

茶条槭叶化学成分的分离鉴定及其 α -葡萄糖苷酶抑制活性研究

毕武^{1,2}, 申洁^{1,3}, 姜保平¹, 肖培根¹, 何春年^{1*}

1. 中国医学科学院 北京协和医学院药用植物研究所, 北京 100193

2. 湖南省药品检验检测研究院, 湖南 长沙 410001

3. 潍坊医学院医学检验学院, 山东 潍坊 261053

摘要:目的 研究茶条槭 *Acer tataricum* subsp. *ginnala* 树叶 80% 乙醇提取物中的化学成分及其 α -葡萄糖苷酶抑制活性。方法 实验采用硅胶, Toyopearl HW-40c、Sephadex LH-20 凝胶和制备液相色谱等手段进行分离纯化, 并应用 ¹H-NMR、¹³C-NMR、MS 等波谱技术鉴定了化合物结构, 并对部分单体化合物进行 α -葡萄糖苷酶抑制活性测试。结果 从茶条槭叶的乙酸乙酯和正丁醇部位中分离得到 23 个化合物, 分别鉴定为 maplexin B (1)、3''-O-galloyl-benzyl-O- α -L-rhamnopyranosyl-(1→6)- β -D-glucopyranoside (2)、没食子酸甲酯 (3)、没食子酸 (4)、槲皮素-3-O- β -D-吡喃半乳糖苷 (5)、槲皮素-3-O- β -D-葡萄糖苷 (6)、槲皮素-3-O- β -D-来苏糖苷 (7)、槲皮素-3-O-(2''-没食子酰基)- α -L-鼠李糖苷 (8)、槲皮素-3-O-(2''-O-没食子酰基)- β -D-葡萄糖苷 (9)、槲皮素-3-O-(6''-没食子酰基)- β -D-半乳糖苷 (10)、槲皮素-3-O- α -L-鼠李糖苷 (11)、槲皮素-3-O-(2'',6''-二-O-没食子酰基)- β -D-半乳糖苷 (12)、3,6-di-O-没食子酰基-1,5 脱水葡萄糖醇 (13)、槲皮素-3-O-(2''-O-没食子酰基)- α -L-阿拉伯糖苷 (14)、山柰酚-3-O-(2''-没食子酰基)- α -L-鼠李糖苷 (15)、山柰酚-3-O-(6''-没食子酰基)- β -D-半乳糖苷 (16)、槲皮素 (17)、山柰酚 (18)、1-*p*-香豆酰基- β -D-葡萄糖苷 (19)、茶条槭素 B (20)、茶条槭素 C (21)、茶条槭素 A (22)、槲皮素-3-O-(2''-O-没食子酰基)- β -D-半乳糖苷 (23)。结论 化合物 1、2、10、12、16、19 为首次从本植物分离得到, 化合物 2、10、12、16、19 同时为本科植物中首次分离得到。化合物 8、12、14~16 具有较好的 α -葡萄糖苷酶抑制活性。

关键词: 茶条槭; α -葡萄糖苷酶; 槲皮素-3-O-(2'',6''-二-O-没食子酰基)- β -D-半乳糖苷; 山柰酚-3-O-(6''-没食子酰基)- β -D-半乳糖苷; 1-*p*-香豆酰基- β -D-葡萄糖苷

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2022)20-6380-08

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2022.20.010

Chemical constituents from leaves of *Acer tataricum* subsp. *ginnala* and their anti- α -glucosidase activities

BI Wu^{1,2}, SHEN Jie^{1,3}, JIANG Bao-ping¹, XIAO Pei-gen¹, HE Chun-nian¹

1. Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medicinal Sciences, Peking Union Medicinal College, Beijing 100193, China

2. Hunan Institute for Drug Control, Changsha 410001, China

3. School of medical laboratory, Weifang Medical College, Weifang 261053, China

Abstract: Objective To isolate and identify the chemical constituents with anti- α -glucosidase activities from the 80% ethanol extract in the leaves of *Acer tataricum* subsp. *ginnala*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by silica gel, Toyopearl HW-40c, Sephadex LH-20 gel and high performance liquid chromatography. The structures of these compounds were identified by spectroscopic methods (¹H-, ¹³C-NMR and MS). The anti- α -glucosidase activities of the compounds were also evaluated *in vitro*. **Results** Twenty-three compounds were isolated from the ethyl acetate and *n*-butanol parts from the leaves of *A.*

收稿日期: 2022-02-21

基金项目: 国家中医药管理局中医药创新团队及人才支持计划 (ZYXCXTD-D-202005); 中国医学科学院医学与健康科技创新工程项目 (2021-I2M-1-071)

作者简介: 毕武 (1981—), 男, 博士。E-mail: biwu0736@163.com

*通信作者: 何春年, 研究员, 主要从事药用植物亲缘学、中药及天然药物药效物质基础及质量评价研究。

Tel: (010)57833165 E-mail: cnhe@implad.ac.cn

tataricum subsp. *ginnala* and were identified as maplexin B (1), 3"-O-galloyl-benzyl-O- α -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranoside (2), methyl gallate (3), gallic acid (4), quercetin-3-O- β -D-galactopyranoside (5), quercetin-3-O- β -D-glucopyranoside (6), quercetin-3-O- β -D-lyxoside (7), quercetin-3-O-(2"-galloyl)- α -L-rhamnoside (8), quercetin-3-O-(2"-galloyl)- β -D-glucoside (9), quercetin-3-O-(6"-galloyl)- β -D-galactopyranoside (10), quercetin-3-O- α -L-rhamnoside (11), quercetin-3-O-(2",6"-digalloyl)- β -D-galactopyranoside (12), 3,6-di-O-galloyl-1,5-anhydro-D-glucitol (13), quercetin-3-O-(2"-galloyl)- α -L-arabinoside (14), kaempferol-3-O-(2"-galloyl)- α -L-rhamnoside (15), kaempferol-3-O-(6"-galloyl)- β -D-galactopyranoside (16), quercetin (17), kaempferol (18), 1-*p*-coumaroyl- β -D-glucopyranoside (19), ginnalin B (20), ginnalin C (21), ginnalin A (22), quercetin-3-O-(2"-galloyl)- β -D-galactopyranoside (23). **Conclusion** Compounds 1, 2, 10, 12, 16, 19 are isolated from *A. tataricum* subsp. *ginnala* for the first time, and compounds 2, 10, 12, 16, 19 are isolated from the genus *Acer* family Aceraceae for the first time. Compounds 8, 12, 14-16 showed the strong anti- α -glucosidase activities.

