

盐肤木叶中化学成分及抗氧化活性研究

陈鑫¹,李蓉涛^{1*},曾建国^{1,2*}¹昆明理工大学生命科学与技术学院,昆明 650500;²湖南农业大学动物医学院,长沙 410128

摘要:研究盐肤木 *Rhus chinensis* Mill. 叶的化学成分。利用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱和半制备高效液相色谱等技术,从盐肤木叶 95% 乙醇提取物中分离纯化得到了 15 个化合物。根据化合物的理化性质和波谱数据确定了它们的结构,分别为 3-hydroxy-5-methylphenol 1-*O*- β -D-(6'-benzoyl) glucopyranoside (**1**)、对羟基苯乙醇(**2**)、松脂素(**3**)、(3*S*,5*R*,6*S*,7*E*)-3,5,6-trihydroxy-7-megastigmen-9-one(**4**)、丁香脂素(**5**)、2,4,6-三羟基苯乙酮(**6**)、野漆树双黄酮(**7**)、去氢吐叶醇(**8**)、槲皮素(**9**)、没食子酸乙酯(**10**)、7*S*,8*R*-二氢去氢双松柏醇(**11**)、贝壳杉黄酮(**12**)、4,6-二羟基-2-*O*-(β -D-吡喃葡萄糖苷)苯乙酮(**13**)、3-hydroxy-5-methylphenol 1-*O*- β -D-(6'-galloyl) glucopyranoside (**14**)、debilioside A(**15**)。其中化合物**1**为新化合物,化合物**2**、**4**、**6**、**7**、**8**、**13**、**15**为首次从盐肤木属中分离得到。DPPH、ABTS 自由基清除实验结果显示,化合物**9**、**10**、**11**、**14**对 DPPH、ABTS 自由基均表现出良好的清除活性,其中化合物**9**和**10**活性最为显著,强于阳性对照 V_c。

关键词:盐肤木;木脂素;酚苷;黄酮;抗氧化活性

中图分类号:R284.2

文献标识码:A

文章编号:1001-6880(2024)5-0755-08

DOI:10.16333/j.1001-6880.2024.5.003

Chemical constituents from leaves of *Rhus chinensis* Mill. and their antioxidant activity

CHEN Xin¹, LI Rong-tao^{1*}, ZENG Jian-guo^{1,2*}¹School of Life Science and Technology, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China;²College of Veterinary Medicine, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China

Abstract: To investigate the chemical constituents of *Rhus chinensis* Mill. leaves, fifteen compounds were isolated and purified from 95% ethanol extract of *Rhus chinensis* Mill. leaves by silica gel column chromatography, Sephadex LH-20 column chromatography and semi-preparative high performance liquid chromatography. The structure of the compounds was determined based on their physicochemical properties and spectral data. These compounds included 3-hydroxy-5-methylphenol 1-*O*- β -D-(6'-benzoyl) glucopyranoside (**1**), *p*-hydroxyphenylethanol (**2**), pinoselin (**3**), (3*S*,5*R*,6*S*,7*E*)-3,5,6-trihydroxy-7-megastigmen-9-one (**4**), syringaresinol (**5**), phloracetophenone (**6**), rhusflavone (**7**), dehydroemitol (**8**), quercetin (**9**), ethyl gallate (**10**), 7*S*,8*R*-dihydrodehydrodiconiferyl alcohol (**11**), agathisflavone (**12**), 4,6-dihydroxy-2-*O*-(β -D-glucopyranosyl) acetophenone (**13**), 3-hydroxy-5-methylphenol 1-*O*- β -D-(6'-galloyl) glucopyranoside (**14**), and debilioside A (**15**). Compound **1** was a new compound, and compounds **2**, **4**, **6**, **7**, **8**, **13** and **15** were isolated from *Rhus* for the first time. The results of DPPH and ABTS radical scavenging experiments showed that compounds **9**, **10**, **11** and **14** showed good scavenging activities against DPPH and ABTS radicals, among which compounds **9** and **10** showed the most significant scavenging activities, which were stronger than positive control (V_c).

Key words: *Rhus chinensis* Mill.; lignin; phenolic glycoside; flavonoids; antioxidant activity

盐肤木 (*Rhus chinensis* Mill.) 又名五倍子树、山梧桐、黄瓢树等,属于漆树科,盐肤木属^[1],在我国

除东北、内蒙古和新疆地区外,均有分布。《本草拾遗》中记载盐肤木根、茎、叶及全身都可入药,用于治疗 and 预防腹泻,痢疾,绞痛,肝炎等疾病^[2],目前临床上大多用盐肤木根的水煎剂用于治疗冠心病、心绞痛、肺脓疡、小儿久泻等^[3-5]。研究发现,盐肤木

收稿日期:2023-12-04 接受日期:2024-03-05

基金项目:国家重点研发计划(2022YFD1801101);现代农业产业技术体系建设专项(CARS-21)

