

[成分分析]

金线吊葫芦化学成分及其体外抗肿瘤活性研究

龙意<sup>1</sup>, 张丽芝<sup>1#</sup>, 蒋飘飘<sup>1</sup>, 匡南<sup>1</sup>, 张心宇<sup>2</sup>, 杨玉佩<sup>1\*</sup>, 李斌<sup>1\*</sup>, 王炜<sup>1</sup>

(1. 湖南中医药大学药学院, 湖南省中医药民族医药国际联合实验室, 湖南长沙 410208; 2. 湖南食品药品职业学院药学院, 湖南长沙 410208)

**摘要:** 目的 研究金线吊葫芦化学成分及其体外抗肿瘤活性。方法 采用硅胶、ODS、Sephadex LH-20 及半制备 HPLC 进行分离纯化, 根据理化性质及波谱数据鉴定所得化合物的结构。采用 MTT 法测定其抗肿瘤活性。结果 从中分离得到 28 个化合物, 分别鉴定为三羽新月蕨苷 A (1)、eruberin B (2)、(2S, 4R)-5, 7-dihydroxy-4, 4'-dimethoxy-6, 8-dimethyl-flavan-5-O-β-D-6-acetylglucopyranoside-7-O-β-D-glucopyranoside (3)、eruberin A (4)、abacopterin I (5)、荚果蕨素 (6)、高圣草素 (7)、(2S)-5, 3', 4'-trihydroxy-7-methoxy-flavanon (8)、(2S)-5, 2', 5'-trihydroxy-7-methoxy-flavanone (9)、galinonside B (10)、异槲皮苷 (11)、kaempferol 3-O-robinobioside (12)、芦丁 (13)、京尼平苷 (14)、jasminoside A (15)、β-sitosterone (16)、sitosterol palmitate (17)、β-谷甾醇 (18)、乌苏酸 (19)、山香二烯酸 (20)、原儿茶酸 (21)、藜芦酸 (22)、没食子酸 (23)、邻苯二甲酸二丁酯 (24)、邻苯二甲酸-2-乙基己酯 (25)、9-nonadecenoic acid (26)、triacylglycerol (27)、西红花苷 I (28)。化合物 1 对人胃癌腺癌细胞 BGC-823 和人结肠癌细胞 HCT-116 的 IC<sub>50</sub> 值分别为 (22.07±0.38)、(20.67±0.11) μmol/L, 化合物 9 对 BGC-823 细胞的 IC<sub>50</sub> 值为 (21.58±0.05) μmol/L, 化合物 4 对 HCT-116 细胞的 IC<sub>50</sub> 值为 (16.67±0.36) μmol/L。结论 化合物 1~10、14~15、28 为首次从崖爬藤属中分离得到。化合物 1、4、9 具有较弱的体外抗肿瘤活性。

**关键词:** 金线吊葫芦; 化学成分; 分离鉴定; 抗肿瘤活性

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 1001-1528(2025)09-2932-10

doi: 10.3969/j.issn.1001-1528.2025.09.017

Chemical constituents from *Tetrastigma hemsleyanum* and their antitumor activity *in vitro*

LONG Yi<sup>1</sup>, ZHANG Li-zhi<sup>1#</sup>, JIANG Piao-piao<sup>1</sup>, KUANG Nan<sup>1</sup>, ZHANG Xin-yu<sup>2</sup>,  
YANG Yu-pei<sup>1\*</sup>, LI Bin<sup>1\*</sup>, WANG Wei<sup>1</sup>

(1. Traditional Chinese Medicine and Ethnomedicine Innovation & Development International Laboratory, School of Pharmacy, Hunan University of Chinese Medicine, Changsha 410208, China; 2. School of Pharmacy, Hunan Food and Drug Vocational College, Changsha 410208, China)

**ABSTRACT:** **AIM** To study the chemical constituents from *Tetrastigma hemsleyanum* Diels et Gilg and their antitumor activity *in vitro*. **METHODS** Silica gel, ODS, Sephadex LH-20 and semi-preparative HPLC were used for isolation and purification, then the structures of obtained compounds were identified by physicochemical properties and spectral data. The antitumor activity *in vitro* was determined by MTT method. **RESULTS** Twenty-eight compounds were isolated and identified as triphyllin A (1), eruberin B (2), (2S, 4R)-5, 7-dihydroxy-4, 4'-dimethyl-6, 8-dimethyl-flavan-5-O-β-D-6-acetylglucopyranoside-7-O-β-D-glucopyranoside (3), eruberin A (4), abacopterin I (5), matteucinol (6), homoerodictyol (7), (2S)-5, 3', 4'-trihydroxy-7-methoxy-

收稿日期: 2025-02-19

基金项目: 湖南省自然科学基金 (2024JJ8128); 湖南省教育厅科研项目 (23A0280); 湖南省科技厅重点研发项目 (2023SK2046)

作者简介: 龙意 (2000—), 男, 硕士生。Tel: 15873868126, E-mail: 20233742@stu.hnucm.edu.cn

#共同第一作者: 张丽芝 (1995—), 女 (苗族), 硕士生。Tel: 15173079541, E-mail: 1136598081@qq.com

\*通信作者: 杨玉佩 (1993—), 女, 博士, 讲师, 从事中药民族药药效物质基础研究。Tel: 15700757830, E-mail: yangyupei24@163.com

李斌 (1979—), 女, 博士, 教授, 从事中药民族药药效物质基础研究。Tel: 15874100917, E-mail: libin@hnucm.edu.cn

flavanone (**8**), (2*S*)-5, 2', 5'-trihydroxy-7-methoxyflavanone (**9**), galinonside B (**10**), quercetin-3-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside (**11**), kaempferol 3-*O*-robinobioside (**12**), rutin (**13**), geniposide (**14**), jasminoside A (**15**),  $\beta$ -sitostenone (**16**), sitosterol palmitate (**17**),  $\beta$ -sitosterol (**18**), ursolic acid (**19**), hyptadienic acid (**20**), 3, 4-dihydroxybenzoic acid (**21**), 3, 4-dimethoxybenzoic acid (**22**), gallic acid (**23**), dibutylphthalate (**24**), bis-(2-ethylhexyl) phthalate (**25**), 9-nonadecenoic acid (**26**), triacylglycerol (**27**), crocin I (**28**). The  $IC_{50}$  values of compound **1** for human gastric adenocarcinoma cells BGC-823 and human colon cancer cells HCT-116 were (22.07 $\pm$ 0.38), (20.67 $\pm$ 0.11)  $\mu$ mol/L, respectively. The  $IC_{50}$  value of compound **9** for BGC-823 cells was (21.58 $\pm$ 0.05)  $\mu$ mol/L, and the  $IC_{50}$  value of compound **4** for HCT-116 cells was (16.67 $\pm$ 0.36)  $\mu$ mol/L.

**CONCLUSION** Compounds **1–10**, **14–15** and **28** are first isolated from *Tetrastigma* genus. Compounds **1**, **4**, **9** have weak antitumor activity *in vitro*.

**KEY WORDS:** *Tetrastigma hemsleyanum* Diels et Gilg; chemical constituents; isolation and identification; antitumor activity

金线吊葫芦为崖爬藤属植物三叶崖爬藤 *Tetrastigma hemsleyanum* Diels et Gilg 的块根, 民间用药历史悠久, 常用于治疗小儿热性惊厥、病毒性脑膜炎、哮喘、肺炎、肾炎、肝炎、风湿痹痛、月经不调等疾病<sup>[1-3]</sup>。有关金线吊葫芦的文献记载最早可追溯到明代的《本草纲目》(公元1590年), 现今金线吊葫芦被评为中国浙江省新“浙八味”之一<sup>[4-5]</sup>。国内外研究表明, 金线吊葫芦不仅富含挥发油, 还蕴含黄酮类、甾体类、萜类等成分<sup>[6-8]</sup>, 其中黄酮类化合物是其特征性成分。药理研究表明, 金线吊葫芦提取物及其主要成分具有抗肿瘤、抗氧化、抗病毒、抗炎等活性<sup>[9-12]</sup>。目前, 崖爬藤属植物相关研究主要聚焦于金线吊葫芦, 尤其是其地上部分与块茎。不过, 从研究的深度和广度来看, 对金线吊葫芦的探索仍存在不足。本研究对金线吊葫芦的块根部位进行成分分析, 并对得到的化合物进行体外抗肿瘤活性筛选, 以期进一步挖掘金线吊葫芦天然活性小分子化合物, 为明确其药效物质基础及深入开发利用提供参考依据。