Key words: *Acer tataricum* subsp. *ginnala* (Maximowicz) Wesmael; α -glucosidase; quercetin-3-O-(2",6"-digalloyl)- β -D-galactopyranoside; kaempferol-3-O-(6"-galloyl)- β -D-galactopyranoside; 1-*p*-coumaroyl- β -D-glucopyranoside

茶条槭 *Acer tataricum* subsp. *ginnala* (Maximowicz) Wesmael 为槭树科 (Aceraceae) 槭属 *Acer* L. 茶条槭组 (Sect. *ginnala*) 植物, 主要分布于我国甘肃、河北、黑龙江、河南、江苏、江西、吉林、辽宁、内蒙古、宁夏、陕西、山东、山西等省。日本、韩国、蒙古、俄罗斯东部也有分布^[1-2]。在我国, 茶条槭叶常作为民间药使用, 其性微苦、微甘, 寒, 归肝经, 具有清肝明目的功效, 主治风热头痛、肝热目赤、视物昏花等症^[3]。此外, 它还作为茶饮长期应用, 具有悠久的历史。中国、韩国和日本均有对茶条槭化学成分或药理活性的研究报道, 但到目前为止, 从茶条槭中分离得到的化学成分仅有 30 多个, 主要为黄酮类和鞣质类, 所涉及到的药理活性主要有抗氧化、抗肿瘤、降糖和抗菌作用等^[3-4], 但均为初步的试验报道, 其作用的物质基础仍不明确。为了进一步阐明和发掘茶条槭的药用价值, 本课题组在前期对茶条槭叶乙醇提取物石油醚部位化学成分研究的基础上, 进一步对茶条槭叶乙醇提取物醋酸乙酯和正丁醇部位的化学成分进行了研究, 中分离得到 23 个化合物, 分别鉴定为 maplexin B (1)、3"-O-galloyl-benzyl-O- α -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranoside (2)、没食子酸甲酯 (methyl gallate, 3)、没食子酸 (gallic acid, 4)、槲皮素-3-O- β -D-吡喃半乳糖苷 (quercetin-3-O- β -D-galactopyranoside, 5)、槲皮素-3-O- β -D-葡萄糖苷 (quercetin-3-O- β -D-glucopyranoside, 6)、槲皮素-3-O- β -D-来苏糖苷 (quercetin-3-O- β -D-lyxoside, 7)、槲皮素-3-O-(2"-没食子酰基)- α -L-鼠李糖苷 [quercetin-3-O-(2"-galloyl)- α -L-rhamnoside, 8]、槲皮素-3-O-(2"-O-没食子酰基)- β -D-葡萄糖苷 [quercetin-3-O-(2"-galloyl)- β -D-glucoside, 9]、槲皮

素-3-O-(6"-没食子酰基)- β -D-半乳糖苷 [quercetin-3-O-(6"-galloyl)- β -D-galactopyranoside, 10]、槲皮素-3-O- α -L-鼠李糖苷 (quercetin-3-O- α -L-rhamnoside, 11)、槲皮素-3-O-(2",6"-二-O-没食子酰基)- β -D-半乳糖苷 [quercetin-3-O-(2",6"-digalloyl)- β -D-galactopyranoside, 12]、3,6-di-O-没食子酰基-1,5-脱水葡萄糖醇 (3,6-di-O-galloyl-1,5-anhydro-D-glucitol, 13)、槲皮素-3-O-(2"-O-没食子酰基)- α -L-阿拉伯糖苷 [quercetin-3-O-(2"-galloyl)- α -L-arabinoside, 14]、山柰酚-3-O-(2"-没食子酰基)- α -L-鼠李糖苷 [kaempferol-3-O-(2"-galloyl)- α -L-rhamnoside, 15]、山柰酚-3-O-(6"-没食子酰基)- β -D-半乳糖苷 [kaempferol-3-O-(6"-galloyl)- β -D-galactopyranoside, 16]、槲皮素 (quercetin, 17)、山柰酚 (kaempferol, 18)、1-*p*-香豆酰基- β -D-葡萄糖苷 (1-*p*-coumaroyl- β -D-glucopyranoside, 19)、茶条槭素 B (ginnalin B, 20)、茶条槭素 C (ginnalin C, 21)、茶条槭素 A (ginnalin A, 22)、槲皮素-3-O-(2"-O-没食子酰基)- β -D-半乳糖苷 [quercetin-3-O-(2"-galloyl)- β -D-galactopyranoside, 23]。化合物 1、2、10、12、16、19 为首次从本植物分离得到, 化合物 2、10、12、16、19 同时为本科首次分离得到。进一步体外活性筛选结果表明化合物 8、12、14、15 具有较好的 α -葡萄糖苷酶抑制活性。本研究可为发现潜在的降糖活性成分或药食两用资源提供参考。

1 仪器与材料

Bruker AVANCE III 600 型核磁共振波谱仪 (TMS 为内标), UPLC Synapt G2 Q-TOF 高分辨率质谱仪 (美国 Waters 公司), 岛津 LC-8A 型半制备液相色谱 (包括 SPD-20A 紫外检测器, CBM 20A Communications Bus Module, 日本 ShiMADZU 公

司)。Eclipse XDB-C18 色谱柱 (250 mm×9.4 mm, 5 μm)。AL204 型梅特勒-托利多电子天平, 旋转蒸发仪 (日本东京理化)。DZF6030 型真空干燥箱 (上海精宏实验设备有限公司), IKA C-MAG HP10 型加热板 (德国), 电热恒温鼓风干燥箱 (DGG9070B 型, 上海森信实验仪器有限公司)。BioRad 550 型微孔板扫描酶标仪 (美国 BioTek 公司)。

硅胶 (200~300、300~400 目, 青岛海洋化工厂分厂), Sephadex LH-20 凝胶 (瑞典 Pharmacia 公司), Toyopearl HW-40C 凝胶 (50~10 μm, TOSOH 上海有限公司, 日本), MCI 凝胶 (CHP20P, 70~150 μm, Mitsubishi Chemical Industries Ltd.)。GF₂₅₄ 薄层色谱硅胶板 (青岛海洋化工厂分厂)。

