

乌饭树叶的抗补体活性成分研究

褚纯隽¹, 李显伦¹, 夏 龙¹, 张 健^{1*}, 陈道峰^{2*}

1. 苏州大学药学院, 江苏 苏州 215123

2. 复旦大学药学院, 上海 201203

摘要: 目的 研究乌饭树 *Vaccinium bracteatum* 叶化学成分及其抗补体活性。方法 通过溶血实验, 以抗补体活性作为导向分离手段, 对乌饭树叶各部位进行抗补体活性测试, 运用多种色谱方法进行分离纯化, 采用现代谱学技术鉴定化合物结构, 确定抗补体活性成分。结果 从乌饭树叶 70%乙醇提取物中分离得到 28 个化合物, 分别鉴定为三十五烷(1)、三十一烷(2)、赤杨酮(3)、木栓酮(4)、表木栓醇(5)、羽扇豆醇(6)、齐墩果酸(7)、熊果酸(8)、东莨菪素(9)、反式对羟基桂皮酸(10)、柯伊利素(11)、芹菜素(12)、山柰酚(13)、山楂酸(14)、科罗索酸(15)、蔷薇酸(16)、2 α , 3 α -二羟基熊果酸(17)、19 α -羟基熊果酸(18)、咖啡酸(19)、异荭草苷(20)、荭草苷(21)、牡荆苷(22)、异牡荆苷(23)、槲皮素-3-*O*- α -L-鼠李糖苷(24)、异槲皮苷(25)、柯伊利素-7-*O*- β -D-葡萄糖苷(26)、槲皮素(27)、木犀草素(28)。对其中的 25 个化合物进行抗补体活性实验, 化合物 5、7、8、11~13、15、18~20、23~25、27、28 对经典途径的补体激活具有不同程度的抑制作用。结论 化合物 1、3、6、14~18、23、25 为首次从该植物中分离得到, 熊果酸的抗补体活性最强, 50%抑制溶血浓度(CH₅₀)为 0.014 mg/mL。

关键词: 乌饭树叶; 齐墩果酸; 熊果酸; 咖啡酸; 异荭草苷; 木犀草素; 抗补体活性

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2014)04-0458-08

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.04.002

Chemical constituents in leaves of *Vaccinium bracteatum* and their anti-complementary activity

CHU Chun-jun¹, LI Xian-lun¹, XIA Long¹, ZHANG Jian¹, CHEN Dao-feng²

1. College of Pharmaceutical Science, Soochow University, Suzhou 215123, China

2. School of Pharmacy, Fudan University, Shanghai 201203, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents in the leaves of *Vaccinium bracteatum* and their anti-complementary activity. **Methods** The isolation was guided by anti-complementary activity test, compounds were isolated and purified by silica gel and Sephadex LH-20 column chromatographies as well as preparative HPLC. The structures were identified by the various spectroscopic data. The compounds were evaluated for the anti-complementary activity *in vitro*. **Results** Twenty-eight compounds were isolated and identified as pentatriacontane (1), hentriacontane (2), glutinone (3), friedelin (4), epifriedelanol (5), lupeol (6), oleanolic acid (7), ursolic acid (8), scopoletin (9), *trans-p*-hydroxycinnamic acid (10), chrysoeriol (11), apigenin (12), kaempferol (13), maslinic acid (14), corosolic acid (15), euscaphic acid (16), 2 α , 3 α -dihydroxyurs-12-en-oic acid (17), 19 α -hydroxyoleanolic acid (18), caffeic acid (19), isoorientin (20), orientin (21), vitexin (22), isovitexin (23), quercetin-3-*O*- α -L-rhamnoside (24), isoquercitrin (25), chrysoeriol-7-*O*- β -D-glucopyranoside (26), quercitrin (27), and luteolin (28). Among them 25 compounds were tested for their anti-complementary activity and 5, 7, 8, 11—13, 15, 18—20, 23—25, 27, and 28 show the various inhibitions on the complement system towards the classical pathway. **Conclusion** Compounds 1, 3, 6, 14—18, 23, 25 are obtained from this plant for the first time. Ursolic acid shows the strongest activity *in vitro* with the CH₅₀ of 0.014 mg/mL.

Key words: leaves of *Vaccinium bracteatum*; oleanolic acid; ursolic acid; caffeic acid; isoorientin; luteolin; anti-complementary activity

收稿日期: 2013-11-16

基金项目: 江苏省优势学科项目资助(PAPD)

作者简介: 褚纯隽(1989—), 女, 江苏苏州人, 在读硕士, 研究方向为天然药物化学。Tel: 13656248247 E-mail: chuchunjun.0128@aliyun.com

