

[成分分析]

祁州漏芦根化学成分及其蛋白酪氨酸磷酸酶抑制活性研究

李若梅¹, 王 进², 刘 灿¹, 郭君玲¹, 黄 芸¹, 梁春慧^{3*}, 张嫚丽^{1*}
(1. 河北医科大学药学院, 河北 石家庄 050017; 2. 河北医科大学附属第二医院, 河北 石家庄 050000;
3. 河北医科大学附属第三医院, 河北 石家庄 050000)

摘要: **目的** 研究祁州漏芦根化学成分及其蛋白酪氨酸磷酸酶 (PTPs) 抑制活性。**方法** 采用硅胶、Sephadex LH-20、大孔树脂、中压 ODS 及制备 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。采用 p-NPP 法测定 PTPs 抑制活性。**结果** 从中分离得到 20 个化合物, 分别鉴定为蜕皮甾酮 (**1**)、carthamosterone (**2**)、筋骨草甾酮 C (**3**)、25S-牛膝甾酮 (**4**)、紫菀甾酮 A (**5**)、土克甾酮 (**6**)、22-酮基-20-羟基蜕皮甾酮 (**7**)、11 α -hydroxypoststerone (**8**)、20-hydroxyecdysone-3-acetate (**9**)、(+) -1-羟基松脂醇 1-*O*- β -*D*-葡萄糖 (**10**)、isovitexirone (**11**)、(24*R*) -11 α , 20, 24-三羟基蜕皮甾酮 (**12**)、罗汉松甾酮 C (**13**)、漏芦甾酮 R1 (**14**)、漏芦甾酮 (**15**)、4-去甲基紫花络石苷元 (**16**)、4-去甲基紫花络石苷 (**17**)、山柰苷 (**18**)、牛蒡子醇 A (**19**)、松柏苷 (**20**)。化合物 **1~2**、**5**、**13** 对 T-细胞 PTP (TCPTP)、PTP1B、非受体型 PTP (MEG2) 的 IC₅₀ 值为 1.37~25.9 nmol/L。**结论** 化合物 **2**、**4~5**、**7~8**、**10~12**、**16~20** 为首次从该植物中分离得到。化合物 **1~2**、**5**、**13** 对 TCPTP、PTP1B、MEG2 具有显著抑制活性, 其中 **5** 对 MEG2 具有高度选择性。

关键词: 祁州漏芦; 根; 蜕皮甾; 分离鉴定; 蛋白酪氨酸磷酸酶 (PTPs); 抑制活性

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 1001-1528(2026)01-0106-09

doi: 10.3969/j.issn.1001-1528.2026.01.016

Chemical constituents from the roots of *Rhaponticum uniflorum* and their protein tyrosine phosphatases inhibitory activity

LI Ruo-mei¹, WANG Jin², LIU Can¹, GUO Jun-ling¹, HUANG Yun¹, LIANG Chun-hui^{3*}, ZHANG Man-li^{1*}
(1. School of Pharmaceutical Sciences, Hebei Medical University, Shijiazhuang 050017, China; 2. Department of Pharmacy, The Second Affiliated Hospital of Hebei Medical University, Shijiazhuang 050000, China; 3. Department of Pharmacy, The Third Affiliated Hospital of Hebei Medical University, Shijiazhuang 050000, China)

ABSTRACT: AIM To study the chemical constituents from the roots of *Rhaponticum uniflorum* and their protein tyrosine phosphatases (PTPs) inhibitory activity. **METHODS** Separation and purification were performed using silica gel, medium pressure ODS, Sephadex LH-20, macroporous resin and preparative HPLC, then the structures of obtained compounds were identified by physicochemical properties and spectral data. The PTPs inhibitory activity was evaluated by p-NPP method. **RESULTS** Twenty compounds were isolated and identified as ecdysterone (**1**), carthamosterone (**2**), ajugasterone C (**3**), 25S-inokosterone (**4**), (24*R*, 25*R*) -amarasterone A (**5**), turkesterone (**6**), 22-oxo-20-hydroxyecdysone (**7**), 11 α -hydroxypoststerone (**8**), 20-hydroxyecdysone-3-acetate (**9**), (+) -1-hydroxypinoresinol-1-*O*- β -*D*-glucoside (**10**), isovitexirone (**11**), (24*R*) -11 α , 20, 24-trihydroxyecdysone (**12**), makisterone C (**13**), rhapontisterone R1 (**14**), rhapontisterone (**15**), 4-demethyltraxillagenin (**16**), 4-demethyltraxillaside (**17**), kaempferitrin (**18**), arctinol A (**19**), coniferin (**20**).

收稿日期: 2025-05-07
基金项目: 国家重点研发计划项目 (2022YFF1100301); 河北省卫健委临床医学优秀人才培养项目 (ZF2023080); 河北省省级科技计划项目 (246W2501D)
作者简介: 李若梅 (1999—), 女, 硕士在读, 研究方向为天然药物化学。Tel: 15032218219, E-mail: 1513951484@qq.com
* 通信作者: 梁春慧 (1978—), 女, 硕士, 主任药师, 研究方向为中药药理学。E-mail: 37900763@hebmu.edu.cn
张嫚丽 (1978—), 女, 博士, 教授, 研究方向为中药药效物质。E-mail: 17800938@hebmu.edu.cn

IC₅₀ values of compounds **1–2**, **5** and **13** on T-cell PTP (TCPTP), PTP1B and non receptor type PTC (MEG2) were 1.37–25.9 nmol/L. **CONCLUSION** Compounds **2**, **4–5**, **7–8**, **10–12** and **16–20** are isolated from this plant for the first time. Compounds **1–2**, **5** and **13** have significant inhibitory activity against TCPTP, PTP1B and MEG2, and **5** is highly selective against MEG2.

KEY WORDS: *Rhaponticum uniflorum* (L.) DC.; roots; ecdysteroids; isolation and identification; protein tyrosine phosphatases (PTPs); inhibitory activity

祁州漏芦 *Rhaponticum uniflorum* (L.) DC. 为菊科多年生草本植物，主要分布在河北、内蒙古、吉林、青海、山西、山东等地，具有抗菌、抗炎^[1]、抗氧化^[2]、抗肿瘤^[3-4]活性。研究表明，祁州漏芦花可改善 LPS 诱导的小鼠病理变化，减轻炎症反应，推测可能与调节 TLR4/NLRP3 信号通路有关^[5]；其根的乙醇提取物可通过 MAPK、NF-κB 通路来缓解乳腺炎症状^[6]。但上述活性和机制研究主要是提取物，并不涉及单体或某种结构类型化合物，因此其化学成分，尤其是活性物质有待深入研究。

课题组前期以 T 细胞蛋白酪氨酸磷酸酶 (TCPTP) 为靶点筛选祁州漏芦提取物，发现其乙醇提取物可抑制酶活性。TCPTP 属于蛋白酪氨酸磷酸酶 (PTPs) 家族，PTPs 在体内参与多种信号的调节，与代谢类、肿瘤、免疫系统疾病有关，已成为相关疾病治疗药物研究的靶点。因此，本研究对祁州漏芦根 95% 乙醇部位的化学成分进行分离鉴定，并对其 PTPs 抑制活性进行评价，以期为该植物药理活性、作用机制、相关药物研究提供依据。