*通信作者 E-mail: lrt512@163.com, zengjianguo@hunau.edu.cn

的化学成分主要包括木脂素类、黄酮类、酚类、三萜等^[6],目前研究主要集中于盐肤木根,对盐肤木叶少有研究。据现有研究报道,仅从盐肤木叶中分离出13个化合物,包括6个黄酮、4个酚酸和3个三萜化合物,盐肤木叶的乙酸乙酯提取物,具有良好的抗氧化活性,发现多酚可能是主要的活性成分^[6,7]。为了进一步阐明和挖掘盐肤木的活性成分,本文对盐肤木叶进行了系统的化学成分研究,并对分离鉴定的化合物进行了体外抗氧化活性实验,为更好地开发利用盐肤木价值提供理论基础。

1 仪器与方法

1.1 试剂与仪器

Bruker AV-400 MHz 核磁共振仪(德国布鲁克公司);Agilent 6200 Series TOF 质谱仪(美国安捷伦公司);Agilent 1260 高效液相色谱仪(美国安捷伦公司);Frontier MIR 傅里叶变换红外光谱仪(美国铂金埃尔默股份有限公司);Lambda 650 紫外可见分光光度计(美国铂金埃尔默股份有限公司);多功能酶标仪(帝肯奥地利有限责任公司);ZORBAX SB-C₁₈ 半制备色谱柱(9.4 mm × 250 mm, 5 μm);Sephadex LH-20 葡聚糖凝胶(瑞典安玛西亚公司);柱层析硅胶(80~100, 200~300目)和硅胶 GF₂₅₄ 薄层板(青岛海洋化工有限公司)。

2,2-二苯基-1-三硝基苯肼(DPPH)(纯度≥96%,上海麦克林生化科技有限公司,批号:D807297-100 mg);L-抗坏血酸(V_C)(上海麦克林生化科技有限公司,批号:A800299-250 mg);2,2'-联氮-二(3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸)二铵盐(ABTS)总抗氧化试剂盒(碧云天生物技术有限公司,批号:S0119);甲醇、石油醚、二氯甲烷、乙酸乙酯(分析纯,上海泰坦科技有限公司)。

1.2 植物材料

盐肤木叶于2022年11月购自广西桂林,经湖南农业大学曾建国教授鉴定为漆树科盐肤木属植物盐肤木(*Rhus chinensis* Mill.)的干燥枝叶,植物样品标本(YFM-20221118)存放在湖南农业大学岳麓山中药材种业创新中心。

1.3 实验方法

1.3.1 提取与分离

盐肤木干燥叶片19 kg 粉碎后,用95%乙醇冷浸提取3次(每次24 h, 35 L),提取液浓缩后得到浸膏(2.8 kg)。依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇进行萃取,各萃取相减压浓缩、干燥,得到石油醚相(1

029 g)、乙酸乙酯相(352 g)、正丁醇相(572 g)。取乙酸乙酯相(340 g)用硅胶柱色谱划段,石油醚-乙酸乙酯(1:0→0:1)、乙酸乙酯-甲醇(20:1→1:1)梯度洗脱,得到8个组分(Fr. 1~8)。Fr. 4(20.6 g)利用硅胶柱色谱,二氯甲烷-乙酸乙酯(50:1→1:1)进行梯度洗脱,得到8个组分(Fr. 4-1~4-8)。Fr. 4-6(8.7 g)经过硅胶柱色谱,二氯甲烷-甲醇(20:1→1:1)梯度洗脱,再通过半制备 HPLC(35% 甲醇/水)纯化得到化合物 8(10.4 mg, $t_R = 15.2$ min)。Fr. 4-7(2.2 g)经过凝胶柱色谱,二氯甲烷-甲醇(1:1),再通过半制备 HPLC(20% 甲醇/水)纯化得到化合物 2(9.5 mg, $t_R = 15.1$ min)和化合物 6(5.2 mg, $t_R = 25.0$ min)。Fr. 5(18.3 g)通过硅胶柱色谱,二氯甲烷-甲醇(30:1→1:1)梯度洗脱,得到5个组分(Fr. 5-1~5-1-5)。Fr. 5-1(4.4 g)经过硅胶柱色谱,二氯甲烷-乙酸乙酯(20:1→1:1)梯度洗脱,得到5个组分(Fr. 5-1-1~5-1-5)。化合物 3(10.3 mg)通过硅胶柱色谱石油醚-异丙醇(8:1)从组分 Fr. 5-1-2(602.5 mg)中得到。Fr. 5-1-3(593.6 mg)通过凝胶柱色谱(甲醇),得到化合物 4(7.8 mg)和化合物 5(33.5 mg)。Fr. 5-2(5.1 g)经过硅胶柱色谱,二氯甲烷-乙酸乙酯(10:1→1:1)梯度洗脱,得到6个组分(Fr. 5-2-1~5-2-6)。Fr. 5-2-2(630.3 mg)通过硅胶柱色谱二氯甲烷-甲醇(30:1→1:1)梯度洗脱,再通过半制备 HPLC(25% 甲醇/水)纯化得到化合物 10(71.2 mg, $t_R = 24.6$ min)。Fr. 5-2-5(773.8 mg)通过凝胶柱色谱(甲醇),再通过半制备 HPLC(38% 甲醇/水)纯化得到化合物 11(5.5 mg, $t_R = 24.8$ min)。Fr. 5-3(4.1 g)通过凝胶柱色谱(甲醇),得到化合物 9(9.1 mg)。Fr. 5-4(1.9 g)通过凝胶柱色谱(甲醇),得到7个组分(Fr. 5-4-1~5-4-7)。Fr. 5-4-5(71.8 mg)通过硅胶柱色谱,二氯甲烷-异丙醇(15:1→1:1)梯度洗脱,得到化合物 7(17.8 mg)。Fr. 5-4-6(61.3 mg)通过半制备 HPLC(58% 甲醇/水)纯化得到化合物 12(7 mg, $t_R = 16.9$ min)。Fr. 6(66.4 g)经过硅胶柱色谱,二氯甲烷-甲醇(15:1→1:1)梯度洗脱,得到7个组分(Fr. 6-1~6-7)。Fr. 6-3(18.2 g)通过硅胶柱色谱,二氯甲烷-异丙醇(15:1→1:1)梯度洗脱,得到5个组分(Fr. 6-3-1~6-3-5)。Fr. 6-3-2(1.4 g)通过凝胶柱色谱(甲醇),再经过半制备 HPLC(58% 甲醇/水)纯化得到化合物 1(4.1 mg, $t_R = 11.2$ min)。采用与 Fr. 6-3 相同的溶剂系统,将 Fr. 6-6(8.3 g)分为5个组分(Fr. 6-6-1~6-6-5)。

