

黔产景天三七的化学成分及药理活性研究

熊 燕^{1,2,3}, 杜彩霞^{1,2,3}, 段玉书^{1,2}, 苑春茂^{1,2}, 黄烈军^{1,2}, 顾 玮^{1,2*}, 郝小江^{1,2,4*}

1. 贵州医科大学 省部共建药用植物功效与利用国家重点实验室, 贵州 贵阳 550014

2. 贵州省中国科学院天然产物重点实验室, 贵州 贵阳 550014

3. 贵州医科大学药学院, 贵州 贵阳 550025

4. 中国科学院昆明植物研究所 植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 云南 昆明 650201

摘要:目的 对黔产景天三七 *Sedum aizoon* 的化学成分以及抗氧化活性和 α -葡萄糖苷酶抑制活性进行研究。方法 采用多种色谱技术进行分离纯化, 根据 EI-MS、ESI-MS、¹H- 和 ¹³C-NMR 等波谱数据并结合化合物理化性质进行结构鉴定。利用 DPPH 法筛选所得化合物的抗氧化活性; 用 PNPG 法对所得化合物进行 α -葡萄糖苷酶抑制活性的检测。结果 从景天三七的醋酸乙酯部位分离、鉴定得到 17 个化合物, 分别为鸢尾酚酮(1)、山柰酚(2)、槲皮素(3)、杨梅素(4)、鼠李素-3-O- β -D-吡喃葡萄糖(5)、异落叶松脂素-9-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(6)、myricitrin(7)、杨梅素-3-O- α -L-阿拉伯糖苷(8)、鸢尾酚酮-2-O- β -D-吡喃葡萄糖(9)、2-O-(*trans*-caffeoyl)-malic acid 1-methyl ester(10)、2-O-(*trans*-caffeoyl)-malic acid 1,4-dimethyl ester(11)、2-O-(*trans*-caffeoyl) malic acid(12)、对香豆酸(13)、没食子酸乙酯(14)、丁二酸(15)、油酸酰胺(16)、百脉根苷(17)。结论 化合物 13、15 为首次从景天三七中分离得到, 化合物 9~12、16 为首次从景天属植物中分离得到。化合物 2、3、7、8、10、12、14 具有良好的抗氧化活性。化合物 8 有微弱的体外抑制 α -葡萄糖苷酶活性, 化合物 3 有较强的体外抑制 α -葡萄糖苷酶活性。

关键词: 景天三七; 槲皮素; 杨梅素-3-O- α -L-阿拉伯糖苷; 鸢尾酚酮-2-O- β -D-吡喃葡萄糖; 没食子酸乙酯; 油酸酰胺

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2019)22-5404-07

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2019.22.004

Chemical constituents and pharmacological activities of *Sedum aizoon* from Guizhou province

XIONG Yan^{1,2,3}, DU Cai-xia^{1,2,3}, DUAN Yu-shu^{1,2}, YUAN Chun-mao^{1,2}, HUANG Lie-jun^{1,2}, GU Wei^{1,2},
HAO Xiao-jiang^{1,2,4}

1. State Key Laboratory of Functions and Applications of Medicinal Plants, Guiyang 550014, China

2. The Key Laboratory of Chemistry for Natural Products of Guizhou Province and Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550014, China

3. Pharmacy of Guizhou Medical University, Guiyang 550025, China

4. State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650201, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of *Sedum aizoon* and to screen the anti-oxidant activities and α -glucosidase inhibitory activities of compounds. **Methods** The compounds were separated and purified by various chromatographic techniques, and their structures were identified by physio-chemical properties and EI-MS, ESI-MS, ¹H and ¹³C NMR. The anti-oxidant activity of compounds was screened by DPPH method. The obtained compounds were subjected to detection of α -glucosidase inhibitory activity by PNPG method. **Results** Seventeen compounds were isolated from *S. aizoon*, which were identified as iriflophenone (1), kaempferol (2), quercetin (3), myricetin (4), rhamnazin-3-O- β -D-glucopyranoside (5), isolariciresinol-9-O- β -D-glucopyranoside (6),

收稿日期: 2019-06-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31600280); 国家自然科学基金资助项目(U1812403); 贵州省科技计划项目(黔科合支撑[2018]2799号); 黔科合平台人才(2017-5737); 省部共建药用植物功效与利用国家重点实验室开放课题项目(FAMP201704K)

