

方枝守宫木中黄酮类化学成分及其体外抗氧化活性研究

冯 军, 张 颖, 胡仁传, 赖克道, 袁健童*, 柴 玲*

广西中药质量标准研究重点实验室 广西壮族自治区中医药研究院, 广西 南宁 530022

摘要: 目的 研究方枝守宫木 *Sauropus quadrangularis* 中的黄酮类化学成分及其抗氧化活性。方法 综合应用正相硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱、高压制备液相色谱以及重结晶等方法进行分离纯化, 通过核磁共振波谱以及质谱等技术鉴定化合物的结构, 采用 DPPH 法评价化合物的体外抗氧化活性。结果 从方枝守宫木地上部分的乙醇提取物中分离得到 23 个黄酮类化合物, 分别鉴定为山柰酚 (1)、槲皮素 (2)、儿茶素 (3)、表儿茶素 (4)、山柰酚-3-*O*-(6"-*O*-乙酰基)- β -D-葡萄糖苷 (5)、山柰酚-3-*O*-(6"-*O*-乙酰基)- β -D-葡萄糖苷 (6)、corbulain Ib (7)、山柰酚-3-*O*- α -L-鼠李糖苷 (8)、槲皮素-3-(2"- β -D-葡萄糖基)- α -L-鼠李糖苷 (9)、槲皮素-3-*O*-(2"-*O*-乙酰基)- α -L-鼠李糖苷 (10)、槲皮素-3-*O*-(3"-*O*-乙酰基)- α -L-鼠李糖苷 (11)、山柰酚-3-*O*-(5"-*O*-乙酰基)- α -呋喃阿拉伯糖苷 (12)、槲皮素-3-*O*-(5"-*O*-乙酰基)- α -呋喃阿拉伯糖苷 (13)、槲皮素-3-*O*- α -呋喃阿拉伯糖苷 (14)、山柰酚-3-*O*- α -L-呋喃阿拉伯糖苷 (15)、槲皮素-3-*O*- β -D-木糖苷 (16)、槲皮素-3-*O*- α -L-鼠李糖苷 (17)、8-(2-吡咯烷酮-5-基)-(-)-表儿茶素 (18)、山柰酚-3-*O*-芸香糖苷 (19)、芦丁 (20)、山柰酚-3-*O*- β -D-葡萄糖苷 (21)、莽吉柿酮 D (22)、槲皮素-3-*O*- β -D-葡萄糖苷 (23), 其中化合物 10~11、13、17 具有较好的 DPPH 自由基清除活性, 清除率达到 75% 以上。结论 所有化合物均为首次从方枝守宫木中分离得到, 化合物 10~11、13、17 具有较好的抗氧化活性。

关键词: 方枝守宫木; 黄酮; 抗氧化活性; 槲皮素-3-*O*-(2"-*O*-乙酰基)- α -L-鼠李糖苷; 槲皮素-3-*O*-(5"-*O*-乙酰基)- α -呋喃阿拉伯糖苷; 槲皮素-3-*O*- α -L-鼠李糖苷

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2025)10-3417-09

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2025.10.003

Flavonoids from *Sauropus quadrangularis* and their anti-oxidant activities

FENG Jun, ZHANG Ying, HU Renchuan, LAI Kedao, YUAN Jiantong, CHAI Ling

Guangxi Key Laboratory of Traditional Chinese Medicine Quality Standards, Guangxi Institute of Chinese Medicine and Pharmaceutical Science, Nanning 530022, China

Abstract: Objective To study the flavonoids from *Sauropus quadrangularis* and their antioxidant activities. **Methods** The constituents were isolated from 95% ethanol extract of the aerial part of *S. quadrangularis* and purified by silica gels column chromatography, Sephadex LH-20 column chromatography, high pressure preparative HPLC and recrystallization method. Their structures were identified based on NMR, MS and other spectroscopic techniques. Their antioxidant activities were evaluated by scavenging capacity on DPPH. **Results** A total of 23 flavonoids were isolated from *S. quadrangularis* and identified as kaempferol (1), quercetin (2), (+)-catechin (3), epicatechin (4), kaempferol-3-*O*- β -D-xylopyranoside (5), kaempferol-3-*O*-(6"-*O*-acetyl)- β -D-glucopyranoside (6), corbulain Ib (7), kaempferol-3-*O*- α -L-rhamnoside (8), quercetin-3-(2"- β -D-glucosyl)- α -L-rhamnoside (9), quercetin-3-*O*-(2"-*O*-acetyl)- α -L-rhamnoside (10), quercetin-3-*O*-(3"-*O*-acetyl)- α -L-rhamnoside (11), kaempferol-3-*O*-(5"-*O*-acetyl)- α -arabinofuranoside (12), quercetin-3-*O*-(5"-*O*-acetyl)- α -arabinofuranoside (13), quercetin-3-*O*- α -arabinofuranoside (14), kaempferol-3-*O*- α -L-arabinofuranoside (15), quercetin-3-*O*- β -D-xylopyranoside (16), quercetin-3-*O*- α -L-rhamnoside (17), 8-(2-pyrrolidinone-5-yl)-(-)-epicatechin (18), kaempferol-3-*O*-rutinoside (19), rutin (20), kaempferol-3-*O*- β -D-glucopyranoside (21), garcimangosone D (22), quercetin-3-*O*- β -D-glucoside (23). Compounds 10—11, 13, 17 had the stronger DPPH scavenging abilities and the clearance rate exceeded 75%. **Conclusion** All compounds are isolated from *S. quadrangularis* for the first time. Compounds

收稿日期: 2024-12-04

基金项目: 广西高水平中医药重点学科建设试点项目-中药材鉴定 (No.27); 广西中药质量标准研究重点实验室自主研究课题 (桂中重自 201702)

作者简介: 冯 军, 男, 副主任药师, 硕士, 从事中药民族药药效物质与质量标准研究。E-mail: 282230217@qq.com

*通信作者: 袁健童, 男, 助理研究员, 硕士, 从事中药质量标准与天然产物结构分析研究。E-mail: 172525854@qq.com

柴 玲, 女, 研究员, 硕士, 从事中药、民族药化学成分与质量标准研究。E-mail: cicichai001@163.com

10—11, 13, 17 possess good antioxidant activities.

Key words: *Sauropus quadrangularis* (Willd.) Müll. Arg.; flavonoids; antioxidant activity; quercetin-3-*O*-(2"-*O*-acetyl)- α -*L*-rhamnoside; quercetin-3-*O*-(5"-*O*-acetyl)- α -arabinofuranoside; quercetin-3-*O*- α -*L*-rhamnoside

