

贵州锥叶的化学成分及其酪氨酸酶抑制活性研究

刘纪明^{1,2}, 王亚凤², 何瑞杰², 阳丙媛², 李桂勤², 庞 闹², 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

摘 要: 目的 对贵州锥 *Castanopsis kweichowensis* 叶的化学成分进行研究, 并探究其对酪氨酸酶活性的影响。方法 采用 Sephadex LH-20、Chromatorex C₁₈、Diaion HP20SS、MCI gel CHP 20P 等柱色谱分离技术对贵州锥叶提取物进行分离纯化, 根据 NMR、UV、MS 以及 IR 等波谱技术对化合物进行结构鉴定。采用酪氨酸酶多巴速率氧化法测定化合物对酪氨酸酶的抑制作用。结果 从贵州锥叶 80% 甲醇提取物中共分离得到 18 个化合物, 分别鉴定为 (4*S*)- α -松油醇-7-*O*- β -D-(6'-*O*-没食子酰基)葡萄糖苷 (1)、没食子酸 (2)、没食子酸甲酯 (3)、2,5-二羟基苯甲酸 (4)、原儿茶酸 (5)、鞣花酸 (6)、4-*O*- α -L-鼠李糖基-鞣花酸 (7)、6-*O*-没食子酰基葡萄糖苷 (8)、6-*O*-没食子酰基熊果苷 (9)、4-羟基-2-甲氧基苯酚-1-*O*- β -D-(6'-*O*-没食子酰基)葡萄糖苷 (10)、绿原酸 (11)、芦丁 (12)、macropteranthol (13)、28- β -D-glucopyranosyl-2 α ,3 β ,19 α -23-trihydroxyolean-12-ene-24,28-dioic acid (14)、(7*S*,8*R*,7'*R*,8'*S*)-icariol A₂-9-*O*- β -xylopyranoside (15)、(+)-isolariciresinol-3 α -*O*- β -D-glucopyranoside (16)、transthorine (17)、蔗糖 (18)。化合物 2 对酪氨酸酶抑制活性的半数抑制浓度 (median inhibition concentration, IC₅₀) 值为 (6.05 $\pm$ 0.27) mmol/L。结论 所有化合物均为首次从贵州锥中分离得到, 其中化合物 1 为新化合物, 命名为贵州锥苷 A。化合物 2 具有较好的酪氨酸酶抑制活性。

关键词: 贵州锥; 酪氨酸酶; 贵州锥苷 A; 没食子酸; 鞣花酸; 4-*O*- α -L-鼠李糖基-鞣花酸

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2024)16-5398-09

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2024.16.003

Chemical constituents from leaves of *Castanopsis kweichowensis* and its tyrosinase inhibitory activities

LIU Jiming^{1,2}, WANG Yafeng², HE Ruijie², YANG Bingyuan², LI Guiqin², PANG Nao², HUANG Yonglin²

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, Chinese Academy of Sciences, Guilin 541006, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents from the leaves of *Castanopsis kweichowensis* and its tyrosinase activities. **Methods** The extract of leaves of *C. kweichowensis* was isolated and purified by column chromatographic separation techniques such as sephadex LH-20, Chromatorex C₁₈, Diaion HP20SS, MCI gel CHP 20P. The structures of the compounds were identified by spectroscopic techniques such as NMR, UV, MS, and IR. The inhibitory effect of the compounds on tyrosinase was determined by tyrosinase dopa rate oxidation method. **Results** Eighteen compounds were isolated and identified as (4*S*)-terpineol-7-*O*- β -D-(6'-*O*-galloyl) glucopyranoside (1), gallic acid (2), gallic acid methyl ester (3), 2,5-dihydroxybenzoic acid (4), protocatechuic acid (5), ellagic acid (6), 4-*O*- α -L-rhamnopyranosyl-ellagic acid (7), 6-*O*-gallic acid-glucoside (8), 6-*O*-galloylarbutin (9), 4-hydroxy-2-methoxyphenol-1-*O*- β -D-(6'-*O*-galloyl) glucopyranoside (10), chlorogenic acid (11), rutin (12), macropteranthol (13), 28- β -D-glucopyranosyl-2 α ,3 β ,19 α -23-trihydroxyolean-12-ene-24,28-dioic acid (14), (7*S*,8*R*,7'*R*,8'*S*)-icariol A₂-9-*O*- β -xylopyranoside (15), (+)-isolariciresinol-3 α -*O*- β -D-glucopyranoside (16), transthorine (17), sucrose (18). Compound 2 possessed better tyrosinase inhibitory activity with IC₅₀ of (6.05 $\pm$ 0.27) mmol/L. **Conclusion** All the compounds are isolated from the leaves

收稿日期: 2024-02-12

基金项目: 国家自然科学基金项目 (82060764); 国家自然科学基金项目 (32060108); 桂林市创新平台与人才计划 (20210102-3); 广西重点研发计划 (桂科 AB22035019)

作者简介: 刘纪明 (1999—), 男, 硕士研究生, 研究方向为药物研发与转化。E-mail: 1903402581@qq.com

*通信作者: 黄永林 (1974—), 男, 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

of *C. kweichowensis* for the first time, among which compound **1** is a new phenol glucoside named kweichowensin A. Compound **2** shows better tyrosinase inhibitory activity.

Key words: *Castanopsis kweichowensis* Hu; tyrosinase; kweichowensin A; gallic acid; ellagic acid; 4-*O*- α -*L*-rhamnopyranosyl-ellagic acid

