

天茄子乙酸乙酯部位化学成分研究

李敏¹, 池军¹, 张伟进¹, 王智民^{1,2*}, 代丽萍^{1*}

¹河南中医药大学 豫药全产业链研发河南省协同创新中心, 郑州 450046;

²中国中医科学院 中药研究所 中药质量控制技术国家工程实验室, 北京 100700

摘要: 采用脂多糖诱导小鼠单核巨噬细胞 RAW 264.7 炎症模型导向研究天茄子 (*Ipomoea turbinata* seeds) 的抗炎活性成分。采用硅胶、Sephadex LH-20、MCI、ODS 柱色谱及半制备型高效液相等方法对乙酸乙酯活性部位进行分离纯化, 结合现代波谱技术与理化性质确定化合物结构。从中共分离鉴定了 15 个化合物, 分别为华佗豆甲碱 (1)、华佗豆丙碱-4'-O-β-D-(6-O-反式香豆酰基) 葡萄糖苷 (2)、1, 8, 15, 22-四氮杂环二十八烷-2, 9, 16, 23-四酮 (3)、1, 8, 15, 22, 29-五氮杂环三十五烷-2, 9, 16, 23, 30-五酮 (4)、绿原酸甲酯 (5)、绿原酸 (6)、3, 5-二咖啡酰基奎宁酸 (7)、3, 4-二咖啡酰基奎宁酸 (8)、咖啡酸 (9)、3, 5-二羟基桂皮酸 (10)、4-甲氧基肉桂酸 (11)、6-氧-(E)-对羟基桂皮酰基-1-β-乙基-葡萄糖甙 (12)、E-3-(3, 4-二羟基苯亚甲基)-5-(3, 4-二羟基苯基) 二羟基呋喃-2-酮 (13)、丁香脂素-4-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (14) 和松脂素-4-O-β-D-葡萄糖苷 (15)。化合物 3~8 和 10~15 为首次从该植物中分离得到, 其中 8 个化合物 (3~5、10~13 和 15) 为首次从旋花科中分离得到。活性筛选结果表明, 咖啡酰奎宁酸类 (5~8) 和苯丙酸类成分 (9~12) 显示有较好的抑制 NO 释放活性, 在 50 μmol/mL 浓度下抑制率为 29.07%~40.30%。

关键词: 天茄子; 乙酸乙酯部位; 化学成分; 生物碱; 抗炎

中图分类号: R284.2 文献标识码: A

Study on the chemical constituents from ethyl acetate extract of *Ipomoea turbinata* seeds

LI Min¹, CHI Jun¹, ZHANG Wei-jin¹, WANG Zhi-min^{1,2*}, DAI Li-ping^{1*}

¹Henan Collaborative Innovation Center for Research and Development on the Whole Industry Chain of *Yu-Yao*, Henan University of Chinese Medicine, Zhengzhou 450046, China;

²National Engineering Laboratory of Traditional Chinese Medicine Quality Control Technology, Institute of Traditional Chinese Medicine, Chinese Academy of Traditional Chinese Medicine, Beijing 100700, China

Abstract: The anti-inflammatory constituents from ethyl acetate extract of *Ipomoea turbinata* seeds were studied on the basis of lipopolysaccharide-induced mouse mononuclear macrophage RAW 264.7 cell model. Fifteen compounds were isolated from active EtOAc extract by silica gel, Sephadex LH-20, MCI, ODS column

chromatography and semi-preparative high performance liquid chromatography (HPLC), and their structures were confirmed by modern spectral techniques and physicochemical properties, as ipalbidine (1), ipalbidinium-4'-*O*- β -*D*-(6-*O*-*trans*-coumaroyl)-glucoside (2), 1, 8, 15, 22-tetraazacyclooctacosane-2, 9, 16, 23-tetraketone (3), 1, 8, 15, 22, 29-pentaaza-pentadecane-2, 9, 16, 23, 30-pentanone (4), methyl chlorogenate (5), chlorogenic acid (6), 3, 5-dicaffeoylquinic acid (7), 3, 4-dicaffeoylquinic acid (8), caffeic acid (9), 3, 5-dihydroxycinnamic acid (10), 4-methoxy-cinnamic acid (11), 6-*O*-(*E*)-*p*-hydroxycinnamoyl-1- β -ethyl-glucopyranoside (12), *E*-3-(3, 4-dihydroxybenzylidene)-5-(3, 4-dihydroxy phenyl)dihydrofuran-2-one (13), yringaresinol-4-*O*- β -*D*-glucopyranoside (14) and pinoresinol 4-*O*- β -*D*-glucopyranoside (15). Compounds 3-8 and 10-15 were isolated from this species for the first time, in which eight compounds (3-5, 10-13 and 15) were isolated from the Convolvulaceae family for the first time. Bioassay results showed that caffeoylquinic acids (5-8) and phenylpropionic acids (9-12) showed relatively good NO inhibitory activities, with the inhibition rate of 29.07%-40.30% at 50 μ mol/mL.

Key words: *Ipomoea turbinata* seeds; ethyl acetate extract; chemical compositions; alkaloids; anti-inflammatory

天茄子为旋花科植物丁香茄 *Ipomoea turbinata* 的干燥成熟种子, 在我国广西、云南、湖南、湖北等地均有分布^[1]。其又名华佗豆、金丝指葫芦, 始载于《救荒本草》, 具有活血化瘀、泻下通便、解蛇毒的功效, 且为广西瑶族、壮族等少数民族地区的常用民间药物, 用于跌打损伤、毒蛇咬伤、小儿疳积、小儿肺炎等, 功效显著^[2]。其现还作为瑶族打药, 收录于《广西壮族自治区瑶药质量标准》。因此, 天茄子作为我国传统特色民族药, 具有重要的药用价值, 尤其在治疗跌打损伤、解蛇毒等方面的功效确切, 值得深入研究。文献研究表明天茄子中含有树脂糖苷、生物碱、苯丙素等成分^[3-6]。基于天茄子特色民族药的应用基础, 亟待对天茄子展开深入系统研究。前期我们已从丁香茄叶中分离发现了一系列的树脂糖苷、十八元脂肪酸、黄酮等成分^[7, 8]。本文对天茄子乙酸乙酯活性部位进行系统化学成分研究, 并评价其抗炎作用, 以期阐明其活血化瘀的药效物质基础, 为天茄子资源的开发利用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 仪器与材料

Bruker AV-500 型核磁共振仪 (德国 Bruker 公司); 氘代试剂 (上海麦克林公司); Waters e2695 型高效液相色谱仪 (美国 Waters 公司); KQ-500DE 数控超声波清洗器 (中国昆山超声波仪器有限公司); QBHLC 52 型半制备液相 (北京清博华公司); 酶标仪 (美国 Thermo Fisher 公司); BT25s 精密天平 (德国 Sartorius 公司); CO₂ 培养箱 (美国 Thermo Fisher 公司); ChromCore ODS-C₁₈ 半制备型色谱柱 (10 mm \times 250 mm, 5 μ m, 苏州纳谱分

