

鬼箭锦鸡儿化学成分研究

宋萍¹, 亢诗雯², 刘文琪², 杨新洲^{2*}

(1 青海民族大学 化学化工学院, 西宁 810007; 2 中南民族大学 药学院, 武汉 430074)

摘要 对藏药鬼箭锦鸡儿 [*Caragana jubata* (Pall.) Poir.] 药材的地上部分及根部进行提取分离及纯化, 并通过现代波谱技术鉴定分离得到化合物的结构. 研究从鬼箭锦鸡儿 75% 乙醇部位中分离得到 19 个化合物, 分别鉴定为: erycibenin D (1)、槲皮素-3-*O*- β -D-葡萄糖苷 (2)、苦参醇 I (3)、(3*R*)-4'-methoxy-2', 3, 7-trihydroxyisoflavanone (4)、蓝花黄芪素 (5)、6, 7, 2'-trihydroxy-4'-methoxyisoflavone (6)、大豆苷元 (7)、鸢尾黄素 (8)、(+)-5-甲氧基异落叶松脂素 (9)、(6*aR*, 11*aR*)-3, 4-dihydroxy-9-methoxypterocarpan (10)、(6*aR*, 11*aR*)-3, 8-dihydroxy-9-methoxypterocarpan (11)、lespedezol D₁ (12)、芒柄花素 (13)、7, 3'-二羟基-5'-甲氧基异黄酮 (14)、甘草素 (15)、毛蕊异黄酮 (16)、山奈酚-3-*O*- β -D-葡萄糖苷 (17)、山奈酚 (18)、(-)-紫檀素 (19). 其中化合物 1~11 为首次从该植物中分离得到. 化合物 1-3, 5-7, 9-12, 14, 16, 19 在一定程度上能够提高大鼠骨骼肌成肌细胞 (L6 细胞) 的葡萄糖摄取能力, 促摄取活性提升倍数为 0.35~1.92 倍, 其中化合物 3 在所有分离的化合物中活性最强, 在 20 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 浓度下能够提升 1.92 倍的葡萄糖摄取活性.

关键词 鬼箭锦鸡儿; 化学成分; 异黄酮; 葡萄糖摄取

中图分类号 R284 文献标志码 A 文章编号 1672-4321(2025)05-0593-08

doi:10.20056/j.cnki.ZNMDZK.20240748

Study on chemical constituents of *Caragana jubata* (pall.) Poir.

SONG Ping¹, KANG Shiwen², LIU Wenqi², YANG Xinzhou^{2*}

(1 College of Chemistry and Chemical engineering, Qinghai Minzu University, Xining 810007, China; 2 School of Pharmaceutical Sciences, South-Central Minzu University, Wuhan 430074, China)

Abstract The aerial parts and roots of *Caragana jubata* (Pall.) Poir. were extracted and purified, and nineteen compounds were isolated from the 75% ethanol extract of *Caragana jubata* and identified as erycibenin D (1), quercetin 3-*O*- β -D-glucopyranoside (2), kushenol I (3), (3*R*)-4'-methoxy-2', 3, 7-trihydroxyisoflavanone (4), texasin (5), 6, 7, 2'-trihydroxy-4'-methoxyisoflavone (6), daidzein (7), tectorigenin (8), (+)-5-methoxy-isolariciresinol (9), (6*aR*, 11*aR*)-3, 4-dihydroxy-9-methoxypterocarpan (10), (6*aR*, 11*aR*)-3, 8-dihydroxy-9-methoxypterocarpan (11), lespedezol D₁ (12), formononetin (13), 7, 3'-dihydroxyl-5'-methoxyisoflavone (14), liquiritigenin (15), calycosin (16), kaempferol 3-*O*- β -D-glucoside (17), kaempferol (18) and pterocarpin (19). Compounds 1-11 were isolated from this plant for the first time. The effects of the isolated compounds on the glucose uptake activity of rat skeletal muscle myoblasts (L6 cells) *in vitro* were evaluated. The results showed that compounds 1-3, 5-7, 9-12, 14, 16 and 19 could improve the glucose uptake ability of L6 cells to a certain extent, and the uptake activity increased by 0.35-1.92 folds. Among them, compound 3 exhibited the strongest activity among all the isolated compounds. It increased the glucose uptake activity by 1.92 folds at a concentration of 20 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

Keywords *Caragana jubata*; chemical composition; isoflavone; glucose uptake

锦鸡儿属, 作为豆科 (Leguminosae) 植物中独具特色的一员, 在欧亚大陆的广阔地域内展现出其独特的生态魅力, 这一属植物在全球范围内有 98 种^[1]. 中国为锦鸡儿属植物的主要原产地之一, 境内

约分布有 66 种该属植物. 这些锦鸡儿属植物主要集中在分布于我国西北和西南的高原草原及荒漠区域, 这些地区因其独特的气候条件和地理环境, 为锦鸡儿属植物的生长提供了得天独厚的条件^[2-3].

收稿日期 2024-06-23 * 通信作者 杨新洲, 研究方向: 民族药药效物质研究, E-mail: xzyang@mail.scuec.edu.cn

作者简介 宋萍 (1965-), 女, 教授, 研究方向: 藏药资源的开发与利用, E-mail: spzhe@126.com

基金项目 青海省基础科学研究计划项目 (2023-ZJ-922M)

锦鸡儿属植物具有良好的药用价值,药用部位多为根和花部位^[4]. 鬼箭锦鸡儿是锦鸡儿属植物鬼箭锦鸡儿(*Caragana jubata* (pall.) Poir.)的根及枝叶,藏药名为“作毛兴”,主要分布于我国西北部,如青海、西藏、四川、甘肃、宁夏等省区,它是传统藏药中使用历史最悠久的品种之一^[5-6]. 现代药理研究表明其提取物或所含的化学成分具有抗菌、降血压、抗氧化、抗肿瘤、抗病毒等活性. 化学成分研究表明鬼箭锦鸡儿药材主要化学成分包括异黄酮类、黄酮类、二苯乙烯低聚体类、挥发油类、糖苷类和有机酸类等^[6],前期研究发现黄酮及异黄酮类化合物是抗糖尿病及抗肿瘤的主要活性成分^[8-9].

