

## 刺五加化学成分及自由基清除活性研究

张 涛<sup>1</sup>, 朴俊虹<sup>1</sup>, 袁 蕾<sup>1</sup>, 李熙峰<sup>1,2\*</sup>

1. 延边大学理学院 化学系, 吉林 延吉 133002

2. 延边大学 长白山生物资源与功能分子教育部重点实验室, 吉林 延吉 133002

**摘要:** 目的 研究长白山区植物刺五加的化学成分及其自由基清除活性。方法 采用硅胶柱色谱、ODS 柱色谱、半制备 HPLC 等色谱方法进行分离纯化, 通过波谱技术鉴定其结构, 并对化合物进行自由基清除活性测定。结果 从刺五加中分离得到了 11 个化合物, 分别鉴定为邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯 (**1**)、邻苯二甲酸二异丁酯 (**2**)、落叶松脂醇 (**3**)、triptygiol (**4**)、8, 8'-bisdiyhdyrosiringenin (**5**)、异嗪皮啶 (**6**)、丁香脂素 (**7**)、蛇菰宁 (**8**)、3, 3'-dimethoxy-4, 8'-oxyneoligna-9, 4', 7', 9'-tetraol (**9**)、1-(4'-hydroxy-3'-methoxyphenyl)-2-[4''-(3-hydroxypropyl)-2'', 6''-dimethoxyphenoxy]propane-1, 3-diol (**10**), 芝麻脂素 (**11**)。结论 化合物 **1~5** 和 **8~11** 为首次从刺五加中得到, 且发现化合物 **3**、**4**、**6** 和 **7** 具有较好的自由基清除活性, 其对 DPPH 清除作用的  $IC_{50}$  值分别为 0.01、0.01、0.01 和 0.66  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 可为发现抗氧化和抗衰老药物先导化合物提供参考。

**关键词:** 刺五加; 自由基清除活性; 落叶松脂醇; 异嗪皮啶; 芝麻脂素

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2012)06-1057-04

## Chemical constituents of *Acanthopanax senticosus* and their free radical scavenging activities

ZHANG Tao<sup>1</sup>, PIAO Jun-hong<sup>1</sup>, YUAN Lei<sup>1</sup>, LI Xi-feng<sup>1,2</sup>

1. Department of Chemistry, College of Science, Yanbian University, Yanji 133002, China

2. Key Laboratory of Natural Resources of Changbai Mountain & Functional Molecules, Ministry of Education, Yanbian University, Yanji 133002, China

**Abstract: Objective** To study the chemical constituents of *Acanthopanax senticosus* from Changbai Mountain area and their free radical scavenging activities. **Methods** The chromatography on silica gel column, ODS column, and semi-preparative HPLC were used to isolate and purify the constituents and their structures were identified on the basis of spectral data analyses. Also the free radical scavenging activities of the compounds were evaluated. **Results** Eleven compounds were obtained from *A. senticosus* and were identified as bis (2-ethylhexyl) phthalate (**1**), diisobutyl phthalate (**2**), lariciresinol (**3**), triptygiol (**4**), 8, 8'-bisdiyhdyrosiringenin (**5**), isofraxidin (**6**), syringaresinol (**7**), balanophonin (**8**), 3, 3'-dimethoxy-4, 8'-oxyneoligna-9, 4', 7', 9'-tetraol (**9**), 1-(4'-hydroxy-3'-methoxyphenyl)-2-[4''-(3-hydroxypropyl)-2'', 6''-dimethoxyphenoxy]propane-1, 3-diol (**10**), and sesamin (**11**). **Conclusion** Compounds **1~5** and **8~11** are obtained from *A. senticosus* for the first time. Compounds **3**, **4**, **6**, and **7** show the remarkable scavenging activities toward DPPH free radical with  $IC_{50}$  values of 0.01, 0.01, 0.01, and 0.66  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , respectively, which could provide the reference for the development of leading compounds in anti-oxidant and anti-aging aspects of the drugs.

