

细叶杜香中酚类成分及其抗氧化活性研究

赵明¹, 王建飞¹, 张扩¹, 陈丽杰¹, 裴世春^{2,3}, 李军¹, 张树军^{1*}

1. 齐齐哈尔大学化学与化学工程学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006

2. 齐齐哈尔大学食品与生物工程学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006

3. 通化师范学院制药与食品科学学院, 吉林 通化 134001

摘要: 目的 研究细叶杜香 *Ledum palustre* 全草的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱和高效液相色谱等分离方法, 对细叶杜香醋酸乙酯萃取物的化学成分进行分离并经波谱数据分析鉴定化合物的结构, 并通过清除 DPPH 实验探讨其抗氧化活性。结果 从细叶杜香全草无水乙醇提取液醋酸乙酯萃取物中分离得到 14 个酚类化合物, 分别鉴定为白藜芦醇(1)、桑辛素 M(2)、儿茶素(3)、表儿茶素(4)、苝荭亭(5)、七叶内酯(6)、秦皮素(7)、5-羟基-2-甲氧基苯甲酸(8)、秦皮啉(9)、2 α ,3 α -epoxy-5,7,3',4'-tetrahydroxyflavan-(4 β -8)-epicatechin(10)、2 α ,3 α -epoxy-5,7,3',4'-tetrahydroxyflavan-(4 β -8)-catechin(11)、臭矢菜素 A(12)、臭矢菜素 C(13)、异秦皮苷(14)。结论 化合物 1、2、8~13 为首次从杜香属植物中分离得到; 化合物 3、4、6、7、10、11 具有显著的抗氧化活性。

关键词: 细叶杜香; 酚类; 抗氧化活性; 白藜芦醇; 桑辛素 M; 臭矢菜素 A

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2017)21-4393-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.21.005

Phenolic constituents of *Ledum palustre* and their anti-oxidant activity

ZHAO Ming¹, WANG Jian-fei¹, ZHANG Kuo¹, CHEN Li-jie¹, PEI Shi-chun^{2,3}, LI Jun¹, ZHANG Shu-jun¹

1. Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China

2. Institute of Food and Biological Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China

3. School of Pharmaceutics and Food Science, Tonghua Normal University, Tonghua 134001, China

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents of *Ledum palustre*. **Methods** Compounds were isolated from *n*-hexane fraction in the ethanol extract from *L. palustre* by silica gel column chromatography and HPLC. The structures of the chemical constituents were identified by analysis on their spectral data. **Results** Fourteen compounds were isolated from EtOAc fraction in the ethanol extract from *L. palustre* and identified as resveratorol (1), moracin M (2), catechin (3), epicatechin (4), scopoletin (5), esculetin (6), fraxetin (7), 5-hydroxy-2-methoxybenzoic acid (8), fraxidin (9), 2 α ,3 α -epoxy-5,7,3',4'-tetrahydroxyflavan-(4 β -8)-epicatechin (10), 2 α ,3 α -epoxy-5,7,3',4'-tetrahydroxyflavan-(4 β -8)-catechin (11), cleomiscosin A (12), cleomiscosin C (13), and isofraxoside (14). **Conclusion** Compounds 1, 2, and 8—13 are obtained from the plants of *Ledum* L. for the first time. Compounds 3, 4, 6, 7, 10, and 11 had significant anti-oxidative activities.

Key words: *Ledum palustre* L.; phenolic; anti-oxidative activity; resveratorol; moracin M; cleomiscosin A

细叶杜香 *Ledum palustre* L. 为杜鹃花科 (Ericaceae) 杜香属 *Ledum* L. 药用植物, 是分布于我国大小兴安岭、长白山地区的主要天然植物之一, 是我国东北地区的重要药用资源, 具有止咳、平喘、扩张血管、降压、抑制真菌及止痒等功效, 用于治疗急性慢性支气管炎、流感、皮肤病等疾病^[1]。文献