Fr. 6-6-3(935.5 mg)通过凝胶柱色谱(甲醇),再经过半制备 HPLC(25% 甲醇/水)纯化得到化合物 **13**(74.2 mg, $t_R = 10.4$ min)。Fr. 7 ~ 50 g)通过硅胶柱色谱,二氯甲烷-甲醇(10:1→1:1)梯度洗脱,得到 7 个组分(Fr. 7-1 ~ 7-7)。Fr. 7-6(3 g)通过凝胶柱色谱(甲醇),得到 5 个组分(Fr. 7-6-1 ~ 7-6-5)。Fr. 7-6-4(87.3 mg)通过半制备 HPLC(35% 甲醇/水)纯化得到化合物 **14**(4.7 mg, $t_R = 6.7$ min)。Fr. 7-6-1(121.6 mg)通过半制备 HPLC(25% 甲醇/水)纯化得到化合物 **15**(7.8 mg, $t_R = 21.0$ min)。

1.3.2 抗氧化活性筛选

1.3.2.1 DPPH 自由基清除活性的测定

配制不同浓度的样品溶液(500、250、125、62.5、31.25 $\mu\text{g/mL}$)100 μL 与 0.2 mmol/L 的 DPPH 溶液 100 μL 加入 96 孔酶标板中,避光反应 30 min 后,在 517 nm 下测定吸光度值(A_1),甲醇和 DPPH 溶液为空白对照,测定吸光度值(A_0),各浓度样品溶液和甲醇为对照组,测定吸光度值(A_2), V_c 作为阳性对照,重复 3 次,按照公式(1)计算 DPPH 自由基清除率(R)^[8]。然后采用 SPSS 27.0 统计软件进行数据分析,计算 IC_{50} 值。

$$R = [1 - (A_1 - A_2) / A_0] \times 100\% \quad (1)$$

1.3.2.2 ABTS 自由基清除活性的测定

该方法使用 ABTS 总抗氧化试剂盒测定,按照说明书进行实验。将化合物稀释至(500、250、125、62.5、31.25 $\mu\text{g/mL}$),取 10 μL 样品溶液和 200 μL ABTS 工作液作为样品组,甲醇和 ABTS 工作液作为空白对照,各浓度样品溶液和甲醇作为对照组,在室温下孵育 5 min 后,使用酶标仪在 734 nm 处测量吸光度值。以 V_c 作为阳性对照,实验重复 3 次,按照公式(1)计算自由基清除率。然后采用 SPSS 27.0 统计软件进行数据分析,计算 IC_{50} 值。

2 结果

2.1 结构鉴定

化合物 1 无色胶状物,易溶于甲醇。HR-ESI-MS: m/z 389.124 3 [$M-H$]⁻ (calcd for $C_{20}H_{21}O_8$, 389.123 6),确定分子式为 $C_{20}H_{22}O_8$,不饱和度为 10。IR(KBr) ν_{max} 3 306, 2 942, 1 707, 1 600, 1 508, 1 454, 1 320, 1 281, 1 175, 1 069, 1 026, 838 cm^{-1} ,上述特征峰显示化合物中可能存在羟基,酯基和苯环。¹H NMR 谱中 δ_H 4.89(1H, d, $J = 7.4$ Hz),结合碳信号(δ_C 102.1、77.9、75.5、74.8、72.0、65.6),表

明化合物中存在 1 个葡萄糖苷,根据葡萄糖苷端基质子信号及其耦合常数($J = 7.4$ Hz),推断为 β 型,参考文献^[9]对化合物 **1** 进行酸解通过 HPLC 分析,其结果与葡萄糖标准品对比,确定为 *D*-葡萄糖($t_R = 18.3$ min)。高场区有 1 个甲基氢质子信号 δ_H 2.10(3H, s),低场区有 5 个芳香氢质子信号 δ_H 8.04(2H, m), 7.60(1H, t, $J = 7.4$ Hz), 7.47(2H, t, $J = 7.7$ Hz), 6.38(2H, d, $J = 2.1$ Hz), 6.28(1H, s)。

