



的作用。因为绿原酸中桂皮酰基的最大吸收波长在 320-330 nm 之间,能够吸收部分紫外光<sup>[7,12]</sup>。甜叶菊中顺式-绿原酸和反式-绿原酸的比例与当地的气候和收获时的条件有关<sup>[13]</sup>。咖啡叶中的顺式、反式绿原酸含量明显高于咖啡豆的含量,这与接触光的时间有关。莠苣<sup>[14]</sup>、玉竹<sup>[15]</sup>、金光菊<sup>[16]</sup>、冬青<sup>[9]</sup>等植物中的顺式、反式绿原酸的含量得到测定。大量的研究表明苯丙烯酸衍生物以反式异构体为主(>99%),因为反式异构体比顺式异构体稳定<sup>[17,18]</sup>。微生物次生代谢产物中亦有苯丙烯酸衍生物<sup>[2]</sup>。

在天然产物的研究中,反式苯丙烯酸衍生物的光学异构化现象为二者的分离带来较大的麻烦。相对含量较少的顺式苯丙烯酸衍生物常被当做杂质被忽略。Mitaine-Offier, A. -C. 等<sup>[6]</sup>提出 HPLC 中的紫外灯使远志皂苷酯发生光学异构化现象,这个现象使其与它的 (*Z*)-异构体未能分来。杨仕林等<sup>[19]</sup>也提出 semi-HPLC 中的紫外灯使 (*E*)-securioside E 发生光学异构化,从而未能把异构体 (*Z*)-securioside E 和 (*E*)-securioside E 成功分开。苯丙烯酸衍生物分布广泛,拥有丰富的类型,具有明显的生物活性。本章旨在归纳从自然界分离得到的苯丙烯酸衍生物,总结顺式和反式苯丙烯酸衍生物之间转化的方法,讨论下一步的研究方向和应该注意的研究问题。

## 1 苯丙烯酸衍生物的类型及其生物活性研究

### 1.1 自由型苯丙烯酸衍生物

自由型苯丙烯酸衍生物拥有自由的羧基,是一类比较简单的苯丙烯酸衍生物,如肉桂酸(*trans*-cinnamic acid)、对羟基-肉桂酸(*p*-coumaric acid)、咖啡酸(caffeic acid)等。顺式对羟基肉桂酸(*cis*-*p*-coumaric acid)和反式-对羟基肉桂酸(*trans*-*p*-coumaric acid)是植物次生代谢中一个常见的化学成分,具有抗氧化作用,没有细胞毒活性<sup>[1,10,20]</sup>。化合物反式-邻羟基肉桂酸、反式间羟基肉桂酸、反式-对羟基肉桂酸、反式咖啡酸具有抗氧化作用和抗菌活性<sup>[21]</sup>。反式-阿魏酸(*trans*-ferulic acid)是从胡颓子科植物宜梧叶(*Elaeagnus oldhamii*)中分离得到一个化学成分,其对 A549 (human lung adenocarcinoma) 细胞株显示出一定的细胞毒性(CC<sub>50</sub>为 78.09 ± 5.78 μM)<sup>[10]</sup>。经小鼠实验证明,对羟基-苯丙烯酸及其衍生物具有不同程度的抗生育活性<sup>[22,23]</sup>。

### 1.2 苯丙烯酸香豆素酯类衍生物

苯丙烯酸香豆素酯类衍生物是自由型苯丙烯酸与香豆素类化合物形成的一种酯。Toshihiro Murata 等<sup>[24]</sup>从蔷薇科植物小叶金老梅(*Dasiphora Parvifolia*)中分离到 5-hydroxy-7-*O*-(6-*O*-*p*-*cis*-coumaroyl-β-D-glucopyranosyl)-chromone 和 5-hydroxy-7-*O*-(6-*O*-*p*-*trans*-coumaroyl-β-D-glucopyranosyl)-chromone, 这 2 个苯丙烯酸香豆素酯类衍生物具有清除自由基的活性。

