

生半夏化学成分的研究

郭浩楠^{a,b}, 李花花^{a,b}, 姜苗苗^{a,b}, 米卓鑫^{a,b}, 郑琦^{a,b}, 张鹏^{a,b*} (天津中医药大学 中医药研究院, a. 省部共建组分中药国家重点实验室; b. 中药化学与分析重点实验室, 天津 301617)

摘要:目的 研究生半夏的化学成分。方法 采用正相硅胶、MCI、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱和制备液相等方法, 进行化合物的分离纯化, 并根据化合物的理化性质和 MS、NMR 等波谱数据进行结构鉴定。结果 从半夏体积分数 60% 乙醇提取物中分离鉴定了 16 个化合物。分别为山柰酚-3-*O*-D-芸香糖苷(1)、肌苷(2)、拉卡那利 I(3)、(2*E*,4*E*,1'*S*,2'*R*,4'*S*,6'*R*)-二氢红花菜豆酸(4)、色氨酸(5)、1-油酰-3-*O*- β -D-吡喃半乳糖基-sn-甘油(6)、6'-*O*-亚油酰蔗糖(7)、6'-*O*-棕榈酰蔗糖(8)、姜糖脂 C(9)、(2*S*)-1-*O*-6'-*O*-(α -D-异硫氰酸酯)- β -D-异硫氰酸酯-3-*O*-十六烷酰甘油酯(10)、1-棕榈酰基-3-*O*- β -D-半乳糖基甘油酯(11)、天师酸(12)、4-(2-羟乙基)苯酚(13)、苯丙氨酸(14)、3-苯基乳酸(15)、反式桂皮酸(16)。结论 14 个化合物 1、2、3、4、6~13、15~16 为首次从半夏属中分离鉴定。

关键词:半夏; 提取; 分离; 结构鉴定; 天师酸

doi:10.11669/cpj.2024.03.006 中图分类号:R284 文献标志码:A 文章编号:1001-2494(2024)03-0235-06

Chemical Constituents of *Pinellia ternata*(Thunb.) Breit

GUO Haonan^{a,b}, LI Huahua^{a,b}, JIANG Miaomiao^{a,b}, MI Zhuoxin^{a,b}, ZHENG Qi^{a,b}, ZHANG Peng^{a,b*} (a. State Key Laboratory of Component-based Chinese Medicine; b. Tianjin Key Laboratory of Chemistry and Analysis of Traditional Chinese Medicine, Research Institute of Traditional Chinese Medicine, Tianjin University of Traditional Chinese Medicine, Tianjin 301617, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE To study the chemical constituents of *Pinellia ternata*(Thunb.) Breit. **METHODS** The 60% ethanol extract of *Pinellia ternata*(Thunb.) Breit. was isolated and purified by silica, MCI, ODS and preparative HPLC, and the structures of obtained compounds were identified by physico-chemical properties and MS, NMR data. **RESULTS** The compound are kaempferol-3-*O*- β -D-rutinoside(1), inosine(2), lactariolide I(3), (2*E*,4*E*,1'*S*,2'*R*,4'*S*,6'*R*)-dihydrophaseic acid(4), tryptophan(5), 1-oleoyl-3-*O*- β -D-galactopyranosyl-sn-glycerol(6), 6'-*O*-linoleylsucrose(7), 6'-*O*-palmitoylsucrose(8), ginglycolipid C(9), (2*S*)-1-*O*-6'-*O*-(α -D-galactopyranosyl)- β -D-galactopyranosyl-3-*O*-palmitoyl glyceride(10), 1-*O*-hexadecanoyl-3-*O*- β -D-galactopyranosylglycerol(11), tianshic acid(12), 4-(2-hydroxyethyl) phenol(13), phenylpropionic acid(14), 3-phenyllactic acid(15), trans-cinnamic acid(16). **CONCLUSION** Compound 1, 2, 3, 4, 6-13, 15-16 are firstly isolated from the genus *Pinellia*.

KEY WORDS: *Pinellia ternata*(Thunb.) Breit; extraction; separation; structure identification; tianshic acid

半夏为天南星科植物半夏 [*Pinellia ternata* (Thunb.) Breit.] 的干燥块茎, 味辛, 性温, 有毒, 归脾、胃、肺经, 始载于《神农本草经》, 已经有两千余年的使用历史, 主要产于贵州、四川、山东、河南、湖北、安徽等地。具有燥湿化痰、降逆止呕、消痞散结的功效, 用于湿痰寒痰、咳喘痰多、痰饮眩悸、风痰眩晕、痰厥头痛、呕吐反胃、胸脘痞闷、梅核气^[1-2]。药理学研究表明半夏具有抗炎、抗肿瘤、抗氧化、抗菌等^[3] 药理活性。因生品具有毒性, 所以临床上多使用半夏炮制品, 且炮制方法不同, 所含有的化学成分也有变化^[4]。目前从生半夏中共鉴定了 60 余个化学成分, 主要为生物碱^[5]、黄酮^[6]、脑苷^[7-9]、甾类^[10]、苯丙素^[11]、多糖^[12]、氨基酸、半夏蛋白^[13]。