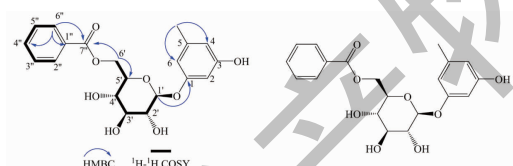
¹³C NMR 谱和 DEPT 谱显示,化合物中存在 1 个甲基信号(δ_C 21.7), 1 个亚甲基信号(δ_C 65.6),葡萄糖苷上的 5 个次甲基信号(δ_C 102.1、77.9、75.5、74.8、72.0),芳香环上的 6 个次甲基信号(δ_C 134.3、130.7、129.6、111.3、109.5、102.3), 4 个季碳信号(δ_C 160.0、159.3、141.2、131.3), 1 个酯基信号(δ_C 167.9)。其中(δ_C 129.6)和(δ_C 130.7)为重叠碳信号。

将上述 NMR 数据(详见表 1)与已知化合物 **14** 在相同溶剂(CD_3OD)中测得的 NMR 数据比较,发现二者非常相似^[10]。主要区别为化合物 **1** 中 C-3"、5"化学位移由(δ_C 146.5)向高场移动至(δ_C 129.6), C-2"、6"化学位移由(δ_C 110.2)向低场移动至(δ_C 130.7), C-1"化学位移由(δ_C 121.3)向低场移动至(δ_C 131.3), C-4"由(δ_C 139.9)向高场移动至(δ_C 134.3),推断化合物 **1** 中 C-3", 4", 5"上的氢没有被羟基取代。在¹H-¹H COSY 谱中 H-2"/H-3"、H-5"/H-6"、H-4"/H-3"、H-4"/H-5"之间存在相关信号,推论得到证实,此外葡萄糖苷中 H-6'/H-5'、H-5'/H-4'、H-4'/H-3'、H-3'/H-2'、H-2'/H-1'信号存在相关。在图 1 HMBC 谱中 H-6"与 C-1"、C-4"、C-7", H-6"与 C-5'、C-7", H-1'与 C-1 存在远程相关。由上述信息,最终确定化合物 **1** 的平面结构,如图 1,经 Scifinder 检索,该化合物为新化合物,命名为 3-hydroxy-5-methylphenol 1-*O*- β -*D*-6'-benzoyl glucopyranoside。化合物 **1** 的详细结构鉴定数据原始图谱可从本刊官网免费下载(www.trcw.ac.cn)。

化合物 2 白色无定型粉末;¹H NMR(400 MHz, CD_3OD) δ : 7.06(2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2, 6), 6.73(2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3, 5), 3.71(2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-8), 2.74(2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-7);¹³C NMR(101 MHz, CD_3OD) δ : 130.9(C-1), 131.0(C-2, 6), 116.1(C-3, 5), 156.7(C-4), 39.4(C-7), 64.6(C-8)。以上数据与文献^[11]基本一致,故鉴定该化合物为对羟基苯乙醇。

表1 化合物1和14的核磁数据(400 and 100 MHz, CD₃OD)Table 1 NMR data of compound 1 and 14 (400 and 100 MHz, CD₃OD)

位置 Position	1		14	
	$\delta_{\text{H}}(J \text{ in Hz})$	δ_{C}	$\delta_{\text{H}}(J \text{ in Hz})$	δ_{C}
1	—	160.0	—	160.1
2	6.38 d(2.1)	102.3	6.35 d(2.3)	102.6
3	—	159.3	—	159.0
4	6.28 s	111.3	6.27 s	111.5
5	—	141.2	—	141.2
6	6.38 d(2.1)	109.5	6.35 d(2.3)	109.5
5-Me	2.10 s	21.6	2.08 s	21.6
1'	4.89 d(7.4)	102.1	4.84 d(7.5)	102.4
2'	3.47 m	74.8	3.46 m	74.9
3'	3.47 m	77.9	3.46 m	77.9
4'	3.47 m	72.0	3.46 m	71.7
5'	3.80 m	75.5	3.73 m	75.5
6'a	4.74 dd(11.8, 2.1)	65.6	4.59 dd(11.9, 1.9)	64.8
6'b	4.37 dd(11.9, 7.4)		4.41 dd(11.9, 6.3)	
1''	—	131.3	—	121.3
2''	8.04 m	130.7	7.10 s	110.2
3''	7.47 t(7.7)	129.6	—	146.5
4''	7.60 t(7.4)	134.3	—	139.9
5''	7.47 t(7.7)	129.6	—	146.5
6''	8.04 m	130.7	7.10 s	110.2
7''	—	167.9	7.63 d(16.0)	168.3

图1 化合物1的主要¹H-¹H COSY和HMBC相关及结构Fig. 1 Key ¹H-¹H COSY and HMBC correlations and structure of compound 1

