

红槭树枝条酚类成分及其抗氧化和抑制 α -葡萄糖苷酶活性研究

万春鹏^{1,2}, 周寿然³

1. 江西农业大学农学院, 江西 南昌 330045

2. 江西省果蔬保鲜与无损检测重点实验室, 江西 南昌 330045

3. 江西中医学院基础医学院, 江西 南昌 330006

摘要: 目的 研究红槭树枝条甲醇提取物中的酚类化学成分及其抗氧化和抑制 α -葡萄糖苷酶活性。方法 采用甲醇浸泡提取红槭树枝条, 系统溶剂萃取其甲醇提取物, 并用硅胶、Sephadex LH-20、ODS 和制备 HPLC 等各种柱色谱技术对其醋酸乙酯部位进行分离纯化, 根据化合物的理化性质和谱学数据鉴定化合物结构, 并对单体化合物进行 DPPH 自由基清除和抑制 α -葡萄糖苷酶活性测试。结果 从红槭树枝条醋酸乙酯部位中分离得到了 10 个酚类化合物, 分别鉴定为儿茶素 (1)、表儿茶素 (2)、表儿茶素-3-*O*-没食子酸酯 (3)、槲皮素-3-*O*- α -L-鼠李糖苷 (4)、槲皮素-3-*O*-(3"-没食子酰基)-吡喃鼠李糖苷 (5)、槲皮素-3-*O*-(2"-没食子酰基)-吡喃鼠李糖苷 (6)、根皮苷 (7)、条茶槭甲素 (8)、条茶槭乙素 (9) 和条茶槭丙素 (10)。结论 化合物 3、5~7 为首次从红槭树枝条中分离得到, 其中化合物 7 是首次从槭树科植物中分离得到的一个查耳酮类成分。所有化合物均具有很强的抗氧化活性, 化合物 3 和 8 具有很强的抑制 α -葡萄糖苷酶活性。

关键词: 红槭树; 酚类; 表儿茶素-3-*O*-没食子酸酯; 根皮苷; 抗氧化; 抑制 α -葡萄糖苷酶活性

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2013)11-1391-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.11.006

Phenolic constituents from twigs of *Acer rubrum* and their anti-oxidation and anti- α -glucosidase activities

WAN Chun-peng^{1,2}, ZHOU Shou-ran³

1. College of Agronomy, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, China

2. Jiangxi Key Laboratory for Postharvest Technology and Nondestructive Testing of Fruits & Vegetables, Nanchang 330045, China

3. Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330006, China

Abstract: Objective To isolate and identify the phenolic constituents with anti-oxidant and anti- α -glucosidase activities from the methanol extract in the twigs of *Acer rubrum*. **Methods** The twigs of *A. rubrum* were extracted by methanol then partitioned by system solvents with different polarity. The ethyl acetate extract was separated on silica gel, Sephadex LH-20, ODS columns, and by semi-preparative HPLC. The isolated compounds were identified by physicochemical properties and spectral analyses. The DPPH free radical scavenging and anti- α -glucosidase activities of the compounds were also evaluated. **Results** Ten phenolic compounds were isolated and purified from the twigs of *A. rubrum* and were identified as catechin (1), epicatechin (2), epicatechin-3-*O*-gallate (3), quercetin-3-*O*- α -L-rhamnoside (4), quercetin-3-*O*-3"-galloyl-rhamnoside (5), quercetin-3-*O*-2"-galloyl-rhamnoside (6), phloridzin (7), ginnalin A (8), ginnalin B (9), and ginnalin C (10). **Conclusion** Compounds 3 and 5—7 are isolated from the twigs of *A. rubrum* for the first time. Compound 7 is the only one chalcone isolated from the plants in Aceraceae for the first time. All of the compounds show the good anti-oxidant activities. Compounds 3 and 8 show the strong anti- α -glucosidase activities.