本文采用硅胶柱色谱、半制备高效液相色谱等多种方法,从鬼箭锦鸡儿75%乙醇提取物中分离得到19个化合物(图1),分别鉴定为erycibenin D(1)、槲皮素-3-O- β -D-葡萄糖苷(2)、苦参醇I(3)、(3*R*)-4'-methoxy-2',3,7-trihydroxyisoflavanone(4)、蓝花靛素(5)、6,7,2'-trihydroxy-4'-methoxyisoflavone(6)、大豆苷元(7)、鸢尾黄素(8)、(+)-5-甲氧基异落叶松脂素(9)、(6*aR*, 11*aR*)-3,4-dihydroxy-9-methoxypterocarpan(10)、(6*aR*, 11*aR*)-3,8-dihydroxy-9-methoxypterocarpan(11)、lespedezol D₁(12)、芒柄花素(13)、7,3'-二羟基-5'-甲氧基异黄酮(14)、甘草素(15)、毛蕊异黄酮(16)、山柰酚-3-O- β -D-葡萄糖苷(17)、山柰酚(18)、(-)-紫檀素(19). 其中包括9个异黄酮类化合物,5个黄酮及其苷类化合物,4个紫檀素类化合物和1个木脂素类化合物. 在大鼠骨骼肌成肌细胞(L6细胞)上测试所有分离的化合物的葡萄糖摄取活性,活性筛选结果显示化合物1-3、5-7、9-12、14、16、19在一定程度上能够提高L6细胞的葡萄糖摄取能力,促摄取活性提升范围在0.35~1.92倍,其中化合物3促进葡萄糖摄取活性效果最好,增强了1.92倍.

1 材料与方 法

1.1 仪器与试剂

核磁共振波谱仪(DRX-600 MHz型,德国Bruker);半制备高效液相色谱仪(2535型)、液相质谱联用仪(ACQUITY SQD MS)均美国Waters;半制备液相色谱仪(P1050 UV1000,清博华科技);分光光度计(UH5300型,英国应用物理公司);Silgreen C₁₈色谱柱(250 mm×10 mm, 5 μ m,北京绿百草);

5PFP色谱柱(250 mm×10 mm, 5 μ m)、Cholesterol色谱柱(250 mm×10 mm, 5 μ m)均购自日本COSMOSIL公司;柱色谱硅胶粉(300~400目,烟台江友)、薄层色谱硅胶GF₂₅₄板;Sephadex LH-20葡聚糖凝胶(Amersham公司);HP20型大孔吸附树脂(日本三菱);甲醇、乙腈(色谱级,美国TEDIA公司),其他试剂均为分析纯.

1.2 植物样品来源

实验材料于2018年采集于青海省玉树县,经青海省藏医药研究所多杰研究员鉴定为豆科锦鸡儿属植物鬼箭锦鸡儿[*Caragana jubata* (pall.) Poir.]. 鬼箭锦鸡儿样品现保存于湖北省武汉市中南民族大学药学院植物标本库(No. SC0885).

1.3 提取与分离

取鬼箭锦鸡儿药材地上部分及根部9 kg,粉碎,75%的乙醇室温浸提(6×15 L, 7 d/次),提取液减压浓缩至无醇味即得浸膏2.08 kg. 用大孔树脂柱层析进行分离,以水-乙醇梯度洗脱(洗脱剂中乙醇百分比分别为:10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、100%). 每1000 mL收集一次洗脱液,减压浓缩后置于试管中,用薄层色谱(TLC)检测合并得到6个组分(Fr.1-Fr.6). Fr.3(1.17 kg),用硅胶柱(300~400目)色谱进行分离,以二氯甲烷-甲醇梯度洗脱(洗脱剂比例:200:1、100:1、90:1、80:1、70:1、60:1、50:1、40:1、30:1、20:1、10:1、1:1、甲醇),每500 mL收集一次洗脱液,减压浓缩后置于试管中,用TLC检测合并得到7个组分(Fr.3.1-Fr.3.7). Fr.3.4(303 g)经硅胶柱(GF254)色谱分离,以二氯甲烷-甲醇梯度洗脱(洗脱剂比例:200:1、100:1、90:1、80:1、70:1、60:1、50:1、40:1、30:1、20:1、10:1、1:1),每500 mL收集一次洗脱液,减压浓缩后置于试管中,用TLC检测合并得到6个组分(Fr.3.4.1-Fr.3.4.6).

Fr.3.6(225 g)经过中压硅胶柱(GF254)色谱进行分离,以二氯甲烷-甲醇梯度洗脱(100:1、90:1、80:1、70:1、60:1、50:1、40:1、30:1、20:1、10:1、1:1、甲醇),每500 mL收集一次洗脱液,减压浓缩后置于试管中,用TLC检测合并得到5个组分(Fr.3.6.1-Fr.3.6.5).

Fr.3.6.3(34.7 g)过凝胶柱色谱,通过半制备高效液相色谱(HPLC)分离得到单体化合物1(7.8 mg). Fr.3.6.1(95.8 g)过凝胶柱色谱后用半制备HPLC分离得到化合物2(9.6 mg)、3(12.2 mg)和4(5.8 mg). Fr.3.4.5(40.1 g)经凝胶柱色谱以及半制备HPLC分

离得到化合物 5 (26 mg), 6 (33 mg)、7 (11.8 mg). Fr.3.4.4 (60.2 g)经凝胶柱色谱以及半制备 HPLC 分离得到化合物 8 (5.1 mg) 和 9 (7.8 mg). Fr.3.4.3 (51.1 g)经凝胶柱色谱以及半制备 HPLC 分离得到化合物 10 (19.5 mg). Fr.3.4.2 (86.7 g)经凝胶柱色谱以及半制备 HPLC 分离得到化合物 11 (23.2 mg) 和 12 (17.5 mg). Fr.3.6.5 (23.7 g)经凝胶柱色谱以及半制备 HPLC 分离得到化合物 13 (4.2 mg), 17 (2.1 mg) 和 18 (5.6 mg). Fr.3.6.3 (34.7 g)经凝胶柱色谱以及半制备 HPLC 分离得到化合物 14 (15 mg)、15 (6.7 mg) 和 19 (6.3 mg). Fr.3.6.1 (95.8 g)经凝胶柱色谱和半制备 HPLC 分离得到化合物 16 (13 mg).

