

预知子化学成分的分离与鉴定

金洪光*, 刘可越, 曲伟红, 李同建, 廖亮, 余敬谋*

九江学院药学与生命科学学院, 九江 32000

摘要: 研究预知子中的非三萜类化学成分。综合运用大孔吸附树脂 HP-20、Sephadex LH-20、硅胶柱色谱、反相硅胶柱色谱及高效液相等色谱方法进行分离纯化, 利用波谱学方法对得到的化合物进行结构鉴定。从预知子甲醇提取物中分离鉴定了 14 个非三萜类化合物: 酪醇(1)、咖啡酸(2)、原儿茶酸(3)、对羟基苯甲酸(4)、阿魏酸(5)、红景天苷(6)、羟基酪醇葡萄糖苷(7)、反式松柏苷(8)、紫丁香苷(9)、木通苯乙醇苷 B(10)、3-咖啡酰基奎宁酸(11)、4-咖啡酰基奎宁酸(12)、5-咖啡酰基奎宁酸(13)、1,5-二-O-咖啡酰基奎宁酸(14)。其中, 化合物 5~10、12~14 为首次在预知子中得到。

关键词: 预知子; 化学成分; 非三萜类化合物; 咖啡酰基奎宁酸; 结构鉴定

中图分类号: R284.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-6880(2019)12-2077-06

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2019.12.009

Isolation and structure identification of chemical constituents from the fruits of *Akebiae quinata*

JIN Hong-guang*, LIU Ke-yue, QU Wei-hong, LI Tong-jian, LIAO Liang, YU Jing-mou*

College of Pharmacy and Life Science, Jiujiang University, Jiujiang 332000, China

Abstract: To study the non-triterpenoid chemical constituents of the fruits of *Akebiae quinata*. Fourteen compounds were isolated and purified by various chromatography methods, including macroporous resin HP-20, Sephadex LH-20, silica gel column and RP-18 column. Their structures were identified by spectroscopic methods as tyrosol (1), caffeic acid (2), protocatechuic acid (3), p-hydroxybenzoic acid (4), ferulic acid (5), salidroside (6), hydroxytyrosol glucoside (7), trans-coniferin (8), syringin (9), calceolarioside B (10), 3-O-caffeoylquinic acid (11), 4-O-caffeoylquinic acid (12), 5-O-caffeoylquinic acid (13) and 1,5-di-O-caffeoylquinic acid (14). Among them, compounds 5-10 and 12-14 were isolated from the fruits of *Akebiae quinata* for the first time.

Key words: *Akebiae quinata*; chemical constituents; non-triterpenoid compounds; caffeoylquinic acid; structure identification

预知子为木通科植物木通 *Akebia quinata* (Thunb.) Decne.、三叶木通 *Akebia trifoliata* (Thunb.) Koidz. [*Clematis trifoliata* Thunb.] 或白木通 *Akebia trifoliata* (Thunb.) Koidz. var. *australis* (Diels) Rehd. 的干燥近成熟果实。性苦、寒。归肝、胆、胃、膀胱经。具有疏肝理气, 活血止痛, 散结, 利尿的功能, 用于脘肋胀痛, 痛经经闭, 痰核痞块, 小便不利^[1]。预知子属于药食两用植物, 鲜果味道甘甜, 含有多种营养成分^[2]。Zhong^[3] 对三叶木通的果实进行了测定, 其中含有多种人体必需的氨基酸,

有较高的营养价值。现代药理学研究表明, 预知子提取物具有保肝、抗抑郁、抗癌、抗炎等作用^[4]。本课题组前期研究发现, 预知子提取物对四氯化碳致小鼠肝损伤具有保护作用^[5]。同时, 预知子提取物联合熊去氧胆酸对非酒精性脂肪肝病具有治疗作用^[6]。木通属植物特征性化学成分为三萜类成分。目前, 非三萜类成分也不断被发现。课题组前期从木通藤茎中分得多个非三萜类化合物^[7], Jiang^[8] 从预知子 95% 乙醇提取物的乙酸乙酯萃取部位分离鉴定了多个非三萜类化合物。为了进一步揭示预知子中的化学成分, 对预知子甲醇提取物进行了系统研究, 从乙酸乙酯部位和正丁醇部位分离鉴定了 14 个非三萜类化合物, 化合物 5~10、12~14 为首次从预知子中分离得到。

