

獐牙菜属植物中呷酮类化合物的波谱学特征

王敏^{1,2}, 罗娟¹, 陈胜璜^{1*}

¹湖南中医药大学; ²中南大学湘雅医院, 长沙 410208

摘要: 本文结合国内外文献,总结了作者从美丽獐牙菜中获得的呷酮类化合物的结构特征及其 UV、IR、NMR、MS 波谱学规律。着重分析了呷酮的 NMR 数据,总结出了依据羟基和羰基的 δ 值确定其取代类型,跟据糖端基质子的化学位移值及耦合常数来判断连接位置和构型的核磁共振波谱规律。为今后进一步分析鉴定呷酮类化合物结构及进行波谱数据的归属提供理论基础。

关键词: 獐牙菜属;呷酮;结构鉴定;波谱特征

中图分类号:R282.71

文献标识码:A

DOI:10.16333/j.1001-6880.2016.7.030

Spectroscopic Characteristics of Xanthenes in Natural Products

WANG Min^{1,2}, LUO Juan¹, CHEN Sheng-huang^{1*}

¹Hunan University of Chinese Medicine; ²Xiangya Hospital, Central South University, Changsha 410208, China

Abstract: This paper reviewed the structural characteristics of xanthenes isolated from *Swertia* species and its spectral features including UV, IR, NMR and MS. By mainly analyzing the NMR data, a preliminary conclusion can be drawn that the substitution type of xanthenes is determined by the chemical shift of the hydroxyl group and carbonyl group, as its position and configuration of the connection can be decided by chemical shift together with coupling constants of the sugar anomeric protons. It provided a theoretical basis for the further analysis of the structure and spectrum data ownership of xanthenes.

Key words: *Swertia*; xanthenes; structural identification; spectral characteristics

呷酮(xanthone),是一类类白色至黄色的酚性化合物,又称苯骈色原酮,且与黄酮类化合物有相似的鉴别反应和波谱学特征^[1],它主要以游离呷酮、呷酮苷、呷酮聚合物等形式,存在于如龙胆科、远志科、桑科、豆科等一些较高等的植物种属中^[2]。据文献报道,呷酮具有广泛的生理活性,是良好的心血管和中枢神经系统(CNS)抑制或兴奋剂^[3],具有保肝利胆、抑制单胺氧化酶等作用,近些年研究还发现,它有抑制血管紧张素,降血糖及免疫和抗肿瘤等方面的生物活性^[4,5]。

目前有关呷酮类化合物波谱学特征的报道较少,鉴于我们在对龙胆科獐牙菜属植物美丽獐牙菜 [*Swertia angustifolia* Buch. var. *pulchella* (D. Don) Burk.] 的化学成分研究过程中,共得到了 10 多种呷酮类化合物,通过对这些呷酮的结构解析,并结合文献中对呷酮类化合物的报道,我们对呷酮类化合物

的结构特点和波谱学特征进行了归纳总结,以期为进一步研究者的进一步研究分析提供参考依据。

1 结构特征

从 1821 年,第一个呷酮类化合物——1,7-二羟基-3-甲氧基呷酮被 Henry^[6] 等发现,到 1981 年,扬雁宾^[7] 综述了已报道的 200 多个呷酮,可见人们对其结构认知已日趋成熟。其基本母核见图 1。

Peres 分类法将呷酮分为氧代呷酮、呷酮糖苷、异戊烯基取代呷酮、呷酮木脂素及其它呷酮类 5 种结构类型^[7]。迄今为止报道的呷酮类化合物主要以简单的氧代呷酮(根据含氧取代基数目的不同分为二氧代、三氧代、四氧代、五氧代及六氧代)和呷酮糖苷(根据成苷的原子不同为呷酮氧苷和呷酮碳苷)两种形式存在,极少数以二聚体和三聚体的形式存在。在獐牙菜属植物中,简单的氧代呷酮种类多、分布广,占总数的 70% 以上^[8]。

呷酮主要以衍生物的形式在自然界中存在,其母核有 8 个位置可被取代,但所见报道的最高氧代数目为 6。各个位置被取代的几率不一样:C-1(8)

