

欧洲凤尾蕨中 C14 蕨素类成分分离与鉴定

卢 健, 彭财英, 潘玲玲, 陈圣加, 刘建群, 舒积成*

江西中医药大学, 现代中药制剂教育部重点实验室, 江西 南昌 330004

摘要: 目的 研究欧洲凤尾蕨 *Pteris cretica* 中蕨素类化学成分。方法 结合蕨素 UV 特征吸收及 MSⁿ 裂解规律, 采用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 柱、C₁₈ 半制备柱等多种柱色谱进行蕨素类成分目标分离纯化, 并应用理化性质和波谱数据对分离的化合物进行结构鉴定。结果 从欧洲凤尾蕨乙醇提取物中分离得到 19 个 C14 蕨素类化合物, 分别鉴定为 (2S,3S)-蕨素 T (1)、(2S,3S)-蕨素 C 3-O-β-D-葡萄糖苷 (2)、(2R,3S)-蕨素 C 3-O-β-D-葡萄糖苷 (3)、(2S)-蕨素 B 14-O-β-D-葡萄糖苷 (4)、6-(1,2-二羟乙基)-2,5,7-三甲基-1-茚-1 (5)、(2R,3S)-蕨素 C (6)、(2S,3S)-蕨素 C (7)、(2S)-蕨素 P (8)、(2R,3S)-蕨素 S (9)、(2S,3S)-蕨素 S (10)、(2R,3S)-蕨素 Q (11)、(2S,3S)-蕨素 Q (12)、(2S,3S)-蕨素 C 14-O-β-D-葡萄糖苷 (13)、(2R,3S)-蕨素 C 14-O-β-D-葡萄糖苷 (14)、(2S,3S)-蕨素 S 14-O-β-D-葡萄糖苷 (15)、脱氢蕨素 B (16)、(2R,3S)-蕨素 Q 3-O-β-D-葡萄糖苷 (17)、(2S,3S)-蕨素 Q 3-O-β-D-葡萄糖苷 (18)、(2S,3S)-蕨素 T 14-O-β-D-葡萄糖苷 (19)。结论 化合物 2~5、10、11、14~19 为首次从欧洲凤尾蕨中分离得到。

关键词: 欧洲凤尾蕨; 蕨素; 14 碳; (2S,3S)-蕨素 C 3-O-β-D-葡萄糖苷; (2R,3S)-蕨素 C 3-O-β-D-葡萄糖苷; (2R,3S)-蕨素 Q
中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2020)04-0925-07

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2020.04.016

Isolation and identification of chemical constituents of C14 pterosins from *Pteris cretica*

LU Jian, PENG Cai-ying, PAN Ling-ling, CHEN Sheng-jia, LIU Jian-qun, SHU Ji-cheng

Key Laboratory of Modern Preparation of Traditional Chinese Medicines, Ministry of Education, Jiangxi University of Traditional Chinese Medicines, Nanchang 330004, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of pterosins from *Pteris cretica*. **Methods** According to the characteristics of UV absorption and MSⁿ fragmentation of pterosins, the pterosins were isolated and purified by silica gel, Sephadex LH-20 column and C₁₈ semi-preparative column chromatography, and their structures were identified by physicochemical properties and spectral data. **Results** A total of 19 pterosins with C14 were isolated and their structures were identified as (2S,3S)-pterisin T (1), (2S,3S)-pterisin C 3-O-β-D-glucoside (2), (2R,3S)-pterisin C 3-O-β-D-glucoside (3), (2S)-pterisin B 14-O-β-D-glucoside (4), 6-(1,2-dihydroxyethyl)-2,5,7-trimethyl-1-indene-1-one (5), (2R,3S)-pterisin C (6), (2S,3S)-pterisin C (7), (2S)-pterisin P (8), (2R,3S)-pterisin S (9), (2S,3S)-pterisin S (10), (2R,3S)-pterisin Q (11), (2S,3S)-pterisin Q (12), (2S,3S)-pterisin C 14-O-β-D-glucoside (13), (2R,3S)-pterisin C 14-O-β-D-glucoside (14), (2S,3S)-pterisin S 14-O-β-D-glucoside (15), dehydropterisin B (16), (2R,3S)-pterisin Q 3-O-β-D-glucoside (17), (2S,3S)-pterisin Q 3-O-β-D-glucoside (18), and (2S,3S)-pterisin T 14-O-β-D-glucoside (19). **Conclusion** Compounds 2—5, 10, 11, 14—19 are isolated from *Pteris cretica* for the first time.

Key words: *Pteris cretica* L.; pterosins; 14 C; (2S,3S)-pterisin C 3-O-β-D-glucoside; (2R,3S)-pterisin C 3-O-β-D-glucoside; (2R,3S)-pterisin Q

凤尾蕨属 *Pteris* L. 为凤尾蕨科 (Pteridaceae) 的热带和温带地区。该属植物在我国有 66 种, 主要植物, 全属约有 300 种植物, 主要分布在世界各地 分布在中国的南部及西南部^[1]。凤尾蕨属植物在中国

收稿日期: 2019-11-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (81760721); 国家自然科学基金资助项目 (81760703); 江西省自然科学基金资助项目 (20181BAB205077); 江西省卫生厅课题 (2016A062)

作者简介: 卢 健 (1994—), 男, 硕士研究生, 从事中药活性成分及药效物质基础研究。Tel: (0791)87119027 E-mail: 1121135109@qq.com

*通信作者 舒积成 (1980—), 男, 教授, 从事中药活性成分及药效物质基础研究。Tel: (0791)87118658 E-mail: shujc210@163.com

