

## 牛皮消蓼的化学成分研究

严文思,张妍,古培珊,曾子谦,何鑫,苏向东,薛永波\*

中山大学药学院(深圳)中药与天然药物研究室,深圳 518107

**摘要:**采用正相和反相硅胶柱色谱、半制备型高效液相色谱和 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱等分离技术,从蓼科药用植物牛皮消蓼(*Fallopia cynanchoides* (Hemsl.) Harald. var. *cynanchoides*)中分离得到 17 个化合物,并通过核磁共振、质谱等多种波谱学技术鉴定化合物的化学结构,分别为 lyoniresinol (**1**)、 $\beta$ -D-(1-O-acetyl-3,6-O-trans-diferuloyl)-fructofuranosyl- $\alpha$ -D-2',4',6'-O-triacetylglucopyranoside (**2**)、反式阿魏酸对羟基苯乙酯 (**3**)、(3S,5R,6S,7E)-3,5,6-trihydroxy-7-megastigmen-9-one (**4**)、2,3-二羟基-1-(4-羟基-3,5-二甲氧基苯基)-1-丙酮 (**5**)、2-methyl-5-(2'-oxo-4'-hydroxypentyl)-7-hydroxychromone (**6**)、2-(2'-hydroxypropyl)-5-methyl-7-hydroxychromone (**7**)、2,5-dimethyl-7-hydroxychromone (**8**)、2-methyl-5-acetonyl-7-hydroxychromone (**9**)、大黄素 (**10**)、槲皮素 (**11**)、(+)-花旗松素 (**12**)、3,7-二甲氧基-5,3',4'-三羟基黄酮 (**13**)、咖啡酸甲酯 (**14**)、原儿茶酸乙酯 (**15**)、(2aS,3aS)-lyciumamide D (**16**) 和 3-acetyl-4,5-dimethoxy-benzoic acid (**17**)。化合物 **1~7,9,13,14,16,17** 为首次从何首乌属植物中分离得到,化合物 **1~9,11~17** 为首次从牛皮消蓼中分离得到。体外抗氧化活性评价结果显示,牛皮消蓼的 70% 乙醇提取物具有一定的 ABTS<sup>+</sup> 自由基清除能力,IC<sub>50</sub> 为 14.21  $\mu$ g/mL;化合物 **1~3,11,13~17** 具有一定的 ABTS<sup>+</sup> 自由基清除能力,其中化合物 **1,13,14** 的 IC<sub>50</sub> 优于阳性对照水溶性维生素 E(IC<sub>50</sub> = 23.55  $\mu$ mol/L),分别为 15.30, 16.97 和 17.53  $\mu$ mol/L。本研究为药用植物牛皮消蓼的开发与利用提供了科学依据。

**关键词:**蓼科;牛皮消蓼;化学成分;抗氧化活性

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:1001-6880(2024)9-1519-09

DOI:10.16333/j.1001-6880.2024.9.007

## Chemical constituents from *Fallopia cynanchoides* (Hemsl.) Harald. var. *cynanchoides*

YAN Wen-si, ZHANG Yan, GU Pei-shan, ZENG Zi-qian, HE Xin, SU Xiang-dong, XUE Yong-bo\*

Department of Chinese Medicine and Natural Medicine, School of Pharmaceutical Sciences (Shenzhen), Sun Yat-sen University, Shenzhen 518107, China

**Abstract:** To study the chemical constituents of the whole plant of *Fallopia cynanchoides* (Hemsl.) Harald. var. *cynanchoides*, seventeen compounds were isolated and purified by various modern chromatographic techniques, including normal phase and reverse phase silica gel column chromatography, Sephadex LH-20 column chromatography, semi-preparative HPLC. NMR, MS and other related spectroscopic analyses were used to identify their structures. The isolated compounds were identified as lyoniresinol (**1**),  $\beta$ -D-(1-O-acetyl-3,6-O-trans-diferuloyl)-fructofuranosyl- $\alpha$ -D-2',4',6'-O-triacetylglucopyranoside (**2**), *p*-hydroxyphenethyl trans-ferulate (**3**), (3S,5R,6S,7E)-3,5,6-trihydroxy-7-megastigmen-9-one (**4**), 2,3-dihydroxy-1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-1-propanone (**5**), 2-methyl-5-(2'-oxo-4'-hydroxypentyl)-7-hydroxychromone (**6**), 2-(2'-hydroxypropyl)-5-methyl-7-hydroxychromone (**7**), 2,5-dimethyl-7-hydroxychromone (**8**), 2-methyl-5-acetonyl-7-hydroxychromone (**9**), emodin (**10**), quercetin (**11**), (+)-taxifolin (**12**), 3,7-dimethoxy-5,3',4'-trihydroxy-flavone (**13**), caffeic acid methyl ester (**14**), protocatechuic acid ethyl ester (**15**), (2aS,3aS)-lyciumamide D (**16**), and 3-acetyl-4,5-dimethoxybenzoic acid (**17**). This was the first report of the presence of compounds **1-7,9,13,14,16**, and **17** in the genus *Fallopia*. Compounds **1-9** and **11-17** were first identified from *F. cynanchoides* var. *cynanchoides*. The 70% ethanol extract showed obvi-

收稿日期:2024-03-15 接受日期:2024-06-06

基金项目:国家自然科学基金面上项目(21977120);深圳市科技创新委员会基础研究重点项目(JCYJ202001S09142215045);广东省基础与应用基础研究基金(2022A1515110100)

\* 通信作者 Tel:86-755-23260220;E-mail:xueyb@mail.sysu.edu.cn

ous ABTS<sup>+</sup> radicals scavenging effect with IC<sub>50</sub> value of 14.21 μg/mL; further *in vitro* bioassay indicated that compounds **1-3**, **11**, **13-17** showed moderate ABTS<sup>+</sup> radicals scavenging activities. Among them, compounds **1**, **13**, **14** demonstrated significant antioxidant effects with IC<sub>50</sub> values of 15.30, 16.97 and 17.53 μmol/L, which were better than that of positive medicine trolox (IC<sub>50</sub> 23.55 μmol/L). These findings provided an important foundation for the development and utilization of plant resource of *F. cynanchoides* var. *cynanchoides*.

**Key words:** Polygonaceae; *Fallopia cynanchoides* (Hemsl.) Harald. var. *cynanchoides*; chemical constituents; antioxidant activity

何首乌属植物在药品、保健品以及日化产品中均有广泛的应用。关于该属植物化学成分的研究报道逐渐增多,所分离得到的化合物类型涉及二苯乙烯苷类、蒽醌类、黄酮类、萜类、磷脂与苯丙素类等,近年来有学者还发现了系列结构新颖的二苯乙烯苷二聚体<sup>[1]</sup>和二蒽酮类成分<sup>[2]</sup>。现代药理研究表明,何首乌属植物提取物及其次生代谢产物具有抗氧化、抗肿瘤、抑制细胞凋亡、抗脂质过氧化活性、肝损伤保护、改善血管功能、抗缺血性脑损伤、神经保护以及增强学习记忆能力<sup>[3]</sup>等药理作用。牛皮消蓼(*Fallopia cynanchoides* (Hemsl.) Harald. var. *cynanchoides*)为蓼科(Polygonaceae)何首乌属(*Fallopia*)多年生草本植物,主要分布于陕西南部、甘肃南部、湖南、湖北、四川、贵州及云南,海拔1 100~2 400 m。具有敛肺止咳、行气健胃、祛风除湿的功效,主要用于肺癆咳嗽、痰中带血、百日咳、胃脘胀闷疼痛、风湿痹痛的功效<sup>[4]</sup>。