收稿日期:2016-01-26 接受日期:2016-04-15

基金项目:湖南省中医科研计划(201311);湖南省教育厅“十二五”药学重点学科项(2011-76)

* 通讯作者 Tel:86-013973115702; E-mail: cshthy@163.com

位取代几率最高, C-2 (7) 位和 C-3 (6) 位次之, C-4 (5) 取代则比较少见。羟基、甲氧基、亚甲二氧基为呋喃类化合物最常见的取代基, 其中亚甲二氧基主要位于 C-2 和 C-3 位。呋喃多以单糖或双糖的方式成苷, 常见的糖有 Glc、Api、Ara 和 Rha; 呋喃氧苷成苷位置以 1,8 位居多, 呋喃碳苷的糖基与苷元连结位置主要在 2,4 位, 又以 2 位居多。

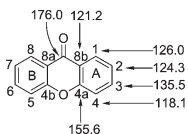


图 1 呋喃母核及其各碳的化学位移

Fig. 1 Chemical shift of xanthone basic skeleton

表 1 不同取代类型的呋喃类化合物 UV 光谱数据^[12,13]

Table 1 The UV spectroscopic date of the substituted xanthenes

取代类型 Substitution type	紫外数据 UV data			
1,3,5-三含氧取代	240 ~ 255	300 ~ 315	340 ~ 360	-
1,3,6-三含氧取代	230 ~ 245	250 ~ 272	305 ~ 315	370 ~ 390
1,3,7-三含氧取代	230 ~ 240	255 ~ 265	299 ~ 316	370 ~ 390
1,3,5,8-四含氧取代	245 ~ 255	270 ~ 280	330 ~ 335	370 ~ 400
1,3,7,8-四含氧取代	235 ~ 240	259 ~ 270	306 ~ 315	330 ~ 390
1,3,5,7,8-五含氧取代	235 ~ 240	260 ~ 265	310 ~ 315	380 ~ 385

IR 光谱在呋喃的结构解析中主要用于验证某些官能团的存在^[14], 如羟基 3100 ~ 3400 cm^{-1} (宽峰且较弱, 说明存在络合羟基)、羰基 1630 ~ 1700 cm^{-1} (共轭羰基 $\text{C}=\text{O}$, 1660 cm^{-1} 左右)。苯环骨架 1600、1490 cm^{-1} , 甲氧基 1300 ~ 1400 cm^{-1} , 酚羟基 $\text{C}-\text{O}$ 振动吸收峰 1200 ~ 1300 cm^{-1} 。

2.2 核磁共振(NMR)波谱

2.2.1 ^1H NMR 特征

^1H NMR 谱数据对呋喃类化合物的结构解析有很重要的作用。未取代呋喃的苯环氢构成 ABCD 系统, 氢谱较复杂; 当环上存在取代基时, 主要由羟基氢、未被取代的苯环氢及取代基氢 (一般为甲氧基和糖配体) 的氢谱组成, 因此 ^1H NMR 主要可以分为 3 个区域。

酚-OH 信号区域 (δ : 9.0 ~ 14.0 ppm): 非络合酚-OH 的化学位移值一般小于 11.0 ppm, 且不稳定或出现宽峰。根据文献和实验得到的数据, 1 位和 8 位的羟基在氘代试剂中有稳定的位移值 (有时也未

2 波谱学特征

2.1 紫外 (UV)、红外 (IR) 波谱

UV 光谱对于呋喃类化合物的骨架判断具有重要意义。一般情况下, 其 UV 光谱与分子中含氧取代基的位置及数目有关, 而取代基的类型对其影响不大, 且呋喃类化合物的四个吸收带在 220 ~ 400 nm 之间。表 1 列出了常见的多取代呋喃类化合物的 UV 光谱数据范围。此外, 类似于黄酮类化合物, 可以通过加入一定的诊断试剂如: AlCl_3/HCl 、 NaOAc 、 NaOMe 、 H_3BO_3 等^[9-11], 使呋喃类化合物的酚羟基解离或形成络合物等, 导致光谱发生变化, 从而判断其-OH 的取代情况。

