

# 红豆树枝条化学成分及抗炎活性研究

张琳婧<sup>1</sup>, 全颖萱<sup>1</sup>, 李林海<sup>1</sup>, 张小琴<sup>2</sup>, 黄鸣清<sup>2</sup>, 邱亚铁<sup>1</sup>, 倪林<sup>1,3\*</sup>, 徐会有<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>福建农林大学植物保护学院, 福州 350002; <sup>2</sup>福建中医药大学药学院, 福州 350122;

<sup>3</sup>自然生物资源保育利用福建省高校工程研究中心, 福州 350002

**摘要:**采用 D101 大孔吸附树脂、硅胶、凝胶和制备高效液相色谱等柱色谱方法, 对红豆树枝条 70% 乙醇水提取物进行系统分离, 并结合现代波谱学手段对分离的化学成分进行结构鉴定, 从中分离鉴定 11 个黄酮及其苷类化合物。分别为 3', 4', 7-三羟基-5-甲氧基异黄酮(1)、3', 4', 5, 7-四羟基二氢异黄酮(2)、染料木苷-5, 4'-二甲醚(3)、澳白檀苷(4)、鹰嘴豆芽素 A-7-*O*-芸香糖苷(5)、染料木苷(6)、芹菜素-4'-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷(7)、牡荆素(8)、江户樱花苷(9)、柚皮苷(10)、新北美圣草苷(11)。其中化合物 1 为新化合物, 化合物 2 为新的天然产物, 除化合物 6 外, 其余均为首次从红豆属植物中分离。抗炎活性评价结果显示: 当浓度为 20 μmol/L 时, 化合物 3, 4 和 9 对脂多糖诱导的小鼠 BV-2 小胶质细胞分泌白介素-6 的抑制率分别为 37.67% ± 3.27%、36.02% ± 5.48% 和 50.10% ± 1.58%。

**关键词:**红豆树; 化学成分; 3', 4', 7-三羟基-5-甲氧基异黄酮; 白介素-6

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-6880(2021)4-0585-07

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2021.4.007

## Chemical constituents and their anti-inflammatory activity from twigs of *Ormosia hosiei* Hemsl. & E. H. Wilson

ZHANG Lin-jing<sup>1</sup>, QUAN Ying-xuan<sup>1</sup>, LI Lin-hai<sup>1</sup>,

ZHANG Xiao-qin<sup>2</sup>, HUANG Ming-qing<sup>2</sup>, QIU Ya-tie<sup>1</sup>, NI Lin<sup>1,3\*</sup>, XU Hui-you<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>College of Plant Protection, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China;

<sup>2</sup>School of Pharmacy, Fujian University of Traditional Chinese Medicine, Fuzhou 350122, China;

<sup>3</sup>Fujian Colleges and Universities Engineering Research Institute of Conservation & Utilization of Natural Biore-sources, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China

**Abstract:** A new isoflavones with ten known flavonoids were isolated from 70% ethanol extract of twigs of *Ormosia hosiei* by using various chromatographic techniques. Their structures were identified as 3', 4', 7-trihydroxy-5-methoxy isoflavone (1), 3', 4', 5, 7-tetrahydroxy dihydroisoflavone (2), genistin-5, 4'-methyl ether (3), lanceolarin (4), biochanin A-7-*O*-rutinoside (5), genistin (6), apigenin-4'-*O*-β-*D*-glucoside (7), vitexin (8), prunin (9), naringin (10), neoeriocitrin (11). Among them, compound 1 was a new compound, compound 2 was a new natural product. All compounds expect compound 6 were isolated from the plants of the genus *Ormosia* for the first time. In addition, the evaluation results of anti-inflammatory activity showed that the inhibited IL-6 secretion from LPS-induced BV-2 microglia by compounds 3, 4 and 9 were 37.67% ± 3.27%, 36.02% ± 5.48% and 50.10% ± 1.58%, at the concentration of 20 μmol/L.

**Key words:** *Ormosia hosiei*; chemical constituents; 3', 4', 7-trihydroxy-5-methoxy isoflavone; IL-6

红豆树 (*Ormosia hosiei* Hemsl. & E. H. Wilson) 为豆科 (Fabaceae) 红豆属 (*Ormosia*) 植物, 又称何氏

红豆树、鄂西红豆树等<sup>[1]</sup>, 主要分布于福建、广东、广西、云南等地, 是福建省重点推广的珍贵乡土树种<sup>[2]</sup>, 人工种植面积大, 资源丰富, 药用价值高, 其根、茎、叶和种子均可入药, 可用于治疗跌打损伤、风湿性关节炎和血滞经闭等<sup>[3]</sup>, 福建龙岩、宁德等畲族聚居区有食用红豆树枝叶汤药防治心脑血管疾病的用法。然而, 围绕这些药效的相关研究却鲜有报

收稿日期: 2020-12-08

接受日期: 2021-02-08

基金项目: 国家自然科学基金 (31700292); 国家级大学生创新创业训练计划 (111ZC20024); 制药工程学科竞赛指导团队 (111416040)

\* 通信作者 E-mail: nilin\_fjau@126.com, huiyouxu@126.com

道。化学成分研究方面,国内外学者已从红豆树及其同属植物中分离鉴定出包括生物碱类、萜类、黄酮类、木脂素类和挥发油成分等多种类型成分<sup>[4-8]</sup>。课题组一直致力于红豆树的药用价值开发与利用研究,前期已从红豆树根、种子及枝条提取物中分离鉴定多种具有抑菌、抗肿瘤等活性成分<sup>[5-8]</sup>。本文对红豆树枝条化学成分继续研究,又分离纯化、鉴定 11 个黄酮及其苷类化合物,并采用脂多糖(LPS)诱导的小鼠 BV-2 小胶质细胞模型,测定炎症细胞因子白介素-6(IL-6)分泌量,对化合物的抗炎活性进行初探,以期为该植物药用价值的进一步开发提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与材料

