

• 化学成分 •

茅苍术根茎中的2个新的多烯炔苷类化合物

绪 扩^{1,2}, 姜建双², 冯子明², 杨桢楠², 张培成^{2*}

1. 中国农业科学院烟草研究所, 山东 青岛 266101

2. 中国医学科学院北京协和医学院药物研究所, 北京 100050

摘要: 目的 对茅苍术 *Atractylodes lancea* 根茎的化学成分进行分离和鉴定, 并评价所得化合物对脂多糖(LPS)诱导小胶质细胞 BV2 分泌 NO 的抑制作用。方法 茅苍术根茎的 80%乙醇提取物经萃取后, 得正定醇亚部位; 再依次经大孔吸附树脂柱、凝胶柱以及制备型高效液相色谱柱进行系统分离; 采用 HRESIMS、NMR、ECD 等技术鉴定化合物的结构。结果 从茅苍术根茎正定醇亚部位中分离并鉴定了 10 个化合物, 分别鉴定为(2*E*,8*R*)-癸烯-4,6-二炔-1,8-二醇-1-*O*-β-*D*-呋喃芹糖基-(1→6)-β-*D*-吡喃葡萄糖苷(1)、(8*S*)-癸烷-4,6-二炔-1,8-二醇-8-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷(2)、(2*E*,8*R*)-癸烯-4,6-二炔-1,8-二醇-8-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷(3)、(2*E*,8*S*)-癸烯-4,6-二炔-1,8-二醇-8-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷(4)、(2*E*,8*E*)-2,8-癸二烯-4,6-二炔-1,10-二醇-1-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷(5)、(7*R*,8*S*)-3',9,9'-三羟基-3'-甲氧基-1'-丙醇基-7,8-苯并二氢呋喃木脂素-4-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷(6)、(7'*R*',8*S*',8'*S*')-南烛木树脂酚 9'-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷(7)、(7*S*,8*R*)-4,9,9'-三羟基-3'-甲氧基-8-*O*-4'-新木脂素 7-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷(8)、水杨酸甲酯 2-*O*-α-*L*-吡喃木糖基-(1→6)-β-*D*-吡喃葡萄糖苷(9)、苯乙醇 7-*O*-α-*L*-吡喃鼠李糖基-(1→6)-β-*D*-吡喃葡萄糖苷(10)。结论 化合物 1 和 2 为 2 个新的 C₁₀ 骨架类型的多烯炔苷, 分别命名为苍术烯炔苷 A 和苍术烯炔苷 B; 化合物 6、8~10 为首次从茅苍术中分离得到; 在 10 μmol/L 浓度下, 化合物 10 对小胶质细胞分泌 NO 的抑制率最高, 为 31.18%; 而 1 及 2 和 4 的混合物对小胶质细胞分泌 NO 的抑制率分别为 22.01%和 14.09%, 仅具有较弱的体外抗炎活性。

关键词: 茅苍术; 多烯炔; 木脂素; 苍术烯炔苷 A; 苍术烯炔苷 B; 小胶质细胞; 抗炎

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2020)20-5105-09

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2020.20.001

Two new polyacetylene glycosides from rhizomes of *Atractylodes lancea*

XU Kuo^{1,2}, JIANG Jian-shuang², FENG Zi-ming², YANG Ya-nan², Zhang Pei-cheng²

1. Tobacco Research Institute of Chinese Academy of Agricultural Sciences, Qingdao 266101, China

2. Institute of Materia Medica, Peking Union Medical College and Chinese Academy of Medical Sciences, Beijing 100050, China

Abstract: Objective To investigate the chemical components from the 80% EtOH extract of *Atractylodes lancea*, as well as the inhibitory activities of the isolated compounds on LPS-induced NO production of microglia BV2 cells. **Methods** The *n*-BuOH-soluble fraction of the crude extract was successively chromatographed with Diaion HP-20, Sephadex LH-20, and preparative HPLC C₁₈-column. At last, the planar and stereochemical structures of these obtained compounds were established on the basis of extensive spectroscopic data (HRESIMS, NMR, and ECD, etc). **Results** Ten glycosides were isolated from the *n*-BuOH-soluble fraction of the 80% EtOH extract of *A. lancea*, including (2*E*,8*R*)-decene-4,6-diyne-1,8-diol-1-*O*-β-*D*-apiofuranosyl-(1→6)-β-*D*-glucopyranoside (1), (8*S*)-decane-4,6-diyne-1,8-diol-8-*O*-β-*D*-glucopyranoside (2), (2*E*,8*R*)-decene-4,6-diyne-1,8-diol-8-*O*-β-*D*-glucopyranoside (3), (2*E*,8*S*)-decene-4,6-diyne-1,8-diol-8-*O*-β-*D*-glucopyranoside (4), (2*E*,8*E*)-2,8-decadiene-4,6-diyne-1,10-diol-1-*O*-β-*D*-glucopyranoside (5), (7*R*,8*S*)-3',9,9'-trihydroxyl-3-methoxyl-1'-propanol-7,8-dihydrobenzofuranneoligan-4-*O*-β-*D*-glucopyranoside (6), (7'*R*',8*S*',8'*S*')-lyoniresinol 9'-*O*-β-*D*-glucopyranoside (7), (7*S*,8*R*)-4,9,9'-trihydroxy-3'-methoxy-8-*O*-4'-neolignan 7-*O*-β-*D*-glucopyranoside (8), methyl salicylate 2-*O*-α-*L*-xylopyranosyl-(1→6)-β-*D*-glucopyranoside

收稿日期: 2020-05-28

基金项目: 中国农业科学院科技创新工程 (ASTIP-TRIC05); 中国医学科学院医学与健康科技创新工程 (CIFMS-2016-I2M-1-010)

作者简介: 绪 扩, 男, 助理研究员, 研究方向为烟草及特种作物次生代谢的分离及药理学活性研究。E-mail: xukuoworld@126.com

*通信作者 张培成, 男, 研究员, 研究方向为结构多样活性天然产物的发现与方法学研究。E-mail: pczhang@imm.ac.cn

(9), and phenylmethanol 7-*O*- α -*L*-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -*D*-glucopyranoside (10). **Conclusion** Compounds 1 and 2 are named atractyenyne glycoside A and atractyenyne glycoside B, while compounds 6, 8—10 are first isolated from the rhizomes of *A. lancea*. At the concentration of 10 μ mol/L, compound 10 exhibited the strongest inhibitory effects on LPS-induced NO production of microglia BV2 cells with the value of 31.18%, while compounds 1 and 2 just showed weaker inhibitory effects with values of 22.01% and 14.09%, respectively.