报道细叶杜香中主要含有挥发油、黄酮、三萜、香豆素等化合物^[2-4], 其所含多酚类成分具有镇痛、抗炎、抗氧化、抗病毒、抗真菌和杀虫的潜力。为进一步研究开发细叶杜香植物资源, 本实验对细叶杜香全草乙醇提取液醋酸乙酯萃取物的化学成分进行了研究, 从中分离得到 14 个酚类化合物, 分别鉴定

收稿日期: 2017-04-12

基金项目: 黑龙江省自然科学基金面上项目 (B201209); 齐齐哈尔大学研究生科技与创新项目 (YJSCX2015-ZD11)

作者简介: 赵明, 男, 博士, 教授, 硕士生导师, 主要从事天然产物化学研究。E-mail: qqhrzhaoming@163.com

*通信作者 张树军, 男, 博士, 教授。E-mail: shjzhang2005@126.com

为白藜芦醇(resveratorol, **1**)、桑辛素 M(moracin M, **2**)、儿茶素(catechin, **3**)、表儿茶素(epicatechin, **4**)、茛菪亭(scopoletin, **5**)、七叶内酯(esculetin, **6**)、秦皮素(fraxetin, **7**)、5-羟基-2-甲氧基苯甲酸(5-hydroxy-2-methoxybenzoic acid, **8**)、秦皮啉(fraxidin, **9**)、2 α ,3 α -epoxy-5,7,3',4'-tetrahydroxyflavan-(4 β -8)-epicatechin (**10**)、2 α ,3 α -epoxy-5,7,3',4'-tetrahydroxyflavan-(4 β -8-catechin) (**11**)、臭矢菜素 A(cleomiscosin A, **12**)、臭矢菜素 C(cleomiscosin C, **13**)、异秦皮苷(isofraxoside, **14**)。其中, 化合物**1**、**2**、**8**~**13**为首次从杜香属植物中分离得到。以维生素 C(VC)为阳性对照, 采用 DPPH 法对化合物进行抗氧化活性研究, 化合物**3**、**4**、**6**、**7**、**10**、**11**具有显著的抗氧化活性, IC₅₀值分别为 59.9、57.9、31.9、48.4、49.2、50.2 μ g/mL。

1 仪器与材料

X-6 显微熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司); Bruker AV-600 型核磁共振波谱仪(德国 Bruker 公司); AUTOPOL V 型旋光仪(美国鲁道夫公司); JYT-10LN 型多功能动态提取浓缩机组; 半制备高效液相色谱仪(日本日立公司); HITACHI L-7100 泵, HITACHI L-3350 示差折光检测器, GL SCIRNCES Inc. Inertsil PREP-ODS (250 mm $\times$ 10 mm, 5 μ m) 和 PREP-Sil (250 mm $\times$ 10 mm, 5 μ m) 不锈钢柱; 制备高效液相色谱仪(Waters 公司): Waters 2489 UV/Visible Detector 紫外检测器, XBridge Prep C₁₈ (150 mm $\times$ 19 mm, 5 μ m) 不锈钢柱; 柱色谱用硅胶为青岛海洋化工厂产品(200~300 目); 薄层色谱硅胶板为烟台化工厂生产, 有机溶剂为国药集团上海试剂厂产品, 其他试剂为分析纯。

细叶杜香全草 2012 年 7 月 9 日购于内蒙古自治区牙克石市, 经齐齐哈尔大学裴世春教授鉴定为细叶杜香 *Ledum palustre* L., 标本(LPL-20120709)保存于齐齐哈尔大学天然产物研究室。

2 提取与分离

干燥的细叶杜香全草 8.0 kg, 粉碎后分 6 次置于多功能动态提取浓缩机组中, 每次用 5.0 L 无水乙醇于 45 $^{\circ}$ C 搅拌 1 h 提取浓缩, 重复 3 次, 合并提取液, 滤除沉淀, 将沉淀干燥得浸膏 89.2 g, 滤液浓缩至约 500 mL, 加 2.5 L 水分散后依次用正己烷、醋酸乙酯、正丁醇萃取 3 次, 合并萃取液浓缩至恒定质量, 得正己烷萃取物 38.8 g、醋酸乙酯萃取物

