

江南星蕨化学成分的分离与鉴定

吴清源¹, 汪丽丽¹, 黄国正², 王全喜^{1,3}, 戴锡玲¹, 曹建国^{1*}

(1. 上海师范大学 生命科学学院, 上海 200234; 2. 安徽工业大学 化学化工学院, 安徽 马鞍山 243002;
3. 上海辰山植物园 上海资源植物功能基因组重点实验室, 上海 201602)

摘要: 采用硅胶、Sephadex LH-20、中压、半制备高效液相和其他色谱技术对江南星蕨 (*Lepisorus fortunei*) 的化学成分进行分离, 通过理化性质和核磁共振(NMR)数据鉴定化合物的结构. 从90% (体积分数) 乙醇提取物中分离得到15个化合物, 分别鉴定为反式咖啡酸(1)、反式乌毛蕨酸(2)、迷迭香酸(3)、5-*O*-咖啡酰莽草酸(4)、(R)-3-(3,4-dihydroxyphenyl)-2*R*-lactic acid (5)、polybotrin(6)、苏铁蕨酸(7)、羊齿烯(8)、羊齿烯酸(9)、 β -谷甾醇(10)、胡萝卜苷(11)、尿嘧啶(12)、豆甾-4-烯-3,6-二酮(13)、麦角甾-4,6,8,22-四烯-3-酮(14)和牡荆素(15). 其中, 化合物2、4、5、7、9、13、14和15为首次从江南星蕨植物中分离得到. 本研究为阐明江南星蕨药用价值提供了化学基础.

关键词: 江南星蕨; 化学成分; 结构鉴定

中图分类号: Q 946.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-5137(2023)04-0424-08

Isolation and identification of chemical constituents from *Lepisorus fortunei*

WU Qingyuan¹, WANG Lili¹, HUANG Guozheng²,
WANG Quanxi^{1,3}, DAI Xiling¹, CAO Jianguo^{1*}

(1. College of Life Sciences, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China;
2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, Anhui, China;
3. Shanghai Key Laboratory of Plant Functional Genomics and Resource,
Shanghai Chenshan Botanical Garden, Shanghai 201602, China)

Abstract: The chemical constituents of *Lepisorus fortunei* (T. Moore) Li Wang were separated and purified by silica gel, Sephadex LH-20, MPLC, semi-preparative HPLC and other chromatographic techniques, and the structures of the compounds

收稿日期: 2023-01-30

基金项目: 上海植物种质资源工程技术研究中心项目(17DZ2252700)

作者简介: 吴清源(1993—), 男, 硕士研究生, 主要从事植物化学方面的研究. E-mail: 493885464@qq.com

* 通信作者: 曹建国(1968—), 男, 教授, 主要从事蕨类植物生物学及植物资源学方面的研究. E-mail: cao101@shnu.edu.cn

引用格式: 吴清源, 汪丽丽, 黄国正, 等. 江南星蕨化学成分的分离与鉴定 [J]. 上海师范大学学报(自然科学版), 2023, 52(4): 424-431.

Citation format: WU Q Y, WANG L L, HUANG G Z, et al. Isolation and identification of chemical constituents from *Lepisorus fortunei* [J]. Journal of Shanghai Normal University (Natural Sciences), 2023, 52(4): 424-431.

were identified by their physicochemical properties and nuclear magnetic resonance (NMR) data. Fifteen compounds were isolated from 90% (volume fraction) ethanolic extract and identified as *trans*-caffeic acid (1), (–)-*trans* blechnic acid (2), rosmarinic acid (3), 5-*O*-caffeoylshikimic acid (4), (*R*)-3-(3,4-dihydroxyphenyl)-lactic acid (5), polybotrin (6), (–)-*trans*-brainic acid (7), fern-9(11)-ene (8), fern-9(11)-en-28-oic acid (9), β -sitosterol (10), daucosterol (11), uracil (12), stigmast-4-ene-3,6-dione (13), (22*E*, 24*R*)-ergosta-4,6,8,22-tetraen-3-one (14) and vitexin (15). Compounds 2, 4, 5, 7, 9, 13, 14 and 15 were isolated for the first time from the *L. fortunei*. The present investigation provided chemical basis for clarifying the medicinal value of *L. fortunei*.

