

## 葎草茎叶化学成分研究

徐 博<sup>1</sup>, 金英今<sup>2</sup>, 王一涵<sup>1</sup>, 孙 娟<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 化学生物学研究中心, 吉林 延吉 133002

**摘要:** 目的 研究葎草 *Humulus scandens* 茎和叶中的化学成分。方法 应用正、反相硅胶柱色谱, 半制备 HPLC 等色谱手段进行分离纯化; 根据理化性质和波谱学方法鉴定化合物的结构。结果 从葎草茎和叶甲醇提取物的醋酸乙酯萃取物中分离得到了 10 个化合物, 分别鉴定为 *N*-*p*-香豆酰酪胺 (**1**)、*N*-反式-阿魏酰基酪胺 (**2**)、大波斯菊苷 (**3**)、3, 3'-dimethoxy-4, 8'-oxyneoligna-9, 4', 7', 9'-tetraol (**4**)、3-hydroxy-5, 6-epoxy-7-megastigmen-9-one (**5**)、4, 5-dihydroblumenol (**6**)、东莨菪素 (**7**)、柑桔素 C (**8**)、苯乙醇-*O*- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷 (**9**)、3-oxo- $\alpha$ -ionol- $\beta$ -D-glucopyranoside (**10**)。生物活性研究发现化合物 **2**、**4~6**、**8~10** 为首次从该植物中分离得到, 化合物 **2**、**4~6**、**9** 和 **10** 为首次从葎草属植物中分离得到, 化合物 **2**、**4**、**7** 和 **9** 具有较好的自由基清除活性, 可为开发抗氧化和抗老化方面的药物先导化合物提供科学依据。

**关键词:** 葎草; 自由基清除活性; *N*-反式-阿魏酰基酪胺; 大波斯菊苷; 东莨菪素

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2014)09-1228-04

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.09.006

## Chemical constituents from stems and leaves of *Humulus scandens*

XU Bo<sup>1</sup>, JIN Ying-jin<sup>2</sup>, WANG Yi-han<sup>1</sup>, SUN Juan<sup>1</sup>, LI Xi-feng<sup>1,2</sup>

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

2. Chemical Biology Research Center, Yanbian University, Yanji 133002, China

**Abstract:** Objective To study the chemical constituents from the roots and stems of *Humulus scandens*. Methods The chromatographies on silica gel column, reverse phase column, and semi-preparative HPLC were used to isolate and purify the constituents and the structures of the compounds were elucidated on the basis of physicochemical properties and spectral data. Results Ten compounds were obtained from the ethyl acetate fraction of methanol extract in the roots and stems of *H. scandens* and identified as *N*-*p*-coumaroyltyramine (**1**), *N*-trans-feruloyltyramine (**2**), cosmoisin (**3**), 3, 3'-dimethoxy-4, 8'-oxyneoligna-9, 4', 7', 9'-tetraol (**4**), 3-hydroxy-5, 6-epoxy-7-megastigmen-9-one (**5**), 4, 5-dihydroblumenol (**6**), scopoletin (**7**), citruusin C (**8**), 2-phenylethyl-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside (**9**), and 3-oxo- $\alpha$ -ionol- $\beta$ -D-glucopyranoside (**10**). Conclusion Compounds **2**, **4~6**, and **8~10** are all obtained from *H. scandens* for the first time, and compounds **2**, **4~6**, **9**, and **10** are firstly isolated from the plants of this genus. Compounds **2**, **4**, **7**, and **9** show remarkable scavenging activity toward DPPH radical with IC<sub>50</sub> values of 0.01, 3.36, 10.55, and 18.15  $\mu$ g/mL, respectively. The scientific evidence is provided for the development of anti-oxidant and anti-aging aspects of the drugs.