收稿日期: 2019-08-28 接受日期: 2019-11-27

基金项目: 国家自然科学基金地区基金(31660104); 江西省教育厅科技项目(GJJ180900; GJJ180908)

* 通信作者 E-mail: hg_jin1979@163.com, yjm1016@163.com

1 仪器与材料

JEOL JNM ECP-400 核磁共振仪(日本东京公司); Q-TOF micro LC-MS/MS 质谱仪(美国 Waters 公司); YL 9100 HPLC 系统(韩国英麟公司)。薄层色谱硅胶 GF₂₅₄ 正相板、RP-18 反相板(德国默克公司); 常规柱色谱硅胶 Kieselgel 60, 70 ~ 230, 230 ~ 400 目; 反相柱色谱 YMC-C₁₈ (德国默克公司); Sephadex LH-20、大孔吸附树脂 HP-20(日本三菱化学公司); 所有分离用试剂均为国产分析纯。

预知子于 2017 年 9 月采摘自九江学院木通园, 经九江学院廖亮教授鉴定为 *Akebia quinata* (Thunb.) Decne. 的果实, 现保存于九江学院药学与生命科学学院。

2 提取与分离

预知子粗粉 2.00 kg, 甲醇回流提取 3 h, 共 3 次, 合并提取液, 浓缩后得总浸膏。总浸膏加适量蒸馏水分散后, 依次用正己烷、乙酸乙酯、正丁醇进行萃取。回收溶剂, 得正己烷萃取物(22.5 g)、乙酸乙酯萃取物(56.8 g)、正丁醇萃取物(67.2 g)。

取乙酸乙酯萃取物 50.0 g, 经 Sephadex LH-20 柱色谱分离, 以氯仿-甲醇(1:1)洗脱, 得到 Fr. E. 1 ~ Fr. E. 5 共 5 个组分。组分 Fr. E. 2 经硅胶柱色谱分离, 以氯仿-甲醇(10:1→5:1)梯度洗脱, 得到 Fr. E. 2.1 ~ Fr. E. 2.6 共 6 个组分。组分 Fr. E. 2.3 经 ODS 色谱柱分离, 以甲醇-水(1:3→1:1)洗脱得到化合物 1(8.6 mg)。组分 Fr. E. 4 经硅胶柱色谱分离, 以正己烷-乙酸乙酯(15:1→1:1)梯度洗脱, 得到 Fr. E. 4.1 ~ Fr. E. 4.8 共 8 个组分。其中 Fr. E. 4.4 经硅胶柱色谱分离, 以正己烷-乙酸乙酯(10:1→5:1)洗脱得到化合物 2(3.4 mg) 和化合物 3(6.4 mg)。组分 Fr. E. 4.6 经 ODS 色谱柱分离, 以甲醇-水(1:5→1:3)洗脱得到化合物 4(16.7 mg) 和化合物 5(6.3 mg)。组分 Fr. E. 5 经 Sephadex LH-20 柱色谱分离, 以氯仿-甲醇(4:1)洗脱得到 Fr. E. 5.1 ~ Fr. E. 5.6 共 6 个组分。组分 Fr. E. 5.3 经制备型 HPLC(甲醇-水, 60%→80%)分离纯化得到化合物 6(5.1 mg) 和化合物 7(3.6 mg)。

取正丁醇萃取物 65.2 g, 经大孔吸附树脂 HP-20 柱色谱分离, 依次用蒸馏水及 20%、40%、60%、80% 和 100% 甲醇梯度洗脱, 得到 Fr. B. 1 ~ Fr. B. 6 共 6 个组分。组分 Fr. B. 2 经 Sephadex LH-20 柱色谱分离, 以甲醇-水(1:1)洗脱, 得到 Fr. B. 2.1 ~ Fr. B. 2.7 共 7 个组分。其中, Fr. B. 2.3 经硅胶柱色