析公司); Agela Flash 柱 (天津博纳艾杰尔公司); MCI 填料 (75~150 μm , 日本三菱公司); ODS 填料 (30~50 μm , 日本 YMC 公司); Sephadex LH-20 型凝胶 (美国 GE 公司); 柱色谱硅胶 (青岛海洋化工公司); 薄层色谱硅胶 (GF254, 青岛海洋化工公司); DEME 培养基 (批号: WHB823F131, 武汉普诺赛生命科技有限公司); 胎牛血清 (FBS) (批号: 2251346, 武汉普诺赛生命科技有限公司); 噻唑蓝 (MTT) (批号: 530R0514, 北京索莱宝科技有限公司); 脂多糖 (lipopolysaccharides, LPS) (批号: 34231201002, 北京索莱宝科技有限公司)。实验所用试剂均为色谱纯 (纯度 $\geq 99.9\%$, 美国天地公司) 和分析纯 (纯度 $\geq 99.5\%$, 天津富宇公司)。

天茄子于 2022 年 9 月购买于亳州市誉益堂药业有限公司, 经河南中医药大学代丽萍教授鉴定为旋花科植物丁香茄 *Ipomoea turbinata* 的干燥种子。标本 (编号: 20220901) 保存于豫药全产业链研发河南省协同创新中心。

1.2 提取与分离

天茄子 21.5 kg 经粉碎, 先后用 3 倍量 95%乙醇和 70%乙醇进行超声提取 (70 Hz) (3 \times 2 h), 减压浓缩得约 1.9 kg 浸膏。粗浸膏加水分散后, 依次用石油醚、乙酸乙酯和正丁醇萃取若干次, 减压回收溶剂, 得各萃取部位分别约 171.0 g, 660.0 g 和 280.0 g。采用硅胶柱色谱 (100~200 目) 对乙酸乙酯部位进行粗分段, 以二氯甲烷-甲醇 (1:0 \rightarrow 0:1) 梯度洗脱, 得到 8 个流分 Fr.A~Fr.G。

Fr.C (210.0 g) 经硅胶柱色谱 (200~300 目) 分离, 以二氯甲烷-甲醇 (50:1 \rightarrow 0:1) 梯度洗脱得 8 个流分, Fr.C-1~Fr.C-8。其中 Fr.C-4 (24.5 g) 经 MCI 柱层析分离, 甲醇-水 (30% \rightarrow 100%) 梯度洗脱得 7 个流分, Fr.C-4-1~Fr.C-4-7。Fr.C-4-3 (231.1 mg) 经半制备型 HPLC (ChromCore ODS-C₁₈, 22%甲醇-水, 3 mL/min) 得化合物 **10** ($t_{\text{R}} = 30.23 \text{ min}$, 6.2 mg)。Fr.C-4-4 (133.5 mg) 经半制备型 HPLC (15%乙腈-水) 纯化得化合物 **5** ($t_{\text{R}} = 45.98 \text{ min}$, 4.8 mg)。Fr.C-4-5 (245.6 mg) 经半制备型 HPLC (20%乙腈-水) 纯化得化合物 **14** ($t_{\text{R}} = 31.45 \text{ min}$, 10.1 mg) 和 **13** ($t_{\text{R}} = 45.49 \text{ min}$, 6.0 mg)。Fr.C-5 (69.3 g) 经 MCI 柱层析, 以甲醇-水 (30% \rightarrow 90%) 梯度洗脱得 6 个流分, Fr.C-5-1~Fr.C-5-6。Fr.C-5-3 (4.1 g) 经 ODS 柱层析, 以甲醇-水 (10% \rightarrow 35%) 梯度洗脱得 7 个流分, Fr.C-5-3-1~Fr.C-5-3-7。Fr.C-5-3-3 (309.9 mg) 经半制备型 HPLC (13%乙腈-0.1%甲酸水) 得化合物 **4** ($t_{\text{R}} = 35.78 \text{ min}$, 10.2 mg)。Fr.C-5-3-4 (120.5 mg) 经半制备型 HPLC (13%乙腈-水) 得化合物 **12** ($t_{\text{R}} = 108.76 \text{ min}$, 13.2 mg)。Fr.C-5-4 (13.9 g) 经 ODS 柱层析, 以乙腈-水 (30% \rightarrow 100%) 梯度洗脱得 7 个流分, Fr.C-5-4-1~Fr.C-5-4-7。Fr.C-5-4-3 (119.9 mg) 经半制备型 HPLC

(13%乙腈-0.1%甲酸水)得化合物 **15** ($t_R = 125.15$ min, 3.3 mg)。Fr.C-5-4-4 (201.6 mg) 经半制备型 HPLC (15%乙腈-0.1%甲酸水)得化合物 **3** ($t_R = 46.51$ min, 7.4 mg)。

Fr.E (50.3 g) 经 ODS 柱层析分离, 甲醇-水 (10%→100%) 梯度洗脱得 10 个流分, Fr.E-1~Fr.E-10。Fr.E-4 (3.1 g) 半制备型 HPLC (15%乙腈-酸水) 得到化合物 **1** ($t_R = 11.65$ min, 5.8 mg)。

Fr.F (40.3 g) 经 ODS 柱层析分离, 甲醇-水 (10%→100%) 梯度洗脱得 10 个流分, Fr.F-1~Fr.F-10。Fr.F-2 (1.2 g) 经凝胶柱层析 (甲醇), 得 Fr.F-2-1~Fr.F-2-6。Fr.F-2-3 (498.1 mg) 经半制备型 HPLC (24%乙腈-0.1%甲酸水) 得化合物 **6** ($t_R = 63.98$ min, 15.2 mg)。Fr.F-3 (5.55 g) 经半制备型 HPLC (18%乙腈-0.1%甲酸水) 得化合物 **8** ($t_R = 71.34$ min, 21.0 mg)。Fr.F-9 (4.8 g) 经 ODS 柱层析, 用甲醇-水 (30%→100%) 梯度洗脱得 10 个流分, Fr.F-9-1~Fr.F-9-10。Fr.F-9-3 (90.9 mg) 经半制备型 HPLC (13%乙腈-0.1%甲酸水) 纯化得化合物 **9** ($t_R = 24.01$ min, 6.5 mg)。Fr.F-9-4 (200 mg) 经半制备型 HPLC (14%乙腈-0.1%甲酸水) 分离得化合物 **2** ($t_R = 51.07$ min, 6.8 mg)。Fr.F-9-5 (107.2 mg) 经半制备型 HPLC (30%甲醇-0.1%甲酸水) 纯化得化合物 **7** ($t_R = 70.16$ min, 6.3 mg)。Fr.F-9-7 (3.7 g) 经 ODS 柱层析分离, 用甲醇-水 (10%→100%) 梯度洗脱得 8 个流分, Fr.F-9-7-1~Fr.F-9-7-8。Fr.F-9-7-4 (11.3 mg) 经半制备型 HPLC (24%乙腈-0.1%甲酸水) 得化合物 **11** ($t_R = 55.97$ min, 15.3 mg)。

