

半边旗化学成分研究

李 慧¹, 杨 宝¹, 黄 芬², 曹 迪¹, 周星宏¹, 阮清锋¹, 薛园园¹, 赵钟祥^{1*}

1. 广州中医药大学中药学院, 广东 广州 510006

2. 襄阳市第一人民医院 药学部, 湖北医药学院附属襄阳医院, 湖北 襄阳 441000

摘 要: 目的 研究半边旗 *Pteris semipinnata* 的化学成分。方法 综合应用硅胶、Sephadex LH-20 凝胶、ODS、大孔树脂、MCI Gel 柱色谱和半制备高效液相色谱法分离纯化, 并通过 NMR 和 HR-ESI-MS 法鉴定结构。结果 从半边旗全草甲醇提取物中共分离 20 个化合物, 分别鉴定为芹菜素(1)、芹菜素-7-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(2)、芹菜素-7-O-β-D-龙胆二糖苷(3)、芹菜素-7-O-β-D-吡喃葡萄糖-4'-O-α-L-吡喃鼠李糖苷(4)、异佛莱心苷(5)、木犀草素(6)、木犀草苷(7)、木犀草素-7-O-β-D-龙胆二糖苷(8)、槲皮素-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(9)、山柰酚-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(10)、芦丁(11)、表没食子儿茶素(12)、松脂素-4-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(13)、连翘苷(14)、岩白菜素(15)、原儿茶酸(16)、反式咖啡酸(17)、没食子酸(18)、β-谷甾醇(19)、β-胡萝卜苷(20)。结论 化合物 3、5、12、13、15~18 为首次从该属植物中分离得到, 化合物 2~5、8~13、15~20 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 半边旗; 芹菜素-7-O-β-D-龙胆二糖苷; 异佛莱心苷; 木犀草素-7-O-β-D-龙胆二糖苷; 表没食子儿茶素; 岩白菜素
中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2018)01-0095-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.01.013

Study on chemical constituents from *Pteris semipinnata*

LI Hui¹, YANG Bao¹, HUANG Fen², CAO Di¹, ZHOU Xing-hong¹, RUAN Qing-feng¹, XUE Yuan-yuan¹, ZHAO Zhong-xiang¹

1. School of Pharmaceutical Sciences, Guangzhou University of Chinese Medicine, Guangzhou 510006, China

2. Department of Pharmacy, Xiangyang First People's Hospital & Xiangyang Hospital Affiliated to Hubei University of Medicine, Xiangyang 441000, China

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents from the whole plants of *Pteris semipinnata*. **Methods** The chemical constituents were isolated by silica gel, sephadex LH-20, ODS, macroporous resin, MCI Gel resin and semi-preparation HPLC. Their structures were determined on the basis of NMR and MS analysis. **Results** Twenty compounds were isolated and identified as apigenin (1), apigenin-7-O-β-D-glucopyranoside (2), apigenin-7-O-β-D-gentiobioside (3), apigenin-7-O-β-D-glucopyranosyl-4'-O-α-L-rhamnopyranoside (4), isoviolanthin (5), luteolin (6), luteoloside (7), luteolin-7-O-β-D-gentiobioside (8), quercetin-3-O-β-D-glucopyranoside (9), kaempferol-3-O-β-D-glucopyranoside (10), rutin (11), epigallocatechin (12), pinoreosin-4-O-β-D-glucopyranoside (13), phillyrin (14), bergenin (15), protocathechuic acid (16), *trans*-caffeic acid (17), gallic acid (18), β-sitosterol (19), and β-daucosterol (20). **Conclusion** Compounds 3, 5, 12, 13, and 15—18 are isolated from the plants of *Pteris*, and 2—5, 8—13, and 15—20 are isolated from this plant for the first time.