Key words: *Acer rubrum* L.; phenolic constituents; epicatechin-3-*O*-gallate; phloridzin; anti-oxidation; anti- α -glucosidase activity

红槭树 *Acer rubrum* L. 为槭树科槭属 *Acer* L. 植物, 又称红花槭、红枫树, 为主产于美国北部及加拿大大部分地区的一种广泛种植的观赏性植物, 在我国也有大面积的种植。红槭树除了作为观赏性

植物外, 也具有一定的药用价值, 有文献记载用树皮煮的水洗眼可以治疗眼痛^[1]。红槭树不同部位提取物具有抗氧化、清除自由基、降血糖、抗肿瘤等药理活性^[2-5], 但尚未从中分离鉴定出活性化合物。

收稿日期: 2012-12-23

作者简介: 万春鹏 (1983—), 江西南昌人, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为天然产物化学。E-mail: lemonwan@126.com

印度学者^[6]从红槭树的树皮部位分离鉴定了 β -谷甾醇、儿茶素以及 2 个新的 B 型原花青素二聚体和三聚体; Abou-Zaid 等^[7]又从红槭树的叶中分离鉴定了一系列的没食子酸衍生物和黄酮类化合物。本课题组前期研究表明红槭树具有很好的抑制 2 型糖尿病相关酶的活性, 为了进一步研究其发挥药效作用的化学成分, 从红槭树枝条甲醇提取物的醋酸乙酯萃取物中分离得到了 10 个酚类化合物, 分别鉴定为儿茶素 (catechin, **1**)、表儿茶素 (epicatechin, **2**)、表儿茶素-3-*O*-没食子酸酯 (epicatechin-3-*O*-gallate, **3**)、槲皮素-3-*O*- α -L-鼠李糖苷 (quercetin-3-*O*- α -L-rhamnoside, **4**)、槲皮素-3-*O*-(3"-没食子酰基)-吡喃鼠李糖苷 (quercetin-3-*O*-3"-galloyl-rhamnoside, **5**)、槲皮素-3-*O*-(2"-没食子酰基)-吡喃鼠李糖苷 (quercetin-3-*O*-2"-galloyl-rhamnoside, **6**)、根皮苷 (phloridzin, **7**)、条茶槭甲素 (ginnalin A, **8**)、条茶槭乙素 (ginnalin B, **9**) 和条茶槭丙素 (ginnalin C, **10**)。化合物 **3**、**5**~**7** 为首次从红槭树植物中分离得到, 其中化合物 **7** 是首次从槭树科植物中分离得到的 1 个查耳酮类成分。

1 仪器与材料

Varian 500 MHz 型核磁共振仪 (美国瓦里安公司), HE-ESI-MS 由 Q-Star Elite (美国应用生物系统公司) 质谱仪测定, 分析和半制备高效液相色谱为 Hitachi Elite LaChrom (日立), 系统包括 L2130 泵、L-2200 自动进样器、L-2455 二极管阵列检测器和 Phenomenex Luna C₁₈ 色谱柱 (250 mm×10 mm, 5 μ m), DLC-10/11 中压色谱系统 (美国 D-Star 仪器公司), 硅胶 (230~400 目), Sephadex LH-20 凝胶和 GF254 薄层色谱硅胶板 (美国安玛西亚公司); 所有分析纯溶剂、色谱纯甲醇和三氟乙酸以及 α -葡萄糖苷酶 (酵母, EC 3.2.1.20)、4-硝基苯- α -D-吡喃葡萄糖苷 (pNPG)、阿卡波糖、1, 1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) 和维生素 C 均购自 Sigma-Aldrich (美国 Sigma 公司)。

红槭树枝条于 2009 年夏季采自加拿大魁北克, 由美国罗德岛大学药学系高级园丁 J. Peter Morgan 鉴定为红槭树 *Acer rubrum* L., 凭证标本 (JPMCS2) 存放于罗德岛大学药学系植物标本室, 红槭树枝粉碎以备实验用。

