

白苞猩猩草化学成分及其抗氧化活性

吴国楠¹, 袁祯熠², 邹坤^{1,2}, 汪蕾^{1,2*}, 刘呈雄^{2*}

1. 三峡大学健康医学院 现代药物制剂宜昌市重点实验室, 湖北 宜昌 443002

2. 三峡大学生物与制药学院 天然产物研究与利用湖北省重点实验室, 湖北 宜昌 443002

摘要: 目的 研究白苞猩猩草 *Euphorbia heterophylla* 的化学成分及其体外抗氧化活性。方法 综合运用正、反相硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱和半制备 HPLC 等色谱技术对化合物进行分离纯化, 并用现代波谱技术 (1D NMR、2D NMR、HRMS) 及单晶 X 射线衍射等方法进行化合物的结构鉴定。采用 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] 法评价单体化合物的体外抗氧化活性。结果 从白苞猩猩草乙醇提取物中分离得到 18 个化合物, 分别鉴定为 (3*R*,5*R*,8*R*,9*R*,13*S*,14*R*,17*R*,18*R*,21*R*)-3-羟基-21-异丙基-4,4,9,13,14,17-六甲基-环戊并[a]蒽-1(10)-双键-2-酮 (1)、 β -amyrin ferulate (2)、豆甾-4-烯-3-酮 (3)、异槲皮苷 (4)、槲皮素 3-*O*- α -L-鼠李糖苷 (5)、山柰酚-3-*O*- α -L-鼠李糖苷 (6)、山柰酚-3-*O*- α -L-鼠李糖苷 (7)、multiflorin A (8)、4,6-二甲氧基苯酚 (9)、香草醛 (10)、对羟基苯甲醛 (11)、原儿茶酸 (12)、香草酸 (13)、3-hydroxy-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl) propan-1-one (14)、阿魏酸 (15)、己二酸二乙基己酯 (16)、13-丙基-二十五烷 (17) 和 1-壬酰基羟基苯甲酸 (18)。抗氧化活性研究表明, 化合物 5 和 15 对 DPPH 自由基显示较好的抑制作用, 半数抑制浓度 (half maximal inhibitory concentration, IC₅₀) 值分别为 (15.88±0.84) μ g/mL 和 (15.95±0.75) μ g/mL。化合物 15 对 ABTS 自由基显示明显的抑制作用, 其 IC₅₀ 值为 (2.54±0.57) μ g/mL, 优于阳性药 L-抗坏血酸 [IC₅₀ 为 (12.25±0.82) μ g/mL]。结论 化合物 1 为新的羊齿烷型三萜, 命名为白苞羊齿三萜 A; 化合物 2~3、6~11、14、16~18 均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 白苞猩猩草; 羊齿烷型三萜; 抗氧化活性; 白苞羊齿三萜 A; 槲皮素 3-*O*- α -L-鼠李糖苷; 阿魏酸

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2026)13-4969-10

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2026.13.003

Chemical constituents of *Euphorbia heterophylla* and their antioxidant activity

WU Guonan¹, YUAN Zhenyi², ZOU Kun^{1,2}, WANG Lei^{1,2}, LIU Chengxiong²

1. Key Laboratory of Advanced Pharmaceutics, Yichang, College of Medicine and Health Sciences, China Three Gorges University, Yichang 443002, China

2. Hubei Key Laboratory of Natural Products Research and Development, College of Biological and Pharmaceutical Sciences, China Three Gorges University, Yichang 443002, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents and *in vitro* antioxidant activity of *Euphorbia heterophylla*. **Methods** Comprehensive separation and purification were performed using normal-phase silica gel column chromatography, Sephadex LH-20 gel column chromatography and semi-preparative HPLC. Their structures were elucidated by comprehensive spectroscopic analyses (1D NMR, 2D NMR, HRMS) combined with single-crystal X-ray diffraction. The *in vitro* antioxidant activities of the isolated compounds were evaluated by DPPH and ABTS methods. **Results** A total of 18 compounds were isolated from the ethanol extract of *E. heterophylla*, their structures were elucidated as (3*R*,5*R*,8*R*,9*R*,13*S*,14*R*,17*R*,18*R*,21*R*)-3-hydroxy-21-isopropyl-4,4,9,13,14,17-hexamethyl-cyclopenta[a]chrysen-1(10)-en-2-one (1), β -amyrin ferulate (2), stigmasterol-4-en-3-one (3), isoquercitrin (4), quercetin 3-*O*- α -L-rhamnoside (5), kaempferol-3-*O*- α -arabifuranoside (6), kaempferol-3-*O*- α -L-rhamnoside (7), multiflorin A (8), 4,6-dimethoxyphthalide (9), vanillin (10), *p*-hydroxybenzaldehyde (11), protocatechuic acid (12), vanillic acid (13), 3-hydroxy-1-(4-

收稿日期: 2026-04-07

基金项目: 湖北省中央引导地方科技发展资金项目 (2024BSB016); 三峡大学人才科研启动基金项目 (8253302)

作者简介: 吴国楠 (2001—), 女, 硕士研究生, 研究方向为天然产物化学。E-mail: 2912443610@qq.com

*通信作者: 刘呈雄 (1986—), 男, 博士, 副教授, 硕士生导师, 主要从事天然产物活性成分研究。E-mail: liuchengxiong666@126.com

汪蕾 (1989—), 男, 博士, 讲师, 主要从事天然产物合成生物学研究。E-mail: wang.lei@ctgu.edu.cn

hydroxy-3-methoxyphenyl) propan-1-one (**14**), ferulic acid (**15**), diethylhexyl adipate (**16**), 13-propylheptacosane (**17**) and 1-*n*-decanoyl hydroxy-benzoic acid (**18**), respectively. Antioxidant activity evaluation revealed that compounds **5** and **15** exhibited potent DPPH radical scavenging activity, with half maximal inhibitory concentration (IC₅₀) values of (15.88 ± 0.84) μg/mL and (15.95 ± 0.75) μg/mL, respectively. Moreover, compound **15** also exhibited potent ABTS radical scavenging activity, with an IC₅₀ value of (2.54 ± 0.57) μg/mL, outperforming the positive control *L*-ascorbic acid [(IC₅₀ 12.25 ± 0.82) μg/mL]. **Conclusion** Compound **1** is a novel fernane-type triterpenoid and named as euheterophyllfermane A, compounds **2—3**, **6—11**, **14** and **16—18** are isolated from *E. heterophylla* for the first time.

Key words: *Euphorbia heterophylla* L.; fernane-type triterpenoids; antioxidant activity; euheterophyllfermane A; quercetin 3-*O*- α -*L*-rhamnoside; ferulic acid