**Key words:** *Acanthopanax senticosus* (Rupr. et Maxim.) Harms; free radical scavenging activity; lariciresinol; isofraxidin; sesamin

传统中药刺五加为五加科五加属植物刺五加 *Acanthopanax senticosus* (Rupr. et Maxim.) Harms 的干燥根及根茎, 主要分布在中国东北、华北, 朝鲜和俄罗斯远东地区。现代药理研究表明, 刺五加根及地上茎叶都均具有与人参相似的药理作用, 可增强机体的防御机能, 增强机体对外界有害刺激因素

的抵抗能力, 使机体反应向有利方向发生变化, 说明刺五加具有调解机体内外环境的平衡、增强机体对非特异性刺激的抵抗力, 即扶正固本的作用<sup>[1]</sup>。临幊上, 五加参、刺五加片及刺五加注射液等制剂广泛用于帕金森病、神经衰弱、糖尿病、动脉硬化、风湿症、心血管病等病症的治疗, 同时也被作为强

收稿日期: 2012-02-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20962020/B0204)

作者简介: 张 涛 (1984—), 男, 延边大学化学系分析化学专业 2009 级硕士生。E-mail: zht0912@163.com

\*通讯作者 李熙峰 E-mail: xfli@ybu.edu.cn

身健体、营养及预防方面的药物<sup>[2-5]</sup>。

本实验对刺五加茎的化学成分及其活性进行研究, 从其甲醇提取物的醋酸乙酯萃取物中分离得到了 11 个化合物, 分别鉴定为邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯 [bis (2-ethylhexyl) phthalate, **1**]、邻苯二甲酸二异丁酯 (diisobutyl phthalate, **2**)、落叶松脂醇 (lariciresinol, **3**)、tripterygiol (**4**)、8, 8'-bisdihydro-siringenin (**5**)、异嗪皮啶 (isofraxidin, **6**)、丁香脂素 (syringaresinol, **7**)、蛇菰宁 (balanophonin, **8**)、3, 3'-dimethoxy-4, 8'-oxyneoligna-9, 4', 7', 9'-tetraol (**9**)、1-(4'-hydroxy-3'-methoxyphenyl)-2-[4''-(3-hydroxypropyl)-2'', 6''-dimethoxyphenoxy] propane-1, 3-diol (**10**)、芝麻脂素 (sesamin, **11**)。其中化合物 **1~5** 和 **8~11** 均为首次从刺五加中得到。自由基清除试验发现化合物 **3**、**4**、**6** 和 **7** 具有较好的自由基清除活性, 其活性均优于 VC, 可为发现抗氧化和抗衰老药物先导化合物提供科学依据。

## 1 仪器与材料

Agilent 1100 高效液相色谱-质谱联用仪 (美国安捷伦); AV-300 型核磁共振仪 (瑞士布鲁克); LC-6A 型高效液相色谱仪 (日本岛津); VersaMax 型酶标仪 (美国分子仪器); 超声波清洗器 (Ascience 公司/AS3120B 型); 手提式紫外检测器 (254 nm, 上海顾村电光仪器厂); VC (Sigma-Aldrich 公司); 1, 1-二苯基苦酰基苯肼 (DPPH, Sigma-Aldrich 公司); Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>、NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (Amresco 公司); 曲酸 (Sigma-Aldrich 公司); 酪氨酸酶 (Tyrosinase, Sigma-Aldrich 公司); L-酪氨酸 (日本和光纯药工业株式会社); 柱色谱用硅胶 (100~200 目, 青岛海浪硅胶干燥剂厂); 反相填料 ODS-A (日本, YMC\*GEL); TLC 板 (德国 Merck 公司, Silica gel 60 F<sub>254</sub>); 甲醇、氯仿、石油醚、醋酸乙酯、二氯甲烷均为分析纯。

刺五加购买于延吉中药市场, 经延边医药研究中心主任南极星教授鉴定为五加科植物刺五加 *Acanthopanax senticosus* (Rupr. et Maxim.) Harms.

