

## 降香化学成分研究

焦莹莹<sup>1,2,3</sup>, 梅文莉<sup>2,3</sup>, 戴好富<sup>2,3</sup>,  
陈惠琴<sup>2,3</sup>, 袁靖喆<sup>2,3</sup>, 曲有乐<sup>1\*</sup>, 王昊<sup>2,3\*</sup>

<sup>1</sup>佳木斯大学药学院, 佳木斯 154007; <sup>2</sup>中国热带农业科学院热带生物技术研究所

海南省黎药资源天然产物研究与利用重点实验室, 海口 571101;

<sup>3</sup>海南热带农业资源研究院 海南省热带农业生物资源保护与利用重点实验室, 海口 571101

**摘要:**为研究降香(*Dalbergiae Odoriferae Lignum*)的化学成分,应用硅胶、Sephadex LH-20、高效液相色谱等色谱技术进行分离纯化,从降香的乙醇提取物中分离得到10个化合物,运用波谱学方法分别鉴定为isopteroicarpone(**1**)、紫檀醇(**2**)、4,7-二甲氧基-2'-羟基异黄酮(**3**)、7,4'-二甲氧基异黄酮(**4**)、3-(4-羟基-2-甲氧基苯基)-7-甲氧基-4H-色烯-4-酮(**5**)、(3R)-驴食草酮(**6**)、(3R)-3,2'-二羟基-7,4'-二甲氧基二氢异黄酮(**7**)、美迪紫檀素(**8**)、(6aS,11aS)-高紫檀素(**9**)、3,9-二甲基-6H-苯并呋喃[3,2-c]色烯-6-酮(**10**)。化合物**1**、**2**、**4**、**5**、**7**为首次从降香中分离得到。化合物**1**、**6**、**8**和**9**具有 $\alpha$ -葡萄糖苷酶抑制活性,IC<sub>50</sub>值分别为366.77 ± 1.46、113.11 ± 0.87、56.21 ± 1.01、92.63 ± 0.91  $\mu$ mol/L,强于阳性对照阿卡波糖(528.00 ± 2.60  $\mu$ mol/L)。

**关键词:**降香;化学成分;倍半萜;黄酮; $\alpha$ -葡萄糖苷酶抑制活性

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:1001-6880(2022)9-1493-06

DOI:10.16333/j.1001-6880.2022.9.005

Study on the chemical constituents of *Dalbergiae Odoriferae Lignum*

JIAO Ying-ying<sup>1,2,3</sup>, MEI Wen-li<sup>2,3</sup>, DAI Hao-fu<sup>2,3</sup>,  
CHEN Hui-qin<sup>2,3</sup>, YUAN Jing-zhe<sup>2,3</sup>, QU You-le<sup>1\*</sup>, WANG Hao<sup>2,3\*</sup>

<sup>1</sup>School of Pharmacy, Jiamusi University, Jiamusi 154007, China; <sup>2</sup>Key Laboratory of Natural Products Research and Development from Li Folk Medicine of Hainan Province, Institute of Tropical Bioscience and Biotechnology, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Haikou 571102, China;

<sup>3</sup>Key Laboratory of Conservation and Utilization of Tropical Agro-bioresources of Hainan Province, Hainan Academy of Tropical Agricultural Resources, Haikou 571101, China

**Abstract:** To investigate the chemical components of *Dalbergiae Odoriferae Lignum*, ten compounds were isolated from its ethanol extract by multiple column chromatography, such as silica gel, Sephadex LH-20, and high-performance liquid chromatography. Their structures were elucidated by means of extensive spectroscopic analysis as isopteroicarpone (**1**), pterocarpol (**2**), 2'-hydroxy-7,4-dimethoxyisoflavone (**3**), 7,4'-dimethoxyisoflavone (**4**), 3-(4-hydroxy-2-methoxyphenyl)-7-methoxy-4H-chromen-4-one (**5**), (3R)-vestitol (**6**), (3R)-3,2'-dihydroxy-7,4'-dimethoxyisoflavanone (**7**), medicarpin (**8**), (6aS,11aS)-homopteroicarpin (**9**), 3,9-dimethyl-6H-benzofuran[3,2-c]chromin-6-one (**10**). Compounds **1**, **2**, **4**, **5**, **7** were isolated from *D. odorifera* for the first time. Compounds **1**, **6**, **8** and **9** exhibited more potent  $\alpha$ -glucosidase inhibitory activity with IC<sub>50</sub> values of 366.77 ± 1.46, 113.11 ± 0.87, 56.21 ± 1.01 and 92.63 ± 0.91  $\mu$ mol/L than that of positive control acarbose (528.00 ± 2.60  $\mu$ mol/L).