文献报道生半夏的毒性成分可能是草酸钙晶针、生物碱、凝聚素蛋白等^[14], 但对于生半夏毒性成分的确定仍需要深入研究。进一步系统深入挖掘生半夏的化学成分, 可以为其毒性及活性成分筛选提供实验基础。因此, 本研究对生半夏体积分数 60% 乙醇提取物进行研究, 共从中分离得到 16 个化合物, 分别鉴定为山柰酚-3-*O*-D-芸香糖苷(1)、肌苷(2)、拉卡那利 I(3)、(2*E*,4*E*,1'*S*,2'*R*,4'*S*,6'*R*)-二氢红花菜豆酸(4)、色氨酸(5)、1-油酰-3-*O*- β -D-吡喃半乳糖基-sn-甘油(6)、6'-*O*-亚油酰蔗糖(7)、6'-*O*-棕榈酰蔗糖(8)、姜糖脂 C(9)、(2*S*)-1-*O*-6'-*O*-(α -D-异硫氰酸酯)- β -D-异硫氰酸酯-3-*O*-十六烷酰甘油酯(10)、1-棕榈酰基-3-*O*- β -D-半乳糖基甘油酯(11)、

基金项目:国家重点研发计划项目资助(2018ZX09735-002); 天津市科技计划项目资助(21ZYJJC00080); 湖北省科技重大专项资助(2021ACA004-03)

作者简介:郭浩楠, 男, 硕士研究生 研究方向: 天然药物化学 * 通讯作者: 张鹏, 女, 副研究员 研究方向: 中药化学与分析
Tel: (022)59596190

天师酸(12)、4-(2-羟乙基)苯酚(13)、苯丙氨酸(14)、3-苯基乳酸(15)、反式桂皮酸(16),除化合物5,14外,其余14个化合物均为首次从半夏属中分离鉴定。

1 仪器与材料

Bruker AM 600 MHz 型核磁共振仪(德国 Bruker 公司);高效液相色谱-离子阱-飞行时间质谱仪 LC-MS-IT-TOF(日本岛津公司);制备型高效液相色谱仪(日本岛津公司);X4 型显微熔点测定仪(上海光学仪器厂)。薄层层析硅胶(青岛海洋化工厂);D101 大孔树脂(天津海光化工有限公司);Sephadex LH-20(瑞士 GE Healthcare 公司);MCI 层析填料(日本 YMC 公司);甲醇、乙腈、甲酸为色谱纯;氘代试剂 DMSO- d_6 (青岛腾龙微波科技有限公司)。

实验用半夏经昆明植分生物技术有限公司张君副研究员鉴定为天南星科植物半夏[*Pinellia ternata* (Thunb). Breit.]的干燥块茎,样本保存在天津中医药大学中医药研究院。

2 提取与分离

半夏(10 kg)粉碎后分别用体积分数 60% 乙醇冷浸提取和回流提取,将所得药液合并后减压浓缩,通过 D101 大孔树脂层析得到体积分数 30% 乙醇洗脱物(13.8 g)和体积分数 70% 乙醇洗脱物(26 g)。

取体积分数 30% 乙醇洗脱物(13.8 g)用正相硅胶柱色谱进行分离,以二氯甲烷-甲醇系统(20:1~3:1)梯度洗脱,得到 6 个流分(Fr. 1-Fr. 6)。Fr. 1(693 mg)经 MCI 柱色谱进行分离,以甲醇-水系统梯度洗脱,得到流分 Fr. 1.1(28 mg)后经制备型 HPLC(乙腈-水 10:90)制备得到化合物 14(2 mg)。Fr. 2(217 mg)经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱纯化得到流分 Fr. 2.1(43 mg)后经制备型 HPLC(甲醇-水 32:68)制备得到化合物 4(2.2 mg)。Fr. 3(365 mg)经 MCI 柱色谱进行分离,以甲醇-水系统梯度洗脱,得到流分 Fr. 3.1(44 mg)后经制备型 HPLC(乙腈-水 18:82)制备得到化合物 15(10.4 mg)。Fr. 4(287 mg)经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱纯化得到流分 Fr. 4.1(29 mg)后经制备型 HPLC(甲醇-水 17:83)制备得到化合物 2(2.1 mg)。Fr. 5(287 mg)经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱纯化得到流分 Fr. 5.1(42 mg)后经制备型 HPLC(甲醇-水 12:88)制备得到化合物 13(6.4 mg)。Fr. 6(621 mg)经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱纯化得到流分 Fr. 6.1

(192 mg)后经制备型 HPLC(乙腈-水 15:75)制备得到化合物 5(5.4 mg)。

取体积分数 70% 乙醇洗脱物(26 g)用正相硅胶柱色谱进行分离,以二氯甲烷-甲醇系统(20:1~5:1)梯度洗脱,得到 6 个流分(Fr. 7-Fr. 12)。Fr. 7(1.48 g)经 Sephadex LH-20 凝胶柱、MCI 柱色谱进行分离,得到流分 Fr. 7.1(371 mg),同时 Fr. 7 用柱色谱分离后经制备型 HPLC(乙腈-水 36:64)制备得到化合物 16(7 mg)。Fr. 7.1(371 mg)经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱纯化得到流分 Fr. 7.1.1(217 mg)后经制备型 HPLC(乙腈-水 65:35)制备得到化合物 3(6 mg)。Fr. 8(654 mg)经 MCI 柱色谱进行分离,得到流分 Fr. 8.1(181 mg)后经制备型 HPLC(甲醇-水 63:37)制备得到化合物 12(95 mg)。Fr. 9(739 mg)经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱纯化得到流分 Fr. 9.1(256 mg)后经制备型 HPLC(乙腈-水 67:33)制备得到化合物 6(5.6 mg)和化合物 11(13.9 mg)。Fr. 10(506 mg)经 MCI 柱色谱进行分离,得到流分 Fr. 10.1(200 mg)后经制备型 HPLC(乙腈-水 63:37)制备得到化合物 7(3.6 mg)和化合物 8(4 mg)。Fr. 11(391 mg)经 MCI 柱色谱进行分离,得到流分 Fr. 11.1(71 mg)后经制备型 HPLC(乙腈-水 55:45)制备得到化合物 1(4.5 mg)。Fr. 12(506 mg)经 MCI 柱色谱进行分离,得到流分 Fr. 12.1(123 mg)后经制备型 HPLC(乙腈-水 55:45)制备得到化合物 9(6 mg)和化合物 10(24 mg)。

