

酸模叶蓼中 1 个新的间苯二酚类化合物

魏 婕, 张传茂, 李东萍, 曹金凤, 丁建海*

宁夏师范大学化学化工学院, 宁夏绿色催化材料与技术重点实验室, 宁夏 固原 756099

摘要: 目的 研究酸模叶蓼 *Polygonum lapathifolium* 全草的化学成分。方法 利用硅胶、Sephadex LH-20 和半制备高效液相色谱等分离技术进行分离纯化, 通过核磁共振波谱、质谱、红外光谱等方法结合文献对分离得到的化合物进行结构鉴定。采用 DPPH 法、ABTS 法以及羟基自由基清除方法, 评价化合物的抗氧化活性。结果 从酸模叶蓼醋酸乙酯部位分离得到 20 个化合物, 分别鉴定为 2-甲基-5-*n*-十一烷基间苯二酚 (1)、5-*n*-dodecylresorcinol (2)、(3*S*,5*R*)-dihydroxy-6*R*,7-megstigmadien-9-one (3)、植物醇 (4)、山柰酚 (5)、槲皮素 (6)、2',4'-二羟基-6'-甲氧基查耳酮 (7)、2',6'-二羟基-4'-甲氧基查耳酮 (8)、花旗松素 (9)、5,7,3',4'-四羟基-3-甲氧基黄酮 (10)、 β -谷甾醇 (11)、豆甾-4-烯-6 β -羟基-3-酮 (12)、鞣花酸-3,3'-二甲醚 (13)、没食子酸乙酯 (14)、methyl 2,4,6-trihydroxybenzoate (15)、棕榈酸乙酯 (16)、9(*Z*),12(*Z*)-十八烷二烯酸 (17)、硬脂酸甲酯 (18)、棕榈酸 (19) 和油酸 (20)。化合物 1~6、9~14、18 对 2,2-联苯基-1-苦基肼基 (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl, DPPH) 和 2,2-联氮二(3-乙基-苯并噻唑-6-磺酸)二铵盐 [2,2'-azinobis-(3-ethylbenzthia-zoline-6-sulphonate), ABTS] 自由基或羟基自由基具有较强的清除活性, 化合物 1 清除 DPPH 自由基的 IC₅₀ 值为 0.023 mg/mL。结论 化合物 1 为新的间苯二酚类化合物, 命名为酸模叶蓼酚 A。化合物 1~3、13、15 为首次从蓼属植物中分离得到。化合物 1~6、9~14、18 具有良好的抗氧化活性。

关键词: 酸模叶蓼; 2-甲基-5-*n*-十一烷基间苯二酚; 酸模叶蓼酚 A; 鞣花酸-3,3'-二甲醚; 没食子酸乙酯

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2025)09-3034-07

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2025.09.002

A new resorcinol derivative from *Polygonum lapathifolium*

WEI Jie, ZHANG Chuanmao, LI Dongping, CAO Jinfeng, DING Jianhai

Key Laboratory of Green Catalytic Materials and Technology of Ningxia

Province, College of Chemistry and Chemical Engineering, Ningxia Normal University, Guyuan 756099, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of *Polygonum lapathifolium*. **Methods** The compounds were separated and purified by silica gel, Sephadex LH-20 column chromatography and semi-preparative HPLC. The structures were identified by NMR, MS, IR data analyses and literature data comparison. Their antioxidant activity was evaluated by using the DPPH method, the ABTS method and the hydroxyl radical scavenging method. **Results** A total of 20 compounds were isolated from the ethyl acetate of *P. lapathifolium* and elucidated as 2-methyl-5-*n*-undecylresorcinol (1), 5-*n*-dodecylresorcinol (2), (3*S*,5*R*)-dihydroxy-6*R*,7-megstigmadien-9-one (3), *trans*-phytol (4), kaempferol (5), quercetin (6), 2',4'-dihydroxy-6'-methoxychalcone (7), 2',6'-dihydroxy-4'-methoxychalcone (8), dihydroquercetin (9), 5,7,3',4'-tetrahydroxy-3-methoxyflavone (10), β -sitosterol (11), stigmater-4-en-6 β -hydroxy-3-one (12), ellagic acid-3,3'-dimethyl ether (13), ethyl gallate (14), methyl 2,4,6-trihydroxybenzoate (15), ethyl palmitate (16), 9(*Z*),12(*Z*)-octadecanedioenoic acid (17), methyl stearate (18), palmitic acid (19), oleic acid (20). Compounds 1~6, 9~14, 18 had the stronger DPPH, ABTS or OH radicals scavenging abilities and compound 1 showed significant abilities with IC₅₀ value of 0.023 mg/mL. **Conclusion** Compound 1 is a new resorcinol derivative, and named polygonumol A. Compounds 1~3, 13 and 15 are isolated from this genus for the first time. Compounds 1~6, 9~14, 18 exhibit significant antioxidant capacity.