### 1.3 苯丙烯酸黄酮酯类衍生物

苯丙烯酸黄酮酯类衍生物是自由型苯丙烯酸与黄酮类化合物形成的一种酯。我们研究团队从蔷薇科植物棠梨枝叶(*Pyrus pashia*)中分离得 pashinin A, 这个苯丙烯酸黄酮酯类衍生物未显示细胞毒活性,但具有极弱的抗 HIV-1 活性<sup>[25]</sup>。Chi-Ren Liao 等<sup>[10]</sup>从胡颓子科植物宜梧叶(*Elaeagnus oldhamii*)中分离得到 *cis*-tiliroside 和 *trans*-tiliroside, 顺式异构体对 A549 (human lung adenocarcinoma) 细胞株显示出较好的细胞毒性(CC<sub>50</sub>为 18.82 ± 3.64 μM), 反式异构体表现出微弱的细胞毒性(CC<sub>50</sub>为 144.74 ± 5.37 μM)。Hossam M. Abdallah 等<sup>[11]</sup>从大戟科植物染料沙戟(*Chrozophora tinctoria*)分离到 apigenin-7-*O*-(6''-*Z*-*p*-coumaroyl)-β-D-glucopyranoside、apigenin-7-*O*-(6''-*E*-*p*-coumaroyl)-β-D-glucopyranoside 和 acacetin-7-*O*-β-D-[*α*-L-rhamnosyl(1→6)]3''-*E*-*p*-coumaroyl glucopyranoside, 其中 acacetin-7-*O*-β-D-[*α*-L-rhamnosyl(1→6)]3''-*E*-*p*-coumaroyl glucopyranoside 显示出抗炎活性。Mohamed, G. A. 等<sup>[26]</sup>从爵床科植物 *Blepharis ciliaris* 分离到 blepharisides A 和 quercetin 3-*O*-rutinoside, 化合物 blepharisides A 显示出清除自由基的作用和抗炎的活性。Sarah Bendaikha 等<sup>[27]</sup>从胡颓子科植物沙枣花(*Elaeagnus angustifolia*)中分离到 elaeagnoside A-C 和 elaeagnoside F, 其中化合物 elaeagnoside B 表现出清除自由基的作用, 化合物 elaeagnoside F 表现出络氨酸酶的抑制活性。

### 1.4 苯丙烯酸三萜酯类衍生物

苯丙烯酸三萜酯类是自由型苯丙烯酸与三萜类化合物形成的一种酯。齐墩果酸(oleanolic acid)、乌苏酸(ursolic acid)是植物中一种常见的次生代谢产物<sup>[10,28,29]</sup>,具有一定的细胞毒活性,与对羟基肉桂酸形成的 3-*O*-(*Z*)-coumaroyl oleanolic acid、3-*O*-(*Z*)-coumaroyl ursolic acid 具有较强的细胞毒活性,

形成的反式异构体 3-*O*-(*E*)-coumaroyl oleanolic acid, 3-*O*-(*E*)-coumaroyl ursolic acid 具有较弱的细胞毒活性<sup>[10]</sup>。齐墩果酸(oleanolic acid)、乌苏酸(ursolic acid)与反式咖啡酸(*trans*-caffeic acid)形成的苯丙烯酸三萜酯 *trans*-3-*O*-caffeoyl oleanolic acid、*trans*-3-*O*-caffeoyl ursolic acid 对 A549 (human lung adenocarcinoma) 细胞株显示出较好的细胞毒性<sup>[10]</sup>。Zhi-Hong, Jiang 等<sup>[30]</sup>从胡桃科植物马尾树(*Rhoiptelea chiliantha*)中分离到 myriceric acid B。Xiang-Jiu, He 等<sup>[31]</sup>从蔷薇科植物 Apple Peels 中分离到具有细胞毒活性的化合物 3 $\beta$ -*cis*-cinnamoyloxy-2 $\alpha$ -hydroxyolean-12-en-28-oic acid、3 $\beta$ -*trans*-cinnamoyloxy-2 $\alpha$ -hydroxyolean-12-en-28-oic acid 和 3 $\beta$ -*trans*-cinnamoyloxy-2 $\alpha$ -hydroxyurs-12-en-28-oic acid。Jui-Ying, Cho 等<sup>[32]</sup>从野牡丹科植物厚距花(*Pachycentria formosana*)分离得到 3-*O*-(*E*)-feruloyl-ursolic acid 和 lawsonic acid, 这 2 个苯丙烯酸三萜酯类衍生物具有抗炎作用。Ki Hyun Kim 等<sup>[33]</sup>从小檗科植物朝鲜小檗(*Berberis koreana*) 23-*cis*-*p*-coumaroyloxy-2 $\alpha$ , 3 $\alpha$ -dihydroxyolean-12-en-28-oic acid、23-*trans*-*p*-coumaroyloxy-2 $\alpha$ , 3 $\alpha$ -dihydroxyolean-12-en-28-oic acid、betulinic acid 3 $\beta$ -*cis*-caffeate 和 betulinic acid 3 $\beta$ -*trans*-caffeate, 这 2 组苯丙烯酸三萜酯类衍生物对 A549 (non-small cell lung carcinoma)、SK-OV-3 (ovary malignant ascites)、SK-MEL-2 (skin melanoma) 和 HCT-15 (colon adenocarcinoma) 细胞株显示出细胞毒活性。何红平等<sup>[34]</sup>从大戟科植物木薯(*Manihot esculenta*)中分离到 maesculentins A 和 maesculentins B, 这对苯丙烯酸三萜酯化合物对 HGC-27 细胞株显示出细胞毒活性, 对 *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* 菌株无明显的抑制作用。化合物 3-*O*-(*Z*)-*p*-coumaroyl tormentic acid, 3-*O*-(*E*)-*p*-coumaroyl tormentic acid, 3 $\beta$ -*O*-(*Z*)-*p*-coumaroyl-2 $\alpha$ -hydroxy-urs-12-en-28-oic acid 和 3 $\beta$ -*O*-*E*-*p*-coumaroyl-2 $\alpha$ -hydroxy-urs-12-en-28-oic acid 从蔷薇科植物棠梨枝叶(*P. pashia*)中分离出来, 其中反式化合物反式苯丙烯酸三萜酯类衍生物 3-*O*-(*E*)-*p*-coumaroyl-2 $\alpha$ -hydroxy-urs-12-en-28-oic acid 和 3-*O*-(*E*)-*p*-coumaroyl-tormentic acid 具有明显的细胞毒活性, 而顺式异构体 3-*O*-(*Z*)-*p*-coumaroyl-2 $\alpha$ -hydroxy-urs-12-en-28-oic acid 和 3-*O*-(*Z*)-*p*-coumaroyl-tormentic acid 不具有细胞毒活性<sup>[1]</sup>。张伟东等<sup>[35]</sup>从蔷薇科植物青刺尖(*Prinsepia utili*)中分