3 结构与鉴定

化合物 1:黄色粉末(甲醇),m. p. 170~172 °C。ESI-MS m/z : 593.162 4 [M - H]⁻。¹H-NMR(600 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.56(1H, s, H-5), 6.20(1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 6.41(1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.88(2H, m, H-3', 5'), 7.99(2H, m, H-2', 6'), 5.31(1H, d, J = 7.5 Hz, H-1''), 4.38(1H, s, H-1'''), 0.99(3H, d, J = 6.2 Hz, H-6''').¹³C-NMR(150 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.5(C-2), 133.2(C-3), 177.3(C-4), 161.2(C-5), 98.8(C-6), 164.4(C-7), 93.8(C-8), 156.8(C-9), 103.9(C-10), 120.9(C-1'), 130.8(C-2'), 115.1(C-3'), 159.9(C-4'), 115.1(C-5'), 130.8(C-6'), 101.4(C-1''), 75.7(C-2''), 76.4(C-3''), 69.9(C-4''), 74.2(C-5''), 66.9(C-6''), 100.8(C-1'''), 70.3(C-2'''), 70.6(C-3'''), 71.8(C-4'''), 68.2(C-5'''), 17.7(C-6''')。该化合物的波谱数据与文献[15]报道的已知化合物山柰酚-3-O- β -D-芸香

糖苷相关数据基本一致,因此确定该化合物为山柰酚-3-*O*- β -D-芸香糖苷。

化合物 2:白色粉末(甲醇),m. p. 220 ~ 222 °C。ESI-MS m/z : 267.088 7 [M - H]⁻。¹H-NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.33 (1H, s, H-2), 8.07 (1H, s, H-8), 5.86 (1H, d, J = 5.7 Hz, H-1'), 3.93 (1H, q, J = 3.9 Hz, H-2'), 4.48 (1H, t, J = 5.4 Hz, H-3'), 4.12 (1H, t, J = 4.2 Hz, H-4'), 3.65 (1H, dd, J = 12.0, 4.0 Hz, H-5a'), 3.55 (1H, dd, J = 12.0, 4.0 Hz, H-5b')。 ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 146.0 (C-2), 148.2 (C-4), 124.4 (C-5), 156.6 (C-6), 138.7 (C-8), 87.4 (C-1'), 74.1 (C-2'), 70.3 (C-3'), 85.6 (C-4'), 61.3 (C-5')。该化合物的波谱数据与文献[16]报道的已知化合物肌昔相关数据基本一致,因此确定该化合物为肌昔。

化合物 3:白色晶体(甲醇),m. p. 54 ~ 55 °C。ESI-MS m/z : 279.224 6 [M + H]⁺。 ¹H-NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 2.16 (2H, t, J = 6.0 Hz, H-2), 2.02 (2H, m, H-8), 5.62 (1H, dt, J = 12.0 Hz, J = 6.0 Hz, H-9), 6.00 (1H, m, H-10), 6.06 (1H, m, H-11), 5.53 (1H, dd, J = 12.0 Hz, J = 6.0 Hz, H-12), 3.91 (1H, q, J = 6.0 Hz, H-13), 0.85 (3H, t, J = 12.0 Hz, H-18)。 ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 175.2 (C-1), 37.8 (C-2), 34.3 (C-8), 136.3 (C-9), 133.9 (C-10), 130.5 (C-11), 129.2 (C-12), 70.9 (C-13), 14.4 (C-18), 22.4 ~ 32.4 (C-3-7, C-14-17)。该化合物的波谱数据与文献[17]报道的已知化合物拉卡那利 I 相关数据基本一致,因此确定该化合物为拉卡那利 I。

化合物 4:黄色粉末(甲醇)。ESI-MS m/z : 281.138 7 [M - H]⁻。 ¹H-NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 5.66 (1H, s, H-2), 7.98 (1H, d, J = 15.0 Hz, H-4), 6.26 (1H, d, J = 15.0 Hz, H-5), 1.94 (3H, s, H-6), 1.85 (1H, dd, J = 12.0 Hz, J = 6.0 Hz, H-3'a), 1.61 (1H, t, J = 12.0 Hz, H-5'b), 1.00 (3H, s, H-7'), 3.62 (1H, d, J = 6.0 Hz, H-8'a), 3.54 (1H, d, J = 6.0 Hz, H-8'b), 0.79 (3H, s, H-9'), 4.41 (1H, s, OH)。 ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 166.9 (C-1), 118.4 (C-2), 150.2 (C-3), 129.4 (C-4), 135.1 (C-5), 20.7 (C-6), 81.4 (C-1'), 85.7 (C-2'), 45.5 (C-3'), 63.9 (C-4'), 43.9 (C-5'), 47.9 (C-6'), 19.6 (C-7'), 75.3 (C-8'), 16.2 (C-9')。该化合物的波谱数据与文献[18]报道的已知化合物(2*E*,4*E*,1'*S*,2'*R*,4'*S*,6'*R*)-二氢红花菜豆酸相关数据基本一致,因此

