

# 黄芩茎叶化学成分研究

马俊利\*

(唐山职业技术学院基础医学部, 河北 唐山 063004)

**[摘要]** 目的:研究黄芩茎叶的化学成分。方法:采用反复硅胶柱色谱法、Sephadex LH-20 柱色谱法等进行分离纯化,并通过理化常数测定和波谱数据分析鉴定其化学结构。结果:从黄芩茎叶中分离鉴定了 11 个化合物,分别为分别鉴定为:白杨素(1),5,7,4'-三羟基-6-甲氧基黄酮(2),汉黄芩素(3),5,4'-二羟基-6,7,3',5'-四甲氧基黄酮(4),芹菜素(5),异高山黄芩素(6),黄芩素-7-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷(7),黄芩苷(8),芹菜素 7-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷(9),白杨素 7-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖醛酸苷(10),千层纸素 A-7-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷(11)。结论:化合物 2,4,6 首次从该植物分离得到,化合物 9,11 首次从黄芩茎叶分离得到。

**[关键词]** 黄芩; 茎叶; 化学成分; 黄酮

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)07-0147-03

**[doi]** 10.11653/zgsyfyjxzz2013070147

## Study on Chemical Constituents from Stems and Leaves of *Scutellaria baicalensis*

MA Jun-li\*

(Tangshan Vocational & Technical College, Tangshan 063004, China)

**[Abstract]** **Objective:** To study the chemical constituents from stems and leaves of *Scutellaria baicalensis*. **Method:** Eleven compounds were isolated from the dried stems and leaves of *S. baicalensis*. Their structures were identified on the basis of physic-chemical constants and spectral analysis. **Result:** Compounds were isolated and identified as chrysin (1), 5, 7, 4'-trihydroxy-6-methoxyflavone (2), wogonin (3), 5, 4'-dihydroxy-6, 7, 3', 5'-tetramethoxyflavone (4), apigenin (5), isoscutellarein (6) baicalein-7-O- $\beta$ -D-glucopyranoside (7), baicalin (8), apigenin-7-O- $\beta$ -D-glucopyranoside (9), chrysin-7-O- $\beta$ -D-glucuronopyranoside (10) and oroxylin-7-O- $\beta$ -D-glucopyranoside (11). **Conclusion:** Compound 2, 4 and 6 were firstly isolated from this plant. Compound 9 and 11 obtained from stems and leaves of *S. baicalensis* for the first time.

**[Key words]** *Scutellaria baicalensis*; stems and leaves; chemical constituents; flavonoids

黄芩为唇形科植物黄芩的干燥根,是我国著名的传统中药,具有清热燥湿、泻火解毒、止血安胎等功效<sup>[1]</sup>,而产量远远大于根的茎叶部分被废弃,由于用药量大,野生资源日趋枯竭。为了扩大黄芩的药用资源,近年来开始了对黄芩茎叶的化学成分和药理活性的研究,黄芩茎叶具有抗肿瘤、抗炎、抗病

毒、保护心肌缺血/再灌注损伤、保护肝脏组织损伤、调节血脂、提高机体免疫力等广泛的药理活性<sup>[2]</sup>。为了阐明其药效物质基础,作者对黄芩茎叶进行化学成分研究。从黄芩茎叶的 75% 乙醇提取物中利用各种色谱方法分离得到了 11 个化合物。

### 1 材料

Yanaco MP-S3 型显微熔点测定仪(未校正),Bruker ARX-300 核磁共振波谱仪(TMS 为内标),LCQ Advantage 型 LC-MS 质谱仪(美国 Thermofinnigan 公司),薄层色谱及柱色谱用硅胶均

**[收稿日期]** 20121028(008)

**[通讯作者]** \*马俊利,硕士,讲师,从事中药活性成分研究, Tel:0315-2736327, E-mail:woshimajunli@163.com

为青岛海洋化工厂产品,葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 为瑞士 Pharmacia 公司产品,所用试剂均为分析纯。

黄芩茎叶采自迁安市中药材 GAP 种植基地,由迁安市润青中药材种植技术开发中心郭庆研究员,鉴定为黄芩 *Scutellaria baicalensis* Georgi 的干燥茎叶。

