

波罗蜜果实中化学成分研究

刘艳萍^{1,2}, 蒋波^{1,2}, 谢澜^{1,2}, 王悦^{1,2}, 杨瑞源^{1,2}, 吴英菊^{1,2}, 付艳辉^{1,2,3*}

1. 海南师范大学 热带果蔬研究与开发海口市重点实验室, 海南 海口 571158

2. 海南师范大学 热带药用资源化学教育部重点实验室, 海南 海口 571158

3. 海南师范大学 南药资源产业化关键技术研究海口市重点实验室, 海南 海口 571158

摘要:目的 研究桑科波罗蜜属植物波罗蜜 *Artocarpus heterophyllus* 果实中的化学成分。方法 综合运用硅胶柱色谱、ODS 柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱以及制备型高效液相色谱等方法进行系统分离, 根据化合物的理化性质及其波谱数据鉴定化合物的化学结构。结果 从波罗蜜果实的 90%乙醇提取物中分离得到了 17 个化合物, 分别鉴定为 broussonol E (1)、brousoflavonol F (2)、uralenol (3)、5,7,4'-trihydroxy-3'-(3-methyl but-2-enyl)-3-methoxy flavone (4)、8,2'-diprenylquercetin-3-methylether (5)、8-prenylkaempferol (6)、6-异戊烯基柚皮素 (7)、licoflavanone (8)、sigmoidin B (9)、4',5,7-三羟基-8-异戊烯基黄酮 (10)、5,3'-二羟基-7,4'-二甲氧基黄酮 (11)、3,5,4'-三羟基-7,3'-二甲氧基黄酮 (12)、5,3',5'-三羟基-7,4'-二甲氧基黄酮 (13)、5,7,3',4'-四甲氧基黄酮 (14)、5-羟基-6,7,8,3',4'-五甲氧基黄酮 (15)、5-羟基-7,4'-二甲氧基二氢黄酮 (16) 和 5-羟基-7,3',4'-三甲氧基二氢黄酮 (17)。结论 所有化合物均为首次从波罗蜜属植物中分离得到。

关键词: 桑科; 波罗蜜; 黄酮; 6-异戊烯基柚皮素; 4',5,7-三羟基-8-异戊烯基黄酮; 5,7,3',4'-四甲氧基黄酮

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2021)23-7105-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2021.23.004

Chemical constituents from fruits of *Artocarpus heterophyllus*

LIU Yan-ping^{1,2}, JIANG Bo^{1,2}, XIE Lan^{1,2}, WANG Yue^{1,2}, YANG Rui-yuan^{1,2}, WU Ying-ju^{1,2}, FU Yan-hui^{1,2,3}

1. Key Laboratory of Research and Development of Tropical Fruit and Vegetable of Haikou City, Hainan Normal University, Haikou 571158, China

2. Key Laboratory of Tropical Medicinal Plant Chemistry of Ministry of Education, Hainan Normal University, Haikou 571158, China

3. Key Laboratory of Southern Medicinal Plants Resources of Haikou City, Hainan Normal University, Haikou 571158, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents from the fruits of *Artocarpus heterophyllus*. **Methods** The chemical constituents of *A. heterophyllus* were isolated and purified by means of silica gel, ODS, Sephadex LH-20 gel column chromatographies together with preparative HPLC. Their structures were identified on the basis of physicochemical properties, spectroscopic analysis, as well as comparisons with the data reported in literature. **Results** Seventeen compounds were isolated from the 85% ethanol extract of the fruits of *A. heterophyllus*, which were identified as broussonol E (1), brousoflavonol F (2), uralenol (3), 5,7,4'-trihydroxy-3'-(3-methylbut-2-enyl)-3-methoxy flavone (4), 8,2'-diprenylquercetin-3-methylether (5), 8-prenylkaempferol (6), 6-prenylnaringenin (7), licoflavanone (8), sigmoidin B (9), 4',5,7-trihydroxy-8-prenylflavone (10), 5,3'-dihydroxy-7,4'-dimethoxyflavone (11), 3,5,4'-trihydroxy-7,3'-dimethoxyflavone (12), 5,3',5'-trihydroxy-7,4'-dimethoxyflavone (13), 5,7,3',4'-tetramethoxyflavone (14), 5-hydroxy-6,7,8,3',4'-pentamethoxy flavone (15), 5-hydroxy-7,4'-dimethoxyflavone (16), and 5-hydroxy-7,3',4'-trimethoxydihydroflavone (17). **Conclusion** All compounds were isolated from the genus *Artocarpus* for the first time.

