

枸杞子中 1 个新的吡咯生物碱

赵永卓¹, 牛莹¹, 马雨果¹, 刘慧¹, 孙嘉忻¹, 郝志友¹, 冯卫生^{1,2}, 陈辉^{1,2*}

1. 河南中医药大学药学院, 河南 郑州 450046

2. 呼吸疾病中医药防治省部共建协同创新中心, 河南 郑州 450046

摘要: 目的 研究宁夏枸杞 *Lycium barbarum* 果实(枸杞子)的化学成分。方法 采用硅胶、D-101 大孔吸附树脂、MCI、Sephadex LH-20 等柱色谱及制备型 HPLC 色谱进行分离纯化, 根据化合物的波谱数据和理化性质进行结构鉴定, 并采用 4-硝基苯酚- α -D-吡喃葡萄糖苷(4-nitrophenyl α -D-glucopyranoside, PNPG)法对部分化合物进行 α -葡萄糖苷酶抑制活性评价。结果 从枸杞子中分离得到 15 个化合物, 分别鉴定为 methyl (2R)-[2-formyl-5-(hydroxymethyl)-1H-pyrrol-1-yl]-4-methylpentanoate (1)、5-*epi*-acortatarin A (2)、5-甲氧甲基-1H-吡咯-2-甲醛(3)、4-[2-formyl-5-(methoxymethyl)-1H-pyrrol-1-yl]butanoic acid (4)、(2R)-[2-formyl-5-(methoxymethyl)-1H-pyrrol-1-yl]-3-(4-hydroxyphenyl)propanoate (5)、4-[formyl-5-(methoxymethyl)-1H-pyrrol-1-yl]butanoate (6)、3-[2-formyl-5-(hydroxymethyl)-1H-pyrrol-1-yl]pentanedioic acid (7)、*N*-反式-阿魏酰-3-甲氧基酪胺(8)、*N-trans*-feruloyl-3',4'-dihydroxyphenylethylamine (9)、*N*-顺式香豆酰酪胺(10)、*N*-顺式阿魏酰酪胺(11)、bungeanoline E (12)、*N*-malonyl-tryptophan (13)、3-羟基-4-乙基酮吡啶(14)、cartorimine (15)。化合物 9 抑制 α -葡萄糖苷酶的半数抑制浓度(median inhibition concentration, IC₅₀)为(31.64±2.30) μ mol/L。结论 化合物 1 为 1 个新的吡咯生物碱, 命名为枸杞吡咯碱 A, 化合物 2 为 1 个新天然产物, 化合物 12、13 和 15 为首次从该属植物中分离得到, 化合物 4、7、14 为首次从宁夏枸杞植物中分离得到。化合物 9 具有显著的 α -葡萄糖苷酶抑制作用。

关键词: 茄科; 枸杞子; 生物碱; α -葡萄糖苷酶抑制活性; 枸杞吡咯碱 A; 5-*epi*-acortatarin A; 3-羟基-4-乙基酮吡啶

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2026)01-0031-08

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2026.01.004

A new pyrrole alkaloid from fruit of *Lycium barbarum*

ZHAO Yongzhuo¹, NIU Ying¹, MA Yuguo¹, LIU Hui¹, SUN Jiabin¹, HAO Zhiyou¹, FENG Weisheng^{1,2}, CHEN Hui^{1,2}

1. School of Pharmacy, Henan University of Chinese Medicine, Zhengzhou 450046, China

2. Collaborative Innovation Center for Chinese Medicine Prevention and Treatment of Respiratory Diseases Co-construction by Henan Province & Ministry of Education, Zhengzhou 450046, China

Abstract: Objective To research the chemical constituents from the fruits of *Lycium barbarum*. **Methods** Separation and purification were performed using silica gel, D-101 macroporous resin, MCI, Sephadex LH-20, and semi-preparative HPLC. The structures of the compounds were identified based on spectroscopic data and physicochemical properties. The α -glucosidase inhibitory activity of the selected compounds was evaluated using 4-nitrophenol- α -D-glucopyranoside (PNPG) assay. **Results** A total of 15 compounds were isolated from the fruits of *L. barbarum*, which were identified as methyl (2R)-[2-formyl-5-(hydroxymethyl)-1H-pyrrol-1-yl]-4-methylpentanoate (1), 5-*epi*-acortatarin A (2), 5-(methoxymethyl)-1H-pyrrole-2-carbaldehyde (3), 4-[2-formyl-5-(methoxymethyl)-1H-pyrrol-1-yl]butanoic acid (4), (2R)-[2-formyl-5-(methoxymethyl)-1H-pyrrol-1-yl]-3-(4-hydroxyphenyl) propanoate (5), 4-[formyl-5-(methoxymethyl)-1H-pyrrol-1-yl]butanoate (6), 3-[2-formyl-5-(hydroxymethyl)-1H-pyrrol-1-yl] pentanedioic acid (7), *N-trans*-feruloyl-3'-O-methyldopamine (8), *N-trans*-feruloyl-3',4'-dihydroxyphenylethylamine (9), *N-cis-p*-coumaroyl tyramine (10), *N-cis*-feruloyl tyramine (11), bungeanoline E (12), *N*-malonyl-tryptophan (13), 3-hydroxy-4-ethyl ketone pyridine (14), cartorimine (15). **Conclusion** Compound 1 is a new pyrrole alkaloid, named lycipyrrole A. Compound 2 is a new natural product. Compounds 4, 7 and

收稿日期: 2025-10-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22177027); 河南省高校科技创新团队支持计划(24IRTSTHN039); 河南省杰出青年科学基金项目(252300421027)

作者简介: 赵永卓(2000—), 硕士研究生, 研究方向为中药药效物质基础。E-mail: zyz4711@163.com

*通信作者: 陈辉(1981—), 硕士生导师, 教授, 研究方向为中药药效物质基础。E-mail: chenhuixy@hactcm.edu.cn

12—15 were isolated from *L. barbarum* for the first time, while compounds 12, 13 and 15 were isolated from this genus for the first time. Notably, compound 9 exhibited significant inhibitory activity against α -glucosidase.