1 材料

Bruker 600 核磁共振仪 (德国布鲁克公司)；Brix 高压、中压制备液相色谱仪 (北京橙达仪器有限公司)；Waters 2695-2996 高效液相色谱仪 (美国 Waters 公司)；CX31 光学显微镜 (日本 Olympus 公司)；5180E 二氧化碳培养箱 (美国 Nuair 公司)；全波长酶标仪 (瑞士 Tecan 公司)；3200Q TRAP 质谱仪 (美国赛默飞世尔科技公司)；Triple TOF 5600+高分辨四级杆串联飞行时间质谱仪 (美国 AB SCIEX 公司)。柱用硅胶 (青岛海洋化工有限公司)；HP-20 大孔树脂 (日本三菱化学公司)；Sephadex LH-20、ODS (美国 Pharmacia 公司)。TCPTP、PTP1B、非受体型 PTP (MEG2)、TPT C 型受体 (CD45)、PTP (SHP1)、受体型酪氨酸磷酸酶 S (PTP sigma)、白细胞共同抗原相关磷酸酶 (LAR)、AC484 (华北制药集团新药研究开发有限

责任公司)。甲醇、乙腈 (色谱纯，天津市富宇精细化工有限公司)；核磁用氘代试剂 (上海阿拉丁生化科技股份有限公司)；对硝基苯磷酸二钠盐 (p-NPP) [西宝生物科技 (上海) 股份有限公司]；其他常规试剂均为分析纯。

祁州漏芦干燥根于 2020 年购自河北安国，经河北医科大学生药学教研室黄芸教授鉴定为菊科植物 *Rhaponticum uniflorum* (L.) DC 的干燥根，凭证标本 (编号 2020-1) 保存于河北医科大学药学院天然药物化学实验室。

2 提取与分离

取干燥祁州漏芦根 20 kg，粉碎，加入 95% 乙醇回流提取 2 次，提取液减压浓缩，即得浸膏。浸膏加蒸馏水分散后，依次用石油醚、二氯甲烷、乙酸乙酯萃取，分别得到 150、70、70 g 萃取部位及 300 g 水相。

二氯甲烷部位 (70 g) 采用硅胶柱进行分离，以二氯甲烷-甲醇 (98 : 2 ~ 0 : 100) 梯度洗脱，得到 20 个流分 (Fr. 1 ~ Fr. 20)，Fr. 17 (1 g) 析出淡黄色结晶，经制备 HPLC (流动相 37% 甲醇，检测波长 210 nm) 分离，得化合物 **16** (9.9 mg, *t_R* = 29.7 min)。

乙酸乙酯部位 (80 g) 采用硅胶柱进行分离，以二氯甲烷-甲醇 (100 : 0 ~ 0 : 100) 梯度洗脱，得到 5 个流分 (Fr. 1 ~ Fr. 5)。Fr. 2 (18 g) 采用硅胶柱进行分离，以二氯甲烷-甲醇 (98 : 2 ~ 0 : 100) 梯度洗脱，经 TLC 检识得到 6 个流分 (Fr. 2.1 ~ Fr. 2.6)，Fr. 2.3 经制备 HPLC 纯化，以 20% ~ 45% 乙腈梯度洗脱 40 min，得到化合物 **1** (168.5 mg, *t_R* = 15.7 min)、**2** (45.2 mg, *t_R* = 20.5 min)、**3** (145.8 mg, *t_R* = 30.2 min)；Fr. 2.5 经制备 HPLC 分离，以 18% ~ 40% 乙腈梯度洗脱 35 min，得化合物 **4** (123.5 mg, *t_R* = 12.7 min)、**5** (55.7 mg, *t_R* = 15.8 min)、**6** (12.5 mg, *t_R* = 28.5 min)。Fr. 3 经中压 ODS 柱分离，以甲醇-水 (0 : 100 ~ 100 : 0) 梯度洗脱 6 h，得到 9 个流分 (Fr. 3-1 ~ Fr. 3-9)，Fr. 3-8 析出化合物 **7** (88.6

mg); Fr. 3-9 析出化合物 **8** (15.6 mg)。Fr. 4 经硅胶柱分离, 以二氯甲烷-甲醇(100 : 0~0 : 100) 梯度洗脱, 得到 14 个流分 (Fr. 4-1~Fr. 4-14), Fr. 4-12 经制备 HPLC 分离, 以 15%~45% 乙腈梯度洗脱 40 min, 得化合物 **9** (22.6 mg, t_R = 11.5 min)、**10** (17.2 mg, t_R = 15.7 min)、**11** (13.4 mg, t_R = 33.4 min)。Fr. 5 经硅胶柱分离, 以二氯甲烷-甲醇(98 : 2~0 : 100) 梯度洗脱, 得到 5 个流分 (Fr. 5-1~Fr. 5-5), Fr. 5-4 经制备 HPLC 纯化, 以 10%~55% 乙腈梯度洗脱 45 min, 得化合物 **12** (8.6 mg, t_R = 21.4 min)、**13** (17.9 mg, t_R = 39.5 min)。水相浸膏 (300 g) 溶于甲醇, 部分浓缩后得提取物 120 g, 经中压 ODS 柱分离, 以甲醇-水(0 : 100~100 : 0) 梯度洗脱 24 h, 得到 20 个流分 (Fr. 1~Fr. 20)。Fr. 5 (825.6 mg) 经制备 HPLC 纯化, 以 15%~35% 乙腈梯度洗脱 40 min, 得化合物 **14** (25.7 mg, t_R = 18.4 min)、**15** (35.9 mg, t_R = 32.3 min)。Fr. 7 (1.5 g) 经制备 HPLC 纯化, 以 10%~35% 乙腈梯度洗脱 40 min, 得化合物 **17** (43.6 mg, t_R = 18.5 min)、**18** (17.8 mg, t_R = 35.4 min)。Fr. 15 (2.3 g) 经制备 HPLC 纯化, 以 38% 乙腈洗脱 30 min, 得化合物 **19** (57.9 mg, t_R = 12.8 min)、**20** (77.3 mg, t_R = 22.5 min)。制备 HPLC 体积流量均为 20 mL/min; 若无特殊说明, 检测波长均为 254 nm。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色针状结晶 (MeOH), ESI-MS m/z : 481.3 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 5.80 (1H, d, J = 2.6 Hz, H-7), 3.94 (1H, q, J = 3.0 Hz, H-3), 3.83 (1H, dt, J = 12.0, 4.5, 3.2 Hz, H-2), 3.14 (1H, ddd, J = 11.2, 7.1, 2.6 Hz, H-9), 2.41 (1H, dd, J = 13.2, 4.4 Hz, H-17), 2.38 (1H, dd, J = 13.2, 4.8 Hz, H-5), 2.13 (1H, td, J = 13.0, 13.0, 4.8 Hz, H-12a), 1.20 (3H, s, H-27), 1.19 (3H, s, H-26), 1.18 (3H, s, H-21), 0.96 (3H, s, H-19), 0.89 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 37.4 (C-1), 68.7 (C-2), 68.5 (C-3), 32.9 (C-4), 51.8 (C-5), 206.5 (C-6), 122.2 (C-7), 160.8 (C-8), 35.1 (C-9), 39.3 (C-10), 21.5 (C-11), 32.5 (C-12), 49.0 (C-13), 85.2 (C-14), 31.8 (C-15), 21.6 (C-16), 50.5 (C-17), 18.1 (C-18), 24.5 (C-19), 77.9 (C-20), 21.1 (C-21), 78.4 (C-22),