W2695-QDA 高效液相色谱-质谱联用仪(美国 Waters 公司);LC-20AP 制备型高效液相色谱仪(日本 Shimadzu 公司);Bruker AV400 核磁共振仪(德国 Bruker 公司);Agilent 6520 型高分辨质谱仪(美国 Agilent 科技公司); $C_{18}$  分析型反相色谱柱(150 mm  $\times$  4.6 mm, 5  $\mu$ m, 北京迪马科技公司);ODS-A 制备型反相色谱柱(250 mm  $\times$  10 mm, 5  $\mu$ m, 日本 YMC 公司);Opti-Chiral A1 镜像手性分析柱(250 mm  $\times$  4.6 mm, 5  $\mu$ m);CPA225D 型电子分析天平(德国 Sartorius 集团);细胞培养箱、PrimoR 高速台式冷冻离心机(美国 Thermo Fisher 公司);4  $^{\circ}$ C 离心机(德国 Eppendorf 公司);酶标仪(瑞士 TECAN 公司);电泳仪、化学发光成像仪(美国 BIO-RAD 公司)。

D101 型大孔吸附树脂(北京聚福树脂厂);柱色谱层析硅胶(200 ~ 300 目, 青岛海洋化工公司);Sephadex LH-20 凝胶(美国 GE 公司);分析纯有机试剂乙醇、甲醇、二氯甲烷等(国药化工有限公司);色谱级甲醇、乙腈、正己烷、异丙醇(默克公司);氘代甲醇、二甲亚砜(美国 CIL 公司);超纯水(实验室自制)。小鼠 BV-2 小胶质细胞(中国典型培养物保存中心);RPMI-1640 培养基(美国 Gibco 公司);LPS, MTT(美国 Sigma 公司);ELISA 试剂盒(武汉博士德公司)。

红豆树枝条(标本号 20170415)于 2017 年 4 月采自福建省福州市晋安区北峰山区(119. 34 $^{\circ}$ E, 26. 15 $^{\circ}$ N;海拔 526 m)的一棵 30 年生红豆树,经福建农林大学林学院邹双全教授鉴定为豆科红豆属植物红豆树 *Ormosia hosiei* Hemsl. & E. H. Wilson 的树枝。树枝干燥后,枝叶分离,枝条部分粉碎备用。

### 1.2 提取与分离

干燥红豆树枝条粉末 12.5 kg,用 70% 乙醇回流提取(125 L  $\times$  2, 每次 3 h),滤液减压浓缩,得到粗提物 1.2 kg。用 48 L 水溶解,水溶物过 D101 大孔吸附树脂(水:乙醇 = 100:0, 70:30, 40:60, 5:95 梯度洗脱),得到 5 个部位(Pt. 1 ~ 5)。Pt. 4(160.0 g)经过硅胶柱色谱(二氯甲烷:乙醇 = 1:0  $\rightarrow$  0:1 梯度洗脱),得到 17 个组分(Pt. 4. 1 ~ 17)。

Pt. 4. 9(3.9 g)经凝胶柱色谱(甲醇),得到 12 个组分(Pt. 4. 9. 1 ~ 12)。Pt. 4. 9. 7(98.3 mg)经半制备高效液相色谱( $C_{18}$ , 甲醇:水 = 43:57, 3.0 mL/min, 210 nm),得到化合物 **1**( $t_R$  = 24.821 min, 3.7 mg)。Pt. 4. 9. 11(57.6 mg)经制备高效液相色谱( $C_{18}$ , 甲醇:水 = 44:56, 8.0 mL/min, 210 nm),得到化合物 **2**( $t_R$  = 40.468 min, 10.5 mg)。

Pt. 4. 11(7.0 g)经硅胶柱色谱(二氯甲烷:甲醇 = 8:1  $\rightarrow$  1:1 梯度洗脱),得到 7 个组分(Pt. 4. 11. 1 ~ 7),Pt. 4. 11. 2(4.0 g)经凝胶柱色谱(甲醇),得到 6 个组分(Pt. 4. 11. 2. 1 ~ 6)。Pt. 4. 11. 2. 4(306.4 mg)经制备高效液相色谱( $C_{18}$ , 乙腈:水 = 22:78, 8.0 mL/min, 254 nm),得到化合物 **3**( $t_R$  = 29.688 min, 4.2 mg)。Pt. 4. 11. 2. 6(156.7 mg)经制备高效液相色谱( $C_{18}$ , 甲醇:水 = 38:62, 8.0 mL/min, 210 nm)纯化得到化合物 **9**( $t_R$  = 34.278 min, 25.5 mg)。