白苞猩猩草 *Euphorbia heterophylla* Linn. 又名叶象花, 为大戟科 (Euphorbiaceae) 大戟属的一年生 (或多年生) 草本植物^[1]。广泛分布于赤道南北两侧, 目前正向部分温暖温带国家蔓延, 在我国, 其被列为外来入侵植物, 由于适应性强、繁殖力高, 现已广泛分布于中国长江流域以南及华北部分地区, 常见于路边、农田、荒地、果园和山坡^[2]。白苞猩猩草在非洲及我国部分地区民间医学中用于治疗包括支气管炎、哮喘、淋病、皮肤病和妇科疾病等在内的多种疾病^[3-4]。现代药理学研究表明, 白苞猩猩草具有促进伤口愈合、抗炎、抗菌及抗癌等生物活性^[3,5-6], 然而, 现有研究多聚焦于其粗提物的药理作用, 鲜有涉及单体化合物的活性评价。目前, 关于白苞猩猩草化学成分的系统研究较为有限, 仅少数文献报道其富含甾醇类化合物^[7]。为明确该植物的化学成分组成特征及其单体成分的药理活性, 本研究对白苞猩猩草的化学成分开展了系统分离与分析, 从乙醇提取物中分离得到 18 个化合物, 分别鉴定为 (3*R*,5*R*,8*R*,9*R*,13*S*,14*R*,17*R*,18*R*,21*R*)-3-羟基-21-异丙基-4,4,9,13,14,17-六甲基-环戊并[a]蒎-1(10)-双键-2-酮 [(3*R*,5*R*,8*R*,9*R*,13*S*,14*R*,17*R*,18*R*,21*R*)-3-hydroxy-21-isopropyl-4,4,9,13,14,17-hexamethylcyclopenta[a]chrysen-1(10)-en-2-one, **1**]、 β -amyirin ferulate (**2**)、豆甾-4-烯-3-酮 (stigmasterol-4-en-3-one, **3**)、异槲皮苷 (isoquercitrin, **4**)、槲皮素 3-*O*- α -*L*-鼠李糖苷 (quercetin 3-*O*- α -*L*-rhamnoside, **5**)、山柰酚-3-*O*- α -*L*-呋喃阿拉伯糖苷 (kaempferol-3-*O*- α -arabifuranoside, **6**)、山柰酚-3-*O*- α -*L*-鼠李糖苷 (kaempferol-3-*O*- α -*L*-rhamnoside, **7**)、multiflorin A (**8**)、4,6-二甲氧基苯酞 (4,6-dimethoxyphthalide, **9**)、香草醛 (vanillin, **10**)、对羟基苯甲醛 (*p*-hydroxybenzaldehyde, **11**)、原儿茶酸 (protocatechuic acid, **12**)、香草酸 (vanillic acid, **13**)、3-羟基-1-(4-羟基-3-甲氧基苯基) 丙烷-1-酮 (**14**)、

阿魏酸 (ferulic acid, **15**)、己二酸二乙基己酯 (diethylhexyl adipate, **16**)、13-丙基-二十五烷 (13-propylheptacosane, **17**) 和 1-壬酰基羟基苯甲酸 (1-*n*-decanoyl hydroxy-benzoic acid, **18**)。其中化合物 **1** 为新的羊齿烷型三萜 (结构见图 1)。抗氧化活性测试结果显示化合物 **5** 和 **15** 有较好的抗氧化活性。

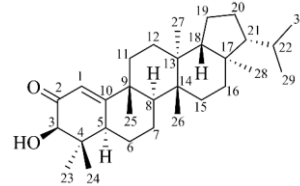


图 1 化合物 1 的结构

Fig. 1 Chemical structure of compound 1

1 仪器与材料

Bruker AV 400 核磁共振波谱仪 (瑞士布鲁克公司); Bruker microToF-QII 电喷雾-四级杆-飞行时间 LC/MS/MS 串联质谱仪 (德国布鲁克公司); Anton paar MCP 5100 高精度智能旋光仪 (奥地利 Anton paar 公司); LC-2030C 3D Plus 型高效液相色谱仪 (日本岛津公司); Dionex Ultimate 3000 型高效液相色谱仪 (美国戴安公司); P2050 型半制备型液相色谱仪 (广州睿柏仪器科技有限公司); Cosmosil MS-II RP-C₁₈ 色谱柱 (半制备型: 250 mm × 10 mm, 10 μm; 分析型: 250 mm × 4.6 mm, 5 μm) (日本 Cosmosil 公司); 低温冷冻干燥机 (美国 Labconco 公司); 正相色谱硅胶 (烟台化学工业研究所); 反相色谱硅胶 (日本 YMC 公司)。电子天平 (上海民桥精密仪器有限公司); Sephadex LH-20 (美国 Pharmacia 公司); 高效液相用甲醇、乙腈均为色谱纯 (美国 TEDIA 公司), 水为三蒸水, 其它试剂均为分析纯 (天津科密欧化学试剂有限公司); 薄层硅胶板 GF₂₅₄ (青岛海洋化工厂); 2,2 联苯基-1-苦基肼基 (DPPH), 中国山东科源生化有限公司; *L*-抗

坏血酸(中国上海麦克林生化科技有限公司); 2,2'-联氮-双-(3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸)(ABTS, 中国山东科源生化有限公司); K2S2O8(上海麦克林生化科技有限公司)。

白苞猩猩草全草采自湖北省宜昌市, 经三峡大学生物与制药学院王玉兵教授鉴定为大戟科大戟属植物白苞猩猩草 *E. heterophylla* Linn.。植物标本(2023042101)保存于三峡大学天然产物研究与利用湖北省重点实验室。

2 提取与分离

新鲜的白苞猩猩草地上部分洗净, 干燥后粉碎得地上部分干质量 11.3 kg。用 75 L 95%乙醇冷浸提取 3 次, 回收溶剂, 得总浸膏 2 000 g。取总浸膏 200 g 加入 1 L 水分散, 依次用石油醚(3×2 L)、醋酸乙酯(3×2 L)和正丁醇(3×2 L)进行萃取。萃取液减压回收, 充分干燥后分别得石油醚浸膏(30 g), 醋酸乙酯浸膏(5 g), 正丁醇浸膏(17 g), 水部位浸膏(148 g)。HPLC 分析显示地上部分与地下部位成分存在一定差异, 故对地上和地下部位做不同处理。干燥的白苞猩猩草地下部分 3.4 kg, 粉碎后用 10 L 95%乙醇加热提取 3 次, 回收溶剂, 得地下部位总浸膏 140 g。总浸膏用 2 L 二氯甲烷和甲醇混合液(50%)溶解, 滤过后溶液减压浓缩得浸膏 70 g。

地上部分醋酸乙酯部位浸膏 5 g, 经正相硅胶(200~300 目)柱色谱分离, 以二氯甲烷-甲醇(100:0、100:1、90:1、80:1、70:1、60:1、50:1、40:1、30:1、20:1、10:1、8:1、6:1、4:1、2:1、1:1、0:100)梯度洗脱, 得到 56 个流分 Fr. 1~56。其中 Fr. 40(0.1 g)通过半制备液相色谱制备(35%乙腈水, 等度洗脱, 体积流量 3 mL/min), 得到化合物 4(8 mg, $t_R=8$ min)和 5(20 mg, $t_R=11$ min)。Fr. 31(0.065 g)通过半制备液相色谱纯制备(55%甲醇水, 3 mL/min)得到化合物 6(9 mg, $t_R=11$ min)和 8(8 mg, $t_R=23$ min)。Fr. 30(0.08 g)用半制备液相色谱制备(25%~70%乙腈水, 梯度洗脱 25 min, 3 mL/min)得到化合物 7(7 mg, $t_R=18$ min)和 12(10 mg, $t_R=8$ min)。

地上部分石油醚部位 30 g 经正相硅胶(200~300 目)柱色谱分离, 以二氯甲烷-甲醇(80:1、70:1、60:1、50:1、40:1、30:1、20:1、10:1、8:1、6:1、4:1、2:1、1:1、0:100)梯度洗脱, 得到 30 个流分 Fr. 1~30, 其中片段 Fr. 6 与 Fr. 7 合并(2 g)再次经正相硅胶(200~300 目)柱