贵州锥 *Castanopsis kweichowensis* Hu 为壳斗科 (Fagaceae) 锥属 *Castanopsis* Spach 植物, 叶硬纸质, 狭长圆形或倒披针状长圆形, 长 16~30 cm, 宽 5~9 cm。主要分布于广西西北部 (大苗山) 及贵州南部, 生于海拔 400~800 m 石灰岩山地山谷较湿润地方^[1]。在民间锥属植物常用于治疗气血不通、消瘦以及肾虚等疾病, 现代药理研究发现, 锥属植物具有降血糖、调血脂、抗氧化、抗菌、抗炎、抗肿瘤以及抗疟疾等药理作用^[2-8]。锥属植物的化学成分研究表明, 锥属植物含有丰富的多酚类成分, 主要包括没食子酰基类、鞣质类、三萜类、黄酮类等^[9], 而贵州锥叶的化学成分及生物活性的研究还未见相关报道。多酚类化合物可以通过氢键和静电相互作用与酪氨酸酶结合, 进而改变酪氨酸酶的空间结构, 从而抑制酪氨酸酶的活性。酪氨酸酶是黑色素合成的主要限速酶, 黑色素的过度累积会导致色斑、皮肤老化、过敏反应甚至增加罹患皮肤癌风险, 抑制酪氨酸酶的活性可以降低黑色素的合成, 从而达到祛斑、美白肌肤的效果^[10-12]。为了丰富锥属植物的化学成分, 探究其酪氨酸酶抑制活性, 本实验对新鲜贵州锥叶的 80% 甲醇提取物进行化学成分研究, 从中分离鉴定了 18 个化合物, 分别为 (4*S*)- α -松油醇-7-*O*- β -*D*-(6'-*O*-没食子酰基) 葡萄糖苷 [(4*S*)- α -terpineol-7-*O*- β -*D*-(6'-*O*-galloyl) glucopyranoside, **1**]、没食子酸 (gallic acid, **2**)、没食子酸甲酯 (gallic acid methyl ester, **3**)、2,5-二羟基苯甲酸 (2,5-dihydroxybenzoic acid, **4**)、原儿茶酸 (protocatechuic acid, **5**)、鞣花酸 (ellagic acid, **6**)、4-*O*- α -*L*-鼠李糖基-鞣花酸 (4-*O*- α -*L*-rhamnopyranosyl-ellagic acid, **7**)、6-*O*-没食子酸-葡萄糖苷 (6-*O*-gallic acid-glucoside, **8**)、6-*O*-没食子酰基熊果苷 (6-*O*-galloyl arbutin, **9**)、4-羟基-2-甲氧基苯酚-1-*O*- β -*D*-(6'-*O*-galloyl) glucopyranoside, **10**]、绿原酸 (chlorogenic acid, **11**)、芦丁 (rutin, **12**)、macropteranthol (**13**)、28- β -*D*-glucopyranosyl-2 α ,3 β ,19 α -23-trihydroxyolean-12-ene-24,28-dioic acid (**14**)、(7*S*,8*R*,7'*R*,8'*S*)-icariol A₂-9-*O*- β -xylopyranoside (**15**)、(+)-isolariciresinol-

3 α -*O*- β -*D*-glucopyranoside (**16**)、transthorine (**17**)、蔗糖 (sucrose, **18**)。所有化合物均首次从贵州锥中分离得到, 其中化合物 **1** 为新化合物, 命名为贵州锥苷 A。对分离得到的单体化合物进行了酪氨酸酶抑制活性研究, 发现化合物 **2** 具有较好的酪氨酸酶抑制活性, 半数抑制浓度 (median inhibition concentration, IC₅₀) 值为 (6.05 $\pm$ 0.27) mmol/L。

1 仪器与材料

Brucker Avance 500 MHz 超导核磁共振波谱仪 (Bruker 公司, 德国); Spectrum Two 傅里叶变换红外光谱仪 (Perkin Elmer 公司, 美国); BPZ-6063 真空干燥箱 (上海一恒科学仪器有限公司); LCMS-IT-TOF 液质联用色谱仪、HPLC 高效液相色谱仪 (岛津公司, 日本); J-1500 型圆二色光谱仪 (JASCO 公司, 美国); SP-MAX3500FL 多功能酶标仪 (上海闪谱生物科技有限公司); P-2000 型旋光仪 (JASCO 公司, 日本); 2600i 型双光束紫外分光光度计 (岛津公司, 日本); EYELAN-1300 型旋转蒸发仪 (东京理化公司, 日本); Chromatorex C₁₈ (Fuji Silysia Chemical 公司, 日本); Toyopearl Butyl-650C (50~150 μ m; TOSOH 公司, 日本); Diaion HP20SS (75~150 μ m; Mitsubishi Chemical, Tokyo 公司, 日本); MCI gel CHP 20P (75~150 μ m; Mitsubishi Chemical 公司, 日本); Sephadex LH-20 凝胶 (25~100 μ m; GE Healthcare Bio-Science AB 公司, 瑞士); Toyopearl HW-40F (TOSOH 公司, 日本); GF₂₅₄ 薄层色谱硅胶 (0.2 mm; Merck KGaA 公司, 德国); 色谱级的甲醇、乙腈 (Spectrum 公司, 美国); 曲酸 (批号 H3109Z73868, 上海源叶生物科技有限公司); 左旋多巴 (*L*-DOPA, 批号 J20A10S95239, 上海源叶生物科技有限公司); 酪氨酸酶 (批号 C16025644, 上海麦克林生化科技有限公司); 磷酸盐缓冲液 (PBS, 北京索莱宝科技有限公司)。本实验所用石油醚、丙酮、甲醇等试剂均为分析纯。

贵州锥叶于 2022 年 12 月采自广西壮族自治区柳州市融水苗族自治县, 经广西壮族自治区中国科学院广西植物研究所丁涛副研究员鉴定为壳斗科锥属植物贵州锥 *C. kweichowensis* Hu 的叶, 凭证标本 (20221224) 存放于广西植物功能物质研究与资源持

续利用重点实验室。

2 方法

2.1 提取与分离

取新鲜贵州锥叶 4.1 kg, 用 80% 甲醇-水溶液 (40 L) 室温浸提 3 次 (每次 7 d), 滤过, 合并提取液, 减压浓缩得到水溶液。水溶液经石油醚脱脂, 脱脂后的水溶液减压浓缩得到浸膏 353.1 g。浸膏加水溶解后经 Sephadex LH-20 (10.0 cm×45.0 cm) 柱色谱分离, 以甲醇-水 (0→100%, 每 20% 为 1 梯度, 每梯度 2 L) 和 50% 丙酮-水溶液 (1.8 L) 梯度洗脱, 得到 8 个流分 (Fr. 1~8)。Fr. 1 (6.1 g) 经 Diaion HP20SS、Chromatorex C₁₈ 柱色谱, 以甲醇-水 (0→100%) 梯度洗脱, 分离纯化得到化合物 **18** (6.1 mg)。Fr. 3 (54.3 g) 经 Diaion HP20SS (6.0 cm×30.0 cm) 柱色谱分离, 以甲醇-水 (0→100%) 梯度洗脱, 分离得到 13 个流分 (Fr. 3.1~3.13)。Fr. 3.3 (3.3 g) 先后经 Sephadex LH-20、Chromatorex C₁₈ 柱色谱, 以甲醇-水 (0→100%) 梯度洗脱, 分离纯化得到化合物 **11** (5.2 mg)。Fr. 3.4 (5.5 g) 先后经 Sephadex LH-20、MCI gel CHP 20P 柱色谱, 以甲醇-水 (0→100%) 梯度洗脱, 分离纯化得到化合物 **8** (37.5 mg)、**17** (4.1 mg)。Fr. 3.7 (4.6 g) 先后经 Sephadex LH-20、Diaion HP20SS、Chromatorex C₁₈ 柱色谱, 以甲醇-水 (0→100%) 梯度洗脱, 分离纯化得到化合物 **6** (14.3 mg)、**7** (105.1 mg)、**13** (12.3 mg)。Fr. 3.8 (4.6 g) 先后经 Sephadex LH-20、MCI gel CHP 20P、Chromatorex C₁₈ 柱色谱, 以甲醇-水 (0→100%) 梯度洗脱, 分离纯化得到化合物 **1** (4.1 mg)、**15** (26.4 mg)、**16** (31.0 mg)。Fr. 3.9 (4.6 g) 先后经 Sephadex LH-20、MCI gel CHP 20P、Chromatorex C₁₈ 柱色谱, 以甲醇-水 (0→100%) 梯度洗脱, 分离纯化得到化合物 **14** (1.1 g)。Fr. 4 (27.8 g) 经 Diaion HP20SS (30.0 cm×4.5 cm) 柱色谱分离, 以甲醇-水 (0→100%) 梯度洗脱, 分离得到 14 个流分 (Fr. 4.1~4.14)。Fr. 4.1 (9.2 g) 先后经 Diaion HP20SS、Sephadex LH-20、Toyopearl Butyl-650C 柱色谱, 以甲醇-水 (0→100%) 梯度洗脱, 分离纯化得到化合物 **2** (204.0 mg)。Fr. 4.3 (1.7 g) 先后经 Sephadex LH-20、Chromatorex C₁₈ 柱色谱, 以甲醇-水 (0→100%) 梯度洗脱, 分离纯化得到化合物 **5** (10.0 mg)、**9** (24.3 mg)。Fr. 4.4 (1.8 g) 先后经 Sephadex LH-20、Chromatorex C₁₈ 柱色谱, 以甲醇-水

