

满江红全草化学成分研究

钱文琪¹, 吴炜琳^{2#}, 张勋豪¹, 康云¹, 汪亚勤¹, 邓元荣³, 倪铨杰³, 黄建明^{1*}

1. 复旦大学药学院, 上海 201203

2. 华东理工大学药学院, 上海 200237

3. 福建众安药业有限公司, 福建 福州 350100

摘要: 目的 研究满江红 *Azolla imbricata* 全草的化学成分。方法 采用硅胶、ODS、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱和半制备 HPLC 等方法分离与纯化, 运用 NMR、MS 等波谱技术鉴定化合物结构。结果 从满江红全草 95%乙醇提取物中分离得到 20 个化合物, 分别鉴定为绿原酸甲酯 (1)、4-*O*-咖啡酰基奎宁酸 (2)、3,4-*O*-二咖啡酰基奎宁酸甲酯 (3)、3,4,5-*O*-三咖啡酰基奎宁酸甲酯 (4)、(-)-*N*-[3',4'-二羟基-(*E*)-肉桂酰基]-3-羟基-*L*-酪氨酸 (5)、(-)-*N*-[3',4'-二羟基-(*E*)-肉桂酰基]-*L*-酪氨酸 (6)、(-)-*N*-[3',4'-二羟基-(*E*)-肉桂酰基]-*L*-酪氨酸甲酯 (7)、(-)-*N*-[4'-羟基-(*E*)-肉桂酰基]-*L*-酪氨酸 (8)、brainicin (9)、槲皮素-3-*O*-β-*D*-葡萄糖苷 (10)、柚皮素-7-*O*-β-*D*-葡萄糖苷 (11)、山柰酚-3-*O*-(6"-*O*-咖啡酰基)-β-*D*-葡萄糖苷 (12)、咖啡酸 (13)、表白色杜鹃素 (14)、myzodendrone (15)、反式阿魏酸-β-*D*-葡萄糖苷 (16)、5,7-二羟基色原酮-2-羧酸 (17)、松脂素-4-*O*-β-*D*-葡萄糖苷 (18)、植醇 (19) 和反式-12-氧-(10*Z*,15*Z*)-植物二烯酸 (20)。结论 化合物 1~12、14~18 和 20 为首次从满江红属植物中分离得到, 化合物 19 为首次从满江红中分离得到。化合物 1~7、10、12 和 13 具显著抗氧化活性。

关键词: 满江红; 咖啡酰基奎宁酸; 肉桂酰基酪氨酸; 绿原酸甲酯; 槲皮素-3-*O*-β-*D*-葡萄糖苷; 抗氧化活性

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2020)17-4397-08

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2020.17.005

Chemical constituents from whole herbs of *Azolla imbricata*

QIAN Wen-qi¹, WU Wei-lin², ZHANG Xun-hao¹, KANG Yun¹, WANG Ya-qin¹, DENG Yuan-rong³,
NI Cheng-jie³, HUANG Jian-ming¹

1. School of Pharmacy, Fudan University, Shanghai 201203, China

2. School of Pharmacy, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China

3. Fujian Joan Pharmaceutical Co., Ltd., Fuzhou 350100, China

Abstract: **Objective** To investigate the chemical constituents from whole herbs of *Azolla imbricata*. **Methods** The chemical constituents were separated and purified by various chromatographic techniques of silica gel, ODS, Sephadex LH-20 gel, and semi-preparative HPLC. Their structures were identified by NMR and MS spectroscopic methods. **Results** Twenty compounds were isolated from *A. imbricata* and identified as chlorogenic acid methyl ester (1), 4-*O*-caffeoylquinic acid (2), 3,4-*O*-dicafeoylquinic acid methyl ester (3), 3,4,5-*O*-tricafeoylquinic acid methyl ester (4), (-)-*N*-[3',4'-dihydroxy-(*E*)-cinnamoyl]-3-hydroxy-*L*-tyrosine (5), (-)-*N*-[3',4'-dihydroxy-(*E*)-cinnamoyl]-*L*-tyrosine (6), (-)-*N*-[3',4'-dihydroxy-(*E*)-cinnamoyl]-*L*-tyrosine methyl ester (7), (-)-*N*-[4'-hydroxy-(*E*)-cinnamoyl]-*L*-tyrosine (8), brainicin (9), quercetin-3-*O*-β-*D*-glucoside (10), naringenin-7-*O*-β-*D*-glucoside (11), kaempferol-3-*O*-(6"-*O*-caffeoyl)-β-*D*-glucoside (12), caffeic acid (13), epirhododendrin (14), myzodendrone (15), *trans*-ferulic acid-β-*D*-glucoside (16), 5,7-dihydroxychromone-2-carboxylic acid (17), pinorensin-4-*O*-β-*D*-glucoside (18), phytol (19) and *trans*-12-oxo-(10*Z*,15*Z*)-phytodienoic acid (20). **Conclusion** Compounds 1—12, 14—18, and 20 are isolated from the genus *Azolla* for the first time and compound 19 is isolated from *A. imbricata* for the first time. Compounds 1—7, 10, 12, and 13 exhibit good antioxidant activity.

Key words: *Azolla imbricata* (Roxb.) Nakai; caffeoylquinic acid; cinnamoyltyrosine; chlorogenic acid methyl ester; quercetin-3-*O*-β-*D*-glucoside; antioxidant activity