本课题组近年来致力于何首乌属植物化学成分及其药理活性研究,前期研究发现,何首乌属植物篙蓼(*F. dumetorum*)的化学成分具有良好的 DPPH、ABTS<sup>+</sup> 自由基清除作用<sup>[5]</sup>,齿翅蓼(*F. dentatoalata*)的次生代谢产物具有抑制乙酰胆碱酯酶和丁酰胆碱酯酶作用<sup>[6]</sup>。文献调研显示,国内外对牛皮消蓼的研究报道甚少,仅有 Wang 等<sup>[7]</sup>在 2020 年对陕西产的牛皮消蓼的化学成分进行了初步研究,并从中分离得到 15 个化合物。为阐明牛皮消蓼的化学成分与潜在的药理作用,我们对其 70% 乙醇提取物的乙酸乙酯部位展开了化学成分研究和 DPPH、ABTS<sup>+</sup> 自由基清除活性评价,为后续该药用植物的活性成分的开发与利用奠定了基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 植物材料

植物于 2019 年 10 月在贵州省贵阳市龙里县整株采集,由中山大学药学院(深圳)杨兴伟副教授鉴定为牛皮消蓼(*Fallopia cynanchoides* (Hemsl.) Harald. var. *cynanchoides*)全株。样本(SYSUSZ-

2019-X9)存于中山大学药学院(深圳)天然药物化学实验室。样品在室温下风干后粉碎,室温保存备用。

### 1.2 仪器与试剂

核磁共振波谱仪(AVANCE III 型 400 MHz 和 AVANCE III 型 600 MHz,瑞士 Bruker 公司);薄层色谱质谱联用仪(Expression<sup>L</sup> CMS 型,美国 Advion 公司);Agilent 1200 型半制备高效液相色谱仪(美国 Agilent 科技有限公司);Welch Ultimate XB-C<sub>18</sub> 半制备型色谱柱(10.0 mm × 200 mm, 5 μmol/L);Welch Ultimate XB-C<sub>18</sub> 液相色谱柱(4.6 mm × 200 mm, 5 μm);旋转蒸发器(Eyela N-1100 型,日本东京理化有限公司);循环水式多用真空泵(SHZ-D(III)型,河南予华仪器有限公司);微孔板分光光度计(BioTek Epoch2 型,美国伯腾仪器有限公司)。

乙醇、石油醚、正丁醇、乙酸乙酯、甲醇(分析纯,广州荣满生物科技有限公司);乙腈、甲醇(色谱纯,美国 TEDIA 有限公司);二甲基亚砜(DMSO)、1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH)、2,2'-联氮-双(3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸)二铵盐(ABTS)(Sigma 公司);高效液相用水为娃哈哈纯净水(杭州娃哈哈公司);柱层析用硅胶(80~120 目,200~300 目和 300~400 目);薄层层析硅胶板(GF254)(青岛海洋化工);Sephadex LH-20(德国默克公司);Toyopearl HW-40F(德国 Tosoh 公司);MCI(75~150 μmol/L,日本三菱化学公司);薄层层析(TLC)用显色剂:10% 硫酸-乙醇溶液。

### 1.3 提取与分离

取干燥并粉碎过的牛皮消蓼 36.5 kg,以 70% 乙醇在室温下冷浸提取 4 次,每次 7 d。完毕,回收提取溶剂得总浸膏 2.63 kg。将总浸膏分散于 1.5 L 水中,以乙酸乙酯(2 L × 6 次)萃取,回收溶剂得各极性段粗提物:乙酸乙酯层提取物 100.7 g 和水层提取物。乙酸乙酯萃取物经硅胶柱层析,以二氯甲烷/甲醇(1:0→0:1)梯度洗脱得 7 个不同馏分(Fr.1~Fr.7)。

组分 Fr. 4(9.4 g)经硅胶柱层析,石油醚/乙酸乙酯(5:1→0:1)梯度洗脱和半制备型 HPLC(甲醇/水 80:20, V/V; 流速 4.5 mL/min)得化合物 **10**(6.4 mg,  $t_R = 6$  min)。组分 Fr. 5(3.8 g)经 MCI 树脂柱层析,以水/甲醇(60:40→0:1)洗脱得组分 Fr. 5.1 ~ Fr. 5.6。组分 Fr. 5.2 经 LH-20 凝胶柱层析,以甲醇洗脱得 Fr. 5.2.1 ~ Fr. 5.2.5。组分 Fr. 5.2.2 经半制备型 HPLC(甲醇/水 53:47, V/V; 流速 4.5 mL/min)分离得到化合物 **4**(7 mg,  $t_R = 6$  min)。组分 Fr. 5.2.3 经半制备型 HPLC(乙腈/水 20:80, V/V; 流速 4.5 mL/min)分离得到化合物 **9**(5.9 mg,  $t_R = 14$  min)。组分 Fr. 5.2.4 经半制备型 HPLC(甲醇/水 45:55, V/V; 流速 4.5 mL/min)分离得到化合物 **8**(22.7 mg,  $t_R = 15$  min)。

组分 Fr. 6(7.3 g)经硅胶柱层析,以二氯甲烷/甲醇(50:1→1:1)梯度洗脱得组分 Fr. 6.1 ~ Fr. 6.6。组分 Fr. 6.3(2.4 g)经 LH-20 凝胶柱层析,以甲醇洗脱得 Fr. 6.3.1 ~ Fr. 6.3.6, 组分 Fr. 6.3.6 经半制备型 HPLC(甲醇/水 45:55, V/V; 流速 3 mL/min)得化合物 **14**(4.2 mg,  $t_R = 7$  min)和化合物 **15**(1.5 mg,  $t_R = 12$  min)。组分 Fr. 6.4(5.77 g)经 HW-40 凝胶柱层析,以二氯甲烷/甲醇(1:1)洗脱得 Fr. 6.4.1 ~ Fr. 6.4.6, 组分 Fr. 6.4.2 经 LH-20 凝胶柱层析,以甲醇洗脱得组分 Fr. 6.4.2A ~ Fr. 6.4.2E。组分 Fr. 6.4.2C 经过半制备型 HPLC,以(甲醇/水 53:47, V/V; 流速 3 mL/min)洗脱得化合物 **2**(3.9 mg,  $t_R = 20$  min),以(乙腈/水 35:65, V/V; 流速 3 mL/min)洗脱得化合物 **6**(2.5 mg,  $t_R = 19$  min)。组分 Fr. 6.4.3(744 mg)经硅胶柱层析,以石油醚/乙酸乙酯(1:1→0:1)梯度洗脱得组分 Fr. 6.4.3A ~ Fr. 6.4.3I。组分 Fr. 6.4.3F 经过半制备型 HPLC(甲醇/水 45:55, V/V; 流速 3 mL/min)洗脱得化合物 **1**(28 mg,  $t_R = 16$  min)。组分 Fr. 6.4.3I 经过半制备型 HPLC(乙腈/水 17:83, V/V; 流速 3 mL/min)洗脱得化合物 **7**(31.7 mg,  $t_R = 24$  min)。组分 Fr. 6.4.4(1.0 g)经 LH-20 凝胶柱层析,以甲醇洗脱得组分 Fr. 6.4.4A ~ Fr. 6.4.4H。组分 Fr. 6.4.4C 经半制备型 HPLC(甲醇/水 45:55; 流速 3 mL/min)洗脱得化合物 **3**(20.8 mg,  $t_R = 16$  min)。组分 Fr. 6.4.4D 经半制备型 HPLC(乙腈/水 20:80; 流速 3 mL/min)洗脱得化合物 **5**(6.2 mg,  $t_R = 13$  min)。