出现峰), 且 C-1 或 C-8 位羟基易与羰基络合, 其化学位移值与取代个数和位置密切相关^[15]。当 C-1 和 C-8 位均被羟基取代时, -OH 的化学位移值出现在 10.8 ~ 12.0 ppm 之间, 若只有 C-1 或 C-8 一个位置被羟基取代时, 该值出现在 12.0 ~ 13.5 ppm 之间, 当 C-1 和 C-8 位, 一个位置被羟基取代而另一个位置被甲氧基或氧键糖基取代时, 则-OH 的化学位移值大于 13.0 ppm。

苯环氢信号区域 (δ : 6.2 ~ 7.8 ppm): 呋喃母核上有 8 个可取代的氢, 但由于通常被羟基和甲氧基多取代后, 苯环氢的信号就变的相对容易辨别了; 通过对苯环氢的个数、化学位移值及偶合常数的分析, 可以确定苯环被取代的位置和偶合体系。在獐牙菜属中常见的偶合体系为 AB、ABX 体系。其中 A 环一般为 1,3-二氧代、1,2,3-三氧代; 而 B 环则常为 7-氧代、6,7-二氧代^[16]。常见的呋喃类苯环氢的化学位移值和耦合常数见表 2。

表 2 常见呋酮类化合物苯环氢的化学位移值和 J 值Table 2 The δ and J values of the aromatic protons of the common xanthenes

	A 环		B 环			
	H-2	H-4	取代类型	H-5	H-6	H-7
1,3-二氧化	6.2~6.4 d, $J = 2.5$ Hz	6.4~6.6 d, $J = 2.5$ Hz	7-氧代	7.3~7.6 d, $J = 9$ Hz	7.2~7.4 dd, $J = 9, 3$ Hz	7.4~7.8 d, $J = 3$ Hz
1,2,3-三氧代	-	6.4~7.0, s	6,7-二氧化	6.8~7.3, s	-	7.4~7.7, s

甲氧基和糖配体区域(δ :3.5~6.0 ppm):在简单的呋酮类化合物中,一般-OCH₃的信号在3.5~4.5 ppm之间,当把苯环氢信号积分为1后,甲氧基氢积分一般为3且为单峰(s)。在呋酮糖苷类化合物中,由于端基质子受糖的C₂-H的偶合作用,通常显示为双峰(d),且氧苷的端基质子信号出现在4.5~5.5 ppm之间,碳苷的出现在4.6 ppm左右。另外可根据偶合常数 J 值,来区分糖的 α -异构体和 β -异构体,如在葡萄糖的优势构象中,C₂-H为竖键(a键),当C₁-OH处在竖键上(β -D-苷), J_{aa} 值在6.0~8.0 Hz间;当C₁-OH处在平伏键上(α -D-苷), J_{aa} 值在2.0~4.0 Hz间。其它糖基的质子信号一般出现在3.0~4.0 ppm之间。

通过对以上3个区域分析,基本可以确定呋酮

表 3 单-OH/单-OCH₃取代呋酮¹³C NMR的 δ 值变化Table 3 ¹³C-shift increments for hydroxy/methoxy substituted xanthone

位置 Position	位移变化值 Chemical shift					
-OH/OCH ₃	C-1(8)	C-2(7)	C-3(6)	C-4(5)	C-4a(4b)	C-8a(8b)
1(8)	+35.1/+33.7	-14.0/-18.1	+2.0/+0.9	-10.9/-8.3	+0.2/+1.2	-12.8/-8.8
2(7)	-17.4/-20.1	+29.6/+32.1	-11.0/-11.6	+1.3/+0.4	-6.4/-6.0	+0.6/+1.6
3(6)	+2.0/+1.5	-10.2/-11.0	+28.6/+30.0	-15.9/-18.0	+2.0/1.2	-7.0/-5.0
4(5)	-10.7/-8.9	-0.2/-0.6	-15.2/-20.1	+28.5/+30.1	-10.3/-10.6	+1.2/+2.3

羰基(-C=O)的¹³C NMR:呋酮母核中羰基的化学位移值一般为176.0 ppm左右,当C-1和C-8位均被羟基取代时,由于氢键的缔合作用,使羰基的化学位移值向低场移动9 ppm左右(185.0 ppm);当C-1和C-8位只有一个位置被羟基取代时,其化学位移值向低场移动3~5 ppm(180.0 ppm)。当C-1和C-8位被氧苷糖取代时,羰基的 δ 值比其苷元的小4~5 ppm;另外,当氧代发生在C-3或C-6位时,将导致羰基向高场位移约1.5 ppm。因此,可以根据羰基碳的化学位移值大小来判断取代基的类型、位置和数目^[17]。