化合物 3 白色粉末; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.92 (4H, m, H-2, 2', 5, 5'), 6.84 (2H, dd, $J = 8.1, 1.9$ Hz, H-6, 6'), 4.76 (2H, d, $J = 4.5$ Hz, H-7, 7'), 4.27 (2H, dd, $J = 9.2, 6.8$ Hz, H-9a, 9'a), 3.93 (6H, s, 3, 3'-OCH₃), 3.90 (2H, dd, $J = 9.2, 3.5$ Hz, H-9b, 9'b), 3.13 (2H, dd, $J = 6.5, 4.9$ Hz, H-8, 8'); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 132.9 (C-1, 1'), 108.6 (C-2, 2'), 146.7 (C-3, 3'), 56.0 (3, 3'-OCH₃), 145.2 (C-4, 4'), 114.2 (C-5, 5'), 118.9 (C-6, 6'), 85.9 (C-7, 7'), 54.2 (C-8, 8'), 71.7 (C-9, 9'). 以上数据与文献基本一致^[12], 故鉴定该化合物为松脂

素。

化合物 4 无色无定型粉末; ¹H NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.19 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-7), 6.20 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-8), 3.78 (1H, m, H-3), 2.34 (1H, m, H-4a), 2.31 (3H, s, H-10), 1.68 (1H, dd, $J = 14.3, 9.1$ Hz, H-4b), 1.60 (1H, dd, $J = 12.9, 3.3$ Hz, H-2a), 1.26 (1H, m, H-2b), 1.21 (3H, s, H-12), 1.20 (3H, s, H-13), 0.98 (3H, s, H-11); ¹³C NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 36.1 (C-1), 47.6 (C-2), 64.4 (C-3), 41.3 (C-4), 68.8 (C-5), 70.8 (C-6), 145.4 (C-7), 133.8 (C-8), 200.2 (C-9), 27.4 (C-10), 25.1 (C-11), 29.8 (C-12), 20.0 (C-13)。以上数据与文献^[13]基本一致, 故鉴定该化合物为(3*S*, 5*R*, 6*S*, 7*E*)-3, 5, 6-trihydroxy-7-megastigmen-9-one。

化合物 5 黄色粉末; ¹H NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 6.67 (4H, s, H-2, 6, 2', 6'), 4.73 (2H, d, $J = 4.0$ Hz, H-7, 7'), 4.28 (2H, m, H-9a, 9'a), 3.90 (2H, m, H-9b, 9'b), 3.86 (12H, s, 3, 5, 3', 5'-OCH₃), 3.16 (2H, m, H-8, 8'); ¹³C NMR (100 MHz,

CD_3OD) δ : 133.1 (C-1, 1'), 104.5 (C-2, 6, 2', 6'), 149.3 (C-3, 5, 3', 5'), 56.8 (3, 5, 3', 5'-OCH₃), 136.2 (C-4, 4'), 87.6 (C-7, 7'), 55.5 (C-8, 8'), 72.8 (C-9, 9')。以上数据与文献^[14]基本一致,故鉴定该化合物为丁香脂素。

化合物 6 白色无定型粉末; ¹H NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 5.82 (2H, s, H-3, 5), 2.62 (3H, s, 7-CH₃); ¹³C NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 105.6 (C-1), 165.9 (C-2, 6), 95.6 (C-3, 5), 166.3 (C-4), 204.6 (C-7), 32.7 (7-CH₃)。以上数据与文献^[15]基本一致,故鉴定该化合物为 2,4,6-三羟基苯乙酮。

化合物 7 黄色粉末; ¹H NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.58 (2H, d, J = 8.1 Hz, H-2''', 6''), 7.40 (2H, d, J = 8.3 Hz, H-2', 6'), 6.87 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3', 5'), 6.81 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-3''', 5'''), 6.60 (1H, s, H-3''), 6.37 (1H, s, H-6''), 6.18 (1H, s, H-8), 5.47 (1H, d, J = 12.5 Hz, H-2), 3.25 (1H, dd, J = 17, 2, 12.9 Hz, H-3a), 2.86 (1H, dd, J = 17.1, 2.5 Hz, H-3b); ¹³C NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 80.6 (C-2), 44.0 (C-3), 198.0 (C-4), 163.6 (C-5), 103.4 (C-6), 166.6 (C-7), 95.8 (C-8), 164.5 (C-9), 101.4 (C-10), 131.1 (C-1'), 129.1 (C-2', 6'), 116.4 (C-3', 5'), 159.0 (C-4'), 166.1 (C-2''), 103.4 (C-3''), 184.3 (C-4''), 162.5 (C-5''), 99.8 (C-6''), 164.2 (C-7''), 100.6 (C-8''), 157.0 (C-9''), 105.5 (C-10''), 123.4 (C-1'''), 129.3 (C-2''', 6'''), 116.9 (C-3''', 5'''), 162.4 (C-4''')。以上数据与文献^[16]基本一致,故鉴定该化合物为野漆树双黄酮。

化合物 8 黄色油状; ¹H NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.01 (1H, d, J = 15.8 Hz, H-7), 6.45 (1H, d, J = 15.8 Hz, H-8), 5.96 (1H, s, H-4), 2.62 (1H, d, J = 17.1 Hz, H-2a), 2.33 (3H, s, H-10), 2.30 (1H, d, J = 17.4 Hz, H-2b), 1.92 (3H, d, J = 1.3 Hz, H-13), 1.08 (3H, s, H-11), 1.04 (3H, s, H-12); ¹³C NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 42.6 (C-1), 50.5 (C-2), 200.4 (C-3), 128.0 (C-4), 164.6 (C-5), 80.0 (C-6), 148.3 (C-7), 131.7 (C-8), 200.7 (C-9), 27.6 (C-10), 23.5 (C-11), 24.7 (C-12), 19.2 (C-13)。以上数据与文献^[17]基本一致,故鉴定该化合物为去氢吐叶醇。