Key words: Moraceae; *Artocarpus heterophyllus* Lam.; flavonoids; 6-prenylnaringenin; 4',5,7-trihydroxy-8-prenylflavone; 5,7,3',4'-tetramethoxyflavone

收稿日期: 2021-04-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21967008); 国家自然科学基金资助项目 (22067005); 国家自然科学基金资助项目 (32070390); 海南省重点研发计划项目 (ZDYF2019049); 海口市重点研发计划项目 (2020056)

作者简介: 刘艳萍, 博士研究生, 主要从事天然活性物质的发现及其作用机制研究工作。E-mail: liuyangpignhs@163.com

*通信作者: 付艳辉, 研究员, 博士生导师, 主要从事天然活性物质的发现与应用研究工作。E-mail: fuyanhui80@163.com

桑科 (Moraceae) 波罗蜜属 *Artocarpus* J. R. Forst. & G. Forst. 植物全世界约有 50 种, 分布于亚洲热带, 自斯里兰卡、印度、巴基斯坦、孟加拉国、喜马拉雅山区各国、缅甸、泰国、中南半岛各国、马来西亚、印度尼西亚、巴布亚新几内亚至所罗门群岛等地。分布于我国的波罗蜜属植物约有 15 种以及 2 亚种, 主要分布于海南、广东、广西、云南、贵州、福建以及台湾等省区^[1]。波罗蜜 *Artocarpus heterophyllus* Lam. 为桑科波罗蜜属植物, 别名木菠萝、树菠萝以及牛肚子果, 原产于印度, 现已广泛引种栽培于世界热带各地, 在我国海南、广东、广西以及云南等省区常有栽培。波罗蜜是水果, 木本粮食和珍贵用材兼备的热带树种, 其果实为热带地区著名水果。波罗蜜的果实和种仁可以入药, 具有生津除烦、解酒醒脾的功效, 果实常用于治疗酒精中毒, 种仁常用于治疗产后脾虚气弱, 乳少或乳汁不行等。截止目前, 有关波罗蜜果实中的化学成分及其药理活性的研究报道极为罕见。本课题组在前期研究中评价了波罗蜜果实的 90% 乙醇提取物对人肠癌 LOVO 细胞、人肺癌 A549 细胞、人肝癌 QGY-7703 细胞以及人 T 细胞白血病 6T-CEM 细胞株 4 种人肿瘤细胞株的生长抑制活性, 结果表明该提取物对这些肿瘤细胞株的生长均具有显著的抑制活性, 尤其是对 LOVO 细胞和 QGY-7703 细胞的生长抑制活性最为显著, 其 IC_{50} 分别达到 3.2、6.3 $\mu\text{g/mL}$ 。为了更合理地开发利用该药食同源植物资源, 充分发挥其药用价值, 本课题组对其化学成分进行了系统研究, 从波罗蜜的乙醇提取物中分离得到了 17 个化合物, 分别鉴定为 broussonol E (**1**)、brousoflavonol F (**2**)、uralenol (**3**)、5,7,4'-trihydroxy-3'-(3-methyl but-2-enyl)-3-methoxy flavone (**4**)、8,2'-diprenylquercetin-3-methylether (**5**)、8-prenylkaempferol (**6**)、6-异戊烯基柚皮素 (6-prenylnaringenin, **7**)、licoflavanone (**8**)、sigmoidin B (**9**)、4',5,7-三羟基-8-异戊烯基黄酮 (4',5,7-trihydroxy-8-prenylflavone, **10**)、5,3'-二羟基-7,4'-二甲氧基黄酮 (5,3'-dihydroxy-7,4'-dimethoxyflavone, **11**)、3,5,4'-三羟基-7,3'-二甲氧基黄酮 (3,5,4'-trihydroxy-7,3'-dimethoxyflavone, **12**)、5,3',5'-三羟基-7,4'-二甲氧基黄酮 (5,3',5'-trihydroxy-7,4'-dimethoxyflavone, **13**)、5,7,3',4'-四甲氧基黄酮 (5,7,3',4'-tetramethoxyflavone, **14**)、5-羟基-6,7,8,3',4'-五甲氧基黄酮 (5-hydroxy-6,7,8,3',4'-

pentamethoxy flavone, **15**)、5-羟基-7,4'-二甲氧基二氢黄酮 (5-hydroxy-7,4'-dimethoxyflavone, **16**) 和 5-羟基-7,3',4'-三甲氧基二氢黄酮 (5-hydroxy-7,3',4'-trimethoxydihydroflavone, **17**)。所有化合物均为首次从波罗蜜属植物中分离得到。

1 仪器与材料

JASCO P-1020 型数字式全自动旋光仪 (日本 JASCO 公司); Bruker AV-400 型超导核磁共振仪 (德国 Bruker 公司); Dionex 制备型高效液相色谱仪 (美国戴安公司); Cosmosil C₁₈ 制备型色谱柱 (250 mm×20 mm, 5 μm); Finnigan LCQ Advantage MAX 质谱仪 (美国热电公司); 中低压制备色谱 (瑞士 Buchi 公司); 薄层硅胶 GF₂₅₄ 和柱色谱硅胶 (青岛海洋化工厂); Sephadex LH-20 (美国 Amersham Biosciences 公司); ODS 柱色谱材料 (C₁₈, 10~40 μm , Merck 公司); 4001N 电子天平 (上海民桥精密科技仪器有限公司); YOKO-ZX 紫外分析暗箱 (武汉药科新技术开发有限公司); N-1001 型旋转蒸发仪 (日本 EYELA 公司); 所用试剂均为分析纯试剂 (广东西陇化工股份有限公司)。