类化合物的取代模式,但若要进一步明确取代基的准确位置(如非1位和8位取代羟基、非葡萄糖或者存在多个糖时),不仅要对其位移值和裂分情况进行仔细分析,还需结合2D NMR进行解析。

2.2.2 ¹³C NMR 特征

¹³C NMR谱是阐述这类天然产物结构的有效手段,特别是对结构较复杂的呋酮苷类化合物。在呋酮类化合物的¹³C NMR谱图中,主要是低场区-C=C-及-C=O信号和较高场区-OCH₃及糖上的C信号。呋酮母核化学位移值如图1所示;当呋酮母核被羟基或甲氧基取代后,各个C的化学位移值会发生相应的变化,单-OH(或单-OCH₃)取代呋酮化合物¹³C NMR的 δ 值变化见表3。

糖取代基的¹³C NMR:糖取代多在C-1和C-8位,被取代的苯环发生明显的配糖位移效应,即本位和间位碳向高场移动(本位碳的 δ 值一般位移2.0~5.0 ppm,当苷化在C-7位时,本位碳 δ 值通常位移1.2 ppm),邻位、对位碳则向低场移动;而碳苷邻位和对位碳向高场移动(约改变1.0 ppm),其本位碳向低场移动(约改变10.0 ppm)。呋酮氧苷糖的端基碳信号在95~110 ppm之间,而碳苷其化学位移值在70 ppm左右^[18]。

甲氧基(-OCH₃)的¹³C NMR:呋酮类化合物中-OCH₃的化学位移值一般在55.0~56.5 ppm之间。

当甲氧基在 C-1,5,8 位时的 δ 值通常大于 56 ppm; 当甲氧基在 C-2,3,6,7 时 δ 值在 55.5 ppm 左右,但在邻位存在 $-\text{OCH}_3$ 时,则大于 56 ppm。另外,当甲氧基所在苯环的两个邻位被 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{O-Aryl}$ 或 $-\text{CO-Aryl}$ 等取代时,甲氧基的 δ 值通常位移至 60 ~ 62 ppm 之间^[17-19]。

Frahm AW、Chaudhuri PK^[20] 曾报道,可以通过羟基甲基化引起邻、对、间位碳化学位移值得改变来确定多取代羟基吡喃中羟基的位置。如 C-1 或 C-8 的羟基发生甲基化后,与其直接相连的碳向高场位移 1.5 左右;当 C-1,4,5,8 位的羟基被甲基化后,其

对应的邻位 C-2,3,6,7 的位移值向高场移动,反之 C-2,3,6,7 的羟基被甲基化后,则对邻位碳位移值的影响很小。

一般而言,一个苯环上的取代基对另一个苯环碳的化学位移值影响很小。但 C-1 或 C-8 的取代基例外,如 C-1 甲氧基会使 C-4b,5,6 和 8a 的 δ 值发生改变,而对 C-7 和 C-8 几乎没有影响;C-8 甲氧基的对 C-1 和 C-2 的 δ 值几乎没有影响,却使 C-8b,3,4 及 4a 的 δ 值发生变化。獐牙菜属中常见的吡喃类化合物的 ^{13}C NMR 数据见表 4。

表 4 獐牙菜属中几种常见氧代模式吡喃类化合物 ^{13}C NMR 数据^[21-26]