谱分离, 以氯仿-甲醇-水(5:1:0.2→1:1:0.2)梯度洗脱, 得到化合物 8(2.1 mg) 和 9(4.8 mg); 组分 Fr. B. 2.4 经 ODS 柱色谱分离, 以甲醇-水(1:4→1:1)分离得到 Fr. B. 2.4.1 ~ Fr. B. 2.4.5 共 5 个组分, 组分 Fr. B. 2.4.2 经制备型 HPLC(甲醇-水, 35%→55% (0.1% 甲酸))分离纯化得到化合物 10(3.6 mg) 和 11(6.2 mg)。组分 Fr. B. 3 经硅胶柱色谱分离, 以氯仿-甲醇-水(3:1:0.1→1:1:0.1)分离得到 Fr. B. 3.1 ~ Fr. B. 3.6 共 6 个组分, 组分 Fr. B. 3.2 经 ODS 柱色谱分离, 以甲醇-水(1:3→1:1)洗脱, 得到化合物 12(2.2 mg)、13(5.3 mg) 和 14(4.8 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 无色针状结晶; EI-MS: m/z 138 [M]⁺; ¹H NMR(CD₃OD, 400 MHz) δ : 7.02(2H, dd, $J=2.4, 8.4$ Hz, H-2', 6'), 6.79(2H, dd, $J=2.4, 8.4$ Hz, H-3', 5'), 3.67(2H, t, $J=7.6$ Hz, H-1), 2.70(2H, t, $J=7.6$ Hz, H-2); ¹³C NMR(CD₃OD, 100 MHz) δ : 155.4(C-4'), 129.7(C-1'), 129.5(C-2', 6'), 114.8(C-3', 5'), 63.3(C-1), 38.1(C-2)。以上数据与文献^[9]报道的基本一致, 由此确定化合物 1 为酪醇。

化合物 2 无色粉末; ESI-MS: m/z 203 [M + Na]⁺; ¹H NMR(C₅D₅N, 400 MHz) δ : 7.58(1H, d, $J=16.0$ Hz, H-7), 7.17(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2), 7.00(1H, dd, $J=2.0, 8.4$ Hz, H-6), 6.88(1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5), 6.33(1H, d, $J=16.0$ Hz, H-8); ¹³C NMR(C₅D₅N, 100 MHz) δ : 166.9(C-9), 149.1(C-4), 146.4(C-3), 145.3(C-7), 126.3(C-1), 121.8(C-6), 116.4(C-5), 115.3(C-8), 115.2(C-2)。以上数据与文献^[10]报道的基本一致, 由此确定化合物 2 为咖啡酸。

化合物 3 白色结晶; ESI-MS: m/z 177 [M + Na]⁺; ¹H NMR(CD₃OD, 400 MHz) δ : 7.42(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2), 7.39(1H, dd, $J=2.0, 8.0$ Hz, H-6), 6.78(1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5); ¹³C NMR(CD₃OD, 100 MHz) δ : 169.4(C-7), 149.9(C-4), 144.6(C-3), 122.6(C-6), 122.4(C-1), 116.4(C-2), 114.4(C-5)。以上数据与文献^[11]报道的基本一致, 由此确定化合物 3 为原儿茶酸。

化合物 4 白色结晶; ESI-MS: m/z 161 [M + Na]⁺; ¹H NMR(CD₃OD, 400 MHz) δ : 7.86(2H, d, $J=8.8$ Hz, H-2, 6), 6.80(2H, d, $J=8.8$ Hz, H-3, 5); ¹³C NMR(CD₃OD, 100 MHz) δ : 168.94(C-7),

161.9(C-4), 131.6(C-2,6), 121.8(C-1), 114.6(C-3,5)。以上数据与文献^[12]报道的基本一致,由此确定化合物**4**为对羟基苯甲酸。