27.4 (C-23), 42.4 (C-24), 71.3 (C-25), 29.0 (C-26), 29.8 (C-27)。该化合物数据与文献 [7] 报道基本一致, 故鉴定为蜕皮甾酮。

化合物 **2**: 白色针状结晶 (MeOH), ESI-MS m/z : 519.3 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 5.93 (1H, s, H-28), 5.82 (1H, d, J = 2.5 Hz, H-7), 3.95 (1H, q, J = 3.0 Hz, H-3), 3.83 (1H, dt, J = 12.0, 4.4, 3.9 Hz, H-2), 3.71 (1H, d, J = 10.5 Hz, H-22), 3.14 (1H, ddd, J = 11.7, 7.0, 2.7 Hz, H-9), 2.58 (1H, dd, J = 10.5, 6.4 Hz, H-23a), 2.38 (1H, dd, J = 13.2, 4.4 Hz, H-5), 2.36 (1H, dd, J = 13.3, 4.4 Hz, H-17), 2.28 (1H, dd, J = 10.5, 6.4 Hz, H-23b), 2.15 (1H, td, J = 13.3, 8.2, 4.8 Hz, H-12a), 1.83 (1H, dd, J = 13.6, 4.4 Hz, H-1a), 1.47 (3H, s, H-26), 1.47 (3H, s, H-27), 1.44 (1H, dd, J = 4.4, 3.9 Hz, H-1b), 1.27 (3H, s, H-21), 0.97 (3H, s, H-19), 0.91 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 37.3 (C-1), 68.7 (C-2), 68.4 (C-3), 32.8 (C-4), 51.7 (C-5), 206.4 (C-6), 122.3 (C-7), 167.5 (C-8), 35.0 (C-9), 39.2 (C-10), 21.5 (C-11), 32.4 (C-12), 48.6 (C-13), 85.3 (C-14), 31.8 (C-15), 21.6 (C-16), 50.4 (C-17), 18.0 (C-18), 24.4 (C-19), 77.4 (C-20), 21.1 (C-21), 75.5 (C-22), 30.6 (C-23), 174.9 (C-24), 89.7 (C-25), 25.0 (C-26), 24.8 (C-27), 115.4 (C-28), 178.8 (C-29)。该化合物数据与文献 [8] 报道基本一致, 故鉴定为 carthamosterone。

化合物 **3**: 淡黄色针状结晶 (MeOH), ESI-MS m/z : 481.3 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 5.80 (1H, dd, J = 2.7, 0.9 Hz, H-7), 4.10 (1H, ddd, J = 10.8, 9.0, 6.1 Hz, H-11), 4.01 (1H, dt, J = 11.8, 4.2, 3.7 Hz, H-2), 3.96 (1H, q, J = 3.0 Hz, H-3), 3.22 (1H, dd, J = 10.5, 1.9 Hz, H-22), 3.15 (1H, dd, J = 9.0, 2.7 Hz, H-9), 2.58 (1H, dd, J = 12.9, 4.2 Hz, H-1a), 2.41 (1H, dd, J = 9.6, 8.0 Hz, H-17), 2.33 (1H, dd, J = 13.2, 4.0 Hz, H-5), 2.21 (1H, dd, J = 12.3, 10.6 Hz, H-12a), 2.15 (1H, dd, J = 12.3, 6.1 Hz, H-12b), 1.38 (1H, dd, J = 12.9, 11.8 Hz, H-1b), 1.19 (3H, s, H-21), 1.05 (3H, s, H-19), 0.92 (3H, d,

$J=6.0$ Hz, H-27), 0.91 (3H, d, $J=6.0$ Hz, H-26), 0.87 (3H, s, H-18); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 39.0 (C-1), 68.9 (C-2), 68.5 (C-3), 33.2 (C-4), 52.7 (C-5), 206.7 (C-6), 122.7 (C-7), 165.7 (C-8), 42.9 (C-9), 39.9 (C-10), 69.5 (C-11), 43.7 (C-12), 48.5 (C-13), 84.9 (C-14), 31.8 (C-15), 21.5 (C-16), 50.2 (C-17), 18.9 (C-18), 24.7 (C-19), 77.8 (C-20), 21.0 (C-21), 77.9 (C-22), 30.4 (C-23), 37.6 (C-24), 29.2 (C-25), 22.8 (C-26), 23.5 (C-27)。该化合物数据与文献 [7] 报道基本一致, 故鉴定为筋骨草甙酮 C。

化合物 4: 白色针状结晶 (MeOH), ESI-MS m/z : 481.3 $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 5.81 (1H, d, $J=2.6$ Hz, H-7), 3.95 (1H, q, $J=3.0$ Hz, H-3), 3.84 (1H, dt, $J=12.0, 4.7, 3.8$ Hz, H-2), 3.46 (1H, dd, $J=10.7, 5.5$ Hz, H-26a), 3.33 (1H, dd, $J=10.3, 1.6$ Hz, H-22), 3.20 (1H, ddd, $J=11.6, 7.3, 2.5$ Hz, H-9), 2.43 (1H, dd, $J=13.1, 4.5$ Hz, H-5), 2.38 (1H, t, $J=9.2$ Hz, H-17), 2.21~1.92 (2H, m, H-12), 1.79 (1H, dd, $J=13.5, 4.7$ Hz, H-1b), 1.18 (3H, s, H-21), 0.97 (3H, s, H-19), 0.94 (3H, d, $J=6.7$ Hz, H-27), 0.89 (3H, s, H-18); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 37.4 (C-1), 68.7 (C-2), 68.5 (C-3), 32.9 (C-4), 51.8 (C-5), 206.5 (C-6), 122.2 (C-7), 167.9 (C-8), 35.1 (C-9), 39.3 (C-10), 21.5 (C-11), 32.5 (C-12), 50.0 (C-13), 85.3 (C-14), 31.8 (C-15), 21.5 (C-16), 50.5 (C-17), 18.1 (C-18), 24.4 (C-19), 77.8 (C-20), 21.0 (C-21), 78.2 (C-22), 30.2 (C-23), 32.1 (C-24), 37.1 (C-25), 68.2 (C-26), 17.5 (C-27)。该化合物数据与文献 [9] 报道基本一致, 故鉴定为 25S-牛膝甙酮。