**Key words:** *Humulus scandens* (Lour.) Merr.; free radical scavenging activity; *N*-trans-feruloyltyramine; cosmoisin; scopoletin

葎草为桑科植物葎草 *Humulus scandens* (Lour.) Merr. 的干燥全草, 一年或多年生草本, 别名有拉拉秧、五爪龙、降龙草等, 始载于《唐本草》<sup>[1]</sup>。其气微, 味淡, 性寒, 具有清热解毒、利尿通淋的功效, 内服用于肺结核潮热、肠胃炎、湿热泻痢、水肿、

感冒发热、小便不利、肾盂肾炎、急性肾炎、膀胱炎、泌尿系结石等病症; 外用可治痈疽肿毒、毒蛇咬伤、皮肤搔痒<sup>[2~4]</sup>等, 并有报道葎草煎剂外用对湿疹有治疗作用<sup>[5]</sup>。葎草资源非常丰富, 分布于北半球的亚热带和温带。在我国主要分布于除青海、新

收稿日期: 2013-12-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20962020/B0204)

作者简介: 徐 博 (1988—), 女, 硕士在读, 研究方向为天然药物化学。Tel: (0433)2733495 E-mail: xubo0609@163.com

\*通信作者 李熙峰, 男, 博士, 教授, 硕士生导师, 主要从事天然药物研究。Tel: (0433)2733495 E-mail: xfli@ybu.edu.cn

疆以外的东北、华北、中南、西南，以及陕西、甘肃等省、市、自治区。葎草喜阴耐湿，能适应多种土壤质地和气候条件的生态环境<sup>[6]</sup>。为了进一步研究葎草的化学成分，本实验从葎草的茎和叶甲醇提取物的醋酸乙酯萃取物中分离得到了10个化合物，分别鉴定为N-p-香豆酰酪胺(*N*-*p*-coumaroyltyramine, **1**)、*N*-反式-阿魏酰基酪胺(*N*-*trans*-feruloyltyramine, **2**)、大波斯菊苷(cosmosin, **3**)、3,3'-dimethoxy-4,8'-oxyneoligna-9,4',7',9'-tetraol (**4**)、3-hydroxy-5,6-epoxy-7-megastigmen-9-one (**5**)、4,5-dihydro-blumenol (**6**)、东莨菪素(scopoletin, **7**)、柑桔素C(citruusin C, **8**)、苯乙醇-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(2-phenylethyl-O-β-D-glucopyranoside, **9**)、3-oxo-α-ionol-β-D-glucopyranoside (**10**)。其中，化合物**2**、**4~6**、**8~10**为首次从该植物中分离得到，化合物**2**、**4~6**、**9**和**10**为首次从葎草属植物中分离得到。生物活性研究发现化合物**2**、**4**、**7**和**9**具有较好的自由基清除活性。

## 1 仪器与材料

Agilent1100高效液相色谱-质谱联用仪(美国安捷伦公司)；核磁共振波谱仪(AV-300型，瑞士布鲁克公司)；高效液相色谱仪(LC-6A型，日本岛津公司)；柱色谱用硅胶(100~200目，青岛海洋化工厂)；V<sub>C</sub>(Sigma-Aldrich公司)；1,1-二苯基苦酰基苯肼(DPPH, Sigma-Aldrich公司)；反相色谱填料ODS-A(YMC\*GEL, 日本)；TLC板(青岛海洋化工厂，50 mm×100 mm, 0.2~0.25 mm, G型)；甲醇、氯仿、石油醚、醋酸乙酯、二氯甲烷、均为分析纯；HPLC用溶剂为色谱级。

中药葎草全草采于延边长白山区，经延边医药研究中心主任南极星教授鉴定为桑科植物葎草 *Humulus scandens* (Lour.) Merr.。

## 2 提取与分离

称取干燥的葎草茎和叶4.0 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350.0 g。然后将提取物加水混悬，依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇依次进行反复萃取，经浓缩得到石油醚提取物100.0 g、醋酸乙酯萃取物6.4 g、正丁醇萃取物20.0 g。将醋酸乙酯萃取物经硅胶柱色谱分离，以石油醚-醋酸乙酯-甲醇(10:1:0→5:1:0→2:1:0→1:1:0→1:5:0→1:10:0→0:10:1)进行梯度洗脱，再经TLC检测，合并相近

流分，得到10个组分(Fr. 1~10)。将Fr. 4~5、Fr. 7~9经过反复硅胶柱色谱、ODS柱色谱、半制备HPLC等色谱方法进行分离纯化，得到化合物**1**(12.0 mg)、**2**(4.4 mg)、**3**(3.5 mg)、**4**(0.8 mg)、**5**(3.0 mg)、**6**(4.0 mg)、**7**(3.0 mg)、**8**(3.0 mg)、**9**(2.0 mg)、**10**(1.4 mg)。