化合物5 白色结晶;ESI-MS: m/z 217 [M + Na]⁺; ¹H NMR(CD₃OD, 400 MHz) δ : 7.60(1H, d, J = 16.0 Hz, H-7), 7.17(1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 7.06(1H, dd, J = 2.0, 8.4 Hz, H-6), 6.80(1H, d, J = 8.4 Hz, H-5), 6.32(1H, d, J = 16.0 Hz, H-8), 3.88(3H, s, -OCH₃); ¹³C NMR(CD₃OD, 100 MHz) δ : 169.8(C-9), 159.2(C-4), 148.0(C-3), 145.5(C-7), 126.5(C-1), 122.6(C-6), 115.1(C-8), 114.8(C-5), 110.4(C-2), 55.1(-OCH₃)。以上数据与文献^[13]报道的基本一致,由此确定化合物**5**为阿魏酸。

化合物6 类白色粉末;ESI-MS: m/z 323 [M + Na]⁺; ¹H NMR(CD₃OD, 400 MHz) δ : 7.06(2H, d, J = 8.4 Hz, H-2,6), 6.68(2H, d, J = 8.4 Hz, H-3,5), 4.29(1H, d, J = 7.6 Hz, H-1'), 4.03(1H, dd, J = 1.6, 8.0 Hz, H-8), 3.86(1H, dd, J = 2.4, 12.0 Hz, H-6'), 3.70(1H, dd, J = 1.6, 8.0 Hz, H-8), 3.66(1H, dd, J = 5.6, 12.0 Hz, H-6'), 3.35(1H, dd, J = 7.6, 9.0 Hz, H-3'), 3.23-3.32(2H, m, H-4',5'), 3.18(1H, dd, J = 8.0, 9.2 Hz, H-2'), 2.83(2H, dt, J = 2.0, 7.6 Hz, H-7); ¹³C NMR(CD₃OD, 100 MHz) δ : 157.0(C-4), 131.1(C-2,6), 130.9(C-1), 116.2(C-3,5), 104.5(C-1'), 78.2(C-5'), 78.1(C-3'), 75.3(C-2'), 72.2(C-8), 71.8(C-4'), 62.9(C-6'), 36.5(C-7)。以上数据与文献^[14]报道的基本一致,由此确定化合物**6**为红景天苷。

化合物7 类白色粉末;FAB-MS: m/z 317 [M + H]⁺; ¹H NMR(CD₃OD, 400 MHz) δ : 6.68(1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 6.66(1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 6.55(1H, dd, J = 2.0, 8.0 Hz, H-6), 4.28(1H, d, J = 7.6 Hz, H-1'), 4.02(1H, dd, J = 3.6, 8.0 Hz, H-8), 3.86(1H, dd, J = 2.0, 12.0 Hz, H-6'), 3.70(1H, dd, J = 7.6, 8.0 Hz, H-8), 3.66(1H, dd, J = 5.6, 12.0 Hz, H-6'), 3.34(1H, dd, J = 7.6, 10.0 Hz, H-3'), 3.23-3.32(2H, m, H-4',5'), 3.18(1H, dd, J = 8.0, 9.2 Hz, H-2'), 2.78(2H, dt, J = 3.6, 8.0 Hz, H-7); ¹³C NMR(CD₃OD, 100 MHz) δ : 146.3(C-3), 144.8(C-4), 131.6(C-1), 121.4(C-6), 117.2(C-5), 116.4(C-2), 104.5(C-1'), 78.2(C-5'), 78.1(C-3'), 75.3(C-2'), 72.2(C-8), 71.8(C-4'), 62.9(C-