## 1 材料

Bruker 600 MHz 核磁共振仪 (德国 Bruker 公司); LC/MSD-64TOA 四极杆飞行时间质谱仪、Technologies 1260 Infinity II 半制备高效液相色谱仪 (美国安捷伦公司); RE-2000A 旋转蒸发器 (上海雅荣生化设备仪器有限公司); WFH-203B 暗箱式三用紫外线分析仪 (杭州齐威仪器有限公司); BX5200H 超声波清洗机 (上海新苗医疗器械制造有限公司); NeoLab 智能超纯水仪 (杭州泽南科技有限公司); FA2004N 电子天平 (上海菁海仪器有限公司)。葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 (美国 Healthcare 公司); 柱分离硅胶 (80~100、200~

300、300~400目)、大孔树脂 (青岛海洋化工有限公司); GF<sub>254</sub> 薄层色谱硅胶板 (烟台江友硅胶开发有限公司)。甲醇 (色谱纯), 石油醚、二氯甲烷、乙酸乙酯、甲醇、乙醇 (分析纯) (成都市科龙化工试剂厂); 三氯甲烷、丙酮 (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 5% 香草醛-浓硫酸显色剂 (自制)。

实验药材金线吊葫芦采自于湖南省石门县壶瓶山, 经湖南中医药大学药学院王伟教授鉴定为葡萄科植物三叶崖爬藤的块根, 凭证标本现保存于湖南中医药大学中医药民族医药国际联合实验室。

## 2 提取与分离

将干燥的金线吊葫芦块根 (1.9 kg) 粉碎, 用95%的无水乙醇室温浸渍提取3次, 每次3 h, 减压浓缩至无醇味, 得到醇提取物浸膏 (268.19 g)。将浸膏用水分散, 依次用2 L 石油醚、二氯甲烷、乙酸乙酯和正丁醇各萃取3次, 减压浓缩后得到石油醚部位 (20.58 g)、二氯甲烷部位 (13.81 g)、乙酸乙酯部位 (24.45 g)、正丁醇部位 (66.64 g)。

石油醚部位 (20.58 g) 用硅胶柱分离, 以石油醚-乙酸乙酯 (1:0~0:1) 梯度洗脱, TLC 检识合并相似流份, 得到19个流份 (Fr. P1~Fr. P19) 和化合物 **25** (3.5 mg)。Fr. P9 经硅胶柱分离, 用石油醚-乙酸乙酯 (8:1) 洗脱, 得到化合物 **17** (4.2 mg) 和 Fr. P9-1~Fr. P9-5, Fr. P9-3 经硅胶柱分离, 用石油醚-乙酸乙酯 (25:1~1:1) 梯度洗脱, 得到化合物 **21** (2.1 mg) 和 **23** (1.2 mg)。Fr. P3 经硅胶柱分离, 以石油醚-乙酸乙酯 (25:1~1:1) 梯度洗脱, 得到化合物 **27** (20.4 mg)。Fr. P1 经硅胶柱分离, 用石油醚-乙酸乙酯 (100:0~0:100) 梯度洗脱, 得到化合物 **18** (4.0 mg)。

二氯甲烷部位 (13.81 g) 经硅胶柱分离, 用二氯甲烷-甲醇 (100 : 0~1 : 1)、乙酸乙酯-甲醇 (50 : 1~2 : 1) 梯度洗脱, 得 10 个流份 (Fr. D1~Fr. D10)。Fr. D8 经硅胶柱分离, 用石油醚-乙酸乙酯 (100 : 0~1 : 1)、二氯甲烷-甲醇 (10 : 1~0 : 1) 梯度洗脱, 得到 26 个流份 (Fr. D8-1~Fr. D8-26)。Fr. D8-15 经 Sephadex LH-20 分离, 用二氯甲烷-甲醇 (1 : 1) 洗脱, 得到 7 个流份 (Fr. D8-15-1~Fr. D8-15-7), Fr. D8-15-5 经半制备 HPLC (流动相甲醇-水 57 : 43) 分离, 得到化合物 **4** (0.6 mg,  $t_R = 11$  min)。Fr. D8-4 经 Sephadex LH-20 分离, 用石油醚-二氯甲烷-甲醇 (1 : 1 : 1) 洗脱, 得到 5 个流份 (Fr. D8-4-1~Fr. D8-4-5), Fr. 8-4-3 经硅胶柱分离, 以石油醚-乙酸乙酯 (25 : 1~1 : 1) 梯度洗脱, 得到化合物 **26** (3.4 mg) 和 5 个流份 (Fr. D8-4-3-1~Fr. D8-4-3-5), Fr. D8-4-3-3 经硅胶柱分离, 以石油醚-乙酸乙酯 (25 : 1~1 : 1) 梯度洗脱, 得到化合物 **16** (3.1 mg)。Fr. D8-26 经 Sephadex LH-20 分离, 用二氯甲烷-甲醇 (1 : 1) 洗脱, 得到化合物 **7** (1.2 mg)。Fr. D8-12 经硅胶柱分离, 以石油醚-乙酸乙酯 (8 : 1~0 : 1) 梯度洗脱, 得到 9 个流份 (Fr. D8-12-1~Fr. D8-12-9), Fr. D8-12-3 经 Sephadex LH-20 分离, 以石油醚-二氯甲烷-甲醇 (1 : 1 : 1) 洗脱, 得到化合物 **8** (3.2 mg)。Fr. D2 经 Sephadex LH-20 分离, 用石油醚-二氯甲烷-甲醇 (1 : 1 : 1) 洗脱, 得到化合物 **6** (3.1 mg)。Fr. D4 经 Sephadex LH-20 分离, 用石油醚-二氯甲烷-甲醇 (1 : 1 : 1) 洗脱, 得到化合物 **24** (4.3 mg)。

乙酸乙酯部位 (24.45 g) 经过硅胶柱分离, 以二氯甲烷-甲醇 (16 : 1~1 : 1)、乙酸乙酯-甲醇 (20 : 1~0 : 1) 梯度洗脱, 得到 10 个流份 (Fr. E1~Fr. E10)。Fr. E3 经硅胶柱分离, 以二氯甲烷-甲醇 (7 : 1~0 : 1) 梯度洗脱, 得到 5 个流份 (Fr. E3-1~Fr. E3-5), Fr. 3-4 经硅胶柱分离, 以二氯甲烷-甲醇 (25 : 1~1 : 1) 梯度洗脱, 得到 15 个流份 (Fr. E3-4-1~Fr. E3-4-15), Fr. E3-4-10 经 Sephadex LH-20 分离, 用二氯甲烷-甲醇 (1 : 1) 洗脱, 得到 14 个流份 (Fr. E3-4-10-1~Fr. E3-4-10-14), Fr. E3-4-10-6 经半制备 HPLC (流动相甲醇-水 27 : 73) 分离, 得到化合物 **3** (4.2 mg,  $t_R = 37$  min)。Fr. E3-4-11 经硅胶柱分离, 以二氯甲烷-甲醇 (1 : 1) 洗脱, 得到 3 个流份 (Fr. E3-4-11-1~Fr. E3-4-11-3), Fr. E3-4-11-2 经半制备 HPLC (流动相甲醇-