## 3 结构鉴定

化合物**1**:白色粉末状固体；分子式C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>3</sub>，ESI-MS *m/z*: 284 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR(300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 9.86 (1H, s, -OH), 9.25 (1H, s, -OH), 8.02 (1H, t, *J*=5.0 Hz, -NH), 7.37 (2H, d, *J*=8.4 Hz, H-2', 6'), 7.31 (1H, d, *J*=15.7 Hz, H-8'), 7.01 (2H, d, *J*=8.4 Hz, H-3', 5'), 6.78 (2H, d, *J*=8.4 Hz, H-3, 5), 6.68 (2H, d, *J*=8.4 Hz, H-2, 6), 6.39 (1H, d, *J*=15.7 Hz, H-7'), 3.77 (1H, m, H-8), 3.27 (1H, m, H-8), 2.61 (2H, t, *J*=7.0 Hz, H-7)；<sup>13</sup>C-NMR(75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 165.3 (C-9')，158.8 (C-4')，155.6 (C-4)，138.6 (C-8')，129.6 (C-1')，129.5 (C-3', 5')，129.2 (C-3, 5)，125.9 (C-1)，118.7 (C-7')，115.7 (C-2', 6')，115.1 (C-2, 6)，40.7 (C-8)，34.4 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[7]</sup>，故鉴定化合物**1**为N-p-香豆酰酪胺。

化合物**2**:白色粉末状固体；分子式C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>4</sub>，ESI-MS *m/z*: 314 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR(300 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 7.88 (1H, d, *J*=2.7 Hz, -NH), 7.42 (1H, d, *J*=15.7 Hz, H-7')，7.09 (1H, d, *J*=1.6 Hz, H-2')，7.04 (2H, d, *J*=2.5 Hz, H-2, 6)，7.01 (1H, dd, *J*=2.3, 2.1 Hz, H-6')，6.78 (1H, d, *J*=2.6 Hz, H-5')，6.72 (2H, m, H-3, 5)，6.38 (1H, d, *J*=15.7 Hz, H-8')，3.84 (3H, m, H-10')，3.44 (2H, m, H-8)，2.73 (2H, m, H-7)；<sup>13</sup>C-NMR(75 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 169.2 (C-9')，156.9 (C-4)，149.8 (C-3')，149.3 (C-4')，142.0 (C-7')，131.3 (C-1)，130.7 (C-6, 2)，128.3 (C-1')，123.2 (C-8')，118.7 (C-6')，116.5 (C-5')，116.3 (C-3, 5)，111.5 (C-2')，56.4 (-OCH<sub>3</sub>)，42.6 (C-8)，35.8 (C-7)。<sup>1</sup>H和<sup>13</sup>C-NMR波谱特征显示其是肉桂酰胺衍生物。2个烯烃质子形成的AB自旋体系的双峰信号，分别在δ<sub>H</sub> 6.38 (1H, d, *J*=15.7 Hz, H-8')及δ<sub>H</sub> 7.42 (1H, d, *J*=15.7 Hz, H-7')，由化学位移及其耦合常数可知双键构型为反式。以上数据与文献报道基本一致<sup>[8]</sup>，故鉴定化合物**2**为N-反式-阿魏酰基酪胺。

化合物**3**:黄色固体；分子式C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub>，ESI-MS *m/z*: 431 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR(300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 7.95 (2H, d, *J*=8.4 Hz, H-2', 6')，6.92 (2H, d, *J*=8.4

Hz, H-5', 3'), 6.84 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-8), 6.44 (1H, s, H-6), 5.06 (1H, d,  $J = 6.9$  Hz, H-1'');  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 181.9 (C-4), 164.3 (C-2), 162.9 (C-7), 161.7 (C-5), 161.1 (C-4'), 156.9 (C-9), 128.6 (C-2', 6'), 120.6 (C-1'), 116.1 (C-3', 5'), 105.3 (C-10), 103.0 (C-3), 99.9 (C-1''), 99.5 (C-6), 94.8 (C-8), 77.1 (C-5''), 76.4 (C-3''), 73.1 (C-2''), 69.5 (C-4''), 60.6 (C-6'')。