120.0 g、正丁醇萃取物 86.6 g。

取醋酸乙酯萃取物 39.8 g 进行硅胶柱色谱分离, 依次用正己烷-醋酸乙酯(5:5)、醋酸乙酯、醋酸乙酯-甲醇(8:2), 甲醇洗脱, 流出液用 TLC 分析, 合并相同馏分得 F1~8。F3(3.7 g)经硅胶柱色谱分离, 正己烷-醋酸乙酯(7:3 和 5:5)、醋酸乙酯-甲醇(8:2)梯度洗脱, 得 F3-1~3-6。其中 F3-5(1.2 g)经硅胶柱色谱分离, 正己烷-醋酸乙酯(8:2 和 5:5), 醋酸乙酯梯度洗脱得 F3-5-1~3-5-5。F3-5-3(489.0 mg)经反相高效液相分离得化合物**1**和**2**。F4(10.0 g)经硅胶柱色谱分离, 正己烷-醋酸乙酯(6:4、4:6 和 8:2)、醋酸乙酯、醋酸乙酯-甲醇(5:5)洗脱得 F4-1~4-10。F4-3(207.7 mg)经反相高效液相分离得化合物**8**。F4-8(2.2 g)经硅胶柱色谱分离, 正己烷-醋酸乙酯(6:4 和 2:8)、醋酸乙酯洗脱得 F4-8-1~4-8-3。F4-8-2(82.2 mg)经反相液相分离得化合物**3**和**4**。F4-6(1.3 g)经硅胶柱色谱分离, 正己烷-醋酸乙酯(4:6 和 2:8)洗脱得 F4-6-1~4-6-2。F4-6-1(948.1 mg)在醋酸乙酯中重结晶得化合物**5**(127.4 mg)。F4-7(2.3 g)经硅胶柱色谱分离, 正己烷-醋酸乙酯(5:5 和 2:8)、醋酸乙酯洗脱得 F4-7-1~4-7-4。F4-7-3(1.2 g)在醋酸乙酯溶剂中析出沉淀(130.3 mg), 所得沉淀再进行反相高效液相分离得化合物**6**。F4-9(1.1 g)经制备液相色谱分离, 甲醇和水梯度洗脱(甲醇-水 2:8 $\rightarrow$ 100%甲醇), 得 F4-9-1~4-9-7。F4-9-3(117.1 mg)经反相高效液相分离, 得化合物**7**。F4-9-4(197.4 mg)经反相高效液相分离得化合物**10**。F4-9-2(134.7 mg)经反相高效液相分离得化合物**11**。F4-9-5(190.4 mg)经反相高效液相分离得化合物**12**。F4-5(748.2 mg)经硅胶柱色谱分离, 正己烷-醋酸乙酯(6:4 和 2:8)洗脱得 F4-5-1~4-5-3。F4-5-2(437.0 mg)经反相高效液相分离得化合物**7**和**9**。F5(6.0 g)经硅胶柱色谱分离, 正己烷-醋酸乙酯(5:5 和 3:7)、醋酸乙酯、醋酸乙酯-甲醇(5:5)洗脱得 F5-1~5-6。F5-4(1.7 g)经硅胶柱色谱分离, 正己烷-醋酸乙酯(6:4 和 3:7), 醋酸乙酯-甲醇(8:2)进行洗脱得 F5-4-1~5-4-3。F5-4-2(986.8 mg)经制备液相色谱分离, 甲醇和水梯度洗脱得 F5-4-2-1~5-4-2-8。F5-4-2-5(72.6 mg)在醋酸乙酯溶剂中进行重结晶, 得化合物**13**(13.6 mg)。F8(2.6 g)在甲醇中重结晶得化合物**14**(31.6 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 淡黄色粉末 (甲醇), mp 246~248 °C。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 9.54 (1H, s, 4-OH), 9.18 (2H, s, 3', 5'-OH), 7.38 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-2, 6), 6.92 (1H, d, J = 16.2 Hz, H- α), 6.81 (1H, d, J = 16.2 Hz, H- β), 6.75 (2H, d, J = 7.8 Hz, H-3, 5), 6.37 (2H, s, H-2', 6'), 6.11 (1H, s, H-4'); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 128.3 (C-1), 128.4 (C-2, 6), 116.0 (C-3, 5), 157.7 (C-4), 126.1 (C- α), 128.5 (C- β), 139.7 (C-1'), 104.7 (C-2', 6'), 159.0 (C-3', 5'), 102.2 (C-4')。以上数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物 **1** 为白藜芦醇。