2 方法

2.1 提取与分离

称取干燥的红槭树枝条 500 g, 粉碎后以 1 L 甲

醇室温浸提 3 次, 每次 7 d, 合并滤液减压浓缩, 得总浸膏 38 g。浸膏溶解于 500 mL 蒸馏水中, 依次用等体积的正己烷、醋酸乙酯、正丁醇分别萃取 3 次, 回收溶剂得正己烷部分 (1.1 g)、醋酸乙酯部分 (18 g) 及正丁醇部分 (14 g)。醋酸乙酯部分 (18 g) 经硅胶柱色谱分离, 氯仿-甲醇梯度洗脱 (20:1→3:1), TLC 合并相同流分, 得到 3 个部分 A1~A3。A2 (361 mg) 经半制备液相分离, 甲醇-水梯度洗脱 (10%→90%甲醇, 30 min), 得到化合物 **1** (23.2 mg) 和 **2** (25.5 mg)。A3 (8 g) 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱分离, 甲醇洗脱, 得到 7 个流分 (B1~B7)。B4 经 C₁₈ 中压色谱分离, 甲醇-水梯度洗脱 (1:9→7:3), 得到 14 个流分 (C1~C14)。C3 经半制备液相分离, 25% 甲醇等度洗脱得到化合物 **9** (18 mg) 和 **10** (9.2 mg)。C9 经半制备液相分离, 25% 甲醇等度洗脱得到化合物 **8** (10 mg)。C12 经半制备液相分离, 41% 甲醇等度洗脱得到化合物 **7** (1.6 mg)。C13 经半制备液相分离, 55% 甲醇等度洗脱得到化合物 **4** (3.2 mg)。B6 经 C₁₈ 中压色谱分离, 甲醇-水梯度洗脱 (2:8→7:3), 得到 10 个流分 (D1~D10)。D5 经半制备液相分离, 26% 甲醇等度洗脱得到化合物 **3** (7.7 mg)。D10 经半制备液相分离, 50% 甲醇等度洗脱得到化合物 **5** (1.8 mg) 和 **6** (2.6 mg)。

2.2 抗氧化活性测定

参照文献的方法^[8], 测定单体化合物的抗氧化活性。分别于 96 孔板中加入 50 μ L 不同浓度的样品, 再加入 80 mg/L 的 DPPH 溶液 100 μ L, 然后用锡箔纸包裹并且避光反应 30 min, 每个样品 3 个复孔, 维生素 C 为阳性对照, 加入相同体积的溶剂作为空白对照。反应 30 min 后, 立即于 515 nm 波长下测定其吸光度 (*A*) 值, 计算抑制率。

$$\text{抑制率} = (C_0 - C_1) / C_0$$

C_0 为加入溶剂代替样品与 DPPH 反应 30 min 后的空白对照的 *A* 值, C_1 为加入测试样品与 DPPH 反应 30 min 后的 *A* 值

2.3 α -葡萄糖苷酶抑制活性的测定

参照文献的方法^[9], 分别于 96 孔板中加入 50 μ L 不同浓度的溶于 DMSO 的待测样品, 50 μ L 磷酸盐缓冲液和 100 μ L 1 U/mL 的 α -葡萄糖苷酶溶液, 每个样品 3 个复孔, 37 $^{\circ}$ C 恒温孵育 10 min 后加入 5 mmol/L pNPG 溶液 50 μ L, 立即于 405 nm 波长下测定其 *A* 值 (S_0), 反应 5 min 后相同波长条件下测定取 *A* 值 (S_5), 加入相同体积的缓冲液作为空白对

照, 阿卡波糖为阳性对照。计算抑制率。

$$\text{抑制率} = [(C_5 - C_0) - (S_5 - S_0)] / (C_5 - C_0)$$

C_0 为加入缓冲液代替样品的空白对照 0 min 时的 A 值, C_5 空白对照 5 min 时的 A 值, S_0 为加入测试样品 0 min 时的 A 值, S_5 为加入测试样品 5 min 时的 A 值