化合物 9 黄色粉末; ¹H NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.75 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-2'), 7.65 (1H, dd, J = 8.5, 2.1 Hz, H-6'), 6.90 (1H, d, J = 8.5 Hz,

H-5'), 6.41 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.20 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6); ¹³C NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 148.8 (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'), 148.0 (C-4'), 116.2 (C-5'), 121.7 (C-6')。以上数据与文献^[18]基本一致,故鉴定该化合物为槲皮素。

化合物 10 无色针晶 (CH₃OH); ¹H NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.07 (2H, s, H-2, 6), 4.29 (2H, q, J = 7.1 Hz, H-8), 1.36 (3H, t, J = 7.1 Hz, 8-CH₃); ¹³C NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 121.7 (C-1), 110.0 (C-2, 6), 146.4 (C-3, 5), 139.7 (C-4), 168.5 (C-7), 61.7 (C-8), 14.6 (8-CH₃)。以上数据与文献^[19]基本一致,故鉴定该化合物为没食子酸乙酯。

化合物 11 淡黄色油状; ¹H NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 6.97 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2), 6.85 (1H, dd, J = 8.2, 1.8 Hz, H-6), 6.78 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5), 6.75 (2H, s, H-2', 6'), 5.51 (1H, d, J = 6.2 Hz, H-7), 3.87 (3H, s, 3-OCH₃), 3.85 (1H, d, J = 5.8 Hz, H-9a), 3.83 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.78 (1H, m, H-9b), 3.59 (2H, t, J = 6.5 Hz, H-9'), 3.49 (1H, q, J = 6.2 Hz, H-8), 2.65 (2H, m, H-7'), 1.84 (2H, m, H-8'); ¹³C NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 134.8 (C-1), 110.5 (C-2), 149.1 (C-3), 56.4 (3-OCH₃), 147.5 (C-4), 116.1 (C-5), 119.7 (C-6), 89.0 (C-7), 55.5 (C-8), 65.0 (C-9), 136.9 (C-1'), 114.1 (C-2'), 145.2 (C-3'), 56.8 (3'-OCH₃), 147.5 (C-4'), 129.9 (C-5'), 117.9 (C-6'), 32.9 (C-7'), 35.8 (C-8'), 62.2 (C-9')。以上数据与文献^[20]基本一致,故鉴定该化合物为 7S,8R-二氢去氢双松柏醇。

化合物 12 淡黄色粉末; ¹H NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.92 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-2', 6'), 7.56 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-2''', 6'''), 6.97 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-3', 5'), 6.76 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-3''', 5'''), 6.71 (1H, s, H-8), 6.68 (1H, s, H-3), 6.60 (1H, s, H-3''), 6.39 (1H, s, H-6''); ¹³C NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 166.2 (C-2), 103.9 (C-3), 184.3 (C-4), 161.3 (C-5), 105.0 (C-6), 164.8 (C-7), 94.8 (C-8), 159.1 (C-9), 105.2 (C-10), 123.3 (C-1'), 129.5 (C-2', C-6'), 116.9 (C-3', C-5'), 162.8 (C-4'), 166.1 (C-2''), 103.4 (C-3''), 183.4 (C-4''), 162.5 (C-5''), 100.1 (C-6''), 164.4 (C-7''), 100.6 (C-8''), 156.9 (C-9''),

105.5 (C-10''), 123.4 (C-1'''), 129.2 (C-2''', C-6'''), 117.1 (C-3''', C-5'''), 162.6 (C-4'''). 以上数据与文献^[21]基本一致,故鉴定该化合物为贝壳杉黄酮。

化合物 13 白色粉末; ¹H NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 6.20 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-3), 5.97 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-5), 5.05 (1H, d, *J* = 7.6 Hz, H-1'), 3.93 (1H, dd, *J* = 12.1, 1.8 Hz, H-6'a), 3.75 (1H, dd, *J* = 12.1, 5.2 Hz, H-6'b), 3.50 (4H, m, H-2', 3', 4', 5'), 2.71 (3H, s, 7-CH₃); ¹³C NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 106.7 (C-1), 166.4 (C-2), 98.2 (C-3), 167.7 (C-4), 95.4 (C-5), 162.6 (C-6), 204.8 (C-7), 33.5 (7-CH₃), 102.0 (C-1'), 74.7 (C-2'), 78.3 (C-3'), 71.1 (C-4'), 78.5 (C-5'), 62.4 (C-6'). 以上数据与文献^[22]基本一致,故鉴定该化合物为 4,6-二羟基-2-*O*-(β-*D*-吡喃葡萄糖苷)苯乙酮。