石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇、甲醇、乙醇等均购自北京化工厂。甲醇 (色谱纯) 购自霍尼韦尔公司, 乙腈 (色谱纯) 购自 Fisher Scientific 公司。去离子水来自 Milli-Q 超纯水系统 (美国 Millipore 公司)。

对照品没食子酸甲酯 (批号 B20853, 上海源叶生物科技有限公司)、山柰酚 (批号 B21126, 上海源叶生物科技有限公司)、槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖苷 (批号 B610203, 上海玻尔化学试剂有限公司)。α-葡萄糖苷酶 (α-glucosidase, G5003-100UN, 美国 Sigma 公司), 4-硝基苯基-α-D-吡喃葡萄糖苷 (4-nitrophenyl-α-D-glucopyranoside, PNPg, N1377-1G, 美国 Sigma 公司), 阿卡波糖 (德国 Bayer 公司)。

茶条槭树叶样品采自吉林省, 经中国医学科学院药用植物研究所肖培根研究员鉴定为槭树科植物茶条槭 *A. tataricum* subsp. *ginnala* (Maximowicz) Wesmael 的干燥叶。植物标本 (2012-KJC-09) 保存于中国医学科学院药用植物研究所亲缘学中心实验室。

2 方法

2.1 提取与分离

茶条槭的干燥叶 2.4 kg, 5 倍量 80%乙醇冷浸提取 4 次, 提取液减压浓缩至无醇味, 加适量水使浸膏分散溶解, 用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇依次进行萃取, 分别得到石油醚部位 (77.6 g)、氯仿部位 (89.7 g)、醋酸乙酯部位 (189 g)、正丁醇 (309.8 g) 和水部位 (238.6 g) 以及得到沉淀 25 g。

醋酸乙酯部位经 Toyopearl HW-40c 凝胶柱色谱, 甲醇水 (10%~70%) 梯度洗脱, 得到 8 个组分 (Fr. 1~8), Fr.2 经 Toyopearl HW-40c 凝胶柱色谱, 甲醇水 (10%~70%) 梯度洗脱, 得到 3 个组

分 (Fr. 2.1~2.3)。Fr.2.2 经 MCI 凝胶柱色谱, 甲醇水 (10%~70%) 梯度洗脱, 得到 5 个组分 (Fr.2.2.1~2.2.3)。Fr. 2.2.3 经半制备液相分离 (甲醇-水 4:6, 检测波长 280 nm) 得到化合物 **1** (4.3 mg) 和 **2** (3.9 mg)。Fr. 3 经 Toyopearl HW-40c 凝胶柱色谱, 甲醇水 (10%~70%) 梯度洗脱, 得到 4 个组分 (Fr. 3.1~3.4)。Fr. 3.3 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱, 甲醇水 (10%~70%) 梯度洗脱, 得到化合物 **3** (12.8 mg)。Fr.4 经 Toyopearl HW-40c 凝胶柱色谱, 甲醇水 (10%~70%) 梯度洗脱, 得到 4 个组分 (Fr. 4.1~4.4)。Fr. 4.2 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱, 甲醇水 (10%~70%) 梯度洗脱, 得到化合物 **4** (13.7 mg)。Fr.5 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱, 甲醇水 (10%~70%) 梯度洗脱, 得到化合物 **5** (5.8 mg)。Fr.6 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱, 甲醇水 (10%~70%) 梯度洗脱, 得到 4 个组分 (Fr. 6.1~6.4) 和化合物 **6** (6.9 mg)。Fr. 6.2 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱, 甲醇水 (10%~70%) 梯度洗脱, 得到化合物 **7** (12.4 mg)、**8** (10.5 mg) 和 **9** (5.3 mg)。Fr. 6.4 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱, 甲醇水 (10%~70%) 梯度洗脱, 得到化合物 **10** (6.3 mg)。Fr. 7 经 MCI 凝胶柱色谱, 甲醇水 (10%~70%) 梯度洗脱, 得到 5 个组分 (Fr. 7.1~7.5), Fr. 7.2 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱, 甲醇水 (10%~70%) 梯度洗脱, 得到化合物 **11** (13.6 mg) 和 **12** (12.7 mg)。Fr.7.3 经 Toyopearl HW-40c 凝胶柱色谱, 甲醇水 (10%~70%) 梯度洗脱, 得到 5 个组分 (Fr.7.3.1~7.3.5), Fr.7.3.4 经半制备液相色谱 (甲醇-水 6:4, 检测波长 280 nm) 分离得到化合物 **13** (5.1 mg)、**14** (10.5 mg)、**15** (13.2 mg) 和 **16** (11.4 mg)。Fr.7.4 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱, 甲醇水 (10%~70%) 梯度洗脱, 得到化合物 **17** (4.9 mg) 和 **18** (5.5 mg)。

正丁醇部位经 Toyopearl HW-40c 凝胶柱色谱, 甲醇水 (10%~70%) 梯度洗脱, 得到 5 个组分 (Fr. 1~5)。Fr. 1 经 MCI 凝胶柱色谱, 甲醇水 (10%~70%) 梯度洗脱, 得到 4 个组分 (Fr. 1.1~1.4), Fr.1.3 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱, 甲醇水 (10%~70%) 梯度洗脱, 得到 4 个组分 (Fr. 1.3.1~1.3.3), Fr. 1.3.3 经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯 (30%~90%) 梯度洗脱得到化合物 **19** (6.3 mg)。Fr.2 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱, 甲醇水 (10%~70%) 梯度洗脱, 得到 3 个组分 (Fr. 2.1~2.3), Fr. 2.2 经半制备液相色谱 (甲醇-水 5:5, 检测波长 280 nm)

分离得到化合物 **20** (7.1 mg) 和 **21** (8.2 mg)。Fr.4 滤过后经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱, 甲醇水 (10%~70%) 梯度洗脱, 得到化合物 **22** (17.6 mg) 和 **23** (14.8 mg)。

