



云南民族大学学报(自然科学版)

Journal of Yunnan Minzu University(Natural Sciences Edition)

ISSN 1672-8513,CN 53-1192/N



《云南民族大学学报(自然科学版)》网络首发论文

题目: 金荞麦的化学成分及 α -葡萄糖苷酶抑制活性研究
作者: 原文毅, 赵霞, 杨凤仙
收稿日期: 2025-01-02
网络首发日期: 2025-03-27
引用格式: 原文毅, 赵霞, 杨凤仙. 金荞麦的化学成分及 α -葡萄糖苷酶抑制活性研究[J/OL]. 云南民族大学学报(自然科学版).
<https://link.cnki.net/urlid/53.1192.N.20250326.1709.011>



网络首发: 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认: 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

收稿日期：2025-01-02.

基金项目：国家自然科学基金（32301271）。

作者简介：原文毅（1997-），男，硕士研究生。主要从事植物化学研究。E-mail: y676401247@163.com

通信作者：杨凤仙（1990-），女，博士，助理研究员。主要从事药物化学研究。E-mail: yangfengxian@xtbg.ac.cn

金荞麦的化学成分及 α -葡萄糖苷酶抑制活性研究

原文毅^{1,2}, 赵霞¹, 杨凤仙¹

（1.中国科学院西双版纳热带植物园 中国科学院热带植物资源可持续利用重点实验室，云南 昆明 650223；

2.中国科学院大学 生命科学学院，北京 100049）

摘要：为研究金荞麦的粗提物及单体化合物的 α -葡萄糖苷酶抑制活性，用不同溶剂对金荞麦乙醇浸膏进行萃取并对不同萃取部位的 α -葡萄糖苷酶抑制活性进行评估，再利用多种色谱技术对具有显著 α -葡萄糖苷酶抑制活性的正丁醇部位进行分离和纯化，从中分离得到 11 个化合物，运用现代波谱技术进行解析，鉴定出化合物的结构为木犀草素（1）、马钱苷酸（2）、橙皮苷（3）、（-）-表儿茶素（4）、（+）-儿茶素（5）、槲皮素（6）、山奈酚（7）、芦丁（8）、香叶木素（9）、虎杖苷（10）、 α -三联噻吩（11）。其中，化合物 2、3、10、11 为首次从金荞麦中分离得到。化合物 1、4、5、6 具有显著的 α -葡萄糖苷酶抑制活性，其 IC_{50} 值分别为（ 6.91 ± 0.38 ）、（ 14.93 ± 0.35 ）、（ 15.06 ± 0.25 ）、（ 7.04 ± 2.62 ） $\mu\text{mol/L}$ 。

关键词：金荞麦；化学成分；降糖活性； α -葡萄糖苷酶

中图分类号：R932 **文献标志码：**A **文章编号：**1672-8513（XXXX）XX-0001-06

金荞麦（*Fagopyrum dibotrys* (D.Don) Hara）又名苦荞头，是蓼科荞麦属中一种野外保护植物，主要分布在江苏和陕西等地，因其具有较高药用价值而被广泛研究。中国古代医学文献中已广泛记载金荞麦，表明其药用功效早已被古人所认知并投入实用^[1]。在民间医学实践中，金荞麦以其清热、利尿、解毒、缓解哮喘和促进脓液排出等作用而被认可，在治疗急性与慢性支气管炎、哮喘以及某些肺部感染等疾病方面具有着悠久的历史应用历史^[2]。以往的化学成分研究表明，金荞麦化学成分中主要含有丰富的黄酮类化合物，同时也包含有机酸、花色素缩合性单宁等^[3]，现代药理学研究表明金荞麦具有抗氧化、抗肿瘤、抗炎等功能，其花叶提取物还表现出抗糖尿病的特性^[4]。在初步研究中发现金荞麦的正丁醇部位具有显著的抑制效果。基于这一发现，本文进一步对金荞麦正丁醇萃取部位进行细致分离和纯化，旨在拓展金荞麦化合物种类，丰富金荞麦中单体化合物的降糖活性研究。