以上数据与文献报道基本一致<sup>[9]</sup>, 故鉴定化合物**3**为大波斯菊苷。

**化合物4:** 无色油状; 分子式  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_7$ , ESI-MS  $m/z$ : 401 [M+Na]<sup>+</sup>, 377 [M-H]<sup>-</sup>。 $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.03 (1H, d,  $J = 1.9$  Hz, H-2'), 6.98 (1H, d,  $J = 8.2$  Hz, H-5), 6.88 (1H, m, H-6'), 6.85 (1H, d,  $J = 1.6$  Hz, H-2), 6.77 (1H, d,  $J = 8.1$  Hz, H-5'), 6.72 (1H, dd,  $J = 8.1, 2.0$  Hz, H-6), 4.91 (1H, m, H-7'), 4.20 (1H, m, H-8'), 3.87 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.83 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.72 (1H, dd,  $J = 11.8, 3.9$  Hz, H-9'a), 3.57 (2H, m, H-9), 3.46 (1H, dd,  $J = 12.0, 5.1$  Hz, H-9'b), 2.63 (2H, m, H-7), 1.82 (2H, m, H-8);  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 152.2 (C-4), 148.7 (C-3'), 148.2 (C-3), 147.8 (C-4'), 138.9 (C-1), 134.4 (C-1'), 122.6 (C-6), 121.3 (C-6'), 110.2 (C-5), 116.4 (C-5'), 114.5 (C-2), 112.3 (C-2'), 88.3 (C-8'), 74.7 (C-7'), 62.7 (C-9'), 62.4 (C-9), 57.1 (3-OCH<sub>3</sub>), 56.9 (3'-OCH<sub>3</sub>), 36.1 (C-8), 33.2 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[10]</sup>, 故鉴定化合物**4**为3,3'-dimethoxy-4,8'-oxyneoligna-9,4',7',9'-tetraol。

**化合物5:** 无色油状; 分子式  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3$ , ESI-MS  $m/z$ : 247 [M+Na]<sup>+</sup>。 $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.16 (1H, d,  $J = 15.8$  Hz, H-7), 6.17 (1H, d,  $J = 15.8$  Hz, H-8), 3.76 (1H, m, H-3), 2.32 (1H, dd,  $J = 12.9, 1.7$  Hz, H-4a), 2.28 (3H, s, H-10), 1.65 (1H, dd,  $J = 14.3, 9.2$  Hz, H-2a), 1.57 (1H, dd,  $J = 12.9, 3.4$  Hz, H-4b), 1.28 (1H, dd,  $J = 13.6, 2.8$  Hz, H-2b), 1.18 (3H, s, H-12), 1.17 (3H, s, H-13), 0.95 (3H, s, H-11);  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 200.2 (C-9), 145.4 (C-7), 133.8 (C-8), 70.9 (C-6), 68.8 (C-5), 64.4 (C-3), 47.7 (C-2), 41.3 (C-4), 36.1 (C-1), 29.8 (C-12), 27.4 (C-10), 25.1 (C-11), 20.0 (C-13)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[11]</sup>, 故鉴定化合物**5**为3-hydroxy-5,6-epoxy-7-megastigmen-9-one。

**化合物6:** 无色油状; 分子式  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3$ , ESI-MS  $m/z$ : 247 [M+Na]<sup>+</sup>。 $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ :

5.88 (1H, s, H-4), 5.80 (1H, s, H-8), 5.79 (1H, s, H-7), 4.32 (1H, m, H-9), 2.52 (1H, d,  $J = 17.0$  Hz, H-2b), 2.15 (1H, d,  $J = 17.0$  Hz, H-2a), 1.91 (3H, s, H-11), 1.23 (3H, d,  $J = 6.4$  Hz, H-10), 1.03 (3H, s, H-11), 1.00 (3H, s, H-12);  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 201.2 (C-3), 167.7 (C-5), 136.9 (C-8), 130.1 (C-7), 127.1 (C-4), 79.9 (C-6), 68.7 (C-9), 50.7 (C-2), 42.4 (C-1), 24.5 (C-12), 23.8 (C-10), 23.5 (C-11), 19.6 (C-13)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[12]</sup>, 故鉴定化合物**6**为4,5-dihydroblumenol。