色谱分离, 以石油醚-醋酸乙酯(50:1、40:1、30:1、20:1、10:1、8:1、6:1、4:1、2:1、1:1)变梯度洗脱, 得到 19 个流分 Fr. 6-1~6-19。其中 Fr. 6-5 经过 PTLC 制备(石油醚-醋酸乙酯 10:1), 得到 3 个流分 Fr. 6-5-1~6-5-3, Fr. 6-5-2 经 PTLC 纯化(石油醚-异丙醇 20:1)得到化合物 3(7 mg)。Fr. 8 与 Fr. 9 合并(1.5 g)经正相硅胶(200~300 目)柱色谱分离, 以石油醚-醋酸乙酯(20:1、10:1、8:1、6:1、4:1、2:1、1:1、1:5)梯度洗脱, 得到 30 个流分 Fr. 9-1~9-25。Fr. 9-12 经过 PTLC 制备(石油醚-异丙醇 20:1)得到 5 个流分 Fr. 9-12-1~9-12-5, Fr. 9-12-1 经 PTLC 纯化(石油醚-醋酸乙酯 10:1)得到化合物 16(20 mg)。Fr. 9-11 经过 PTLC 制备(石油醚-醋酸乙酯 10:1)得到化合物 17(8 mg)和 18(9 mg)。Fr. 10 与 Fr. 11 合并(3 g), 以石油醚-醋酸乙酯(20:1、10:1、8:1、6:1、4:1、2:1、1:1、1:5)梯度洗脱, 得到 30 个流分 Fr. 10-1~10-30。其中 Fr. 10-3 经过 PTLC 制备(石油醚-醋酸乙酯 10:1)得到 3 个流分 Fr. 10-3-1~10-3-3, Fr. 10-3-1 与 Fr. 10-3-2 合并经 PTLC 纯化(石油醚-醋酸乙酯 10:1)加 0.1%的甲酸, 得到化合物 1(7 mg)。

地下部分二氯甲烷与甲醇混溶浸膏 70 g 经正相硅胶(200~300 目)柱色谱分离, 以二氯甲烷-甲醇(80:1、70:1、60:1、50:1、40:1、30:1、20:1、10:1、8:1、6:1、4:1、2:1、1:1、0:100)梯度洗脱, 得到 83 个流分 Fr. 1~83。将 Fr. 6~12 合并(1 g)经 PREP-30-C₁₈ 柱分离(10%~100%乙腈水 0~180 min, 15 mL/min)得到 21 个组分, 记作 Fr. 6-1~6-21, 其中 Fr. 6-7(0.35 g)通过半制备液相色谱制备(52%乙腈水, 25 min, 等度洗脱, 3 mL/min)得到化合物 9(5 mg, $t_R=14$ min)。Fr. 13(1.2 g)经 PREP-30-C₁₈ 柱分离(10%~100%乙腈水 180 min, 15 mL/min)得到 17 个组分 Fr. 13-1~13-17, 其中 Fr. 13-6(0.03 g)用半制备液相色谱纯化(52%乙腈水, 等度洗脱, 3 mL/min)得到化合物 10(5 mg, $t_R=6.5$ min)。Fr. 13-17(0.025 g)经 PTLC 制备(石油醚-醋酸乙酯 8:1)得到化合物 2(20 mg)。Fr. 22(1.1 g)经 PREP-30C₁₈ 柱半制备分离(10%~100%乙腈水, 0~120 min, 15 mL/min)得到 18 个组分 Fr. 22-1~22-18, 其中 Fr. 22-5(0.03 g)用半制备液相色谱制备(20%乙腈水, 等度洗脱, 3 mL/min)得到化合物 11(5 mg, $t_R=$

14 min)。Fr. 26~27 (1 g) 合并经 PREP-30-C₁₈ 柱分离 (10%~100%乙腈水, 0~120 min, 15 mL/min) 得到 24 个组分, Fr. 26-1~26-24, 其中 Fr. 26-5 (0.04 g) 经半制备液相色谱纯化 (20%乙腈水, 3 mL/min) 得到化合物 **14** (5 mg, $t_R=10.5$ min) 和 **13** (22 mg, $t_R=11$ min)。Fr. 26-6 (0.03 g) 用半制备液相色谱纯化 (33%乙腈水, 3 mL/min) 得到化合物 **15** (6 mg, $t_R=13$ min)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色晶体 (甲醇); $[\alpha]_D^{20} +8.3$ (c 0.1, CHCl₃), HR-ESI-MS 显示准分子离子峰 m/z 441.372 9 $[M+H]^+$ (计算值 441.373 3), 结合 ¹³C-NMR 数据与 ¹H-NMR 数据, 确定其分子式为 C₃₀H₄₈O₂, 具有 7 个不饱和度。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) 数据 (表 1) 显示有 6 个单峰甲基质子信号 δ_H 1.21 (3H, s), 1.19 (3H, s), 1.03 (3H, s), 0.90 (3H, s), 0.79 (3H, s), 0.63 (3H, s), 2 个双峰甲基质子信号 δ_H 0.90 (3H, d, $J=6.2$ Hz), 0.84 (3H, d, $J=6.5$ Hz), 1 个连氧次甲基质子信号 δ_H 3.94 (1H, s), 1 个烯烃质子信号 δ_H 6.05 (1H, d, $J=2.7$ Hz) 和 1 个羟基信号 δ_H 3.76 (1H, brs)。¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) 数据 (表 1) 显示 30 个碳信号, 结合 DEPT 135 和 HSQC 谱, 30 个碳信号归属为 8 个甲基碳信号 δ_C 24.6 (C-23), 13.0 (C-24), 27.7 (C-25), 15.5 (C-26), 15.2 (C-27), 16.3 (C-28), 22.2 (C-29), 23.1 (C-30); 8 个亚甲基碳信号 δ_C 17.9 (C-6),

19.0 (C-7), 35.0 (C-11), 29.0 (C-12), 28.9 (C-15), 35.5 (C-16), 20.2 (C-19), 28.5 (C-20); 7 个次甲基碳信号 δ_C 119.4 (C-1), 80.6 (C-3), 45.4 (C-5), 37.3 (C-8), 51.9 (C-18), 60.2 (C-21), 31.0 (C-22), 其中, δ_C 119.4 (C-1) 为烯碳, δ_C 80.6 (C-3) 为连氧次甲基; 7 个季碳信号 δ_C 200.6 (C-2), 44.1 (C-4), 39.6 (C-9), 182.4 (C-10), 40.9 (C-13), 38.7 (C-14), 43.0 (C-17), 其中, δ_C 200.6 (C-2) 为羰基碳, δ_C 182.4 (C-10) 为烯碳。上述烯烃信号和羰基信号贡献了 2 个不饱和度, 剩下 5 个不饱和度推测由 5 环骨架贡献, 再结合多甲基取代的特征, 推测化合物 **1** 为五环三萜类化合物。经过文献比对发现, 以上核磁数据与已知羊齿烷型三萜化合物 batatasenol 较为相似, 进一步分析化合物 **1** 的 1D NMR 数据发现, 其平面结构与已知羊齿烷型三萜化合物 batatasenol 非常相似^[8], 并且从化合物骨架的 H-5、H-8 等关键氢信号的耦合常数推测, 该化合物的相对构型与已知化合物 batatasenol 一致, 从而推断化合物 **1** 具有羊齿烷型三萜骨架。从 ¹H-¹H COSY 谱中观察到的 H-21/H-22/H-29/H30 的自旋系统片段, 结合从 HMBC 谱中观察到的 H-29 与 C-21、C-22 和 C-30 和 H-30 与 C-21、C-22 和 C-29 的远程相关信号表明了 21 位异丙基的存在 (图 2), 该特征性 21 位异丙基的存在进一步证实了化合物 **1** 的羊齿烷型三萜骨架^[9]。化合物 **1** 与已知化合物 batatasenol 的结构区别主要在 A 环, 化合物 **1**

表 1 化合物 **1** 的 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据 (600/150 MHz, CDCl₃)

Table 1 ¹H- and ¹³C-NMR data of compounds **1** (600/150 MHz, CDCl₃)