离到 2 $\alpha$ -*O*-*cis*-*p*-coumaroyl-3 $\beta$ , 19 $\alpha$ -dihydroxy-urs-12-en-28-oic acid 和 2 $\alpha$ -*O*-*trans*-*p*-coumaroyl-3 $\beta$ , 19 $\alpha$ -dihydroxy-urs-12-en-28-oic acid, 这 2 个苯丙烯酸三萜酯对 A549, HCT116, MDA-MB-231 和 CCRF-CEM 细胞株表现出较好的细胞毒活性。杨仕林等<sup>[19]</sup>从远志科植物蝉翼藤(*Securidaca inappendiculata*)分离到 securioside C-E 和 polygalasaponin XLIV, 其中化合物 securioside C 和 securioside D 对 LLC (Lewis lung carcinoma) 和 MCF-7 (human breast cancer) 显示出一定的细胞毒作用。Anne-Claire Mitaine-Offera 等<sup>[6]</sup>从远志科植物 *Polygala arenaria* 分离到 4 对顺反异构体。Mohamed Haddada 等<sup>[36]</sup>从远志科植物 *Polygala myrtifolia* 中分离到 5 对顺反异构体: Myrtifoliosides A-E。Yuhong Liu 等<sup>[37]</sup>从唇形科药用植物益母草(*Leonurus heterophyllus*)果实中分离到螺环降三萜 leonurusoleanolide A-D, 这 2 组新奇的苯丙烯酸三萜酯类能够促进神经因子的增长。

### 1.5 苯丙烯酸甾体类衍生物

苯丙烯酸甾体类衍生物是自由型苯丙烯酸与甾体类化合物形成的一种酯。Li-Li Rao 等<sup>[38]</sup>从夹竹桃科植物牛皮消(*Cynanchum saccatum*)分离到 saccatols A - C、gagaminine 3-*O*- $\alpha$ -L-cymaropyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)- $\beta$ -D-oleandropyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)- $\beta$ -D-digitoxopyran-oxide 和 20-*O*-acetyl-12-*O*-cinnamoyl-3-*O*-( $\beta$ -D-oleandropyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)- $\beta$ -D-oleandropyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)- $\beta$ -D-cymaropyranosyl)-8, 14-secosarcostin-8, 14-dione。

### 1.6 苯丙烯酸酚酸酯类衍生物

苯丙烯酸酚酸酯类衍生物是自由型苯丙烯酸与酚酸及其苷形成的一种酯。Ping Zhao 等<sup>[39]</sup>从越桔科植物樟叶越桔(*Vaccinium dunalianum*)分离到 dunalianoside A-I。Amany S. Ahmed 等<sup>[40]</sup>从山龙眼科植物银桦(*Grevillea robusta*)分离得到 robustaside A-C。Liangliang Gao 等<sup>[41]</sup>从蓼科药用植物唐古特叶大黄(*Rheum tanguticum*)中分离到 4-(4'-hydroxyphenyl)-2-butanone 4'-*O*- $\beta$ -D-(6''-*O*-cinnamoyl)-glucopyranoside 和 4-(4'-hydroxyphenyl)-2-butanone-4'-*O*- $\beta$ -D-(2''-*O*-galloyl-6''-*O*-cinnamoyl)-glucopyranoside。我们研究团队从棠梨枝叶(*P. pashia*)中分离到 4-hydroxy-*cis*-cinnamomic acid 4- $\beta$ -D-glucopyranosyloxybenzyl ester、4-hydroxy-*trans*-cinnamomic acid 4- $\beta$ -D-glucopyranosyloxybenzyl ester、天麻苷-7-*O*-顺式咖啡酸酯(gastrodin-7-*O*-*cis*-caffeoyl ester)和天麻苷-7-*O*-

反式咖啡酸酯(gastrodin-7-*O*-*trans*-caffeoyl ester), 化合物 4-hydroxy-*cis*-cinnamomic acid 4- $\beta$ -D-glucopyranosyloxybenzyl ester 和 4-hydroxy-*trans*-cinnamomic acid 4- $\beta$ -D-glucopyranosyloxybenzyl ester 表现出清除自由基的活性<sup>[20]</sup>。又从蔷薇科植物棠梨花(*P. pashia*)中分离到 4-*O*-*Z*-coumaroylarbutin<sup>[42]</sup>。