Key words: *Polygonum lapathifolium* L.; 2-methyl-5-*n*-undecylresorcinol; polygonumol A; ellagic acid-3,3'-dimethyl ether; ethyl gallate

收稿日期: 2025-01-27

基金项目: 固原市原州区科技研发计划项目 (固原科发[2024]33 号); 固原市“拨改投”科技研发项目 (2024BGTYF01-44); 宁夏自然科学基金项目 (2022AAC02049, 2022AAC03297, 2023AAC03355); 宁夏重点研发计划项目 (2023BEG03061)

作者简介: 魏 婕 (1997—), 女, 硕士研究生, 从事天药物化学研究。E-mail: 1564921163@qq.com

*通信作者: 丁建海 (1977—), 硕士生导师, 教授, 从事天药物化学研究。E-mail: dingjh_nx@126.com Tel: 18809544664

酸模叶蓼 *Polygonum lapathifolium* L. 为蓼科蓼属植物, 别名大马蓼、鸡大腿, 1 年生草本, 全国各地均有分布, 多生于潮湿的沟渠边^[1]。以地上部分入药, 具有清热解毒、利湿止痒功效。现代药理研究表明酸模叶蓼具有抗炎、抗菌和抗氧化等活性^[2-4]。文献研究发现, 蓼属植物的化学成分为黄酮、蒽醌、鞣质、二苯乙烯、萜类及甾体化合物, 其中黄酮等酚类化合物是蓼属植物主要的抗氧化活性成分^[5]。

在前期研究中, 课题组发现酸模叶蓼乙醇提取物对 2,2'-联苯基-1-苦基肼基 (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl, DPPH) 和 2,2'-联氮二(3-乙基-苯并噻唑-6-磺酸)二铵盐 [2,2'-azinobis-(3-ethylbenzthiazoline-6-sulphonate), ABTS] 自由基具有显著的清除活性, 半数抑制浓度 (median inhibition concentration, IC₅₀) 值分别为 2.0、7.0 μg/mL。为阐明其中的抗氧化活性物质基础, 继续对酸模叶蓼乙醇提取物醋酸乙酯部位的化学成分进行研究, 分离得到 20 个化合物, 分别鉴定为 2-甲基-5-*n*-十一烷基间苯二酚 (2-methyl-5-*n*-undecylresorcinol, **1**)、5-*n*-dodecylresorcinol (**2**)、(3*S*,5*R*)-dihydroxy-6*R*,7-megstigmadien-9-one (**3**)、植物醇 (phytol, **4**)、山柰酚 (kaempferol, **5**)、槲皮素 (quercetin, **6**)、2',4'-二羟基-6'-甲氧基查耳酮 (2',4'-dihydroxy-6'-methoxychalcone, **7**)、2',6'-二羟基-4'-甲氧基查耳酮 (2',6'-dihydroxy-4'-methoxychalcone, **8**)、花旗松素 (dihydroquercetin, **9**)、5,7,3',4'-四羟基-3-甲氧基黄酮 (5,7,3',4'-tetrahydroxy-3-methoxyflavone, **10**)、β-谷甾醇 (β-sitosterol, **11**)、豆甾-4-烯-6β-羟基-3-酮 (stigmaster-4-en-6β-hydroxy-3-one, **12**)、鞣花酸-3,3'-二甲醚 (ellagic acid-3,3'-dimethyl ether, **13**)、没食子酸乙酯 (ethyl gallate, **14**)、methyl 2,4,6-trihydroxybenzoate (**15**)、棕榈酸乙酯 (ethyl palmitate, **16**)、9(*Z*),12(*Z*)-十八烷二烯酸 [9(*Z*),12(*Z*)-octadecanedioic acid, **17**]、硬脂酸甲酯 (methyl stearate, **18**)、棕榈酸 (palmitic acid, **19**) 和油酸 (oleic acid, **20**)。其中化合物 **1** 为新的间苯二酚类化合物, 命名为酸模叶蓼酚 A。化合物 **1**~**3**、**13**、**15** 为首次从蓼属植物中分离得到。活性测试结果表明, 化合物 **1**~**6**、**9**~**14**、**18** 对 DPPH、ABTS 自由基或羟基自由基具有较强的清除活性, 化合物 **1** 清除 DPPH 自由基的 IC₅₀ 值为 0.023 mg/mL。

1 仪器与材料

Bruker Avance III 400 MHz 核磁共振仪 (瑞士

Bruker 公司); ZF-20D 型暗箱式紫外分析仪 (上海光豪分析仪器有限公司); RE-2000A 型旋转蒸发器 (上海亚荣生化仪器厂); Agilent 6310 Ion Trap LC/MS 质谱仪 (美国 Bruker 公司); PT-3502B 型酶标分析仪 (北京普天新桥技术有限公司); 柱色谱硅胶 (80~100、200~300 目) 和薄层色谱 GF₂₅₄, 10~40 μm 硅胶 (青岛海洋化工厂); Sephadex LH-20 凝胶 (瑞典 Amersham Biosciences 公司); 甲醇、石油醚、二氯甲烷、*L*-抗坏血酸 (Vc)、DPPH、ABTS、过氧化氢、硫酸亚铁、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠均由上海麦克林生化科技有限公司提供; 醋酸乙酯、乙醇、浓硫酸、氯化钠、香草醛均由国药集团化学试剂有限公司提供。