碳位	δ_H	δ_C	碳位	δ_H	δ_C
1	6.05 (d, $J=2.7$ Hz)	119.4	17		43.0
2		200.6	18	1.61 (m)	51.9
3	3.94 (s)	80.6	19	1.38 (m), 1.26 (m)	20.2
4		44.1	20	1.85 (m)	28.5
5	2.55 (dt, $J=13.6, 3.5$ Hz)	45.4	21	1.01 (m)	60.2
6	1.84 (dd, $J=13.6, 4.8$ Hz), 1.45 (m)	17.9	22	1.45 (dd, $J=13.5, 4.6$ Hz)	31.0
7	1.69 (m)	19.0	23	1.21 (s)	24.6
8	1.78 (dd, $J=12.2, 7.3$ Hz)	37.3	24	0.63 (s)	13.0
9		39.6	25	1.19 (s)	27.7
10		182.4	26	1.03 (s)	15.5
11	1.84 (m), 1.73 (m)	35.0	27	0.90 (s)	15.2
12	1.55 (dd, $J=13.6, 4.7$ Hz), 1.13 (dd, $J=13.8, 4.6$ Hz)	29.0	28	0.79 (s)	16.3
13		40.9	29	0.90 (d, $J=6.2$ Hz)	22.2
14		38.7	30	0.84 (d, $J=6.5$ Hz)	23.1
15	1.43 (m), 1.21 (m)	28.9	OH	3.76 (brs)	
16	1.62 (m)	35.5			

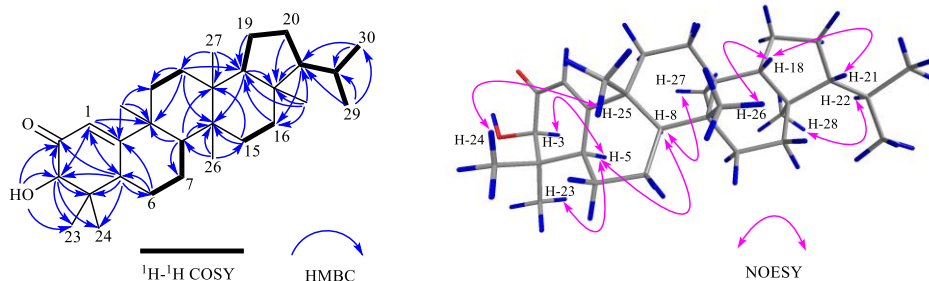


图2 化合物1的主要¹H-¹H COSY、HMBC和NOESY相关

Fig. 2 Key ¹H-¹H COSY, HMBC and NOESY correlations of compound 1

的C-2位为羰基，而 batatasenol 的C-2位为亚甲基。结合化合物的¹³C-NMR图谱，C-2位由亚甲基(δ_c 32.2)变成羰基(δ_c 200.6)，受该羰基影响，与其相邻的C-1以及C-3位化学位移均向低场移动了约5.0化学位移单位，C-1由 δ_c 114.3变成 δ_c 119.4，而C-3则由 δ_c 75.1变成 δ_c 80.6。从HMBC谱中观察到的H-1和C-3、C-5、C-9和C-10，H-3与C-1、C-2、C-4、C-23和C-24，H-5与C-1、C-2、C-3、C-4、C-23和C-24，以及OH-3与C-2、C-3和C-4的远程相关信号进一步证实2-酮-3-羟基的A环结构。详细分析化合物1的HMBC谱与¹H-¹H COSY谱(图2)，成功构建并确认了化合物1的B、C、D、E环结构与化合物与已知化合物 batatasenol 完全相同。综上信息，化合物1的平面结构被确定。

通过NOESY谱图(图2)确定了化合物1的相对构型。NOESY谱图存在H-3/H-5, H-5/H-23, H-5/H-8, H-8/H-27, H-18/H-21, H-18/H-26, H-22/H-28以及H-24/H-25的相关信号表明3-OH、H-18、H-21、H-24、H-25和H-26具有相同取向，而H-3、H-5、H-8、H-23、H-27和H-28具有相同取向。

化合物1的绝对构型由X-射线单晶衍射分析确定，其单晶数据如下： $M=440.68$ ，正交晶系， $a=7.92784(8)\text{ \AA}$ ($1\text{ \AA}=0.1\text{ nm}$)， $b=9.58928(8)\text{ \AA}$ ， $c=33.6742(3)\text{ \AA}$ ， $\alpha=90^\circ$ ， $\beta=90^\circ$ ， $\gamma=90^\circ$ ， $V=2559.99(4)\text{ \AA}^3$ ， $T=110.00(10)\text{ K}$ ，空间群 $P2_12_12_1$ ， $Z=4$ ， $\mu(\text{Cu K}\alpha)=0.521\text{ mm}^{-1}$ 。共测量28469个衍射点($5.248^\circ\leq 2\theta\leq 148.88^\circ$)，其中独立衍射点5079个($R_{\text{int}}=0.0204$ ， $R\sigma=0.0106$)。最终 R_1 值为0.0297 [$I>2\sigma(I)$]， wR_2 值为0.0792 [$I>2\sigma(I)$]。基于全部数据的 R_1 值为0.0300， wR_2 值为0.0795。对 F^2 的拟合优度为1.079。Flack参数为-0.02(4)，Hoofit参数为-0.02(3)。化合物1的单晶结构见图3，绝对构型确定为 $3R,5R,8R,9R,13S,14R,17R,18R,21R$ 。由此，

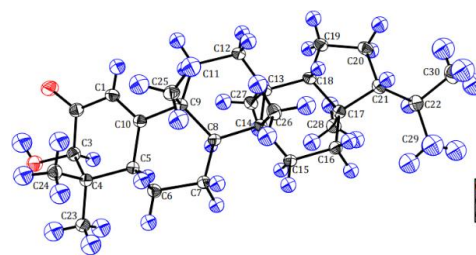


图3 化合物1的单晶图

Fig. 3 X-ray single crystal diffraction pattern of compound 1

化合物1鉴定为(3*R*,5*R*,8*R*,9*R*,13*S*,14*R*,17*R*,18*R*,21*R*)-3-羟基-21-异丙基-4,4,9,13,14,17-六甲基-环戊并[a]蒎-1(10)-双键-2-酮 [(3*R*,5*R*,8*R*,9*R*,13*S*,14*R*,17*R*,18*R*,21*R*)-3-hydroxy-21-isopropyl-4,4,9,13,14,17-hexamethyl-cyclopenta[a]chrysen-1(10)-en-2-one]。化合物1的X-射线单晶衍射数据已上传剑桥晶体学数据中心(CCDC编号:2559976)。经Scifinder数据库检索，化合物1为新化合物，命名为白苞羊齿三萜A(euheterophyllfermane A)。

化合物2:白色粉末;ESI-MS m/z : 603.4 [$M+H$]⁺;分子式为 $C_{40}H_{58}O_4$ 。¹H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.56 (1H, d, $J=15.9\text{ Hz}$, H-3'), 7.06 (1H, dd, $J=8.2, 1.4\text{ Hz}$, H-9'), 7.04 (1H, s, H-5'), 6.91 (1H, d, $J=8.1\text{ Hz}$, H-8'), 6.29 (1H, d, $J=15.9\text{ Hz}$, H-2'), 5.16 (1H, d, $J=19.7\text{ Hz}$, H-12'), 4.64 (1H, m, H-3), 3.93 (3H, s, 7'-OCH₃), 1.98 (1H, m, H-16), 1.94 (1H, m, H-18), 1.91 (1H, m, H-2), 1.86 (1H, m, H-11), 1.74 (1H, m, H-15), 1.69 (1H, m, H-2a), 1.65 (2H, m, H-1, H-19), 1.63 (1H, m, H-11a), 1.56 (1H, m, H-9), 1.55 (1H, m, H-6), 1.52 (1H, m, H-7), 1.43 (1H, m, H-6a), 1.41 (1H, m, H-22), 1.32 (1H, m, H-7a), 1.32 (1H, m, H-21), 1.20 (1H, m, H-22a), 1.17 (3H, s, H-27), 1.07 (1H, m, H-21a), 1.04 (1H, m, H-23a), 1.01 (3H, s, H-25), 1.00 (3H, s, H-24), 0.95 (1H, m, H-15a), 0.97 (3H, s, H-26), 0.94 (3H, s,