*通信作者 张 健 Tel: (0512)65882090 E-mail: jianzhang@suda.edu.cn

陈道峰 Tel: (021)51980135 E-mail: dfchen@shmu.edu.cn

乌饭树 *Vaccinium bracteatum* Thunb. 是杜鹃花科 (Ericaceae) 越桔属 *Vaccinium* L. 植物, 又名南烛、男续、染椒、沙莲子和米饭花等, 其根、叶、果实均可入药, 始载于宋《开宝本草》, 曰: “枝叶, 味苦平, 无毒, 止泻, 除睡, 强筋益气力, 久服轻身, 长年令人不饥, 变白去老, 其子为南烛子, 可强筋骨、益气力、固精驻颜、明目止泄、乌须发。” 时至今日, 我国江南一带民间仍喜食用其嫩叶浸渍糯米煮成的乌饭, 乌黑亮丽, 并具有龙眼香气, 能刺激食欲, 有健脾益肾之功。国内学者对乌饭树叶的化学成分进行了研究, 其主要成分为黄酮和三萜类^[1-3], 但尚未见关于乌饭树叶抗补体活性的研究, 结合本课题组前期研究方法^[4], 深入研究其抗补体活性成分, 并为进一步开发利用该药材奠定基础。本实验从乌饭树叶中分离得到 28 个化合物, 分别鉴定为三十五烷 (pentatriacontane, **1**)、三十一烷 (hentriacontane, **2**)、赤杨酮 (glutinone, **3**)、木栓酮 (friedelin, **4**)、表木栓醇 (epifriedelanol, **5**)、羽扇豆醇 (lupeol, **6**)、齐墩果酸 (oleanolic acid, **7**)、熊果酸 (ursolic acid, **8**)、东莨菪素 (scopoletin, **9**)、反式对羟基桂皮酸 (*trans-p*-hydroxycinnamic acid, **10**)、柯伊利素 (chrysoeriol, **11**)、芹菜素 (apigenin, **12**)、山柰酚 (kaempferol, **13**)、山楂酸 (maslinic acid, **14**)、科罗索酸 (corosolic acid, **15**)、蔷薇酸 (euscaphic acid, **16**)、2 α , 3 α -二羟基熊果酸 (2 α , 3 α -dihydroxyurs-12-en-oic acid, **17**)、19 α -羟基熊果酸 (19 α -hydroxyl-oleanolic acid, **18**)、咖啡酸 (caffeic acid, **19**)、异荭草苷 (isoorientin, **20**)、荭草苷 (orientin, **21**)、牡荆苷 (vitexin, **22**)、异牡荆苷 (isovitexin, **23**)、槲皮素-3-*O*- α -L-鼠李糖苷 (quercetin-3-*O*- α -L-rhamnoside, **24**)、异槲皮苷 (isoquercitrin, **25**)、柯伊利素-7-*O*- β -D-葡萄糖苷 (chrysoeriol-7-*O*- β -D-glucopyranoside, **26**)、槲皮素 (quercetin, **27**)、木犀草素 (luteolin, **28**)。化合物 **1**、**3**、**6**、**14**~**18**、**23**、**25** 为首次从该植物中分离得到。对其中 25 个化合物进行抗补体活性测试, 结果表明化合物 **5**、**7**、**8**、**11**~**13**、**15**、**18**~**20**、**23**~**25**、**27**、**28** 对经典途径的补体激活具有不同程度的抑制作用, 其中熊果酸的抑制作用最强, 50%抑制溶血浓度 (CH₅₀) 为 0.014 mg/mL。

1 仪器与材料

Shimadzu UV-2600PC型紫外-可见分光光度仪 (日本Shimadzu公司); Nicolet Impact 410 型红外

光谱仪 (美国Nicolet 公司); Bruker ACF-300/400/500 型核磁共振仪 (瑞士Bruker公司); 制备用色谱仪 (北京慧德易科技有限责任公司) 包括慧德易QuikSep高压泵, 慧德易QuikSep检测器; 色谱柱为YMC (250 mm×20 mm, 5 μ m)。Sephadex LH-20 为GE Healthcare产品, Amberchrom CG161M 为ROHMHAAS型。薄层色谱和柱色谱硅胶均为青岛海洋化工厂产品, 高效薄层色谱板为烟台市化学工业研究所烟台化工科技开发实验厂产品, 所用试剂均为分析纯。

药材购自安徽省亳州市药材市场, 经苏州大学药学院陆叶博士鉴定为乌饭树 *Vaccinium bracteatum* Thunb. 的叶。

豚鼠 (200~250 g), 雌雄不限, 复旦大学实验动物部提供, 合格证号 SCXK (沪) 2011-0622。绵羊红细胞 (SRBC) 和溶血素由复旦大学药理教研室章蕴毅副教授提供。

2 方法

2.1 提取与分离

乌饭树干叶 9 kg, 以 70%乙醇回流提取 2 次, 每次 2 h, 合并提取液, 浓缩得到总浸膏, 溶于水后, 依次用石油醚、三氯甲烷、正丁醇萃取, 得石油醚部位 (150 g)、三氯甲烷部位 (100 g)、正丁醇部位 (210 g) 和石油醚部位 (150 g), 经减压硅胶柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯 (100:1→1:1) 梯度洗脱得到 4 个部分 (Fr. 1~4)。Fr. 1 以石油醚-醋酸乙酯 (50:1) 结晶, 得到化合物 **1** (20 mg), 母液回收后经硅胶柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯 (50:1) 进行洗脱, 三氯甲烷结晶得到化合物 **2** (50 mg)。Fr. 2 经硅胶柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯 (25:1) 进行洗脱, 三氯甲烷结晶得到化合物 **3** (100 mg)、**4** (280 mg)。Fr. 3 经硅胶柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯 (15:1) 进行洗脱, 得到化合物 **5** (300 mg)、**6** (350 mg)。

三氯甲烷部位 (100 g) 经减压硅胶柱色谱, 以三氯甲烷-甲醇 (100:1→1:1) 梯度洗脱, 得到 5 个部分 (Fr. 1~5)。Fr. 1 经反相制备液相, 以 85% 甲醇作为流动相, 体积流量 5 mL/min, 进样量 200 μ L, 柱温为 25 $^{\circ}$ C, 检测波长 210 nm, 制备得到化合物 **7** (60 mg, $t=23.4$ min)、**8** (80 mg, $t=25.1$ min)。Fr. 2 经 Amberchrom CG161M 树脂柱, 以水及 30%、60%甲醇梯度洗脱, 收集 60%甲醇洗脱流分, 再经甲醇结晶得到化合物 **9** (50 mg)。Fr. 3 经 AB-8 树脂柱, 以 30%、60%、90%乙醇梯度洗脱, 得到 Fr.

3-1 (30%乙醇洗脱流分)、Fr. 3-2 (60%乙醇洗脱流分)、Fr. 3-3 (90%乙醇洗脱流分); Fr. 3-1 经硅胶柱色谱, 以石油醚-丙酮 (20:1→1:1) 梯度洗脱, 得到化合物 **10** (35 mg); Fr. 3-2 经 Sephadex LH-20 柱色谱, 甲醇洗脱得到化合物 **11** (80 mg)、**12** (30 mg)、**13** (15 mg)。Fr. 5 经硅胶柱色谱, 以三氯甲烷-甲醇 (10:1→1:1) 梯度洗脱, 得到3个部分 Fr. 5-1~5-3; Fr. 5-1 经反相制备液相, 以 80%甲醇作为流动相, 体积流量 5 mL/min, 进样量 200 μ L, 柱温为 25 $^{\circ}$ C, 检测波长 210 nm, 制备得到化合物 **14** (50 mg, $t=19.5$ min)、**15** (70 mg, $t=21.2$ min); Fr. 5-2 经反相制备液相, 以 80%甲醇作为流动相, 体积流量 5 mL/min, 进样量 200 μ L, 柱温为 25 $^{\circ}$ C, 检测波长 210 nm, 制备得到化合物 **16** (10 mg, $t=16.4$ min)、**17** (15 mg, $t=17.6$ min)、**18** (30 mg, $t=18.9$ min)。