**Key words:** *Dalbergiae Odoriferae Lignum*; chemical constituent; sesquiterpenoid; flavonoid;  $\alpha$ -glucosidase inhibitory activity

收稿日期:2022-02-16

接受日期:2022-07-01

基金项目:2019年海南省重点研发计划-科技合作方向(ZDYF2019217);财政部和农业农村部国家现代农业产业技术体系资助项目(CARS-21)

\*通信作者 E-mail:youle1960@163.com, wanghao@itbb.org.cn

降香是豆科(Leguminosae)植物降香黄檀(*Dalbergia odorifera* T. Chen)的树干和根的干燥心材<sup>[1]</sup>。降香黄檀又名黄花梨,主要分布于海南岛西部及西南部平原或丘陵地区<sup>[2]</sup>。降香性温味辛,归肝、脾

经,具有活血化瘀、止血止痛的功效,主要与丹参配伍治疗冠心病、心绞痛等心脑血管疾病,临床上较常见的如复方丹参注射液和冠心丹参片等<sup>[3]</sup>。降香中有效化学成分是二氢黄酮、异黄酮、二氢异黄酮、异黄酮、紫檀素、查尔酮等黄酮类化合物和主要由橙花叔醇等倍半萜类化合物组成的挥发油<sup>[4]</sup>。药理作用研究表明,降香中黄酮类化合物具有抗炎、抗氧化、抗肿瘤和抑菌等活性,挥发油类成分具有抗血栓、促进血管新生、改善心肌功能等作用。此外,降香还具有乙酰胆碱酯酶抑制活性、神经保护等生物活性<sup>[3,5-9]</sup>。

$\alpha$ -葡萄糖苷酶是引起高血糖的关键酶,其抑制剂能起到降血糖作用<sup>[10]</sup>。现代研究表明,黄酮类化合物不仅具有抗炎、抗菌等生物活性,也是潜在的 $\alpha$ -葡萄糖苷酶抑制剂,备受研究人员的关注<sup>[11,12]</sup>。降香含有大量的黄酮和倍半萜类化合物,而降香化学成分的 $\alpha$ -葡萄糖苷酶抑制活性的研究比较薄弱。为了进一步挖掘降香中具有 $\alpha$ -葡萄糖苷酶抑制活性的化学成分,丰富降香的物质基础,本研究采用各种色谱技术对降香乙醇提取物的乙酸乙酯部分进行分离纯化,并采用 pNPG 法测定化合物对 $\alpha$ -葡萄糖苷酶的抑制活性。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

Bruker AV-500 型超导核磁仪(德国 Bruker 公司);Autospec 300 质谱仪(英国 VG 公司);UV-2550 紫外光谱仪(日本 Shimadzu 公司);Nicolet 380 红外光谱仪(美国 Thermo 公司);MOS-500 圆二色光谱仪(法国 Biologic 公司);MCP 5100 旋光仪(奥地利 Anton Paar 公司);安捷伦 1260 分析型高效液相色谱仪、安捷伦 1260 半制备型高效液相色谱仪(美国安捷伦科技有限公司);柱层析硅胶 G(200~300 目、60~80 目)和薄层层析硅胶板(青岛海洋化工厂);Sephadex LH-20 葡聚糖凝胶(德国 Merck 公司);氘代试剂(青岛腾龙微波科技有限公司);常用有机试剂为国产 AR 级试剂(天津市康科德科技有限公司);色谱纯甲醇(天津市科密欧有限公司);酶标仪(美国宝特公司); $\alpha$ -葡萄糖苷酶、阿卡波糖、对硝基苯基- $\alpha$ -D-吡喃葡萄糖苷(PNPG)(美国 Sigma Chemical 公司);二甲基亚砜(天津富宇精细化工有限公司);磷酸氢二钠、磷酸二氢钠(西陇科学股份有限公司)。

### 1.2 材料

降香样品于 2018 年 9 月购买自海南省海口市,经中国热带农业科学院热带生物技术研究所王军副研究员鉴定其基原植物为降香黄檀 *Dalbergia odorifera* T. Chen,凭证标本(No. 201816)存放于中国热带农业科学院热带生物技术研究所。