1.3 细胞活力测定

对数生长期的鼠单核巨噬细胞 (RAW 264.7), 经含 10% FBS 的 DMEM 培养基稀释为 1×10^5 个/mL, 每孔 100 μ L 加入 96 孔板, 在 5% CO₂ 培养箱中 37 °C 恒温培养 24 h。设置空白组不加细胞, 对照组为含细胞的 DMEM, 样品组为不同终浓度的部位 (12.5、25、50、100、200 μ g/mL) 或化合物 (6.25、12.5、25、50、100 μ mol/mL) 的 DMEM。继续培养 24 h, 避光向每孔加入 MTT 试剂 (5 mg/mL) 20 μ L, 再培养 4 h。吸弃培养基, 每孔加入二甲基亚砜 (DMSO) 150 μ L, 摇床振荡 10 min。酶标仪 490 nm 波长处测各孔吸光度 A 值。按公式计算细胞存活率: 细胞存活率 = $(A_{\text{样品}} - A_{\text{空白}}) / (A_{\text{对照}} - A_{\text{空白}}) \times 100\%$ 。每组实验重复三次。

1.4 NO 抑制作用

对不同部位及单体化合物采用 LPS 刺激 RAW 264.7 细胞炎症模型进行活性筛选。将对数生长期的 RAW 264.7 细胞, 按 1×10^5 个/mL 接种于 96 孔板中, 每孔 100 μ L, 常规培养 24 h。分别设置对照组 (仅加 DMEM)、模型组 (1 μ g/mL LPS 和 DMEM)、样品组 (1

$\mu\text{g/mL}$ LPS 和不同终浓度的部位、化合物或 $6.25 \mu\text{mol/L}$ 阳性药地塞米松)。继续培养 24 h, 吸 $100 \mu\text{L}$ 上清液到对应酶标板中。每孔加入 Griess 试剂 $100 \mu\text{L}$, 避光孵育 10 min。酶标仪 540 nm 波长处测各孔吸光度 A 值。按公式计算 NO 抑制率: $\text{NO 抑制率} = (A_{\text{模型}} - A_{\text{样品}}) / (A_{\text{模型}} - A_{\text{对照}}) \times 100\%$ 。每组实验重复三次。

2 实验结果

2.1 结构鉴定

化合物 1 白色固体; HR-ESI-MS: m/z 230.153 5 $[\text{M} + \text{H}]^+$ (计算值 $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{NO}$, 230.153 9), 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}$ 。 ^1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.96 (2H, d, $J = 8.5 \text{ Hz}$, H-2', 6'), 6.72 (2H, d, $J = 8.5 \text{ Hz}$, H-3', 5'), 3.98 (1H, d, $J = 15.7 \text{ Hz}$, H-5a), 3.64 (1H, d, $J = 15.7 \text{ Hz}$, H-5b), 3.61 (1H, m, H-3a), 3.32 (1H, dq, $J = 17.1, 4.1 \text{ Hz}$, H-8a), 3.03 (1H, m, H-3b), 2.56 (1H, dd, $J = 17.7, 4.1 \text{ Hz}$, H-8a), 1.70~2.38 (5H, m, H-1, 2, 8b), 1.62 (3H, s, H-9); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 29.9 (C-1), 21.5 (C-2), 53.7 (C-3), 55.2 (C-5), 129.9 (C-6), 130.4 (C-7), 35.2 (C-8), 127.9 (C-1'), 130.9 (C-2', 6'), 158.2 (C-4'), 116.4 (C-3', 5'), 63.1 (C-8a), 20.1 (C-9)。以上数据与文献^[9, 10]报道基本一致, 故确定化合物 1 为华佗豆甲碱。

化合物 2 白色粉末; HR-ESI-MS: m/z 533.203 7 $[\text{M} - \text{H}]^-$ (计算值 $\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{NO}_8$, 533.204 4), 分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{NO}_8^+$ 。 ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 8.48 (1H, s, H-5), 7.94 (1H, s, H-8), 7.47 (1H, d, $J = 16.0 \text{ Hz}$, H-7'''), 7.44 (2H, d, $J = 8.2 \text{ Hz}$, H-2'', 6'''), 7.27 (2H, d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, H-2', 6'), 7.13 (2H, d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, H-3', 5'), 6.66 (2H, d, $J = 8.2 \text{ Hz}$, H-3''', 5'''), 6.35 (1H, d, $J = 16.0 \text{ Hz}$, H-8'''), 5.02 (1H, d, $J = 7.3 \text{ Hz}$, H-1''), 4.71 (2H, t, $J = 7.7 \text{ Hz}$, H-3), 4.38 (1H, dd, $J = 11.8, 2.3 \text{ Hz}$, H-6''a), 4.27 (1H, dd, $J = 11.8, 7.7 \text{ Hz}$, H-6''b), 3.51 (2H, m, H-1), 3.23~3.73 (m, H-2'', 3'', 4'', 5''), 2.41 (2H, m, H-2), 2.35 (3H, s, H-9); ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 31.4 (C-1), 21.3 (C-2), 58.1 (C-3), 139.6 (C-5), 137.8 (C-6), 155.8 (C-7), 125.1 (C-8), 127.0 (C-1'), 130.2 (C-2', 6'), 157.5 (C-4'), 116.4 (C-3', 5'), 99.6 (C-1''), 73.1 (C-2''), 76.6 (C-3''), 70.4 (C-4''), 73.8 (C-5''), 63.3 (C-6''), 124.6 (C-1'''), 130.5 (C-2'''), 6'''), 160.4 (C-4'''), 115.7 (C-3''', 5'''), 144.9 (C-7'''), 113.8 (C-8'''), 166.4 (C-9'''), 155.3 (C-8a), 20.7 (C-9)。以上数据与文献^[11]报道基本一致, 故确定化合物 2 为华佗豆丙碱-4'-*O*- β -D-(6-*O*-反式香豆酰基)葡萄糖苷。

化合物 3 白色固体; HR-ESI-MS: m/z 453.342 6 $[\text{M} + \text{H}]^+$ (计算值 $\text{C}_{24}\text{H}_{45}\text{N}_4\text{O}_4$,