作者简介: 熊 燕, 在读硕士研究生, 研究方向为药物化学。Tel: 13087824213 E-mail: 1136360806@qq.com

***通信作者** 郝小江, 博士, 研究员, 研究方向为天然药物化学、化学生物学。Tel: (0851)83804492 E-mail: haoxj@mail.kib.ac.cn
顾 玮, 博士, 副研究员, 研究方向为民族药物化学。Tel: (0851)83804492 E-mail: guwei2009@126.com

myricitrin (7), myricetin-3-*O*- α -L-arabinopyranoside (8), iriflophenone-2-*O*- β -D-glucopyranoside (9), 2-*O*-(*trans*-caffeoyl)-malic acid 1-methyl-ester (10), 2-*O*-(*trans*-caffeoyl)-malic acid 1,4-dimethyl ester (11), 2-*O*-(*trans*-caffeoyl) malic acid (12), *p*-coumaric acid (13), ethyl gallate (14), butanedioic acid (15), 9(*Z*)-octadecene-namide (16), and lotaustralin (17). **Conclusion** Compounds 13 and 15 are isolated from *S. aizoon* for the first time. Compounds 9—12, and 16 are isolated from genus *Sedum* for the first time. Compounds 2, 3, 7, 8, 10, 12, and 14 had significant anti-oxidant activity. Compounds 8 showed moderate α -glucosidase inhibitory activity *in vitro*. Compound 3 showed strong α -glucosidase inhibitory activity *in vitro*.

Key words: *Sedum aizoon* L.; quercetin; myricetin-3-*O*- α -L-arabinopyranoside; iriflophenone-2-*O*- β -D-glucopyranoside; ethyl gallate; 9(*Z*)-octadecene-namide

景天三七 *Sedum aizoon* L., 又名费菜、土三七、养心菜等, 为景天科景天属多年生草本, 广泛分布于我国西北、东北、华北和长江流域^[1]。其全草药, 具有止血、消肿、止痛、安神的功效, 药用历史悠久, 是一种著名的传统中药。由于其具有一定的食用价值, 近年来也被开发为一种新型保健蔬菜“救心菜”^[2]。现代药理学研究表明, 景天三七具有抗氧化、活血止血、抗菌和宁心安神等作用。前期研究表明, 景天三七中主要含有酚酸类、黄酮及黄酮苷类和糖类化合物, 其中酚酸和黄酮类是景天三七的主要活性成分^[3]。但是, 目前有关其抑制 α -葡萄糖苷酶活性的研究相对较少, 为了深入揭示景天三七的化学成分以及药理活性, 本实验从景天三七醋酸乙酯部位中分离得到 17 个化合物, 分别鉴定为鸢尾酚酮 (iriflophenone, 1)、山柰酚 (kaempferol, 2)、槲皮素 (quercetin, 3)、杨梅素 (myricetin, 4)、鼠李素-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖 (rhamnazin-3-*O*- β -D-glucopyranoside, 5)、异落叶松脂素-9-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (isolariciresinol-9-*O*- β -D-glucopyranoside, 6)、myricitrin (7)、杨梅素-3-*O*- α -L-阿拉伯糖苷 (myricetin-3-*O*- α -L-arabinopyranoside, 8)、鸢尾酚酮-2-*O*- β -D-吡喃葡萄糖 (iriflophenone 2-*O*- β -D-glucopyranoside, 9)、2-*O*-(*trans*-caffeoyl)-malic acid 1-methyl ester (10)、2-*O*-(*trans*-caffeoyl)-malic acid 1,4-dimethyl ester (11)、2-*O*-(*trans*-caffeoyl) malic acid (12)、对香豆酸 (*p*-coumaric acid, 13)、没食子酸乙酯 (ethyl gallate, 14)、丁二酸 (butanedioic acid, 15)、油酸酰胺 [9(*Z*)-octadecene-namide, 16]、百脉根苷 (lotaustralin, 17)。其中, 化合物 13 和 15 为首次从景天三七中分离得到, 化合物 9~12 和 16 为首次从景天属植物中分离得到。并对化合物的抗氧化活性及 α -葡萄糖苷酶抑制活性进行了筛选, 该结果可进一步丰富景天三七和景天属植物的化学成分多样性, 为景天三七的深入开发利用提供一定的依据。

1 仪器与材料

Bruker Avance NEO 400、500 和 600 MHz 型超导核磁共振仪 (德国 Bruker 公司); 惠普 1100 型液相色谱质谱联用仪 (美国 Agilent 公司); HITACHI 高效液相色谱仪 Primaide (日立公司, 日本), Zorbax SB-C₁₈ 色谱柱 (半制备柱, 250 mm×9.4 mm, 5 μ m); BioTek Epoch 全波长酶标仪 (美国 BioTek 公司); 40~80 目和 300~400 目柱色谱硅胶、薄层色谱硅胶 (青岛海洋化工厂); 反相填充材料 RP₁₈ (Merck 公司); Sephadex LH-20 (Pharmacia 公司)。

α -葡萄糖苷酶 (上海源叶生物科技有限公司); 阿卡波糖 (上海源叶生物科技有限公司); 4-硝基苯基- α -D-吡喃葡萄糖苷 (PNPG) 购自梯希爱 (上海化成工业发展有限公司); L-抗坏血酸 (上海麦克林生化科技有限公司); 1,1-二苯基-2-苦肟基自由基 (上海思域化工科技有限公司); 分析纯磷酸氢二钠、磷酸二氢钠、二甲基亚砷和无水碳酸钠 (阿达玛斯试剂有限公司); 分析纯乙腈和甲醇 (上海星可高纯溶剂有限公司)。