方枝守宫木 *Sauropus quadrangularis* (Willd.) Müll. Arg. 为大戟科守宫木属植物^[1], 别名扁枝守宫木, 为矮小灌木, 常生长于林间灌木丛中。《中华本草》及《广西本草选编》载: “扁枝守宫木, 根、叶煎服, 治感冒发热、咽喉肿痛”, 叶亦可用于治疗大便秘结、小便不利^[2]。第四次全国中药资源普查结果表明, 方枝守宫木在广西融安、柳江、柳北、柳南、恭城、那坡和平乐等多地均有分布。民族植物学调查发现, 广西那坡、平乐等地民间将方枝守宫木枝叶做茶饮用于治疗急慢性咳嗽等症, 具有壮、瑶民族用药特色。目前未见有关方枝守宫木化学成分及药理活性的研究报道, 其药效物质基础尚不明确, 有待深入研究。课题组前期研究发现, 方枝守宫木含较大量的黄酮类化学成分, 可通过清除氧自由基和抑制炎症因子发挥抗氧化与抗炎协同作用^[3], 结合其民间应用, 推测黄酮类化合物可能为其主要药效活性成分。因此, 本实验对方枝守宫木的黄酮类成分及其抗氧化活性进行研究, 从中分离得到 23 个黄酮类化合物, 分别鉴定为山柰酚 (kaempferol, 1)、槲皮素 (quercetin, 2)、儿茶素 [(+)-catechin, 3]、表儿茶素 (epicatechin, 4)、山柰酚-3-*O*- β -*D*-木糖苷 (kaempferol-3-*O*- β -*D*-xylopyranoside, 5)、山柰酚-3-*O*-(6"-*O*-乙酰基)- β -*D*-葡萄糖苷 [kaempferol-3-*O*-(6"-*O*-acetyl)- β -*D*-glucopyranoside, 6]、corbulain Ib (7)、山柰酚-3-*O*- α -*L*-鼠李糖苷 (kaempferol-3-*O*- α -*L*-rhamnoside, 8)、槲皮素-3-(2"- β -*D*-葡萄糖基)- α -*L*-鼠李糖苷 [quercetin-3-(2"- β -*D*-glucosyl)- α -*L*-rhamnoside, 9]、槲皮素-3-*O*-(2"-*O*-乙酰基)- α -*L*-鼠李糖苷 [quercetin-3-*O*-(2"-*O*-acetyl)- α -*L*-rhamnoside, 10]、槲皮素-3-*O*-(3"-*O*-乙酰基)- α -*L*-鼠李糖苷 [quercetin-3-*O*-(3"-*O*-acetyl)- α -*L*-rhamnoside, 11]、山柰酚-3-*O*-(5"-*O*-乙酰基)- α -呋喃阿拉伯糖苷 [kaempferol-3-*O*-(5"-*O*-acetyl)- α -arabinofuranoside, 12]、槲皮素-3-*O*-(5"-*O*-乙酰基)- α -呋喃阿拉伯糖苷 [quercetin-3-*O*-(5"-*O*-acetyl)- α -arabinofuranoside, 13]、槲皮素-3-*O*- α -呋喃阿拉伯糖苷 (quercetin-3-*O*- α -arabinofuranoside, 14)、山柰酚-3-*O*- α -*L*-呋喃阿拉伯糖苷 (kaempferol-3-*O*- α -*L*-arabinofuranoside, 15)、槲皮素-3-*O*- β -*D*-木糖苷 (quercetin-3-*O*- β -*D*-

xylopyranoside, 16)、槲皮素-3-*O*- α -*L*-鼠李糖苷 (quercetin-3-*O*- α -*L*-rhamnoside, 17)、8-(2-吡咯烷酮-5-基)-(-)-表儿茶素 [8-(2-pyrrolidinone-5-yl)-(-)-epicatechin, 18]、山柰酚-3-*O*-芸香糖苷 (kaempferol-3-*O*-rutinoside, 19)、芦丁 (rutin, 20)、山柰酚-3-*O*- β -*D*-葡萄糖苷 (kaempferol-3-*O*- β -*D*-glucopyranoside, 21)、莽吉柿酮 D (garcimangosone D, 22)、槲皮素-3-*O*- β -*D*-葡萄糖苷 (quercetin-3-*O*- β -*D*-glucoside, 23)。所有化合物均首次从方枝守宫木中分离得到, 其中化合物 10~11、13、17 具有较好的抗氧化活性。

1 仪器与材料

Agilent 1260 高效液相色谱仪 (美国 Agilent 公司); Waters 2545-2767-2489 高压制备液相色谱仪 (美国 Waters 公司); Q-Exactive focus 超高效液相色谱-质谱联用仪 (美国 Thermo Fisher 公司); Advance III 600 及 Advance III 500 型核磁共振仪 (德国 Bruker 公司); EYELAN1300 旋转蒸发仪 (上海爱朗仪器有限公司); ZF1-II 型暗箱式紫外分析仪 (上海嘉鹏科技有限公司); Power Wave HT 酶标仪 (BioTek 公司); Sephadex LH-20 葡聚糖凝胶 (瑞士 Cytiva 公司); ZORBAX SB C₁₈ 分析色谱柱 (250 mm×4.6 mm, 5 μ m); ZORBAX SB C₁₈ 制备色谱柱 (250 mm×9.4 mm, 5 μ m); 柱色谱硅胶 (100、200~300、300~400 目, 青岛海洋化工有限公司); 硅胶 G 薄层板 (青岛海洋化工有限公司); 色谱纯甲醇和乙腈 (美国 Fisher 公司); 分析纯甲醇、乙醇、二氯甲烷、石油醚、醋酸乙酯、正丁醇、无水乙醇 (广东光华科技股份有限公司); 1,1-二苯基-2-三硝基苯肼 (DPPH)、水溶性维生素 E (Sigma 公司)。

方枝守宫木药材于 2024 年 1 月采自广西柳城县, 经广西壮族自治区中医药研究院胡仁传副研究员鉴定为大戟科守宫木属植物方枝守宫木 *S. quadrangularis* (Willd.) Müll. Arg. 的地上部分。

2 方法

2.1 提取与分离

方枝守宫木干燥地上部分 10 kg, 粉碎成粗粉, 加 10 倍量 95%乙醇回流提取 2 次, 每次 2 h, 合并滤液, 减压回收溶剂至无醇味, 得浸膏约 900 g, 浸

膏加水混悬后,依次用石油醚、醋酸乙酯和正丁醇萃取,萃取液减压浓缩分别得到石油醚部位(11 g)、醋酸乙酯部位(146 g)和正丁醇部位(300 g)。醋酸乙酯部位经硅胶柱色谱,石油醚-醋酸乙酯(100:1~0:100)梯度洗脱,流分经 TLC 检视后合并,共得到 59 个流分(Fr. 1~59)。

Fr. 47 (2.326 9 g) 经过硅胶柱色谱分离,以石油醚-醋酸乙酯(10:1~0:1)梯度洗脱,得到 16 个流分(Fr. 47-1~47-16);其中 Fr. 47-6 (45.8 mg) 及 Fr. 47-7 (109 mg) 进行凝胶柱色谱纯化[二氯甲烷-甲醇(1:1),下同],分别得到 1 个流分(Fr. 47-6-1)和 4 个流分(Fr. 47-7-1~47-7-4)。Fr. 47-6-1 (20 mg) 和 Fr. 47-7-1 (55 mg) 重结晶,分别得到化合物 **1** (5.9 mg) 和 **2** (38.0 mg)。

Fr. 49 (3.371 4 g) 经过硅胶柱色谱分离,以石油醚-醋酸乙酯(8:1~0:1)梯度洗脱,共得到 19 个流分(Fr. 49-1~49-19);Fr. 49-11 (365 mg)、Fr. 49-13 (364 mg) 和 Fr. 49-19 (203 mg) 进行凝胶柱色谱纯化,分别得到 7 个流分(Fr. 49-11-1~49-11-7)、5 个流分(Fr. 49-13-1~49-13-5)和 6 个流分(Fr. 49-19-1~49-19-6);其中,Fr. 49-11-6 (115 mg)、Fr. 49-13-4 (118 mg) 进行高压制备液相色谱纯化[甲醇-水(30:70),体积流量 3.0 mL/min],分别得到化合物 **3** (4.7 mg, $t_R=26.813$ min)、**4** (14.4 mg, $t_R=27.780$ min),Fr. 49-19-4 (20 mg) 进行高压制备液相色谱纯化[甲醇-水(40:60),体积流量 3.0 mL/min],得到化合物 **5** (2.7 mg, $t_R=30.473$ min)。