H-23), 0.92 (1H, m, H-5), 0.91 (3H, s, H-29), 0.90 (3H, s, H-30), 0.86 (3H, s, H-28), 0.82 (1H, m, H-16a); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.2 (C-1'), 147.8 (C-7'), 146.7 (C-6'), 145.3 (C-13), 144.4 (C-3'), 127.1 (C-4'), 123.1 (C-9'), 121.7 (C-12), 116.2 (C-2'), 114.7 (C-8'), 109.2 (C-5'), 80.8 (C-3), 56.0 (OCH₃), 55.3 (C-5), 47.6 (C-9), 47.2 (C-18), 46.8 (C-19), 41.7 (C-14), 39.8 (C-8), 38.3 (C-1), 38.0 (C-4), 37.2 (C-22), 36.9 (C-10), 34.7 (C-21), 33.4 (C-29), 32.6 (C-7), 32.5 (C-17), 31.1 (C-20), 29.7 (C-28), 28.4 (C-23), 28.1 (C-16), 26.9 (C-15), 26.0 (C-27), 23.7 (C-11), 23.6 (C-30), 23.3 (C-2), 18.3 (C-6), 16.9 (C-26), 16.8 (C-24), 15.6 (C-25)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **2** 为 β -amyrin ferulate。

化合物 **3**: 无色针状结晶 (甲醇); ESI-MS m/z : 411.4 $[\text{M}+\text{H}]^+$; 分子式为 $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{O}$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.72 (1H, s, H-4), 1.17 (3H, s, H-19), 0.80~1.10 (4H, m, H-21, 26, 27, 29), 0.70 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 199.8 (C=O), 171.8 (C-5), 123.9 (C-4), 56.2 (C-17), 56.0 (C-14), 54.0 (C-9), 46.0 (C-24), 42.5 (C-13), 39.8 (C-10), 38.8 (C-12), 36.3 (C-20), 35.8 (C-1), 35.8 (C-22), 34.1 (C-8), 34.0 (C-2), 33.1 (C-6), 32.2 (C-7), 29.3 (C-25), 28.3 (C-16), 26.3 (C-23), 24.3 (C-15), 23.2 (C-28), 21.2 (C-11), 20.0 (C-26), 19.2 (C-27), 18.9 (C-21), 17.5 (C-19), 12.1 (C-18), 12.1 (C-29)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **3** 为豆甾-4-烯-3-酮。

化合物 **4**: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 465.1 $[\text{M}+\text{H}]^+$; 分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, MeOD) δ : 7.71 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 7.59 (1H, dd, $J=2.1, 8.5$ Hz, H-6'), 6.87 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5'), 6.40 (1H, d, $J=1.7$ Hz, H-8), 6.21 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-6), 5.26 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H-1''), 3.33~3.73 (5H, m, H-2''~6''); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 179.5 (C-4), 169.5 (C-5), 166.4 (C-7), 159.0 (C-2), 158.5 (C-9), 149.9 (C-4'), 145.9 (C-3'), 135.6 (C-3), 123.2 (C-1'), 123.1 (C-6'), 117.5 (C-5'), 116.0 (C-2'), 105.6 (C-10), 104.3 (C-1''), 100.0 (C-6), 94.8 (C-8), 78.4 (C-5''), 78.1 (C-3''), 75.7 (C-2''), 71.2 (C-4''), 62.5 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **4** 为异槲皮苷。

化合物 **5**: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 449.1 $[\text{M}+\text{H}]^+$; 分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{11}$ 。 ^1H -NMR (400 MHz,

MeOD) δ : 7.34 (1H, s, H-2'), 7.30 (1H, brd, $J=7.9$ Hz, H-6'), 6.91 (1H, d, $J=7.6$ Hz, H-5'), 6.35 (1H, s, H-8), 6.19 (1H, s, H-6), 5.35 (1H, s, H-1''), 3.23~4.23 (4H, m, H-2''~5''), 0.95 (3H, d, $J=6.0$ Hz, CH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 179.6 (C-4), 165.8 (C-7), 163.1 (C-5), 159.3 (C-9), 158.4 (C-2), 149.7 (C-4'), 146.3 (C-3'), 136.2 (C-3), 122.9 (C-6'), 122.9 (C-1'), 116.9 (C-5'), 116.3 (C-2'), 105.9 (C-10), 103.5 (C-1''), 99.8 (C-6), 94.7 (C-8), 73.2 (C-2''), 72.1 (C-3''), 72.0 (C-4''), 71.9 (C-5''), 17.6 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **5** 为槲皮素 3- O - α - L -鼠李糖苷。

化合物 **6**: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 419.1 $[\text{M}+\text{H}]^+$; 分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_{10}$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.03 (2H, d, $J=8.7$ Hz, H-2', 6'), 6.90 (2H, d, $J=8.7$ Hz, H-3', 5'), 6.45 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-6), 5.63 (1H, brs, H-1''), 4.16 (1H, brs, H-2''), 3.73 (1H, brs, H-3''), 3.55 (1H, m, H-4''), 3.33 (2H, m, H-5''); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 177.5 (C-4), 165.2 (C-7), 161.3 (C-5), 160.0 (C-4'), 156.8 (C-9), 156.4 (C-2), 133.3 (C-3), 129.6 (C-2', 6'), 121.6 (C-1'), 115.6 (C-3', 5'), 108.0 (C-1''), 103.6 (C-10), 98.9 (C-6), 93.6 (C-8), 85.9 (C-4''), 82.1 (C-2''), 77.0 (C-3''), 60.7 (C-5'')。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **6** 为山柰酚-3- O - α - L 呋喃阿拉伯糖苷。

化合物 **7**: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 433.1 $[\text{M}+\text{H}]^+$; 分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.60 (1H, s, 5-OH), 7.73 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.90 (2H, d, $J=8.4$ Hz, H-3', 5'), 6.35 (1H, s, H-8), 6.15 (1H, s, H-6), 5.28 (1H, s, H-1''), 4.03 (1H, s, H-2''), 3.44~3.47 (1H, dd, $J=8.8, 3.1$ Hz, H-3''), 3.06~3.15 (2H, m, H-4'', 5''), 0.78 (3H, d, $J=5.1$ Hz, 6''-CH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 177.7 (C-4), 166.1 (C-7), 161.5 (C-5), 160.3 (C-4'), 157.1 (C-9), 156.9 (C-2), 134.3 (C-3), 130.8 (C-2', 6'), 120.8 (C-1'), 115.6 (C-3', 5'), 103.8 (C-10), 102.0 (C-1''), 99.4 (C-6), 94.2 (C-8), 71.4 (C-4''), 70.8 (C-3''), 70.6 (C-2''), 70.3 (C-5''), 17.7 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **7** 为山柰酚-3- O - α - L -鼠李糖苷。

化合物 **8**: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 637.2 $[\text{M}+\text{H}]^+$; 分子式为 $\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$; ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.72 (2H, d, $J=8.7$ Hz, H-2', 6'), 6.92