水 20 : 80) 分离, 得到化合物 **15** (2.4 mg,  $t_R = 40$  min)。Fr. E3-2 经硅胶柱分离, 以石油醚-乙酸乙酯 (7 : 1~2 : 1)、二氯甲烷-甲醇 (50 : 1~0 : 1) 梯度洗脱, 得到 8 个流份 (Fr. E3-2-1~Fr. E3-2-8), Fr. E3-2-4 经 Sephadex LH-20 分离, 以石油醚-二氯甲烷-甲醇 (1 : 1 : 1) 洗脱, 得到化合物 **19** (4.0 mg)。Fr. E4 经硅胶柱分离, 以石油醚-乙酸乙酯 (1 : 1)、二氯甲烷-甲醇 (30 : 1~0 : 1) 梯度洗脱, 得到 7 个流份 (Fr. E4-1~Fr. E4-7), Fr. E4-4 经 ODS 分离, 以水-甲醇 (7 : 3~0 : 1) 梯度洗脱, 得到 18 个流份 (Fr. E4-4-1~Fr. E4-4-18), Fr. E4-4-15 经硅胶柱分离, 用二氯甲烷-甲醇 (1 : 1) 洗脱, 得到化合物 **5** (94.0 mg) 和 17 个流份 (Fr. E4-4-15-1~Fr. E4-4-15-17), Fr. E4-4-15-15 经半制备 HPLC (流动相甲醇-水 28 : 72) 分离, 得到化合物 **14** (44.0 mg,  $t_R = 23$  min); Fr. E4-4-5 经 Sephadex LH-20 分离, 以二氯甲烷-甲醇 (1 : 1) 洗脱, 得到 7 个流份 (Fr. E4-4-5-1~Fr. E4-4-5-7), Fr. E4-4-5-5 经半制备 HPLC (流动相甲醇-水 46 : 54) 分离, 得到化合物 **11** (4.4 mg,  $t_R = 15.6$  min); Fr. E4-4-5-4 经过半制备 HPLC (流动相甲醇-水 30 : 70) 分离, 得到化合物 **10** (8.8 mg,  $t_R = 44$  min)。Fr. E5 经过硅胶柱分离, 用二氯甲烷-甲醇 (16 : 1~0 : 1) 梯度洗脱, 得到 4 个流份 (Fr. E5-1~Fr. E5-4), Fr. E5-3 经 ODS 分离, 以水-甲醇 (9 : 1~0 : 1) 梯度洗脱, 得到 14 个流份 (Fr. E5-3-1~Fr. E5-3-14), Fr. E5-3-3 经 Sephadex LH-20 分离, 以甲醇洗脱, 得到化合物 **12** (2.9 mg); Fr. E5-3-9 经 Sephadex LH-20 分离, 以二氯甲烷-甲醇 (1 : 1) 洗脱, 得到化合物 **13** (4.0 mg); Fr. E5-3-12 经 Sephadex LH-20 分离, 以石油醚-二氯甲烷-甲醇 (1 : 1 : 1) 洗脱, 得到化合物 **22** (10.0 mg) 和 **28** (2.2 mg); Fr. E5-3-1 经半制备 HPLC (流动相甲醇-水 30 : 70) 分离, 得到化合物 **20** (6.2 mg,  $t_R = 6.5$  min)。Fr. E5-2 经 Sephadex LH-20 分离, 以二氯甲烷-甲醇 (1 : 1) 洗脱, 再经半制备 HPLC (流动相甲醇-水 38 : 62) 分离, 得到化合物 **1** (3.0 mg,  $t_R = 23$  min)。Fr. E5-4 通过 Sephadex LH-20 分离, 以二氯甲烷-甲醇 (1 : 1) 洗脱, 得到 3 个流份 (Fr. E5-4-1~Fr. E5-4-3), Fr. E5-4-3 经半制备 HPLC (流动相甲醇-水 62 : 38) 分离, 得到化合物 **9** (1.5 mg,  $t_R = 41$  min)。Fr. E8 经 Sephadex LH-20 分离, 以二氯甲烷-甲醇 (1 : 1) 洗脱, 再通过半制备 HPLC

(流动相甲醇-水 50 : 50) 分离, 得到化合物 **2** (36.4 mg,  $t_R = 38.9$  min)。半制备 HPLC 体积流量均为 3 mL/min, 检测波长均为 210、254 nm。

### 3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色无定形粉末,  $[\alpha]_D^{25} = 0.3$  ( $c$  0.01, MeOH), ESI-MS  $m/z$ : 655.9  $[M-H]^-$ 。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO- $d_6$ , 600 MHz)  $\delta$ : 5.25 (1H, dd,  $J = 12.0, 1.5$  Hz, H-2), 2.06 (1H, brd,  $J = 13.8$  Hz, H-3a), 1.87 (1H, brd,  $J = 12.6$  Hz, H-3b), 5.01 (1H, d,  $J = 2.2$  Hz, H-4), 7.40 (2H, d,  $J = 8.6$  Hz, H-2', 6'), 6.99 (2H, d,  $J = 8.6$  Hz, H-3', 5'), 5.08 (1H, d,  $J = 7.6$  Hz, H-1''), 4.58 (1H, d,  $J = 7.7$  Hz, H-1'''), 4.67, 4.58 (1H, m, 6-CH<sub>2</sub>OH), 2.13 (3H, s, 8-CH<sub>3</sub>), 3.78 (3H, s, 4'-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (DMSO- $d_6$ , 150 MHz)  $\delta$ : 72.6 (C-2), 37.0 (C-3), 57.4 (C-4), 152.4 (C-5), 120.0 (C-6), 154.5 (C-7), 115.7 (C-8), 153.3 (C-9), 115.7 (C-10), 133.8 (C-1'), 128.0 (C-2', 6'), 114.3 (C-3', 5'), 159.4 (C-4'), 104.2 (C-1''), 74.3 (C-2''), 76.5 (C-3''), 70.8 (C-4''), 77.0 (C-5''), 61.3 (C-6''), 104.6 (C-1'''), 74.3 (C-2'''), 76.7 (C-3'''), 70.8 (C-4'''), 77.5 (C-5'''), 61.4 (C-6'''), 53.0 (6-CH<sub>2</sub>OH), 9.9 (8-CH<sub>3</sub>), 55.5 (4'-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献 [13] 报道基本一致, 故鉴定为三羽新月蕨苷 A。

化合物 **2**: 白色无定形粉末,  $[\alpha]_D^{25} = 6.0$  ( $c$  0.01, MeOH), ESI-MS  $m/z$ : 641.7  $[M+H]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (Methanol- $d_4$ , 600 MHz)  $\delta$ : 5.19 (1H, dd,  $J = 12.2, 2.1$  Hz, H-2), 2.01 (1H, d,  $J = 13.8$  Hz, H-3a), 1.87 (1H, d,  $J = 12.6$  Hz, H-3b), 4.99 (1H, d,  $J = 2.2$  Hz, H-4), 7.37 (2H, d,  $J = 8.7$  Hz, H-2', 6'), 6.96 (2H, d,  $J = 8.7$  Hz, H-3', 5'), 4.71 (1H, d,  $J = 7.2$  Hz, H-1''), 4.47 (1H, d,  $J = 7.7$  Hz, H-1'''), 2.22 (3H, s, 6-CH<sub>3</sub>), 2.06 (3H, s, 8-CH<sub>3</sub>), 3.74 (3H, s, 4'-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (Methanol- $d_4$ , 150 MHz)  $\delta$ : 72.3 (C-2), 36.6 (C-3), 56.9 (C-4), 150.6 (C-5), 117.2 (C-6), 154.2 (C-7), 115.5 (C-8), 150.8 (C-9), 115.3 (C-10), 133.6 (C-1'), 127.5 (C-2', 6'), 113.9 (C-3', 5'), 158.9 (C-4'), 103.3 (C-1''), 73.9 (C-2''), 76.0 (C-3''), 70.0 (C-4''), 76.6 (C-5''), 60.7 (C-6''), 104.5 (C-1'''), 76.6 (C-2'''), 74.1 (C-3'''), 69.8 (C-4'''), 76.9 (C-5'''), 61.2 (C-6'''), 11.1 (6-CH<sub>3</sub>), 9.5 (8-CH<sub>3</sub>), 55.1 (4'-

OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献 [14] 报道基本一致, 故鉴定为 eruberin B。

化合物 **3**: 淡棕色油状物,  $[\alpha]_D^{25} = 0.2$  ( $c$  0.01, MeOH), ESI-MS  $m/z$ : 697.2  $[M+H]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO- $d_6$ , 600 MHz)  $\delta$ : 4.98 (1H, m, H-2), 2.05 (1H, brd,  $J = 13.8$  Hz, H-3a), 1.89 (1H, brd,  $J = 12.6$  Hz, H-3b), 4.79 (1H, m, H-4), 7.37 (2H, d,  $J = 8.7$  Hz, H-2', 6'), 6.94 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz, H-3', 5'), 5.19 (1H, d,  $J = 8.3$  Hz, H-1''), 4.48 (1H, d,  $J = 7.6$  Hz, H-1'''), 3.72 (3H, s, 4-OCH<sub>3</sub>), 3.73 (3H, s, 4'-OCH<sub>3</sub>), 2.16 (3H, s, 6-CH<sub>3</sub>), 2.08 (3H, s, 8-CH<sub>3</sub>), 2.03 (3H, s, CH<sub>3</sub>CO); <sup>13</sup>C-NMR (DMSO- $d_6$ , 150 MHz)  $\delta$ : 70.4 (C-2), 37.0 (C-3), 67.9 (C-4), 151.4 (C-5), 117.2 (C-6), 153.3 (C-7), 116.3 (C-8), 151.9 (C-9), 114.3 (C-10), 132.9 (C-1'), 128.1 (C-2', 6'), 114.3 (C-3', 5'), 160.1 (C-4'), 100.6 (C-1''), 74.8 (C-2''), 76.8 (C-3''), 70.6 (C-4''), 77.6 (C-5''), 63.5 (C-6''), 105.0 (C-1'''), 74.5 (C-2'''), 76.5 (C-3'''), 70.0 (C-4'''), 76.9 (C-5'''), 61.4 (C-6'''), 55.4 (4-OCH<sub>3</sub>), 55.6 (4'-OCH<sub>3</sub>), 10.3 (6-CH<sub>3</sub>), 10.2 (8-CH<sub>3</sub>), 170.7 (C=O), 21.2 (CH<sub>3</sub>CO)。以上数据与文献 [15] 报道基本一致, 故鉴定为 (2*S*, 4*R*)-5, 7-hydroxy-4, 4'-dimethoxy-6, 8-dimethyl-flavan-5-*O*- $\beta$ -*D*-6-acetylglucopyranoside-7-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside。