## 2 提取与分离

取黄芩干燥茎叶 5 kg,用 75% 乙醇回流提取 3 次,合并提取液,减压浓缩得浸膏,将浸膏混悬于适量的水中,分别用三氯甲烷、乙酸乙酯、正丁醇进行萃取。三氯甲烷部分反复硅胶柱色谱,以石油醚-丙酮(100:1~5:1)梯度洗脱,结合重结晶方法、薄层制备色谱等方法进行分离纯化,得到化合物 **1**(10 mg),**2**(5 mg),**3**(15 mg),**4**(10 mg)。乙酸乙酯部分经反复硅胶柱色谱,以氯仿-甲醇(100:1~1:1)梯度洗脱,结合重结晶方法、薄层制备色谱及 Sephadex LH-20 柱色谱等方法进行分离纯化,得到化合物 **5**(12 mg),**6**(10 mg),**7**(18 mg),**8**(20 mg),**9**(25 mg),**10**(25 mg),**11**(15 mg)。

## 3 结构鉴定

化合物 **1** 黄色针状结晶(甲醇),mp 274~276 °C。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz) δ: 12.83(1H, s, 5-OH), 10.94(1H, s, 7-OH), 8.08(2H, m, H-2', 6'), 7.61(3H, m, H-3', 4', 5'), 6.98(1H, s, H-3), 6.52(1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.21(1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6)。以上数据与文献[3]报道的白杨素(chrysin)一致。

化合物 **2** 黄色针晶(甲醇),mp 281~283 °C。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz) δ: 13.05(1H, s, OH-5), 10.40(2H, br s, OH-7, 4'), 7.92(2H, d, *J* = 7.2 Hz, H-2', 6'), 6.92(2H, d, *J* = 7.2 Hz, H-3', 5'), 6.79(1H, s, H-3), 6.62(1H, s, H-8), 3.89(3H, s, 6-OCH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C-NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>, 75 MHz) δ: 182.2(C-4), 164.0(C-2), 161.3(C-4'), 157.4(C-7), 152.4(C-5), 152.8(C-9), 128.8(C-2', 6'), 131.4(C-6), 121.2(C-1'), 116.2(C-3', 5'), 104.2(C-3), 102.5(C-10), 94.2(C-8), 60.2(6-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献[4]报道的 5,7,4'-三羟基-6-甲氧基黄酮(5,7,4'-trihydroxy-6-methoxyflavone)一致。

化合物 **3** 黄色针状结晶(甲醇),mp 191~193 °C。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz) δ: 12.50(1H, s, 5-OH), 10.82(1H, s, 7-OH), 8.06(2H, m, H-2', 6'), 7.60(2H, m, H-3', 5'), 6.99(1H, s, H-

3), 6.31(1H, s, H-6), 3.84(3H, s, OCH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C-NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>, 75 MHz) δ: 163.2(C-2), 105.1(C-3), 182.2(C-4), 156.3(C-5), 99.2(C-6), 157.3(C-7), 127.8(C-8), 149.5(C-9), 103.6(C-10), 131.0(C-1'), 126.4(C-2', 6'), 129.2(C-3', 5'), 131.2(C-4'), 61.1(OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献[3]报道的汉黄芩素(wogonin)一致。

化合物 **4** 黄色针状结晶(甲醇),mp 245~247 °C。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz) δ: 12.96(1H, s, OH-5), 9.40(1H, brs, 4'-OH), 7.35(2H, s, H-2', 6'), 7.06(1H, s, H-3), 7.04(1H, s, H-8), 3.97(3H, s, OCH<sub>3</sub>), 3.92(6H, s, 3', 5'-OCH<sub>3</sub>), 3.74(3H, s, 6-OCH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C-NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>, 75 MHz) δ: 164.12(C-2), 105.0(C-3), 182.4(C-4), 152.8(C-5), 132.3(C-6), 158.4(C-7), 92.90(C-8), 152.1(C-9), 103.5(C-10), 120.5(C-1'), 104.5(C-2', 6'), 148.4(C-3', 5'), 140.1(C-4'), 56.8(3', 5'-OCH<sub>3</sub>), 60.4(6-OCH<sub>3</sub>), 56.6(7-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献[5]报道的 5,4'-二羟基-6,7,3',5'-四甲氧基黄酮(5,4'-dihydroxy-6,7,3',5'-tetramethoxyflavone)一致。