俗称“蕨菜”，该属的大部分植物如凤尾草 *Pteris multifida* Poir、欧洲凤尾蕨 *P. cretica* L.，大叶井口边草 *P. nervosa* Thunb. 等作为药用，用于清热利湿、解毒凉血^[2]。近年来，国内外学者对该属植物进行化学研究，分离鉴定出倍半萜类（又称蕨素）、二萜类、黄酮类和多种酚酸类化合物^[3-5]。在上述次生代谢物中，indan-1-one 型倍半萜-蕨素是凤尾蕨属植物最显著的特征成分，常作为凤尾蕨科植物的指标性化学成分^[6]。根据骨架碳的数量蕨素类衍生物可以分为 C13、C14、C15 蕨素^[6-7]。药理研究表明，蕨素类化合物具有多种生物活性，如抗肿瘤、抗炎、抗糖尿病、抗结核等^[8-11]。然而，对于凤尾蕨属植物中蕨素成分的报道大多集中在凤尾草^[7]。根据植物的生源关系，凤尾蕨属植物中其他植物可能也含有与凤尾草相似的蕨素类活性成分。目前本课题主要对凤尾蕨属药用植物中具有潜在生物活性的蕨素类化合物开展研究^[12-13]。本实验从欧洲凤尾蕨乙醇提取物正丁醇部位分离纯化得到的 19 个 C14 蕨素类化合物，其中 10 个蕨素（1、5~12、16），9 个蕨素苷（2~4、13~15、17~19）。分别鉴定为(2*S*,3*S*)-蕨素 T [(2*S*,3*S*)-pterosin T, 1]、(2*S*,3*S*)-蕨素 C 3-*O*-β-*D*-葡萄糖苷 [(2*S*,3*S*)-pterosin C 3-*O*-β-*D*-glucoside, 2]、(2*R*,3*S*)-蕨素 C 3-*O*-β-*D*-葡萄糖苷 [(2*R*,3*S*)-pterosin C 3-*O*-β-*D*-glucoside, 3]、(2*S*)-蕨素 B 14-*O*-β-葡萄糖苷 [(2*S*)-pterosin B 14-*O*-β-glucoside, 4]、6-(1,2-二羟乙基)-2,5,7-三甲基-1-茚-1 [6-(1,2-dihydroxyethyl)-2,5,7-trimethyl-1-indene-1-one, 5]、(2*R*,3*S*)-蕨素 C [(2*R*,3*S*)-pterosin C, 6]、(2*S*,3*S*)-蕨素 C [(2*S*,3*S*)-pterosin C, 7]、(2*S*)-蕨素 P [(2*S*)-pterosin P, 8]、(2*R*,3*S*)-蕨素 S [(2*R*,3*S*)-pterosin S, 9]、(2*S*,3*S*)-蕨素 S [(2*S*,3*S*)-pterosin S, 10]、(2*R*,3*S*)-蕨素 Q [(2*R*,3*S*)-pterosin Q, 11]、(2*S*,3*S*)-蕨素 Q [(2*S*,3*S*)-pterosin Q, 12]、(2*S*,3*S*)-蕨素 C 14-*O*-β-*D*-葡萄糖苷 [(2*S*,3*S*)-pterosin C 14-*O*-β-*D*-glucoside, 13]、(2*R*,3*S*)-蕨素 C 14-*O*-β-*D*-葡萄糖苷 [(2*R*,3*S*)-pterosin C 14-*O*-β-*D*-glucoside, 14]、(2*S*,3*S*)-蕨素 S 14-*O*-β-*D*-葡萄糖苷 [(2*S*,3*S*)-pterosin S 14-*O*-β-*D*-glucoside, 15]、脱氢蕨素 B (dehydropterosin B, 16)、(2*R*,3*S*)-蕨素 Q 3-*O*-β-*D*-葡萄糖苷 [(2*R*,3*S*)-pterosin Q 3-*O*-β-*D*-glucoside, 17]、(2*S*,3*S*)-蕨素 Q 3-*O*-β-*D*-葡萄糖苷 [(2*S*,3*S*)-pterosin Q 3-*O*-β-*D*-glucoside, 18]、(2*S*,3*S*)-蕨素 T 14-*O*-β-*D*-葡萄糖苷 [(2*S*,3*S*)-pterosin T 14-*O*-β-*D*-glucoside, 19]。其中，化合物 2~

5、10、11、14~19 为首次从欧洲凤尾蕨中分离得到。

1 仪器与材料

LCQ DECAXP plus 质谱仪（美国 Thermo 公司）；Bruker AM 600 MHz 型核磁共振仪（TMS 为内标，瑞士 Bruker 公司）；YMC C₁₈ HPLC 半制备柱（250 mm×10 mm，5 μm，日本 YMC 公司）；LC 3000II 型高效液相色谱仪（北京钢臣科技有限公司）；薄层色谱硅胶 GF₂₅₄ 和柱色谱硅胶（200~300 目，青岛海洋化工厂）；Sephadex LH-20 凝胶（德国 Merck 公司）；水为超纯水；试剂均为分析纯或色谱纯（西陇科学股份有限公司）。

欧洲凤尾蕨 2017 年 10 月采于江西庐山，室内阴干，经江西中医药大学付小梅教授鉴定为欧洲凤尾蕨 *Pteris cretica* L. 全草，凭证标本（20171009）收藏于江西中医药大学现代中药制剂教育部重点实验室。

