), bergenin-11-*O*-*p*-hydroxybenzoate (**10**), 11-*O*- (4'-*O*-methylgalloyl) -bergenin (**11**). **CONCLUSION** Compounds **6–11** are isolated from this plant for the first time.

KEY WORDS: *Polygonum amplexicaule* D. Don var. *Sinense* Forbes et Hemsl; *n*-butanol fraction; chemical constituents; isolation and identification

血三七，别名红三七，为蓼科蓼属植物中华抱茎蓼 *Polygonum amplexicaule* D. Don var. *Sinense* Forbes et Hemsl 的干燥根茎。分布于贵州各地苗乡，湖北、湖南、广西、云南、四川等省，是鄂西地区土家族常用的民族药^[1]。血三七具有清热解毒、活血化瘀止痛的功效，用于胃痛、跌打损伤、骨折、劳伤腰痛、风湿疼痛等症状，其主要作用是散瘀止血、消肿止痛。因此，本实验选用资源丰富、活血化瘀效果良好的血三七为研究对象，研究表明其水煎液能防治血栓，具有抗动脉粥样硬化^[2]、抗血栓^[3]、抗炎^[4]、抗真菌^[5]、抗氧化^[6]等药理作用。为了探究其物质基础，本实验对血三七进行化学成分研究，从其正丁醇部位分离得到11个化合物，其中化合物**6~11**均为首次从该植物中分离得到。

1 材料

WFH-203B 型三用紫外光谱仪（上海精科实业有限公司）；BrukerAM-600 核磁共振仪（德国 Bruker 公司）；Agilent 质谱仪、Agilent 1200 series 高效液相色谱仪（美国 Agilent 公司）；KQ-500B 型超声波清洗仪（巩义市予华仪器有限责任公司）；RE-52AA 型旋转蒸发仪（上海亚荣生化仪器厂）；BSZ-100 型自动部分收集器（上海青浦沪西仪器厂）；柱层析硅胶（100~200 目、200~300 目）、硅胶 GF₂₅₄ 和硅胶 H（青岛海洋化工厂）。石油醚、乙酸乙酯、甲醇、环己烷（分析纯，成都市科龙化工试剂厂）；三氯甲烷、丙酮（分析纯，国药集团化学试剂有限公司）。

血三七药材采自安徽亳州，经湖南中医药大学药学院周小江教授鉴定为蓼科蓼属植物中华抱茎蓼 *Polygonum amplexicaule* D. Don var. *sinense* Forbes et Hemsl 的干燥根茎。

2 提取与分离

50 kg 血三七干燥药材粉碎后，用 70% 乙醇回流提取 2 次（第 1 次提取 2 h，8 倍量溶剂；第 2 次提取 1.5 h，6 倍量溶剂），弃药渣。合并提取

液，经浓缩至无醇味，得到浸膏湿重 9 kg，将浸膏加水分散，用石油醚萃取 10 次，乙酸乙酯萃取 12 次，正丁醇萃取 12 次后，减压回收溶剂，得到石油醚部位（200 g）、乙酸乙酯部位（2.4 kg）、正丁醇部位（4 kg）。

取正丁醇部位 4 kg，使用大孔吸附树脂，分别用水，30%、50%、70%、100% 乙醇洗脱，合并 70%、100% 乙醇洗脱部位为分段 1（760 g），50% 洗脱部位为分段 2（1 400 g），30% 乙醇洗脱部位为分段 3（1 500 g）。

分段 1 经正相硅胶，石油醚-乙酸乙酯 20：1~1：20 洗脱，再用甲醇-乙酸乙酯 1：50~1：1 洗脱，最后使用甲醇洗脱，得到 10 个部分，分别为部分 A~J。

部分 D 经正相硅胶，石油醚-乙酸乙酯 20：1~1：10 洗脱，使用薄层色谱检测并指导合并，最后大合并得到 6 个组分（a~f），将组分 b、c 分别经正相硅胶、制备薄层、Sephadex LH-20 层析等进行分离纯化，得化合物 **1**（8 mg）、**6**（3.5 mg）；将组分 e、f 分别经正向硅胶、制备薄层、Sephadex LH-20 层析和半制备 HPLC 等进行分离纯化，得到化合物 **2**（3.6 mg）、**3**（3.9 mg）、**4**（4.5 mg）。