6'), 36.7(C-7)。以上数据与文献^[15]报道的基本一致,由此确定化合物**7**为羟基酪醇葡萄糖苷。

化合物8 白色粉末;ESI-MS: m/z 365 [M + Na]⁺; ¹H NMR(CD₃OD, 400 MHz) δ : 7.10(1H, d, J = 8.4 Hz, H-5), 7.05(1H, d, J = 1.6 Hz, H-2), 6.95(1H, dd, J = 1.6, 8.4 Hz, H-6), 6.55(1H, d, J = 16.0 Hz, H-7), 6.30(1H, dt, J = 16.0, 5.6 Hz, H-8), 4.89(1H, d, J = 7.2 Hz, H-1'), 4.21(2H, d, J = 5.2 Hz, H-9), 3.86(3H, s, -OCH₃), 3.84(1H, m, H-6a'), 3.71(1H, dd, J = 5.2, 12.0 Hz, H-6b'), 3.50(2H, m, H-4',5'), 3.41(2H, m, H-2',3'); ¹³C NMR(CD₃OD, 100 MHz) δ : 149.6(C-3), 146.3(C-4), 132.3(C-1), 130.7(C-7), 127.6(C-8), 119.4(C-6), 116.6(C-5), 110.0(C-2), 101.4(C-1'), 76.9(C-5'), 76.5(C-3'), 73.6(C-2'), 70.0(C-4'), 62.4(C-9), 61.2(C-6'), 55.4(-OCH₃)。以上数据与文献^[16]报道的基本一致,由此确定化合物**8**为反式松柏苷。

化合物9 白色结晶;ESI-MS: m/z 395 [M + Na]⁺; ¹H NMR(CD₃OD, 400 MHz) δ : 6.76(2H, s, H-2,6), 6.55(1H, d, J = 16.0 Hz, H-7), 6.33(1H, dt, J = 5.5, 16.0 Hz, H-8), 4.86(1H, d, J = 7.5 Hz, H-1'), 4.22(2H, d, J = 5.5 Hz, H-9), 3.86(6H, s, 3,5-OCH₃), 3.78(1H, dd, J = 2.0, 12.0 Hz, H-6'), 3.66(1H, dd, J = 5.5, 12.0 Hz, H-6'), 3.21-3.47(4H, m, H-2',3',4',5'); ¹³C NMR(CD₃OD, 100 MHz) δ : 154.5(C-3), 154.5(C-5), 135.9(C-4), 135.4(C-1), 131.4(C-7), 130.2(C-8), 105.5(C-2), 105.5(C-6), 105.4(C-1'), 78.5(C-3'), 77.9(C-5'), 75.8(C-2'), 71.4(C-4'), 63.7(C-9), 62.7(C-6'), 57.1(3-OCH₃), 57.1(5-OCH₃)。以上数据与文献^[16]报道的基本一致,由此确定化合物**9**为紫丁香苷。

化合物10 淡黄色粉末;ESI-MS: m/z 501 [M + Na]⁺; ¹H NMR(CD₃OD, 400 MHz) δ : 7.56(1H, d, J = 16.0 Hz, H-7''), 7.03(1H, d, J = 2.0 Hz, H-2''), 6.98(1H, dd, J = 2.0, 8.0 Hz, H-6''), 6.77(1H, d, J = 8.0 Hz, H-5''), 6.67(1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 6.63(1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 6.53(1H, dd, J = 2.0, 8.0 Hz, H-6), 6.28(1H, d, J = 16.0 Hz, H-8''), 4.50(1H, dd, J = 2.0, 12.0 Hz, H-6'), 4.33(1H, d, J = 7.6 Hz, H-1'), 4.32(1H, dd, J = 6.0, 12.0 Hz, H-6'), 3.96(1H, m, H-8), 3.70(1H, m, H-8), 3.51(1H, m, H-5'), 3.34~3.40(2H, m, H-3',

4'), 3.22 (1H, m, H-2'), 2.78 (2H, dt, $J = 2.0, 7.6$ Hz, H-7); ^{13}C NMR (CD_3OD , 100 MHz) δ : 169.3 (C-9''), 148.8 (C-4''), 147.4 (C-3''), 146.9 (C-7''), 146.3 (C-3), 144.8 (C-4), 131.5 (C-1), 127.8 (C-1''), 123.3 (C-6''), 121.4 (C-6), 117.2 (C-2), 116.6 (C-5''), 116.5 (C-5), 115.1 (C-2''), 114.8 (C-8''), 104.7 (C-1'), 78.0 (C-3'), 75.6 (C-5'), 75.2 (C-2'), 72.6 (C-8), 71.8 (C-4'), 64.8 (C-6'), 36.8 (C-7)。以上数据与文献^[17]报道的基本一致, 由此确定化合物 **10** 为木通苯乙醇苷 B。