### 1.7 苯丙烯酸奎宁酸类衍生物

苯丙烯酸奎宁酸类衍生物是自由型苯丙烯酸与奎宁酸、奎宁酸甲酯形成的一种酯。绿原酸是咖啡酸和奎宁酸形成的一种酯,也是植物中一种常见的次生代谢产物。Ting Hu 等<sup>[43]</sup>从冬青科植物大叶冬青(*Ilex latifolia*)分离到反式-绿原酸(*trans*-chlorogenic acid)、*cis*-chlorogenic acid methyl ester、*trans*-chlorogenic acid methyl ester、*cis*-3,5-dicaffeoyl quinate acid、*trans*-3,5-dicaffeoyl quinate acid、*cis*-3,5-dicaffeoyl quinate acid methyl ester、*trans*-3,5-dicaffeoyl quinate acid methyl ester 从蔷薇科植物棠梨枝叶中(*P. pashia*)分离出来,表现出较好的抗氧化活性<sup>[5,20]</sup>。Jin Young Kim 等<sup>[44]</sup>从藜科植物 *Salicornia herbacea* 分离到具有较好抗氧化活性的化合物 *trans*-3,4-dicaffeoyl quinate acid 和 *trans*-3,4-dicaffeoyl quinate acid methyl ester。Lee, S. Y. 等<sup>[45]</sup>从伞形科植物短果茴芹(*Pimpinella brachycarpa*)分离到 1-*O*-*trans*-caffeoyl-5-*O*-*trans*-*p*-coumaroylquinic acid 等 14 个化合物,其中化合物 1-*O*-*trans*-caffeoyl-5-*O*-7,8-dihydro-7 $\alpha$ -methoxycaffeoylquinic acid、1-*O*-7,8-dihydro-7 $\alpha$ -methoxycaffeoyl-5-*O*-*trans*-caffeoylquinic acid、3,5-*O*-*trans*-dicaffeoylquinic acid methyl ester 和 5-*O*-*trans*-caffeoylquinic acid methyl ester 能抑制 NO 的产生且无细胞毒性。苯丙烯酸奎宁酸类衍生物 3-caffeoylquinic acid、4-caffeoylquinic acid、5-caffeoylquinic acid、1,3-dicaffeoylquinic acid、3,4-dicaffeoylquinic acid、3,5-dicaffeoylquinic acid、4,5-dicaffeoylquinic acid 在甜菊(*Stevia rebaudiana*)的生长和收获中具有重要的作用<sup>[13]</sup>。金银花(*Lonicera japonica*)中苯丙烯酸奎宁酸类衍生物具有较强的抗呼吸道病毒作用<sup>[46]</sup>。

### 1.8 苯丙烯酸环肽酯类衍生物

苯丙烯酸环肽酯类衍生物是指苯丙烯酸与环肽形成的一种酯。Soohyun Um 等<sup>[2]</sup>从金龟子科三开蛻螂肠道菌(*Copris tripartitus*)中分离、鉴定出 coprisamides A 和 B,这两个新颖的苯丙烯酸环肽酯类显示出醌还原酶的感应作用、也能够抑制黑色素

的产生,但对葡萄球菌、芽孢杆菌等常见致病菌没有抑制作用,对 HCT 116, A549, SNU-638, SK-HEP-1 和 MDA-MB-231 细胞株亦没有明显的细胞毒性。

### 1.9 其它苯丙烯酸衍生物

其它苯丙烯酸衍生物是指自由苯丙烯酸衍生物与醇类、糖、胺类形成的酯、醚、酰胺类化合物,如:对羟基-肉桂酸甲酯、咖啡酸甲酯等。Hussain, Riaz 等<sup>[47]</sup>从大戟科植物千根草(*Euphorbia thymifolia*)分离、鉴定出 Thymofolinoate A 和 B。Carmen Lucia Cardoso 等<sup>[48]</sup>从茜草科植物 *Chimarrhis turbinata* 中分离到 1-(3',4'-dihydroxycinnamoyl)cyclopentane-2,3-diol。Phi-Hung Nguyen 等<sup>[49]</sup>从禾本科高粱(*Sorghum bicolor*)分离出 methyl 3,4-dihydroxycinnamate、caffeoylglycolic acid、caffeoylglycolic acid methyl ester、1-*O*-caffeoylglycerol、Hwanggeumchal A、Hwanggeumchal B,其中 methyl 3,4-dihydroxycinnamate、caffeoylglycolic acid methyl ester、1-*O*-caffeoylglycerol 能够抑制 NO 的产生。Zhangshuang Deng 等<sup>[50]</sup>从真菌中分离得到 methyl 2-[(*E*)-2-[4-(formyloxy)phenyl]ethenyl]-4-methyl-3-oxopentanoate,该化合物对分支杆菌(*Mycobacterium marinum* ATCCBAA-535)表现出中等强度的抑制活性。Jui-Ying Cho 等<sup>[32]</sup>从野牡丹科植物厚距花(*Pachycentria formosana*)分离得到 tetracosane-1,24-diyl di[(*Z*)-ferulate]、octacosyl(*E*)-ferulate、tetracosane-1,24-diyl di[(*E*)-ferulate]。Liangliang Gao 等<sup>[41]</sup>从蓼科药用植物唐古特叶大黄(*Rheum tanguticum*)中分离到 *p*-coumaric acid gluclide。Masoud Sadeghi 等<sup>[51]</sup>从植物波斯韭菜(*Allium ampeloprasum*)的根和种子种分离到抗真菌成分 *N*-feruloyl tyramine 和 *N*-caffeoyl tyramine。于德泉等<sup>[52]</sup>从蔷薇科植物紫萼路边青(*Geum rivale*)中分离到 1-*O*-methyl-6-*O*-caffeoyl- $\beta$ -D-glucopyranose。Jing-Xian Zhang 等<sup>[53]</sup>从茄科药用植物地骨皮(*Lycium chinense*)分离得到 (*E*)-3-[(2,3-*trans*)-2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-hydroxymethyl]-2,3-dihydrobenzo[*b*][1,4]dioxin-6-yl]-*N*-(4-hydroxyphenethyl)-acrylamide 等 4 个苯丙烯酸衍生物,这些化合物显示出清除自由基的作用。Xi-Tao, Yan 等<sup>[54]</sup>从菊科植物韩茵陈(*Artemisia iwayomogi*)分离到 (*Z*)-5'-hydroxyjasnone 5'-*O*-[6"-*O*-[(*E*)-caffeoyl]- $\beta$ -D-glucopyranoside]。我们从蔷薇科植物三叶悬钩子(*Rubus delavayi*)中分离到含溴化合物 methyl (2*S*,3*S*)-2-bromo-3-hydroxy-3-(4-methoxyphenyl)-propio-