Key words: *Atractylodes lancea* (Thunb.) DC.; polyacetylene, lignan; atractyenyne glycoside A; atractyenyne glycoside B; microglia BV2 cells; anti-inflammation

苍术为菊科苍术属 *Atractylodes* DC. 多年生草本植物, 其药用历史最早记载于《神农本草经》。中药苍术为茅苍术 *Atractylodes lancea* (Thunb.) DC. 和关苍术 *Atractylodes chinensis* (DC.) Koidz. 的干燥根茎, 具有燥湿健脾、除风散寒、明目之功效。现代药理学研究表明, 苍术具有促进胃肠蠕动、利尿作用、肝保护作用、抗炎作用、抗病毒作用、调血脂、降血糖等方面的药理作用^[1-3]。本课题组一直致力于茅苍术的水溶性化学成分研究, 已从中分离得到一系列倍半萜和多烯炔类新化合物^[4-10]。本实验在前期研究基础之上, 继续采用体外抗炎活性与紫外导向的方法对茅苍术 80%乙醇提取物的正丁醇部位进行系统分离, 又从中分离得到 2 个新的多烯炔类化合物: (2*E*,8*R*)-癸炔-4,6-二炔-1,8-二醇-1-*O*- β -*D*-呋喃芹糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 [(2*E*,8*R*)-decene-4,6-diyne-1,8-diol-1-*O*- β -*D*-apiofuranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -*D*-glucopyranoside, 1] 和 (8*S*)-癸炔-4,6-二炔-1,8-二醇-8-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 [(8*S*)-decane-4,6-diyne-1,8-diol-8-*O*- β -*D*-glucopyranoside, 2], 以及 8 个已知化合物: (2*E*,8*R*)-癸炔-4,6-二炔-1,8-二醇-8-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 [(2*E*,8*R*)-decene-4,6-diyne-1,8-diol-8-*O*- β -*D*-glucopyranoside, 3]、(2*E*,8*S*)-癸炔-4,6-二炔-1,8-二醇-8-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 [(2*E*,8*S*)-decene-4,6-diyne-1,8-diol-8-*O*- β -*D*-glucopyranoside, 4]、(2*E*,8*E*)-2,8-癸二炔-4,6-二炔-1,10-二醇-1-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 [(2*E*,8*E*)-2,8-decadiene-4,6-diyne-1,10-diol-1-*O*- β -*D*-glucopyranoside, 5]、(7*R*,8*S*)-3',9,9'-三羟基-3-甲氧基-1'-丙醇基-7,8-苯并二氢呋喃木脂素-4-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 [(7*R*,8*S*)-3',9,9'-trihydroxyl-3-methoxyl-1'-propanol-7,8-dihydrobenzofuranneoligan-4-*O*- β -*D*-glucopyranoside, 6]、(7*R**,8*S**,8*S**)-南烛木树脂酚 9'-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 [(7*R**,8*S**,8*S**)-lyoniresinol 9'-*O*- β -*D*-glucopyranoside, 7]、(7*S*,8*R*)-4,9,9'-三羟基-3'-甲氧基-8-*O*-4'-新木脂素 7-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 [(7*S*,8*R*)-4,9,9'-trihydroxy-3'-methoxy-8-*O*-4'-neolignan 7-*O*- β -*D*-gluco-

pyranoside, 8]、水杨酸甲酯 2-*O*- α -*L*-吡喃木糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 [methyl salicylate 2-*O*- α -*L*-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -*D*-glucopyranoside, 9]、苯乙醇 7-*O*- α -*L*-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 [phenylmethanol 7-*O*- α -*L*-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -*D*-glucopyranoside, 10], 结构见图 1。化合物 1 和 2 分别命名为苍术烯炔苷 A 和苍术烯炔苷 B; 化合物 6、8~10 为首次从茅苍术中分离得到; 采用脂多糖 (LPS) 诱导小胶质 BV2 细胞为模型评价了化合物的抗炎活性, 相关研究丰富了茅苍术抗炎的水溶性物质基础研究。

1 仪器与材料

布鲁克 AVANCE III 500 型核磁共振仪 (瑞士 Bruker 公司); 安捷伦 6520 series Q-TOF LC/MS 型高分辨质谱仪; 安捷伦 1260series 高效液相色谱仪 (德国 Agilent 公司); Nicolet 5700 傅里叶变换红外光谱仪 (美国 Thermo 公司); 佳斯科 J-815 型圆二色谱仪、P-2000 型旋光仪、V-650 型紫外光谱仪 (日本 JASCO 公司); EYELA FDU-1100 型冷冻干燥机 (日本 EYELA 公司); HP-20 型大孔树脂 (日本 Mitsubishi 公司); Sephadex LH-20 型凝胶 (瑞典 Pharmacia 公司); Rp-C₁₈ 型反相硅胶 (日本 YMC 公司); 岛津 LC-20AT 型制备高效液相色谱仪 (日本 Shimadzu 公司); YMC-Pack ODS-A 制备型高效液相色谱柱 (250 mm $\times$ 20 mm, 5 μ m); Apollo C₁₈ 分析型高效液相色谱柱 (250 mm $\times$ 4.6 mm, 5 μ m; Grace Davison)。

茅苍术根茎于 2014 年 6 月购自湖北省黄冈市, 经中国医学科学院北京协和医学院药物研究所的马林教授鉴定为 *Atractylodes lancea* (Thunb.) DC.。该植物标本 (ID-s-2596) 现存放于中国医学科学院北京协和医学院药物研究所标本室。

2 提取与分离

将 100 kg 干燥的茅苍术根茎粉碎, 80%乙醇浸泡 12 h, 然后在 85 $^{\circ}$ C 温度下回流提取 3 次, 每次提取 2 h。合并后的提取液经减压浓缩后得 25.6 kg