组分 Fr. 7(5.8 g)经 HW-40 凝胶柱层析,以二氯甲烷/甲醇(1:1)洗脱得组分 Fr. 7.1 ~ Fr. 7.9。

组分 Fr. 7.4 经 LH-20 凝胶柱层析,以甲醇洗脱得组分 Fr. 7.4.1 ~ Fr. 7.4.5。组分 Fr. 7.4.4 经过半制备型 HPLC(甲醇/水 40:60→48:52; 流速 4.5 mL/min)梯度洗脱得化合物 **16**(7 mg)。组分 Fr. 7.5 经 LH-20 凝胶柱层析,以甲醇洗脱得组分 Fr. 7.5.1 ~ Fr. 7.5.8。组分 Fr. 7.5.4 经过半制备型 HPLC(甲醇/水 40:60; 流速 4.5 mL/min)梯度洗脱得化合物 **13**(16.2 mg,  $t_R = 20$  min)。组分 Fr. 7.5.6 经过半制备型 HPLC(甲醇/水 35:65; 流速 3 mL/min)梯度洗脱得化合物 **17**(16.2 mg,  $t_R = 16$  min)。组分 Fr. 7.7(61.1 mg)经过半制备型 HPLC(甲醇/水 40:60→48:52; 流速 4.5 mL/min)梯度洗脱得化合物 **11**(12.1 mg,  $t_R = 22$  min)和化合物 **12**(2.8 mg,  $t_R = 8$  min)。

#### 1.4 DPPH 自由基清除实验

参考 Li 等<sup>[8]</sup>报道的方法,分别取牛皮消蓼的 70% 乙醇提取物、乙酸乙酯提取物和水提取物,用 DMSO 溶解配制成浓度为 2 mg/mL 的溶液。将 20  $\mu$ L 待测样品与 180  $\mu$ L DPPH 工作液(150  $\mu$ mol/L)混合,避光室温静置 30 min 后,放入酶标仪在 517 nm 处测定样品吸光度值( $A_1$ )。

将化合物配制成 1 mmol/L 的初筛浓度,将 20  $\mu$ L 待测样品与 180  $\mu$ L DPPH 工作液(150  $\mu$ mol/L)混合,避光室温静置 30 min 后,放入酶标仪在 517 nm 处测定样品吸光度值( $A_1$ )。同时设置 DMSO 为空白对照组( $A_0$ ),水溶性维生素 E 为阳性对照组。实验重复 3 次,根据公式(1)计算 DPPH 清除率( $R$ )。

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

#### 1.5 ABTS<sup>+</sup> 自由基清除实验

参考 Li 等<sup>[9]</sup>报道的方法,将过硫酸钾(2.4 mmol/L)和 ABTS<sup>+</sup>(7 mmol/L)混合反应 12 h,用水稀释 20 倍,得到 ABTS<sup>+</sup>工作液。分别取牛皮消蓼的 70% 乙醇提取物、乙酸乙酯提取物和水提取物,用 DMSO 溶解配制成浓度为 2mg/mL 的溶液。将 20  $\mu$ L 待测样品与 180  $\mu$ L ABTS<sup>+</sup>工作液混合,避光室温静置 7 min 后,放入酶标仪在 718 nm 处测定样品吸光度值( $A_1$ )。

将化合物配制成 1 mmol/L 的初筛浓度,将 20  $\mu$ L 待测样品与 180  $\mu$ L ABTS<sup>+</sup>工作液混合,避光室温静置 7 min 后,放入酶标仪在 718 nm 处测定样品吸光度值( $A_1$ )。同时设置 DMSO 为空白对照组( $A_0$ ),水溶性维生素 E 为阳性对照组。实验重复 3

次,根据公式(1)计算 ABTS<sup>+</sup>清除率。

## 2 实验结果

### 2.1 结构鉴定

**化合物 1** 白色粉末;ESI-MS:  $m/z$  421 [M + H]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR(400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 6.58 (1H, s, H-2), 6.38 (2H, s, H-2', H-6'), 4.31 (1H, d,  $J$  = 6.0 Hz, H-7'), 3.84 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.73 (6H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>, 5'-OCH<sub>3</sub>), 3.48 (4H, m, H-9, H-9'), 3.37 (3H, s, 5-OCH<sub>3</sub>), 2.70 (1H, dd,  $J$  = 15.2, 5.0 Hz, H-7a), 2.56 (1H, dd,  $J$  = 15.2, 11.5 Hz, H-7b), 1.96 (1H, m, H-8'), 1.62 (1H, m, H-8); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 130.2 (C-1), 107.8 (C-2), 148.6 (C-3), 138.8 (C-4), 147.6 (C-5), 126.2 (C-6), 42.2 (C-7), 40.8 (C-8), 66.7 (C-9), 139.2 (C-1'), 106.8 (C-2', 6'), 148.9 (C-3', 5'), 134.4 (C-4'), 33.5 (C-7'), 48.9 (C-8'), 64.1 (C-9'), 56.6 (3-OCH<sub>3</sub>), 60.2 (5-OCH<sub>3</sub>), 56.8 (3', 5'-OCH<sub>3</sub>)。将以上数据与文献<sup>[10]</sup>报道的数据进行比对后,该化合物被确定为 lyoniresinol。

**化合物 2** 白色粉末;ESI-MS:  $m/z$  885 [M + Na]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR(600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.73 (1H, d,  $J$  = 16.0 Hz, H-7''), 7.69 (1H, d,  $J$  = 16.0 Hz, H-7'''), 7.28 (1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, H-2''), 7.23 (1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, H-2'''), 7.14 (1H, dd,  $J$  = 8.2, 2.0 Hz, H-6''), 7.12 (1H, dd,  $J$  = 8.2, 2.0 Hz, H-6'''), 6.84 (1H, dd,  $J$  = 8.2 Hz, H-5'', H-5'''), 6.47 (1H, dd,  $J$  = 14.4 Hz, H-8''), 6.44 (1H, dd,  $J$  = 14.4 Hz, H-8'''), 5.70 (1H, d,  $J$  = 3.7 Hz, H-1'), 5.39 (1H, d,  $J$  = 7.7 Hz, H-3), 4.81 (1H,  $J$  = 10.0 Hz, H-4'), 4.67 (1H, dd,  $J$  = 10.0, 3.7 Hz, H-2'), 4.50 (1H, dd,  $J$  = 12.2, 3.2 Hz, H-6a), 4.46 (1H, m, H-6b), 4.46 (1H, m, H-4), 4.26 (1H,  $J$  = 11.6 Hz, H-1a), 4.24 (1H, m, H-5'), 4.21 (1H, d br,  $J$  = 11.6 Hz, H-6'a), 4.13 (1H, m, H-6'b), 4.10 (1H, d,  $J$  = 11.6 Hz, H-1b), 3.91 (3H, s, 3'''-OCH<sub>3</sub>), 3.91 (3H, s, 3''-OCH<sub>3</sub>), 3.89 (1H, m, H-3'), 2.13 (3H, s, 1-OCOCH<sub>3</sub>), 2.10 (3H, s, 2'-OCOCH<sub>3</sub>), 2.03 (3H, s, 6'-OCOCH<sub>3</sub>), 1.87 (3H, s, 4'-OCOCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 66.6 (C-1), 103.9 (C-2), 79.5 (C-3), 73.8 (C-4), 81.5 (C-5), 64.5 (C-6), 90.4 (C-1'), 73.9 (C-2'), 69.8 (C-3'), 72.2 (C-4'), 70.0 (C-5'), 64.1 (C-6'), 127.7 (C-1''), 111.8 (C-2''), 149.5 (C-3''), 151.1 (C-4''), 116.6 (C-5''), 124.6 (C-6''),