正丁醇部位 (210 g) 经 AB-8 树脂柱, 以水及 30%、50%、70%乙醇梯度洗脱, 得到 Fr. 1 (30%乙醇洗脱流分)、Fr. 2 (50%乙醇洗脱流分)、Fr. 3 (70%乙醇洗脱流分)。Fr. 1 经 Sephadex LH-20 柱色谱, 甲醇-水 (2:1) 洗脱得到 3 个部分 Fr. 1-1~1-3; Fr. 1-1 经 Amberchrom CG161M 树脂柱, 以水及 30%、60%、90%甲醇梯度洗脱, 从 30%甲醇洗脱流分, 得到化合物 **19** (10 mg); Fr. 1-2 经 Sephadex LH-20 柱色谱, 甲醇-水 (2:1) 洗脱, 得到化合物 **20** (110 mg)、**21** (30 mg); Fr. 1-3 得到化合物 **22** (85 mg); Fr. 2 经 100~200 目聚酰胺柱, 以水及 30%、60%乙醇梯度洗脱, 得到 Fr. 2-1 (30%乙醇洗脱流分)、Fr. 2-2 (60%乙醇洗脱流分); Fr. 2-1 经 Sephadex LH-20 柱色谱, 甲醇-水 (2:1) 洗脱, 得到化合物 **23** (25 mg); Fr. 2-2 经 Sephadex LH-20 柱色谱, 甲醇-水 (4:1) 洗脱, 得到化合物 **24** (25 mg)、**25** (20 mg)、**26** (75 mg); Fr. 3 经 100~200 目聚酰胺柱, 以水及 50%、70%乙醇梯度洗脱, 70%乙醇洗脱流分经 Sephadex LH-20 柱色谱, 甲醇洗脱, 得到化合物 **27** (150 mg)、**28** (50 mg)。

2.2 补体经典途径的溶血活性 (CH_{50}) 测定^[4]

2.2.1 溶液配制 巴比妥缓冲液 (BBS), 包含 0.5 mol/L Mg^{2+} 和 0.15 mol/L Ca^{2+} 。按实验需要用巴比妥缓冲液配制成 1:1 000 溶液, 作为溶血素。

2.2.2 补体的效价测定 取一定量豚鼠血清 (补体) 配成 1:10 溶液, 并对倍稀释成 1:20、1:40、1:80、1:160。取溶血素、各浓度补体及 2% SRBC 各 0.1 mL 溶于 0.3 mL BBS 中, 混匀, 37 $^{\circ}$ C 水浴温

育 30 min, 离心后取上清液在 405 nm 处测定吸光度 (A) 值。以三蒸水溶血管的 A 值作为全溶血标准, 选择达到相似 A 值的最低补体溶度作为正常溶血所需的临界补体溶度。

2.2.3 药物经典途径抗补体活性测定 取临界浓度的补体分别与不同浓度的供试品混匀, 加入适量的 BBS、溶血素和 2% SRBC。37 $^{\circ}$ C 水浴温育 30 min, 离心后取上清液在 405 nm 处测定 A 值。实验同时设置对照组和全溶血组。以供试品浓度作为 X 轴, 以供试品组扣除对照组 A 值计算溶血抑制率作为 Y 轴作图, 计算 CH_{50} 值。

3 结果

3.1 结构鉴定

化合物 **1**: 白色结晶 (石油醚-醋酸乙酯); IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 2 967, 2 915, 2 857 为 ν_{CH_3} , 1 380 为 δ_{CH_3} , 720 为 δ_{CH_2} 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 0.88 (6H, t, $J=6.3$ Hz, $2\times\text{CH}_3$), δ 1.25 (66H, brs, $33\times\text{CH}_2$)。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 **1** 为三十五烷。

化合物 **2**: 白色结晶 (三氯甲烷); IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 2 962, 2 916, 2 848 为 ν_{CH_3} , 1 382 为 δ_{CH_3} , 720 为 δ_{CH_2} ; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 0.88 (6H, t, $J=6.7$ Hz, $2\times\text{CH}_3$), δ 1.26 (58H, brs, $29\times\text{CH}_2$)。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **2** 为三十一烷。

化合物 **3**: 无色针晶 (三氯甲烷)。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : 1.23 (3H, s, H-23), 1.24 (3H, s, H-24), 0.82 (3H, s, H-25), 1.10 (3H, s, H-26), 1.03 (3H, s, H-27), 1.17 (3H, s, H-28), 0.96 (3H, s, H-29), 0.99 (3H, s, H-30), 5.69 (1H, m, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ : 21.7 (C-1), 38.2 (C-2), 215.6 (C-3), 50.2 (C-4), 142.5 (C-5), 121.5 (C-6), 23.7 (C-7), 47.2 (C-8), 35.2 (C-9), 50.7 (C-10), 34.2 (C-11), 30.5 (C-12), 39.5 (C-13), 38.0 (C-14), 32.1 (C-15), 36.1 (C-16), 30.2 (C-17), 43.2 (C-18), 35.1 (C-19), 28.4 (C-20), 33.2 (C-21), 39.0 (C-22), 24.5 (C-23), 28.7 (C-24), 15.8 (C-25), 19.5 (C-26), 18.5 (C-27), 32.1 (C-28), 34.7 (C-29), 32.5 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **3** 为赤杨酮。

化合物 **4**: 无色针晶 (三氯甲烷)。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 0.88 (3H, d, $J=6.2$ Hz, H-23), 0.72 (3H, s, H-24), 0.86 (3H, s, H-25), 1.00 (3H, s, H-26), 1.05 (3H, s, H-27), 1.18 (3H, s, H-28), 1.00 (3H, s, H-29), 0.95 (3H, s, H-30); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz,