收稿日期: 2020-03-21

作者简介: 钱文琪, 男, 硕士研究生。E-mail: wenqi6.qian@qq.com

*通信作者 黄建明, 女, 博士, 副教授, 硕士研究生导师。Tel: (021)51980132 E-mail: jmhuang@shmu.edu.cn

#并列第一作者, 吴炜琳, 女, 硕士研究生。E-mail: 1092706603@qq.com

满江红 *Azolla imbricata* (Roxb.) Nakai, 又名红萍或绿萍, 是一种水生蕨类植物, 主要分布于我国长江以南各省区^[1-2], 其干燥全草具解表透疹、发汗利尿等功效, 能祛风湿、治顽癣^[1,3]。满江红主要含有酚酸类和黄酮类化学成分^[4-9], 其提取物和主要成分具有显著的抗氧化活性^[4-6]。然而, 已从该植物中分离并鉴定的化合物仅 10 余个。为了丰富对满江红化学成分的认识, 本实验进一步探索了其化学成分, 从其全草中分离得到了 20 个化合物, 分别鉴定为绿原酸甲酯 (chlorogenic acid methyl ester, **1**)、4-*O*-咖啡酰基奎宁酸 (4-*O*-caffeoylquinic acid, **2**)、3,4-*O*-双咖啡酰基奎宁酸甲酯 (3,4-*O*-dicafeoylquinic acid methyl ester, **3**)、3,4,5-*O*-三咖啡酰基奎宁酸甲酯 (3,4,5-*O*-tricafeoylquinic acid methyl ester, **4**)、(-)-*N*-[3',4'-双羟基-(*E*)-肉桂酰基]-3-羟基-*L*-酪氨酸 {(-)-*N*-[3',4'-dihydroxy-(*E*)-cinnamoyl]-3-hydroxy-*L*-tyrosine, **5**}、(-)-*N*-[3',4'-双羟基-(*E*)-肉桂酰基]-*L*-酪氨酸 {(-)-*N*-[3',4'-dihydroxy-(*E*)-cinnamoyl]-*L*-tyrosine, **6**}、(-)-*N*-[3',4'-双羟基-(*E*)-肉桂酰基]-*L*-酪氨酸甲酯 {(-)-*N*-[3',4'-dihydroxy-(*E*)-cinnamoyl]-*L*-tyrosine methyl ester, **7**}、(-)-*N*-[4'-羟基-(*E*)-肉桂酰基]-*L*-酪氨酸 {(-)-*N*-[4'-hydroxy-(*E*)-cinnamoyl]-*L*-tyrosine, **8**}、brainicin (**9**)、槲皮素-3-*O*-β-*D*-葡萄糖苷 (quercetin-3-*O*-β-*D*-glucoside, **10**)、柚皮素-7-*O*-β-*D*-葡萄糖苷 (naringenin-7-*O*-β-*D*-glucoside, **11**)、山柰酚-3-*O*-(6"-*O*-咖啡酰基)-β-*D*-葡萄糖苷 [kaempferol-3-*O*-(6"-*O*-caffeoyl)-β-*D*-glucoside, **12**]、咖啡酸 (caffeic acid, **13**)、表白色杜鹃素 (epirhododendrin, **14**)、myzodendrone (**15**)、反式阿魏酸-β-*D*-葡萄糖苷 (*trans*-ferulic acid-β-*D*-glucoside, **16**)、5,7-二羟基色原酮-2-羧酸 (5,7-dihydroxychromone-2-carboxylic acid, **17**)、松脂素-4-*O*-β-*D*-葡萄糖苷 (pinoresinol-4-*O*-β-*D*-glucoside, **18**)、植醇 (phytol, **19**) 和反式-12-氧-(10*Z*,15*Z*)-植物二烯酸 [*trans*-12-oxo-(10*Z*,15*Z*)-phytodienoic acid, **20**]。其中化合物 **1**~**12**、**14**~**18** 和 **20** 为首次从满江红属植物中分离得到, 化合物 **19** 为首次从满江红中分离得到。

1 仪器与材料

LC-15C 高效液相色谱仪 (日本岛津公司); 核磁共振仪 (Mercury Plus 400 MHz, 美国 Varian 公司; Ascend™ 600 MHz, 德国 Bruker 公司); Agilent 1100 LC/MSD 线性离子阱液质联用仪 (美国 Agilent

公司); Autopol IV-T 旋光仪 (美国 Rudolph Research Analytical 公司); BioTek Epoch 微孔板分光光度计 (美国 Bio Tek 公司); 柱色谱硅胶 (200~300 目, 青岛海洋化工厂分厂); 薄层色谱硅胶板 (10~40 μm, HSGF 254, 烟台江友硅胶开发有限公司); RP-18 F254S, 德国 Merck KGaA 公司); ODS (40~60 μm, Cleanert C₁₈, 天津博纳艾杰尔科技有限公司); HZ818 大孔吸附树脂 (上海华震科技有限公司); Sephadex LH-20 凝胶 (美国 Pharmacia 公司); MCI GEL 树脂 (75~150 μm, CHP 20P, 日本三菱化学株式会社); Promosil C₁₈ 色谱柱 (150 mm×4.6 mm, 5 μm; 150 mm×10 mm, 5 μm; 天津博纳艾杰尔科技有限公司); 甲醇和乙腈 (HPLC 级, 上海百灵威化学技术有限公司和上海星可高纯溶剂有限公司); 提取与分离所用的化学试剂均为分析纯 (国药集团化学试剂有限公司); *L*-抗坏血酸 (VC) 购于阿达玛试剂有限公司; 2,2-联苯基-1-苦基肼基 (DPPH) 购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

满江红植物材料于 2016 年采自广东省, 经复旦大学药学院生药学教研室康云博士鉴定为满江红属植物满江红 *Azolla imbricata* (Roxb.) Nakai 的全草, 凭证标本 (201606-5) 保存于复旦大学药学院生药学教研室。

2 提取与分离

干燥的满江红全草粗粉 (6.95 kg) 用 95%乙醇室温渗漉提取, 减压浓缩得总浸膏 614 g。总浸膏混悬于水中, 依次用石油醚和醋酸乙酯萃取, 减压回收溶剂后分别得到石油醚萃取部位 152 g 和醋酸乙酯萃取部位 77 g。剩余水部位经 HZ818 型大孔树脂吸附, 以 95%乙醇洗脱得 25 g, 再经 MCI GEL 树脂柱色谱分离, 以乙醇-水 (15:85→30:70→50:50→80:20→95:5) 梯度洗脱后得到组分 Fr. 1~9。Fr. 1 经反复 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 (甲醇) 分离, 再经半制备 HPLC 纯化 (HPLC 法分离各化合物时的检测波长为 210、350 nm, 体积流量约 3 mL/min), 得到化合物 **2** (乙腈-0.1%甲酸水溶液 11.5:88.5, *t_R*=10.2 min, 38.3 mg)。Fr. 2 经 ODS 柱色谱分离, 甲醇-水 (1:9→2:8→1:3→3:7→4:6→7:3→1:0) 梯度洗脱, 得到 Fr. 2.1~2.7。Fr. 2.3、Fr. 2.4 和 Fr. 2.6 分别经反复 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 (甲醇) 分离及半制备 HPLC 纯化 (乙腈-0.1%甲酸水溶液), 得到化合物 **16** (14:86→23:77, *t_R*=3.5 min, 1.1 mg)、**15** (14:86→23:

77, $t_R=7.7$ min, 5.8 mg)、**1** (14:86→25:75, $t_R=9.5$ min, 3.2 mg) 和 **14** (13:87→23:77, $t_R=9.2$ min, 6.8 mg)。Fr. 3 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 (甲醇) 分离得到 6 个组分 Fr. 3.1~3.6。Fr. 3.6 经重结晶 (甲醇) 得到化合物 **17** (214.2 mg)。Fr. 4 经半制备 HPLC 纯化后 (乙腈-0.1%甲酸水溶液 16:84) 得到化合物 **5** ($t_R=8.5$ min, 55.7 mg)。Fr. 6 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱分离, 甲醇-水 (8:2) 洗脱得到 Fr. 6.1~6.9, Fr. 6.8 由半制备 HPLC 纯化后 (乙腈-0.1%甲酸水溶液 20:80) 得到化合物 **9** ($t_R=8.5$ min, 0.6 mg)。Fr. 7 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱分离, 甲醇-水 (9:1) 洗脱后得 Fr. 7.1~7.11。Fr. 7.6 经半制备 HPLC 纯化后 (乙腈-0.1%甲酸水溶液 20:80) 得到化合物 **6** ($t_R=8.0$ min, 22.6 mg)。Fr. 7.8 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱, 甲醇-水 (9:1) 洗脱得到 Fr. 7.8.1~7.8.3。Fr. 7.8.2 和 Fr. 7.8.3 分别经半制备 HPLC 纯化后 (乙腈-0.1%甲酸水溶液) 得到化合物 **3** (26.5:73.5, $t_R=7.9$ min, 8.2 mg) 和 **10** (20:80, $t_R=7.8$ min, 53.8 mg)。Fr. 8 先经 ODS 柱色谱分离, 以甲醇-水 (3:7→4:6→1:1→7:3→1:0) 梯度洗脱, 再分别经反复 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 (甲醇-水 9:1) 分离及半制备 HPLC 纯化 (乙腈-0.1%甲酸水溶液) 得到化合物 **18** (22:78, $t_R=7.9$ min, 66.4 mg)、**8** (23:77, $t_R=8.8$ min, 19.2 mg) 和 **11** (23:77, $t_R=9.2$ min, 11.2 mg)。

石油醚萃取部位经硅胶柱色谱分离, 以石油醚-醋酸乙酯 (20:1→15:1→10:1→5:1→3:1→1:1→0:1) 梯度洗脱后, 得到 Fr. 10~15。Fr. 15 (62 g) 经 TLC 检测后合并入醋酸乙酯萃取部位。Fr. 11 经 ODS 柱色谱分离, 甲醇-水 (1:1→5:1→15:1→1:0) 洗脱后得到 Fr. 11.1~11.6, Fr. 11.4 通过半制备 HPLC 纯化后 (甲醇-0.1%甲酸水溶液 98:2) 得到化合物 **19** ($t_R=9.2$ min, 8.2 mg)。

取部分醋酸乙酯萃取部位进行硅胶柱色谱分离, 二氯甲烷-甲醇 (50:1→9:1→8:2→1:1→0:1) 洗脱, 得到 Fr. 16~21。Fr. 18 经 ODS 柱色谱, 以甲醇-水 (3:7→1:1→6:4→3:1→9:1→1:0) 梯度洗脱后, 再分别经制备 TLC (石油醚-醋酸乙酯 2:1) 及半制备 HPLC 纯化 (甲醇-水 95:5) 得到化合物 **20** ($t_R=2.3$ min, 2.4 mg)。Fr. 20 经过 ODS 柱色谱 (甲醇-水 35:65→40:60→50:50→60:40→80:20→100:0) 及 Sephadex LH-20 凝胶

柱色谱 (甲醇) 得到化合物 **13** (1.6 mg), 再经过 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱分离 (甲醇-水 8:2) 及半制备 HPLC 纯化, 乙腈-0.1%甲酸水溶液 (25:75→40:60) 洗脱, 得到化合物 **4** ($t_R=13.7$ min, 2.7 mg)。Fr. 21 经过反复硅胶、ODS、MCI GEL 柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱及半制备 HPLC 纯化, 乙腈-0.1%甲酸水溶液 (27:73) 洗脱, 得到化合物 **7** ($t_R=10.0$ min, 5.2 mg)。剩余全部的醋酸乙酯萃取部位经硅胶柱色谱分离, 以石油醚-醋酸乙酯 (15:1→5:1→3:1→2:3→0:1)~醋酸乙酯-甲醇 (4:1→1:1) 梯度洗脱, 得到 Fr. 22~27。Fr. 27 经大孔树脂柱色谱分离 (50%乙醇~95%乙醇~95%乙醇-醋酸乙酯, 1:1) 得 Fr. 27.1~27.6。Fr. 27.1 经反复 ODS 柱色谱、MCI GEL 柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱及半制备 HPLC 纯化 (乙腈-0.1%甲酸水溶液 29:71), 得到化合物 **12** ($t_R=6.5$ min, 46 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 淡黄色无定形粉末; $[\alpha]_D^{20} -23.4^\circ$ (c 0.11, CH₃OH); ESI-MS m/z : 367.0 [M-H]⁻; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.52 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H-7'), 7.04 (1H, d, $J=1.9$ Hz, H-2'), 6.94 (1H, dd, $J=8.2, 1.9$ Hz, H-6'), 6.77 (1H, d, $J=8.2$ Hz, H-5'), 6.21 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H-8'), 5.26 (1H, m, H-5), 4.13 (1H, m, H-3), 3.73 (1H, dd, $J=7.3, 3.1$ Hz, H-4), 3.69 (3H, s, 7-OCH₃), 2.21 (1H, dd, $J=13.6, 3.4$ Hz, H-6b), 2.19~2.10 (2H, m, H-2), 2.00 (1H, dd, $J=13.6, 6.9$ Hz, H-6a); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 175.5 (C-7), 168.3 (C-9'), 149.8 (C-4'), 147.3 (C-7'), 146.9 (C-3'), 127.7 (C-1'), 123.0 (C-6'), 116.6 (C-5'), 115.2 (C-2'), 115.1 (C-8'), 75.9 (C-1), 72.6 (C-4), 72.2 (C-3), 70.3 (C-5), 53.0 (7-OCH₃), 38.1 (C-6), 37.8 (C-2)。以上数据与文献报道基本一致^[10-11], 故鉴定化合物 **1** 为绿原酸甲酯。

化合物 **2**: 淡黄色无定形粉末; $[\alpha]_D^{25} -58.0^\circ$ (c 0.1, CH₃OH); ESI-MS m/z : 352.8 [M-H]⁻; ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.64 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H-7'), 7.07 (1H, d, $J=1.4$ Hz, H-2'), 6.96 (1H, dd, $J=8.2, 1.4$ Hz, H-6'), 6.78 (1H, d, $J=8.2$ Hz, H-5'), 6.37 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H-8'), 4.81 (1H, dd, $J=9.1, 2.9$ Hz, H-4), 4.28 (2H, m, H-3, 5), 2.20 (1H, m, H-6b), 2.17 (1H, dd, $J=14.4, 2.4$ Hz, H-2a), 2.06 (1H, m, H-2b), 2.01 (1H, dd, $J=13.2, 10.7$ Hz, H-6a); ¹³C-NMR (150

MHz, CD₃OD) δ : 177.9 (C-7), 169.1 (C-9'), 149.6 (C-4'), 147.2 (C-7'), 146.9 (C-3'), 127.9 (C-1'), 123.0 (C-6'), 116.6 (C-5'), 115.5 (C-2'), 115.2 (C-8'), 79.3 (C-4), 76.7 (C-1), 69.6 (C-3), 65.8 (C-5), 42.6 (C-6), 38.7 (C-2)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **2** 为 4-*O*-咖啡酰基奎宁酸。