2.2 α -葡萄糖苷酶抑制活性的测定

采用经典 α -葡萄糖苷酶活性测定方法, 对分离得到的主要化合物进行了 α -葡萄糖苷酶抑制活性的筛选, 并与阳性对照药阿卡波糖进行比较。具体操作步骤见参考文献报道^[5]。反应体系: 分别吸取 0.1 mol/L 的磷酸盐缓冲液 (pH 6.8) 40 μ L 和待测样品溶液 10 μ L, 加入 2 mmol/L 的 PNPG 和 0.1 U/mL 的 α -葡萄糖苷酶各 50 μ L, 摇匀, 在 37 $^{\circ}$ C 保温反应 20 min 后, 加入 0.2 mol/L 碳酸钠溶液 100 μ L 终止反应, 于 405 nm 下测定吸光度 (A)。随行用磷酸盐缓冲液代替酶液作空白对照, 重复 3 次, 取平均值, 根据反应产生的对硝基酚 (*p*-nitrophenol, PNP) 含量变化来计算 α -葡萄糖苷酶活性, 得到待测样品的抑制率。

$$\text{抑制率} = (A_m - A_y) / A_m$$

A_m 为酶与底物反应后的吸收度值 (扣除相应空白); A_y 为加入抑制剂后酶反应的吸收度 (扣除相应空白)。

待测化合物稀释成一系列不同质量浓度, 测得各自的抑制率, 然后以化合物的质量浓度为横坐标, 抑制率为纵坐标做图, 得到 50% 抑制率时的化合物浓度即化合物的半数抑制浓度 (median inhibition concentration, IC_{50})。

3 结果

3.1 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 315.071 5 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.99 (2H, s, H-2', 6'), 4.87 (1H, t, J = 9.0 Hz, H-4), 3.80 (1H, dd, J = 10.8, 5.0 Hz, H-1), 3.65 (3H, m, H-2, 5, 6), 3.47 (1H, m, H-3); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 61.0 (C-6), 69.5 (C-1), 68.2 (C-4), 68.1 (C-2), 79.7 (C-3), 81.5 (C-5), 108.8 (C-2', 6'), 119.2 (C-1'), 138.5 (C-4'), 145.5 (C-3', 5'), 165.4 (C-7')。以上数据与文献报道基本一致^[6], 因此鉴定化合物 **1** 为 maplexin B。

化合物 **2**: 白色粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 591.168 7 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.17 (2H, s, H-2''', 6'''), 7.09 (2H, s, H-3, 5), 4.95 (1H, dd, J = 9.6, 8.4 Hz, H-3''), 4.57 (1H, d, J = 12.6 Hz, H-7), 4.54 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1'), 4.01 (1H, d, J =

7.8 Hz, H-6'), 3.30~3.45 (4H, m, H-2'~5') 1.27 (3H, d, J = 6.0 Hz, H-6''); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 139.7 (C-1), 129.1 (C-2, 6), 128.7 (C-3, 5), 128.6 (C-4), 72.1 (C-7), 102.2 (Glc C-1'), 75.3 (Glc C-2'), 77.9 (Glc C-3'), 71.7 (Glc C-4'), 76.9 (Glc C-5'), 67.9 (Glc C-6'), 101.2 (Rha C-1''), 71.7 (Rha C-2''), 75.3 (Rha C-3''), 71.5 (Rha C-4''), 69.8 (Rha C-5''), 18.0 (Rha C-6''), 121.5 (Galloyl C-1'''), 110.4 (Galloyl C-2''', 6'''), 138.4 (Galloyl C-4'''), 146.3 (Galloyl C-3''', 5'''), 167.5 (Galloyl C-7''')。以上数据与文献报道基本一致^[7], 因此鉴定化合物 **2** 为 3''-*O*-galloyl-benzyl-*O*- α -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranoside。

化合物 **3**: 白色针晶 (乙醇)。经薄层色谱鉴别, 其 R_f 值与没食子酸甲酯对照品一致; 经高效液相色谱与对照品比对, 其保留时间及 UV 光谱均一致。因此鉴定化合物 **3** 为没食子酸甲酯。

化合物 **4**: 白色针晶 (乙醇)。ESI-MS m/z : 169.013 3 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.07 (2H, s, H-2, 6); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 170.4 (C-7), 146.4 (C-3, 5), 139.6 (C-4), 121.9 (C-1), 110.3 (C-2, 6)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 因此鉴定化合物 **4** 为没食子酸。

化合物 **5**: 黄色粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 463.089 2 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 5.36 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-1''), 6.19 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-6), 6.40 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-8), 6.80 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-5'), 7.51 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2'), 7.65 (1H, dd, J = 8.4, 2.4 Hz, H-6'), 12.63 (1H, s, 5-OH); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 60.1 (C-6''), 67.9 (C-4''), 71.2 (C-2''), 73.1 (C-3''), 75.8 (C-5''), 93.5 (C-8), 98.6 (C-6), 101.7 (C-1''), 103.9 (C-10), 115.1 (C-2'), 115.9 (C-5'), 121.1 (C-6'), 122.0 (C-1'), 133.5 (C-3), 144.8 (C-3'), 148.4 (C-4'), 156.2 (C-9), 156.3 (C-2), 161.2 (C-5), 164.1 (C-7), 177.5 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 因此鉴定化合物 **5** 为槲皮素-3-*O*- β -D-吡喃半乳糖苷。

化合物 **6**: 黄色粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 463.096 0 $[M-H]^-$ 。经薄层鉴别, 其 R_f 值与槲皮素-3-*O*- β -D-葡萄糖苷对照品一致; 经高效液相色谱和 UPLC-QTOF-ESI-MS 与对照品比对, 其保留时间、UV 光谱及精确相对分子质量均一致。因此鉴定化合物 **6** 为槲皮素-3-*O*- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **7**: 黄色粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 433.079 7 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 5.26 (1H, d, $J = 5.4$ Hz, H-1''), 6.19 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-6), 6.39 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-8), 6.84 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6'), 7.50 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-5'), 7.66 (1H, dd, $J = 8.4, 2.4$ Hz, H-2'), 12.63 (1H, s, 5-OH); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 64.2 (C-5''), 66.0 (C-4''), 70.7 (C-2''), 71.6 (C-3''), 93.4 (C-8), 98.7 (C-6), 101.4 (C-1''), 103.9 (C-10), 115.3 (C-2'), 115.7 (C-5'), 120.9 (C-6'), 122.1 (C-1'), 133.7 (C-3), 145.0 (C-3'), 148.6 (C-4'), 156.2 (C-2), 161.2 (C-9), 164.2 (C-5), 177.5 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 因此鉴定化合物 **7** 为槲皮素-3-*O*- β -D-来苏糖苷。