酸模叶蓼于 2021 年 10 月采自宁夏中卫市, 由宁夏师范大学丁建海教授鉴定为蓼科蓼属植物酸模叶蓼 *P. lapathifolium* L., 植物标本 (20211001) 保存于宁夏师范大学天然产物研究与开发实验室。

2 提取与分离

酸模叶蓼干燥全草 20 kg, 粉碎后用 70% 的乙醇室温浸泡提取 5 次, 每次浸泡 72 h, 滤过, 合并提取液, 减压浓缩得浸膏, 将浸膏用水悬浮, 后用醋酸乙酯萃取 3 次, 得到醋酸乙酯部位 (1.68 kg)。

醋酸乙酯提取物经正相硅胶柱色谱, 以二氯甲烷-甲醇 (100:0→0:100) 洗脱, 得到 8 个组分 F1~F9。F2 组分通过正相硅胶色谱, 以二氯甲烷-甲醇体系洗脱得到 3 个亚组分 F2.1~F2.3, F2.2 经过 Sephadex LH-20 凝胶色谱纯化, 得到化合物 **4** (11.3 mg)。F3 组分经分离得到 3 个亚组分片段 F3.1~F3.3, 将 F3.2 进一步通过 Sephadex LH-20 凝胶色谱柱和正相硅胶柱色谱分离得到化合物 **1** (9.2 mg) 和 **17** (14.6 mg)。F4 组分经进一步分离得到 6 个亚组分 F4.1~F4.6, F4.2 通过凝胶色谱分离得到化合物 **2** (7.4 mg); F4.4 经 MCI 处理后, 经正相硅胶色谱, Sephadex LH-20 凝胶色谱纯化得到化合物 **9** (11.9 mg) 和 **18** (8.8 mg), 剩余部分经过半制备高效液相色谱分离得到化合物 **15** (6.1 mg); F4.5 经 MCI 处理后, 经正相柱硅胶柱色谱, Sephadex LH-20 凝胶色谱纯化, 得到化合物 **7** 和 **8** (17.1 mg) 的混合物, 进一步通过半制备高效液相制备分离得到化合物 **7** (9.7 mg) 和 **8** (2.3 mg)。F5 组分经分离得到 4 个亚组分 F5.1~F5.4, F5.2 通过 Sephadex LH-20 凝胶色谱纯化, 得到化合物 **5** (16.3 mg), 剩余部分经正相硅胶柱色谱, 以二氯甲烷-甲醇 (100:

1) 洗脱得到化合物 **6** (15 mg); F5.3 经凝胶色谱纯化得到化合物 **6** (15 mg) 和 **10** (12 mg) 的混合物; F5.4 经反相硅胶柱色谱, 以甲醇-水 (3:2) 洗脱得到化合物 **12** (14.5 mg)、**13** (7.7 mg) 和 **16** (10.2 mg)。F6 组分经分离得到 6 个亚组分 F6.1~F6.6, F6.2 通过 Sephadex LH-20 凝胶色谱纯化得到化合物 **11** (17.4 mg)。F6.3 经过 Sephadex LH-20 凝胶色谱纯化得到化合物 **14** (6.8 mg) 和 **20** (13.5 mg); F6.5 以正相硅胶色谱和 Sephadex LH-20 凝胶色谱纯化得到化合物 **19** (12.3 mg)。F7 组分经正相硅胶色谱柱分离得到 4 个亚组分 F7.1~F7.4, F7.3 通过 Sephadex LH-20 凝胶色谱分离纯化得到化合物 **3** (7.3 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色油状物, HR-ESI-MS 给出 m/z 279.247 1 $[M+H]^+$ (计算值为 279.247 5), 确定分子式为 $C_{18}H_{30}O_2$, 不饱和度为 4。UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 205 (4.24), 225 (3.79), 269 (3.10); IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 415 (-OH), 1 589, 1 466 (苯环)。化合物 **1** 的 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) 图谱中显示 2 个芳香质子信号 [δ_H 6.26 (2H, s)], 表明结构中含有 1 个对称的 1,3,4,5-四取代的苯环; 1 个连在苯环上的甲基信号 [δ_H 2.12 (3H, s)] 和 1 个三重峰甲基信号 [δ_H 0.88 (3H, t, $J=6.9$ Hz)]; ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) 结合 DEPT