Fr. 50 (8.286 1 g) 经过硅胶柱色谱,以石油醚-醋酸乙酯(8:1~0:1)梯度洗脱,共得到 17 个流分(Fr. 50-1~50-17);Fr. 50-9 (225 mg)、Fr. 50-10 (286 mg)、Fr. 50-13 (1646 mg) 和 Fr. 50-14 (849 mg) 进行凝胶柱色谱纯化,分别得到 3 个流分(Fr. 50-9-1~50-9-3)、6 个流分(Fr. 50-10-1~50-10-6)、9 个流分(Fr. 50-13-1~50-13-9)和 4 个流分(Fr. 50-14-1~50-14-4);其中 Fr. 50-9-1 (17 mg) 经高压制备液相色谱纯化[甲醇-水(50:50),体积流量 3.0 mL/min],得到化合物 **6** (2.2 mg, $t_R=33.303$ min);Fr. 50-10-4 (54 mg) 经高压制备液相色谱纯化[甲醇-水(35:65),体积流量 3.0 mL/min],得到化合物 **7** (4.5 mg, $t_R=15.299$ min);Fr. 50-13-7 (36 mg) 经高压制备液相色谱纯化[甲醇-水(40:60),体积流量 3.0 mL/min],得到化合物 **8** (1.1 mg, $t_R=34.262$ min);Fr. 50-14-4 (36 mg) 经高压制备

液相色谱纯化[甲醇-水(40:60),体积流量 3.0 mL/min],得到化合物 **9** (2.7 mg, $t_R=22.867$ min)。

Fr. 51 (6.659 2 g) 经过硅胶柱色谱,以石油醚-醋酸乙酯(6:1~0:1)梯度洗脱,共得到 17 个流分(Fr. 51-1~51-17);其中 Fr. 51-16 (702 mg) 进行凝胶柱色谱纯化,得到 5 个流分(Fr. 51-16-1~51-16-5);Fr. 51-16-1 (32 mg) 经高压制备液相色谱纯化[甲醇-水(45:55),体积流量 3.0 mL/min],得到化合物 **10** (2.3 mg, $t_R=50.958$ min) 和 **11** (3.1 mg, $t_R=37.632$ min)。

Fr. 53 (8.055 9 g) 经过硅胶柱色谱,以石油醚-醋酸乙酯(4:1~0:1)梯度洗脱,共得到 13 个流分(Fr. 53-1~53-13);先后将 Fr. 53-5 (203 mg)、Fr. 53-8 (1 442 mg)、Fr. 53-9 (1 308 mg)、Fr. 53-10 (694 mg) 经凝胶柱色谱纯化,分别得到 3 个流分(Fr. 53-5-1~53-5-3)、7 个流分(Fr. 53-8-1~53-8-7)、6 个流分(Fr. 53-9-1~53-9-6)和 3 个流分(Fr. 53-10-1~53-10-3);其中 Fr. 53-5-1 (30 mg) 经高压制备液相色谱纯化[甲醇-水(45:55),体积流量 2.5 mL/min],得到化合物 **12** (1.4 mg, $t_R=51.818$ min)。Fr. 53-5-3 (27 mg) 和 Fr. 53-8-7 (99 mg) 经重结晶,分别得到化合物 **13** (7 mg) 及 **14** (80 mg)。Fr. 53-9-3 (106 mg) 及 Fr. 53-10-2 (42 mg) 经高压制备液相色谱纯化[甲醇-水(40:60),体积流量 3.0 mL/min],分别得到化合物 **15** (4 mg, $t_R=42.588$ min)、**16** (4 mg, $t_R=22.869$ min) 和 **17** (6.3 mg, $t_R=31.448$ min)。

Fr. 54 (7.507 6 g) 经过硅胶柱色谱,石油醚-醋酸乙酯(4:1~0:1)梯度洗脱,共得到 7 个流分(Fr. 54-1~54-7);其中 Fr. 54-6 (821 mg) 经凝胶柱色谱纯化,得到 2 个流分(Fr. 54-6-1~54-6-2);Fr. 54-6-1 (33 mg) 经高压制备液相色谱纯化[甲醇-水(37:63),体积流量 3.0 mL/min],得到化合物 **18** (3.3 mg, $t_R=18.128$ min);Fr. 54-7 (801 mg) 经凝胶柱色谱纯化,得到 5 个流分(Fr. 54-7-1~54-7-5);Fr. 54-7-2 (63 mg) 经高压制备液相色谱纯化[甲醇-水(40:60),体积流量 3 mL/min],得到化合物 **19** (2.8 mg, $t_R=21.445$ min)。Fr. 54-7-3 (20 mg) 经高压制备液相色谱纯化[甲醇-水(30:70),体积流量 3.0 mL/min],得到化合物 **20** (3.1 mg, $t_R=22.135$ min)。

Fr. 56 (4.921 9 g) 经过硅胶柱色谱,以石油醚-醋酸乙酯(4:1~0:1)梯度洗脱,共得到 9 个流分

(Fr. 56-1~56-9); Fr. 56-9 (599 mg) 经凝胶柱色谱纯化, 得到 3 个流分 (Fr. 56-9-1~56-9-3); Fr. 56-9-2 (14 mg) 经高压制备液相色谱纯化 [甲醇-水 (53:47), 体积流量 3.0 mL/min], 得到化合物 **21** (2.8 mg, $t_R=12.936$ min)。

Fr. 57 (1.868 5 g) 经过硅胶柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯 (3:1~0:1) 梯度洗脱, 共得到 10 个流分 (Fr. 57-1~57-10); Fr. 57-7 (196 mg) 进行凝胶柱色谱纯化, 得到 4 个流分 (Fr. 57-7-1~57-7-4); Fr. 57-7-3 (13.8 mg) 经高压制备液相色谱纯化 [甲醇-水 (37:63), 体积流量 3.0 mL/min], 得到化合物 **22** (3.8 mg, $t_R=12.458$ min)。

Fr. 58 (3.1841 g) 经过硅胶柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯 (3:1~0:1) 梯度洗脱, 共得到 15 个流分 (Fr. 58-1~58-15); Fr. 58-14 (434 mg) 进行凝胶柱色谱纯化, 得到 4 个流分 (Fr. 58-14-1~58-14-4); Fr. 58-14-3 (63 mg) 经高压制备液相色谱纯化 [甲醇-水 (48:52), 体积流量 3.0 mL/min], 得到化合物 **23** (9.6 mg, $t_R=14.874$ min)。

2.2 DPPH 法抗氧化活性实验

2.2.1 DPPH 溶液的配制 取 DPPH (1,1-二苯基-2-三硝基苯肼) 适量, 精密称定 (39.41 mg), 置 100 mL 量瓶中加无水乙醇溶解并定容至刻度, 摇匀, 得到 DPPH 母液。精密取 10.00 mL 母液至 50 mL 量瓶中, 用无水乙醇定容, 得到 200 $\mu\text{mol/L}$ 的 DPPH 乙醇溶液, 避光保存。

2.2.2 对照溶液的配制 称取 Trolox (水溶性维生素 E) 适量, 精密称定 (25.02 mg), 置 100 mL 量瓶中加无水乙醇溶解并定容至刻度, 摇匀, 得到 Trolox 母液。精密取 10.00 mL 母液至 100 mL 量瓶中, 用无水乙醇定容, 得到 100 $\mu\text{mol/L}$ 的 Trolox 对照溶液。

2.2.3 样品溶液的配制 分别精密称取不同化合物适量, 加 DMSO 溶解并配制成 1.0 mg/mL 的母液, 取不同体积的母液至 10 mL 量瓶, 加 DMSO 分别稀释成 100 $\mu\text{mol/L}$ 的样品溶液。