Table 4 ^{13}C NMR data of several commonly oxygenated xanthenes from *Swertia*

C	Comp. 1	Comp. 2	Comp. 3	Comp. 4	Comp. 5	Comp. 6	Comp. 7	Comp. 8
1	160.7	153.2	162.4	163.8	149.4	161.9	159.7	163.5
2	110.1	138.3	96.8	97.4	134.5	97.8	94.6	97.6
3	134.6	154.5	166.3	166.3	153.6	167.3	159.3	166.3
4	105.1	99.4	92.4	92.7	132.1	93.2	128.2	92.1
4a	158.2	156.7	157.3	158.4	145.8	157.4	148.9	153.6
4b	150.0	155.2	149.0	156.5	149.2	152.9	150.8	147.6
5	118.6	117.0	118.9	103.9	119.3	139.8	144.4	141.9
6	124.0	133.9	124.7	153.4	125.1	155.8	122.7	116.8
7	156.0	123.5	154.0	147.7	153.9	109.2	114.2	104.4
8	106.4	126.3	107.9	105.4	107.7	121.3	145.6	156.6
8a	123.3	121.9	120.3	112.7	119.8	107.6	114.5	111.7
8b	112.0	109.8	102.7	103.8	104.1	102.3	103.5	104.4
9	176.4	175.8	180.0	180.2	180.8	183.9	180.9	181.3
1-Ome	56.3	61.1	-	-	-	-	-	-
2-Ome	-	61.5	-	-	61.6	-	-	-
3-Ome	-	-	56.0	55.9	61.4	57.1	61.7	56.8
4-Ome	-	-	-	-	60.5	-	56.1	-
5-Ome	-	-	-	-	-	61.5	-	56.5
6-Ome	-	-	-	56.0	-	56.3	-	-
7-Ome	55.8	-	-	-	-	-	-	-
8-Ome	-	-	-	-	-	-	62.8	55.8

注:Comp. 1:1,7-二甲氧基吡喃;Comp. 2:3-羟基-1,2-二甲氧基吡喃;Comp. 3:1,7-二羟基-3-甲氧基吡喃;Comp. 4:1,6-羟基-3,7-二甲氧基吡喃;Comp. 5:1,7-二羟基-2,3,4-三甲氧基吡喃;Comp. 6:1-羟基-3,5,6-三甲氧基吡喃;Comp. 7:1,5-二羟基-3,4,8-甲氧基吡喃;Comp. 8:1-羟基-3,5,8-三甲氧基吡喃。

Note: Comp. 1: 1,7-dimethoxyxanthenes; Comp. 2: 3-hydroxy-1,2-dimethoxyxanthone; Comp. 3: 1,7-dihydroxy-3-methoxyxanthone; Comp. 4: 1,6-dihydroxy-3,7-dimethoxyxanthone; Comp. 5: 1,7-dihydroxy-2,3,4-trimethoxyxanthone; Comp. 6: 1-hydroxy-3,5,6-trimethoxyxanthone; Comp. 7: 1,5-dihydroxy-3,4,8-trimethoxyxanthone.

2.3 质谱 (MS)

吡喃类化合物一般在负离子模式下给出的质谱分子离子峰及碎片信息丰富,因此,常选择负离子模

式进行检测。各级质谱中的碰撞能量为 20% ~ 45%。吡喃类化合物在多级质谱中能够看到类似黄酮在 C 环发生的 RDA 裂解。根据结构特征及质谱

裂解行为,可将呷酮类化合物分为两种类型:简单呷酮类和呷酮聚合体,其中简单呷酮又可分为呷酮苷元、呷酮苷(包括氧苷和碳苷)。

通过质谱裂解规律结合紫外吸收等特点可有效区分这几类化合物^[27-29]:

呷酮苷元成分:由于都有不同程度的含氧取代,以及呷酮 B 环的结构特点,使得此类化合物会有许多(并以此为主)因丢失 CO、CO₂ 和 H₂O 的离子,如果有甲氧基存在则会有丢失 15Da(-OCH₃)的离子。

呷酮苷类化合物:在二级质谱中如果有 90 Da 和 120 Da 的碎片丢失,且丰度很高,则为呷酮碳苷类化合物;如果没有,而且丢失 162 Da 的碎片丰度为 100,则为呷酮氧苷类化合物。

多聚体呷酮类化合物:通过一级质谱中给出的 [M-H]⁻离子,与已得呷酮单体、二聚体、三聚体相比较,可以初步确定聚合呷酮苷元的个数以及成苷情况。

3 结语

对于未知呷酮的结构解析,一般可以先借助 HR-MS 确定化合物的分子量和分子式,然后对¹H NMR 和¹³C NMR 进行分析,借助¹H-¹H COSY 从一维谱中确定¹H-¹H 之间的关联,依据 HMQC 或 HSQC 对直接相连的碳氢进行归属,最后根据 HM-BC 等远程相关谱归属剩余谱线,再结合文献、IR、UV 或其他理化性质确定其结构^[30]。

