

锥叶中 1 个新的酚苷类化合物

林萍^{1,2}, 王亚凤², 何瑞杰², 阳丙媛², 刘章彬², 李萌^{3*}, 黄永林^{2*}

1. 桂林医学院药学院, 广西 桂林 541004

2. 广西壮族自治区中国科学院广西植物研究所, 广西植物功能物质与资源持续利用重点实验室, 广西 桂林 541006

3. 桂林医学院, 广西 桂林 541004

摘要: 目的 对壳斗科锥属植物锥 *Castanopsis chinensis* 叶的化学成分进行研究。方法 采用 80% 甲醇室温浸提、石油醚脱脂, 水层部分采用 Sephadex LH-20、Diaion HP20SS 及 Toyopearl HW-40F 柱色谱等方法进行分离纯化, 根据化合物 NMR、MS 数据以及与文献对比鉴定其结构。结果 从锥叶中分离鉴定了 11 个化合物, 分别为 4'-*O*- β -D-吡喃葡萄糖基-3',4',5'-三羟基苯基咖啡酸酯 (1)、5-*O*-咖啡酰奎宁酸 (2)、5-*O*-阿魏酰奎宁酸 (3)、咖啡酸甲酯 (4)、没食子酸 (5)、脱氢双没食子酸 (6)、(2'*R*)-phaselic acid (7)、山柰酚 (8)、槲皮素 (9)、山柰酚-3-*O*- α -L-鼠李糖苷 (10)、槲皮素-3-*O*- α -L-鼠李糖苷 (11)。结论 所有化合物均为首次从锥中分离得到, 其中化合物 1 为新化合物, 命名为锥苷 A。

关键词: 锥属; 锥; 没食子酸; 槲皮素; 山柰酚-3-*O*- α -L-鼠李糖苷; 锥苷 A

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2022)17-5271-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2022.17.002

A new phenol glucoside from leaves of *Castanopsis chinensis*

LIN Ping^{1,2}, WANG Ya-feng², HE Rui-jie², YANG Bing-yuan², LIU Zhang-bin², LI Meng³, HUANG Yong-lin²

1. School of Pharmacy, Guilin Medical University, Guilin 541004, China

2. Guangxi Key Laboratory of Functional Phytochemicals and Continuous Utilization of Resources, Guangxi Institute of Botany, Guangxi Zhuang Autonomous Region and Chinese Academy of Sciences, Guilin 541006, China

3. Guilin Medical University, Guilin 541004, China

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents from the leaves of *Castanopsis chinensis*. **Methods** The leaves of *C. chinensis* were extracted with 80% CH₃OH and degreased by petroleum ether. The aqueous layer was isolated and purified by Sephadex-LH 20, Diaion HP20SS, Toyopearl HW-40F column chromatography. Their structures were identified by NMR, MS and literature comparison. **Results** Eleven compounds were isolated and identified as 4'-*O*- β -D-glucopyranosyl-3',4',5'-trihydroxybenzyl-cafeate (1), 5-*O*-caffeoylquinic acid (2), 5-*O*-feruloylquinic acid (3), caffeic acid methyl ester (4), gallic acid (5), dehydrodigallic acid (6), (2'*R*)-phaselic acid (7), kaempferol (8), quercetin (9), kaempferol-3-*O*- α -L-rhamnoside (10) and quercetin-3-*O*- α -L-rhamnoside (11). **Conclusion** All compounds are obtained from *C. chinensis* for the first time, and compound 1 is identified as a new phenol glucoside named chinensin A.

Key words: *Castanopsis* Spach; *Castanopsis chinensis* (Sprengel) Hance; gallic acid; quercetin; kaempferol-3-*O*- α -L-rhamnoside; chinensin A

锥 *Castanopsis chinensis* (Sprengel) Hance 为壳斗科 (Fagaceae) 锥属 *Castanopsis* Spach 植物, 主产于广东、广西、贵州西南部、云南东南部, 多生于海拔 1500 m 以下山地或平地杂木林中, 有栽种,

有时成小片纯林^[1]。植物多酚具有广泛的生物活性, 如抗氧化、抗炎、抗菌、抗癌等^[2-4]。锥属植物主要含植物多酚类成分, 包括鞣质类、黄酮类和结构新颖的三萜鞣质类。本课题组前期对南岭栲 *C. fordii*