## 2 提取与分离

称取干燥的刺五加茎约 2 kg, 粉碎, 室温条件下甲醇浸泡, 超声提取 3 次, 每次 30 min, 滤过, 收集提取液, 合并 3 次提取液, 浓缩干燥得提取物 56.2 g。然后将提取物悬于水中, 用醋酸乙酯进行萃取, 经浓缩得到醋酸乙酯萃取物 22.3 g。将醋酸乙酯萃取物经硅胶柱色谱分离, 石油醚-醋酸乙酯-甲

醇混合溶剂梯度洗脱, 经 TLC 检测并合并得到组分 Fr. 1~8。Fr. 6~8 经反复硅胶柱色谱、ODS 柱色谱、半制备 HPLC 等色谱方法进行分离纯化, 得到单体化合物 **1** (1.2 mg)、**2** (1.6 mg)、**3** (1.5 mg)、**4** (1.1 mg)、**5** (2.0 mg)、**6** (8.5 mg)、**7** (4.0 mg)、**8** (2.0 mg)、**9** (1.1 mg)、**10** (2.0 mg)、**11** (2.7 mg)。

## 3 结构鉴定

化合物 **1**: 淡黄色油状物; ESI-MS *m/z*: 413 [M+Na]<sup>+</sup>, 391 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 7.72 (2H, dd, *J* = 5.7, 3.5 Hz, H-3, 6), 7.63 (2H, dd, *J* = 5.7, 3.5 Hz, H-4, 5), 4.22 (4H, d, *J* = 5.7 Hz, H-1', 1''), 1.69 (2H, m, H-2', 2''), 1.46 (4H, m, H-7', 7''), 1.43 (4H, m, H-5', 5''), 1.36 (4H, m, H-3', 3''), 1.29 (4H, m, H-4', 4''), 0.96 (6H, m, H-8', 8''), 0.91 (6H, m, H-6', 6''); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 169.5 (C-1, 8), 133.8 (C-2, 7), 132.6 (C-4, 5), 130.0 (C-3, 6), 69.3 (C-1', 1''), 40.3 (C-2', 2''), 31.8 (C-3', 3''), 30.3 (C-4', 4''), 25.1 (7', 7''), 24.2 (C-5', 5''), 14.5 (C-6', 6''), 11.6 (C-8', 8'')<sup>[6]</sup>。以上数据与文献报道基本一致<sup>[6]</sup>, 故鉴定化合物 **1** 为邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯。

化合物 **2**: 黄色油状物; ESI-MS *m/z*: 301 [M+Na]<sup>+</sup>, 279 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 7.74 (2H, dd, *J* = 5.7, 3.3 Hz, H-3, 6), 7.63 (2H, dd, *J* = 5.7, 3.3 Hz, H-4, 5), 4.07 (4H, d, *J* = 6.6 Hz, H-1', 1''), 2.03 (2H, m, H-2', 2''), 1.00 (12H, d, *J* = 6.9 Hz, H-3', 3'', 4', 4''); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 169.4 (C-1, 8), 133.7 (C-2, 7), 132.5 (C-4, 5), 130.0 (C-3, 6), 73.1 (C-1', 1''), 29.1 (C-2', 2''), 19.6 (C-3', 3'', 4', 4'')<sup>[7]</sup>。以上数据与文献报道基本一致<sup>[7]</sup>, 故鉴定化合物 **2** 为邻苯二甲酸二异丁酯。