谱可观察到 18 个碳信号, 包括 4 个季碳信号 (δ_C 107.3, 142.1, 154.5 $\times$ 2); 2 个次甲基碳信号 (δ_C 107.8 $\times$ 2); 10 个亚甲基碳信号 (δ_C 22.7, 29.3~31.2, 32.0, 35.5); 2 个甲基碳信号 (δ_C 7.7, 14.2), 见表 1。

在 1H - 1H COSY 谱中可观察到 H-1'/H-2'/H-3'/H-4'/H-5'/H-6'/H-7'/H-8'/H-9'/H-10'/H-11' 的相关, 结合 HMBC 谱 H-1'/C-5、H-6/C-1' 和 H-7/C-1, C-2, C-3 的远程相关 (图 1), 表明化合物 **1** 是 1 个间苯二酚类化合物, 结合质谱确定化合物 **1** 的结构为 2-甲基-5-*n*-十一烷基间苯二酚, 经 SciFinder 数据库检索, 化合物 **1** 为新化合物, 命名为酸模叶蓼酚 A。

表 1 化合物 **1** 的核磁数据 (400/100 MHz, $CDCl_3$)
Table 1 NMR data of compound **1** (400/100 MHz, $CDCl_3$)

碳位	δ_C	δ_H
1, 3	154.5	
2	107.3	
4, 6	107.8	6.26 (2H, s)
5	142.1	
7	7.7	2.12 (3H, s)
1'	35.5	
2'	32.0	
3'~9'	29.3~31.2	1.28 (14H, overlapped)
10'	22.7	1.28 (2H, overlapped)
11'	14.2	0.88 (3H, t, $J=6.9$ Hz)

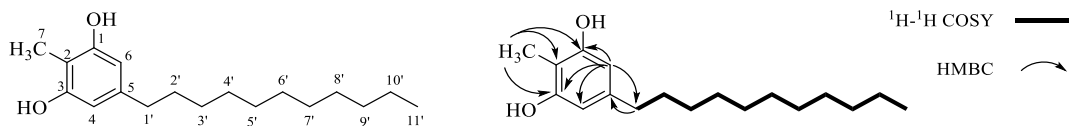


图 1 化合物 **1** 的结构及关键的 1H - 1H COSY 和 HMBC 相关

Fig. 1 Structure and key 1H - 1H COSY and HMBC correlations of compound **1**

化合物 **2**: 无色油状物; HR-ESI-MS m/z : 279.229 9 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.14 (2H, s, H-4, 6), 6.09 (1H, s, H-2), 2.45 (1H, t, $J=7.7$ Hz, H-1'), 0.92 (1H, t, $J=6.8$ Hz, H-12'); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 157.4 (C-1, 3), 99.5 (C-2), 106.5 (C-4, 6), 144.5 (C-5), 35.6 (C-1'), 31.2 (C-2'), 30.6 (C-10'), 21.9 (C-11'), 12.6 (C-12')。以上数据与文献报道对照基本一致^[6], 故鉴定化合物 **2** 为 5-*n*-十二烷基间苯二酚。

化合物 **3**: 白色粉末; 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 5.85 (1H, s, H-8), 4.23 (1H, m, H-3), 1.38 (1H, m, H-2b), 1.45 (1H, m, H-4b), 1.93 (1H, dt, $J=$

6.0, 2.0 Hz, H-2a), 2.24 (1H, dd, $J=4.1, 2.1$ Hz, H-4a), 1.17 (3H, s, CH_3 -11), 1.40 (3H, s, CH_3 -12), 1.40 (3H, s, CH_3 -13), 2.21 (3H, s, CH_3 -10); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 36.0 (C-1), 48.5 (C-2), 63.0 (C-3), 48.3 (C-4), 71.0 (C-5), 118.5 (C-6), 199.5 (C-7), 99.7 (C-8), 210.2 (C-9), 30.9 (C-10), 25.1 (C-11), 27.9 (C-12), 29.4 (C-13)。以上数据与文献报道对照基本一致^[7], 故鉴定化合物 **3** 为 (3*S*,5*R*)-dihydroxy-6*R*,7-megstigmadien-9-one。

化合物 **4**: 黄色油状物; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.41 (1H, t, $J=7.0$ Hz, H-2), 4.14 (2H, d, $J=7.0$ Hz, H-1), 1.97 (2H, t, $J=7.3$ Hz, H-4), 1.68 (3H,

s, H-20), 1.40~1.15 (19H, m, H-5~14), 0.89 (3H, s, H-18), 0.87 (6H, d, $J=2.5$ Hz, H-16, 20), 0.86 (3H, d, $J=2.8$ Hz, H-19); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 59.4 (C-1), 123.0 (C-2), 140.3 (C-3), 39.9 (C-4), 25.1 (C-5), 36.6 (C-6), 32.8 (C-7), 37.4 (C-8), 24.5 (C-9), 37.4 (C-10), 32.7 (C-11), 37.3 (C-12), 24.8 (C-13), 39.4 (C-14), 28.0 (C-15), 22.6 (C-16), 22.7 (C-17), 19.7 (C-18), 19.7 (C-19), 16.2 (C-20)。以上数据与文献报道对照基本一致^[8], 故鉴定化合物 **4** 为植物醇。

