

DOI: 10.11931/guihaia.gxzw202004036



霍金海, 刘吉飞, 王昶, 等. 桃椰子黄酮类化学成分研究 [J]. 广西植物, 2021, 41(11): 1855–1861.

HUO JH, LIU JF, WANG C, et al. Flavonoids from the *Arenga pinnata* [J]. Guihaia, 2021, 41(11): 1855–1861.

桃椰子黄酮类化学成分研究

霍金海¹, 刘吉飞², 王昶¹, 王伟明^{1*}

(1. 黑龙江省中医药科学院 中药研究所, 哈尔滨 150036; 2. 神威药业集团有限公司, 石家庄 051430)

摘要: 桃椰子为桃榔(*Arenga pinnata*)的果实,具有明显的镇痛活性。为研究桃椰子的化学成分,该文采用反复硅胶柱色谱、ODS 柱色谱法并结合 HPLC 法进行分离纯化,并运用 NMR 波谱技术鉴定化合物的结构,为植物资源的合理开发和可持续利用提供科学依据。结果表明:从桃椰子 70%乙醇提取物中分离得到 12 个黄酮类化合物,分别鉴定为新落新妇苷(**1**)、甘草素(**2**)、染料木黄酮(**3**)、2, 4, 4'-三羟基查耳酮(**4**)、甘草苷(**5**)、染料木素-7-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷(**6**)、异甘草苷(**7**)、新异甘草苷(**8**)、大豆苷(**9**)、7-*O*-primverosylformononetin(**10**)、异甘草素-葡萄糖-芹糖苷(**11**)、毛蕊异黄酮苷(**12**)。化合物 **1**–**12** 均为首次从桃榔属植物中分离得到。

关键词: 桃榔, 果实, 化学成分, 分离纯化, 黄酮类

中图分类号: Q946 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3142(2021)11-1855-07

Flavonoids from the *Arenga pinnata*

HUO Jinhai¹, LIU Jifei², WANG Chang¹, WANG Weiming^{1*}

(1. Institute of Chinese Materia Medica, Heilongjiang Academy of Chinese Medicine Sciences, Harbin 150036, China; 2. Shineway Pharmaceutical Group Co. Ltd, Shijiazhuang 051430, China)

Abstract: The Pinnata Fructus is the fruit of *Arenga pinnata*, which has obvious analgesic activity, but its chemical composition is rarely reported. In order to study the chemical compositions of the *A. pinnata* fruit, the compounds were separated and purified by repeated silica gel column chromatography and ODS column chromatography combined with HPLC, and the structures of the compounds were identified by using NMR spectroscopy. Twelve flavonoids were isolated from the 70% ethanol extraction of *A. pinnata* fruit, which were identified as neosmitilbin (**1**), glycyrrhizin (**2**), genistein (**3**), 2, 4, 4'-trihydroxychalcone (**4**), glycyrrhizin (**5**), genistein-7-*O*- β -D-glucopyranoside (**6**), isoglycyrrhizin (**7**), neo isoliquiritin (**8**), daidzin (**9**), 7-*O*-primverosylformononetin (**10**), icuraside (**11**), calycosin 7-*O*- β -glucoside (**12**). These twelve compounds were all isolated from *A. pinnata* fruit for the first time.

Key words: *Arenga pinnata*, fruit, chemical constituent, separation and purification, flavonoids

桃椰子为棕榈科桃榔属植物桃榔(*Arenga pinnata*)的干燥果实,其功效为活血祛瘀、消食化

积,用于妇女血脉阻滞之月经不调、经行不畅、小腹胀痛、产后瘀阻腹痛。始载于《开宝本草》,谓其

收稿日期: 2020-04-17

基金项目: 中央本级增减支项目: 名贵中药资源可持续利用能力建设项目(2060302) [Supported by Key Projects at the Central Government Level; The Ability Establishment of Sustainable Use for Valuable Chinese Medicine Resources(2060302)]。

作者简介: 霍金海(1981-), 研究员, 研究方向为中药质量评价及药效物质基础研究, (E-mail) jinhaihuo@126.com。

* 通信作者: 王伟明, 研究员, 研究方向为中药新产品研发, (E-mail) zyyjy@163.com。

“主宿血”,《本草汇言》:“破宿食,积血。磨汁治妇人产后儿枕血瘀诸疼及心胃寒疼”。桃榔子在我国及东南亚国家有着悠久的历史,民间用于风湿疼痛,止痛效果明显。课题组前期通过药效学研究证明桃榔子具有显著的镇痛抗炎活性(李凤金等, 2019),对急性腹膜炎具有改善作用(李凤金等, 2018),其作用机制与抑制炎症因子的释放、毛细血管通透性及抗氧化作用的降低、NF- κ B 和 MAPK 信号通路的激活的抑制、COX-2、IL-1 β 、TNF- α 炎症因子分泌较少有关(Li et al., 2019)。