Key words: *Pteris semipinnata* L.; apigenin-7-O-β-D-gentiobioside; isoviolanthin; luteolin-7-O-β-D-gentiobioside; epigallocatechin; bergenin

半边旗 *Pteris semipinnata* L. 为凤尾蕨属多年生草本植物, 以全草入药, 主要分布于我国南方地区。其味苦、辛, 性凉, 具有清热解毒、凉血止血、止痛的功效^[1]。现代药理学研究表明半边旗具有抗

肿瘤、抗炎和抗菌等生物活性^[1-2], 植物化学研究显示其主要含有二萜、黄酮、木脂素、鞣质和有机酸类化学成分^[1,3]。为进一步丰富半边旗的化学成分研究资料, 寻找新的具有较好活性的抗肿瘤先导化合

收稿日期: 2017-09-01

基金项目: 广东省高等学校优秀青年教师培养计划 (Yq2013045)

作者简介: 李 慧 (1993—), 女, 硕士研究生在读, 从事中药活性成分及其代谢转化研究。

*通信作者 赵钟祥 (1979—), 男, 教授。Tel: (020)39358072 E-mail: zzx37@163.com

物, 以及为后续定量测定研究提供物质基础, 本课题组对其全草进行了化学成分研究, 共分离 20 个化合物, 分别鉴定为芹菜素 (apigenin, **1**)、芹菜素-7-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (apigenin-7-*O*- β -D-glucopyranoside, **2**)、芹菜素-7-*O*- β -D-龙胆二糖苷 (apigenin-7-*O*- β -D-gentiobioside, **3**)、芹菜素-7-*O*- β -D-吡喃葡萄糖-4'-*O*- α -L-吡喃鼠李糖苷 (apigenin-7-*O*- β -D-glucopyranosyl-4'-*O*- α -L-rhamnopyranoside, **4**)、异佛莱心苷 (isoviolanthin, **5**)、木犀草素 (luteolin, **6**)、木犀草苷 (luteoloside, **7**)、木犀草素-7-*O*- β -D-龙胆二糖苷 (luteolin-7-*O*- β -D-gentiobioside, **8**)、槲皮素-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (quercetin-3-*O*- β -D-glucopyranoside, **9**)、山柰酚-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (kaempferol-3-*O*- β -D-glucopyranoside, **10**)、芦丁 (rutin, **11**)、表没食子儿茶素 (epigallocatechin, **12**)、松脂素-4-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (pinoresinol-4-*O*- β -D-glucopyranoside, **13**)、连翘苷 (phillyrin, **14**)、岩白菜素 (bergenin, **15**)、原儿茶酸 (protocatechuic acid, **16**)、反式咖啡酸 (*trans*-caffeic acid, **17**)、没食子酸 (gallic acid, **18**)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, **19**)、 β -胡萝卜苷 (β -daucosterol, **20**)。化合物 **3**、**5**、**12**、**13**、**15**~**18** 为首次从该属植物中分离得到, 化合物 **2**~**5**、**8**~**13**、**15**~**20** 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker AVANCE III 500 MHz 核磁共振仪 (TMS 内标, 瑞士布鲁克公司); AB Sciex TripleTOF 5600⁺ 质谱仪 (美国 AB Sciex 公司); 伍丰 LC-100 高效液相色谱仪 (上海伍丰科学仪器有限公司); Kromasil 100-5 C₁₈ 色谱柱 (250 mm×10 mm, 5 μ m, 瑞典 Kromasil 公司); 柱色谱硅胶 (100~200、300~400 目, 青岛海洋化工有限公司); YMC A-HG 反相硅胶 (日本 YMC 公司); Sephadex LH-20 凝胶 (美国 Pharmacia 公司); CHP 型大孔树脂, MCI GEL CHP20P 型树脂 (日本三菱化学公司); 其他试剂均为分析纯。

半边旗药材采集于广东省龙川县, 经广州中医药大学赵钟祥教授鉴定为凤尾蕨属半边旗 *Pteris semipinnata* L. 的全草, 标本 (ZYXY-IR-ZH-2012-007) 存放于广州中医药大学中药化学实验室。