Pt. 4. 12(5.5 g)经凝胶柱色谱(甲醇),得到 8 个组分(Pt. 4. 12. 1 ~ 8)。Pt. 4. 12. 4(1.5 g)经制备高效液相色谱( $C_{18}$ , 甲醇:水 = 45:55, 8.0 mL/min, 210 nm)纯化得到化合物 **5**( $t_R$  = 56.788 min, 13.1 mg)。Pt. 4. 12. 5(33.4 mg)经重结晶得到化合物 **4**(10.9 mg)。Pt. 4. 12. 7(111.9 mg)经制备高效液相色谱( $C_{18}$ , 甲醇:水 = 45:55, 8.0 mL/min, 210 nm)纯化得到化合物 **8**( $t_R$  = 15.385 min, 3.0 mg)。Pt. 4. 12. 8(226.9 mg)经制备高效液相色谱( $C_{18}$ , 乙腈:水 = 20:80, 8.0 mL/min, 210 nm)纯化得到化合物 **6**( $t_R$  = 23.933 min, 12.7 mg)和 **7**( $t_R$  = 34.830 min, 2.4 mg)。

Pt. 4. 15(4.0 g)经凝胶柱色谱(甲醇)得到 7 个组分(Pt. 4. 15. 1 ~ 7);Pt. 4. 15. 4(248.9 mg)经制备高效液相色谱( $C_{18}$ , 乙腈:水 = 18:82, 8.0 mL/min, 290 nm)纯化得到化合物 **11**( $t_R$  = 10.774 min, 22.8 mg)。Pt. 4. 15. 5(1.9 g)经制备高效液相色谱( $C_{18}$ , 乙腈:水 = 20:80, 8.0 mL/min, 210 nm)纯化得到化合物 **10**( $t_R$  = 26.940 min, 241.4 mg)。

### 1.3 抗炎活性测定

#### 1.3.1 供试品溶液配制

取化合物 **3**、**4** 和 **9**, 用 DMSO 溶解, 配制浓度为 50 mol/L 的供试品溶液。

#### 1.3.2 细胞培养

复苏小鼠 BV-2 小胶质细胞, 在 37 °C、5% CO<sub>2</sub> 培养箱内, 将细胞培养于 RPMI-1640 完全培养基 (含 10% 胎牛血清和 1% 青霉素-链霉素), 每天换液, 隔天传代, 备用。

#### 1.3.3 模型建立与分组

将处于对数生长期、状态良好的 BV-2 细胞接种于孔板, 继续培养 12 h 后用 LPS (终浓度 100 ng/mL) 刺激 BV-2 细胞 12 h。

实验分组: 正常对照组、LPS 模型组 (100 ng/mL) 和单体组 (20 μmol/L)。

#### 1.3.4 ELISA 法检测细胞上清中促炎因子 IL-6 的水平

参考文献<sup>[9]</sup>中的方法, 将 BV-2 细胞接种于 24 孔板, 种板浓度为 5 × 10<sup>4</sup> 个/mL, 每孔 500 μL, 按照组别加入对应的供试品和 LPS, 每组 3 个复孔, 继续培养 12 h 后收集细胞上清液, 于 4 °C 离心机离心 (12 000 rpm, 5 min) 后取上清。按照 ELISA 试剂盒说明书进行操作, 于 450 nm 处测定吸光度 (A) 值, 根据标准曲线计算各样品中 IL-6 的含量。

## 2 结果与分析

### 2.1 结构鉴定

化合物 **1** 淡黄色粉末; UV λ<sub>max</sub> (MeOH-H<sub>2</sub>O): 254.5、290.1 nm; HR-ESI-MS: *m/z* 299.055 9 [M-H]<sup>-</sup> (计算值 299.056 1), 提示相对分子质量为 300; 分子式为 C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, 不饱和度为 11。IR (cm<sup>-1</sup>): 3 196、2 924、1 633、1 583、1 285、1 202、1 081、830。在 <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) 谱中, 较低场区 δ<sub>H</sub>: 10.69 (1H, s), 8.96 (1H, s), 8.89 (1H, s) 存在 3 个活泼氢信号, 推测含有 3 个羟基; δ<sub>H</sub>: 3.79 (3H, s) 提示存在 1 个甲氧基; δ<sub>H</sub>: 8.02 (1H, s), 6.38 (1H, d, *J* = 2.0 Hz), 6.37 (1H, d, *J* = 2.0 Hz), 6.92 (1H, overlapped), 6.72 (1H, overlapped), 6.71 (1H, overlapped) 为 6 个芳香质子信号。在 <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) 谱中显示了 16 个碳信号, 结合 DEPT 谱, 确定该化合物有 1 个甲氧基 (δ<sub>C</sub>: 55.9)、6 个次甲基 (均为烯碳, δ<sub>C</sub>: 94.8、96.5、115.2、116.8、119.9; δ<sub>C</sub>: 150.3 为连氧碳) 和 9 个季碳 (δ<sub>C</sub>: 124.8、123.3、107.9; δ<sub>C</sub>: 173.8 为羰基碳; δ<sub>C</sub>: 162.3、161.2、