1.4 葡萄糖摄取实验

细胞培养: L6 细胞复苏后加入完整培养基, 在 37 °C、氧气环境和 5% CO₂ 的加湿培养箱中培养. 当细胞生长到大约 80% 时, 用分化培养基并继续分化为肌管细胞, 在 37 °C 和 5% CO₂ 下放置一周. 培养基每 2 天更换一次, 培养基仍然是分化培养基. 整个培养基为 α -MEM (Hyclone, USA) 含有 10% 胎牛血清的培养基 (FBS, Hyclone, USA) 和 1% 抗生素 (100 μ m · L⁻¹ 青霉素和 100 mg · mL⁻¹ 链霉素), 分化培养基为

MEM α 含有 2% 胎牛血清和 1% 的培养基抗生素.

实验方法: 细胞葡萄糖检测试剂盒检测待测样品 (单体化合物) 的 L6 细胞葡萄糖摄取活性. 在 96 孔板中将 L6 细胞以 $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$ 细胞/孔接种, 每孔加入 100 μ L α -MEM 培养基, 过夜, 换用含 2% FBS 的 α -MEM 培养基, 每隔 24 h 换液一次, 连续培养 7 d, 待 L6 细胞分化后换用不含血清的 α -MEM 培养基饥饿细胞 2 h. 将待测样品用含 2-NBDG 的无糖培养基配置成 20 μ g · mL⁻¹ 样品溶液 (含 150 μ g · mL⁻¹ 2-NBDG). 每孔加入含待测样品的培养基 100 μ L, 于恒温细胞培养箱中孵育 30 min. 设空白对照、胰岛素阳性对照组, 每组 3 个复孔. 孵育结束后, 将 96 孔板 400 r/min 离心 6 min. 吸去上清液, 每孔加入 200 μ L 的试剂盒缓冲液, 混匀后, 室温下 400 r/min 离心 6 min. 弃上清液, 每孔加入 100 μ L 缓冲液. 酶标仪激发波长/发射波长 (485/535 nm) 下检测各孔吸收值.

2 实验结果

2.1 结构鉴定

化合物 1: C₁₆H₁₄O₆, 黄色粉末; ESI-MS: *m/z* 301

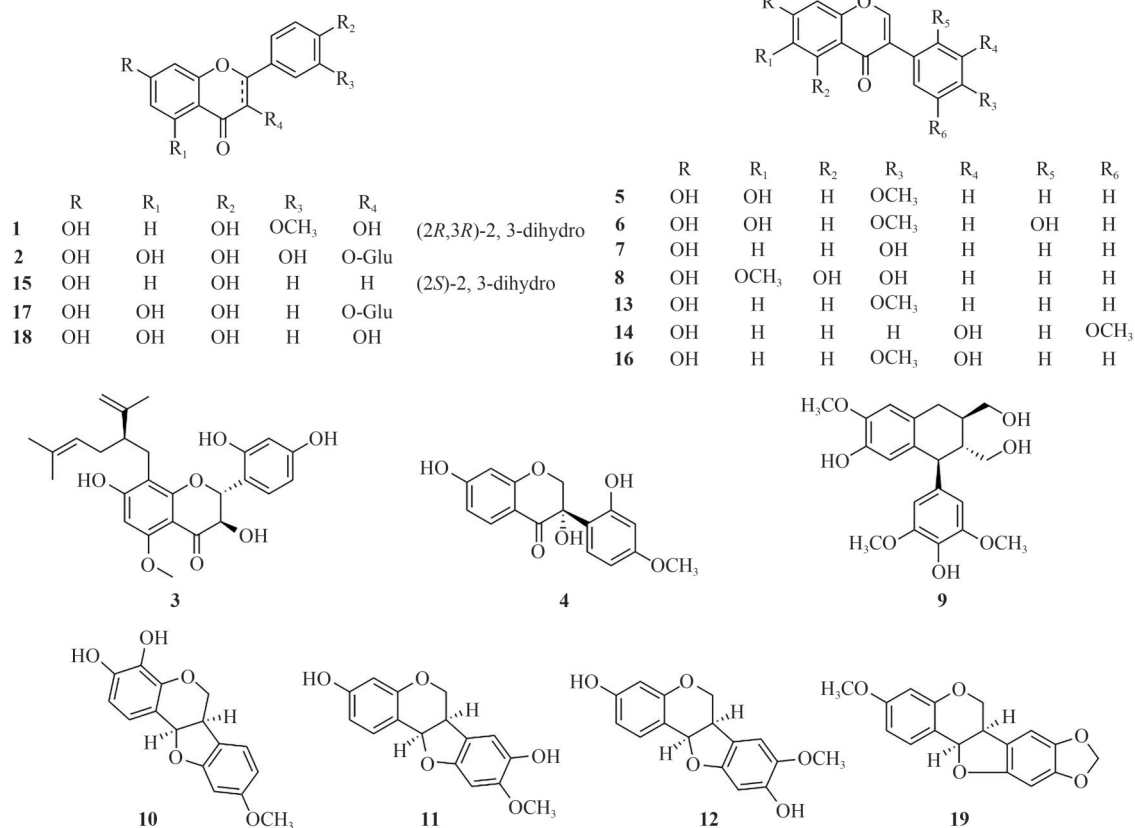


图1 化合物1-19的结构

Fig. 1 Chemical structures of compounds 1-19

[M-H]⁻. ¹H NMR (600 MHz, CD₃OD) δ_H: 7.73 (1H, d, *J* = 8.7 Hz, H-5), 7.13 (1H, d, *J* = 1.9 Hz, H-2'), 6.99 (1H, dd, *J* = 8.1, 1.9 Hz, H-6'), 6.84 (1H, d, *J* = 8.1 Hz, H-5'), 6.54 (1H, dd, *J* = 8.7, 2.2 Hz, H-6), 6.34 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-8), 5.01 (1H, d, *J* = 11.9 Hz, H-2), 4.58 (1H, d, *J* = 11.9 Hz, H-3), 3.89 (3H, s, 3'-OCH₃); ¹³C NMR (150 MHz, CD₃OD) δ_C: 194.5 (C-4), 166.98 (C-7), 165.17 (C-9), 148.9 (C-3'), 148.38 (C-4'), 130.1 (C-1'), 130.0 (C-5), 122.2 (C-6'), 115.9 (C-5'), 113.5 (C-10), 112.4 (C-2'), 112.1 (C-6), 103.7 (C-8), 85.7 (C-2), 74.5 (C-3), 56.4 (3'-OCH₃). 数据与文献[10]一致,故鉴定化合物1为erycibenin D.