3 结果

3.1 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末, UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 279; HR-ESI-MS m/z : 291.093 2 $[M+H]^+$ (计算值为 291.086 9), 可知分子式为 $C_{15}H_{14}O_6$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 6.61 (1H, dd, $J = 8.2, 1.9$ Hz, H-6'), 6.66 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 6.73 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2'), 5.75 (1H, brs, H-6), 5.82 (1H, brs, H-8), 2.40 (1H, dd, $J = 16.2, 8.2$ Hz, H-4b), 2.74 (1H, dd, $J = 16.1, 5.4$ Hz, H-4a), 3.87 (1H, m, H-3), 4.46 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-2); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 27.1 (C-4), 67.4 (C-3), 81.4 (C-2), 94.1 (C-8), 94.9 (C-6), 113.8 (C-2'), 114.7 (C-5'), 118.6 (C-6'), 99.4 (C-10), 130.8 (C-1'), 144.8 (C-3', 4'), 155.5 (C-9), 156.1 (C-5), 156.4 (C-7)。以上数据与文献报道一致^[10-11], 故鉴定化合物 **1** 为儿茶素。

化合物 **2**: 白色粉末, UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 279; HR-ESI-MS m/z : 291.093 4 $[M+H]^+$ (计算值为 291.086 9), 可知分子式为 $C_{15}H_{14}O_6$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 6.76 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 6.81 (1H, dd, $J = 8.2, 1.9$ Hz, H-6'), 6.97 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2'), 5.91 (1H, brs, H-6), 5.94 (1H, brs, H-8), 2.72 (1H, dd, $J = 16.7, 2.4$ Hz, H-4b), 2.86 (1H, dd, $J = 16.8, 4.7$ Hz, H-4a), 4.17 (1H, m, H-3), 4.83 (1H, s, H-2); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 27.8 (C-4), 66.1 (C-3), 78.5 (C-2), 94.5 (C-8), 95.0 (C-6), 113.9 (C-2'), 114.5 (C-5'), 118.0 (C-6'), 98.6 (C-10), 130.9 (C-1'), 144.4 (C-3'), 144.5 (C-4'), 155.9 (C-9), 156.2 (C-5), 156.5 (C-7)。以上数据与文献报道一致^[11-12], 故鉴定化合物 **2** 为表儿茶素。

化合物 **3**: 白色粉末, UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 279; HR-ESI-MS m/z : 465.055 7 $[M+Na]^+$ (计算值为 465.079 8), 可知分子式为 $C_{22}H_{18}O_{10}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 6.93 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'), 6.81 (1H, dd, $J = 1.8, 7.8$ Hz, H-6'), 6.69 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-5'), 5.97 (2H, m, H-6, 8), 5.53 (1H, brs, H-3), 5.03 (1H, s, H-2), 3.01 (1H, dd, $J = 4.6, 17.4$ Hz, H-4a), 2.86 (1H, dd, $J = 2.0, 17.4$ Hz, H-4b); $^{13}\text{C-NMR}$

(125 MHz, CD_3OD) δ : 166.2 (C-7''), 156.4 (C-7), 155.9 (C-5, 9), 144.9 (C-3'', 5''), 144.5 (C-3', 4'), 138.4 (C-4''), 130.0 (C-1'), 120.0 (C-1''), 118.0 (C-6''), 114.6 (C-5'), 113.7 (C-2'), 108.8 (C-2'', 6''), 98.0 (C-10), 95.1 (C-8), 94.5 (C-6), 77.2 (C-2), 68.6 (C-3), 25.5 (C-4)。以上数据与文献报道一致^[13-14], 故鉴定化合物 **3** 为表儿茶素-3-*O*-没食子酸酯。

化合物 **4**: 淡黄色粉末, UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 256, 354; HR-ESI-MS m/z : 471.064 7 $[M+Na]^+$ (计算值为 471.090 3), 可知分子式为 $C_{21}H_{20}O_{11}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 6.91 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 7.31 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-6'), 7.33 (1H, s, H-2'), 6.21 (1H, s, H-6), 6.38 (1H, s, H-8), 5.32 (1H, s, H-1''), 0.91 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, 6''-CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 16.2 (C-6''), 70.5 (C-5''), 70.6 (C-2''), 70.7 (C-3''), 71.8 (C-4''), 102.1 (C-1''), 93.3 (C-8), 98.4 (C-6), 104.5 (C-10), 114.9 (C-2'), 115.5 (C-5'), 121.4 (C-6'), 121.5 (C-1'), 134.8 (C-3), 145.0 (C-3'), 148.4 (C-4'), 157.1 (C-2), 157.9 (C-9), 161.8 (C-5), 164.4 (C-7), 178.2 (C-4)。以上数据与参考文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **4** 为槲皮素-3-*O*- α -*L*-鼠李糖苷。