景天三七样品于 2018 年 8 月采于贵州省黔南布依族苗族自治州罗甸县, 经贵州省中国科学院天然产物化学重点实验室顾玮副研究员鉴定为景天科景天属植物景天三七 *Sedum aizoon* L. 的全草, 标本 (QDN-JT-1) 存放于贵州省中国科学院天然产物化学重点实验室。

2 方法

2.1 提取与分离

干燥的景天三七地上植株 (18 kg) 粉碎后, 用 70% 的乙醇室温浸泡提取 3 次, 每次 48 h, 合并提取液减压浓缩得到浸膏 2.33 kg。将浸膏混悬于水中, 依次用石油醚、醋酸乙酯和正丁醇萃取, 合并滤液后减压浓缩得到石油醚部分 34.94 g、醋酸乙酯部分 185.58 g、正丁醇部分 98.75 g、醋酸乙酯部分经硅胶柱色谱 (40~80 目) 石油醚-醋酸乙酯 (100:1→1:1)、氯仿、氯仿-甲醇 (100:1→1:1)、甲

醇梯度洗脱,经薄层色谱(TLC)检测合并,得到 23 个流分 Fr-1~23, Fr-5 (1.878 5 g) 经 Sephadex LH-20 凝胶(氯仿-甲醇 1:1)分离得到化合物 **2** (100.5 mg)。Fr-7 (14.611 7 g) 经反相硅胶柱色谱,10%~90%甲醇梯度洗脱,分离得到 20 个流分 Fr-7-1~7-20, 流分 Fr-7-4 (0.722 9 g) 经硅胶柱色谱(300~400 目,流动相为氯仿-甲醇 100:1)和 Sephadex LH-20 凝胶(氯仿-甲醇 1:1)分离得到化合物 **1** (40.6 mg) 和 **15** (12.3 mg); Fr-7-10 (301.8 mg) 经硅胶柱色谱(300~400 目,流动相为氯仿)和 Sephadex LH-20 凝胶(甲醇)分离得到化合物 **16** (11.5 mg)。Fr-8 (10.395 4 g) 经硅胶柱色谱(300~400 目,流动相为氯仿-甲醇 100:1)、Sephadex LH-20 凝胶(氯仿-甲醇 1:1)分离得到化合物 **3** (14 mg)、**4** (4.0 mg),在此基础上继续用 HPLC 制备得到 **14** (10.0 mg) [色谱柱 Zorbax SB-C₁₈ (250 mm×9.4 mm, 5 μm), 体积流量 2 mL/min, 流动相为甲醇-水 35:65, t_R =20.3 min]; **13** (16.0 mg) [色谱柱 Zorbax SB-C₁₈ (250 mm×9.4 mm, 5 μm), 体积流量 2 mL/min, 流动相为乙腈-水 35:65, t_R =18.7 min]; **5** (2.6 mg) [色谱柱 Zorbax SB-C₁₈ (250 mm×9.4 mm, 5 μm), 体积流量 2 mL/min, 流动相为甲醇-水 28:72, t_R =60.7 min]; 化合物 **11** (26.7 mg) [色谱柱 Zorbax SB-C₁₈ (250 mm×9.4 mm, 5 μm), 体积流量 2 mL/min, 流动相为甲醇-水 22:78, t_R =11.3 min]。Fr-10 (57.436 g) 经反相硅胶柱色谱(流动相为 10%~90%甲醇)梯度洗脱分离得到 17 个流分 Fr-10-1~10-17, Fr-10-2 (1.232 9 g) 经硅胶柱色谱(300~400 目,流动相为氯仿-甲醇 100:1)分离得到化合物 **17** (500.2 mg) 和 **9** (30.6 mg); Fr-10-4 (2.836 9 g) 经硅胶柱色谱(300~400 目,流动相为氯仿-甲醇 80:1)分离得到化合物 **6** (6.9 mg)、**7** (14.0 mg)、**8** (8.8 mg)、**10** (17.8 mg) 和 **12** (17.8 mg), 其中 **7** 和 **8** 进一步采用 HPLC 纯化得到 [色谱柱 Zorbax SB-C₁₈ 流动相, 体积流量 2 mL/min, 流动相为甲醇-水 36:64, t_R =50.3 min]。

2.2 抗氧化活性测定

按文献报道的抗氧化活性筛选方法^[4-5], 并做适当改进, 用 DPPH 作为底物, 浓度为 0.15 mmol/L, 分为 5 个组: 阴性对照 (160 μL 无水甲醇和 40 μL DPPH)、阳性对照 (160 μL Vc 和 40 μL DPPH)、阳性背景对照 (160 μL Vc 和 40 μL 甲醇)、样品 (160 μL 样品和 40 μL DPPH)、样品背景对照 (160 μL 样