化合物 **8**: 黄色粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 623.068 4 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 0.93 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-6''), 5.47 (1H, dd, $J = 18.8, 1.8$ Hz, H-2''), 6.22 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-6), 6.41 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-8), 6.90 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2'), 6.96 (2H, s, H-2''', 6'''), 6.99 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 7.10 (1H, dd, $J = 8.4, 1.8$ Hz, H-6')。以上数据与文献报道基本一致^[9], 因此鉴定化合物 **8** 为槲皮素-3-*O*-(2''-没食子酰基)- α -L-鼠李糖苷。

化合物 **9**: 黄色粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 639.097 2 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 3.44 (1H, dd, $J = 9.0, 8.4$ Hz, H-4''), 3.60 (1H, dd, $J = 12.0, 5.4$ Hz, H-6''), 3.65 (1H, t, $J = 9.0$ Hz, H-3''), 3.78 (1H, dd, $J = 12.0, 2.4$ Hz, H-6''), 5.13 (1H, dd, $J = 9.6, 7.8$ Hz, H-2''), 5.74 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-1''), 6.16 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-6), 6.33 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-8), 6.81 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 7.13 (2H, s, H-2''', 6'''), 7.53 (1H, dd, $J = 8.4, 2.4$ Hz, H-6'), 7.56 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2'); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 62.5 (C-6''), 71.6 (C-4''), 76.0 (C-2''), 76.4 (C-3''), 78.7 (C-5''), 94.5 (C-8), 99.7 (C-6), 100.5 (C-1''), 105.9 (C-10), 110.6 (C-2''', 6'''), 116.1 (C-5'), 117.1 (C-2'), 121.5 (C-1'''), 123.2 (C-6'), 123.4 (C-1'), 134.9 (C-3), 139.9 (C-4'''), 146.0 (C-3'), 146.3 (C-3''', 5'''), 149.7 (C-4'), 158.2 (C-2), 158.3 (C-9), 163.1 (C-5), 165.7 (C-7), 167.8 (C-7'''), 179.1 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 因此鉴定化合物 **9** 为槲皮素-3-*O*-(2''-*O*-没食子酰基)- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **10**: 黄色粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 617.096 8 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6)

δ : 7.58 (1H, dd, $J = 8.4, 2.4$ Hz, H-6'), 7.51 (1H, d, $J = 3.6$ Hz, H-2'), 7.02 (2H, s, H-2''', 6'''), 6.82 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.34 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-8), 6.14 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-6), 5.77 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-1''); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 60.8 (C-6''), 70.2 (C-4''), 74.2 (C-2''), 74.3 (C-5''), 77.8 (C-3''), 93.6 (C-8), 98.2 (C-6), 98.8 (C-1''), 103.7 (C-10), 108.9 (C-2''', 6'''), 115.2 (C-2'), 115.6 (C-5'), 119.6 (C-1'''), 120.9 (C-1'), 121.9 (C-6'), 132.6 (C-3), 138.4 (C-4'''), 144.9 (C-3'), 145.5 (C-3''', 5'''), 148.7 (C-4'), 156.1 (C-2), 156.3 (C-9), 161.2 (C-5), 164.9 (C-7), 165.1 (C-7'''), 176.9 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 因此鉴定化合物 **10** 为槲皮素-3-*O*-(6''-没食子酰基)- β -D-半乳糖苷。

化合物 **11**: 黄色粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 447.092 7 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 0.81 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-6''), 5.24 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-1''), 6.19 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-6), 6.37 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-8), 6.86 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 7.24 (1H, dd, $J = 8.4, 1.8$ Hz, H-6'), 7.29 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2'), 12.63 (1H, s, 5-OH); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 17.5 (C-6''), 70.4 (C-5''), 70.6 (C-2''), 71.2 (C-4''), 93.7 (C-8), 98.8 (C-6), 101.8 (C-1''), 104.0 (C-10), 115.5 (C-2'), 115.6 (C-5'), 120.7 (C-6'), 121.1 (C-1'), 134.2 (C-3), 145.2 (C-3'), 148.5 (C-4'), 156.5 (C-2), 157.3 (C-9), 161.3 (C-5), 164.5 (C-7), 177.7 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 因此鉴定化合物 **11** 为槲皮素-3-*O*- α -L-鼠李糖苷。

化合物 **12**: 黄色粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 769.124 9 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 3.86 (1H, dd, $J = 10.2, 3.6$ Hz, H-3''), 3.91 (1H, t, $J = 6.6$ Hz, H-5''), 3.95 (1H, t, $J = 3.0$ Hz, H-4''), 4.26 (1H, dd, $J = 11.4, 6.0$ Hz, H-6''), 4.44 (1H, dd, $J = 11.4, 7.2$ Hz, H-6''), 5.46 (1H, dd, $J = 9.6, 7.8$ Hz, H-2''), 5.62 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-1''), 6.12 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-6), 6.27 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-8), 6.76 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.92 (2H, s, H-2''', 6'''), 7.15 (2H, s, H-2''', 6'''), 7.45 (1H, dd, $J = 8.4, 2.4$ Hz, H-6'), 7.60 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2'); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 63.6 (C-6''), 70.4 (C-4''), 73.3 (C-3''), 74.3 (C-2''), 74.6 (C-5''), 94.7 (C-8), 99.8 (C-6), 101.2 (C-1''), 105.6 (C-10), 110.0 (C-2''', 6'''), 110.6 (C-2''', 6'''), 116.2 (C-5'), 117.2 (C-2'), 121.1 (C-1'''), 121.6

(C-1'''), 123.0 (C-1'), 123.2 (C-6'), 134.8 (C-3), 139.8 (C-4'''), 139.9 (C-4'''), 145.9 (C-3'), 146.3 (C-3''', 5'''), 146.3 (C-3''', 5'''), 149.7 (C-4'), 158.2 (C-2), 158.2 (C-9), 162.9 (C-5), 165.8 (C-7), 168.0 (C=O), 168.1 (C=O), 179.1 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 因此鉴定化合物 **12** 为槲皮素-3-*O*-(2'',6''-二-*O*-没食子酰基)- β -D-半乳糖苷。