148.3 (C-7''), 114.3 (C-8''), 168.0 (C-9''), 127.5 (C-1'''), 111.6 (C-2'''), 149.4 (C-3'''), 150.8 (C-4'''), 116.5 (C-5'''), 124.3 (C-6'''), 147.3 (C-7'''), 115.1 (C-8'''), 168.8 (C-9'''), 172.0 (1-OCOCH<sub>3</sub>), 20.8 (1-OCOCH<sub>3</sub>), 172.2 (2'-OCOCH<sub>3</sub>), 20.9 (2'-OCOCH<sub>3</sub>), 171.8 (4'-OCOCH<sub>3</sub>), 20.6 (4'-OCOCH<sub>3</sub>), 172.6 (6'-OCOCH<sub>3</sub>), 20.7 (6'-OCOCH<sub>3</sub>), 56.6 (3'''-OCH<sub>3</sub>), 56.5 (3''-OCH<sub>3</sub>)。将以上数据与文献<sup>[11]</sup>报道的数据进行比对后,该化合物被确定为  $\beta$ -D-(1-O-acetyl-3,6-O-trans-diferuloyl)-fructofuranosyl- $\alpha$ -D-2', 4', 6'-O-triacetylglucopyranoside。

**化合物 3** 白色粉末;ESI-MS:  $m/z$  337 [M + Na]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR(400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.43 (1H, d,  $J$  = 15.7 Hz, H-7), 7.10 (1H, d,  $J$  = 1.9 Hz, H-2), 7.06 (d,  $J$  = 8.5 Hz, H-2', H-6'), 7.03 (1H, dd,  $J$  = 8.5, 1.9 Hz, H-6), 6.79 (1H, d,  $J$  = 8.5 Hz, H-5), 6.73 (2H, d,  $J$  = 8.5 Hz, H-3', H-5'), 6.40 (1H, d,  $J$  = 15.7 Hz, H-8), 3.86 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.46 (2H, t,  $J$  = 7.3 Hz, H-1''), 2.75 (2H, t,  $J$  = 7.3 Hz, H-2''); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 128.1 (C-1), 111.4 (C-2), 149.1 (C-3), 149.7 (C-4), 116.3 (C-5), 123.1 (C-6), 141.9 (C-7), 118.6 (C-8), 169.1 (C-9), 131.2 (C-1'), 130.6 (C-2', 6'), 116.1 (C-3', 5'), 156.8 (C-4'), 42.4 (C-1''), 35.7 (C-2''), 56.3 (3-OCH<sub>3</sub>)。将以上数据与文献<sup>[12]</sup>报道的数据进行比对后,该化合物被确定为反式阿魏酸对羟基苯乙酯。

**化合物 4** 白色粉末;ESI-MS:  $m/z$  265 [M + Na]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR(400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.17 (1H, d,  $J$  = 15.8 Hz, H-7), 6.19 (1H, d,  $J$  = 15.8 Hz, H-8), 3.78 (1H, m, H-3), 2.32 (dd,  $J$  = 14.3, 1.7 Hz, H-4a), 2.30 (3H, s, H-10), 1.66 (1H, dd,  $J$  = 14.3, 9.2 Hz, H-4b), 1.59 (1H, dd,  $J$  = 12.9, 1.7 Hz, H-2a), 1.25 (1H, dd,  $J$  = 12.9, 9.2 Hz, H-2b), 1.20 (3H, s, H-12), 1.19 (3H, s, H-13), 0.97 (3H, s, H-11); <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 36.1 (C-1), 47.6 (C-2), 64.4 (C-3), 41.3 (C-4), 68.8 (C-5), 70.9 (C-6), 145.5 (C-7), 133.8 (C-8), 200.4 (C-9), 27.4 (C-10), 25.1 (C-11), 29.8 (C-12), 20.0 (C-13)。将以上数据与文献<sup>[13]</sup>报道的数据进行比对后,该化合物被确定为的 (3S,5R,6S,7E)-3,5,6-trihydroxy-7-megastigmen-9-one。

**化合物 5** 白色粉末;ESI-MS:  $m/z$  243 [M +

$\text{H}]^+$ ;  $^1\text{H NMR}$ (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 7.34 (2H, s, H-2', H-6'), 5.13 (1H, t,  $J = 5.2$  Hz, H-2), 3.90 (6H, s, 3', 5'- $\text{OCH}_3$ ), 3.88 (1H, dd,  $J = 11.7, 4.2$  Hz, H-3a), 3.74 (1H, dd,  $J = 11.7, 5.2$  Hz, H-3b);  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 199.8 (C-1), 75.5 (C-2), 143.0 (C-3), 66.2 (C-4), 126.7 (C-1'), 107.7 (C-2', 6'), 149.1 (C-3', 5'), 56.9 (3', 5'- $\text{OCH}_3$ )。将以上数据与文献<sup>[14]</sup>报道的数据进行比对后,该化合物被确定为2,3-二羟基-1-(4-羟基-3,5-二甲氧基苯基)-1-丙酮。

**化合物 6** 白色粉末; ESI-MS:  $m/z$  299 [ $\text{M} + \text{Na}]^+$ ;  $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, DMSO)  $\delta$ : 6.59 (1H, t,  $J = 2.4$  Hz, H-8), 6.48 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz, H-6), 5.89 (1H, s, H-3), 4.08 (2H, m, H-1'), 4.06 (1H, m, H-4'), 2.64 (1H, dd,  $J = 15.5, 6.5$  Hz, H-3'a), 2.57 (1H, dd,  $J = 15.5, 6.5$  Hz, H-3'b), 2.26 (3H, s, 2- $\text{CH}_3$ ), 1.08 (3H, d,  $J = 6.0$  Hz, H-5');  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz, DMSO)  $\delta$ : 164.2 (C-2), 119.2 (C-3), 177.8 (C-4), 113.0 (C-4a), 137.9 (C-5), 110.2 (C-6), 160.5 (C-7), 101.4 (C-8), 159.4 (C-8a), 49.1 (C-1'), 205.8 (C-2'), 52.1 (C-3'), 63.0 (C-4'), 23.7 (C-5'), 19.5 (2- $\text{CH}_3$ )。将以上数据与文献<sup>[15]</sup>报道的数据进行比对后,该化合物被确定为2-methyl-5-(2'-oxo-4'-hydroxypentyl)-7-hydroxychromone。

**化合物 7** 黄色粉末; ESI-MS:  $m/z$  235 [ $\text{M} + \text{H}]^+$ ;  $^1\text{H NMR}$ (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 6.63 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz, H-8), 6.60 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz, H-6), 6.04 (1H, s, H-3), 4.23 (1H, m, H-2'), 2.69 (3H, s, 5- $\text{CH}_3$ ), 2.70 (1H, dd,  $J = 14.4, 5.3$  Hz, H-1'a), 2.65 (1H, dd,  $J = 14.4, 7.5$  Hz, H-1'b), 1.27 (3H, d,  $J = 6.2$  Hz, H-3');  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 167.0 (C-2), 118.0 (C-3), 181.9 (C-4), 115.8 (C-4a), 143.6 (C-5), 112.5 (C-6), 163.0 (C-7), 101.7 (C-8), 161.4 (C-8a), 44.2 (C-1'), 66.3 (C-2'), 23.1 (C-3'), 23.5 (5- $\text{CH}_3$ )。将以上数据与文献<sup>[16]</sup>报道的数据进行比对后,该化合物被确定为2-(2'-hydroxypropyl)-5-methyl-7-hydroxychromone。