2.2.4 抗氧化活性实验 分别将样品溶液和对照溶液 150 μL 与 200 $\mu\text{mol/L}$ 的 DPPH 乙醇溶液 150 μL 混合, 30 $^{\circ}\text{C}$ 避光保存 60 min, 以不含样品的溶剂为空白, 在 515 nm 下用酶标仪测定吸光度 (A) 值, 重复 3 次, 根据公式计算 DPPH 自由基清除率。

DPPH 自由基清除率 = $1 - A_{\text{样品}}/A_{\text{对照}}$

3 结果

3.1 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色晶体 (甲醇)。ESI-MS m/z : 285.015 63 $[\text{M}-\text{H}]^-$; 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 6.16 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-6), 6.37 (1H, s, H-8), 8.07 (2H, d, $J=2.1$ Hz, H-2', 6'), 6.89 (2H, d, $J=2.0$ Hz, H-3', 5'); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 148.0 (C-2), 137.1 (C-3), 177.3 (C-4), 158.2 (C-5), 99.2 (C-6), 165.5 (C-7), 94.5 (C-8), 162.5 (C-9), 104.5 (C-10), 123.7 (C-1'), 130.7 (C-2', 6'), 116.3 (C-3', 5'), 160.5 (C-4')。以上数据与文献报道基本一致^[4], 鉴定化合物 **1** 为山柰酚。

化合物 **2**: 黄色晶体 (甲醇)。ESI-MS m/z : 301.134 91 $[\text{M}-\text{H}]^-$; 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 6.18 (1H, d, $J=1.7$ Hz, H-6), 6.39 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 7.73 (1H, d, $J=2.2$ Hz, H-2'), 6.88 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5'), 7.63 (1H, dd, $J=8.5, 1.9$ Hz, H-6'); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 148.0 (C-2), 137.2 (C-3), 177.3 (C-4), 162.5 (C-5), 99.2 (C-6), 165.6 (C-7), 94.4 (C-8), 158.2 (C-9), 104.5 (C-10), 124.1 (C-1'), 116.0 (C-2'), 146.2 (C-3'), 148.7 (C-4'), 116.2 (C-5'), 121.7 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[4], 鉴定化合物 **2** 为槲皮素。

化合物 **3**: 棕黄色粉末。ESI-MS m/z : 289.072 13 $[\text{M}-\text{H}]^-$; 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_6$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 4.56 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H-2), 3.97 (1H, td, $J=7.9, 5.5$ Hz, H-3), 2.50 (1H, dd, $J=16.1, 8.2$ Hz, H-4b), 2.84 (1H, dd, $J=16.1, 5.4$ Hz, H-4a), 5.85 (1H, d, $J=2.3$ Hz, H-6), 5.92 (1H, d, $J=2.3$ Hz, H-8), 6.83 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 6.76 (1H, d, $J=8.1$ Hz, H-5'), 6.72 (1H, dd, $J=8.1, 2.0$ Hz, H-6'); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 82.9 (C-2), 68.8 (C-3), 28.5 (C-4), 157.8 (C-5), 96.3 (C-6), 157.6 (C-7), 95.5 (C-8), 156.9 (C-9), 100.8 (C-10), 132.2 (C-1'), 116.1 (C-2'), 146.2 (C-3'), 146.3 (C-4'), 115.2 (C-5'), 120.0 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[5], 鉴定化合物 **3** 为儿茶素。

化合物 **4**: 棕色固体。ESI-MS m/z : 289.073 53 $[\text{M}-\text{H}]^-$; 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_6$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 4.81 (1H, s, H-2), 4.17 (1H, d, $J=4.2$ Hz, H-3), 2.86 (1H, dd, $J=16.7, 4.6$ Hz, H-4a), 2.73 (1H, dd, $J=16.8, 3.0$ Hz, H-4b), 5.91 (1H, d, $J=2.3$ Hz, H-6), 5.94 (1H, d, $J=2.3$ Hz, H-8), 6.97 (1H, d, $J=1.9$

Hz, H-2'), 6.80 (1H, dd, $J = 8.2, 2.0$ Hz, H-5'), 6.76 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-6'); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 79.9 (C-2), 67.5 (C-3), 29.3 (C-4), 158.0 (C-5), 96.4 (C-6), 157.6 (C-7), 95.9 (C-8), 157.3 (C-9), 100.1 (C-10), 132.3 (C-1'), 115.9 (C-2'), 145.9 (C-3'), 145.8 (C-4'), 115.3 (C-5'), 119.4 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[6], 鉴定化合物 **4** 为表儿茶素。

化合物 **5**: 淡黄色粉末。ESI-MS m/z : 417.081 06 $[\text{M}-\text{H}]^-$; 分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_{10}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.16 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 6.34 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 7.88 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-2', 6'), 6.91 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 5.67 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-1''), 3.60 (1H, d, $J = 9.7$ Hz, H-2''), 4.26 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-3''), 3.58 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-4''), 3.52 (2H, d, $J = 3.1$ Hz, H-5''); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 159.2 (C-2), 135.1 (C-3), 179.4 (C-4), 163.0 (C-5), 100.6 (C-6), 168.0 (C-7), 95.3 (C-8), 158.7 (C-9), 105.2 (C-10), 122.9 (C-1'), 131.9 (C-2', 6'), 116.4 (C-3', 5'), 161.6 (C-4'), 111.2 (C-1''), 79.2 (C-2''), 81.1 (C-3''), 76.6 (C-4''), 65.3 (C-5'')。以上数据与文献报道基本一致^[7], 鉴定化合物 **5** 为山柰酚-3-*O*- β -D-木糖苷。

化合物 **6**: 淡黄色粉末。ESI-MS m/z : 489.081 54 $[\text{M}-\text{H}]^-$; 分子式为 $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_{12}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.19 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-6), 6.37 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 7.83 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.91 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 5.67 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-1''), 3.60 (1H, d, $J = 4.1$ Hz, H-2''), 4.19 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-3''), 3.52 (1H, d, $J = 2.9$ Hz, H-4''), 3.49 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, H-5''), 4.15 (1H, d, $J = 11.5$ Hz, H-6''a), 4.03 (1H, d, $J = 11.5$ Hz, H-6''b), 2.08 (3H, s, H-8''); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 159.7 (C-2), 135.0 (C-3), 179.4 (C-4), 163.2 (C-5), 100.2 (C-6), 163.2 (C-7), 95.0 (C-8), 158.7 (C-9), 105.6 (C-10), 122.9 (C-1'), 131.9 (C-2', 6'), 116.4 (C-3', 5'), 161.5 (C-4'), 110.8 (C-1''), 79.4 (C-2''), 81.1 (C-3''), 65.2 (C-4''), 76.6 (C-5''), 67.8 (C-6''), 172.6 (C-7''), 20.7 (C-8'')。此外, HMBC 谱上 C-6'' 位的质子 δ_{H} 4.15 与乙酰羰基信号 δ_{C} 172.6 有相关, 表明 6''-OH 被乙酰化。以上数据与文献报道基本一致^[8], 鉴定化合物 **6** 为山柰酚-3-*O*-(6''-*O*-乙酰基)- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **7**: 无色油状。ESI-MS m/z : 435.101 68 $[\text{M}-\text{H}]^-$; 分子式为 $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_8$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 4.82 (1H, d, $J = 3.2$ Hz, H-2), 4.24 (1H, t,