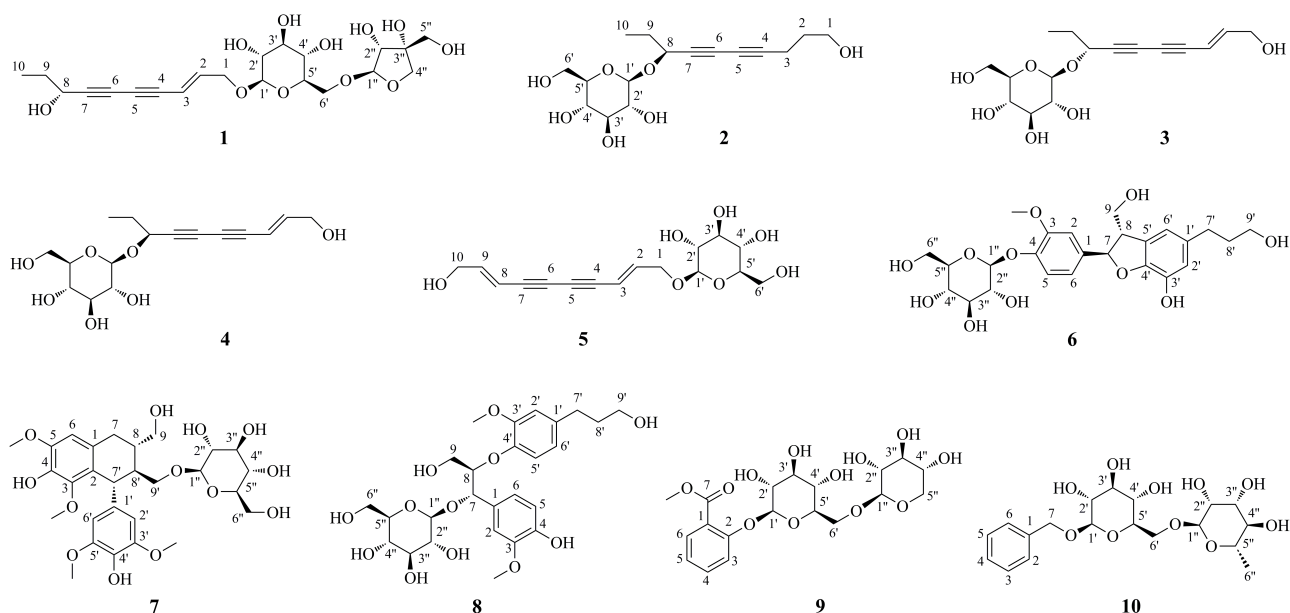


图 1 化合物 1~10 的结构

Fig. 1 Structures of compounds 1—10

浸膏。用 50 L 蒸馏水将浸膏充分分散，依次用石油醚、醋酸乙酯和正丁醇萃取。正丁醇萃取液经减压浓缩、冷冻干燥后得 1.2 kg 萃取物。用 1.5 L 蒸馏水超声溶解正丁醇萃取物，过滤后经 HP-20 型大孔树脂柱（120 cm×15 cm）进行梯度洗脱，洗脱溶剂依次为蒸馏水及 15%、30%、50%、95%乙醇。各梯度溶液洗脱 40 L，合并流分后减压回收溶剂，得水部位 824.0 g、15%乙醇亚部位 88.6 g、30%乙醇亚部位 106.4 g、50%乙醇亚部位 53.3 g、95%乙醇亚部位 19.5 g。选择 30%乙醇亚部位（96.4 g，编号 Fr. C）进行 Rp-18 型反相硅胶柱（50 cm×8 cm，50 μm）的中压梯度洗脱，流动相为水及 10%、20%、30%、50%甲醇溶液，每个梯度洗脱约 4 L 流动相。按照 500 mL 为 1 瓶流分收集样品，根据 HPLC-DAD 检测结果合并流分，得 10 个亚部位（Fr. C1~C10）。Fr. C3（10.0 g）经 LH-20 型葡聚糖凝胶柱（80×6 cm）进行等度洗脱，洗脱液为蒸馏水，共得到 42 瓶流分（100 mL/瓶，Fr. C3.1~C3.42）。Fr. C3.4 直接经 C₁₈ 反相制备液相色谱柱（250 mm×20 mm，5 μm）纯化，甲醇-水（30：70）洗脱后得化合物 9（7.3 mg）、10（158.8 mg）；Fr. C3.5~C3.6 部位经 C₁₈ 制备型液相色谱柱（250 mm×20 mm，5 μm）进行纯化，甲醇-水（30：70）洗脱，得化合物 2 和 4 的混合物（19.0 mg）、3（79.2 mg）；Fr. C3.10~C3.11 部位直接经 C₁₈ 反相制备液相色谱柱纯化，甲醇-水（30：70）洗脱后得到化合物 5（47.5 mg）、7（44.2 mg）；Fr.

C3.12~C3.15 部位直接经 C₁₈ 反相制备液相色谱柱纯化，甲醇-水（30：70）洗脱后得到化合物 6（23.2 mg）；Fr. C4（10.2 g）经 LH-20 型葡聚糖凝胶柱（80 cm×6 cm）进行等度洗脱，流动相为蒸馏水，共得到 32 瓶流分（100 mL/瓶，Fr. C4.1~C4.32）。Fr. C4.10~C4.11 部位直接经 C₁₈ 反相制备液相色谱柱纯化，甲醇-水（30：70）洗脱后得到化合物 4（21.2 mg）；Fr. C4.12~C4.13 部位直接经 C₁₈ 反相制备液相色谱柱纯化，甲醇-水（30：70）洗脱后得到化合物 8（21.3 mg）；Fr. C4.14~C4.16 部位经 C₁₈ 制备型液相色谱柱进行纯化，甲醇-水（30：70）洗脱，得到化合物 1（3.5 mg）。

3 结构鉴定

化合物 1：棕色无定型粉末， $[\alpha]_D^{20}$ -55.7 [c 0.29，甲醇-水（1：1）]；易溶于水，可溶于甲醇。高分辨质谱 HRESIMS m/z 481.168 8 [M+Na]⁺（理论相对分子质量 481.168 6）提示其分子式为 C₂₁H₃₀O₁₁，不饱和度为 7。该化合物的红外光谱提示结构中存在羟基（3 372）、炔键（2 129、2 207、2 257 cm⁻¹）和烯键（1 363、1 608）。极具特征的紫外图谱提示其为烯炔类衍生物，且具有丁二炔基与烯键共轭形成的发色团（-C≡C-C≡C-CH=CH-）^[4-7]。氢谱数据（表 1）显示 1 组 Δ^{2,3} 烯键信号 δ_H 6.01，6.41，其 ³J 值（16.0 Hz）提示为反式构型；2 组糖基氢信号，其端基 ³J 值分别为 3.0、7.5 Hz；1 组连氧次甲基氢信号 δ_H 4.29；2 组亚甲基氢信号 δ_H 1.59（2H），

表 1 化合物 1—4 的 ^1H -NMR 数据 (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$)Table 1 ^1H -NMR data for compounds 1—4 (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$)