化合物 **5**: 黄色粉末; ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 8.09 (2H, d, $J=8.9$ Hz, H-2', 6'), 6.91 (2H, d, $J=9.0$ Hz, H-3', 5'), 6.40 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.19 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 162.7 (C-5), 99.4 (C-6), 165.7 (C-7), 94.6 (C-8), 158.4 (C-9), 104.7 (C-10), 123.9 (C-1'), 130.8 (C-2', C-6'), 116.5 (C-3', 5'), 160.7 (C-4'), 148.2 (C-2), 137.3 (C-3), 177.5 (C-4)。以上数据与文献报道对照基本一致^[9], 故鉴定化合物 **5** 为山柰酚。

化合物 **6**: 黄色粉末; ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.75 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-2'), 7.65 (1H, dd, $J=8.5, 2.1$ Hz, H-6'), 6.90 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5'), 6.41 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 161.1 (C-5), 97.8 (C-6), 164.2 (C-7), 93.0 (C-8), 156.8 (C-9), 103.1 (C-10), 122.7 (C-1'), 114.6 (C-2'), 144.8 (C-3'), 147.4 (C-4'), 114.8 (C-5'), 120.3 (C-6'), 146.6 (C-2), 135.8 (C-3), 175.9 (C-4)。以上数据与文献报道对照基本一致^[9], 故鉴定化合物 **6** 为槲皮素。

化合物 **7**: 橙红色粉末; ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.83 (1H, d, $J=15.7$ Hz, H- β), 7.71 (2H, brs, H-2, 6), 7.65 (1H, d, $J=15.7$ Hz, H- α), 7.47~7.43 (3H, m, H-3~5), 6.03 (1H, d, $J=2.2$ Hz, H-5'), 5.93 (1H, d, $J=2.2$ Hz, H-3'), 3.88 (3H, s, $-\text{OCH}_3$); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 192.3 ($-\text{C}=\text{O}$), 166.2 (C-4'), 165.3 (C-6'), 163.2 (C-2'), 142.1 (C- β), 135.4 (C-1), 130.7 (C-4), 129.5 (C-3, 5), 128.8 (C-2, 6), 128.0 (C- α), 105.6 (C-5'), 96.2 (C-3'), 92.1 (C-1'), 56.4 (C-OMe)。以上数据与文献报道对照基本一致^[10], 故鉴定化合物 **7** 为 2',4'-二羟基-6'-甲氧基查耳酮。

化合物 **8**: 橙红色粉末; ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.93 (1H, brs, H- β), 7.83 (1H, brs, H- α), 7.61~7.63 (2H, m, H-2, 6), 7.40 (3H, m, H-3~5), 5.95 (2H, d, $J=2.2$ Hz, H-3', 5'), 3.93 (3H, s, $-\text{OCH}_3$); ^{13}C -

NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 192.6 ($-\text{C}=\text{O}$), 167.3 (C-6'), 165.4 (C-4'), 163.4 (C-2'), 141.6 (C- β), 135.5 (C-1), 129.8 (C-4), 128.7 (C-3, 5), 127.9 (C-2, 6), 127.6 (C- α), 105.3 (C-5'), 95.8 (C-3'), 91.2 (C-1'), 55.2 (C- OCH_3)。以上数据与文献报道对照基本一致^[10], 故鉴定化合物 **8** 为 2',6'-二羟基-4'-甲氧基查耳酮。

化合物 **9**: 黄色粉末; ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.96 (1H, d, $J=1.9$ Hz, H-2'), 6.85 (1H, dd, $J=8.2, 2.0$ Hz, H-6'), 6.80 (1H, dd, $J=8.0, 3.3$ Hz, H-5'), 5.89 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-6), 5.92 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-8), 4.91 (1H, d, $J=11.5$ Hz, H-2), 4.50 (1H, d, $J=11.5$ Hz, H-3); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 165.5 (C-5), 97.5 (C-6), 168.9 (C-7), 96.4 (C-8), 164.7 (C-9), 102.0 (C-10), 130.0 (C-1'), 116.2 (C-2'), 146.5 (C-3'), 147.3 (C-4'), 116.0 (C-5'), 121.0 (C-6'), 85.3 (C-2), 73.8 (C-3), 198.6 (C-4)。以上数据与文献报道对照基本一致^[11], 故鉴定化合物 **9** 为花旗松素。