目前,关于桃榔子化学成分文献报道较少,课题组前期对桃榔子化学成分进行系统研究,分离报道了 18 个化合物(刘吉飞等, 2018;Liu et al., 2019)。本研究在此基础上,重点对桃榔子中黄酮类化合物进行研究,分离得到 12 个黄酮类化合物,分别鉴定为新落新妇苷(neosmitilbin)(**1**)、甘草素(glycyrrhizin)(**2**)、染料木黄酮(genistein)(**3**)、2, 4, 4'-三羟基查耳酮(2, 4, 4'-trihydroxychalcone)(**4**)、甘草苷(glycyrrhizin)(**5**)、染料木素-7-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(genistein-7-O- β -D-glucopyranoside)(**6**)、异甘草苷(isoglycyrrhizin)(**7**)、新异甘草苷(neo isoliquiritin)(**8**)、大豆苷(daidzin)(**9**)、7-O-primverosylformononetin(**10**)、异甘草素-葡萄糖-芹糖苷(icuraside)(**11**)、毛蕊异黄酮苷(calycosin 7-O- β -glucoside)(**12**)。所有化合物均为首次从桃榔属植物中分离得到,为我国广西、广东、福建,以及东南亚国家丰富的桃榔子资源开发与利用奠定物质基础。

1 材料与仪器

桃榔子药材于 2017 年 9 月采自广西北海市,经黑龙江省中医药科学院王伟明研究员鉴定为棕榈科桃榔属植物桃榔(*Arenga pinnata*)的果实。标本保存于黑龙江省中医药科学院中药研究所。

超导核磁共振仪(型号:AV-400 型;厂家:瑞士 Bruker 公司);高分辨质谱仪(型号:Triple-TOFTM 5600+型;厂家:美国 AB SCIEX 公司);高效液相色谱(型号:515-2414 半制备型;厂家:美国 Waters 公司);高效液相色谱柱(型号:Cosmosil5C18 MS-II 制备型;规格:250 mm $\times$ 20 mm,10 μ m;厂家:日本 Nacalai Tesque 公司);高效

液相色谱柱(型号:Cosmosil 5 C18 MS-II 分析型;规格:250 mm $\times$ 4.6 mm,5 μ m;厂家:日本 Nacalai Tesque 公司);柱色谱硅胶(规格:80~120 目;厂家:青岛海洋化工有限公司);薄层色谱硅胶 G(青岛海洋化工有限公司);反相柱色谱用填料(型号:ODS-A-HG;规格:10 μ m;厂家:日本 YMC 公司);甲醇(级别:色谱级;厂家:德国默克公司);其余均为分析纯。

2 提取与分离

取桃榔的鲜果约 85 kg,切碎,以 8 倍量 70%乙醇溶液室温浸泡 14 d,过滤,收集滤液,60 $^{\circ}$ C 减压浓缩得浸膏约 3 kg。浸膏按每 100 g 加水 1 L 分散,用 1:1 正丁醇萃取 3 次,并将萃取液 80 $^{\circ}$ C 减压浓缩至浸膏状,得正丁醇浸膏约 380 g。经正相硅胶柱层析,用二氯甲烷-甲醇(2:1 $\rightarrow$ 10:1 $\rightarrow$ 5:1 $\rightarrow$ 3:1 $\rightarrow$ 2:1 $\rightarrow$ 1:1)6 个梯度洗脱,TLC 检测合并为 9 个组分(Fr. A-I)。9 个组分分别经 ODS 纯化,流动相用甲醇-水(1:9 $\rightarrow$ 2:8 $\rightarrow$ 3:7 $\rightarrow$ 4:6 $\rightarrow$ 5:5 $\rightarrow$ 6:4 $\rightarrow$ 7:3 $\rightarrow$ 1:0),即(Fr. A1-10~I1-10)。Fr. F1 再经过制备型 HPLC 纯化(C_{18} 柱,55%甲醇-水,流速 5 mL $\cdot$ min⁻¹),得到化合物 **7**(6 mg);Fr. G5 再经过制备型 HPLC 纯化(C_{18} 柱,43%甲醇-水,流速 5 mL $\cdot$ min⁻¹),得化合物 **2**(8 mg)、**4**(8 mg);Fr. H4 再经过制备型 HPLC 纯化(C_{18} 柱,25%甲醇-水,流速 5 mL $\cdot$ min⁻¹),得到化合物 **3**(15 mg)、Fr. H2(C_{18} 柱,35%甲醇-水,流速 5 mL $\cdot$ min⁻¹)得到化合物 **5**(6 mg)、Fr. H3(C_{18} 柱,45%甲醇-水,流速 5 mL $\cdot$ min⁻¹)得到化合物 **12**(10 mg)、**6**(12 mg)、Fr. H5(C_{18} 柱,55%甲醇-水,流速 5 mL $\cdot$ min⁻¹)得到化合物 **1**(15 mg)、**8**(15 mg);Fr. I1 再经过制备型 HPLC 纯化(C_{18} 柱,15%甲醇-水,流速 5 mL $\cdot$ min⁻¹),得到化合物 **9**(5 mg)、Fr. I3(C_{18} 柱,10%甲醇-水,流速 5 mL $\cdot$ min⁻¹)得化合物 **10**(7 mg)、(C_{18} 柱,60%甲醇-水,流速 5 mL $\cdot$ min⁻¹)得化合物 **11**(8 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1** 黄色粉末。HR-ESI-MS m/z 433.109 0 [$M+H$]⁺,相对分子量为 432,分子式为

