青钱柳根中 2 个新的苯醌类化合物

任晨阳[1]，辛继文[1]，潘立卫[1]，李燕琴[1]，郑清方[1]，陶幸丹[1]，何超文[2]，李　俊[1*]

1. 药用资源化学与药物分子工程教育部重点实验室，广西药用资源化学与药物分子工程重点实验室，特色药用资源化学广西高校工程研究中心，广西师范大学化学与药学学院，广西 桂林　541004
2. 广西永福罗汉果科技小院/桂林实力科技有限公司，广西 桂林　541805

摘　要：目的　研究青钱柳 *Cyclocarya paliurus* 根的化学成分，并评价其体外抗肿瘤活性。**方法**　采用大孔树脂、硅胶、Sephadex LH-20、ODS 及半制备液相色谱等分离技术进行分离纯化；结合 HR-ESI-MS、NMR 等波谱技术和单晶 X 射线衍射技术鉴定化合物结构；通过 MTT 法评价所得化合物对肿瘤细胞增殖的抑制活性。**结果**　从青钱柳根的正丁醇部位分离得到 9 个化合物，分别鉴定为 2-(4-羟基-3,5-二甲氧基苄基)-3,5-二甲氧基-2,5-环己二烯-1,4-二酮（**1**）、4-[(5-羟基-1,4-二氧代-1,4-二氢萘-3-基)氨基]丁酸乙酯（**2**）、榕醛（**3**）、rel-(2α,3β)-7-*O*-methylcedrusin（**4**）、皮树脂醇（**5**）、丁香脂素（**6**）、rubusesquilin C_1（**7**）、(7*S*,8*S*)-3-methoxyl-3′-*O*-β-*D*-glucopyranosyl-4′:8,5′:7-diepoxyneolignan-4,9′-diol（**8**）和 (+)-lyoniresinol 3α-*O*-β-*D*-glucopyranoside（**9**）。这些化合物包括 2 个苯醌类化合物（**1** 和 **2**）和 7 个木脂素类化合物（**3**～**9**）。体外抗肿瘤活性表明，化合物 **1** 对 4T1 和 HepG2 细胞具有较好的抑制活性，化合物 **2** 对 MCF-7 细胞具有良好的抑制活性。**结论**　化合物 **1** 和 **2** 为新化合物，命名为青钱柳醌 A 和青钱柳醌 B。化合物 **3**、**4**、**7**～**9** 是首次从该植物中分离得到。化合物 **1** 和 **2** 表现出一定的抑制肿瘤作用。丰富了青钱柳的化学组成，为其药效物质基础及进一步开发利用提供了科学依据。

关键词：青钱柳属；青钱柳；苯醌；青钱柳醌 A；青钱柳醌 B；抗肿瘤活性

中图分类号：R284.1　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0253 - 2670(2026)21 - 8409 - 08

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2026.21.003

Two new benzoquinones from roots of *Cyclocarya paliurus*

REN Chenyang[1], XIN Jiwen[1], PAN Liwei[1], LI Yanqin[1], ZHENG Qingfang[1], TAO Xingdan[1], HE Chaowen[2], LI Jun[1]

1. Key Laboratory for Chemistry and Molecular Engineering of Medicinal Resources (Ministry of Education of China), Guangxi Key Laboratory of Chemistry and Molecular Engineering of Medicinal Resources, University Engineering Research Center for Chemistry of Characteristic Medicinal Resources (Guangxi), School of Chemistry and Pharmaceutical Science, Guangxi Normal University, Guilin 541004, China
2. Luohanguo Science and Technology Backyard of Guangxi Yongfu/Guilin Shili Science & Technology Co., Ltd., Guilin 541805, China

Abstract: Objective　To investigate the chemical constituents from the roots of *Cyclocarya paliurus*, and evaluate their antitumor activity *in vitro*. **Methods**　Various separation techniques, including macroporous resin, silica gel, Sephadex LH-20, and ODS column chromatography, as well as semi-preparative high-performance liquid chromatography, were employed to isolate and purify the constituents of *C. paliurus* roots. The structures of the isolates were identified by spectroscopic methods such as HR-ESI-MS and NMR, combined with single-crystal X-ray diffraction analysis. The MTT assay was employed to determine the inhibitory effects of the obtained compounds on the proliferation of four tumor cell lines. **Results**　Nine compounds were isolated and identified as cyclopaliquin A (**1**), cyclopaliquin B (**2**), ficusal (**3**), rel-(2α,3β)-7-*O*-methylcedrusin (**4**), (−)-medioresinol (**5**), (+)-syringaresinol (**6**), rubusesquilin C_1 (**7**), (7*S*,8*S*)-3-methoxyl-3′-*O*-β-*D*-glucopyrannosyl-4′:8,5′:7-diepoxyneolignan-4,9′-diol (**8**), and (+)-lyoniresinol 3α-*O*-β-*D*-glucopyranoside (**9**). Among the isolates, they are two benzoquinones (**1** and **2**) and seven lignans (**3**—**9**). *In vitro* antitumor assays indicated that compound **1** exhibited moderate inhibitory activity against 4T1 and HepG2 cells. Compound **2** displayed potent

收稿日期：2026-07-19

基金项目：国家自然科学基金项目（22567004）；广西科技计划项目资助（桂科 AD25069038）

作者简介：任晨阳（1999—），博士研究生，研究方向为天然药物化学。E-mail: rcy9910@stu.gxnu.edu.cn

***通信作者：**李　俊（1964—），博士生导师，教授，研究方向为天然药物化学。E-mail: lijun9593@gxnu.edu.cn

suppressive effects on MCF-7 cells. **Conclusion** Compounds **1** and **2** are two new benzoquinones, named cyclopaliquin A and cyclopaliquin B. Compounds **3**, **4**, **7**, **8** and **9** were isolated from *C. paliurus* for the first time. Compounds **1** and **2** exhibit certain tumor-inhibiting effects. This study enriches the chemical constituents of *C. paliurus* and provides a scientific basis for the pharmacodynamic material basis and further development and utilization.