确定该化合物为(2*E*,4*E*,1'*S*,2'*R*,4'*S*,6'*R*)-二氢红花菜豆酸。

化合物 5:浅黄色粉末(甲醇),m. p. 288 ~ 289 °C。ESI-MS m/z : 203.093 4 [M - H]⁻。 ¹H-NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.23 (1H, s, H-2), 7.56 (1H, d, J = 6.0 Hz, H-4), 6.97 (1H, t, J = 6.0 Hz, H-5), 7.06 (1H, t, J = 6.0 Hz, H-6), 7.35 (1H, d, J = 6.0 Hz, H-7), 3.32 (1H, d, J = 12.0 Hz, H-1a'), 2.99 (1H, dd, J = 12.0, 6.0 Hz, H-1b'), 3.49 (1H, m, H-2'), 10.97 (1H, s, -OH)。 ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 124.6 (C-2), 110.0 (C-3), 118.7 (C-4), 118.8 (C-5), 122.7 (C-6), 111.8 (C-7), 136.8 (C-8), 127.7 (C-9), 27.7 (C-1'), 55.3 (C-2'), 171.2 (C-3')。该化合物的波谱数据与文献[19]报道的已知化合物色氨酸相关数据基本一致,因此确定该化合物为色氨酸。

化合物 6:无色胶状(甲醇)。ESI-MS m/z : 517.2910 [M - H]⁻。 ¹H-NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 4.08 (1H, d, J = 7.2 Hz, H-1'), 3.52 (1H, dd, J = 7.6, 9.5 Hz, H-2'), 3.49 (1H, dd, J = 9.5, 3.4 Hz, H-3'), 3.80 (1H, dd, J = 3.4, 0.9 Hz, H-4'), 3.49 (1H, m, H-5'), 3.69 (1H, m, H-6a'), 3.73 (1H, m, H-6b'), 4.12 (1H, m, H-1a''), 4.13 (1H, m, H-1b''), 4.01 (1H, m, H-2''), 3.66 (1H, dd, J = 4.6, 10.4 Hz, H-3a''), 3.92 (1H, dd, J = 5.2, 10.4 Hz, H-3b''), 1.52 (2H, t, J = 7.2 Hz, H-2), 2.30 (2H, t, J = 7.4 Hz, H-3), 1.27 (20H, m, H-4, 5, 6, 7, 12, 13, 14, 15, 16, 17), 1.99 (4H, q, J = 6.5 Hz, H-8, H-11), 5.33 (2H, t, J = 4.8 Hz, H-9, H-10), 0.86 (3H, t, J = 6.9 Hz, H-18)。 ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 173.0 (C-1), 33.5 (C-2), 26.6 (C-3), 28.8 (C-4), 28.8 (C-5), 28.7 (C-6), 28.6 (C-7), 29.1 (C-8), 129.7 (C-9), 129.7 (C-10), 26.6 (C-11), 28.9 (C-12), 28.5 (C-13), 22.1 (C-14), 24.5 (C-15), 31.3 (C-16), 22.1 (C-17), 13.9 (C-18), 104.1 (C-1'), 70.6 (C-2'), 73.3 (C-3'), 68.1 (C-4'), 75.3 (C-5'), 60.4 (C-6'), 65.5 (C-1''), 67.5 (C-2''), 70.5 (C-3'')。该化合物的波谱数据与文献[20]报道的已知化合物 1-油酰-3-*O*- β -D-吡喃半乳糖基-sn-甘油相关数据基本一致,因此确定该化合物为 1-油酰-3-*O*- β -D-吡喃半乳糖基-sn-甘油。

化合物 7:无色胶状(甲醇)。ESI-MS m/z : 603.311 6 [M - H]⁻。 ¹H-NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 4.66 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-1'), 4.99 (1H, d, J =

8.0 Hz, H-3'), 4.94 (1H, t, $J = 9.0$ Hz, H-4'), 4.63 (1H, m, H-5'), 4.94 (1H, m, H-6a'), 5.02 (1H, m, H-6b'), 5.12 (1H, d, $J = 3.7$ Hz, H-1''), 4.17 (1H, dd, $J = 3.4, 9.8$ Hz, H-2''), 4.76 (1H, t, $J = 9.5$ Hz, H-3''), 4.20 (1H, t, $J = 9.0$ Hz, H-4''), 4.68 (1H, m, H-5''), 4.33 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-6a''), 4.50 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-6b''), 2.29 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-2), 1.50 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-3), 1.27 (14H, m, H-4, 5, 6, 7, 15, 16, 17), 2.01 (4H, q, $J = 7.0$ Hz, H-8, 14), 5.30 (1H, d, $J = 25.9$ Hz, H-9), 5.31 (1H, d, $J = 18.0$ Hz, H-10), 5.32 (1H, d, $J = 12.9$ Hz, H-12), 5.33 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-13), 2.73 (2H, t, $J = 6.8$ Hz, H-11), 0.85 (3H, m, H-18)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 61.66 (C-1'), 104.27 (C-2'), 79.18 (C-3'), 76.52 (C-4'), 70.08 (C-5'), 65.62 (C-6'), 91.77 (C-1''), 72.89 (C-2''), 72.79 (C-3''), 71.67 (C-4''), 74.86 (C-5''), 60.75 (C-6''), 172.9 (C-1), 33.35 (C-2), 25.52 (C-3), 28.71 (C-4), 28.61 (C-5), 28.53 (C-6), 28.47 (C-7), 26.63 (C-8), 127.77 (C-9), 127.77 (C-10), 24.41 (C-11), 129.76 (C-12), 129.75 (C-13), 26.60 (C-14), 29.01 (C-15), 30.89 (C-16), 21.96 (C-17), 13.94 (C-18)。该化合物的波谱数据与文献[21-22]报道的已知化合物 6'-*O*-亚油酰蔗糖相关数据基本一致,因此确定该化合物为 6'-*O*-亚油酰蔗糖。