化合物 **3**: 淡黄色无定形粉末; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -96.9^\circ$ (*c* 0.06, CH₃OH); ESI-MS *m/z*: 529.0 [M-H]⁻; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.55 (1H, d, *J* = 15.9 Hz, H-7'), 7.54 (1H, d, *J* = 15.9 Hz, H-7''), 7.02 (2H, brs, H-2', 2''), 6.91, 6.88 (各 1H, brd, *J* = 8.2 Hz, H-6', 6''), 6.76, 6.73 (各 1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-5', 5''), 6.26 (2H, d, *J* = 15.9 Hz, H-8', 8''), 5.62 (1H, m, H-3), 5.03 (1H, dd, *J* = 8.2, 3.0 Hz, H-4), 4.32 (1H, m, H-5), 3.76 (3H, s, 7-OCH₃), 2.39~2.08 (4H, m, H-2, 6); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 176.2 (C-7), 168.6, 168.5 (C-9', 9''), 149.7 (C-4', 4''), 147.4 (C-7', 7''), 146.9 (C-3', 3''), 127.8, 127.7 (C-1', 1''), 123.3, 123.2 (C-6', 6''), 116.5 (C-5', 5''), 115.2, 115.1 (C-2', 2''), 115.1, 114.9 (C-8', 8''), 75.7 (C-4), 75.2 (C-1), 69.9 (C-3), 66.1 (C-5), 53.0 (7-OCH₃), 41.9 (C-6), 36.9 (C-2)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **3** 为 3,4-*O*-双咖啡酰基奎宁酸甲酯。

化合物 **4**: 淡黄色无定形粉末; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -344.3^\circ$ (*c* 0.14, CH₃OH); ESI-MS *m/z*: 691.2 [M-H]⁻; ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.59, 7.54, 7.53 (各 1H, d, *J* = 15.9 Hz, H-7', 7'', 7'''), 7.05, 7.03, 7.01 (各 1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2', 2'', 2'''), 6.94, 6.93, 6.87 (各 1H, dd, *J* = 8.2, 2.0 Hz, H-6', 6'', 6'''), 6.76, 6.76, 6.72 (各 1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-5', 5'', 5'''), 6.29, 6.23, 6.20 (各 1H, d, *J* = 15.9 Hz, H-8', 8'', 8'''), 5.64 (1H, m, H-3), 5.58 (1H, m, H-3), 5.33 (1H, dd, *J* = 7.6, 3.4 Hz, H-4), 3.74 (3H, s, 7-OCH₃), 2.46 (1H, dd, *J* = 14.1, 3.9 Hz, H-2a), 2.39 (1H, dd, *J* = 14.1, 8.1 Hz, H-2b), 2.26 (1H, dd, *J* = 13.7, 3.0 Hz, H-6a), 2.19 (1H, dd, *J* = 13.7, 7.1 Hz, H-6b); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 175.6 (C-7), 168.4, 168.0, 167.8 (C-9', 9'', 9'''), 149.9, 149.9, 149.8 (C-4', 4'', 4'''), 148.1, 147.9, 147.7 (C-7', 7'', 7'''), 146.9, 146.9, 146.8 (C-3', 3'', 3'''), 127.8, 127.6, 127.6 (C-1', 1'', 1'''), 123.5, 123.3, 123.2 (C-6', 6'', 6'''), 116.6, 116.6, 116.5 (C-5', 5'', 5'''), 115.2, 115.2, 115.1 (C-2', 2'', 2'''), 115.0, 114.5, 114.3 (C-8', 8'', 8'''), 74.8 (C-1), 74.8 (C-4), 69.7

(C-3), 69.3 (C-5), 53.2 (7-OCH₃), 38.0 (C-6), 36.5 (C-2)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **4** 为 3,4,5-*O*-三咖啡酰基奎宁酸甲酯。

化合物 **5**: 无色无定形粉末; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -16.0^\circ$ (*c* 0.10, CH₃OH); ESI-MS *m/z*: 358.0 [M-H]⁻; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.36 (1H, d, *J* = 15.7 Hz, H-7'), 6.99 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2'), 6.90 (1H, dd, *J* = 8.2, 2.0 Hz, H-6'), 6.75 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-5'), 6.68 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2), 6.67 (1H, d, *J* = 8.1 Hz, H-5), 6.56 (1H, dd, *J* = 8.1, 2.0 Hz, H-6), 6.41 (1H, d, *J* = 15.7 Hz, H-8'), 4.69 (1H, dd, *J* = 8.2, 5.2 Hz, H-8), 3.08 (1H, dd, *J* = 14.0, 5.2 Hz, H-7b), 2.90 (1H, dd, *J* = 14.0, 8.2 Hz, H-7a); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 175.2 (C-9), 169.0 (C-9'), 148.9 (C-4'), 146.7 (C-3'), 146.2 (C-3), 145.3 (C-4), 142.8 (C-7'), 129.9 (C-1), 128.4 (C-1'), 122.3 (C-6'), 121.8 (C-6), 118.1 (C-8'), 117.4 (C-2), 116.5 (C-5'), 116.3 (C-5), 115.2 (C-2'), 55.7 (C-8), 38.1 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **5** 为 (-)-*N*-[3',4'-双羟基-(*E*)-肉桂酰基]-3-羟基-*L*-酪氨酸。

化合物 **6**: 无色无定形粉末; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -15.9^\circ$ (*c* 0.15, CH₃OH); ESI-MS *m/z*: 342.0 [M-H]⁻; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.35 (1H, d, *J* = 15.7 Hz, H-7'), 7.05 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-2, 6), 6.99 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2'), 6.89 (1H, dd, *J* = 8.2, 2.0 Hz, H-6'), 6.75 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-5'), 6.69 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-3, 5), 6.41 (1H, d, *J* = 15.7 Hz, H-8'), 4.69 (1H, dd, *J* = 8.4, 5.2 Hz, H-8), 3.14 (1H, dd, *J* = 14.0, 5.2 Hz, H-7b), 2.93 (1H, dd, *J* = 14.0, 8.4 Hz, H-7a); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 175.3 (C-9), 169.0 (C-9'), 157.3 (C-4), 148.9 (C-4'), 146.7 (C-3'), 142.8 (C-7'), 131.4 (C-2), 131.3 (C-6), 129.3 (C-1), 128.3 (C-1'), 122.3 (C-6'), 118.0 (C-8'), 116.5 (C-5'), 116.2 (C-3, 5), 115.2 (C-2'), 55.8 (C-8), 37.9 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **6** 为 (-)-*N*-[3',4'-双羟基-(*E*)-肉桂酰基]-*L*-酪氨酸。