收稿日期: 2022-05-12

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21562008); 广西科技基地和人才专项 (桂科 AD21075004); 广西科学院基本科研业务费项目 (CQZ-C-1901)

作者简介: 林萍 (1998—), 女, 硕士研究生, 研究方向为药物化学与转化。E-mail: 1600466005@qq.com

*通信作者: 李萌, 博士, 讲师, 研究方向为病毒性疫苗。E-mail: 2008limeng.cool@163.com

黄永林, 博士, 研究员, 研究方向为天然产物化学及开发利用。E-mail: hyl@gxib.cn

Hance、钩锥 *C. tibetana* Hance、甜槠 *C. eyrei* Tutch、瓦山锥 *C. ceratacantha* Rehd. et Wils^[5-8]等锥属植物进行了系统的化学成分与生物活性研究,发现了系列结构新颖及具有较好生物活性的三萜鞣质、环状二聚体鞣质类化合物,以及具有较好应用价值的高含量酚酸类成分如绿原酸、没食子酸等,为丰富该属植物化学成分结构类型及为后续开发提供物质基础。本研究对采自广西壮族自治区桂林市临桂区南边山镇的锥叶进行了化学成分研究,从锥叶中分离得到 11 个化合物,分别鉴定为 4'-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖基-3',4',5'-三羟基苯基咖啡酸酯(4'-*O*- β -*D*-glucopyranosyl-3',4',5'-trihydroxybenzyl-caffeate, **1**)、5-*O*-咖啡酰奎宁酸(5-*O*-caffeoylquinic acid, **2**)、5-*O*-阿魏酰奎宁酸(5-*O*-feruloylquinic acid, **3**)、咖啡酸甲酯(caffeic acid methyl ester, **4**)、没食子酸(gallic acid, **5**)、脱氢双没食子酸(dehydrodigallic acid, **6**)、(2'*R*)-phaselic acid (**7**)、山柰酚(kaempferol, **8**)、槲皮素(quercetin, **9**)、山柰酚-3-*O*- α -*L*-鼠李糖苷(kaempferol-3-*O*- α -*L*-rhamnoside, **10**)、槲皮素-3-*O*- α -*L*-鼠李糖苷(quercetin-3-*O*- α -*L*-rhamnoside, **11**)。所有化合物均为首次从锥中分离得到,其中化合物 **1** 为新化合物,命名为锥昔 A。

1 仪器与材料

Bruker Avance 500 MHz 超导核磁共振波谱仪(Bruker 公司,德国);Sephadex LH-20(25~100 μ m; GE Healthcare Bio-Science AB 公司,瑞士);Diaion HP20SS(75~150 μ m; Mistubishi Chemical 公司,日本);MCI gel CHP 20P(75~150 μ m; Mitsubishi Chemical 公司,日本);Toyopearl HW-40F(TOSOH 公司,日本);GF₂₅₄ 薄层色谱硅胶(0.2 mm, Merck KGaA 公司,德国);*L*-半胱氨酸甲酯盐酸盐(上海麦克林生化科技有限公司);邻甲苯异硫氰酸酯(上海麦克林生化科技有限公司);*D*-葡萄糖(上海麦克林生化科技有限公司);所用试剂甲醇、乙醇、吡啶等均为分析纯。

锥叶于 2021 年 7 月采自广西壮族自治区桂林市临桂区南边山镇,由广西壮族自治区中国科学院广西植物研究所黄俞淞副研究员鉴定为壳斗科锥属植物锥 *C. chinensis* (Sprengel) Hance 的叶。标本(20210703)存放于广西植物功能物质与资源持续利用重点实验室。