化合物 8: 无色胶状 (甲醇)。ESI-MS m/z : 579.355 5 [M - H]⁻。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 2.29 (2H, t, $J = 7.4$ Hz, H-2), 1.24 (22H, m, H-3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13), 1.51 (2H, m, H-14), 1.17-1.27 (2H, m, H-15), 0.86 (3H, t, $J = 6.8$ Hz, H-16), 4.30 (1H, dd, $J = 11.7, 2.8$ Hz, H-1'), 4.99 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-3'), 4.95 (1H, t, $J = 9.0$ Hz, H-4'), 4.59 (1H, m, H-5'), 4.97 (1H, m, H-6a'), 5.04 (2H, m, H-6b'), 5.13 (1H, d, $J = 3.7$ Hz, H-1''), 4.17 (1H, dd, $J = 3.4, 9.8$ Hz, H-2''), 4.75 (1H, t, $J = 9.5$ Hz, H-3''), 4.20 (1H, t, $J = 9.0$ Hz, H-4''), 4.70 (1H, m, H-5''), 4.35 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-6a''), 4.52 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-6b'')。 $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 172.8 (C-1), 33.1 (C-2), 25.0 (C-3), 29.2-29.7 (C-4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13), 31.2 (C-14), 22.7 (C-15), 13.9 (C-16), 61.7 (C-1'), 104.3 (C-2'), 79.1 (C-3'), 76.5 (C-4'), 80.7 (C-5'), 65.5 (C-6'), 91.7 (C-1''), 73.3 (C-2''), 74.5 (C-3''), 72.9 (C-4''), 74.9 (C-5''), 60.8 (C-6'')。

该化合物的波谱数据与文献[21-22]报道的已知化合物 6'-*O*-棕榈酰蔗糖相关数据基本一致,因此确定该化合物为 6'-*O*-棕榈酰蔗糖。

化合物 9: 白色针状结晶 (甲醇)。ESI-MS m/z : 679.390 5 [M - H]⁻。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 2.29 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H-2), 1.51 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-3), 1.26 (20H, m, H-4, 5, 6, 7, 12, 13, 14, 15, 16, 17), 1.98 (4H, q, $J = 6.5$ Hz, H-8, 11), 5.32 (2H, t, $J = 5.0$ Hz, H-9, 10), 0.85 (3H, t, $J = 6.8$ Hz, H-18), 3.89 (1H, m, H-2'), 4.05 (2H, dd, $J = 5.4, 2.9$ Hz, H-3'), 4.68 (1H, d, $J = 3.6$ Hz, H-1''), 4.09 (1H, m, H-1''')。 $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 173.0 (C-1), 33.4, 31.3, 29.1, 28.8, 28.7, 28.6, 28.5 (C-2, 3, 4, 5, 6, 7, 8), 129.7 (C-9), 129.9 (C-10), 28.5, 26.6, 26.6, 24.4, 22.1, 22.0, 21.8 (C-11, 12, 13, 14, 15, 16, 17), 13.9 (C-18), 70.4 (C-1'), 60.6 (C-2'), 67.4 (C-3'), 104.0 (C-1''), 73.1 (C-2''), 72.9 (C-3''), 71.3 (C-4''), 70.5 (C-5''), 66.5 (C-6''), 99.5 (C-1'''), 69.6 (C-2'''), 68.8 (C-3'''), 68.4 (C-4'''), 68.1 (C-5'''), 65.5 (C-6''')。该化合物的波谱数据与文献[23]报道的已知化合物姜糖脂 C 相关数据基本一致,因此确定该化合物为姜糖脂 C。

化合物 10: 无色胶状 (甲醇)。ESI-MS m/z : 653.375 1 [M - H]⁻。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 2.29 (2H, t, $J = 7.4$ Hz, H-2), 1.51 (2H, p, $J = 7.2$ Hz, H-3), 1.23 (24H, s, H-4-15), 0.85 (3H, t, $J = 6.8$ Hz, H-16), 4.68 (1H, d, $J = 3.5$ Hz, H-1'), 3.68 (2H, m, H-2', 4'), 3.55 (1H, m, H-3'), 3.64 (1H, m, H-5'), 3.50 (1H, m, H-6'), 4.09 (1H, d, $J = 6.8$ Hz, H-1''), 3.41 (1H, m, H-2''), 3.37 (1H, m, H-3''), 3.75 (2H, m, H-4''), 3.67 (1H, m, H-5''), 3.58 (1H, m, $J = 7.8, H-6''b$), 3.81 (2H, m, H-6''a), 3.56 (1H, dd, $J = 5.2, 10.0, H-1b'''$), 3.76 (1H, m, H-1a'''), 3.85 (1H, m, H-2'''), 4.07 (2H, m, H-3''')。 $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 173.0 (C-1), 33.5 (C-2), 25.7 (C-3), 31.3, 29.1, 29.0, 28.9, 28.7, 28.7, 28.5, 24.5, 22.1 (C-4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13), 31.3 (C-14), 24.5 (C-15), 14.0 (C-16), 104.0 (C-1'), 72.9 (C-2'), 73.1 (C-3'), 69.6 (C-4'), 74.0 (C-5'), 66.5 (C-6'), 99.5 (C-1''), 68.87 (C-2''), 71.3 (C-3''), 70.6 (C-4''), 71.2 (C-5''), 60.6 (C-6''), 70.4 (C-1), 69.7 (C-2), 65.5 (C-3)。该化合物的波谱数据与文献[24]报道的已知化合物 (2*S*)-1-*O*-6'-*O*-(α -D-异硫氰酸酯)- β -D-异硫氰酸酯-3-*O*-十六烷酰甘油酯相关数据基本一致,因此确定该