1 材料与方法

1.1 植物材料

金荞麦购于云南省昆明市官渡区熊阿婆中药材经营部，标本（20211001）现保存于中国科学院西双版纳热带植物园创新药物研究组。

1.2 仪器与试剂

核磁共振 (NMR) 仪 (Bruker Avance III 500 MHz、600 MHz, 德国), SQP 型高精度电子天平 (Sartorius, 德国), EYELA 型旋转蒸发仪 (东京理化, 日本), YP5001N 型电子天平 (上海舜宇, 中国), 四元梯度泵 - Waters 2695 型半制备高效液相色谱仪 (Waters, 美国), 旋光仪 (Rudolph, 美国)。

柱色谱用硅胶 (青岛海洋); 乙醇、乙酸乙酯、石油醚、甲醇和二氯甲烷 (工业级, 昆明福海达化), 甲醇 (分析纯, 天津大茂), 甲醇 (色谱纯, 上海星可高); 薄层色谱硅胶板 (GF₂₅₄ 型, 青岛海洋), 磷酸盐缓冲液 (PBS) (上海达特希尔), 4-硝基苯- β -D-吡喃葡萄糖苷、 α -葡萄糖苷酶 (上海源叶), 阿卡波糖 (上海迈瑞尔)。

1.3 实验方法

1.3.1 提取、分离和纯化

晒干粉碎的 20 kg 金荞麦样品, 用体积分数为 90% 的工业乙醇在室温下浸提 4 次 (每次 72 h), 共得到乙醇浸膏 1.3 kg。使用不同溶剂对金荞麦乙醇浸膏分别萃取 3 次, 得到石油醚部位 1.2 g, 乙酸乙酯部位 143.5 g, 正丁醇部位 634.9 g, 水部位 520.4 g。

将正丁醇相的萃取物溶解于水中, 再通过大孔树脂柱进行层析, 采用乙醇水梯度洗脱法 (25%、50%、75%、100%, V/V) 进行洗脱, 最后共分离出 4 个不同组分 (Fr.1 ~ Fr.4)。

Fr.1 (159.5 g) 组分通过 80 ~ 100 目硅胶充分拌样, 经硅胶柱色谱层析 ($V_{\text{二氯甲烷}} / V_{\text{甲醇}}$, 20: 1、10: 1、5: 1、1: 1) 梯度洗脱, 洗脱结束后先得到 4 个不同组分, 4 个组分经 TLC 检测后进行合并, 最终得到 2 个组分 (Fr.1-1 和 Fr.1-2), Fr.1-1 (60.4 g) 通过硅胶柱色谱层析, 使用 $V_{\text{二氯甲烷}} / V_{\text{甲醇}} = 10: 1$ 作为溶剂进行洗脱, 分离得到化合物 1 (5.2 mg); Fr.1-2 (99.1 g) 的分离: 通过制备 HPLC ($V_{\text{甲醇}} / V_{\text{水}} = 35: 65$, 流速 1 mL/min) 洗脱得到 2 (6.2 mg)、3 (7.8 mg)。

Fr.2 (219.4 g) 组分通过 80 ~ 100 目硅胶充分拌样, 经硅胶柱层析 ($V_{\text{二氯甲烷}} / V_{\text{甲醇}}$, 20: 1、15: 1、10: 1) 梯度洗脱, 通过 TLC 检测分离为两个组分 (Fr.2-1 和 Fr.2-2), 再经过 Sephadex LH-20, 使用 $V_{\text{二氯甲烷}} / V_{\text{甲醇}} = 1: 1$ 作为溶剂进行洗脱, 从 Fr.2-1 (158.2 g) 中分离得到化合物 4 (4.6 mg)、5 (4.8 mg)、6 (6.5 mg), 从 Fr.2-2 (61.2 g) 中分离得到化合物 7 (7.4 mg)。