159.1、145.1、144.7 为连氧碳)。化合物 **1** 的 <sup>13</sup>C NMR 数据与已知化合物香豌豆酚 (orbol)<sup>[10]</sup> 相近, 仅多出一个甲氧基, 推测其为异黄酮且在已知化合物结构基础上羟基被甲氧基取代。化合物 **1** 的平面结构通过 2D NMR 得到进一步确证。HMBC 谱显示 H-6 (6.37, d, 2.0 Hz) 与 C-8 (δ<sub>C</sub>: 94.8)、C-7 (δ<sub>C</sub>: 162.3) 和 C-10 (δ<sub>C</sub>: 107.9) 相关; H-8 (6.38, d, 2.0 Hz) 与 C-6 (δ<sub>C</sub>: 96.5)、C-9 (δ<sub>C</sub>: 159.1) 和 C-10 (δ<sub>C</sub>: 107.9) 相关; H-2 (8.02, s) 与 C-9 (δ<sub>C</sub>: 159.1)、C-4 (δ<sub>C</sub>: 173.8) 和 C-1' (δ<sub>C</sub>: 123.3) 相关; H-2' (6.72, overlapped) 与 C-3 (δ<sub>C</sub>: 124.8)、C-1' (δ<sub>C</sub>: 123.3) 和 C-4' (δ<sub>C</sub>: 145.1) 相关; H-5' (6.71, m) 与 C-1' (δ<sub>C</sub>: 123.3) 和 C-3' (δ<sub>C</sub>: 144.7) 相关; H-6' (6.92, overlapped) 与 C-3 (δ<sub>C</sub>: 124.8)、C-2' (δ<sub>C</sub>: 119.9)、C-4' (δ<sub>C</sub>: 145.1) 和 C-5' (δ<sub>C</sub>: 115.2) 相关; 甲氧基质子 (δ<sub>H</sub>: 3.79) 与 C-5 (δ<sub>C</sub>: 161.2) 和 C-6 (δ<sub>C</sub>: 96.5) 相关, 证实连接在 C-5 上。<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY 谱显示, H-5' (6.71, overlapped) 与 H-6' (6.92, overlapped) 相关。综合以上信息, 确定化合物 **1** 的平面结构为 3', 4', 7-三羟基-5-甲氧基异黄酮 (3', 4', 7-trihydroxy-5-methoxyisoflavone)。经 SciFinder 数据库检索确定为新化合物。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) 及 <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) 核磁数据见表 1。化合物 **1** 和 **2** 的详细结构鉴定数据原始图谱可从本刊官网免费下载 (www.trew.ac.cn)。

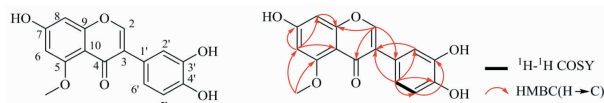


图 1 化合物 **1** 的结构式、HMBC 和 <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY 主要相关  
Fig. 1 The structure, key HMBC and <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY correlations of compound **1**

化合物 **2** 白色粉末; 分子式为 C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>; UV λ<sub>max</sub> (MeOH-H<sub>2</sub>O): 287.7 nm; HR-ESI-MS: *m/z* 289.071 9 [M + H]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 4.54 (1H, t, *J* = 10.8 Hz, H-2), 4.37 (1H, dd, *J* = 10.8, 5.6 Hz, H-2), 4.18 (1H, dd, *J* = 10.8, 5.6 Hz, H-3), 5.89 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 5.87 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.32 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-2'), 6.84 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5'), 6.26 (1H, dd, *J* = 8.4, 2.4 Hz, H-6'); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 71.5 (C-2), 48.0 (C-3), 199.5 (C-4), 165.8 (C-5), 97.0 (C-6), 168.2 (C-7), 95.9 (C-8), 165.2 (C-9),

表1 化合物1的<sup>1</sup>H NMR(400 MHz)和<sup>13</sup>C NMR(100 MHz)数据  
Table 1 The <sup>1</sup>H NMR (400 MHz) and <sup>13</sup>C NMR (100 MHz) data of compound 1

Position	δ <sub>H</sub>	δ <sub>C</sub>	Position	δ <sub>H</sub>	δ <sub>C</sub>
2	8.02(s)	150.3	10		107.9
3		124.8	1'		123.3
4		173.8	2'	6.72(overlapped)	119.9
5		161.2	3'		144.7
6	6.37(d,2.0 Hz)	96.5	4'		145.1
7		162.3	5'	6.71(overlapped)	115.2
8	6.38(d,2.0 Hz)	94.8	6'	6.92(overlapped)	116.8
9		159.1	5-OCH <sub>3</sub>	3.79(s)	55.9

103.8(C-10),113.9(C-1'),103.7(C-2'),157.6(C-3'),159.2(C-4'),131.9(C-5'),107.7(C-6')。该成分的平面结构通过2D NMR进一步确定为3',4',5,7-四羟基二氢异黄酮(3',4',5,7-tetrahydroxy dihydro isoflavone),HMBC及<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY相关信息如图2所示,CD谱信号为0,推测为一对对映体。课题组首次提供了该成分的NMR数据,并进行了手性拆分(条件:正己烷:异丙醇=80:20,检测波长:220 nm),保留时间分别为 $t_{R2a}=17.2$  min、 $t_{R2b}=29.3$  min。由于成分的量较少,未能得到足够的对映体。

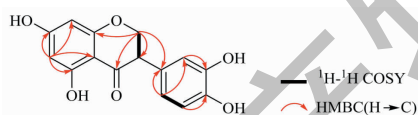


图2 化合物2的HMBC和<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY主要相关

Fig. 2 The key HMBC and <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY correlations of compound 2

化合物3 淡黄色粉末;分子式为C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>10</sub>;UV λ<sub>max</sub>(MeOH-H<sub>2</sub>O):249.7 nm;<sup>1</sup>H NMR(400 MHz,DMSO-*d*<sub>6</sub>)δ:8.21(1H,s,H-2),6.60(1H,d,*J*=2.0 Hz,H-6),6.74(1H,d,*J*=2.0 Hz,H-8),7.44(2H,d,*J*=8.8 Hz,H-2',6'),6.97(2H,d,*J*=8.8 Hz,H-3',5'),5.08(1H,d,*J*=7.2 Hz,H-1''),3.84(3H,s,5-OCH<sub>3</sub>),3.78(3H,s,4'-OCH<sub>3</sub>);<sup>13</sup>C NMR(100 MHz,DMSO-*d*<sub>6</sub>)δ:151.2(C-2),124.6(C-3),173.8(C-4),160.8(C-5),97.2(C-6),161.5(C-7),95.7(C-8),158.9(C-9),109.6(C-10),124.3(C-1'),130.3(C-2',6'),113.5(C-3',5'),158.9(C-4'),99.9(Glc-1''),73.2(Glc-2''),