2 提取与分离

将阴干的欧洲凤尾蕨植物 5 kg 粉碎，用 95%乙醇回流提取，提取 3 次，每次 2 h，收集提取液并减压回收至无醇味，得到浸膏（803 g），将浸膏加入适量水溶解，依次用石油醚、二氯甲烷、醋酸乙酯、正丁醇萃取，得石油醚部分 81 g、二氯甲烷部分 108 g、醋酸乙酯部分 154 g、正丁醇部分 132 g。

取正丁醇部分 130 g 经硅胶柱色谱，以二氯甲烷-甲醇（10：1→0：10）溶剂体系梯度洗脱，薄层色谱检测，合并得到 33 个部分 Fr. 1~33，Fr. 8 利用硅胶柱色谱，二氯甲烷-甲醇（30：1→1：1）溶剂体系梯度洗脱，得到 5 个流分 Fr. 8.1~8.5，Fr. 8.2 再经 Sephadex LH-20 柱色谱（甲醇）进行分离，得到 3 个流分 Fr. 8.2.1~8.2.3，Fr. 8.2.2 再经半制备 HPLC（甲醇-水 45：55）分离纯化，得到化合物 1（4.6 mg，*t_R*=26.5 min）、2（10.6 mg，*t_R*=29.5 min）、3（5.7 mg，*t_R*=29.7 min）；Fr. 8.3 经 Sephadex LH-20 柱色谱（甲醇）进行分离，得到 5 个流分 Fr. 8.3.1~8.3.5，Fr. 8.3.4 通过半制备 HPLC（甲醇-水 51：49）得到化合物 4（8.5 mg，*t_R*=33.3 min）。Fr. 10 用硅胶柱色谱进行分离，以二氯甲烷-甲醇（25：1→1：1）为洗脱剂进行洗脱，得到 11 个流分 Fr. 10.1~10.11，Fr. 10.5 通过半制备 HPLC（甲醇-水 59：41）得到化合物 5（6.6 mg，*t_R*=38.5 min）；Fr. 10.9 通过半制备 HPLC（甲醇-水 47：53）得到化合物 6（3.9 mg，*t_R*=31.3 min）、7（6.1 mg，*t_R*=31.6 min）、8（6.9 mg，*t_R*=33.7 min）；Fr. 10.11 经 Sephadex

LH-20 柱色谱(甲醇)进行分离,得到4个流分 Fr. 10.11.1~10.11.4, Fr. 10.11.2 经半制备 HPLC(甲醇-水 38:62)得到化合物 **9**(4.1 mg, t_R =24.6 min)、**10**(3.7 mg, t_R =25.9 min); Fr. 10.11.4 经半制备 HPLC(甲醇-水 36:64)得到化合物 **11**(7.3 mg, t_R =23.5 min)、**12**(6.0 mg, t_R =28.1 min)。Fr. 11 用硅胶柱色谱进行分离,以二氯甲烷-甲醇(25:1→5:1)为洗脱剂进行洗脱,得到8个流分 Fr. 11.1~11.8, Fr. 11.1 经半制备 HPLC(甲醇-水 44:56)得到化合物 **13**(4.5 mg, t_R =27.3 min)、**14**(2.8 mg, t_R =28.0 min)。Fr. 14 用硅胶柱色谱进行分离,以二氯甲烷-甲醇(20:1→1:1)为洗脱剂进行洗脱,得到12个流分 Fr. 14.1~14.12, Fr. 14.4 经半制备 HPLC(甲醇-水 53:47)得到化合物 **15**(2.5 mg, t_R =34.2 min)。Fr. 19 经硅胶柱色谱分离,以二氯甲烷-甲醇(20:1→1:1)为洗脱剂进行洗脱,得到8个流分 Fr. 19.1~19.8, Fr. 19.5 经 Sephadex LH-20 柱色谱(甲醇)分离后,再通过半制备 HPLC(甲醇-水 48:52)得到化合物 **16**(3.9 mg, t_R =30.1 min); Fr. 19.6 经硅胶柱色谱分离,得到4个流分 Fr. 19.6.1~19.6.4, Fr. 19.6.2 通过半制备 HPLC(甲醇-水 31:69)得到化合物 **17**(15.0 mg, t_R =20.4 min)、**18**(35.1 mg, t_R =21.4 min)、**19**(5.9 mg, t_R =23.1 min)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色无定形粉末; 分子式 $C_{14}H_{18}O_4$; ESI-MS m/z : 251 $[M+H]^+$; 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.67 (1H, s, H-4), 4.79 (2H, s, H-12), 4.73 (1H, d, J = 4.2 Hz, H-3), 3.66 (2H, t, J = 7.4 Hz, H-14), 3.02 (2H, t, J = 7.4 Hz, H-13), 2.66 (3H, s, H-15), 2.47 (1H, dt, J = 4.2, 7.4 Hz, H-2), 1.31 (3H, d, J = 7.4 Hz, H-11); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 207.6 (C-1), 54.8 (C-2), 76.0 (C-3), 123.1 (C-4), 148.7 (C-5), 138.0 (C-6), 137.5 (C-7), 133.3 (C-8), 154.7 (C-9), 13.2 (C-11), 63.6 (C-12), 32.1 (C-13), 62.0 (C-14), 13.9 (C-15)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **1** 为 (2*S*,3*S*)-蕨素 T。

化合物 **2**: 白色粉末; 分子式 $C_{20}H_{28}O_8$; ESI-MS m/z : 419 $[M+Na]^+$; 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.56 (1H, s, H-4), 4.80 (1H, d, J = 3.5 Hz, H-3), 4.64 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1'), 3.91 (1H, dd, J = 4.5, 12.0 Hz, H-6'a), 3.74 (1H, dd, J = 4.5, 12.0 Hz, H-6'b), 3.63 (2H, t, J = 8.0 Hz, H-14), 3.27~3.43 (4H, m,