化合物 5: 淡黄色粒状结晶 (MeOH), ESI-MS m/z : 509.4 $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 5.81 (1H, d, $J=2.6$ Hz, H-7), 3.94 (1H, q, $J=3.0$ Hz, H-3), 3.84 (1H, dt, $J=12.0, 4.6, 3.3$ Hz, H-2), 3.50 (1H, dd, $J=11.1, 7.2$ Hz, H-26a), 3.46 (1H, dd, $J=10.6, 2.0$ Hz, H-22), 3.40 (1H, dd, $J=11.1, 6.8$ Hz, H-26b), 3.15 (1H, ddd, $J=11.5, 7.1, 2.6$ Hz, H-9), 2.39 (1H, dd, $J=13.0,$

4.4 Hz, H-5), 2.34 (1H, t, $J=9.0$ Hz, H-17), 2.12 (1H, dd, $J=9.8, 8.4$ Hz, H-12a), 1.79 (1H, dd, $J=13.4, 4.6$ Hz, H-1a), 1.18 (3H, s, H-21), 0.97 (3H, s, H-19), 0.94 (3H, t, $J=7.4$ Hz, H-29), 0.89 (3H, s, H-18), 0.78 (3H, d, $J=7.0$ Hz, H-27); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 37.3 (C-1), 68.7 (C-2), 68.5 (C-3), 32.8 (C-4), 51.8 (C-5), 206.5 (C-6), 122.1 (C-7), 167.9 (C-8), 35.1 (C-9), 39.3 (C-10), 21.5 (C-11), 32.5 (C-12), 49.0 (C-13), 85.2 (C-14), 31.8 (C-15), 21.5 (C-16), 50.3 (C-17), 18.1 (C-18), 24.4 (C-19), 78.0 (C-20), 20.9 (C-21), 75.7 (C-22), 32.0 (C-23), 37.8 (C-24), 37.6 (C-25), 66.7 (C-26), 11.5 (C-27), 25.4 (C-28), 12.3 (C-29)。该化合物数据与文献 [10] 报道基本一致, 故鉴定为紫菀甙酮 A。

化合物 6: 淡棕色颗粒状结晶 (MeOH), ESI-MS m/z : 497.1 $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 5.71 (1H, d, $J=2.6$ Hz, H-7), 4.11 (1H, ddd, $J=15.8, 10.0, 6.6$ Hz, H-11), 3.92 (1H, dt, $J=11.3, 4.3$ Hz, H-2), 3.87 (1H, brd, $J=2.1$ Hz, H-3), 3.32 (1H, d, $J=10.5$ Hz, H-22), 3.15 (1H, dd, $J=8.6, 1.7$ Hz, H-9), 2.58 (1H, dd, $J=12.9, 5.0$ Hz, H-1a), 2.41 (1H, t, $J=8.2$ Hz, H-17), 2.24 (1H, dd, $J=13.0, 3.9$ Hz, H-5), 2.22 (1H, dt, $J=12.0$ Hz, H-12a), 2.15 (1H, dd, $J=12.0, 6.3$ Hz, H-12b), 1.80~1.60 (2H, m, H-24), 1.63~1.45 (2H, m, H-23), 1.38 (1H, dd, $J=12.9, 12.9$ Hz, H-1b), 1.21 (3H, s, H-27), 1.19 (3H, s, H-26), 1.12 (3H, s, H-21), 0.96 (3H, s, H-19), 0.87 (3H, s, H-18); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 39.0 (C-1), 68.9 (C-2), 68.5 (C-3), 33.2 (C-4), 52.7 (C-5), 206.7 (C-6), 122.7 (C-7), 165.8 (C-8), 42.8 (C-9), 39.9 (C-10), 69.5 (C-11), 43.7 (C-12), 48.5 (C-13), 84.8 (C-14), 31.8 (C-15), 21.5 (C-16), 50.3 (C-17), 18.9 (C-18), 24.7 (C-19), 77.8 (C-20), 21.0 (C-21), 78.3 (C-22), 27.3 (C-23), 42.3 (C-24), 71.3 (C-25), 29.0 (C-26), 29.8 (C-27)。该化合物数据与文献 [11] 报道基本一致, 故鉴定为土克甙酮。

化合物 **7**: 淡黄色颗粒状结晶 (MeOH), ESI-MS m/z : 479.2 $[M + H]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 5.79 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-7), 3.96 (1H, brs, H-3), 3.84 (1H, dt, $J = 11.8$, 4.3, 3.7 Hz, H-2), 3.16 (1H, ddd, $J = 11.4$, 7.5, 2.7 Hz, H-9), 2.67 (1H, t, $J = 9.2$ Hz, H-17), 2.38 (1H, dd, $J = 12.8$, 4.3 Hz, H-5), 2.23 (1H, dt, $J = 13.0$, 13.0, 4.9 Hz, H-12a), 1.84 (1H, m, H-12b), 1.40 (3H, s, H-21), 1.20 (6H, s, H-26, 27), 0.96 (3H, s, H-19), 0.86 (3H, s, H-18); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 37.4 (C-1), 68.7 (C-2), 68.5 (C-3), 32.7 (C-4), 51.8 (C-5), 206.4 (C-6), 122.2 (C-7), 167.6 (C-8), 35.1 (C-9), 39.3 (C-10), 21.7 (C-11), 32.5 (C-12), 49.0 (C-13), 85.2 (C-14), 31.8 (C-15), 21.5 (C-16), 51.6 (C-17), 17.9 (C-18), 24.4 (C-19), 82.0 (C-20), 25.4 (C-21), 217.3 (C-22), 32.9 (C-23), 38.2 (C-24), 70.7 (C-25), 29.2 (C-26), 29.2 (C-27)。该化合物数据与文献 [8] 报道基本一致, 故鉴定为 22-酮基-20-羟基蜕皮甾酮。

化合物 **8**: 褐色粉末状固体 (MeOH), ESI-MS m/z : 479.2 $[M + H]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 5.81 (1H, d, $J = 2.6$ Hz, H-7), 4.07 (1H, ddd, $J = 10.9$, 9.0, 5.8 Hz, H-11), 4.01 (1H, dt, $J = 11.9$, 4.2, 3.8 Hz, H-2), 3.96 (1H, q, $J = 3.0$ Hz, H-3), 3.35 (1H, dd, $J = 9.4$, 8.1 Hz, H-17), 3.18 (1H, dd, $J = 9.0$, 2.7 Hz, H-9), 2.59 (1H, dd, $J = 13.0$, 4.2 Hz, H-1a), 2.34 (1H, dd, $J = 13.2$, 3.9 Hz, H-5), 2.40 (1H, t, $J = 11.5$ Hz, H-12a), 2.16 (3H, s, H-21), 2.08 (1H, dd, $J = 11.5$, 5.8 Hz, H-12b), 1.77 (1H, td, $J = 14.1$, 2.4 Hz, H-4a), 1.70 (1H, m, H-4b), 1.38 (1H, t, $J = 12.4$ Hz, H-1b), 1.05 (3H, s, H-19), 0.60 (3H, s, H-18); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 39.2 (C-1), 69.1 (C-2), 68.6 (C-3), 33.4 (C-4), 53.0 (C-5), 206.6 (C-6), 123.2 (C-7), 164.4 (C-8), 43.1 (C-9), 40.0 (C-10), 69.4 (C-11), 42.2 (C-12), 48.6 (C-13), 84.8 (C-14), 32.2 (C-15), 22.3 (C-16), 60.0 (C-17), 18.4 (C-18), 24.7 (C-19), 212.3 (C-20), 31.6 (C-21)。该化合物数据与文献 [12] 报道基本一致, 故鉴定为 11 α -hydroxypoststerone。