(0→100%) 梯度洗脱, 分离纯化得到化合物 **3** (30.4 mg)、**4** (10.2 mg)、**10** (12.0 mg)。Fr. 4.7 (2.6 g) 经 Sephadex LH-20 柱色谱分离, 以甲醇-水 (0→100%) 梯度洗脱, 分离得到化合物 **12** (29.2 mg)。

2.2 糖绝对构型的确定

新化合物中糖的绝对构型的确定参照文献方法^[13], 首先精密称取待测样品 1 mg, 加入 0.6 mL (0.5 mol/L) 的盐酸, 于 90 °C 条件下反应 2 h。反应后的样品加入阴离子交换树脂 IRA 400 调至中性, 滤过除去树脂, 滤液浓缩、真空干燥后加入 0.2 mL (5 mg/mL) *L*-半胱氨酸甲酯盐酸盐的吡啶溶液, 于 60 °C 条件下反应 1 h, 反应完成后再加入 0.2 mL (5 mg/mL) 邻甲苯异硫氰酸酯的吡啶溶液, 于 60 °C 条件下反应 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, 于高效液相中进行分析 (方法条件为柱温箱温度 40 °C、流动相为 25% 乙腈-水、检测波长 254 nm、流动相体积流量 0.8 mL/min), 通过对比保留时间, 确定糖的绝对构型。

2.3 酪氨酸酶抑制活性测试

酪氨酸酶抑制活性测试参照文献方法^[14], 对化合物 **2**~**8**、**10**~**16** 进行了活性筛选。以 PBS 为溶剂, 将底物左旋多巴配制成 1 mg/mL 的溶液, 将酪氨酸酶配制成活力为 100 U/mL 的酶溶液备用, 以曲酸作为阳性对照。实验分为反应组、反应对照组、空白组以及空白对照组。反应组和反应对照组分别加入 25 μL 不同质量浓度的样品, 同时空白组和空白对照组加入等体积的 PBS 溶液, 然后在反应组和空白组中加入 25 μL 上述配好的酪氨酸酶溶液, 反应对照组和空白对照组则加入等体积的 PBS, 混合均匀, 放入 37 °C 保温箱孵育 5 min。然后所有实验组加入 100 μL 配置好的 *L*-DOPA 溶液, 在 37 °C 保温箱继续孵育 5 min, 于波长 475 nm 下测定吸光度 (*A*) 值。重复上述实验 3 次, 按照下述公式计算酪氨酸酶抑制率, 并用 SPSS 软件计算 IC₅₀ 值。

$$\text{抑制率} = 1 - (A_{\text{反应组}} - A_{\text{反应对照组}}) / (A_{\text{空白组}} - A_{\text{空白对照组}})$$

3 结果与分析

3.1 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色无定形粉末, $[\alpha]_D^{20} -6.1$ (*c* 0.1, MeOH); IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 392, 2 921, 1 700, 1 617, 1 449; UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 230, 260, 275; 在 254 nm 紫外灯下有亮斑, 与 1% FeCl₃-EtOH 显色剂反应呈阳

性, 证明该化合物的结构中存在酚羟基。HR-ESI-MS 谱中显示其准分子离子峰为 m/z 483.187 8 $[M-H]^-$ (计算值 483.187 2, $C_{23}H_{31}O_{11}$), 提示分子式为 $C_{23}H_{32}O_{11}$, 不饱和度为 8。

化合物 **1** 的 1H -NMR 谱 (表 1) 中 δ_H 7.01 (2H, s) 以及在 ^{13}C -NMR 中 δ_C 168.3 (羰基碳信号), 146.5 (2C), 139.8, 121.1, 110.2 (2C) 为没食子酰基特征信号峰, 推测化合物中含有 1 个没食子酰基。 1H -NMR

表 1 化合物 **1** 的 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 数据 (500/125 MHz, Methanol- d_4)

Table 1 1H -NMR and ^{13}C -NMR data of compound **1** (500/125 MHz, Methanol- d_4)

碳位	δ_H	δ_C
1		135.3
2	5.66 (1H, brs)	127.1
3	2.06 (1H, m), 1.81 (1H, m)	27.8
4	1.47 (1H, m)	46.3
5	1.92 (1H, m), 1.21 (1H, m)	24.8
6	2.23 (1H, m), 1.97 (1H, m)	27.7
7	4.06 (2H, m)	73.8
8		73.2
9	1.13 (3H, s)	27.2
10	1.13 (3H, s)	26.2
Glc-1'	4.25 (1H, d, $J = 7.8$ Hz)	102.4
Glc-2'	3.23 (1H, m)	75.1
Glc-3'	3.39 (1H, m)	78.0
Glc-4'	3.39 (1H, m)	71.9
Glc-5'	3.51 (1H, m)	75.4
Glc-6'	4.53 (1H, dd, $J = 11.9, 1.9$ Hz), 4.41 (1H, dd, $J = 11.9, 6.1$ Hz)	64.8
galloyl-1''		121.4
galloyl-2''/6''	7.01 (2H, s)	110.2
galloyl-3''/5''		146.5
galloyl-4''		139.8
galloyl-7''		168.3