化合物 **5**: 淡黄色粉末, UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 263, 352; HR-ESI-MS m/z : 623.067 2 $[M+Na]^+$ (计算值为 623.101 3), 可知分子式为 $C_{28}H_{24}O_{15}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.38 (1H, dd, $J = 8.1, 2.2$ Hz, H-6'), 7.36 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 6.93 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5'), 6.38 (1H, brs, H-8), 6.20 (1H, brs, H-6), 7.15 (2H, s, H-2''', 6'''), 5.37 (1H, brs, H-1''), 0.98 (3H, d, $J = 6.1$ Hz, H-6''), 5.21 (1H, dd, $J = 9.6, 3.0$ Hz, H-3''), 4.46 (1H, brs, H-2''), 3.66 (1H, t, $J = 9.6$ Hz, H-4''), 3.57 (1H, m, H-5'')。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **5** 为槲皮素-3-*O*-(3''-没食子酰基)-吡喃鼠李糖苷。

化合物 **6**: 淡黄色粉末, UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 263, 352; HR-ESI-MS m/z : 623.067 7 $[M+Na]^+$ (计算值为 623.101 3), 可知分子式为 $C_{28}H_{24}O_{15}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.36 (1H, dd, $J = 8.1, 2.2$ Hz, H-6'), 7.34 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 6.93 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5'), 6.37 (1H, brs, H-8), 6.20 (1H, brs, H-6), 7.06 (2H, s, H-2''', 6'''), 5.62 (1H, dd, $J = 3.4, 1.7$ Hz, H-2''), 5.50 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-1''), 4.01 (1H, m, H-3''), 3.46 (2H, m, H-5'', 4''), 1.02 (3H, d, $J = 4.2$ Hz,

H-6"); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 16.4 (C-6"), 69.3 (C-3"), 70.8 (C-5"), 72.1 (C-2"), 72.4 (C-4"), 93.3 (C-8), 98.4 (C-1"), 99.1 (C-6), 104.7 (C-10), 108.9 (C-2"', 6)'), 115.0 (C-2', 5'), 119.9 (C-1'''), 121.4 (C-1', 6'), 134.2 (C-3), 138.5 (C-4'''), 145.0 (C-3'), 145.1 (C-3''', 5'''), 148.5 (C-4'), 157.1 (C-2), 157.8 (C-9), 161.8 (C-5), 164.4 (C-7'''), 166.0 (C-7), 178.0 (C-4)。根据以上 NMR 数据, 化合物 **6** 为没食子酰化的槲皮素-3-*O*-鼠李糖苷, 没食子酰基的连接位置由二维 NMR 谱确定, 根据 HSQC 谱归属与氢相连的各个 C 信号, HMBC 谱显示, H-2" (δ_{H} 5.62) 与 C-7''' (δ_{C} 164.4) 相关, 说明没食子酰连接在鼠李糖的 C-2 位上, 参考文献报道^[17], 鉴定化合物 **6** 为槲皮素-3-*O*-(2"-没食子酰基)-吡喃鼠李糖苷。

化合物 **7**: 白色粉末, UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 283; HR-ESI-MS m/z : 459.103 7 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ (计算值为 459.126 7), 可知化合物 **7** 分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_{10}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 6.59 (2H, d, $J = 7.0$ Hz, H-3', 5'), 6.96 (2H, d, $J = 7.0$ Hz, H-2', 6'), 5.86 (1H, brs, H-8), 6.08 (1H, brs, H-6), 2.78 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H-2), 3.30 (1H, brd, $J = 7.9$ Hz, H-4"), 3.36 (5H, m, H-3, H-2'', 3'', 5''), 3.62 (1H, dd, $J = 12.0, 5.4$ Hz, H-6"), 3.80 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-6"), 4.93 (1H, d, $J = 6.2$ Hz, H-1"); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 29.4 (C-2), 45.6 (C-3), 61.0 (C-6"), 69.6 (C-4"), 73.32 (C-2"), 77.0 (C-5"), 77.1 (C-3"), 100.6 (C-1"), 114.6 (C-3', 5'), 129.0 (C-2', 6'), 132.4 (C-1'), 154.9 (C-4'), 94.0 (C-6), 96.9 (C-8), 105.3 (C-10), 160.9 (C-5), 164.5 (C-7), 166.0 (C-9), 205.1 (C-4)。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **7** 为根皮苷。