品和 40 μL 甲醇), 避光 30 min 使其充分反应后于 517nm 测定吸光度 (A) 值。

2.3 α-葡萄糖苷酶抑制活性测定

按文献报道的 96 孔板筛选方法, 采用 PNPg 作为底物^[6] (PNPg 浓度为 2.5 mmol/L, α-葡萄糖苷酶浓度为 0.5 U/mL), 对以上 17 个化合物进行体外 α-葡萄糖苷酶抑制活性筛选, 在 405 nm 波长下测定其 A 值, 计算各化合物的抑制率, 并利用 SPSS 软件计算半数抑制浓度 (IC₅₀)。

3 结果与分析

3.1 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 269.05 [$M+Na$]⁺, 分子式 C₁₃H₁₀O₅。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.5 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-2', 6'), 6.81 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-3', 5'), 5.86 (2H, s, H-3, 5); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 194.4 (C = O), 161.5 (C-4'), 160.3 (C-4), 157.9 (C-2, 6), 131.6 (C-2', 6'), 130.7 (C-1'), 114.8 (C-3', 5'), 106.7 (C-1), 94.3 (C-3, 5)。以上波谱数据与文献报道对照基本一致^[7], 故鉴定化合物 **1** 为鸢尾酚酮。

化合物 **2**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 309.24 [$M+Na$]⁺, 分子式 C₁₅H₁₀O₆。¹H-NMR (400 MHz, C₃D₆O) δ : 12.18 (1H, s, 5-OH), 8.15 (2H, d, J = 8.9 Hz, H-2', 6'), 7.01 (2H, d, J = 8.9 Hz, H-3', 5'), 6.53 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-8), 6.26 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-6); ¹³C-NMR (100 MHz, C₃D₆O) δ : 175.7 (C-4), 164.1 (C-7), 161.4 (C-9), 159.3 (C-4'), 156.8 (C-5), 146.1 (C-2), 135.7 (C-3), 129.5 (C-2', 6'), 122.4 (C-1'), 115.4 (C-3', 5'), 103.2 (C-10), 98.2 (C-6), 93.6 (C-8)。以上波谱数据与文献报道对照基本一致^[8], 故鉴定化合物 **2** 为山柰酚。

化合物 **3**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 325.04 [$M+Na$]⁺, 分子式 C₁₅H₁₀O₇。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.71 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-2'), 7.61 (1H, dd, J = 8.5, 2.1 Hz, H-6'), 6.84 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5'), 6.34 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-8), 6.14 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-6); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 176.6 (C-4), 164.8 (C-7), 161.7 (C-5), 157.5 (C-9), 148.0 (C-4'), 147.3 (C-2), 145.5 (C-3'), 137.1 (C-3), 123.5 (C-1'), 120.9 (C-6'), 115.5 (C-2'), 115.2 (C-5'), 103.8 (C-10), 98.5 (C-6), 93.7 (C-8)。以上波谱数据与文献报道对照基本一致^[9], 故鉴定化合物 **3** 为槲皮素。

化合物 **4**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 341.04 [$M+$

$\text{Na}]^+$, 分子式 $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_8$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.34 (2H, s, H-2', 6'), 6.37 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-8), 6.17 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 177.3 (C-4), 165.6 (C-7), 162.5 (C-5), 158.2 (C-9), 148.0 (C-2), 146.7 (C-3', 5'), 136.9 (C-3, 4'), 123.1 (C-1'), 108.5 (C-2', 6'), 104.5 (C-10), 99.2 (C-6), 94.3 (C-8)。以上波谱数据与文献报道对照基本一致^[9], 故鉴定化合物 **4** 为杨梅素。

化合物 **5**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 517.14 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 分子式 $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_{12}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.97 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2'), 7.65 (1H, dd, $J = 8.4, 2.1$ Hz, H-6'), 6.94 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.63 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-8), 6.36 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-6), 5.46 (1H, d, $J = 7.1$ Hz, H-1''), 3.98 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.91 (3H, s, 7-OCH₃), 3.76 (1H, dd, $J = 12.0, 2.2$ Hz, H-6''a), 3.59 (1H, dd, $J = 12.0, 5.6$ Hz, H-6''b), 3.42~3.59 (4H, m, H-2''~6''); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 179.6 (C-4), 167.4 (C-7), 162.8 (C-5), 159.0 (C-2), 158.4 (C-9), 151.0 (C-4'), 148.5 (C-3'), 135.5 (C-3), 124.0 (C-6'), 123.0 (C-1'), 116.0 (C-5'), 114.4 (C-2'), 106.7 (C-10), 103.4 (C-1''), 99.1 (C-6), 93.0 (C-8), 78.6 (C-3''), 78.1 (C-5''), 76.0 (C-2''), 71.5 (C-4''), 62.5 (C-6''), 56.8 (3'-OCH₃), 56.5 (7-OCH₃)。以上波谱数据与文献报道对照基本一致^[10], 故鉴定化合物 **5** 为鼠李素-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖。