2 提取与分离

半边旗干燥全草 3.3 kg, 粉碎为粗粉, 用 120 L

甲醇于室温下渗滤提取, 减压回收溶剂后得到 170 g 浸膏。将上述浸膏分散于 1.5 L 的 10% 甲醇-水中, 依次用石油醚、醋酸乙酯和正丁醇 (各 1.5 L×4) 萃取得到各部位萃取物。取醋酸乙酯部位萃取物 (74 g) 经硅胶柱色谱分离, 氯仿-甲醇 (50:1→3:1) 梯度洗脱得到 8 个流分 (Fr. A~H), 然后再经 Sephadex LH-20 凝胶、ODS 柱色谱和半制备高效液相色谱法分离得到化合物 **1** (100 mg)、**2** (200 mg)、**6** (30 mg)、**7** (300 mg)、**9** (5 mg)、**10** (18 mg)、**16** (4 mg)、**17** (6 mg)、**19** (50 mg)、**20** (120 mg)。取正丁醇部位萃取物 (67 g) 经大孔树脂柱色谱分离, 甲醇-水 (30:70→100:0) 梯度洗脱得到 5 个流分 (Fr. I~M), Fr. K 和 Fr. L 再经 MCI Gel、Sephadex LH-20 凝胶、ODS 柱色谱和半制备高效液相色谱法分离得到化合物 **3** (230 mg)、**4** (100 mg)、**5** (11 mg)、**8** (80 mg)、**11** (8 mg)、**12** (15 mg)、**13** (18 mg)、**14** (15 mg)、**15** (12 mg)、**18** (10 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 浅黄色粉末 (丙酮), 盐酸-镁粉反应呈阳性。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.90 (1H, s, 5-OH), 7.88 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-2', 6'), 6.91 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-3', 5'), 6.72 (1H, s, H-3), 6.47 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-8), 6.18 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-6)。以上数据与文献报道基本一致^[4], 故鉴定化合物 **1** 为芹菜素。

化合物 **2**: 浅黄绿色粉末 (丙酮), 盐酸-镁粉反应呈阳性。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.89 (1H, s, 5-OH), 7.93 (2H, d, *J* = 8.6 Hz, H-2', 6'), 6.92 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-3', 5'), 6.82 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-8), 6.80 (1H, s, H-3), 6.42 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-6), 5.03 (1H, d, *J* = 7.4 Hz, Glc-H-1''); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 164.7 (C-2), 103.4 (C-3), 182.4 (C-4), 161.6 (C-5), 99.9 (C-6), 163.2 (C-7), 95.2 (C-8), 157.3 (C-9), 105.7 (C-10), 121.4 (C-1'), 129.0 (C-2', 6'), 116.4 (C-3', 5'), 161.4 (C-4'), 100.2 (Glc-C-1''), 73.4 (Glc-C-2''), 77.4 (Glc-C-3''), 69.9 (Glc-C-4''), 76.6 (Glc-C-5''), 61.0 (Glc-C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物 **2** 为芹菜素-7-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **3**: 浅黄色粉末 (甲醇), 盐酸-镁粉反应呈阳性。HR-ESI-MS *m/z*: 593.1528 [M-H]⁻; ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.92 (1H, s, 5-OH), 7.95 (2H, d, *J* = 8.7 Hz, H-2', 6'), 6.95 (2H, d,

$J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.86 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.49 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.82 (1H, s, H-3), 5.06 (1H, d, $J = 7.1$ Hz, Glc-H-1''), 4.18 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, Glc-H-1'''); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 164.7 (C-2), 103.3 (C-3), 182.3 (C-4), 161.6 (C-5), 100.1 (C-6), 163.2 (C-7), 95.2 (C-8), 157.3 (C-9), 105.7 (C-10), 121.3 (C-1'), 129.0 (C-2', 6'), 116.4 (C-3', 5'), 161.3 (C-4'), 103.8 (Glc-C-1''), 73.4 (Glc-C-2''), 75.7 (Glc-C-3''), 69.8 (Glc-C-4''), 77.0 (Glc-C-5''), 69.2 (Glc-C-6''), 103.8 (Glc-C-1'''), 73.8 (Glc-C-2'''), 76.5 (Glc-C-3'''), 70.5 (Glc-C-4'''), 77.2 (Glc-C-5'''), 61.4 (Glc-C-6'''). 以上数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物 **3** 为芹菜素-7-*O*- β -D-龙胆二糖苷。