碳位	1	2	3	4
1a	4.33 (dd, $J = 16.0, 4.5$ Hz)	3.43 (m)	4.06 (brs)	4.05 (d, $J = 2.0$ Hz)
1b	4.14 (overlapped)			
2	6.41 (dt, $J = 16.0, 4.5$ Hz)	1.62 (dt, $J = 13.0, 6.5$ Hz)	6.54 (dt, $J = 16.0, 4.5$ Hz)	6.51 (dt, $J = 16.0, 4.5$ Hz)
3	6.01, (d, $J = 16.0$ Hz)	2.38 (t, $J = 7.0$ Hz)	5.83 (d, $J = 16.0$ Hz)	5.82 (dt, $J = 16.0, 2.0$ Hz)
8	4.29 (dd, $J = 12.5, 6.0$ Hz)	4.57 (m)	4.67 (t, $J = 6.5$ Hz)	4.57 (t, $J = 6.0$ Hz)
9	1.59 (m)	1.69 (m)	1.70 (m)	1.70 (m)
10	0.90 (t, $J = 7.5$ Hz)	0.94 (m)	0.95 (t, $J = 7.5$ Hz)	0.94 (t, $J = 7.5$ Hz)
1'	4.14 (d, $J = 7.5$ Hz)	4.24 (d, $J = 7.5$ Hz)	4.34 (d, $J = 7.5$ Hz)	4.24 (d, $J = 7.5$ Hz)
2'	2.97 (overlapped)	2.94 (m)	2.95 (m)	2.94 (t, $J = 8.5$ Hz)
3'	3.12 (m)	3.13 (m)	3.15 (m)	3.11 (m)
4'	3.00 (overlapped)	3.00 (overlapped)	3.00 (m)	3.06 (m)
5'	3.25 (m)	3.08 (m)	3.09 (m)	3.08 (m)
6'a	3.83 (brd, $J = 11.5$ Hz)	3.65 (m)	3.66 (dd, $J = 11.5, 5.5$ Hz)	3.65 (dd, $J = 11.5, 5.5$ Hz)
6'b	3.41 (dd, $J = 11.5, 7.0$ Hz)	3.43 (overlapped)	3.41 (dd, $J = 11.5, 5.5$ Hz)	3.45 (dd, $J = 11.5, 5.5$ Hz)
1''	4.85 (d, $J = 3.0$ Hz)			
2''	3.75 (dd, $J = 6.0, 3.0$ Hz)			
4''a	3.85 (d, $J = 9.5$ Hz)			
4''b	3.58 (d, $J = 9.5$ Hz)			
5''	3.33 (overlapped)			

4.14 (1H), 4.33 (1H); 1 组甲基氢信号 δ_{H} 0.90。结合 HSQC 谱, 碳谱数据 (表 2) 可推断出 2 个烯键碳信号 δ_{C} 108.5, 144.6; 4 个响应较低的炔碳信号 δ_{C} 76.5, 73.6, 67.6, 85.8; 1 个连氧次甲基碳信号 δ_{C} 62.1; 2 个亚甲基碳信号 δ_{C} 30.3, 67.3; 1 个甲基碳信号 δ_{C} 9.5 以及 1 组吡喃葡萄糖基信号 δ_{C} 102.1, 73.3, 76.4, 70.2, 75.6, 67.6 和 1 组吡喃蔗糖基信号 δ_{C} 109.2, 75.8, 78.8, 73.2, 63.1, 其相对构型分别由端基氢的 3J 值 (7.5 Hz, 3.0 Hz) 确定为 β 构型, 而绝对构型通过与已有的核磁数据对比后确认均为 D 构型^[8]。

^1H - ^1H COSY 谱 (图 1) 中发现 H_2 -1/H-2、H-2/H-3 之间以及 H-8/H₂-9、H₂-9/H₃-10 之间存在明显相关, 确定结构中存在 $\text{C}_1(\text{H}_2)\text{OR}-\text{C}_2(\text{H})=\text{C}_3(\text{H})$ 和 $\text{C}_8(\text{H})\text{OH}-\text{C}_9(\text{H}_2)-\text{C}_{10}(\text{H}_3)$ 的片段。HMBC 谱 (图 1) 显示 H-1 与 C-3 相关, H-8 与 C-6 相关, H-9 与 C-7 相关, 提示化合物 1 为 4,6-二炔烯苷的骨架类型, 进一步分析发现葡萄糖基的端基氢 δ_{H} 4.14 与 C-1 位 δ_{C} 67.3 相关, 而蔗糖基的端基氢 δ_{H} 4.85 与 C-6' 位 δ_{C} 67.6 相关。因此, 化合物 1 的平面结构被鉴定为 (2*E*)-癸烯-4,6-二炔-1,8-二醇-1- O - β - D -呋喃蔗糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β - D -吡喃葡萄糖苷。化合物 1 结构中 C-8 位的立体构型通过比较圆二色谱 (ECD) 的方法确

表 2 化合物 1~4 的 ^{13}C -NMR 数据 (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$)Table 2 ^{13}C -NMR data for compounds 1—4 (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$)

碳位	1	2	3	4
1	67.3	59.2	60.8	60.8
2	144.6	30.9	150.0	149.8
3	108.5	15.1	105.7	105.8
4	76.5	81.8	77.5	77.5
5	73.6	64.3	72.9	73.0
6	67.6	70.4	70.0	69.2
7	85.8	75.0	81.6	82.4
8	62.1	69.3	67.5	69.3
9	30.3	27.6	28.2	27.6
10	9.5	9.0	9.5	9.0
1'	102.1	101.5	100.0	101.5
2'	73.3	73.6	73.3	73.5
3'	76.4	76.7	76.8	76.7
4'	70.2	69.3	70.2	69.9
5'	75.6	77.0	77.2	77.0
6'	67.6	61.0	61.2	61.0
1''	109.2			
2''	75.8			
3''	78.8			
4''	73.2			
5''	63.1			

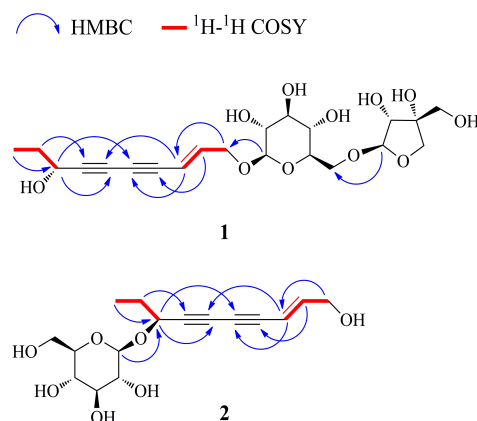


图1 化合物1和2的HMBC、 ^1H - ^1H COSY二维谱的关键相关信号

Fig. 1 Key HMBC and ^1H - ^1H COSY correlations of compounds 1 and 2

定。化合物1在200~400 nm与(2*E*,8*R*)-癸烷-4,6-二炔-1,8-二醇-8-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷(3)的 Cotton 效应基本一致(图2),而与化合物(2*E*,8*S*)-癸烷-4,6-二炔-1,8-二醇-8-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷(4)的反反^[6]。说明其C-8位为*R*构型。因此,鉴定化合物1为(2*E*,8*R*)-癸烷-4,6-二炔-1,8-二醇-1-*O*- β -*D*-呋喃蔗糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。经检索,化合物1为新化合物,命名为苍术烯炔苷A。