Key Words: Solanaceae; *Lycium barbarum* L.; alkaloids; α -glucosidase inhibitory activity; lycipyrrole A; 5-*epi*-acortatarin A; 3-hydroxy-4-ethyl ketone pyridine

茄科 (Solanaceae) 枸杞属 *Lycium* L. 植物在我国有 7 种和 3 变种, 其中宁夏枸杞、中华枸杞和黑果枸杞是最常见的 3 个种^[1]。宁夏枸杞 *Lycium barbarum* L. 主要分布于宁夏、甘肃、新疆、青海等地区^[2-3]。枸杞子是宁夏枸杞的干燥成熟果实, 是《中国药典》规定的枸杞子唯一合法来源^[4]。枸杞子始载于《神农本草经》, 列为上品, 其味甘、性平、归肝、肾经, 有滋补肝肾、补精益血、润肺止咳之功效^[1]。化学成分研究表明枸杞子中主要含有多糖类、生物碱类、黄酮类、苯丙素类、萜类和类胡萝卜素等成分^[5-6], 其中, 多糖类是枸杞子中研究报道较多的一类主要成分。近年来, 枸杞子中的生物碱类成分其结构类型的多样性和广泛的生物碱活性而被诸多学者所关注, 其结构类型包括酰胺类、吡咯类、精胺类、喹啉类、吲哚类、咪唑类、哌啶类、莨菪烷类等^[7-9]。这些生物碱类在降血糖、调血脂、抗衰老、抗疲劳、免疫调节、神经保护等方面表现出显著的生物活性^[9-11]。

前期研究中, 本课题组从枸杞子中分离得到系列结构多样的酚类酰胺生物碱, 并发现部分生物碱对 α -葡萄糖苷酶表现出显著的抑制作用^[11]。为进一步挖掘枸杞子中具有 α -葡萄糖苷酶抑制活性的生物碱类成分, 本研究继续对枸杞子进行化学成分研究, 从醋酸乙酯部位共分离得到 15 个化合物, 分别鉴定为 methyl (2*R*)-[2-formyl-5-(hydroxymethyl)-1*H*-pyrrol-1-yl]-4-methylpentanoate (1)、5-*epi*-acortatarin A (2)、5-甲氧甲基-1*H*-吡咯-2-甲醛 (3)、4-[2-formyl-5-(methoxymethyl)-1*H*-pyrrol-1-yl]butanoic acid (4)、(2*R*)-[2-formyl-5-(methoxymethyl)-1*H*-pyrrol-1-yl]-3-(4-hydroxyphenyl)propanoate (5)、4-[formyl-5-(methoxymethyl)-1*H*-pyrrol-1-yl]butanoate (6)、3-[2-formyl-5-(hydroxymethyl)-1*H*-pyrrol-1-yl]pentanedioic acid (7)、*N*-反式-阿魏酰-3-甲氧基酪胺 (*N*-*trans*-feruloyl-3'-*O*-methyltyramine, 8)、*N*-*trans*-feruloyl-3',4'-dihydroxyphenylethylamine (9)、*N*-顺式香豆酰酪胺 (*N*-*cis*-*p*-coumaroyl tyramine, 10)、*N*-顺式阿魏酰酪胺 (*N*-*cis*-feruloyl tyramine, 11)、bungeanoline E (12)、*N*-malonyl-tryptophan (13)、3-羟基-4-乙

基酮吡啶 (3-hydroxy-4-ethyl ketone pyridine, 14)、cartorimine (15)。其中化合物 1 为 1 个新化合物, 命名为枸杞吡咯碱 A, 化合物 2 为 1 个新天然产物, 化合物 12、13 和 15 为该属植物中首次分离得到, 化合物 4、7、14 为首次从宁夏枸杞植物中分离得到。采用 PNPg 法对部分化合物进行体外 α -葡萄糖苷酶抑制活性评价, 结果表明化合物 9 对 α -葡萄糖苷酶具有显著的抑制作用。

1 仪器与材料

Bruker AVANCE III 500 MHz 型核磁共振仪 (德国 Bruker 公司); Bruker maxis HD 型飞行时间质谱仪 (德国 Bruker 公司); Autopol IV 型全自动旋光仪 (美国鲁道夫公司); Chirascan q CD 光谱仪 (英国应用光物理公司); LC-52 型高压制备液相色谱仪 (赛谱锐思北京科技有限公司, SP-5030 型半制备型高压输液泵, UV200 型紫外检测器, Easychrom 型色谱工作站; 色谱柱为 YMC-Pack ODS-A, 250 mm $\times$ 20 mm, 5 μ m); Thermo EVO 300 紫外分光光度计和 Thermo Nicolet IS 10 红外光谱仪 (美国 Thermo Scientific 公司); 薄层色谱硅胶 GF₂₅₄、柱色谱硅胶 (200~300 目, 青岛海洋化工厂); Sephadex LH-20 (Pharmacia Biotech 公司); RP-C₁₈ (40~60 μ m, YMC); 大孔吸附树脂 D-101 (西安蓝晓科技新材料股份有限公司); MCI (40~60 μ m, 日本 YMC 公司); 色谱纯及分析纯试剂 (天津市四友精细化学品有限公司); α -葡萄糖苷酶来源于酿酒酵母 (Sigma 公司, 货号 G5003, 批号 BCBX8794); 底物对硝基苯基- α -D-吡喃葡萄糖苷 (PNPG, Sigma 公司, 货号 N1377, 批号 BCBP4536V); 槲皮素 (Sigma 公司, 货号 PHR1488)。

枸杞子于 2017 年 9 月采自青海省格尔木市, 经河南中医药大学药学院陈随清教授鉴定为茄科枸杞属植物宁夏枸杞 *L. barbarum* L. 的干燥成熟果实。凭证样本 (20170906A) 存放于河南中医药大学中药化学研究室。