Fr.3 (158.7 g) 组分和 Fr.4 (97.3 g) 组分经 TLC 与 HPLC 检测后进行合并, 经硅胶柱层析 ($V_{\text{乙酸乙酯}} / V_{\text{石油醚}}$, 20: 1、10: 1、5: 1、1: 1) 梯度洗脱, 通过 TLC 检测分离出 2 个组分 (Fr.3-1 和 Fr.3-2)。Fr.3-1 (87.1 g) 的分离: 经 Sephadex LH-20, 使用 $V_{\text{二氯甲烷}} / V_{\text{甲醇}} = 1: 1$ 作为溶剂进行洗脱, 通过硅胶柱色谱层析, 使用 $V_{\text{二氯甲烷}} / V_{\text{甲醇}} = 30: 1$ 作为溶剂进行洗脱, 最终分离得到化合物 8 (19.4 mg)、9 (5.3 mg); Fr.3-2 (168.9 g) 的分离: 通过硅胶柱色谱层析, 使用 $V_{\text{二氯甲烷}} / V_{\text{甲醇}} = 15: 1$ 作为溶剂进行洗脱, 最终分离得到化合物 10 (12.6 mg)、11 (9.4 mg)。

1.3.2 α -葡萄糖苷酶抑制活性实验

参考文献 [5] 的方法, 选择以阿卡波糖为阳性对照; 80 μ L 的 PBS、10 μ L 的测试化合物样品和 50 μ L 的 α -葡萄糖苷酶溶液作为样品组 (A_1); 由 130 μ L 的 PBS 和 10 μ L 的测试化合物样品组成样品对照组 (A_2); 90 μ L 的 PBS 和 50 μ L 的 α -葡萄糖苷酶溶液组成阴性对照组 (A_3); 140 μ L 的 PBS 组成空白对照组 (A_4)。

实验在 96 孔板中进行, 每个实验组别均设有三组重复。在 37.5°C 预孵育 15 min。预孵育后, 向各孔添加 40 μ L 的底物 pNPG, 同样在 37.5°C 条件下孵育 30 min。反应终止时, 向各孔添加 20 μ L 的 Na_2CO_3 溶液。最终, 在 405 nm 的波长处检测, 利用酶标仪测定每孔的吸光度值 (A)。通过 Prism 7.0 软件计算得到半数抑制浓度 (IC_{50}) 值, α -葡萄糖苷酶抑制活性计算公式如下:

$$\alpha - \text{葡萄糖苷酶抑制率}(\%) = \left[1 - \frac{(A1-A2)}{(A3-A4)} \right] \times 100\%. (1)$$

2 实验结果

2.1 结构鉴定

通过质谱和 NMR 等谱学数据分析及与文献对比鉴定了以下 11 个化合物。

化合物 **1** 黄色粉末, ESI-MS (m/z) 285 $[M - H]^-$, $C_{15}H_{10}O_6$; 1H NMR (600 MHz, CD_3OD) δ 7.32 (2H, m, H-2', H-6'), 6.84 (1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-5'), 6.42 (1H, s, H-3), 6.28 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-8), 6.10 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-6); ^{13}C NMR (150 MHz, CD_3OD) δ 182.9 (C-4), 171.8 (C-7), 165.9 (C-2), 162.9 (C-5), 159.9 (C-9), 152.3 (C-4'), 147.6 (C-3'), 123.3 (C-6'), 120.3 (C-1'), 117.0 (C-5'), 113.8 (C-2'), 103.6 (C-10), 103.1 (C-3), 102.2 (C-6), 97.0 (C-8)。以上 1H NMR 和 ^{13}C NMR 数据与文献 [6] 报道基本一致, 确定该化合物为木犀草素。

化合物 **2** 白色粉末, $[a]_D^{20} - 43.04$ (c 0.18, CH_3OH), ESI-MS (m/z) 375 $[M - H]^-$, $C_{16}H_{24}O_{10}$; 1H NMR (500 MHz, CD_3OD) δ 7.38 (1H, s, H-3), 5.27 (1H, d, $J = 4.4$ Hz, H-1), 4.66 (1H, d, $J = 6.6$ Hz, H-1'), 4.05 (1H, t, $J = 3.8$ Hz, H-7), 3.90 (1H, dd, $J = 10.0, 1.5$ Hz, H-7), 3.67 (1H, dd, $J = 10.0, 4.8$ Hz, H-6'), 3.26 ~ 3.39 (3H, m, H-3', H-4', H-5'), 3.20 (1H, m, H-2'), 3.10 (1H, m, H-5), 2.22 (1H, m, H-6a), 2.01 (1H, m, H-9), 1.90 (1H, m, H-8), 1.69 (1H, m, H-6b), 1.11 (3H, d, $J = 5.9$ Hz, H-10); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD) δ 171.3 (C-11), 152.1 (C-3), 114.5 (C-4), 100.2 (C-1'), 97.7 (C-1), 78.5 (C-5'), 78.2 (C-3'), 75.3 (C-7), 74.9 (C-2'), 71.7 (C-4'), 62.9 (C-6'), 46.7 (C-9), 42.8 (C-6), 42.3 (C-8), 32.3 (C-5), 13.6 (C-10)。以上 1H NMR 和 ^{13}C NMR 数据与文献 [7] 报道基本一致, 确定该化合物为马钱苷酸。