nate<sup>[55]</sup>。M. Fatima 等<sup>[56]</sup>从 *Cordia latifolia* 的果实中分离得到 (1-*p*-hydroxy-*cis*-cinnamoyl) cinnamic acid。Harley da Silva Alves 等<sup>[57]</sup>从胡椒科植物 *Piper montalegreanum* Yuncker 中分离得到 ethyl-3,4,5-trimethoxy-7,8-dihydrocinnamate。杨仕林等<sup>[58]</sup>从羌活 (*Notopterygium incisium*) 的根茎中分离得到 4-methyl-3-*trans*-hexenylferulate, 该化合物表现出优于阳性药 L-N6-(1-iminoethyl)-lysine (L-NIL) 的抗炎活性。Zhi-Gang Wang 等<sup>[59]</sup>从兴安独活 (*Heracleum dissectum*) 中分离到 Dissectumoside, 该化合物能够促进甘油三酯的积累。张建强等<sup>[60]</sup>从鲜卑花 (*Sibiraea laevigata*) 的嫩叶中分离得到 7 个山梨醇-*O* 咖啡酸酯衍生物 sorbitol ester A-G, 其中 sorbitol ester A、D、F 对  $\alpha$ -糖苷酶表现出较强的抑制作用。

## 2 顺反式苯丙烯酸衍生物相互转化的研究

从植物中分离得到的苯丙烯酸衍生物以反式异构体为主, 是这类化学成分的一个特点。目前, 顺式、反式苯丙烯酸衍生物相互转化的研究是一个热点。

### 2.1 顺式苯丙烯酸衍生物的异构化

在催化量碘的作用下, 常见的顺式苯丙烯酸衍生物通过加成-消除反应彻底转化为反式苯丙烯酸衍生物 (见图 2)<sup>[5]</sup>。一种离子状态的顺式苯丙烯酸衍生物在紫外灯 ( $\lambda = 240 \text{ nm}$ ) 的照射下, 完全转化成它的反式异构体<sup>[61]</sup>。自由的顺式苯丙烯酸衍生物可以在离子液体中转化成反式异构体, 转化率为 21 ~ 68%<sup>[62]</sup>。

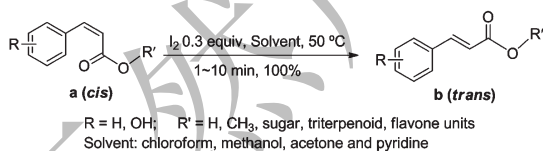


图 2 顺式苯丙烯酸衍生物的异构化

Fig. 2 Isomerism of *cis*-CAs

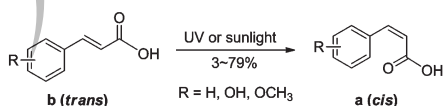


图 3 反式苯丙烯酸衍生物的光学异构化

Fig. 3 Photosomerism of *trans*-CAs

### 2.2 反式苯丙烯酸衍生物的异构化

常见的反式苯丙烯酸衍生物在紫外的照射下会比较容易发生光学异构化为顺式苯丙烯酸衍生物,

直至二者的平衡点 (见图 3)<sup>[13]</sup>。在苯丙烯酸衍生物的研究中, 我们发现常见的反式苯丙烯酸衍生物在太阳光的照射下更容易发生光学异构化现象。此外, 在铍和路易斯碱的作用下, 反式苯丙烯酸通过和溴的加成、消除反应, 以 35% ~ 56% 的收率生成顺式异构体<sup>[63]</sup>。在水溶性铍纳米笼的作用下, 经紫外光照射的反式-肉桂酸甲酯可以转化成顺式异构体 (37% ~ 79%) 和二聚体 (21% ~ 63%)<sup>[64]</sup>。