中 δ_H 3.23~4.53 共 7 个质子信号峰, 为葡萄糖基特征信号峰, 结合 ^{13}C -NMR 中 δ_C 102.4, 75.1, 78.0, 71.9, 75.4, 64.8, 推测该化合物中含有葡萄糖基。 δ_H 4.25 (1H, d, $J = 7.8$ Hz) 为糖端基质子信号, 根据其偶合常数 $J = 7.8$ Hz 可知该糖的相对构型为 β 构型。在 DEPTQ 谱中 δ_C 135.3, 127.1 为烯烃碳信号, δ_C 73.8, 73.2 为 2 个连氧的亚甲基碳信号, δ_C 27.2, 26.2 为 2 个甲基碳信号, δ_C 27.8, 27.7, 24.8 为 3 个亚甲基碳信号, 与参考文献数据^[15]对照推测化合物中含有 1 个 α -松油醇基。在 1H - 1H COSY 谱 (图 1) 谱中, H-2/H-3 (δ_H 5.66/2.06, 1.81), H-3/H-4 (δ_H 2.06, 1.81/1.47), H-4/H-5 (δ_H 1.47/1.21), H-5/H-6 (δ_H 1.21/2.23, 1.97) 存在相关性, 此外, HMBC 谱中显示 δ_H 4.06 与 δ_C 135.3, 127.1, 27.7, δ_H 1.13 与 δ_C 73.2, 46.3 存在远程相关, 再次验证该化合物中含有 1 个 α -松油醇基, 并且 α -松油醇基的 C-7 与文献相比处于低场, 说明存在去屏蔽效应, 猜测 α -松油醇基的 C-7 位与吸电子基相连。此外在化合物 **1** 的 HMBC 谱中显示 δ_H 4.06 与 δ_C 102.4, δ_H 4.53, 4.41 与 δ_C 168.3 存在远程相关, 因此证明了 α -松油醇基的 C-7 与葡萄糖的 C-1' 位的氧相连, 没食子酰基与葡萄糖 C-6' 位的氧相连。通过 “2.2” 项实验方法, 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 (图 2), 确定化合物中葡萄糖的绝对构型为 D 构型, 因此只需再确定 C-4 位的构型, 就能确定化合物 **1** 的绝对构型。ECD 谱表明, $4S$ 构型与化合物 **1** 的实验测试曲线趋势一致 (图 3)。综上所述, 故确定化合物 **1** 的结构为 (4*S*)- α -terpineol-7- O - β - D -(6'- O -galloyl) glucopyranoside, 命名为贵州锥萜 A, 结构见图 1。

化合物 **2**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 169.018 0 $[M-H]^-$, 分子式 $C_7H_6O_5$ 。 1H -NMR (500 MHz, Acetone- d_6) δ : 7.11 (2H, s, H-2, 6); ^{13}C -NMR (125 MHz, Acetone- d_6) δ : 121.4 (C-1), 109.2 (2C, C-2, 6),

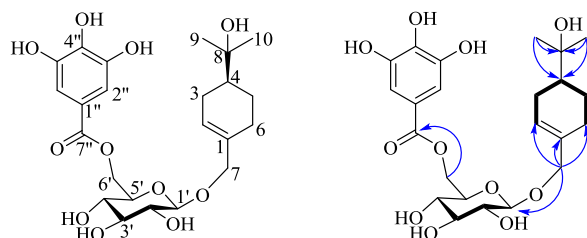


图 1 化合物 **1** 的结构及关键 HMBC (—), 1H - 1H COSY (—) 相关图谱

Fig. 1 Chemical structure and key HMBC (—), 1H - 1H COSY (—) correlations of compound **1**

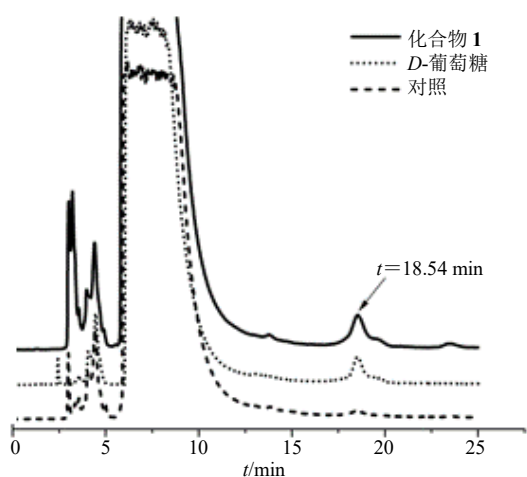


图2 化合物1的衍生物及D-葡萄糖的衍生物HPLC对比图
Fig. 2 HPLC comparison figure of compound 1 derivatives and of D-glucose derivatives

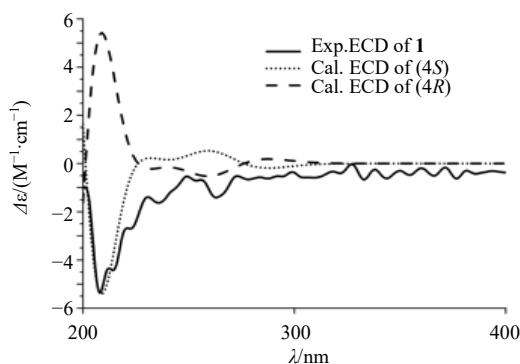


图3 化合物1的实测和计算ECD图谱

Fig. 3 Experimental and calculated ECD of compounds 1

145.1 (2C, C-3, 5), 137.9 (C-4), 168.4 (C-7)。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物2为没食子酸。

化合物3: 白色粉末; ESI-MS m/z : 183.030 0 $[M-H]^-$, 分子式 $C_8H_8O_5$ 。 1H -NMR (500 MHz, Methanol- d_4) δ : 7.04 (2H, s, H-2, 6), 3.81 (3H, s, -OCH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, Methanol- d_4) δ : 121.5 (C-1), 110.1 (2C, C-2, 6), 146.5 (2C, C-3, 5), 139.8 (C-4), 169.0 (C-7), 52.2 (-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物3为没食子酸甲酯。

化合物4: 淡黄色无定型粉末; 1H -NMR (500 MHz, Methanol- d_4) δ : 7.25 (1H, d, J = 3.1 Hz, H-6), 6.95 (1H, dd, J = 8.9, 3.1 Hz, H-4), 6.77 (1H, d, J = 8.9 Hz, H-3); ^{13}C -NMR (125 MHz, Methanol- d_4) δ : 113.9 (C-1), 150.5 (C-2), 116.0 (C-3), 124.6 (C-4), 156.4 (C-5), 118.7 (C-6), 173.4 (C-7)。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物4为2,5-二羟基苯甲酸。

化合物5: 白色粉末; ESI-MS m/z : 153.023 0 $[M-H]^-$, 分子式 $C_7H_6O_4$ 。 1H -NMR (500 MHz, Methanol- d_4) δ : 7.43 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 7.41 (1H, dd, J = 8.1, 2.0 Hz, H-6), 6.79 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5); ^{13}C -NMR (125 MHz, Methanol- d_4) δ : 123.5 (C-1), 115.7 (C-2), 146.0 (C-3), 151.4 (C-4), 117.7 (C-5), 123.8 (C-6), 170.5 (C-7)。以上数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物5为原儿茶酸。

化合物6: 白色粉末; ESI-MS m/z : 301.000 1 $[M-H]^-$, 分子式 $C_{14}H_6O_8$ 。 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.44 (2H, H-5, 5'); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 107.1 (2C, C-1, 1'), 136.0 (2C, C-2, 2'), 140.4 (2C, C-3, 3'), 150.3 (2C, C-4, 4'), 109.5 (2C, C-5, 5'), 111.9 (2C, C-6, 6'), 161.5 (2C, C-7, 7')。以上数据与文献报道一致^[20], 故鉴定化合物6为鞣花酸。