化合物 **2**: 黄色粉末 (甲醇), mp 231~233 °C。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 9.61 (1H, s, 6-OH), 9.45 (2H, s, 3', 5'-OH), 7.38 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-4), 7.08 (1H, s, H-7), 6.93 (1H, s, H-3), 6.74 (1H, dd, J = 8.4, 1.8 Hz, H-5), 6.68 (2H, d, J = 1.8 Hz, H-2', 6'), 6.21 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-4'); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 159.3 (C-3', 5'), 156.2 (C-7a), 155.7 (C-6), 154.4 (C-2), 132.1 (C-1'), 121.6 (C-4), 121.2 (C-3a), 112.9 (C-5), 103.0 (C-3), 102, 7 (C-2', 6'), 102.0 (C-4'), 97.9 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 **2** 为桑辛素 M。

化合物 **3**: 灰白色粉末 (甲醇), mp 172~174 °C。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.70 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2'), 6.67 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-6'), 6.58 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-5'), 5.87 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-6), 5.67 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-8), 4.46 (1H, d, J = 7.2 Hz, H-2), 3.80 (1H, m, H-3), 2.63 (1H, dd, J = 16.1, 5.4 Hz, H-4a), 2.33 (1H, dd, J = 16.1, 8.1 Hz, H-4b); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 81.5 (C-2), 66.8 (C-3), 28.3 (C-4), 156.6 (C-5), 95.6 (C-6), 156.9 (C-7), 94.3 (C-8), 155.8 (C-9), 99.5 (C-10), 131.1 (C-1'), 115.0 (C-2'), 145.3 (C-3', 4'), 115.5 (C-5'), 118.9 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **3** 为儿茶素。

化合物 **4**: 淡黄色粉末 (甲醇), mp 206~208 °C。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.87 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2'), 6.65 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 6.63 (1H, dd, J = 8.4, 1.8 Hz, H-6'), 5.87 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-8), 5.70 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-6), 4.71 (1H, s, H-2), 3.98 (1H, m, H-3), 2.65 (1H, dd, J = 16.4, 4.5 Hz, H-4a), 2.45 (1H, dd, J = 16.4, 3.4 Hz, H-4b);

¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 78.5 (C-2), 65.4 (C-3), 28.2 (C-4), 156.2 (C-5), 95.5 (C-6), 156.7 (C-7), 94.5 (C-8), 157.0 (C-9), 99.0 (C-10), 131.1 (C-1'), 115.2 (C-2'), 145.0 (C-3'), 144.9 (C-4'), 115.4 (C-5'), 118.4 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **4** 为表儿茶素。

化合物 **5**: 淡黄色羽毛状晶体 (甲醇), mp 202~204 °C。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.91 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-4), 7.22 (1H, s, H-5), 6.78 (1H, s, H-8), 6.20 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-3), 3.82 (3H, s, 6-OMe); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 161.1 (C-2), 112.2 (C-3), 145.0 (C-4), 110.1 (C-5), 145.7 (C-6), 151.6 (C-7), 103.2 (C-8), 150.0 (C-9), 111.0 (C-10), 56.5 (6-OMe)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **5** 为莨菪亭。

化合物 **6**: 黄色晶体 (甲醇), mp 265~267 °C。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.85 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-4), 6.96 (1H, s, H-5), 6.72 (3H, s, H-8), 6.15 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-3); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 161.3 (C-2), 112.0 (C-3), 144.9 (C-4), 112.8 (C-5), 143.3 (C-6), 150.8 (C-7), 103.1 (C-8), 149.0 (C-9), 111.2 (C-10)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **6** 为七叶内酯。