453.343 5), 分子式为 $C_{24}H_{44}N_4O_4$ 。 1H NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 3.18 (2H, t, $J = 6.8$ Hz, H-2), 2.19 (2H, t, $J = 7.3$ Hz, H-6), 1.63 (2H, p, $J = 7.4$ Hz, H-4), 1.52 (2H, p, $J = 7.0$ Hz, H-5), 1.35 (2H, m, H-3)。以上数据提示为一个氨基己酸 ($C_6H_{11}NO$), 结合 HR-ESI-MS 提示其分子式为 $C_{24}H_{44}N_4O_4$, 表明该化合物是由 4 分子氨基己酸首尾相连而成。以上数据与文献^[12]报道基本一致, 故确定化合物 **3** 为 1, 8, 15, 22-四氮杂环二十八烷-2, 9, 16, 23-四酮。

化合物 4 白色固体; HR-ESI-MS: m/z 566.426 7 $[M + H]^+$ (计算值 $C_{30}H_{56}N_5O_5$, 566.427 5), 分子式为 $C_{30}H_{55}N_5O_5$ 。 1H NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 3.18 (2H, t, $J = 6.8$ Hz, H-2), 2.19 (2H, t, $J = 7.0$ Hz, H-6), 1.64 (2H, p, $J = 7.2$ Hz, H-4), 1.51 (2H, p, $J = 7.0$ Hz, H-5), 1.34 (2H, m, H-3); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 40.1 (C-2), 30.1 (C-3), 27.4 (C-4), 26.7 (C-5), 37.0 (C-6), 176.0 (C-7)。以上数据提示为一个氨基己酸 ($C_6H_{11}NO$), 结合 HR-ESI-MS 提示其分子式为 $C_{30}H_{55}N_5O_5$, 表明该化合物是由 5 分子氨基己酸首尾相连而成。以上数据与文献^[12]报道基本一致, 故确定化合物 **4** 为 1, 8, 15, 22, 29-五氮杂环三十五烷-2, 9, 16, 23, 30-五酮。

化合物 5 白色粉末; HR-ESI-MS: m/z 391.099 7 $[M + Na]^+$ (计算值 $C_{17}H_{20}O_9Na$, 391.100 0), 分子式为 $C_{17}H_{20}O_9$ 。 1H NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.52 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7'), 7.04 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2'), 6.95 (1H, dd, $J = 8.2, 2.1$ Hz, H-6'), 6.78 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 6.21 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8'), 5.27 (1H, q, $J = 6.8$ Hz, H-5), 4.13 (1H, m, H-3), 3.74 (1H, m, H-4), 3.35 (3H, s, 7-OCH₃), 2.00~2.26 (4H, m, H-2/6); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 75.8 (C-1), 37.7 (C-2), 72.1 (C-3), 70.2 (C-5), 38.1 (C-6), 72.4 (C-4), 175.4 (C-7), 127.6 (C-1'), 116.5 (C-2'), 147.2 (C-3'), 146.9 (C-4'), 115.1 (C-5'), 123.0 (C-6'), 149.7 (C-7'), 115.0 (C-8'), 168.2 (C-9'), 53.0 (7-OCH₃)。以上数据与文献^[13]报道基本一致, 故确定化合物 **5** 为绿原酸甲酯^[13]。

化合物 6 淡黄色固体; HR-ESI-MS: m/z 377.084 1 $[M + Na]^+$ (计算值 $C_{16}H_{18}O_9Na$, 377.084 3), 分子式为 $C_{16}H_{18}O_9$ 。 1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.56 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7'), 7.05 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.95 (1H, dd, $J = 8.2, 2.0$ Hz, H-6'), 6.78 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 6.26 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8'), 5.33 (1H, td, $J = 9.0, 4.3$ Hz, H-5), 4.17 (1H, dt, $J = 6.0, 3.3$ Hz, H-3), 3.73 (1H, dd, $J = 8.6, 3.1$ Hz, H-4), 2.02~2.25 (4H, m, H-2, 6); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 76.1 (C-1),

38.2 (C-2), 71.3 (C-3), 73.4 (C-4), 71.9 (C-5), 38.7 (C-6), 177.1 (C-7), 127.7 (C-1'), 115.2 (C-2'), 146.7 (C-3'), 149.5 (C-4'), 116.4 (C-5'), 123.0 (C-6'), 147.1 (C-7'), 115.1 (C-8'), 168.6 (C-9')。以上数据与文献^[14]报道基本一致, 故确定化合物 **6** 为绿原酸。

化合物 7 淡黄色固体; HR-ESI-MS: m/z 539.115 8 $[M + Na]^+$ (计算值 $C_{25}H_{24}O_{12}Na$, 539.116 0), 分子式为 $C_{25}H_{24}O_{12}$ 。 1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.62 (1H, d, $J = 15.5$ Hz, H-7'), 7.58 (1H, d, $J = 14.8$ Hz, H-7''), 7.07 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2'), 7.06 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2''), 6.97 (2H, dd, $J = 8.2, 2.1$ Hz, H-6', 6''), 6.78 (2H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5', 5''), 6.36 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8''), 6.28 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8'), 5.46~5.39 (2H, m, H-3, 5), 3.96 (1H, dd, $J = 8.1, 3.3$ Hz, H-4), 2.12~2.33 (4H, m, H-2, 6); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 75.2 (C-1), 36.4 (C-2), 73.0 (C-3), 71.1 (C-4), 72.1 (C-5), 38.5 (C-6), 178.5 (C-7), 127.9 (C-1'), 127.8 (C-1''), 115.7 (C-2'), 115.1 (C-2''), 146.8 (C-3', 3''), 149.6 (C-4'), 149.5 (C-4''), 116.4 (C-5', 5''), 123.0 (C-6'), 123.0 (C-6''), 147.2 (C-7'), 148.0 (C-7''), 115.2 (C-8', 8''), 169.0 (C-9'), 168.5 (C-9'')。以上数据与文献^[15]报道基本一致, 故确定化合物 **7** 为 3, 5-二咖啡酰基奎宁酸。