波罗蜜果实于 2017 年 6 月购买于海南省海口市南北水果市场, 经海南师范大学热带果蔬研究与开发海口市重点实验室付艳辉研究员鉴定为桑科波罗蜜属植物波罗蜜 *A. heterophyllus* Lam. 的果实, 凭证标本 (ARHE20170608) 保存于海南师范大学热带药用资源化学教育部重点实验室植物标本室。

2 提取分离

将阴干的波罗蜜果实果肉 18.9 kg 粉碎后用 90% 乙醇室温浸泡提取 6 次, 每次冷浸提取 3 d, 提取液减压浓缩得乙醇总浸膏 (2 564.8 g)。乙醇总浸膏 (2 562.5 g) 加水混悬后依次分别用石油醚和醋酸乙酯进行萃取, 回收溶剂后得石油醚萃取部位 (897.6 g) 和醋酸乙酯萃取部位 (1 268.3 g)。取石油醚萃取部位 1266 g 用正相硅胶柱色谱进行分离, 以氯仿-甲醇 (100:0~50:50) 为洗脱剂进行梯度洗脱, 得到 9 个流分 (Fr. 1~9)。Fr. 3 (72.8 g) 经反相 ODS 柱色谱进行分离, 以甲醇-水 (60:40~100:0) 为洗脱剂进行梯度洗脱, 得到 9 个亚流分 (Fr. 3A~3I)。Fr. 3B 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 [氯仿-甲醇 (3:7)] 纯化后经制备型 HPLC [甲醇-水 (78:22)] 制备得到化合物 **1** (12.8 mg)、**2** (32.6 mg) 和 **9** (26.8 mg); Fr. 3C 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 [氯仿-甲醇 (3:7)] 纯化后经制备型

HPLC[乙腈-水 68:32]制备得到化合物 **3** (64.3 mg)、**12** (74.1 mg)、**14** (32.9 mg) 和 **16** (43.2 mg); Fr. 3D 经正相硅胶柱色谱分离, 以石油醚-丙酮 (85:15~50:50) 为洗脱剂进行梯度洗脱, 洗脱流分经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱[氯仿-甲醇 (4:6)]纯化后经制备型 HPLC[甲醇-水 (70:30)]制备得到化合物 **4** (8.5 mg)、**5** (12.6 mg)、**10** (98.4 mg) 和 **13** (213.6 mg); Fr. 3E 经正相硅胶柱色谱进行分离, 以石油醚-醋酸乙酯 (90:10~30:70) 为洗脱剂进行梯度洗脱, 洗脱流分经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱[氯仿-甲醇 (6:4)]纯化后经制备型 HPLC[乙腈-水 (65:35)]制备得到化合物 **6** (23.7 mg)、**11** (9.3 mg) 和 **15** (7.4 mg); Fr. 3F 经正相硅胶柱色谱分离, 以石油醚-丙酮 (75:25~40:60) 为洗脱剂进行梯度洗脱, 洗脱流分经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱[氯仿-甲醇 (4:6)]纯化后经制备型 HPLC[乙腈-水 (68:32)]制备得到化合物 **7** (54.3 mg)、**8** (18.5 mg) 和 **17** (84.3 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 淡黄色无定形粉末, 三氯化铁显色反应阳性; $C_{25}H_{26}O_7$, ESI-MS m/z : 439 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, Acetone- d_6) δ : 12.38 (1H, s, 5-OH), 7.72 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2'), 7.58 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-6'), 6.58 (1H, s, H-8), 5.37 (1H, t, $J = 6.8$ Hz, H-2''), 5.25 (1H, t, $J = 6.8$ Hz, H-2''), 3.38 (2H, d, $J = 6.8$ Hz, H-7''), 3.33 (2H, d, $J = 6.8$ Hz, H-1''), 1.80 (3H, s, H-5'''), 1.76 (3H, s, H-5''), 1.72 (3H, s, H-4'''), 1.59 (3H, s, H-4''); ^{13}C -NMR (100 MHz, Acetone- d_6) δ : 176.6 (C-4), 162.7 (C-7), 159.0 (C-5), 155.6 (C-9), 146.4 (C-4'), 144.9 (C-3'), 147.0 (C-2), 136.7 (C-3), 133.1 (C-3'''), 131.7 (C-3''), 128.9 (C-5'), 123.3 (C-2'''), 123.1 (C-1'), 123.0 (C-2''), 121.8 (C-6'), 111.7 (C-6), 113.4 (C-2'), 104.0 (C-10), 93.8 (C-8), 28.9 (C-1'''), 26.1 (C-5'''), 25.9 (C-5''), 22.1 (C-1''), 18.2 (C-4'''), 18.0 (C-4'')。以上数据与文献报道的数据基本一致^[2], 故鉴定化合物 **1** 为 broussonol E。

化合物 **2**: 淡黄色无定形粉末, 三氯化铁显色反应阳性; $C_{25}H_{26}O_6$, ESI-MS m/z : 423 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, Acetone- d_6) δ : 12.09 (1H, s, 5-OH), 9.59 (1H, s, 7-OH), 9.03 (1H, s, 4'-OH), 8.11 (1H, dd, $J = 7.8, 1.9$ Hz, H-6'), 7.99 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2'), 6.97 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-5'), 6.33 (1H, s, H-6), 5.41 (1H, t, $J = 6.9$ Hz, H-2''), 5.28 (1H, t, $J =$