化合物 11 类白色粉末; FAB-MS: m/z 355 [$\text{M} + \text{H}$]⁺; ^1H NMR (CD_3OD , 400 MHz) δ : 7.55 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7'), 7.03 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2'), 6.94 (1H, dd, $J = 1.6, 8.0$ Hz, H-6'), 6.76 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.26 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8'), 5.33 (1H, m, H-3), 4.16 (1H, m, H-5), 3.70 (1H, dd, $J = 2.8, 8.4$ Hz, H-4), 2.19 (2H, dd, $J = 2.8, 12.4$ Hz, H-2a, 6b), 2.05 (2H, m, H-2b, 6a); ^{13}C NMR (CD_3OD , 100 MHz) δ : 181.1 (C-7), 167.4 (C-9'), 148.2 (C-4'), 145.7 (C-7'), 145.5 (C-3'), 126.5 (C-1'), 121.6 (C-6'), 115.2 (C-5'), 114.0 (C-2'), 113.9 (C-8'), 73.6 (C-1), 72.5 (C-4), 70.9 (C-5), 70.5 (C-3), 37.9 (C-2), 36.9 (C-6)。以上数据与文献^[18]报道的基本一致, 由此确定化合物 **11** 为 3-咖啡酰基奎宁酸。

化合物 12 白色粉末; FAB-MS: m/z 355 [$\text{M} + \text{H}$]⁺; ^1H NMR (CD_3OD , 400 MHz) δ : 7.62 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7'), 7.06 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2'), 6.95 (1H, dd, $J = 1.6, 8.0$ Hz, H-6'), 6.77 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.35 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8'), 4.80 (1H, m, H-4), 4.29 (1H, m, H-3), 4.25 (1H, m, H-5), 2.13-2.16 (2H, m, H-2), 2.00-2.05 (2H, m, H-6); ^{13}C NMR (CD_3OD , 100 MHz) δ : 175.4 (C-7), 167.7 (C-9'), 148.2 (C-4'), 145.7 (C-7'), 145.5 (C-3'), 126.6 (C-1'), 121.6 (C-6'), 115.2 (C-5'), 114.1 (C-2'), 113.8 (C-8'), 77.6 (C-1), 68.0 (C-3), 67.9 (C-5), 64.9 (C-4), 40.7 (C-2), 37.2 (C-6)。以上数据与文献^[19]报道的基本一致, 由此确定化合物 **12** 为 4-咖啡酰基奎宁酸。

化合物 13 淡黄色粉末; FAB-MS: m/z 355 [$\text{M} + \text{H}$]⁺; ^1H NMR (CD_3OD , 400 MHz) δ : 7.57 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7'), 7.05 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.94 (1H, dd, $J = 2.0, 8.0$ Hz, H-6'), 6.77 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.29 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8'), 5.38 (1H, dd, $J = 5.2, 10.0$ Hz, H-5), 4.13 (1H, dd, $J = 2.8, 6.0$ Hz, H-3), 3.68 (1H, dd, $J = 2.8, 10.0$ Hz, H-4), 2.15 (1H, dd, $J = 2.8, 15.2$ Hz, H-6a), 2.10 (1H, m, H-2a), 2.00 (1H, m, H-2b), 1.94 (1H, dd, $J = 2.8, 15.2$ Hz, H-6b); ^{13}C NMR (CD_3OD , 100 MHz) δ : 181.1 (C-7), 169.3 (C-9'), 149.7 (C-4'), 147.0 (C-7'), 146.9 (C-3'), 127.9 (C-1'), 123.1 (C-6'), 116.6 (C-5'), 115.7 (C-2'), 115.2 (C-8'), 77.9 (C-1), 75.2 (C-4), 73.2 (C-5), 72.8 (C-3), 40.8 (C-2), 39.2 (C-6)。以上数据与文献^[20]报道的基本一致, 由此确定化合物 **13** 为 5-咖啡酰基奎宁酸。