化合物 **3** 淡黄色粉末, $[a]_D^{20} - 76.24$ (c 0.26, Pyridine), ESI-MS (m/z) 609 $[M - H]^-$, $C_{28}H_{34}O_{15}$; 1H NMR (600 MHz, Pyridine- d_5) δ 12.50 (1H, s, 5-OH), 11.35 (1H, s, 3'-OH), 8.71 (1H, s, H-2'), 7.56 (3H, m, H-2', H-5', H-6'), 6.72 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-6), 6.62 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 5.50 (1H, dd, $J = 12.9, 2.8$ Hz, H-2), 5.51 (1H, d, $J = 4.9$ Hz, Rha-1), 4.99 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.74 (1H, d, $J = 5.4$ Hz, Glc-1), 1.78 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, Rha-6); ^{13}C NMR (150 MHz, Pyridine- d_5) δ 197.5 (C-4), 166.6 (C-7), 164.9 (C-5), 164.0 (C-9), 149.5 (C-4'), 148.9 (C-3'), 132.7 (C-1'), 118.5 (C-6'), 115.6 (C-2'), 112.7 (C-5'), 104.8 (C-10), 102.9 (C-1'''), 99.7 (C-1''), 96.8 (C-8), 96.6 (C-6), 80.2 (C-2), 80.0 (C-3''), 79.7 (C-5''), 79.4 (C-2''), 77.8 (C-4'''), 74.2 (C-3'''), 73.0 (C-2'''), 71.7 (C-4''), 70.4 (C-5'''), 62.2 (C-6''), 56.5 (4'-OCH₃), 44.1 (C-3), 19.6 (C-6'''). 以上 1H NMR 和 ^{13}C NMR 数据与文献 [8] 报道基本一致, 确定该化合物为橙皮苷。

化合物 **4** 棕黄色粉末, $[a]_D^{20} - 63.25$ (c 0.17, CH_3OH), ESI-MS (m/z) 289 $[M - H]^-$, $C_{15}H_{14}O_6$; 1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ 9.15 (1H, brs, 5-OH), 8.93 (3H, overlapped, 7-OH, 3'-OH, 5'-OH), 6.89 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.66 (1H, overlapped, H-5', H-6'), 5.88 (1H, d, $J = 2.6$ Hz, H-6), 5.71 (1H, d, $J = 2.6$ Hz, H-8), 4.73 (1H, s, H-2), 4.66 (1H, brs, 3-OH), 3.99 (1H, brs, H-3), 2.67 (1H, dd, J

= 16.4, 4.5 Hz, H-4a), 2.50 (1H, overlapped, H-4b); ^{13}C NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ 156.6 (C-9), 156.3 (C-7), 155.8 (C-5), 144.5 (C-3'), 144.4 (C-4'), 130.7 (C-1'), 118.0 (C-5'), 114.5 (C-2'), 113.8 (C-6'), 99.0 (C-10), 95.1 (C-6), 93.9 (C-8), 77.8 (C-2), 65.0 (C-3), 27.9 (C-4)。以上 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 数据与文献 [9] 报道基本一致, 确定该化合物为 (-)-表儿茶素。