Key words: *Lepisorus fortunei*; chemical constituent; structure identification

0 引言

江南星蕨 [*Lepisorus fortunei* (T. Moore) C. M. Kuo] 为水龙骨科植物, 原隶属于星蕨属 (*Microsorium*), 后曾隶属于盾蕨属 (*Neolepisorus*), 现归并到瓦韦属 (*Lepisorus*), 异名包括 *Microsorium fortunei* (T. Moore) Ching 和 *Neolepisorus fortunei* (T. Moore) Li Wang^[1]. 江南星蕨为附生蕨类, 广泛分布于长江流域及以南山区, 喜生于潮湿溪流岩石上, 全草入药, 具有清热解毒、利尿、祛风除湿和消肿止痛等功效, 可治疗黄疸、痢疾、风湿和关节痛等病症^[2-3]. 活性研究表明, 江南星蕨乙醇、丙酮和乙酸乙酯提取物具有很强的抗氧化能力^[4]. 前人对江南星蕨的化学成分做了一些研究工作, 如 ZHOU 等^[5]从江南星蕨中分离到7个化合物; LIANG 等^[6]从江南星蕨分离到11种化合物; YAN 等^[7]从江南星蕨分离到11种化合物, 这些化合物多为酚酸类、黄酮类和甾体类化合物. 为进一步明确江南星蕨有效成分, 本研究以90% (体积分数) 乙醇提取江南星蕨化学成分, 通过硅胶柱色谱、凝胶柱色谱、中压色谱以及半制备高效液相色谱技术进行分离, 采用波谱学方法与理化性质相结合鉴定了15个化合物, 分别为反式咖啡酸(1)、反式乌毛蕨酸(2)、迷迭香酸(3)、5-*O*-咖啡酰莽草酸(4)、(*R*)-3-(3,4-dihydroxyphenyl)-2*R*-lactic acid (5)、polybotrin (6)、苏铁蕨酸(7)、羊齿烯(8)、羊齿烯酸(9)、 β -谷甾醇(10)、胡萝卜苷(11)、尿嘧啶(12)、豆甾-4-烯-3,6-二酮(13)、麦角甾-4,6,8,22-四烯-3-酮(14)和牡荆素(15). 其中化合物2、4、5、7、9、13、14和15等8种化合物为首次从江南星蕨植物中分离得到.

1 材料与方法

1.1 实验材料、试剂与仪器

江南星蕨植物于2018年4月采自中国广西省河池市. 样品经上海师范大学曹建国教授鉴定为水龙骨科植物江南星蕨 *L. fortunei* (T. Moore) Li Wang. 凭证标本 (JN20180401) 保存在上海师范大学奉贤校区植物化学实验室.

实验试剂: 石油醚 (分析纯)、乙醇 (分析纯)、乙酸乙酯 (分析纯)、二氯甲烷 (分析纯)、甲醇 (分析纯), 上海润捷化学有限公司; 硅胶 (G60F-254), 青岛海洋化工股份有限公司; Sephadex LH-20 凝胶, 上海润捷化学有限公司; 薄层层析硅胶板, 烟台江友硅胶开发有限公司.

实验仪器: Bruker Avance III 500M 型核磁共振 (NMR) 仪 (德国布鲁克公司); Bruker solaris X-70 高分辨质谱仪 (瑞士布鲁克公司); N-1100 旋转蒸发器 (日本 EYELA); CCA-20 低温冷却水循环泵 (巩义市予华仪器有限责任公司); FA1204B 电子天平 (上海天美天平仪器有限公司); UltiMate 3000 PLUS 高效液相色谱仪 (Thermo Fisher Scientific); LC-20AR 半制备高效液相色谱 (日本岛津); L10 中压制备色谱 (Biotage).

1.2 实验方法

提取和分离: 江南星蕨干燥全草 14.36 kg, 经筛检后分离叶和根, 分别记为地上部分和地下部分. 粉

碎后分别用90%(体积分数)乙醇(1 kg材料用10 L乙醇)浸泡7 d,减压蒸去溶剂,得到浸膏.上述步骤重复3次,得地上部分总浸膏(1.98 kg)和地下部分总浸膏(0.51 kg).两部分总浸膏分别加水使之悬浮,依次使用石油醚、二氯甲烷、乙酸乙酯和正丁醇各萃取3次,得地上部分石油醚相粗组分227.38 g、二氯甲烷相粗组分8.43 g、乙酸乙酯相粗组分68.80 g和正丁醇相粗组分57.32 g;地下部分石油醚相粗组分55.30 g、二氯甲烷相粗组分1.37 g、乙酸乙酯相粗组分9.51 g和正丁醇相粗组分21.75 g.