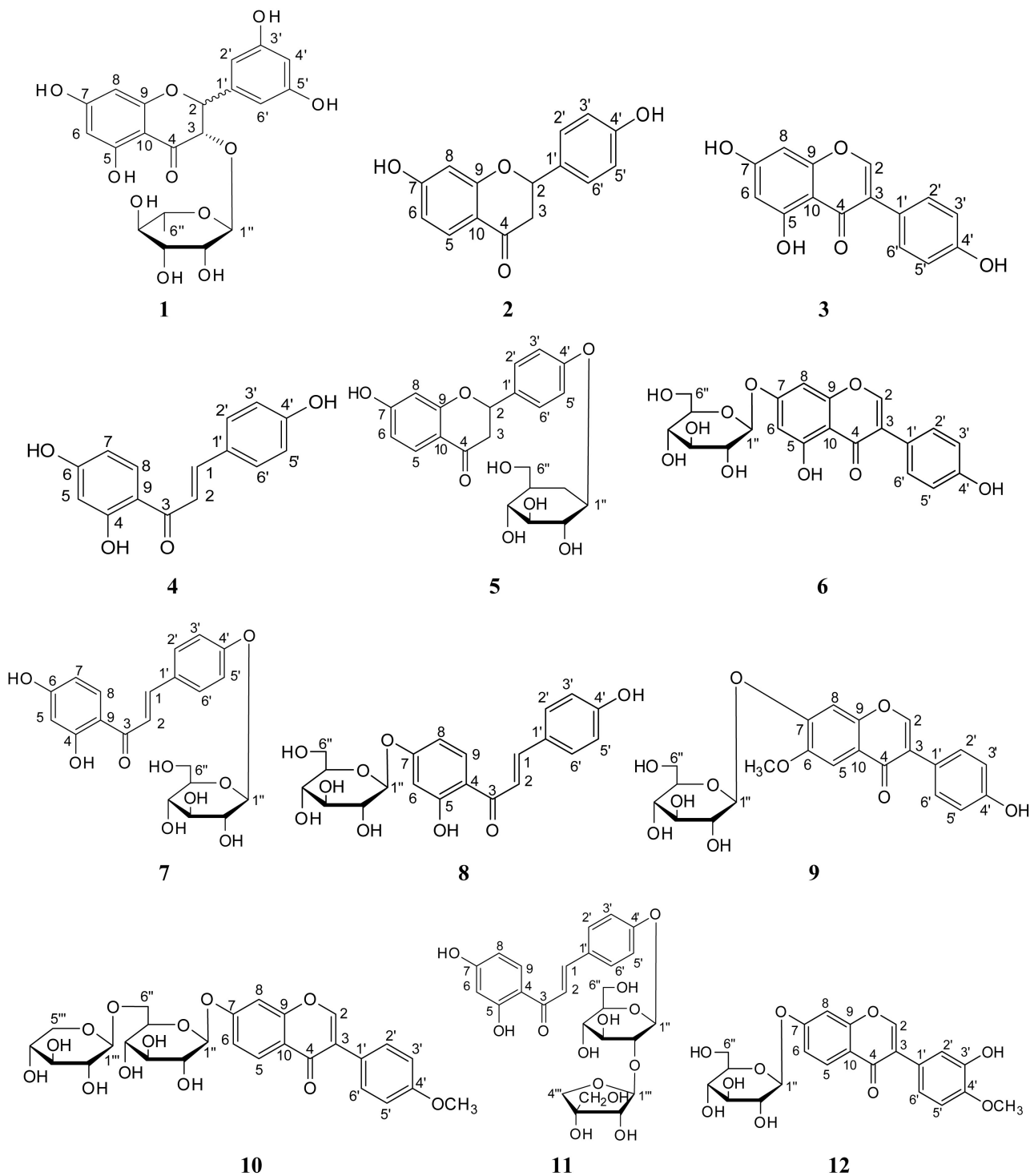


图 1 化合物 1-12 的结构

Fig. 1 Structures of compounds 1-12

$C_{21}H_{20}O_{10}$ 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ_H 0.90 (3H, d, $J=6.3$ Hz, H-6''), 4.63 (1H, d, $J=11.2$ Hz, H-2), 4.99 (1H, d, $J=11.2$ Hz, H-2), 5.15