化合物 **10**: 黄色针晶 (二氯甲烷-甲醇); ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.62 (1H, s, H-2'), 7.53 (1H, d, $J=8.3$ Hz, H-6'), 6.90 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5'), 6.39 (1H, s, H-8), 6.22 (1H, d, $J=13.9$ Hz, H-6), 3.78 (3H, s, 3- OCH_3); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 178.6 (C-4), 164.5 (C-7), 161.7 (C-5), 157.0 (C-9), 156.6 (C-2), 148.6 (C-4), 145.1 (C-3'), 138.2 (C-3), 120.9 (C-1'), 120.9 (C-6'), 115.1 (C-2'), 115.0 (C-5'), 104.4 (C-10), 98.4 (C-8), 93.3 (C-6), 59.1 ($-\text{OCH}_3$)。以上数据与文献报道对照基本一致^[12], 故鉴定化合物 **10** 为 5,7,3',4'-四羟基-3-甲氧基黄酮。

化合物 **11**: 白色针状结晶 (二氯甲烷-甲醇); ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.37 (1H, d, $J=5.2$ Hz, H-6), 3.55 (1H, m, H-3), 1.03 (3H, s, H-18), 0.94 (3H, d, $J=6.6$ Hz, H-21), 0.87 (3H, s, H-29), 0.85 (3H, d, $J=1.7$ Hz, H-26), 0.81 (3H, m, H-27), 0.70 (3H, s, H-19); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 37.3 (C-1), 31.9 (C-2), 71.8 (C-3), 42.3 (C-4), 140.8 (C-5), 121.7 (C-6), 32.0 (C-7), 32.0 (C-8), 50.2 (C-9), 36.2 (C-10), 21.1 (C-11), 37.3 (C-12), 42.3 (C-13), 56.8 (C-14), 24.3 (C-15), 28.2 (C-16), 56.1 (C-17), 12.0 (C-18), 19.8 (C-19), 36.2 (C-20), 18.9 (C-21), 34.0 (C-22), 23.3 (C-23), 45.9 (C-24), 29.2 (C-25), 19.4 (C-26), 19.1 (C-27), 26.2 (C-28), 11.9 (C-29)。以上数据与文献报道对照基本一致^[13], 故鉴定化合物 **11** 为 β -谷甾醇。

化合物 **12**: 无色针状结晶 (二氯甲烷-甲醇);

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.83 (1H, s, H-4), 4.36 (1H, s, H-6), 1.38 (3H, s, H-19), 0.94 (3H, s, H-21), 0.85 (3H, d, $J = 1.6$ Hz, H-27), 0.84 (3H, d, $J = 1.6$ Hz, H-29), 0.82 (3H, s, H-18), 0.75 (3H, s, H-26); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 200.7 (C-3), 126.5 (C-4), 73.5 (C-6), 12.2 (C-18), 19.7 (C-19), 18.9 (C-21), 20.0 (C-27), 12.2 (C-29), 19.7 (C-26), 37.3 (C-1), 34.5 (C-2), 168.8 (C-5), 38.7 (C-7), 29.9 (C-8), 53.8 (C-9), 38.2 (C-10), 21.2 (C-11), 39.8 (C-12), 42.7 (C-13), 56.1 (C-14), 26.3 (C-15), 28.4 (C-16), 56.3 (C-17), 36.3 (C-20), 33.9 (C-22), 26.2 (C-23), 46.0 (C-24), 29.1 (C-25), 23.3 (C-28)。以上数据与文献报道对照基本一致^[14], 故鉴定化合物 **12** 为豆甾-4-烯-6 β -羟基-3-酮。

化合物 **13**: 白色无定型粉末; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 10.74 (1H, s, OH), 7.52 (1H, s, H-5, 5'), 4.05 (3H, s, 3, 3'-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 158.5 (C-7, 7'), 152.2 (C-4, 4'), 141.2 (C-2, 2'), 112.2 (C-1, 1'), 111.7 (C-5, 5'), 111.5 (C-6, 6'), 61.0 (3, 3'-OCH₃)。以上数据与文献报道对照基本一致^[15], 故鉴定化合物 **13** 为鞣花酸-3,3'-二甲醚。

化合物 **14**: 白色无定型粉末; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.06 (2H, s, H-2, 6), 4.29 (2H, q, $J = 7.1$ Hz, H-1'), 1.36 (3H, t, $J = 7.1$ Hz, H-2'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 167.2 (C-7), 145.1 (C-3, 5), 137.1 (C-4), 120.4 (C-1), 108.6 (C-2, 6), 60.3 (C-1'), 13.2 (C-4)。以上数据与文献报道对照基本一致^[16], 故鉴定化合物 **14** 为没食子酸乙酯。

化合物 **15**: 白色无定型粉末; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.96 (2H, s, H-3, 5), 4.03 (3H, brs, -CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 169.9 (-COO-), 164.5 (C-2, 6), 160.6 (C-4), 96.1 (C-3, 5), 93.6 (C-1), 52.4 (-CH₃)。以上数据与文献报道对照基本一致^[17], 故鉴定化合物 **15** 为 methyl 2,4,6-trihydroxybenzoate。