76.6(Glc-3''),69.8(Glc-4''),77.4(Glc-5''),60.7(Glc-6''),56.2(5-OCH<sub>3</sub>),55.2(4'-OCH<sub>3</sub>)。上述核磁数据与文献<sup>[11]</sup>报道基本一致,化合物3鉴定为染料木苷-5,4'-二甲醚,英文名为genistin-5,4'-methyl ether。

化合物4 白色粉末;分子式为C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>O<sub>14</sub>;UV λ<sub>max</sub>(MeOH-H<sub>2</sub>O):271.1 nm;ESI-MS:*m/z* 579[M+H]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR(400 MHz,DMSO-*d*<sub>6</sub>)δ:8.43(1H,s,H-2),6.47(1H,d,*J*=2.4 Hz,H-6),6.74(1H,d,*J*=2.4 Hz,H-8),7.52(2H,d,*J*=8.8 Hz,H-2',6'),7.02(2H,d,*J*=8.8 Hz,H-3',5'),5.05(1H,d,*J*=7.2 Hz,H-1''),12.90(1H,s,5-OH),3.79(3H,s,4'-OCH<sub>3</sub>);<sup>13</sup>C NMR(100 MHz,DMSO-*d*<sub>6</sub>)δ:155.0(C-2),122.8(C-3),180.5(C-4),161.6(C-5),99.7(C-6),163.0(C-7),94.6(C-8),157.3(C-9),106.2(C-10),122.2(C-1'),130.3(C-2',6'),113.8(C-3',5'),159.2(C-4'),99.8(Glc-1''),73.0(Glc-2''),76.4(Glc-3''),69.9(Glc-4''),75.6(Glc-5''),67.8(Glc-6''),109.4(Api-1'''),76.0(Api-2'''),78.7(Api-3'''),73.3(Api-4'''),63.2(Api-5'''),55.2(4'-OCH<sub>3</sub>)。上述核磁数据与文献<sup>[12]</sup>报道基本一致,化合物4鉴定为澳白檀苷,英文名为lanceolarin。

化合物5 白色粉末;分子式为C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>O<sub>14</sub>;UV λ<sub>max</sub>(MeOH-H<sub>2</sub>O):260.4、325.8 nm;ESI-MS:*m/z* 591[M-H]<sup>-</sup>; <sup>1</sup>H NMR(400 MHz,DMSO-*d*<sub>6</sub>)δ:8.45(1H,s,H-2),6.45(1H,d,*J*=2.4 Hz,H-6),6.74(1H,d,*J*=2.4 Hz,H-8),7.52(2H,d,*J*=8.8 Hz,H-2',6'),7.02(2H,d,*J*=8.8 Hz,H-3',5'),5.03(1H,d,*J*=7.2 Hz,H-1''),4.52(1H,br s,H-

1'''), 1.10 (3H, d,  $J = 6.4$  Hz, H-6'''), 12.86 (1H, s, 5-OH), 3.79 (3H, s, 4'-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 155.2 (C-2), 122.8 (C-3), 180.5 (C-4), 161.5 (C-5), 99.8 (C-6), 162.9 (C-7), 94.7 (C-8), 157.3 (C-9), 106.2 (C-10), 122.3 (C-1'), 130.3 (C-2', 6'), 113.8 (C-3', 5'), 159.3 (C-4'), 100.7 (Glc-1''), 73.1 (Glc-2''), 76.5 (Glc-3''), 70.0 (Glc-4''), 75.7 (Glc-5''), 66.5 (Glc-6''), 99.9 (Rha-1'''), 70.3 (Rha-2'''), 70.7 (Rha-3'''), 72.2 (Rha-4'''), 68.4 (Rha-5'''), 17.9 (Rha-6'''), 55.2 (4'-OCH<sub>3</sub>)。上述核磁数据与文献<sup>[13]</sup>报道基本一致, 化合物**5**鉴定为鹰嘴豆芽素 A-7-*O*-芸香糖苷, 英文名为 biochanin A-7-*O*-rutinoside。

**化合物 6** 无色针状结晶; 分子式为 C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub>; UV  $\lambda_{\max}$  (MeOH-H<sub>2</sub>O): 259.2、325.8 nm; ESI-MS:  $m/z$  433 [M + H]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 8.44 (1H, s, H-2), 6.47 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-6), 6.72 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-8), 7.40 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-2', 6'), 6.82 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-3', 5'), 5.07 (1H, d,  $J = 7.2$  Hz, H-1''), 12.95 (1H, s, 5-OH), 9.64 (1H, s, 4'-OH); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 154.7 (C-2), 122.6 (C-3), 180.6 (C-4), 161.7 (C-5), 99.6 (C-6), 163.0 (C-7), 94.6 (C-8), 157.3 (C-9), 106.1 (C-10), 121.0 (C-1'), 130.3 (C-2', 6'), 115.1 (C-3', 5'), 157.5 (C-4'), 99.8 (Glc-1''), 73.2 (Glc-2''), 76.5 (Glc-3''), 69.6 (Glc-4''), 77.2 (Glc-5''), 60.6 (Glc-6'')。上述核磁数据与文献<sup>[14]</sup>报道基本一致, 化合物**6**鉴定为染料木苷, 英文名为 genistin。