H-2'~5'), 3.03 (2H, t, J = 8.0 Hz, H-13), 2.78 (1H, dt, J = 3.5, 7.4 Hz, H-2), 2.67 (3H, s, H-15), 2.50 (3H, s, H-12), 1.36 (3H, d, J = 7.4 Hz, H-11); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 208.3 (C-1), 53.0 (C-2), 84.9 (C-3), 126.9 (C-4), 146.2 (C-5), 137.8 (C-6), 138.8 (C-7), 132.5 (C-8), 152.1 (C-9), 14.0 (C-11), 21.4 (C-12), 33.1 (C-13), 61.6 (C-14), 14.0 (C-15), 105.5 (C-1'), 71.5 (C-2'), 77.9 (C-3'), 75.3 (C-4'), 78.1 (C-5'), 62.5 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **2** 为 (2*S*,3*S*)-蕨素 C 3-*O*- β -*D*-葡萄糖苷。

化合物 **3**: 无色油状物; 分子式 $C_{20}H_{28}O_8$; ESI-MS m/z : 397 $[M+H]^+$; 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.51 (1H, s, H-4), 5.34 (1H, d, J = 6.5 Hz, H-3), 4.57 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-1'), 3.91 (1H, brs, H-6'a), 3.72 (1H, dd, J = 5.3, 12.0 Hz, H-6'b), 3.64 (2H, d, J = 7.3 Hz, H-14), 3.27~3.41 (4H, m, H-2'~5'), 3.03 (2H, d, J = 7.3 Hz, H-13), 2.92 (1H, q, J = 7.0 Hz, H-2), 2.66 (3H, s, H-15), 2.50 (3H, s, H-12), 1.22 (3H, d, J = 7.4 Hz, H-11); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 207.3 (C-1), 50.4 (C-2), 77.4 (C-3), 127.4 (C-4), 146.0 (C-5), 139.0 (C-6), 138.4 (C-7), 132.3 (C-8), 152.7 (C-9), 12.3 (C-11), 21.5 (C-12), 33.2 (C-13), 61.7 (C-14), 14.2 (C-15), 104.2 (C-1'), 72.0 (C-2'), 78.1 (C-3'), 75.3 (C-4'), 78.3 (C-5'), 63.2 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **3** 为 (2*R*,3*S*)-蕨素 C 3-*O*- β -*D*-葡萄糖苷。

化合物 **4**: 白色结晶(甲醇); 分子式 $C_{20}H_{28}O_7$; ESI-MS m/z : 381 $[M+H]^+$; 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.17 (1H, s, H-4), 4.33 (1H, d, J = 7.7 Hz, H-1'), 3.86 (1H, dd, J = 1.9, 12.0 Hz, H-6'b), 3.67 (1H, dd, J = 5.3, 12.0 Hz, H-6'a), 3.92 (1H, m, H-14b), 3.66 (1H, m, H-14a), 3.21~3.37 (4H, m, H-2'~5'), 3.23 (2H, t, J = 8.0 Hz, H-13), 2.67 (3H, s, H-15), 2.47 (3H, s, H-12), 1.24 (3H, d, J = 7.2 Hz, H-11); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 212.6 (C-1), 43.8 (C-2), 34.7 (C-3), 126.8 (C-4), 146.3 (C-5), 136.2 (C-6), 138.8 (C-7), 132.8 (C-8), 154.4 (C-9), 13.8 (C-11), 21.4 (C-12), 30.1 (C-13), 69.2 (C-14), 16.9 (C-15), 104.4 (C-1'), 71.6 (C-2'), 78.0 (C-3'), 75.1 (C-4'), 78.2 (C-5'), 62.7 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **4** 为 (2*S*)-蕨素 B 14-*O*- β -葡萄糖苷。

化合物 **5**: 黄色粉末; 分子式 $C_{14}H_{16}O_3$; ESI-MS

m/z : 233 $[M+H]^+$; 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.11 (1H, t, $J = 1.6$ Hz, H-3), 6.88 (1H, s, H-4), 5.21 (1H, dd, $J = 4.9, 8.4$ Hz, H-13), 3.89 (1H, dd, $J = 8.4, 11.5$ Hz, H-14a), 3.61 (1H, dd, $J = 4.9, 11.5$ Hz, H-14b), 2.62 (3H, s, H-15), 2.44 (3H, s, H-12), 1.81 (3H, d, $J = 1.6$ Hz, H-11); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 201.3 (C-1), 124.1 (C-2), 142.9 (C-3), 127.0 (C-4), 145.8 (C-5), 137.6 (C-6), 139.4 (C-7), 137.6 (C-8), 145.8 (C-9), 10.0 (C-11), 21.8 (C-12), 72.6 (C-13), 65.5 (C-14), 14.2 (C-15)。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **5** 为 6-(1,2-二羟乙基)-2,5,7-三甲基-1-茛-1。

化合物 **6**: 白色油状物; 分子式 $C_{14}H_{18}O_3$; ESI-MS m/z : 235 $[M+H]^+$; 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.39 (1H, s, H-4), 5.17 (1H, d, $J = 6.5$ Hz, H-3), 3.66 (2H, t, $J = 8.0$ Hz, H-14), 3.03 (2H, t, $J = 8.0$ Hz, H-13), 2.78 (1H, dt, $J = 6.5, 7.3$ Hz, H-2), 2.66 (3H, s, H-15), 2.50 (3H, s, H-12), 1.31 (3H, d, $J = 7.3$ Hz, H-11); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 210.4 (C-1), 49.7 (C-2), 70.2 (C-3), 126.7 (C-4), 146.3 (C-5), 138.5 (C-6), 138.1 (C-7), 132.2 (C-8), 155.1 (C-9), 10.7 (C-11), 21.4 (C-12), 33.0 (C-13), 61.6 (C-14), 14.0 (C-15)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **6** 为 (2*R*,3*S*)-蕨素 C。