化合物 **8**: 白色粉末, UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 276, 216; HR-ESI-MS m/z : 467.284 5 $[\text{M} - \text{H}]^-$ (计算值为 467.082 6), 可知分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_{13}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.08 (2H, s, H-2' 6'), 7.09 (2H, s, H-2" 6"), 3.35 (1H, t, $J = 11.0$ Hz, H-1ax), 4.10 (1H, dd, $J = 10.9, 5.4$ Hz, H-1eq), 4.90 (1H, m, H-2), 3.70 (1H, t, $J = 8.4$ Hz, H-3) 3.51 (1H, overlapped, H-4), 3.52 (1H, overlapped, H-5), 4.54 (1H, brd, $J = 12.0$ Hz, H-6a), 4.38 (1H, dd, $J = 11.8, 5.5$ Hz, H-6b); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 66.6 (C-1), 71.8 (C-2), 73.5 (C-3), 71.1 (C-4), 76.8 (C-5), 62.7 (C-6), 119.7 (C-1'), 108.7 (C-2', 6'), 145.1 (C-3', 5', 3'', 5''), 138.4 (C-4'), 166.4 (C-7'), 120.0 (C-1''), 108.9 (C-2'',

6"), 138.6 (C-4''), 167.0 (C-7'')。为了确定没食子酰的连接位置, 分析其 $^1\text{H-}^1\text{H}$ COSY、HSQC 和 HMBC 谱, H-2 (δ_{H} 4.90) 与 C-7' (δ_{C} 166.4), H-6 (δ_{H} 4.54, 4.38) 与 C-7'' (δ_{C} 167.0) 相关, 说明 2 个没食子酰分别连接在 1, 5-anhydro-*D*-glucitol 的 C-2 和 C-6 位。参考文献报道^[19], 鉴定化合物 **8** 为条茶槭甲素。

化合物 **9**: 白色粉末, UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 276, 216; HR-ESI-MS m/z : 315.073 3 $[\text{M} - \text{H}]^-$ (计算值为 315.071 6), 可知分子式为 $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_9$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.08 (2H, s, H-2', 6'), 4.53 (1H, dd, $J = 11.0, 5.6$ Hz, H-6a), 3.92 (1H, dd, $J = 11.0, 5.6$ Hz, H-1eq), 4.32 (1H, dd, $J = 11.9, 5.6$ Hz, H-6b), 3.50 (1H, m, H-5), 3.45 (1H, m, H-4), 3.38 (1H, m, H-2), 3.32 (1H, m, H-3), 3.21 (1H, t, $J = 13.4$ Hz, H-1ax); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 71.2 (C-1), 71.9 (C-2), 79.9 (C-3), 71.5 (C-4), 80.2 (C-5), 65.3 (C-6); 121.5 (C-1'), 110.3 (C-2', 6'), 146.6 (C-3', 5'), 140.0 (C-4'), 168.5 (C-7'), 分析其 $^1\text{H-}^1\text{H}$ COSY、HSQC 和 HMBC 谱, H-6 (δ_{H} 4.32, 4.53) 与 C-7' (δ_{C} 168.5) 相关, 说明没食子酰连接在 1, 5-anhydro-*D*-glucitol 的 C-6 位置。参考文献报道^[20-21], 鉴定化合物 **9** 的为条茶槭乙素。

