

(C-4^H), 106.3(C-10), 102.6(C-8), 60.9(6-OCH₃), 55.4(4-OCH₃), 36.5(C-CH₂N)。

4 Mannich 碱化合物的盐酸盐制备

将一定量的Mannich 碱化合物放入圆底烧瓶中,加入适量无水乙醇-无水乙醚(1:1),呈混浊状,再加入适量36%浓盐酸,溶液变澄清,室温搅拌24 h,有固体析出,滤过,用少量无水乙醇-无水乙醚(1:1)洗涤,干燥,得黄色固体产物。

4.1 8-(N-正丁基)-亚甲基氨基-5,7-二羟基-4',6-二甲氧基异黄酮盐酸盐的合成:取IV 79.80 mg (0.2 mmol),得盐 66.64 mg,收率为76.6%, mp > 300 °C。

4.2 8-(N-2-氯代苯基)-亚甲基氨基-5,7-二羟基-4',6-二甲氧基异黄酮盐酸盐的合成:取IX 45.3 mg (0.1 mmol),得盐 35.26 mg,收率为72.1%, mp > 300 °C。

5 结果与讨论

Mannich 反应条件温和,产品易纯化,产率较高,制备步骤简单。利用尼泊尔鸢尾异黄酮A环8-C位H的活性与脂肪伯、仲胺或芳香伯、仲胺与甲醛进行Mannich 反应,合成9个Mannich 碱衍生物;均未见文献报道。其结构经质谱、核磁共振谱等数据证实。在核磁谱图上,与尼泊尔鸢尾异黄酮比较,衍生物中 δ 4.0~4.5左右出现CH₂的单峰,这应归属为

Mannich 碱中与胺相连亚甲基峰,而尼泊尔鸢尾异黄酮中8-位氢 δ 6.55的峰消逝,C-8信号向低场移动,峰强度明显变弱,这些光谱数据均说明在A环8-C位上生成了Mannich 碱。

参考文献

- [1] Han Y O, Han M J, Park S H, et al. Protective effects of kakkalide from *Flos Puerariae* on ethanol-induced lethality and hepatic injury are dependent on its biotransformation by human intestinal microflora [J]. *J Pharm Sci*, 2003, 93 (3): 331-336.
- [2] Park K Y, Jung G O, Choi J, et al. Potent anti-tumorigenic and their anti-lipid peroxidative effect of kaikasaponin II and tectorigenin from the flower of *Pueraria thunbergiana* [J]. *Arch Pharm Res*, 2002, 25(3): 320-324.
- [3] 张雪玲. 葛花异黄酮成分结构修饰及晶体结构研究[D]. 西安: 陕西师范大学, 2006.
- [4] 尹俊亭, 仲英, 孙敬勇, 等. 葛花的研究进展[J]. *中草药*, 2005, 36(12): 1905-1906.
- [5] 李永福, 纪庆娥. 2-氨基异黄酮化合物的合成[J]. *药学学报*, 1987, 22(9): 655-661.
- [6] 纪庆娥, 朱慧卿, 肖文彬. 7-甲氧基-4'-羟基-3'-取代胺甲基异黄酮的合成及其生物活性的初步研究[J]. *中国医药工业杂志*, 1990, 21(9): 462-463.
- [7] 刘建中, 翁玲玲, 郑虎. 异黄酮哌嗪衍生物的合成[J]. *中国药物化学杂志*, 2000, 10(1): 46-48.
- [8] Edward M L, Stemerick D M, Sunkara P S. Chalcones: a new class of antimitotic agents [J]. *J Med Chem*, 1990, 33, 1948-1954.
- [9] 代永盛. 黄酮类化合物衍生物结构设计与合成[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2006.
- [10] 孙逸, 胡昌奇, 黄晓东, 等. 黄芩苷元的Mannich 反应[J]. *有机化学*, 2003, 23(1): 81-85.