化合物 **7**: 白色油状物; 分子式 $C_{14}H_{18}O_3$; ESI-MS m/z : 235 $[M+H]^+$; 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.37 (1H, s, H-4), 4.70 (1H, d, $J = 3.9$ Hz, H-3), 3.63 (2H, t, $J = 7.7$ Hz, H-14), 3.00 (2H, t, $J = 7.7$ Hz, H-13), 2.66 (3H, s, H-15), 2.49 (3H, s, H-12), 2.45 (1H, dt, $J = 3.9, 7.3$ Hz, H-2), 1.31 (3H, d, $J = 7.3$ Hz, H-11); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 207.6 (C-1), 54.7 (C-2), 75.9 (C-3), 125.6 (C-4), 146.2 (C-5), 138.2 (C-6), 137.8 (C-7), 132.4 (C-8), 154.5 (C-9), 13.0 (C-11), 21.4 (C-12), 33.0 (C-13), 61.6 (C-14), 14.1 (C-15)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **7** 为 (2*S*,3*S*)-蕨素 C。

化合物 **8**: 白色结晶 (甲醇); 分子式 $C_{14}H_{18}O_3$; ESI-MS m/z : 235 $[M+H]^+$; 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.43 (1H, s, H-4), 4.79 (2H, s, H-12), 3.66 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H-14), 3.30 (2H, m, H-3), 3.00 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H-13), 2.65 (3H, s, H-15), 2.63 (1H, m, H-2), 1.24 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-11); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 212.7 (C-1), 43.9 (C-2), 35.0 (C-3),

124.6 (C-4), 148.5 (C-5), 138.9 (C-6), 135.7 (C-7), 134.0 (C-8), 154.4 (C-9), 16.8 (C-11), 63.5 (C-12), 31.9 (C-13), 62.1 (C-14), 13.7 (C-15)。以上数据与文献报道基本一致^[3], 故鉴定化合物 **8** 为 (2*S*)-蕨素 P。

化合物 **9**: 白色油状物; 分子式 $C_{14}H_{18}O_4$; ESI-MS m/z : 251 $[M+H]^+$; 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.53 (1H, s, H-4), 5.21 (1H, d, $J = 6.5$ Hz, H-3), 5.10 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-15a), 5.03 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-15b), 3.70 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-14), 3.12 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-13), 2.53 (1H, dt, $J = 6.5, 7.0$ Hz, H-2), 2.52 (3H, s, H-12), 1.21 (3H, d, $J = 7.6$ Hz, H-11); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 210.3 (C-1), 49.7 (C-2), 70.4 (C-3), 128.9 (C-4), 147.1 (C-5), 139.5 (C-6), 139.2 (C-7), 132.6 (C-8), 155.6 (C-9), 10.7 (C-11), 21.4 (C-12), 32.6 (C-13), 62.4 (C-14), 56.9 (C-15)。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **9** 为 (2*R*,3*S*)-蕨素 S。

化合物 **10**: 白色油状物; 分子式 $C_{14}H_{18}O_4$; ESI-MS m/z : 251 $[M+H]^+$; 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.52 (1H, s, H-4), 5.11 (1H, d, $J = 11.8$ Hz, H-15a), 5.02 (1H, d, $J = 11.8$ Hz, H-15b), 4.73 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, H-3), 3.70 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-14), 3.12 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-13), 2.53 (1H, dt, $J = 4.0, 7.0$ Hz, H-2), 2.52 (3H, s, H-12), 1.34 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-11); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 207.4 (C-1), 54.8 (C-2), 75.9 (C-3), 127.8 (C-4), 147.0 (C-5), 139.2 (C-6), 138.9 (C-7), 132.7 (C-8), 155.0 (C-9), 13.1 (C-11), 21.4 (C-12), 32.6 (C-13), 62.4 (C-14), 57.0 (C-15)。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **10** 为 (2*S*,3*S*)-蕨素 S。

化合物 **11**: 白色粉末; 分子式 $C_{14}H_{18}O_4$; ESI-MS m/z : 251 $[M+H]^+$; 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.34 (1H, s, H-4), 4.68 (1H, d, $J = 4.2$ Hz, H-3), 3.92 (1H, dd, $J = 8.5, 11.4$ Hz, H-14a), 3.62 (1H, dd, $J = 4.9, 11.4$ Hz, H-14b), 3.02 (1H, t, $J = 7.4$ Hz, H-13), 2.75 (3H, s, H-15), 2.57 (3H, s, H-12), 2.45 (1H, dt, $J = 4.2, 7.3$ Hz, H-2), 1.30 (3H, d, $J = 7.3$ Hz, H-11); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 210.5 (C-1), 49.3 (C-2), 70.2 (C-3), 127.9 (C-4), 146.6 (C-5), 140.8 (C-6), 139.0 (C-7), 132.8 (C-8), 155.5 (C-9), 10.9 (C-11), 22.5 (C-12), 72.9 (C-13), 65.7 (C-14), 15.2 (C-15)。以上数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **11** 为 (2*R*,3*S*)-蕨素 Q。