6.9 Hz, H-2''), 3.53 (2H, d, $J = 6.9$ Hz, H-1''), 3.37 (2H, d, $J = 6.9$ Hz, H-1'''), 1.81 (3H, s, H-4''), 1.69 (6H, s, H-4''', 5'''), 1.58 (3H, s, H-5''); ^{13}C -NMR (100 MHz, Acetone- d_6) δ : 176.6 (C-4), 161.9 (C-7), 160.0 (C-5), 157.9 (C-4'), 155.0 (C-9), 146.9 (C-2), 136.3 (C-3), 133.2 (C-3'''), 131.9 (C-3''), 130.1 (C-2'), 128.9 (C-3'), 128.1 (C-6'), 123.6 (C-1'), 123.3 (C-2''), 122.9 (C-2'''), 116.0 (C-5'), 107.1 (C-8), 103.9 (C-10), 98.9 (C-6), 28.9 (C-1'''), 26.0 (C-5''), 25.7 (C-5'''), 22.1 (C-1''), 17.9 (C-4''), 17.6 (C-4''')。以上数据与文献中报道的数据基本一致^[3], 故鉴定化合物 **2** 为 broussonflavonol F。

化合物 **3**: 淡黄色无定形粉末, 三氯化铁显色反应阳性; $C_{20}H_{18}O_7$, ESI-MS m/z : 371 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, Acetone- d_6) δ : 12.21 (1H, s, 5-OH), 7.69 (1H, brs, H-2'), 7.58 (1H, brs, H-6'), 6.50 (1H, brs, H-8), 6.31 (1H, brs, H-6), 5.41 (1H, t, $J = 6.8$ Hz, H-2''), 3.39 (2H, d, $J = 6.8$ Hz, H-1''), 1.75 (3H, s, H-4'), 1.72 (3H, s, H-5''); ^{13}C -NMR (100 MHz, Acetone- d_6) δ : 176.6 (C-4), 164.9 (C-7), 161.8 (C-9), 158.0 (C-5), 147.3 (C-4'), 146.5 (C-2), 144.9 (C-3'), 136.8 (C-3), 133.0 (C-3''), 129.1 (C-1'), 123.5 (C-6), 123.0 (C-5'), 122.1 (C-2''), 113.3 (C-2'), 103.9 (C-10), 98.9 (C-6), 94.2 (C-8), 28.9 (C-1'), 26.0 (C-5''), 18.1 (C-4'')。以上数据与文献中报道的数据基本一致^[4], 故鉴定化合物 **3** 为 uralenol。

化合物 **4**: 淡黄色无定形粉末, 三氯化铁显色反应阳性; $C_{21}H_{20}O_6$, ESI-MS m/z : 369 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.85 (2H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.80 (1H, d, $J = 7.8, 2.0$ Hz, H-6'), 6.68 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-5'), 6.29 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.18 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.41 (1H, t, $J = 6.8$ Hz, H-2''), 3.78 (3H, s, 3-OCH₃), 3.42 (2H, d, $J = 6.8$ Hz, H-1''), 1.78 (3H, s, H-4''), 1.73 (3H, s, H-5''); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 180.7 (C-4), 166.2 (C-7), 164.1 (C-5), 160.0 (C-4'), 159.0 (C-2), 158.6 (C-9), 139.9 (C-3), 134.7 (C-3''), 131.2 (C-2'), 130.2 (C-3'), 128.9 (C-6'), 123.9 (C-2''), 123.0 (C-1'), 116.4 (C-5'), 95.2 (C-8), 106.5 (C-10), 100.6 (C-6), 61.3 (3-OCH₃), 30.0 (C-1''), 26.6 (C-4''), 18.3 (C-5'')。以上数据与文献中报道的数据基本一致^[5], 故鉴定化合物 **4** 为 5,7,4'-trihydroxy-3'-(3-methyl but-2-enyl)-3-methoxy flavone。

化合物 **5**: 淡黄色无定形粉末, 三氯化铁显色反应阳性; $C_{16}H_{12}O_6$, ESI-MS m/z : 301 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.78 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-6'), 6.75 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-5'), 6.28 (1H, s, H-6), 5.10 (1H, m, H-2''), 4.99 (1H, m, H-2'''), 3.58 (3H, s, 3-OCH₃), 3.44 (2H, d, $J = 6.8$ Hz, H-1'''), 3.41 (2H, d, $J = 6.8$ Hz, H-1''), 1.59 (3H, s, H-5''), 1.44 (3H, s, H-4'''), 1.40 (3H, s, H-5'''), 1.29 (3H, s, H-4''); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 180.7 (C-4), 163.2 (C-7), 162.0 (C-2), 161.0 (C-5), 156.4 (C-9), 148.5 (C-4'), 144.9 (C-3'), 140.7 (C-3), 132.8 (C-3''), 132.6 (C-3'''), 129.2 (C-2'), 124.5 (C-2'''), 123.7 (C-2''), 123.6 (C-1'), 122.7 (C-6'), 113.6 (C-5'), 108.0 (C-8), 106.7 (C-10), 99.6 (C-6), 61.3 (3-OCH₃), 27.0 (C-1'''), 25.9 (C-5''), 25.7 (C-5'''), 22.5 (C-1''), 17.8 (C-4'', 4'''). 以上数据与文献中报道的数据基本一致^[6], 故鉴定化合物 **5** 为 8,2'-diprenylquercetin-3-methylether。