Key words: *Cyclocarya* Iljinsk.; *Cyclocarya paliurus* (Batalin) Iljinskaja; benzoquinones; cyclopaliquin A; cyclopaliquin B; antitumor activity

青钱柳 *Cyclocarya paliurus* (Batalin) Iljinskaja 为胡桃科（Juglandaceae）青钱柳属 *Cyclocarya* Iljinsk.落叶乔木，属自然界较为罕见的单种属植物，广泛分布于中国广西、广东、江苏、贵州及云南等省（区）海拔 500～2 500 m 的山谷河岸或湿润森林中[1]。青钱柳因树形似柳、果实状如铜钱且呈青色而得名，亦被称为摇钱树、金钱柳或青钱李。其叶、皮、根均可入药，具有止痒、清热、消肿、止痛等功效[2, 3]。在民间，青钱柳叶常被制成茶叶饮用，因其味甘而称为“甜茶”。2013 年，青钱柳获中华人民共和国原卫生和计划生育委员会批准为新型食品原料，成为药食两用植物，可用于保健茶、饮料及酒类等食品的生产[4]。

自 20 世纪 70 年代以来，学者对青钱柳开展了大量研究。迄今已从中报道有机化合物 240 余种，包括三萜类、黄酮类、苯丙酸类、多糖类及其他类型化合物[5-7]。其中，达玛烷型三萜皂苷及其苷元含量最为丰富，是青钱柳叶的特征标志物及活性分子，具有降血糖、调血脂、抗炎、抗肿瘤等多种活性[8-11]。然而，尚未见从青钱柳中分离得到苯醌类化合物的报道。本研究从青钱柳根正丁醇萃取部位中分离得到 9 个化合物，分别鉴定为 2-(4-羟基-3,5-二甲氧基苄基)-3,5-二甲氧基-2,5-环己二烯-1,4-二酮（**1**）、4-[(5-羟基-1,4-二氧代-1,4-二氢萘-3-基)氨基]丁酸乙酯（**2**）、榕醛（ficusal，**3**）、rel-(2α,3β)-7-*O*-methylcedrusin（**4**）、皮树脂醇 [(−)-medioresinol，**5**]、丁香脂素 [(＋)-syringaresinol，**6**]、rubusesquilin C_1（**7**）、(7*S*,8*S*)-3-methoxyl-3′-*O*-β-*D*-glucopyrannosyl-4′:8,5′:7-diepoxyneolignan-4,9′-diol（**8**）、(+)-lyoniresinol 3α-*O*-β-*D*-glucopyranoside（**9**）。这些化合物包括 2 个苯醌类化合物（**1** 和 **2**），7 个木脂素类化合物（**3**～**9**），结构见图 1。化合物 **1**、**2** 为新化合物，命名为青钱柳醌 A 和青钱柳醌 B；化合物 **3**、**4**、**7**～**9** 为首次从该植物中分离得到，化合物 **1**

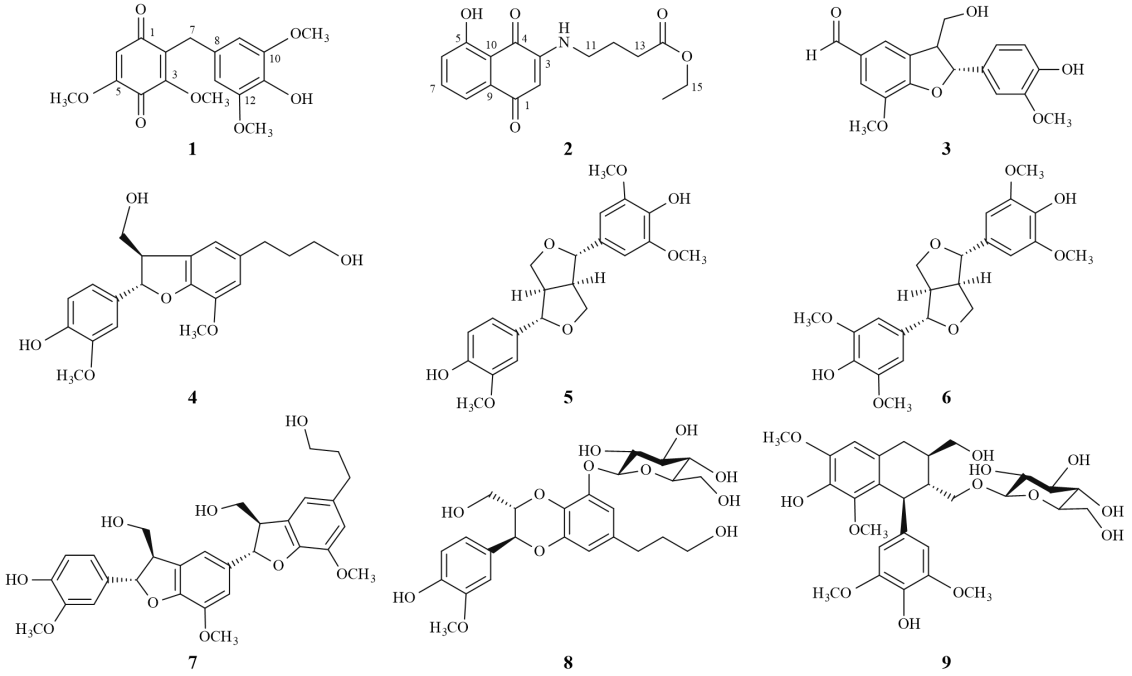


图 1　化合物 1～9 的结构

Fig. 1　Structures of compounds 1—9

的结构通过单晶 X 衍射进一步得到验证。抗肿瘤活性筛选发现，化合物 **1** 对小鼠乳腺癌 4T1 细胞、人肝癌 HepG2 细胞、人卵巢癌 A2780 细胞显示中等的抑制活性；化合物 **2** 对人乳腺癌 MCF-7 细胞、HepG2 细胞显示一定的抑制活性。研究结果可为青钱柳药效物质基础阐明及其进一步开发利用提供实验依据。