化合物 **5** 淡黄色针状结晶(甲醇),mp 191~193 °C。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz) δ: 12.90(1H, s, 5-OH), 10.86(1H, s, 7-OH), 10.40(1H, s, 4'-OH), 7.94(2H, d, *J* = 8.2 Hz, H-2', 6'), 6.95(2H, d, *J* = 8.2 Hz, H-3', 5'), 6.79(1H, s, H-3), 6.20(1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 6.18(1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8)。以上数据与文献[6]报道的芹菜素(apigenin)一致。

化合物 **6** 黄色粉末(甲醇),mp 244~246 °C。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz) δ: 12.52(1H, s, 5-OH), 11.06(1H, s, 7-OH), 10.20(1H, s, 4'-OH), 8.02(2H, d, *J* = 8.1 Hz, H-2', 6'), 6.94(2H, d, *J* = 8.1 Hz, H-3', 5'), 6.46(1H, s, H-6), 6.20(1H, s, H-3)。以上数据与文献[7]报道的异高山黄芩素(isoscutellarein)一致。

化合物 **7** 黄色针晶(甲醇),mp 240~242 °C。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz) δ: 12.55(1H, s, 5-OH), 8.67(1H, s, 6-OH), 8.08(2H, m, H-2', 6'), 7.59(2H, m, H-3', 4', 6'), 7.05(1H, s, H-3), 6.97(1H, s, H-8), 5.02(1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-1'')。 <sup>13</sup>C-NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>, 75 MHz) δ: 163.8(C-2), 106.4(C-3), 182.7(C-4), 146.7(C-5), 130.7(C-6), 151.5(C-7), 94.3(C-8), 149.5(C-9), 105.0(C-10), 131.0(C-1'), 126.6(C-2', 6'), 129.2(C-3',

5'), 132.2 (C-4'), 101.1 (C-1''), 73.3 (C-2''), 76.0 (C-3''), 69.7 (C-4''), 77.4 (C-5''), 60.7 (C-6'')。以上数据与文献[8]报道的黄芩素-7-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(baicalein-7-O-β-D-glucopyranoside)一致。

化合物 8 黄色针晶(氯仿-甲醇), mp 240 ~ 242 °C。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz) δ: 12.57 (1H, s, 5-OH), 8.67 (1H, s, 6-OH), 8.07 (2H, m, H-2', 6'), 7.58 (2H, m, H-3', 4', 5'), 7.04 (1H, s, H-3), 6.99 (1H, s, H-8), 5.21 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-1'')。<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 75 MHz) δ: 163.6 (C-2), 106.3 (C-3), 182.7 (C-4), 146.8 (C-5), 130.7 (C-6), 151.5 (C-7), 94.1 (C-8), 149.4 (C-9), 105.5 (C-10), 130.9 (C-1'), 126.4 (C-2', 6'), 129.3 (C-3', 5'), 132.2 (C-4'), 100.2 (C-1''), 73.0 (C-2''), 75.4 (C-3''), 71.4 (C-4''), 75.5 (C-5''), 170.3 (C-6'')。以上数据与文献[9]报道的黄芩苷(baicalin)一致。

化合物 9 淡黄色粉末(甲醇), mp 182 ~ 184 °C。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz) δ: 12.95 (1H, s, 5-OH), 10.42 (1H, s, 4'-OH), 7.95 (2H, d, *J* = 8.8 Hz H-2', 6'), 6.93 (2H, d, H-3', 5'), 6.87 (1H, s, H-3), 6.82 (1H, d, *J* = 2.0 Hz H-6), 6.43 (1H, d, *J* = 2.0 Hz H-6), 5.41 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-1'')。<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 75 MHz) δ: 164.2 (C-2), 103.6 (C-3), 182.1 (C-4), 157.0 (C-5), 99.5 (C-6), 161.5 (C-7), 94.9 (C-8), 163.2 (C-9), 103.4 (C-10), 121.1 (C-1'), 128.6 (C-2', 6'), 116.1 (C-3', 5'), 161.2 (C-4'), 100.0 (C-1''), 73.3 (C-2''), 77.3 (C-3''), 69.7 (C-4''), 76.4 (C-5''), 60.7 (C-6'')。以上数据与文献[10]报道的芹菜素-7-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(apigenin-7-O-β-D-glucopyranoside)一致。