**化合物 8** 白色粉末; ESI-MS:  $m/z$  191 [ $\text{M} + \text{H}]^+$ ;  $^1\text{H NMR}$ (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 6.64 (1H, d,  $J = 2.6$  Hz, H-8), 6.63 (1H, m, H-6), 6.00 (1H, s, H-3), 2.71 (3H, s, 2- $\text{CH}_3$ ), 2.32 (1H, s, 5- $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 166.6 (C-2), 111.4 (C-3), 182.0 (C-4), 115.5 (C-4a), 143.6 (C-5), 118.0 (C-

6), 163.2 (C-7), 101.7 (C-8), 161.5 (C-8a), 23.1 (2- $\text{CH}_3$ ), 19.8 (5- $\text{CH}_3$ )。将以上数据与文献<sup>[17]</sup>报道的数据进行比对后,该化合物被确定为2,5-dimethyl-7-hydroxychromone。

**化合物 9** 白色粉末; ESI-MS:  $m/z$  233 [ $\text{M} + \text{H}]^+$ ;  $^1\text{H NMR}$ (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 6.75 (1H, d,  $J = 2.3$  Hz, H-6), 6.61 (1H, d,  $J = 2.3$  Hz, H-8), 5.98 (1H, s, H-3), 4.18 (2H, s, H-1'), 2.34 (3H, s, 2- $\text{CH}_3$ ), 2.29 (3H, s, H-3');  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 167.3 (C-2), 115.2 (C-3), 181.2 (C-4), 119.7 (C-4a), 139.4 (C-5), 111.0 (C-6), 163.4 (C-7), 102.8 (C-8), 161.3 (C-8a), 50.5 (C-1'), 208.4 (C-2'), 30.0 (C-3'), 19.9 (2- $\text{CH}_3$ )。将以上数据与文献<sup>[18]</sup>报道的数据进行比对后,该化合物被确定为2-methyl-5-acetonyl-7-hydroxychromone。

**化合物 10** 黄色粉末; ESI-MS:  $m/z$  269 [ $\text{M} + \text{H}]^+$ ;  $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, DMSO)  $\delta$ : 7.40 (1H, s, H-4), 7.08 (1H, s, H-2), 7.04 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz, H-5), 6.52 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz, H-7), 2.37 (3H, s, H-15);  $^{13}\text{C NMR}$  (150 MHz, DMSO)  $\delta$ : 161.4 (C-1), 124.0 (C-2), 148.1 (C-3), 120.4 (C-4), 108.6 (C-5), 166.0 (C-6), 107.9 (C-7), 164.5 (C-8), 189.4 (C-9), 181.3 (C-10), 135.0 (C-11), 109.1 (C-12), 113.3 (C-13), 132.7 (C-14), 21.5 (C-15)。将以上数据与文献<sup>[19]</sup>报道的数据进行比对后,该化合物被确定为大黄素。

**化合物 11** 黄色粉末; ESI-MS:  $m/z$  303 [ $\text{M} + \text{H}]^+$ ;  $^1\text{H NMR}$ (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ )  $\delta$ : 7.82 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-2'), 7.69 (1H, dd,  $J = 8.5, 2.0$  Hz, H-6'), 6.99 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-5'), 6.52 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-8), 6.26 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-6);  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ )  $\delta$ : 146.9 (C-2), 136.7 (C-3), 176.5 (C-4), 157.8 (C-5), 99.1 (C-6), 165.0 (C-7), 94.5 (C-8), 162.2 (C-9), 104.1 (C-10), 121.4 (C-1'), 115.7 (C-2'), 145.8 (C-3'), 148.3 (C-4'), 116.2 (C-5'), 123.7 (C-6')。将以上数据与文献<sup>[20]</sup>报道的数据进行比对后,该化合物被确定为槲皮素。

**化合物 12** 黄色粉末; ESI-MS:  $m/z$  305 [ $\text{M} + \text{H}]^+$ ;  $^1\text{H NMR}$ (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 6.97 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-2'), 6.86 (1H, dd,  $J = 8.1, 2.1$  Hz, H-6'), 6.81 (1H, d,  $J = 8.1$  Hz, H-5'), 5.93 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-6), 5.89 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-8), 4.92 (1H,

$d, J = 11.5 \text{ Hz, H-2}$ ), 4.51 (1H,  $d, J = 11.5 \text{ Hz, H-3}$ );  $^{13}\text{C NMR}$  (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 85.1 (C-2), 73.7 (C-3), 198.4 (C-4), 165.3 (C-5), 97.4 (C-6), 168.9 (C-7), 96.3 (C-8), 164.5 (C-9), 101.8 (C-10), 129.9 (C-1'), 116.1 (C-2'), 146.3 (C-3'), 147.1 (C-4'), 115.9 (C-5'), 120.9 (C-6')。将以上数据与文献<sup>[21]</sup>报道的数据进行比对后,该化合物被确定为(+)-花旗松素。

**化合物 13** 黄色粉末;ESI-MS: $m/z$  331 [ $\text{M} + \text{H}$ ]<sup>+</sup>;  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 7.61 (1H,  $d, J = 2.0 \text{ Hz, H-2}'$ ), 7.51 (1H,  $dd, J = 8.2, 2.0 \text{ Hz, H-6}'$ ), 6.89 (1H,  $d, J = 8.2 \text{ Hz, H-5}'$ ), 6.46 (1H,  $d, J = 2.0 \text{ Hz, H-8}$ ), 6.37 (1H,  $s, \text{H-6}$ ), 3.89 (3H,  $s, 7\text{-OCH}_3$ ), 3.75 (3H,  $s, 3\text{-OCH}_3$ );  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 155.3 (C-2), 141.4 (C-3), 176.1 (C-4), 160.4 (C-5), 97.6 (C-6), 166.2 (C-7), 96.3 (C-8), 162.5 (C-9), 108.2 (C-10), 123.1 (C-1'), 116.4 (C-2'), 146.4 (C-3'), 149.5 (C-4'), 116.3 (C-5'), 122.0 (C-6'), 56.4 (3-OCH<sub>3</sub>), 60.2 (7-OCH<sub>3</sub>)。将以上数据与文献<sup>[22]</sup>报道的数据进行比对后,该化合物被确定为3,7-二甲氧基-5,3',4'-三羟基黄酮。

**化合物 14** 白色无定形粉末;ESI-MS: $m/z$  169 [ $\text{M} + \text{H}$ ]<sup>+</sup>;  $^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 7.42 (1H,  $br s, \text{H-2}$ ), 7.40 (1H,  $d, J = 8.5 \text{ Hz, H-6}$ ), 6.80 (1H,  $d, J = 8.5 \text{ Hz, H-5}$ ), 3.84 (3H,  $s, 7\text{-OCH}_3$ );  $^{13}\text{C NMR}$  (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 122.4 (C-1), 117.4 (C-2), 146.3 (C-3), 152.0 (C-4), 115.9 (C-5), 123.6 (C-6), 168.90 (C-7), 52.2 (C-8)。将以上数据与文献<sup>[23]</sup>报道的数据进行比对后,该化合物被确定为咖啡酸甲酯。