化合物 **5** 棕黄色粉末, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +14.45$ (c 0.14, CH_3OH), ESI-MS (m/z) 289 $[\text{M} - \text{H}]^-$, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_6$; ^1H NMR (500 MHz, CD_3OD) δ 6.86 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-2'), 6.77 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 6.69 (1H, dd, $J = 8.2, 2.3$ Hz, H-6'), 6.01 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-8), 5.88 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-6), 4.60 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-2), 4.01 (1H, m, H-3), 2.90 (1H, dd, $J = 16.2, 5.5$ Hz, H-4a), 2.50 (1H, dd, $J = 16.1, 8.2$ Hz, H-4b); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD) δ 158.0 (C-7), 157.3 (C-5), 157.1 (C-9), 146.4 (C-4'), 146.4 (C-3'), 132.4 (C-1'), 120.2 (C-6'), 116.2 (C-5'), 115.4 (C-2'), 101.0 (C-10), 96.4 (C-6), 95.6 (C-8), 83.0 (C-2), 68.9 (C-3), 29.0 (C-4)。以上 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 数据与文献 [10] 报道基本一致, 确定该化合物为 (+)-儿茶素。

化合物 **6** 黄色粉末, ESI-MS (m/z) 301 $[\text{M} - \text{H}]^-$, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7$; ^1H NMR (600 MHz, CD_3OD) δ 7.81 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-2'), 7.59 (1H, dd, $J = 8.6, 2.3$ Hz, H-6'), 6.92 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-5'), 6.38 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.17 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6); ^{13}C NMR (150 MHz, CD_3OD) δ 177.5 (C-4), 165.7 (C-7), 162.6 (C-8a), 158.3 (C-5), 148.9 (C-4'), 148.1 (C-2), 145.8 (C-3'), 138.3 (C-3), 125.2 (C-1'), 122.0 (C-6'), 116.6 (C-5'), 115.8 (C-2'), 104.4 (C-4), 99.7 (C-6), 93.9 (C-8)。以上 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 数据与文献 [11] 报道基本一致, 确定该化合物为槲皮素。

化合物 **7** 黄色粉末, ESI-MS (m/z) 285 $[\text{M} - \text{H}]^-$, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$; ^1H NMR (500 MHz, CD_3OD) δ 8.07 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2', 6'), 6.90 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3', H-5'), 6.38 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.17 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD) δ 178.2 (C-4), 166.0 (C-7), 163.2 (C-5), 161.1 (C-4'), 158.4 (C-9), 148.2 (C-2), 137.3 (C-3), 130.8 (C-2', 6'), 123.9 (C-1'), 116.4 (C-3', 5'), 104.7 (C-10), 99.4 (C-6), 95.1 (C-8)。以上 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 数据与文献 [12] 报道基本一致, 确定该化合物为山奈酚。

化合物 **8** 白色粉末, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -38.45$ (c 0.05, Pyridine), ESI-MS (m/z) 609 $[\text{M} - \text{H}]^-$, $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_{16}$; ^1H NMR (600 MHz, CD_3OD) δ 7.67 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 7.62 (1H, dd, $J = 8.5, 2.2$ Hz, H-6'), 6.87 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.40 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 5.11 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1''), 4.52 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-1'''), 3.80 (1H, dd, $J = 11.0, 1.4$ Hz, H-6a''), 3.63 (1H, dd, $J = 3.4, 1.7$ Hz, H-2'''), 3.54 (1H, dd, $J = 9.6, 3.4$ Hz, H-3'''), 3.38 ~ 3.46 (3H, overlapped, H-2'', H-3'', H-5'', H-6b''), 3.31 (2H, overlapped, H-5'', H-4'''), 1.12 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-6'''); ^{13}C NMR (150 MHz, CD_3OD) δ 179.6 (C-4), 166.2 (C-7), 163.1 (C-5), 159.5 (C-9), 158.7 (C-2), 150.0 (C-4'), 146.0 (C-3'), 135.8 (C-3), 123.7 (C-1'), 123.3 (C-6'), 117.8 (C-2'), 116.2 (C-5'), 105.6 (C-10), 104.9 (C-1''), 102.6 (C-1'''), 100.1 (C-

6), 95.0 (C-8), 78.3 (C-3''), 77.4 (C-5''), 75.9 (C-2''), 74.0 (C-4'''), 72.5 (C-3'''), 72.2 (C-2'''), 71.5 (C-4''), 70.0 (C-5'''), 68.6 (C-6''), 18.0 (C-6'''). 以上 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 数据与文献 [13] 报道基本一致, 确定该化合物为芦丁。