化合物 **6**: 淡黄色无定形粉末, 三氯化铁显色反应阳性; $C_{20}H_{18}O_6$, ESI-MS m/z : 355 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 8.09 (2H, d, $J = 7.8$ Hz, H-2', 6'), 6.91 (2H, d, $J = 7.8$ Hz, H-3', 5'), 6.19 (1H, s, H-6), 5.18 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, H-2''), 3.48 (2H, d, $J = 7.0$ Hz, H-1''), 1.79 (3H, s, H-5''), 1.69 (3H, s, H-4''); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 178.0 (C-4), 162.9 (C-7), 161.1 (C-5), 160.3 (C-4'), 155.7 (C-9), 147.9 (C-2), 136.9 (C-3), 132.6 (C-3''), 131.0 (C-2', 6'), 124.5 (C-2''), 116.6 (C-3', 5'), 107.8 (C-10), 104.7 (C-8), 98.8 (C-6), 25.9 (C-4''), 22.7 (C-1''), 18.3 (C-5''). 以上数据与文献中报道的数据基本一致^[7], 故鉴定化合物 **6** 为 8-prenylkaempferol。

化合物 **7**: 淡黄色无定形粉末, 三氯化铁显色反应阳性; $[\alpha]_D^{20} -26.7^\circ$ (c 0.11, CH_3OH); $C_{20}H_{20}O_5$, ESI-MS m/z : 341 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, Acetone- d_6) δ : 12.23 (1H, br s, 5-OH), 9.61 (1H, br s, 7-OH), 7.60 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2', 6'), 7.45 (1H, dd, $J = 8.0, 7.6$ Hz, H-3', 5'), 7.42 (1H, dd, $J = 7.6, 7.6$ Hz, H-4'), 5.99 (1H, s, H-6), 5.61 (1H, dd, $J = 12.8, 2.8$ Hz, H-2), 5.40 (1H, t, $J = 6.8$ Hz, H-2''), 3.22 (1H, d, $J = 6.8$ Hz, H-1''), 3.09 (1H, dd, $J = 16.8, 12.8$ Hz, H-3 α), 2.82 (1H, dd, $J = 16.8, 2.8$ Hz, H-3 β), 1.59 (3H, s, H-5''), 1.57 (3H, s, H-4''); ^{13}C -NMR (100 MHz, Acetone- d_6) δ : 196.9 (C-4), 165.0 (C-7), 162.2 (C-5), 162.0 (C-9), 140.1 (C-1'), 131.2 (C-3''), 129.6

(C-2', 6'), 129.2 (C-4'), 127.2 (C-3', 5'), 123.4 (C-2''), 109.1 (C-8), 103.3 (C-10), 95.5 (C-6), 80.1 (C-2), 44.0 (C-3), 26.1 (C-5''), 21.8 (C-1''), 18.0 (C-4'')。以上数据与文献中报道的数据基本一致^[8], 故鉴定化合物 **7** 为 6-异戊烯基柚皮素。

化合物 **8**: 淡黄色无定形粉末, 三氯化铁显色反应阳性; $[\alpha]_D^{20} -15.8^\circ$ (c 0.12, CH_3OH); $C_{20}H_{20}O_5$, ESI-MS m/z : 341 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, Acetone- d_6) δ : 12.26 (1H, brs, 5-OH), 7.31 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2'), 7.18 (1H, dd, $J = 7.8, 1.9$ Hz, H-6'), 6.92 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-5'), 5.93 (2H, s, H-6, 8), 5.39 (1H, dd, $J = 12.8, 3.2$ Hz, H-2), 5.35 (1H, t, $J = 6.8$ Hz, H-2''), 3.36 (1H, d, $J = 6.8$ Hz, H-1''), 3.21 (1H, dd, $J = 16.8, 12.8$ Hz, H-3 α), 2.69 (1H, dd, $J = 16.8, 3.2$ Hz, H-3 β), 1.67 (6H, s, H-4'', 5''); ^{13}C -NMR (100 MHz, Acetone- d_6) δ : 197.2 (C-4), 167.1 (C-7), 165.2 (C-5), 164.2 (C-9), 156.3 (C-4'), 132.8 (C-3''), 131.0 (C-1'), 128.9 (C-2''), 128.7 (C-3'), 126.2 (C-2'), 123.4 (C-6'), 115.6 (C-5'), 103.1 (C-10), 97.0 (C-6), 95.9 (C-8), 79.9 (C-2), 43.4 (C-3), 28.9 (C-1''), 26.0 (C-4''), 18.1 (C-5'')。以上数据与文献中报道的数据基本一致^[9], 故鉴定化合物 **8** 为 licoflavanone。