部分 E 在正相硅胶柱上用二氯甲烷-乙酸乙酯 100：1~1：6 洗脱，得到 7 个组分，分别为组分 1~7。其中组分 5 经减压正相硅胶、Sephadex LH-20、HPLC 纯化后，得化合物 **8**（3.9 mg）。

部分 G 经正相硅胶，石油醚-乙酸乙酯 12：1~1：12 洗脱后，用乙酸乙酯洗脱，得到 7 个组分，分别为组分 1~7。组分 6 经减压正相硅胶，石油醚-乙酸乙酯-甲醇 7：3：0.3~7：3：1.1 洗脱后，得到 8 个馏分，分别为馏分 I~Ⅷ。馏分 VI 经反相硅胶，甲醇 15%~55% 洗脱，得到 11 个次馏分，分别为 a~k；其中次馏分 a 经 Sephadex LH-20、HPLC 纯化，得化合物 **7**（3.1 mg）；次馏分 b 经 Sephadex LH-20、HPLC 纯化，得化合物 **9**（21 mg）、**10**（65 mg）、**11**（70 mg）；次馏分 k 经

反复 Sephadex LH-20, 得化合物 **5** (198 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 橙黄色粉末, 分子式 $C_{15}H_{10}O_5$ 。ESI-MS m/z : 269.048 3 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.40 (1H, s, H-5), 7.08 (1H, s, H-4), 7.05 (1H, s, H-7), 6.54 (1H, s, H-2), 2.36 (3H, s, H-5), 12.01 (1H, m, 1-OH), 11.93 (1H, m, 8-OH), 11.36 (1H, s, 3-OH); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 190.1 (C-9), 181.7 (C-10), 166.0 (C-3), 165.0 (C-1), 162.0 (C-8), 148.7 (C-6), 135.5 (C-14), 133.2 (C-12), 124.5 (C-7), 120.9 (C-5), 113.7 (C-11), 109.4 (C-13), 109.2 (C-4), 108.3 (C-2), 22.0 (C-15)。以上数据与文献 [7] 基本一致, 故鉴定为大黄素。

化合物 **2**: 黄色粉末, 分子式 $C_{15}H_{10}O_7$ 。ESI-MS m/z : 301.044 4 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (600 MHz, Methanol- d_4) δ : 7.73 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-2'), 7.63 (1H, d, $J=8.5$, 2.2 Hz, H-6'), 6.88 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5'), 6.39 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-8), 6.18 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-6); ^{13}C -NMR (150 MHz, Methanol- d_4) δ : 175.9 (C-4), 164.2 (C-7), 161.1 (C-9), 156.8 (C-5), 147.4 (C-4'), 146.6 (C-2), 144.8 (C-3'), 135.8 (C-3), 122.7 (C-1'), 120.3 (C-6'), 114.8 (C-5'), 114.6 (C-2'), 103.1 (C-10), 93.8 (C-8), 93.0 (C-6)。以上数据与文献 [8] 基本一致, 故鉴定为槲皮素。

化合物 **3**: 白色粉末, 分子式 $C_{10}H_{10}O_4$ 。ESI-MS m/z : 193.057 3 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (600 MHz, Methanol- d_4) δ : 7.60 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H-7), 7.18 (1H, d, $J=1.9$ Hz, H-2), 7.07 (1H, d, $J=8.2$, 1.9 Hz, H-6), 6.81 (1H, d, $J=8.2$ Hz, H-5), 6.31 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H-8), 3.90 (3H, s, H-10); ^{13}C -NMR (150 MHz, Methanol- d_4) δ : 169.6 (C-9), 149.1 (C-3), 148.0 (C-4), 145.5 (C-7), 126.4 (C-1), 122.6 (C-2), 115.1 (C-6), 114.5 (C-8), 110.3 (C-5), 55.0 (C-10)。以上数据与文献 [9] 基本一致, 故鉴定为阿魏酸。

化合物 **4**: 白色粉末, 分子式 $C_8H_{10}O_2$ 。 1H -NMR (600 MHz, Methanol- d_4) δ : 7.03 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-2, 6), 6.70 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-3, 5), 3.69 (2H, t, $J=7.2$ Hz, H-8), 2.72 (2H,

t, $J=7.2$ Hz, H-7); ^{13}C -NMR (150 MHz, Methanol- d_4) δ : 155.4 (C-4), 129.6 (C-1), 129.5 (C-2, 6), 114.7 (C-3, 5), 63.2 (C-8), 38.01 (C-7)。以上数据与文献 [10] 基本一致, 故鉴定为对羟基苯乙醇。