## 3 结论

苯丙烯酸衍生物是植物中一类常见的次生代谢产物, 具有明显的生物活性。自由型苯丙烯酸衍生物、苯丙烯酸酚酸酯类衍生物、苯丙烯酸奎宁酸酯类和苯丙烯酸黄酮类衍生物具有显著的抗氧化作用。苯丙烯酸奎宁酸酯类衍生物的抗氧化作用的强弱取决于苯丙烯酸结构单元的多少; 苯丙烯酸结构单元能显著增强苯丙烯酸酚酸酯类衍生物和苯丙烯酸黄酮类衍生物的抗氧化作用。众多的文献报道苯丙烯酸三萜酯类衍生物具有明显的细胞毒活性, 其强度类似与顺铂, 苯丙烯酸结构单元能够提高细胞毒活性。文献<sup>[35]</sup>报道顺式和反式苯丙烯酸三萜酯类衍生物具有相似的细胞毒活性; 文献<sup>[10]</sup>报道顺式苯丙烯酸衍生物 3-*O*-(*Z*)-coumaroyl oleanolic acid 和 3-*O*-(*Z*)-coumaroyl ursolic acid 具有较强的细胞毒活性, 而反式异构体 3-*O*-(*E*)-coumaroyl oleanolic acid、3-*O*-(*E*)-coumaroyl ursolic acid 具有较差的细胞毒活性, 文献<sup>[1]</sup>报道反式苯丙烯酸三萜酯类衍生物 3-*O*-(*E*)-*p*-coumaroyl-2 $\alpha$ -hydroxy-urs-12-en-28-oic acid 和 3-*O*-(*E*)-*p*-coumaroyltormentic acid 具有明显的细胞毒活性, 而顺式异构体 3-*O*-(*Z*)-*p*-coumaroyl-2 $\alpha$ -hydroxy-urs-12-en-28-oic acid 和 3-*O*-(*Z*)-*p*-coumaroyltormentic acid 不具有细胞毒活性。因此, 在进行细胞毒活性测试的时候, 确定顺式和反式苯丙烯酸三萜酯类衍生物的纯度是有必要的。苯丙烯酸三萜酯类衍生物的细胞毒活性的作用机制有待于进一步研究。

反式苯丙烯酸衍生物的光学异构化现象向提示顺式苯丙烯酸衍生物来源于反式异构体。为了获得植物中顺式苯丙烯酸衍生物的客观含量, 样品的储存和预处理应避免光照。在碘的催化下, 顺式苯丙烯酸衍生物向反式异构体的彻底转化有利于获得纯净的反式苯丙烯酸衍生物及其清晰的 NMR 图谱。但是为了获得更多的顺式苯丙烯酸衍生物, 还需要

依靠 HPLC 将顺式和反式分开。目前,还没有方便、有效的方法可以将常见的反式苯丙烯酸衍生物彻底转化成顺式异构体。因此,探索将常见反式苯丙烯酸衍生物彻底转化成顺式异构体的方法是一件有意义的事情。