**化合物 15** 白色无定形粉末;ESI-MS: $m/z$  183 [ $\text{M} + \text{H}$ ]<sup>+</sup>;  $^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 7.42 (1H,  $br s, \text{H-2}$ ), 7.41 (1H,  $dd, J = 8.3, 2.0 \text{ Hz, H-6}$ ), 6.80 (2H,  $d, J = 8.3 \text{ Hz, H-5}$ ), 4.30 (2H,  $m, \text{H-8}$ ), 1.36 (3H,  $t, J = 7.0 \text{ Hz, H-9}$ );  $^{13}\text{C NMR}$  (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 122.7 (C-1), 115.8 (C-2), 146.3 (C-3), 151.9 (C-4), 117.3 (C-5), 123.6 (C-6), 168.4 (C-7), 61.6 (C-8), 14.6 (C-9)。将以上数据与文献<sup>[24]</sup>报道的数据进行比对后,该化合物被确定为原儿茶酸乙酯。

**化合物 16** 白色粉末;ESI-MS: $m/z$  623 [ $\text{M}(\text{H})$ ]<sup>-</sup>;  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 7.20 (1H,  $s, \text{H-2b}$ ), 6.97 (2H,  $d, J = 8.5 \text{ Hz, H-4}'\text{b, H-8}'\text{b}$ ), 6.88

(1H,  $s, \text{H-8b}$ ), 6.81 (2H,  $d, J = 8.5 \text{ Hz, H-4}'\text{a, H-8}'\text{a}$ ), 6.69 (1H,  $d, J = 1.9 \text{ Hz, H-5a}$ ), 6.64 (1H,  $d, J = 8.2 \text{ Hz, H-8a}$ ), 6.65 (4H,  $d, J = 8.5 \text{ Hz, H-5}'\text{a, H-7}'\text{a, H-5}'\text{b, H-7}'\text{b}$ ), 6.52 (1H,  $s, \text{H-9b}$ ), 6.41 (1H,  $dd, J = 8.2, 1.9 \text{ Hz, H-9a}$ ), 4.34 (1H,  $d, J = 4.1 \text{ Hz, H-3a}$ ), 3.89 (3H,  $s, 6b\text{-OCH}_3$ ), 3.74 (3H,  $s, 6a\text{-OCH}_3$ ), 3.68 (1H,  $d, J = 4.1 \text{ Hz, H-2a}$ ), 3.40 (2H,  $m, \text{H-1}'\text{b}$ ), 3.23 (2H,  $m, \text{H-1}'\text{a}$ ), 2.69 (2H,  $t, J = 7.2 \text{ Hz, H-2}'\text{b}$ ), 2.47 (2H,  $t, J = 7.2 \text{ Hz, H-2}'\text{a}$ );  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 174.5 (C-1a), 51.0 (C-2a), 47.6 (C-3a), 135.9 (C-4a), 112.5 (C-5a), 148.8 (C-6a), 146.2 (C-7a), 116.0 (C-8a), 121.4 (C-9a), 170.4 (C-1b), 134.7 (C-2b), 132.6 (C-3b), 127.5 (C-4b), 113.2 (C-5b), 148.2 (C-6b), 149.7 (C-7b), 117.2 (C-8b), 124.8 (C-9b), 42.4 (C-1'a), 35.4 (C-2'a), 131.2 (C-3'a), 130.7 (C-4'a, 8'a), 116.2 (C-5'a, 7'a, 5'b, 7'b), 156.8 (C-6'a), 42.7 (C-1'b), 35.6 (C-2'b), 131.4 (C-3'b), 130.8 (C-4'b, 8'b), 156.8 (C-6'b), 56.3 (6a-OCH<sub>3</sub>), 56.6 (6b-OCH<sub>3</sub>)。将以上数据与文献<sup>[25]</sup>报道的数据进行比对后,该化合物被确定为(2aS,3aS)-lyciumamide D。

**化合物 17** 白色粉末;ESI-MS: $m/z$  225 [ $\text{M} + \text{H}$ ]<sup>+</sup>;  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 6.28 (1H,  $t, J = 2.1 \text{ Hz, H-1}$ ), 6.19 (1H,  $d, J = 2.1 \text{ Hz, H-5}$ ), 3.65 (6H,  $s, 2\text{-OCH}_3, 3\text{-OCH}_3$ ), 2.51 (3H,  $s, 4'\text{-CH}_3$ );  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 112.2 (C-1), 161.9 (C-2), 161.1 (C-3), 137.7 (C-4), 102.8 (C-5), 120.4 (C-6), 205.7 (C-4'), 40.7 (2-OCH<sub>3</sub>), 52.3 (3-OCH<sub>3</sub>), 174.1 (6-COOH), 32.5 (4'-CH<sub>3</sub>)。将以上数据与文献<sup>[26]</sup>报道的数据进行比对后,该化合物被确定为3-acetyl-4,5-dimethoxy-benzoic acid。

化合物 1~17 的结构见图 1。

## 2.2 自由基清除活性测试结果

DPPH 自由基清除实验广泛应用于待测样品的抗氧化活性研究,其清除率越高,意味着该样品打断脂质过氧化链反应的能力越强<sup>[27]</sup>。ABTS<sup>+</sup> 自由基清除能力的强弱是衡量测试样品抗氧化性强弱的重要指标之一。为了挖掘抗氧化活性良好的化合物,对牛皮消蓼 70% 乙醇提取物、乙酸乙酯提取物以及水提取物进行了 DPPH 和 ABTS<sup>+</sup> 自由基清除活性初筛。