化合物 **3**: 白色固体; ESI-MS *m/z*: 383 [M+Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 6.91 (1H, s, H-2), 6.80 (1H, d, *J* = 1.7 Hz, H-2''), 6.77 (1H, s, H-5), 6.76 (1H, s, H-6), 6.72 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5''), 6.65 (1H, dd, *J* = 8.0, 1.7 Hz, H-6''), 4.75 (1H, d, *J* = 7.0 Hz, H-7'), 3.99 (1H, dd, *J* = 8.4, 6.3 Hz, H-9'a), 3.86 (1H, dd, *J* = 8.7, 5.2 Hz, H-9a), 3.85 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.83 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.73 (1H, dd, *J* = 8.4, 6.0 Hz, H-9'b), 3.64 (1H, m, H-9b), 2.93 (1H, dd, *J* = 13.2, 4.8 Hz, H-7a), 2.72 (1H, m, H-8), 2.51 (1H, dd, *J* = 13.2, 11.1 Hz, H-7b), 2.37 (1H, m, H-8')<sup>[8]</sup>; <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 149.2 (C-3, 3''), 147.2 (C-4'), 146.0 (C-4), 135.9 (C-1'), 133.7 (C-1), 122.3 (C-6'), 120.0

(C-6), 116.3 (C-5'), 116.1 (C-5), 113.6 (C-2'), 110.8 (C-2), 84.2 (C-7'), 73.7 (C-9), 60.6 (C-9'), 56.5 (3, 3'-OCH<sub>3</sub>), 54.2 (C-8'), 44.0 (C-8), 33.8 (C-7)。数据与文献报道一致<sup>[8]</sup>, 故鉴定化合物**3**为落叶松脂醇。

**化合物4:**白色固体; ESI-MS *m/z*: 443 [M+Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 6.63 (2H, s, H-2', 6'), 6.51 (2H, s, H-2, 6), 4.77 (1H, d, *J*=7.0 Hz, H-7'), 4.01 (1H, dd, *J*=8.2, 6.7 Hz, H-9b), 3.88 (1H, dd, *J*=10.3, 7.2 Hz, H-9'b), 3.80 (12H, s, 3, 5, 3', 5'-OCH<sub>3</sub>), 3.77 (1H, dd, *J*=8.2, 6.3 Hz, H-9'a), 3.66 (1H, dd, *J*=8.3, 7.0 Hz, H-9a), 2.96 (1H, dd, *J*=13.7, 4.8 Hz, H-7b), 2.75 (1H, m, H-8), 2.50 (1H, dd, *J*=13.3, 11.6 Hz, H-7a), 2.39 (1H, m, H-8'); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 149.4 (C-3, 5, 3', 5'), 136.1 (C-4'), 135.2 (C-1'), 135.0 (C-4), 132.9 (C-1), 107.1 (C-2, 6), 104.4 (C-2', 6'), 84.3 (C-7'), 73.7 (C-9), 60.7 (C-9'), 56.9 (3, 5, 3', 5'-OCH<sub>3</sub>), 54.3 (C-8'), 44.0 (C-8), 34.3 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[9]</sup>, 故鉴定化合物**4**为 tripterygiol。

**化合物5:**无色固体; ESI-MS *m/z*: 445 [M+Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 6.32 (4H, s, H-2, 6, 2', 6'), 3.74 (12H, s, 3, 5, 3', 5'-OCH<sub>3</sub>), 3.66 (2H, dd, *J*=11.1, 4.9 Hz, H-9a, 9'a), 3.56 (2H, dd, *J*=11.1, 5.6 Hz, H-9b, 9'b), 2.71 (2H, dd, *J*=13.9, 6.9 Hz, H-7a, 7'a), 2.52 (2H, dd, *J*=13.6, 8.7 Hz, H-7b, 7'b), 1.90 (2H, m, H-8, 8'); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 149.1 (C-3, 5, 3', 5'), 134.5 (C-1, 1'), 133.2 (C-4, 4'), 107.3 (C-2, 2', 6, 6'), 62.4 (C-9, 9'), 56.7 (3, 5, 3', 5'-OCH<sub>3</sub>), 44.1 (C-8, 8'), 36.8 (C-7, 7')。以上数据与文献报道基本一致<sup>[10]</sup>, 故鉴定化合物**5**为 8, 8'-bisdihydrosiringenin。