CDCl_3) δ : 22.4 (C-1), 41.6 (C-2), 213.3 (C-3), 58.3 (C-4), 42.3 (C-5), 41.4 (C-6), 18.2 (C-7), 53.2 (C-8), 37.5 (C-9), 59.6 (C-10), 35.7 (C-11), 30.6 (C-12), 39.8 (C-13), 38.4 (C-14), 32.5 (C-15), 36.1 (C-16), 30.1 (C-17), 42.9 (C-18), 35.4 (C-19), 28.3 (C-20), 32.9 (C-21), 39.4 (C-22), 7.0 (C-23), 14.8 (C-24), 18.3 (C-25), 20.4 (C-26), 18.8 (C-27), 31.9 (C-28), 32.2 (C-29), 35.2 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **4** 为木栓酮。

化合物 **5**: 白色粉末。¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 0.94 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-23), 0.87 (3H, s, H-24), 0.93 (3H, s, H-25), 0.97 (3H, s, H-26), 1.00 (3H, s, H-27), 1.18 (3H, s, H-28), 0.99 (3H, s, H-29), 0.96 (3H, s, H-30), 3.73 (1H, brs, H-3); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 16.0 (C-1), 32.3 (C-2), 72.9 (C-3), 49.2 (C-4), 37.1 (C-5), 41.9 (C-6), 17.6 (C-7), 53.3 (C-8), 38.3 (C-9), 61.5 (C-10), 35.5 (C-11), 30.7 (C-12), 38.0 (C-13), 39. (C-14), 32.8 (C-15), 35.9 (C-16), 30.6 (C-17), 42. (C-18), 35.0 (C-19), 28.3 (C-20), 35.2 (C-21), 39.4 (C-22), 11.5 (C-23), 16.5 (C-24), 18.5 (C-25), 18.9 (C-26), 20.2 (C-27), 31.8 (C-28), 35.7 (C-29), 32.3 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **5** 为表木栓醇。

化合物 **6**: 白色粉末。¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 0.76 (3H, s, H-23), 0.79 (3H, s, H-24), 0.83 (3H, s, H-25), 0.94 (3H, s, H-26), 0.98 (3H, s, H-27), 1.03 (3H, s, H-28), 1.68 (3H, s, H-30), 2.39 (1H, m, H-19), 3.18 (1H, dd, $J = 11.3, 5.0$ Hz, H-3), 4.56, 4.68 (2H, s, H-29); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 38.7 (C-1), 27.4 (C-2), 79.0 (C-3), 38.9 (C-4), 55.3 (C-5), 18.3 (C-6), 34.3 (C-7), 40.9 (C-8), 50.5 (C-9), 37.2 (C-10), 20.9 (C-11), 25.2 (C-12), 38.1 (C-13), 42.8 (C-14), 27.5 (C-15), 35.6 (C-16), 43.0 (C-17), 48.3 (C-18), 48.0 (C-19), 150.9 (C-20), 29.8 (C-21), 40.0 (C-22), 28.0 (C-23), 15.4 (C-24), 16.1 (C-25), 16.0 (C-26), 14.6 (C-27), 18.0 (C-28), 109.3 (C-29), 19.1 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **6** 为羽扇豆醇。

化合物 **7**: 白色粉末。¹H-NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 0.87 (3H, s, H-23), 0.67 (3H, s, H-24), 0.71 (3H, s, H-25), 0.87 (3H, s, H-26), 1.09 (3H, s, H-27), 0.85 (3H, s, H-29), 0.89 (3H, s, H-30), 4.30 (1H, brs, H-3), 5.15 (1H, brs, H-12); ¹³C-NMR (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 38.9 (C-1), 27.2 (C-2), 76.8 (C-3),

38.1 (C-4), 54.8 (C-5), 18.0 (C-6), 32.1 (C-7), 38.4 (C-8), 47.1 (C-9), 36.6 (C-10), 22.6 (C-11), 121.5 (C-12), 143.8 (C-13), 41.3 (C-14), 27.0 (C-15), 22.9 (C-16), 45.7 (C-17), 40.8 (C-18), 45.5 (C-19), 30.4 (C-20), 33.3 (C-21), 32.4 (C-22), 28.2 (C-23), 16.1 (C-24), 15.1 (C-25), 16.9 (C-26), 25.6 (C-27), 178.6 (C-28), 32.8 (C-29), 23.4 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **7** 为齐敦果酸。

化合物 **8**: 白色粉末。¹H-NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 0.89 (3H, s, H-23), 0.67 (3H, s, H-24), 0.74 (3H, s, H-25), 0.86 (3H, s, H-26), 1.04 (3H, s, H-27), 0.81 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, H-29), 0.90 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-30), 4.28 (1H, brs, H-3), 5.13 (1H, brs, H-12); ¹³C-NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 38.3 (C-1), 27.0 (C-2), 76.9 (C-3), 39.9 (C-4), 54.8 (C-5), 18.0 (C-6), 32.7 (C-7), 38.5 (C-8), 47.0 (C-9), 36.3 (C-10), 23.8 (C-11), 124.6 (C-12), 138.2 (C-13), 41.7 (C-14), 27.6 (C-15), 22.9 (C-16), 46.8 (C-17), 52.4 (C-18), 39.1 (C-19), 38.4 (C-20), 30.2 (C-21), 36.5 (C-22), 28.3 (C-23), 16.1 (C-24), 15.3 (C-25), 17.0 (C-26), 23.3 (C-27), 178.3 (C-28), 16.9 (C-29), 21.1 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **8** 为熊果酸。

化合物 **9**: 淡黄色针晶 (甲醇); IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 1 604, 1 575, 1 516 为苯环的 $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 吸收。¹H-NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 10.26 (1H, s, -OH), 6.20 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-3), 7.90 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-4), 7.22 (1H, s, H-5), 6.78 (1H, s, H-8), 3.82 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 160.9 (C-2), 109.8 (C-3), 144.8 (C-4), 112.0 (C-5), 145.4 (C-6), 150.5 (C-7), 103.0 (C-8), 149.7 (C-9), 110.8 (C-10), 56.2 (-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **9** 为东莨菪素。

化合物 **10**: 白色结晶 (甲醇); IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 300~2 500 为羧基吸收, 1 627 为环外双键吸收, 1 602, 1 512, 1 448 为苯环的 $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 。 ¹H-NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 7.53 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2, 6), 6.80 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3, 5), 7.54 (1H, d, $J = 16.1$ Hz, H-7), 6.30 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8); ¹³C-NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 125.3 (C-1), 130.2 (C-2), 115.8 (C-3), 159.6 (C-4), 115.8 (C-5), 130.2 (C-6), 144.3 (C-7), 115.4 (C-8), 168.1 (C-9)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **10** 为反式对羟基桂皮酸。