化合物 8 淡黄色固体; HR-ESI-MS: m/z 539.115 7 $[M + Na]^+$ (计算值 $C_{25}H_{24}O_{12}Na$, 539.116 0), 分子式为 $C_{25}H_{24}O_{12}$ 。 1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.60 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7''), 7.51 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7'), 7.03 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2''), 7.00 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.92 (1H, dd, $J = 8.2, 1.9$ Hz, H-6''), 6.91 (1H, dd, $J = 8.2, 1.9$ Hz, H-6'), 6.74 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5''), 6.74 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 6.29 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8''), 6.19 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8'), 5.62 (1H, m, H-3), 5.12 (1H, dd, $J = 9.0, 2.9$ Hz, H-4), 4.37 (1H, m, H-5), 2.28~2.11 (4H, m, H-2, 6); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 76.0 (C-1), 39.3 (C-2), 69.0 (C-3), 75.7 (C-4), 69.3 (C-5), 38.3 (C-6), 177.0 (C-7), 127.6 (C-1'), 127.6 (C-1''), 115.1 (C-2'), 115.1 (C-2''), 146.7 (C-3', 3''), 149.6 (C-4', 4''), 116.4 (C-5', 5''), 123.2 (C-6', 6''), 147.7 (C-7'), 147.6 (C-7''), 114.6 (C-8'), 114.6 (C-8''), 168.5 (C-9'), 168.2 (C-9'')。以上数据与文献^[16]报道基本一致, 故确定化合物 **8** 为 3, 4-二咖啡酰基奎宁酸。

化合物 9 黄色固体; HR-ESI-MS: m/z 181.049 7 $[M + H]^+$ (计算值 $C_9H_9O_4$, 181.049 5), 分子式为 $C_9H_8O_4$ 。 1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.52 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7),

7.03 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-2), 6.93 (1H, dd, $J=8.2, 2.1$ Hz, H-6), 6.78 (1H, d, $J=8.2$ Hz, H-5), 6.01 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H-8); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 127.8 (C-1), 115.7 (C-2), 146.8 (C-3), 149.4 (C-4), 116.5 (C-5), 122.8 (C-6), 146.9 (C-7), 115.0 (C-8), 171.2 (C-9)。以上数据与文献^[17]报道基本一致, 故确定化合物 **9** 为咖啡酸^[17]。

化合物 10 淡黄色粉末; HR-ESI-MS: m/z 215.010 2 $[\text{M} + \text{Cl}]^-$ (计算值 $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4\text{Cl}$, 215.010 6), 分子式为 $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ 。 ^1H NMR (500 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 8.12 (1H, d, $J=15.8$ Hz, H-7), 7.66 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-4), 7.24 (2H, m, H-2, 6), 6.83 (1H, d, $J=15.8$ Hz, H-8); ^{13}C NMR (125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 127.6 (C-1), 117.1 (C-2), 148.2 (C-3, 5), 122.1 (C-4), 117.3 (C-6), 145.5 (C-7), 116.1 (C-8), 170.2 (C-9)。以上数据与文献^[18]报道基本一致, 故确定化合物 **10** 为 3, 5-二羟基桂皮酸。

化合物 11 白色固体; HR-ESI-MS 谱显示: m/z 179.070 1 $[\text{M} + \text{H}]^+$ (计算值 $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3$, 179.070 3), 分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$ 。 ^1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.61 (1H, d, $J=16.0$ Hz, H-7), 7.45 (2H, d, $J=8.7$ Hz, H-2, 6), 6.80 (2H, d, $J=8.7$ Hz, H-3, 5), 6.32 (1H, d, $J=16.0$ Hz, H-8), 3.75 (3H, s, 4-OCH₃); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 127.1 (C-1), 131.2 (C-2, 6), 161.3 (C-4), 116.8 (C-3, 5), 146.5 (C-7), 114.8 (C-8), 169.7 (C-9), 52.0 (4-OCH₃)。以上数据与文献^[19]报道基本一致, 故确定化合物 **11** 为 4-甲氧基肉桂酸。

化合物 12 白色固体; HR-ESI-MS: m/z 377.120 2 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ (计算值 $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_8\text{Na}$, 377.120 7), 分子式为 $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_8$ 。 ^1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.64 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H-7), 7.46 (2H, d, $J=8.6$ Hz, H-3, 5), 6.81 (2H, d, $J=8.6$ Hz, H-2, 6), 6.36 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H-8), 4.48 (1H, dd, $J=3.9$ Hz, H-6'a), 4.33 (1H, dd, $J=3.9$ Hz, H-6'b), 4.30 (1H, d, $J=7.9$ Hz, H-1'), 3.91, 3.62 (各 1H, dq, $J=9.7, 7.1$ Hz, 1'-OCH₂CH₃), 3.17~3.55 (4H, m, H-2'~5'), 1.23 (3H, t, $J=7.1$ Hz, 1'-OCH₂CH₃); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 127.1 (C-1), 131.2 (C-2, 6), 161.3 (C-4), 116.8 (C-3, 5), 114.9 (C-7), 146.8 (C-8), 169.1 (C-9), 104.2 (C-1'), 75.4 (C-2'), 77.9 (C-3'), 71.7 (C-4'), 75.0 (C-5'), 66.4 (C-6'), 64.6 (1'-OCH₂CH₃), 15.5 (1'-OCH₂CH₃)。以上数据与文献^[20]报道基本一致, 故确定化合物 **12** 为 6-氧-(*E*)-对羟基桂皮酰基-1- β -乙基-葡萄糖甙。

化合物 13 黄色固体; HR-ESI-MS: m/z 315.085 8 $[\text{M} + \text{H}]^+$ (计算值 $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_6$, 315.086

3), 分子式为 $C_{17}H_{14}O_6$ 。 1H NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.41 (1H, s, H-7'), 7.04 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-2'), 6.97 (1H, dd, $J=8.2, 2.1$ Hz, H-6'), 6.84 (1H, d, $J=8.2$ Hz, H-5'), 6.78 (1H, d, $J=1.9$ Hz, H-2''), 6.77 (1H, d, $J=8.2$ Hz, H-5''), 6.71 (1H, dd, $J=8.2, 1.9$ Hz, H-6''), 5.51 (1H, dd, $J=8.3, 5.8$ Hz, H-5), 3.63 (1H, ddd, $J=17.0, 8.5, 2.7$ Hz, H-4a), 3.09 (1H, ddd, $J=17.0, 5.9, 3.0$ Hz, H-4b); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 175.1 (C-2), 122.1 (C-3), 37.3 (C-4), 80.5 (C-5), 128.0 (C-1'), 117.8 (C-2'), 146.8 (C-3'), 146.7 (C-4'), 116.7 (C-5'), 124.9 (C-6'), 138.2 (C-7'), 133.4 (C-1''), 113.8 (C-2''), 146.90 (C-3''), 149.2 (C-4''), 116.4 (C-5''), 118.7 (C-6'')。以上数据与文献^[21]报道基本一致, 故确定化合物 **13** 为 *E*-3-(3, 4-二羟基苯亚甲基)-5-(3, 4-二羟基苯基)二氢呋喃-2-酮。