### 1.3 提取与分离

降香(21.0 kg)用 95% 乙醇室温浸提(3 × 100 L,每次 7 天),减压浓缩后得到乙醇萃取物(1 952.0 g),将萃取物分散于水中成悬浊液,然后依次用石油醚、二氯甲烷、乙酸乙酯和正丁醇萃取,得到石油醚萃取物、二氯甲烷萃取物、乙酸乙酯萃取物和正丁醇萃取物。乙酸乙酯萃取物(1 006.8 g)采用硅胶柱色谱进行分离(石油醚-乙酸乙酯 20:1→0:1),经薄层层析分析后,合并得到 10 个流分(Fr. 1~Fr. 10)。Fr. 3(5.6 g)经硅胶柱色谱(石油醚-乙酸乙酯 300:1→3:1)分离得到 6 个流分(Fr. 3-1~Fr. 3-6)。Fr. 3-5(251.4 mg)经 Sephadex LH-20(甲醇)分离得到 8 个流分(Fr. 3-5-1~Fr. 3-5-8)。Fr. 3-5-1(101.4 mg)经硅胶柱色谱(石油醚-丙酮 16:1→3:1)得到化合物 **8**(2.0 mg)、**9**(8.4 mg)和 **10**(17.4 mg)。Fr. 6(127.0 g)经减压柱色谱(石油醚-丙酮 8:1→0:1)分离,得到 15 个流分(Fr. 6-1~Fr. 6-15)。Fr. 6-9(3.3 g)经 Sephadex LH-20(氯仿-甲醇 1:1),分离得到 7 个流分(Fr. 6-9-1~Fr. 6-9-7),将 Fr. 6-9-2(793.6 mg)经硅胶柱色谱(石油醚-乙酸乙酯 10:1→0:1)分离得到化合物 **1**(9.9 mg)和 **2**(8.1 mg)。将 Fr. 6-9-6(359.7 mg)经硅胶柱色谱(氯仿-甲醇 300:1→1:1)和 Sephadex LH-20(氯仿-甲醇 1:1)得到化合物 **3**(5.5 mg)。Fr. 6-10(3.7 g)经 Sephadex LH-20(氯仿-甲醇 1:1),得到流分 Fr. 6-10-1~Fr. 6-10-10,将 Fr. 6-10-7(776.3 mg)经硅胶柱色谱(氯仿-甲醇 200:1→1:1)和 Sephadex LH-20(氯仿-甲醇 1:1)分离得到化合物 **4**(2.2 mg)和 **5**(1.6 mg)。将 Fr. 6-10-8(14.5 mg)经半制备高效液相色谱( $C_{18}$ 柱,甲醇-水,60:40),分离得到化合物 **7**(3.6 mg,  $t_R = 41$  min)。Fr. 6-10-9(131.7 mg)经硅胶柱色谱(氯仿-甲醇 200:1→1:1)和 Sephadex LH-20(氯仿-甲醇 1:1)得到化合物 **6**(35.8 mg)。

### 1.4 $\alpha$ -葡萄糖苷酶抑制活性测试

采用 pNPG<sup>[13]</sup>法对化合物 **1**~**10** 进行 $\alpha$ -葡萄糖苷酶抑制活性筛选,将 10  $\mu$ L 用 DMSO 溶解的待测化合物(10.0 mmol/L)与 100  $\mu$ L 磷酸缓冲液(pH

6.8) 溶解的  $\alpha$ -葡萄糖苷酶溶液(2 U/mL) 混合后加入 96 孔板中, 实验重复 3 组, 37 °C 下温育 15 min 后每孔加入 40  $\mu$ L PNPG(2.5 mmol/L), 继续温育 15 min 后用酶标仪(405 nm) 检测吸光度。阴性和空白对照为 DMSO, 阳性对照为阿卡波糖, 根据以下公式计算抑制率。根据初筛时抑制率将化合物 **1** 浓度配制为 500、400、300、200、100  $\mu$ mol/L, 其他化合物浓度配制为 200、100、50、25、12.5  $\mu$ mol/L, 分别测试抑制率, 取 3 次测定结果的平均值, 用 GraphPad Prism 软件计算 IC<sub>50</sub> 值。

## 2 结果

### 2.1 结构鉴定

**化合物 1** 黄色油状液体;  $[\alpha]_D^{25} + 79.0$  (c 0.10, MeOH); UV (MeOH)  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ): 245 (2.49) nm; ECD(0.50 mM, MeOH)  $\lambda_{\max}$  ( $\Delta\epsilon$ ): 212 (-2.04), 236 (+2.09), 255 (+1.48) nm; IR (KBr)  $\nu_{\max}$  3 427、2 921、1 736、1 649、1 385  $\text{cm}^{-1}$ ; HR-ESI-MS:  $m/z$  259.166 9 [M + Na]<sup>+</sup> (calcd for C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>Na, 259.164 5)。<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 5.87 (1H, br s, H-3), 2.44 (1H, br d,  $J = 12.8$  Hz, H-5), 2.28 (1H, d,  $J = 16.1$  Hz, H-1a), 2.19 (1H, d,  $J = 16.1$  Hz, H-1b), 2.14 (1H, br d,  $J = 13.0$  Hz, H-6a), 1.97 (3H, s, H-14), 1.69 (1H, br d,  $J = 13.2$  Hz, H-8a), 1.59 (1H, ddd,  $J = 12.6, 3.3, 2.4$  Hz, H-9a), 1.49 (1H, dddd,  $J = 12.8, 12.2, 3.7, 3.3$  Hz, H-7), 1.45 (1H, m, H-9b), 1.39 (1H, m, H-8b), 1.21 (3H, s, H-12), 1.20 (3H, s, H-13), 1.19 (1H, dt,  $J = 13.0, 12.8$  Hz, H-6b), 0.87 (3H, s, H-15); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 55.2 (C-1), 202.2 (C-2), 127.1 (C-3), 167.7 (C-4), 49.1 (C-5), 25.2 (C-6), 50.9 (C-7), 23.0 (C-8), 41.1 (C-9), 38.6 (C-10), 73.2 (C-11), 27.7 (C-12), 26.5 (C-13), 22.2 (C-14), 16.9 (C-15)。以上 NMR 数据和比旋光度与 Kumar 等<sup>[14]</sup>报道的 isoptercarpolone 基本一致, 但与 Khaled 等<sup>[15]</sup>报道的 isoptercarpolone NMR 数据比较差别较大, 尤其是 C-5 ~ C-9 与 isoptercarpolone<sup>[15]</sup>中的 C-5 ~ C-9 的碳原子化学位移差值达 1.6 ~ 9.1 ppm。综合分析化合物 **1** 的 COSY 和 HMBC 相关信号(见图 1), 表明化合物 **1** 的平面结构与 isoptercarpolone 一致。