化合物 **12**: 白色粉末; 分子式 $C_{14}H_{18}O_4$; ESI-MS m/z : 251 $[M+H]^+$; 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.34 (1H, s, H-4), 4.68 (1H, d, $J = 4.2$ Hz, H-3), 3.92 (1H, dd, $J = 8.5, 11.4$ Hz, H-14a), 3.62 (1H, dd, $J = 4.9, 11.4$ Hz, H-14b), 3.02 (1H, t, $J = 7.4$ Hz, H-13), 2.75 (3H, s, H-15), 2.57 (3H, s, H-12), 2.45 (1H, dt, $J = 4.2, 7.3$ Hz, H-2), 1.30 (3H, d, $J = 7.3$ Hz, H-11); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 207.5 (C-1), 54.8 (C-2), 75.7 (C-3), 126.7 (C-4), 146.4 (C-5), 140.3 (C-6), 138.6 (C-7), 132.8 (C-8), 155.3 (C-9), 13.2 (C-11), 22.4 (C-12), 72.7 (C-13), 65.2 (C-14), 15.0 (C-15)。以上数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **12** 为 (2*S*,3*S*)-蕨素 Q。

化合物 **13**: 白色无定形粉末; 分子式 $C_{20}H_{28}O_8$; ESI-MS m/z : 419 $[M+Na]^+$; 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.36 (1H, s, H-4), 4.68 (1H, d, $J = 4.1$ Hz, H-3), 4.31 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 3.85 (1H, dd, $J = 2.0, 12.0$ Hz, H-6'a), 3.65 (1H, dd, $J = 4.5, 12.0$ Hz, H-6'b), 3.25~3.39 (4H, m, H-2'~5'), 3.34 (1H, m, H-14a), 3.19 (1H, m, H-14b), 3.12 (2H, t, $J = 8.1$ Hz, H-13), 2.65 (3H, s, H-15), 2.49 (3H, s, H-12), 2.45 (1H, dt, $J = 4.1, 6.7$ Hz, H-2), 1.30 (3H, d, $J = 6.7$ Hz, H-11); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 207.6 (C-1), 54.7 (C-2), 75.9 (C-3), 125.6 (C-4), 146.4 (C-5), 138.0 (C-6), 137.9 (C-7), 132.4 (C-8), 154.6 (C-9), 13.3 (C-11), 21.5 (C-12), 30.2 (C-13), 69.1 (C-14), 14.1 (C-15), 104.4 (C-1'), 71.6 (C-2'), 77.9 (C-3'), 75.1 (C-4'), 78.1 (C-5'), 62.7 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **13** 为 (2*S*,3*S*)-蕨素 C 14-*O*- β -*D*-葡萄糖苷。

化合物 **14**: 白色粉末; 分子式 $C_{20}H_{28}O_8$; ESI-MS m/z : 419 $[M+Na]^+$; 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.38 (1H, s, H-4), 4.84 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-3), 4.33 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 3.86 (1H, dd, $J = 2.0, 12.0$ Hz, H-6'a), 3.73 (1H, dd, $J = 5.3, 12.1$ Hz, H-6'b), 3.68 (2H, t, $J = 8.0$ Hz, H-14), 3.27~3.40 (4H, m, H-2'~5'), 3.15 (2H, t, $J = 8.0$ Hz, H-13), 2.77 (1H, m, H-2), 2.68 (3H, s, H-15), 2.51 (3H, s, H-12), 1.31 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-11); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 210.4 (C-1), 49.9 (C-2), 70.2 (C-3), 126.7 (C-4), 146.5 (C-5), 138.0 (C-6), 138.3 (C-7), 132.2 (C-8), 155.3 (C-9), 13.2 (C-11), 21.4 (C-12), 30.2 (C-13), 69.1 (C-14), 14.0 (C-15), 104.4 (C-1'), 71.6 (C-2'), 78.0

(C-3'), 75.1 (C-4'), 78.2 (C-5'), 62.7 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[21], 故鉴定化合物 **14** 为 (2*R*,3*S*)-蕨素 C 14-*O*- β -*D*-葡萄糖苷。

化合物 **15**: 白色粉末; 分子式 $C_{20}H_{28}O_9$; ESI-MS m/z : 435 $[M+Na]^+$; 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.53 (1H, s, H-4), 5.13 (1H, d, $J = 12.1$ Hz, H-15a), 5.02 (1H, d, $J = 12.1$ Hz, H-15b), 4.74 (1H, d, $J = 4.1$ Hz, H-3), 4.26 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 4.07 (1H, m, H-14a), 3.87 (1H, dd, $J = 1.9, 12.1$ Hz, H-6'a), 3.71 (1H, m, H-14b), 3.66 (1H, dd, $J = 5.3, 12.1$ Hz, H-6'b), 3.20~3.32 (4H, m, H-2'~5'), 3.20 (2H, m, H-13), 2.56 (1H, dt, $J = 4.1, 7.3$ Hz, H-2), 2.54 (3H, s, H-12), 1.35 (3H, d, $J = 7.3$ Hz, H-11); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 207.8 (C-1), 54.9 (C-2), 76.1 (C-3), 127.7 (C-4), 147.3 (C-5), 138.5 (C-6), 139.6 (C-7), 133.0 (C-8), 155.3 (C-9), 13.0 (C-11), 21.5 (C-12), 29.9 (C-13), 70.2 (C-14), 57.8 (C-15), 104.6 (C-1'), 71.6 (C-2'), 77.9 (C-3'), 75.1 (C-4'), 78.0 (C-5'), 62.7 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **15** 为 (2*S*,3*S*)-蕨素 S 14-*O*- β -*D*-葡萄糖苷。