化合物 **4**: 粉红色结晶,  $[\alpha]_D^{25} = 6.0$  ( $c$  0.01, MeOH), ESI-MS  $m/z$ : 461.2  $[M+H]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (Methanol- $d_4$ , 600 MHz)  $\delta$ : 4.86 (1H, m, H-2), 2.01 (2H, m, H-3), 5.10 (1H, m, H-4), 5.15 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-1''), 3.83 (3H, s, 4'-OCH<sub>3</sub>), 2.15 (3H, s, 6-CH<sub>3</sub>), 2.06 (3H, s, 8-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (Methanol- $d_4$ , 150 MHz)  $\delta$ : 73.9 (C-2), 38.6 (C-3), 66.5 (C-4), 150.0 (C-5), 109.4 (C-6), 154.9 (C-7), 107.5 (C-8), 151.0 (C-9), 104.0 (C-10), 133.7 (C-1'), 127.0 (C-2', 6'), 113.4 (C-3', 5'), 159.4 (C-4'), 102.1 (C-1''), 74.3 (C-2''), 75.2 (C-3''), 70.3 (C-4''), 77.6 (C-5''), 62.7 (C-6''), 7.2 (6-CH<sub>3</sub>), 8.1 (8-CH<sub>3</sub>), 55.1 (4'-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献 [16] 报道基本一致, 故鉴定为 eruberin A。

化合物 **5**: 白色无定形粉末,  $[\alpha]_D^{25} = 5.0$  ( $c$  0.01, MeOH), ESI-MS  $m/z$ : 623.6  $[M+H]^+$ 。<sup>1</sup>H-

NMR (Methnol- $d_4$ , 600 MHz)  $\delta$ : 4.98 (1H, brd,  $J=12.0$  Hz, H-2), 2.04~1.94 (1H, m, H-3a), 2.38~2.31 (1H, m, H-3b), 5.11 (1H, d,  $J=3.0$  Hz, H-4), 7.44 (2H, d,  $J=8.7$  Hz, H-2', 6'), 6.96 (2H, d,  $J=8.7$  Hz, H-3', 5'), 5.16 (1H, d,  $J=8.3$  Hz, H-1''), 4.64 (1H, d,  $J=7.7$  Hz, H-1'''), 3.52 (1H, dd,  $J=8.9, 7.9$  Hz, H-2''), 3.82 (3H, s, 4'-OCH<sub>3</sub>), 2.31 (3H, s, 6-CH<sub>3</sub>), 2.19 (3H, s, 8-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (Methnol- $d_4$ , 150 MHz)  $\delta$ : 73.4 (C-2), 36.7 (C-3), 65.4 (C-4), 150.1 (C-5), 116.8 (C-6), 154.7 (C-7), 115.7 (C-8), 151.4 (C-9), 108.2 (C-10), 133.1 (C-1'), 127.2 (C-2', 6'), 113.4 (C-3', 5'), 159.4 (C-4'), 101.1 (C-1''), 74.8 (C-2''), 76.0 (C-3''), 70.3 (C-4''), 77.5 (C-5''), 61.4 (C-6''), 104.1 (C-1'''), 74.5 (C-2'''), 75.6 (C-3'''), 70.2 (C-4'''), 74.7 (C-5'''), 61.2 (C-6'''), 9.8 (6-CH<sub>3</sub>), 9.3 (8-CH<sub>3</sub>), 54.3 (4'-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献 [17] 报道基本一致, 故鉴定为 abacopterin I。

化合物 6: 黄色无定形粉末,  $[\alpha]_D^{25} = -3.0$  ( $c$  0.01, MeOH), ESI-MS  $m/z$ : 313.4 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz)  $\delta$ : 5.35 (1H, dd,  $J=12.8, 3.0$  Hz, H-2), 3.05 (1H, dd,  $J=17.0, 12.8$  Hz, H-3a), 2.82 (1H, dd,  $J=17.0, 3.0$  Hz, H-3b), 7.39 (2H, d,  $J=8.7$  Hz, H-2', 6'), 6.96 (2H, d,  $J=8.7$  Hz, H-3', 5'), 3.84 (3H, s, 4'-OCH<sub>3</sub>), 2.06 (3H, s, 6-CH<sub>3</sub>), 2.08 (3H, s, 8-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 150 MHz)  $\delta$ : 78.6 (C-2), 43.3 (C-3), 196.6 (C-4), 159.3 (C-5), 102.9 (C-6), 159.8 (C-7), 102.9 (C-8), 157.8 (C-9), 102.0 (C-10), 127.5 (C-1'), 131.0 (C-2', 6'), 114.1 (C-3', 5'), 159.7 (C-4'), 7.6 (6-CH<sub>3</sub>), 6.8 (8-CH<sub>3</sub>), 55.4 (4'-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献 [18] 报道基本一致, 故鉴定为荚果蕨素。

化合物 7: 淡棕色粉末,  $[\alpha]_D^{25} = 48.9$  ( $c$  0.01, MeOH), ESI-MS  $m/z$ : 301.3 [M-H]<sup>-</sup>, <sup>1</sup>H-NMR (Methnol- $d_4$ , 600 MHz)  $\delta$ : 5.68 (1H, dd,  $J=12.7, 3.2$  Hz, H-2), 2.96 (1H, dd,  $J=17.2, 12.7$  Hz, H-3a), 2.85 (1H, dd,  $J=17.2, 3.2$  Hz, H-3b), 6.06 (1H, d,  $J=2.3$  Hz, H-6), 6.11 (1H, d,  $J=2.3$  Hz, H-8), 6.94 (1H, d,  $J=2.9$  Hz, H-2'), 6.67 (1H, d,  $J=8.6$  Hz, H-5'), 6.62 (1H, dd,  $J=8.6, 2.9$  Hz, H-6'), 3.80 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (Methnol- $d_4$ , 150 MHz)  $\delta$ : 76.2

(C-2), 43.0 (C-3), 198.3 (C-4), 165.2 (C-5), 95.7 (C-6), 169.4 (C-7), 94.9 (C-8), 164.8 (C-9), 104.3 (C-10), 126.7 (C-1'), 113.9 (C-2'), 151.3 (C-3'), 147.9 (C-4'), 116.6 (C-5'), 117.0 (C-6'), 56.2 (3'-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献 [19] 报道基本一致, 故鉴定为高圣草素。

化合物 8: 白色粉末,  $[\alpha]_D^{25} = 29.0$  ( $c$  0.01, MeOH), ESI-MS  $m/z$ : 303.3 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (Methnol- $d_4$ , 600 MHz)  $\delta$ : 5.68 (1H, dd,  $J=12.7, 3.1$  Hz, H-2), 2.87 (1H, d,  $J=3.2$  Hz, H-3a), 2.97 (1H, m, H-3b), 6.05 (1H, d,  $J=2.2$  Hz, H-6), 6.11 (1H, d,  $J=2.2$  Hz, H-8), 6.62 (1H, dd,  $J=8.6, 2.9$  Hz, H-6'), 6.67 (1H, d,  $J=8.6$  Hz, H-5'), 6.94 (1H, d,  $J=2.8$  Hz, H-2'), 3.82 (3H, s, 7-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (Methnol- $d_4$ , 150 MHz)  $\delta$ : 76.0 (C-2), 43.0 (C-3), 198.0 (C-4), 164.8 (C-5), 95.1 (C-6), 169.4 (C-7), 94.9 (C-8), 165.2 (C-9), 104.0 (C-10), 127.3 (C-1'), 117.0 (C-2'), 116.6 (C-3'), 151.3 (C-4'), 147.9 (C-5'), 112.0 (C-6'), 57.3 (7-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献 [20] 报道基本一致, 故鉴定为 (2S)-5, 3', 4'-trihydroxy-7-methoxyflavanon。

化合物 9: 棕色粉末,  $[\alpha]_D^{25} = 67.0$  ( $c$  0.01, MeOH), ESI-MS  $m/z$ : 303.2 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO- $d_6$ , 600 MHz)  $\delta$ : 5.67 (1H, dd,  $J=12.8, 3.0$  Hz, H-2), 2.75 (1H, dd,  $J=17.1, 3.1$  Hz, H-3a), 3.17 (1H, dd,  $J=17.1, 12.8$  Hz, H-3b), 6.14 (1H, d,  $J=2.2$  Hz, H-6), 6.10 (1H, d,  $J=2.2$  Hz, H-8), 6.85 (1H, d,  $J=2.9$  Hz, H-2'), 6.60 (1H, dd,  $J=8.6, 2.9$  Hz, H-4'), 6.69 (1H, d,  $J=8.6$  Hz, H-6'), 3.80 (3H, s, 7-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (DMSO- $d_6$ , 150 MHz)  $\delta$ : 74.3 (C-2), 41.4 (C-3), 197.1 (C-4), 163.4 (C-5), 94.9 (C-6), 167.6 (C-7), 93.8 (C-8), 163.3 (C-9), 103.1 (C-10), 125.0 (C-1'), 146.7 (C-2'), 116.4 (C-3'), 116.0 (C-4'), 150.1 (C-5'), 113.1 (C-6'), 56.0 (7-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献 [21] 报道基本一致, 故鉴定为 (2S)-5, 2', 5'-trihydroxy-7-methoxyflavanone。