从化合物 **1** 中 H-5 ( $^3J_{5,6b} = 12.8$  Hz) 以及 H-7 ( $^3J_{7,6b} = 12.8$  Hz 和  $^3J_{7,8b} = 12.2$  Hz) 大的耦合常数

可知 H-5、H-6b、H-7 和 H-8b 均处于直立键。根据 H-5/H-7, H<sub>3</sub>-15/H-8b 和 H-8b/H<sub>3</sub>-12 之间的 NOESY 信号, 表明化合物 **1** 的 H-5 和 H-7 在化合物平面的同一侧为  $\alpha$  构型, 而 H-6b、H-8b 与 H<sub>3</sub>-15 在平面的另一侧为  $\beta$  构型, 由此可确认化合物 **1** 的相对构型也与 isoptercarpolone 一致, 推测 Khaled 等<sup>[15]</sup>报道的 isoptercarpolone 结构有误。化合物 **1** 的相对构型与 eutyscoparin F<sup>[16]</sup> 相同, 但与 eutyscoparin F 的比旋光度 ( $[\alpha]_D^{25} - 29.7$ ) 和 Cotton 效应 ( $\lambda_{\max} (\Delta\epsilon)$ : 209 (2.53), 240 (-6.08), 337 (0.85) nm) 相反, 表明化合物 **1** 的绝对构型为 (5*R*, 7*R*, 10*S*)。综上, 化合物 **1** 的结构最终确定为 isoptercarpolone, 结构如图 2 所示。

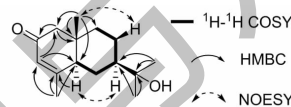


图 1 化合物 **1** 的关键 2D NMR 相关信号

Fig. 1 Key 2D NMR correlations of compound **1**

**化合物 2** 无色油状液体;  $[\alpha]_D^{25} + 16.2$  (c 0.10, MeOH); ESI-MS:  $m/z$  261 [M + Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 4.81 (1H, br s, H-14a), 4.55 (1H, br s, H-14b), 3.87 (1H, m, H-2), 2.66 (1H, dd,  $J = 12.3, 5.3$  Hz, H-3a), 1.97 (1H, dd,  $J = 12.3, 11.6$  Hz, H-3b), 1.82 (1H, dd,  $J = 12.1, 3.4$  Hz, H-1a), 1.75 (1H, d,  $J = 12.0$  Hz, H-5), 1.70 (1H, d,  $J = 13.6$  Hz, H-6a), 1.63 (1H, m, H-8a), 1.58 (1H, m, H-9a), 1.37 (1H, m, H-7), 1.30 (1H, m, H-8b), 1.25 (1H, m, H-9b), 1.21 (6H, s, H-12, 13), 1.18 (1H, m, H-1b), 1.10 (1H, ddd,  $J = 13.6, 12.3, 12.0$  Hz, H-6b), 0.70 (3H, s, H-15); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 51.0 (C-1), 68.0 (C-2), 46.6 (C-3), 148.0 (C-4), 49.2 (C-5), 24.7 (C-6), 49.4 (C-7), 22.0 (C-8), 40.8 (C-9), 35.3 (C-10), 73.0 (C-11), 27.5 (C-12), 27.2 (C-13), 108.2 (C-14), 17.3 (C-15)。以上数据与文献<sup>[17]</sup>报道一致, 故鉴定为紫檀醇。

**化合物 3** 白色无定形粉末; ESI-MS:  $m/z$  299 [M + H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 8.26 (1H, d,  $J = 8.9$  Hz, H-5), 8.05 (1H, s, H-2), 7.09 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-6'), 7.07 (1H, dd,  $J = 8.9, 2.4$  Hz, H-6), 6.92 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz, H-8), 6.65 (1H, d,  $J = 2.5, 2.5$  Hz, H-3'), 6.54 (1H, dd,  $J = 8.5, 2.5$  Hz,

H-5'), 3.95 (1H, s, 7-OCH<sub>3</sub>), 3.82 (1H, s, 4'-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 154.7 (C-2), 125.0 (C-3), 178.9 (C-4), 128.0 (C-5), 115.8 (C-6), 164.9 (C-7), 104.5 (C-8), 158.0 (C-9), 117.2 (C-10), 113.0 (C-1'), 158.0 (C-2'), 99.9 (C-3'), 162.1 (C-4'), 107.8 (C-5'), 130.3 (C-6'), 55.3 (7-OCH<sub>3</sub>), 55.9 (4'-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献<sup>[18]</sup>报道一致,故鉴定为4,7-二甲氧基-2'-羟基异黄酮。