化合物 **10**: 白色粉末, UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 276, 216; HR-ESI-MS m/z : 315.076 3 $[\text{M} - \text{H}]^-$ (计算值为 315.071 6), 可知分子式为 $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_9$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.11 (2H, s, H-2', 6'), 4.85 (1H, overlapped, H-2), 4.10 (1H, dd, $J = 11.0, 5.6$ Hz, H-1eq), 3.87 (1H, dd, $J = 11.0, 5.6$ Hz, H-6a), 3.70 (1H, m, H-3), 3.67 (1H, dd, $J = 11.9, 5.6$ Hz, H-6b), 3.40 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-4), 3.32 (1H, m, H-5), 3.28 (1H, overlapped, H-1ax); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 68.0 (C-1), 73.4 (C-2), 77.3 (C-3), 72.2 (C-4), 82.7 (C-5), 63.1 (C-6), 120.8 (C-1'), 110.4 (C-2', 6'), 146.6 (C-3', 5'), 140.1 (C-4'), 168.0 (C-7')。为了确定没食子酰连接位置, 分析其 $^1\text{H-}^1\text{H}$ COSY、HSQC 和 HMBC 谱, H-2 (δ_{H} 4.85) 与 C-7' (δ_{C} 168.0) 相关, 说明没食子酰的连接在 1, 5-anhydro-*D*-glucitol 的 C-2 位置。参考文献报道^[20-21], 鉴定化合物 **10** 为条茶槭丙素。

3.2 清除 DPPH 自由基活性

化合物 **1~10** DPPH 自由基清除活性结果见表 1, 所有化合物均具有一定的抗氧化活性, 其 IC_{50} 值在 7.7~77.5 $\mu\text{mol/L}$ 。黄烷 3-醇类化合物 (**1~3**)

表1 红槭树枝条单体化合物1~10清除DPPH自由基和抑制α-葡萄糖苷酶活性

Table 1 Anti-oxidant and anti-α-glucosidase activities of compounds 1—10 from twigs of *A. rubrum*

化合物	IC ₅₀ / (μmol·L ⁻¹)		化合物	IC ₅₀ / (μmol·L ⁻¹)	
	DPPH	α-葡萄糖苷酶		DPPH	α-葡萄糖苷酶
1	27.93±1.03	—	6	10.82±0.34	—
2	28.51±1.39	—	7	未检测	未检测
3	7.67±0.28	48.10±1.13	8	17.74±0.21	95.38±11.65
4	77.53±11.03	200.42±6.82	9	30.40±90.80	—
5	20.11±0.42	—	10	32.70±0.48	—
维生素C	71.02±1.61	未检测	阿卡波糖	未检测	161.38±5.50

和没食子酸衍生物(8~10)中含有多个酚羟基,表儿茶素-3-O-没食子酸酯(3)活性最强,槲皮素糖苷也具有很强的抗氧化活性,这与文献报道相一致,多酚类化合物抗氧化活性与酚羟基的数目有关。没食子酰化槲皮素糖苷(5和6)活性增强,因为其酚羟基数目增加,但没食子酰基的连接位置可能对其抗氧化活性也具有一定的影响,但仍需进一步研究,化合物7由于分离得到的量较少而未对其测定。

3.3 抑制α-葡萄糖苷酶活性

化合物1~10抑制α-葡萄糖苷酶活性结果见表1。化合物3和8表现出很强的抑制α-葡萄糖苷酶活性,其IC₅₀分别为48.10和95.38 μmol/L。化合物4也有一定的活性。其他化合物未检测到抑制α-葡萄糖苷酶活性。化合物7由于分离得到的量较少而未对其测定。

志谢: 美国罗德岛大学药学系 Navindra P. Seeram 博士提供的实验指导及 J. Peter Morgan 先生对实验材料的鉴定及准备。

参考文献

[1] Arnason T, Hebda R J, Johns T, et al. Use of plants for food and medicine by native peoples of Eastern Canada [J]. *Can J Bot*, 1981, 59(11): 2189-2325.
 [2] Apostolidis E, Li L, Bouhee K, et al. Seasonal influence on phenolic-mediated antihyperglycemic properties of Canadian sugar and red maple leaves using *in vitro* assay models [J]. *Food Sci Biotechnol*, 2012, 21(3): 753-760.
 [3] Henry G E, Yuan T, Edmonds M, et al. Antioxidant and α-glucosidase inhibitory activities of Maple (*Acer* spp.) bark extracts [J]. *Planta Med*, 2012, 78(11): 375.
 [4] González-Sarriás A, Li L, Seeram N P. Effects of Maple (*Acer*) plant part extracts on proliferation, apoptosis and cell cycle arrest of human tumorigenic and non-tumorigenic

colon cells [J]. *Phytother Res*, 2012, 26(7): 995-1002.