**化合物6:**浅绿色固体; ESI-MS *m/z*: 221 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.84 (1H, d, *J*=9.6 Hz, H-4), 6.90 (1H, s, H-5), 6.21 (1H, d, *J*=9.6 Hz, H-3), 3.94 (3H, s, 6-OCH<sub>3</sub>), 3.90 (3H, s, 8-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 163.6 (C-2), 147.7 (C-8), 146.7 (C-4), 146.2 (C-9), 144.9 (C-7), 136.3 (C-6), 112.8 (C-3), 112.1 (C-10), 105.2 (C-5), 61.8 (8-OCH<sub>3</sub>), 57.0 (6-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[11]</sup>, 故鉴定化合物**6**为异嗪皮啶。

**化合物7:**白色固体; ESI-MS *m/z*: 441 [M+Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 6.59 (4H, s, H-2, 6, 2', 6'), 5.51 (2H, s, 4, 4'-OH), 4.74 (2H, d, *J*=4.0

Hz, H-7, 7'), 4.28 (2H, dd, *J*=9.0, 6.8 Hz, H-9a, 9'a), 3.92 (2H, s, H-9b, 9'b), 3.91 (12H, s, 3, 3', 5, 5'-OCH<sub>3</sub>), 3.09 (2H, m, H-8, 8'); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 147.4 (C-4, 4'), 134.6 (C-3, 3', 5, 5'), 132.4 (C-1, 1'), 103.0 (C-2, 6, 2', 6'), 86.3 (C-7, 7'), 72.0 (C-9, 9'), 56.6 (3, 3', 5, 5'-OCH<sub>3</sub>), 54.6 (C-8, 8')。以上数据与文献报道一致<sup>[12]</sup>, 故鉴定化合物**7**为丁香脂素。

**化合物8:**黄绿色固体; ESI-MS *m/z*: 379 [M+Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 9.59 (1H, d, *J*=7.8 Hz, H-9'), 7.63 (1H, d, *J*=15.9 Hz, H-7'), 7.29 (1H, s, H-2'), 7.24 (1H, s, H-6'), 6.95 (1H, d, *J*=1.5 Hz, H-2), 6.85 (2H, m, H-5, 6), 6.69 (1H, dd, *J*=15.6, 8.1 Hz, H-8'), 5.61 (1H, d, *J*=6.3 Hz, H-7), 3.94 (3H, s, 5'-OCH<sub>3</sub>), 3.90 (2H, m, H-9), 3.86 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.61 (1H, m, H-8); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 196.1 (C-9'), 156.3 (C-7'), 153.1 (C-4'), 149.3 (C-3), 148.0 (C-4), 146.2 (C-3'), 134.1 (C-5'), 131.4 (C-1), 129.8 (C-1'), 127.3 (C-8'), 120.1 (C-6), 120.0 (C-6'), 116.4 (C-5), 114.4 (C-2'), 110.7 (C-2), 90.2 (C-7), 64.5 (C-9), 56.9 (5'-OCH<sub>3</sub>), 56.5 (3-OCH<sub>3</sub>), 54.8 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[13-14]</sup>, 鉴定化合物**8**为蛇菰宁。