**化合物 4** 白色无定形粉末; ESI-MS:  $m/z$  283 [M + H]<sup>+</sup>。 <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 8.21 (1H, d,  $J$  = 8.9 Hz, H-5), 7.92 (1H, s, H-2), 7.50 (2H, d,  $J$  = 8.5 Hz, H-2', 6'), 6.99 (1H, dd,  $J$  = 8.9, 2.3 Hz, H-6), 6.97 (2H, d,  $J$  = 8.5 Hz, H-3', 5'), 6.85 (1H, d,  $J$  = 2.3 Hz, H-8), 3.91 (1H, s, 7-OCH<sub>3</sub>), 3.84 (1H, s, 4'-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 152.1 (C-2), 124.8 (C-3), 175.9 (C-4), 127.6 (C-5), 114.5 (C-6), 163.8 (C-7), 100.1 (C-8), 157.9 (C-9), 118.4 (C-10), 124.2 (C-1'), 130.1 (C-2', 6'), 113.9 (C-3', 5'), 159.5 (C-4'), 56.6 (7-OCH<sub>3</sub>), 55.8 (4'-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献<sup>[19]</sup>报道一致,故鉴定为7,4'-二甲氧基异黄酮。

**化合物 5** 白色无定形粉末; ESI-MS:  $m/z$  286 [M + H]<sup>+</sup>。 <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 8.17 (1H, s, H-2), 8.11 (1H, d,  $J$  = 8.6 Hz, H-5), 7.14 (1H, d,  $J$  = 8.1 Hz, H-6'), 7.08 (1H, dd,  $J$  = 8.6, 2.0 Hz, H-6), 7.06 (1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, H-8), 6.50 (1H, d,  $J$  = 2.4 Hz, H-3'), 6.48 (1H, dd,  $J$  = 8.1, 2.4 Hz, H-5'), 3.93 (1H, s, 7-OCH<sub>3</sub>), 3.77 (1H, s, 2'-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 156.8 (C-2), 124.1 (C-3), 178.8 (C-4), 128.2 (C-5), 116.4 (C-6), 116.2 (C-7), 103.2 (C-8), 162.7 (C-9), 113.0 (C-10), 118.8 (C-1'), 158.0 (C-2'), 106.6 (C-3'), 159.8 (C-4'), 101.2 (C-5'), 133.0 (C-6'), 56.6 (7-OCH<sub>3</sub>), 55.7 (2'-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献<sup>[20]</sup>报道一致,故鉴定为3-(4-羟基-2-甲氧基苯基)-7-甲氧基-4H-色烯-4-酮。

**化合物 6** 白色无定形粉末; [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> - 17.1 (c 0.10, MeOH); ESI-MS:  $m/z$  295 [M + Na]<sup>+</sup>。 <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 6.94 (1H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H-5), 6.86 (1H, d,  $J$  = 8.3 Hz, H-6'), 6.39 (1H, d,  $J$  = 2.5 Hz, H-3'), 6.36 (1H, dd,  $J$  = 8.4, 2.6 Hz, H-6), 6.31 (1H, dd,  $J$  = 8.3, 2.5 Hz, H-5'), 6.23 (1H, d,  $J$  = 2.6 Hz, H-8), 4.21 (1H, dd,  $J$  = 10.3,

3.6 Hz, H-2a), 3.92 (1H, t,  $J$  = 10.3 Hz, H-2b), 3.71 (1H, s, 7-OCH<sub>3</sub>), 3.42 (1H, m, H-3), 2.91 (1H, dd,  $J$  = 15.6, 10.9 Hz, H-4a), 2.76 (1H, dd,  $J$  = 15.6, 5.3 Hz, H-4b); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 71.1 (C-2), 33.1 (C-3), 31.4 (C-4), 131.2 (C-5), 109.0 (C-6), 160.8 (C-7), 103.8 (C-8), 157.2 (C-9), 114.9 (C-10), 121.4 (C-1'), 157.5 (C-2'), 102.4 (C-3'), 156.4 (C-4'), 105.7 (C-5'), 128.8 (C-6'), 55.6 (7-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献<sup>[21]</sup>报道一致,故鉴定为(3R)-驴食草酚。