化合物 **11**: 黄色粉末。¹H-NMR (400 MHz,

DMSO- d_6) δ : 12.96 (1H, s, 5-OH), 10.84 (1H, s, 7-OH), 10.01 (1H, s, 4'-OH), 7.54 (1H, s, H-2'), 7.54 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-6'), 6.93 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-5'), 6.87 (1H, s, H-3), 6.50 (1H, s, H-8), 6.19 (1H, s, H-6), 3.87 (3H, s, 3'-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 163.7 (C-2), 103.7 (C-3), 181.8 (C-4), 157.4 (C-5), 98.8 (C-6), 164.1 (C-7), 94.1 (C-8), 161.5 (C-9), 103.3 (C-10), 120.4 (C-1'), 110.2 (C-2'), 150.7 (C-3'), 148.0 (C-4'), 115.8 (C-5'), 121.6 (C-6'), 56.0 (3'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **11** 为柯伊利素。

化合物 **12**: 淡黄色粉末。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.97 (1H, s, 5-OH), 7.92 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.78 (1H, s, H-3), 6.50 (1H, s, H-8), 6.21 (1H, s, H-6); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 164.2 (C-2), 103.0 (C-3), 181.8 (C-4), 161.6 (C-5), 99.1 (C-6), 164.0 (C-7), 94.1 (C-8), 157.5 (C-9), 103.9 (C-10), 121.4 (C-1'), 128.6 (C-2'), 116.1 (C-3'), 161.3 (C-4'), 116.1 (C-5'), 128.6 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **12** 为芹菜素。

化合物 **13**: 黄色针晶 (甲醇)。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.47 (1H, s, 5-OH), 10.83 (1H, s, 7-OH), 10.14 (1H, s, 4'-OH), 9.42 (1H, s, 3-OH), 8.05 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-3', 5'), 6.45 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 146.6 (C-2), 135.6 (C-3), 175.8 (C-4), 160.6 (C-5), 98.1 (C-6), 164.0 (C-7), 93.4 (C-8), 156.2 (C-9), 102.9 (C-10), 121.1 (C-1'), 129.4 (C-2'), 115.3 (C-3'), 159.1 (C-4'), 115.3 (C-5'), 129.4 (C-6')。以上数据与报道一致^[16], 故鉴定化合物 **13** 为山柰酚。

化合物 **14**: 白色粉末。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 1.08 (3H, s, H-23), 0.92 (3H, s, H-24), 0.82 (3H, s, H-25), 0.92 (3H, s, H-26), 0.92 (3H, s, H-27), 0.71 (3H, s, H-29), 0.75 (3H, s, H-30), 4.30 (1H, brs, H-2), 4.37 (1H, brs, H-3), 5.17 (1H, brs, H-12); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 45.6 (C-1), 67.1 (C-2), 82.2 (C-3), 38.9 (C-4), 54.7 (C-5), 18.5 (C-6), 33.3 (C-7), 46.8 (C-8), 47.0 (C-9), 37.6 (C-10), 23.3 (C-11), 121.4 (C-12), 143.8 (C-13), 41.3 (C-14), 27.1 (C-15), 22.5 (C-16), 45.4 (C-17), 23.3 (C-18), 40.7 (C-19), 30.3 (C-20), 33.3 (C-21), 32.2 (C-22), 28.7

(C-23), 16.2 (C-24), 16.8 (C-25), 17.1 (C-26), 25.6 (C-27), 178.4 (C-28), 32.8 (C-29), 22.9 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **14** 为山楂酸。

化合物 **15**: 白色粉末。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 1.07 (3H, s, H-23), 0.80 (3H, s, H-24), 0.91 (9H, s, H-25~27), 0.71 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, H-29), 0.71 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, H-30), 4.34 (1H, brs, H-2), 4.24 (1H, brs, H-3), 5.14 (1H, brs, H-12); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 46.8 (C-1), 67.1 (C-2), 82.2 (C-3), 37.5 (C-4), 54.7 (C-5), 18.0 (C-6), 32.6 (C-7), 41.3 (C-8), 47.0 (C-9), 37.5 (C-10), 22.9 (C-11), 124.4 (C-12), 138.2 (C-13), 41.7 (C-14), 27.5 (C-15), 23.8 (C-16), 46.9 (C-17), 52.3 (C-18), 38.4 (C-19), 38.5 (C-20), 30.2 (C-21), 36.3 (C-22), 28.8 (C-23), 17.1 (C-24), 16.4 (C-25), 16.8 (C-26), 23.2 (C-27), 178.3 (C-28), 21.1 (C-29), 17.1 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **15** 为科罗索酸。

化合物 **16**: 白色粉末。 ^1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 0.89 (3H, s, H-23), 0.69 (3H, s, H-24), 0.78 (3H, s, H-25), 0.89 (3H, s, H-26), 1.29 (3H, s, H-27), 1.08 (3H, s, H-29), 0.84 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-30), 3.98 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-3), 4.10 (1H, brs, H-2), 5.57 (1H, brs, H-12); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 44.0 (C-1), 64.6 (C-2), 77.9 (C-3), 37.8 (C-4), 48.5 (C-5), 17.7 (C-6), 32.6 (C-7), 41.3 (C-8), 46.8 (C-9), 41.3 (C-10), 23.1 (C-11), 126.8 (C-12), 138.6 (C-13), 46.5 (C-14), 27.9 (C-15), 25.9 (C-16), 47.6 (C-17), 53.1 (C-18), 71.6 (C-19), 41.5 (C-20), 26.4 (C-21), 37.9 (C-22), 28.8 (C-23), 21.9 (C-24), 16.2 (C-25), 16.6 (C-26), 24.0 (C-27), 178.8 (C-28), 25.1 (C-29), 16.0 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **16** 为蔷薇酸。