(1H, d, $J=1.4$ Hz, H-1''), 5.88 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-6), 5.91 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-8), 6.80 (1H, s, H-4'), 6.97 (1H, s, H-2'); ^{13}C -NMR (100

MHz, CD_3OD) δ_{C} 17.9 (C-6''), 70.3 (C-1''), 71.9 (C-3''), 71.9 (C-2''), 73.4 (C-4''), 76.9 (C-3), 83.7 (C-2), 96.3 (C-6), 97.4 (C-8), 102.1 (C-10), 102.7 (C-1''), 115.5 (C-2'), 116.3 (C-4'), 121.0 (C-6'), 130.0 (C-1'), 146.7 (C-5'), 147.5 (C-3'), 164.3 (C-5), 165.5 (C-5), 168.8 (C-7), 197.7 (C-4)。以上数据与文献(Chen et al., 2002)报道基本一致,故鉴定化合物 **1** 为新落新妇苷。

化合物 **2** 白色粉末状固体。HR-ESI-MS m/z 257.076 9 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 相对分子量为 256, 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_4$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ_{H} 2.70 (1H, dd, $J = 16.9, 2.9$ Hz, H-3), 3.05 (1H, dd, $J = 16.9, 13.1$ Hz, H-3), 5.37 (1H, dd, $J = 13.1, 2.8$ Hz, H-2), 6.35 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 6.49 (1H, dd, $J = 8.7, 2.2$ Hz, H-6), 6.82 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 7.72 (1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-5), 7.33 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ_{C} 45.0 (C-3), 81.1 (C-2), 103.8 (C-8), 111.7 (C-6), 115.0 (C-10), 115.0 (C-3', 5'), 129.0 (C-2', 6'), 129.9 (C-5), 131.4 (C-1'), 159.0 (C-4'), 165.6 (C-9), 166.8 (C-7), 193.5 (C-4)。以上数据与文献(苏比努尔·买乌兰等, 2017)报道基本一致,故鉴定化合物 **2** 为甘草素。

化合物 **3** 白色无定形粉末。HR-ESI-MS m/z 271.056 9 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 相对分子量为 270, 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ_{H} 6.20 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 6.32 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.83 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3', 5'), 7.35 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2', 6'), 8.03 (1H, s, H-2); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ_{C} 94.8 (C-8), 106.3 (C-10), 110.1 (C-6), 116.3 (C-3', 5'), 123.3 (C-1'), 124.7 (C-3), 131.4 (C-2', 6'), 154.8 (C-2), 158.8 (C-9), 159.7 (C-4'), 163.9 (C-5), 166.0 (C-7), 182.3 (C-4)。以上数据与文献(刘荣华等, 2015)报道基本一致,故鉴定化合物 **3** 为染料木黄酮。

化合物 **4** 白色无定形粉末。HR-ESI-MS m/z 257.076 0 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 相对分子量为 256, 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_4$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ_{H} 6.28 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-5), 6.40 (1H, dd, $J = 9.0, 2.4$ Hz, H-7), 6.84 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 7.60 (1H, d, $J = 15.3$ Hz, H-1), 7.62 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 7.79 (1H, d, $J = 15.3$ Hz,

H-2), 7.97 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-8); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ_{C} 118.4 (C-1), 145.7 (C-2), 193.6 (C-3), 166.4 (C-4), 103.8 (C-5), 167.5 (C-6), 109.1 (C-7), 133.4 (C-8), 114.7 (C-9), 127.9 (C-1'), 131.8 (C-2', 6'), 117.0 (C-3', 5'), 161.6 (C-6')。以上数据与文献(Xu et al., 2009)报道基本一致,故鉴定化合物 **4** 为 2, 4, 4'-三羟基查耳酮。