化合物 **7**: 黄色针状结晶 (甲醇), mp 201~204 °C。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.88 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-4), 6.79 (1H, s, H-5), 6.20 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-3), 3.89 (3H, s, 6-OMe); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 161.0 (C-2), 112.2 (C-3), 145.5 (C-4), 100.8 (C-5), 145.8 (C-6), 139.7 (C-7), 133.3 (C-8), 140.0 (C-9), 110.6 (C-10), 56.5 (6-OMe)。以上数据与文献报道基本一致^[9-10], 故鉴定化合物 **7** 为秦皮素。

化合物 **8**: 无色油状物。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.52 (1H, brs, 7-OH), 9.86 (1H, s, 5-OH), 7.45 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-4), 7.43 (1H, s, H-6), 6.84 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-3), 3.81 (3H, s, 2-OMe); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 122.1 (C-1), 147.7 (C-2), 115.5 (C-3), 123.9 (C-4), 151.6 (C-5), 113.2 (C-6), 167.7 (C-7), 56.0 (2-OMe)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **8** 为 5-羟基-2-甲氧基苯甲酸。

化合物 **9**: 无色针状结晶 (甲醇), mp 170~172 °C。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.93 (1H,

d, $J = 9.6$ Hz, H-4), 6.83 (1H, s, H-5), 6.36 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3), 3.82 (3H, s, 6-OMe), 3.77 (3H, s, 7-OMe); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 160.5 (C-2), 114.6 (C-3), 145.1 (C-4), 100.6 (C-5), 149.9 (C-6), 140.5 (C-7), 138.8 (C-8), 1138.7 (C-9), 114.8 (C-10), 60.8 (7-OMe), 56.3 (6-OMe)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **9** 为秦皮啉。

化合物 **10**: 白色颗粒结晶 (醋酸乙酯), mp 195~197 °C。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.06 (1H, s, H-2'E), 7.00 (1H, s, H-2'B), 6.99 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-6'E), 6.84 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6'B), 6.74 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'B), 6.73 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-5'E), 5.99 (1H, s, H-6D), 5.91 (1H, s, H-6A), 5.86 (1H, s, H-8A), 4.80 (1H, s, H-2F), 4.30 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-4C), 4.10 (1H, brs, H-3F), 3.84 (1H, brs, H-3C), 2.77 (1H, dd, $J = 16.2, 4.2$ Hz, H-4Fa), 2.57 (1H, d, $J = 16.2$ Hz, H-4Fb); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 98.9 (C-2C), 66.6 (C-3C), 28.1 (C-4C), 156.5 (C-5A), 96.8 (C-6A), 157.0 (C-7A), 94.9 (C-8A), 153.3 (C-9A), 103.0 (C-10A), 131.3 (C-1'B), 115.3 (C-2'B), 145.1 (C-3'B), 145.8 (C-4'B), 115.5 (C-5'B), 118.3 (C-6'B), 79.7 (C-2F), 64.9 (C-3F), 29.8 (C-4F), 155.3 (C-5D), 94.9 (C-6D), 150.8 (C-7D), 106.0 (C-8D), 151.6 (C-9D), 101.5 (C-10D), 130.5 (C-1'E), 115.1 (C-2'E), 144.9 (C-3'E), 144.7 (C-4'E), 115.1 (C-5'E), 119.2 (C-6'E)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定为化合物 **10** 为 2 α ,3 α -epoxy-5,7,3',4'-tetrahydroxyflavan-(4 β -8)-epicatechin。结构见图 1。

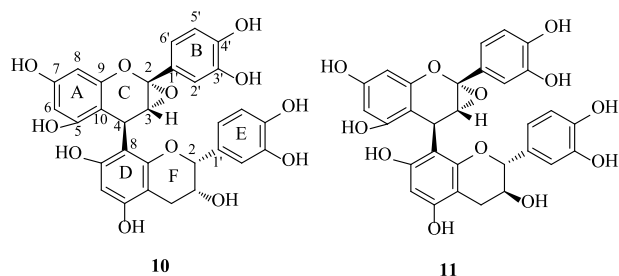


图 1 化合物 **10** 和 **11** 的结构

Fig. 1 Structure of compounds **10** and **11**

化合物 **11**: 白色颗粒结晶 (醋酸乙酯), mp 191~193 °C。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.98 (1H, s, H-2'B), 6.84 (1H, s, H-2'E), 6.83 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6'B), 6.79 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'E), 6.74 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6'E), 6.72 (1H, d, $J = 8.0$ Hz,