化合物 **13**: 白色粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 467.082 3 [M-H]⁻。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 3.34 (1H, t, J = 10.8 Hz, H-1ax), 3.57 (1H, m, H-5), 3.63 (1H, t, J = 9.0 Hz, H-4), 3.75 (1H, m, H-2), 3.99 (1H, dd, J = 11.4, 5.4 Hz, H-1eq), 4.37 (1H, dd, J = 12.0, 5.4 Hz, H-6b), 4.54 (1H, dd, J = 12.0, 2.4 Hz, H-6a), 5.08 (1H, t, J = 9.0 Hz, H-3), 7.08 (2H, s, H-2', 6'), 7.14 (2H, s, H-2'', 6''); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 63.5 (C-6), 68.4 (C-2), 68.7 (C-4), 69.7 (C-1), 78.8 (C-5), 79.6 (C-3), 108.8 (C-2', 6'), 109.0 (C-2'', 6''), 120.0 (C-1'), 120.4 (C-1''), 138.3 (C-4'), 138.5 (C-4''), 145.0 (C-3', 5'), 145.1 (C-3'', 5''), 166.9 (C-7'), 167.1 (C-7'')。以上数据与文献报道基本一致^[6], 因此鉴定化合物 **13** 为 3,6-二-*O*-没食子酰基-1,5 脱水葡萄糖醇。

化合物 **14**: 黄色粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 587.104 3 [M+H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 3.70~3.78 (3H, m, H-4''~6''), 5.34 (1H, dd, J = 7.8, 2.4 Hz, H-2''), 5.60 (1H, d, J = 6.0 Hz, H-1''), 6.20 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-6), 6.41 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-8), 6.86 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 7.04 (2H, s, H-2''', 6'''), 7.50 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-2'), 7.71 (1H, dd, J = 8.4, 2.4 Hz, H-6'), 12.56 (1H, s, 5-OH); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 65.7 (C-5''), 67.5 (C-4''), 70.3 (C-3''), 72.7 (C-2''), 94.0 (C-8), 99.1 (C-6), 99.2 (C-1''), 104.3 (C-10), 109.3 (C-2'', 6''), 115.8 (C-2'), 116.0 (C-5'), 119.9 (C-1'''), 121.2 (C-1'), 122.8 (C-6'), 133.4 (C-3), 138.9 (C-4'''), 145.5 (C-3'''), 145.9 (C-5'''), 149.2 (C-4'), 156.7 (C-2), 156.7 (C-9), 161.6 (C-5), 164.6 (C-7'''), 165.5 (C-7), 177.6 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 因此鉴定化合物 **14** 为槲皮素-3-*O*-(2''-*O*-没食子酰基)- α -L-阿拉伯糖苷。

化合物 **15**: 黄色粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 583.108 9 [M-H]⁻。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 0.93 (3H, d, J = 6.0 Hz, H-6''), 3.75 (2H, d, J = 6.0 Hz, H-3''), 5.47 (1H, t, J = 2.4 Hz, H-2''), 5.50 (1H, s,

H-1''), 6.22 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-6), 6.44 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-8), 6.94 (2H, d, J = 6.0 Hz, H-3', 5'), 6.96 (2H, s, H-2''', 6'''), 7.81 (2H, d, J = 1.8 Hz, H-2', 6'); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 18.0 (C-6''), 69.1 (C-3''), 71.2 (C-5''), 72.1 (C-4''), 72.2 (C-2''), 94.3 (C-8), 99.0 (C-6), 99.3 (C-1''), 104.5 (C-10), 109.3 (C-2'''), 109.3 (C-6'''), 116.0 (C-3'), 116.0 (C-5'), 119.7 (C-1'''), 120.8 (C-1'), 131.0 (C-2'), 131.0 (C-6'), 134.0 (C-3), 139.1 (C-4'''), 145.9 (C-3'''), 145.9 (C-5'''), 157.0 (C-2), 157.7 (C-9), 160.6 (C-4'), 161.7 (C-5), 164.8 (C-7), 165.4 (C-7'''), 177.9 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 因此鉴定化合物 **15** 为山柰酚-3-*O*-(2''-没食子酰基)- α -L-鼠李糖苷。

化合物 **16**: 黄色粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 599.087 9 [M-H]⁻。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 5.32 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-1''), 6.17 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-6), 6.40 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-8), 6.87 (2H, d, J = 4.2 Hz, H-3', 5'), 7.05 (2H, s, H-2''', 6'''), 8.04 (2H, d, J = 9.0 Hz, H-2', 6'); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 62.3 (C-6''), 68.4 (C-4''), 71.1 (C-2''), 72.7 (C-5''), 72.8 (C-3''), 94.2 (C-8), 99.1 (C-6), 99.4 (C-1''), 104.3 (C-10), 109.0 (C-2'''), 109.4 (C-6'''), 115.6 (C-3', 5'), 119.5 (C-1'''), 121.1 (C-1'), 131.4 (C-2', 6'), 133.0 (C-3), 139.0 (C-4'''), 145.9 (C-3'''), 146.0 (C-5'''), 156.7 (C-2), 156.9 (C-9), 160.5 (C-4'), 161.6 (C-5), 164.6 (C-7), 165.9 (C-7'''), 177.5 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 因此鉴定化合物 **16** 为山柰酚-3-*O*-(6''-没食子酰基)- β -D-半乳糖苷。

化合物 **17**: 黄色粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 447.093 1 [M-H]⁻。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.17 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-6), 6.39 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-8), 6.86 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 7.52 (1H, dd, J = 8.4, 2.4 Hz, H-6'), 7.66 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-2'), 9.28~9.56 (3H, s, 3', 3', 4'-OH), 12.48 (1H, s, 5-OH); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 93.3 (C-8), 98.2 (C-6), 103.0 (C-10), 115.0 (C-2'), 115.6 (C-5'), 119.9 (C-6'), 121.9 (C-1'), 135.7 (C-3), 145.3 (C-3'), 146.8 (C-2), 147.7 (C-4'), 156.1 (C-9), 160.7 (C-5), 163.9 (C-7), 175.8 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致^[12, 17], 因此鉴定化合物 **17** 为槲皮素。

化合物 **18**: 黄色粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 285.059 8 [M-H]⁻。经薄层色谱鉴别, 其 R_f 值与山柰酚对照品一致; 经高效液相色谱和 UPLC-QTOF-