$J = 3.7$ Hz, H-3), 2.87 (2H, dd, $J = 13.5, 2.7$ Hz, H-4), 6.21 (1H, s, H-6), 4.60 (1H, d, $J = 6.9$ Hz, H-11), 3.08 (1H, dd, $J = 15.8, 7.1$ Hz, H-12), 2.91 (1H, dd, $J = 17.1, 4.3$ Hz, H-12), 7.18 (2H, dd, $J = 8.7, 2.3$ Hz, H-2', 6'), 6.97 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-3'), 6.91 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 6.62 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-2''), 6.77 (1H, m, H-5''), 6.75 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-6''); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 79.8 (C-2), 66.6 (C-3), 29.5 (C-4), 157.4 (C-5), 96.2 (C-6), 152.0 (C-7), 106.0 (C-8), 153.4 (C-9), 105.2 (C-10), 35.2 (C-11), 38.4 (C-12), 170.7 (C-13), 131.9 (C-1'), 128.9 (C-2'), 116.3 (C-3'), 157.4 (C-4'), 116.0 (C-5'), 129.9 (C-6'), 134.6 (C-1''), 115.0 (C-2''), 146.0 (C-3''), 145.8 (C-4''), 115.5 (C-5''), 119.1 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[9], 鉴定化合物 **7** 为 corbulain Ib。

化合物 **8**: 淡黄色粉末。ESI-MS m/z : 431.097 11 $[\text{M}-\text{H}]^-$; 分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.19 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 6.37 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 7.77 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.94 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 5.38 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-1''), 4.22 (1H, dd, $J = 3.4, 1.7$ Hz, H-2''), 3.71 (1H, m, H-3''), 3.34 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-4''), 3.33 (1H, s, H-5''), 0.92 (3H, m, H-6''); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 158.6 (C-2), 136.2 (C-3), 179.5 (C-4), 163.2 (C-5), 100.1 (C-6), 165.7 (C-7), 94.9 (C-8), 159.2 (C-9), 105.7 (C-10), 122.7 (C-1'), 131.9 (C-2', 6'), 116.5 (C-3', 5'), 161.6 (C-4'), 103.5 (C-1''), 71.9 (C-2''), 72.1 (C-3''), 73.2 (C-4''), 72.0 (C-5''), 17.7 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[10], 鉴定化合物 **8** 为山柰酚-3-*O*- α -L-鼠李糖苷。

化合物 **9**: 淡黄色粉末。ESI-MS m/z : 609.144 71 $[\text{M}-\text{H}]^-$; 分子式为 $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_{16}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.20 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 6.37 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 7.36 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2'), 6.92 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5'), 7.32 (1H, dd, $J = 8.3, 2.1$ Hz, H-6'), 5.64 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-1''), 4.27 (1H, dd, $J = 3.5, 1.6$ Hz, H-2''), 3.65 (1H, d, $J = 3.6$ Hz, H-3''), 3.34 (1H, d, $J = 6.3$ Hz, H-4''), 3.61~3.58 (1H, m, H-5''), 0.98 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, H-6''), 4.37 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1''), 3.85 (1H, dd, $J = 9.8, 3.5$ Hz, H-2''), 3.25~3.20 (1H, m, H-3''), 3.18~3.13 (1H, m, H-4''), 3.66 (1H, d, $J = 4.4$ Hz, H-5''), 3.36 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-6''), 3.34 (1H, d, $J = 6.3$ Hz, H-6''); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz,

CD₃OD) δ : 159.2 (C-2), 136.5 (C-3), 179.6 (C-4), 163.2 (C-5), 100.1 (C-6), 166.6 (C-7), 94.9 (C-8), 158.6 (C-9), 105.7 (C-10), 122.9 (C-1'), 116.9 (C-2'), 146.5 (C-3'), 149.9 (C-4'), 116.5 (C-5'), 122.8 (C-6'), 102.6 (C-1''), 82.8 (C-2''), 71.8 (C-3''), 73.5 (C-4''), 72.0 (C-5''), 17.7 (C-6''), 107.2 (C-1'''), 75.3 (C-2'''), 77.8 (C-3'''), 70.8 (C-4'''), 77.8 (C-5'''), 62.2 (C-6'''). 以上数据与文献报道基本一致^[11], 鉴定化合物 **9** 为槲皮素-3-(2''- β -D-葡萄糖基)- α -L-鼠李糖苷。

化合物 **10**: 黄色粉末。ESI-MS m/z : 489.102 37 [M-H]⁻; 分子式为 C₂₃H₂₂O₁₂。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.20 (1H, s, H-6), 6.37 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-8), 7.34 (1H, s, H-2'), 6.92 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5'), 7.35 (1H, d, J = 2.3 Hz, H-6'), 5.36 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-1''), 5.45 (1H, dd, J = 3.5, 1.7 Hz, H-2''), 3.91 (1H, dd, J = 9.6, 3.5 Hz, H-3''), 3.43 (1H, m, H-4''), 3.54 (1H, d, J = 8.7 Hz, H-5''), 0.97 (3H, d, J = 5.7 Hz, H-6''), 2.07 (3H, s, H-8''); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 159.3 (C-2), 136.1 (C-3), 179.5 (C-4), 163.2 (C-5), 99.9 (C-6), 166.1 (C-7), 94.8 (C-8), 158.6 (C-9), 105.8 (C-10), 123.0 (C-1'), 116.7 (C-2'), 149.9 (C-3'), 146.5 (C-4'), 116.5 (C-5'), 122.8 (C-6'), 100.4 (C-1''), 73.4 (C-2''), 70.5 (C-3''), 73.5 (C-4''), 72.1 (C-5''), 17.7 (C-6''), 172.7 (C-7''), 21.1 (C-8'')。此外, HMBC 谱上 C-2''位的质子 δ_H 5.45 与乙酰羰基信号 δ_C 172.7 有相关, 表明 2''-OH 被乙酰化。以上数据与文献报道基本一致^[12], 鉴定化合物 **10** 为槲皮素-3-O-(2''-O-乙酰基)- α -L-鼠李糖苷。

化合物 **11**: 黄色粉末。ESI-MS m/z : 489.102 29 [M-H]⁻; 分子式为 C₂₃H₂₂O₁₂。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.20 (1H, s, H-6), 6.37 (1H, dd, J = 3.9, 2.1 Hz, H-8), 7.34 (1H, s, H-2'), 6.92 (1H, dd, J = 8.2, 1.6 Hz, H-5'), 7.36 (1H, m, H-6'), 5.36 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-1''), 4.38 (1H, dd, J = 3.2, 1.8 Hz, H-2''), 5.02 (1H, dd, J = 9.5, 3.1 Hz, H-3''), 3.53 (2H, m, H-4'', 5''), 0.96 (3H, d, J = 5.8 Hz, H-6''), 2.13 (3H, s, H-8''); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 159.3 (C-2), 136.2 (C-3), 179.5 (C-4), 163.2 (C-5), 99.9 (C-6), 166.1 (C-7), 94.8 (C-8), 158.6 (C-9), 105.8 (C-10), 123.0 (C-1'), 116.7 (C-2'), 146.5 (C-3'), 149.9 (C-4'), 116.5 (C-5'), 122.9 (C-6'), 103.2 (C-1''), 69.7 (C-2''), 75.4 (C-3''), 70.5 (C-4''), 72.1 (C-5''), 17.7 (C-6''), 172.7 (C-7''), 21.1 (C-8'')。此外, HMBC 谱上 C-3''位的质子 δ_H 5.02 与乙酰羰

基信号 δ_C 172.7 有相关, 表明 3''-OH 被乙酰化。以上数据与文献报道基本一致^[13], 鉴定化合物 **11** 为槲皮素-3-O-(3''-O-乙酰基)- α -L-鼠李糖苷。