2 方法

2.1 提取与分离

干燥枸杞子药材 50 kg, 用 95%乙醇回流提取

3 次, 滤过, 合并滤液, 减压浓缩, 得浸膏 32.5 kg。浸膏加水混悬, 经大孔吸附树脂 D-101 柱色谱分离, 依次用水、95%乙醇、丙酮进行洗脱, 得水洗脱部位 30 kg、95%乙醇洗脱部位 1.2 kg、丙酮洗脱部位 52.5 g。95%乙醇洗脱部位加水混悬, 依次用醋酸乙酯、正丁醇萃取, 减压浓缩, 得醋酸乙酯部位 200 g、正丁醇部位 375 g。醋酸乙酯部位 (200 g) 经硅胶柱色谱分离, 依次用石油醚-醋酸乙酯 (100:0~0:1) 和二氯甲烷-甲醇 (30:1~0:1) 梯度洗脱, 经薄层检识合并后得 13 个组分 (Fr. A~M)。Fr. E (6.8 g) 经 MCI 柱色谱分离, 依次用甲醇-水溶剂体系 (10%、30%、50%、70%、100%) 梯度洗脱, 得到 5 个组分 (Fr. E1~E5)。Fr. E3 (1.8 g) 经硅胶柱色谱分离, 依次用石油醚-醋酸乙酯 (30:1~1:1) 和醋酸乙酯-甲醇 (30:1~0:1) 梯度洗脱, 经薄层检识合并后得到 5 个亚组分 (Fr. E3-g1~E3-g5)。Fr. E3-g1 (473 mg) 经制备型 HPLC (34%甲醇-水) 得化合物 **8** ($t_R=17.0$ min, 6.7 mg) 和 **10** ($t_R=25.0$ min, 4.1 mg)。Fr. E3-g3 (376 mg) 经制备型 HPLC (42%甲醇-水) 得化合物 **12** ($t_R=30.0$ min, 20.2 mg)。Fr. E3-g2 (400 mg) 通过 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱分离, 经薄层检识合并后得 4 个亚组分 (Fr. E3-g2-n1~E3-g2-n4)。Fr. E3-g2-n3 (101 mg) 经制备型 HPLC (甲醇-水, 45%) 得化合物 **13** ($t_R=22.0$ min, 25.4 mg) 和 **14** ($t_R=31.0$ min, 6.0 mg)。Fr. F (12.0 g) 经 MCI 柱色谱分离, 依次用甲醇-水溶剂体系 (10%、30%、50%、70%、100%) 梯度洗脱, 得到 5 个组分 (Fr. F1~F5)。Fr. F2 (4.2 g) 经硅胶柱色谱分离, 依次用二氯甲烷-甲醇 (100:1~0:1) 梯度洗脱, 经薄层检识合并后得到 5 个亚组分 (Fr. F2-g1~F2-g5)。Fr. F2-g2 (1.3 g) 经制备型 HPLC (19%甲醇-水) 得化合物 **7** ($t_R=12.0$ min, 15.3 mg) 和 **1** ($t_R=19.0$ min, 5 mg)。Fr. F3 (1.1 g) 经硅胶柱色谱分离, 依次用二氯甲烷-甲醇 (100:1~0:1) 梯度洗脱, 经薄层检识合并后得到 4 个亚组分 (Fr. F3-g1~F3-g4)。Fr. F3-g1 (250 mg) 经制备型 HPLC (乙腈-水, 23%) 得化合物 **4** ($t_R=15.0$ min, 3.4 mg)。Fr. F3-g2 (152 mg) 经制备型 HPLC (乙腈-水, 15%) 得化合物 **15** ($t_R=24.0$ min, 9.4 mg) 和 **11** ($t_R=28.0$ min, 5.8 mg)。Fr. G (7.9 g) 经 MCI 柱色谱分离, 依次用甲醇-水溶剂体系 (10%、30%、50%、70%、100%) 梯度洗脱, 得到 5 个组分 (Fr. G1~G5)。Fr. G2 (2.2 g)

通过 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱分离, 经薄层检识合并后得 5 个亚组分 (Fr. G2-n1~G2-n5)。Fr. G2-n2 (700 mg) 经制备型 HPLC (甲醇-水, 28%) 得化合物 **6** ($t_R=13.0$ min, 29.0 mg)、**3** ($t_R=21.0$ min, 4.2 mg) 和 **5** ($t_R=33.0$ min, 5.2 mg)。Fr. G2-n3 (575 mg) 经制备型 HPLC (甲醇-水, 38%) 得化合物 **9** ($t_R=18.0$ min, 8.7 mg)。Fr. G1 (2.5 g) 经硅胶柱色谱分离, 二氯甲烷-甲醇 (100:1~0:1) 梯度洗脱, 经薄层检识合并得到 5 个亚组分 (Fr. G1-g1~G1-g5)。Fr. G1-g4 (763 mg) 经制备型 HPLC (甲醇-水, 46%) 得化合物 **2** ($t_R=29.0$ min, 7.5 mg)。

2.2 α -葡萄糖苷酶抑制活性评价

采用 PNPG 法^[11]对化合物 **1**~**9**、**12** 和 **15** 进行 α -葡萄糖苷酶抑制活性评价, 槲皮素为阳性对照药。将待测化合物 (50 $\mu\text{mol/L}$)、阳性对照药 (10 $\mu\text{mol/L}$) 分别与 α -葡萄糖苷酶溶液 (0.025 U/mL)、PBS 缓冲液 (0.1 mol/L, pH 6.8)、底物 PNPG 溶液 (1 mmol/L) 依次加入 96 孔酶标板中, 充分混匀, 设置 3 孔重复。同时设置不含药物的空白对照 (加入 60 μL PBS 缓冲液与 20 μL 酶溶液) 和阳性对照组 (加入 20 μL 槲皮素)。37 $^{\circ}\text{C}$ 孵育 50 min, 酶标仪测定 405 nm 处的吸光度 (A) 值, 根据公式计算 α -葡萄糖苷酶活性的抑制率。选择抑制率大于 50% 的样品, 将浓度梯度稀释为 50.00、25.00、12.50、6.25、3.13、1.56 $\mu\text{mol/L}$, 重复上述方法操作, 并计算其半数抑制浓度 (median inhibition concentration, IC_{50}) 值。

$$\text{抑制率} = 1 - A_{\text{样品}} / A_{\text{空白}}$$

2.3 ECD 计算

采用密度泛函理论 (TDDFT) 对化合物 **1** 进行 ECD 计算。采用 Gaussview 6.0.16 软件在 MMFF94s 力场下, 使用 10 kcal/mol (1 kcal/mol = 4.182 kJ/mol) 的能量窗对化合物 **1** 进行构象搜索。对搜索出来的 8 个优势构象使用 Gaussian 16 软件进行 B3LYP/6-31G (d, p) 优化。将优化后的构象在 B3LYP/6-31G (d, p) 水平下以甲醇为溶剂进行 ECD 计算。采用 SpecDis 1701 软件通过统计玻尔兹曼权重汇总单个构象的 ECD 谱得到化合物的计算 ECD 谱。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末, $[\alpha]_D^{25} -30.3$ (c 0.01, MeOH)。紫外光谱显示该化合物在 203、294 nm 处有特征吸收峰。红外光谱显示在 3 429、2 955、1 747、1 650、1 189、1 027、785 cm^{-1} 有特征吸收峰, 其中