化合物2: 黄色粉末; ESI-MS: *m/z* 463 [M-H]⁻, 其分子式为C₂₁H₂₀O₁₂; ¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ_H: 7.57 (2H, m, H-2', 5'), 6.83 (1H, d, *J* = 9.0 Hz, H-6'), 6.38 (1H, s, H-6), 6.17 (1H, s, H-8), 5.47 (1H, d, *J* = 7.3 Hz, Glu-1), 3.21 (6H, m, Glc-2~Glc-6); ¹³C NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ_C: 177.4 (C-4), 164.9 (C-7), 161.2 (C-5), 156.4 (C-2), 156.1 (C-9), 148.6 (C-4'), 144.9 (C-3'), 133.3 (C-3), 121.6 (C-6'), 121.1 (C-1'), 116.2 (C-5'), 115.3 (C-2'), 103.7 (C-10), 100.9 (Glc-1), 98.9 (C-6), 93.6 (C-8), 77.61 (Glc-5), 76.53 (Glc-3), 74.12 (Glc-2), 69.94 (Glc-4), 60.98 (Glc-6). 数据与文献[11]一致,故鉴定化合物2为槲皮素-3-*O*-β-D-葡萄糖苷.

化合物3: 淡黄色无定形粉末; ESI-MS: *m/z* 453 [M-H]⁻, 其分子式为C₂₆H₃₀O₇; ¹H NMR (600 MHz, CD₃OD) δ_H: 7.24 (1H, d, *J* = 9.1 Hz, H-6'), 6.33 (2H, m, H-3', 5'), 6.07 (1H, s, H-6), 5.30 (1H, d, *J* = 11.9 Hz, H-3), 4.90 (1H, m, H-4a), 4.56 (1H, d, *J* = 11.9 Hz, H-2), 4.50 (1H, m, H-9a₁), 4.43 (1H, d, *J* = 2.6 Hz, H-9a₂), 3.78 (3H, s, 5-OCH₃), 2.50 (2H, m, H-3a), 2.45 (1H, m, H-2a), 1.93 (2H, m, H-1a), 1.54 (3H, s, H-10a), 1.52 (3H, s, H-7a), 1.45 (3H, s, H-6a); ¹³C NMR (150 MHz, CD₃OD) δ_C: 194.2 (C-4), 165.0 (C-5), 164.2 (C-7), 161.6 (C-9), 160.0 (C-2'), 158.7 (C-4'), 149.7 (C-8a), 132.0 (C-5a), 130.6 (C-6'), 124.9 (C-4a), 115.9 (C-1'), 111.2 (C-9a), 109.5 (C-8), 107.7 (C-5'), 103.6 (C-3'), 103.5 (C-10), 93.3 (C-6), 78.8 (C-2), 73.3 (C-3), 56.0 (5-OCH₃), 48.1 (C-2a), 32.6 (C-3a), 27.9 (C-1a),

25.9 (C-6a), 19.0 (C-10a), 17.9 (C-7a). 数据与文献[12]一致,故鉴定化合物3为苦参醇I.

化合物4: 白色晶体; ESI-MS: *m/z* 303 [M+H]⁺, 其分子式为C₁₆H₁₄O₆; ¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ_H: 7.65 (1H, d, *J* = 8.7 Hz, H-5), 7.36 (1H, d, *J* = 8.6 Hz, H-6'), 6.50 (1H, dd, *J* = 8.7, 1.9 Hz, H-6), 6.43 (1H, dd, *J* = 8.6, 2.4 Hz, H-5'), 6.30 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-3'), 6.29 (1H, d, *J* = 1.9 Hz, H-8), 4.71 (1H, d, *J* = 11.8 Hz, H-2eq), 4.04 (1H, d, *J* = 11.8 Hz, H-2ax), 3.68 (3H, s, 4'-OCH₃); ¹³C NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ_C: 188.1 (C-4), 164.7 (C-7), 162.5 (C-9), 160.0 (C-4'), 154.8 (C-2'), 129.6 (C-5), 128.3 (C-6'), 118.6 (C-1'), 112.2 (C-10), 111.0 (C-6), 104.0 (C-5'), 102.4 (C-8), 101.5 (C-3'), 73.7 (C-2), 73.5 (C-3), 55.0 (4'-OCH₃). 数据与文献[13]一致,故鉴定化合物4为(3*R*)-4'-methoxy-2', 3, 7-trihydroxyisoflavanone.

化合物5: 无色针状结晶; ESI-MS: *m/z* 285 [M+H]⁺, 其分子式为C₁₆H₁₂O₅; ¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ_H: 8.28 (1H, s, H-2), 7.49 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-2', 6'), 7.37 (1H, s, H-5), 6.97 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-3', 5'), 6.89 (1H, s, H-8), 3.78 (3H, s, 4'-OCH₃); ¹³C NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ_C: 174.4 (C-4), 158.9 (C-4'), 152.7 (C-2), 152.6 (C-7), 151.0 (C-9), 144.8 (C-6), 130.1 (C-2', 6'), 124.7 (C-3), 122.4 (C-1'), 116.5 (C-10), 113.6 (C-3', 5'), 108.0 (C-5), 102.7 (C-8), 55.2 (4'-OCH₃). 数据与文献[14]一致,故鉴定化合物5为蓝花麝香素.