化合物 **4**: 浅黄绿色粉末 (甲醇), 盐酸-镁粉反应呈阳性。HR-ESI-MS m/z : 577.156 6 $[\text{M}-\text{H}]^-$; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.89 (1H, s, 5-OH), 8.04 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-2', 6'), 7.20 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.89 (1H, s, H-3), 6.84 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-8), 6.45 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-6), 5.52 (1H, brs, Rha-H-1'''), 5.04 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, Glc-H-1''), 1.09 (3H, d, $J = 6.1$ Hz, Rha-CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 164.2 (C-2), 104.5 (C-3), 182.5 (C-4), 161.5 (C-5), 100.1 (C-6), 163.5 (C-7), 95.4 (C-8), 157.5 (C-9), 105.9 (C-10), 124.2 (C-1'), 128.9 (C-2', 6'), 117.2 (C-3', 5'), 159.5 (C-4'), 100.3 (Glc-C-1''), 73.5 (Glc-C-2''), 77.5 (Glc-C-3''), 70.0 (Glc-C-4''), 76.7 (Glc-C-5''), 61.1 (Glc-C-6''), 98.5 (Rha-C-1'''), 70.4 (Rha-C-2'''), 70.7 (Rha-C-3'''), 72.1 (Rha-C-4'''), 70.2 (Rha-C-5'''), 18.3 (Rha-C-6'''). 以上数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 **4** 为芹菜素-7-*O*- β -D-吡喃葡萄糖-4'-*O*- α -L-吡喃鼠李糖苷。

化合物 **5**: 黄绿色粉末 (甲醇)。HR-ESI-MS m/z : 577.160 9 $[\text{M}+\text{H}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 13.9 (1H, s, 5-OH), 8.00 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.90 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-3', 5'), 6.77 (1H, s, H-3), 5.09 (1H, d, $J = 6.1$ Hz, Glc-H-1'), 5.03 (1H, brs, Rha-H-1'''), 1.24 (1H, d, $J = 5.1$ Hz, Rha-CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 164.5 (C-2), 102.7 (C-3), 182.5 (C-4), 157.4 (C-5), 107.3 (C-6), 161.5 (C-7), 105.2 (C-8), 155.4 (C-9), 103.5 (C-10), 121.8 (C-1'), 129.3 (C-2', 6'), 116.2 (C-3', 5'), 162.3 (C-4'), 73.6 (Glc-C-1''), 71.1 (Glc-C-2''), 78.9 (Glc-C-3''), 70.9 (Glc-C-4''), 82.0 (Glc-C-5''), 61.7 (Glc-C-6''),

74.8 (Rha-C-1'''), 72.4 (Rha-C-2'''), 74.3 (Rha-C-3'''), 72.0 (Rha-C-4'''), 77.5 (Rha-C-5'''), 18.5 (Rha-C-6'''). 以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **5** 为异佛莱心苷。

化合物 **6**: 浅黄色粉末 (丙酮), 盐酸-镁粉反应呈阳性。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.32 (1H, dd, $J = 8.4, 2.3$ Hz, H-6'), 7.29 (2H, d, $J = 2.3$ Hz, H-2'), 6.77 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5'), 6.46 (1H, s, H-3), 6.23 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 5.97 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6)。以上数据与文献报道基本一致^[4], 故鉴定化合物 **6** 为木犀草素。

化合物 **7**: 黄绿色粉末 (甲醇), 盐酸-镁粉反应呈阳性。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.91 (1H, s, 5-OH), 7.43 (1H, dd, $J = 8.4, 2.2$ Hz, H-6'), 7.39 (2H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 6.90 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.79 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.72 (1H, s, H-3), 6.45 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 5.04 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, Glc-H-1''); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 164.8 (C-2), 103.4 (C-3), 182.3 (C-4), 157.3 (C-5), 99.9 (C-6), 163.2 (C-7), 95.2 (C-8), 161.4 (C-9), 105.7 (C-10), 119.6 (C-1'), 113.7 (C-2'), 150.2 (C-3'), 146.1 (C-4'), 116.4 (C-5'), 121.7 (C-6'), 100.2 (Glc-C-1''), 73.4 (Glc-C-2''), 76.6 (Glc-C-3''), 69.9 (Glc-C-4''), 77.4 (Glc-C-5''), 61.0 (Glc-C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **7** 为木犀草苷。