化合物 **9** 黄色粉末, ESI-MS (m/z) 299 $[\text{M} - \text{H}]^-$, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_6$; ^1H NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 7.48 (1H, dd, $J = 10.2, 2.7$ Hz, H-6'), 7.37 (1H, d, $J = 2.7$ Hz, H-2'), 7.06 (1H, d, $J = 10.3$ Hz, H-5'), 6.56 (1H, s, H-3), 6.43 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-6), 3.93 (3H, s, 4'-OCH₃); ^{13}C NMR (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 183.8 (C-4), 166.1 (C-7), 165.9 (C-5), 163.2 (C-2), 159.4 (C-9), 152.6 (C-4'), 148.2 (C-3'), 125.0 (C-6'), 120.0 (C-1'), 113.9 (C-2'), 112.6 (C-5'), 105.3 (C-10), 104.4 (C-3), 100.2 (C-6), 95.0 (C-8), 56.5 (4'-OCH₃)。以上 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 数据与文献 [14] 报道基本一致, 确定该化合物为香叶木素。

化合物 **10** 白色粉末, $[\alpha]_D^{20} -64.18$ (c 0.17, CH_3OH), ESI-MS (m/z) 389 $[\text{M} - \text{H}]^-$, $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_8$; ^1H NMR (600 MHz, CD_3OD) δ 7.37 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2', H-6'), 7.02 (1H, d, $J = 16.2$ Hz, H- β), 6.85 (1H, d, $J = 16.2$ Hz, H- α), 6.77 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3', H-5'), 6.79 (2H, m, H-2, H-6), 6.45 (1H, m, H-4), 4.88 (1H, s, H-1''), 3.31 ~ 3.73 (6H, m, H-2'' ~ H-6''); ^{13}C NMR (150 MHz, CD_3OD) δ 160.6 (C-3), 159.7 (C-4'), 158.6 (C-5), 141.6 (C-1), 130.4 (C-1'), 129.1 (C- β), 128.2 (C-2', 6'), 126.8 (C- α), 116.6 (C-3', 5'), 108.5 (C-6), 107.1 (C-4), 104.2 (C-2), 102.5 (C-1''), 78.4 (C-5''), 78.2 (C-3''), 74.9 (C-2''), 72.1 (C-4''), 63.2 (C-6'')。以上 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 数据与文献 [15] 报道基本一致, 确定该化合物为虎杖苷。

化合物 **11** 白色粉末, ESI-MS (m/z) 283 $[\text{M} + \text{Cl}]^-$, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}_3$; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.22 (2H, d, $J = 5.1$ Hz, H-5), 7.17 (2H, d, $J = 3.6$ Hz, H-3), 7.08 (2H, s, H-3', H-4'), 7.02 (2H, dd, $J = 5.0, 3.5$ Hz, H-4); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 137.1 (C-2), 136.2 (C-2'), 136.2 (C-5'), 128.0 (C-4), 124.5 (C-5), 124.3 (C-3'), 124.3 (C-4'), 123.7 (C-3)。以上 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 数据与文献 [16] 报道基本一致, 确定该化合物为 α -三联噻吩。