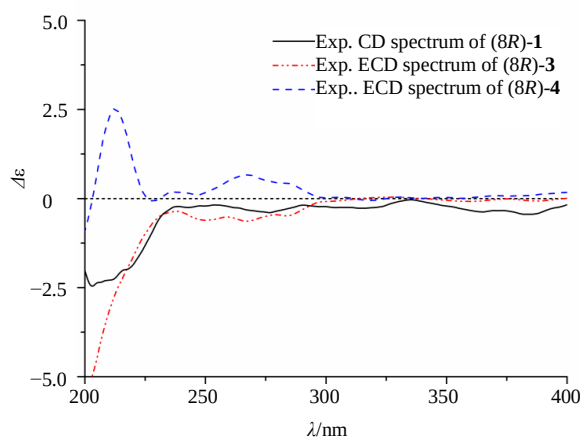


图2 化合物1、3和4的实验ECD图谱

Fig. 2 Experimental ECD spectra of compounds 1, 3 and 4

本实验还分离得到了化合物2和已知化合物4的混合物。该混合物为粉色无定型粉末,易溶于水,可溶于甲醇。实验过程中,尝试采用LH-20凝胶和C₁₈反相色谱柱对该混合物进行拆分,但均不能完全分离。因此,本实验直接对其进行了谱学分析。高分辨质谱HRESIMS提示该样品中包含的2个化合物, m/z 分别为373.150 2 [$\text{M}+\text{HCOO}$]⁻(理论相

对分子质量373.149 9)和371.134 7 [$\text{M}+\text{HCOO}$]⁻(理论相对分子质量371.134 2),推测分子式分别为C₁₆H₂₄O₇(2)和C₁₆H₂₂O₇(4)。 ^1H 和 ^{13}C -NMR谱图显示,两者的相对含量约为1:1。从该样品的 ^1H 与 ^{13}C -NMR谱中扣除已知化合物4的相关数据,即得到了化合物2的 ^1H 及 ^{13}C -NMR数据(表1、2)。

在化合物2的氢谱显示出1组糖基氢信号,其端基 3J 值均为7.5 Hz;1组连氧次甲基氢信号 δ_{H} 4.57;4组亚甲基氢信号 δ_{H} 1.62, 1.69, 2.38, 3.43;1组甲基氢信号 δ_{H} 9.0。结合HSQC谱,碳谱中可推断出4个响应较低的炔碳信号 δ_{C} 81.8, 64.3, 70.4, 75.0;1个连氧次甲基碳信号 δ_{C} 69.3;4个亚甲基碳信号 δ_{C} 15.1, 27.6, 30.9, 59.2;1个甲基碳信号 δ_{C} 9.0以及1组吡喃葡萄糖基信号 δ_{C} 101.5, 73.6, 77.0, 69.3, 76.7, 61.0,其相对构型由端基氢的 3J 值(7.5 Hz)均确定为 β 构型,而绝对构型通过与前述化合物的碳谱对比后确认均为*D*构型。 ^1H - ^1H COSY谱(图1)显示H₂-1/H₂-2、H₂-2/H₂-3之间以及H-8/H₂-9、H₂-9/H₃-10之间存在明显相关,确定结构中存在C₁(H₂)OH-C₂(H₂)-C₃(H₂)和C₈(H)OR-C₉(H₂)-C₁₀(H₃)的片段。HMBC谱(图1)显示H-2与C-4相关,H-3与C-5相关,H-8与C-6相关,H-9与C-7相关,提示化合物2为4,6-二炔苷的骨架类型,进一步分析HMBC谱发现H-1'与C-8相关。因此,化合物2的平面结构鉴定为癸烷-4,6-二炔-1,8-二醇-8-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。化合物2结构中C-8位的立体构型通过比较化学位移的方法确定。相比较于(2*E*,8*R*)-癸烷-4,6-二炔-1,8-二醇-8-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷(3)的C-8位化学位移 δ_{C} 67.5,化合物2的C-8位化学位移 δ_{C} 69.3与(2*E*,8*S*)-癸烷-4,6-二炔-1,8-二醇-8-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷(4)中C-8的化学位移 δ_{C} 69.3完全一致^[6]。因此,化合物2的结构鉴定为(8*S*)-癸烷-4,6-二炔-1,8-二醇-8-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。经检索,化合物2为新化合物,命名为苍术烯炔苷B。

化合物3:棕色无定型粉末;ECD(MeOH) λ_{max} ($\Delta\epsilon$) 200 (-5.67), 250 (-0.61), 267 (-0.63), 286 (-0.47) nm; HRESIMS m/z 371.134 3 [$\text{M}+\text{COOH}$]⁻(计算值371.134 2, C₁₇H₂₃O₉)。 ^1H -NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 4.06 (2H, brs, H-1), 6.54 (1H, dt, J = 4.5, 16.0 Hz, H-2), 5.83 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-3), 4.67 (1H, t, J = 6.5 Hz, H-8), 1.70 (2H, m, H-9), 0.95 (3H, t, J = 7.5 Hz, H-10), 4.34 (1H, d, J = 7.5 Hz,

H-1'), 2.95 (1H, m, H-2'), 3.15 (1H, m, H-3'), 3.00 (1H, m, H-4'), 3.09 (1H, m, H-4'), 3.66 (1H, dd, $J = 5.5, 11.5$ Hz, H-6'a), 3.41 (1H, dd, $J = 5.5, 11.5$ Hz, H-6'b); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 60.8 (C-1), 150.0 (C-2), 105.7 (C-3), 77.5 (C-4), 72.9 (C-5), 70.0 (C-6), 81.6 (C-7), 67.5 (C-8), 28.2 (C-9), 9.5 (C-10), 100.0 (C-1'), 73.3 (C-2'), 76.8 (C-3'), 70.2 (C-4'), 77.2 (C-5'), 61.2 (C-6'); 以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **3** 为 (2*E*,8*R*)-癸烷-4,6-二炔-1,8-二醇-8-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **4**: 粉红色无定型粉末, ECD (MeOH) λ_{max} ($\Delta\epsilon$) 213 (+2.52), 268 (+0.67) nm; HRESIMS m/z 371.135 4 $[\text{M} + \text{COOH}]^-$ (计算值 371.134 2, $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_9$)。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 4.05 (2H, d, $J = 2.0$ Hz, H-1), 6.51 (1H, dt, $J = 4.5, 16.0$ Hz, H-2), 5.82 (1H, dt, $J = 2.0, 16.0$ Hz, H-3), 4.57 (1H, t, $J = 6.0$ Hz, H-8), 1.70 (2H, m, H-9), 0.94 (3H, t, $J = 7.5$ Hz, H-10), 4.24 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1'), 2.94 (1H, t, $J = 8.5$ Hz, H-2'), 3.11 (1H, m, H-3'), 3.06 (1H, m, H-4'), 3.08 (1H, m, H-4'), 3.65 (1H, dd, $J = 5.5, 11.5$ Hz, H-6'a), 3.45 (1H, dd, $J = 5.5, 11.5$ Hz, H-6'b); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 60.8 (C-1), 149.8 (C-2), 105.8 (C-3), 77.5 (C-4), 73.0 (C-5), 69.2 (C-6), 82.4 (C-7), 69.3 (C-8), 27.6 (C-9), 9.0 (C-10), 101.5 (C-1'), 73.5 (C-2'), 76.7 (C-3'), 69.9 (C-4'), 77.0 (C-5'), 61.0 (C-6'); 以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **4** 为 (2*E*,8*S*)-癸烷-4,6-二炔-1,8-二醇-8-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **5**: 棕色无定型粉末; ESI-MS m/z : 347.2 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ (计算值 347.1, $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{Na}$)。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 4.35 (1H, dd, $J = 4.5, 16.0$ Hz, H-1a), 4.17 (1H, dd, $J = 5.0, 16.0$ Hz, H-1b), 6.43 (1H, dt, $J = 5.0, 16.0$ Hz, H-2), 6.06 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-3), 5.87 (1H, d, $J = 15.5$ Hz, H-8), 6.50 (1H, dt, $J = 4.5, 15.5$ Hz, H-9), 4.06 (2H, d, $J = 4.5$ Hz, H-10), 4.14 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1'), 2.97 (1H, m, H-2'), 3.12 (1H, m, H-3'), 3.04 (1H, m, H-4'), 3.07 (1H, m, H-5'), 3.65 (1H, dd, $J = 6.0, 11.5$ Hz, H-6'a), 3.42 (1H, m, H-6'b); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 67.4 (C-1), 144.7 (C-2), 108.5 (C-3), 80.0 (C-4), 74.0 (C-5), 73.4 (C-6), 80.7 (C-7), 106.1 (C-8), 149.5 (C-9), 60.8 (C-10), 102.4 (C-1'), 73.5 (C-2'), 76.6 (C-3'), 70.0 (C-4'), 77.0 (C-5'), 61.0 (C-6'); 以上数据