化合物 **8**: 黄绿色粉末 (甲醇), 盐酸-镁粉反应呈阳性。HR-ESI-MS m/z : 609.144 4 $[\text{M}-\text{H}]^-$; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.93 (1H, s, 5-OH), 7.45 (1H, dd, $J = 8.4, 2.2$ Hz, H-6'), 7.41 (2H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2'), 6.92 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.81 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.72 (1H, s, H-3), 6.51 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 5.07 (1H, d, $J = 7.3$ Hz, Glc-H-1''), 4.19 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, Glc-H-1'''); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 164.9 (C-2), 103.4 (C-3), 182.3 (C-4), 161.4 (C-5), 100.0 (C-6), 163.2 (C-7), 95.2 (C-8), 157.3 (C-9), 105.7 (C-10), 121.7 (C-1'), 113.8 (C-2'), 146.0 (C-3'), 150.3 (C-4'), 116.4 (C-5'), 119.6 (C-6'), 100.1 (Glc-C-1''), 73.4 (Glc-C-2''), 77.2 (Glc-C-3''), 69.7 (Glc-C-4''), 75.7 (Glc-C-5''), 68.9 (Glc-C-6''), 103.8 (Glc-C-1'''), 73.8 (Glc-C-2'''), 76.9 (Glc-C-3'''), 70.4 (Glc-C-4'''), 76.5 (Glc-C-5'''), 61.4 (Glc-C-6''')。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **8** 为木犀草素-7-*O*- β -D-龙胆二糖苷。

化合物 **9**: 浅黄色粉末 (丙酮), 盐酸-镁粉反应呈阳性。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.57 (1H, dd, $J = 2.1, 9.0$ Hz, H-6'), 7.55 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2'), 6.84 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-5'), 6.41 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-8), 6.19 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-6), 5.43 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, Glc-H-1''); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 156.6 (C-2), 133.6 (C-3), 177.7 (C-4), 161.5 (C-5), 99.0 (C-6), 164.4 (C-7), 93.9 (C-8), 156.6 (C-9), 104.3 (C-10), 121.4 (C-1'), 115.5 (C-2'), 145.1 (C-3'), 148.8 (C-4'), 116.5 (C-5'), 121.9 (C-6'), 101.1 (Glc-C-1''), 74.4 (Glc-C-2''), 76.7 (Glc-C-3''), 70.1 (Glc-C-4''), 77.7 (Glc-C-5''), 61.2 (Glc-C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **9** 为槲皮素-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **10**: 浅黄绿色粉末 (丙酮), 盐酸-镁粉反应呈阳性。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.58 (1H, s, 5-OH), 8.02 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-2', 6'), 6.87 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-3', 5'), 6.43 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 5.42 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, Glc-H-1''); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 156.7 (C-2), 133.5 (C-3), 177.8 (C-4), 161.5 (C-5), 99.0 (C-6), 164.5 (C-7), 94.0 (C-8), 156.7 (C-9), 104.3 (C-10), 121.2 (C-1'), 131.2 (C-2', 6'), 115.5 (C-3', 5'), 160.2 (C-4'), 101.1 (Glc-C-1''), 74.5 (Glc-C-2''), 76.6 (Glc-C-3''), 70.1 (Glc-C-4''), 77.7 (Glc-C-5''), 61.1 (Glc-C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **10** 为山柰酚-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **11**: 黄色粉末 (甲醇), 盐酸-镁粉反应呈阳性。核磁数据与文献报道基本一致^[10], 且化合物 **11** 与芦丁对照品共薄层时的 R_f 值相同, 故鉴定化合物 **11** 为芦丁。