**化合物 7** 淡黄色粉末; 分子式为 C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub>; UV  $\lambda_{\max}$  (MeOH-H<sub>2</sub>O): 245.4、266.4、299.6 nm; ESI-MS:  $m/z$  433 [M + H]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 6.91 (1H, s, H-3), 6.20 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-6), 6.52 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-8), 8.04 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz, H-2', 6'), 7.18 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz, 3', H-5'), 5.03 (1H, d,  $J = 7.2$  Hz, H-1''), 12.91 (1H, s, 5-OH); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 163.1 (C-2), 103.9 (C-3), 181.9 (C-4), 161.5 (C-5), 99.0 (C-6), 164.3 (C-7), 94.1 (C-8), 157.4 (C-9), 103.8 (C-10), 123.9 (C-1'), 128.2 (C-2', 6'), 116.6 (C-3', 5'), 160.3 (C-4'), 99.8 (Glc-1''), 73.2 (Glc-2''), 76.5 (Glc-3''), 69.6 (Glc-4''), 77.2 (Glc-5''), 60.6 (Glc-6'')。上述核磁数据与文献<sup>[15]</sup>报道基本一致,

化合物**7**鉴定为芹菜素-4'-*O*- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷, 英文名为 apigenin-4'-*O*- $\beta$ -D-glucoside。

**化合物 8** 淡黄色粉末; 分子式为 C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub>; UV  $\lambda_{\max}$  (MeOH-H<sub>2</sub>O): 214.3、268.7、337.8 nm; ESI-MS:  $m/z$  431 [M + H]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 6.79 (1H, s, H-3), 6.27 (1H, s, H-6), 8.03 (2H, d,  $J = 9.2$  Hz, H-2', 6'), 6.89 (2H, d,  $J = 9.2$  Hz, H-3', 5'), 4.68 (1H, d,  $J = 10.0$  Hz, H-1''), 13.17 (1H, s, 5-OH), 10.85 (1H, s, 7-OH), 10.36 (1H, s, 4'-OH); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 163.9 (C-2), 102.5 (C-3), 182.1 (C-4), 161.1 (C-5), 98.1 (C-6), 162.5 (C-7), 104.6 (C-8), 156.0 (C-9), 104.0 (C-10), 121.6 (C-1'), 129.0 (C-2', 6'), 115.8 (C-3', 5'), 160.4 (C-4'), 73.4 (Glc-1''), 70.8 (Glc-2''), 78.7 (Glc-3''), 70.5 (Glc-4''), 81.9 (Glc-5''), 61.3 (Glc-6'')。上述核磁数据与文献<sup>[16]</sup>报道基本一致, 化合物**8**鉴定为牡荆素, 英文名为 vitexin。

**化合物 9** 白色粉末; 分子式为 C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub>; UV  $\lambda_{\max}$  (MeOH-H<sub>2</sub>O): 213.2、282.9、329.4 nm; ESI-MS:  $m/z$  433 [M-H]<sup>-</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 5.50 (1H, dt,  $J = 2.8, 12.8$  Hz, H-2), 2.73 (1H, dt,  $J = 2.8, 17.2$  Hz, H-3), 6.14 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz, H-6), 6.15 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz, H-8), 7.33 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz, H-2', 6'), 6.80 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz, H-3', 5'), 4.99 (1H, d,  $J = 7.6$  Hz, H-1''), 12.06 (1H, s, 5-OH), 9.65 (1H, s, 4'-OH); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 78.8 (C-2), 42.1 (C-3), 197.3 (C-4), 163.0 (C-5), 96.5 (C-6), 165.3 (C-7), 95.5 (C-8), 162.8 (C-9), 103.3 (C-10), 128.7 (C-1'), 128.5 (C-2', 6'), 115.2 (C-3', 5'), 157.9 (C-4'), 99.6 (Glc-1''), 77.1 (Glc-2''), 73.0 (Glc-3''), 69.5 (Glc-4''), 76.3 (Glc-5''), 60.6 (Glc-6'')。上述核磁数据与文献<sup>[17]</sup>报道基本一致, 化合物**9**鉴定为江户樱花苷, 英文名为 prunin。

**化合物 10** 淡黄色结晶; 分子式为 C<sub>27</sub>H<sub>32</sub>O<sub>14</sub>; UV  $\lambda_{\max}$  (MeOH-H<sub>2</sub>O): 213.2、282.9、328.2 nm; ESI-MS:  $m/z$  579 [M-H]<sup>-</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 5.50 (1H, td,  $J = 2.8, 13.2$  Hz, H-2), 6.09 (1H, dd,  $J = 2.0, 2.8$  Hz, H-6), 6.11 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-8), 7.33 (2H, dd,  $J = 3.2, 8.4$  Hz, H-2', 6'), 6.80 (2H, dd,  $J = 1.6, 8.4$  Hz, H-3', 5'), 5.15 (1H, m, H-1''), 5.10 (1H, dd,  $J = 1.6, 5.2$  Hz, H-1'''),