化合物 **6**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 545.21 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 分子式 $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_{11}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.81 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2), 6.76 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.68 (1H, s, H-2'), 6.67 (1H, dd, $J = 8.0, 1.8$ Hz, H-6), 6.21 (1H, s, H-5'), 4.15 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, Glc-H-1), 3.83 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.82 (3H, s, 3-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 147.5 (C-3'), 145.8 (C-3), 144.4 (C-4'), 143.7 (C-4), 137.3 (C-1), 133.0 (C-6'), 127.8 (C-1'), 121.8 (C-6), 116.0 (C-5'), 114.7 (C-5), 112.9 (C-2), 111.0 (C-2'), 103.8 (Glc-C-1), 76.7 (Glc-C-5), 76.5 (Glc-C-3), 73.8 (Glc-C-2), 70.3 (Glc-C-4), 68.1 (C-9), 63.8 (C-9'), 61.4 (Glc-C-6), 55.1 (-OCH₃), 55.0 (-OCH₃), 46.5 (C-7), 44.5 (C-8), 38.1 (C-8'), 32.5 (C-7')。以上波谱数据与文献报道对照基本一致^[11], 故鉴定化合物 **6** 为异落叶松脂素-9-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **7**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 487.10 $[\text{M} +$

$\text{Na}]^+$, 分子式: $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.98 (2H, s, H-2', 6'), 6.39 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.23 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 5.35 (1H, s, H-1''), 3.38~4.25 (4H, m, H-2''~5''), 0.99 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, H-6''); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 178.3 (C-4), 164.5 (C-7), 161.8 (C-5), 158.1 (C-9), 157.1 (C-2), 145.5 (C-3', 5'), 136.5 (C-4'), 134.9 (C-3), 120.5 (C-1'), 108.2 (C-2', 6'), 104.5 (C-10), 102.2 (C-1''), 98.5 (C-6), 93.3 (C-8), 72.0 (C-4''), 70.7 (C-3''), 70.7 (C-2''), 70.5 (C-5''), 16.3 (C-6'')。以上波谱数据与文献报道对照基本一致^[12], 故鉴定化合物 **7** 为 myricitrime。

化合物 **8**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 488.40 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 分子式 $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_{12}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.34 (2H, s, H-2', 6'), 6.42 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.23 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.19 (1H, d, $J = 6.7$ Hz, H-1''), 3.93 (1H, dd, $J = 8.6, 3.2$ Hz, H-2''), 3.89 (1H, m, H-5''), 3.87 (1H, brs, H-4''), 3.68 (1H, dd, $J = 8.6, 3.2$ Hz, H-3''), 3.49 (1H, d, $J = 12.8$ Hz, H-5''); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 178.0 (C-4), 164.6 (C-7), 161.6 (C-5), 157.3 (C-9), 157.0 (C-2), 145.1 (C-3', 5'), 136.8 (C-4'), 134.4 (C-3), 120.4 (C-1'), 108.5 (C-2', 6'), 104.2 (C-10), 103.4 (C-1''), 98.5 (C-6), 93.3 (C-8), 72.8 (C-2''), 71.6 (C-3''), 67.9 (C-4''), 65.8 (C-5'')。以上波谱数据与文献报道对照基本一致^[13], 故鉴定化合物 **8** 为杨梅素-3-*O*- α -L-阿拉伯糖苷。

化合物 **9**: 黄色无定形固体, ESI-MS m/z : 431.11 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 分子式 $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.72 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.83 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3', 5'), 6.29 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-3), 6.11 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-5), 4.86 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1''), 3.89 (1H, dd, $J = 12.1, 2.5$ Hz, H-6''), 3.72 (1H, dd, $J = 12.1, 5.5$ Hz, H-6''), 3.41 (1H, ddd, $J = 8.0, 5.5, 2.5$ Hz, H-5''), 3.34 (1H, m, H-3''), 3.13 (1H, dd, $J = 9.1, 8.0$ Hz, H-2''); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 196.2 (C-7), 162.2 (C-4'), 161.1 (C-4), 158.3 (C-6), 157.3 (C-2), 132.2 (C-2', 6'), 130.9 (C-1'), 114.5 (C-3', 5'), 109.0 (C-1), 100.9 (C-1''), 96.9 (C-5), 94.6 (C-3), 76.8 (C-5''), 76.4 (C-3''), 73.3 (C-2''), 69.7 (C-4''), 61.2 (C-6'')。以上波谱数据与文献报道对照基本一致^[14], 故鉴定化合物 **9** 为鸢尾酚酮-2-*O*- β -D-吡喃葡萄糖。