化合物6: 淡黄色针状晶体; ESI-MS: *m/z* 299 [M-H]⁻, 其分子式为C₁₆H₁₂O₆; ¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ_H: 8.15 (1H, s, H-2), 7.34 (1H, s, H-5), 7.10 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-6'), 6.89 (1H, s, H-8), 6.44 (2H, m, H-3', 5'), 3.72 (3H, s, 4'-OCH₃); ¹³C NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ_C: 175.0 (C-4), 160.2 (C-4'), 156.6 (C-2'), 154.2 (C-2), 152.7 (C-7), 151.0 (C-9), 144.8 (C-6), 132.2 (C-6'), 120.8 (C-3), 116.3 (C-10), 112.4 (C-1'), 107.8 (C-5), 104.7 (C-5'), 102.7 (C-8), 101.8 (C-3'), 55.1 (4'-OCH₃). 数据与文献[15]一致,故鉴定化合物6为6,7,2'-trihydroxy-4'-methoxyisoflavone.

化合物7: 白色粉末; ESI-MS: *m/z* 253 [M-H]⁻, 其分子式为C₁₅H₁₀O₄; ¹H NMR (600 MHz, DMSO-

d_6) δ_{H} : 8.27 (1H, s, H-2), 7.95 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-5), 7.38 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2', 6'), 6.93 (1H, dd, $J = 8.8, 2.1$ Hz, H-6), 6.85 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.80 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3', 5'); ^{13}C NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ_{C} : 174.8 (C-4), 162.8 (C-7), 157.5 (C-9), 157.2 (C-2), 152.9 (C-4'), 130.1 (C-2', 6'), 127.3 (C-5), 123.5 (C-3), 122.6 (C-1'), 116.6 (C-10), 115.3 (C-6), 115.0 (C-3', 5'), 102.1 (C-8). 数据与文献[16]一致,故鉴定化合物7为大豆苷元.

化合物8: 浅黄色固体; ESI-MS: m/z 299 $[\text{M-H}]^-$, 其分子式为 $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_6$; ^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ_{H} : 13.04 (1H, s, 5-OH), 8.29 (1H, s, H-2), 7.36 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2', 6'), 6.81 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3', 5'), 6.47 (1H, s, H-8), 3.74 (3H, s, 6-OCH₃); ^{13}C NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ_{C} : 180.5 (C-4), 158.4 (C-4'), 157.4 (C-7), 154.0 (C-2), 153.3 (C-9), 152.9 (C-5), 131.7 (C-6), 130.3 (C-2', 6'), 121.8 (C-1'), 121.4 (C-3), 115.1 (C-3', 5'), 104.6 (C-10), 94.1 (C-8), 59.9 (6-OCH₃). 数据与文献[17]一致,故鉴定化合物8为鸢尾黄素.

化合物9: 白色粉末; ESI-MS: m/z 389 $[\text{M-H}]^-$; 其分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_7$; ^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ_{H} : 6.59 (1H, s, H-2), 6.34 (2H, s, H-2', 6'), 6.12 (1H, s, H-5), 3.73 (1H, m, H-7'), 3.70 (3H, s, 3-OCH₃), 3.68 (6H, s, 3', 5'-OCH₃), 3.58 (1H, dd, $J = 10.7, 4.0$ Hz, H-9'a), 3.43 (2H, m, H-9), 3.17 (1H, d, $J = 10.7, 3.3$ Hz, H-9'b), 2.68 (2H, m, H-7), 1.84 (1H, m, H-8'), 1.64 (1H, m, H-8); ^{13}C NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ_{C} : 147.8 (C-3', 5'), 145.5 (C-3), 144.1 (C-4), 136.2 (C-1'), 133.7 (C-4'), 132.5 (C-6), 127.1 (C-1), 116.2 (C-5), 111.8 (C-2), 106.6 (C-2', 6'), 63.5 (C-9), 59.7 (C-9'), 56.0 (3', 5'-OCH₃), 55.5 (3-OCH₃), 46.5 (C-7'), 45.7 (C-8'), 38.1 (C-8), 32.3 (C-7). 数据与文献[18]一致,故鉴定化合物9为(+)-5-甲氧基异落叶松脂素.

化合物10: 白色粒状结晶; ESI-MS: m/z 417 $[\text{M-H}]^-$; 其分子式为 $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_5$; ^1H NMR (600 MHz, CD₃OD) δ_{H} : 7.16 (1H, d, $J = 8.2$, H-7), 6.84 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-1), 6.53 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2), 6.44 (1H, dd, $J = 8.2, 2.3$ Hz, H-8), 6.37 (1H, d, $J = 2.3$, H-10), 5.48 (1H, d, $J = 6.5$ Hz,

H-11a), 4.34 (1H, m, H _{α} -6), 3.73 (3H, s, 9-OCH₃), 3.56 (1H, s, H _{β} -6), 3.52 (1H, m, H-6a); ^{13}C NMR (150 MHz, CD₃OD) δ_{C} : 162.6 (C-9), 162.0 (C-10a), 147.1 (C-3), 145.8 (C-4a), 134.3 (C-4), 126.0 (C-7), 122.1 (C-1), 120.7 (C-6b), 113.8 (C-11b), 110.4 (C-2), 107.2 (C-8), 97.5 (C-10), 80.3 (C-11a), 67.9 (C-6), 55.9 (9-OCH₃), 41.0 (C-6a). 数据与文献[19]一致,故鉴定化合物10为(6aR, 11aR)-3,4-dihydroxy-9-methoxypterocarpan.

化合物11: 白色粒状结晶; m/z 285 $[\text{M-H}]^-$; 其分子式为 $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_5$; ^1H NMR (600 MHz, CD₃OD) δ_{H} : 7.25 (1H, dd, $J = 8.4$ Hz, H-1), 6.76 (1H, s, H-7), 6.46 (2H, m, H-2, 10), 6.28 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-4), 5.38 (1H, d, $J = 6.8$ Hz, H-11a), 4.19 (1H, dd, $J = 10.6, 4.6$, H-6), 3.78 (3H, s, 9-OCH₃), 3.51 (1H, t, $J = 10.6$ Hz, H α -6), 3.44 (1H, m, H-6a); ^{13}C NMR (150 MHz, CD₃OD) δ_{C} : 160.0 (C-3), 158.0 (C-4a), 154.1 (C-10a), 149.5 (C-9), 141.6 (C-8), 133.1 (C-1), 119.4 (C-6b), 113.1 (C-11b), 112.4 (C-7), 110.7 (C-2), 104.0 (C-4), 96.2 (C-10), 79.5 (C-11a), 67.5 (C-6), 56.6 (9-OCH₃), 41.6 (C-6a). 数据与文献[19]一致,故鉴定化合物11为(6aR, 11aR)-3,8-dihydroxy-9-methoxypterocarpan.