2.73 (1H, ddd,  $J = 2.8, 9.6, 17.2$  Hz, H-3), 1.15 (3H, dd,  $J = 1.2, 6.4$  Hz, H-6'''), 12.06 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz, 5-OH), 9.62 (1H, d,  $J = 1.6$  Hz, 4'-OH);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 78.6 (C-2), 42.1 (C-3), 197.4 (C-4), 162.9 (C-5), 96.3 (C-6), 164.9 (C-7), 95.2 (C-8), 162.8 (C-9), 103.3 (C-10), 128.7 (C-1'), 128.6 (C-2', 6'), 115.2 (C-3', 5'), 157.9 (C-4'), 100.5 (Glc-1''), 77.1 (Glc-2''), 76.2 (Glc-3''), 69.6 (Glc-4''), 76.9 (Glc-5''), 60.4 (Glc-6''), 97.4 (Rha-1'''), 70.5 (Rha-2'''), 70.4 (Rha-3'''), 71.8 (Rha-4'''), 68.3 (Rha-5'''), 18.1 (Rha-6'''). 上述核磁数据与文献<sup>[18]</sup>报道基本一致, 化合物 **10** 鉴定为柚皮苷, 英文名为 naringin。

**化合物 11** 淡黄色结晶; 分子式为  $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{O}_{15}$ ; UV  $\lambda_{\text{max}}$  (MeOH-H<sub>2</sub>O): 284.1 nm; ESI-MS:  $m/z$  595 [M-H]<sup>-</sup>;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 5.45 (1H, ddd,  $J = 3.2, 12.0, 17.6$  Hz, H-2), 3.19 (1H, m, H-3), 2.73 (1H, dd,  $J = 3.2, 18.0$  Hz, H-3), 6.08 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz, H-6), 6.10 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz, H-8), 6.75 (2H, br d,  $J = 2.8$  Hz, H-2', H-5'), 6.89 (1H, d,  $J = 6.0$  Hz, H-6'), 5.15 (1H, d,  $J = 7.2$  Hz, H-1''), 5.11 (1H, br s, H-1'''), 1.16 (3H, d,  $J = 2.0, 6.4$  Hz, H-6'''), 12.07 (1H, s, 5-OH), 9.12 (2H, br s, 3'-OH, 4'-OH);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 79.0 (C-2), 42.2 (C-3), 197.4 (C-4), 164.8 (C-5), 96.3 (C-6), 164.9 (C-7), 95.2 (C-8), 163.0 (C-9), 103.4 (C-10), 129.2 (C-1'), 115.4 (C-2'), 145.3 (C-3'), 146.0 (C-4'), 114.6 (C-5'), 118.3 (C-6'), 100.5 (Glc-1''), 77.2 (Glc-2''), 76.2 (Glc-3''), 69.6 (Glc-4''), 76.9 (Glc-5''), 60.5 (Glc-6''), 97.4 (Rha-1'''), 70.5 (Rha-2'''), 70.4 (Rha-3'''), 71.9 (Rha-4'''), 68.3 (Rha-5'''), 18.1 (Rha-6'''). 上述核磁数据与文献<sup>[19]</sup>报道基本一致, 化合物 **11** 鉴定为新北美圣草苷, 英文名为 neoeriocitrin。

## 2.2 化合物的抗炎活性评价

采用 LPS 诱导的 BV-2 小胶质细胞模型中分泌 IL-6 的影响, 对化合物 **3**、**4** 和 **9** 的抗炎活性进行评价。实验结果显示, 在浓度为 20  $\mu\text{mol/L}$  时, 上述单体化合物对 BV-2 小胶质细胞分泌 IL-6 的抑制率分别为 37.67%  $\pm$  3.27%、36.02%  $\pm$  5.48% 和 50.10%  $\pm$  1.58%。

## 3 结论

本文从红豆树枝条中分离鉴定了 11 个黄酮及

其苷类化合物, 分别属于异黄酮类 (**1**~**6**)、黄酮类 (**7**、**8**) 和二氢黄酮类 (**9**~**11**), 化合物 **1** 为新化合物, 并首次提供了化合物 **2** 的氢谱与碳谱数据。

天然黄酮类化合物具有广泛的抗氧化、抗炎、抗肿瘤、心血管系统保护、抑菌以及神经保护等药理活性, 已报道化合物 **4**、**9** 和 **10** 具有较好的抗氧化活性<sup>[20,21]</sup>, 化合物 **6** 具有抗炎及抗肿瘤活性<sup>[22]</sup>, 化合物 **8** 具有抗炎、降尿酸及抗氧化活性<sup>[23]</sup>。本文首次报道红豆树枝条化合物 **3**、**4** 和 **9** 抑制炎症因子 IL-6 的活性, 结果显示潜在的抗炎活性, 验证了红豆树的民间抗炎效果, 为进一步开发红豆树的抗炎药效成分奠定基础。