化合物 **17**: 白色粉末。 ^1H -NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 0.92 (3H, s, H-23), 0.79 (3H, s, H-24), 0.90 (3H, s, H-25), 0.74 (3H, s, H-26), 1.05 (3H, s, H-27), 0.82 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, H-29), 0.89 (3H, $J = 6.3$ Hz, H-30), 3.75 (1H, brs, H-3), 4.11 (1H, brs, H-2), 5.15 (1H, brs, H-12); ^{13}C -NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 41.1 (C-1), 64.7 (C-2), 77.8 (C-3), 37.9 (C-4), 47.6 (C-5), 17.6 (C-6), 32.6 (C-7), 37.9 (C-8), 46.9 (C-9), 37.8 (C-10), 23.7 (C-11), 124.5 (C-12), 138.2 (C-13), 40.1 (C-14), 27.4 (C-15), 22.9 (C-16), 46.8 (C-17), 52.3 (C-18), 38.8 (C-19), 38.4 (C-20),

30.2 (C-21), 36.3 (C-22), 28.9 (C-23), 23.3 (C-24), 16.2 (C-25), 17.0 (C-26), 21.9 (C-27), 178.3 (C-28), 16.9 (C-29), 21.1 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 **17** 为 2 α , 3 α -二羟基熊果酸。

化合物 **18**: 白色粉末。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 1.07 (3H, s, H-23), 0.70 (3H, s, H-24), 0.85 (3H, s, H-25), 0.68 (3H, s, H-26), 1.28 (3H, s, H-27), 0.89 (3H, s, H-29), 0.84 (3H, d, J = 6.9 Hz, H-30), 2.36 (1H, s, H-18), 4.30 (1H, brs, H-3), 5.16 (1H, brs, H-12); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 38.1 (C-1), 27.1 (C-2), 76.9 (C-3), 38.4 (C-5), 54.9 (C-5), 18.1 (C-6), 32.7 (C-7), 40.4 (C-8), 46.7 (C-9), 37.3 (C-10), 23.1 (C-11), 126.8 (C-12), 138.6 (C-13), 41.4 (C-14), 28.3 (C-15), 25.2 (C-16), 46.9 (C-17), 53.2 (C-18), 71.6 (C-19), 41.1 (C-20), 25.9 (C-21), 36.6 (C-22), 28.1 (C-23), 15.1 (C-24), 16.0 (C-25), 16.6 (C-26), 23.9 (C-27), 179.0 (C-28), 26.4 (C-29), 16.3 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[20], 故鉴定化合物 **18** 为 19 α -羟基熊果酸。

化合物 **19**: 淡黄色粉末; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 500, 2 500 提示有 -COOH, -OH, 1 500~1 600 为 -Ar 吸收。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.42 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-7), 6.17 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-8), 7.03 (1H, s, H-2), 6.76 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5), 6.97 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-6); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 125.9 (C-1), 114.8 (C-2), 145.7 (C-3), 148.3 (C-4), 115.3 (C-5), 121.3 (C-6), 144.7 (C-7), 115.9 (C-8), 168.0 (C-9)。以上数据与文献报道一致^[21], 故鉴定化合物 **19** 为咖啡酸。

化合物 **20**: 黄色粉末。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 13.58 (1H, s, 5-OH), 10.62 (1H, s, 7-OH), 9.47 (1H, s, 4'-OH), 9.92 (1H, s, 3'-OH), 6.68 (1H, s, H-3), 6.48 (1H, s, H-8), 7.43 (2H, m, H-2', 6'), 6.89 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5'), 4.57 (1H, d, J = 10.9 Hz, H-1''), 3.10~4.00 (6H, m, H-2''~6''); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 163.3 (C-2), 102.9 (C-3), 181.9 (C-4), 160.7 (C-5), 108.9 (C-6), 163.7 (C-7), 93.6 (C-8), 156.2 (C-9), 103.5 (C-10), 121.5 (C-1'), 113.4 (C-2'), 145.8 (C-3'), 149.8 (C-4'), 116.1 (C-5'), 119.1 (C-6'), 73.1 (C-1''), 70.7 (C-2''), 79.0 (C-3''), 70.2 (C-4''), 81.7 (C-5''), 61.6 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[22], 故鉴定化合物 **20** 为异荳蔻苷。

化合物 **21**: 黄色粉末。¹H-NMR (400 MHz,

DMSO-*d*₆) δ : 13.17 (1H, s, 5-OH), 10.56 (1H, s, 7-OH), 9.20 (1H, s, 4'-OH), 10.08 (1H, s, 3'-OH), 6.65 (1H, s, H-3), 6.26 (1H, s, H-6), 7.47 (2H, m, H-2', 6'), 6.86 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5'), 4.68 (1H, d, J = 10.9 Hz, H-1''), 3.11~4.03 (6H, m, H-2''~6''); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 164.1 (C-2), 102.4 (C-3), 182.0 (C-4), 160.5 (C-5), 98.1 (C-6), 162.5 (C-7), 104.5 (C-8), 156.0 (C-9), 104.1 (C-10), 122.0 (C-1'), 114.1 (C-2'), 145.8 (C-3'), 149.6 (C-4'), 115.7 (C-5'), 119.6 (C-6'), 73.4 (C-1''), 70.8 (C-2''), 78.7 (C-3''), 70.6 (C-4''), 81.5 (C-5''), 61.4 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[22], 故鉴定化合物 **21** 为荳蔻苷。

化合物 **22**: 黄色粉末。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 13.18 (1H, s, 5-OH), 8.03 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-2', 6'), 6.89 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-3', 5'), 6.79 (1H, s, H-3), 6.28 (1H, s, H-6), 4.68 (1H, d, J = 9.9 Hz, H-1''), 3.23~3.87 (6H, m, H-2''~6''); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 164.0 (C-2), 102.4 (C-3), 182.1 (C-4), 160.4 (C-5), 98.1 (C-6), 162.5 (C-7), 104.1 (C-8), 156.0 (C-9), 104.6 (C-10), 121.6 (C-1'), 129.0 (C-2', 6'), 115.8 (C-3', 5'), 161.1 (C-4'), 78.7 (C-1''), 73.4 (C-2''), 70.8 (C-3''), 70.6 (C-4''), 81.9 (C-5''), 61.3 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[22], 故鉴定化合物 **22** 为牡荊苷。