化合物 **9**: 白色针状结晶 (MeOH), ESI-MS m/z : 523.2 $[M + H]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 5.82 (1H, d, $J = 2.6$ Hz, H-7), 5.14 (1H, q, $J = 3.0$ Hz, H-3), 3.97 (1H, ddd, $J = 12.1$, 4.4, 3.9 Hz, H-2), 3.16 (1H, ddd, $J = 11.7$, 7.0, 2.6 Hz, H-9), 3.32 (1H, dd, $J = 10.6$, 1.0 Hz, H-22), 2.21 (1H, dd, $J = 13.0$, 4.4 Hz, H-5), 2.14 (1H, td, $J = 13.0$, 13.0, 4.9 Hz, H-12a), 2.11 (3H, s, H-29), 1.92 (1H, dd, $J = 13.6$, 4.4 Hz, H-1a), 1.89 (1H, m, H-12b), 1.43 (1H, dd, $J = 13.6$, 12.1 Hz, H-1b), 1.20 (3H, s, H-27), 1.19 (6H, s, H-21, 26), 0.99 (3H, s, H-19), 0.89 (3H, s, H-18); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 38.4 (C-1), 67.0 (C-2), 71.8 (C-3), 30.3 (C-4), 52.5 (C-5), 205.4 (C-6), 122.0 (C-7), 168.3 (C-8), 35.2 (C-9), 39.2 (C-10), 21.5 (C-11), 32.5 (C-12), 48.6 (C-13), 85.2 (C-14), 31.8 (C-15), 21.6 (C-16), 50.5 (C-17), 18.1 (C-18), 24.4 (C-19), 77.9 (C-20), 21.1 (C-21), 78.4 (C-22), 27.3 (C-23), 42.4 (C-24), 71.3 (C-25), 29.0 (C-26), 29.7 (C-27), 172.6 (C-28), 21.2 (C-29)。该化合物数据与文献 [7] 报道基本一致, 故鉴定为 20-hydroxyecdysone-3-acetate。

化合物 **10**: 淡棕色粉末状固体 (MeOH), ESI-MS m/z : 537.2 $[M + H]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.11 (1H, s, H-2''), 7.04 (1H, s, H-2'), 6.87 (2H, m, H-5', 5''), 6.81 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-6''), 6.73 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-6'), 4.69 (1H, s, H-6), 4.58 (1H, s, H-2), 4.49 (1H, t, $J = 8.6$ Hz, H-1), 4.34 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'''), 3.80 (1H, dd, $J = 5.9$, 3.3 Hz, H-4'''), 3.68 (1H, dd, $J = 11.9$, 2.3 Hz, H-3'''), 3.52 (1H, dd, $J = 11.9$, 5.7 Hz, H-2'''), 3.40 (1H, m, H-6'''), 3.15 (2H, m, H-4, 8); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 99.3 (C-1), 90.1 (C-2), 71.3 (C-4), 60.4 (C-5), 86.9 (C-6), 74.9 (C-8), 128.7 (C-1'), 133.2 (C-1''), 114.2 (C-2'), 110.8 (C-2''), 147.4 (C-3'), 149.4 (C-3''), 147.6 (C-4'), 148.5 (C-4''), 116.4 (C-5'), 115.3 (C-5''), 122.5 (C-6'), 120.0 (C-6''), 100.2 (C-1'''), 73.3 (C-2'''), 78.1 (C-3'''), 72.3 (C-4'''), 78.4 (C-

5^{'''}), 62.6 (C-6^{'''}), 56.6 (OCH₃), 56.7 (OCH₃)。该化合物数据与文献 [13] 报道基本一致, 故鉴定为 (+)-1-羟基松脂醇 1-*O*-β-*D*-葡萄糖。

化合物 **11**: 白色粉末状固体 (MeOH), ESI-MS m/z : 479.2 [M+H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ: 5.81 (1H, d, J = 2.6 Hz, H-7), 4.72 (1H, m, H-27a), 4.58 (1H, m, H-27b), 3.95 (1H, q, J = 3.0 Hz, H-3), 3.84 (1H, dt, J = 11.8, 3.9, 3.5 Hz, H-2), 3.32 (1H, dd, J = 10.6, 1.6 Hz, H-22), 3.31 (1H, dd, J = 9.0, 2.8 Hz, H-9), 2.58 (1H, dd, J = 13.6, 2.3 Hz, H-1a), 2.39 (1H, t, J = 9.0 Hz, H-17), 1.43 (1H, dd, J = 13.6, 12.1 Hz, H-1b), 1.19 (3H, s, H-21), 0.96 (3H, s, H-19), 0.87 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ: 39.6 (C-1), 68.6 (C-2), 68.3 (C-3), 32.8 (C-4), 52.4 (C-5), 207.0 (C-6), 122.4 (C-7), 165.7 (C-8), 42.6 (C-9), 38.6 (C-10), 69.2 (C-11), 43.3 (C-12), 48.2 (C-13), 84.7 (C-14), 31.4 (C-15), 21.1 (C-16), 49.9 (C-17), 18.6 (C-18), 24.3 (C-19), 76.8 (C-20), 20.6 (C-21), 77.8 (C-22), 30.4 (C-23), 35.8 (C-24), 146.6 (C-25), 110.6 (C-26), 22.5 (C-27)。该化合物数据与文献 [8] 报道基本一致, 故鉴定为 isovitexirone。

化合物 **12**: 淡黄色粒装结晶 (H₂O), ESI-MS m/z : 513.2 [M+H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, D₂O) δ: 5.80 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-7), 4.05 (1H, m, H-2), 3.92 (1H, brs, H-3), 3.92 (1H, brd, J = 7.1 Hz, H-9), 2.31 (1H, dd, J = 12.1, 3.9 Hz, H-5), 1.11 (3H, s, H-27), 1.05 (3H, s, H-26), 1.03 (3H, s, H-21), 0.92 (3H, s, H-19), 0.68 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (150 MHz, D₂O) δ: 38.6 (C-1), 68.1 (C-2), 67.3 (C-3), 31.5 (C-4), 51.1 (C-5), 208.2 (C-6), 121.7 (C-7), 165.1 (C-8), 41.2 (C-9), 37.0 (C-10), 67.0 (C-11), 41.6 (C-12), 47.0 (C-13), 84.3 (C-14), 30.2 (C-15), 19.2 (C-16), 48.6 (C-17), 17.6 (C-18), 23.1 (C-19), 78.3 (C-20), 20.1 (C-21), 76.6 (C-22), 32.3 (C-23), 77.5 (C-24), 73.2 (C-25), 23.6 (C-26), 24.1 (C-27)。该化合物数据与文献 [14] 报道基本一致, 故鉴定为 (24*R*)-11α, 20,