化合物 **16**: 淡黄色粉末; 分子式 $C_{14}H_{16}O_2$; ESI-MS m/z : 217 $[M+H]^+$; 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.09 (1H, q, $J = 1.8$ Hz, H-3), 6.69 (1H, s, H-4), 3.60 (2H, t, $J = 7.9$ Hz, H-14), 2.90 (2H, t, $J = 7.9$ Hz, H-13), 2.51 (3H, s, H-15), 2.33 (3H, s, H-12), 1.80 (3H, d, $J = 1.8$ Hz, H-11); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 201.5 (C-1), 123.1 (C-2), 143.3 (C-3), 126.8 (C-4), 143.9 (C-5), 137.3 (C-6), 138.3 (C-7), 136.9 (C-8), 144.9 (C-9), 9.9 (C-11), 20.8 (C-12), 32.9 (C-13), 61.7 (C-14), 13.2 (C-15)。以上数据与文献报道基本一致^[3], 故鉴定化合物 **16** 为脱氢蕨素 B。

化合物 **17**: 无色油状物; 分子式 $C_{20}H_{28}O_9$; ESI-MS m/z : 435 $[M+Na]^+$; 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.51 (1H, s, H-4), 5.32 (2H, dd, $J = 4.7, 8.2$ Hz, H-13), 4.74 (1H, d, $J = 3.5$ Hz, H-3), 4.60 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 3.91 (1H, overlapped, H-6'a), 3.74 (1H, dd, $J = 4.5, 12.0$ Hz, H-6'b), 3.91 (1H, overlapped, H-14a), 3.62 (1H, dd, $J = 4.7, 10.8$ Hz, H-14b), 3.26~3.43 (4H, m, H-2'~5'), 2.74 (3H, s, H-15), 2.72 (1H, dt, $J = 3.5, 7.4$ Hz, H-2), 2.56 (3H, s, H-12), 1.32 (3H, d, $J = 7.4$ Hz, H-11); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 208.1 (C-1), 53.1 (C-2), 84.7 (C-3), 127.9 (C-4), 146.3 (C-5), 138.5 (C-6), 140.7 (C-7),

132.8 (C-8), 152.9 (C-9), 13.9 (C-11), 22.3 (C-12), 72.7 (C-13), 65.4 (C-14), 15.1 (C-15), 105.5 (C-1'), 71.3 (C-2'), 77.8 (C-3'), 75.2 (C-4'), 78.0 (C-5'), 62.5 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **17** 为 (2*R*,3*S*)-蕨素 Q 3-*O*-β-*D*-葡萄糖苷。

化合物 **18**: 无色油状物; 分子式 $C_{20}H_{28}O_9$; ESI-MS m/z : 435 $[M+Na]^+$; 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.49 (1H, s, H-4), 5.32 (1H, brs, H-3), 5.32 (2H, brs, H-13), 4.57 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1'), 3.97 (1H, brs, H-14a), 3.64 (1H, dd, $J = 4.7, 11.6$ Hz, H-14b), 3.93 (1H, brs, H-6'a), 3.72 (1H, dd, $J = 6.2, 11.2$ Hz, H-6'b), 3.26~3.39 (4H, m, H-2'~5'), 2.91 (1H, q, $J = 7.0$ Hz, H-2), 2.77 (3H, s, H-15), 2.59 (3H, s, H-12), 1.30 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-11); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 209.9 (C-1), 50.4 (C-2), 77.1 (C-3), 128.2 (C-4), 146.0 (C-5), 139.0 (C-6), 140.9 (C-7), 132.5 (C-8), 153.3 (C-9), 12.2 (C-11), 22.3 (C-12), 72.7 (C-13), 65.5 (C-14), 15.1 (C-15), 104.1 (C-1'), 71.8 (C-2'), 78.1 (C-3'), 75.2 (C-4'), 78.2 (C-5'), 63.0 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **18** 为 (2*S*,3*S*)-蕨素 Q 3-*O*-β-*D*-葡萄糖苷。

化合物 **19**: 白色结晶(甲醇); 分子式 $C_{20}H_{28}O_9$; ESI-MS m/z : 435 $[M+Na]^+$; 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.69 (1H, s, H-4), 4.83 (2H, s, H-12), 4.75 (1H, d, $J = 4.1$ Hz, H-3), 4.31 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 3.96 (1H, m, H-14a), 3.72 (1H, m, H-14b), 3.87 (1H, dd, $J = 1.9, 11.9$ Hz, H-6'a), 3.66 (1H, dd, $J = 5.3, 11.9$ Hz, H-6'b), 3.20~3.35 (4H, m, H-2'~5'), 3.14 (2H, m, H-13), 2.69 (3H, s, H-15), 2.50 (1H, dt, $J = 4.1, 7.3$ Hz, H-2), 1.33 (3H, d, $J = 7.3$ Hz, H-11); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 207.6 (C-1), 54.8 (C-2), 76.0 (C-3), 123.0 (C-4), 148.9 (C-5), 137.2 (C-6), 138.2 (C-7), 133.2 (C-8), 154.8 (C-9), 13.2 (C-11), 63.6 (C-12), 29.4 (C-13), 69.7 (C-14), 13.9 (C-15), 104.5 (C-1'), 71.6 (C-2'), 78.0 (C-3'), 75.1 (C-4'), 78.1 (C-5'), 62.7 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[22], 故鉴定化合物 **19** 为 (2*S*,3*S*)-蕨素 T 14-*O*-β-*D*-葡萄糖苷。

4 讨论

本研究对欧洲凤尾蕨正丁醇部位进行了较为系统的化学成分研究, 分离鉴定出 19 个 C₁₄ 蕨素类化合物, 其中化合物 **2~5**、**10**、**11**、**14~19** 共计 12 个为首次从欧洲凤尾蕨中分离得到。欧洲凤尾蕨