实验结果显示在 200  $\mu\text{g/mL}$  下,牛皮消蓼三种粗提物均没有明显的 DPPH 自由基清除能力,清除

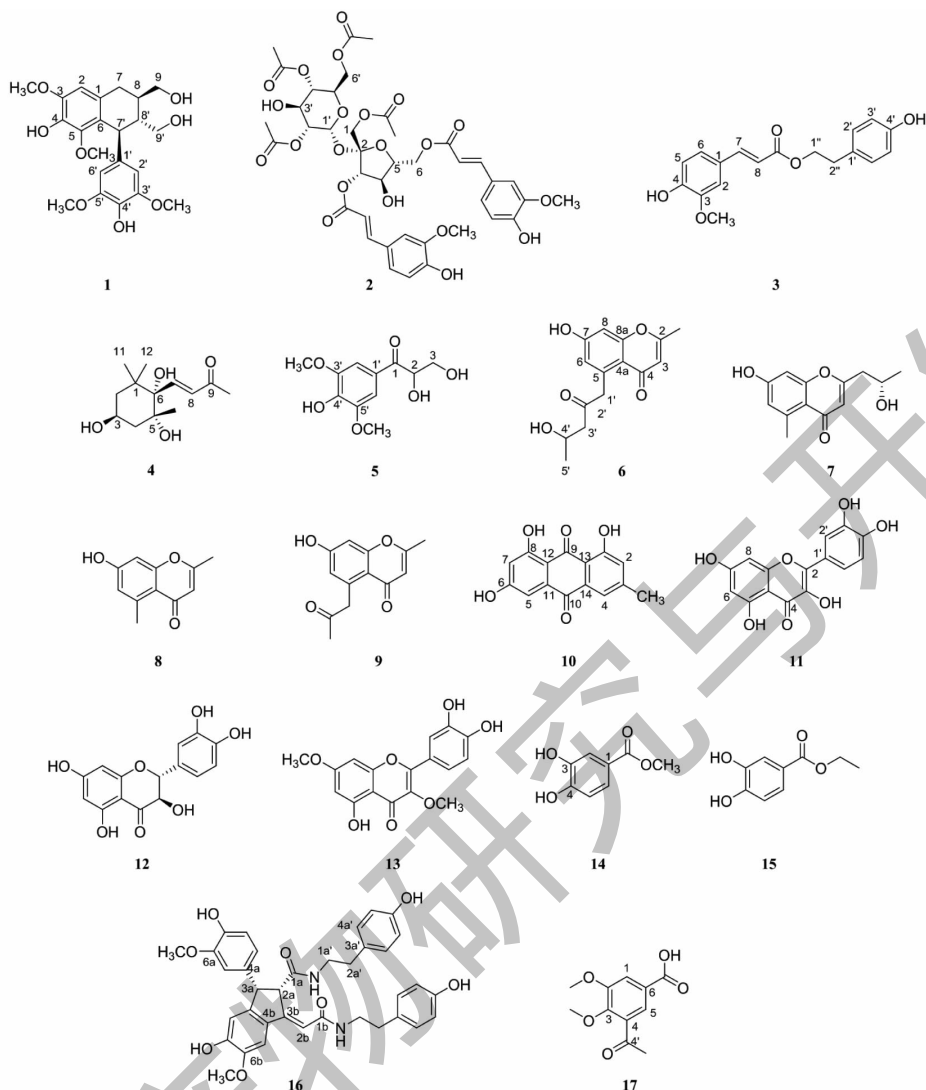


图1 化合物1~17的结构

Fig. 1 Structures of compounds 1-17

率均小于 50%；三种提取物均表现出了良好的 ABTS<sup>+</sup> 自由基清除能力，清除率分别为 (93.09 ± 0.00)%、(92.52 ± 0.00)% 和 (92.99 ± 0.08)%。分析实验结果，并对抑制活性显著的化合物分别进

一步活性测试，计算得其 IC<sub>50</sub> 值如表 1 所示，乙酸乙酯提取物的 ABTS<sup>+</sup> 自由基清除能力最好，IC<sub>50</sub> 值最小，为 8.35 ± 1.09 μg/mL。

表 1 牛皮消藜三种提取物对 DPPH、ABTS<sup>+</sup> 自由基的清除活性Table 1 Table 1 Scavenging activities of three extracts on DPPH and ABTS<sup>+</sup> radicals

组别 Group	ABTS <sup>+</sup> 自由基 ABTS <sup>+</sup> radical		DPPH 自由基 DPPH radical	
	清除率 Scavenging rate (%)	IC <sub>50</sub> (μg/mL)	清除率 Scavenging rate (%)	IC <sub>50</sub> (μg/mL)
70% 乙醇提取物 70% ethanol extract	93.09 ± 0.00	14.21 ± 0.90	3.76 ± 3.01	>200
乙酸乙酯提取物 Ethyl acetate extract	92.52 ± 0.00	8.35 ± 1.09	20.55 ± 0.43	>200
水提取物 Water extract	92.99 ± 0.08	28.49 ± 1.65	35.17 ± 0.69	>200

牛皮消蓼全草 70% 乙醇提取物的乙酸乙酯层分离得到化合物 **1** ~ **17**, 对其中 16 个化合物进行了 DPPH 和 ABTS<sup>+</sup> 自由基抗氧化抑制活性测试。结果如表 2 显示, 在 100  $\mu\text{mol/L}$  下, 分离得到的化合物没有明显的 DPPH 自由基清除能力, 阳性药水溶性维生素 E 的抑制率为  $(61.54 \pm 0.30)\%$ 。化合物 **1** ~ **3**、**11** 和 **13** ~ **17** 的 ABTS<sup>+</sup> 自由基清除率大于 50%, 分别为  $(93.18 \pm 0.16)\%$ 、 $(79.39 \pm 0.55)\%$ 、 $(75.82 \pm 1.09)\%$ 、 $(55.85 \pm 0.88)\%$ 、 $(91.25 \pm 0.08)\%$ 、 $(89.70 \pm 0.41)\%$ 、 $(86.44 \pm 0.08)\%$ 、 $(61.71 \pm 2.92)\%$ 、 $(73.07 \pm 1.45)\%$ , 阳性药水溶性维生素 E 的抑制率为  $(90.55 \pm 0.54)\%$ , 由此可见, 化合物 **1** 和 **13** ~ **15** 均显示出显著的 ABTS<sup>+</sup> 自由基清除能力, 清除率均大于 80%。前人的研究表明黄酮类化合物的抗氧化活性优于二氢黄酮醇类化合物<sup>[28]</sup>, 本研究中黄酮类化合物 **11** 和 **13** 的 ABTS<sup>+</sup> 自由基清除能力高于二氢黄酮醇类化合物 **12**, 进一步印证了文献结论。分析实验结果, 并对抑制活性大于 50% 的化合物分别进一步进行活性测试, 计算

表 2 化合物对 DPPH、ABTS<sup>+</sup> 自由基的清除活性

Table 2 Scavenging activities of compounds on DPPH, ABTS<sup>+</sup> radicals

化合物 Compound	DPPH 自由基清除率 DPPH radical scavenging activity (%)	ABTS <sup>+</sup> 自由基清除率 ABTS <sup>+</sup> radical scavenging activity (%)
<b>1</b>	16.54 ± 0.75	93.18 ± 0.16
<b>2</b>	2.51 ± 0.43	79.39 ± 0.55
<b>3</b>	6.39 ± 0.53	75.82 ± 1.09
<b>4</b>	0.00 ± 1.82	26.13 ± 2.42
<b>5</b>	-	17.52 ± 0.65
<b>7</b>	-	38.77 ± 0.84
<b>8</b>	-	20.40 ± 0.29
<b>9</b>	-	15.91 ± 0.48
<b>10</b>	-	13.49 ± 0.56
<b>11</b>	28.57 ± 0.75	55.85 ± 0.88
<b>12</b>	25.31 ± 5.01	26.22 ± 1.07
<b>13</b>	32.33 ± 0.00	91.25 ± 0.08
<b>14</b>	19.05 ± 0.43	89.70 ± 0.41
<b>15</b>	21.80 ± 1.50	86.44 ± 0.08
<b>16</b>	-	61.71 ± 2.92
<b>17</b>	27.57 ± 0.43	73.07 ± 1.45
水溶性维生素 E Trolox	61.54 ± 0.30	90.55 ± 0.54

注:“-”表示无明显活性。

Note:“-” No significant activity.

得其 IC<sub>50</sub> 值, 如表 3 所示。

表 3 化合物对 ABTS<sup>+</sup> 自由基清除的 IC<sub>50</sub> 值

Table 3 The IC<sub>50</sub> values for ABTS<sup>+</sup> radical scavenging capacity of compounds

化合物 Compound	IC <sub>50</sub> ( $\mu\text{mol/L}$ )
<b>1</b>	15.30 ± 0.84
<b>2</b>	34.77 ± 2.99
<b>3</b>	30.51 ± 1.53
<b>4</b>	> 100
<b>5</b>	> 100
<b>7</b>	> 100
<b>8</b>	> 100
<b>9</b>	> 100
<b>10</b>	> 100
<b>11</b>	80.94 ± 7.26
<b>12</b>	> 100
<b>13</b>	16.97 ± 1.59
<b>14</b>	17.53 ± 1.58
<b>15</b>	31.76 ± 2.29
<b>16</b>	48.46 ± 4.63
<b>17</b>	26.64 ± 2.68
水溶性维生素 E Trolox	23.55 ± 1.68