化合物7: 白色无定型粉末; ESI-MS m/z : 447.055 9 $[M-H]^-$, 分子式 $C_{20}H_{16}O_{12}$ 。 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.74 (1H, s, H-5), 7.47 (1H, s, H-5'), 5.46 (1H, d, J = 1.5 Hz, Rha-H-1''), 4.01 (1H, brs, Rha-H-2''), 3.85 (1H, dd, J = 9.4, 3.3 Hz, Rha-H-3''), 3.55 (1H, m, Rha-H-5''), 3.33 (1H, t, J = 9.4 Hz, Rha-H-4''), 1.14 (3H, d, J = 6.2 Hz, Rha-H-6''); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 108.2 (C-1), 136.7 (C-2), 141.1 (C-3), 146.4 (C-4), 111.6 (C-5), 114.5 (C-6), 159.0 (C-7), 107.5 (C-1'), 136.4 (C-2'), 139.5 (C-3'), 148.7 (C-4'), 110.4 (C-5'), 111.7 (C-6'), 158.9 (C-7'), 100.2 (Rha-C-1''), 71.8 (Rha-C-2''), 69.9 (Rha-C-3''), 70.1 (Rha-C-4''), 69.9 (Rha-C-5''), 17.9 (Rha-C-6'')。以上数据与文献报道一致^[21], 故鉴定化合物7为4-O- α -L-鼠李糖基-鞣花酸。

化合物8: 白色粉末; ESI-MS m/z : 331.069 6 $[M-H]^-$, 分子式 $C_{13}H_{16}O_{10}$ 。 1H -NMR (500 MHz, Methanol- d_4) δ : 7.10 (4H, s, α , β -galloyl-H-2, 6), 5.14 (1H, d, J = 3.7 Hz, α -Glc-H-1), 4.57 (1H, dd, J = 11.9, 2.1 Hz, H- α -Glc-6a), 4.56 (1H, d, J = 7.9 Hz, β -Glc-H-1), 4.50 (1H, dd, J = 11.9, 2.1 Hz, β -Glc-H-6a), 4.40 (1H, dd, J = 11.9, 4.9 Hz, β -Glc-H-6b), 3.38 (1H, dd, J = 11.9, 5.5 Hz, α -Glc-H-6b), 4.08 (1H, ddd, J = 9.3, 4.9, 2.1 Hz, β -Glc-H-5), 3.73 (1H, t, J = 9.3 Hz, β -Glc-H-4), 3.62 (1H, m, α -Glc-H-5), 3.48~3.42 (4H, m, α -Glc-H-2, 3, 4, β -Glc-H-3), 3.20 (1H, m, β -Glc-H-2); ^{13}C -NMR (125 MHz, Methanol- d_4) δ : 121.4 (C- β -galloyl-1), 121.3 (C- α -galloyl-1), 110.4

(2C, C- β -galloyl-2, 6), 110.3 (2C, C- α -galloyl-2, 6), 146.3 (4C, C- α , β -galloyl-3, 5), 139.8 (C- β -galloyl-4), 139.7 (C- α -galloyl-4), 168.6 (C- β -galloyl-7), 168.5 (C- α -galloyl-7), 97.8 (C- β -Glc-1), 93.8 (C- α -Glc-1), 75.3 (C- β -Glc-2), 71.7 (C- α -Glc-2), 77.7 (C- β -Glc-3), 74.6 (C- α -Glc-3), 71.6 (C- β -Glc-4), 70.8 (C- α -Glc-4), 76.0 (C- β -Glc-5), 73.5 (C- α -Glc-5), 64.9 (2C, C- α , β -Glc-6)。以上数据与文献报道一致^[22], 故鉴定化合物 **8** 为 6-*O*-没食子酸-葡萄糖苷。

化合物 **9**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 423.095 5 $[M-H]^-$, 分子式 $C_{19}H_{20}O_{11}$ 。 1H -NMR (500 MHz, Methanol- d_4) δ : 7.12 (2H, s, galloyl-H-2, 6), 6.93 (2H, d, J = 8.9 Hz, H-2', 6'), 6.62 (2H, d, J = 8.9 Hz, H-3', 5'), 4.71 (1H, d, J = 7.4 Hz, Glc-H-1), 4.57 (1H, dd, J = 11.9, 2.0 Hz, Glc-H-6a), 4.43 (1H, dd, J = 11.9, 6.8 Hz, Glc-H-6b), 3.70 (1H, m, Glc-H-5), 3.50~3.42 (3H, m, Glc-H-2 ~ 4); ^{13}C -NMR (125 MHz, Methanol- d_4) δ : 103.8 (C-Glc-1), 75.5 (C-Glc-2), 77.9 (C-Glc-3), 71.8 (C-Glc-4), 75.0 (C-Glc-5), 64.9 (C-Glc-6), 153.8 (C-1'), 116.7 (C-2', 6'), 110.3 (C-3', 5'), 152.4 (C-4'), 121.4 (C-galloyl-1), 119.4 (2C, C-galloyl-2, 6), 146.5 (2C, C-galloyl-3, 5), 139.9 (C-galloyl-4), 168.2 (C-galloyl-7)。以上数据与文献报道一致^[23], 故鉴定化合物 **9** 为 6-*O*-没食子酰基熊果苷。

化合物 **10**: 黄色无定型粉末; ESI-MS m/z : 453.107 2 $[M-H]^-$, 分子式 $C_{20}H_{22}O_{12}$ 。 1H -NMR (500 MHz, Methanol- d_4) δ : 7.10 (2H, s, galloyl-H-2'', 6''), 6.94 (1H, d, J = 8.7 Hz, H-6), 6.43 (1H, d, J = 2.7 Hz, H-3), 6.18 (1H, dd, J = 8.7, 2.7 Hz, H-5), 4.68 (1H, d, J = 7.4 Hz, Glc-H-1'), 4.54 (1H, dd, J = 11.8, 2.0 Hz, Glc-H-6'a), 4.43 (1H, dd, J = 11.8, 6.4 Hz, Glc-H-6'b), 3.78 (3H, s, H-3-OCH₃), 3.65 (1H, m, Glc-H-5'), 3.49~3.46 (3H, m, Glc-H-2', 3', 4'); ^{13}C -NMR (125 MHz, Methanol- d_4) δ : 141.0 (C-1), 152.0 (C-2), 101.8 (C-3), 154.8 (C-4), 107.7 (C-5), 120.4 (C-6), 104.4 (C-Glc-1'), 75.0 (C-Glc-2'), 77.7 (C-Glc-3'), 71.7 (C-Glc-4'), 75.6 (C-Glc-5'), 64.7 (C-Glc-6'), 121.4 (C-galloyl-1''), 110.3 (2C, C-galloyl-2'', 6''), 146.5 (2C, C-galloyl-3'', 5''), 139.9 (C-galloyl-4''), 168.2 (C-galloyl-7''), 56.5 (C-3-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[24], 故鉴定化合物 **10** 为 4-羟基-2-甲氧基苯酚-1-*O*- β -*D*-(6'-*O*-没食子酰基)葡萄糖苷。