化合物 **9**: 淡黄色无定形粉末, 三氯化铁显色反应阳性; $[\alpha]_D^{20} -12.3^\circ$ (c 0.10, CH_3OH); $C_{20}H_{20}O_6$, ESI-MS m/z : 357 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, Acetone- d_6) δ : 12.22 (1H, brs, 5-OH), 6.89 (1H, s, H-2'), 6.78 (1H, s, H-5'), 5.93 (2H, s, H-6, 8), 5.34 (1H, dd, $J = 12.8, 2.8$ Hz, H-2), 5.29 (1H, t, $J = 6.8$ Hz, H-2''), 3.33 (1H, d, $J = 6.8$ Hz, H-1''), 3.09 (1H, dd, $J = 16.8, 12.8$ Hz, H-3 α), 2.68 (1H, dd, $J = 16.8, 2.8$ Hz, H-3 β), 1.69 (6H, s, H-4'', 5''); ^{13}C -NMR (100 MHz, Acetone- d_6) δ : 196.2 (C-4), 166.3 (C-7), 164.2 (C-5), 163.3 (C-9), 144.2 (C-5'), 143.3 (C-4'), 131.7 (C-3''), 129.8 (C-1'), 128.3 (C-3'), 122.5 (C-2''), 118.9 (C-2'), 111.1 (C-6'), 102.2 (C-10), 96.0 (C-6), 94.9 (C-8), 79.1 (C-2), 42.5 (C-3), 28.1 (C-1''), 24.9 (C-4''), 16.8 (C-5'')。以上数据与文献中报道的数据基本一致^[10], 鉴定化合物 **9** 为 sigmoidin B。

化合物 **10**: 淡黄色无定形粉末, 三氯化铁显色反应阳性; $C_{20}H_{18}O_5$, ESI-MS m/z : 339 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.91 (1H, brs, 5-OH), 10.69 (1H, brs, 7-OH), 10.28 (1H, s, 4'-OH), 7.90 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6'), 6.89 (2H, d, $J = 8.4$

Hz, H-3', 5'), 6.38 (1H, s, H-3), 6.30 (1H, s, H-6), 5.19 (1H, t, $J = 6.8$ Hz, H-2'), 3.43 (2H, d, $J = 6.8$ Hz, H-1'), 1.80 (1H, s, H-4'), 1.66 (1H, s, H-5'); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 181.9 (C-4), 163.5 (C-2), 161.4 (C-7), 160.9 (C-4'), 158.8 (C-5), 154.3 (C-9), 131.0 (C-2'), 128.1 (C-6), 122.3 (C-3'), 121.4 (C-5'), 115.9 (C-1), 105.8 (C-8), 103.5 (C-10), 102.5 (C-3), 98.2 (C-6), 79.2 (C-3'), 79.0 (C-2'), 25.4 (C-1'), 21.2 (C-4'), 17.6 (C-5'). 以上数据与文献中报道的数据基本一致^[11], 故鉴定化合物 **10** 为 4',5,7-三羟基-8-异戊烯基黄酮。

化合物 **11**: 淡黄色无定形粉末, 三氯化铁显色反应阳性; $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_6$, ESI-MS m/z : 315 $[\text{M}+\text{H}]^+$; ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.62 (1H, brs, 5-OH), 8.98 (1H, brs, 3'-OH), 7.49 (1H, dd, $J = 8.2, 2.2$ Hz, H-6'), 7.38 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 7.09 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 6.72 (1H, s, H-3), 6.65 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 6.28 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-6), 3.89 (3H, s, 7-OCH₃), 3.81 (3H, s, 4'-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 182.1 (C-4), 165.7 (C-7), 163.9 (C-2), 161.2 (C-5), 158.0 (C-9), 150.9 (C-4'), 146.8 (C-3'), 122.9 (C-1'), 119.0 (C-6'), 112.8 (C-2'), 112.4 (C-5'), 105.0 (C-10), 103.9 (C-3), 98.6 (C-6), 93.3 (C-8), 56.7 (4'-OCH₃), 55.9 (7-OCH₃)。以上数据与文献中报道的数据基本一致^[12], 故鉴定化合物 **11** 为 5,3'-二羟基-7,4'-二甲氧基黄酮。

化合物 **12**: 淡黄色无定形粉末, 三氯化铁显色反应阳性; $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_7$, ESI-MS m/z : 331 $[\text{M}+\text{H}]^+$; ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.53 (1H, brs, 5-OH), 9.81 (1H, brs, 4'-OH), 7.80 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.78 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6'), 6.96 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.81 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 6.37 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-6), 3.90 (3H, s, 7-OCH₃), 3.87 (3H, s, 3'-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 175.9 (C-4), 164.8 (C-7), 160.2 (C-9), 156.0 (C-5), 148.9 (C-4'), 147.3 (C-2), 146.8 (C-3'), 136.2 (C-3), 122.0 (C-6'), 121.8 (C-1'), 115.6 (C-5'), 111.8 (C-2'), 103.9 (C-10), 97.6 (C-6), 91.8 (C-8), 55.9 (7-OCH₃), 55.7 (3'-OCH₃)。以上数据与文献中报道的数据基本一致^[13], 故鉴定化合物 **12** 为 3,5,4'-三羟基-7,3'-二甲氧基黄酮。