化合物为(2*S*)-1-*O*-6'-*O*-(α -D-异硫氰酸酯)- β -D-异硫氰酸酯-3-*O*-十六烷酰甘油酯。

化合物 11: 无色胶状(甲醇)。ESI-MS m/z : 491.323 3 [M - H]⁻。¹H-NMR(600 MHz, DMSO- d_6) δ : 2.3(2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-2), 1.5(2H, t, $J = 6.6$ Hz, H-3), 1.28(24H brs, H-4-H-15), 0.84(3H, $J = 7.2$ Hz, H-16), 3.49(1H, m, H-1a'), 3.68(1H, dd, $J = 10.2, 5.4$ Hz, H-1b'), 3.8(1H, m, H-2'), 3.41(1H, dd, $J = 10.8, 5.4$ Hz, H-3a'), 3.45(1H, dd, $J = 10.1, 5.1$ Hz, H-3b'), 4.06(1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1''), 3.25-3.27(2H, m, H-2'', H-3''), 3.60(1H, t, $J = 3.0$ Hz, H-4''), 3.30(1H, m, H-5''), 3.96(1H, dd, $J = 11.4, 6.0$ Hz, H-6a''), 4.04(1H, dd, $J = 11.4, 4.2$ Hz, H-6b'')。¹³C-NMR(150 MHz, DMSO- d_6) δ : 172.9(C-1), 33.44(C-2), 24.41(C-3), 28.44(C-4), 28.66(C-5), 28.68(C-6), 28.86(C-7), 28.96(C-8), 29.00(C-9, 10, 11, 12, 13), 31.25(C-14), 22.0(C-15), 13.9(C-16), 65.4(C-1'), 70.4(C-2'), 68.1(C-3'), 104.01(C-1''), 70.6(C-2''), 73.3(C-3''), 67.4(C-4''), 75.3(C-5''), 60.4(C-6'')。该化合物的波谱数据与文献[25]报道的已知化合物 1-棕榈酰基-3-*O*- β -D-半乳糖基甘油酯相关数据基本一致,因此确定该化合物为 1-棕榈酰基-3-*O*- β -D-半乳糖基甘油酯。

化合物 12: 白色针状结晶(甲醇), m. p. 100 ~ 102 °C。ESI-MS m/z : 329.233 2 [M - H]⁻。¹H-NMR(600 MHz, DMSO- d_6) δ : 5.56(2H, m, H-9, 10), 3.90(1H, q, $J = 5.5$ Hz, H-8), 3.77(1H, m, H-11), 3.23(1H, ddd, $J = 8.6, 5.8, 2.7$ Hz, H-12), 1.30(18H, m, H-2, 3, 4, 5, 6, 7, 13, 14, 15, 16), 2.18(2H, t, $J = 7.4$ Hz, H-17), 0.85(3H, t, $J = 7.0$ Hz, H-18)。¹³C-NMR(150 MHz, DMSO- d_6) δ : 174.5(C-1), 37.3, 33.6, 31.8, 31.2, 29.0, 28.7, 28.5, 25.3, 24.8, 24.5, 22.0(C-2, 3, 4, 5, 6, 7, 13, 14, 15, 16, 17), 74.3(C-8), 134.5(C-9), 129.5(C-10), 73.7(C-11), 70.5(C-12), 14.0(C-18)。该化合物的波谱数据与文献[26]报道的已知化合物天师酸相关数据基本一致,因此确定该化合物为天师酸。

化合物 13: 白色粉末(甲醇)。ESI-MS m/z : 137.062 1 [M - H]⁻。¹H-NMR(600 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.65(2H, d, $J = 6.0$ Hz, H-2), 6.98(2H, d, $J = 6.0$ Hz, H-3), 6.98(2H, d, $J = 6.0$ Hz, H-5), 6.65(2H, d, $J = 6.0$ Hz, H-6), 2.59(2H, t, $J = 6.0$ Hz, H-7), 3.51(2H, td, $J = 12.0$ Hz, $J = 6.0$ Hz, H-8), 9.11

(1H, brs, 1-OH), 4.55(1H, brs, 6-OH)。¹³C-NMR(150 MHz, DMSO- d_6) δ : 129.4(C-1), 114.9(C-2), 129.7(C-3), 155.5(C-4), 129.7(C-5), 114.9(C-6), 38.3(C-7), 62.6(C-8)。该化合物的波谱数据与文献[27]报道的已知化合物 4-(2-羟乙基)苯酚相关数据基本一致,因此确定该化合物为 4-(2-羟乙基)苯酚。