化合物 **23**: 黄色粉末。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 13.57 (1H, s, 5-OH), 7.93 (2H, d, J = 8.6 Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d, J = 8.6 Hz, H-3', 5'), 6.79 (1H, s, H-3), 6.52 (1H, s, H-8), 4.60 (1H, d, J = 9.8 Hz, H-1''), 3.11~4.03 (6H, m, H-2''~6''); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 163.6 (C-2), 102.9 (C-3), 182.0 (C-4), 156.3 (C-5), 108.9 (C-6), 163.4 (C-7), 93.7 (C-8), 161.3 (C-9), 103.5 (C-10), 121.2 (C-1'), 128.6 (C-2', 6'), 116.0 (C-3', 5'), 160.7 (C-4'), 79.0 (C-1''), 73.1 (C-2''), 70.7 (C-3''), 70.3 (C-4''), 81.7 (C-5''), 61.6 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[22], 故鉴定化合物 **23** 为异牡荊苷。

化合物 **24**: 黄色粉末。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.59 (1H, s, 5-OH), 7.34 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 7.26 (1H, dd, J = 8.4, 2.0 Hz, H-6'), 6.86 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 6.36 (1H, d, J = 8.3 Hz, H-8), 6.17 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.22 (1H, d, J = 1.1 Hz, H-1''), 0.78 (3H, d, J = 4.6 Hz, Rha-CH₃); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 157.0 (C-2), 134.6

(C-3), 178.1 (C-4), 161.7 (C-5), 99.4 (C-6), 165.3 (C-7), 94.3 (C-8), 157.8 (C-9), 104.4 (C-10), 121.7 (C-1'), 116.0 (C-2'), 145.6 (C-3'), 148.9 (C-4'), 116.1 (C-5'), 121.2 (C-6'), 102.2 (C-1''), 70.8 (C-2''), 71.1 (C-3''), 71.6 (C-4''), 70.6 (C-5''), 17.9 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[23], 故鉴定化合物 **24** 为槲皮素-3-*O*- α -*L*-鼠李糖苷。

化合物 **25**: 黄色粉末。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.64 (1H, s, 5-OH), 10.88 (1H, s, 7-OH), 9.75 (1H, s, 4'-OH), 9.18 (1H, s, 3'-OH), 7.67 (1H, dd, *J* = 2.0, 8.6 Hz, H-6'), 7.53 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2'), 6.82 (1H, d, *J* = 8.6 Hz, H-5'), 6.41 (1H, s, H-8), 6.21 (1H, s, H-6), 5.37 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, H-1''), 3.30~3.75 (6H, m, H-2''~6''); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 157.0 (C-2), 134.1 (C-3), 178.1 (C-4), 161.9 (C-5), 99.3 (C-6), 164.7 (C-7), 94.1 (C-8), 156.9 (C-9), 104.6 (C-10), 121.8 (C-1'), 115.8 (C-2'), 145.4 (C-3'), 149.1 (C-4'), 116.6 (C-5'), 122.7 (C-6'), 102.4 (C-1''), 73.8 (C-2''), 76.5 (C-3''), 71.9 (C-4''), 68.6 (C-5''), 60.8 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[24], 故鉴定化合物 **25** 为异槲皮苷。

化合物 **26**: 黄色粉末。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.96 (1H, s, 5-OH), 10.03 (1H, s, 4'-OH), 6.45 (1H, s, H-6), 6.87 (1H, s, H-8), 6.98 (1H, s, H-3), 7.58 (1H, s, H-2'), 6.94 (1H, d, *J* = 8.3 Hz, H-5'), 7.59 (1H, d, *J* = 8.9 Hz, H-6'), 3.89 (3H, s, 3'-OCH₃), 5.07 (1H, d, *J* = 7.0 Hz, H-1''); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 164.2 (C-2), 103.5 (C-3), 182.1 (C-4), 161.1 (C-5), 99.6 (C-6), 163.0 (C-7), 95.1 (C-8), 156.9 (C-9), 105.4 (C-10), 121.4 (C-1'), 110.3

(C-2'), 148.1 (C-3'), 150.9 (C-4'), 115.8 (C-5'), 120.6 (C-6'), 100.0 (C-1''), 73.2 (C-2''), 77.3 (C-3''), 69.6 (C-4''), 76.5 (C-5''), 60.6 (C-6''), 56.0 (-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[23], 故鉴定化合物 **26** 为柯伊利素-7-*O*- β -*D*-葡萄糖苷。

化合物 **27**: 黄色粉末。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.48 (1H, s, 5-OH), 7.67 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2'), 7.52 (1H, dd, *J* = 8.4, 2.0 Hz, H-6'), 6.87 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5'), 6.41 (1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-8), 6.19 (1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-6); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 146.8 (C-2), 135.7 (C-3), 175.8 (C-4), 160.7 (C-5), 98.2 (C-6), 163.9 (C-7), 93.3 (C-8), 156.1 (C-9), 103.0 (C-10), 121.9 (C-1'), 115.0 (C-2'), 145.0 (C-3'), 147.7 (C-4'), 115.6 (C-5'), 120.0 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[25], 故鉴定化合物 **27** 为槲皮素。

化合物 **28**: 黄色粉末。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.99 (1H, s, 5-OH), 7.44 (1H, dd, *J* = 8.0, 2.4 Hz, H-6'), 7.42 (1H, brs, H-2'), 6.90 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5'), 6.88 (1H, s, H-3), 6.46 (1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-8), 6.21 (1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-6); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 163.8 (C-2), 102.9 (C-3), 181.6 (C-4), 157.3 (C-5), 98.7 (C-6), 164.0 (C-7), 93.8 (C-8), 161.5 (C-9), 103.7 (C-10), 119.0 (C-1'), 113.3 (C-2'), 145.6 (C-3'), 149.6 (C-4'), 116.0 (C-5'), 121.5 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[26], 故鉴定化合物 **28** 为木犀草素。