H-5'B), 5.98 (1H, s, H-6D), 5.88 (1H, s, H-6A), 5.85 (1H, s, H-8A), 4.55 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-2F), 4.20 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-4C), 3.84 (1H, m, H-3F), 3.83 (1H, brs, H-3C), 2.73 (1H, dd, $J = 16.2, 6.0$ Hz, H-4Fa), 2.42 (1H, dd, $J = 16.2, 9.0$ Hz, H-4Fb); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 99.0 (C-2C), 66.5 (C-3C), 28.2 (C-4C), 153.3 (C-5A), 95.0 (C-6A), 157.0 (C-7A), 96.7 (C-8A), 154.8 (C-9A), 102.9 (C-10A), 131.2 (C-1'B), 115.6 (C-2'B), 144.7 (C-3'B), 145.4 (C-4'B), 115.7 (C-5'B), 118.2 (C-6'B), 82.5 (C-2F), 66.8 (C-3F), 29.4 (C-4F), 156.4 (C-5D), 94.9 (C-6D), 151.0 (C-7D), 105.8 (C-8D), 151.1 (C-9D), 102.1 (C-10D), 130.1 (C-1'E), 115.1 (C-2'E), 145.1 (C-3'E), 145.8 (C-4'E), 115.1 (C-5'E), 119.2 (C-6'E)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **11** 为 2 α ,3 α -epoxy-5,7,3',4'-tetrahydroxyflavan-(4 β -8-catechin)。结构见图 1。

化合物 **12**: 白色粉末 (甲醇), mp 242~244 °C。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.95 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-4), 7.01 (1H, s, H-2'), 6.90 (1H, s, H-5), 6.86 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-6'), 6.80 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-5'), 6.33 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3), 4.97 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-7'), 4.31 (1H, m, H-8'), 3.77, 3.76 (各 3H, s, 2 $\times$ OMe), 3.64 (1H, m, H-9'a), 3.37 (1H, m, H-9'b); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 160.5 (C-2), 113.7 (C-3), 145.7 (C-4), 101.2 (C-5), 145.2 (C-6), 137.6 (C-7), 132.2 (C-8), 138.5 (C-9), 111.7 (C-10), 127.2 (C-1'), 112.5 (C-2'), 148.1 (C-3'), 147.8 (C-4'), 115.9 (C-5'), 121.3 (C-6'), 76.7 (C-7'), 78.3 (C-8'), 60.3 (C-9'), 56.3, 56.2 (2 $\times$ OMe)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **12** 为臭矢菜素 A。

化合物 **13**: 白色粉末 (甲醇), mp 251~253 °C。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 7.75 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-4), 7.20 (2H, s, H-2', 6'), 6.74 (1H, s, H-5), 6.45 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3), 5.61 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-7'), 4.52 (1H, brd, $J = 7.8$ Hz, H-8'), 4.34 (1H, d, $J = 13.2$ Hz, H-9'a), 3.94 (1H, brd, $J = 13.2$ Hz, H-9'b), 3.81 (3H, s, OMe), 3.78 (6H, s, 2 $\times$ OMe); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 160.6 (C-2), 113.7 (C-3), 144.3 (C-4), 100.9 (C-5), 146.3 (C-6), 138.3 (C-7), 132.9 (C-8), 139.2 (C-9), 111.8 (C-10), 126.3 (C-1'), 106.2 (C-2', 6'), 149.1 (C-3', 5'), 138.2 (C-4'), 77.7 (C-7'), 79.8 (C-8'), 60.6 (C-9'), 56.1, 56.1, 56.0