化合物 **7**: 无色无定形粉末; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -60.0^\circ$ (*c* 0.1, CH₃OH); ESI-MS *m/z*: 356.0 [M-H]⁻; ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.36 (1H, d, *J* = 15.7 Hz, H-7'), 7.03 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-2, 6), 6.99 (1H, d, *J* = 1.5 Hz, H-2'), 6.90 (1H, dd, *J* = 8.1, 1.5 Hz, H-6'), 6.76 (1H, d, *J* = 8.1 Hz, H-5'), 6.70 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-3, 5), 6.40 (1H, d, *J* = 15.7 Hz, H-8'), 4.70 (1H, dd, *J* = 8.1,

6.0 Hz, H-8), 3.69 (3H, s, 9-OCH₃), 3.07 (1H, dd, $J = 13.9, 6.0$ Hz, H-7b), 2.94 (1H, dd, $J = 13.9, 8.3$ Hz, H-7a); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 173.9 (C-9), 169.1 (C-9'), 157.5 (C-4), 149.0 (C-4'), 146.8 (C-3'), 143.1 (C-7'), 131.3 (C-2, 6), 128.8 (C-1), 128.3 (C-1'), 122.3 (C-6'), 117.8 (C-8'), 116.5 (C-5'), 116.3 (C-3, 5), 115.2 (C-2'), 55.8 (C-8), 52.7 (9-OCH₃), 37.9 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **7** 为 (-)-N-[3',4'-双羟基-(E)-肉桂酰基]-L-酪氨酸甲酯。

化合物 **8**: 无色无定形粉末; $[\alpha]_D^{20} -28.1^\circ$ (c 0.13, CH₃OH); ESI-MS m/z : 326.0 [M-H]⁻; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.41 (1H, d, $J = 15.7$ Hz, H-8'), 7.39 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2, 6), 7.06 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6'), 6.78 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', 5'), 6.69 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3, 5), 6.46 (1H, d, $J = 15.7$ Hz, H-7'), 4.70 (1H, dd, $J = 8.3, 5.0$ Hz, H-8), 3.14 (1H, dd, $J = 14.0, 5.0$ Hz, H-7b), 2.94 (1H, dd, $J = 14.0, 8.3$ Hz, H-7a); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 175.4 (C-9), 168.9 (C-9'), 160.6 (C-4'), 157.3 (C-4), 142.4 (C-7'), 131.4 (C-2, 6), 130.7 (C-2', 6'), 129.3 (C-1), 127.7 (C-1'), 118.1 (C-8'), 116.7 (C-3', 5'), 116.2 (C-3, 5), 55.9 (C-8), 38.0 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **8** 为 (-)-N-[4'-羟基-(E)-肉桂酰基]-L-酪氨酸。

化合物 **9**: 淡黄色无定形粉末; $[\alpha]_D^{20} 6.7^\circ$ (c 0.06, CH₃OH); ESI-MS m/z : 623.0 [M-H]⁻; ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.86 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-2'), 6.78 (1H, d, $J = 1.3$ Hz, H-2''), 6.73 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5'), 6.71 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5''), 6.70 (1H, brs, H-2'''), 6.68 (1H, dd, $J = 8.1, 1.5$ Hz, H-6'), 6.66 (1H, dd, $J = 8.1, 1.3$ Hz, H-6''), 5.98 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-8), 5.88 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-6), 5.15 (1H, d, $J = 5.0$ Hz, H-2), 4.78~4.81 (2H, overlapped, H-7'', 5''), 4.23 (1H, brs, H-3'''), 3.98 (1H, dd, $J = 10.7, 5.0$ Hz, H-3), 3.71 (1H, dd, $J = 7.2, 4.2$ Hz, H-4'''), 3.04 (1H, t, $J = 10.7$ Hz, H-4), 2.60 (1H, t, $J = 10.7$ Hz, H-8''), 2.45 (1H, dd, $J = 18.5, 2.4$ Hz, H-6'''a), 1.75 (1H, dd, $J = 18.5, 4.0$ Hz, H-6'''b); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 174.0 (C-9''), 170.5 (C-7'''), 159.5 (C-7), 156.0 (C-5), 155.8 (C-9), 147.0 (C-3''), 146.3 (C-4''), 146.0 (C-3'), 145.8 (C-4'), 138.9 (C-2''), 131.0 (C-1'), 130.9 (C-1''), 130.8 (C-1'''), 120.6 (C-6''), 120.2 (C-6'), 116.2 (C-5'), 115.8 (C-5''), 115.8 (C-2''), 115.6

(C-2'), 98.3 (C-10), 96.2 (C-6), 96.2 (C-8), 81.2 (C-7''), 80.2 (C-2), 72.2 (C-5'''), 71.4 (C-3), 69.8 (C-4'''), 67.4 (C-3'''), 50.9 (C-8''), 37.1 (C-4), 28.9 (C-6''')。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **9** 为 brainicin。

化合物 **10**: 黄色无定形粉末; $[\alpha]_D^{20} -13.0^\circ$ (c 0.10, CH₃OH); ESI-MS m/z : 463.0 [M-H]⁻; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.70 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 7.59 (1H, dd, $J = 8.4, 2.2$ Hz, H-6'), 6.87 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.40 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.21 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 5.26 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), 3.71 (1H, dd, $J = 11.9, 2.3$ Hz, H-6''a), 3.57 (1H, dd, $J = 11.9, 5.3$ Hz, H-6''b), 3.48 (1H, dd, $J = 9.0, 7.5$ Hz, H-2''), 3.42 (1H, t, $J = 9.0$ Hz, H-3''), 3.34 (1H, t, $J = 9.0$ Hz, H-4''), 3.21 (1H, ddd, $J = 9.0, 5.3, 2.3$ Hz, H-5''); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 179.6 (C-4), 166.1 (C-7), 163.1 (C-5), 159.1 (C-9), 158.6 (C-2), 149.9 (C-3'), 146.0 (C-4'), 135.7 (C-3), 123.2 (C-1'), 123.1 (C-6'), 117.6 (C-5'), 116.1 (C-2'), 105.8 (C-10), 104.3 (C-1''), 99.9 (C-6), 94.7 (C-8), 78.5 (C-3''), 78.2 (C-5''), 75.8 (C-2''), 71.3 (C-4''), 62.6 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **10** 为槲皮素-3-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **11**: 白色无定形粉末; $[\alpha]_D^{20} -95.5^\circ$ (c 0.11, CH₃OH); ESI-MS m/z : 433.0 [M-H]⁻; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.32 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6'), 6.81 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', 5'), 6.21 (1H, brs, H-8), 6.19 (1H, brs, H-6), 5.38 (1H, dd, $J = 13.2, 2.7$ Hz, H-2), 4.96 (1H, d, $J = 6.9$ Hz, H-1''), 3.87 (1H, brd, $J = 12.1$ Hz, H-6''a), 3.68 (1H, dd, $J = 12.1, 5.3$ Hz, H-6''b), 3.48~3.34 (4H, m, H-2'', 3'', 4'', 5''), 3.17 (1H, dd, $J = 17.2, 13.2$ Hz, H-3a), 2.74 (1H, dd, $J = 17.2, 2.7$ Hz, H-3b); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 198.6 (C-4), 167.1 (C-7), 165.0 (C-5), 164.7 (C-9), 159.2 (C-4'), 130.9 (C-1'), 129.2 (C-2', 6'), 116.4 (C-3', 5'), 105.0 (C-10), 101.3 (C-1''), 98.0 (C-6), 96.9 (C-8), 80.8 (C-2), 78.3 (C-5''), 77.8 (C-3''), 74.7 (C-2''), 71.2 (C-4''), 62.4 (C-6''), 44.2 (C-3)。以上数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **11** 为柚皮素-7-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **12**: 黄色无定型粉末; $[\alpha]_D^{20} -8.3^\circ$ (c 0.12, CH₃OH); ESI-MS m/z : 611.2 [M+H]⁺; ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.99 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-2', 6'),