化合物 **5**: 白色粉末, 分子式 $C_{35}H_{60}O_6$ 。ESI-MS m/z : 575.433 3 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 5.32 (1H, d, $J=5.0$ Hz, H-6), 4.89 (1H, d, $J=4.7$ Hz, OH-3'), 4.86 (1H, t, $J=4.2$ Hz, OH-2', OH-4'), 4.42 (1H, t, $J=5.8$ Hz, OH-6'), 4.21 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-1'), 3.64 (1H, m, H-6'), 3.46 (1H, m, H-3), 3.39 (1H, dd, $J=11.7$, 5.9 Hz, H-6'), 3.11 (1H, dd, $J=8.8$, 4.6 Hz, H-3'), 3.06 (1H, dd, $J=7.9$, 5.9 Hz, H-5'), 3.01 (1H, td, $J=9.1$, 5.1 Hz, H-4'), 2.89 (1H, td, $J=8.5$, 4.8 Hz, H-2'), 2.36 (1H, m, H-4), 2.12 (1H, m, H-4), 1.96 (1H, m, H-7), 1.36 (1H, m, H-7), 1.93 (1H, m, H-12), 1.15 (1H, m, H-12), 1.91 (1H, m, H-2), 1.48 (1H, m, H-2), 1.81 (2H, m, H-16), 1.77 (1H, m, H-1), 1.01 (1H, m, H-1), 1.62 (1H, m, H-25), 1.54 (1H, m, H-15), 1.02 (1H, m, H-15), 1.48 (1H, m, H-11), 1.41 (1H, m, H-11), 1.37 (1H, d, $J=4.6$ Hz, H-8), 1.33 (1H, m, H-20), 1.28 (1H, m, H-28), 1.22 (1H, m, H-28), 1.25 (1H, m, H-22), 1.15 (2H, m, H-23), 1.02 (1H, m, H-22), 1.07 (1H, dd, $J=17.7$, 7.9 Hz, H-17), 0.98 (1H, m, H-14), 0.95 (3H, s, H-19), 0.92 (1H, m, H-24), 0.90 (3H, d, $J=6.5$ Hz, H-21), 0.86 (1H, m, H-9), 0.82 (3H, t, $J=7.1$ Hz, H-29), 0.82 (3H, t, $J=7.1$ Hz, H-27), 0.79 (3H, d, $J=6.8$ Hz, H-26), 0.65 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 141.7 (C-5), 122.5 (C-6), 102.0 (C-1'), 78.2 (C-3), 78.0 (C-3'), 74.7 (C-5'), 73.5 (C-2'), 71.4 (C-4'), 62.4 (C-6'), 57.6 (C-14), 55.8 (C-17), 51.2 (C-9), 46.4 (C-24), 43.1 (C-13), 40.5 (C-12), 39.6 (C-4), 38.1 (C-1), 37.5 (C-10), 36.8 (C-20), 34.6 (C-22), 32.7 (C-8), 32.6 (C-7), 30.5 (C-2), 30.0 (C-25), 29.1 (C-16), 26.7 (C-23), 25.1 (C-15), 23.9 (C-28), 21.9 (C-11), 21.0 (C-27), 20.4 (C-19), 20.2 (C-26), 19.9 (C-21), 13.1 (C-29), 13.0 (C-18)。以上数据与文献

[11] 基本一致, 故鉴定为胡萝卜苷。

化合物 **6**: 白色粉末, 分子式 $C_{14}H_{12}O_3$ 。ESI-MS m/z : 229.079 4 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, Methanol- d_4) δ : 7.35 (2H, d, $J=8.6$ Hz, H-2', 6'), 6.96 (1H, d, $J=16.2$ Hz, H-a), 6.80 (1H, d, $J=16.2$ Hz, H-b), 6.77 (2H, d, $J=8.6$ Hz, H-3', 5'), 6.45 (2H, d, $J=2.2$ Hz, H-2, 6), 6.16 (1H, t, $J=2.2$ Hz, H-4); ^{13}C -NMR (150 MHz, Methanol- d_4) δ : 158.3 (C-3, C-5), 157 (C-4'), 139.9 (C-1), 129.0 (C-1'), 128.0 (C-a), 127.4 (C-2', 6'), 125.6 (C-b), 115.1 (C-3', 5'), 104.4 (C-2, C-6), 101.2 (C-4)。以上数据与文献 [12] 基本一致, 故鉴定为白藜芦醇。