化合物 **12**: 白色针状结晶 (甲醇)。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 6.52 (2H, s, H-2', 6'), 5.94 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-8), 5.91 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-6), 4.75 (1H, s, H-6), 2.85 (1H, dd, $J = 16.7, 4.6$ Hz, H-4a), 2.73 (1H, dd, $J = 16.8, 4.6$ Hz, H-4e); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 79.9 (C-2), 67.5 (C-3), 29.1 (C-4), 157.5 (C-5), 96.3 (C-6), 158.0 (C-7), 95.9 (C-8), 157.3 (C-9), 100.1 (C-10), 131.5 (C-1'), 107.0 (C-2', 6'), 146.7 (C-3', 5'), 133.6 (C-4')。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **12** 为表没食子儿茶素。

化合物 **13**: 无色针状结晶 (甲醇)。HR-ESI-MS m/z : 543.183 8 [M + Na]⁺; ¹H-NMR (500 MHz,

CD₃OD) δ : 7.15 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 7.03 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2), 6.95 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2'), 6.92 (1H, dd, $J = 8.4, 1.8$ Hz, H-6), 6.81 (1H, dd, $J = 8.1, 1.8$ Hz, H-6'), 6.77 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5'), 4.88 (1H, d, $J = 7.3$ Hz, Glc-H-1''), 4.76 (1H, d, $J = 4.2$ Hz, H-7), 4.71 (1H, d, $J = 4.5$ Hz, H-7'), 3.87, 3.85 (各 3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 137 (C-1), 111.6 (C-2), 147.5 (C-3), 151.0 (C-4), 118.0 (C-5), 119.8 (C-6), 87.1 (C-7), 55.3 (C-8), 72.7 (C-9), 133.8 (C-1'), 111.0 (C-2'), 147.3 (C-3'), 149.1 (C-4'), 116.1 (C-5'), 120.1 (C-6'), 87.5 (C-7'), 55.5 (C-8'), 72.7 (C-9'), 102.8 (Glc-C-1''), 74.9 (Glc-C-2''), 77.8 (Glc-C-3''), 71.3 (Glc-C-4''), 78.2 (Glc-C-5''), 62.5 (Glc-C-6''), 56.8, 56.4 (-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **13** 为 (+)-松脂素-4-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **14**: 无色针状结晶 (甲醇)。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.15 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5), 7.03 (1H, brs, H-2), 7.00 (1H, brs, H-2'), 6.95 (1H, m, H-5'), 6.94 (1H, m, H-6), 6.92 (1H, m, H-6'), 4.88 (2H, d, $J = 6.8$ Hz, H-7', Glc-H-1'), 4.48 (1H, d, $J = 6.8$ Hz, H-7), 4.14 (1H, d, $J = 9.4$ Hz, H-9a), 3.88 (1H, m, H-9b), 3.86 (1H, m, H-9'a), 3.82 (1H, m, H-9'b), 3.87, 3.84, 3.83 (各 3H, s, -OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 且化合物 **14** 与连翘苷对照品共薄层时的 R_f 值相同, 故鉴定化合物 **14** 为连翘苷。

化合物 **15**: 白色粉末 (甲醇)。HR-ESI-MS m/z : 351.069 0 [M + Na]⁺; ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.09 (1H, s, H-7), 4.96 (1H, d, $J = 10.5$ Hz, H-10b), 4.07 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-11a), 4.03 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, H-11b), 3.91 (3H, s, -OCH₃), 3.81 (1H, t, $J = 9.0$ Hz, H-2), 3.43 (1H, t, $J = 9.1$ Hz, H-3); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 83.1 (C-2), 71.9 (C-3), 75.6 (C-4), 81.5 (C-4a), 165.8 (C-6), 119.5 (C-6a), 111.0 (C-7), 152.4 (C-8), 142.3 (C-9), 149.5 (C-10), 117.3 (C-10a), 74.3 (C-10b), 62.7 (C-11), 60.9 (C-12)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **15** 为岩白菜素。

化合物 **16**: 白色粉末 (甲醇)。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.44 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 7.43 (1H, dd, $J = 8.1, 2.0$ Hz, H-8), 6.80 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 123.1 (C-1), 117.7 (C-2), 146.1 (C-3), 151.5 (C-4), 115.7 (C-5), 123.9 (C-6), 170.2 (C-7)。以上数据与文献报道基本