1 仪器与材料

1260 型半制备 HPLC（美国安捷伦科技有限公司）；2695 分析型 HPLC（美国沃特世公司）；安捷伦 6545 Q-TOF LC-MS（美国安捷伦科技有限公司）；AVANCE 600M NMR（瑞士布鲁克公司）；LC-3000 Semi-preparative HPLC（北京创新通恒科技有限公司）；N-1300V 旋转蒸发仪（日本东京理化器械株式会社）；KQ-600E 型超声波清洗仪（昆山市超声仪器有限公司）；Rigaku D/max 2500Pc 单晶衍射仪（日本理学株式会社）；JASCO P-2000 型旋光计(日本分光株式会社)；薄层色谱、柱色谱用硅胶（青岛海洋化工有限公司），葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20（瑞典通用电气医疗集团），RP-C_{18}（加拿大 silicycle 公司），MCI（日本三菱化学株式会社）。色谱纯乙腈和甲醇（美国赛默飞世尔科技公司），其余试剂均为 AR（成都市科隆化学品有限公司）。顺铂（cisplatin，安徽泽升科技股份有限责任公司，质量分数＞99%，批号 W610572）。

青钱柳于 2024 年 9 月采自广西百色，由广西中医药研究院黄云峰主任药师鉴为青钱柳 *C. paliurus* (Batal.) Iljinsk.的干燥根，植物标本（ID-202409252）存放于广西师范大学化学与药学学院药用资源化学与药物分子工程教育部重点实验室。

2 方法

2.1 提取与分离

干燥的青钱柳根（20 kg）用体积分数 75%乙醇浸泡，回流提取 3 次，每次 4 h，提取液减压浓缩，得浓缩粗浸膏（673.0 g）。将浸膏用水分散，依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇进行萃取，得到石油醚萃取物（97.4 g）、醋酸乙酯萃取物（151.7 g）、正丁醇萃取物（231.8 g）和水提取物（192.1 g）。

正丁醇萃取物（231.8 g）经 D101 大孔树脂柱色谱，用水-甲醇（70∶30、50∶50、30∶70、0∶100）作为流动相进行梯度洗脱，得到 4 个组分 Fr. A（46.2 g）、Fr. B（71.4 g）、Fr. C（75.4 g）、Fr. D（32.3 g）。

Fr. B（71.4 g）经 MCI 柱色谱，用水-甲醇（70∶30、60∶40、50∶50、40∶60、20∶80、0∶100）作为流动相进行梯度洗脱，得到 6 个组分 Fr. B.1～B.6。Fr. B.2（6.9 g）经 Sephadex LH-20 柱色谱，用甲醇洗脱，得到 Fr. B.2.1～B.2.7。Fr. B.2.2（349.0 mg）经半制备型 HPLC 进行制备纯化（乙腈-水 17∶83），得到化合物 **1**（t_R＝16.3 min，17.5 mg）、**2**（t_R＝23.2 min，26.8 mg）和 **3**（t_R＝33.9 min，12.2 mg）。Fr. B.2.4（326.5 mg）经半制备型 HPLC 进行制备纯化（乙腈-水 19∶81），得到化合物 **4**（t_R＝11.6 min，3.7 mg）、**5**（t_R＝17.4 min，8.9 mg）、**6**（t_R＝23.2 min，11.4 mg）和 **7**（t_R＝25.7 min，6.7 mg）。Fr. B.2.5（1.3 g）通过硅胶柱色谱进行分离，用二氯甲烷-甲醇（100∶0、97∶3、94∶6、90∶10、85∶15、70∶30）梯度洗脱，得到 6 个组分 Fr. B.2.5.1～B.2.6.6。Fr. B. 2.5.3（318.5 mg）经半制备型 HPLC 进行制备纯化（乙腈-水 14∶86），得到化合物 **8**（t_R＝15.6 min，10.2 mg）和 **9**（t_R＝19.4 min，15.0 mg）。

2.2 抗肿瘤活性筛选

采用 MTT 法评估了化合物对 4 种细胞株 4T1、MCF-7、HepG2 和 A2780 的细胞毒性[12-14]。4T1、A2780、HepG2 和 MCF-7 细胞用含 10%胎牛血清、1%青霉素-链霉素的高糖 DMEM 培养基，在 37 ℃、5% CO_2 的培养箱中培养。取处于对数生长期的细胞，将细胞以 6×10^3 个/孔的密度接种于 96 孔板，培养过夜。然后加入浓度为 2.5、5、10、15、20、25、30、35、40、50 μmol/L 相应化合物并培养 24 h。向细胞中加入 10 μL MTT，在培养箱中孵育 4 h，然后加入 DMSO 溶解形成的甲瓒结晶。使用酶标仪测定 570 nm 处的吸光度（A）[15]。所有实验均重复 3 次。根据 A 值计算细胞抑制率，利用 GraphPad Prism 10.1.2 软件拟合浓度-抑制率曲线，求得半数抑制浓度（median inhibition concentration，IC_{50}）。

$$抑制率=1-(A_{给药}-A_{空白})/(A_{对照}-A_{空白})$$

3 结果

3.1 结构鉴定

化合物 **1**：红棕色晶体（甲醇）；mp 192～194 ℃；$[\alpha]_D^{25}$ −9.3 (*c* 0.1, CH_3OH)。HR-ESI-MS *m*/*z* 335.112 9 $[M+H]^+$计算值为 $C_{17}H_{19}O_7^+$，335.113 1，结合分析 ^{1}H-NMR 和 ^{13}C-NMR 数据，可以推断化合物 **1** 的分子式为 $C_{17}H_{18}O_7$，不饱和度为 9。UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 206 (3.26), 284 (2.43)。IR 显示特征吸收峰：3 455 cm^{-1}（羟基）、1 683 cm^{-1}（羰基）、