化合物 14 白色粉末; HR-ESI-MS: m/z 603.204 2 $[M + Na]^+$ (计算值 $C_{28}H_{36}O_{13}Na$, 603.204 8), 分子式为 $C_{28}H_{36}O_{13}$ 。 1H NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 6.72 (2H, s, H-2, 6), 6.66 (2H, s, H-2', 6'), 4.77 (1H, d, $J=3.9$ Hz, H-7), 4.72 (1H, d, $J=4.3$ Hz, H-7'), 4.28 (2H, m, H-9 β , 9' β), 3.91 (2H, dd, $J=9.1, 3.0$ Hz, H-9 α , 9' α), 3.86 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.84 (6H, s, 3', 5'-OCH₃), 3.13 (2H, m, H-8, 8'), 4.86 (1H, d, $J=7.4$ Hz, H-1''), 3.77~3.19 (6H, m) 为一分子 β 型吡喃葡萄糖上的质子信号; ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 139.5 (C-1), 133.0 (C-1'), 105.3 (C-2, 6), 104.8 (C-2', 6'), 135.5 (C-4), 136.2 (C-4'), 154.4 (C-3, 5), 149.3 (C-3', 5'), 87.6 (C-7), 87.2 (C-7'), 55.7 (C-8), 55.5 (C-8'), 72.9 (C-9), 72.9 (C-9'), 104.5 (C-1''), 75.7 (C-2''), 77.8 (C-3''), 71.3 (C-4''), 78.3 (C-5''), 62.5 (C-6''), 56.8 (3, 5-OCH₃), 57.1 (3', 5'-OCH₃)。以上数据与文献^[22]报道基本一致, 故确定化合物 **14** 为丁香脂素-4-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 15 白色固体; HR-ESI-MS: m/z 543.183 0 $[M + Na]^+$ (计算值 $C_{26}H_{32}O_{11}Na$, 543.183 7), 分子式为 $C_{26}H_{32}O_{11}$ 。 1H NMR (500 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 8.97 (1H, s, 4'-OH), 7.02 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H-6), 6.93 (1H, s, H-2), 6.87 (1H, s, H-2'), 6.83 (1H, d, $J=8.3$ Hz, H-5), 6.73 (1H, d, $J=8.3$ Hz, H-5'), 6.71 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-6'), 4.65 (1H, d, $J=3.9$ Hz, H-7), 4.59 (1H, d, $J=4.0$ Hz, H-7'), 3.73 (1H, m, H-9, 9'), 3.75 (3H, s, 3-OCH₃), 3.74 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.02 (2H, m, H-8, 8'), 4.85 (1H, d, $J=7.3$ Hz, H-1'') 和 3.72~3.13 (6H, m) 为一分子 β 型吡喃葡萄糖上的质子信号; ^{13}C NMR (125 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 135.2 (C-1), 132.2 (C-1'), 110.4 (C-2, 2'),

148.9 (C-3), 147.5 (C-3'), 146.0 (C-4), 145.9 (C-4'), 118.64 (C-5'), 118.1 (C-5), 115.1 (C-6, 6'), 85.2 (C-7), 84.9 (C-7'), 53.7 (C-8), 53.5 (C-8'), 71.0 (C-9), 70.9 (C-9'), 100.2 (C-1''), 73.2 (C-2''), 76.8 (C-3''), 69.7 (C-4''), 77.0 (C-5''), 60.7 (C-6''), 55.5, 53.7 (3, 3'-OCH₃)。以上数据与文献^[23]报道基本一致, 故确定化合物 **15** 为松脂素-4-*O*- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **1~15** 的结构见图 1。

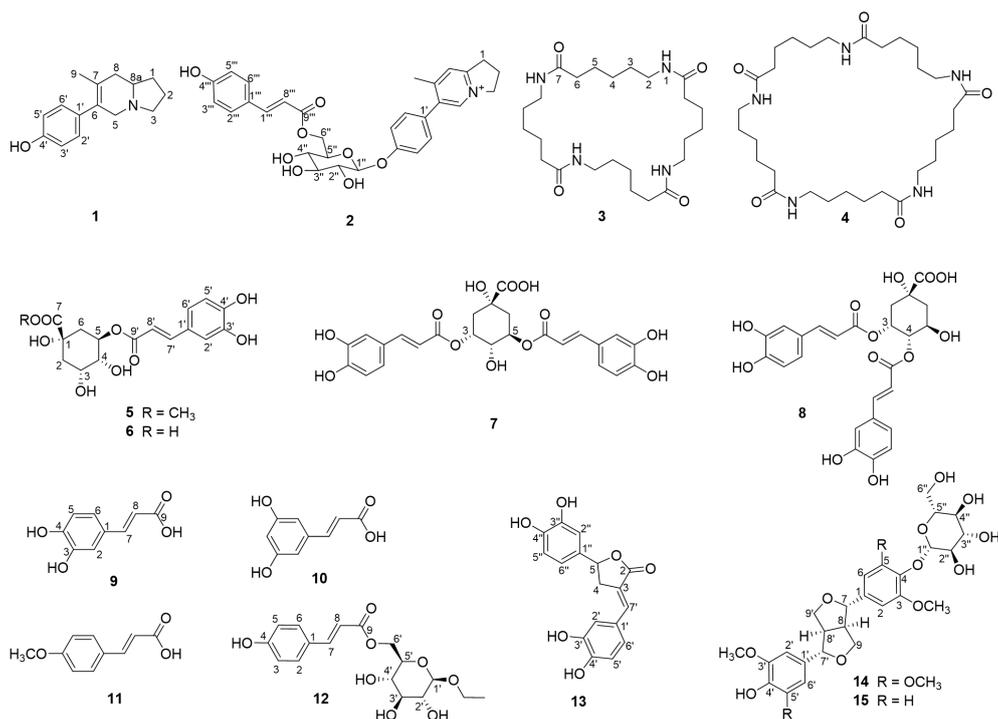


图 1 化合物 **1~15** 的化学结构

Fig.1 Chemical structures of compounds **1-15**

2.2 抗炎活性评价

2.2.1 RAW 264.7 细胞活力

采用 MTT 法检测细胞活力, 结果见表 1。石油醚、正丁醇和水部位在所测浓度下, 总提物和乙酸乙酯部位在不高于 12.5 $\mu\text{g/mL}$ 浓度下, 无明显细胞毒性 (细胞活力 $\geq 90\%$); 化合物 **2**、**5~11** 在所测浓度下, 部分化合物在不高于 50 $\mu\text{mol/L}$ (**3**、**4**、**12**) 或 25 $\mu\text{mol/L}$ (**13**、**15**) 浓度下, 无细胞毒性。

表 1 对 RAW 264.7 细胞活力的影响 ($\bar{x} \pm s, n = 3$)

Table 1 Effects of different administration groups on the viability of RAW 264.7 cells ($\bar{x} \pm s, n = 3$)