在 $3\,429\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,747\text{ cm}^{-1}$ 分别为羟基和羰基特征吸收峰^[12]。HR-ESI-MS 谱给出准分子离子峰为 $m/z\ 276.120\,4\ [\text{M}+\text{Na}]^+$ (计算值为 $276.120\,6$)，确定化合物 **1** 的分子式为 $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}_4$ 。化合物 **1** 的 ^1H -NMR 谱中 (表 1) 低场区出现 3 个氢信号分别是 1 组吡咯环的特征氢信号 [$\delta_{\text{H}}\ 7.07\ (1\text{H}, \text{d}, J = 4.0\ \text{Hz}, \text{H}-3')$ 、 $6.31\ (1\text{H}, \text{d}, J = 4.0\ \text{Hz}, \text{H}-4')$]，1 个醛基氢信号 [$\delta_{\text{H}}\ 9.33\ (1\text{H}, \text{s}, \text{H}-6')$]。此外， ^1H -NMR 谱高场区还存在 1 个甲氧基氢信号 [$\delta_{\text{H}}\ 3.66\ (3\text{H}, \text{s}, \text{H}-7)$]，2 个亚甲基氢信号 [$\delta_{\text{H}}\ 4.61\ (2\text{H}, \text{d}, J = 6.0\ \text{Hz}, \text{H}-7')$ 、 $2.19\ (1\text{H}, \text{m}, \text{H}-3\text{a})$ 、 $1.97\ (1\text{H}, \text{m}, \text{H}-3\text{b})$]，2 个次甲基氢信号 [$\delta_{\text{H}}\ 1.42\ (1\text{H}, \text{m}, \text{H}-4)$ 、 $5.79\ (1\text{H}, \text{q}, J = 5.6\ \text{Hz}, \text{H}-2)$] 以及 2 个甲基氢信号 [$\delta_{\text{H}}\ 0.95\ (3\text{H}, \text{d}, J = 6.5\ \text{Hz}, \text{H}-5)$ 、 $0.79\ (3\text{H}, \text{d}, J = 6.5\ \text{Hz}, \text{H}-6)$]。 ^{13}C -NMR 谱中显示出 13 个碳信号，结合 HSQC 谱，分别归属为 1 个醛基碳信号 [$\delta_{\text{C}}\ 180.6\ (\text{C}-6')$]，1 个羰基碳信号 [$\delta_{\text{C}}\ 172.5\ (\text{C}-1)$]，1 组吡咯环母核碳信号 [$\delta_{\text{C}}\ 133.7\ (\text{C}-2')$ 、 $127.9\ (\text{C}-3')$ 、 $111.6\ (\text{C}-4')$ 、 $145.7\ (\text{C}-5')$]，1 个甲氧基碳信号 [$\delta_{\text{C}}\ 52.9\ (\text{C}-7)$]，2 个亚甲基碳信号 [$\delta_{\text{C}}\ 57.2\ (\text{C}-7')$ 、 $42.0\ (\text{C}-3)$]，2 个次甲基碳信号 [$\delta_{\text{C}}\ 26.5\ (\text{C}-4)$ 、 $58.7\ (\text{C}-2)$] 和 2 个甲基碳信号 [$\delta_{\text{C}}\ 23.3\ (\text{C}-5)$ 、 $22.7\ (\text{C}-6)$]。以上信息说明^[13]化合物 **1** 为吡咯生物碱类衍生物。

表 1 化合物 **1** 的 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR (500/125 MHz, CD_3OD) 数据

Table 1 ^1H -NMR and ^{13}C -NMR data of compound **1** (500/125 MHz, CD_3OD)

碳位	δ_{H}	δ_{C} type
1		172.5, C
2	5.79 (1H, q, $J = 5.6\ \text{Hz}$)	58.7, CH
3	2.19 (1H, m), 1.97 (1H, m)	42.0, CH_2
4	1.42 (1H, m)	26.5, CH
5	0.95 (3H, d, $J = 6.5\ \text{Hz}$)	23.3, CH_3
6	0.79 (3H, d, $J = 6.5\ \text{Hz}$)	22.7, CH_3
7	3.66 (3H, s)	52.9, CH_3
2'		133.7, C
3'	7.07 (1H, d, $J = 4.0\ \text{Hz}$)	127.9, CH
4'	6.31 (1H, d, $J = 4.0\ \text{Hz}$)	111.6, CH
5'		145.7, C
6'	9.33 (1H, s)	180.6, CH
7'	4.61 (2H, d, $J = 6.0\ \text{Hz}$)	57.2, CH_2

化合物 **1** 的 HMBC 谱 (图 1) 中，H-3' 与 C-2'/4'/5'、H-4' 与 C-2'/3'/5'、H-6' 与 C-2'、H-7' 与 C-4'/5' 存在远程相关，结合 ^1H - ^1H COSY 谱中 H-3' 与 H-4'

的相关，证明了化合物 **1** 的结构中 2-醛基-5-羟甲基吡咯母核的存在。此外，HMBC 谱中 H-5 与 C-3/4、H-6 与 C-3/4 以及 H-7 与 C-1 之间存在明显远程相关，结合 ^1H - ^1H COSY 谱中 H-4 与 H-2 与 H-3、H-3/5/6 的相关，推测化合物 **1** 的结构中还存在 1 个异丙基和 1 个甲酯片段。进一步结合 HMBC 谱中 H-4 与 C-2、H-3 与 C-1 的远程相关，证明异丙基通过 C-2 与甲酯片段的羰基碳相连。化合物 **1** 与文献报道化合物 methyl (2R)-[2-formyl-5-(methoxymethyl)-1H-pyrrol-1-yl]-4-methylpentanoate 类似^[13]，区别在于化合物 **1** 的 C-7' 所连的基团为羟基。化合物 **1** 的 HMBC 谱中，未观察到 H-2 与吡咯母核上 C-2' 及 C-5' 的远程相关，推测由于 C-N 键的旋转位阻所致，使得 2-醛基-5-羟甲基吡咯母核无法与上方侧链 (甲基戊酸甲酯片段) 建立联系。

为进一步证明上述结构的正确性，利用 Gaussian 09 对化合物 **1** 的 ^{13}C -NMR 计算了量子化学的计算。结果表明，化合物 **1** 的 ^{13}C -NMR 计算与实验值具有较好的相关性 ($R^2 = 0.999\,4$) (图 2)，证实了化合物 **1** 结构的正确性 (图 1)。化合物 **1** 的实验 ECD 图谱在 $200 \sim 225\ \text{nm}$ 和 $260 \sim 305\ \text{nm}$ 处显示出正的 Cotton 效应，与计算 R 构型的 ECD 曲线相吻合 (图 3)，因此确定化合物 **1** 中 C-2 的绝