1 602 cm^{-1}（烯基）和 1 112 cm^{-1}（甲氧基）。

化合物 **1** 的 ^{1}H-NMR 谱（表 1）数据显示其存在 2 个苯环上的氢质子信号δ_H 6.51 (2H, s, H-9, 13)，1 个烯烃氢质子信号δ_H 5.91 (1H, s, H-5)，4 个甲基氢信号 [δ_H 3.78 (3H, s, 5-OCH_3), 3.79 (6H, s, 10, 12-OCH_3) 和 3.97 (3H, s, 3-OCH_3)]，以及 1 个亚甲基的氢质子信号δ_H 3.64 (1H, s, H-7)。^{13}C-NMR（表 1）、HSQC 和 DEPT 谱数据显示化合物 **1** 有 17 个碳信号，包括 2 个羰基碳、4 个烯烃碳、6 个芳香碳、4 个甲氧基碳和 1 个亚甲基碳。综合以上数据分析，初步确定化合物 **1** 为苯醌类化合物。

在化合物 **1** 的 HMBC 谱（图 2）中，化学位移δ_H 3.97 (3-OCH_3) 的甲氧基氢信号与化学位移δ_C 155.7 (C-3) 的碳存在相关峰，表明该甲氧基连接在 C-3 上；化学位移δ_H 3.78 (5-OCH_3) 的甲氧基氢信号与化学位移δ_C 159.3 (C-5) 的碳存在相关峰，表明该甲氧基连接在 C-5 上；化学位移δ_H 3.79 (10, 12-OCH_3) 的甲氧基氢信号与化学位移δ_C 149.1 (C-10, 12) 的碳存在相关峰，表明这 2 个甲氧基分别连接在 C-10 和 C-12 上；化学位移δ_H 3.63 (H-7) 的亚甲基氢信号与化学位移δ_C 189.0 (C-1), 155.7 (C-3), 131.0 (C-8) 和 107.3 (C-9, 13) 的碳存在相关峰，表明 3,5-二甲氧-4-羟基苄基通过化学位移δ_C 29.6 (C-7) 的碳连接在苯醌片段的 C-2 上。

化合物 **1** 结构通过 X 射线单晶衍射得到了进一步的确定（图 3）。单晶数据如下：M = 366.35，a = 20.115 6(5) Å (1 Å = 0.1 nm)，b = 10.543 8(2) Å，c = 8.674 6(2) Å，α = 90°，β = 94.627(2)°，γ = 90°，V = 1 833.84(7) $Å^3$，T = 294.9(7) K，空间群 $P2_1/c$，Z = 4，μ (Cu Kα) = 0.887 mm^{-1}。共收集 12 361 个衍射

表 1　化合物 1 和 2 的 NMR 数据 (600/150 MHz, Methanol-d_4)

Table 1　NMR data of compounds 1 and 2 (600/150 MHz, Methanol-d_4)

碳位	1		碳位	2	
	δ_H	δ_C		δ_H	δ_C
1		189.0, C	1		187.1, C
2		132.7, C	2		150.7, C
3		155.7, C	3	5.72 (s)	100.7, CH
4		179.6, C	4		184.1, C
5		159.3, C	5	7.54 (d, J = 8.5 Hz)	119.3, CH
6	5.91 (s)	107.4, CH	6	7.66 (t, J = 8.5 Hz)	138.7, CH
7	3.64 (s)	29.6, CH_2	7	7.16 (d, J = 8.5 Hz)	123.3, CH
8		131.0, C	8		163.0, C
9	6.51 (s)	107.3, CH	9		115.4, C
10		149.1, C	10		135.1, C
11		135.0, C	11	3.31 (overlapped)	42.8, CH_2
12		149.1, C	12	1.97 (quint, J = 7.1 Hz)	24.1, CH_2
13	6.51 (s)	107.3, CH	13	2.45 (t, J = 7.1 Hz)	32.8, CH_2
3-OCH_3	3.97 (s)	61.4, CH_3	14		174.8, C
5-OCH_3	3.78 (s)	57.1, CH_3	15	4.14 (q, J = 7.1 Hz)	61.7, CH_2
10, 12-OCH_3	3.79 (s)	56.7, CH_3	16	1.25 (t, J = 7.1 Hz)	14.5, CH_3

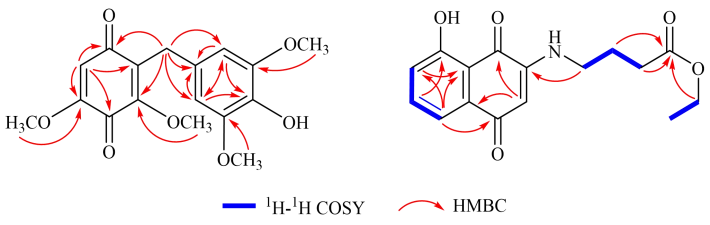


图 2　化合物 1 和 2 的关键 COSY 和 HMBC 相关

Fig. 2　Key ^{1}H–^{1}H COSY and HMBC correlations for compounds 1 and 2

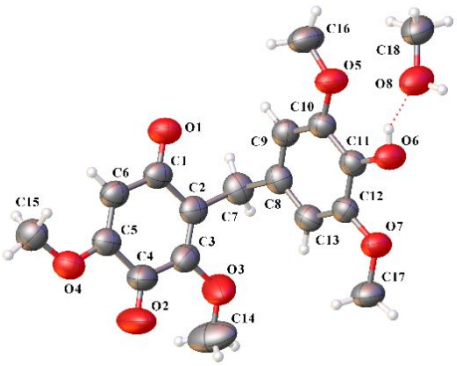


图 3　化合物 1 的单晶图

Fig. 3　X-ray single crystal diffraction pattern of compound 1

点，其中独立衍射点 3 343 个（R_{int} = 0.038 9，R_σ = 0.03 18）。最终 R_1 值为 0.070 8 [I＞2σ (I)]，wR_2 值为 0.209 3 [I＞2σ (I)]。基于全部数据的 R_1 = 0.077 6，wR_2 = 0.216 8。对 F^2 的拟合优度为 1.096。该数据已保存在英国剑桥晶体学数据中心（Cambridge Crystallographic Data Centre，CCDC），发表号为 2574325。综上，化合物 **1** 被鉴定为 2-(4-羟基-3,5-二甲氧基苄基)-3,5-二甲氧基-2,5-环己二烯-1,4-二酮。综合以上分析，确定了化合物 **1** 的结构，命名为青钱柳醌 A（图 1）。