2 方法

2.1 提取与分离

干燥锥叶 7.5 kg, 粉碎, 40 L 80% 甲醇浸泡提

取 3 次, 每次浸提 3 d, 滤过。合并滤液, 减压浓缩得到水溶液, 水溶液用石油醚进行脱脂, 水溶液经 Sephadex LH-20 凝胶(32.0 cm $\times$ 9.5 cm)柱色谱分离, 以甲醇-水(0、20%、40%、60%、80%、100%, 各 3 L)进行梯度洗脱, 得到 9 个流分(Fr. 1~9)。Fr. 4(28.6 g)经 Diaion HP20SS(30.0 cm $\times$ 4.0 cm)柱色谱分离, 以甲醇-水(0~100%)梯度洗脱, 得到 9 个流分(Fr. 4.1~4.9)。Fr. 4.2(3.9 g)经 Diaion HP20SS(2.5 cm $\times$ 22.0 cm)柱色谱分离, 以甲醇-水(0~100%)梯度洗脱, 得到化合物 **7**(40 mg)。Fr. 4.9(1.2 g)经 Sephadex LH-20 凝胶(18.0 cm $\times$ 2.0 cm)柱色谱分离, 以甲醇-水(0~100%)梯度洗脱, 得到化合物 **10**(100 mg)。Fr. 5(42.3 g)经 Diaion HP20SS(30.0 cm $\times$ 4.0 cm)柱色谱分离, 以甲醇-水(0~100%)梯度洗脱, 得到 9 个流分(Fr. 5.1~5.9)。Fr. 5.5(1.3 g)经 Sephadex LH-20 凝胶(15.5 cm $\times$ 1.8 cm)柱色谱分离, 以甲醇-水(0~100%)梯度洗脱, 得到化合物 **11**(60 mg)。Fr. 5.6(2.3 g)经 Toyopearl HW-40F(18.0 cm $\times$ 2.0 cm)柱色谱分离, 以甲醇-水(0~100%)梯度洗脱, 得到化合物 **1**(50 mg)。Fr. 5.9(0.8 g)经 Sephadex LH-20 柱色谱分离, 以甲醇-水(0~100%)梯度洗脱, 得到化合物 **4**(10 mg)。Fr. 6(70.0 g)经 MCI gel CHP 20P(15.0 cm $\times$ 7.5 cm)柱色谱分离, 以甲醇-水(0~100%)梯度洗脱, 得到 11 个流分(Fr. 6.1~6.11)。Fr. 6.1(3.4 g)先后经 Sephadex LH-20、Diaion HP20SS、Toyopearl HW-40F 柱色谱分离, 得到化合物 **2**(70 mg)、**3**(240 mg)、**5**(150 mg)、**6**(190 mg)、**8**(80 mg)及 **9**(100 mg)。

2.2 糖的绝对构型确定

参照 Tanaka 等^[9]的方法对新化合物中糖的绝对构型进行确定。精确称量 1.0 mg 样品, 加入 0.6 mL 0.5 mol/L 盐酸, 在 90 $^{\circ}$ C 下反应 2 h 使其充分水解, 加入阴离子交换树脂 IRA 400 调至中性, 滤过除去树脂, 将滤液减压浓缩后真空干燥, 向滤液残渣中加入含有 1.0 mg *L*-半胱氨酸甲酯盐酸盐的吡啶溶液 0.2 mL, 在 60 $^{\circ}$ C 下反应 1 h, 再向反应物中加入含有 1.0 mg 邻甲苯异硫氰酸酯的吡啶溶液 0.2 mL, 再于 60 $^{\circ}$ C 下反应 1 h, 即得到化合物糖部分的衍生物, 糖标准品以相同条件衍生化。分别取相同体积的化合物糖部分的衍生物与对照品衍生物, 在柱温箱温度 40 $^{\circ}$ C 下, 以 25% 乙腈-水作为流动相, 254 nm 作为检测波长, 0.8 mL/min 体积流量于高效液相中进

行分析, 通过对比保留时间, 确定糖的绝对构型。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 棕色无定形粉末 (甲醇), 在 254 nm 紫外灯下有亮斑, 与 1% FeCl₃-EtOH 显色剂反应呈棕色斑点。HR-ESI-MS 谱中显示其准分子离子峰为 m/z 479.118 9 [M-H]⁻ (计算值 479.119 5, C₂₂H₂₃O₁₂), 提示分子式为 C₂₂H₂₄O₁₂, 不饱和度为 11。