**化合物9:**无色油状物; ESI-MS *m/z*: 401 [M+Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.02 (1H, d, *J*=1.8 Hz, H-2'), 6.97 (1H, d, *J*=8.1 Hz, H-5), 6.87 (1H, m, H-6'), 6.85 (1H, m, H-2), 6.75 (1H, d, *J*=8.1 Hz, H-5'), 6.72 (1H, dd, *J*=8.1, 2.1 Hz, H-6), 4.91 (1H, m, H-7'), 4.21 (1H, m, H-8'), 3.86 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.82 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.73 (1H, dd, *J*=12.0, 3.9 Hz, H-9'a), 3.56 (2H, m, H-9), 3.44 (1H, dd, *J*=12.0, 5.4 Hz, H-9'b), 2.63 (2H, t, *J*=6.9 Hz, H-7), 1.81 (2H, m, H-8); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 151.9 (C-4), 149.0 (C-3'), 147.7 (C-3), 146.7 (C-4'), 138.4 (C-1), 133.9 (C-1'), 122.2 (C-6), 120.9 (C-6'), 119.8 (C-5), 116.0 (C-5'), 114.2 (C-2), 111.9 (C-2'), 87.9 (C-8'), 74.3 (C-7'), 62.3 (C-9'), 62.0 (C-9), 56.7 (3-OCH<sub>3</sub>), 56.5 (3'-OCH<sub>3</sub>), 35.7 (C-8), 32.9 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[15]</sup>, 故鉴定化合物**9**为 3, 3'-dimethoxy-4, 8'-oxyneoligna-9, 4', 7', 9'-tetraol。

**化合物10:**无色油状物; ESI-MS *m/z*: 431 [M+Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 6.98 (1H, s, H-2), 6.78 (1H, dd, *J*=8.1, 1.5 Hz, H-6), 6.73 (1H, d, *J*=8.1 Hz, H-5), 6.54 (2H, s, H-2', 6'), 4.96 (1H, m,

H-7), 4.17 (1H, m, H-8), 3.83 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.81 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.80 (3H, s, 5'-OCH<sub>3</sub>), 3.55 (2H, m, H-9'), 3.52 (2H, m, H-9), 2.64 (2H, t, *J* = 6.9 Hz, H-7'), 1.82 (2H, m, H-8'); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 154.5 (C-3', 5'), 149.4 (C-3), 148.9 (C-4), 140.1 (C-1'), 134.9 (C-4'), 133.8 (C-1), 120.7 (C-6), 115.9 (C-5), 111.5 (C-2), 106.9 (C-2', 6'), 87.7 (C-8), 74.1 (C-7), 62.3 (C-9'), 61.6 (C-9), 56.9 (5'-OCH<sub>3</sub>), 56.7 (3'-OCH<sub>3</sub>), 56.5 (3-OCH<sub>3</sub>), 35.6 (C-8'), 33.6 (C-7')。以上数据与文献报道一致<sup>[16]</sup>, 鉴定化合物 10 为 1-(4'-hydroxy-3'-methoxyphenyl)-2-[4''-(3-hydroxypropyl)-2'', 6''-dimethoxyphenoxy] propane-1, 3-diol。

化合物 11: 白色固体; ESI-MS *m/z* 377 [M+Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 6.85 (2H, s, H-2', 2''), 6.79 (4H, m, H-5', 6', 5'', 6''), 5.95 (4H, s, H-7', 7''), 4.71 (2H, d, *J* = 3.9 Hz, H-2, 6), 4.24 (2H, dd, *J* = 8.7, 6.6 Hz, H-4a, 8a), 3.87 (2H, dd, *J* = 9.3, 3.0 Hz, H-4b, 8b), 3.05 (2H, m, H-1, 5); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) δ: 147.9 (C-3', 3''), 147.1 (C-4', 4''), 135.0 (C-1', 1''), 119.4 (C-6', 6''), 108.2 (C-5', 5''), 106.5 (C-2', 2''), 101.1 (C-7', 7''), 85.8 (C-2, 6), 71.7 (C-4, 8), 54.3 (C-1, 5)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[17]</sup>, 鉴定化合物 11 为芝麻脂素。

#### 4 自由基清除活性试验

对化合物 1~11 的自由基清除活性进行扫描, 将化合物样品配制成 1 mg/mL 的甲醇溶液, 然后将其分别稀释 10 倍和 100 倍, 向微孔板中移取 160 μL 样品与 40 μL DPPH (0.15 mmol/L); 阳性对照选用 0.1 mg/mL VC; 对照溶液为 160 μL 甲醇与 40 μL DPPH 混合液。点样完毕后在室温下反应 30 min, 用酶标仪在 520 nm 下测其吸光度值, 计算其 IC<sub>50</sub> 值 (表 1)。结果初步表明化合物 3、4、6 和 7 的自由基清除能力优于 VC。