化合物12: 白色粒状结晶; ESI-MS: m/z 285 $[\text{M-H}]^-$; 其分子式为 $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_5$; ^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ_{H} : 7.24 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-1), 6.98 (1H, s, H-7), 6.46 (1H, dd, $J = 8.4, 2.4$ Hz, H-2), 6.28 (1H, s, H-10), 6.26 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-4), 5.43 (1H, d, $J = 6.8$, H-11a), 4.22 (1H, m, H-6 α), 3.70 (3H, s, 8-OCH₃), 3.54 (2H, m, H-6 β , 6a); ^{13}C NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ_{C} : 158.6 (C-3), 156.3 (C-4a), 153.3 (C-10a), 147.4 (C-9), 141.9 (C-8), 132.1 (C-1), 116.3 (C-6b), 111.5 (C-11b), 110.4 (C-7), 109.6 (C-2), 102.8 (C-4), 98.2 (C-10), 77.5 (C-11a), 65.9 (C-6), 56.8 (8-OCH₃), 40.1 (C-6a). 数据与文献[20]一致,故鉴定化合物12为lespedezol D₁.

化合物13: 白色无定形粉末; ESI-MS: m/z 267 $[\text{M-H}]^-$, 其分子式为 $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$; ^1H NMR (600 MHz, CD₃OD) δ_{H} : 8.15 (1H, s, H-2), 8.05 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-5), 7.46 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-2', 6'), 6.98 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-3', 5'), 6.93 (1H, dd, $J = 8.8, 2.3$ Hz, H-6), 6.85 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-

8), 3.85 (3H, s, 4'-OCH₃); ¹³C NMR (150 MHz, CD₃OD) δ_c: 178.1 (C-4), 164.7 (C-7), 161.1 (C-4'), 159.8 (C-8a), 154.9 (C-2), 131.4 (C-2', 6'), 128.5 (C-5), 125.7 (C-3), 125.5 (C-1'), 118.2 (C-4a), 116.5 (C-6), 114.8 (C-3', 5'), 103.3 (C-8), 55.7 (4'-OCH₃). 数据与文献[21]一致,故鉴定化合物 13 为芒柄花素.

化合物 14: 淡黄色针状结晶; ESI-MS: *m/z* 285 [M+H]⁺, 其分子式为 C₁₆H₁₂O₅; ¹H NMR (600 MHz, CD₃OD) δ_H: 8.10 (1H, s, H-2), 8.02 (1H, d, *J* = 8.8 Hz, H-5), 7.01 (1H, d, *J* = 1.2 Hz, H-4'), 6.94 (2H, s, H-2', 6'), 6.91 (1H, dd, *J* = 8.8, 2.3 Hz, H-6), 6.82 (1H, d, *J* = 2.3 Hz, H-8), 3.86 (3H, s, 5'-OCH₃); ¹³C NMR (150 MHz, CD₃OD) δ_c: 178.0 (C-4), 164.8 (C-7), 159.8 (C-9), 154.9 (C-2), 149.2 (C-5'), 147.4 (C-3'), 128.5 (C-5), 126.2 (C-3), 125.8 (C-1'), 121.6 (C-6'), 118.1 (C-10), 117.4 (C-4'), 116.5 (C-6), 112.6 (C-2'), 103.2 (C-8), 56.4 (5'-OCH₃). 数据与文献[22]一致,故鉴定化合物 14 为 7,3'-二羟基-5'-甲氧基异黄酮.

化合物 15: 黄色针晶; ESI-MS: *m/z* 257 [M+H]⁺, 其分子式为 C₁₅H₁₂O₄; ¹H NMR (600 MHz, CD₃OD) δ_H: 7.71 (1H, d, *J* = 8.7 Hz, H-5), 7.30 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-2', 6'), 6.80 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-3', 5'), 6.48 (1H, dd, *J* = 8.7, 2.3 Hz, H-6), 6.33 (1H, d, *J* = 2.3 Hz, H-8), 5.36 (1H, dd, *J* = 13.1, 2.8 Hz, H-2), 3.30 (1H, dd, *J* = 16.9, 13.1 Hz, H-3b), 2.67 (1H, dd, *J* = 16.9, 2.9 Hz, H-3a); ¹³C NMR (150 MHz, CD₃OD) δ_c: 193.6 (C-4), 166.8 (C-7), 165.6 (C-5), 159.0 (C-4'), 131.3 (C-1'), 129.9 (C-5), 129.0 (C-2', 6'), 116.3 (C-3', 5'), 115.0 (C-10), 111.8 (C-6), 103.8 (C-8), 81.1 (C-2), 44.95 (C-3). 数据与文献[23]一致,故鉴定化合物 15 为甘草素.

化合物 16: 白色粉末; ESI-MS: *m/z* 285 [M+H]⁺, 其分子式为 C₁₆H₁₂O₅; ¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ_H: 8.28 (1H, s, H-2), 7.96 (1H, d, *J* = 8.8 Hz, H-5), 7.04 (1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-2'), 6.94 (2H, m, H-5', 6'), 6.93 (1H, m, H-6), 6.85 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-8), 3.79 (3H, s, 4'-OCH₃); ¹³C NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ_c: 174.6 (C-4), 162.8 (C-7), 157.5 (C-9), 153.1 (C-2), 147.5 (C-4'), 146.0 (C-3'), 127.3 (C-5), 124.7 (C-1'),

123.4 (C-3), 119.7 (C-6'), 116.6 (C-10), 116.5 (C-2'), 115.3 (C-6), 112.0 (C-5'), 102.1 (C-8), 55.7 (4'-OCH₃). 数据与文献[24]一致,故鉴定化合物 16 为毛蕊异黄酮.