呷酮是獐牙菜属植物中主要的化合物之一,研究表明该类化合物具有抗氧化、抗肝炎、抗肿瘤等多种活性。从 1821 年,获得的第一个呷酮 1,7-二羟基-3-甲氧基呷酮,到 1961 年,第一篇关于呷酮的综述性文章,其中仅有 11 个呷酮被报道;但近几十年来,随着 MS、NMR、X-Ray、CD、高速逆流色谱等技术的飞速发展^[31],越来越多的呷酮被发现,本文总结了呷酮类化合物的波谱特征,以期为呷酮类化合物的结构解析提供参考。

参考文献

- 1 Tan P(谭沛),Liu YL(刘永隆). Naturally occurring xanthone glycosides. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发),1995,7:45-54.
- 2 Peres V, Nagem TJ, Oliveira FF. Tetraoxygenated naturally occurring xanthenes. *Phytochemistry*,2000,55:683-710.
- 3 Liu T(刘瞳),et al. Medicinal ethnobotany research of

- Swertia* Genus. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发),2015,27:191-197.
- 4 Wan ZM(万子梦),et al. Pharmacological effect of xanthenes on the cardiovascular system. *Central South Pharm* (中南药学),2014,12:1113-1115.
- 5 Zhou YF(周永福),et al. Advances in the research on Xanthenes of *Swertia*. *Guangzhou Chem Ind Tech*(广州化工),2014,42:9-11.
- 6 Afzal M, Al-Hassan JM. Synthesis and biosynthesis of phyto-xanthenes. *Heterocycles*,1980,14:1173-1205.
- 7 Yang YB(杨雁宾). Natural product of xanthenes. *Acta Botan Yunnanica* (云南植物研究),1980,2:345-369.
- 8 Jiang Y(姜勇),Tu PF(屠鹏飞). Spectroscopic rule of xanthenes from *Polygala*. *J Peking Univ, Hea Sci* (北京大学学报,医学版),2004,36:94-98.
- 9 Li YX(李云霞),Suo QN(索全伶),He WZ(贺文智),et al. UV-Vis absorption spectra of active constituents from *Radix*. *Spectrosc Spect Anal* (光谱学与光谱分析),2007,27:131-134.
- 10 Tian Y(田燕). Application of UV-Vis spectrum in the identification of flavonoids. *J Dalian Med Univ*(大连医科大学学报),2002,24:213-214.
- 11 Liu GZ(刘国柱). Strategies for global qualitative analysis of flavonoids in traditional Chinese medicines. Changsha: Hunan Normal University(湖南师范大学),PhD. 2010.
- 12 Gales L, Damas AM. Xanthenes--a structural perspective. *Curr Med Chem*,2005,12:2499-2515.
- 13 Savikin-Fodulovic K, et al. Xanthone compounds in some Gentianaceae species growing in Serbia and Montenegro. *Recent Progr Med Plants*,2003,8:371-401.
- 14 Yang HX(杨红霞),et al. IR spectrum analysis of *Swertia mussotiifranch* and its different extracts. *Spectrosc Spect Anal* (光谱学与光谱分析),2014,34:2973-2977.
- 15 Pickert M, Frahm AW. Substituted xanthenes as antimycobacterial agents. Part 1. Synthesis and assignment of ¹H/¹³C NMR chemical shifts. *Archiv der Pharmazie*,1998,331:171-192.
- 16 Silva AMS, Pinto DCGA. Structure elucidation of xanthone derivatives; Studies of nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Curr Med Chem*,2005,12:2481-2497.
- 17 Wang Y(王杨),et al. Spectral characteristics of xanthenes. *Nat Prod Res Dev*(天然产物研究与开发),2002,14:85-90.
- 18 Luo XN(罗湘宁),et al. ¹H and ¹³C NMR study of polysubstituted xantone and glycosidic xanthone. *Chin J Magn Reson* (波谱学杂志),1996,13:557-565.
- 19 Chaudhuri RK, Zymalkowski Frahm AW. ¹³C NMR-spectros-