化合物 14 白色粉末; FAB-MS: m/z 517 [$\text{M} + \text{H}$]⁺; ^1H NMR (DMSO, 400 MHz) δ : 7.79 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7'), 7.57 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7''), 7.04 (2H, s, H-2', 2''), 6.98 (2H, dd, $J = 1.6, 8.0$ Hz, H-6', 6''), 6.77 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5', 5''), 6.21 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8'), 6.20 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8''), 5.22 (1H, ddd, $J = 4.0, 7.6, 8.0$ Hz, H-5), 4.06 (1H, m, H-3), 3.60 (1H, m, H-4), 2.27-2.35 (3H, m, H-2, 6a), 2.00-2.05 (1H, m, H-6b); ^{13}C NMR (DMSO, 100 MHz) δ : 173.3 (C-7), 166.6 (C-9'), 165.8 (C-9''), 149.0 (C-4'), 149.0 (C-4''), 146.2 (C-7'), 146.2 (C-7''), 145.7 (C-3'), 145.6 (C-3''), 126.1 (C-1'), 126.1 (C-1''), 121.9 (C-6'), 121.8 (C-6''), 116.4 (C-5'), 116.3 (C-5''), 115.4 (C-2'), 115.1 (C-2''), 114.8 (C-8'), 114.8 (C-8''), 80.1 (C-1), 71.6 (C-4), 70.6 (C-5), 68.2 (C-3), 36.5 (C-2), 34.8 (C-6)。以上数据与文献^[21]报道的基本一致, 由此确定化合物 **14** 为 1,5-二-O-咖啡酰基奎宁酸。

4 结果与讨论

本实验对木通果实预知子进行了系统的化学成分研究, 从乙酸乙酯部位和正丁醇部位分离得到 14 个非三萜皂苷类化合物, 其中 9 个为首次在预知子中得到。预知子作为木通科木通属植物的果实, 具有多种生物活性和用途。目前, 其化学成分研究多集中在三萜皂苷类成分, 并且在探讨其生物活性物质基础时, 多以三萜皂苷类为指标性成分。本实验对预知子极性更强的正丁醇部位进行系统分离纯化, 得到了多个酚酸类、咖啡酰基奎宁酸类及苯乙醇苷类等非三萜类成分, 不仅丰富了木通属植物的化学成分类型, 更为寻找新的生物活性打下基础。

咖啡酰奎宁酸类化合物具有很强的抗氧化活性,同时具有抗炎、抗菌、抗病毒及降脂降糖的作用。绿原酸和异绿原酸 A、B、C 对 DPPH 和羟基自由基具有较好的清除作用,并随浓度升高而逐渐增大^[22]。咖啡酰奎宁酸类化合物具有体外抗类风湿性关节炎活性,与模型组比较,8 个咖啡酰奎宁酸化合物均可不同程度抑制 MH7A 细胞的增殖和细胞因子的分泌,其中 3-*O*-咖啡酰奎宁酸(3-CQA)作用最明显,其次是 1,3-*O*-二咖啡酰奎宁酸(1,3-DCQA),其作用机制可能与抑制 MAPK 信号通路的激活,降低 NF- κ B 活性,抑制下游炎症因子表达,进而减轻炎症反应有关^[23]。另外,天然来源的咖啡酰基奎宁酸类化合物具有体外抗呼吸道合胞病毒(RSV)的活性。CPE 结果显示咖啡酰基奎宁酸类化合物均表现出较好的抗 RSV 作用,其中活性最好的 4,5-双咖啡酰基奎宁酸甲酯(4,5-DCQA),优于阳性对照药物利巴韦林^[24]。

苯乙醇苷类成分(PhGs)在药用植物中广泛存在,是一类以 β -葡萄糖为母核分别与苯丙烯酸酯化、与苯乙醇苷化形成的含有酯键及氧苷键的天然水溶性糖苷。目前大量研究表明,该类成分具有抗菌、抗炎、保肝、抗病毒、抗氧化、免疫调节、增强记忆、强心等多种药理活性^[25]。红景天苷具有广泛的抗氧化、抗炎、抗肿瘤和抗疲劳等作用,其苷元酪醇(tyrosol)是最早在橄榄油中发现的生物酚类,具有抗氧化、抗炎和抗癌等作用。已有研究发现红景天苷通过静脉和灌胃给药,在 SD 大鼠体内组织和器官中可检测到其去糖基的代谢产物酪醇。预示红景天苷的抗氧化、抗炎等作用部分是通过代谢成苷元酪醇而发挥作用^[26]。展望预知子在以后的活性机制研究方面,可以从三萜类和非三萜类两个维度进行深入研究,以期全面客观了解预知子生物活性提供依据。