化合物 **12**: 黄色粉末。ESI-MS m/z : 459.071 59 [M-H]⁻; 分子式为 C₂₂H₂₀O₁₁。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.20 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-6), 6.39 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-8), 7.95~7.92 (2H, m, H-2', 6'), 6.95~6.91 (2H, m, H-3', 5'), 8.55 (1H, s, 4'-OH), 5.45 (1H, d, J = 1.2 Hz, H-1''), 4.34 (1H, dd, J = 3.4, 1.2 Hz, H-2''), 3.80 (1H, dd, J = 6.2, 3.4 Hz, H-3''), 3.82 (1H, dd, J = 6.3, 3.3 Hz, H-4''), 4.08 (1H, dd, J = 11.9, 3.3 Hz, H-5'' α), 3.91 (1H, dd, J = 11.9, 6.5 Hz, H-5'' β), 1.96 (3H, s, H-7''); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 159.6 (C-2), 134.9 (C-3), 179.6 (C-4), 163.1 (C-5), 100.3 (C-6), 170.3 (C-7), 95.1 (C-8), 158.7 (C-9), 105.4 (C-10), 122.8 (C-1'), 132.0 (C-2', 6'), 116.5 (C-3', 5'), 161.6 (C-4'), 109.8 (C-1''), 83.6 (C-2''), 79.3 (C-3''), 84.3 (C-4''), 65.0 (C-5''), 172.4 (C-6''), 20.6 (C-7'')。此外, HMBC 谱上 C-5''位的质子与乙酰羰基信号 δ_C 172.4 有相关, 表明 5''-OH 被乙酰化。以上数据与文献报道基本一致^[14], 鉴定化合物 **12** 为山柰酚-3-O-(5''-O-乙酰基)- α -L-呋喃阿拉伯糖苷。

化合物 **13**: 黄色晶体 (甲醇)。ESI-MS m/z : 475.088 76 [M-H]⁻; 分子式为 C₂₂H₂₀O₁₂。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.19 (1H, s, H-6), 6.38 (1H, s, H-8), 7.47 (2H, d, J = 7.3 Hz, H-2', 6'), 6.89 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5'), 5.41 (1H, s, H-1''), 4.34 (1H, d, J = 3.5 Hz, H-2''), 3.78 (1H, dd, J = 6.4, 3.4 Hz, H-3''), 3.86 (1H, td, J = 6.5, 3.1 Hz, H-4''), 4.08 (1H, dd, J = 11.8, 3.2 Hz, H-5'' α), 3.90 (1H, dd, J = 11.8, 6.7 Hz, H-5'' β), 1.95 (3H, s, H-7''); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 158.6 (C-2), 134.9 (C-3), 179.7 (C-4), 163.1 (C-5), 100.1 (C-6), 166.7 (C-7), 95.0 (C-8), 159.7 (C-9), 105.5 (C-10), 123.1 (C-1'), 116.4 (C-2'), 146.4 (C-3'), 149.8 (C-4'), 116.8 (C-5'), 123.1 (C-6'), 109.7 (C-1''), 83.6 (C-2''), 79.3 (C-3''), 84.2 (C-4''), 65.0 (C-5''), 172.5 (C-6''), 20.6 (C-7'')。此外, HMBC 谱上 C-5''位的质子与乙酰羰基信号 δ_C 172.5 有相关, 表明 5''-OH 被乙酰化。以上数据与文献报道基本一致^[14], 鉴定化合物 **13** 为槲皮素-3-O-(5''-O-乙酰基)- α -呋喃阿拉伯糖苷。

化合物 **14**: 黄色晶体 (甲醇)。ESI-MS m/z : 433.077 76 [M-H]⁻; 分子式为 C₂₀H₁₈O₁₁。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.20 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-6),

6.39 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 7.52 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 6.90 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 7.49 (1H, dd, $J = 8.4, 2.2$ Hz, H-6'), 5.46 (1H, s, H-1''), 4.33 (1H, dd, $J = 3.0, 1.1$ Hz, H-2''), 3.90 (1H, dd, $J = 5.2, 3.0$ Hz, H-3''), 3.88~3.84 (1H, m, H-4''), 3.53~3.46 (2H, m, H-5''); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 158.6 (C-2), 134.9 (C-3), 180.0 (C-4), 163.1 (C-5), 99.9 (C-6), 166.1 (C-7), 94.8 (C-8), 159.3 (C-9), 105.6 (C-10), 123.0 (C-1'), 116.4 (C-2'), 146.4 (C-3'), 149.8 (C-4'), 116.8 (C-5'), 123.1 (C-6'), 109.5 (C-1''), 83.3 (C-2''), 78.7 (C-3''), 88.0 (C-4''), 62.5 (C-5''). 以上数据与文献报道基本一致^[15], 鉴定化合物 **14** 为槲皮素-3- O - α -呋喃阿拉伯糖苷。

化合物 **15**: 黄色粉末。ESI-MS m/z : 417.081 48 $[\text{M}-\text{H}]^-$; 分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_{10}$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.21 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 6.40 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 8.00~7.89 (2H, m, H-2', 6'), 6.95~6.87 (2H, m, H-3', 5'), 8.54 (1H, s, 4'-OH), 5.48 (1H, s, H-1''), 4.32 (1H, dd, $J = 3.0, 1.1$ Hz, H-2''), 3.90 (1H, dd, $J = 5.2, 3.0$ Hz, H-3''), 3.83~3.73 (1H, m, H-4''), 3.52~3.42 (2H, m, H-5''); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 159.4 (C-2), 134.9 (C-3), 179.9 (C-4), 163.1 (C-5), 100.0 (C-6), 166.4 (C-7), 94.9 (C-8), 158.6 (C-9), 105.6 (C-10), 122.8 (C-1'), 132.0 (C-2', 6'), 116.5 (C-3', 5'), 161.6 (C-4'), 109.6 (C-1''), 83.4 (C-2''), 78.6 (C-3''), 88.0 (C-4''), 62.5 (C-5''). 以上数据与文献报道基本一致^[16], 鉴定化合物 **15** 为山柰酚-3- O - α - L -呋喃阿拉伯糖苷。

化合物 **16**: 黄色粉末。ESI-MS m/z : 433.077 36 $[\text{M}-\text{H}]^-$; 分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_{11}$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.19 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 6.38 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 7.61 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 6.86 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 7.59 (1H, dd, $J = 8.3, 2.2$ Hz, H-6'), 5.17 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1''), 3.78 (1H, dd, $J = 11.7, 5.2$ Hz, H-2''), 3.09 (1H, dd, $J = 11.7, 9.5$ Hz, H-3''), 3.40 (1H, q, $J = 8.7, 7.8$ Hz, H-4''), 3.54~3.48 (2H, m, H-5''); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 158.8 (C-2), 135.4 (C-3), 179.3 (C-4), 163.0 (C-5), 100.2 (C-6), 166.3 (C-7), 94.9 (C-8), 158.5 (C-9), 105.4 (C-10), 123.0 (C-1'), 117.2 (C-2'), 146.1 (C-3'), 149.9 (C-4'), 116.0 (C-5'), 123.3 (C-6'), 104.6 (C-1''), 75.3 (C-2''), 77.6 (C-3''), 71.0 (C-4''), 67.2 (C-5''). 以上数据与文献报道基本一致^[17], 鉴定化合物 **16** 为槲皮素-3- O -