化合物 **5** 黄色粉末。HR-ESI-MS m/z 417.151 0 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 相对分子量为 416, 分子式为 $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_8$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ_{H} 7.73 (1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-5), 6.50 (1H, dd, $J = 8.7, 2.2$ Hz, H-6), 6.37 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 5.53 (1H, dd, $J = 12.8, 3.0$ Hz, H-2), 3.04 (1H, dd, $J = 16.9, 12.8$ Hz, H-3), 2.67 (1H, dd, $J = 16.9, 2.8$ Hz, H-3), 7.44 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-2', 6'), 7.14 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-3', 5'), 4.94 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-1''), 3.90 (1H, dd, $J = 12.1, 2.0$ Hz, H-6a''), 3.70 (1H, dd, $J = 12.1, 5.4$ Hz, H-6b''), 3.18-3.30 (4H, m, H-2''~5''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ_{C} : 80.3 (C-2), 45.0 (C-3), 193.3 (C-4), 134.5 (C-5), 111.9 (C-6), 166.9 (C-7), 103.9 (C-8), 165.4 (C-9), 115.0 (C-10), 129.9 (C-1'), 128.8 (C-2', 6'), 117.9 (C-3', 5'), 159.2 (C-4'), 102.2 (C-1''), 74.9 (C-2''), 78.0 (C-3''), 71.4 (C-4''), 78.2 (C-5''), 62.5 (C-6'')。以上数据与文献(蒋晓文等, 2016)报道基本一致,故鉴定化合物 **5** 为甘草苷。

化合物 **6** 黄色粉末。HR-ESI-MS m/z 433.109 0 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 相对分子量为 432, 分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ_{H} : 5.06 (1H, d, $J = 7.3$ Hz, H-1''), 6.48 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 6.72 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.82 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3', 5'), 7.40 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2', 6'), 8.41 (1H, s, H-2), 3.90 (1H, dd, $J = 12.1, 2.0$ Hz, H-6''), 3.70 (1H, dd, $J = 12.1, 5.4$ Hz, H-6''), 3.18-3.30 (4H, m, H-2''~5''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ_{C} 154.4 (C-2), 121.0 (C-3), 180.5 (C-4), 161.6 (C-5), 99.8 (C-6), 163.0 (C-7), 94.5 (C-8), 157.2 (C-9), 106.1 (C-10), 122.6 (C-1'), 130.1 (C-2', 6'), 115.1 (C-3', 5'), 157.4 (C-4'), 99.8 (C-1''), 73.1 (C-2''), 76.3 (C-3''), 69.6 (C-4''), 77.1 (C-5''),

60.6(C-6'')。以上数据与文献(Lee et al., 2002)报道基本一致,故鉴定化合物 **6** 为染料木素-7-O- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 7 黄色粉末。HR-ESI-MS m/z 419.128 2 [M+H]⁺, 相对分子量为 418, 分子式为 C₂₁H₂₂O₉。¹H-NMR(400 MHz, CD₃OD) δ_{H} 6.30(1H, d, $J=2.4$ Hz, H-5), 6.42(1H, dd, $J=8.9$, 2.4 Hz, H-7), 7.99(1H, d, $J=8.9$ Hz, H-8), 7.69(1H, d, $J=15.3$ Hz, H-1), 7.81(1H, d, $J=15.3$ Hz, H-2), 7.72(2H, d, $J=8.7$ Hz, H-2', 6'), 7.16(2H, d, $J=8.7$ Hz, H-3', 5'), 4.98(1H, d, $J=7.5$ Hz, H-1''), 3.18-3.91(6H, m, H-2''~6''); ¹³C-NMR(100 MHz, CD₃OD) δ_{C} 120.3(C-1), 144.9(C-2), 193.5(C-3), 166.8(C-4), 104.0(C-5), 167.7(C-6), 109.4(C-7), 133.6(C-8), 114.8(C-9), 130.7(C-1'), 131.5(C-2', 6'), 118.2(C-3', 5'), 161.2(C-4'), 102.0(C-1''), 75.0(C-2''), 78.1(C-3''), 71.5(C-4''), 78.4(C-5''), 62.7(C-6'')。以上数据与文献(王海强等, 2016)报道基本一致,故鉴定化合物 **7** 为异甘草苷。

化合物 8 黄色粉末。HR-ESI-MS 在 m/z 419.129 7 [M+H]⁺, 相对分子量为 418, 分子式为 C₂₁H₂₂O₉。¹H-NMR(400 MHz, CD₃OD) δ_{H} 6.28(1H, d, $J=2.3$ Hz, H-6), 6.41(1H, dd, $J=8.8$, 2.2, H-8), 7.97(1H, d, $J=15.4$ Hz, H-9), 7.68(1H, d, $J=15.4$ Hz, H-1), 7.79(1H, d, $J=15.4$ Hz, H-2), 7.70(2H, d, $J=8.8$ Hz, H-2', 6'), 7.14(2H, d, $J=8.8$ Hz, H-3', 5'), δ_{H} 4.99(1H, d, $J=7.6$ Hz, H-1''), 3.18-3.30(4H, m, H-2''~5''), 3.90(1H, dd, $J=12.1$, 2.0 Hz, H-6a'), 3.70(1H, dd, $J=12.1$, 5.4 Hz, H-6b'); ¹³C-NMR(100 MHz, CD₃OD) δ_{C} 149.0(C-1), 120.1(C-2), 193.5(C-3), 114.7(C-4), 166.6(C-5), 103.9(C-6), 167.5(C-7), 109.4(C-8), 133.6(C-9), 130.6(C-1'), 131.5(C-2', 6'), 118.1(C-3', 5'), 161.0(C-4'), 101.8(C-1''), 74.9(C-2''), 78.2(C-3''), 71.3(C-4''), 77.9(C-5''), 62.5(C-6'')。以上数据与文献(蒋晓文等, 2016)报道基本一致,故鉴定化合物 **8** 为新异甘草苷。