¹H-NMR 谱中显示 2 组苯环氢信号, 其中 δ_H 7.07 (1H, d, J = 2.0 Hz), 6.96 (1H, dd, J = 2.0, 8.3 Hz), 6.80 (1H, d, J = 8.3 Hz) 为 1 组 AMX 系统芳香氢信号, 表明存在 1 个 1,3,4-三取代苯环单元, 同时, 1 组烯烃信号 δ_H 7.57 (1H, d, J = 15.9 Hz), 6.31 (1H, d, J = 15.9 Hz), 其偶合常数表明双键为反式构型, 在 ¹H-¹H COSY 谱中 δ_H 7.57 与 6.31 相关, 再结合 AMX 芳香氢信号, 据此推测化合物中含有 1 个咖啡酰基。在 ¹³C-NMR 中, δ_C 169.2 (羰基碳信号), δ_C 147.3、114.9 (双键信号), δ_C 127.6、115.2、149.5、151.4、116.6、123.2 (三取代苯环信号) 的存在, 证实化合物中含咖啡酰基。另一组苯环氢信号 δ_H 6.47 (2H, s), 碳信号 δ_C 134.4, 108.5 (2C), 146.6 (2C), 135.5 为对称四取代苯环结构。 δ_H 4.62 (1H, d, J = 7.8 Hz) 提示存在糖端基质子信号, 结合碳信号 δ_C 107.5, 78.3, 77.5, 75.1, 70.5, 61.8, 确定存在葡萄糖基; 根据其偶合常数 J = 7.8 Hz 可知该葡萄糖相对构型为 β 构型, 其余质子信号为 δ_H 3.52, 3.35, 3.47, 3.46, 3.84, 3.76。

HMBC 谱显示 δ_H 4.62 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1'') 与 δ_C 135.5 (C-4') 存在远程相关, 结合葡萄糖端基碳信号 δ_C 107.5 (C-1''), 确定葡萄糖取代在 C-4' 位形成氧苷。 δ_H 5.04 (2H, s, H-7') 与 δ_C 108.5 (2C, C-2', C-6'), 134.3 (C-1'), 169.2 (C-9) 分别有远程相关, 从而可知次甲基与 A 环的 C-1' 及咖啡酰基的羰基碳相连。通过水解和衍生化, 将化合物糖部分的衍生物与 *D*-葡萄糖对照品衍生物通过 HPLC 检测的保留时间相比较一致, 确定化合物中葡萄糖的绝对构型为 *D* 构型。综上所述, 化合物 **1** 鉴定为 4'-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖基-3',4',5'-三羟基苯基咖啡酸酯, 为 1 个新的酚苷类化合物, 命名为锥苷 A; 结构如图 1 所示。具体核磁数据见表 1。

化合物 **2**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 355 [M+H]⁺, C₁₆H₁₈O₉。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.61 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-7'), 7.07 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-2'), 6.92 (1H, dd, J = 1.9, 8.2 Hz, H-6'), 6.79 (1H, J = 8.2

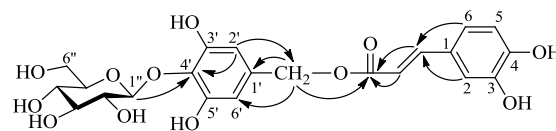


图 1 化合物 **1** 的结构及主要 HMBC 相关

Fig. 1 Structure and key HMBC correlations of compound **1**

表 1 化合物 **1** 的 ¹H- 和 ¹³C-NMR (500/125 MHz, CD₃OD) 数据

Table 1 ¹H- and ¹³C-NMR (500/125 MHz, CD₃OD) data of compound **1**

碳位	δ_H	δ_C
1		127.6
2	7.07 (1H, d, J = 2.0 Hz)	115.2
3		149.5
4		151.4
5	6.80 (1H, d, J = 8.3 Hz)	116.6
6	6.96 (1H, dd, J = 2.0, 8.3 Hz)	123.2
7	7.57 (1H, d, J = 15.9 Hz)	147.3
8	6.31 (1H, d, J = 15.9 Hz)	114.9
9		169.2
1'		134.3
2'/6'	6.47 (2H, s)	108.5
3'/5'		146.6
4'		135.5
7'	5.04 (2H, s)	66.9
Glc-1''	4.62 (1H, d, J = 7.8 Hz)	107.5
Glc-2''	3.52 (1H, t, J = 8.7 Hz)	75.1
Glc-3''	3.35 (1H, m)	78.3
Glc-4''	3.47 (1H, m)	70.5
Glc-5''	3.46 (1H, m)	77.5
Glc-6''	3.84 (1H, dd, J = 2.2, 12.1 Hz)	61.8
	3.76 (1H, dd, J = 4.4, 12.1 Hz)	