香鳞毛蕨中木脂素类抗氧化活性成分的研究

张彦龙¹, 曾伟民¹, 王慧荣¹, 朱丽¹, 徐洪亮¹, 匡海学^{2*}

(1. 黑龙江大学生命科学学院, 黑龙江 哈尔滨 150080; 2. 黑龙江中医药大学药学院, 黑龙江 哈尔滨 150040)

摘要: 目的 研究香鳞毛蕨中木脂素类抗氧化活性成分。方法 利用AB-8大孔吸附树脂柱色谱、硅胶柱色谱、ODS柱色谱和HPLC技术进行提取分离及纯化,根据¹H-NMR、¹³C-NMR等波谱学技术进行结构鉴定,并采用比色法测定木脂素类单体化合物对脂性自由基DPPH的清除能力,进行抗氧化活性成分的筛选。结果 分离得到5个木脂素类化合物,分别为(7R,8S)-二氢脱氢二松柏基醇-9-O- α -L-鼠李糖苷[(7R,8S)-dihydrodehydrodiconiferyl alcohol-9-O- α -L-rhamnoside](I)、(7S,8R)-二氢脱氢二松柏基醇-9-O- β D-葡萄糖苷[(7S,8R)-dihydrodehydrodiconiferyl alcohol-9-O- β D-glucoside](II)、(+)-松脂酚-O- β D-葡萄糖吡喃糖苷[(+)-pinoresinol-O- β D-glucopyranoside](III)、(7S,8R)-二氢脱氢二松柏基醇-9-O- β D-葡萄糖苷[(7S,8R)-dihydrodehydrodiconiferyl alcohol-9-O- β D-glucoside](IV)、4,7,9,9'-四羟基-3,3'-二甲氧基-8-O-4'-新木脂素-9-O- β D-葡萄糖吡喃糖苷[4,7,9,9'-tetrahydroxy-3,3'-dimethoxy-8-O-4'-neolignan-9-O- β D-glucopyranoside](V)。结论 5个化合物均为首次从鳞毛蕨属植物中得到。抗氧化筛选结果表明,化合物II、IV具有较强的抗氧化活性。

关键词: 香鳞毛蕨; 木脂素; 抗氧化活性

中图分类号: R 284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2008)03-0343-04

* 收稿日期: 2007-10-17

基金项目: 黑龙江省自然科学基金资助项目(D2005-51); 哈尔滨市重点科技攻关项目(GJ2007GH003003)。

作者简介: 张彦龙(1966-),男,黑龙江省双城市人,副教授,硕士生导师,在站博士后,主要研究方向为天然药物化学。

香鳞毛蕨 *Dryopteris fragrans* (L.) Schott 为鳞毛蕨科鳞毛蕨属植物, 落叶多年生草本, 在我国分布广泛, 黑龙江、辽宁、吉林、内蒙古和河北地区均有分布。据北方民间验方记载, 香鳞毛蕨对关节炎和牛皮癣的治疗效果非常显著。香鳞毛蕨中含有氨基酸、蛋白质、糖及苷类、酚类、鞣质、有机酸、挥发油、黄酮等各类化学成分。香鳞毛蕨具有抑制真菌、抗肿瘤、治疗银屑病、抗免疫活性、治疗各种体癣等方面的药理作用^[1,2]。

笔者对香鳞毛蕨 30% 乙醇提取部分进行了研究, 共分离鉴定了 5 种木脂素类化学成分, 分别为 (7R, 8S)-二氢脱氢二松柏基醇-9'-O- α -L-鼠李糖苷 [(7R, 8S)-dihydrodehydrodiconiferyl alcohol-9'-O- α -L-rhamnoside] (I)、(7S, 8R)-二氢脱氢二松柏基醇-9'-O- β -D-葡萄糖苷 [(7S, 8R)-dihydrodehydrodiconiferyl alcohol-9'-O- β -D-glucoside] (II)、(+)-松脂酚-O- β -D-葡萄糖吡喃糖苷 [(+)-pinoresinol-O- β -D-glucopyranoside] (III)、(7S, 8R)-二氢脱氢二松柏基醇-9'-O- β -D-葡萄糖苷 [(7S, 8R)-dihydrodehydrodiconiferyl alcohol-9'-O- β -D-glucoside] (IV)、4, 7, 9, 9'-四羟基-3, 3'-二甲氧基-8-O-4'-新木脂素-9'-O- β -D-葡萄糖吡喃糖苷 [4, 7, 9, 9'-tetrahydroxy-3, 3'-dimethoxy-8-O-4'-neolignan-9'-O- β -D-glucopyranoside] (V)。其中化合物 II、IV 具有一定的抗氧化活性, 为进一步开发新药奠定了基础。