3.2 化合物的抗补体活性

5 批次不同稀释倍数豚鼠血清 (补体) 加入溶血体系中, 评价其效价, 结果见表 1。在补体稀释浓度为 1:10~1:80 时, 溶血率接近 100%, 体系

表 1 25 个化合物的 CH₅₀
Table 1 CH₅₀ values of 25 compounds

化合物	CH ₅₀ / (mg·mL ⁻¹)	化合物	CH ₅₀ / (mg·mL ⁻¹)	化合物	CH ₅₀ / (mg·mL ⁻¹)
三十五烷	—	柯伊利素	0.800	牡荆苷	—
三十一烷	—	芹菜素	0.918	异牡荆苷	0.017
赤杨酮	—	山楂酸	0.063	槲皮素-3- <i>O</i> - α - <i>L</i> -鼠李糖苷	0.022
表木栓醇	0.630	科罗素酸	0.243	异槲皮苷	0.394
羽扇豆醇	—	蔷薇酸	—	柯伊利素-7- <i>O</i> - β - <i>D</i> -葡萄糖苷	—
齐墩果酸	0.138	19 α -羟基熊果酸	0.091	槲皮素	0.151
熊果酸	0.014	咖啡酸	0.041	木犀草素	0.054
东莨菪素	—	异荭草苷	1.145		
反式对羟基桂皮酸	—	荭草苷	—		

“—”表示无抑制溶活血性

“—” no inhibition on hemolysis activity

基本达到全溶血, 所以选择 1:80 稀释的豚鼠血清作为经典途径筛选实验中所使用的补体浓度, 将从乌饭树叶得到的 25 个化合物进行体外抗补体活性测试, 其中熊果酸的活性最强。

4 讨论

本研究进一步丰富了乌饭树叶的化学成分, 并对该植物中部分化合物进行抗补体活性测试, 结果发现部分乌苏烷和齐墩果烷型三萜具有抗补体活性, 羟基、甲基的位置及数量可能会影响其抗补体活性。荭草苷、牡荆苷没有抗补体活性, 而异荭草苷 $CH_{50}=1.145\text{ mg/mL}$ 、异牡荆苷 $CH_{50}=0.017\text{ mg/mL}$, 推测黄酮类化合物 C-8 位形成碳苷可能会失去抗补体活性; 根据槲皮素 $CH_{50}=0.151\text{ mg/mL}$ 、异槲皮苷 $CH_{50}=0.394\text{ mg/mL}$ 、槲皮素-3-O- α -L-鼠李糖苷 $CH_{50}=0.022\text{ mg/mL}$, 揭示槲皮素 C-3 位不同糖苷对其抗补体活性有重要影响, 槲皮素 C-3 位鼠李糖苷的抗补体活性强于其葡萄糖苷的活性, 其他化合物的构效关系有待进一步研究。

参考文献

- [1] 余清, 陈绍军, 庞杰. 乌饭树叶的脂溶性成分研究 [J]. 食品与机械, 2007(3): 171-174.
- [2] 徐源, 王立, 李柱, 等. 乌饭树叶及其果实研究进展 [J]. 食品工业科技, 2013, 33(20): 2087-2089.
- [3] 王立, 姚惠源, 陈正行. 乌饭树叶中黄酮类物质的分离、纯化及结构鉴定 [J]. 林业化学与工业, 2007, 27(3): 121-123.
- [4] 姚士, 徐乃玉, 褚纯隽, 等. 蓝萼香茶菜的抗补体活性成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2013, 38(2): 199-203.
- [5] 卢海啸, 李家洲, 莫花浓, 等. 红楝子枝叶化学成分研究 [J]. 中药材, 2009, 32(10): 1539-1543.
- [6] 高晓慧, 谢宁, 冯锋. 五层龙的化学成分研究 [J]. 中药材, 2008, 31(9): 1348-1351.
- [7] 周秋香, 李友宾, 蒋建勤. 青风藤三萜类的化学成分 [J]. 药学与临床研究, 2009, 17(1): 36-38.
- [8] 许明峰, 肾莲清, 王奎武. 雷丸化学成分的研究 [J]. 中草药, 2011, 42(2): 251-253.
- [9] 赵琴, 梁锐君, 张玉洁, 等. 余甘子根的化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(2): 133-136.
- [10] 卢汝梅, 谭新武, 廖彭莹, 等. 水龙化学成分的研究 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2010, 16(14): 99-101.
- [11] 李雯, 田新雁, 肖朝江, 等. 黄花香茶菜地下部分化学成分及生物活性研究 [J]. 中草药, 2013, 44(9): 1091-1095.
- [12] 赵丹丹, 李丹毅, 魏金霞, 等. 文冠果花化学成分的分离与鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2012, 22(7): 514-518.
- [13] 周慧燕, 李士敏. 竹叶化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2006, 41(9): 662-664.
- [14] 蔡小梅, 杨娟, 饶琼娟. 猪殃殃黄酮类成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2009, 44(19): 1475-1477.
- [15] 马俊利, 李金双. 金银忍冬叶的化学成分研究 [J]. 现代药物与临床, 2013, 28(4): 476-479.
- [16] Yang N Y, Duan J A, Shang E X, et al. Analysis of sesquiterpene lactones in *Eupatorium lindleyanum* by HPLC-PDA-ESI-MS/MS [J]. *Phytochem Anal*, 2010, 21(2): 144-149.
- [17] 陈龙胜, 吕杨, 许舒雯, 等. 山楂中三萜酸成分的研究 [J]. 时珍国医国药, 2008, 19(12): 2909-2910.
- [18] 王寒, 原忠. 地榆中三萜类成分的研究 [J]. 沈阳药科大学学报, 2009, 19(1): 52-54.
- [19] 张德莉, 李晓强, 李冲. 白花泡桐叶三萜类化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2011, 46(7): 504-506.
- [20] 褚良, 王立波, 张哲, 等. 藏药蕨麻的化学成分研究 [J]. 中国现代中药, 2008, 10(3): 10-12.
- [21] 赵晓宏, 陈迪华, 斯建勇, 等. 中药升麻酚酸类化学成分研究 [J]. 药学报, 2002, 37(7): 535-538.
- [22] 闫冲, 林励, 刘红菊, 等. 檀香叶黄酮类化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2011, 36(22): 3130-3133.
- [23] 张琳, 李宝国, 付红伟, 等. 乌饭树叶黄酮苷类成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2009, 44(23): 1773-1776.
- [24] 董建勇, 贾忠建. 赶山鞭中黄酮类化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2005, 40(12): 897-899.
- [25] 陈洁, 王瑞, 师彦平. 苍耳子的化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(13): 1717-1720.
- [26] 邵泽艳, 赵娜夏, 夏广萍, 等. 芫花醋酸乙酯部位的化学成分研究 [J]. 现代药物与临床, 2013, 28(3): 278-281.