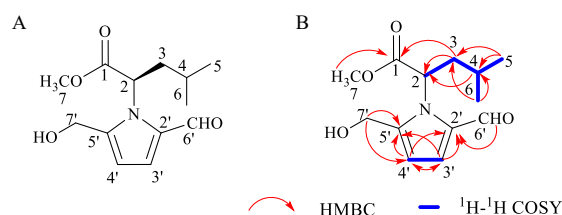


图 1 化合物 **1** 的结构 (A) 及关键 ^1H - ^1H COSY 和 HMBC 相关 (B)

Fig. 1 Structure of compound **1** (A) and its key ^1H - ^1H COSY and HMBC correlations (B)

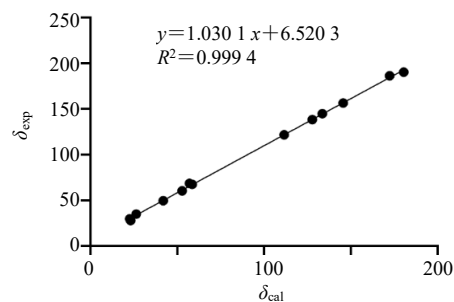


图 2 化合物 **1** 的实验及计算 ^{13}C -NMR 谱回归性分析结果

Fig. 2 Regression analysis result of experimental and calculated ^{13}C -NMR spectra of compound **1**

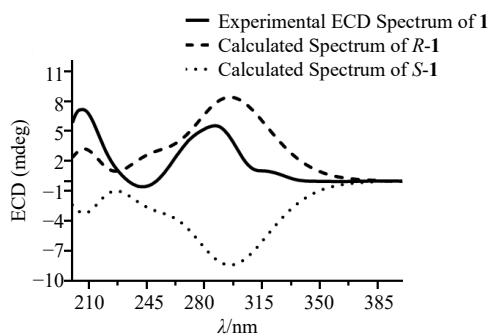


图 3 化合物 1 的实验及计算 ECD 谱图

Fig. 3 Experimental and calculated ECD spectrum of compound 1

对构型为 *R*。经 Scifinder 数据库检索化合物 1 的结构未见报道, 确定为新化合物, 鉴定为 methyl (2*R*)-[2-formyl-5-(hydroxymethyl)-1*H*-pyrrol-1-yl]-4-methylpentanoate, 命名为 lycipyrrole A。

化合物 2: 黄色油状物; $[\alpha]_D^{25} +183.6$ (*c* 0.01, MeOH); ESI-MS m/z : 276 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{12}H_{15}NO_5$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 9.38 (1H, s, 14-CHO), 7.04 (1H, d, $J = 4.1$ Hz, H-12), 6.07 (1H, d, $J = 4.1$ Hz, H-11), 4.39 (1H, td, $J = 6.9, 5.2$ Hz, H-2), 4.02 (1H, td, $J = 6.9, 5.2$ Hz, H-3), 5.11 (1H, d, $J = 15.7$, H-10a), 4.82 (1H, d, $J = 15.7$ Hz, H-10b), 4.68 (1H, d, $J = 13.8$ Hz, H-15a), 4.08 (1H, d, $J = 13.8$ Hz, H-15b), 3.71 (1H, dd, $J = 11.7, 4.4$ Hz, H-7a), 3.62 (1H, dd, $J = 11.7, 6.8$ Hz, H-7b), 2.51 (1H, dd, $J = 11.3, 7.0$ Hz, H-4a), 2.10 (1H, dd, $J = 11.3, 7.0$ Hz, H-4b); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 180.2 (C-14), 137.5 (C-13), 132.4 (C-8), 130.6 (C-12), 106.1 (C-11), 104.1 (C-5), 89.5 (C-3), 72.1 (C-2), 64.3 (C-7), 59.2 (C-10), 52.8 (C-15), 45.7 (C-4)。经检索, 化合物 2 与文献报道^[14]的合成产物 5-*epi*-acortatarin A 结构一致, 具有吡咯和去氧糖缩合形成的独特螺缩酮结构。该化合物尚未在自然界分离得到, 为 1 个新天然产物。

化合物 3: 白色粉末; ESI-MS m/z : 162 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_7H_9NO_2$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 9.39 (1H, s, 2-CHO), 6.96 (1H, d, $J = 3.8$ Hz, H-3), 6.27 (1H, d, $J = 3.8$ Hz, H-4), 4.46 (2H, s, H-6), 3.36 (3H, s, 6-OCH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 180.7 (2-CHO), 139.7 (C-5), 134.4 (C-2), 122.9 (C-3), 111.8 (C-4), 67.6 (C-6), 58.3 (6-OCH₃)。以上数据与文献数据报道基本一致^[15], 鉴定化合物 3 为 5-甲氧甲基-1*H*-吡咯-2-甲醛。

化合物 4: 黄色油状物; ESI-MS m/z : 248 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{11}H_{15}NO_4$ 。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 9.49 (1H, s, 2-CHO), 6.89 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, H-3), 6.25 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, H-4), 4.46 (2H, s, H-6), 4.39 (2H, t, $J = 7.0$ Hz, H-1'), 2.43 (2H, t, $J = 7.0$ Hz, H-3'), 2.06 (2H, t, $J = 7.0$ Hz, H-2'), 3.37 (3H, s, 6-OCH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 179.7 (C-4'), 178.5 (2-CHO), 139.0 (C-5), 132.6 (C-2), 124.6 (C-3), 111.9 (C-4), 65.6 (C-6), 58.0 (6-OCH₃), 44.9 (C-1'), 31.0 (C-3'), 26.2 (C-2')。该数据与文献数据报道基本一致^[16], 鉴定化合物 4 为 4-[2-formyl-5-(methoxymethyl)-1*H*-pyrrol-1-yl]butanoic acid。

化合物 5: 无色油状物; $[\alpha]_D^{25} -2.3$ (*c* 0.01, MeOH); ESI-MS m/z : 248 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{11}H_{15}NO_4$ 。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.39 (1H, s, H-2), 7.09 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, H-3'), 6.34 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, H-4'), 9.36 (1H, s, 6'-CHO), 4.55 (1H, d, $J = 13.0$ Hz, H-7'a), 4.50 (1H, d, $J = 13.0$ Hz, H-7'b), 3.33 (3H, s, 7'-OCH₃), 3.68 (3H, s, 1-OCH₃), 1.66 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-3); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 180.6 (C-6'), 172.4 (C-1), 141.2 (C-5'), 133.7 (C-2'), 127.0 (C-3'), 112.9 (C-4'), 66.4 (C-7'), 58.0 (7'-OCH₃), 55.8 (C-2), 52.8 (1-OCH₃), 18.0 (C-3)。以上数据与文献数据报道基本一致^[16], 鉴定化合物 5 为 methyl (2*R*)-[2-formyl-5-(methoxymethyl)-1*H*-pyrrol-1-yl]-3-(4-hydroxyphenyl)propanoate。