Hz, H-5'), 6.34 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-8'), 5.38 (1H, q, J = 3.7 Hz, H-4), 4.18 (1H, dd, J = 4.1, 9.4 Hz, H-1), 3.67 (1H, dd, J = 3.3, 8.5 Hz, H-5), 1.98~2.28 (4H, m, H-2ax, 2eq, 6ax, 6eq); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 75.4 (C-1), 36.7 (C-2), 68.3 (C-3), 74.8 (C-4), 73.0 (C-5), 41.5 (C-6), 178.3 (C-7), 127.9 (C-1'), 115.1 (C-2'), 146.7 (C-3'), 149.4 (C-4'), 116.4 (C-5'), 122.9 (C-6'), 146.8 (C-7'), 115.8 (C-8'), 169.1 (C-9)。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **2** 为 5-*O*-咖啡酰奎宁酸。

化合物 **3**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 368 [M]⁺,

C₁₇H₂₀O₉。 ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 7.52 (1H, d, *J* = 15.9 Hz, H-8'), 7.04 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2'), 6.95 (1H, dd, *J* = 2.0, 8.2 Hz, H-6'), 6.78 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-5'), 6.22 (1H, d, *J* = 15.9 Hz, H-7'), 5.25 (1H, m, H-5), 4.11 (1H, m, H-3), 3.73 (1H, dd, *J* = 3.1, 7.4 Hz, H-4), 3.69 (3H, s, 3'-OCH₃), 2.12 (4H, m, H-2, 6); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ: 75.8 (C-1), 38.0 (2C, C-2, 6), 72.1 (C-3), 70.3 (C-4), 72.6 (C-5), 127.7 (C-1'), 115.2 (C-2'), 149.7 (C-3'), 146.8 (C-4'), 116.5 (C-5'), 122.9 (C-6'), 115.1 (C-7'), 147.2 (C-8'), 168.3 (C-9'), 52.9 (C-3', -OCH₃), 175.4 (-COOH)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **3** 为 5-*O*-阿魏酰奎宁酸。

化合物 **4**: 白色粉末; ESI-MS *m/z*: 195 [M+H]⁺, C₁₀H₁₀O₄。 ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 7.53 (1H, d, *J* = 15.9 Hz, H-7), 7.03 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-2), 6.94 (1H, dd, *J* = 2.1, 8.2 Hz, H-6), 6.77 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-5), 6.26 (1H, d, *J* = 15.9 Hz, H-8), 3.75 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ: 127.7 (C-1), 114.8 (C-2), 146.9 (C-3), 149.6 (C-4), 115.1 (C-5), 122.9 (C-6), 146.8 (C-7), 116.5 (C-8), 169.8 (C-9), 52.0 (C-10)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **4** 为咖啡酸甲酯。

化合物 **5**: 白色粉末; ESI-MS *m/z*: 171 [M+H]⁺, C₇H₆O₅。 ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 7.06 (2H, s, H-2, 6); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ: 121.9 (C-1), 110.3 (2C, C-2, 6), 146.4 (2C, C-3, 5), 139.6 (C-4), 170.4 (C-7)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **5** 为没食子酸。

化合物 **6**: 白色无定形粉末; ESI-MS *m/z*: 339 [M+H]⁺, C₁₄H₁₀O₁₀。 ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 7.17 (1H, d, *J* = 1.9 Hz, H-2), 7.07 (1H, s, H-1'), 6.69 (1H, d, *J* = 1.9 Hz, H-6); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ: 121.6 (C-1), 112.3 (C-2), 148.5 (C-3), 140.6 (C-4), 146.6 (C-5), 108.3 (C-6), 170.1 (C-7), 115.6 (C-1'), 137.9 (C-2'), 140.7 (C-3'), 140.5 (C-4'), 143.7 (C-5'), 110.2 (C-6'), 168.8 (C-7')。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **6** 为脱氢双没食子酸。