化合物 **7**: 无色透明晶体, 分子式 $C_{13}H_{18}O_6$ 。ESI-MS m/z : 269.102 1 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (600 MHz, Methanol- d_4), 显示分子中存在 1 个苯环的结构 δ : 7.43 (3H, d, $J=8.8$ Hz, H-3, H-5, H-7), 7.34 (1H, t, $J=7.4$ Hz, H-6), 7.28 (1H, t, $J=7.3$ Hz, H-4), 4.94 (1H, d, $J=11.8$ Hz, H-1a), 4.68 (1H, d, $J=11.8$ Hz, H-1b), 4.36 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-1'), 3.91 (1H, dd, $J=11.9, 2.2$ Hz, H-6'a), 3.70 (1H, dd, $J=11.9, 5.7$ Hz, H-6'b), 3.35 (1H, m, H-3'), 3.32 (1H, d, $J=1.7$ Hz, H-5'), 3.31 (1H, d, $J=1.7$ Hz, H-4'), 3.27 (1H, m, H-2'); ^{13}C -NMR (150 MHz, Methanol- d_4) δ : 137.7 (C-2), 127.9 (C-3, C-7), 127.8 (C-4, C-6), 127.3 (C-5), 101.9 (C-1'), 76.7 (C-5'), 76.6 (C-3'), 73.7 (C-2'), 70.3 (C-4'), 70.3 (C-1), 61.4 (C-6')。以上数据与文献 [13] 基本一致, 故鉴定为苯甲醇-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **8**: 淡黄色粉末, 分子式 $C_8H_{10}O$ 。 1H -NMR (600 MHz, Methanol- d_4), 显示分子中存在 1 个对位取代苯环的结构 δ : 7.12 (2H, d, $J=8.8$ Hz, H-3, 5), 6.86 (2H, d, $J=8.8$, H-2, 6), 3.38 (3H, s, -OCH₃), 1.61 (3H, s, H-7); ^{13}C -NMR (150 MHz, Methanol- d_4) δ : 156.8 (C-1), 143.3 (C-4), 127.4 (C-3, C-5), 113.6 (C-2, C-6), 58.0 (-OCH₃), 30.1 (C-7)。以上数据与文献 [14] 基本一致, 故鉴定为对甲氧基甲苯。

化合物 **9**: 白色粉末, 分子式 $C_{16}H_{30}O_8$ 。ESI-MS m/z : 367.152 3 $[M+OH]^-$ 。 1H -NMR (600 MHz, Methanol- d_4) δ : 5.09 (2H, d, $J=9.9$ Hz, H-1'), 4.42 (1H, m, H-2), 4.35 (2H, d, $J=7.8$

Hz, H-6'), 4.31 (1H, dd, $J=7.8, 3.8$ Hz, H-3'), 4.24 (1H, t, $J=8.1$ Hz, H-4'), 3.89 (1H, m, H-2'), 3.81 (1H, m, H-5'), 2.55 (1H, m, H-3), 2.34 (1H, m, H-3), 2.44 (1H, dtd, $J=13.1, 2.09$ (2H, m, H-6), 1.97 (2H, m, H-5), 1.29 (3H, s, H-7), 1.19 (3H, s, H-9), 1.11 (3H, s, H-10); ^{13}C -NMR (150 MHz, Methanol- d_4) δ : 101.5 (C-1'), 78.2 (C-3'), 77.9 (C-1), 76.2 (C-5'), 75.2 (C-2'), 75.0 (C-2), 73.5 (C-4'), 71.8 (C-8), 62.9 (C-6'), 35.2 (C-4), 32.3 (C-6), 29.1 (C-3), 28.9 (C-9), 26.8 (C-10), 24.8 (C-7), 22.8 (C-5)。以上数据与文献 [15] 基本一致, 故鉴定为 (1*R*, 2*R*, 4*S*) -*p*-menthane-1, 2, 8-triol 1-*O*- β -D-glucopyranoside。