化合物 6: 黄色油状物; ESI-MS m/z : 262 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{12}H_{17}NO_4$ 。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 9.46 (1H, s, 2-CHO), 7.00 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, H-3), 6.31 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, H-4), 4.46 (2H, d, $J = 9.3$ Hz, H-6), 4.37 (2H, m, H-1'), 2.02 (2H, m, H-2'), 2.39 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-3'), 3.37 (3H, s, 6-OCH₃), 3.69 (3H, s, 4'-OCH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 179.6 (2-CHO), 173.5 (C-4'), 138.9 (C-5), 132.7 (C-2), 124.4 (C-3), 111.8 (C-4), 65.2 (C-6), 58.1 (6-OCH₃), 51.8 (4'-OCH₃), 44.9 (C-1'), 31.0 (C-3'), 26.4 (C-2')。以上数据与文献数据报道基本一致^[16], 鉴定化合物 6 为 4-[formyl-5-(methoxymethyl)-1*H*-pyrrol-1-yl]butanoate。

化合物 7: 无色油状物; ESI-MS m/z : 278 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{11}H_{13}NO_6$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 9.82 (1H, s, 6'-CHO), 7.37 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, H-3'), 6.66 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, H-4'), 5.29 (1H, s,

H-3), 2.70 (2H, m, H-2a, 4a), 2.37 (2H, m, H-2b, 4b), 4.74 (2H, m, H-7'); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 180.8 (6'-CHO), 177.4, (C-1, 5), 145.9 (C-5'), 133.3 (C-2'), 127.6 (C-3'), 111.7 (C-4'), 56.7 (C-3), 56.6 (C-7'), 38.5 (C-2, 4)。以上数据与文献数据报道基本一致^[13], 鉴定化合物 **7** 为 3-[2-formyl-5-(hydroxymethyl)-1H-pyrrol-1-yl]pentanedioic acid。

化合物 **8**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 366 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}_5$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.15 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-2), 6.83 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 7.06 (1H, dd, $J = 8.2, 1.2$ Hz, H-6), 6.86 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2'), 6.76 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.69 (1H, dd, $J = 8.0, 1.6$ Hz, H-6'), 7.47 (1H, d, $J = 15.7$ Hz, H-7), 6.44 (1H, d, $J = 15.7$ Hz, H-8), 3.52 (2H, t, $J = 7.3$ Hz, H-8'), 2.79 (2H, t, $J = 7.3$ Hz, H-7'), 3.92 (3H, s, 3-OCH₃), 3.86 (3H, s, 3'-OCH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 169.2 (C-9), 149.9 (C-3), 149.3 (C-3'), 149.0 (C-4), 146.1 (C-4'), 142.1 (C-7), 132.0 (C-1'), 128.2 (C-1), 123.2 (C-6), 122.3 (C-6'), 118.7 (C-8), 116.5 (C-5), 116.2 (C-5'), 113.3 (C-2'), 111.5 (C-2), 56.4 (3-OCH₃), 56.3 (3'-OCH₃), 42.5 (C-8'), 36.2 (C-7')。以上数据与文献数据报道基本一致^[17], 鉴定化合物 **8** 为 *N*-反式-阿魏酰-3-甲氧基酪胺。

化合物 **9**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 352 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_5$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.13 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2), 6.80 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 7.03 (1H, dd, $J = 8.1, 1.9$ Hz, H-6), 6.68 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2'), 6.70 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5'), 6.56 (1H, dd, $J = 8.1, 1.9$ Hz, H-6'), 7.44 (1H, d, $J = 15.7$ Hz, H-7), 6.42 (1H, d, $J = 15.7$ Hz, H-8), 3.47 (2H, t, $J = 7.3$ Hz, H-8'), 2.17 (2H, t, $J = 7.3$ Hz, H-7'), 3.88 (3H, s, 3-OCH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 169.2 (C-9), 149.8 (C-3), 149.3 (C-4), 146.3 (C-3'), 144.9 (C-4'), 142.0 (C-7), 132.1 (C-1'), 128.3 (C-1), 123.2 (C-6), 121.1 (C-6'), 118.7 (C-8), 116.9 (C-5'), 116.5 (C-5, 2'), 111.5 (C-2), 56.4 (3-OCH₃), 42.5 (C-8'), 35.8 (C-7')。以上数据与文献数据报道基本一致^[18], 鉴定化合物 **9** 为 *N-trans*-feruloyl-3',4'-dihydroxyphenylethylamine。

化合物 **10**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 306 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_3$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.39 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2, 6), 6.76 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3, 5), 7.02 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'),

6.73 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 2.73 (2H, t, $J = 7.7$ Hz, H-7'), 3.43 (2H, t, $J = 7.7$ Hz, H-8'), 6.65 (1H, d, $J = 12.6$ Hz, H-7), 5.83 (1H, d, $J = 12.6$ Hz, H-8); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 169.0 (C-9), 157.8 (C-4), 155.5 (C-4'), 136.6 (C-7), 130.8 (C-2), 129.8 (C-6), 129.3 (C-1'), 129.2 (C-2'), 129.6 (C-6'), 121.7 (C-8), 128.0 (C-1), 116.4 (C-5), 115.3 (C-3), 114.8 (C-3'), 114.6 (C-5'), 40.8 (C-8'), 34.1 (C-7')。以上数据与文献数据报道基本一致^[19], 鉴定化合物 **10** 为 *N*-顺式香豆酰酪胺。

化合物 **11**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 336 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_4$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.39 (1H, d, $J = 1.1$ Hz, H-2), 6.77 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5), 6.96 (1H, dd, $J = 8.3, 1.1$ Hz, H-6), 7.04 (2H, d, $J = 8.3$ Hz, H-2', 6'), 6.72 (2H, d, $J = 8.3$ Hz, H-3', 5'), 6.65 (1H, d, $J = 12.6$ Hz, H-7), 5.85 (1H, d, $J = 12.6$ Hz, H-8), 3.43 (2H, t, $J = 7.4$ Hz, H-8'), 2.73 (2H, t, $J = 7.4$ Hz, H-7'), 3.87 (3H, s, 3-OCH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 170.3 (C-9), 156.9 (C-4'), 148.6 (C-3), 148.5 (C-4), 138.4 (C-7), 131.2 (C-1'), 130.7 (C-2', 6'), 128.5 (C-1), 124.8 (C-6), 121.6 (C-8), 116.2 (C-3', 5'), 115.8 (C-5), 113.9 (C-2), 56.4 (3-OCH₃), 42.4 (C-8'), 35.6 (C-7')。以上数据与文献数据报道基本一致^[20], 鉴定化合物 **11** 为 *N*-顺式阿魏酰酪胺。