(2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-3', 5'), 6.39 (1H, s, H-8), 6.18 (1H, s, H-6), 5.18 (1H, s, H-1''), 4.33 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-1'''), 3.0~4.22 (9H, m, H-2''~5'', 2'''~6'''), 1.98 (3H, d, $J = 17.3$ Hz, CH₃-CO), 0.85 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, Rha-H-6''); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 178.0 (C-4), 170.6 (COOH), 165.9 (C-7), 161.7 (C-5), 160.6 (C-4'), 157.5 (C-2), 157.1 (C-9), 134.7 (C-3), 131.0 (C-2', 5'), 120.9 (C-1'), 115.9 (C-3', 5'), 105.2 (C-1'''), 104.2 (C-10), 102.4 (C-1''), 99.5 (C-6), 94.4 (C-8), 82.8 (C-4''), 76.8 (C-4'''), 74.7 (C-3'''), 74.1 (C-2'''), 70.8 (C-3''), 70.6 (C-5'''), 70.2 (C-2''), 69.3 (C-5''), 64.1 (C-6'''), 21.1 (CH₃-CO), 17.5 (C-6''). 以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **8** 为 multiflorin A。

化合物 **9**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 195.1 [M+H]⁺; 分子式为 C₁₀H₁₀O₄。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.86 (1H, s, H-5), 6.85 (1H, s, H-7), 5.23 (2H, s, H-3), 3.82 (3H, s, H-10), 3.79 (3H, s, H-11); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 170.5 (C-1), 162.1 (C-6), 154.7 (C-4), 128.0 (C-8), 127.1 (C-9), 105.0 (C-5), 98.8 (C-7), 67.8 (C-3), 56.0 (C-10), 55.9 (C-11)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **9** 为 4,6-二甲氧基苯醌。

化合物 **10**: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 153.1 [M+H]⁺; 分子式为 C₈H₈O₃。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 9.72 (1H, s, 7-CHO), 7.39 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-6), 7.42 (1H, s, H-2), 6.91 (1H, s, H-5), 3.82 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 190.6 (C-7), 154.4 (C-4), 148.6 (C-3), 127.8 (C-1), 126.5 (C-6), 115.6 (C-5), 110.5 (C-2), 55.5 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **10** 为香草醛。

化合物 **11**: 无色针状晶体 (甲醇); ESI-MS m/z : 123.0 [M+H]⁺; 分子式为 C₇H₆O₂。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 9.68 (1H, s, -COH), 7.66 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2, 6), 6.80 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3, 5); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 190.7 (-COH), 161.9 (C-4), 132.6 (C-2, 6), 117.0 (C-3, 5)。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **11** 为对羟基苯甲醛。

化合物 **12**: 无色晶体 (甲醇); ESI-MS m/z : 155.0 [M+H]⁺; 分子式为 C₇H₆O₄。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.33 (1H, s, $J = 2.0$ Hz, H-2), 7.26 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-6), 6.76 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 168.1 (C-7), 149.9 (C-

4), 144.9 (C-3), 122.6 (C-6), 121.9 (C-1), 116.8 (C-2), 115.2 (C-5)。以上数据与文献对比报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **12** 为原儿茶酸。

化合物 **13**: 无色针状结晶 (甲醇); ESI-MS m/z : 169.1 [M+H]⁺; 分子式为 C₈H₈O₄。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.44 (2H, m, H-2, 6), 6.84 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-5), 3.80 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 167.6 (COOH), 150.9 (C-3), 147.2 (C-4), 123.4 (C-6), 122.3 (C-1), 115.0 (C-2), 112.8 (C-5), 55.6 (OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[21], 故鉴定化合物 **13** 为香草酸。

化合物 **14**: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 197.1 [M+H]⁺; 分子式为 C₁₀H₁₂O₄。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.56 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-6), 7.54 (1H, s, H-2), 6.83 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 3.94 (2H, t, $J = 6.2$ Hz, H-3'), 3.16 (2H, t, $J = 6.2$ Hz, H-2'); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 199.7 (C-1'), 149.5 (C-3), 125.1 (C-6), 116.1 (C-5), 111.8 (C-2), 59.0 (C-3'), 56.3 (OCH₃), 41.6 (C-2')。以上数据与文献报道基本一致^[22], 故鉴定化合物 **14** 为 3-hydroxy-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl) propan-1-one。

化合物 **15**: 黄色油状物; ESI-MS m/z : 195.1 [M+H]⁺; 分子式为 C₁₀H₁₀O₄。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.41 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-7), 7.22 (1H, s, H-2), 7.07 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-6), 6.78 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 6.34 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8), 3.81 (3H, s, OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 169.4 (C-9), 148.8 (C-3), 147.9 (C-4), 142.8 (C-7), 126.2 (C-1), 122.3 (C-6), 115.5 (C-2, 5), 111.0 (C-8), 55.7 (OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[23], 故鉴定化合物 **15** 为阿魏酸。

化合物 **16**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 371.3 [M+H]⁺; 分子式为 C₂₂H₄₂O₄。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 3.98 (4H, m, H-4, 4'), 2.33 (4H, m, H-2, 2'), 1.67 (4H, m, H-1, 1'), 1.54 (2H, m, H-5, 5'), 1.35 (4H, m, H-6, 6'), 1.28 (12H, m, H-7, 8, 10, 7', 8', 10'), 0.86 (12H, m, H-9, 11, 9', 11'); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 172.7 (C-3, 3'), 65.8 (C-4, 4'), 39.5 (C-6, 6'), 33.2 (C-2, 2'), 29.8 (C-7, 7'), 28.3 (C-8, 8'), 24.0 (C-1, 1'), 23.3 (C-11, 11'), 22.4 (C-9, 9'), 13.9 (C-10, 10'), 10.8 (C-5, 5')。以上数据与文献报道基本一致^[24], 故鉴定化合物 **16** 为己二酸二乙基己酯。

化合物 **17**: 无色油状液体; ESI-MS m/z : 395.5

[M+H]⁺; 分子式 C₂₈H₅₈。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 1.72 (1H, m, H-13), 0.95 (3H, t, *J* = 6.8 Hz, H-3'), 0.85 (6H, m, H-1, 25); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 37.5 (C-1'), 37.3 (C-12, 14), 36.8 (C-11, 15), 32.9 (C-2'), 32.1 (C-13), 30.2 (C-10, 16), 29.9 (C-7~9, 17~19), 29.8 (C-6, 20), 29.5 (C-5, 21), 27.2 (C-4, 22), 22.9 (C-3, 23), 22.8 (C-2, 24), 19.88 (C-3'), 14.28 (C-1, 25)。以上数据与文献报道基本一致^[25], 故鉴定化合物 **17** 为 13-丙基-二十五烷。

化合物 **18**: 白色粉末; ESI-MS *m/z*: 349.3 [M+H]⁺; 分子式为 C₂₂H₃₆O₃。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.10 (1H, s, H-3), 7.53 (1H, d, *J* = 8.7 Hz, H-4), 7.3 (1H, t, *J* = 2.1 Hz, H-6), 7.1 (1H, dd, *J* = 2.5, 8.6 Hz, H-5), 5.07 (1H, brs, -OH), 4.27 (2H, m, H-2'), 2.30 (2H, m, H-3'), 1.72 (2H, m, H-4'), 1.41 (2H, m, H-5'), 1.33 (4H, m, H-6', 7'), 1.26 (16H, m, H-8'~15'), 0.93 (3H, t, *J* = 6.7 Hz, H-16'); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 166.1 (C-1'), 147.2 (C-2), 138.7 (C-6), 129.6 (C-5), 124.6 (C-3), 124.1 (C-4), 119.3 (C-1), 67.9 (C-2'), 35.0 (C-3'), 32.1 (C-4'), 31.8 (C-5'), 31.6 (C-6'), 30.7 (C-7'), 30.3 (C-8'), 29.9 (C-9'), 29.1 (C-10'), 24.1 (C-11'), 23.1 (C-12'), 22.8 (C-13'), 19.9 (C-14'), 14.3 (C-15'), 14.2 (C-16')。以上数据与文献报道基本一致^[26], 故鉴定化合物 **18** 为 1-壬酰基羟基苯甲酸。