化合物 17: 黄色粒状粉末; ESI-MS: *m/z* 449 [M+H]⁺, 其分子式为 C₂₁H₂₀O₁₁; ¹H NMR (600 MHz, CD₃OD) δ_H: 8.06 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-2', 6'), 6.89 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-3', 5'), 6.41 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-8), 6.21 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-6), 5.26 (1H, d, *J* = 7.4 Hz, Glc-1), 3.70 (1H, dd, *J* = 11.9, 2.2 Hz, Glc-6a), 3.53 (1H, dd, *J* = 11.9, 5.5 Hz, Glc-6b), 3.43 (2H, m, Glc-3, Glc-4), 3.35 (1H, brs, Glc-2), 3.20 (1H, ddd, *J* = 9.7, 5.5, 2.3 Hz, Glc-5); ¹³C NMR (150 MHz, CD₃OD) δ_c: 179.5 (C-4), 166.0 (C-7), 163.1 (C-5), 161.6 (C-4'), 159.1 (C-2), 158.5 (C-9), 135.4 (C-3), 132.3 (C-2', C-6'), 122.8 (C-1'), 116.1 (C-3', 5'), 105.7 (C-10), 104.01 (Glc-1), 99.9 (C-6), 94.7 (C-8), 78.4 (Glc-5), 78.0 (Glc-3), 75.7 (Glc-2), 71.3 (Glc-4), 62.6 (Glc-6). 数据与文献[25]一致,故鉴定化合物 17 为山柰酚-3-*O*-β-D-葡萄糖苷.

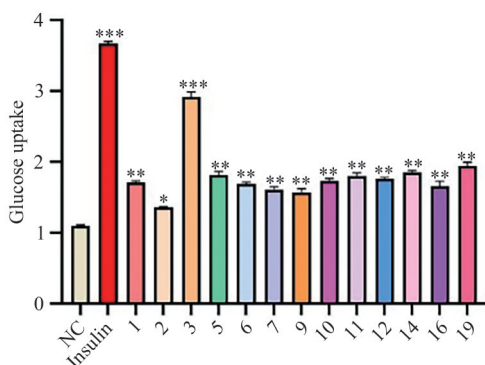
化合物 18: 黄色无定形粉末; ESI-MS: *m/z* 285 [M-H]⁻, 其分子式为 C₁₅H₁₀O₆; ¹H NMR (600 MHz, CD₃OD) δ_H: 8.08 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-2', 6'), 6.89 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-3', 5'), 6.38 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-8), 6.17 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-6); ¹³C NMR (150 MHz, CD₃OD) δ_c: 177.4 (C-4), 165.6 (C-7), 162.5 (C-5), 160.6 (C-4'), 158.3 (C-9), 148.1 (C-2), 137.2 (C-3), 130.7 (C-2', 6'), 123.7 (C-1'), 116.3 (C-3', 5'), 104.5 (C-10), 99.3 (C-6), 94.4 (C-8). 数据与文献[26]一致,故鉴定化合物 18 为山柰酚.

化合物 19: 黄色无定形粉末; ESI-MS: *m/z* 299 [M+H]⁺, 其分子式为 C₁₇H₁₄O₅; ¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ_H: 7.35 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-1), 6.98 (1H, s, H-7), 6.62 (1H, dd, *J* = 8.5, 2.5 Hz, H-2), 6.53 (1H, s, H-10), 6.45 (1H, d, *J* = 2.5 Hz, H-4), 5.95 (1H, d, *J* = 0.7 Hz, O-CH₂-O), 5.91 (1H, d, *J* = 0.7 Hz, O-CH₂-O), 5.56 (1H, d, *J* = 7.3 Hz, H-11a), 4.27 (1H, dd, *J* = 10.7, 4.3 Hz, H-6), 3.72 (3H, s, 3-OCH₃), 3.66 (1H, m, H-6), 3.60 (1H, m, H-6a); ¹³C NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ_c: 160.5 (C-3), 156.5 (C-5), 153.7 (C-10a), 147.5 (C-9), 141.1 (C-8), 132.0 (C-1), 118.3 (C-

6b), 112.9 (C-11b), 108.8 (C-2), 105.4 (C-7), 101.3 (C-4), 101.1 (O-CH₂-O), 93.3 (C-10), 77.7 (C-11a), 65.9 (C-6), 55.3 (3-OCH₃), 40.1 (C-6a). 数据与文献[27]一致,故鉴定化合物 19 为(-)-紫檀素.

2.2 葡萄糖摄取活性结果

在探讨维持血糖浓度稳定的关键因素时,组织和细胞的葡萄糖摄取显得尤为重要,特别是葡萄糖摄取的增加被证实能够显著改善 2 型糖尿病(T2DM)中的胰岛素抵抗现象.为了进一步探究这一机制,选择大鼠骨骼肌成肌细胞(L6 细胞)作为实验模型,以筛选并评估所有分离化合物对葡萄糖摄取活性的促进作用.设立胰岛素作为阳性对照组,与对照组相比,阳性药胰岛素的促葡萄糖摄取能力最强,其提升倍数为 2.67 倍(图 2).化合物 1-3、5-7、9-12、14、16、19 在一定程度上能够提高 L6 细胞的葡萄糖摄取能力,促摄取活性提升倍数为 0.35~1.92 倍;其中含有薰衣草基侧链的二氢黄酮醇类化合物 3 在所有分离的化合物中活性最强,在 20 μg·mL⁻¹ 浓度下能够提升 1.92 倍的促葡萄糖摄取活性;具有黄酮醇骨架的化合物 1 和 2 促葡萄糖摄取活性较弱,其提升倍数分别为 0.71 和 0.35 倍;具有异黄酮骨架的化合物 5-7、14、16 活性略有增强,其促葡萄糖摄取活性提升倍数在 0.61~0.85 倍之间;具有紫檀烷型骨架的黄酮 10-12 和 19 显示出中等的促葡萄糖摄取活性,其促葡萄糖摄取活性提升倍数在 0.73~0.94 倍之间.化合物 4 在 20 μg·mL⁻¹ 浓度下对 L6 肌肉细胞具有较强的细胞毒活性,化合物 8、13、15 显示出无活性.



与 NC 组相比, * $P < 0.05$, ** $P < 0.01$, *** $P < 0.001$.