1 材料、仪器与样品

柱色谱用硅胶 (Silica Gel, 80~100 目, 200~300 目) 和薄层色谱用硅胶均为青岛海洋化工公司产品, Sephadex LH-20 和 ODS liquid chromatography (ODS-A) 均为日本 YMC CO. LTD 产品, AB-8 型大孔吸附树脂为天津南开大学化工厂产品。

Unitv-400 型超导核磁共振光谱仪, 2695-2996 型高效液相色谱仪, Delta-600-2487 型制备高效液相色谱仪, UV-22450 型紫外-可见分光光度计。

香鳞毛蕨采集于黑龙江省五大连池地区, 经东北林业大学植物学教授聂绍荃鉴定为鳞毛蕨科鳞毛蕨属植物香鳞毛蕨 *Dryopteris fragrans* (L.) Schott。

2 提取分离及抗氧化活性筛选

2.1 提取和分离: 香鳞毛蕨干燥粗粉 15 kg, 用 10 倍量水提取两次, 合并水提液, 滤过, 浓缩, 得到浓缩浸膏, 出膏率为 8.1%。将浸膏用水加热溶解至适当浓度, 用 AB-8 大孔吸附树脂柱, 依次分别用水、30%

乙醇溶液、60% 乙醇溶液和 95% 乙醇溶液洗脱。将其中 30% 乙醇洗脱物经硅胶柱以氯仿-甲醇 (9:1) 做流动相洗脱, 洗脱液回收溶剂, 再经 ODS 柱色谱分离和 HPLC 进行纯化, 得化合物 I~V。

2.2 结构鉴定

化合物 I: 白色无定形粉末 (甲醇), Molish 反应呈阳性。酸水解后糖部分经薄层色谱检识证明其仅含有鼠李糖。ESI-MS m/z : 505 $[M-H]^+$, 结合 1H -NMR、 ^{13}C -NMR 谱确定分子式为 $C_{26}H_{34}O_{10}$, 不饱和度为 10。 1H -NMR 显示 δ 7.02 (1H, d, $J=1.6$ Hz), 7.07 (1H, d, $J=8.4$ Hz), 6.91 (1H, dd, $J=8.4, 1.6$ Hz) 等处构成苯环的一个 AMX 系统信号, δ 6.71 (1H, br. s), 6.73 (1H, br. s) 处出现另一个苯环的 2 个质子信号, δ 5.55 (1H, d, $J=6.0$ Hz) 为一个氧代次甲基信号, δ 3.84 (1H, dd, $J=11.4, 5.4$ Hz), δ 3.75 (1H, dd, $J=11.4, 7.8$ Hz) 处为羟甲基上的 2 个质子信号; δ 2.62 (2H, t, $J=7.6$ Hz), 1.80 (2H, q), 3.56 (2H, t, $J=6.4$ Hz) 为丙醇基上的 3 个亚甲基的质子信号。除去两个苯环和 1 个鼠李糖外, 尚余 1 个不饱和度, 故推测可能为单环氧木脂素类化合物。此外, 归属于鼠李糖端基质子出现在 δ 5.33 (1H, d, $J=1.8$ Hz) 处, 根据其偶合常数以及在 ^{13}C -NMR 中其 C-5 信号的化学位移为 δ 70.8, 推断其苷键为 α 构型。 ^{13}C -NMR 谱中 δ 88.5 (CH)、55.7 (CH) 为苯并呋喃环上的 2 个碳信号, δ 101.4 (CH)、72.0 (CH)、72.2 (CH)、73.8 (CH)、70.8 (CH)、18.0 (CH₃) 为鼠李糖基的碳信号。其详细 1H -NMR、 ^{13}C -NMR 谱数据见表 1、2, 与文献报道的数据一致^[3], 鉴定化合物 I 为 (7R, 8S)-dihydrodehydrodiconiferyl alcohol-9'-O- α -L-rhamnoside。