化合物 **10**: 白色粉末, 分子式 $C_{21}H_{20}O_{11}$ 。ESI-MS m/z : 449.109 1 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, Methanol- d_4), 显示分子中存在 2 个苯环的结构, 其中 1 个苯环为对位取代 δ : 7.93 (2H, d, $J=7.9$ Hz, H-2', 6'), 7.08 (1H, d, $J=2$ Hz, H-7), 6.83 (2H, d, $J=7.9$ Hz, H-3', 5'), 5.03 (1H, d, $J=10.4$ Hz, H-10b), 4.90 (1H, d, $J=12.5$ Hz, H-11 β), 4.37 (1H, dd, $J=12.5, 7.2$ Hz, H-11 α), 4.10 (1H, t, $J=9.9$ Hz, H-4a), 3.97 (1H, m, H-2), 3.88 (3H, s, 9-OCH₃), 3.85 (1H, t, $J=9.1$ Hz, H-4), 3.54 (1H, t, $J=9.2$ Hz, H-3); ^{13}C -NMR (150 MHz, Methanol- d_4) δ : 166.5 (C-7'), 164.3 (C-6), 162.7 (C-8), 151.1 (C-10), 147.9 (C-9), 140.9 (C-4'), 131.6 (C-2', C-6'), 120.2 (C-1'), 118.0 (C-6a), 115.5 (C-10a), 114.9 (C-3', C-5'), 109.8 (C-7), 79.9 (C-4a), 79.3 (C-2), 74.1 (C-4), 73.0 (C-10b), 70.6 (C-3), 63.4 (C-11), 59.5 (9-OCH₃)。以上数据与文献 [16] 基本一致, 故鉴定为 bergenin 11-*O*-*p*-hydroxybenzoate。

化合物 **11**: 白色粉末, 分子式 $C_{22}H_{22}O_{13}$ 。ESI-MS m/z : 495.113 4 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, Methanol- d_4), 显示分子中存在 2 个苯环的结构 δ : 7.05 (2H, s, H-2', 6'), 7.04 (1H, m, H-7), 4.96 (1H, d, $J=10.5$ Hz, H-10b), 4.82 (1H, dd, $J=12.2, 2.2$ Hz, H-11 β), 4.36 (1H, dd, $J=12.2, 6.8$ Hz, H-11 α), 3.92 (1H, ddd, $J=9.9, 6.8$ Hz, H-2), 3.85 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.82 (3H, s, 9-OCH₃), 3.52 (1H, dd, $J=10.0,$

8.6 Hz, H-4), 3.27 (1H, p, J =1.7 Hz, H-3); ¹³C-NMR (150 MHz, Methanol-*d*₄) δ : 166.3 (C-7'), 164.3 (C-6), 150.9 (C-8), 150.4 (C-3', C-5'), 147.8 (C-10), 140.9 (C-9), 140.0 (C-4'), 124.7 (C-1'), 118.0 (C-6a), 115.5 (C-10a), 109.9 (C-7), 109.0 (C-2', C-6'), 79.8 (C-4a), 79.2 (C-2), 74.0 (C-4), 73.0 (C-10b), 70.4 (C-3), 63.6 (C-11), 59.6 (4'-OCH₃), 59.4 (9-OCH₃)。以上数据与文献 [17] 基本一致, 故鉴定为 11-*O*-(4'-*O*-methylgalloyl)-bergenin。

4 讨论

本研究从血三七正丁醇部位中分离得到 11 个化合物, 化合物 6~11 均为首次从该植物中分离出来, 在血三七正丁醇部位分离的化合物中, 化合物 9~11 极性偏大, 在分离上有一定难度, 因此在分离过程中, 为了避免损失, 减少使用正相硅胶柱, 多采用凝胶柱及反相色谱柱。

根据文献报道化合物 11 具有抗血小板的活性^[18]; 同时, 该化合物可以通过抗氧化、抗炎的机制, 对类风湿性关节炎有较好的治疗作用^[19]; 对丙型肝炎丝氨酸蛋白酶具有抑制活性^[20]; 文献报道化合物 10 具有显著的抗氧化作用, 并且与尿素酶抑制作用有关^[21]; 但是化合物 9 无相关生物活性的报道, 有待进一步探索。

参考文献:

[1] 范开静. 血三七的生药学研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2016.
[2] 白 敏. 血三七水煎液抑制大鼠动脉粥样硬化及其机制研究[J]. 现代药物与临床, 2014, 29(9): 980-983.
[3] 曾碧映, 李新才, 李学军, 等. 血三七水煎剂抗血栓作用及其机制研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2013, 19(14): 256-259.
[4] 车环宇. 血三七总黄酮的提取纯化及抗炎镇痛作用的研究[D]. 锦州: 辽宁医学院, 2015.
[5] 向梅先, 苏汉文, 严子焱, 等. 血三七有效部位抗真菌活性的初步研究[J]. 中药材, 2010, 33(9): 1463-1465.
[6] 王海楼, 任恒春, 邹忠梅. 血三七抗氧化活性成分研究[J]. 中国药理学杂志, 2011, 46(11): 819-822.
[7] 王洪玲, 梁文娟, 钟国跃, 等. 小大黄根部酚类成分的研究

[J]. 中成药, 2016, 38(10): 2197-2200.
[8] 杨彩霞, 范津铭, 雷 蕾, 等. 阿尔泰狗娃花化学成分研究[J]. 化学研究与应用, 2015, 27(5): 660-664.
[9] 张 愉, 朱海林, 孙隆儒. 白花丹参根的酚酸类成分研究[J]. 中药材, 2017, 40(4): 854-857.
[10] 杨丽华, 李 春, 林丽美, 等. 藏族药甘青乌头化学成分研究(IV) [J]. 中国实验方剂学杂志, 2016, 22(4): 39-44.
[11] Faizi S, Ali M, Saleem R, *et al.* Complete ¹H and ¹³C NMR assignments of stigma-5-en-3-*O*- β -glucoside and its acetyl derivative[J]. *Magn Reson Chem*, 2001, 39(7): 399-405.
[12] 田 潇. 风丹籽化学成分和抗肿瘤活性研究[D]. 西安: 西北大学, 2017.
[13] Seigler D S, Pauli G F, Nahrstedt A, *et al.* Cyanogenic allosides and glucosides from *Passiflora edulis* and *Carica papaya*[J]. *Phytochemistry*, 2002, 60(8): 873-882.
[14] Zhao H, Zheng G, Hao W, *et al.* MCM-41-supported mercapto palladium (0) complex: an efficient and recyclable catalyst for the heterogeneous stille coupling reaction[J]. *Appl Organomet Chem*, 2010, 24(2): 92-98.
[15] Kim J A, Yang S Y, Wamiru A, *et al.* New monoterpene glycosides and phenolic compounds from *Distylium racemosum* and their inhibitory activity against ribonuclease H[J]. *Bioorg Med Chem Lett*, 2011, 21(10): 2840-2844.
[16] Kashima Y, Miyazawa M. Synthesis and biological evaluation of bergenin analogues as mushroom tyrosinase inhibitors[J]. *Arch Pharm Res*, 2012, 35(9): 1533-1541.
[17] Lee Y Y, Jang D S, Jin J L, *et al.* Anti-platelet aggregating and anti-oxidative activities of 11-*O*-(4'-*O*-methylgalloyl)-bergenin, a new compound isolated from *Crassula* cv. 'Himaturi' [J]. *Planta Med*, 2005, 71(8): 776-777.
[18] Han N, Gu Y, Ye C, *et al.* Antithrombotic activity of fractions and components obtained from raspberry leaves (*Rubus chingii*) [J]. *Food Chem*, 2012, 132(1): 181.
[19] El-Hawary S S, Mohammed R, Abouzid S, *et al.* Anti-arthritic activity of 11-*O*-(4'-*O*-methyl galloyl)-bergenin and *Crassula capitella* extract in rats[J]. *J Pharm Pharmacol*, 2016, 68(6): 834-844.
[20] 左国营, 李正全, 陈丽蓉, 等. 黑蕊虎耳草中岩白菜素没食子酸酯类及其对丙型肝炎丝氨酸蛋白酶的抑制作用[J]. 云南植物研究, 2007, 29(4): 486-488.
[21] Sadat A, Uddin G, Alam M, *et al.* Structure activity relationship of bergenin, *p*-hydroxy-benzoyl bergenin, 11-*O*-galloylbergenin as potent antioxidant and urease inhibitor isolated from *Bergenia ligulata* [J]. *Nat Prod Res*, 2015, 29(24): 2291-2294.