化合物 14 无色无定型粉末; ¹H NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 7.10 (2H, s, H-2'', 6''), 6.35 (2H, d, *J* = 2.3 Hz, H-2, 6), 6.27 (1H, s, H-4), 4.84 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, H-1'), 4.59 (1H, dd, *J* = 11.9, 1.9 Hz, H-6'a), 4.41 (1H, dd, *J* = 11.9, 6.3 Hz, H-6'b), 3.73 (1H, m, H-5'), 3.46 (3H, m-2', 3', 4'), 2.08 (3H, s, 5-CH₃); ¹³C NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 160.1 (C-1), 102.6 (C-2), 159.0 (C-3), 111.5 (C-4), 141.5 (C-5), 21.6 (5-CH₃), 109.5 (C-6), 102.4 (C-1'),

74.9 (C-2'), 77.9 (C-3'), 71.7 (C-4'), 75.6 (C-5'), 64.8 (C-6'), 121.3 (C-1''), 110.2 (C-2'', 6''), 146.5 (C-3'', 5''), 139.9 (C-4''), 168.3 (C-7''). 以上数据与文献^[10]基本一致,故鉴定该化合物为 3-Hydroxy-5-methylphenol-*O*-β-*D*-6'-galloyl glucopyranoside。

化合物 15 灰白色无定型粉末; ¹H NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 6.16 (1H, s, H-4), 5.78 (1H, dd, *J* = 15.4, 5.9 Hz, H-7), 5.71 (1H, dd, *J* = 15.6, 8.4 Hz, H-8), 4.40 (1H, m, H-9), 4.36 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-1'), 4.20 (1H, dd, *J* = 17.8, 1.5 Hz, H-13a), 4.12 (1H, dd, *J* = 17.8, 1.6 Hz, H-13b), 3.85 (1H, dd, *J* = 11.9, 2.4 Hz, H-6'a), 3.67 (1H, dd, *J* = 11.9, 5.4 Hz, H-6'b), 3.22 (4H, m, H-2', 3', 4', 5'), 2.71 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-6), 2.52 (1H, d, *J* = 16.9 Hz, H-2a), 2.10 (1H, d, *J* = 16.9 Hz, H-2b), 1.30 (3H, d, *J* = 6.4 Hz, H-10), 1.06 (3H, s, H-12), 1.04 (3H, s, H-11); ¹³C NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 37.2 (C-1), 49.0 (C-2), 202.0 (C-3), 122.4 (C-4), 168.1 (C-5), 52.2 (C-6), 138.1 (C-7), 128.9 (C-8), 75.3 (C-9), 21.1 (C-10), 27.9 (C-11), 27.6 (C-12), 64.1 (C-13), 102.6 (C-1'), 77.0 (C-2'), 78.1 (C-3'), 71.6 (C-4'), 78.0 (C-5'), 62.7 (C-6'). 以上数据与文献^[23]基本一致,故鉴定该化合物为 debiloside A。

化合物 1~15 的结构见图 2。

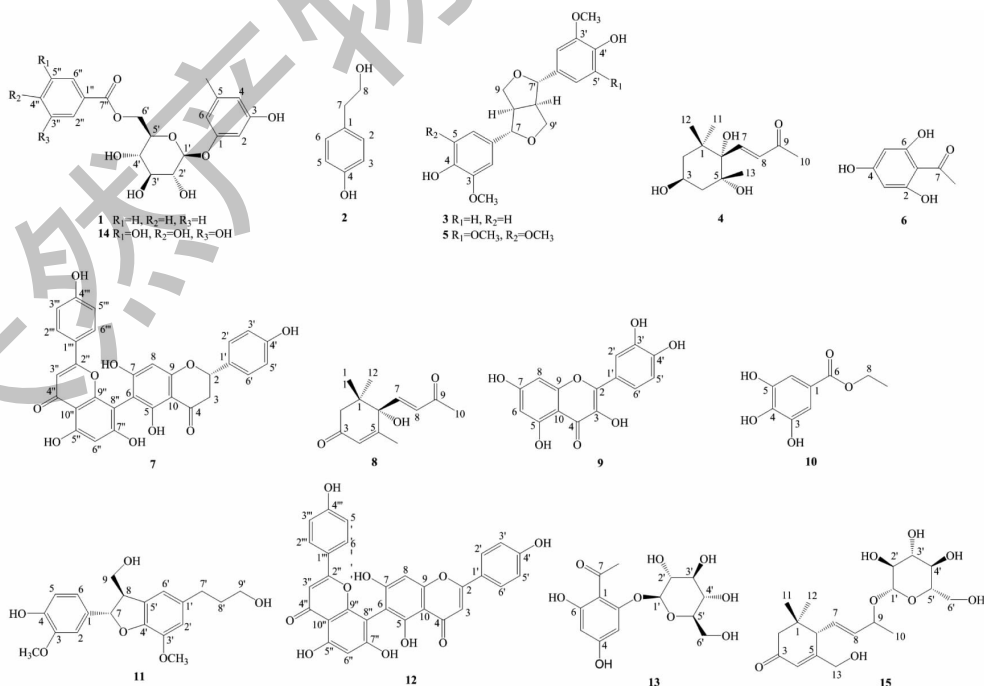


图 2 化合物 1~15 的化学结构

Fig. 2 Chemical structures of compounds 1-15

2.2 体外抗氧化活性

化合物 1~15 的 DPPH 和 ABTS 自由基清除实验结果显示,化合物 1、2、4、5、7、8、12、13、15 无自由基清除活性($IC_{50} > 100 \mu\text{g/mL}$)。如表 2 所示,化合物 6 仅对 ABTS 自由基表现出良好的清除活性,化合物 9、10、11、14 对 DPPH 和 ABTS 自由基均具有良好的清除活性,其中化合物 9、10 的清除活性最为显著,强于阳性对照药物 V_c 。