(3×OMe)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **13** 为臭矢菜素 C。

化合物 **14**: 白色粉末(甲醇), mp 262~263 °C。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.90 (1H, d, *J* = 9.6 Hz, H-4), 7.05 (1H, s, H-5), 6.23 (1H, d, *J* = 9.6 Hz, H-3), 4.94 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-1'), 3.82 (3H, s, 6-OMe); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 160.6 (C-2), 112.6 (C-3), 145.1 (C-4), 115.3 (C-5), 145.8 (C-6), 132.0 (C-7), 144.2 (C-8), 143.1 (C-9), 110.5 (C-10), 104.3 (C-1'), 74.3 (C-2'), 76.6 (C-3'), 70.0 (C-4'), 77.7 (C-5'), 61.2 (C-6'), 56.5 (6-OMe)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **14** 为异秦皮苷。

4 抗氧化活性研究

以 Vc 为阳性对照, 采用 DPPH 法^[16]对化合物进行抗氧化活性测试, 结果表明, Vc 的 IC₅₀ 值为 43.3 μg/mL, 化合物 **3**、**4**、**6**、**7**、**10**、**11** 具有显著的抗氧化活性, IC₅₀ 值分别为 59.9、57.9、31.9、48.4、49.2、50.2 μg/mL。

志谢: 实验用细叶杜香药材由内蒙古自治区牙克石市大兴安岭林管局林业调查规划设计院赵炳柱正高级工程师和乌尔奇汉林业局员工负责收集。

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 [M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [1] 王晓琴, 渠 弼. 细叶杜香中的化学成分 [J]. 中国民族医药杂志, 2010, 1(1): 53-54.
- [2] 赵 明, 陈丽杰, 裴世春, 等. 细叶杜香化学成分研究 (I) [J]. 中草药, 2014, 45(11): 1532-1535.
- [3] 裴世春, 徐玖亮, Um B H, 等. HPLC-ABTS+在线法

- 筛选细叶杜香叶部抗氧化活性成分 [J]. 食品科学, 2012, 33(19): 88-91.
- [4] 胡迎庆, 屠鹏飞, 李若瑜, 等. 剑叶龙血树中芪类化合物及其抗真菌活性的研究 [J]. 中草药, 2001, 32(2): 104-106.
- [5] 罗 隽, 孙培文, 刘韶应, 等. 应用高速逆流色谱分离桑枝酚类成分 [J]. 天然产物研究与开发, 2012, 24(4): 486-489.
- [6] 张红生, 康利平, 邹 鹏, 等. 小果菝葜化学成分的研究 [J]. 中草药, 2009, 40(1): 11-14.
- [7] 冯美玲, 王书芳, 张兴贤. 枸杞子化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(3): 265-268.
- [8] Tsukamoto H, Hisada S, Nishibe S. Coumarins from bark of *Fraxinus japonica* and *F. Mandshurica* var. *japonica* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1985, 33(9): 4069-4073.
- [9] 李建文, 林彬彬, 王国凯, 等. 曼陀罗种子化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2012, 37(3): 319-321.
- [10] 计长柱, 孙世伟, 蔡生新, 等. 深海来源曲霉属真菌 CXCTD-06-6a 次级代谢产物中的肿瘤细胞增殖抑制活性成分研究 [J]. 中国海洋药物杂志, 2011, 30(3): 1-6.
- [11] Yasuda T, Fukui M, Nakazawa T, *et al.* Metabolic fate of fraxin administered orally to rats [J]. *J Nat Prod*, 2006, 69(5): 755-757.
- [12] Wang L, Lou G, Ma Z, *et al.* Chemical constituents with antioxidant activities from Litchi (*Litchi chinensis* Sonn.) seeds [J]. *Food Chem*, 2011, 126(3): 1081-1087.
- [13] 陈 辉, 柏 健, 方振峰, 等. 柔毛鸦胆子茎的化学成分及其肿瘤细胞毒活性研究 [J]. 中国中药杂志, 2013, 38(14): 2321-2324.
- [14] 刘宏伟, 姚新生, 王乃利, 等. 长柄七叶树的化学成分 [J]. 中国天然药物, 2005, 3(6): 350-352.
- [15] 董秀英, 吕青涛, 张国英, 等. DPPH 法测定九州虫草不同极性部位抗氧化活性 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(10): 70-73.