化合物 II: 淡黄色无定形粉末 (甲醇), Molish 反应呈阳性。ESI-MS m/z : 545 $[M+Na]^+$ 。结合 1H -NMR、 ^{13}C -NMR 谱确定分子式为 $C_{26}H_{34}O_{11}$ 。 1H -NMR 谱 δ 6.89 (1H, d, $J=1.5$ Hz), 6.66 (1H, d, $J=8.3$ Hz), 6.69 (1H, dd, $J=8.3, 1.5$ Hz) 处为归属于 1, 3, 4-三取代苯环上的 AMX 系统中的 3 个质子信号, δ 6.64 (1H, s), 6.62 (1H, s) 处的四取代芳环上的 2 个质子信号。 δ 3.82 (3H, s), 3.85 (3H, s) 处可见两个甲氧基质子的信号。 δ 4.25 (1H, d, $J=7.6$ Hz) 处出现来源于葡萄糖端基质子的信号, 根据其偶合常数, 可知该糖为 β 构型。化合物 II 的 1H -NMR、 ^{13}C -NMR 谱数据见表 1、2, 与文献报道的数据一致^[4], 鉴定化合物 II 为 (7S, 8R)-dihydrodehydrodiconiferyl alcohol-9'-O- β -D-glucoside。

表1 化合物 I~ V 的¹H-NMR 化学位移(400 MHz, CD₃OD)
Table 1 ¹H-NMR Chemical shift of compounds I - V (400 MHz, CD₃OD)

位 置	I	II	III	IV	V
2	7.03(d, J = 1.6 Hz)	6.89(d, J = 1.5 Hz)	6.98(d, J = 2.0 Hz)	6.85(d, J = 1.6 Hz)	6.84(d, J = 1.5 Hz)
5	7.07(d, J = 8.4 Hz)	6.66(d, J = 8.3 Hz)	7.10(d, J = 8.0 Hz)	6.75(d, J = 8.0 Hz)	7.12(d, J = 8.4 Hz)
6	6.91(dd, J = 8.4, 1.6 Hz)	6.69(dd, J = 8.3, 1.5 Hz)	6.88(dd, J = 8.0, 2.0 Hz)	6.73(dd, J = 8.0, 1.6 Hz)	6.95(dd, J = 8.4, 1.5 Hz)
7	5.55(d, J = 6.0 Hz)	5.48(d, J = 6.4 Hz)	4.66(d, J = 4.0 Hz)	5.39(d, J = 6.4 Hz)	4.54(d, J = 8.0 Hz)
8	3.46(dd, J = 11.6, 5.4 Hz)	3.46(m)	3.10(m)	3.45(m)	4.25(m)
9	3.84(dd, J = 11.4, 5.4 Hz)	4.00(dd, J = 20.0, 1.2 Hz)	4.19(m)	3.72(dd, J = 11.2, 6.8 Hz)	3.67(m)
	3.75(dd, J = 11.4, 7.8 Hz)		3.81(m)		3.23(m)
2'	6.73(br. s)	6.62(s)	6.86(d, J = 1.6 Hz)	6.67(s)	6.84(d, J = 1.6 Hz)
5'			6.71(d, J = 8.0 Hz)		6.95(dd, J = 8.2, 1.6 Hz)
6'	6.71(br. s)	6.64(s)	6.79(dd, J = 8.0, 1.6 Hz)	6.65(s)	6.82(d, J = 8.2 Hz)
7'	2.62(t, J = 7.6 Hz)	2.52(t, J = 7.6 Hz)	4.17(d, J = 3.6 Hz)	2.58(t, J = 7.2 Hz)	2.55(t, J = 6.4 Hz)
8'	1.80(q)	1.90(m)	3.10(m)	1.81(m)	1.90(m)
9'	3.56(t, J = 6.4 Hz)	3.56(m); 3.21(m)	4.20(m); 3.81(m)	3.93(m); 3.55(m)	3.91(m); 3.67(m)
1''	5.31(d, J = 1.8 Hz)	4.25(d, J = 7.8 Hz)	4.83(d, J = 7.8 Hz)	4.15(d, J = 8.0 Hz)	4.62(d, J = 8.0 Hz)
2''	3.29(m)	4.20(m)	3.45(m)	3.17(m)	3.55(m)
3''	3.31(m)	3.28(m)	3.47(m)	3.32(m)	3.58(m)
4''	3.30(m)	3.27(m)	3.36(m)	3.27(m)	3.45(m)
5''	3.43(m)	3.30(m)	3.38(m)	3.29(m)	3.47(m)
6''	1.20(d, J = 6.4 Hz)	3.66(m); 3.63(m)	3.66(dd, J = 7.2, 5.2 Hz)	3.83(dd, J = 11.8, 2.6 Hz)	3.85(dd, J = 12.0, 6.5 Hz)
			3.81(dd, J = 7.2, 2.0 Hz)	3.66(dd, J = 11.8, 5.0 Hz)	3.66(dd, J = 12.0, 3.8 Hz)
3-OMe	3.81(s)	3.82(s)	3.81(s)	3.79(s)	3.84(s)
3'-OMe	3.83(s)	3.85(s)	3.82(s)	3.82(s)	3.85(s)