化合物 **2**：橙色粉末，易溶于甲醇等。$[\alpha]_D^{25}$ −37.0 (*c* 0.1, CH_3OH)。HR-ESI-MS *m*/*z* 326.100 5 [M＋Na]$^+$，计算值为 $C_{16}H_{17}NO_5Na^+$，326.100 4，可知化合物 **2** 的分子式为 $C_{16}H_{17}NO_5$，不饱和度为 9。UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 197 (3.93), 239 (4.21), 254 (3.96), 317 (3.56)；IR 显示特征吸收峰：3 455 cm^{-1}（羟基）、1 736 cm^{-1}（羰基）和 1 632 cm^{-1}（烯基）。

^{1}H-NMR 谱（表 1）中，存在 1 个甲基氢信号 δ_H 1.25 (3H, t, *J* = 7.1 Hz, H-16)，4 个亚甲基氢信号 [δ_H 1.97 (2H, quint, *J* = 7.1 Hz, H-12), 2.45 (2H, t, *J* = 7.1 Hz, H-13), 3.31 (2H, t, *J* = 7.1 Hz, H-11) 和 4.14 (2H, q, *J* = 7.1 Hz, H-15)]，通过氢信号化学位移及偶合常数推断化学位移δ_H 7.66 (1H, t, *J* = 8.5 Hz, H-6), 7.54 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-5), 7.16 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-7) 是 1 个三取代苯环上的氢信号。

化合物 **2** 的 ^{13}C-NMR 和 HSQC 谱数据显示，其结构中有 16 个碳信号（表 1），结合 DEPT 谱图可知，δ_C 187.1 (C-1), 184.1 (C-4) 是环内羰基的特征碳信号，δ_C 174.8 (C-14) 为酯基碳信号，δ_C 150.7 (C-2), 100.7 (C-3) 为 2 个烯烃碳信号；δ_C 138.7 (C-6), 123.3 (C-7), 119.3 (C-5), 100.7 (C-3), 61.7 (C-15) 为次甲基碳信号；δ_C 42.8 (C-11), 32.8 (C-13), 24.1 (C-12) 为 3 个亚甲基碳信号；δ_C 14.5 (C-16) 为甲基碳信号。将化合物 **2** 的 ^{1}H-NMR、^{13}C-NMR 与参考文献比较，发现化合物 **2** 的数据与文献报道的 4-(5-hydroxy-1,4-dioxo-1,4-dihydronaphtha-len-3-ylamino)-butyric acid methyl ester[16]的数据十分相似，差异在 C-14 上的甲基酯变成了乙基酯。

在化合物 **2** 的 ^{1}H-^{1}H COSY 谱图中，存在 H-5/H-6/H-7 的氢信号相关、H-11/H-12/H-13 的氢信号相关和 H-15/H-16 的氢信号相关，分别推断得到片段-CHCHCH-、-$CH_2CH_2CH_2$-和-CH_2CH_3（图 2）。在化合物 **2** 的 HMBC 谱（图 2）中，化学位移δ_H 3.31 (2H, t, *J* = 7.1 Hz, H-11) 的氢与δ_C 150.7 的 C-2 相关，表明 C-11 通过 N 与 C-2 相连；化学位移δ_H 4.14 (2H, q, *J* = 7.1 Hz, H-15) 的氢与δ_C 174.8 (C-14) 的酯基碳信号相关，证实-CH_2CH_3 与酯基相连。通过以上分析，确定化合物 **2** 的结构为 4-[(5-羟基-1,4-二氧代-1,4-二氢萘-3-基)氨基]丁酸乙酯，命名为青钱柳醌 B（图 1）。

化合物 **3**：黄色油状物。^{1}H-NMR (600 MHz, Methanol-d_4) δ: 9.79 (1H, s, H-7′), 7.52 (1H, t, *J* = 1.2 Hz, H-6′), 7.45 (1H, d, *J* = 1.2 Hz, H-2′), 6.95 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-2), 6.83 (1H, dd, *J* = 8.4, 2.4 Hz, H-6), 6.79 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5), 5.66 (1H, d, *J* = 6.6 Hz, H-7), 3.93 (3H, s, 3′-OCH_3), 3.86 (2H, dd, *J* = 6.0, 1.8 Hz, H-9), 3.82 (3H, s, 3-OCH_3), 3.61 (1H, m, H-8)；^{13}C-NMR (150 MHz, Methanol-d_4) δ: 197.7 (C-7′), 155.6 (C-4′), 149.2 (C-3), 147.9 (C-4), 136.3 (C-3′), 133.8 (C-1), 132.7 (C-1′), 131.2 (C-5′), 122.3 (C-6′), 119.9 (C-6), 116.3 (C-5), 113.8 (C-2′), 110.6 (C-2), 90.6 (C-7), 64.4 (C-9), 56.7 (3′-OCH_3), 54.3 (C-8), 26.3 (3-OCH_3)。数据与文献报道基本一致[17]，故鉴定化合物 **3** 为榕醛。