与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **5** 为 (2*E*,8*E*)-2,8-癸二烯-4,6-二炔-1,10-二醇-1-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **6**: 白色无定型粉末; ECD (MeOH) λ_{max} ($\Delta\epsilon$) 242 (+2.77) nm; ESI-MS (m/z): 507.9 $[\text{M} - \text{H}]^-$ (计算值 507.2, $\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{O}_{11}$)。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.93 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 3.74 (1H, s, 3-OCH₃), 6.76 (4H, overlapped, H-5, 6, 2', 6'), 5.41 (1H, d, $J = 6.5$ Hz, H-7), 3.40 (1H, overlapped, H-8), 3.68 (1H, dd, $J = 5.5, 11.0$ Hz, H-9a), 3.46 (1H, m, H-9b), 2.50 (2H, m, H-7'), 1.67 (2H, m, H-8'), 3.61 (2H, m, H-9'), 5.04 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), 3.13~3.26 (4H, overlapped, H-2''~5''), 3.61 (1H, overlapped, H-6''a), 3.40 (1H, overlapped, H-6''b); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 134.8 (C-1), 110.4 (C-2), 146.3 (C-3), 55.6 (3-OCH₃), 147.5 (C-4), 115.3 (C-5), 117.6 (C-6), 86.9 (C-7), 53.3 (C-8), 63.0 (C-9), 129.6 (C-1'), 115.7 (C-2'), 140.6 (C-3'), 145.7 (C-4'), 132.5 (C-5'), 118.6 (C-6'), 34.6 (C-7'), 31.5 (C-8'), 60.2 (C-9'), 99.8 (C-1''), 73.3 (C-2''), 77.0 (C-3''), 69.5 (C-4''), 76.8 (C-5''), 60.5 (C-6''); 以上数据与文献报道一致^[12-13], 故鉴定化合物 **6** 为 (7*R*,8*S*)-3',9,9'-三羟基-3-甲氧基-1'-丙醇基-7,8-苯并二氢呋喃木脂素-4-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **7**: 白色无定型粉末; ESI-MS m/z : 605.3 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ (计算值 605.2, $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{O}_{13}\text{Na}$)。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 3.76 (3H, s, 3-OCH₃), 3.27 (3H, s, 5-OCH₃), 6.54 (1H, s, H-6), 2.63 (1H, dd, $J = 4.5, 15.0$ Hz, H-7a), 2.50 (1H, overlapped, H-7b), 1.49 (1H, m, H-8), 3.50 (1H, m, H-9a), 3.25 (1H, dd, $J = 3.5, 10.5$ Hz, H-9b), 6.34 (2H, s, H-2', 6'), 3.63 (6H, s, 3', 5'-OCH₃), 4.29 (1H, d, $J = 5.5$ Hz, H-7'), 1.96 (1H, m, H-8'), 3.66 (1H, m, H-9'a), 3.32 (1H, m, H-9'b), 4.16 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), 3.00 (1H, m, H-2''), 3.15 (1H, m, H-3''), 3.03 (1H, m, H-4''), 3.08 (1H, m, H-5''), 3.68 (1H, dd, $J = 5.5, 11.5$ Hz, H-6''a), 3.41 (1H, dd, $J = 5.5, 11.5$ Hz, H-6''b); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 128.5 (C-1), 124.9 (C-2), 146.9 (C-3), 58.9 (3-OCH₃), 137.3 (C-4), 146.5 (C-5), 55.7 (5-OCH₃), 106.7 (C-6), 32.5 (C-7), 39.1 (C-8), 63.9 (C-9), 137.5 (C-1'), 105.9 (C-2', 6'), 147.5 (C-3', 5'), 133.3 (C-4'), 40.7 (C-7'), 44.4 (C-8'), 69.6 (C-9'), 56.1 (3', 5'-OCH₃), 103.5 (C-1''), 73.6 (C-2''), 77.0 (C-3''), 70.1 (C-4''), 77.0 (C-5''), 61.1 (C-6''); 以上数据与文