组别	不同给药浓度下的细胞活力 ^a
----	---------------------------

Group	Cell viability at different concentration ^a (%)					
	200	100	50	25	12.5	6.25
总提物	8.3 ± 1.4	43.3 ± 6.8	68.9 ± 5.5	86.4 ± 4.7	100.2 ± 5.1	-
Total extract						
石油醚部位	109.0 ± 6.1	107.8 ± 2.9	99.9 ± 1.2	98.7 ± 5.9	97.8 ± 6.9	-
Petroleum ether extract						
乙酸乙酯部位	8.6 ± 1.3	9.8 ± 2.3	12.3 ± 0.7	87.9 ± 0.9	118.1 ± 4.5	-
Ethyl acetate extract						
正丁醇部位	5.1 ± 0.4	113.8 ± 1.1	117.0 ± 1.0	119.7 ± 1.4	127.6 ± 0.4	-
<i>n</i> -Butanol extract						
水部位	102.3 ± 1.2	102.9 ± 1.6	103.4 ± 1.6	109.1 ± 1.5	108.9 ± 0.2	-
Water extract						
2	-	112.1 ± 2.0	111.0 ± 1.3	108.0 ± 1.2	106.9 ± 0.9	106.1 ± 2.8
3	-	84.3 ± 2.6	83.4 ± 1.4	94.1 ± 0.2	103.1 ± 0.3	102.8 ± 1.9
4	-	78.7 ± 0.8	83.3 ± 0.7	90.1 ± 0.72	92.0 ± 1.19	93.4 ± 0.8
5	-	90.8 ± 2.9	91.6 ± 0.7	95.1 ± 1.7	97.2 ± 1.5	102.2 ± 1.7
6	-	101.6 ± 1.0	105.8 ± 1.2	117.6 ± 2.6	120.0 ± 1.2	130.0 ± 1.0
7	-	101.6 ± 3.7	105.8 ± 1.1	109.2 ± 2.3	119.04 ± 5.1	111.3 ± 4.6
8	-	132.7 ± 6.7	129.5 ± 1.3	122.1 ± 1.7	118.0 ± 5.5	108.0 ± 1.9
9	-	107.9 ± 1.81	106.4 ± 0.5	99.1 ± 1.3	98.6 ± 1.1	98.6 ± 1.7
10	-	92.3 ± 2.6	93.5 ± 1.4	96.0 ± 1.6	100.2 ± 1.8	106.6 ± 1.4
11	-	104.3 ± 4.2	108.0 ± 1.3	108.5 ± 1.4	114.7 ± 3.6	108.8 ± 1.2
12	-	83.6 ± 1.1	93.9 ± 1.5	94.3 ± 1.0	97.6 ± 1.8	103.9 ± 0.2
13	-	77.2 ± 2.8	83.0 ± 1.7	99.9 ± 2.4	110.1 ± 2.9	102.6 ± 1.9
14	-	62.3 ± 0.2	63.0 ± 0.1	65.9 ± 0.1	76.4 ± 0.2	100.0 ± 0.1
15	-	88.7 ± 0.9	89.4 ± 0.6	92.99 ± 1.18	110.7 ± 1.3	112.9 ± 0.7

注：^a各部位浓度单位为μg/mL；单体化合物浓度单位为μmol/L，下同。

Note: ^aThe concentration units of extracts are μg/mL; the concentration units of compounds are μmol/L, and the same below.

2.2.2 抑制 NO 释放活性

采用 LPS 刺激的 RAW 264.7 细胞炎症模型评价各萃取部位及单体化合物的抗炎活性，结果显示（见表 2）。天茄子各部位均有一定的抑制 NO 释放作用，尤其是乙酸乙酯萃取部位在 12.5 μg/mL 浓度下抑制率可达（55.40 ± 0.50）%；所测化合物均显示有一定的抑制 NO 释放作用，其中咖啡酰奎宁酸类成分（5~8）和苯丙酸类成分（9~12）显示有较好的活性，在 50 μmol/mL 浓度下抑制率范围为 29.07%~40.30%。

表 2 对 LPS 刺激 RAW 264.7 细胞 NO 水平的影响（ $\bar{x} \pm s, n = 3$ ）

Table 2 Effects of different administration groups on LPS-induced NO release in RAW 264.7 cells（ $\bar{x} \pm s, n = 3$ ）

组别 Group	不同给药浓度下的 NO 抑制率 ^a					
	Inhibition rate of NO production at different concentration ^a (%)					
	200	100	50	25	12.5	6.25
总提物 Total extract	-	-	-	-	41.65 ± 0.85	38.10 ± 0.84
石油醚部位 Petroleum ether extract	43.53 ± 0.37	39.09 ± 0.92	37.13 ± 0.10	36.28 ± 1.72	34.66 ± 0.33	-
乙酸乙酯部位 Ethyl acetate extract	-	-	-	-	55.40 ± 0.50	49.50 ± 0.43
正丁醇部位 <i>n</i> -Butanol extract	-	-	44.86 ± 0.37	38.87 ± 0.60	35.20 ± 0.61	22.72 ± 0.18
水部位 Water extract	43.00 ± 0.17	38.47 ± 0.42	35.20 ± 0.76	33.22 ± 0.76	26.25 ± 0.39	-
2	-	36.06 ± 0.55	32.45 ± 0.96	29.03 ± 0.36	23.04 ± 0.90	21.05 ± 0.88
3	-	-	-	32.91 ± 0.62	28.56 ± 0.75	21.59 ± 0.14
4	-	-	-	33.28 ± 0.62	27.83 ± 2.06	17.98 ± 0.53
5	-	39.12 ± 0.85	37.58 ± 0.47	33.41 ± 0.12	30.03 ± 0.70	20.41 ± 0.15
6	-	40.12 ± 0.53	37.47 ± 0.47	33.96 ± 0.61	29.88 ± 0.11	23.71 ± 0.61
7	-	44.28 ± 0.35	39.26 ± 0.67	35.29 ± 0.21	31.57 ± 0.38	28.91 ± 0.04
8	-	45.99 ± 0.35	38.63 ± 1.22	36.06 ± 0.24	34.50 ± 0.22	30.52 ± 0.46
9	-	40.93 ± 0.59	35.95 ± 0.38	31.11 ± 0.58	29.94 ± 0.65	26.11 ± 0.92
10	-	31.61 ± 0.69	29.84 ± 1.80	27.72 ± 1.72	24.10 ± 0.86	18.14 ± 1.01
11	-	47.42 ± 0.60	40.30 ± 0.48	37.23 ± 0.99	35.68 ± 0.48	29.48 ± 0.36
12	-	-	29.07 ± 0.46	28.74 ± 1.02	24.35 ± 0.59	22.76 ± 0.07
13	-	-	-	28.65 ± 0.24	25.52 ± 0.44	21.38 ± 0.41
14	-	-	-	-	-	19.40 ± 0.44
15	-	-	-	27.66 ± 0.80	21.98 ± 0.81	18.49 ± 0.46
地塞米松 Dexamethasone	-	-	-	-	-	63.96 ± 0.76