化合物 14: 白色晶体(甲醇), m. p. 271 ~ 274 °C。ESI-MS m/z : 164.071 6 [M - H]⁻。¹H-NMR(600 MHz, DMSO- d_6) δ : 2.83(2H, dd, $J = 12.0$ Hz, 6.0 Hz, H-2), 3.16(1H, m, H-3a), 3.13(1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-3b), 7.21(1H, m, H-5), 7.27(1H, m, H-6), 7.25(1H, s, H-7), 7.27(1H, m, H-8), 7.21(1H, m, H-9)。¹³C-NMR(150 MHz, DMSO- d_6) δ : 169.4(C-1'), 55.6(C-2), 37.1(C-3), 137.8(C-4), 129.3(C-5), 128.3(C-6), 126.4(C-7), 128.3(C-8), 129.3(C-9)。该化合物的波谱数据与文献[28]报道的已知化合物苯丙氨酸相关数据基本一致,因此确定该化合物为苯丙氨酸。

化合物 15: 白色粉末(甲醇), m. p. 120 ~ 121 °C。ESI-MS m/z : 165.078 [M - H]⁻。¹H-NMR(600 MHz, DMSO- d_6) δ : 4.13(1H, dd, $J = 8.4, 4.4$ Hz, H-2), 2.96(1H, dd, $J = 13.8, 4.4$ Hz, H-3a), 2.75(1H, dd, $J = 13.8, 4.4$ Hz, H-3b), 7.26(1H, m, H-2'), 7.26(1H, m, H-3'), 7.19(1H, t, $J = 7.1$ Hz, H-4'), 7.26(1H, m, H-5'), 7.26(1H, m, H-6'), ¹³C-NMR(150 MHz, DMSO- d_6) δ : 175.2(C-1), 71.1(C-2), 40.1(C-3), 138.3(C-1'), 129.4(C-2'), 128.0(C-3'), 126.1(C-4'), 128.0(C-5'), 129.4(C-6')。该化合物的波谱数据与文献[29]报道的已知化合物 3-苯基乳酸相关数据基本一致,因此确定该化合物为 3-苯基乳酸。

化合物 16: 白色针状晶体(甲醇), m. p. 133 ~ 135 °C。ESI-MS m/z : 147.045 [M - H]⁻。¹H-NMR(600 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.53(1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-2), 7.57(1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-3), 7.41(1H, m, H-5), 7.67(1H, m, H-6), 7.41(1H, m, H-7), 7.67(1H, m, H-8), 7.41(1H, m, H-9)。¹³C-NMR(150 MHz, DMSO- d_6) δ : 168.1(C-1), 119.8(C-2), 143.9(C-3), 134.5(C-4), 128.49(C-5), 129.2(C-6), 130.5(C-7), 129.2(C-8), 128.4(C-9)。该化合物的波谱数据与文献[30]报道的已知化合物反式桂皮酸相关数据基本一致,因此确定该化合物为反式桂皮酸。

4 讨论

从半夏属中分离得到的 14 个化合物 1、2、3、4、6~13、15~16, 其结构类型包括黄酮、生物碱、氨基酸、苯丙素、酚酸、有机酸类, 均为首次从半夏属中分离得到。研究成果丰富了半夏中的化学成分, 其中有机酸及有机酸酯类化合物共有 9 个, 是半夏中主要成分, 也是重要的活性物质, 具有镇咳、祛痰、止呕等药理活性^[31], 其余如黄酮、酚酸类化合物有抗炎, 抗氧化活性。分离得到的化合物未发现具有毒性的文献报道, 活性或毒性成分确定研究有待进一步药理实验确证。本研究为后期研究其镇咳、祛痰、止呕活性方面奠定了基础, 在半夏的开发利用方面有重要意义, 也为后期深入开展半夏活性成分的挖掘和有关药理作用机制的阐明提供了实验数据及物质基础。