### 3 讨论与结论

本研究采用多种现代色谱分离技术对牛皮消蓼全草 70% 乙醇提取物的乙酸乙酯层进行系统性的化学成分研究, 从中共分离鉴定化合物 17 个, 其中首次从牛皮消蓼中分离的化合物 16 个, 首次从何首乌属植物中分离的化合物 11 个。DPPH 与 ABTS<sup>+</sup> 自由基清除活性评价结果显示, 牛皮消蓼三种提取物都有一定的 ABTS<sup>+</sup> 自由基清除能力, 其中乙酸乙酯部位提取物清除能力最强, IC<sub>50</sub> 为  $8.35 \pm 1.09 \mu\text{g/mL}$ ; 化合物 **1** ~ **3**、**11**、**13** ~ **17** 具有一定的 ABTS<sup>+</sup> 自由基清除能力, IC<sub>50</sub> 分别为  $15.30 \pm 0.84$ 、 $34.77 \pm 2.99$ 、 $30.51 \pm 1.53$ 、 $80.94 \pm 7.26$ 、 $16.97 \pm 1.59$ 、 $17.53 \pm 1.58$ 、 $31.76 \pm 2.29$ 、 $48.46 \pm 4.63$ 、 $26.64 \pm 2.68 \mu\text{mol/L}$ , 其中化合物 **1**、**13**、**14** 的 ABTS<sup>+</sup> 自由基清除能力较强, 优于阳性对照。本研究丰富了人们对牛皮消蓼植物化学物质基础的认识, 所得化合物良好的抗氧化作用为其在抗衰老药物中的应用提供了参考。



## 参考文献

- 1 Li SG, Huang XJ, Li MM, et al. Multiflorumisides A-G, dimeric stilbene glucosides with rare coupling patterns from the roots of *Polygonum multiflorum* [J]. J Nat Prod, 2018, 81: 254-263.
- 2 Yang JB, Yan Z, Ren J, et al. Polygonumnolides A1-B3, minor dianthrone derivatives from the roots of *Polygonum multiflorum* Thunb [J]. Arch Pharm Res, 2018, 41: 617-624.
- 3 Wang H, Yang J, Zhou LY, et al. Chemical compositions and pharmacological activities of Polygoni Multiflori Radix [J]. Chin J Exp Tradit Med Form (中国实验方剂学杂志), 2019, 25: 192-205.
- 4 Yang SY, Zhu MR, Zhang J, et al. GC-MS analysis of volatile constituents of *Polygonum cynanchoides* [J]. Chin J Exp Tradit Med Form (中国实验方剂学杂志), 2015, 21: 48-51.
- 5 Lu JL, Wu MF, Huang MY, et al. Chemical constituents from underground parts of *Fallopia dumetorum* [J]. Chin Tradit Herb Drugs (中草药), 2023, 54: 473-483.
- 6 Wu YC, Su XD, Lu JL, et al. *In vitro* and *in silico* analysis of phytochemicals from *Fallopia dentatoalata* as dual functional cholinesterase inhibitors for the treatment of alzheimer's disease [J]. Front Pharmacol, 2022, 13: 905708.
- 7 Wang JQ, Chen Z. Chemical constituents from *Fallopia cynanchoides* (Hemsl.) Harald. var. *cynanchoides* [J]. Biochem Syst Ecol, 2020, 88: 103984.
- 8 Li XC. Comparative study of 1, 1-diphenyl-2-picryl-hydrazyl radical (DPPH?) scavenging capacity of the antioxidant xanthones family [J]. ChemistrySelect, 2018, 3: 13081-13086.
- 9 Li XC, Ouyang XJ, Cai RX, et al. 3', 8''-Dimerization enhances the antioxidant capacity of flavonoids: evidence from acacetin and isoginkgetin [J]. Molecules, 2019, 24: 2039.
- 10 Yan SD, Yao HL, Zhang YH, et al. Chemical constituents from *Spiraea salicifolia* [J]. Chin Tradit Herb Drugs (中草药), 2016, 47: 2806-2811.
- 11 Escandon-Rivera SM, Andrade-Cetto A, Sanchez-Villasenor G. Phytochemical composition and chronic hypoglycemic effect of *Bromelia karatas* on STZ-NA-induced diabetic rats [J]. Evid-Based Compl Alt, 2019, 2019: 9276953.
- 12 Darwish FMM, Reinecke MG. Ecdysteroids and other constituents from *Sida spinosa* L. [J]. Phytochemistry, 2003, 62: 1179-1184.
- 13 Xu L, Ai ZF, Zeng LF. Chemical constituents from *Commelina communis* [J]. Chin Tradit Pat Med (中成药), 2019, 41: 1592-1597.
- 14 Su DM, Tang WZ, Yu SS, et al. Water-soluble constituents from roots of *Capparis tenera* [J]. China J Chin Mater Med (中国中药杂志), 2008, 33: 1021-1023.
- 15 Kashiwada Y, Nonaka G, Nishioka I. Chromone glucosides from rhubarb [J]. Phytochemistry, 1990, 29: 1007-1009.
- 16 Wang SS, Huang WZ, Zeng GZ, et al. Chemical constituents from *Cassia siamea* [J]. China J Chin Mater Med (中国中药杂志), 2019, 44: 712-716.
- 17 Phaopongthai J, Wiyakrutta S, Meksuriyen D, et al. Azole-synergistic anti-candidal activity of altenusin, a biphenyl metabolite of the endophytic fungus *Alternaria alternata* isolated from *Terminalia chebula* Retz [J]. J Microbiol, 2013, 51: 821-828.
- 18 Ma RJ, Yang XY, Wang JH, et al. Phenolic compounds from *Caesalpinia minax* [J]. China J Chin Mater Med (中国中药杂志), 2013, 38: 1014-1017.
- 19 Lu YH, Wang ZT, Xu LS, et al. Three anthraquinones isolated from *Aster tataricus* L. f [J]. J Chin Pharm Sci (中国药学: 英文版), 2003, 12: 112-113.
- 20 Guo N, Chen XQ, Zhao QS. A new polyisoprenylated benzoylphloroglucinol derivative from *Hypericum henryi* subsp. *uraloides* (Guttiferae) [J]. Acta Bot Yunnan (云南植物研究), 2008, 30: 515-518.
- 21 Wang Y, Huang RL, Chen WH, et al. Chemical constituents from the roots of *Dasymaschalon rostratum* [J]. J Trop Subtrop Bot (热带亚热带植物学报), 2018, 26: 202-206.
- 22 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.
- 23 Wang P, Yang AM, Zhang FL, et al. Chemical constituents of the husk of *Xanthoceras sorbifolium* [J]. Chem Nat Compd, 2023, 59: 142-144.
- 24 Zhang HQ, Zhou Q, Fu YH, et al. Chemical constituents from *Fissistigma retusum* [J]. Nat Prod Res Dev (天然产物研究与开发), 2017, 29: 245-248.
- 25 Zheng HC, Lu Y, Chen DF. Anticomplement compounds from *Polygonum chinense* [J]. Bioorg Med Chem Lett, 2018, 28: 1495-1500.
- 26 Wang FR, Wang W, Liu CW, et al. Chemical constituents from *Fallopia multiflora* var. *ciliinervis* and their *in vitro* cytotoxic, anti-viral activities [J]. Chin Tradit Pat Med (中成药), 2023, 45: 1537-1543.
- 27 Yang YH, Xie WT, Zhao J, et al. Study on aroma components and antioxidant activity of *Dendrobium bensoniae* Rehb. f. [J]. Nat Prod Res Dev (天然产物研究与开发), 2021, 33: 1292-1300.
- 28 Pietta PG. Flavonoids as antioxidants [J]. J Nat Prod, 2000, 63: 1035-1042.