**致谢** 感谢云南省博士后定向培养计划对该课题的资助。

#### 参考文献

- Li ZJ, *et al.* Terpenoids with cytotoxic activity from the branches and leaves of *Pyrus pashia*. *Phytochem Lett*, 2015, 13:246-251.
- Um S, *et al.* Coprisamides A and B, new branched cyclic peptides from a gut bacterium of the dung beetle *Copris tripartitus*. *Org Lett*, 2015, 17:1272-1275.
- Ashida Y, *et al.* (E)-, (Z)-parallel preparative methods for stereodefined  $\beta$ , $\beta$ -diaryl- and  $\alpha$ , $\beta$ -diaryl- $\alpha$ , $\beta$ -unsaturated esters: application to the stereocomplementary concise synthesis of zimelidine. *Chem Eur J*, 2015, 21:5934-5945.
- Park K, *et al.* Additive-free decarboxylative coupling of cinnamic acid derivatives in water: synthesis of allyl amines. *Org Lett*, 2015, 17:1300-1303.
- Li ZJ, *et al.* A highly efficient transformation of *cis*-to *trans*-cinnamic acid derivatives by iodine. *Tetrahedron Lett*, 2015, 56:7197-7200.
- Mitaine-Offer AC, *et al.* New acylated triterpene saponins from *Polygala arenaria*. *Helv Chim Acta*, 2003, 86: 2404-2413.
- Karakose H, *et al.* Characterization and quantification of hydroxycinnamate derivatives in *Stevia rebaudiana* leaves by LC-MS<sup>n</sup>. *J Agr Food Chem*, 2011, 59:10143-10150.
- He D, *et al.* Gas chromatography mass spectrometry based profiling of alkyl coumarates and ferulates in two species of cattail (*Typha domingensis* P., and *Typha latifolia* L.). *Phytochem Lett*, 2015, 13:91-98.
- Jaiswal R, *et al.* Profiling and characterization by LC-MS<sup>n</sup> of the chlorogenic acids and hydroxycinnamoylshikimate esters in mate (*Ilex paraguariensis*). *J Agr Food Chem*, 2010, 58: 5471-5484.
- Liao CR, *et al.* Studies on cytotoxic constituents from the leaves of *Elaeagnus oldhamii* Maxim. in non-small cell lung cancer A549 cells. *Molecules*, 2014, 19:9515-9534.
- Abdallah HM, *et al.* Anti-inflammatory activity of flavonoids from *Chrozophora tinctoria*. *Phytochem Lett*, 2015, 13:74-80.
- Clifford MN, *et al.* Characterization by LC-MS<sup>n</sup> of four new classes of *p*-coumaric acid-containing diacyl chlorogenic acids in green coffee beans. *J Agr Food Chem*, 2006, 54: 4095-4101.
- Karakose H, *et al.* Investigation of the photochemical changes of chlorogenic acids induced by ultraviolet light in model systems and in agricultural practice with *Stevia rebaudiana* cultivation as an example. *J Agr Food Chem*, 2015, 63:3338-3347.
- Jaiswal R, *et al.* Determination of the hydroxycinnamate profile of 12 members of the Asteraceae family. *Phytochemistry*, 2011, 72:781-790.
- Jaiswal R, *et al.* Identification and characterization of hydroxycinnamates of six Galium species from the Rubiaceae family. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd, 2014, 2:505-524.
- Jaiswal R, *et al.* Profiling the chlorogenic acids of *Rudbeckia hirta*, *Helianthus tuberosus*, *Carlina acaulis* and *Symphytirichum novae-angliae* leaves by LC-MS(n). *Phytochem Analysis*, 2011, 22:432-441.
- Van Overbeek J, *et al.* *Trans*-cinnamic acid as an anti-auxin. *Am J Bot*, 1951, 38:589-595.
- Turner LB, *et al.* Light-induced isomerization and dimerization of cinnamic acid derivatives in cell walls. *Phytochemistry*, 1993, 33:791-796.
- Zha HY, *et al.* New acylated triterpene saponins from the roots of *Securidaca inappendiculata* Hassk. *Phytochem Lett*, 2015, 13:108-113.
- Li ZJ, *et al.* A new phenolic compound with antioxidant activity from the branches and leaves of *Pyrus pashia*. *Nat Prod Res*, 2016, 30:1136-1143.
- Santos PMP, *et al.* Antioxidising activity of cinnamic acid derivatives against oxidative stress induced by oxidising radicals. *J Phys Org Chem*, 2013, 26:432-439.
- Zhang YH (张奕华), *et al.* Studies on the non-steroidal antifertility agents I. synthesis of *p*-coumaric acid and its analogues. *J Nanjing Coll Pharm* (南京药学院学报), 1981, 1: 63-65.
- Zhu CQ (朱崇泉), *et al.* Studies on the non-steroidal antifertility agents II. synthesis and antifertility activity of some *p*-coumaric acid derivatives. *J Nanjing Coll Pharm* (南京药学院学报), 1982, 3:50-56.
- Murata T, *et al.* Chromone acyl glucosides and an ayanin glucoside from *Dasiphora parvifolia*. *Phytochem Lett*, 2013, 6552-5555.
- Zhao M (赵冕), *et al.* Chemical constituents from the branches and leaves of *Pyrus pashia* Buch. -Ham. ex D. Don. *Chinese J Org Chem* (有机化学), 2013, 33:1284-1290.
- Mohamed GA, *et al.* Blepharisides A and B, new flavonol