4 化合物体外抗氧化活性评价

4.1 DPPH 自由基清除率

参考文献方法^[27]进行测定, 用无水乙醇将 DPPH 配制成 0.2 mmol/L 的储备液, 并将分离得到化合物样品用无水乙醇配制成合适浓度, 在 96 孔板中加入 50 μL 样品溶液和 150 μL DPPH 乙醇溶液, 37 °C 避光反应 30 min, 使用酶标仪记录 517 nm 处吸光度 (*A*) 值。实验分组: 对照组 (50 μL 无水乙醇+150 μL DPPH 溶液)、对照空白组 (200 μL 无水乙醇)、样品组 (50 μL 样品+150 μL DPPH 溶液)、样品空白组 (50 μL 样品+150 μL 无水乙醇), 以 *L*-抗坏血酸为阳性对照, 样品初始浓度设置为 200 μg/mL, 进行初筛, 按照公式 (1) 计算 DPPH 清除率 (*R*₁)。计算样品化合物的 DPPH 自由基清除率, 对于自由基清除率 > 50% 的化合物, 设置浓度梯度, 并用 GraphPad Prism 软件计算 IC₅₀ 值。

$$R_1 = 1 - (A_{\text{样品}} - A_{\text{样品空白}}) / (A_{\text{对照}} - A_{\text{对照空白}}) \quad (1)$$

4.2 ABTS 自由基清除率

参考文献方法^[27]进行测定, 将 7.4 mmol/L

ABTS 溶液和 2.6 mmol/L 过硫酸钾溶液按照体积比 1 : 1 混匀, 室温避光反应过夜, 得 ABTS 母液。将 ABTS 母液加适量无水乙醇稀释, 得到 ABTS 工作液, 放入 4 °C 冰箱备用。在 96 孔板中加入 50 μL 样品溶液和 150 μL ABTS 工作液, 置 37 °C 恒温干燥箱中避光反应 30 min, 使用酶标仪记录 734 nm 处 *A* 值。实验分组: 对照组 (50 μL 无水乙醇+150 μL ABTS 工作液)、对照空白组 (200 μL 无水乙醇)、样品组 (50 μL 样品+ABTS 工作液)、样品空白组 (50 μL 样品+150 μL 无水乙醇), 以 *L*-抗坏血酸为阳性对照, 样品初始浓度设置为 50 μg/mL, 进行初筛, 按照公式 (2) 计算 ABTS 清除率 (*R*₂), 对于自由基清除率 > 50% 的化合物, 设置浓度梯度, 并用 GraphPad Prism 软件计算 IC₅₀ 值。

$$R_2 = 1 - (A_{\text{样品}} - A_{\text{样品空白}}) / (A_{\text{对照}} - A_{\text{对照空白}}) \quad (2)$$

4.3 结果

结果如表 2 所示, 化合物 **5** 和 **15** 对 DPPH 自由基显示较好的抑制作用, IC₅₀ 值分别为 (15.88 ± 0.84) μg/mL 和 (15.95 ± 0.75) μg/mL, 抑制效果与阳性药 *L*-抗坏血酸相当 [IC₅₀ 为 (16.09 ± 0.72) μg/mL]。化合物 **4** 和 **12** 对 DPPH 自由基显示一定地抑制作用, IC₅₀ 值分别为 (52.88 ± 0.84) μg/mL 及 (37.99 ± 0.9) μg/mL。其余化合物未表现出抑制活性。化合物 **15** 对 ABTS 自由基显示明显的抑制作用, 其 IC₅₀ 值为 (2.54 ± 0.57) μg/mL, 优于阳性药 *L*-抗坏血酸 [IC₅₀ 为 (12.25 ± 0.82) μg/mL]。化合物 **12** 和 **13** 的 IC₅₀ 分别为 (20.22 ± 0.60) μg/mL 和 (31.24 ± 0.60) μg/mL, 显示中度抑制活性。

5 讨论

本研究从白苞猩猩草中分离鉴定了 18 个化合物, 包括 2 个三萜类化合物 (**1**、**2**), 5 个黄酮苷类化合物 (**4**~**8**); 7 个酚酸类化合物 (**9**~**15**、**18**), 1 个甾体类化合物 (**3**), 1 个酯类化合物 (**16**) 以及 1 个支链烃类化合物 (**17**)。其中, 化合物 **1** 为新的羊齿烷型三萜。化合物 **2**~**3**、**6**~**11**、**14**、**16**~**18** 均为首次从该植物中分离得到。上述研究结果体现了该植物化学成分多样性。黄酮苷类化合物是大戟属植物的特征性成分之一, 已有文献报道从白苞猩猩草中分离得到异槲皮苷等黄酮苷类成分^[28-29], 本研究进一步证实了该属植物富含此类成分的特征。本研究对分离的单体化合物进行了抗氧化活性评价, 结果表明黄酮苷类和酚酸类化合物是主要的抗氧化活性成分。这一发现与已有研究一致。

表 2 化合物 1~18 的 IC₅₀ 值 ($\bar{x} \pm s, n = 3$)

Table 2 IC₅₀ values of compounds 1—18 ($\bar{x} \pm s, n = 3$)

化合物	IC ₅₀ /($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	
	DPPH	ABTS
L-抗坏血酸	16.09±0.72	12.25±0.82
1	>100	>100
2	>100	>100
3	>100	85.03±1.30
4	52.88±0.84	48.24±0.13
5	15.88±0.84	31.24±1.10
6	>100	55.27±0.57
7	142.00±1.25	102.20±1.50
8	>100	88.52±0.60
9	>100	>100
10	>100	>100
11	>100	>100
12	37.99±0.90	20.22±0.60
13	>100	31.24±0.60
14	>100	>100
15	15.95±0.75	2.54±0.57
16	>100	>100
17	>100	>100
18	>100	>100

Elshamy 等^[30]研究发现白苞猩猩草地上部分挥发油表现出显著的抗氧化活性,对 DPPH 自由基和 H₂O₂ 均具有良好的清除能力,其活性与所含的酚类成分密切相关。da Silva 等^[4]对白苞猩猩草叶和根提取物的研究发现,叶的酚酸类组分在测试浓度下均表现出高于 BHT 的自由基清除活性,显示出优异的抗氧化特性。本研究中分离的酚酸类化合物从单体化合物层面为该结论提供了直接证据。从构效关系来看,黄酮苷的抗氧化活性主要源于其分子中的酚羟基结构,该结构可作为氢供体清除自由基。其中,B 环上的邻二酚羟基(儿茶酚)结构是增强自由基清除活性的关键药效团^[31]。本研究中分离的 5 个黄酮苷均含有多个酚羟基,这构成了其抗氧化活性的结构基础。酚酸类化合物的抗氧化活性强弱与分子中酚羟基的数目和位置密切相关,原儿茶酸含有两个酚羟基,其抗氧化活性通常强于仅含 1 个酚羟基的香草酸;而阿魏酸则通过其酚羟基与共轭侧链的协同稳定机制,表现出较强的自由基清除能力^[32-35]。本研究中,阿魏酸的抗氧化活性最强,且优于阳性对照药,这一结果证实了上述构效关系,即植物来源的酚类化合物虽普遍具有抗氧化潜力,但其活性强弱受结构差异及实验体系影响显著^[36]。

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编辑委员会. 中国植物志: 第四十四(3)卷 [M]. 北京: 科学出版社, 1997: 67.