表 2 化合物 1~15 的体外清除自由基活性

Table 2 *In vitro* free radical scavenging activity of compounds 1-15

化合物 Compound	IC_{50} ($\mu\text{g/mL}$)	
	DPPH	ABTS
V_c	2.97 ± 0.53	58.32 ± 2.65
6	> 100	58.66 ± 0.90
9	0.05 ± 0.02	48.80 ± 2.12
10	0.03 ± 0.01	29.30 ± 0.90
11	65.29 ± 3.68	85.68 ± 3.46
14	1.25 ± 0.32	66.93 ± 1.86

3 结论

本研究从盐肤木叶的乙酸乙酯萃取相中分离出 15 个化合物,其中包括 1 个新化合物和 14 个已知化合物,化合物 2、4、6、7、8、13、15 首次从盐肤木属植物中分离得到。体外抗氧化活性实验结果显示化合物 9、10、11、14 对 DPPH 和 ABTS 自由基均表现出良好的清除活性,化合物 6 对 ABTS 自由基表现出良好的清除活性,其中化合物 9、10 的自由基清除活性最强,强于阳性对照 V_c 的清除活性。进一步分析具有抗氧化活性的化合物结构,发现化合物 11 为木脂素,其余化合物 6、9、10、14 均属于多酚类化合物,因此推测多酚类化合物是盐肤木叶中体外抗氧化活性的主要活性成分。本实验研究结果阐明了盐肤木叶中抗氧化活性的主要功能成分,丰富了盐肤木叶的化学成分及抗氧化活性研究,为盐肤木叶物质基础研究提供了理论依据。

参考文献

- Li B, Gao JY, Liu QR, et al. Chemical constituents from fruit dregs of *Rhus chinensis* (II) [J]. *J Chin Med Mater* (中药材), 2016, 39: 786-788.
- Zhao J. Studies on the antitumor constituents of *Rhus chinensis* [D]. Tianjin: Tianjin University (天津大学), 2006.
- Shen YY. Preparation and quality control of Shuguantong syr-

- up [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1981, 12: 21-22.
- Zheng RH, Ji LF. Determination of flavonoids in Shuguantong syrup [J]. *Chin Pharm J* (中国药学杂志), 1982, 17: 24-26.
- Ou DN, Chen QY. The root of *Rhus chinensis* treated 16 cases of chronic diarrhea in children [J]. *New Chin Med* (新中医), 1998, 30: 47-48.
- Li MC, Wang AD, Zhang YQ, et al. A comprehensive review on ethnobotanical, phytochemical and pharmacological aspects of *Rhus chinensis* Mill. [J]. *J Ethnopharmacol*, 2022, 293: 115288.
- Qiu Z, Tang M, Deng G, et al. Antioxidant and antigenotoxic activities of ethanol extracts from *Rhus chinensis* Mill. leaves [J]. *Food Sci Biotechnol*, 2014, 23: 1213-1221.
- Liu XM, Zhao JM, Lan JH, et al. Chemical constituents from fruits of *Tribulus terrestris* and their antioxidant activity [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2023, 54: 4774-4779.
- Zhang Y, Zhu WL, Aisa AJAKBE. A new flavone glycoside from *Eriocaulon buergerianum* [J]. *Acta Pharm Sin* (药学学报), 2022, 57: 2139-2145.
- Iwakawa T, Tanaka Y, Takashima A. A new galloylglucoside from *Cleyera ochracea* DC [J]. *Chem Pharm Bull*, 2001, 49: 1498-1499.
- Hu X, Yang YF, Jia A, et al. Chemical constituents of *Calli-carpa kwangtungensis* Chun [J]. *Chin J Pharm* (中国医药工业杂志), 2013, 44: 449-452.
- Paska C, Innocenti G, Ferlin M, et al. Pinoresinol from *ipomoea cairica* cell cultures [J]. *Nat Prod Lett*, 2002, 16: 359-363.
- Park JH, Lee DG, Yeon SW, et al. Isolation of megastigmane sesquiterpenes from the silkworm (*Bombyx mori* L.) droppings and their promotion activity on HO-1 and SIRT1 [J]. *Arch Pharm Res*, 2011, 34: 533-542.
- Wang LQ, Zhao YX, Zhou L, et al. Lignans from *Gnetum montanum* Markgr. f. *megalocarpua* [J]. *Chem Nat Compd*, 2009, 45: 424-426.
- Chosson E, Chaboud A, Chulia AJ, et al. A phloracetophenone glucoside from *Rhododendron ferrugineum* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 47: 87-88.
- Shrestha S, Park JH, Lee DY, et al. *Rhus parviflora* and its biflavonoid constituent, rhusflavone, induce sleep through the positive allosteric modulation of GABA_A-benzodiazepine receptors [J]. *J Ethnopharmacol*, 2012, 142: 213-220.
- Kai H, Baba M, Okuyama T. Two new megastigmanes from the leaves of *Cucumis sativus* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2007, 55: 133-136.