- glycosides from *Blepharis ciliaris* growing in Saudi Arabia. *Phytochem Lett*, 2015, 11; 177-182.
- 27 Bendaikha S, *et al.* Acylated flavonol glycosides from the flower of *Elaeagnus angustifolia* L. *Phytochemistry*, 2014, 103; 129-136.
- 28 Rollinger JM, *et al.* 11 $\beta$ -Hydroxysteroid dehydrogenase 1 inhibiting constituents from *Eriobotrya japonica* revealed by bioactivity-guided isolation and computational approaches. *Bioorg Med Chem*, 2010, 18; 1507-1515.
- 29 Kikuchi T, *et al.* 3-O-(*E*)-*p*-coumaroyl tormentic acid from *Eriobotrya japonica* leaves induces caspase-dependent apoptotic cell death in human leukemia cell line. *Chem Pharm Bull*, 2011, 59; 378-381.
- 30 Jiang ZH, *et al.* Chilianthins A-F, Six triterpene esters having dimeric structures from *Rhoiptelea chiliantha* DIELS *et* HAND. -MAZZ. *Chem Pharm Bull*, 1996, 44; 1669-1675.
- 31 He XJ, *et al.* Triterpenoids isolated from apple peels have potent antiproliferative activity and may be partially responsible for apple's anticancer activity. *J Agr Food Chem*, 2007, 55; 4366-4370.
- 32 Cho JY, *et al.* A New Ferulic Acid Ester, a New Ellagic acid derivative, and other constituents from *Pachycentria formosana*: effects on neutrophil pro-inflammatory responses. *Chem Biodivers*, 2011, 8; 1709-1716.
- 33 Kim KH, *et al.* Bioactivity-guided isolation of cytotoxic triterpenoids from the trunk of *Berberis koreana*. *Bioorg Med Chem Lett*, 2010, 20; 1944-1947.
- 34 Pan YM, *et al.* Two new pentacyclic triterpenoids from the stems of *Manihot esculenta*. *Phytochem Lett*, 2015, 12; 273-276.
- 35 Guan B, *et al.* Cytotoxic pentacyclic Triterpenoids from *Prinsepia utilis*. *Planta Med*, 2013, 79; 365-368.
- 36 Haddad M, *et al.* New acylated saponins from *Polygala myrifolia*. *Helv Chim Acta*, 2003, 86; 3055-3065.
- 37 Liu Y, *et al.* Spirocyclic nortriterpenoids with NGF-potentiating activity from the fruits of *Leonurus heterophyllus*. *J Nat Prod*, 2012, 75; 1353-1358.
- 38 Rao LL, *et al.* Steroid glycosides and phenols from the roots of *Cynanchum saccatum*. *Phytochem Lett*, 2015, 11; 49-52.
- 39 Zhao P, *et al.* Caffeoyl arbutin and related compounds from the buds of *Vaccinium dunalianum*. *Phytochemistry*, 2008, 69; 3087-3094.
- 40 Ahmed AS, *et al.* Phenolic constituents from *Grevillea robusta*. *Phytochemistry*, 2000, 53; 149-154.
- 41 Gao L, *et al.* Isolation of cinnamic acid derivatives from the root of *Rheum tanguticum* Maxim. ex Balf. and its significance. *J Med Plant Res*, 2012, 6; 929-931.
- 42 He JM, *et al.* Phenolic compounds and antioxidant activities of edible flowers of *Pyrus pashia*. *J Funct Foods*, 2015, 17; 371-379.
- 43 Hu T, *et al.* Functional analyses on antioxidant, anti-inflammatory, and antiproliferative effects of extracts and compounds from *Ilex latifolia* Thunb, a Chinese bitter tea. *J Agr Food Chem*, 2014, 62; 8608-8615.
- 44 Kim JY, *et al.* Dicafeoylquinic acid derivatives and flavonoid glucosides from glasswort (*Salicornia herbacea* L.) and their antioxidative activity. *Food Chem*, 2011, 125; 55-62.
- 45 Lee SY, *et al.* Quinic acid derivatives from *Pimpinella brachycarpa* exert anti-neuroinflammatory activity in lipopolysaccharide-induced microglia. *Bioorgan Med Chem Lett*, 2013, 23; 2140-2144.
- 46 Ma SC (马双成), *et al.* Determination of the antiviral caffeoyl quinic acids isolated from *Lonicera japonica* Thunb. *Chinese J Pharm Analysis* (药物分析杂志), 2005, 25; 751-755.
- 47 Hussain R, *et al.* Thymofoloinates A and B, new cinnamic acid derivatives from *Euphorbia thymifolia*. *Nat Prod Communicat*, 2012, 7; 1351-1352.
- 48 Cardoso CL, *et al.* The absolute configuration of 1-(3',4'-dihydroxycinnamoyl) cyclopentane-2,3-diol from the amazonian tree *Chimarrhiz urbinata*. *J Nat Prod*, 2006, 69; 1046-1050.
- 49 Nguyen PH, *et al.* Isolation of benzoic and cinnamic acid derivatives from the grains of *Sorghum bicolor* and their inhibition of lipopolysaccharide-induced nitric oxide production in RAW 264.7 cells. *Food Chem*, 2015, 168; 512-519.
- 50 Deng Z, *et al.* A new cinnamic acid derivative from plant-derived endophytic fungus *Pyronema* sp. *Nat Prod Res*, 2017, 1-7. DOI: 10.1080/14786419.2017.1311890.
- 51 Sadeghi M, *et al.* Antifungal cinnamic acid derivatives from Persian leek (*Allium ampeloprasum* Subsp. *Persicum*). *Phytochem Lett*, 2013, 6; 360-363.
- 52 Ming DS, *et al.* A new compound from *Geum rivale* L. *J Asian Nat Prod Res*, 2002, 4; 217-220.
- 53 Zhang JX, *et al.* Neolignanamides, lignanamides, and other phenolic compounds from the root bark of *Lycium chinense*. *J Nat Prod*, 2013, 76; 51-58.
- 54 Yan XT, *et al.* Two new phenolic compounds from *Artemisia iwayamogi*. *Helv Chim Acta*, 2014, 97; 283-289.
- 55 Inoue H, *et al.* A New Enantioselective synthesis of (2*R*, 3*S*)-3-(4-Methoxyphenyl) glycidic ester via the enzymatic hydrolysis of erythro-N-acetyl-. BETA. -(4-methoxyphenyl) serine. *Chem Pharm Bull*, 1993, 41; 1521-1523.