化合物 **4**：白色粉末。^{1}H-NMR (400 MHz, Methanol-d_4) δ: 6.96 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-2′), 6.83 (1H, dd, *J* = 8.2, 1.8 Hz, H-6′), 6.77 (1H, d, *J* = 8.1 Hz, H-5′), 6.73 (2H, s, H-4, 6), 5.50 (1H, d, *J* = 6.3 Hz, H-2), 3.85 (3H, s, 7-OCH_3), 3.81 (3H, s, 3′-OCH_3), 3.77 (2H, m, H-3a,3′a), 3.57 (1H, t, *J* = 6.5 Hz, H-5c), 3.47 (1H, dt, *J* = 6.2, 6.3 Hz, H-3), 2.62 (1H, t, *J* = 7.7 Hz, H-5a), 1.82 (1H, tt, *J* = 6.5, 7.7 Hz, H-5b)；^{13}C-NMR (100 MHz, Methanol-d_4) δ: 149.7 (C-3′), 148.1 (C-4′), 148.9 (C-7a), 145.8 (C-7), 137.5 (C-5), 135.4 (C-1′),

130.5 (C-4a), 120.3 (C-6′), 118.5 (C-4), 116.7 (C-5′), 114.7 (C-6), 111.1 (C-2′), 89.6 (C-2), 65.6 (C-3a), 62.9 (C-5c), 57.3 (7-OCH_3), 57.0 (3′-OCH_3), 56.1 (C-2′), 36.5 (C-5b), 33.5 (C-5a)。数据与文献报道基本一致[18]，故鉴定化合物 **4** 为 rel-(2α,3β)-7-*O*-methylcedrusin。

化合物 **5**：无色油状物。^{1}H-NMR (600 MHz, Methanol-d_4) δ: 6.95 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-2), 6.81 (1H, dd, J = 8.1, 1.9 Hz, H-6), 6.77 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5), 6.65 (2H, s, H-2′, 6′), 4.71 (2H, d, J = 4.0 Hz, H-7, 7′), 4.24 (2H, m, H-9a, 9′a), 3.86 (2H, m, H-9b, 9′b), 3.85 (3H, s, 3-OCH_3), 3.84 (6H, s, 3′, 5′-OCH_3), 3.14 (2H, dt, J = 6.4, 3.6 Hz, H-8, 8′)；^{13}C-NMR (150 MHz, Methanol-d_4) δ: 149.3 (C-3′, 5′), 149.1 (C-3), 147.3 (C-4), 136.2 (C-4′), 133.8 (C-1), 133.1 (C-1′), 120.1 (C-6), 116.1 (C-5), 111.0 (C-2), 104.5 (C-2′, 6′), 87.7 (C-7′), 87.5 (C-7), 72.7 (C-9), 72.6 (C-9′), 56.8 (3′, 5′-OCH_3), 56.4 (3-OCH_3), 55.5 (C-8), 55.3 (C-8′)。以上数据与文献报道基本一致[19]，故鉴定化合物 **5** 为皮树脂醇。

化合物 **6**：黄色油状物。^{1}H-NMR (400 MHz, Methanol-d_4) δ: 6.65 (4H, s, H-2, 6, 2′, 6′), 4.71 (2H, d, J = 4.6 Hz, H-7, 7′), 4.26 (2H, dd, J = 9.1, 6.8 Hz, H-9a, 9′a), 3.87 (2H, dd, J = 9.2, 3.6 Hz, H-9b, 9′b), 3.84 (12H, s, 3, 5, 3′, 5′-OCH_3), 3.13 (2H, m, H-8, 8′)；^{13}C-NMR (100 MHz, Methanol-d_4) δ: 149.3 (C-3, 5, 3′, 5′), 136.1 (C-4, 4′), 133.1 (C-1, 1′), 104.4 (C-2, 6, 2′, 6′), 87.6 (C-7, 7′), 72.7 (C-9, 9′), 56.8 (3, 5, 3′, 5′-OCH_3), 55.5 (C-8, 8′)。数据与文献报道基本一致[19]，故鉴定化合物 **6** 为丁香脂素。

化合物 **7**：黄色油状物。^{1}H-NMR (600 MHz, Methanol-d_4) δ: 6.80 (1H, s, H-2), 6.73 (1H, m, H-5), 6.73 (1H, m, H-6), 5.02 (3H, d, J = 7.0 Hz, H-7), 3.11 (1H, m, H-8), 3.52 (1H, m, H-9a), 3.68 (1H, m, H-9b), 6.82 (1H, s, H-2′), 6.79 (1H, s, H-6′), 5.42 (3H, d, J = 7.0 Hz, H-7′), 3.23 (1H, m, H-8′), 3.64 (1H, m, H-9′a), 3.70 (1H, m, H-9′b), 6.52 (1H, m, H-2″), 6.65 (1H, s, H-6″), 2.57 (2H, m, H-7″), 1.73 (2H, m, H-8″), 3.40 (2H, m, H-9″), 3.79 (3H, s, 3-OCH_3), 3.77 (3H, s, H-3′-OCH_3), 3.77 (3H, s, 3″-OCH_3)；^{13}C-NMR (150 MHz, Methanol-d_4) δ: 134.5 (C-1), 110.6 (C-2), 149.1 (C-3), 147.5 (C-4), 115.8 (C-5), 117.9 (C-6), 89.2 (C-7), 81.8 (C-8), 62.2 (C-9), 136.8 (C-1′), 114.1 (C-2′), 147.5 (C-3′), 149.3 (C-4′), 129.8 (C-5′), 111.8 (C-6′), 89.3 (C-7′), 52.2 (C-8′), 64.8 (C-9′), 136.9 (C-1″), 111.8 (C-2″), 145.2 (C-3″), 149.1 (C-4″), 130.3 (C-5″), 120.2 (C-6″), 32.9 (C-7″), 35.8 (C-8″), 60.0 (C-9″), 55.6 (3-OCH_3), 55.5 (3′-OCH_3), 55.2 (3″-OCH_3)。以上数据与文献报道基本一致[20]，故鉴定化合物 **7** 为 rubusesquilin C_1。