取地下部分石油醚相粗组分(55.30 g),经硅胶柱色谱分离,以石油醚-乙酸乙酯(100:0→0:100,体积比,下同)和乙酸乙酯-甲醇(10:1→0:100)梯度洗脱,得到36个馏份(Fr.A1~Fr.A36).其中,Fr.A5(石油醚-乙酸乙酯50:1)重结晶得到化合物9(33 mg),Fr.A8(石油醚-乙酸乙酯10:1)重结晶得到化合物10(260 mg),Fr.A29(石油醚-乙酸乙酯5:1)经过MCI柱色谱(甲醇)分离得到Fr.A29-M1~Fr.A29-M5,Fr.A29-M1再经硅胶柱色谱(石油醚-乙酸乙酯1:2)分离,得到化合物11(50 mg).地上部分石油醚相粗组分(227.38 g)经硅胶柱色谱分离,以石油醚-乙酸乙酯(100:0→0:100)和二氯甲烷-甲醇(50:50→0:100)梯度洗脱,得到35个馏份(Fr.B1~Fr.B35).Fr.B1(石油醚-乙酸乙酯100:1)重结晶得到化合物8(500 mg),Fr.B11(石油醚-乙酸乙酯10:1)经过半制备液相(甲醇-水100:0)分离得到化合物13(保留时间 $t_R=20.1$ min,10 mg)和14($t_R=24.0$ min,15 mg).地上部分乙酸乙酯相粗组分(68.80 g)经硅胶柱色谱分离,以二氯甲烷-甲醇(20:1→1:1)梯度洗脱,得到10个馏份(Fr.C1~Fr.C10).Fr.C1(二氯甲烷-甲醇20:1)重结晶得到化合物1(289 mg).Fr.C2(二氯甲烷-甲醇10:1)经Sephadex LH-20凝胶柱色谱(甲醇)得到Fr.C2-L0~Fr.C2-L3,其中Fr.C2-L2又经ODS中压柱(甲醇-水23:77→30:70)分离,得到化合物2(897 mg)和化合物3(167 mg).Fr.C4(二氯甲烷-甲醇5:1)经Sephadex LH-20凝胶柱色谱(甲醇)分离得到Fr.C4-L0~Fr.C4-L4,其中Fr.C4-L1又经ODS中压柱(甲醇-水40:60)分离得到化合物5(9 mg).Fr.C4-L2经过半制备液相(甲醇-水50:50)分离得到化合物4($t_R=7.4$ min,234 mg).Fr.C6(二氯甲烷-甲醇2:1)重结晶得到化合物12(2 900 mg).Fr.C10(二氯甲烷-甲醇1:1)经Sephadex LH-20凝胶柱色谱(甲醇)分离得到Fr.C10-L0~Fr.C10-L5,其中Fr.C10-L4重结晶得到化合物15(10 mg).Fr.C10-L0经ODS中压柱(甲醇-水30:70)分离,得到化合物6(1 000 mg).Fr.C10-L3经ODS中压柱(甲醇-水70:30)分离,得到化合物7(1 000 mg).

2 实验结果

本研究从江南星蕨中分离到15种化合物,并通过光谱数据和参考文献进行化合物结构鉴定,结果如下.

化合物1:白色粉末(甲醇),ESI-MS m/z :181 $[M+H]^+$.m.p.196~199 °C,254 nm下显荧光,化学式为 $C_9H_8O_4$. 1H NMR(500 MHz, CD_3OD) δ :7.53(1H,d,耦合常数 $J=15.9$ Hz,H-7),7.03(1H,d, $J=2.1$ Hz,H-2),6.93(1H,dd, $J=8.2,2.1$ Hz,H-6),6.78(1H,d, $J=8.2$ Hz,H-5),6.22(1H,d, $J=15.9$ Hz,H-8); ^{13}C NMR(125 MHz, CD_3OD) δ :170.99(C-9),149.44(C-4),147.01(C-7),146.80(C-3),127.85(C-1),122.81(C-6),116.51(C-5),115.58(C-2),115.14(C-8).以上数据与文献报道基本一致^[8],故鉴定化合物1为反式咖啡酸.