一致^[14], 故鉴定化合物 **16** 为原儿茶酸。

化合物 **17**: 浅黄色粉末 (甲醇)。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.39 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-7), 7.02 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 6.94 (1H, dd, J = 8.2, 2.0 Hz, H-6), 6.75 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5), 6.18 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-8); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 126.1 (C-1), 115.4 (C-2), 145.9 (C-3), 145.1 (C-4), 116.2 (C-5), 121.8 (C-6), 148.5 (C-7), 114.8 (C-8), 168.5 (C-9)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **17** 为反式咖啡酸。

化合物 **18**: 白色粉末 (甲醇)。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.06 (2H, s, H-2, 6); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 122.0 (C-1), 110.3 (C-2, 6), 146.4 (C-3, 5), 139.6 (C-4), 170.4 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **18** 为没食子酸。

化合物 **19**: 白色针晶 (氯仿), 10%硫酸乙醇显紫红色, 与 β -谷甾醇对照品共薄层时 R_f 值相同, 故鉴定化合物 **19** 为 β -谷甾醇。

化合物 **20**: 白色粉末 (丙酮), 10%硫酸乙醇显紫红色, 与 β -胡萝卜素对照品共薄层时 R_f 值相同, 故鉴定化合物 **20** 为 β -胡萝卜素。

参考文献

- [1] 龚先玲, 陈志红, 梁念慈. 凤尾蕨属植物化学成分及药理活性研究进展 [J]. 中国中药杂志, 2007, 32(14): 1382-1387.
- [2] 李立, 吕应年, 刘义, 等. 半边旗提取物 5F 诱导 HepG2 细胞凋亡与 p53 活化及血管内皮生长因子抑制有关 [J]. 中草药, 2010, 41(2): 241-245.
- [3] Wang F, Li Y J, Ren F C, *et al.* Pterisolic acids A-F, new *ent*-kaurane diterpenoids from the fern *Pteris semipinnata* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2011, 59(4): 484-487.
- [4] 尹蕾, 张冤, 田海妍, 等. 福寿草的化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(23): 3361-3366.
- [5] 刘文娟, 吴立军. 沙生蜡菊花中的黄酮类成分 [J]. 中国中药杂志, 2009, 34(11): 1381-1383.
- [6] Pan Y X, Zhou C X, Zhang S L, *et al.* Constituents from *Ranunculus sieboldii* Miq. [J]. *J Chin Pharm Sci*, 2004, 13(2): 92-96.
- [7] 冯世秀, 刘梅芳, 魏孝义, 等. 布渣叶中三萜和黄酮类成分的研究 [J]. 热带亚热带植物学报, 2008, 16(1): 51-56.
- [8] 景玲, 于能江, 赵毅民, 等. 络石藤中微量化学成分的分离及结构鉴定 [J]. 中国中药杂志, 2012, 37(11): 1581-1585.
- [9] 张援虎, 何丽, 关焕玉, 等. 追风伞中黄酮类成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2010, 35(14): 1824-1826.
- [10] 王晓丹, 郭坤, 郭敬兰, 等. 翅果油树叶的化学成分研究 [J]. 中草药, 2017, 48(2): 236-240.
- [11] 杨鑫, 梁锐君, 洪爱华, 等. 野生余甘子树皮的化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(2): 170-174.
- [12] Kim A R, Ko H J, Chowdhury M A, *et al.* Chemical constituents on the aerial parts of *Artemisia selengensis* and their IL-6 inhibitory activity [J]. *Arch Pharm Res*, 2015, 38: 1059-1065.
- [13] 栾兰, 王钢力, 林瑞超. 连翘水提物化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(6): 883-917.
- [14] Yun X J, Shu H M, Chen G Y, *et al.* Chemical constituents from barks of *Lannea coromandelica* [J]. *Chin Herb Med*, 2014, 6(1): 65-69.
- [15] 费永和, 陈重, 李笑然, 等. 向日葵种子的化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(5): 631-634.