化合物 **16**: 淡黄色油状物; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 4.14 (2H, q, $J = 7.1$ Hz, H-2'), 2.30 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-2), 1.63 (2H, m, H-3), 1.28~1.25 (26H, m, H-4~16), 0.91~0.83 (6H, m, CH₃-1', 17)。上述数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **16** 为棕榈酸乙酯。

化合物 **17**: 黄色油状物; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.36 (4H, m, H-9, 10, 12, 13), 2.78 (2H, t, $J = 6.5$ Hz, H-11), 2.29 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-2), 1.63 (2H, m, H-3), 1.31~1.24 (16H, m, H-4~8, 14~17),

0.89 (3H, t, $J = 6.0$ Hz, H-18); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 173.9 (C-1), 34.4 (C-2), 25.6 (C-3), 27.2 (C-4), 29.1 (C-5), 29.3 (C-6), 29.6 (C-7), 25.0 (C-8), 130.2 (C-9), 127.9 (C-10), 22.7 (C-11), 128.0 (C-12), 130.2 (C-13), 25.0 (C-14), 29.2 (C-15), 31.9 (C-16), 22.7 (C-17), 14.2 (C-18)。上述数据与参考文献基本一致^[19], 故鉴定化合物 **17** 为 9(Z),12(Z)-十八烷二烯酸。

化合物 **18**: 黄色油状物; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 3.67 (3H, s, CH₃-1'), 2.30 (2H, t, $J = 7.3$ Hz, H-2), 1.62 (2H, m, H-3), 1.26 (28H, m, H-4~17), 0.89 (3H, t, $J = 6.0$ Hz, H-18); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 173.8 (C-1), 36.7 (C-1'), 34.1 (C-2), 31.8 (C-16), 30.0~28.9 (C-5~15), 24.8 (C-3), 22.7 (C-17), 14.1 (C-18)。上述数据与参考文献基本一致^[20], 故鉴定化合物 **18** 为硬脂酸甲酯。

化合物 **19**: 白色针晶 (二氯甲烷); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 2.37 (2H, t, $J = 7.3$ Hz, H-2), 1.66 (2H, m, H-3), 1.28 (2H $\times$ 12, brs, H-4~H-15), 0.90 (3H, t, $J = 6.6$ Hz, H-16); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 31.9 (C-3, 14), 29.7 (C-5~12), 29.6 (C-4, 13), 22.7 (C-2, 15), 14.1 (C-16)。以上数据与参考文献基本一致^[21], 故鉴定化合物 **19** 为棕榈酸。

化合物 **20**: 白色粉末; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.38 (2H, s, H-9, 10), 2.31 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-2), 2.06 (4H, d, $J = 7.0$ Hz, H-8, 11), 1.59 (2H, m, H-3), 1.26~1.31 (20H, m, H-4~7, 12~17), 0.88 (3H, s, H-18)。以上数据与参考文献基本一致^[21], 故鉴定化合物 **20** 为油酸。

4 抗氧化活性结果

采用 DPPH 法、ABTS 法以及羟基自由基清除方法^[22], 评价化合物的抗氧化活性。结果如表 2 所示, 其中化合物 **1** 具有良好的抗氧化活性, 对 DPPH 的 IC₅₀ 值为 0.023 mg/mL。甾类化合物 **12** 具有较好的羟基自由基清除活性, IC₅₀ 值为 (0.016 $\pm$ 0.011) mg/mL。黄酮类化合物和酚酸类化合物对 DPPH 自由基的清除作用更为显著, 化合物 **5**、**6** 和 **9** 的 IC₅₀ 值分别为 0.012、0.010、0.014 mg/mL, 与阳性对照相当。

5 讨论

本研究从酸模叶蓼的醋酸乙酯部位分离鉴定了 20 个化合物, 包括 6 个黄酮类化合物、5 个酚酸类化合物、4 个萜类和甾体化合物, 其中化合物 **1** 为新化合物。通过抗氧化活性筛选, 发现化合物 **1**

表 2 化合物 1~20 的体外清除自由基能力结果 ($n = 3$)
Table 2 Results of *in vitro* radicals scavenging ability of compounds 1—20 ($n = 3$)