化合物 **11**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 353.086 1 $[M-H]^-$, 分子式 $C_{16}H_{18}O_9$ 。 1H -NMR (500 MHz, Methanol- d_4) δ : 7.58 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-7'), 7.05 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-2'), 6.95 (1H, dd, J = 8.2, 1.9 Hz, H-6'), 6.78 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5'), 6.32 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-8'), 5.36 (1H, m, H-3), 4.13 (1H, td, J = 8.6, 4.2 Hz, H-5), 3.68 (1H, dd, J = 8.1, 3.0 Hz, H-4), 2.91~1.93 (4H, m, H-2, 6); ^{13}C -NMR (125 MHz, Methanol- d_4) δ : 74.5 (C-1), 41.1 (C-2), 68.6 (C-3), 72.9 (C-4), 70.6 (C-5), 36.8 (C-6), 176.0 (C-7), 128.0 (C-1'), 115.1 (C-2'), 146.7 (C-3'), 149.4 (C-4'), 116.5 (C-5'), 122.9 (C-6'), 146.8 (C-7'), 115.8 (C-8'), 169.0 (C-9')。以上数据与文献报道一致^[25], 故鉴定化合物 **11** 为绿原酸。

化合物 **12**: 淡黄色粉末; ESI-MS m/z : 609.150 2 $[M-H]^-$, 分子式 $C_{27}H_{30}O_{16}$ 。 1H -NMR (500 MHz, Methanol- d_4) δ : 7.67 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-2'), 7.63 (1H, dd, J = 8.5, 2.1 Hz, H-6'), 6.87 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5'), 6.38 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.19 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.11 (1H, d, J = 7.6 Hz, Glc-H-1''), 4.52 (1H, d, J = 1.3 Hz, Rha-H-1'''), 3.81 (1H, m, Glc-H-6''a), 3.65 (1H, m, Glc-H-6''b), 3.56~3.26 (8H, m, Glc-H-2''~5'', Rha-H-2'''~5'''), 1.13 (3H, d, J = 6.2 Hz, Rha-H-6'''); ^{13}C -NMR (125 MHz, Methanol- d_4) δ : 158.4 (C-2), 135.6 (C-3), 179.3 (C-4), 162.9 (C-5), 99.9 (C-6), 166.0 (C-7), 94.9 (C-8), 159.3 (C-9), 105.6 (C-10), 123.1 (C-1'), 116.0 (C-2'), 145.8 (C-3'), 149.8 (C-4'), 117.7 (C-5'), 123.6 (C-6'), 104.7 (Glc-C-1''), 75.7 (Glc-C-2''), 78.1 (Glc-C-3''), 72.1 (Glc-C-4''), 77.2 (Glc-C-5''), 68.5 (Glc-C-6''), 102.4 (Rha-C-1'''), 72.2 (Rha-C-2'''), 71.4 (Rha-C-3'''), 73.9 (Rha-C-4'''), 69.7 (Rha-C-5'''), 17.9 (Rha-C-6''')。以上数据与文献报道一致^[26], 故鉴定化合物 **12** 为芦丁。

化合物 **13**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 509.129 4 $[M-H]^-$, 分子式 $C_{23}H_{26}O_{13}$ 。 1H -NMR (500 MHz, Acetone- d_6) δ : 7.14 (2H, s, H-2'', 6''), 7.00 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2), 6.85 (1H, dd, J = 8.1, 1.8 Hz, H-6), 6.80 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5), 4.64~4.59 (2H, m, H-9, Glc-H-1'), 4.44 (1H, d, J = 9.5 Hz, H-7), 3.69~3.65 (2H, m, Glc-H-3', 5'), 3.58 (1H, dd, J = 9.6, 8.9 Hz, Glc-H-4'), 3.41 (1H, dd, J = 12.3, 2.3 Hz, Glc-H-6'a), 3.34 (1H, dd, J = 12.3, 5.0 Hz, Glc-H-6'b), 3.16 (1H, dd, J = 9.5, 7.8 Hz, Glc-H-2'); ^{13}C -NMR (125 MHz,

Acetone- d_6) δ : 128.8 (C-1), 111.4 (C-2), 147.8 (C-3), 146.6 (C-4), 114.8 (C-5), 120.5 (C-6), 79.1 (C-7), 78.5 (C-8), 63.4 (C-9), 98.2 (C-Glc-1'), 81.2 (C-Glc-2'), 73.4 (C-Glc-3'), 70.6 (C-Glc-4'), 75.6 (C-Glc-5'), 60.6 (C-Glc-6'), 120.2 (C-galloyl-1''), 109.0 (2C, C-galloyl-2'', 6''), 145.1 (2C, C-galloyl-3'', 5''), 138.2 (C-galloyl-4''), 166.4 (C-galloyl-7''), 55.5 (C-3-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[27], 故鉴定化合物 **13** 为 macropteranthol。

化合物 **14**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 679.369 3 [M-H]⁻, 分子式 C₃₆H₅₆O₁₂。¹H-NMR (500 MHz, Methanol- d_4) δ : 5.38 (1H, d, J = 8.1 Hz, Glc-H-1'), 5.33 (1H, m, H-12), 4.09 (1H, td, J = 10.9, 4.9 Hz, H-2), 3.82 (1H, m, Glc-H-6'a), 3.68 (1H, m, Glc-H-6'b), 3.41 (1H, m, Glc-H-4'), 3.36~3.34 (2H, m, Glc-H-2', 3'), 3.27 (1H, d, J = 3.7 Hz, H-19), 3.06 (1H, brs, H-18), 2.88 (1H, d, J = 9.7 Hz, H-3), 1.43 (3H, s, H-23), 1.30 (3H, s, H-27), 0.95 (9H, m, H-25, 29, 30), 0.77 (3H, s, H-26); ¹³C-NMR (125 MHz, Methanol- d_4) δ : 48.7 (C-1), 69.1 (C-2), 84.2 (C-3), 50.5 (C-4), 57.6 (C-5), 21.4 (C-6), 33.2 (C-7), 39.7 (2C, C-8, 10), 48.2 (C-9), 24.7 (C-11), 124.8 (C-12), 144.4 (C-13), 40.8 (C-14), 29.4 (C-15), 28.4 (C-16), 47.1 (C-17), 45.1 (C-18), 82.4 (C-19), 35.9 (C-20), 29.5 (C-21), 33.9 (C-22), 25.2 (C-23), 180.6 (C-24), 17.6 (C-25), 15.2 (C-26), 24.9 (C-27), 178.5 (C-28), 28.6 (C-29), 24.8 (C-30), 95.6 (C-Glc-1'), 73.9 (C-Glc-2'), 78.3 (C-Glc-3'), 71.1 (C-Glc-4'), 78.6 (C-Glc-5'), 62.4 (C-Glc-6')。以上数据与文献报道一致^[28], 故鉴定化合物 **14** 为 28- β -D-glucopyranosyl-2 α ,3 β ,19 α -23-trihydroxyolean-12-ene-24,28-dioic acid。