化合物 10: 棕色油状物,  $[\alpha]_D^{25} = -13.9$  ( $c$  0.01, MeOH), ESI-MS  $m/z$ : 465.1 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO- $d_6$ , 600 MHz)  $\delta$ : 5.63 (1H, dd,  $J=13.0, 2.8$  Hz, H-2), 2.68 (1H, dd,  $J=16.8, 2.9$

Hz, H-3a), 2.95 (1H, dd,  $J=16.9, 13.0$  Hz, H-3b), 6.36 (1H, d,  $J=2.3$  Hz, H-6), 6.53 (1H, d,  $J=2.3$  Hz, H-8), 6.86 (1H, d,  $J=2.8$  Hz, H-2'), 6.68 (1H, d,  $J=8.7$  Hz, H-5'), 6.59 (1H, dd,  $J=8.4, 2.6$  Hz, H-6'), 4.79 (1H, d,  $J=7.5$  Hz, H-1''), 3.81 (3H, s, 7-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 150 MHz)  $\delta$ : 74.4 (C-2), 43.8 (C-3), 190.2 (C-4), 160.0 (C-5), 96.3 (C-6), 165.8 (C-7), 98.5 (C-8), 164.4 (C-9), 106.4 (C-10), 125.5 (C-1'), 113.2 (C-2'), 146.6 (C-3'), 150.1 (C-4'), 116.3 (C-5'), 115.9 (C-6'), 103.2 (C-1''), 73.6 (C-2''), 76.0 (C-3''), 70.6 (C-4''), 77.8 (C-5''), 61.0 (C-6''), 56.0 (7-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献 [22] 报道基本一致, 故鉴定为 galinosides B。

化合物 11: 淡黄色胶状物, ESI-MS  $m/z$ : 465.2 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 600 MHz)  $\delta$ : 6.20 (1H, d,  $J=1.8$  Hz, H-6), 6.41 (1H, d,  $J=1.8$  Hz, H-8), 7.55 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-2'), 6.84 (1H, d,  $J=8.4$  Hz, H-5'), 7.58 (1H, dd,  $J=8.4, 2.2$  Hz, H-6'), 5.46 (1H, d,  $J=7.4$  Hz, H-1''); <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 150 MHz)  $\delta$ : 156.6 (C-2), 133.6 (C-3), 177.9 (C-4), 161.1 (C-5), 98.5 (C-6), 164.0 (C-7), 93.4 (C-8), 156.9 (C-9), 103.8 (C-10), 121.1 (C-1'), 115.2 (C-2'), 144.8 (C-3'), 148.4 (C-4'), 116.3 (C-5'), 121.8 (C-6'), 101.2 (C-1''), 74.2 (C-2''), 76.5 (C-3''), 70.0 (C-4''), 77.6 (C-5''), 61.6 (C-6'')。以上数据与文献 [23] 报道基本一致, 故鉴定为异槲皮苷。

化合物 12: 黄色粉末, ESI-MS  $m/z$ : 595.1 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (Methanol-*d*<sub>4</sub>, 600 MHz)  $\delta$ : 6.21 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-6), 6.40 (1H, d,  $J=1.9$  Hz, H-8), 8.06 (2H, d,  $J=8.8$  Hz, H-2', 6'), 6.89 (2H, d,  $J=8.9$  Hz, H-3', 5'), 5.13 (1H, d,  $J=7.3$  Hz, H-1''), 3.64 (1H, d,  $J=1.7$  Hz, H-6''), 4.52 (1H, d,  $J=1.1$  Hz, H-1'''); <sup>13</sup>C-NMR (Methanol-*d*<sub>4</sub>, 150 MHz)  $\delta$ : 159.2 (C-2), 133.6 (C-3), 180.0 (C-4), 150.0 (C-5), 98.4 (C-6), 166.7 (C-7), 94.0 (C-8), 160.1 (C-9), 105.3 (C-10), 123.4 (C-1'), 133.1 (C-2', 6'), 116.8 (C-3', 5'), 160.1 (C-4'), 103.1 (C-1''), 72.1 (C-2''), 78.8 (C-3''), 74.6 (C-4''), 70.4 (C-5''), 69.3 (C-6''), 100.7 (C-1'''), 72.1 (C-2'''), 72.8

(C-3'''), 77.9 (C-4'''), 73.2 (C-5'''), 18.6 (C-6'')。以上数据与文献 [24] 报道基本一致, 故鉴定为 kaempferol 3-*O*-robinobioside。

化合物 13: 淡黄色粉末, ESI-MS  $m/z$ : 609.9 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (Methanol-*d*<sub>4</sub>, 600 MHz)  $\delta$ : 6.18 (1H, d,  $J=1.8$  Hz, H-6), 6.36 (1H, d,  $J=1.7$  Hz, H-8), 7.52 (1H, d,  $J=2.1$  Hz, H-2'), 6.83 (1H, d,  $J=8.3$  Hz, H-5'), 7.54 (1H, dd,  $J=8.4, 2.1$  Hz, H-6'), 5.33 (1H, d,  $J=7.3$  Hz, H-1''), 3.70 (1H, d,  $J=10.4$  Hz, H-6a''), 3.27 (1H, m, H-6b''), 4.38 (1H, brs, H-1'''); <sup>13</sup>C-NMR (Methanol-*d*<sub>4</sub>, 150 MHz)  $\delta$ : 156.9 (C-2), 133.6 (C-3), 177.6 (C-4), 156.9 (C-5), 99.0 (C-6), 161.6 (C-7), 94.5 (C-8), 156.9 (C-9), 103.8 (C-10), 122.0 (C-1'), 115.6 (C-2'), 145.8 (C-3'), 149.1 (C-4'), 116.6 (C-5'), 121.4 (C-6'), 101.7 (C-1''), 76.8 (C-2''), 72.2 (C-3''), 70.4 (C-4''), 76.3 (C-5''), 67.4 (C-6''), 101.0 (C-1'''), 70.9 (C-2'''), 74.6 (C-3'''), 70.4 (C-4'''), 68.7 (C-5'''), 18.2 (C-6''')。以上数据与文献 [25] 报道基本一致, 故鉴定为芦丁。

化合物 14: 白色粉末, ESI-MS  $m/z$ : 389.2 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 600 MHz)  $\delta$ : 5.19 (1H, d,  $J=7.6$  Hz, H-1), 7.53 (1H, d,  $J=1.1$  Hz, H-3), 2.96 (1H, brt,  $J=8.5$  Hz, H-5), 2.70 (1H, dd,  $J=15.7, 8.1$  Hz, H-6a), 2.06 (1H, dd,  $J=16.0, 6.2$  Hz, H-6b), 5.82 (1H, m, H-7), 2.65 (1H, t,  $J=7.3$  Hz, H-9), 3.98 (1H, d,  $J=14.7$  Hz, H-10a), 4.14 (1H, d,  $J=14.5$  Hz, H-10b), 4.54 (1H, d,  $J=7.9$  Hz, H-1'), 3.73 (3H, s, 4-COOCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 150 MHz)  $\delta$ : 95.8 (C-1), 152.0 (C-3), 111.0 (C-4), 35.2 (C-5), 38.3 (C-6), 126.9 (C-7), 143.4 (C-8), 45.6 (C-9), 60.0 (C-10), 168.1 (C-11), 50.3 (11-OCH<sub>3</sub>), 98.9 (C-1'), 73.5 (C-2'), 77.0 (C-3'), 70.1 (C-4'), 76.5 (C-5'), 61.3 (C-6')。以上数据与文献 [26] 报道基本一致, 故鉴定为京尼平苷。

化合物 15: 白色粉末,  $[\alpha]_D^{25} = 32.0$  ( $c$  0.01, MeOH), ESI-MS  $m/z$ : 329.0 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 600 MHz)  $\delta$ : 2.68 (1H, d,  $J=16.7$  Hz, H-2a), 1.86 (1H, d,  $J=16.7$  Hz, H-2b), 5.80 (1H, s, H-4), 2.13 (1H, t,  $J=3.8$  Hz, H-6), 4.10 (1H, dd,  $J=10.4, 3.7$  Hz, H-7a), 3.61