- copy of polymethoxyxanthenes. *Tetrahedron*, 1978, 34: 1837-1843.
- 20 Frahm AW, Chaudhuri RK. ¹³C NMR spectroscopy of substituted xanthone II ¹³C NMR spectral study of polyhydroxy xanthenes. *Tetrahedron*, 1979, 35: 2035-2038.
- 21 Cao TW, *et al.* Chemical constituents of *Swertia mussotii* and their anti-hepatitis B virus activity. *Fitoterapia*, 2015, 102: 15-22.
- 22 Li SX (李尚秀), *et al.* Chemical constituents from *Swertia cincta* Burk. and their antagonistic effects on benign prostatic hyperplasia. *Chin Pharm J* (中国药学杂志), 2015, 50: 502-506.
- 23 Jiang CL (蒋春丽), *et al.* Chemical constituents of *Swertia punicea*. *Drugs Clin* (现代药物与临床), 2013, 28: 480-483.
- 24 Chokkalingam U, *et al.* A new DNA-Intercalative cytotoxic allylic xanthone from *Swertia corymbosa*. *Chem Biodivers*, 2015, 12: 358-370.
- 25 Luo CT, *et al.* Xanthenes from *Swertia mussotii* and their α -glycosidase inhibitory activities. *Planta Med*, 2014, 80: 201-208.
- 26 Pant N, *et al.* A xanthone glycoside from aerial parts of *Swertia paniculata*. *J Saudi Chem Soc*, 2014, 18: 551-554.
- 27 Cong PZ (丛浦珠). Application of Mass Spectrometry in Natural Organic Chemistry (质谱学在天然有机化学中的应用). Beijing: Science Press, 1987. 862-873.
- 28 Stark TD, *et al.* UPLC-ESI-TOF MS-based metabolite profiling of the antioxidative food supplement *Garcinia buchananii*. *J Agric Food Chem*, 2015, 63: 7169-7179.
- 29 Wang ZB, *et al.* Determination and pharmacokinetic study of four xanthenes in rat plasma after oral administration of *Gentiana acuta* extract by UHPLC-ESI-MS/MS. *J Ethnopharmacol*, 2015, 174: 261-269.
- 30 Liu XQ (刘向前), *et al.* Spectral characteristics of Lupane-type triterpenoids from natural products. *J TCM Univ Hunan* (湖南中医药大学学报), 2013, 33: 10-32.
- 31 Liu YY (刘洋洋), *et al.* Preparative isolation of xanthenes from *Gentiana acuta* by high-speed countercurrent chromatography. *Guid J TCM* (中医药导报), 2015, 9: 26-29.

(上接第 1120 页)

- 8 Jiang J (蒋俊), Yang Y (杨焱), Luo X (罗玺), *et al.* Study on different decolorization methods of *Hericium erinaceus* polysaccharide. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2013, 25: 1180-1184.
- 9 Zhang WJ (张惟杰). Glycoconjugates of Biochemical Technology Research. Hangzhou: Zhejiang University Press, 1999. 11.

(上接第 1163 页)

- 67 Duhrop K, *et al.* Searching molecular structure databases with tandem mass spectra using CSI; FingerID. *PNAS*, 2015, 112: 12580-12585.
- 68 Stulberg E, *et al.* An assessment of US microbiome research. *Nat Microbiol*, 2016, 1: 15015.
- 69 Gibney E. The science to look out for in 2016-Space missions, carbon capture and gravitational waves are set to shape the year. *Nature*, 2016, 529(7584): 14-15.
- 70 Franzosa EA, *et al.* Sequencing and beyond: integrating molecular 'omics' for microbial community profiling. *Nat Rev Microbiol*, 2015, 13: 360-372.
- 71 Alivisatos AP, *et al.* A unified initiative to harness Earth's microbiomes. *Science*, 2015, 350: 507-508.
- 72 Dubilier N, *et al.* Microbiology: Create a global microbiome effort. *Nature*, 2015, 526: 631-634.
- 73 Crowther TW, *et al.* Mapping tree density at a global scale. *Nature*, 2015, 525: 201-205.