24-三羟基蜕皮甾酮。

化合物 **13**: 白色粉末状固体 (MeOH), ESI-MS m/z : 509.3 [M+H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ: 5.71 (1H, d, J = 2.3 Hz, H-7), 3.85 (1H, q, J = 3.0 Hz, H-3), 3.74 (1H, dt, J = 11.9, 4.6, 3.7 Hz, H-2), 3.32 (1H, dd, J = 11.1, 1.8 Hz, H-22), 3.06 (1H, ddd, J = 10.9, 7.2, 2.5 Hz, H-9), 2.31 (1H, t, J = 8.8 Hz, H-17), 2.28 (1H, dd, J = 13.0, 4.6 Hz, H-5), 2.03 (1H, dt, J = 13.0, 4.6 Hz, H-12a), 1.79 (1H, dd, J = 12.7, 4.4 Hz, H-1a), 1.12 (3H, s, H-27), 1.10 (3H, s, H-26), 1.01 (3H, s, H-21), 0.92 (3H, s, H-29), 0.89 (3H, s, H-19), 0.80 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ: 37.4 (C-1), 68.7 (C-2), 68.5 (C-3), 32.9 (C-4), 51.8 (C-5), 206.5 (C-6), 122.1 (C-7), 168.1 (C-8), 35.1 (C-9), 39.3 (C-10), 21.5 (C-11), 32.5 (C-12), 48.6 (C-13), 85.2 (C-14), 31.8 (C-15), 21.6 (C-16), 50.4 (C-17), 18.1 (C-18), 24.4 (C-19), 78.0 (C-20), 21.1 (C-21), 77.2 (C-22), 33.1 (C-23), 50.3 (C-24), 74.2 (C-25), 26.1 (C-26), 29.1 (C-27), 25.6 (C-28), 14.4 (C-29)。该化合物数据与文献 [8] 报道基本一致, 故鉴定为罗汉松甾酮 C。

化合物 **14**: 淡棕色固体 (H₂O), ESI-MS m/z : 535.2 [M+H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, D₂O) δ: 5.84 (1H, s, H-28), 5.79 (1H, s, H-7), 3.91 (1H, q, J = 3.0 Hz, H-3), 3.35 (1H, m, H-9), 2.30 (1H, dd, J = 13.0, 3.8 Hz, H-5), 2.31 (1H, t, J = 8.8 Hz, H-17), 2.16 (1H, dd, J = 12.2, 4.9 Hz, H-1a), 2.20 (1H, dd, J = 10.7, 6.4 Hz, H-23a), 2.13 (1H, td, J = 12.3, 7.4, 4.9 Hz, H-12a), 1.35 (3H, s, H-27), 1.10 (3H, s, H-26), 1.15 (3H, s, H-21), 0.91 (3H, s, H-19), 0.69 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (150 MHz, D₂O) δ: 38.4 (C-1), 69.4 (C-2), 68.4 (C-3), 32.8 (C-4), 52.5 (C-5), 209.4 (C-6), 123.1 (C-7), 166.3 (C-8), 42.6 (C-9), 39.9 (C-10), 68.7 (C-11), 43.0 (C-12), 48.4 (C-13), 85.7 (C-14), 31.6 (C-15), 21.4 (C-16), 50.0 (C-17), 18.9 (C-18), 24.5 (C-19), 75.0 (C-20), 20.6 (C-21), 78.5 (C-22), 30.6 (C-23), 179.9 (C-24),

91.7 (C-25), 24.9 (C-26), 24.9 (C-27), 114.8 (C-28), 177.1 (C-29)。该化合物数据与文献 [15] 报道基本一致, 故鉴定为漏芦甾酮 R1。

化合物 15: 棕色固体 (MeOH), ESI-MS m/z : 479.2 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 5.74 (1H, d, $J=2.6$ Hz, H-7), 4.04 (1H, m, H-11), 3.95 (1H, dt, $J=12.0, 4.7, 3.6$ Hz, H-2), 3.90 (1H, q, $J=3.0$ Hz, H-3), 3.08 (1H, dd, $J=8.9, 2.6$ Hz, H-9), 2.31 (1H, dd, $J=12.9, 4.3$ Hz, H-5), 2.31 (1H, t, $J=9.0$ Hz, H-17), 1.17 (3H, s, H-21), 0.99 (3H, s, H-19), 0.88 (3H, s, H-27), 0.84 (3H, s, H-26), 0.81 (3H, s, H-18);¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 39.2 (C-1), 68.7 (C-2), 69.0 (C-3), 33.4 (C-4), 52.9 (C-5), 206.8 (C-6), 122.9 (C-7), 165.8 (C-8), 43.0 (C-9), 40.0 (C-10), 69.6 (C-11), 43.8 (C-12), 48.6 (C-13), 85.0 (C-14), 32.0 (C-15), 21.7 (C-16), 50.3 (C-17), 19.5 (C-18), 24.8 (C-19), 77.8 (C-20), 21.0 (C-21), 77.6 (C-22), 35.9 (C-23), 77.5 (C-24), 34.2 (C-25), 17.1 (C-26), 19.0 (C-27)。该化合物数据与文献 [15] 报道基本一致, 故鉴定为漏芦甾酮。

化合物 16: 淡黄色固体 (MeOH), ESI-MS m/z : 389.2 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.78 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-2'), 6.69 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5'), 6.59 (1H, dd, $J=8.0, 1.9$ Hz, H-6'), 6.31 (2H, s, H-2, 6), 4.09 (1H, dd, $J=8.5, 7.1$ Hz, H-9a), 3.87 (1H, dd, $J=8.5, 9.1$ Hz, H-9b), 3.72 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.71 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 2.69 (1H, m, H-8'), 2.60 (2H, m, H-7'), 2.50 (1H, m, H-8), 2.44 (2H, m, H-7);¹³C-NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 133.8 (C-1), 105.8 (C-2), 147.8 (C-3), 128.7 (C-4), 147.3 (C-5), 105.8 (C-6), 37.3 (C-7), 40.8 (C-8), 70.6 (C-9), 128.8 (C-1'), 113.4 (C-2'), 147.3 (C-3'), 145.0 (C-4'), 115.2 (C-5'), 121.5 (C-6'), 33.6 (C-7'), 45.5 (C-8'), 178.4 (C-9'), 55.8 (3, 5-OCH₃), 55.5 (3'-OCH₃)。该化合物数据与文献 [16] 报道基本一致, 故鉴定为 4-去甲基紫花络石苷元。