化合物 **10**: 无色无定形固体, ESI-MS m/z : 333.07 $[M+Na]^+$, 分子式 $C_{14}H_{14}O_8$ 。 1H -NMR (600 MHz, C_3D_6O) δ : 7.62 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7'), 7.21 (1H, d, $J = 2.8$ Hz, H-2'), 7.10 (1H, dd, $J = 8.2, 2.2$ Hz, H-6'), 6.89 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 6.34 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8'), 5.54 (1H, d, $J = 8.3, 4.0$ Hz, H-2), 3.75 (3H, s, -OCH₃), 3.01 (1H, dd, $J = 16.7, 4.0$ Hz, H-a), 2.92 (1H, dd, $J = 16.7, 8.3$ Hz, H-b); ^{13}C -NMR (150 MHz, C_3D_6O) δ : 169.9 (C-4), 169.4 (C-1), 165.7 (C-9'), 148.3 (C-4'), 146.3 (C-7'), 145.5 (C-3'), 126.5 (C-1'), 122.0 (C-6'), 115.5 (C-5'), 114.5 (C-2'), 113.5 (C-8'), 68.4 (C-2), 51.8 (-OCH₃), 35.6 (C-3a)。以上波谱数据与文献报道对照基本一致^[15], 故鉴定化合物 **10** 为 2-*O*-(*trans*-caffeoyl)-malic acid 1-methyl ester。

化合物 **11**: 无色无定形固体, ESI-MS m/z : 347.02 $[M+Na]^+$, 分子式 $C_{15}H_{16}O_8$ 。 1H -NMR (600 MHz, C_3D_6O) δ : 7.66 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-7'), 7.39 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-2'), 7.16 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6'), 6.88 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 6.45 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8'), 5.53 (1H, dd, $J = 7.6, 5.4$ Hz, H-2), 3.93 (3H, s, H-1, -OCH₃), 3.73 (3H, s, H-4, -OCH₃), 2.94 (2H, m, H-3); ^{13}C -NMR (150 MHz, C_3D_6O) δ : 169.6 (C-1, 4), 165.8 (C-9'), 149.6 (C-4'), 148.0 (C-7'), 146.3 (C-3'), 126.3 (C-1'), 123.6 (C-6'), 115.2 (C-5'), 113.7 (C-2'), 110.4 (C-8'), 68.5 (C-2), 55.5 (-OCH₃), 51.8 (-OCH₃), 35.8 (C-3)。以上波谱数据与文献报道对照基本一致^[16], 故鉴定化合物 **11** 为 2-*O*-(*trans*-caffeoyl)-malic acid 1,4-dimethyl ester。

化合物 **12**: 无色无定形固体, ESI-MS m/z : 295.01 $[M-H]^-$, 分子式 $C_{13}H_{12}O_8$ 。 1H -NMR (600 MHz, C_3D_6O) δ : 7.62 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-7'), 7.08 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2'), 6.98 (1H, dd, $J = 8.2, 2.1$ Hz, H-6'), 6.81 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5'), 6.34 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8'), 5.50 (1H, dd, $J = 7.6, 5.4$ Hz, H-2), 2.94 (2H, m, H-3); ^{13}C -NMR (150 MHz, C_3D_6O) δ : 170.5 (C-1, 4), 165.5 (C-9'), 147.2 (C-4'), 145.3 (C-7'), 144.2 (C-3'), 125.0 (C-1'), 120.6 (C-6'), 113.9 (C-5'), 112.5 (C-2'), 111.6 (C-8'), 67.5 (C-2), 34.5 (C-3)。以上波谱数据与文献报道对照基本一致^[16], 故鉴定化合物 **12** 为 *O-trans*-caffeoyl-malic acid。

化合物 **13**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 163.16 $[M-H]^-$, 分子式: $C_9H_8O_3$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.48 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H- β), 7.33 (2H, dd, $J =$

9.3, 2.1 Hz, H-2, 6), 6.70 (2H, dd, $J = 9.3, 2.1$ Hz, H-3, 5), 6.17 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H- α); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 170.1 (-COOH), 159.6 (C-4), 144.9 (C- β), 129.6 (C-3, 5), 125.9 (C-1), 115.3 (C-2, 6), 114.7 (C- α)。以上波谱数据与文献报道对照基本一致^[17], 故鉴定化合物 **13** 为对香豆酸。

化合物 **14**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 197.05 $[M-H]^-$, 分子式 $C_9H_{10}O_5$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.07 (2H, s, H-2, 6), 4.28 (2H, m, -OCH₂-), 1.36 (3H, t, $J = 6.9$ Hz, -CH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 167.2 (C-7), 145.1 (C-3, 5), 138.4 (C-4), 120.3 (C-1), 108.6 (C-2, 6), 60.3 (-OCH₂-), 13.3 (-CH₃)。以上波谱数据与文献报道对照基本一致^[18], 故鉴定化合物 **14** 为没食子酸乙酯。

化合物 **15**: 无色针状结晶 (甲醇), ESI-MS m/z : 117.03 $[M-H]^-$, 分子式 $C_4H_6O_4$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 2.55 (4H, s, $2 \times CH_2$); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 176.2 (COOH), 29.8 (CH₂)。以上波谱数据与文献报道对照基本一致^[19], 故鉴定化合物 **15** 为丁二酸。