化合物 **13**: 淡黄色无定形粉末, 三氯化铁显色反应阳性; $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_7$, ESI-MS m/z : 331 $[\text{M}+\text{H}]^+$;

^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.78 (1H, brs, 5-OH), 9.62 (2H, brs, 3', 5'-OH), 6.97 (2H, s, H-2', 6'), 6.70 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.66 (1H, s, H-3), 6.29 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 3.87 (3H, s, 7-OCH₃), 3.73 (3H, s, 4'-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 182.0 (C-4), 165.3 (C-7), 164.0 (C-2), 161.3 (C-10), 157.5 (C-5), 151.3 (C-3', 5'), 138.9 (C-4'), 125.7 (C-1'), 106.0 (C-2', 6'), 104.8 (C-9), 104.6 (C-3), 97.9 (C-8), 92.6 (C-6), 60.0 (4'-OCH₃), 55.9 (7-OCH₃)。以上数据与文献中报道的数据基本一致^[15], 故鉴定化合物 **13** 为 5,3',5'-三羟基-7,4'-二甲氧基黄酮。

化合物 **14**: 淡黄色无定形粉末; $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_6$, ESI-MS m/z : 343 $[\text{M}+\text{H}]^+$; ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.51 (1H, dd, $J = 8.4, 2.2$ Hz, H-6'), 7.29 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 6.91 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.61 (1H, s, H-3), 6.51 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 6.32 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-6), 3.98 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.96 (3H, s, 5-OCH₃), 3.92 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.87 (3H, s, 7-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 178.0 (C-4), 164.1 (C-7), 161.0 (C-2), 160.8 (C-5), 160.0 (C-9), 151.9 (C-4'), 149.6 (C-3'), 123.9 (C-1'), 119.9 (C-6'), 110.9 (C-5'), 109.7 (C-10), 109.0 (C-2'), 108.2 (C-3), 96.8 (C-6), 93.0 (C-8), 56.8 (4'-OCH₃), 56.5 (5-OCH₃), 55.9 (3'-OCH₃), 55.4 (7-OCH₃)。以上数据与文献中报道的数据基本一致^[15], 故鉴定化合物 **14** 为 5,7,3',4'-四甲氧基黄酮。

化合物 **15**: 淡黄色无定形粉末, 三氯化铁显色反应阳性; $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_8$, ESI-MS m/z : 389 $[\text{M}+\text{H}]^+$; ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.08 (1H, brs, 5-OH), 7.58 (1H, dd, $J = 8.4, 2.2$ Hz, H-6'), 7.38 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 7.01 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.61 (1H, s, H-3), 4.08 (3H, s, 6-OCH₃), 3.99 (3H, s, 7-OCH₃), 3.96 (3H, s, 8-OCH₃), 3.93 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.89 (3H, s, 4'-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 182.9 (C-4), 163.9 (C-2), 153.0 (C-4'), 152.6 (C-7), 149.9 (C-3'), 149.6 (C-9), 146.0 (C-5), 136.2 (C-6), 133.0 (C-8), 124.1 (C-1'), 119.9 (C-6'), 112.0 (C-5'), 109.4 (C-2'), 107.0 (C-10), 103.9 (C-3), 62.7 (6-OCH₃), 61.9 (7'-OCH₃), 60.9 (8-OCH₃), 56.7 (3'-OCH₃), 56.2 (4'-OCH₃)。以上数据与文献中报道的数据基本一致^[16], 故鉴定化合物 **15** 为 5-羟基-6,7,8,3',4'-五甲氧基黄酮。

化合物 **16**: 淡黄色无定形粉末, 三氯化铁显色

反应阳性; $[\alpha]_D^{20}$ -52.7° (c 0.13, CH₃OH); C₁₇H₁₆O₅, ESI-MS m/z : 301 [M+H]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.41 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-2', 6'), 6.97 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-3', 5'), 6.03 (2H, m, H-6, 8), 5.36 (1H, dd, J = 13.0, 3.3 Hz, H-2), 3.86 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.79 (3H, s, 7-OCH₃), 3.12 (1H, dd, J = 16.8, 13.0 Hz, H-3 α), 2.81 (1H, dd, J = 16.8, 3.3 Hz, H-3 β); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 195.9 (C-4), 167.7 (C-7), 163.9 (C-5), 162.7 (C-9), 159.9 (C-4'), 130.2 (C-1'), 127.9 (C-2', 6'), 114.2 (C-3', 5'), 103.1 (C-10), 97.9 (C-6), 92.4 (C-8), 78.9 (C-2), 55.5 (4'-OCH₃), 55.2 (7-OCH₃), 42.9 (C-3)。以上数据与文献中报道的数据基本一致^[17], 故鉴定化合物 **16** 为 5-羟基-7,4'-二甲氧基二氢黄酮。