**化合物7:** 淡黄色固体; 分子式  $\text{C}_{10}\text{H}_{8}\text{O}_4$ , 紫外灯254 nm下显示有强烈的蓝色荧光。ESI-MS  $m/z$ : 215 [M+Na]<sup>+</sup>。 $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.85 (1H, d,  $J = 9.4$  Hz, H-4), 7.10 (1H, s, H-5), 6.76 (1H, s, H-8), 6.19 (1H, d,  $J = 9.4$  Hz, H-3), 3.90 (3H, s, 6-OCH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 160.7 (C-2), 151.6 (C-7), 149.6 (C-9), 145.4 (C-6), 144.5 (C-4), 111.4 (C-3), 110.3 (C-10), 109.5 (C-5), 102.8 (C-8), 55.9 (6-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[13]</sup>, 故鉴定化合物**7**为东莨菪素。

**化合物8:** 白色固体; 分子式  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_7$ , ESI-MS  $m/z$ : 349 [M+Na]<sup>+</sup>, 675 [2M+Na]<sup>+</sup>。 $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.09 (1H, d,  $J = 8.2$  Hz, H-6), 6.83 (1H, d,  $J = 1.9$  Hz, H-3), 6.72 (1H, dd,  $J = 8.2, 1.9$  Hz, H-5), 5.95 (1H, m, H-8), 5.03 (2H, m, H-9), 4.83 (1H, d,  $J = 7.2$  Hz, H-1'), 3.88 (1H, dd,  $J = 12.0, 1.7$  Hz, H-6'a), 3.84 (3H, s, 2-OCH<sub>3</sub>), 3.69 (1H, dd,  $J = 12.0, 5.1$  Hz, H-6'b), 3.47 (1H, m, H-2'), 3.45 (1H, m, H-5'), 3.38 (2H, m, H-3', 4'), 3.34 (1H, m, H-7);  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 150.8 (C-2), 146.4 (C-1), 139.0 (C-8), 136.5 (C-4), 122.1 (C-5), 118.3 (C-6), 115.8 (C-9), 114.3 (C-3), 103.1 (C-1'), 78.2 (C-5'), 77.9 (C-3'), 74.9 (C-2'), 71.4 (C-4'), 62.5 (C-6'), 56.7 (2-OCH<sub>3</sub>), 40.8 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[14]</sup>, 故鉴定化合物**8**为柑桔素C。

**化合物9:** 无色固体; 分子式  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_6$ , ESI-MS  $m/z$ : 307 [M+Na]<sup>+</sup>。 $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.16~7.28 (5H, m, H-2~6), 4.30 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-1'), 4.09 (1H, m, H-8a), 3.88 (1H, dd,  $J = 11.7, 1.5$  Hz, H-4'), 3.79 (1H, m, H-3'), 3.76 (1H, m, H-2'), 3.70 (1H, m, H-5'), 3.65 (1H, m, H-8b), 3.28 (1H, m, H-6'a), 3.28 (1H, m, H-6'b), 2.94 (2H, t,  $J = 7.4$  Hz, H-7);  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 140.1 (C-1),

130.1 (C-3, 5), 129.3 (C-2, 6), 127.2 (C-4), 104.4 (C-1'), 78.1 (C-3'), 77.9 (C-5'), 75.1 (C-2'), 71.7 (C-4'), 71.6 (C-8), 62.8 (C-6'), 37.2 (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**为苯乙醇-O-β-D-吡喃葡萄糖苷。

**化合物10:**无色固体;分子式C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>O<sub>7</sub>, ESI-MS m/z: 393 [M+Na]<sup>+</sup>, 763 [2M+Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 5.96 (1H, s, H-4), 5.76 (1H, dd, J = 15.5, 9.2 Hz, H-7), 5.59 (1H, dd, J = 15.3, 7.4 Hz, H-8), 4.48 (1H, m, H-9), 4.29 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-1'), 3.85 (1H, dd, J = 11.7, 2.8 Hz, H-6'a), 3.63 (1H, dd, J = 11.9, 6.0 Hz, H-6'b), 3.29~3.21 (4H, m, H-2'), 2.70 (1H, d, J = 9.2 Hz, H-6), 2.48 (1H, d, J = 16.5 Hz, H-2b), 2.06 (1H, d, J = 16.7 Hz, H-2a), 1.98 (3H, d, J = 0.9 Hz, H-13), 1.29 (3H, d, J = 6.3 Hz, H-10), 1.03 (3H, s, H-11), 0.99 (3H, s, H-12); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 202.1 (C-3), 165.8 (C-5), 137.2 (C-8), 131.2 (C-7), 126.2 (C-4), 101.3 (C-1'), 78.4 (C-3'), 78.2 (C-5'), 74.9 (C-2'), 74.7 (C-9'), 71.7 (C-4'), 62.8 (C-6'), 56.9 (C-6), 48.1 (C-10), 37.2 (C-1), 28.0 (C-12), 27.4 (C-11), 23.9 (C-13), 22.2 (C-10)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[16]</sup>, 故鉴定化合物**10**为3-oxo-α-ionol-β-D-glucopyranoside。