**化合物 7** 黄色油状; [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> - 18.2 (c 0.10, MeOH); UV (MeOH) λ<sub>max</sub> (log ε): 221 (2.74), 279 (2.84), 315 (2.90) nm; ECD (0.25 mM, MeOH) λ<sub>max</sub> (Δε): 210 (+5.35), 238 (+8.78), 311 (+3.52), 340 (-5.20) nm; ESI-MS:  $m/z$  339 [M + Na]<sup>+</sup>。 <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 7.83 (1H, d,  $J$  = 8.8 Hz, H-5), 7.38 (1H, d,  $J$  = 8.6 Hz, H-6'), 6.65 (1H, dd,  $J$  = 8.8, 2.4 Hz, H-6), 6.50 (1H, d,  $J$  = 2.4 Hz, H-8), 6.44 (1H, dd,  $J$  = 8.6, 2.5 Hz, H-5'), 6.35 (1H, d,  $J$  = 2.5 Hz, H-3'), 4.90 (1H, d,  $J$  = 11.9 Hz, H-2b), 4.19 (1H, d,  $J$  = 11.9 Hz, H-2a), 3.85 (1H, s, 7-OCH<sub>3</sub>), 3.73 (1H, s, 4'-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 75.1 (C-2), 75.6 (C-3), 192.1 (C-4), 130.6 (C-5), 111.3 (C-6), 167.8 (C-7), 101.7 (C-8), 164.7 (C-9), 114.7 (C-10), 118.6 (C-1'), 156.8 (C-2'), 103.0 (C-3'), 162.5 (C-4'), 105.8 (C-5'), 129.3 (C-6'), 56.3 (7-OCH<sub>3</sub>), 55.7 (4'-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与(3R)-4',7-dimethoxy-2',3-dihydroxyisoflavanone<sup>[22]</sup>的基本一致。此外,化合物7在340 nm存在负的 Cotton 效应,在311 nm存在正的 Cotton 效应,与 sedonan B (λ<sub>max</sub> (θ): 298 (-9.2 × 10<sup>3</sup>), 335 (5.2 × 10<sup>3</sup>) nm) 的相似<sup>[23]</sup>,表明化合物7的构型为3R,故鉴定为(3R)-3,2'-二羟基-7,4'-二甲氧基二氢异黄酮。

**化合物 8** 白色无定形粉末; [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> + 116.3 (c 0.10, MeOH); ESI-MS:  $m/z$  271 [M + H]<sup>+</sup>。 <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO) δ: 8.63 (1H, s, 3-OH), 7.32 (1H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H-1), 7.22 (1H, d,  $J$  = 8.2 Hz, H-7), 6.58 (1H, dd,  $J$  = 8.4, 2.3 Hz, H-2), 6.45 (1H, dd,  $J$  = 8.2, 2.1 Hz, H-8), 6.38 (1H, d,  $J$  = 2.1 Hz, H-10), 6.36 (1H, d,  $J$  = 2.3 Hz, H-4), 5.51 (1H, d,  $J$  = 5.7 Hz, H-11a), 4.25 (1H, m, H-6α), 3.74 (1H, s, 9-OCH<sub>3</sub>), 3.59 (2H, m, H-6β,

6a);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ )  $\delta$ : 133.0 (C-1), 110.8 (C-2), 160.4 (C-3), 104.1 (C-4), 157.6 (C-4a), 66.9 (C-6), 40.3 (C-6a), 120.3 (C-6b), 125.7 (C-7), 97.2 (C-8), 161.9 (C-9), 106.7 (C-10), 161.7 (C-10a), 79.4 (C-11a), 112.2 (C-11b), 55.6 (9-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献<sup>[24]</sup>报道一致,故鉴定为美迪紫檀素。

**化合物 9** 白色无定形粉末;  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 68.1$  (c 0.10, MeOH); ESI-MS:  $m/z$  285  $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。 $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.43 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-1), 7.14 (1H, d,  $J = 8.7$  Hz, H-7), 6.65 (1H, dd,  $J = 8.5, 2.5$  Hz, H-2), 6.48 (1H, d,  $J = 2.5$  Hz, H-4), 6.46 (2H, m, H-8, 10), 5.51 (1H, d,  $J = 6.8$  Hz, H-11a), 4.25 (1H, dd,  $J = 10.9, 4.9$  Hz, H-6 $\alpha$ ), 3.79 (1H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.77 (1H, s, 9-OCH<sub>3</sub>), 3.64 (1H, t,  $J = 10.9$  Hz, H-6 $\beta$ ), 3.54 (1H, ddd,  $J = 10.9, 6.8, 4.9$  Hz, H-6a);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 133.1 (C-1), 109.8 (C-2), 162.5 (C-3), 102.4 (C-4), 158.0 (C-4a), 67.6 (C-6), 40.9 (C-

6a), 120.7 (C-6b), 126.0 (C-7), 107.3 (C-8), 162.6 (C-9), 97.6 (C-10), 162.0 (C-10a), 79.9 (C-11a), 114.0 (C-11b), 55.7 (3-OCH<sub>3</sub>), 55.9 (9-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献<sup>[24]</sup>报道一致,故鉴定为(6aS, 11aS)-高紫檀素。