化合物 **17**: 淡黄色无定型粉末, 三氯化铁显色反应阳性; $[\alpha]_D^{20}$ -38.9° (c 0.11, CH₃OH); C₁₈H₁₈O₆, ESI-MS m/z : 331 [M+H]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.05 (1H, s, H-2'), 7.01 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-6'), 6.91 (1H, dd, J = 8.2, 2.2 Hz, H-5'), 6.06 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-8), 5.99 (1H, s, H-6), 5.35 (1H, dd, J = 12.8, 3.6 Hz, H-2), 3.79 (3H, s, 7-OCH₃), 3.77 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.69 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.12 (1H, dd, J = 16.8, 12.8 Hz, H-3 α), 2.79 (1H, dd, J = 16.8, 3.6 Hz, H-3 β); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 195.9 (C-4), 167.7 (C-7), 163.8 (C-5), 162.7 (C-9), 149.4 (C-4'), 149.2 (C-3'), 130.6 (C-1'), 118.6 (C-6'), 110.9 (C-2'), 103.1 (C-10), 109.5 (C-5'), 94.9 (C-6), 94.3 (C-8), 78.9 (C-2), 55.9 (3', 4'-OCH₃), 55.6 (7-OCH₃), 43.2 (C-3)。以上数据与文献中报道的数据基本一致^[17], 故鉴定化合物 **17** 为 5-羟基-7,3',4'-三甲氧基二氢黄酮。

4 讨论

本研究综合运用多种现代色谱分离技术和波谱鉴定手段对桑科菠萝蜜属植物波罗蜜果实的 90%乙醇提取物中的化学成分进行了系统研究, 从中分离鉴定了 17 个化合物, 所有化合物均为首次从波罗蜜属植物中分离得到。研究结果表明波罗蜜果实中的化学成分以异戊烯基取代黄酮最具特色, 可以作为其特征成分, 且大量研究表明这些异戊烯基取代黄酮大多具有显著的抗肿瘤活性。本研究不仅丰富了波罗蜜作为药食同源植物的药效物质基础, 同时可为波罗蜜这种药食同源植物资源的合理开发与利用

提供重要的科学依据。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

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 23(1)卷 [M]. 北京: 科学出版社, 1998: 40-55.
- [2] Zhang P C, Wang S, Wu Y, *et al.* Five new diprenylated flavonols from the leaves of *Broussonetia kazinoki* [J]. *J Nat Prod*, 2001, 64(9): 1206-1209.
- [3] 倪刚, 张庆建, 郑重飞, 等. 华桑茎皮的化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(2): 191-195.
- [4] Zheng Z P, Cheng K W, Chao J F, *et al.* Tyrosinase inhibitors from paper mulberry (*Broussonetia papyrifera*) [J]. *Food Chem*, 2008, 106(2): 529-535.
- [5] Simpson B S, Claudie D J, Smith N M, *et al.* Flavonoids from the leaves and stems of *Dodonaea polyandra*: A Northern Kaanju medicinal plant [J]. *Phytochemistry*, 2011, 72(14/15): 1883-1888.
- [6] Kong Y, Xiao J J, Meng S C, *et al.* A new cytotoxic flavonoid from the fruit of *Sinopodophyllum hexandrum* [J]. *Fitoterapia*, 2010, 81(5): 367-370.
- [7] Kim J H, Ryu Y B, Kang N S, *et al.* Glycosidase inhibitory flavonoids from *Sophora flavescens* [J]. *Biol Pharm Bull*, 2006, 29(2): 302-305.
- [8] Biondi D M, Rocco C, Ruberto G. New dihydrostilbene derivatives from the leaves of *Glycyrrhiza glabra* and evaluation of their antioxidant activity [J]. *J Nat Prod*, 2003, 66(4): 477-480.
- [9] 周彪, 万传星. 甘草地上部分化学成分研究 [J]. 中草药, 2016, 47(1): 21-25.
- [10] Nkengfack A E, Kouam J, Vouffo W T, *et al.* Further flavonoids from *Erythrina* species [J]. *Phytochemistry*, 1993, 32(5): 1305-1311.
- [11] Edziri H, Mastouri M, Mahjoub M A, *et al.* Antibacterial, antifungal and cytotoxic activities of two flavonoids from *Retama raetam* flowers [J]. *Molecules*, 2012, 17(6): 7284-7293.
- [12] 单晶, 王晓中, 马彦冬, 等. 九里香叶黄酮类成分的研究 (I) [J]. 中国药学杂志, 2010, 45(24): 1910-1912.
- [13] 黄卫星, 姚铁, 丁丽琴, 等. 杜仲皮化学成分研究 [J]. 中草药, 2019, 50(14): 3279-3283.
- [14] 王晓中, 马彦冬, 李绪文, 等. 九里香叶中甲氧基黄酮类化合物的 NMR 研究 [J]. 波谱学杂志, 2007, 24(3): 341-346.
- [15] 张援虎, 刘颖, 胡峻, 等. 薄荷中黄酮类成分的研究 [J]. 中草药, 2006, 37(4): 512-514.
- [16] 苗双, 满玉清, 周肖龙, 等. 红树植物拟海桑化学成分研究 [J]. 中草药, 2018, 49(5): 1025-1030.
- [17] 张广文, 马祥全, 苏镜娱, 等. 广藿香中的黄酮类化合物 [J]. 中草药, 2001, 32(10): 871-874.

[责任编辑 王文倩]