3 结论

本文从天茄子乙酸乙酯活性部位中共分离鉴定了 15 个化合物，其结构类型涉及中氮茛类生物碱、咖啡酰奎宁酸类、苯丙酸类和木脂素类等。除化合物 **1**、**2** 和 **9** 外所有化合物均为首次从该植物中分离得到，且其中 8 个化合物 (**3~5**、**10~13** 和 **15**) 为首次从旋花科中分离得到。天茄子乙酸乙酯萃取部位具有较好抑制 NO 释放活性，在 12.5 μg/mL 浓度下抑制率可达 (55.40 ± 0.50) %；咖啡酰奎宁酸类成分和苯丙酸类成分显示较好的 NO 抑制作用，可能是瑶族打药天茄子发挥抗炎作用的重要药效物质。本文丰富了天茄子的化学信息，以民族用药为方向指导，深入研究天茄子的抗炎活性，为阐明天茄子的药效物质奠定了研究基础，有利于我国特色民族药的综合开发利用。

参考文献

- 1 Zhu XY,Zhao HY,Huang GQ,et al.Analysis of chemical constituents of essential oils from *Calonyction muricatum* by SFE-CO₂[J].Chin J Exp Tradit Med Form(中国实验方剂学杂志),2012,18:139-141.
- 2 Lin J,Liang J,Huang TX.Chemical constituents analysis of *Calonyction muricatum*(Linn) G.Don. based on UPLC-Q-Orbitrap HRMS technology[J].Chin Med J Res Prac(现代中药研究与实践),2021,35:49-54.
- 3 Chen C,Zhou FJ,Shan Q,et al.Quantitative analysis on contents of four alkaloid components in *Calonyction muricatum* by QAMS[J].Drug Eval Res(药物评价研究),2017,40:938-941.
- 4 Ono M,Taketomi S,Kakiki Y,et al.A new resin glycoside,muricatin IX,from the seeds of *Ipomoea muricata*[J].Chem Pharm Bull,2016,64:1408-1410.
- 5 Ono M,Taketomi S,Kakiki Y,et al.A new glycosidic acid,muricatic acid D,and resin glycosides,muricatin X and XI,from the crude resin glycoside fraction of the seeds of *Ipomoea muricata*[J].Chem Pharm Bull,2021,69:291-297.
- 6 Wang YM,Li XY,Wang YW,et al.Studies on alkaloids from seed of *Calonyction muricatum*[J].Chin Tradit Herb Drugs(中草药),2002,33:111-113.
- 7 Bai YS.Chemical constituents and their anti-inflammatory activity from *Calonyction muricatum* leaves[D].Zhengzhou:Henan University of Chinese Medicine(河南中医药大学),2022.
- 8 Bai YS,Chi J,Zhang LX,et al.Chemical constituents from the EtOAc extract of *Calonyction muricatum* leaves and their anti-inflammatory activity[J].Nat Prod Res Dev(天然产物研究与开发),2021,33:2011-2018.
- 9 Ikhiri K ,Dan Koulodo DD ,Garba M ,et al.Nouveaux alcalodes indoliziniques isolés de *Ipomea alba*[J].J Nat Prod,1987,50:152-156.
- 10 Deng JL.Analysis of the index component of *Calonyction muricatum*(Linn) G.Don.and extracting process optimization for cancer pain relieving granules[D].Tianjin:Tianjin University(天津大学),2017.
- 11 Lu RM,Wang X,Meng QY,et al.A new alkaloid from *Argyrea acuta*[J].Chin Tradit Herb Drugs(中草药),2018,49:3572-3575.
- 12 Abe Y,Mutsuga M,Ohno H,et al.Isolation and quantification of polyamide cyclic oligomers in kitchen utensils and their migration into various food simulants[J].PLoS One,2016,11:e0159547.
- 13 Zhu XD,Dong XJ,Wang YF,et al.Phenolic compounds from *Viburnum cylindricum*[J].Helv Chim Acta,2005,88:339-342.
- 14 Pauli GF,Kuczkowiak U,Nahrstedt A.Solvent effects in the structure dereplication of caffeoyl quinic acids[J].Magn Reson Chem,1999,37:827-836.

- 15 Chen J, Mangelinckx S, Ma L, et al. Caffeoylquinic acid derivatives isolated from the aerial parts of *Gynura divaricata* and their yeast α -glucosidase and PTP1B inhibitory activity[J]. *Fitoterapia*, 2014, 99:1-6.
- 16 Tatefuji T, Izumi N, Ohta T, et al. Isolation and identification of compounds from *Brazilian propolis* which enhance macrophage spreading and mobility[J]. *Biol Pharm Bull*, 1996, 19:966-970.
- 17 Li MC, Tang AS, Duan HQ, et al. Chemical constituents from *Onychium japonicum*[J]. *Chin Tradit Herb Drugs*(中草药), 2010, 41:685-688.
- 18 Zhang P, Gao ZP, Gao YJ, et al. Chemical constituents of *Salvia grandifolia*[J]. *J Chin Med Mater*(中药材), 2016, 39:78-81.
- 19 Shen L, Jiang SP, Zhu HJ. Chemical constituents in herb of *Incarvillea younghusbandii* Sprague[J]. *Nat Prod Res Dev*(天然产物研究与开发), 2012, 24:1210-1213.
- 20 Wang Y, Pan JX, Gao JJ, et al. Phenylpropanoids from *Aristolochia manshuriensis* Kom[J]. *J Lanzhou Univ: Nat Sci*(兰州大学学报: 自科版), 2000, 36:75-81.
- 21 Bader A, De Tommasi N, Cotugno R, et al. Phenolic compounds from the roots of Jordanian Viper's Grass, *Scorzonera judaica*[J]. *J Nat Prod*, 2011, 74:1421-1426.
- 22 Wu JJ, Wang H, Ye WC, et al. Chemical constituents from *Asparagus filicinus*[J]. *J Chin Pharma Univ*(中国药科大学学报), 2006:487-490.
- 23 Liu DL, Xu SX, Wang WF. A novel lignan glucoside from *Forsythia suspensa* Vahl[J]. *J Chin Pharm Sci*(中国药学: 英文版), 1998, 7:49-51.

收稿日期: 2024-02-28 接受日期:

基金项目: 2023 年度河南省高校科技创新团队 (23IRTSTHN028); 河南省科技研发计划联合基金重点项目 (222301420023); 河南省省级重大科技专项 (221100310400)

*通信作者 E-mail: liping_dai@hactcm.edu.cn, zhmw123@163.com