β - D -木糖苷。

化合物 **17**: 黄色粉末。ESI-MS m/z : 447.093 41 $[\text{M}-\text{H}]^-$; 分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{11}$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.18 (1H, d, $J = 20.6$ Hz, H-6), 6.36 (1H, s, H-8), 7.33 (1H, s, H-2'), 6.91 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5'), 7.30 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6'), 5.34 (1H, s, H-1''), 3.74 (1H, dd, $J = 9.7, 3.3$ Hz, H-2''), 3.41 (1H, dt, $J = 12.4, 6.2$ Hz, H-3''), 3.33 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-4''), 4.21 (1H, s, H-5''), 0.93 (3H, d, $J = 6.1$ Hz, H-6''); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 159.3 (C-2), 136.2 (C-3), 179.6 (C-4), 163.3 (C-5), 99.9 (C-6), 166.3 (C-7), 94.8 (C-8), 158.6 (C-9), 105.8 (C-10), 123.0 (C-1'), 116.9 (C-2'), 146.4 (C-3'), 149.8 (C-4'), 116.4 (C-5'), 122.8 (C-6'), 103.5 (C-1''), 71.9 (C-2''), 72.1 (C-3''), 73.3 (C-4''), 72.0 (C-5''), 17.7 (C-6''). 以上数据与文献报道基本一致^[18], 鉴定化合物 **17** 为槲皮素-3- O - α - L -鼠李糖苷。

化合物 **18**: 淡黄色粉末。ESI-MS m/z : 372.108 19 $[\text{M}-\text{H}]^-$; 分子式为 $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_7\text{N}$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 4.84 (1H, s, H-2), 4.16 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, H-3), 2.86 (1H, dd, $J = 16.7, 4.6$ Hz, H-4a), 2.77 (1H, dd, $J = 16.7, 3.0$ Hz, H-4b), 6.00 (1H, s, H-6), 6.97 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2'), 6.76 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5'), 6.80 (1H, dd, $J = 8.2, 1.9$ Hz, H-6'), 5.42 (1H, dd, $J = 9.4, 5.3$ Hz, H-1''), 2.46 (1H, tt, $J = 11.0, 5.6$ Hz, H-2''a), 2.38 (1H, qd, $J = 12.6, 11.3, 5.1$ Hz, H-2''b), 2.53 (1H, ddd, $J = 15.7, 10.6, 5.1$ Hz, H-3''a), 2.30 (1H, ddd, $J = 16.0, 10.4, 5.8$ Hz, H-3''b), 4.59 (1H, s, H-N); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 80.1 (C-2), 66.9 (C-3), 29.4 (C-4), 157.3 (C-5), 96.4 (C-6), 157.3 (C-7), 107.7 (C-8), 155.5 (C-9), 100.0 (C-10), 132.2 (C-1'), 115.3 (C-2'), 145.9 (C-3'), 146.0 (C-4'), 115.9 (C-5'), 119.5 (C-6'), 50.3 (C-1''), 26.6 (C-2''), 32.2 (C-3''), 181.3 (C-4''). 以上数据与文献报道基本一致^[19], 鉴定化合物 **18** 为 8-(2-吡咯烷酮-5-基)-(-)-表儿茶素。

化合物 **19**: 淡黄色粉末。ESI-MS m/z : 593.149 18 $[\text{M}-\text{H}]^-$; 分子式为 $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_{15}$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.20 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 6.39 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 8.07 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-2', 6'), 6.89 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-3', 5'), 5.11 (1H, d, $J = 7.3$ Hz, H-1''), 3.81 (1H, dd, $J = 11.0, 1.6$ Hz, H-2''), 3.52 (1H, dd, $J = 9.5, 3.4$ Hz, H-3''), 3.42 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-4''), 3.39~3.36 (1H, m, H-5''), 3.26 (2H, dd, $J = 18.2, 9.3$ Hz, H-6''), 4.52 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-1'''), 3.63 (1H, dd,

$J = 3.4, 1.7$ Hz, H-2''), 3.44 (1H, d, $J = 1.4$ Hz, H-3''), 3.40 (1H, d, $J = 9.1$ Hz, H-4''), 3.36~3.32 (1H, m, H-5''), 1.12 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, H-6''); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 159.3 (C-2), 135.5 (C-3), 179.3 (C-4), 163.0 (C-5), 100.3 (C-6), 164.2 (C-7), 95.2 (C-8), 159.3 (C-9), 105.4 (C-10), 122.8 (C-1'), 132.4 (C-2', 6'), 116.1 (C-3', 5'), 161.5 (C-4'), 104.7 (C-1''), 75.8 (C-2''), 78.2 (C-3''), 71.4 (C-4''), 77.2 (C-5''), 68.6 (C-6''), 102.4 (C-1'''), 72.1 (C-2'''), 72.3 (C-3'''), 73.9 (C-4'''), 69.7 (C-5'''), 17.9 (C-6'''). 以上数据与文献报道基本一致^[20], 鉴定化合物 **19** 为山柰酚-3-*O*-芸香糖苷。

化合物 **20**: 淡黄色粉末。ESI-MS m/z : 609.144 35 $[\text{M}-\text{H}]^-$; 分子式为 $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_{16}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.20 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 6.39 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 7.66 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 6.87 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 7.63 (1H, dd, $J = 8.4, 2.2$ Hz, H-6'), 5.10 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1''), 3.80 (1H, dd, $J = 11.1, 1.7$ Hz, H-2''), 3.53 (1H, dd, $J = 9.5, 3.5$ Hz, H-3''), 3.29~3.24 (2H, m, H-6''), 4.51 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-1'''), 3.63 (1H, dd, $J = 3.5, 1.7$ Hz, H-2'''), 3.49~3.37 (4H, m, H-3'', 4'', 4'', 5''), 3.35~3.31 (1H, m, H-5''), 1.12 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, H-6''); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 158.6 (C-2), 135.6 (C-3), 179.3 (C-4), 163.0 (C-5), 100.1 (C-6), 166.6 (C-7), 95.0 (C-8), 158.6 (C-9), 105.4 (C-10), 123.1 (C-1'), 116.0 (C-2'), 145.9 (C-3'), 149.8 (C-4'), 117.6 (C-5'), 123.5 (C-6'), 104.8 (C-1''), 75.7 (C-2''), 78.2 (C-3''), 71.4 (C-4''), 77.2 (C-5''), 68.5 (C-6''), 102.4 (C-1'''), 72.1 (C-2'''), 72.2 (C-3'''), 73.9 (C-4'''), 69.7 (C-5'''), 17.9 (C-6'''). 以上数据与文献报道基本一致^[21], 鉴定化合物 **20** 为芦丁。

化合物 **21**: 淡黄色粉末。ESI-MS m/z : 447.091 86 $[\text{M}-\text{H}]^-$; 分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{11}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.16 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.34 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 8.07~8.02 (2H, m, H-2', 6'), 6.89~6.85 (2H, m, H-3', 5'), 5.20 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-1''), 3.42 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, H-2''), 3.68 (1H, dd, $J = 11.9, 2.4$ Hz, H-3''), 3.40 (1H, d, $J = 9.1$ Hz, H-4''), 3.29 (1H, d, $J = 3.5$ Hz, H-5''), 3.53 (1H, dd, $J = 11.9, 5.5$ Hz, H-6''a), 3.44 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, H-6''b); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 158.7 (C-2), 135.4 (C-3), 179.2 (C-4), 162.9 (C-5), 100.6 (C-6), 168.2 (C-7), 95.3 (C-8), 158.8 (C-9), 105.1 (C-10), 122.8 (C-1'), 132.2 (C-2',