化合物 **8**：白色无定型粉末。^{1}H-NMR (600 MHz, Methanol-d_4) δ: 7.00 (1H, d, J = 3.6 Hz, H-2), 6.89 (1H, dd, J = 7.8, 3.6 Hz, H-6), 6.84 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-5), 6.69 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2′), 6.50 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-6′), 4.83 (1H, d, J = 7.2 Hz, H-2″), 4.04 (1H, d, J = 7.2 Hz, H-7), 3.91 (1H, m, H-8), 3.88 (3H, s, 3-OCH_3), 3.71 (1H, m, H-6″b), 3.65 (1H, dd, J = 12.0, 4.2 Hz, H-9b), 3.56 (1H, t, J = 6.5 Hz, H-6″a), 3.56 (1H, t, J = 6.5 Hz, H-9′), 3.51 (1H, m, H-9a), 3.43 (1H, m, H-3″), 3.38 (1H, m, H-4″), 2.58 (1H, m, H-2″, 5″), 1.80 (1H, m, H-7′, 8′)；^{13}C-NMR (150 MHz, Methanol-d_4) δ: 149.4 (C-4), 148.5 (C-3), 147.5 (C-5′), 146.0 (C-3′), 135.9 (C-1′), 133.5 (C-4′), 129.6 (C-1), 121.7 (C-5), 116.4 (C-2), 112.3 (C-6), 112.0 (C-2′), 111.6 (C-6′), 103.5 (C-1″), 80.1 (C-8), 78.4 (C-7), 78.0 (C-5″), 77.9 (C-3″), 75.1 (C-2″), 71.6 (C-4″), 62.7 (C-6″), 62.3 (C-9), 62.0 (C-9′), 56.6 (3-OCH_3), 35.5 (C-8′), 32.8 (C-7′)。以上数据与文献报道基本一致[21]，故鉴定化合物 **8** 为 (7*S*, 8*S*)-3-methoxyl-3′-*O*-β-*D*-glucopyrannosyl-4′:8,5′:7-diepoxyneolignan-4,9′-diol。

化合物 **9**：淡黄色无定型粉末。^{1}H-NMR (600 MHz, Methanol-d_4) δ: 6.58 (1H, s, H-8), 6.43 (2H, s, H-2′, 6′), 4.42 (1H, d, J = 6.2 Hz, H-4), 4.28 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1″), 3.89 (1H, dd, J = 9.8, 5.5 Hz, H-3αa), 3.86 (3H, s, 7-OCH_3), 3.83 (1H, m, H-6″a), 3.75 (6H, s, 3′, 5′-OCH_3), 3.65 (2H, m, H-2αa, 6″b), 3.55 (1H, dd, J = 10.9, 6.6 Hz, H-2αb), 3.45 (1H, dd, J = 9.9, 4.0 Hz, H-3αb), 3.37 (1H, m, H-3″), 3.34 (3H, s, 5-OCH_3), 3.27(2H, m, H-4″, 5″), 3.23 (1H, m, H-2″), 2.72 (1H, dd, J = 15.2, 4.7 Hz, H-1a), 2.62(1H, dd, J = 15.1, 11.5 Hz, H-1b), 2.07 (1H, m, H-3), 1.71(1H, m, H-2)；^{13}C-NMR (150 MHz, Methanol-d_4) δ: 149.0 (C-3′), 149.0 (C-5′), 148.6 (C-7), 147.6 (C-5), 139.4 (C-4′), 138.9 (C-6), 134.4 (C-1′), 130.2 (C-9), 126.4 (C-10), 107.8 (C-8), 106.9 (C-2′), 106.9 (C-6′), 104.9 (C-1″), 78.2 (C-3″), 78.0 (C-5″), 75.2 (C-2″), 71.7 (C-4″), 71.4 (C-3α), 66.2 (C-2α), 63.8 (C-6″), 60.1 (5-OCH_3), 56.8 (3′, 5′-OCH_3), 56.6 (7-OCH_3), 46.7 (C-3), 42.8 (C-4), 40.6 (C-2), 33.9 (C-1)。以上数据

与文献报道基本一致[22]，故鉴定化合物 **9** 为 (+)-lyoniresinol 3α-*O*-β-*D*-glucopyranoside。

3.2 生物活性评价

采用 MTT 法，对分离鉴定化合物开展了抗肿瘤活性筛选，以顺铂（cisplatin，CDDP）作阳性对照，结果显示，化合物 **1** 对 4T1 细胞半数抑制浓度（median inhibition concentration，IC_{50}）值为（15.62±1.24）μmol/L，对 HepG2 细胞 IC_{50} 值为（12.58±0.84）μmol/L，对 A2780 细胞 IC_{50} 值为（25.21±1.52）μmol/L；化合物 **2** 对 MCF-7 细胞 IC_{50} 值为（17.47±1.27）μmol/L，对 HepG2 细胞 IC_{50} 值为（24.73±1.38）μmol/L，阳性对照药顺铂对 4T1、MCF-7、HepG2 和 A2780 这 4 种癌细胞的 IC_{50} 值为（8.62±0.81）μmol/L～（32.67±2.16）μmol/L；其余化合物在 50 μmol/L 浓度下没有对 4 种癌细胞系表现出抑制活性。

表 2 化合物对 4T1、MCF-7、HepG2 和 A2780 细胞的半数抑制浓度

Table 2 Inhibitory effects of compounds against 4T1, MCF-7, HepG2 and A2780 cells

化合物	IC_{50}/(μmol·L^{-1})			
	4T1	MCF-7	HepG2	A2780
1	15.62±1.24	–	12.58±0.84	25.21±1.52
2	–	17.47±1.27	24.73±1.38	–
顺铂	32.67±2.16	31.24±1.95	17.85±1.13	8.62±0.81

“–”当测试浓度为 50 μmol·L^{-1} 时，化合物未表现出抑制作用。

“–” When the test concentration was 50 μmol·L^{-1}, the compound did not exhibit any inhibitory effect.