**化合物 10** 白色无定形粉末; ESI-MS:  $m/z$  297  $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。 $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.92 (1H, d,  $J = 8.6$  Hz, H-1), 7.84 (1H, m, H-7), 7.14 (1H, d,  $J = 2.2$  Hz, H-4), 7.02 (1H, dd,  $J = 8.6, 2.2$  Hz, H-2), 6.96 (1H, br s, H-10), 6.95 (1H, m, H-8), 3.89 (6H, s, 3-OCH<sub>3</sub>, 9-OCH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 121.7 (C-1), 113.1 (C-2), 162.7 (C-3), 101.6 (C-4), 155.2 (C-4a), 159.4 (C-6), 103.6 (C-6a), 116.8 (C-6b), 122.6 (C-7), 113.3 (C-8), 160.2 (C-9), 97.0 (C-10), 156.6 (C-10a), 158.6 (C-11a), 106.3 (C-11b), 56.0 (3-OCH<sub>3</sub>), 55.9 (9-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献<sup>[25]</sup>报道一致,故鉴定为3,9-二甲基-6*H*-苯并呋喃[3,2-*c*]色烯-6-酮。

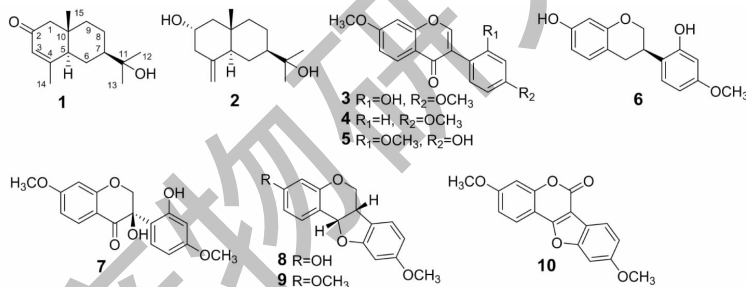


图2 降香中化合物 1~10 的结构

Fig. 2 The chemical structures of compounds 1-10 from *Dalbergiae Odoriferae Lignum*

## 2.2 $\alpha$ -葡萄糖苷酶抑制活性

采用 pNPG 法测试了化合物 1~10 的  $\alpha$ -葡萄糖苷酶抑制活性。结果显示,化合物 1、6、8、9 具有一定的  $\alpha$ -葡萄糖苷酶抑制活性,其  $\text{IC}_{50}$  值分别为  $366.77 \pm 1.46$ 、 $113.11 \pm 0.87$ 、 $56.21 \pm 1.01$  和  $92.63 \pm 0.91$   $\mu\text{mol/L}$ , 优于阳性对照阿卡波糖 ( $\text{IC}_{50} = 582.00 \pm 2.60$   $\mu\text{mol/L}$ ), 化合物 2~5、7 和 10 在 200  $\mu\text{mol/L}$  浓度下的抑制率低于 50%。构效关系分析表明,化合物 1 中  $\alpha, \beta$ -不饱和酮增强  $\alpha$ -葡萄糖苷酶抑制活性,活性优于化合物 2, 而化合物 10 中  $\alpha, \beta$ -不饱和酮降低  $\alpha$ -葡萄糖苷酶抑制活性,明显弱于化合物 8 和 9 的活性。

## 3 结论

从降香中分离得到 10 个化合物,包括 2 个倍半

萜类化合物(1、2)和 8 个黄酮类化合物(3~10)。其中,化合物 1 为桉烷型倍半萜,具有一定的  $\alpha$ -葡萄糖苷酶抑制活性,为降香中首次报道具有该活性的化合物类型;化合物 8 和 9 为紫檀素类化合物,其  $\alpha$ -葡萄糖苷酶抑制活性较为显著。据文献报道,化合物 8 对枯草芽孢杆菌、绿脓杆菌和金黄色葡萄球菌均具有一定的抑制作用<sup>[26]</sup>, 化合物 8 和 9 也表现出抑制人肝癌细胞增殖的作用<sup>[27]</sup>, 因此在后续工作中,应对此类化合物的作用机制进行深入的研究。本文为降香的药理研究提供了物质基础,也为降香的开发应用提供参考。