化合物 **15**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 567.207 3 [M-H]⁻, 分子式 C₂₇H₃₆O₁₃。¹H-NMR (500 MHz, Methanol- d_4) δ : 6.76 (2H, s, H-2', 6'), 6.74 (2H, s, H-2, 6), 5.04 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-7), 5.01 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-7'), 4.22 (1H, d, J = 7.6 Hz, β -Xyl-H-1), 3.94 (1H, dd, J = 10.0, 4.5 Hz, H-9), 3.87 (6H, s, H-3, 5-OCH₃), 3.86 (6H, s, H-3', 5'-OCH₃), 3.79 (1H, m, β -Xyl-H-5), 3.74 (1H, m, H-9') 3.64 (1H, dd, J = 11.7, 3.8 Hz, H-9'), 3.54~3.47 (2H, m, H-9, β -Xyl-H-4), 3.30 (1H, m, β -Xyl-H-3), 3.22~3.17 (2H, m, β -Xyl-H-2, 5), 2.44~2.38 (2H, m, H-8, 8'); ¹³C-NMR (125 MHz, Methanol- d_4) δ : 134.2 (C-1), 104.7 (C-2,

6), 149.2 (C-3, 5), 136.0 (C-4), 84.4 (C-7), 52.0 (C-8), 69.1 (C-9), 134.2 (C-1'), 104.9 (C-2', 6'), 149.3 (C-3', 5'), 136.2 (C-4'), 84.2 (C-7'), 54.3 (C-8'), 67.0 (C-9'), 56.9 (C-3, 5-OCH₃), 56.8 (C-3', 5'-OCH₃), 105.2 (C- β -Xyl-1), 75.0 (C- β -Xyl-2), 77.9 (C- β -Xyl-3), 71.2 (C- β -Xyl-4), 67.0 (C- β -Xyl-5)。以上数据与文献报道一致^[29], 故鉴定化合物 **15** 为 (7S,8R,7'R,8'S)-icariol A₂-9-O- β -xylopyranoside。

化合物 **16**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 521.203 0 [M-H]⁻, 分子式 C₂₆H₃₄O₁₁。¹H-NMR (500 MHz, Methanol- d_4) δ : 6.79 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2'), 6.74 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5'), 6.64 (1H, s, H-8), 6.63 (1H, dd, J = 8.0, 1.8 Hz, H-6'), 6.18 (1H, s, H-5), 4.12 (1H, d, J = 7.8 Hz, Glc-H-1''), 4.07 (2H, m, H-4, 3a), 3.83 (1H, dd, J = 11.9, 2.1 Hz, Glc-H-6'a), 3.79 (6H, s, 7, 3'-OCH₃), 3.74 (2H, m, H-2a), 3.65 (1H, dd, J = 11.9, 5.7 Hz, Glc-H-6'b), 3.36 (1H, m, Glc-H-4''), 3.28 (1H, t, J = 8.9 Hz, Glc-H-3''), 3.24~3.18 (3H, m, H-3a, Glc-H-2'', 5''), 2.83 (2H, m, H-1), 2.08 (1H, m, H-2), 1.84 (1H, m, H-3); ¹³C-NMR (125 MHz, Methanol- d_4) δ : 33.8 (C-1), 39.5 (C-2), 65.2 (C-2a), 45.9 (C-3), 69.5 (C-3a), 47.9 (C-4), 117.3 (C-5), 145.8 (C-6), 147.1 (C-7), 112.4 (C-8), 129.1 (C-9), 134.3 (C-10), 138.6 (C-1'), 114.3 (C-2'), 148.9 (C-3'), 145.1 (C-4'), 116.1 (C-5'), 123.1 (C-6'), 105.1 (C-Glc-1''), 75.1 (C-Glc-2''), 77.8 (C-Glc-3''), 71.6 (C-Glc-4''), 78.1 (C-Glc-5''), 62.7 (C-Glc-6''), 56.4 (C-7-OCH₃), 56.5 (C-3'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[30], 故鉴定化合物 **16** 为 (+)-isolariciresinol-3 α -O- β -D-glucopyranoside。

化合物 **17**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 188.037 2 [M-H]⁻, 分子式 C₁₀H₃NO₃。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.08 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5), 7.95 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-8), 7.70 (1H, t, J = 7.7 Hz, H-7), 7.36 (1H, t, J = 7.5 Hz, H-6), 6.64 (1H, s, H-3); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 140.0 (C-2), 109.8 (C-3), 177.1 (C-4), 123.9 (C-5), 119.7 (C-6), 132.4 (C-7), 124.6 (C-8), 125.7 (C-9), 140.1 (C-10), 163.7 (C-2')。以上数据与文献报道一致^[31], 故鉴定化合物 **17** 为 transtorine。

化合物 **18**: 白色结晶 (甲醇); ESI-MS m/z : 341.106 9 [M-H]⁻, 分子式 C₁₂H₂₂O₁₁。¹H-NMR (500 MHz, Methanol- d_4) δ : 5.4 (1H, d, J = 3.0 Hz, Glc-H-1'), 4.13 (1H, d, J = 8.3 Hz, Fru-H-3), 4.02 (1H, t, J =

7.7 Hz, Fru-H-4), 3.87~3.69 (7H, m, Fru-H-5, 6, Glc-H-3', 5', 6'), 3.64 (2H, dd, $J = 12.9, 17.0$ Hz, Fru-H-1), 3.46 (1H, d, $J = 6.8$ Hz, Glc-H-2'), 3.40 (1H, dd, $J = 12.1, 6.2$ Hz, Glc-H-4'); ^{13}C -NMR (125 MHz, Methanol- d_4) δ : 63.7 (C-Fru-1), 105.1 (C-Fru-2), 78.9 (C-Fru-3), 75.6 (C-Fru-4), 83.3 (C-Fru-5), 63.4 (C-Fru-6), 93.5 (C-Glc-1'), 72.9 (C-Glc-2'), 74.4 (C-Glc-3'), 71.1 (C-Glc-4'), 74.1 (C-Glc-5'), 61.9 (C-Glc-6')。以上数据与文献报道一致^[32], 故鉴定化合物 **18** 为蔗糖。

3.2 酪氨酸酶抑制活性测试结果

按“2.2”项所述方法平行测定 3 次取平均值, 实验结果显示阳性药曲酸的 IC_{50} 值为 (0.81 ± 0.32) mmol/L, 化合物 **2** 对酪氨酸酶具有较好的抑制作用, IC_{50} 值为 (86.05 ± 0.27) mmol/L, 其余化合物在 20 mmol/L 未显示出对酪氨酸酶有明显抑制作用。