[2] 尹晓青, 黄碧芬, 杨明彬, 等. 外来入侵植物白苞猩猩草防治技术 [J]. 农村实用技术, 2025(12): 127-128.

[3] Kesavan K, Deepa A, Shobana G, et al. Preliminary phytochemical screening and *in vitro* antioxidant potential of *Euphorbia heterophylla* L. [J]. *Int J Pharm Pharm Sci*, 2014, 6(8): 549-553.

[4] da Silva U P, de Sousa B L, Agrizzi A P, et al. Extracts from *Euphorbia heterophylla* naturally grown in Brazil—Chemical constitution and bioactivities [J]. *S Afr N J Bot*, 2021, 142: 486-494.

[5] James O, and Emmanuel T F. Phytochemical composition, bioactivity and wound healing potential of *Euphorbia heterophylla* (Euphorbiaceae) leaf extract. *Int J Pharm Biomed Res*, 2010, 1(1):54-63.

[6] Falodun A, Okunrobo L O, Uzoamaka N. Phytochemical screening and anti-inflammatory evaluation of methanolic and aqueous extracts of *Euphorbia heterophylla* Linn (Euphorbiaceae). *Afr J Biotechnol*. 2006, 5(6):529-531.

[7] da Silva U P, Furlani G M, Demuner A J, et al. Allelopathic activity and chemical constituents of extracts from roots of *Euphorbia heterophylla* L. [J]. *Nat Prod Res*, 2019, 33(18): 2681-2684.

[8] Giner J L. Batatasenol, a major triterpenol from sweet potato skins [J]. *Chem Biodivers*, 2019, 16(3): e1800439.

[9] Liu C Y, Zhang L, Liu S X, et al. A review of the fernanetype triterpenoids as anti-fungal drugs [J]. *Front Pharmacol*, 2024, 15: 1447450.

[10] Aguilar-Gonzalez A R, Mena-Rejón G J, Padilla-Montaña N, et al. Triterpenoids from *Hippocratea excelsa*. The crystal structure of 29-hydroxytaraxerol [J]. *Z Für Naturforschung B*, 2005, 60(5): 577-584.

[11] Prachayasittikul S, Suphamong S, Worachartcheewan A, et al. Bioactive metabolites from *Spilanthes acmella* Murr. [J]. *Molecules*, 2009, 14(2): 850-867.

[12] 吴威, 王春枝, 李夏, 等. 珍珠菜抗肿瘤有效部位化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(1): 38-41.

[13] 尚小雅, 李帅, 王素娟, 等. 红绒毛羊蹄甲中的黄酮类成分 [J]. 中草药, 2009, 40(2): 196-199.

[14] 杜树山, 张文生, 吴晨, 等. 毛蕊老鹳草化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2003, 28(7): 625-626.

[15] 张梦垚, 邹吉斌, 德吉, 等. 小花水柏枝的抗补体活性成分 [J]. 中草药, 2025, 56(1): 26-38

[16] Kim S K, Kim H J, Choi S E, et al. Anti-oxidative and

- inhibitory activities on nitric oxide (NO) and prostaglandin E2 (COX-2) production of flavonoids from seeds of *Prunus tomentosa* Thunberg [J]. *Arch Pharmacol Res*, 2008, 31(4): 424-428.
- [17] De Padua J C, Fukushima-Sakuno E, Ueno K, *et al.* Isolation, structure elucidation, and biological activities of sesquiterpenes and phthalides from two edible mushrooms *Pleurotus* species [J]. *Biosci Biotechnol Biochem*, 2023, 87(12): 1429-1441.
- [18] 郑俊霞, 王乃利, 陈海峰, 等. 翠云草中酚性成分的分离与鉴定 [J]. 中国药物化学杂志, 2007, 17(5): 302-305.
- [19] 许秀枝, 张帆, 黄胜, 等. 水相中可见光催化卤代芳烃羟基化反应 [J]. 有机化学, 2020, 40(9): 2912-2918.
- [20] 尹锋, 成亮, 楼凤昌. 佛手化学成分的研究 [J]. 中国天然药物, 2004(3): 149-151.
- [21] 孔令义, 李铎, 裴月湖, 等. 白花前胡中白花前胡甙和 Pd-C-I 的分离和鉴定 [J]. 药学学报, 1994, 29(4): 276-280.
- [22] 徐雅桐, 张博文, 刘晏灵, 等. 草麻黄根中 1 个新萜类化合物 [J]. 中草药, 2025, 56(14): 4933-4937.
- [23] 杨晓军, 涂院海. 黄花铁线莲新鲜全草化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2011, 23(6): 1052-1054.
- [24] 于洋, 王建华, 方圣涛, 等. 污损生物膜细菌 *Pseudoalteromonas issachenkonii* YT1305-1 的鉴定及其代谢物化学成分分析 [J]. 微生物学通报, 2014, 41(7): 1278-1286.
- [25] 薛培凤, 波拉提·马卡比力, 杨雷, 等. 蒙药蓝刺头的化学成分研究 [J]. 中草药, 2017, 48(19): 3921-3926.
- [26] Atiya A, Salim M A, Sinha B N, *et al.* Two new anticancer phenolic derivatives from leaves of *Piper betle* Linn [J]. *Nat Prod Res*, 2021, 35(23): 5021-5029.
- [27] 吴椰, 高鹤萍, 毛燕妍, 等. 瓦尼桑黄固体发酵产物的化学成分及其生物活性研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2024, 36(4): 607-615.
- [28] De Freitas Tostes J B, Da Silva A J R, Kuster R M. Isolation and characterization of polyphenols from *Euphorbia heterophylla* L. (Euphorbiaceae) leaves [J]. *Rev Fitos*, 2019, 13(1): 49.
- [29] Magozwi D K, Dinala M, Mokwana N, *et al.* Flavonoids from the genus *Euphorbia*: Isolation, structure, pharmacological activities and structure-activity relationships [J]. *Pharmaceuticals*, 2021, 14(5): 428.
- [30] Elshamy A I, Abd-ElGawad A M, El Gendy A E G, *et al.* Chemical characterization of *Euphorbia heterophylla* L. essential oils and their antioxidant activity and allelopathic potential on *Cenchrus echinatus* L. [J]. *Chem Biodivers*, 2019, 16(5): e1900051.
- [31] Shi Q W, Su X H, Kiyota H. Chemical and pharmacological research of the plants in genus *Euphorbia* [J]. *Chem Rev*, 2008, 108(10): 4295-4327.
- [32] Qian Y P, Shang Y J, Teng Q F, *et al.* Hydroxychalcones as potent antioxidants: Structure-activity relationship analysis and mechanism considerations [J]. *Food Chem*, 2011, 126(1): 241-248.
- [33] Chen J X, Yang J, Ma L L, *et al.* Structure-antioxidant activity relationship of methoxy, phenolic hydroxyl, and carboxylic acid groups of phenolic acids [J]. *Sci Rep*, 2020, 10: 2611.
- [34] Vasas A, Hohmann J. *Euphorbia* diterpenes: Isolation, structure, biological activity, and synthesis (2008–2012) [J]. *Chem Rev*, 2014, 114(17): 8579-8612.
- [35] Zhang X L, Guo Y S, Wang C H, *et al.* Phenolic compounds from *Origanum vulgare* and their antioxidant and antiviral activities [J]. *Food Chem*, 2014, 152: 300-306.
- [36] Kumar S, Pandey A K. Chemistry and biological activities of flavonoids: An overview [J]. *Sci World J*, 2013, 2013: 162750.

[责任编辑 王文倩]