化合物	IC ₅₀ /(mg·mL ⁻¹)		
	DPPH	ABTS	羟基自由基
Vc	0.017±0.013	0.014±0.036	0.540±0.420
1	0.023±0.000	0.370±0.000	0.410±0.300
2	0.020±0.000	1.430±0.000	0.290±0.000
3	0.854±0.329	3.442±2.683	0.016±0.000
4	0.985±0.147	>50	0.171±0.113
5	0.012±0.000	0.215±0.000	0.189±0.000
6	0.010±0.000	0.114±0.005	0.184±0.329
7	0.312±0.000	0.229±0.006	4.529±0.375
8	0.407±0.113	0.254±0.011	3.180±0.000
9	0.014±0.077	0.363±0.000	0.215±0.000
10	0.011±0.226	0.134±0.011	0.184±0.000
11	>50	17.312±0.000	0.012±0.000
12	0.014±0.077	0.212±0.046	0.016±0.011
13	0.007±0.000	0.015±0.000	0.160±0.000
14	0.015±0.042	0.239±0.000	0.007±0.003
15	2.955±0.000	7.249±0.037	5.012±0.000
16	>50	>50	9.565±0.000
17	2.070±0.855	>50	7.235±0.000
18	>50	17.127±0.000	0.038±0.049
19	>50	>50	>50
20	>50	>50	>50

具有良好的抗氧化活性，黄酮类化合物和酚酸类化合物对 DPPH 自由基的清除作用显著。本研究结果进一步丰富了酸模叶蓼化学成分的结构类型，为酸模叶蓼抗氧化的药效物质基础及开发奠定了基础。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 邢世瑞. 宁夏中药志-上卷 [M]. 银川: 宁夏人民出版社, 1991: 297.
- [2] Keleş O, Bakirel T, Şener S, *et al.* Antiinflammatory and antipyretic activity of *Polygonum lapathifolium* in rats [J]. *Turk J Vet Anim Sci*, 2001, 25(4):623-628.
- [3] 姚丽芳, 彭承秀, 陈国联. 秦岭蓼属药用植物抗菌作用的实验研究 [J]. 湖北预防医学杂志, 1998, 9(3): 54-55.
- [4] 张伟, 李昌勤, 刘瑜新, 等. 酸模叶蓼抗氧化活性 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(16): 228-230.
- [5] Shen B B, Yang Y P, Yasamin S, *et al.* Analysis of the phytochemistry and bioactivity of the genus *Polygonum* of Polygonaceae [J]. *Digit Chin Med*, 2018, 1(1): 19-36.
- [6] Suzuki Y, Kurano M, Esumi Y, *et al.* Biosynthesis of 5-alkylresorcinol in rice: Incorporation of a putative fatty acid unit in the 5-alkylresorcinol carbon chain [J]. *Bioorg Chem*, 2003, 31(6): 437-452.
- [7] 崔锡强, 李杏翠, 王磊, 等. 蚕沙化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2008, 33(21): 2493-2496.
- [8] 徐娟华, 卢启洪, 赵昱. 绿藻孔石莼脂类化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2007, 32(15): 1536-1538.
- [9] 张妮, 魏孝义, 林立东. 罗汉果叶的化学成分研究 [J]. 热带亚热带植物学报, 2014, 22(1): 96-100.
- [10] 陶鑫, 潘多, 许枏, 等. 酸模叶蓼化学成分的研究 [J]. 中成药, 2018, 40(4): 866-870.
- [11] 唐雨, 张瑜, 袁久志, 等. 松花粉化学成分的分离与鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2011, 28(6): 429-432.
- [12] 傅芑, 李廷钊, 柳润辉, 等. 田基黄黄酮类化学成分的研究 [J]. 中国天然药物, 2004(5): 283-284.
- [13] 王乐, 王淑慧, 王琪琪, 等. 新疆紫草化学成分研究 [J]. 中草药, 2024, 55(7): 2131-2141.
- [14] 卢川, 吴迪, 高慧媛, 等. 板栗种皮化学成分的分离与鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2010, 27(6): 440-442.
- [15] 薛培凤, 李胜荣, 雷静怡, 等. 委陵菜中酚性成分研究 [J]. 内蒙古医学院学报, 2007, 29(5): 313-315.

- [16] 柳建军, 刘锡葵. 黄连木食用部位化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(2): 186-189.
- [17] Duong P Q, Duyen N T, Quyen P T, *et al.* Isolation and identification of phenolic compounds from the leaf extract of *Cassia alata* L. [J]. *Vietnam J Chem*, 2017, 55(5): 589-589.
- [18] 刘亚旻, 姜保平, 沈胜楠, 等. 木豆叶的化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(4): 466-470.
- [19] 申毅, 邹建华, 戴均贵. 海洋红树林微生物土曲霉的代谢产物研究 [J]. 中国中药杂志, 2011, 36(18): 2515-2519.
- [20] Guo W J, Li G L, Hou Y X, *et al.* Chemical constituents from the red Alga *Symphycladia latiuscula* [J]. *J Chin Pharm Sci*, 2017, 26(10): 754-762.
- [21] 肖朝江, 周星利, 韩冰洋, 等. 腺花香茶菜地下根茎化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2013, 25(3): 333-337.
- [22] 刘晓敏, 赵佳敏, 兰嘉豪, 等. 蒺藜果实化学成分及其抗氧化活性研究 [J]. 中草药, 2023, 54(15): 4774-4779.

[责任编辑 王文倩]