ESI-MS 与对照品比对, 其保留时间、UV 光谱及精确相对分子质量均基本一致。因此鉴定化合物 **18** 为山柰酚。

化合物 **19**: 无色晶体 (甲醇)。ESI-MS m/z : 327.109 4 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 5.46 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-1'), 6.40 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-8), 6.81 (2H, d, $J = 6.0$ Hz, H-3, 5), 7.58 (2H, d, $J = 12.0$ Hz, H-2, 6), 7.64 (1H, d, $J = 18.0$ Hz, H-7); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 165.4 (C-9), 160.1 (C-4), 146.1 (C-7), 130.6 (C-2, 6), 125.0 (C-1), 115.9 (C-3, 5), 113.6 (C-8), 94.3 (C-1'), 77.8 (C-3'), 76.5 (C-5'), 72.5 (C-2'), 69.5 (C-4'), 60.6 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[18], 因此鉴定化合物 **19** 为 1-*p*-香豆酰基- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **20**: 白色粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 315.071 3 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.94 (2H, s, H-2', 6'), 4.41 (1H, dd, $J = 11.4, 2.4$ Hz, H-6a), 4.13 (1H, dd, $J = 12.0, 6.0$ Hz, H-6b), 3.73 (1H, dd, $J = 10.8, 4.8$ Hz, H-1eq), 3.26~3.32 (1H, m, H-4, 5), 3.11~3.16 (1H, m, H-2, 3), 3.03 (1H, t, $J = 10.8$ Hz, H-1ax); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 64.0 (C-6), 69.6 (C-1), 69.7 (C-4), 70.2 (C-2), 78.2 (C-3), 78.4 (C-5), 108.6 (C-2', 6'), 119.4 (C-1'), 138.5 (C-4'), 145.5 (C-3', 5'), 165.8 (C-7')。以上数据与文献报道基本一致^[19], 因此鉴定化合物 **20** 为茶条槭素 B。

化合物 **21**: 白色粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 315.071 5 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.96 (2H, s, H-2', 6'), 4.65 (1H, m, H-2), 3.88 (1H, dd, $J = 10.8, 5.4$ Hz, H-1eq), 3.67 (1H, dd, $J = 12.0, 1.8$ Hz, H-6a), 3.41~3.47 (1H, m, H-3), 3.09~3.17 (1H, m, H-5); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 61.2 (C-6), 66.0 (C-1), 70.5 (C-4), 71.9 (C-2), 75.1 (C-3), 81.7 (C-5), 108.8 (C-2', 6'), 119.2 (C-1'), 138.5 (C-4'), 145.5 (C-3', 5'), 165.4 (C-7')。以上数据与文献报道基本一致^[19], 因此鉴定化合物 **21** 为茶条槭素 C。

化合物 **22**: 白色粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 467.082 7 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 3.35 (1H, t, $J = 10.8$ Hz, H-1ax), 3.51 (1H, overlapped, H-4), 3.52 (1H, overlapped, H-5), 3.70 (1H, t, $J = 9.0$ Hz, H-3), 4.09 (1H, dd, $J = 5.4, 10.8$ Hz, H-1eq), 4.37 (1H, dd, $J = 4.8, 12.0$ Hz, H-6b), 4.54 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-6a), 4.89 (1H, dt, $J = 5.4, 10.0$ Hz, H-2), 7.08 (2H, s, H-2', 6'), 7.09 (2H, s, H-2'',

6''); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 65.1 (C-6), 68.2 (C-2), 72.1 (C-4), 73.4 (C-1), 77.2 (C-5), 80.4 (C-3), 110.4 (C-2', 6'), 110.5 (C-2'', 6''), 121.4 (C-1'), 121.6 (C-1''), 140.1 (C-4'), 140.2 (C-4''), 146.7 (C-3', 5'), 146.7 (C-3'', 5''), 168.0 (C-7'), 168.6 (C-7'')。以上数据与文献报道基本一致^[20], 因此鉴定化合物 **22** 为茶条槭素 A。

化合物 **23**: 黄色粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 615.098 6 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.65 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'), 7.49 (1H, dd, $J = 8.4, 2.4$ Hz, H-6'), 7.14 (2H, s, H-2, 6), 6.78 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.32 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-8), 6.16 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-6), 5.69 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1''), 5.44 (1H, dd, $J = 9.6, 7.8$ Hz, H-2''), 3.93 (1H, d, $J = 3.0$ Hz, H-4''), 3.82 (1H, dd, $J = 9.6, 3.2$ Hz, H-3''), 3.69 (2H, dd, $J = 6.0, 12.0$ Hz, H-6''), 3.59 (1H, d, $J = 6.6$ Hz, H-5''); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 62.0 (C-6''), 70.5 (C-4''), 73.4 (C-3''), 74.5 (C-2''), 77.4 (C-5''), 94.5 (C-8), 99.7 (C-6), 101.2 (C-1''), 105.8 (C-10), 110.6 (galloyl C-2, 6), 116.2 (C-5'), 117.2 (C-2'), 121.6 (galloyl C-1), 123.0 (C-6'), 123.1 (C-1'), 135.0 (C-3), 139.8 (galloyl C-4), 145.9 (C-3'), 146.3 (galloyl C-3, 5), 149.7 (C-4'), 158.0 (C-2), 158.2 (C-9), 163.1 (C-5), 165.6 (C-7), 168.1 (galloyl, C=O), 179.1 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 因此鉴定化合物 **23** 为槲皮素-3-*O*-(2''-*O*-没食子酰基)- β -D-半乳糖苷。

3.2 α -葡萄糖苷酶抑制活性

对茶条槭叶中分离得到的量较大成分进行了 α -葡萄糖苷酶抑制活性初步筛选。测定结果 (表 1)

表 1 茶条槭叶主要成分对 α -葡萄糖苷酶活性的抑制作用
Table 1 Anti- α -glucosidase activities of several compounds from leaves of *Acer tataricum* subsp. *ginnala*

化合物	IC ₅₀ /(mg·mL ⁻¹)
7	1.94±0.13
8	0.34±0.03
11	2.07±0.26
12	0.05±0.01
14	0.18±0.08
15	0.39±0.22
16	0.02±0.003
22	5.25±0.68
23	2.32±0.03
阿卡波糖	1.38±0.05