化合物 **16**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 280.27 $[M-H]^-$, 分子式 $C_{18}H_{35}NO$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 5.33 (2H, m, -CH = CH-), 2.17 (2H, t, $J = 7.4$ Hz, -COCH₂), 2.01 (4H, m, 8, 11-CH₂), 1.59 (2H, t, $J = 7.1$ Hz, 3-CH₂), 1.29 (20H, s, 4~7, 12~17-CH₂), 0.89 (3H, t, $J = 7.1$ Hz, 18-CH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 179.4 (C-1), 130.9 (C-9, 10), 36.5 (C-2), 33.1 (C-16), 30.8 (C-7), 30.8 (C-12), 30.7 (C-6), 30.5 (C-13), 30.3 (C-14), 30.3 (C-15), 30.3 (C-4, 5), 28.1 (C-8, 11), 26.9 (C-3), 23.8 (C-17), 14.5 (C-18)。以上波谱数据与文献报道对照基本一致^[20], 故鉴定化合物 **16** 为油酸酰胺。

化合物 **17**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 284.12 $[M+Na]^+$, 分子式 $C_{11}H_{19}NO_6$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 4.59 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1'), 3.81 (1H, dd, $J = 12.0, 2.2$ Hz, H-6'a), 3.66 (1H, dd, $J = 12.0, 4.9$ Hz, H-6'b), 3.28~3.39 (3H, m, H-3'~5'), 1.92 (1H, q, $J = 7.4$ Hz, H-3a), 1.83 (1H, q, $J = 7.4$ Hz, H-3b), 1.58 (3H, s, H-5), 1.05 (3H, t, $J = 7.4$ Hz, H-4); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 121.6 (C-1), 100.7 (C-1'), 77.9 (C-3'), 77.9 (C-5'), 76.2 (C-2), 74.6 (C-2'), 71.2 (C-4'), 62.5 (C-6'), 34.7 (C-3), 24.6 (C-5), 8.8 (C-4)。以上波谱数据与文献报道对照基

本一致^[21], 故鉴定化合物 **17** 为百脉根苷。

3.2 抗氧化活性

按“2.2”项所述方法, 对其中 12 个化合物进行了体外抗氧化活性的检测, 发现有 7 个化合物具有较好的抗氧化活性, 结果见图 1 和表 1, 图 1 是以 DPPH 自由基清除率作为纵坐标, 化合物浓度作为横坐标, 绘制的量效曲线^[4], 表 1 是对应的 IC₅₀ 值, 其中化合物 **14** 的抗氧化活性强于阳性对照 Vc, 表现出较高的 DPPH 自由基清除能力; 化合物 **3** 与 Vc 的抗氧化活性相当, 化合物 **2**、**7**、**8**、**10**、**12** 均表现出较好的抗氧化活性。

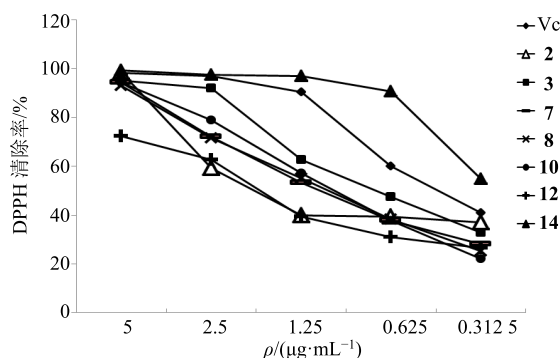


图 1 7 个化合物的抗氧化活性

Fig. 1 Anti-oxidant activities of seven compounds

表 1 7 个化合物的抗氧化活性

Table 1 Anti-oxidant activities of seven compounds

化合物	IC ₅₀ /(μg·mL ⁻¹)
Vc	0.362
2	1.440
3	0.777
7	1.281
8	1.317
10	1.230
12	2.244
14	0.233

3.3 α-葡萄糖苷酶抑制活性

按“2.3”项方法, 对 17 个化合物进行了体外 α-葡萄糖苷酶抑制活性的检测, 发现有 2 个化合物具有 α-葡萄糖苷酶抑制活性, 结果见表 2。化合物 **3** 的 IC₅₀ 值为 42.3 μg/mL, 是阳性对照阿卡波糖 IC₅₀ 值的 4 倍左右, 化合物 **8** 的 IC₅₀ 值为 261.3 μg/mL, 是阿卡波糖的 0.6 倍。

4 讨论

本实验从景天三七醋酸乙酯部分分离鉴定了 17 个化合物, 包含黄酮及黄酮苷类化合物 9 个、类

表 2 化合物 **3** 和 **8** 对 α-葡萄糖苷酶的抑制作用 ($\bar{x} \pm s, n = 2$)

Table 2 Inhibition rates of tested compounds on α-glucosidase ($\bar{x} \pm s, n = 2$)

化合物	质量浓度/(μg·mL ⁻¹)	抑制率/%
3	200.00	84.47 ± 1.72
	66.67	60.02 ± 0.72
	22.22	42.00 ± 0.76
8	1 000.00	71.17 ± 0.99
	333.33	70.89 ± 8.90
	111.11	30.71 ± 1.55