化合物2:淡黄色晶体(甲醇),ESI-MS m/z :359 $[M+H]^+$.m.p.158~161 °C,254 nm下显荧光,化学式为 $C_{18}H_{14}O_8$. 1H NMR(500 MHz, CD_3OD) δ :7.76(1H,d, $J=15.9$ Hz,H-7'),7.19(1H,d, $J=8.5$ Hz,H-6'),6.75~6.96(4H,m,H-2,6,5,5'),6.28(1H,d, $J=15.9$ Hz,H-8'),5.88(1H,d, $J=4.9$ Hz,H-7),4.33(1H,d, $J=4.9$ Hz,H-8); ^{13}C NMR(125 MHz, CD_3OD) δ :173.53(C-9),170.57(C-18),149.60(C-3),146.51(C-4),146.01(C-12),145.17(C-13),143.31(C-16),129.34(C-1),129.02(C-11),124.55(C-10),122.57

(C-15), 119.66(C-6), 118.06(C-14), 117.78(C-17), 115.89(C-5), 115.12(C-2), 88.34(C-7), 55.26(C-8). 以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物2为反式乌毛蕨酸.

化合物3: 黄色粉末(甲醇), ESI-MS m/z : 361 $[M+H]^+$. 254 nm下显荧光, 化学式为 $C_{18}H_{16}O_8$. 1H NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.55(1H, d, $J=15.9$ Hz, H-7), 7.05(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 6.95(1H, dd, $J=8.2$, 2.1 Hz, H-2), 6.81~6.62(3H, m, H-5, 2', 5'), 6.71(1H, d, $J=8.0$ Hz, H-6'), 6.27(1H, d, $J=15.9$ Hz, H-8), 5.19(1H, dd, $J=8.3$, 4.3 Hz, H-8'), 3.17~2.96(2H, m, H-7'); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 173.48(C-18), 168.46(C-9), 149.65(C-4), 147.71(C-7), 146.72(C-3), 146.09(C-12), 145.21(C-13), 129.25(C-10), 127.65(C-1), 123.13(C-6), 121.82(C-15), 117.58(C-11), 116.50(C-5), 116.31(C-14), 115.25(C-8), 114.40(C-2), 74.57(C-17), 37.86(C-16). 以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物3为迷迭香酸.

化合物4: 黄色晶体(甲醇), ESI-MS m/z : 337 $[M+H]^+$. 254 nm下显荧光, 化学式为 $C_{16}H_{16}O_8$. 1H NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.56(1H, d, $J=15.8$ Hz, H-7'), 7.04(1H, d, $J=2.1$ Hz, H-2'), 6.95(1H, dd, $J=8.2$, 2.1 Hz, H-6'), 6.86(1H, d, $J=3.7$ Hz, H-5'), 6.78(1H, d, $J=8.2$ Hz, H-2), 6.28(1H, d, $J=15.8$ Hz, H-8'), 5.28~5.21(1H, m, H-5), 4.40(1H, t, $J=4.0$ Hz, H-3), 3.91(1H, dd, $J=7.5$, 4.2 Hz, H-4), 2.86(1H, dd, $J=18.3$, 5.3 Hz, H-6a), 2.32(1H, dd, $J=18.4$, 5.6 Hz, H-6b); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 169.67(C-7), 168.63(C-9'), 149.64(C-4'), 147.26(C-7'), 146.81(C-3'), 138.89(C-2), 130.33(C-1), 127.74(C-1'), 123.02(C-6'), 116.52(C-2'), 115.22(C-5'), 115.07(C-8'), 71.40(C-3), 70.02(C-4), 67.33(C-5), 29.19(C-6). 以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物4为5-O-咖啡酰莽草酸.

化合物5: 黄色粉末(甲醇), ESI-MS m/z : 199 $[M+H]^+$. 254 nm下显荧光, 化学式为 $C_9H_{10}O_5$. 1H NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 6.71(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-5'), 6.67(1H, d, $J=8.0$ Hz, H-6'), 6.57(1H, dd, $J=8.0$, 2.0 Hz, H-2'), 4.25(1H, dd, $J=7.9$, 4.4 Hz, H-2), 2.94(1H, dd, $J=13.9$, 4.3 Hz, H-3), 2.75(1H, dd, $J=14.0$, 7.8 Hz, H-3); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 177.39(C-1), 145.99(C-4'), 144.96(C-3'), 130.34(C-1'), 121.91(C-6'), 117.71(C-5'), 116.17(C-2'), 73.13(C-2), 41.09(C-3). 以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物5为(*R*)-3-(3,4-dihydroxyphenyl)-2*R*-lactic acid.