图 2 鬼箭锦鸡儿主要化合物的葡萄糖摄取活性

Fig. 2 Glucose uptake activity of the major compounds of *Caragana jubata*

3 结语

从锦鸡儿属植物鬼箭锦鸡儿中共分离并鉴定出 19 个化合物,化合物 1-11 为首次从该植物中分离得到.本研究显示从鬼箭锦鸡儿乙醇提取物分离得到的化合物多为异黄酮、黄酮及紫檀素类化合物.进一步对鬼箭锦鸡儿的化学成分和药理作用进行深入研究,不仅可使该植物的药用价值、生态作用得到最大程度的发挥和利用,促进其植物资源的综合开发与可持续应用,同时还可对生态环境的保护起到一定的积极作用.

参 考 文 献

- [1] 牛西午. 中国锦鸡儿属植物资源研究——分布及分种描述[J]. 西北植物学报, 1999, 19(5): 107-133.
- [2] 马成仓, 高玉葆, 李清芳, 等. 内蒙古高原荒漠区几种锦鸡儿属(*Caragana*)优势植物的生理生态适应特性[J]. 生态学报, 2007, 27(11): 4643-4650.
- [3] 宋萍, 田贵林, 亢诗雯, 等. 中国锦鸡儿属药用植物研究进展[J]. 中南民族大学学报(自然科学版), 2025, 44(3): 334-342.
- [4] 关林婧, 马成仓. 21 世纪锦鸡儿属植物研究进展[J]. 草地学报, 2014, 22(4): 697-705.
- [5] 《中华本草》编委会. 《中华本草》藏药卷[M]. 上海: 科学技术出版社, 2002, 343-344.
- [6] 张彪, 淮虎银, 杜坤. 藏药“作毛兴”原植物的资源学研究[J]. 中国野生植物资源, 2004, 23(1): 12-14, 17.
- [7] 宋萍, 马欢, 田娅. 藏药鬼箭锦鸡儿化学成分及药理作用的研究进展[J]. 中国药物与临床, 2009, 9(12): 1149-1151.
- [8] CHEN M, ZHENG N, LIU W, et al. Seladoeneolignan A, a new neolignan from *Selaginella doederleinii* Hieron[J]. Journal of Holistic Integrative Pharmacy, 2022, 3(3): 224-229.
- [9] SONG P, LI X, ZHOU T, et al. Davidones F and G, two novel flavonoids from *Sophora davidii* (franch.) skeels[J]. Molecules, 2021, 26(14): 4182.
- [10] 张云封, 咎妮利, 朱枝祥, 等. 苗药血人参中黄酮类化学成分研究[J]. 中草药, 2021, 52(12): 3485-3492.
- [11] 廖矛川, 杨芳云, 沙光普, 等. 樟树叶化学成分研究[J]. 中南民族大学学报(自然科学版), 2012, 31(3): 52-55.
- [12] WU L, MIYASE T, UENO A, et al. Studies on the constituents of *Sophora flavescens* AIT. III[J]. Yakugaku Zasshi, 1985, 105(8): 736-741.
- [13] CHAN S C, CHANG Y S, WANG J P, et al. Three new

- flavonoids and anti-allergic, anti-inflammatory constituents from the heartwood of *Dalbergia odorifera* [J]. *Planta Medica*, 1998, 64(2): 153-158.
- [14] 孙晓东, 房士明, 臧小单, 等. 昌都锦鸡儿异黄酮类成分及其抑制 NO 生成活性[J]. *中国中药杂志*, 2015, 40(16): 3220-3223.
- [15] GUO L, YANG X, SUN X, et al. Isoflavonoids and norneolignan from *Caragana changduensis* [J]. *Phytochemistry Letters*, 2017, 20: 32-35.
- [16] 郑岩, 刘桦, 白焱晶, 等. 鸡血藤黄酮类化合物的研究[J]. *中国中药杂志*, 2008, 33(2): 152-154.
- [17] 邱鹰昆, 高玉白, 徐碧霞, 等. 射干的化学成分研究[J]. *中国药学杂志*, 2006, 41(15): 1133-1135.
- [18] 邹传生, 袁铭铭, 吴西, 等. 徐长卿正丁醇部位化学成分研究[J]. *中药材*, 2020, 43(3): 606-611.
- [19] PICCINELLI A L, CAMPO FERNANDEZ M, CUESTA-RUBIO O, et al. Isoflavonoids isolated from Cuban propolis [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53(23): 9010-9016.
- [20] MIYASE T, SANO M, YOSHINO K, et al. Antioxidants from *Lespedeza homoloba* (ii) [J]. *Phytochemistry*, 1999, 52(2): 311-319.
- [21] NGUYEN V B, WANG S L, NHAN N T, et al. New records of potent *in-vitro* antidiabetic properties of *Dalbergia tonkinensis* heartwood and the bioactivity-guided isolation of active compounds [J]. *Molecules*, 2018, 23(7): 1589.
- [22] 马学敏, 王力生, 郭亚健, 等. 活血益气汤中 1 个新的异黄酮类化合物[J]. *中国中药杂志*, 2005, 30(15): 1159-1162.
- [23] 李辉, 左文健, 梅文莉, 等. 海南大风子枝条的化学成分研究[J]. *中国药物化学杂志*, 2011, 21(2): 144-146.
- [24] 成军, 王京丽, 梁鸿, 等. 丰城鸡血藤化学成分的研究[J]. *中国中药杂志*, 2009, 34(15): 1921-1926.
- [25] 郭红丽, 周金云. 青蛇藤正丁醇部分苷类成分的分离与鉴定[J]. *中国中药杂志*, 2005, 30(1): 44-46.
- [26] 杨新洲, 汪超, 杨静, 等. 密花美登木叶化学成分研究[J]. *中南民族大学学报(自然科学版)*, 2014, 33(1): 48-50.
- [27] LEE J W, LEE C, JIN Q, et al. Chemical constituents from *Belamcanda chinensis* and their inhibitory effects on nitric oxide production in RAW 264.7 macrophage cells [J]. *Archives of Pharmacal Research*, 2015, 38(6): 991-997.

(责编&校对 姚春娜)