6'), 116.1 (C-3', 5'), 161.6 (C-4'), 104.3 (C-1''), 75.7 (C-2''), 78.4 (C-3''), 71.3 (C-4''), 78.4 (C-5''), 62.6 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[22], 鉴定化合物 **21** 为山柰酚-3-*O*- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **22**: 淡黄色粉末。ESI-MS m/z : 391.083 36 $[\text{M}-\text{H}]^-$; 分子式为 $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_9$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.06 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-3), 6.21 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-5), 4.81 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1'), 7.69 (2H, m, H-2', 6'), 7.41 (2H, t, $J = 7.7$ Hz, H-3', 5'), 7.52 (1H, m, H-4'), 2.83 (1H, dd, $J = 9.2, 7.7$ Hz, H-2''), 3.35~3.32 (2H, m, H-3'', 5''), 3.21 (1H, t, $J = 9.4$ Hz, H-4''), 3.85 (1H, dd, $J = 12.1, 2.3$ Hz, H-6''a), 3.66 (1H, dd, $J = 12.1, 5.6$ Hz, H-6''b); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 109.0 (C-1), 162.1 (C-2), 98.2 (C-3), 164.3 (C-4), 95.8 (C-5), 159.7 (C-6), 199.4 (C-7), 141.7 (C-1'), 130.1 (C-2', 6'), 129.0 (C-3', 5'), 133.1 (C-4'), 101.7 (C-1''), 74.5 (C-2''), 77.8 (C-3''), 71.0 (C-4''), 78.2 (C-5''), 62.5 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[23], 鉴定化合物 **22** 为莽吉柿酮 D。

化合物 **23**: 淡黄色粉末。ESI-MS m/z : 463.132 82 $[\text{M}-\text{H}]^-$; 分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.17 (1H, s, H-6), 6.36 (1H, s, H-8), 7.69 (1H, s, H-2'), 6.85 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 7.56 (1H, dd, $J = 8.4, 2.1$ Hz, H-6'), 5.22 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1''), 3.42 (1H, d, $J = 8.9$ Hz, H-2''), 3.69 (1H, dd, $J = 11.9, 2.3$ Hz, H-3''), 3.33 (1H, t, $J = 9.2$ Hz, H-4''), 3.21 (1H, ddd, $J = 9.7, 5.4, 2.3$ Hz, H-5''), 3.56 (1H, dd, $J = 11.9, 5.3$ Hz, H-6''a), 3.46 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-6''b); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 158.5 (C-2), 135.6 (C-3), 179.4 (C-4), 163.0 (C-5), 100.0 (C-6), 166.4 (C-7), 94.8 (C-8), 158.9 (C-9), 105.6 (C-10), 123.0 (C-1'), 116.0 (C-2'), 145.9 (C-3'), 149.8 (C-4'), 117.5 (C-5'), 123.2 (C-6'), 104.3 (C-1''), 75.7 (C-2''), 78.4 (C-3''), 71.2 (C-4''), 78.1 (C-5''), 62.5 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[24], 鉴定化合物 **23** 为槲皮素-3-*O*- β -D-葡萄糖苷。

3.2 抗氧化活性测试结果

结果(表 1)显示, 在浓度为 50 $\mu\text{mol/L}$ 时, 化合物 **10**~**11**、**13**、**17** 具有较强的 DPPH 自由基清除活性, 且均为槲皮素的母核结构, 可为天然抗氧化剂的筛选和开发提供参考。

4 讨论

本研究从方枝守宫木中分离并鉴定了 23 个黄

表 1 化合物体外清除自由基能力结果 ($\bar{x} \pm s, n = 3$)

Table 1 Anti-oxidant activities of compounds ($\bar{x} \pm s, n = 3$)

化合物	DPPH 自由基清除率/%
6	20.803 ± 4.413
10	79.792 ± 0.841
11	79.272 ± 0.736
12	-3.269 ± 1.051
13	76.375 ± 0.211
21	-2.824 ± 0.000
15	-3.121 ± 0.421
17	73.106 ± 0.631

酮类化合物,所有化合物均首次从该植物中分离得到。从结构特点上看,主要是以山柰酚和槲皮素为母核的黄酮苷类化合物,其中包含多个糖乙酰化结构,体现了方枝守宫木中黄酮类成分的特点。对化合物进行体外抗氧化活性研究以筛选可能具有协同抗炎潜力的化学成分,为方枝守宫木的民间应用提供实验依据,为揭示方枝守宫木药理活性的化学物质基础奠定基础。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 覃海宁,刘演. 广西植物名录 [M]. 北京: 科学出版社, 2010: 169.
- [2] 黄璐琦,陆昭岑. 中国中药资源大典-8-广西卷 [M]. 北京: 北京科学技术出版社, 2022: 616.
- [3] 唐春丽,魏江存,滕红丽,等. 黄酮类成分抗炎活性及其作用机制研究进展 [J]. 中华中医药学刊, 2021, 39(4): 154-159.
- [4] 张辉,陈重,李夏,等. 毛酸浆宿萼的化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(11): 1787-1790.
- [5] 宁德生,符毓夏,李连春,等. 地枫皮正丁醇部位的化学成分研究 [J]. 中药材, 2020, 43(1): 84-87.
- [6] 王闪闪,黄文忠,曾广智,等. 神黄豆茎叶中酚性成分研究 [J]. 云南民族大学学报: 自然科学版, 2019, 28(2): 105-108.
- [7] 李鹤,赵宁,古力娜·达吾提,等. 地锦草抗皮肤癣菌活性部位化学成分研究 [J]. 中国现代中药, 2017,

19(5): 635-638.

- [8] Tai Z G, Zhang F M, Cai L, *et al.* Flavonol glycosides of *Pseudodrynaria coronans* and their antioxidant activity [J]. *Chem Nat Compd*, 2012, 48(2): 221-224.
- [9] 王曼,王亚男,王海强,等. 云南金叶子叶的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2023, 48(4): 978-984.
- [10] 梁蒙,王亚凤,李小梅,等. 洋紫荆的化学成分研究 [J]. 中草药, 2023, 54(14): 4427-4432.
- [11] 唐于平,王颖,楼凤昌,等. 银杏叶中的黄酮醇苷类成分 [J]. 中国药科大学学报, 2000, 31(3): 363-366
- [12] 赵友兴,杨丹,马青云,等. 金锦香的化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(6): 1061-1065.
- [13] Agnihotri V K, Elsohly H N, Khan S I, *et al.* Antioxidant constituents of *Nymphaea caerulea* flowers [J]. *Phytochemistry*, 2008, 69(10): 2061-2066.
- [14] 于跃. 喜冬草石油醚和正丁醇层的化学成分及其肿瘤细胞毒活性研究 [D]. 延边: 延边大学, 2021.
- [15] 马强,房鑫,李俊,等. 羊蹄躅的化学成分研究 [J]. 中草药, 2018, 49(5): 1013-1018.
- [16] 朱春福,刘洪新,贺峦,等. 桃金娘叶的化学成分研究 [J]. 热带亚热带植物学报, 2015, 23(1): 103-108.
- [17] 欧阳文,朱晓艾,邵祥辉,等. 番石榴叶乙酸乙酯萃取物化学成分研究 [J]. 食品科学, 2014, 35(15): 30-37.
- [18] 林萍,王亚凤,何瑞杰,等. 锥叶中 1 个新的酚苷类化合物 [J]. 中草药, 2022, 53(17): 5271-5275.
- [19] Ma Q, Xie H H, Li S, *et al.* Flavonoids from the pericarps of *Litchi chinensis* [J]. *J Agric Food Chem*, 2014, 62(5): 1073-1078.
- [20] 耿立冬,张村,肖永庆. 了哥王化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2006, 31(10): 817-819.
- [21] 陈梦莹,李钦,韩晶晶,等. 老翘的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2020, 32(12): 2066-2072.
- [22] 彭晓,于大永,冯宝民,等. 金花茶花化学成分的研究 [J]. 广西植物, 2011, 31(4): 550-553.
- [23] 谭金燕,李建丽,苏琪辉,等. 远志地上部分正丁醇部位化学成分研究 [J]. 中国现代中药, 2023, 25(3): 488-492.
- [24] 王玉萍,史波林,刘珺琪,等. 花椒果皮正丁醇部分化学成分研究 [J]. 中草药, 2023, 54(5): 1353-1361.

[责任编辑 王文倩]