化合物 **12**: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 660 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{39}\text{NO}_{14}$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.67 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2), 7.18 (1H, dd, $J = 8.5, 1.6$ Hz, H-6), 7.02 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5), 6.55 (1H, d, $J = 13.0$ Hz, H-7), 5.85 (1H, d, $J = 13.0$ Hz, H-8), 7.12 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.94 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 2.68 (2H, t, $J = 7.4$ Hz, H-7'), 3.30 (2H, m, H-8'), 3.73 (3H, s, 3-OCH₃), 4.84 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1''), 3.23 (1H, m, H-2'', 3''), 3.15 (1H, m, H-4''), 3.30 (1H, m, H-5''), 3.66 (2H, m, H-6''), 4.80 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1'''), 3.23 (1H, m, H-2''', 3'''), 3.15 (1H, m, H-4'''), 3.44 (1H, m, H-5'''), 3.44 (2H, m, H-6'''); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 166.1 (C-9), 155.9 (C-4'), 148.1 (C-3), 146.9 (C-4), 136.3 (C-7), 132.7 (C-1'), 129.4 (C-2', 6'), 129.2 (C-1), 123.6 (C-6), 122.3 (C-8), 116.2 (C-3', 5'), 114.4 (C-5), 114.2 (C-2), 100.6 (C-1'''), 99.7 (C-1''), 77.0 (C-5'', 5'''), 76.9 (C-3'''), 76.6 (C-3''), 73.3 (C-2'''), 73.2 (C-2''), 69.7 (C-

4'''), 69.6 (C-4''), 60.7 (C-6'''), 60.6 (C-6''), 55.5 (3-OCH₃), 40.5 (C-8'), 34.2 (C-7''). 以上数据与文献数据报道基本一致^[21], 鉴定化合物 **12** 为 bunganoline E。

化合物 **13**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 341 [M+Na]⁺, 分子式为 C₁₆H₁₈N₂O₅。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.08 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-6), 7.33 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-1), 7.51 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-4), 7.01 (1H, t, J = 7.5 Hz, H-2), 6.99 (1H, t, J = 7.5 Hz, H-3), 4.76 (1H, dd, J = 13.5, 7.5 Hz, H-8), 3.19 (1H, dd, J = 14.6, 7.8 Hz, H-7a), 3.22 (1H, dd, J = 14.6, 5.7 Hz, H-7b), 3.28 (2H, s, H-11), 3.66 (3H, s, 9-OCH₃), 3.66 (3H, s, 12-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 173.6 (C-10), 169.9 (C-12), 168.2 (C-9), 138.0 (C-4a), 128.7 (C-1a), 124.6 (C-6), 122.4 (C-2), 119.8 (C-3), 119.1 (C-4), 112.3 (C-1), 100.3 (C-5), 55.0 (C-8), 52.7 (12-OCH₃), 52.7 (9-OCH₃), 49.8 (C-11), 28.4 (C-7)。以上数据与文献数据报道基本一致^[22], 鉴定化合物 **13** 为 *N*-malonyl-tryptophan。

化合物 **14**: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 174 [M+Na]⁺, 分子式为 C₈H₉NO₂。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 8.15 (1H, d, J = 2.8 Hz, H-2), 7.93 (1H, d, J = 8.6 Hz, H-5), 7.23 (1H, dd, J = 8.6, 2.8 Hz, H-6), 3.12 (2H, q, J = 7.3 Hz, H-8), 1.15 (3H, t, J = 7.3 Hz, H-9); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 202.5 (C-7), 159.0 (C-4), 145.9 (C-3), 138.2 (C-2), 124.6 (C-5), 123.2 (C-6), 31.3 (C-8), 8.2 (C-9)。以上数据与文献数据报道基本一致^[16], 鉴定化合物 **14** 为 3-羟基-4-乙基酮吡啶。

化合物 **15**: 无色结晶 (甲醇); ESI-MS m/z : 291 [M+H]⁺, 分子式为 C₁₅H₁₄O₆。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.08 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-11, 15), 6.74 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-12, 14), 6.81 (1H, d, J = 10.0 Hz, H-2), 6.22 (1H, d, J = 10.0 Hz, H-3), 4.76 (1H, s, H-5), 3.30 (1H, s, H-6), 3.85 (1H, m, H-7), 3.82 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-8a), 3.70 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-8b); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 196.7 (C-4), 174.4 (C-9), 158.3 (C-13), 155.0 (C-2), 130.9 (C-11, 15), 128.8 (C-3), 127.3 (C-10), 116.4 (C-12, 14), 88.3 (C-1), 84.6 (C-5), 63.5 (C-8), 53.1 (C-6, 7), 以上数据与文献数据报道基本一致^[23], 鉴定化合物 **15** 为 cartormine。

4 α -葡萄糖苷酶抑制作用评价结果

实验结果表明在浓度为 50 $\mu\text{mol/L}$ 时, 化合物 **9** 具有显著的 α -葡萄糖苷酶抑制活性, 抑制率为

(65.28 $\pm$ 1.81)%, 其 IC₅₀ 为 (31.64 $\pm$ 2.30) $\mu\text{mol/L}$, 阳性对照药槲皮素的 IC₅₀ 为 (5.22 $\pm$ 0.25) $\mu\text{mol/L}$ 。化合物 **1**~**8**、**12** 和 **15** 的抑制率均小于 5.00%。化合物 **10** 和 **11** 的 α -葡萄糖苷酶抑制活性已有文献报道^[19,23], 其 IC₅₀ 分别为 3.04、24.25 $\mu\text{mol/L}$ 。