(1H, dd,  $J=10.4, 4.4$  Hz, H-7b), 4.13 (1H, d,  $J=7.8$  Hz, H-1'), 0.96 (3H, s, 8-CH<sub>3</sub>), 1.04 (3H, s, 9-CH<sub>3</sub>), 2.00 (3H, s, 10-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 150 MHz)  $\delta$ : 35.4 (C-1), 48.5 (C-2), 199.0 (C-3), 127.0 (C-4), 162.1 (C-5), 50.8 (C-6), 68.0 (C-7), 103.3 (C-1'), 73.8 (C-2'), 77.2 (C-3'), 70.1 (C-4'), 77.4 (C-5'), 61.0 (C-6'), 29.3 (8-CH<sub>3</sub>), 26.8 (9-CH<sub>3</sub>), 23.9 (10-CH<sub>3</sub>)。以上数据与文献 [27] 报道基本一致, 故鉴定为 Jasminoside A。

化合物 16: 白色粉末, ESI-MS  $m/z$ : 413.5 [M + H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz)  $\delta$ : 5.70 (1H, s, H-4), 0.72 (3H, s, H-18), 1.04 (3H, s, H-19), 0.95 (3H, d,  $J=7.0$  Hz, H-21), 0.90 (3H, d,  $J=7.0$  Hz, H-26), 0.81 (3H, d,  $J=7.0$  Hz, H-27), 0.88 (3H, t,  $J=7.5$  Hz, H-29); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 150 MHz)  $\delta$ : 35.9 (C-1), 33.8 (C-2), 199.5 (C-3), 123.5 (C-4), 171.5 (C-5), 33.7 (C-6), 31.8 (C-7), 35.5 (C-8), 53.6 (C-9), 38.4 (C-10), 22.8 (C-11), 39.4 (C-12), 45.6 (C-13), 55.7 (C-14), 24.0 (C-15), 28.9 (C-16), 55.8 (C-17), 11.8 (C-18), 17.2 (C-9), 35.9 (C-20), 18.8 (C-21), 35.4 (C-22), 25.8 (C-23), 42.2 (C-24), 29.5 (C-25), 20.8 (C-26), 19.6 (C-27), 24.0 (C-28), 11.7 (C-29)。以上数据与文献 [28] 报道基本一致, 故鉴定为  $\beta$ -sitostenone。

化合物 17: 白色粉末, ESI-MS  $m/z$ : 651.3 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz)  $\delta$ : 4.54 (1H, m, H-3), 5.39 (1H, d,  $J=4.6$  Hz, H-6), 0.80 (3H, s, H-18), 0.97 (3H, s, H-19), 0.91 (3H, d,  $J=6.6$  Hz, H-21), 0.84 (3H, m, H-26), 0.82 (3H, m, H-27), 0.60 (3H, m, H-29), 0.64 (3H, m, H-16'); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 150 MHz)  $\delta$ : 36.0 (C-1), 29.5 (C-2), 73.5 (C-3), 35.4 (C-4), 139.7 (C-5), 122.5 (C-6), 34.0 (C-7), 36.5 (C-8), 49.8 (C-9), 34.1 (C-10), 19.5 (C-11), 32.1 (C-12), 42.2 (C-13), 56.7 (C-14), 24.3 (C-15), 28.2 (C-16), 56.8 (C-17), 11.9 (C-18), 18.8 (C-19), 36.3 (C-20), 18.9 (C-21), 33.8 (C-22), 26.2 (C-23), 45.8 (C-24), 29.3 (C-25), 20.0 (C-26), 19.2 (C-27), 23.2 (C-28), 12.1 (C-29), 173.3 (C-1'), 33.3 (C-2'), 25.1 (C-3'), 29.3 (C-4'), 29.4 (C-5'), 29.6 (C-

6'), 29.3~29.6 (C-7'~13'), 31.9 (C-14'), 22.7 (C-15'), 13.9 (C-16')。以上数据与文献 [29] 报道基本一致, 故鉴定为 sitosterol palmitate。

化合物 18: 白色针粉末, 经薄层色谱检验, 浓硫酸-香草醛反应显紫色, 其 R<sub>f</sub> 值与  $\beta$ -谷甾醇对照品完全一致, 故鉴定为  $\beta$ -谷甾醇。

化合物 19: 白色粉末, ESI-MS  $m/z$ : 457.4 [M + H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz)  $\delta$ : 3.22 (1H, dd,  $J=11.3, 4.7$  Hz, H-3), 5.26 (1H, t,  $J=3.6$  Hz, H-12), 0.99 (3H, s, H-23), 1.08 (3H, s, H-24), 0.70 (3H, s, H-25), 0.89 (3H, s, H-26), 1.03 (3H, s, H-27), 0.86 (3H, d,  $J=6.4$  Hz, H-29), 0.78 (3H, d,  $J=7.0$  Hz, H-30); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 150 MHz)  $\delta$ : 37.5 (C-1), 28.6 (C-2), 79.6 (C-3), 37.5 (C-4), 55.7 (C-5), 18.8 (C-6), 33.5 (C-7), 37.5 (C-8), 48.0 (C-9), 37.2 (C-10), 17.5 (C-11), 126.4 (C-12), 138.3 (C-13), 42.5 (C-14), 28.6 (C-15), 24.7 (C-16), 48.0 (C-17), 53.2 (C-18), 39.3 (C-19), 39.1 (C-20), 31.3 (C-21), 37.2 (C-22), 28.5 (C-23), 23.8 (C-24), 16.1 (C-25), 17.5 (C-26), 23.8 (C-27), 181.5 (C-28), 16.7 (C-29), 16.8 (C-30)。以上数据与文献 [30] 报道基本一致, 故鉴定为乌苏酸。

化合物 20: 白色粉末, ESI-MS 显示  $m/z$ : 471.3 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (Methanol-*d*<sub>4</sub>, 600 MHz)  $\delta$ : 4.17 (1H, dd,  $J=14.6, 1.7$  Hz, H-1a), 4.08 (1H, dd,  $J=14.6, 1.6$  Hz, H-1b), 5.39 (1H, t,  $J=1.5$  Hz, H-3), 1.15 (3H, s, H-23), 1.33 (3H, s, H-24), 0.85 (3H, s, H-25), 0.86 (3H, s, H-26), 1.31 (3H, s, H-27), 1.21 (3H, s, H-29), 0.93 (3H, d,  $J=6.7$  Hz, H-30); <sup>13</sup>C-NMR (Methanol-*d*<sub>4</sub>, 150 MHz)  $\delta$ : 60.0 (C-1), 155.7 (C-2), 133.3 (C-3), 41.4 (C-4), 63.0 (C-5), 17.1 (C-6), 34.1 (C-7), 41.6 (C-8), 41.7 (C-9), 50.4 (C-10), 26.0 (C-11), 128.4 (C-12), 138.7 (C-13), 41.8 (C-14), 29.3 (C-15), 26.2 (C-16), 48.1 (C-17), 53.8 (C-18), 72.2 (C-19), 42.9 (C-20), 25.6 (C-21), 37.7 (C-22), 28.5 (C-23), 25.0 (C-24), 17.7 (C-25), 17.7 (C-26), 24.1 (C-27), 180.6 (C-28), 26.2 (C-29), 15.2 (C-30)。以上数据与文献 [31] 报道基本一致, 故鉴定为山香二烯酸。

化合物 21: 白色结晶性粉末, ESI-MS  $m/z$ :

155.1  $[M+H]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 600 MHz)  $\delta$ : 7.34 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-2), 6.77 (1H, d, *J*=8.2 Hz, H-5), 7.28 (1H, dd, *J*=8.2, 2.0 Hz, H-6); <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 150 MHz)  $\delta$ : 122.2 (C-1), 117.0 (C-2), 145.3 (C-3), 150.2 (C-4), 115.5 (C-5), 122.2 (C-6), 170.0 (-COOH)。以上数据与文献 [32] 报道基本一致, 故鉴定为原儿茶酸。

化合物 22: 白色结晶性粉末, ESI-MS *m/z*: 183.1  $[M+H]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 600 MHz)  $\delta$ : 7.33 (1H, brs, H-2), 7.28 (1H, d, *J*=8.2 Hz, H-5), 7.28 (1H, d, *J*=8.2 Hz, H-6), 3.17 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.78 (3H, s, 4-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 150 MHz)  $\delta$ : 122.3 (C-1), 111.9 (C-2), 148.5 (C-3), 152.6 (C-4), 115.5 (C-5), 122.0 (C-6), 49.0 (3-OCH<sub>3</sub>), 55.3 (4-OCH<sub>3</sub>), 168.1 (-COOH)。以上数据与文献 [33] 报道基本一致, 故鉴定为藜芦酸。

化合物 23: 白色结晶性粉末, ESI-MS *m/z*: 171.1  $[M+H]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 600 MHz)  $\delta$ : 7.17 (2H, s, H-3, 5); <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 150 MHz)  $\delta$ : 101.1 (C-1), 137.2 (C-2, 6), 112.8 (C-3, 5), 130.4 (C-4), 161.2 (-COOH)。以上数据与文献 [34] 报道基本一致, 故鉴定为没食子酸。