表2 化合物 I~ V 的¹³C-NMR 化学位移(400 MHz, CD₃OD)
Table 2 ¹³C-NMR Chemical shift of compounds I - V (400 MHz, CD₃OD)

碳位	I	II	III	IV	V	碳位	I	II	III	IV	V
1	138.8	136.9	137.2	136.8	134.7	5'	129.6	134.8	116.0	134.8	120.7
2	111.2	110.4	111.6	110.5	111.0	6'	117.9	118.0	119.8	118.1	121.8
3	152.1	149.1	147.4	149.1	149.0	7'	32.9	32.8	87.5	32.9	32.9
4	146.5	147.5	151.0	147.5	147.5	8'	35.8	35.8	55.3	33.0	33.0
5	119.6	116.1	118.0	116.1	120.2	9'	62.2	62.2	72.7	69.9	71.2
6	119.1	119.9	120.1	119.7	117.6	1''	101.4	104.2	102.9	104.5	102.9
7	88.5	89.2	87.1	89.0	85.0	2''	72.0	75.1	74.9	75.2	78.2
8	55.7	52.9	55.6	55.5	74.9	3''	72.2	78.1	78.2	78.2	77.8
9	65.1	72.3	72.7	65.0	62.5	4''	73.8	72.5	71.3	71.7	71.3
1'	137.1	129.8	133.2	129.9	125.1	5''	70.8	77.7	77.8	77.9	76.2
2'	114.1	114.1	110.9	119.2	116.0	6''	18.0	62.8	62.5	62.8	62.5
3'	145.2	145.2	147.4	145.2	147.5	3-OMe	56.7	56.7	56.7	56.8	56.7
4'	147.5	147.5	149.1	147.5	139.6	3'-OMe	56.4	56.4	56.4	56.4	56.4

化合物III: 白色粉末(甲醇), Molish 反应呈阳性。酸水解后, 糖部分经薄层色谱检识证明其仅含有D-葡萄糖。ESI-MS *m/z*: 519 [M - H]⁻, 结合¹H-NMR、¹³C-NMR 谱确定分子式为C₂₆H₃₂O₁₁。¹H-NMR 显示 δ 7.10 (1H, d, J = 8.0 Hz), 6.88 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz), 6.98 (1H, d, J = 2.0 Hz) 等处构成苯环的一个AMX 系统信号, δ 6.71 (1H, d, J = 8.0 Hz), 6.79 (1H, dd, J = 8.0, 1.6 Hz), 6.86 (1H, d, J = 1.6 Hz) 等处构成另一个苯环的AMX 系统信号。δ 4.17 (1H, d, J = 3.6 Hz), 4.66 (1H, d, J = 4.0 Hz) 处出现2 个氧代次甲基信号; δ 4.20 (1H, m), 3.81 (1H, m), δ 4.19 (1H, m), 3.81 (1H, m) 处的信号分别为两个氧代亚甲基的质