化合物 9 黄色粉末。HR-ESI-MS m/z 463.119 6 [M+H]⁺, 相对分子量为 462, 分子式为 C₂₂H₂₂O₁₁。¹H-NMR(400 MHz, CD₃OD) δ_{H} 8.14(1H, d, $J=8.8$ Hz, H-4), 7.20(1H, dd, $J=8.8$,

2.3 Hz, H-5), 8.20(1H, s, H-1), 7.34(2H, d, $J=8.7$ Hz, H-2', 6'), 6.84(2H, d, $J=8.7$ Hz, H-3', 5'), 5.10(1H, d, $J=7.6$ Hz, H-1'), 3.40-3.92(6H, m, H-2''~6''); ¹³C-NMR(100 MHz, CD₃OD) δ_{C} 155.1(C-1), 126.3(C-2), 178.2(C-3), 128.3(C-4), 117.1(C-5), 163.5(C-6), 104.9(C-7), 159.3(C-8), 120.3(C-9), 124.0(C-1'), 131.4(C-2', 6'), 116.3(C-3', 5'), 158.8(C-4'), 101.9(C-1''), 74.8(C-2''), 77.9(C-3''), 71.3(C-4''), 78.5(C-5''), 62.5(C-6'')。以上数据与文献(Jeon et al., 2014)报道基本一致,故鉴定化合物 **9** 为大豆苷。

化合物 10 黄色粉末。HR-ESI-MS m/z 563.172 0 [M+H]⁺, 相对分子量为 562, 分子式为 C₂₇H₃₀O₁₃。¹H-NMR(400 MHz, CD₃OD) δ_{H} 8.16(1H, d, $J=9.0$ Hz, H-5), 7.24(1H, dd, $J=2.4$, 9.0 Hz, H-6), 7.36(1H, d, $J=2.4$ Hz, H-8), 8.25(1H, s, H-2), 7.48(2H, d, $J=8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.98(2H, d, $J=8.8$ Hz, H-3', 5'), 3.83(3H, s, 4'-OCH₃), 5.04(1H, d, $J=7.3$ Hz, H-1''), 3.51(1H, t, $J=8.9$ Hz, H-2''), 3.49(1H, t, $J=9.1$ Hz, H-3''), 3.53(1H, m, H-4''), 3.80(1H, m, H-5''), 3.15(1H, dd, $J=11.4$, 10.3 Hz, H-6a''), 3.88(1H, dd, $J=11.4$, 5.3 Hz, H-6b''), 4.31(1H, d, $J=7.3$ Hz, H-1'''), 3.26(1H, m, H-2'''), 3.32(1H, t, $J=8.9$ Hz, H-3'''), 3.35(1H, dd, $J=11.0$, 5.3 Hz, H-4'''), 3.80(1H, dd, $J=11.0$, 5.3 Hz, H-5a'''), 4.12(1H, d, $J=9.6$ Hz, H-5b'''); ¹³C-NMR(100 MHz, CD₃OD) δ_{C} 155.3(C-1), 126.0(C-2), 178.1(C-3), 128.3(C-4), 117.3(C-5), 161.2(C-6), 105.1(C-7), 159.3(C-8), 120.3(C-9), 125.4(C-1'), 131.4(C-2', 6'), 114.9(C-3', 5'), 161.2(C-4'), 101.8(C-1''), 75.1(C-2''), 77.9(C-3''), 71.2(C-4''), 77.8(C-5''), 66.9(C-6''), 105.9(C-1'''), 75.1(C-2'''), 77.5(C-3'''), 71.7(C-4'''), 70.6(C-5'''), 55.8(4'-OCH₃)。以上数据与文献(Kulesh et al., 2016)报道基本一致,故鉴定化合物 **10** 为 7-O-primverosylformononetin。

化合物 11 黄色粉末。HR-ESI-MS m/z 551.172 0 [M+H]⁺, 相对分子量为 550, 分子式为 C₂₆H₃₀O₁₃。¹H-NMR(400 MHz, CD₃OD) δ_{H} 6.29(1H, d, $J=2.3$ Hz, H-6), 6.42(1H, dd, $J=2.3$,