7.35 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7'''), 6.96 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2'''), 6.82 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-3', 5'), 6.80~6.78 (1H, m, H-6'''), 6.77 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5'''), 6.32 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.15 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 6.04 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8'''), 5.21 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-1''), 4.28 (1H, dd, $J = 11.8, 2.1$ Hz, H-6''a), 4.19 (1H, dd, $J = 11.8, 6.5$ Hz, H-6''b), 3.48~3.43 (3H, m, H-2'', 3'', 5''), 3.34~3.32 (1H, m, H-4''); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 179.5 (C-4), 168.9 (C-9'''), 166.1 (C-7), 163.1 (C-5), 161.6 (C-4'), 159.5 (C-2), 158.5 (C-9), 149.6 (C-4'''), 147.0 (C-3'''), 146.8 (C-7'''), 135.3 (C-3), 132.3 (C-2', 6'), 127.8 (C-1'''), 123.1 (C-6'''), 122.8 (C-1'), 116.6 (C-5'''), 116.1 (C-3', 5'), 115.3 (C-2'''), 114.8 (C-8'''), 105.7 (C-10), 104.2 (C-1''), 100.1 (C-6), 94.9 (C-8), 78.1 (C-3''), 75.9 (C-2''), 75.8 (C-5''), 71.7 (C-4''), 64.3 (C-6''). 以上数据与文献报道基本一致^[21], 故鉴定化合物 **12** 为山柰酚-3-*O*-(6''-*O*-咖啡酰基)- β -*D*-葡萄糖苷。

化合物 **13**: 淡黄色无定形粉末; ESI-MS m/z : 179.0 $[\text{M}-\text{H}]^-$; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 7.40 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7), 7.01 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2), 6.95 (1H, dd, $J = 8.1, 2.1$ Hz, H-6), 6.75 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 6.16 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 167.9 (C-9), 148.0 (C-4), 145.5 (C-7), 144.3 (C-3), 125.6 (C-1), 121.0 (C-6), 115.6 (C-5), 115.2 (C-8), 114.5 (C-2)。以上数据与文献报道基本一致^[22], 故鉴定化合物 **13** 为咖啡酸。

化合物 **14**: 白色无定形粉末; $[\alpha]_D^{20} -23.5^\circ$ (c 0.14, CH_3OH); ESI-MS m/z : 327.0 $[\text{M}-\text{H}]^-$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.03 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.67 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 4.31 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1''), 3.83 (1H, dd, $J = 11.9, 2.2$ Hz, H-6''a), 3.80~3.76 (1H, m, H-2), 3.65 (1H, dd, $J = 11.9, 5.5$ Hz, H-6''b), 3.34 (1H, m, H-3''), 3.27 (1H, m, H-4''), 3.22 (1H, m, H-5''), 3.17 (1H, dd, $J = 9.0, 7.8$ Hz, H-2''), 2.70~2.56 (2H, m, H-4), 1.90~1.81 (1H, m, H-3a), 1.74~1.63 (1H, m, H-3b), 1.26 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, H-1); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 156.4 (C-4'), 134.6 (C-1'), 130.4 (C-2', 6'), 116.1 (C-3', 5'), 104.2 (C-1''), 78.2 (C-3''), 77.8 (C-5''), 77.2 (C-2), 75.4 (C-2''), 71.7 (C-4''), 62.8 (C-6''), 40.1 (C-3), 31.6 (C-4), 22.2 (C-1)。以上数据

与文献报道基本一致^[23], 故鉴定化合物 **14** 为表白色杜鹃素。

化合物 **15**: 无色无定形粉末; $[\alpha]_D^{20} -106.0^\circ$ (c 0.12, CH_3OH); ESI-MS m/z : 341.0 $[\text{M}-\text{H}]^-$; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.05 (1H, s, H-2'), 6.74 (2H, m, H-5', 6'), 4.73 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-1''), 3.92 (1H, dd, $J = 12.0, 2.1$ Hz, H-6''a), 3.71 (1H, dd, $J = 12.0, 5.7$ Hz, H-6''b), 3.52~3.36 (4H, m, H-2''~5''), 2.76 (4H, m, H-3, 4), 2.11 (3H, s, H-1); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 211.4 (C-2), 146.6 (C-3'), 146.5 (C-4'), 134.2 (C-1'), 124.4 (C-6'), 118.8 (C-2''), 116.9 (C-5'), 104.3 (C-1''), 78.4 (C-3''), 77.6 (C-5''), 74.9 (C-2''), 71.4 (C-4''), 62.5 (C-6''), 46.0 (C-3), 30.2 (C-4), 30.0 (C-1)。以上数据与文献报道基本一致^[24], 故鉴定化合物 **15** 为 myzodendrone。

化合物 **16**: 淡黄色无定形粉末; $[\alpha]_D^{20} -39.1^\circ$ (c 0.11, CH_3OH); ESI-MS m/z : 355.0 $[\text{M}-\text{H}]^-$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.53 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-7), 7.23 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-2), 7.17 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 7.13 (1H, dd, $J = 8.4, 1.5$ Hz, H-6), 6.40 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-8), 4.96 (1H, d, $J = 7.3$ Hz, H-1'), 3.90 (3H, s, 3-OCH₃), 3.87 (1H, m, H-6'a), 3.69 (1H, dd, $J = 12.0, 5.0$ Hz, H-6'b), 3.56~3.36 (4H, m, H-2'~5'); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 172.1 (C-9), 151.1 (C-3), 149.8 (C-4), 144.8 (C-7), 131.1 (C-1), 123.2 (C-6), 119.7 (C-8), 117.5 (C-5), 112.4 (C-2), 102.3 (C-1'), 78.3 (C-5'), 77.9 (C-3'), 74.9 (C-2'), 71.3 (C-4'), 62.5 (C-6'), 56.8 (3-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[25], 故鉴定化合物 **16** 为反式阿魏酸- β -*D*-葡萄糖苷。