## 参考文献

1 Chinese Pharmacopoeia Commission. Pharmacopoeia of the

- People's Republic of China: Vol I (中华人民共和国药典: 第一部) [M]. Beijing: China Media Science Press, 2020: 240.
- 2 Wang H, Mei WL, Guo ZK, et al. Chemical constituents of *Dalbergia odorifera* [J]. Chin Pharm J (中国中药杂志), 2014, 39: 1625-1629.
  - 3 Zhao X, Wang C, Meng H, et al. *Dalbergia odorifera*: a review of its traditional uses, phytochemistry, pharmacology, and quality control [J]. J Ethnopharmacol, 2020, 248: 112328.
  - 4 Tao Y, Wang Y. Bioactive sesquiterpenes isolated from the essential oil of *Dalbergia odorifera* T. Chen [J]. Fitoterapia, 2010, 81: 393-396.
  - 5 Meng H, Xia XY, Ma GX, et al. Chemical constituents and anti-inflammatory activity from heartwood of *Dalbergia odorifera* [J]. Nat Prod Res Dev (天然产物研究与开发), 2018, 30: 800-806.
  - 6 Lee DS, Li B, Im NK, et al. 4, 2', 5'-Trihydroxy-4'-methoxychalcone from *Dalbergia odorifera* exhibits anti-inflammatory properties by inducing heme oxygenase-1 in murine macrophages [J]. Int Immunopharmacol, 2013, 16: 114-121.
  - 7 Wang H, Dong WH, Zuo WJ, et al. Three new phenolic compounds from *Dalbergia odorifera* [J]. J Asian Nat Prod Res, 2014, 16: 1109-1118.
  - 8 Wang H, Mei WL, Yang DL, et al. Phenolic compounds from *Dalbergia odorifera* [J]. Nat Prod Res Dev (天然产物研究与开发), 2014, 26: 856-859.
  - 9 Wang H, Dong WH, Zuo WJ, et al. Five new sesquiterpenoids from *Dalbergia odorifera* [J]. Fitoterapia, 2014, 95: 16-21.
  - 10 Hossain U, Das AK, Ghosh S, et al. An overview on the role of bioactive  $\alpha$ -glucosidase inhibitors in ameliorating diabetic complications [J]. Food Chem Toxicol, 2020, 145: 111738.
  - 11 Wang SH, Hu YL, Liu TX. Plant distribution and pharmacological activity of flavonoids [J]. Tradit Med Res, 2019, 4: 269-287.
  - 12 Söhretoglu D, Sari S. Flavonoids as alpha-glucosidase inhibitors: mechanistic approaches merged with enzyme kinetics and molecular modelling [J]. Phytochem Rev, 2020, 19: 1081-1092.
  - 13 Mi CN, Yuan JZ, Zhu MM, et al. 2-(2-Phenylethyl) chromone derivatives: promising  $\alpha$ -glucosidase inhibitors in agarwood from *Aquilaria filaria* [J]. Phytochemistry, 2021, 181: 112578.
  - 14 Kumar N, Ravindranath B, Seshadri TR. Terpenoids of *Pterocarpus santalinus* heartwood [J]. Phytochemistry, 1974, 13: 633-636.
  - 15 Khaled AS, Singh S, Elshahawi SI, et al. The native production of the sesquiterpene isoptercarpolone by *Streptomyces* sp. RM-14-6 [J]. Nat Prod Res, 2014, 28: 337-339.
  - 16 Zhang W, Lu X, Huo L, et al. Sesquiterpenes and steroids from an endophytic *Eutypella scoparia* [J]. J Nat Prod, 2021, 84: 1715-1724.
  - 17 Zhong YX, Huang RM, Zhou XJ, et al. Chemical constituents from the heartwood of *Dalbergia cochinchinensis* [J]. Nat Prod Res Dev (天然产物研究与开发), 2013, 25: 1515-1518.
  - 18 Lopes NP, Kato MJ, Yoshida M. Antifungal constituents from roots of *Virola surinamensis* [J]. Phytochemistry, 1999, 51: 29-33.
  - 19 Li WD, Kan YM. Studies on chemical constituents of *Glycyrrhiza pallidiflora* [J]. Chin Pharm J (中国中药杂志), 1999, 34: 11-13.
  - 20 Ingham JL, Dewick PM. Notizen: isoflavonoid phytoalexins from leaves of *Trifolium arvense* [J]. Z Naturforsch C, 1977, 32: 5-6.
  - 21 Zhao XB, Mei WL, Gong MF, et al. Antibacterial activity of the flavonoids from *Dalbergia odorifera* on *Ralstonia solanacearum* [J]. Molecules, 2011, 16: 9775-9782.
  - 22 Wen R, Lv H, Jiang Y, et al. Anti-inflammatory isoflavones and isoflavanones from the roots of *Pongamia pinnata* (L.) Pierre [J]. Bioorg Med Chem Lett, 2018, 28: 1050-1055.
  - 23 Belofsky G, Kolaczowski M, Adams E, et al. Fungal ABC transporter-associated activity of isoflavonoids from the root extract of *Dalea formosa* [J]. J Nat Prod, 2013, 76: 915-925.
  - 24 Piccinelli AL, Fernandez MC, Cuesta RO, et al. Isoflavonoids isolated from *Cuban Propolis* [J]. J Agr Food Chem, 2005, 53: 9010-9016.
  - 25 Bilton JN, Debnam JR, Smith IM. 6a-Hydroxypterocarpanes from red clover [J]. Phytochemistry, 1976, 15: 1411-1412.
  - 26 Inui S, Hatano A, Yoshino M, et al. Identification of the phenolic compounds contributing to antibacterial activity in ethanol extracts of Brazilian red propolis [J]. Nat Prod Res, 2014, 28: 1293-1296.
  - 27 Li WD, Kan YM, Hong M, et al. The inhibitory effects of homopterocarpin and medicarpin on human's liver cancer cells *in vitro* [J]. J Shenyang Pharm Univ (沈阳药科大学学报), 2001, 18: 211-212.