化合物 **7**: 淡黄色无定形粉末; ESI-MS *m/z*: 319 [M+Na]⁺, C₁₃H₁₂O₈。 ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 7.53 (1H, d, *J* = 15.9 Hz, H-7), 7.04 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2), 6.95 (1H, dd, *J* = 2.0, 8.2 Hz, H-6), 6.78

(1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-5), 6.22 (1H, d, *J* = 15.9 Hz, H-8), 5.28 (1H, d, *J* = 4.4 Hz, H-2'), 2.19 (2H, m, H-3'); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ: 127.7 (C-1), 115.2 (C-2), 149.6 (C-3), 146.8 (C-4), 116.6 (C-5), 123.0 (C-6), 147.2 (C-7), 115.1 (C-8), 175.4 (C-9), 168.3 (C-1', 4'), 72.1 (C-2'), 38.0 (C-3')。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **7** 为(2'*R*)-phaselic acid。

化合物 **8**: 淡黄色无定形粉末; ESI-MS *m/z*: 285 [M-H]⁻, C₁₅H₁₀O₆。 ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 8.07 (2H, d, *J* = 8.6 Hz, H-2', 6'), 6.90 (2H, d, *J* = 8.6 Hz, H-3', 5'), 6.38 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.17 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ: 148.0 (C-2), 137.1 (C-3), 177.3 (C-4), 162.5 (C-5), 99.2 (C-6), 165.5 (C-7), 94.5 (C-8), 158.2 (C-9), 104.5 (C-10), 123.7 (C-1'), 130.7 (2C, C-2', 6'), 116.3 (2C, C-3', 5'), 160.5 (C-4')。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **8** 为山柰酚。

化合物 **9**: 黄色粉末; ESI-MS *m/z*: 303 [M+H]⁺, C₁₅H₁₀O₇。 ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.50 (1H, brs, 5-OH), 7.68 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-2'), 7.54 (1H, dd, *J* = 8.5, 2.2 Hz, H-6'), 6.88 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-5'), 6.41 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 6.18 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 146.8 (C-2), 135.8 (C-3), 175.9 (C-4), 156.2 (C-5), 98.2 (C-6), 163.9 (C-7), 93.4 (C-8), 160.7 (C-9), 103.1 (C-10), 121.9 (C-1'), 115.1 (C-2'), 145.1 (C-3'), 147.7 (C-4'), 115.6 (C-5'), 120.1 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **9** 为槲皮素。

化合物 **10**: 黄色粉末; ESI-MS *m/z*: 455 [M+Na]⁺, C₂₁H₂₀O₁₀。 ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 7.76 (2H, d, *J* = 8.7 Hz, H-2', 6'), 6.94 (2H, d, *J* = 8.7 Hz, H-3', 5'), 6.37 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.20 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 5.38 (1H, d, *J* = 1.5 Hz, H-1''), 4.22 (1H, m, H-2''), 3.71 (1H, m, H-3''), 3.32 (2H, H-4'', 5''), 0.92 (3H, d, *J* = 5.6 Hz, H-6''); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ: 158.5 (C-2), 136.2 (C-3), 179.6 (C-4), 163.2 (C-5), 99.8 (C-6), 165.9 (C-7), 94.8 (C-8), 159.3 (C-9), 105.9 (C-10), 122.6 (C-1'), 131.9 (2C, C-2', 6'), 116.5 (2C, C-3', 5'), 161.6 (C-4'), 103.5 (C-1''), 71.9 (C-2''), 73.2 (C-3''), 72.0 (C-4''), 72.1 (C-5''), 17.6 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **10** 为山柰酚-3-*O*-α-*L*-鼠李糖苷。