4 讨论

本研究对青钱柳根乙醇提取物开展化学成分分离鉴定，共得到 9 个化合物（**1**～**9**），其中得到 2 个新的苯醌（**1** 和 **2**）以及 7 个已知的木脂素（**3**～**9**），化合物 **3**、**4**、**7**、**8**、**9** 均为该植物首次分离。体外抗肿瘤活性测试显示，化合物 **1** 对 2 种肿瘤细胞 4T1 和 HepG2 具有显著增殖抑制作用，对 A2780 细胞呈中等抑制活性；化合物 **2** 可强效抑制 MCF-7 细胞，对 HepG2 细胞表现中等抑制效果，提示化合物 **1** 和 **2** 具有一定的抗肿瘤作用。本研究首次从青钱柳中发现了苯醌类成分，并扩充了该植物木脂素的结构类型，初步证实青钱柳来源化合物具备抗肿瘤潜力，可为抗肿瘤先导化合物开发提供物质基础与实验依据。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

[1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 (第七十五卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1979: 19.

[2] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草 (第 9 卷) [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999: 370.

[3] 邹荣灿, 吴少锦, 张妮, 等. 青钱柳的分布、化学成分及药理作用研究进展 [J]. 中国药房, 2017, 28(31): 4449-4451.

[4] 国家卫生和计划生育委员会. 国家卫生计生委关于批准裸藻等 8 种新食品原料的公告 (2013 年第 10 号) [EB/OL]. (2013-10-30) [2026-07-15]. https://www.nhc.gov.cn/sps/c100088/201311/07d54bd927bd4035b1a7adc49383329c.shtml.

[5] Chen Z L, Jian Y Q, Wu Q, *et al*. *Cyclocarya paliurus* (Batalin) Iljinskaja: Botany, ethnopharmacology, phytochemistry and pharmacology [J]. *J Ethnopharmacol*, 2022, 285: 114912.

[6] Li C G, Deng S P, Liu W, *et al*. α-Glucosidase inhibitory and anti-inflammatory activities of dammarane triterpenoids from the leaves of *Cyclocarya paliurus* [J]. *Bioorg Chem*, 2021, 111: 104847.

[7] Liu W, Deng S P, Zhou D X, *et al*. 3, 4-Seco-dammarane triterpenoid saponins with anti-inflammatory activity isolated from the leaves of *Cyclocarya paliurus* [J]. *J Agric Food Chem*, 2020, 68(7): 2041-2053.

[8] Feng Z L, Fang Z J, Chen C, *et al*. Anti-hyperglycemic effects of refined fractions from *Cyclocarya paliurus* leaves on streptozotocin-induced diabetic mice [J]. *Molecules*, 2021, 26(22): 6886.

[9] 李俊, 梁晓琴, 常燕玲, 等. 青钱柳的化学成分及药理活性研究进展 [J]. 广西师范大学学报: 自然科学版, 2022, 40(5): 227-252.

[10] Chen Y J, Na L, Fan J L, *et al*. Seco-dammarane triterpenoids from the leaves of *Cyclocarya paliurus* [J]. *Phytochemistry*, 2018, 145: 85-92.

[11] Ye Z J, Sun H H, Chen Z H, *et al*. Four new prenylflavonol glycosides from the leaves of *Cyclocarya paliurus* [J]. *Nat Prod Res*, 2022, 36(3): 772-779.

[12] 王鹏, 陈娅, 彭兰淳, 等. 尖尾芋石油醚部位化学成分及其乳腺癌细胞毒活性研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2024, 36(1): 72-77.

[13] Sulikovska I, Djeliova V, Georgieva A, *et al*. *In vitro* and in silico assessment of the anticancer potential of ethyl acetate/water extract from the leaves of *Cotinus coggygria* scop. in HepG2 human hepatocarcinoma cells [J]. *Appl Sci*, 2026, 16(2): 740.

[14] Hajdú Z, Hohmann J, Forgo P, *et al*. Antiproliferative activity of *Artemisia asiatica* extract and its constituents on human tumor cell lines [J]. *Planta Med*, 2014, 80(18): 1692-1697.

[15] 胡雅丽, 刘青云, 汪汝渊. 香附中 2 个新的二苯醚类化合物 [J]. 中草药, 2026, 57(13): 4964-4968.

[16] Piao S J, Qi Y Q, Jin M, *et al*. Two new quinones and six additional metabolites with potential anti-inflammatory activities from the roots of *Juglans mandshurica* [J]. *Nat Prod Res*, 2022, 36(13): 3396-3403.

[17] 陈杨, 肖瑾, 蒋诗琴, 等. 基于 BV-2 小胶质细胞模型导向分离糙叶五加根的化学成分 [J]. 中草药, 2024, 55(8): 2533-2541.

[18] 周子率, 吴桂莹, 陈明, 等. 黄杨木茎枝化学成分及体外抗肝癌活性研究 [J]. 中草药, 2026, 57(11): 4103-4111.

[19] 王瑶, 张馨予, 廖佳慧, 等. 藏药黄帚橐吾化学成分研究 [J]. 中草药, 2026, 57(9): 3274-3280.

[20] Lu L W, Zhou L, Hou Z L, *et al*. Chiral-phase resolution of sesquilignans from raspberries (*Rubus idaeus* L.) and their neuroprotective effects [J]. *Fitoterapia*, 2020, 146: 104655.

[21] Zhong R J, Yuan H, Fu H Z, *et al*. Three new compounds from the leaves of *Liquidambar formosana* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2013, 15(12): 1249-1255.

[22] 王家平, 郭杰, 王伟伟, 等. 石菖蒲中 1 个新的新木脂素苷类化合物 [J]. 中国中药杂志, 2024, 49(16): 4460-4469.

[责任编辑　王文倩]