阿卡波糖为阳性对照, IC₅₀ 值为 161.1 μg·mL⁻¹

Acarbose was the positive control, IC₅₀: 161.1 μg·mL⁻¹

似阿魏酸的衍生物 4 个、酚酸类 1 个、其他化合物 3 个, 其中化合物 **13** 和 **15** 为首次从景天三七植物中分离得到, 化合物 **9**~**12** 和 **16** 为首次从景天属植物中分离得到。化合物 **2**、**3**、**7**、**8**、**10**、**12** 和 **14** 显示出良好的抗氧化活性, 其中化合物 **14** 的抗氧化活性要强于 Vc。此外, 化合物 **8** 有微弱的体外抑制 α-葡萄糖苷酶的活性, IC₅₀ 值为 261.3 μg/mL; 化合物 **3** 有较强的体外抑制 α-葡萄糖苷酶的活性, IC₅₀ 值为 42.3 μg/mL。本实验首次揭示了景天三七中抑制 α-葡萄糖苷酶的活性成分, 同时发现首次从景天属中分离得到的化合物 **10** 和 **12** 具有显著的抗氧化活性, 为景天三七资源的进一步开发和利用奠定了基础。

参考文献

- [1] 车苏容, 郭素华, 竺叶青. 景天三七的药学研究进展 [J]. 福建中医药, 2004, 35(3): 51-53.
- [2] 刘学杰, 王 姣, 仲 英. 景天三七的现代研究进展 [J]. 齐鲁药事, 2007, 26(5): 295-296.
- [3] 谭 波, 何席呈, 李 婷. 景天三七化学成分及药理作用研究进展 [J]. 中国民族民间医药, 2018, 27(17): 53-56.
- [4] 郭林新, 马养民, 乔 珂. 三叶木通化学成分及其抗氧化活性 [J]. 中成药, 2017, 39(2): 338-342.
- [5] 成 惠. 金银花类药材抗氧化抗菌活性研究 [D]. 南京: 南京中医药大学, 2013.
- [6] 范 莉, 王业玲, 唐 丽. 天然来源 α-葡萄糖苷酶抑制剂筛选方法的研究进展 [J]. 天然产物研究与开发, 2016, 28(2): 313-321.
- [7] 林珠灿, 邱 麒, 房英娟. 景天三七醋酸乙酯部位化学成分研究 [J]. 中药材, 2014, 37(10): 1792-1795.
- [8] 黎 灿, 谭海波, 邱声祥. 垂枝红千层叶化学成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2017, 29(6): 954-958.
- [9] 李国成, 陈楚雄, 罗嘉玲. 杨梅叶降血糖有效部位的化

- 学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(5): 863-865.
- [10] He Z, Lian W, Liu J, *et al.* Isolation, structural characterization and neuraminidase inhibitory activities of polyphenolic constituents from *Flos caryophylli* [J]. *Phytochem Lett*, 2017, 19: 160-167.
- [11] 张亚梅, 蔡 英, 董 聪. 圆苞金足草化学成分研究 [J]. 中草药, 2015, 46(22): 3314-3317.
- [12] Lu C L, Zhu L, Piao J H, *et al.* Chemical compositions extracted from *Wikstroemia indica* and their multiple activities [J]. *Pharm Biol*, 2012, 50(2): 225-231.
- [13] 韩 炜, 李明晓, 吕重宁. 景天三七茎叶的化学成分研究 [J]. 中国医药导报, 2017, 14(27): 33-36.
- [14] Ito H, Nishitani E, Konoshima T, *et al.* Flavonoid and benzophenone glycosides from *Coleogyne ramosissima* [J]. *Phytochemistry*, 2000, 54(7): 695-700.
- [15] Lee K H, Cho J Y, Lee H J, *et al.* Hydroxycinnamoylmalic acids and their methyl esters from pear (*Pyrus pyrifolia* Nakai) fruit peel [J]. *Agric Food Chem*, 2011, 59(18): 10124-10128.
- [16] Szajwaj B, Moldoch J, Masullo M, *et al.* Amides and esters of phenylpropenoic acids from the aerial parts of *Trifolium pallidum* [J]. *Nat Prod Commun*, 2011, 6(9): 1293-1296.
- [17] 陈 剑, Manginckx S, 吕 寒. 白子菜醋酸乙酯部位的化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(5): 524-527.
- [18] 舒希凯, 段文娟, 刘 伟. 芍药花化学成分研究 [J]. 中药材, 2014, 37(1): 66-69.
- [19] 邱蓉丽, 吴玉兰, 邵 霞. 喜热灵芝子实体化学成分研究 [J]. 中药材, 2016, 39(11): 2532-2535.
- [20] Xie P, Zhang Y, Wang X, *et al.* Antithrombotic effect and mechanism of *Rubus* spp. blackberry [J]. *Food Funct*, 2017, doi: 10.1039/C6FO01717G..
- [21] 宋 莉, 石建功, 林 生. 亚麻子油饼的化学成分研究 [J]. 药学学报, 2013, 48(4): 521-525.