表明,从茶条槭叶中分离得到的部分化合物具有较好的 α -葡萄糖苷酶抑制活性。其中,化合物 **12** 和 **16** 的 IC_{50} 分别为 0.05、0.02 mg/mL,显著低于阳性对照阿卡波糖。化合物 **11** 的 α -葡萄糖苷酶抑制活性低于阳性对照,这与文献报道一致;但化合物 **8** 和 **22** 的 α -葡萄糖苷酶抑制活性测定结果与文献报道不一致^[19],这可能与测试方法的具体参数不同有关。初步的构效关系分析显示,在黄烷 3-醇类化合物中,含没食子酰基取代基的化合物(**8**、**12**、**14**~**16**、**23**)与不含该基取代基的化合物(**7**、**11**)相比,具有相对较强的 α -葡萄糖苷酶抑制活性,其中含 6"-没食子酰基取代的化合物(**12**、**16**) α -葡萄糖苷酶抑制活性最强,提示没食子酰基取代及其连接位置可能对黄烷 3-醇类化合物的 α -葡萄糖苷酶抑制活性具有一定的影响,但仍需进一步研究。

4 讨论

综上所述,茶条槭叶醋酸乙酯和正丁醇部位分离得到的化合物主要为多酚类成分,其中以没食子酰基取代的黄酮醇类为主要类型,还含有部分以远志醇为母核的没食子酸鞣质类特征成分,这与石油醚部位以三萜和甾醇为主要类型成分不同^[22]。此外,体外活性测试表明部分黄酮醇类化合物具有较好的 α -葡萄糖苷酶抑制活性。茶条槭叶在我国资源丰富,且具有悠久的药食两用历史,当前的化学成分和药理活性研究初步表明,茶条槭叶在防治糖尿病和肿瘤预防等方面具有很好的潜力^[3-4],有待进一步的挖掘并深入开发利用,使之真正转化成为保障我国人民健康的上市产品

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] Xu T Z, Chen Y S, Piet C de Jong, *et al.* *Flora of China-Aceraceae (vol. II)* [M]. Beijing: Science Press and St. Louis: Missouri Botanical Garden Press, 2008: 518-553.
- [2] 徐廷志. 我国槭属植物资源评价 [J]. 资源开发与保护, 1988, 4(4): 51-54.
- [3] Bi W, Gao Y, Shen J, *et al.* Traditional uses, phytochemistry, and pharmacology of the genus *Acer* (maple): A review [J]. *J Ethnopharmacol*, 2016, 189: 31-60.
- [4] 何春年, 彭勇, 肖伟, 等. 苦津茶的研究进展及应用历史 [J]. 中国现代中药, 2012, 14(12): 68-72.
- [5] 申洁, 李珮, 毕武, 等. 苹果属植物叶中 α -葡萄糖苷酶抑制剂的初步研究 [J]. 中国现代中药, 2017, 19(4): 533-538.
- [6] 万春鹏. 加拿大红枫和美国蓝莓花化学成分及生物活性研究 [D]. 南昌: 南昌大学, 2012.
- [7] Feng W S, Gao L, Zheng X K, *et al.* A new aryl glycoside from *Euphorbia helioscopia* L [J]. *Chin Chem Lett*, 2009, 20(2): 181-183.
- [8] 田童, 王峥涛, 杨颖博. 块根糙苏化学成分及降糖活性研究 [J]. 中草药, 2020, 51(12): 3131-3138.
- [9] 李瑞丽, 张洁, 陈祥涛, 等. 茶条槭叶乙酸乙酯部位化学成分研究 [J]. 吉林农业大学学报, 2013, 35(6): 684-687.
- [10] Ochir S, Yuki T, Kanazawa T, *et al.* Two galloylated flavonoids as antioxidants in *Rosa gallica* petals [J]. *Chem Nat Compd*, 2013, 49(5): 940-942.
- [11] 尚小雅, 李帅, 王素娟, 等. 红绒毛羊蹄甲中的黄酮类成分 [J]. 中草药, 2009, 40(2): 196-199.
- [12] 谢朋飞, 邹录惠, 邱莉, 等. 华山矾地上部分的化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(20): 2895-2899.
- [13] Kim H J, Woo E R, Shin C G, *et al.* A new flavonol glycoside gallate ester from *Acer okamotoanum* and its inhibitory activity against human immunodeficiency virus-1 (HIV-1) integrase [J]. *J Nat Prod*, 1998, 61(1): 145-148.
- [14] Iwagawa T, Kawasaki J I, Hase T, *et al.* An acylated flavonol glycoside from *Lasiobema Japonica* [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(3): 1013-1014.
- [15] Estrada O, Hasegawa M, Gonzalez-Mujica F, *et al.* Evaluation of flavonoids from *Bauhinia megalandra* leaves as inhibitors of glucose-6-phosphatase system [J]. *Phytother Res*, 2005, 19(10): 859-863.
- [16] 陈冈, 万凯化, 付辉政, 等. 番石榴叶正丁醇部位化学成分研究 [J]. 中药材, 2015, 38(3): 521-523.
- [17] 麦世瑛, 王怡然, 李永辉, 等. 胆木化学成分对 HUVEC 细胞活性氧和通透性的影响 [J]. 世界中医药, 2020, 15(1): 47-50.
- [18] Jeon S H, Chun W, Choi Y J, *et al.* Cytotoxic constituents from the bark of *Salix hulteni* [J]. *Arch Pharm Res*, 2008, 31(8): 978-982.
- [19] 万春鹏, 周寿然. 红槭树枝条酚类成分及其抗氧化和抑制 α -葡萄糖苷酶活性研究 [J]. 中草药, 2013, 44(11): 1391-1396.
- [20] Hatano T, Hattori S, Ikeda Y, *et al.* Tannins of aceraceous plants. Part II. Gallotannins having a 1, 5-anhydro-D-glucitol core and some ellagitannins from *Acer* species [J]. *Chem Pharm Bull*, 1990, 38(7): 1902-1905.
- [21] 周应军, 李波, 梁建宁, 等. 槲树叶中的 5 种酚性成分 [J]. 有机化学, 2005, 25(1): 109-112.
- [22] 毕武, 何春年, 彭勇, 等. 茶条槭叶石油醚部位化学成分研究 [J]. 中国现代中药, 2015, 17(6): 544-547.

[责任编辑 王文倩]