献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **7** 为 (7'R*,8S*,8'S*)-南烛木树脂酚 9'-O-β-D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **8**: 白色无定型粉末; ECD (MeOH) $\lambda_{\max}$ ($\Delta\epsilon$) 241 (-2.03), 280 (+0.80) nm; ESI-MS m/z : 538.6 $[M-H]^-$ (计算值 539.2, $C_{26}H_{35}O_{12}$)。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.10 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-2), 3.73 (3H, s, 3-OCH₃), 6.68 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.81 (1H, dd, $J = 1.5, 8.0$ Hz, H-6), 4.98 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, H-7), 4.33 (1H, t, $J = 4.0$ Hz, H-8), 3.67 (1H, overlapped, H-9a), 3.05 (1H, overlapped, H-9b), 6.77 (1H, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 3.72 (6H, s, 3'-OCH₃), 6.94 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.64 (1H, dd, $J = 2.0, 8.0$ Hz, H-6'), 2.51 (2H, overlapped, H-7'), 1.68 (2H, m, H-8'), 3.40 (2H, m, H-9'), 4.02 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), 3.00 (1H, m, H-2''), 3.17 (1H, m, H-3''), 3.06 (1H, m, H-4''), 3.07 (1H, m, H-5''), 3.67 (1H, overlapped, H-6''a), 3.45 (1H, m, H-6''b); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 128.8 (C-1), 111.6 (C-2), 147.1 (C-3), 55.6 (3-OCH₃), 145.6 (C-4), 114.7 (C-5), 119.8 (C-6), 76.7 (C-7), 83.0 (C-8), 60.2 (C-9), 135.2 (C-1'), 112.8 (C-2'), 149.4 (C-3'), 55.4 (3'-OCH₃), 145.6 (C-4'), 115.9 (C-5'), 120.2 (C-6'), 31.3 (C-7'), 34.5 (C-8'), 60.2 (C-9'), 100.9 (C-1''), 73.5 (C-2''), 76.8 (C-3''), 70.3 (C-4''), 76.1 (C-5''), 61.3 (C-6''); 以上数据与文献报道一致^[15-16], 故鉴定化合物 **8** 为 (7S,8R)-4,9,9'-三羟基-3'-甲氧基-8-O-4'-新木脂素 7-O-β-D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **9**: 白色无定型粉末; ESI-MS m/z : 469.2 $[M+Na]^+$ (计算值 469.1, $C_{19}H_{26}O_{12}Na$)。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.34 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-3), 7.53 (1H, t, $J = 8.0$ Hz, H-4), 7.08 (1H, t, $J = 8.0$ Hz, H-5), 7.62 (1H, dd, $J = 2.0, 8.0$ Hz, H-6), 3.80 (3H, s, 7-OCH₃), 4.86 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1'), 3.21~3.31 (3H, overlapped, H-2'~4'), 3.56 (1H, overlapped, H-5'), 3.96 (1H, brd, $J = 10.5$ Hz, H-6'a), 3.56 (1H, overlapped, H-6'b), 4.18 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), 2.96 (1H, overlapped, H-2''), 3.17 (1H, m, H-3''), 3.05 (1H, m, H-4''), 3.66 (1H, dd, $J = 5.5, 11.5$ Hz, H-5''a), 2.93 (1H, brd, $J = 11.5$ Hz, H-5''b); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 116.6 (C-1), 156.1 (C-2), 121.0 (C-3), 133.7 (C-4), 121.6 (C-5), 130.3 (C-6), 166.5 (C-7), 52.0 (7-OCH₃), 100.8 (C-1'), 73.4 (C-2'), 76.5 (C-3'), 69.6 (C-4'), 76.1 (C-5'), 68.2

(C-6'), 104.0 (C-1''), 73.4 (C-2''), 76.4 (C-3''), 69.6 (C-4''), 65.7 (C-5''); 以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **9** 为水杨酸甲酯 2-O-α-L-吡喃木糖基-(1→6)-β-D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **10**: 白色无定型粉末; ESI-MS m/z : 439.2 $[M+Na]^+$ (计算值 439.2, $C_{19}H_{28}O_{10}Na$)。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.40 (2H, brd, $J = 8.0$ Hz, H-2, 6), 7.34 (2H, t, $J = 8.0$ Hz, H-3, 5), 7.28 (1H, t, $J = 8.0$ Hz, H-4), 4.76 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-7a), 4.55 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-7b), 4.20 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1'), 3.01 (1H, overlapped, H-2'), 3.12 (1H, m, H-3'), 3.03 (1H, m, H-4'), 3.26 (1H, m, H-5'), 3.84 (1H, d, $J = 11.5$ Hz, H-6'a), 3.49 (1H, overlapped, H-6'b), 4.63 (1H, d, $J = 1.0$ Hz, H-1''), 3.65 (1H, m, H-2''), 3.44 (1H, overlapped, H-3''), 3.19 (1H, m, H-4''), 3.46 (1H, overlapped, H-5''), 1.13 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-6''); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 137.8 (C-1), 128.2 (C-2, 6), 127.9 (C-3, 5), 127.5 (C-4), 69.6 (C-7), 101.0 (C-1'), 73.4 (C-2'), 76.6 (C-3'), 70.7 (C-4'), 75.6 (C-5'), 67.1 (C-6'), 102.0 (C-1''), 70.3 (C-2''), 70.6 (C-3''), 72.0 (C-4''), 68.4 (C-5''), 18.0 (C-6''); 以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **10** 为苯乙醇 7-O-α-L-吡喃鼠李糖基-(1→6)-β-D-吡喃葡萄糖苷。

4 活性筛选^[19]

4.1 对 BV2 细胞的毒性

采用含有 10%牛胎血清、100 U/mL 青霉素和 100 mg/L 的 DMEM-F12 培养基, 将 BV2 细胞在 37 °C、5% CO₂ 饱和湿度培养箱中传代培养, 实验选用对数生长期细胞, 消化后充分吹打成单细胞悬液, 计数后稀释成 2×10^4 个/mL, 接种于 96 孔培养板中, 每孔 100 μL。将 96 孔培养板置于 37 °C、5% CO₂ 饱和湿度培养箱中培养 24 h 后, 加入待测化合物 (使终浓度为 10 μmol/L), 同时设溶剂对照组, 每组设 3 个平行孔。作用 48 h 后, 弃去培养液, 每孔加入 MTT (0.5 mg/mL) 液 100 μL, 继续培养 4 h, 弃去 MTT 液, 每孔加入 DMSO 150 μL, 混和振荡器振荡, 于酶标仪 570 nm 波长处测定吸光度 (A) 值, 计算细胞存活率。结果显示, 10 μmol/L 浓度下, 各化合物组别的细胞存活率均大于 90%, 可选择此浓度进行后续的抗氧化活性测试。

4.2 体外抗炎活性

按照上述实验步骤, 在培养板上培养 BV2 细

胞,加入不同浓度的待测样品和阳性对照药姜黄素,1 h后加入LPS,使其终质量浓度为300 ng/mL,继续培养24 h后,取细胞培养液上清10 μ L,加入等体积 Griess 试剂(以蒸馏水配制0.1%萘乙二胺,以5%磷酸配制1%对氨基苯磺酸,两者在临用前以1:1等体积混合,即为 Griess 试剂),室温静置20 min,蒸馏水调零,于酶标仪540 nm处测定A值,同时以硝酸钠为标准品,测定A值并计算待测样品中亚硝酸盐(NO_2^-)的浓度($c=A \times 373.28 - 7.8492$)来反映NO的含量。进而按照公式计算抑制率。

$$\text{抑制率} = 1 - (c_{\text{待测物}} - c_{\text{空白}}) / (c_{\text{模型}} - c_{\text{空白}})$$

在10 μ mol/L的浓度下,化合物1、2和4的混合物(质量比约1:1)对小胶质细胞分泌NO的抑制率分别为22.01%、14.09%,表现出较弱的抗炎活性;化合物10对小胶质细胞分泌NO的抑制率最高,为31.18%(表3)。

表3 化合物1~10在10 μ mol/L浓度下对小胶质细胞释放NO的抑制率

Table 3 Inhibitory rates of compounds 1—10 on NO productions of LPS-induced BV2 cells