子信号; δ 3.10 (2H, m) 是2 个次甲基质子信号; δ 3.81 (3H, s), 3.82 (3H, s) 处可见2 个甲氧基质子信号。除去两个苯环外, 推测化合物III可能为双环氧木脂素类化合物。葡萄糖端基质子信号出现在δ 4.83 (1H, d, J = 7.8 Hz) 处, 其偶合常数为β型。¹H-NMR、¹³C-NMR 谱数据见表1、2, 与文献报道的数据一致^[5], 鉴定化合物III为(+)-pinoresinol-O-βD-glu-copyranoside。
化合物IV: 白色无定形粉末(甲醇), Molish 反应呈阳性。ESI-MS *m/z*: 545 [M + Na]⁺, 结合¹H-NMR、¹³C-NMR 谱确定分子式为C₂₆H₃₄O₁₁。根据ESI-MS、¹H-NMR、¹³C-NMR 比较, II 与IV为同分异构体, 结构极为相似, 而且为同一木脂素母核, 差别

只是Ⅱ的葡萄糖基取代在C-9位,而Ⅳ的葡萄糖基取代在C-9位。 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱数据见表1、2,与文献报道的数据一致^[6],鉴定化合物Ⅳ为(7S, 8R)-dihydrodehydrodiconiferyl alcohol-9'-O- β D-glucoside。

化合物V:淡黄色针状结晶(甲醇),三氯化铁-铁氰化钾反应显蓝色。ESI-MS m/z : 579 $[\text{M} + \text{Na}]^+$,结合 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱确定分子式为 $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{O}_{13}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ 谱显示 δ 6.84 (1H, d, $J = 1.5$ Hz), 6.95 (1H, dd, $J = 8.2, 1.5$ Hz), 7.12 (1H, d, $J = 8.4$ Hz)等处构成一个苯环的AMX系统信号; δ 6.84 (1H, d, $J = 1.6$ Hz), 6.95 (1H, dd, $J = 8.2, 1.6$ Hz), 6.82 (1H, d, $J = 8.2$ Hz)处构成另一个芳环的AMX系统信号。 δ 3.84 (3H, s), 3.85 (3H, s)处可见两个甲氧基质子信号; δ 4.25 (1H, m), 4.54 (1H, d, $J = 8.0$ Hz)处可见归属于H-8和H-7的2个氧代次甲基的质子信号。 δ 4.62 (1H, d, $J = 8.0$ Hz)处出现来源于葡萄糖端基质子的信号,根据其偶合常数,可知该糖为 β 构型。在化合物V的 $^1\text{H-NMR}$ 谱和 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱中,具有偶合相关的 δ 2.55、1.90、3.91和3.67处的3个甲基的质子信号,其相应的碳信号分别出现在 δ 32.9、33.0和71.2处;另一组具有偶合关系的 δ 4.54、4.25处的氧代次甲基质子信号以及 δ 3.67和3.23处的氧代亚甲基质子信号,其相应的碳信号分别出现在 δ 85.0、74.9和62.5处,这些信号都证明化合物V是一些典型的8-O-4型新木脂素。 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱数据见表1、2,与文献报道的数据一致^[7],鉴定化合物V为4,7,9,9'-tetrahydroxy-3,3'-dimethoxy-8-O-4'-neolignan-9'-O- β D-glucopyranoside。

2.3 药理活性:对所得的5种化合物Ⅰ~Ⅴ进行体外抗氧化活性筛选(采用DPPH比色法)。当化合物质量浓度为80 $\mu\text{g/mL}$ 时,化合物Ⅱ、Ⅳ对自由基具