化合物 17: 淡黄色固体 (MeOH), ESI-MS m/z :

551.2 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.05 (1H, d, $J=8.2$ Hz, H-5'), 6.75 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-2'), 6.64 (1H, dd, $J=8.3, 2.0$ Hz, H-6'), 6.30 (2H, s, H-2, 6), 4.20 (1H, dd, $J=8.5, 7.5$ Hz, H-9a), 3.94 (1H, t, $J=7.8$ Hz, H-9b), 4.86 (1H, d, $J=7.2$ Hz, H-1''), 3.80 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.77 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 2.69 (1H, m, H-8'), 2.82 (2H, m, H-7'), 2.53 (1H, m, H-8), 2.48 (2H, m, H-7);¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 134.3 (C-1), 107.0 (C-2), 150.6 (C-3), 135.2 (C-4), 150.6 (C-5), 107.0 (C-6), 39.4 (C-7), 42.7 (C-8), 73.0 (C-9), 130.6 (C-1'), 114.9 (C-2'), 149.3 (C-3'), 146.9 (C-4'), 117.8 (C-5'), 123.0 (C-6'), 35.4 (C-7'), 47.6 (C-8'), 181.5 (C-9'), 102.9 (C-1''), 74.9 (C-2''), 77.8 (C-3''), 71.3 (C-4''), 78.2 (C-5''), 62.5 (C-6''), 56.8 (3, 3', 5-OCH₃), 56.7 (3'-OCH₃)。该化合物数据与文献 [17] 报道基本一致, 故鉴定为 4-去甲基紫花络石苷, 并且它此前仅在络石藤中被发现过。

化合物 18: 黄色固体 (MeOH), ESI-MS m/z : 579.5 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.58 (1H, s, 5-OH), 7.80 (2H, d, $J=8.7$ Hz, H-2', 6'), 6.91 (2H, d, $J=8.7$ Hz, H-3', 5'), 6.79 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.46 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 5.55 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-1'''), 5.30 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-1''), 1.13 (3H, d, $J=6.0$ Hz, H-6'''), 0.81 (3H, d, $J=6.0$ Hz, H-6'');¹³C-NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.8 (C-2), 135.2 (C-3), 178.6 (C-4), 161.7 (C-5), 99.1 (C-6), 162.4 (C-7), 95.3 (C-8), 158.6 (C-9), 106.5 (C-10), 121.1 (C-1'), 131.4 (C-2'), 116.2 (C-3'), 160.9 (C-4'), 116.2 (C-5'), 131.4 (C-6'), 102.6 (C-1''), 70.9 (C-2''), 71.4 (C-3''), 72.3 (C-4''), 70.8 (C-5''), 18.6 (C-6''), 100.2 (C-1'''), 70.8 (C-2'''), 71.0 (C-3'''), 71.8 (C-4'''), 70.5 (C-5'''), 18.2 (C-6''')。该化合物数据与文献 [18] 报道基本一致, 故鉴定为山柰苷。

化合物 19: 白色固体 (MeOH), ESI-MS m/z : 274.4 $[M+K+H]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.95 (1H, d, $J=3.6$ Hz, H-4), 6.89 (1H, d, $J=3.6$ Hz, H-3'), 6.87 (1H, d, $J=3.6$ Hz,

H-3), 6.82 (1H, d, $J = 3.6$ Hz, H-4'), 4.76 (2H, s, H-6), 1.95 (3H, s, H-8'); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 134.3 (C-2), 121.3 (C-3), 130.2 (C-4), 144.4 (C-5), 65.7 (C-6), 136.2 (C-2'), 123.3 (C-3'), 130.2 (C-4'), 121.9 (C-5'), 69.2 (C-6'), 89.1 (C-7'), 1.4 (C-8'). 该化合物数据与文献 [19] 报道基本一致, 故鉴定为牛蒡子醇 A。

化合物 **20**: 白色针状结晶 (MeOH), ESI-MS m/z : 343.2 [M + H]⁺。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.06 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 7.03 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 6.90 (1H, dd, $J = 8.4, 2.0$ Hz, H-6), 6.50 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7), 6.27 (1H, dt, $J = 16.0, 5.3$ Hz, H-8), 4.89 (1H, d, $J = 7.3$ Hz, H-1'), 4.20 (2H, dd, $J = 1.5, 5.8$ Hz, H-9), 3.79 (3H, s, 3-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 132.7 (C-1), 111.7 (C-2), 147.8 (C-3), 150.9 (C-4), 117.1 (C-5), 120.9 (C-6), 130.8 (C-7), 130.3 (C-8), 63.4 (C-9), 101.9 (C-1'), 75.0 (C-2'), 78.8 (C-3'), 71.4 (C-4'), 78.5 (C-5'), 62.4 (C-6'), 57.5 (3-OCH₃)。该化合物数据与文献 [20] 报道基本一致, 故鉴定为松柏苷。

4 PTPs 抑制活性研究

在 96 孔板中加入 1 μL 化合物溶液, 再加入 50 μL 含酶的缓冲液 (pH=6.0)、50 μL 含 p-NPP (终浓度 2.5 mmol/L) 的缓冲液, 37 $^{\circ}\text{C}$ 培养 30 min 后终止酶反应, 测定 405 nm 波长处吸光度, 计算 IC₅₀ 值。

再分别测定化合物 **1~20** 对 7 种酶 (TCPTP、PTP1B、MEG2、CD45、SHP1、PTP sigma、LAR) 活性的抑制作用。结果显示, 化合物 **1**、**2**、**5**、**13** 对前 3 种酶表现出不同程度的抑制活性, 除化合物 **2** 对 MEG2 的作用弱于阳性药 AC484 外, 其他均与后者相当或更优, 如 **13** 对 TCPTP 优于阳性药; 化合物 **1**、**2**、**13** 对 PTP1B 的抑制活性均显著优于阳性药; 化合物 **5** 仅对 MEG2 表现出与阳性药相当的抑制活性, 具有良好的专属性, 见表 1。

5 结论

本研究从祁州漏芦根 95% 乙醇提取物中分离并鉴定出 20 个化合物, 包括 16 个蜕皮甾酮类、3 个木脂素类、1 个黄酮类、1 个噻吩类、1 个苯丙

表 1 各化合物 IC₅₀ 值 (nmol/L, $\bar{x} \pm s$, $n=3$)
Tab.1 IC₅₀ values of various compounds (nmol/L, $\bar{x} \pm s$, $n=3$)

化合物	TCPTP	PTP1B	MEG2
1	12.11±1.19	2.29±0.20**	22.6±2.32
2	10.98±1.15	4.11±0.33**	25.9±2.15**
5	—	—	22.2±2.74
13	3.42±0.35**	1.37±0.14**	—
AC484	12.7±0.48	9.12±0.38	20.1±0.52

注: —表示无活性。与 AC484 比较, ** $P < 0.01$ 。
素类, 其中化合物 **2**、**4~5**、**7~8**、**10~12**、**16~20** 为首次从祁州漏芦中分离得到。活性研究发现, 仅蜕皮甾酮类化合物 **1**、**2**、**5**、**13** 显示 PTPs 抑制活性, 说明该类化合物为主要有效成分; 化合物 **5** 仅对 MEG2 具有抑制活性, 呈现良好的选择性, 弥补了 PTPs 抑制剂选择性差的缺点。另外, MEG2 是癌症、代谢性疾病相关靶点, 因此化合物 **5** 具有开发成相关药物的潜力, 未来有必要对其作进一步机制研究。

参考文献:

[1] Skala E, Rijo P, Garcia C, et al. The essential oils of *Rhaponticum carthamoides* hairy roots and roots of soil-grown plants: chemical composition and antimicrobial, anti-inflammatory, and antioxidant activities[J]. *Oxid Med Cell Longev*, 2016; 8505384.