化合物	抑制率/%
1	22.01
2和4(质量比约1:1)	14.09
3	11.27
4	13.57
5	0.00
6	0.00
7	4.72
8	5.90
9	0.00
10	31.18

5 讨论

本实验对茅苍术根茎的80%乙醇提取物的化学成分进行分离和鉴定,从中鉴定出2个新的C10骨架类型的多烯炔苷以及8个已知化合物(3~10)。

在对茅苍术进行化学成分研究的过程中,本课题组最先分离得到了化合物3和4^[6],为确定苷元的绝对构型,将3和4进行酶水解,并测试苷元的比旋度,在相同溶剂下与已发表的文献进行对比(8R和8S的构型均有,且用mosher法进行了确证)^[20],确定了3和4苷元的立体构型;糖取代基通过衍生化和GC分析的手段确定了立体构型。在本研究中,又分离到了化合物1和2,首先通过NMR确定了二者的平面结构,但由于1的样品量较少,因此,

尝试寻求其它方法进行该化合物绝对构型的确定。在前期实验中,发现3和4(平面结构完全相同)在甲醇溶液中,二者在200~400 nm呈现相反的Cotton效应(尤其是在最大紫外吸收波长200~225 nm区域内),故推论3和4在200~225 nm区域内的cotton效应正、负与C-8位构型密切相关,而与糖取代基的影响不大。因此,本研究通过比较实验圆二色谱的方法确定化合物1的绝对构型。对于糖取代基的绝对构型,本课题组前期从茅苍术中分离得到过含有呋喃芹糖基-(1 $\rightarrow$ 6)-吡喃葡萄糖的苷类衍生物,并对部分代表性化合物进行了水解和衍生化,结果显示葡萄糖基和芹糖基均为D-型^[8],本实验中化合物1糖基的¹³C-NMR数据与前期数据完全一致,故从生源途径考虑,化合物1中的糖基构型为 β -D-呋喃芹糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖。

与已知化合物4相比,化合物2的C-2与C-3为单键连接。在分离过程中,本实验尝试采用LH-20凝胶和C₁₈反相色谱柱对2个化合物进行拆分,但均未达到完全分离的效果。受限于样品质量,本实验未再继续对其进行纯化,而对其混合物进行了谱学分析。后续将尝试采用其它填料的高效液相色谱柱对其进行再次分析和分离。由于课题组前期已分离得到化合物3和4,在同等溶剂及测试条件下,本实验从该混合样品的¹H与¹³C-NMR谱中扣除已知化合物4的相关数据,即得到了化合物2的¹H-及¹³C-NMR数据。

参考文献

- [1] 邓爱平,李颖,吴志涛,等. 苍术化学成分和药理的研究进展[J]. 中国中药杂志, 2016, 41(21): 3904-3913.
- [2] 赵晋,邓金宝,黎雄,等. 苍术聚炔类化学成分研究[J]. 中药新药与临床药理, 2015, 26(4): 525-528.
- [3] 钱丽华,施锁平,岳豪祥. 茅苍术抗胃溃疡研究进展[J]. 实用中医药杂志, 2016, 32(2): 192-193.
- [4] Xu K, Yang P F, Yang Y N, et al. Direct assignment of the threo and erythro configurations in polyacetylene glycosides by ¹H NMR spectroscopy[J]. Org Lett, 2017, 19(3): 686-689.
- [5] Xu K, Feng Z M, Jiang J S, et al. Sesquiterpenoid and C14-polyacetylene glycosides from the rhizomes of *Atractylodes lancea* [J]. Chin Chem Lett, 2017, 28(3): 597-601.
- [6] Xu K, Feng Z M, Yang Y N, et al. Four new C10-polyacetylene glycosides from the rhizomes of *Atractylodes lancea* [J]. J Asian Nat Prod Res, 2017,

- 19(2): 121-127.
- [7] 绪 扩, 冯子明, 杨桢楠, 等. 茅苍术根茎中的两个新化合物 [J]. 有机化学, 2017, 37(11): 3019-3023.
- [8] Xu K, Jiang J S, Feng Z M, *et al.* Bioactive sesquiterpenoid and polyacetylene glycosides from *Atractylodes lancea* [J]. *J Nat Prod*, 2016, 79(6): 1567-1575.
- [9] Xu K, Feng Z M, Yang Y N, *et al.* Eight new eudesmane- and eremophilane-type sesquiterpenoids from *Atractylodes lancea* [J]. *Fitoterapia*, 2016, 114(10): 115-121.
- [10] Xu K, Yang Y N, Feng Z M, *et al.* Six new compounds from *Atractylodes lancea* and their hepatoprotective activities [J]. *Bioorg Med Chem Lett*, 2016, 26(21): 5187-5192.
- [11] Kitajima J, Kamoshita A, Ishikawa T, *et al.* Glycosides of *Atractylodes lancea* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2003, 51(6): 673-678.
- [12] 毕跃峰, 郑晓珂, 冯卫生, 等. 马尾松松针中木脂素苷的分离与结构鉴定 [J]. 药学学报, 2002, 37(8): 626-629.
- [13] Machida K, Takano M, Kakuda R, *et al.* A new lignan glycoside from the leaves of *Sambucus sieboldiana* (Miq.) Blume ex. Graebn [J]. *Chem Pharm Bull*, 2002, 50(5): 669-671.
- [14] Achenbach H, Löwel M, Waibel R, *et al.* New lignan glucosides from *Stemmadenia minima* [J]. *Planta Med*, 1992, 58(3): 270-272.
- [15] 石建功, 甘茂罗. 木脂素化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [16] Matsuda N, Kikuchi M. Studies on the constituents of *Lonicera* species. X. Neolignan glycosides from the leaves of *Lonicera gracilipes* var. *glandulosa* Maxim [J]. *Chem Pharm Bull*, 1996, 28(11): 1676-1679.
- [17] Sun C P, Nie X F, Kang N, *et al.* A new phenol glycoside from *Physalis angulate* [J]. *Nat Prod Res*, 2017, 31(9): 1059-1065.
- [18] Zhou X L, Wen Q W, Lin X, *et al.* A new phenylethanoid glycoside with antioxidant and anti-HBV activity from *Tarphochlamys affinis* [J]. *Arch Pharmacol Res*, 2014, 37(5): 600-605.
- [19] Li D C, Bao X Q, Wang X L, *et al.* A novel synthetic derivative of squamosamide FLZ inhibits the high mobility group box 1 protein-mediated neuroinflammatory responses in murine BV2 microglial cells [J]. *N-S Arch Pharmacol*, 2017, 390(6): 643-650.
- [20] Pan W, Zhang Y, Xu B, *et al.* Two new naturally occurring optical polyacetylene compounds from *Torricellia angulata* var. *intermedia* and the determination of their absolute configurations [J]. *Nat Prod Res*, 2006, 20(12): 1098-1104.