有较强的清除作用,清除率分别达到70.5%和67.2%,显示出较强的抗氧化能力,阳性对照维生素E抑制率为66.7%。

3 讨论

根据文献报道^[8,9],木脂素类化合物具有抗氧化作用,主要是由于该类化合物在化学结构上都含有酚羟基,清除自由基的作用与其含有的酚羟基有关,化合物Ⅱ、Ⅳ是一对同分异构体型木脂素,推测该对化合物的强清除自由基活性不仅与酚羟基有关,也与它们特殊的结构相关,这是一对值得深入研究开发的化合物,有待于进一步深入研究。

参考文献

- [1] 吴兆洪,秦仁昌.中国蕨类植物科属志[M].北京:科学出版社,1991.
- [2] Ito H, Muranaka T, Mori K. Ichthyotoxic phloboglucinol derivatives from *dryopteris fragrans* and their anti-tumor promoting activity [J]. *Chem Pharm Bull*, 2000, 48(8): 1190-1195.
- [3] Widen C J, Fraser-Jenkins C R, Reichstein T, et al. A survey of lignan compounds in *Dryopteris* and related fern genera [J]. *Ann Bot Fennici*, 2001, 38(2): 99-138.
- [4] Kim M R, Moon H I, Chang J H, et al. Matrix metalloproteinase-1 inhibitor from the stem bark of *Syrax japonica* Sieb. et Z. [J]. *Chem Pharm Bull*, 2004, 52(12): 1466-1469.
- [5] Mariko C, Kazuko O, Sueo H, et al. Elucidation of the structure of a new lignan glucoside from *Olea europaea* by carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy [J]. *Chem Pharm Bull*, 1979, 27(11): 2868-2873.
- [6] Takeda Y, Mima C. Glochidoboside, a glucoside of (7S, 8R)-dihydrodehydrodiconiferyl alcohol from leaves of *Glochidion obovatum* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 49(7): 2137-2139.
- [7] Matsuda N, Kikuchi M. Studies on the constituents of *Lonicer* species. X. Neolignan glycosides from the leaves of *Lonicer* *gracilipes* var. *glandulosa* Maxim [J]. *Chem Pharm Bull*, 1996, 44(9): 1676-1679.
- [8] Masateru O N O, Chikako M. Antioxidative constituents from *Vitidis trifoliata* Fructus (fruit of *Vitex rotundifolia* L.) [J]. *Food Sci Technol Int Tokyo*, 1998, 4(1): 7-13.
- [9] Toda S, Miyase T, Arichi H, et al. Natural antioxidative components isolated from seeds of *Plantago asiatica* Linne [J]. *Chem Pharm Bull*, 1985, 33: 1270-1273.

(上接第324页)

- [24] 刘云海,丁水平,林爱华,等.板蓝根不同极性部位对内毒素致小鼠死亡率的影响[J].同济医科大学学报,2001,30(3): 272-273.
- [25] 方建国,汤杰,施春阳,等.板蓝根抗内毒素活性部位研究[J].中国药学杂志,2005,40(17): 1299-1301.
- [26] 林剑国,刘云海,石淑仙,等.板蓝根有效成分对脂多糖刺激小鼠体内组织mRNA表达的影响[J].中国医院药学杂志,2002,22(10): 579-581.
- [27] 刘云海,方建国,王文清,等.板蓝根抗内毒素活性物质筛

选[J].中南药学,2004,2(6): 326-328.

- [28] 刘云海,林爱平,丁水平,等.板蓝根对内毒素致炎因子影响[J].中国药科大学学报,2001,32(2): 149-151.
- [29] 刘云海,林剑国,雷婷.板蓝根有效部位对脂多糖致小鼠血清中TNF和NO的影响[J].中草药,2003,34(20): 152-154.
- [30] 汤杰,施春阳,方建国.板蓝根对内毒素性DIC家兔血清LPO、SOD水平的影响[J].医药导报,2004,23(1): 4-6.
- [31] 邓文龙.创建中药质量的药理学评价体系[J].中药药理与临床,2001,17(1): 1-3.