化合物 **17**: 黄色结晶(甲醇); ESI-MS m/z : 221.0 $[\text{M}-\text{H}]^-$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 12.43 (1H, s, 5-OH), 6.81 (1H, s, H-3), 6.42 (1H, s, H-8), 6.25 (1H, s, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 181.8 (C-4), 165.1 (C-7), 161.4 (C-5), 160.8 (C-11), 157.2 (C-9), 153.4 (C-2), 112.1 (C-3), 105.0 (C-10), 99.3 (C-6), 94.2 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[26-27], 故鉴定化合物 **17** 为 5,7-二羟基色原酮-2-羧酸。

化合物 **18**: 白色无定形粉末; $[\alpha]_D^{20} +17.0^\circ$ (c 0.10, CH_3OH); ESI-MS m/z : 519.0 $[\text{M}-\text{H}]^-$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.14 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5), 7.03 (1H, s, H-2), 6.95 (1H, s, H-2'), 6.92

(1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-6), 6.81 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-6'), 6.76 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5'), 4.88 (1H, d, $J = 7.1$ Hz, H-1''), 4.76 (1H, d, $J = 3.7$ Hz, H-7), 4.71 (1H, d, $J = 3.9$ Hz, H-7'), 4.24 (2H, m, H-9b, 9'b), 3.86 (3H, s, 3-OCH₃), 3.85 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.86~3.37 (8H, m, H-9, 2''~6''), 3.14 (2H, m, H-8, 8'); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 151.0 (C-4), 149.2 (C-4'), 147.6 (C-3), 147.4 (C-3'), 137.5 (C-1), 133.8 (C-1'), 120.1 (C-6'), 119.8 (C-6), 118.1 (C-5), 116.1 (C-5'), 111.7 (C-2), 111.0 (C-2'), 102.9 (C-1''), 87.6 (C-7'), 87.2 (C-7), 78.3 (C-5''), 77.9 (C-3''), 75.0 (C-2''), 72.8 (C-9), 72.7 (C-9'), 71.4 (C-4''), 62.6 (C-6''), 56.8 (3-OCH₃), 56.5 (3'-OCH₃), 55.6 (C-8'), 55.4 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[28], 故鉴定化合物 **18** 为松脂素-4-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **19**: 淡黄油状物; ESI-MS m/z : 319.3 [M+Na]⁺; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 5.41 (1H, td, $J = 7.2, 1.2$ Hz, H-2), 4.15 (2H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1), 1.99 (2H, m, H-4), 1.67 (3H, s, H-17), 1.52 (1H, m, H-15), 1.41~1.22 (12H, m, H-5, 6, 7, 9, 11, 13, 14), 1.15~1.03 (6H, m, H-8, 10, 12), 0.87 (6H, d, $J = 6.6$ Hz, H-16, 20), 0.84, 0.85 (6H, d, $J = 6.6$ Hz, H-18, 19); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 140.4 (C-3), 123.1 (C-2), 59.5 (C-1), 39.9 (C-4), 39.4 (C-14), 37.5, 37.4, 37.3 (C-8, 10, 12), 36.7 (C-6), 32.8 (C-11), 32.7 (C-7), 28.0 (C-15), 25.2 (C-5), 24.8 (C-13), 24.5 (C-9), 22.7 (C-16), 22.7 (C-20), 19.8, 19.7 (C-19, 18), 16.2 (C-17)。以上数据与文献报道基本一致^[29], 故鉴定化合物 **19** 为植醇。

化合物 **20**: 淡黄油状物; $[\alpha]_D^{20} +15.8^\circ$ (c 0.12, CH₂Cl₂); ESI-MS m/z : 315.2 [M+Na]⁺; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 7.58 (1H, dd, $J = 6.0, 2.4$ Hz, H-10), 6.11 (1H, dd, $J = 6.0, 1.8$ Hz, H-11), 5.44 (1H, dt, $J = 10.8, 7.2$ Hz, H-16), 5.25 (1H, dt, $J = 10.8, 7.2$ Hz, H-15), 2.57 (1H, m, H-9), 2.44 (1H, m, H-14b), 2.28 (1H, m, H-14a), 2.13 (2H, m, H-2), 2.04 (2H, m, H-17), 2.01 (1H, m, H-13), 1.48 (2H, m, H-3), 1.46 (2H, m, H-8), 1.34 (2H, m, H-7), 1.28 (2H, m, H-5), 1.25 (4H, m, H-4, 6), 0.95 (3H, t, $J = 7.8$ Hz, H-18); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 211.7 (C-12), 181.4 (C-1), 167.5 (C-10), 134.0 (C-16), 132.9 (C-11), 125.0 (C-15), 51.3 (C-13), 47.1 (C-9), 36.8 (C-2), 34.3 (C-8), 29.8 (C-6), 29.6

(C-5), 29.4 (C-7), 28.3 (C-14), 27.4 (C-3), 25.8 (C-4), 20.6 (C-17), 14.2 (C-18)。以上数据与文献报道基本一致^[30-31], 故鉴定化合物 **20** 为反式-12-氧-(10Z,15Z)-植物二烯酸。

4 抗氧化活性筛选

采用 DPPH 自由基清除试验^[5], 对分离所得的化合物进行抗氧化活性测定并计算半数抑制浓度 (IC₅₀) 值, 以 VC 为阳性对照。10 个化合物显示出了良好的抗氧化活性 (表 1), 其中, 化合物 **1**~**5**、**7**、**10** 和 **13** 的 DPPH 自由基清除能力 IC₅₀ 值低于阳性对照 VC, 说明这些化合物的抗氧化活性强于 V_C。

表 1 10 个化合物的抗氧化活性

Table 1 Antioxidant activities of 10 compounds

化合物	IC ₅₀ /(μ mol·L ⁻¹)	化合物	IC ₅₀ /(μ mol·L ⁻¹)
1	20.67±1.04	7	34.72±2.91
2	47.53±3.42	10	22.80±0.95
3	9.09±0.83	12	77.34±7.20
4	7.90±0.32	13	48.21±1.08
5	21.47±0.46	VC	54.22±3.08
6	78.73±4.69		

5 讨论

本实验从满江红中分离鉴定了 20 个化合物, 主要包括绿原酸类、肉桂酰基酪氨酸类及黄酮类等成分, 除化合物 **13**, 其他化合物均为首次从满江红中分离得到。体外生物活性测试结果表明, 化合物 **1**~**7**、**10**、**12** 和 **13** 具有较好的抗氧化活性。另有文献报道^[32-34], 绿原酸类及黄酮类化合物还具有抗炎、抗病毒等生物活性。本实验丰富了满江红植物化学成分的认知, 为其药效物质基础的阐明以及药用开发与资源利用提供依据。