化合物 **1 ~ 11** 的结构见图 1。

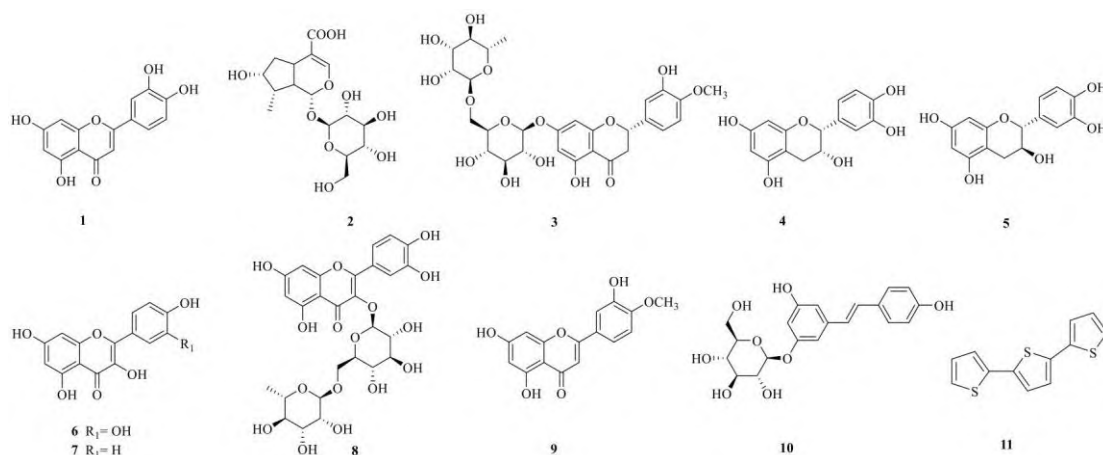


图 1 化合物 **1 ~ 11** 的化学结构

2.2 α -葡萄糖苷酶抑制活性实验结果

本研究首先评估出金荞麦的正丁醇部位具有显著的 α -葡萄糖苷酶抑制活性, IC_{50} 值为 (3.87 ± 0.39) $\mu\text{g/mL}$ 。通过对化合物 **1**、**4**、**5**、**6** 的 α -葡萄糖苷酶抑制活性进行实验, 最终确定它们的 IC_{50} 值分别为 (6.91 ± 0.38)、(14.93 ± 0.35)、(15.06 ± 0.25)、(7.04 ± 2.62) $\mu\text{mol/L}$, 阿卡波糖 IC_{50} 值为 (0.009 ± 0.001) $\mu\text{mol/L}$ 。

3 结语

本文对金荞麦正丁醇部位的化学成分和 α -葡萄糖苷酶抑制活性进行了研究, 得到 11 个化合物, 包括 8 个黄酮、1 个二苯乙烯、1 个环烯醚萜类、1 个噻吩。化合物 **2**、**3**、**10**、**11** 是首次从金荞麦中分离得到, 化合物 **1**、**4**、**5**、**6** 具有显著的 α -葡萄糖苷酶抑制活性。

从结果可以看到, 金荞麦中黄酮类化合物含量较为丰富, 从活性实验结果可以看到, 黄酮苷元类活性大于苷类活性^[17]; 从化合物 **1**、**4**、**5** 和 **6** 的活性可以看出, 黄酮类的活性强于二氢黄酮类的活性, 并且 3 位有无羟基对活性影响较小; 通过对比化合物 **1**、**9** 的活性结果和化合物 **6**、**7** 的活性结果, 可以看出 B 环部位的两个未取代羟基对于这类黄酮苷元的糖苷酶活性是必要的。本文首次发现, 金荞麦正丁醇萃取部位含有能够抑制 α -葡萄糖苷酶的黄酮类活性成分。丰富了金荞麦化合物成分, 同时为金荞麦在 α -葡萄糖苷酶抑制剂领域的潜在应用提供了科学支持。

参考文献:

- [1] 康继宏, 宁光, 吴家睿, 等. 中国糖尿病防治研究的现状和挑战 [J]. 转化医学研究 (电子版), 2012, 2 (3): 1-24.
- [2] 肖瑞希, 陈华国, 周欣. 植物多糖降血糖作用及机制研究进展 [J]. 食品科学, 2019, 40 (11): 254-260.
- [3] 周桃桃, 郭兆安. 糖尿病肾病发病机制研究进展 [J]. 现代中西医结合杂志, 2021, 30 (34): 3872-3876.
- [4] 李蕾, 孙美利, 张舒媛, 等. 近十年金荞麦化学成分及药理活性研究进展 [J]. 中医药导报, 2015, 21 (4): 46-48.
- [5] CHEN X L, ZHANG K, ZHAO X, et al. Triterpenoids from *Kochiae Fructus*: glucose uptake in 3T3-L1 adipocytes and α -glucosidase inhibition, in silico molecular docking [J]. International Journal of Molecular Sciences, 2023, 24 (3): 2454.
- [6] 钱一鑫, 康冀川, 何珺, 等. 牡蒿内生真菌 *Pestalotiopsis uvicola* GMH31 固体发酵产物的分离鉴定 [J]. 天然产物研究与开发, 2016, 28 (11): 1732-1735.
- [7] MUANGROM W, BACHER M, BERGER A, et al. A novel tryptophan-derived alkaloid and other constituents from *Guettarda speciosa* (Rubiaceae: Cinchonoideae - Guettardeae) [J]. Biochemical Systematics and Ecology, 2021, 95: 104239.
- [8] 郭小平, 沈立姿, 郭贻龙. 井边草黄酮类成分及其抗肿瘤活性研究 [J]. 中成药, 2022, 44 (5): 1484-1489.
- [9] HOLZWARTH M, TRENDL J M, ALBRECHT P, et al. Cyclic peroxides derived from the marine sponge *Plakortis simplex* [J]. Journal of Natural Products, 2005, 68 (5): 759-761.
- [10] ZHAO J, ZHOU X W, CHEN X B, et al. α -Glucosidase inhibitory constituents from *Toona sinensis* [J]. Chemistry of Natural Compounds, 2009, 45: 244-246.
- [11] LIU Y, ZONG T, WANG M, et al. Chemical constituents from the whole plant of *Odontites vulgaris* Moench and their chemotaxonomic significance [J]. Biochemical Systematics and Ecology, 2024, 112: 104764.
- [12] LI Y L, LI J, WANG N L, et al. Flavonoids and a new polyacetylene from *Bidens parviflora* Willd [J]. Molecules, 2008, 13 (8): 1931-1941.
- [13] 赵建军, 李战国, 丁茜, 等. 大发表的化学成分研究 [J]. 中草药, 2024, 55 (7): 2152-2159.

- [14] TRA N T, HOA N T T, LINH N T T, et al. Flavonoids from *Alpinia vietnamica*, and their cytotoxic, antioxidative, and α -glucosidase inhibitory activities [J]. Vietnam Journal of Chemistry, 2024, 62 (1): 98-102.
- [15] 张雅婷, 黄薇, 任熙, 等. 塔黄抗炎活性成分研究 [J]. 云南民族大学学报 (自然科学版), 2023, 32 (6): 682-686.
- [16] XU L W, WANG G Y, SHI Y P. Chemical constituents from *Tagetes erecta* flowers [J]. Chemistry of Natural Compounds, 2011, 47 (2): 281-283.
- [17] 李永丽, 王海美, 波拉提·马卡比力, 等. 西伯利亚白刺叶化学成分及其抑制 α -葡萄糖苷酶活性的研究 [J]. 中南药学, 2021, 19 (5): 827-830.

Chemical constituents from *Fagopyrum dibotrys* and their α -glucosidase inhibitory activity

YUAN Wen-yi^{1,2}, ZHAO Xia¹, YANG Feng-xian¹

(1.CAS Key Laboratory of Tropical Plant Resource and Sustainable Use, Xishuangbanna Tropical Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650223, China; 2.College of Life Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: In order to study the α -glucosidase inhibitory activity of the crude extract and monomeric compounds of *Fagopyrum dibotrys*, the ethanol extract of *Fagopyrum dibotrys* was extracted with different solvents and the α -glucosidase inhibitory activity of different extraction parts was evaluated. Then, a variety of chromatographic techniques were used to separate and purify the n-butanol fraction with significant α -glucosidase inhibitory activity. Eleven compounds were isolated and analyzed by modern spectroscopic techniques. The structure of the compound was identified as luteolin (1), loganin acid (2), hesperidin (3), (-)-epicatechin (4), (+)-catechin (5), quercetin (6), kaempferol (7), rutin (8), diosmetin (9), polydatin (10), α -terthiophene (11). Among them, compounds 2, 3, 10 and 11 were isolated from *Fagopyrum dibotrys* for the first time. Compounds 1, 4, 5 and 6 exhibited significant α -glucosidase inhibitory activities with IC_{50} values of (6.91 ± 0.38), (14.93 ± 0.35), (15.06 ± 0.25) and (7.04 ± 2.62) $\mu\text{mol/L}$, respectively.

Key words: *Fagopyrum dibotrys*; chemical constituents; hypoglycemic activity; α -glucosidase