5 讨论

本研究从枸杞子中分离鉴定出 15 个化合物, 其中 14 个生物碱类: 包括 7 个吡咯生物碱 (**1**~**7**)、5 个酰胺生物碱 (**8**~**12**)、1 个吲哚生物碱 (**13**) 和 1 个吡啶生物碱 (**14**)。化合物 **1** 为新的吡咯生物碱; 化合物 **2** 为新天然产物, 属于吡咯-去氧糖缩合而成的吡咯生物碱。值得注意的是, 该化合物是继本课题组前期从枸杞子分离鉴定的 3 个喹啉-去氧糖螺缩酮生物碱之后^[24], 再次报道的该类生物碱。化合物 **15** 为结构较为罕见的环庚烯酮氧化衍生物, 首次报道于红花中, 这也是从枸杞属植物中首次发现该类型成分。 α -葡萄糖苷酶抑制活性结果显示, 酚类酰胺生物碱 **9** 对 α -葡萄糖苷酶表现出显著的抑制作用, 说明酚类酰胺生物碱可能是枸杞子发挥 α -葡萄糖苷酶抑制活性的主要成分。此外吡咯类生物碱 **5** 和 **6** 前期课题组从北方枸杞中也同样分离得到, 这 2 个化合物能显著增加棕榈酸诱导的胰岛素抵抗 HepG2 细胞葡萄糖消耗量^[16]。上述研究表明枸杞子中的生物碱类可通过多种途径来发挥降糖作用。

枸杞子作为重要的药食同源中药, 在中医临床上常用于治疗虚劳精亏、腰膝酸痛、内热消渴等症, 在治疗糖尿病方面具有重要的药用价值, 但目前有关枸杞子降糖方面的报道主要集中于多糖类成分。因此, 本研究不仅丰富了枸杞子中的化学成分结构类型, 同时也为揭示其降糖药效物质基础提供了重要实验依据。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 范雨欣, 徐瑞雯, 张晓祎, 等. 中华枸杞中 1 个新的香豆素葡萄糖苷 [J]. 中草药, 2024, 55(1): 23-29.
- [2] 张文静, 范雨欣, 胡梦雅, 等. 枸杞子中 1 个新的环香叶烷类单萜 [J]. 中草药, 2022, 53(21): 6653-6659.
- [3] 王汉卿, 王庆, 马玲, 等. 枸杞子药材生产区划研究 [J]. 中国中药杂志, 2016, 41(17): 3127-3131.
- [4] 中国药典 [S]. 一部. 2020: 260.
- [5] 尚莹, 朱一栋, 张慧, 等. 枸杞子乙酸乙酯提取部位化学成分及生物活性研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2025, 37(1): 57-64.

- [6] Qian D, Zhao Y X, Yang G, *et al.* Systematic review of chemical constituents in the genus *Lycium* (Solanaceae) [J]. *Molecules*, 2017, 22(6): 911.
- [7] Zhu Y J, Dai X Y, Zhao Y L, *et al.* Lyciumines A and B: Two pyrrole-fused alkaloids from the fruits of *Lycium barbarum* [J]. *J Nat Prod*, 2025, 88(5): 1237-1243.
- [8] 陈栋杰, 郭盛, 伊艳玲, 等. 枸杞属植物酰胺类成分及其生物活性研究进展 [J]. *中草药*, 2023, 54(1): 317-333.
- [9] 刘建飞, 巩媛, 杨军丽, 等. 枸杞属植物中生物碱类成分研究进展 [J]. *科学通报*, 2022, 67(S1): 332-350.
- [10] Zhu P F, Zhao Y L, Dai Z, *et al.* Phenolic amides with immunomodulatory activity from the nonpolysaccharide fraction of *Lycium barbarum* fruits [J]. *J Agric Food Chem*, 2020, 68(10): 3079-3087.
- [11] Chen H, Zhang W J, Kong J B, *et al.* Structurally diverse phenolic amides from the fruits of *Lycium barbarum* with potent α -glucosidase, dipeptidyl peptidase-4 inhibitory, and PPAR- γ agonistic activities [J]. *J Agric Food Chem*, 2023, 71(29): 11080-11093.
- [12] Xu G H, Kim Y H, Choo S J, *et al.* Chemical constituents from the leaves of *Ilex paraguariensis* inhibit human neutrophil elastase [J]. *Arch Pharm Res*, 2009, 32(9): 1215-1220.
- [13] Youn U J, Lee J Y, Kil Y S, *et al.* Identification of new pyrrole alkaloids from the fruits of *Lycium chinense* [J]. *Arch Pharm Res*, 2016, 39(3): 321-327.
- [14] Teranishi T, Kageyama M, Kuwahara S. Concise total synthesis of acortatarin A [J]. *Biosci Biotechnol Biochem*, 2013, 77(3): 676-678.
- [15] 高莉, 田华, 吕培军, 等. 乌柏叶化学成分研究 [J]. *中国中药杂志*, 2015, 40(8): 1518-1522.
- [16] 胡梦雅, 张文静, 刘云, 等. 北方枸杞中生物碱类成分研究 [J]. *中国中药杂志*, 2023, 48(6): 1546-1552.
- [17] 姚会娜, 张航, 王文萱, 等. 小花黄堇中 2 个新苯丙酰胺苷类成分 [J]. *中国中药杂志*, 2020, 45(10): 2411-2416.
- [18] 杨炳友, 卢震坤, 刘艳, 等. 洋金花茎化学成分的分离鉴定 [J]. *中国实验方剂学杂志*, 2017, 23(17): 34-40.
- [19] 汪代芳, 俞桂新, 赵宁毅, 等. 金钗石斛茎的化学成分研究 [J]. *中草药*, 2012, 43(8): 1492-1495.
- [20] 袁湘, 孙延平, 王知斌, 等. 枸杞籽中苯丙素及含氮类化学成分研究 [J]. *中草药*, 2025, 56(19): 6982-6989.
- [21] Han Y, Hou T, Zhang Z H, *et al.* Structurally diverse isoquinoline and amide alkaloids with dopamine D2 receptor antagonism from *Corydalis bungeana* [J]. *Fitoterapia*, 2022, 159: 105175.
- [22] King R R, Calhoun L A. Synthesis and NMR characteristics of *N*-acetyl-4-nitro, *N*-acetyl-5-nitro, *N*-acetyl-6-nitro and *N*-acetyl-7-nitrotryptophan methyl esters [J]. *Magn Reson Chem*, 2009, 47(3): 273-276.
- [23] Yin H B, He Z S, Ye Y. Cartorimine, a new cycloheptenone oxide derivative from *Carthamus tinctorius* [J]. *J Nat Prod*, 2000, 63(8): 1164-1165.
- [24] 胡梦雅, 范雨欣, 徐瑞雯, 等. 北方枸杞化学成分及其 α -葡萄糖苷酶抑制活性研究 [J]. *中药材*, 2024, 47(3): 624-628.
- [25] Chen H, Kong J B, Zhang L, *et al.* Lycibarbarines A-C, three tetrahydroquinoline alkaloids possessing a spiro-heterocycle moiety from the fruits of *Lycium barbarum* [J]. *Org Lett*, 2021, 23(3): 858-862.

[责任编辑 王文倩]