8.8 Hz, H-8), 7.69 (1H, d, $J = 15.4$ Hz, H-1), 7.80 (1H, d, $J = 15.4$ Hz, H-8), 7.71 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-2', 6'), 7.12 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-3', 5'), 5.05 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-1''), 3.18-3.30 (1H, m, H-2''~5''), 3.90 (1H, dd, $J = 12.1$, 2.0 Hz, H-6a''), 3.70 (1H, dd, $J = 12.1$, 5.4 Hz, H-6b''), 5.47 (1H, s, H-1'''), 3.26 (1H, m, H-2'''), 3.32 (1H, t, $J = 8.9$ Hz, H-3'''), 3.35 (1H, dd, $J = 5.3$, 11.0 Hz, H-4'''), 3.80 (1H, dd, $J = 5.3$, 11.0 Hz, H-5a'''), 4.12 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-5b'''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ_{c} 120.1 (C-1), 144.8 (C-2), 193.4 (C-3), 114.7 (C-4), 166.6 (C-5), 103.8 (C-6), 167.6 (C-7), 109.2 (C-8), 133.5 (C-9), 130.5 (C-1'), 131.5 (C-2', 6'), 117.9 (C-3', 5'), 161.0 (C-4'), 100.5 (C-1''), 78.1 (C-2''), 78.6 (C-3''), 71.4 (C-4''), 78.1 (C-5''), 62.5 (C-6''), 110.9 (C-1'''), 78.2 (C-2'''), 80.7 (C-3'''), 66.0 (C-4'''), 75.5 (C-5'''). 以上数据与文献 (Fan et al., 2014) 报道基本一致, 故鉴定化合物 **11** 为异甘草素-葡萄糖-芹糖苷。

化合物 **12** 黄色粉末。HR-ESI-MS m/z 447.1247 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 相对分子量为 446, 分子式为 $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ_{H} 8.14 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-5), 7.13 (1H, dd, $J = 2.3$, 8.8 Hz, H-6), 7.24 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-8), 8.20 (1H, s, H-2), 7.05 (1H, s, H-2'), 6.98 (2H, br. s, H-5', 6'), 5.09 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1''), 3.88 (3H, s, 4'- OCH_3), 3.48 (1H, dd, $J = 11.5$, 5.5 Hz, H-6a''), 3.71 (1H, dd, $J = 11.5$, 4.5 Hz, H-6b''), 3.16 (1H, t, $J = 9.0$ Hz, H-5''), 3.44 (1H, m, H-5'')。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ_{c} 153.9 (C-2), 124.7 (C-3), 176.5 (C-4), 126.9 (C-5), 115.7 (C-6), 162.1 (C-7), 103.6 (C-8), 157.8 (C-9), 118.9 (C-10), 124.6 (C-1'), 116.4 (C-2'), 120.2 (C-6'), 146.1 (C-3'), 111.3 (C-5'), 147.9 (C-4'), 100.4 (C-1''), 73.4 (C-2''), 76.5 (C-3''), 69.9 (C-4''), 77.0 (C-5''), 69.9 (C-6''), 55.0 (4'- OCH_3)。以上数据与文献 (Lee et al., 2002) 报道基本一致, 故鉴定化合物 **12** 为毛蕊异黄酮苷。

4 讨论与结论

桃椰子作为一种具有镇痛疗效的民间药, 其

药效物质基础研究十分薄弱。棕榈科药用植物化学成分报道多集中于槟榔属 (*Areca*) 植物槟榔 (*Areca catechu*) 的生物碱类成分。而课题组通过系统分离研究发现桃椰子主要含有黄酮类和酚酸类成分, 不含生物碱类成分, 说明同科不同属植物成分种类差异较大。

前期研究发现桃椰子乙醇提取物及有效部位具有较强的镇痛和抗炎作用, 并申请了国家发明专利。该有效部位无中枢镇痛作用, 而外周镇痛抗炎作用与一线非甾体抗风湿性关节炎药物洛索洛芬钠相当。非甾体抗炎药作为一线抗风湿药, 在发挥抗炎镇痛作用的同时, 其严重的不良反应, 如上消化道出血、肝肾不良反应等, 其中恶性心脑血管事件可能危及患者生命。本文分离获得的 12 个黄酮类化合物是桃椰子有效部位的主要物质基础, 下一步应通过活性组分的药效学及镇痛抗炎机理的深入研究, 明确其药效物质基础及作用靶点。为后续临床应用及质量控制提供科学依据, 促进桃椰子抗风湿性关节炎等新药研发及资源开发利用。

参考文献:

- CHEN T, LI JX, CAI Y, et al., 2002. A flavonol glycoside from *Smilax glabra* [J]. Chin Chem Lett, 13(6): 537-538.
- FAN R, LI N, GAO YX, et al., 2014. HPLC-DAD-MS/MS identification and HPLC-ABTS.+ on-line antioxidant activity evaluation of bioactive compounds in liquorice (*Glycyrrhiza uralensis* Fisch.) extract [J]. Eur Food Res Technol, 238: 837-844.
- FENGJIN LI, JINHAI HUO, YAN ZHUANG, et al., 2019. Anti-nociceptive and anti-inflammatory effects of the ethanol extract of *Arenga pinnata* (Wurmb) Merr. fruit [J]. J Ethnopharmacol, 248: 112349.
- JEON JS, KANG SW, UM BH, et al., 2014. Preparative isolation of antioxidant flavonoids from small black soybeans by centrifugal partition chromatography and sequential solid-phase extraction [J]. Sep Sci Technol, 49 (17): 2756-2764.
- JIANG XW, BAI JP, ZHAO QC, 2016. Flavonoid glycoside compounds from roots of *Arctium lappa* and structure-activity relationship of antioxidant activity [J]. Chin Herb Med, 47(5): 726-731. [蒋晓文, 白俊鹏, 赵庆春, 2016. 牛蒡根中黄酮苷类化学成分及其抗氧化活性构效关系的研究 [J]. 中草药, 47(5): 726-731.]

- KULESH NI, FEDOREEV SA, VESELOVA MV, et al., 2016. Effects of isoflavonoids from *Maackia Amurensis* roots on the metabolic reactions of the liver in experimental toxic hepatitis [J]. *Pharm Chem J*, 50(7): 451–457.
- LEE EJ, YEAN MH, JUNG HS, et al., 2008. Phytochemical studies on astragalus root (2)-flavonoids and a lignan [J]. *Nat Prod Sci*, 14(2): 131–137.
- LEE MH, SON YK, HAN YN, 2002. Tissue factor inhibitory flavonoids from the fruits of *Chaenomeles sinensis* [J]. *Arch Pharm Res*, 25(6): 842–850.
- LI FJ, WANG B, HUO JH, et al., 2018. The effects and mechanisms of ethanol extracts of *Arenga pinnata* (Wurmb.) Merr. on mice with acute peritonitis [J]. *Chin Pharm*, 29(23): 3217–3221. [李凤金, 王博, 霍金海, 等, 2018. 桃榔子醇提物对急性腹膜炎模型小鼠的改善作用及机制研究 [J]. *中国药房*, 29(23): 3217–3221.]
- LI FJ, WANG B, HUO JH, et al., 2019. Analgesic and anti-inflammatory effects of ethanol extract of *Arenga pinnata* (Wurmb.) Merr. on mice and rats [J]. *Chin Pharm*, 30(1): 59–63. [李凤金, 王博, 霍金海, 等, 2019. 桃榔子醇提物对小鼠/大鼠的镇痛、抗炎作用 [J]. *中国药房*, 30(1): 59–63.]
- LIU JF, HUO JH, WANG C, et al., 2019. New diterpenes from *Arenga pinnata* (Wurmb.) Merr. fruits [J]. *Molecules*, 24(1): 24010087.
- LIU JF, WANG C, HUO JH, et al., 2018. Study on the chemical constituents of *Arenga pinnata* (Wurmb.) Merr. [J]. *Chin Med Mat*, 41(11): 2320–2322. [刘吉飞, 王昶, 霍金海, 等, 2018. 桃榔子的化学成分研究 [J]. *中药材*, 41(11): 2320–2322.]
- LIU RH, WEN XC, ZHANG PZ, et al., 2015. Chemical constituents of isoflavones from *Dalbergia cochinchinensis* [J]. *Chin Herbal Med*, 46(19): 2851–2855. [刘荣华, 温新潮, 张普照, 等, 2015. 交趾黄檀异黄酮类化学成分研究 [J]. *中草药*, 46(19): 2851–2855.]
- SUBINUR MWL, PAN L, JIA XY, et al., 2017. Chemical constituents from roots of *Caragana stenophylla* and its anti-tumor activities [J]. *Chin J Chin Mat Med*, 42(14): 2697–2703. [苏比努尔·买乌兰, 潘兰, 贾新岳, 等, 2017. 狭叶锦鸡儿根化学成分及抗肿瘤活性研究 [J]. *中国中药杂志*, 42(14): 2697–2703.]
- WANG HQ, LIU YN, WANG SF, 2016. Study on the active constituents from *Glycyrrhizae Radix et Rhizoma* against NO production induced by LPS in RAW264.7 macrophages [J]. *Chin Herb Med*, 47(23): 4155–4159. [王海强, 刘一宁, 王书芳, 2016. 甘草中抑制脂多糖诱导小鼠 RAW264.7 产生 NO 的活性成分研究 [J]. *中草药*, 47(23): 4155–4159.]
- XU QM, CHEN GQ, FAN JY, et al., 2009. Chemical constituents of roots of *Boehmeria nivea* [J]. *Chin J Chin Mat Med*, 34(20): 2610.

(责任编辑 何永艳)