化合物 10 白色粉末(甲醇), mp 231 ~ 232 °C。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz) δ: 12.80 (1H, s, 5-OH), 8.08 (2H, m, H-2', 6'), 7.62 (2H, m, H-3', 4', 5'), 7.06 (1H, s, H-3), 6.91 (1H, br s, H-8), 6.50 (1H, br s, H-6), 5.06 (1H, d, *J* = 6.8 Hz, H-1'')。<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 75 MHz) δ: 163.8 (C-2), 105.6 (C-3), 182.2 (C-4), 161.2 (C-5), 99.4 (C-6), 162.9 (C-7), 94.9 (C-8), 157.2 (C-9), 105.7 (C-10), 130.7 (C-1'), 126.6 (C-2', 6'), 129.3 (C-3', 5'), 132.2 (C-4'), 99.8 (C-1''), 72.8 (C-2''), 75.3 (C-3''), 71.2 (C-4''), 75.6 (C-5''), 170.1 (C-6'')。以上数据与文献[11]报道的白杨素-7-O-β-D-吡喃葡萄糖醛酸苷(chrysin-7-O-β-D-glucuronopyranoside)一致。

化合物 11 淡黄色粉末(甲醇), mp 234 ~ 235 °C。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz) δ: 12.68 (1H, s, 5-OH), 8.03 (2H, m, H-2', 6'), 7.56 (2H, m, H-3', 4', 5'), 7.00 (1H, s, H-3), 6.97 (1H, s, H-8), 3.68 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 5.06 (1H, d, *J* = 6.8 Hz, H-1'')。<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 75 MHz) δ: 165.7 (C-2), 107.3 (C-3), 183.7 (C-4), 153.6 (C-5), 131.2 (C-6), 157.6 (C-7), 95.7 (C-8), 153.1 (C-9), 105.6 (C-10), 133.5 (C-1'), 126.8 (C-2', 6'), 129.3 (C-3', 5'), 133.6 (C-4'), 61.8 (OCH<sub>3</sub>), 101.1 (C-1''), 74.1 (C-2''), 77.2 (C-3''), 70.6 (C-4''), 77.8 (C-5''), 61.7 (C-6'')。以上数据与文献[12]报道的千层纸素 A-7-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(oroxylin-7-O-β-D-glucopyranoside)一致。

#### [参考文献]

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典. 上册[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1986: 2017.
- [2] 黄贤荣, 梁爱君, 黄忠, 等. 黄芩茎叶药理作用研究进展[J]. 解放军药学报, 2012, 28(3): 264.
- [3] 徐丹洋, 陈佩东, 张丽, 等. 黄芩的化学成分研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(1): 78.
- [4] 卢向红, 徐向东, 付红伟, 等. 地肤子化学成分的研究[J]. 中国药学杂志, 2012, 47(5): 338.
- [5] 肖海涛, 李铤. 半枝莲的化学成分[J]. 沈阳药科大学学报, 2003, 23(10): 637.
- [6] 张家佳, 李香梅, 任丽花, 等. 白鹃梅化学成分[J]. 中国中药杂志, 2011, 36(9): 1198.
- [7] 黄卫华, 李友宾, 蒋建勤. 白花蛇舌草化学成分研究(II)[J]. 中国中药杂志, 2009, 34(6): 712.
- [8] 刘英学, 刘中刚, 苏兰, 等. 黄芩化学成分研究[J]. 中国药物化学杂志, 2009, 19(1): 59.
- [9] Feng X Z, Xu S X, Dong Mei. Two novel flavonoids from *Ixeris sonchifolia* [J]. J Chin Pharm Sci, 2009, 9(3): 134.
- [10] 许枬, 曹跃, 周翎, 等. 免疫复方的化学成分研究(II)[J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(6): 90.
- [11] 王红燕, 韩敬贤, 徐绥绪, 等. 黄芩茎叶黄酮作为 GABA<sub>A</sub> 受体 BZD 结合部位配体[J]. 中国药物化学杂志, 2002, 12(5): 265.
- [12] Tomimori T, Miyaichi Y, Kizu H. On the flavonoid constituents from the roots of *Scutellaria baicalensis* Gergi I. [J]. Yakugaku Zasshi, 1982, 102(4): 388.

[责任编辑 邹晓翠]