化合物 **11**: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 471 $[M+Na]^+$, $C_{21}H_{20}O_{11}$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.34 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.30 (1H, dd, $J = 2.0$, 8.3 Hz, H-6'), 6.91 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5'), 6.36 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.35 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-1''), 4.22 (1H, brs, H-5''), 3.75 (1H, brs, H-2''), 3.42 (1H, dd, $J = 6.2$, 9.5 Hz, H-3''), 3.35 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-4''), 0.94 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, H-6''); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 159.3 (C-2), 136.2 (C-3), 179.6 (C-4), 163.2 (C-5), 99.8 (C-6), 165.8 (C-7), 94.7 (C-8), 158.5 (C-9), 105.9 (C-10), 123.0 (C-1'), 117.0 (C-2'), 146.4 (C-3'), 149.8 (C-4'), 116.4 (C-5'), 122.9 (C-6'), 103.5 (C-1''), 72.0 (C-2''), 72.1 (C-3''), 73.3 (C-4''), 71.9 (C-5''), 17.6 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 **11** 为槲皮素-3- O - α -L-鼠李糖苷。

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 22 卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1998: 52.
- [2] 张佳, 王园, 安晓萍, 等. 植物多酚的生物活性及在反刍动物生产中的应用 [J]. 饲料工业, 2022, 43(1): 18-23.
- [3] 彭凯, 罗春彦, 黄文, 等. 植物多酚的解毒作用及其在动物生产中的应用 [J]. 饲料研究, 2022, 45(2): 127-130.
- [4] 梁进欣, 白卫东, 杨娟, 等. 植物多酚的研究进展 [J]. 农产品加工, 2020(11): 85-91.
- [5] 刘章彬, 黄永林, 杨克迪, 等. 南岭栲叶多酚类化学成分的分离与鉴定 [J]. 天然产物研究与开发, 2017, 29(1): 67-73.
- [6] 王亚凤, 何瑞杰, 颜小捷, 等. 钩锥化学成分研究 (I) [J]. 中药材, 2019, 42(8): 1789-1792.
- [7] 庞闹, 王亚凤, 何瑞杰, 等. 甜槠化学成分研究 (I) [J]. 中药材, 2018, 41(9): 2116-2119.
- [8] 李思雯. 瓦山锥叶中化学成分及其抗氧化活性研究 [D]. 桂林: 桂林医学院, 2020.
- [9] Tanaka T, Nakashima T, Ueda T, *et al.* Facile discrimination of aldose enantiomers by reversed-phase HPLC [J]. *Chem Pharm Bull*, 2007, 55(6): 899-901.
- [10] 黄永林, 陈月圆, 刘金磊, 等. 红背山麻杆叶的化学成分研究(III): 奎宁酸类化合物(英文) [J]. 广西植物, 2015, 35(1): 105-108.
- [11] 马趣环, 石晓峰, 范彬, 等. 糙叶败酱正丁醇部位化学成分研究 [J]. 中草药, 2015, 46(11): 1593-1596.
- [12] 李春丽, 孟宪华, 尚贤毅, 等. 花椒化学成分及其抗氧化活性 [J]. 中草药, 2021, 52(10): 2869-2875.
- [13] 闫慧娇, 赵伟, 耿岩玲, 等. 牡丹花化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2015, 27(12): 2056-2059.
- [14] 向萍. 广枣核化学成分与广枣质量控制研究 [D]. 呼和浩特: 内蒙古医科大学, 2017.
- [15] Tazaki H, Ito M, Miyoshi M, *et al.* Subulatin, an antioxidative caffeic acid derivative isolated from the *in vitro* cultured liverworts, *Jungermannia subulata*, *Lophocolea heterophylla*, and *Scapania parvixesta* [J]. *Biosci Biotechnol Biochem*, 2002, 66(2): 255-261.
- [16] 朱鸿, 张再, 黄文忠, 等. 光叶决明中 1 个新的二聚苯丙素类化合物 [J]. 中草药, 2020, 51(11): 2871-2877.
- [17] 罗礼, 张伟, 楚建杰, 等. 歪头菜黄酮类化学成分研究 [J]. 中南药学, 2021, 19(12): 2507-2510.
- [18] 李齐激, 倪再辉, 杨艳, 等. 民族药芒萁的化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2016, 51(15): 1274-1277.
- [19] 闫婕, 晏永明, 卫莹芳, 等. 马尔康柴胡地上部分化学成分研究 [J]. 中草药, 2017, 48(7): 1282-1285.

[责任编辑 王文倩]