化合物 24: 微黄色油状物, ESI-MS *m/z*: 279.1  $[M+H]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz)  $\delta$ : 7.72 (2H, dd, *J*=5.7, 3.3 Hz, H-3, 6), 7.53 (2H, dd, *J*=5.7, 3.3 Hz, H-4, 5), 4.31 (4H, t, *J*=6.7 Hz, H-8, 8'), 1.72 (4H, m, H-9, 9'), 1.44 (4H, m, H-10, 10'), 0.96 (6H, t, *J*=7.4 Hz, H-11, 11'); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 150 MHz)  $\delta$ : 132.1 (C-1, 2), 128.0 (C-3, 6), 130.0 (C-4, 5), 167.5 (C-7, 7'), 65.1 (C-8, 8'), 30.3 (C-9, 9'), 18.9 (C-10, 10'), 13.2 (C-11, 11')。以上数据与文献 [35] 报道基本一致, 故鉴定为邻苯二甲酸二丁酯。

化合物 25: 无色油状物, ESI-MS *m/z*: 391.1  $[M+H]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz)  $\delta$ : 7.71 (2H, dd, *J*=5.7, 3.3 Hz, H-3, 6), 7.53 (2H, dd, *J*=5.7, 3.3 Hz, H-4, 5), 4.22 (4H, dd, *J*=11.7, 5.9 Hz, H-1', 1''), 1.68 (2H, dt, *J*=12.3, 6.2 Hz, H-2', 2''), 1.38 (4H, m, H-3', 3''), 1.28 (4H, m, H-4', 4''), 1.28 (4H, m, H-5', 5''),

0.91 (6H, m, H-6', 6''), 1.28 (4H, m, H-7', 7''), 0.92 (6H, m, H-8', 8''); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 150 MHz)  $\delta$ : 132.2 (C-1, 2), 129.3 (C-3, 6), 131.3 (C-4, 5), 168.0 (C-COO), 68.7 (C-1', 1''), 39.2 (C-2', 2''), 24.2 (C-3', 3''), 23.3 (C-4', 4''), 29.4 (C-5', 5''), 14.6 (C-6', 6''), 30.3 (C-7', 7''), 11.5 (C-8', 8'')。以上数据与文献 [36] 报道基本一致, 故鉴定为邻苯二甲酸-2-乙基己酯。

化合物 26: 白色粉末, ESI-MS *m/z*: 297.1  $[M+H]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz)  $\delta$ : 2.37 (2H, t, *J*=7.5 Hz, H-2), 5.43~5.33 (2H, m, H-9, 10), 0.90 (3H, t, *J*=7.0 Hz, H-19); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 150 MHz)  $\delta$ : 180.0 (C-1), 34.0 (C-2), 24.6 (C-3), 29.7~29.0 (C-4~7, 12~16) 34.1 (C-8), 129.7 (C-9), 130.0 (C-10), 34.0 (C-11), 31.9 (C-17), 22.7 (C-18), 14.1 (C-19)。以上数据与文献 [37] 报道基本一致, 故鉴定为 9-nonadecenoic acid。

化合物 27: 白色粉末, ESI-MS *m/z*: 885.6  $[M+H]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz)  $\delta$ : 3.63 (1H, dd, *J*=11.4, 5.8 Hz, H-1a), 3.72 (1H, dd, *J*=11.4, 3.8 Hz, H-1b), 3.92 (1H, m, H-2), 4.17 (1H, dd, *J*=11.7, 6.2 Hz, H-3a), 4.23 (1H, dd, *J*=11.7, 4.5 Hz, H-3b), 2.39 (2H, dt, *J*=15.1, 7.6 Hz, H-2'), 1.64 (2H, m, H-3'), 1.27 (8H, m, H-4'~7'), 2.79 (2H, t, *J*=6.8 Hz, H-8'), 5.43 (2H, m, H-9', 10'), 2.14 (8H, m, H-12'~15'), 1.27 (4H, m, H-16', 17'), 0.88 (3H, m, H-18'); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 150 MHz)  $\delta$ : 63.4 (C-1), 70.4 (C-2), 65.3 (C-3), 174.4 (C-1'), 34.7 (C-2'), 24.9 (C-3'), 29.0~29.8 (C-4'~7'), 25.4 (C-8'), 127.0 (C-9'), 130.0 (C-10'), 27.4 (C-12'~15'), 31.8 (C-16'), 22.7 (C-17'), 14.1 (C-18')。以上数据与文献 [38] 报道基本一致, 故鉴定为 triacylglycerol。

化合物 28: 暗红色粉末状结晶, ESI-MS *m/z*: 977.2  $[M+H]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 600 MHz)  $\delta$ : 7.36 (2H, d, *J*=11.2 Hz, H-3, 14), 6.67 (2H, d, *J*=12.0 Hz, H-4, 13), 6.82 (2H, m, H-5, 12), 6.53 (2H, d, *J*=10.6 Hz, H-7, 10), 6.85 (2H, d, *J*=10.7 Hz, H-8, 9), 1.92 (6H, s, H-17, 20), 1.94 (6H, s, H-18, 19), glucose A, C, 5.42 (2H, d, *J*=7.9 Hz, H-1', 1''), glucose B, D,

4.17 (2H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-1'', 1''');  $^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 150 MHz)  $\delta$ : 166.6 (C-1, 16), 125.5 (C-2, 15), 140.4 (C-3, 14), 124.0 (C-4, 13), 142.0 (C-5, 12), 137.5 (C-6, 11), 136.5 (C-7, 10), 132.5 (C-8, 9), 13.1 (C-17, 20), 13.0 (C-18, 19), glucose A, C, 94.9 (C-1', 1'''), 72.7 (C-2', 2'''), 76.5 (C-3', 3'''), 69.5 (C-4', 4'''), 76.7 (C-5', 5'''), 68.3 (C-6', 6'''), glucose B, D, 103.5 (C-1'', 1'''), 73.8 (C-2'', 2'''), 77.0 (C-3'', 3'''), 70.3 (C-4'', 4'''), 77.2 (C-5'', 5'''), 61.3 (C-6'', 6'''). 以上数据与文献 [39] 报道基本一致, 故鉴定为西红花苷 I。

#### 4 体外抗肿瘤活性研究

采用 MTT 法测定化合物 1~28 对人肝癌细胞 HepG-2、人结肠癌细胞 HCT-116、人乳腺癌细胞 MCF-7 和人胃腺癌细胞 BGC-823 的细胞毒活性, 以评价所得化合物的体外抗肿瘤活性。

取对数生长期的肿瘤细胞, 按  $7 \times 10^3$ /孔的密度接种于 96 个孔板中, 培养至贴壁 24 h, 弃去培养基, 分别加入 100  $\mu\text{L}$  浓度为 0、5、10、15、20、25  $\mu\text{mol/L}$  的待测样品, 每组设置 3 个复孔, 同时设置空白组 (不加细胞和药物) 和对照组 (不加待测样品), 以紫杉醇为阳性药。在 37  $^{\circ}\text{C}$ 、5%  $\text{CO}_2$  条件下培养 24 h 后, 每孔加入 100  $\mu\text{L}$  (含 10% MTT) 培养液继续培养 4 h, 弃去培养液, 每孔加入 100  $\mu\text{L}$  DMSO, 摇床振荡 10 min, 用酶标仪在 490 nm 波长处测定各孔光密度 (OD) 值, 计算细胞存活率, 公式为细胞存活率 =  $[(\text{OD}_{\text{样品组}} - \text{OD}_{\text{空白组}}) / (\text{OD}_{\text{对照组}} - \text{OD}_{\text{空白组}})] \times 100\%$ 。依据浓度标准曲线, 计算各化合物对 4 株肿瘤细胞的  $\text{IC}_{50}$  值。

结果显示, 所有化合物对 HepG-2、MCF-7 细胞无明显抑制作用; 化合物 1 对 BGC-823、HCT-116 细胞具有较弱的增殖抑制作用, 其  $\text{IC}_{50}$  值分别为 (22.07 $\pm$ 0.38)、(20.67 $\pm$ 0.11)  $\mu\text{mol/L}$ ; 化合物 9 具有较弱的抑制 BGC-823 细胞增殖作用, 其  $\text{IC}_{50}$  值为 (21.58 $\pm$ 0.05)  $\mu\text{mol/L}$ 。化合物 4 具有较弱的抑制 HCT-116 细胞增殖作用, 其  $\text{IC}_{50}$  值为 (16.67 $\pm$ 0.36)  $\mu\text{mol/L}$ 。

#### 5 讨论

本实验从金线吊葫芦中分离并鉴定得到 28 个化合物, 包括 13 个黄酮、2 个单萜、3 个甾体、2 个三萜、5 个苯环衍生物及 3 个其他类, 其中化合物 1~10、14~15、28 为首次崖爬藤属中分离得到。