[2] Kang D W, Dong H N, Xu L, et al. Study of alkaloids in the *Rhaponticum uniflorum* and its antioxidational effects[J]. *J Mol Sci*, 2015, 31: 229-232.

[3] 王振飞, 李景权, 李 颖, 等. 漏芦下调促癌小 RNA 表达抑制胃癌细胞恶性行为的研究[J]. *中华中医药学刊*, 2017, 35(12): 3078-3081.

[4] Chen H, Wang C X, Qi M C, et al. Anti-tumor effect of *Rhaponticum uniflorum* ethyl acetate extract by regulation of peroxiredoxin1 and epithelial-to-mesenchymal transition in oral cancer[J]. *Front Pharmacol*, 2017, 8: 870.

[5] Wuren T, Han S, Mei S T, et al. The effect of ethanol extracts of loulu flower on LPS-induced acute lung injury in mice[J]. *J Ethnopharmacol*, 2024, 334: 118515.

[6] Lv X, Xie Z H, Wang H L, et al. In vivo and in vitro anti-inflammation of *Rhapontici Radix* extract on mastitis via TMEM59 and GPR161[J]. *J Ethnopharmacol*, 2024, 333: 118462.

[7] Buděšínský M, Vokáč K, Harmatha J, et al. Additional minor ecdysteroid components of *Leuzea carthamoides*[J]. *Steroids*, 2007, 73(5): 502-514.

[8] Vokáč K, Buděšínský M, Harmatha J. Minor ecdysteroid components of *Leuzea carthamoides*[J]. *Collect Czech Chem*

Commun, 2002, 67(1): 124-139.

[9] Tan J W, Zhang M, Lin L D, *et al.* Phytoecdysteroids from the roots of *Achyranthes bidentata* Blume[J]. *Molecules*, 2012, 17: 3324-3332.

[10] Hirayama Y, Okuzumi K, Masubuti H, *et al.* Stereochemical assignment of C-24 and C-25 of amarasterone A, a putative biosynthetic intermediate of cyasterone[J]. *J Org Chem*, 2014, 79(12): 5471-5477.

[11] Zughdani M, Yusufoglu H S, Ekiz G, *et al.* Ecdysteroids from the underground parts of *Rhaponticum acaule* (L.) DC[J]. *Phytochemistry*, 2020, 180: 112530.

[12] Hunyadi A, To'th G, Simon A, *et al.* Two new ecdysteroids from *Serratula wolffii*[J]. *J Nat Prod*, 2004, 67(6): 1070-7072.

[13] 祖先鹏, 张卫东, 韩竹箴, 等. 宽叶缬草水溶性化学成分研究[J]. 第二军医大学学报, 2014, 35(2): 161-170.

[14] Suksamrarn A, Promrangsarn N, Jintasirikul A. Highly oxygenated ecdysteroids from *Vitex canescens* root bark[J]. *Phytochemistry*, 2000, 53(8): 921-924.

[15] Li X Q, Wang J H, Wang S X, *et al.* A new phytoecdysone from the roots of *Rhaponticum uniflorum*[J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2000, 2(3): 225-229.

[16] 景 玲, 于能江, 赵毅民, 等. 络石藤中微量化学成分的分 离及结构鉴定[J]. 中国中药杂志, 2012, 37(11): 1581-1585.

[17] Liu X T, Wang Z X, Yang Y, *et al.* Active components with inhibitory activities on IFN- γ /STAT1 and IL-6/STAT3 signaling pathways from *Caulis trachelospermi*[J]. *Molecules*, 2014, 19(8): 11560-11571.

[18] 郑建宇, 纳 智, 胡华斌. 海南山小橘枝叶的化学成分研究[J]. 中草药, 2013, 44(6): 651-654.

[19] Washino T, Yoshikura M, Obata S. New sulfur-containing acetylenic compounds from *Arctium lappa*[J]. *Agri Bio Chem*, 1986, 50(2): 263-269.

[20] Han M H, Yang X W, Zhang M, *et al.* Phytochemical study of the rhizome of *Pinellia ternata* and quantification of phenylpropanoids in commercial pinellia tuber by RP-LC[J]. *Chromatographia*, 2006, 64(11-12): 647-653.

小米草化学成分及其抗光老化活性研究

边子妍, 郭浩楠, 李花花, 郑 琦, 王 涛, 韩立峰, 李 楠, 张 晗, 苗 琳, 张 鹏*

(天津中医药大学中药现代化国家重点实验室, 中药方剂药理教育部重点实验室, 海河现代中药实验室, 天津 301617)

摘要: **目的** 研究小米草化学成分及其抗光老化活性。**方法** 采用 D101 大孔吸附树脂、硅胶、Sephadex LH-20 及制备型 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。采用 CCK-8、LDH 试剂盒评估抗光老化活性。**结果** 从中分离得到 10 个化合物, 分别鉴定为 (5-甲酰基-2-呋喃) 甲基二氢阿魏酸酯 (**1**)、十六烷-4-内酯 13-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖 (1 \rightarrow 2) - β -*D*-吡喃葡萄糖苷 (**2**)、芹菜素 (**3**)、7*R*, 8*R*-4, 7, 9, 9'-四羟基-3, 3'-二甲氧基-8-*O*-4'-新木脂素 (**4**)、布卢门醇 A (**5**)、阿魏酸 (**6**)、3-苯基乳酸 (**7**)、3-甲氧基-4-羟基苯甲酸 (**8**)、环 (脯氨酸-丙氨酸) (**9**)、5-羟甲基 2-呋喃甲醛 (**10**)。化合物 **1~2** 可显著提高 UVB 照射下 HaCaT 细胞活性, 抑制乳酸脱氢酶释放。**结论** 化合物 **1~2** 为新化合物, **3~10** 为首次从该植物中分离得到。化合物 **1~2** 具有抗光老化活性。

关键词: 小米草; 化学成分; 分离鉴定; 抗光老化活性

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-1528(2026)01-0114-08

doi:10.3969/j.issn.1001-1528.2026.01.017