作为传统中草药, 具有消炎解毒、利水止痢、活络等功效, 显示抗炎、抗菌和抗肿瘤等药理作用。据文献报道天然蕨素类成分也具有上述功效相关的药理活性^[7], 本研究得到的 19 个 C₁₄ 蕨素类成分化合物是否为欧洲凤尾蕨植物抗炎、抗菌和抗肿瘤的药效物质基础, 仍需后续药理活性测定进一步确认。因此, 本研究结果可为欧洲凤尾蕨的深入研究与开发利用奠定一定的基础。

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. 第 3(1)卷 [M]. 北京: 科学出版社, 1990.
- [2] 刘勇, 姚振生. 江西凤尾蕨属药用植物资源及其利用 [J]. 江西林业科技, 1996(6): 29-30.
- [3] Ouyang D W, Ni X, Xu H Y, et al. Pterins from *Pteris multifida*. [J]. *Planta Med*, 2010, 76(16): 1986-1990.
- [4] Lin L J, Huang X B, Lv Z C. Isolation and identification of flavonoids components from *Pteris vittata* L. [J]. *Springerplus*, 2016, 5(1): 1649.
- [5] Harinantenaina L, Matsunami K, Otsuka H. Chemical and biologically active constituents of *Pteris multifida*. [J]. *J Nat Med*, 2008, 62(4): 452-455.
- [6] Qin B, Zhu D Y. Reviews on sesquiterpenoids from spices of Pteridaceae (I)—Structures, physical and chemical properties and spectroscopic characteristics of 1*H*-inden-1-one sesquiterpenoids [J]. *Chem Res*, 2004, 15(2): 72-76.
- [7] 卢健, 黄应正, 陈圣加, 等. 蕨类植物中蕨素类成分的研究进展 [J]. 中成药, 2019, 41(1): 160-170.
- [8] Jung W K, Hong P K, Sang H S. Cytotoxic pterins from *Pteris multifida* roots against HCT-116 human colon cancer cells [J]. *Bioorg Med Chem Lett*, 2017, 27(14): 3144-3147.
- [9] Yahara Y, Takemori H, Okada M. Pterin B prevents chondrocyte hypertrophy and osteoarthritis in mice by inhibiting *Sik3* [J]. *Nat Commun*, 2016, 27(7): 1-12.
- [10] Hsu F, Huang C, Chen Y. Antidiabetic effects of pterin A, a small-molecular-weight natural product on diabetic mouse models [J]. *Diabetes*, 2013, 62(2): 628-638.
- [11] Chen J J, Wang T C, Yang C K. New pterin sesquiterpenes and antitubercular constituents from *Pteris ensiformis* [J]. *Chem Biodivers*, 2014, 45(8): 1903-1909.
- [12] Liu J, Shu J, Zhang R. Two new pterin dimers from *Pteris mutifida* Poir. [J]. *Fitoterapia*, 2011, 82(8): 1181-1184.
- [13] Shu J, Liu J, Zhong Y. Two new pterin sesquiterpenes from *Pteris multifida* Poir. [J]. *Phytochem Lett*, 2012,

- 5(2): 276-279.
- [14] Nobutoshi T, Toshiko S, Akira T, *et al.* Chemical and chemotaxonomical studies of ferns. XXXIX. chemical studies on the constituents of *Pteris bella* TAGAWA and *Pteridium aquilinum* subsp. *wightianum* (WALL) SHICH [J]. *Chem Pharm Bull*, 1982, 30(10): 3640-3646.
- [15] 舒积成, 潘景行, 张 锐, 等. 凤尾草中倍半萜类成分研究 [J]. *中成药*, 2011, 33(12): 2104-2107.
- [16] Takao M, Haruka M, Nobutoshi T, *et al.* Chemical and chemotaxonomical studies on Filices. LV. Studies on the constituents of several species of *Pteris* [J]. *Yakugaku Zasshi*, 1985, 105(7): 640-648
- [17] Masamichi F, Kunitoshi Y, Shinsaku N, *et al.* Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectra of pterosin sesquiterpenes and related indan-1-one derivatives [J]. *Chem Pharm Bull*, 1983, 31(9): 3113-3128.
- [18] Murakami T, Tanaka N, Chen C M. Weitere inhaltsstoffe aus *Pteris oshimensis* Hieron [J]. *Chem Pharm Bull*, 1975, 23(8): 1890-1892.
- [19] Satake T, Murakami T, Saiki Y, *et al.* Chemical and chemotaxonomical studies on filices. LI. chemical studies on the constituents of *Costa rican* ferns. (3) [J]. *Chem Pharm Bull*, 1984, 32(11): 4620-4624.
- [20] Takao M, Toshiko S, Chen C M. Chemische untersuchungen der inhaltsstoffe von *Pteris kiuschiuensis* Hieron. [J]. *Chem Pharm Bull*, 1975, 23(4): 936-939.
- [21] Masamichi F, Masanori K, Kunitoshi Y, *et al.* Chemical and toxicological studies on bracken fern, *Pteridium aquilinum* var. *latiusculum*. II. Structures of Pterosins, sesquiterpenes having 1-indanone skeleton [J]. *Chem Pharm Bull*, 1978, 26(8): 2365-2385.
- [22] Murakami T, Taguchi S, Nomura Y, *et al.* Chemical and chemotaxonomic studies on the genus *Pteris* and related genera (Pteridaceae). XII. Additional indan-1-one derivatives of the genus *pteris* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1976, 24(8): 1961-1964.