## 参考文献

- 1 Flora of China Editorial Committee. Flora Reipublicae Popularis Sinicae (中国植物志) [M]. Beijing: Science Press, 1994, 40:28.
- 2 Zheng TH, Lan SR, Jiang XD. Studies on *Ormosia hosiei* (红豆树研究) [M]. Beijing: Chinese Forestry Publishing House, 2013:12.
- 3 Zhai DC, Yao JL, Wang WJ, et al. Chemical constituents of the volatile oil from *Ormosia hosiei* leaves and its antioxidant and antimicrobial activity [J]. Nat Prod Res Dev (天然产物研究与开发), 2019, 31:814-819.
- 4 Pouny I, Batut M, Vendier L, et al. Cytisine-like alkaloids from *Ormosia hosiei* Hemsl. & E. H. Wilson [J]. Phytochemistry, 2014, 107:97-101.
- 5 Xu HY, Qiu YT, Chen JX, et al. Chemical constituents and their activities from the seeds of *Ormosia hosiei* [J]. Nat Prod Commun, 2019, 14(7):1934578X1985997.
- 6 Ni L, Qiu YT, Shi Y, et al. Chemical constituents of the roots of *Ormosia hosiei* [J]. Chem Nat Compd, 2019, 55:972-974.
- 7 Ni L, Chen JX, Zhang XQ, et al. Hositisines A and B new alkaloids from the stems of *Ormosia hosiei* Hemsl et Wils [J]. Nat Prod Res, 2019:1478-6419.
- 8 Qiu YT, Shi Y, Xu HY, et al. Flavonoids from the twigs of *Ormosia hosiei* and their anti-fungal activities [J]. Nat Prod Res Dev (天然产物研究与开发), 2018, 30:2056-2062.
- 9 Nicholas DA, Zhang KL, Hung C, et al. Palmitic acid is a toll-like receptor 4 ligand that induces human dendritic cell secretion of IL-1 $\beta$  [J]. PLoS One, 2017, 12(5):e0176793.
- 10 Hu G, Huang QY, Zhang T, et al. Studies of flavonoids from *Glycyrrhizae Radix et Rhizoma* [J]. Chin Tradit Herb Drugs (中草药), 2019, 50:5187-5192.
- 11 Hashem FA, Elsawi SA, Sleem AA. Phenolic compounds and bioactivity of leaves of *Mayodendron igneum* Kurz [J]. Afr J

- Tradit Complement Altern Med,2007,4:306-312.
- 12 Yuan L, Huang WZ, Liang DQ, et al. Study on the flavonoid glycosides from the herb of *Clematis connata* DC [J]. Chin Pharm J(中国药学杂志), 2015, 50:497-501.
  - 13 Silva VD, Carvalho MG, Cunha SL. Chemical Constituents from Roots of *Anthra anthelmia* (Leguminosae) [J]. Rev Latinoam Microbiol, 2007, 35(1):13-19.
  - 14 Zhang L, Zhang YK, Chen Y, et al. Isoflavones in leaves of *Belamcanda chinensis* [J]. Nat Prod Res Dev(天然产物研究与开发), 2011, 23(1):69-71.
  - 15 Ding HY, Chen YY, Chang WL, et al. Flavonoids from the flowers of *Pueraria lobata* [J]. J Chin Chem Soc, 2004, 51:1425-1428.
  - 16 Zhang PC, Xu SX. Two new C-glucoside flavonoids from leaves of *Crataegus pinnatifida* Bge. var. *major* N. E. Br. [J]. Chin Chem Lett, 2002, 13:337-340.
  - 17 Gao Y. Isolation and indentification of chemical compounds from *Drynaria fortune* [D]. Shenyang: Shenyang Pharmaceutical University(沈阳药科大学), 2008.
  - 18 Kim CY, Le HJ, Lee MK, et al. One step purification of flavanone glycosides from *Poncirus trifoliata* by centrifugal partition chromatography [J]. J Chin Chem Soc, 2015, 30:2693-2697.
  - 19 Liu HT, Zou SS, Qi YD, et al. Quantitative determination of four compounds and fingerprint analysis in the rhizomes of *Drynaria fortune* (Kunze) J. Sm [J]. J Nat Med, 2009, 28:237-239.
  - 20 Wang FR, Yang YF, Yang XW. Study on scavenging DPPH free-radical activity of isoflavones in Tongmai Formula [J]. Mod Chin Med(中国现代中药), 2017, 19:1545-1549.
  - 21 Gustavo C, Federico FA, Cecilia C, et al. Prunin- and hesperetin glucoside-alkyl(C4-C18) esters interaction with Jurkat cells plasma membrane: consequences on membrane physical properties and antioxidant capacity [J]. Food Chem Toxicol, 2013, 55:411-423.
  - 22 Zhang QY, Ma FC, Wang S, et al. Pharmacological activities of genistin: research advances [J]. J Int Pharm Res(国际药学研究杂志), 2017, 44:315-318.
  - 23 Dong WX. Study on the flavonoids in cherries and the effect of reducing uric acid [D]. Hanzhong: Shanxi University of Technology(陕西理工大学), 2020.

## 《天然产物研究与开发》青年编委会

青年编委(以姓氏笔划为序)

Members

王红兵	戈惠明	尹文兵	尹 胜	吕兆林	刘相国
WANG Hongbing	GE Huiming	YIN Wenbing	YIN Sheng	LV Zhaolin	LIU Xiangguo
孙昊鹏	孙桂波	李良成	李国友	邱 莉	汪海波
SUN Haopeng	SUN Guibo	LI Liangcheng	LI Guoyou	QIU Li	WANG Haibo
沐万孟	张炳火	陈益华	林昌俊	欧阳杰	易华西
MU Wanyong	ZHANG Binghuo	CHEN Yihua	LIN Changjun	OU Yangjie	YI Huaxi
罗应刚	周 文	胡友财	袁 涛	夏永刚	高慧敏
LUO Yinggang	ZHOU Wen	HU Youcai	YUAN Tao	XIA Yonggang	GAO Huimin
唐金山	黄胜雄	韩秀珍	韩淑燕	曾克武	蓝蔚青
TANG Jinshan	HUANG Shengxiong	HAN Xiuzhen	HAN Shuyan	ZENG Kewu	LAN Weiqing
廖晨钟	薛永波				
LIAO Chenzhong	XUE Yongbo				