表 1 各化合物对 DPPH 自由基清除活性的 IC<sub>50</sub> 值

Table 1 IC<sub>50</sub> values of each compound for DPPH free radical scavenging activities

化合物	IC <sub>50</sub> / (μg·mL <sup>-1</sup> )
3	0.01
4	0.01
5	4.81
6	0.01
7	0.66
VC	2.58

#### 参考文献

- [1] 张继有, 严仲恺, 李海日, 等. 长白山植物药志 [M]. 长春: 吉林人民出版社, 1982.
- [2] 张琳, 刘树民. 刺五加防治帕金森病研究进展 [J]. 中国中医药信息杂志, 2007, 14(3): 95-96.
- [3] 张袆, 刘宝珠, 裴月湖. 刺五加药理作用研究进展 [J]. 沈阳药科大学学报, 2002, 19(2): 143-146.
- [4] 肖海英, 邱友红, 刘莹. 刺五加注射液的临床应用 [J]. 黑龙江医药, 2007, 20(3): 257-258.
- [5] 涂正伟, 周渭渭, 单淇, 等. 刺五加的研究进展 [J]. 药物评价研究, 2011, 34(3): 213-216.
- [6] 唐丽, 李国玉, 杨柄友, 等. 广枣化学成分的研究 [J]. 中草药, 2009, 40(4): 541-543.
- [7] Liu Y B, Cheng X R, Qin J J, et al. Chemical constituents of *Toona ciliata* var. *pubescens* [J]. Chin J Nat Med, 2011, 9(2): 115-119.
- [8] 徐文, 周光雄, 姚新生. 木荷茎中木脂素类化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2010, 22(6): 945-948.
- [9] Ma J, Dey M, Yang H, et al. Anti-inflammatory and immunosuppressive compounds from *Tripterygium wilfordii* [J]. Phytochemistry, 2007, 68(8): 1172-1178.
- [10] Abe F, Yamauchi T. Lignans from *Trachelospermum asiaticum* (*Trachelospermum* II) [J]. Chem Pharm Bull, 1986, 34(10): 4340-4345.
- [11] 陈玉娟, 王会堂, 贺丽鹏, 等. 水曲柳中香豆素类成分的研究 [J]. 时珍国医国药, 2009, 20(9): 2146-2147.
- [12] Nishibe S, Kinoshita H, Takeda H. Phenolic compounds from stem bark of *Acanthopanax senticosus* and their pharmacological effect in chronic swimming stressed rats [J]. Chem Pharm Bull, 1990, 38(6): 1763-1765.
- [13] Bardón A, Montanaro S, Catalán C A N, et al. Piptocarphols and other constituents of *Chrysolaena verbascifolia* and *Lessingianthus rubricaulis* [J]. Phytochemistry, 1993, 34(1): 253-259.
- [14] Ho J C, Chen C M, Row L C. Neolignans from the parasitic plants. Part 1. *Aeginetia indica* [J]. J Chin Chem Soc, 2003, 50(6): 1271-1274.
- [15] Miyase T, Ueno A, Takizawa N, et al. Studies on the glycosides of *Epimedium grandiflorum* Morr. var. *thunbergianum* (Miq.) Nakai. II [J]. Chem Pharm Bull, 1987, 35(9): 3713-3719.
- [16] Jutiviboonksuk A, Zhang H, Tan G T, et al. Bioactive constituents from roots of *Bursera tonkinensis* [J]. Phytochemistry, 2005, 66 (23): 1745-1751.
- [17] Jayasinghe L, Kumarihamy B M M, Jayaratna K H R N, et al. Antifungal constituents of the stem bark of *Bridelia retusa* [J]. Phytochemistry, 2003, 62(4): 637-641.