4 讨论

本研究从新鲜贵州锥叶 80% 甲醇提取物中共分离得到 18 个化合物, 其中多酚类 12 个、木脂素类 3 个、其他类 3 个。所有化合物均为首次从该植物中分离得到, 其中化合物 **1** 为新化合物, 命名为贵州锥苷 A。同时发现化合物 **2** 具有较好的酪氨酸酶抑制活性, 而酪氨酸酶抑制剂可以通过氢键和酪氨酸酶结合, 从而抑制酪氨酸酶活性。因此结合本实验结果推测, 没食子酸的酚羟基能通过氢键与酪氨酸酶结合, 从而有效的抑制酪氨酸酶的活性。但是有趣的是, 化合物 **3**、**8**、**10**、**15** 是化合物 **2** (没食子酸) 的衍生物, 并且化合物 **10**、**15** 酚羟基的数量都多于没食子酸, 但酪氨酸酶抑制活性都低于没食子酸, 推测是与没食子酸 7 位羧基被取代或空间位阻变大有关, 具体的构效关系还需进一步研究。综上所述本研究丰富了贵州锥叶的化学成分以及生物活性, 为该植物的进一步的研究提供了丰富的物质基础。

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委员会. 中国植物志 (第 22 卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1998: 69.
- [2] 关小丽, 杨子明, 颜小捷, 等. 8 种壳斗科植物多酚含量及抗氧化能力 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2015, 21(2): 65-69.
- [3] Huang Y L, Tsujita T, Tanaka T, et al. Triterpene hexahydroxydiphenoyl esters and a quinic acid purpurogallin carbonyl ester from the leaves of *Castanopsis fissa* [J]. *Phytochemistry*, 2011, 72(16): 2006-2014.
- [4] Kim H W, Park E J, Cho H M, et al. Glucose uptake-stimulating galloyl ester triterpenoids from *Castanopsis sieboldii* [J]. *J Nat Prod*, 2020, 83(10): 3093-3101.
- [5] Dolai N, Kumar A, Islam A, et al. Apoptogenic effects of β -sitosterol glucoside from *Castanopsis indica* leaves [J]. *Nat Prod Res*, 2016, 30(4): 482-485.
- [6] Sang-Ho M, Chang-Khil S, et al. Antifungal activity on the water extracts of five Fagaceae plants [J]. *Korean J Org Agric*, 2017, 25(2): 295-310.
- [7] Gao Y, Zhang X Z, Yin J F, et al. *Castanopsis lamontii* water extract shows potential in suppressing pathogens, lipopolysaccharide-induced inflammation and oxidative stress-induced cell injury [J]. *Molecules*, 2019, 24(2): 273.
- [8] Alkandahri M Y, Berbudi A, Vicahyani Utami N, et al. Antimalarial activity of extract and fractions of *Castanopsis costata* (Blume) A. DC. [J]. *Avicenna J Phytomed*, 2019, 9(5): 474-481.
- [9] 倪晓婷, 张云坤, 唐敏, 等. 锥属植物化学成分及药理作用研究进展 [J]. 中成药, 2024, 46(3): 899-913.
- [10] 李帅浩, 谭充, 冯子健, 等. 茶多酚对酪氨酸酶的抑制作用及分子机制研究 [J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(15): 40-46.
- [11] 刘杰超, 焦中高, 张春岭, 等. 苹果多酚提取物对酪氨酸酶的抑制作用 [J]. 日用化学工业, 2013, 43(6): 414-417.
- [12] 李玉玲, 赵利维, 高颖颖, 等. 外源因素对黑木耳菌株生长、黑色素产量及酪氨酸酶活性的影响 [J]. 中国食用菌, 2023, 42(3): 35-41.
- [13] 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.
- [14] 王亚凤, 李思雯, 何瑞杰, 等. 瓦山锥化学成分及其酪氨酸酶抑制活性研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2021, 33(9): 1499-1505.
- [15] Liu X C, Li Y P, Li H Q, et al. Identification of repellent and insecticidal constituents of the essential oil of *Artemisia rupestris* L. aerial parts against *Liposcelis bostrychophila* Badonnel [J]. *Molecules*, 2013, 18(9): 10733-10746.
- [16] 赵金梅, 孟凡林, 王楠, 等. 桑叶化学成分研究 [J]. 食品安全导刊, 2023(27): 48-51.
- [17] 胡乐诗, 谭少丽, 朱子云, 等. 过岗龙的化学成分研究 [J]. 中草药, 2023, 54(20): 6596-6602.
- [18] 李兵, 李俊, 廖广凤, 等. 壮药盒果藤化学成分的研究

- [J]. 中药材, 2022, 45(3): 594-600.
- [19] 杜伟东, 吴蓓, 李志峰, 等. 小花清风藤化学成分的分
离与鉴定 (II) [J]. 中草药, 2019, 50(18): 4277-4280.
- [20] 贾晓妮, 王军宪, 成昱霖, 等. 化香树果序化学成分研
究 [J]. 中药材, 2016, 39(8): 1786-1788.
- [21] Yang S W, Zhou B N, Wisse J H, *et al.* Three new ellagic
acid derivatives from the bark of *Eschweilera coriacea*
from the Suriname rainforest [J]. *J Nat Prod*, 1998, 61(7):
901-906.
- [22] 魏欢, 杨建文, 颜小捷, 等. 核桃青皮的化学成分研究:
酚类化合物 [J]. 广西植物, 2018, 38(4): 463-468.
- [23] 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.
- [24] 杨大松, 杨永平, 杨永红, 等. 秋枫化学成分的研究
[J]. 天然产物研究与开发, 2013, 25(8): 1056-1059.
- [25] 宋亚玲, 王红梅, 倪付勇, 等. 金银花中酚酸类成分及
其抗炎活性研究 [J]. 中草药, 2015, 46(4): 490-495.
- [26] 李海波, 马金凤, 庞倩倩, 等. 栀子的化学成分研究
[J]. 中草药, 2020, 51(22): 5687-5697.
- [27] Tian L W, Feng Y J, Tran T D, *et al.* Tyrosyl-DNA
phosphodiesterase I inhibitors from the Australian plant
Macropteranthes leichhardtii [J]. *J Nat Prod*, 2015, 78(7):
1756-1760.
- [28] Arramon G, Saucier C, Colombani D, *et al.* Identification
of triterpene saponins in *Quercus robur* L. and *Q. petraea*
Liebl. heartwood by LC-ESI/MS and NMR [J].
Phytochem Anal, 2002, 13(6): 305-310.
- [29] Chung Y M, Lan Y H, Hwang T L, *et al.* Anti-inflammatory
and antioxidant components from *Hygrroryza aristata* [J].
Molecules, 2011, 16(3): 1917-1927.
- [30] 申晨晓, 邵峰, 张普照, 等. 降香檀叶化学成分研究
[J]. 中药材, 2022, 45(11): 2607-2613.
- [31] Al-Khalil S, Alkofahi A, El-Eisawi D, *et al.* Transthorine, a
new quinoline alkaloid from *Ephedra transitoria* [J]. *J*
Nat Prod, 1998, 61(2): 262-263.
- [32] 胡瑞航, 殷鑫, 周永强, 等. 百两金根的化学成分研究
[J]. 中国药学杂志, 2022, 57(8): 605-612.

[责任编辑 王文倩]