#### 4 自由基清除活性研究

将化合物样品配制成1.0 mg/mL的甲醇溶液, 然后将其分别稀释10、100倍, 向微孔板中移取160 μL样品与40 μL DPPH (1.5×10<sup>-4</sup> mol/L); 阳性参照物选用0.1 mg/mL V<sub>C</sub>; 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, 计算其IC<sub>50</sub>值。化合物**2**、**4**~**7**和**9**对DPPH的IC<sub>50</sub>分别为0.01、3.36、10.55和18.15 μg/mL。

#### 5 讨论

本实验从长白山区植物葎草的茎和叶中分离并鉴定了10个化合物。其中化合物**2**、**4**~**6**、**8**~**10**均为首次从该植物中分离得到, 同时化合物**2**、**4**~**6**、**9**和**10**是首次从葎草属植物中分离得到; 对10个化合物进行了自由基清除试验, 结果表明化合物**2**、**4**、**7**和**9**具有较好的自由基清除活性, 可为开发抗氧化和抗衰老方面的药物先导化合物提供科学依据。

#### 参考文献

- 吴迎春, 王跃, 张勇, 等. 中药葎草化学成分研究 [J]. 中成药, 2012, 34(6): 1119-1122.
- 尹海波, 王颖, 郑太坤, 等. 中国葎草属植物的研究进展 [J]. 辽宁中医药学院学报, 2001, 3(1): 60-61.
- 李俊婕, 王晓静, 付义成. 葎草化学成分的研究 [J]. 食品与药品, 2008, 10(5): 5-7.
- 陈伟光, 林霞, 瞿凤英, 等. 葎草抗结核分枝杆菌研究 [J]. 时珍国医国药, 2008, 19(1): 58-59.
- 方宗国. 鲜葎草煎剂外用偶得 [J]. 基层中药杂志, 1992, 6(1): 47.
- 陈再兴, 孟舒. 葎草研究进展 [J]. 中国药事, 2011, 25(2): 175-179.
- 高广春, 吴萍, 曹洪麟, 等. 金钟藤中酚类化合物的研究 [J]. 热带亚热带植物学报, 2006, 14(3): 233-237.
- Naomichi F, Michiko Y, Takeatsu K. Studies on the constituents of the stems of *Tinospora tuberculata* beumee. I. N-trans and N-cis-feruloyl tyramine and a new phenolic glucoside, Tinotuberide [J]. *Chem Pharm Bull*, 1983, 31: 156-161.
- 太志刚, 杨雪琼, 蔡乐, 等. 大瘤足蕨和镰羽瘤足蕨的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2009, 21(6): 970-972.
- 张涛, 朴俊虹, 袁蕾, 等. 刺五加化学成分及自由基清除活性研究 [J]. 中草药, 2012, 43(6): 1057-1060.
- 唐贵华, 张于, 何红平, 等. 异叶三宝木叶的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2013, 25(7): 912-915.
- Gonzalez A G, Guillermo J A, Ravelo A G, et al. 4, 5-Dihydroblumenol A, a new nor-isoprenoid from *Perrottetia multiflora* [J]. *J Nat Prod*, 1994, 57(3): 400-402.
- 徐立, 稽长久, 谭宁华, 等. 桑树活性物质东莨菪素及东莨菪苷的分离鉴定 [J]. 蚕业科学, 2008, 34(4): 593-596.
- 张思巨, 王怡薇, 刘丽, 等. 锁阳化学成分研究II [J]. 中国药学杂志, 2007, 42(13): 975-977.
- Piao M S, Kim M R, Lee D G, et al. Antioxidative constituents from *Buddleia officinalis* [J]. *Arch Pharm Res*, 2003, 26(6): 453-457.
- Wang M F, Shao Y, Huang T C, et al. Isolation and structural elucidation of aroma constituents bound as glycosides from Sage (*Salvia officinalis*) [J]. *J Agric Food Chem*, 1998, 24: 2509-2511.