参考文献

- 1 Chinese Pharmacopoeia Commission. Pharmacopoeia of the People's Republic of China: Vol I (中华人民共和国药典:第一部)[M]. Beijing: China Medical Science Press, 2015: 297.
- 2 Wang YJ, Ao WC, He XS, et al. Comparative study of physical and chemical components of *Akebia trifoliata* from 9 places of production in China[J]. J West Chin For Sci(西部林业科学), 2016, 45(6): 43-48.
- 3 Zhong WM, Ma YH. Fruit nutrition quality of a good *Akebia*

- trifoliata* plant[J]. Guizhou Agr Sci(贵州农业科学), 2015, 43: 140-142.
- 4 Shin S, Son D, Kim M, et al. Ameliorating effect of *Akebia quinata* fruit extracts on skin aging induced by advanced glycation end products[J]. Nutrients, 2015, 7: 9337-9352.
- 5 Zhang YP, Zhou Y, Jin HG, et al. Hepatoprotective effect of *Fructus Akebiae* extract on liver injury induced by carbon tetrachloride in mice[J]. Sci Technol Food Ind(食品工业科技), 2018, 39: 301-305.
- 6 Jin HG, Han XJ, Jia ML, et al. Clinical effect of the extract of TCM *Fructus Akebiae* combined with ursodeoxycholic acid on nonalcoholic fatty liver disease[J]. Pak J Pharm Sci, 2019, 32: 433-437.
- 7 Jin HG, Xu LL, Jing SH, et al. Isolation and identification of hydrophilic chemical constituents from the rattan of *Akebia quinata* Decne. [J]. Chin J Pharm(中国医药工业杂志), 2016, 47(1): 31-34.
- 8 Jiang D, Lv Q, Xu FM, et al. Chemical constituents from the Fruits of *Akebiae quinata* [J]. Chin Pharm J(中国药学杂志), 2015, 50: 1670-1672.
- 9 Oswaldo GL, Angel T, Francisco JF, et al. Tyrosol and tryptophol produced by *Ceratocystis adiposa* [J]. World J Microbiol Biotechnol, 2007, 23: 1473-1477.
- 10 Wang RB, Deng SD, Qu J, et al. Chemical constituents from fruits of *Xanthium chinense* Mill [J]. Nat Prod Res Dev(天然产物研究与开发), 2017, 29: 787-790.
- 11 Xian C, Huang ZJ, Zhou X, et al. Chemical constituents of *Saxifraga stolonifera* (L.) Meerb. and biological activity [J]. Nat Prod Res Dev(天然产物研究与开发), 2014, 26(1): 64-68.
- 12 Si JG, Zhang T, Li LY, et al. Chemical constituents from *Periplaneta americana* [J]. Chin Pharm J(中国药学杂志), 2018, 53: 178-181.
- 13 Huang SZ, Wang Q, Liu YQ, et al. Phenylpropanoids from *Daphne aurantiaca* [J]. Chin Tradit Herb Drugs(中草药), 2016, 47: 3970-3974.
- 14 Nishimura H, Sasaki H, Morota T, et al. Six glycosides from *Rehmannia glutinosa* var. *purpurea* [J]. Phytochemistry, 1990, 29: 3303-3306.
- 15 Sun Y, Zhang X, Zhang WQ, et al. Purification and structural identification of polyphenols in Kudingcha [J]. Food Sci, 2011, 32(11): 60-63.
- 16 Sugiyama M, Nagayama E, Kikuchi M, et al. Lignan and phenylpropanoid glycosides from *Osmanthus asiaticus* [J]. Phytochemistry, 1993, 33: 1215-1219.