本实验还对分离出的单体化合物进行体外抗肿瘤活性筛选, 结果化合物 1、9 对人胃腺癌细胞 BGC-823 具有较弱的抑制作用, 化合物 1、4 对人结肠癌细胞 HCT-116 具有较弱的抑制作用; 所有化合物对人肝癌细胞 HepG-2、人乳腺癌细胞 MCF-7 无明显抑制作用。本研究发现, 具有微弱细胞毒性的化合物都为黄酮类化合物, 为该植物的特征, 可为将来进一步研究该植物的药理活性奠定基础。

#### 参考文献:

- [1] 王翰华, 蒋如涛, 蓝魏芳, 等. 三叶青化学成分及药理作用研究进展[J]. 中国中医药信息杂志, 2024, 31(3): 192-196.
- [2] 杨兴玉, 黎雨晴, 王未希, 等. 三叶青的药理作用及临床应用研究进展[J]. 中国处方药, 2021, 19(5): 18-21.
- [3] 刘培刚, 魏克民. 三叶青生物学、药理学及临床应用相关研究进展[J]. 中国中医药科技, 2018, 25(6): 927-933.
- [4] Ji T, Ji W W, Wang J, et al. A comprehensive review on traditional uses, chemical compositions, pharmacology properties and toxicology of *Tetrastigma hemsleyanum*[J]. *J Ethnopharmacol*, 2021, 264: 113247.
- [5] 徐帆, 梁宗锁, 韩蕊莲. 三叶青中黄酮类化合物及其药理活性研究进展[J]. 基因组学与应用生物学, 2021, 40(Z4): 3704-3716.
- [6] Guo Z, Chen L, Liang X. Components research on *Tetrastigma hemsleyanum* Diels et Gilg: identification and effect of drying methods on the content of ten main constituents by targeting metabolomics method[J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2023, 229: 115375.
- [7] 刘俊秋, 高语枫, 郑佳怡, 等. 三叶青化学成分及其抗肿瘤作用研究进展[J]. 中国实验方剂学杂志, 2022, 28(9): 233-241.
- [8] 徐硕, 金鹏飞, 徐文峰, 等. 民间中药三叶青的研究进展[J]. 中南药学, 2016, 14(12): 1336-1341.
- [9] 昌秦湘, 徐帆, 夏鹏国, 等. 三叶青不同萃取物的抗氧化和抗菌活性[J]. 山西农业大学学报 (自然科学版), 2023, 43(6): 121-128.
- [10] Zhu R, Xu X, Ying J, et al. The phytochemistry, pharmacology, and quality control of *Tetrastigma hemsleyanum* Diels & Gilg in China: a review[J]. *Front Pharmacol*, 2020, 11: 550497.
- [11] 游颖花, 朱建国, 杨萌, 等. 三叶青乙酸乙酯提取物通过 P53/SLC7A11/GPX4 信号通路促进铁死亡抑制前列腺癌 PC-3 细胞增殖[J]. 中华中医药杂志, 2024, 39(9): 4688-4693.
- [12] 邢倩, 郑溜丰, 甘婷, 等. 三叶青主要成分抗炎作用及其机制[J]. 食品与机械, 2020, 36(5): 46-53; 110.
- [13] 钟希文, 张文霞, 卢海嘯, 等. 蛇鳞草化学成分研究[J]. 中草药, 2011, 42(9): 1673-1677.
- [14] Shen B B, Chen S H, Zhou Q, et al. Flavonoid glycosides from the rhizomes of *Pronephrium penangianum*[J]. *Phytochemistry*,

- 2020, 179: 112500.
- [15] Zhao Z X, Ruan J L, Jin J, *et al.* Two new acetylated flavan glycosides from rhizomes of the fern *Abacopteris penangiana*[J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2010, 12(12): 1015-1019.
- [16] Tsang S W, Zhang H J, Chen Y G, *et al.* Eruberin A, a natural flavanol glycoside, exerts anti-fibrotic action on pancreatic stellate cells[J]. *Cell Physiol Biochem*, 2015, 36 ( 6 ): 2433-2446.
- [17] Zhao Z, Jin J, Ruan J, *et al.* Antioxidant flavonoid glycosides from aerial parts of the fern *Abacopteris penangiana*[J]. *J Nat Prod*, 2007, 70(10): 1683-1686.
- [18] 任 杰, 潘善庆, 赵小芳, 等. 野茉莉叶化学成分研究[J]. 中草药, 2019, 50(1): 30-35.
- [19] 王天星, 姜建国. 代代花化学成份的分离鉴定和抗氧化活性研究[J]. 现代食品科技, 2018, 34(7): 76-80; 67.
- [20] Sun J, Zhou W, Wei C X, *et al.* A new benzofuran from *Artemisia halodendron* Turcz. ex Bess[J]. *Nat Prod Res*, 2019, 33(2): 226-232.
- [21] Wei H, Wu G H, Lei Y F, *et al.* Neuropective constituents from the rhizomes of *Abacopteris penangiana*[J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2011, 13(8): 707-713.
- [22] Ferheen S, Afza N, Malik A, *et al.* Galinsosides A and B, bioactive flavanone glucosides from *Galinsoga parviflora*[J]. *J Enzyme Inhib Med Chem*, 2009, 24(5): 1128-1132.
- [23] 庞 闹, 王亚凤, 葛 利, 等. 甜楮化学成分研究 ( III ) [J]. 中药材, 2020, 43(1): 76-79.
- [24] Sun X, Xu L, Yan H J, *et al.* Isolation and purification of high polar glycosides from aerial parts of *Gynostemma pentaphyllum* ( Thunb.) Makino by linear gradient counter-current chromatography coupled with inner-recycling mode[J]. *J Sep Sci*, 2023, 46(19): e2300238.
- [25] 蔡璐瑶, 宋尚红, 王光燕, 等. 川西合耳菊地上部分的化学成分研究[J]. 华西药杂志, 2025, 40(1): 1-5.
- [26] 储玲玲, 周旭东, 吴 嘉, 等. 七叶鬼灯檠的化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2023, 48(10): 2767-2780.
- [27] 曹彦刚, 曾梦楠, 任英杰, 等. 水栀子醋酸乙酯部位萜类成分及其肾细胞保护活性研究[J]. 中国药学杂志, 2021, 56(17): 1384-1390.
- [28] 梁小云, 刘杠杠, 李志强, 等. 柳叶菜风毛菊化学成分研究[J]. 江西中医药, 2025, 56(2): 63-66.
- [29] Kayo M T, Simo M K, Tagatsing F M, *et al.* Antifungal potential of extracts, fractions and compounds from *Uvaria comperei* ( *Annonaceae* ) and *Oxyanthus unilocularis* ( *Rubiaceae* ) [J]. *Nat Prod Res*, 2021, 35(24): 5732-5736.
- [30] 李 平, 隆李萍, 陶 娥, 等. 雀儿舌头化学成分的分离与鉴定[J]. 沈阳药科大学学报, 2022, 39(10): 1197-1203.
- [31] 刘浩浩, 王建栋, 付玉杰. 刺梨叶中三萜类化合物的分离纯化与鉴定[J]. 植物研究, 2024, 44(6): 822-831.
- [32] 闫晓云, 秦凌峰, 张 瑞, 等. 山豆根化学成分及降糖活性研究[J]. 药科学报, 2024, 59(11): 3135-3140.
- [33] Bisoli E, Freire T V, Yoshida N C, *et al.* Cytotoxic phenanthrene, dihydrophenanthrene, and dihydrostilbene derivatives and other aromatic compounds from *Combretum laxum*[J]. *Molecules*, 2020, 25(14): 3154.
- [34] 黄 娇, 黄 静, 刘梦影, 等. 篦齿虎耳草的化学成分研究[J]. 华西药杂志, 2024, 39(2): 137-141.
- [35] 徐 宇, 张昊祺, Muhammad I, 等. 金缕半枫荷乙酸乙酯部位化学成分研究[J]. 世界科学技术 ( 中医药现代化 ), 2023, 25(11): 3497-3505.
- [36] 魏 鑫, 张 卫, 杨 欣, 等. 越南槐根的抗 HIV 活性成分研究[J]. 热带亚热带植物学报, 2023, 31(3): 417-423.
- [37] 钟方琴, 王雨曦, 王慧丽, 等. 灰褐栓齿菌 *Phellodon cinereofuscus* 子实体化学成分及其对  $\alpha$ -葡萄糖苷酶的抑制活性[J]. 菌物学报, 2024, 43(12): 200-212.
- [38] Eltamany E E, Abdelmohsen U R, Hal D M, *et al.* Holospiniferoside: a new antitumor cerebroside from the red sea cucumber *Holothuria spinifera*: *in vitro* and *in silico* studies[J]. *Molecules*, 2021, 26(6): 1555.
- [39] 谢国勇, 石 璐, 王 飒, 等. 密蒙花化学成分的研究[J]. 中国药学杂志, 2017, 52(21): 1893-1898.