REFERENCES

- [1] Ch. P.(2020) Vol I (中国药典 2020 年版. 一部)[S]. 2020: 123-124.
- [2] LIANG X Y, WANG L, *et al.* Research progress on active components, processing, compatibility and representative formulas of pinellia ternata [J]. *Chin J Ethnomed Ethnopharm*(中国民族民间医药), 2020, 29(23): 68-73.
- [3] ZHAO L, ZHANG C, PAN Q Q, *et al.* Study on chemical constituents and pharmacological activities of pinellia ternata [J]. *Guangzhou Chem Ind*(广州化工), 2022, 50(8): 15-17.
- [4] YANG L, ZHOU Y, WANG X M, *et al.* Research progress on chemical constituents variation in processing of Banxia (Rhizoma Pinelliae) [J]. *J Liaoning Univ Tradit*(辽宁中医药大学学报), 2022, 24(2): 49-53.
- [5] HU Y D, YU L. Study on chemical constituents of alkaloids of Pinellia pinellia [J]. *J China Prescr Drug*(中国处方药), 2022, 20(1): 32-34.
- [6] ZHANG L, XUN D M, DING L, *et al.* Optimization of extraction of total flavonoids from pinelliae rhizoma by response surface methodology [J]. *Guangzhou Chem Ind*(广州化工), 2020, 48(21): 54-58.
- [7] CHEN J H, GUI G Y, LIU J Y, *et al.* Pinelloside, an antimicrobial cerebroside from Pinellia ternata [J]. *Phytochemistry*, 2003, 64(4): 903-906.
- [8] YANG X W, HAN M H, ZHONG G Y, *et al.* A new cerebroside with inhibition on TNF- α production from fresh rhizome of Pinellia ternata [J]. *Chin Tradit Herb Drugs*(中草药), 2008, 39(4): 485-490.
- [9] HAN M H, YANG X W, ZHONG G Y, *et al.* Bioactive constituents inhibiting TNF- α production in fresh rhizome of Pinellia ternata [J]. *China J Chin Mater Med*(中国中药杂志), 2007, 32(17): 1755-1759.
- [10] HE P, LI S, WANG S J, *et al.* Study on chemical constituents in rhizome of Pinellia ternata [J]. *China J Chin Mater Med*(中国中药杂志), 2005, 32(9): 671-674.
- [11] HAN M H, YANG X W, ZHANG M, *et al.* Phytochemical studies on the rhizome of Pinellia ternata and quantification of phenylpropanoids in commercial pinellia rhizome by reversed-phase high performance liquid chromatography [J]. *Chromatographia*, 2006, 64(11): 647-653.
- [12] YE Z W, YE R, HAO D X, *et al.* Optimization of polysaccharide extraction from Xi Pinellia ternata by response surface methodology and its antioxidant activity [J]. *China Food Addit*(中国食品添加剂), 2022, 33(1): 90-98.
- [13] LI Z, XUAN J, ZHAO Z, *et al.* Research progress on chemical constituents and pharmacological effects of Banxia (Pinelliae Rhizoma) [J]. *J Liaoning Univ Tradit*(辽宁中医药大学学报), 2021, 23(11): 154-158.
- [14] SHEN C S. Toxic constituents and attenuated processing of Pinellia ternata [J]. *Guangming J Chin Med*(光明中医), 2021, 36(22): 3909-3911.
- [15] TANG Y P, WANG Y, LOU F C, *et al.* Flavonol glycosides from the leaves of ginkgo biloba [J]. *Acta Pharm Sin*(药理学学报), 2000, 35(5): 363-366.
- [16] MA H, LI F L, WANG F, *et al.* Nucleosides chemical constituents from oldenlandia ciffusa [J]. *Chin J Exp Tradit Med Form*(中国实验方剂学杂志), 2016, 22(14): 57-59.
- [17] ZHANG J, FENG X Z. Lactariolide, a new 14-membered-ring compound from lactarius subvellereus [J]. *Chin Chem Lett*(中国化学快报 英文版), 1997, 8(2): 135-136.
- [18] DAT H N, TIEN L H T, DUNG N T M *et al.* Chemical constituents of Ficus consociata Blume (Moraceae) [J]. *Vietnam J Chem*(中国化学快报), 2019, 57(2): 202-207.
- [19] LI Y J, LI C B, HE X, *et al.* Study on the chemical constituents of orientin II [J]. *China J Chin Mater Med*(中国中药杂志), 2011, 36(4): 458-461.
- [20] WANG G S, WANG L Y, YANG X H, *et al.* Studies on non-alkaloid constituent of amaryllidaceae species hippeastrum vittatum (L'Herit.) herb [J]. *Chin Pharm J*(中国药理学杂志), 2006, 41(18): 1374-1375.
- [21] LI W, SUN Y N, YAN X T, *et al.* NF- κ B inhibitory activity of sucrose fatty acid esters and related constituents from astragalus membranaceus [J]. *J Agric Food Chem*, 2013, 61(29): 7081-7088.
- [22] CHAUVIN C, PLUSQUELLEC D. A new chemoenzymatic synthesis of 6'-O-Acylsucroses [J]. *Tetrahedron Lett*, 1991, 32(29): 3495-3498.
- [23] JIA Y C, YANG D, XIE H H. Chemical constituents from fresh sweet star fruit [J]. *J Trop Subtrop Bot*(热带亚热带植物学报), 2017, 25(3): 309-314.
- [24] KO J H, CHO S M, JOO S W *et al.* Glycosyl glycerides from the aerial parts of Malva verticillata and their chemopreventive effects [J]. *Bioorg Chem*, 2018, 78(1): 381-392.
- [25] WU B, MA Y P, YUAN J Z, *et al.* Isolation and identification of chemical constituents from Poria cocos [J]. *J Shenyang Pharm Univ*(沈阳药科大学学报), 2010, 27(2): 116-119.
- [26] XIANG Y, YAO Y Z, ZHOU Q X, *et al.* A new flavone glycoside from Salsola collina [J]. *Chin Tradit Herb Drugs*(中草药), 2009, 40(12): 1858-1860.
- [27] WANG X L, CHEN M H, WANG F, *et al.* Chemical constituents from root of Isatis indigotica [J]. *China J Chin Mater Med*(中国中药杂志), 2013, 38(8): 1172-1182.
- [28] WEI D, LI Q, YUAN M Y, *et al.* Chemical constituents from Pteris vittata [J]. *Chin Tradit Pat Med*(中成药), 2020, 42(5): 1219-1222.
- [29] YANG L, GAO Y Q, ZHANG M M, *et al.* Chemical constituents from fruiting bodies of Tremella sanguinea [J]. *China J Chin Mater Med*(中国中药杂志), 2019, 44(9): 1836-1841.
- [30] YANG Y J, LIN J H, XU X W. Isolation and structure identification of chemical constituents from Viscum [J]. *Acta Pharm Sin*(药理学学报), 2005, 40(4): 351-354.
- [31] WANG H, YU M, LI W N, *et al.* Research progress on chemical constituents and antitumor mechanism of Pinellia ternata [J]. *Guid J Tradit Chin Med Pharm*(中医药导报), 2021, 27(8): 49-52. (收稿日期:2022-07-08)