[5] Royer M, Diouf P N, Stevanovic T. Polyphenol contents and radical scavenging capacities of Red Maple (*Acer rubrum* L.) extracts [J]. *Food Chem Toxicol*, 2011, 49(9): 2180-2188.
 [6] Narayanan V, Seshadri T R. Chemical components of *Acer rubrum* wood and bark-occurrence of procyanidin dimer and trimer [J]. *Indian J Chem*, 1969, 7(3): 213-214.
 [7] Abou-Zaid M M, Nozzolillo C. 1-O-Galloyl-α-rhamnose from *Acer rubrum* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 52(8): 1629-1631.
 [8] Li L, Seeram N P. Maple syrup phytochemicals include lignans, coumarins, a stilbene, and other previously unreported antioxidant phenolic compounds [J]. *J Agric Food Chem*, 2010, 58(22): 11673-11679.
 [9] Apostolidis E, Li L, Lee C, et al. *In vitro* evaluation of phenolic-enriched maple syrup extracts for inhibition of carbohydrate hydrolyzing enzymes relevant to type 2 diabetes management [J]. *J Funct Foods*, 2011, 3(2): 100-106.
 [10] 董旭俊, 罗仕德. 匙叶八角中的酚性成分 [J]. *中草药*, 2012, 43(11): 2111-2115.
 [11] Mendez J, Bilia, A R, Morelli I. Phytochemical investigations of *Licania* genus. Flavonoids and triterpenoids from *Licania pittieri* [J]. *Pharm Acta Helv*, 1995, 70(3): 223-226.
 [12] 周志宏, 杨崇仁. 云南普洱茶原料晒青毛茶的化学成分 [J]. *云南植物研究*, 2000, 22(3): 343-350.
 [13] 高亮亮, 许旭东, 南海江, 等. 唐古特大黄化学成分研究 [J]. *中草药*, 2011, 42(3): 443-446.
 [14] 白海云, 詹庆丰, 夏增华, 等. 九龙藤化学成分研究(II) [J]. *天然产物研究与开发*, 2004, 16(4): 312-313.
 [15] Hu F L, Lu R L, Xia T, et al. Activity-guided isolation and identification of radical scavenging components in Gao-Cha Tea [J]. *J Food Sci*, 2010, 75(8): 239-243.
 [16] Lin W H, Deng Z W, Lei H M, et al. Polyphenolic

- compounds from the leaves of *Koelreuteria paniculata* Laxm [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2002, 4(4): 287-295.
- [17] Isobe T, Kanazawa K, Fujimura M, *et al*. Flavonoids of *Polygonum sieboldi* and *P. filiforme* [J]. *Bull Chem Soc*, 1981, 54(5): 3239.
- [18] Lu Y, Foo L Y. Identification and quantification of major polyphenols in apple pomace [J]. *Food Chem*, 1997, 59(2): 187-194.
- [19] Honma A, Koyama T, Yazawa K. Anti-hyperglycemic effects of sugar maple (*Acer saccharum*) and its constituent acertannin [J]. *Food Chem*, 2010, 123(2): 390-394.
- [20] 宋纯清, 张 宁, 徐任生, 等. 茶条槭有效成分的研究—II. 茶条槭乙素和丙素等九种成分的分离和鉴定 [J]. *化学学报*, 1982, 40(12): 1142-1147.
- [21] Honma A, Koyama T, Yazawa K. Anti-hyperglycaemic effects of the Japanese red maple *Acer pycnanthum* and its constituents the ginnalins B and C [J]. *J Enzym Inhib Med Chem*, 2011, 26(2): 176-180.