参考文献

- [1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草 [M]. 上海: 科学技术出版社, 1999.
- [2] 胡家文, 沈子伟, 陈小江, 等. 满江红 *Azolla imbricata* (Roxb.) Nak 的生物学特征及其渔业利用 [J]. 现代渔业信息, 2005, 20(11): 3-5.
- [3] 陈会艳, 张光富. 皖南山区药用蕨类植物区系研究 [J]. 安徽农业科学, 2007, 35(30): 9552-9555.
- [4] Song M H, Bae J T, Lee G S, et al. A study on the *Azolla imbricata* using as a cosmetic active ingredient [J]. *J Soc Cosmet Sci Korea*, 2010, 36(1): 71-77.
- [5] Wu W L, Qian W Q, Hao H T, et al. Determination of caffeoylquinic acid derivatives in *Azolla imbricata* by chitosan-based matrix solid-phase dispersion coupled with HPLC-PDA [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2019, 163:

- 197-203.
- [6] Qian W Q, Wu W L, Kang Y, *et al.* Comprehensive identification of minor components and bioassay-guided isolation of an unusual antioxidant from *Azolla imbricata* using ultra-high performance liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry combined with multicomponent knockout and bioactivity evaluation [J]. *J Chromatogr A*, 2020, doi: 10. 1016/j. chroma. 2019. 460435.
- [7] Ishikura N. 3-Desoxyanthocyanin and other phenolics in the water fern *Azolla* [J]. *Bot Mag Tokyo*, 1982, 95(1039): 303-308.
- [8] Teixeira G, Carrapiço F, Gomes E T. C-Glycosylflavones in the genus *Azolla* [J]. *Plant Biosyst*, 2001, 135(2): 233-237.
- [9] 戴灵鹏, 董新姣, 马海虎, 等. 镉诱导满江红 (*Azolla imbricata*) 花色素苷的初步鉴定、抗氧化活性及其作用机理 [J]. 环境科学学报, 2011, 31(5): 1092-1097.
- [10] Zhu X D, Dong X J, Wang Y F, *et al.* Phenolic compounds from *Viburnum cylindricum* [J]. *Helv Chim Acta*, 2005, 88(2): 339-342.
- [11] Xiang T, Xiong Q B, Ketut A I, *et al.* Studies on the hepatocyte protective activity and the structure activity relationships of quinic acid and caffeic acid derivatives from the flower buds of *Lonicera bournei* [J]. *Planta Med*, 2001, 67(4): 322-325.
- [12] Kuczkowiak U, Petereit F, Nahrstedt A. Hydroxycinnamic acid derivatives obtained from a commercial *Crataegus* extract and from authentic *Crataegus* spp. [J]. *Sci Pharm*, 2014, 82(4): 835-846.
- [13] Chen J, Mangelinckx S, Ma L, *et al.* Caffeoylquinic acid derivatives isolated from the aerial parts of *Gynura divaricata* and their yeast α -glucosidase and PTP1B inhibitory activity [J]. *Fitoterapia*, 2014, 99: 1-6.
- [14] 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.
- [15] Stark T, Hofmann T. Isolation, structure determination, synthesis, and sensory activity of *N*-phenylpropenoyl-*L*-amino acids from Cocoa (*Theobroma cacao*) [J]. *J Agric Food Chem*, 2005, 53(13): 5419-5428.
- [16] Ley J P, Bertram H J. Synthesis of lipophilic clovamide derivatives and their antioxidative potential against lipid peroxidation [J]. *J Agric Food Chem*, 2003, 51(16): 4596-4602.
- [17] Sanbongi C, Osakabe N, Natsume N, *et al.* Antioxidative polyphenols isolated from *Theobroma cacao* [J]. *J Agric Food Chem*, 1998, 46(2): 454-457.
- [18] Wang K, Li M M, Chen X Q, *et al.* Phenolic constituents from *Brainea insignis* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2010, 58(6): 868-871.
- [19] Kazuma K, Noda N, Suzuki M. Malonylated flavonol glycosides from the petals of *Clitoria ternatea* [J]. *Phytochemistry*, 2003, 62(2): 229-237.
- [20] Moco S, Tseng L H, Spraul M, *et al.* Building-up a comprehensive database of flavonoids based on nuclear magnetic resonance data [J]. *Chromatographia*, 2006, 64(9/10): 503-508.
- [21] Yoshida K, Hishida A, Iida O, *et al.* Flavonol caffeoylglycosides as α -glucosidase inhibitors from *Spiraea cantoniensis* Flower [J]. *J Agric Food Chem*, 2008, 56(12): 4367-4371.
- [22] 夏光惠, 毕德文, 李宏哲, 等. 土丹参根中的三萜类和酚酸类成分 [J]. 中草药, 2019, 50(5): 1043-1048.
- [23] 吕 静, 贾凌云, 袁久志, 等. 红松松针化学成分的分析与鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2011, 28(1): 21-24.
- [24] Desmarchelier C, Pacciaroni A D V, Abate-Daga D, *et al.* Antioxidant and free radical scavenging activities of *Misodendrum punctulatum*, myzodendrone and structurally related phenols [J]. *Phytother Res*, 2005, 19(12): 1043-1047.
- [25] Yang F, Chen R, Feng L, *et al.* Chemical constituents from the aerial part of *Peganum nigellastrum* [J]. *Chin J Nat Med*, 2010, 8(3): 199-201.
- [26] Hosseini-mehr S J, Emami S, Taghdisi S M, *et al.* 5,7-Dihydroxychromone-2-carboxylic acid and its transition-metal (Mn and Zn) chelates as non-thiol radioprotective agents [J]. *Eur J Med Chem*, 2008, 43(3): 557-561.
- [27] 梁 鸿, 赵玉英, 崔艳君, 等. 北柴胡中黄酮类化合物的分离鉴定 [J]. 北京医科大学学报, 2000, 32(3): 223-225.
- [28] 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(6): 1059-1065.
- [29] Brown G D, Liang G Y, Sy L K. Terpenoids from the seeds of *Artemisia annua* [J]. *Phytochemistry*, 2003, 64(1): 303-323.
- [30] Baertschi S W, Ingram C D, Harris T M, *et al.* Absolute configuration of *cis*-12-oxophytodienoic acid of flaxseed: Implications for the mechanism of biosynthesis from the 13(S)-hydroperoxide of linolenic acid [J]. *Biochemistry*, 1998, 27(1): 18-24.
- [31] Bisio A, Schito A M, Ebrahimi S N, *et al.* Antibacterial compounds from *Salvia adenophora* Fernald (Lamiaceae) [J]. *Phytochemistry*, 2015, 110: 120-132.
- [32] 席利莎, 木泰华, 孙红男. 绿原酸类物质的国内外研究进展 [J]. 核农学报, 2014, 28(2): 292-301.
- [33] 夏 超, 李满妹, 李药兰, 等. 天然咖啡酰基奎宁酸类化合物抗 RSV 活性及其构效关系研究 [J]. 中药材, 2016, 39(2): 383-388.
- [34] 周宗宝, 王 红, 叶晓川, 等. 黄酮类化合物的结构修饰及生物活性研究进展 [J]. 医药导报, 2017, 36(2): 181-185.