化合物6: 白色粉末(二甲基亚砜), ESI-MS m/z : 233 $[M+H]^+$. m.p. 168~171 °C, 254 nm下无荧光, 化学式为 $C_9H_{12}O_7$. 1H NMR (500 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 7.88(1H, d, $J=8.1$ Hz, H-4'), 5.77(1H, d, $J=5.5$ Hz, H-2), 5.64(1H, d, $J=8.1$ Hz, H-5'), 4.02(1H, q, $J=5.4$ Hz, H-3), 3.95(1H, q, $J=4.6$ Hz, H-4), 3.83(1H, q, $J=3.4$ Hz, H-5), 3.62(1H, ddd, $J=12.0$, 5.1, 3.3 Hz, H-6), 3.54(1H, ddd, $J=12.0$, 4.9, 3.2 Hz, H-6); ^{13}C NMR (125 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 163.09(C-2'), 150.74(C-3'), 140.71(C-4'), 101.73(C-5'), 87.68(C-2), 84.82(C-5), 73.52(C-3), 69.87(C-4), 60.85(C-6). 以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物6为Polybotrin.

化合物7: 黄色晶体(甲醇), ESI-MS m/z : 515 $[M+H]^+$. m.p. 170~173 °C, 254 nm下显荧光, 化学式为 $C_{25}H_{22}O_{12}$. 1H NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.51(1H, d, $J=16.0$ Hz), 7.12(1H, d, $J=8.4$ Hz), 6.95~6.89(1H, m), 6.82(1H, d, $J=8.4$ Hz), 6.65(1H, dd, $J=2.6$, 1.3 Hz), 6.28~6.19(1H, m), 5.92(1H, d, $J=9.2$ Hz), 4.83(2H, dd, $J=4.9$, 2.7 Hz), 4.68(1H, d, $J=9.3$ Hz), 3.79(1H, dd, $J=4.4$, 2.2 Hz), 2.47(1H, dd, $J=4.9$, 2.7 Hz), 2.13~2.03(1H, m); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 170.6(C-9), 170.4(C-9'), 169.72(C-7''), 149.53(C-3'), 146.59(C-4), 146.15(C-3), 145.19(C-4'), 143.05(C-7'), 139.74(C-2''), 129.10(C-1), 128.95(C-1''), 128.34(C-2'), 124.32(C-1'), 122.98(C-6'), 119.30(C-6), 118.25(C-5'), 117.99(C-8'), 116.27(C-5), 114.90(C-2), 87.82(C-7), 72.15(C-5''), 67.77(C-4''), 66.80(C-3''), 55.26(C-8), 26.89(C-6''). 以上数

据与文献报道基本一致^[14],故鉴定化合物7为苏铁蕨酸.

化合物8:白色晶体(氯仿),ESI-MS m/z :425 $[M+H]^+$.m.p.157~159 °C,254 nm下不显荧光,化学式为 $C_{31}H_{52}$. 1H NMR(500 MHz, $CDCl_3$) δ :5.29(1H, m, H-11), 2.06(1H, m, H-8), 1.90~1.82(2H, m, H-1, 20), 1.78(1H, dd, J =2.9, 8.9 Hz, H-6), 1.65(1H, d, J =2.2 Hz, H-16), 1.62~1.51(6H, m, H-2, 6, 7, 12, 18), 1.51~1.43(2H, m, H-2, 22), 1.40(2H, d, J =6.9 Hz, H-15, 16), 1.36(1H, s, H-3), 1.35(2H, d, J =4.2 Hz, H-19), 1.32(1H, s, H-7), 1.31~1.28(1H, m, H-15), 1.27~1.20(2H, m, H-5, 20), 1.17(1H, d, J =6.7 Hz, H-1), 1.09(2H, s, H-3, 25), 1.01(2H, q, J =9.1 Hz, H-21, 29), 0.93(1H, d, J =4.6 Hz, H-24), 0.90~0.82(3H, m, H-23, 27, 30), 0.80(1H, s, H-28), 0.77(1H, s, H-28); ^{13}C NMR(125 MHz, $CDCl_3$) δ : 151.84(C-9), 115.76(C-11), 59.83(C-21), 52.17(C-18), 45.03(C-5), 43.12(C-3), 42.58(C-3), 41.65(C-1), 40.13(C-8), 38.21(C-10), 37.84(C-14), 36.93(C-12), 36.89(C-13), 36.35(C-16), 33.79(C-4), 32.95(C-23), 30.93(C-22), 29.44(C-15), 28.38(C-20), 25.20(C-25), 23.15(C-30), 22.28(C-29), 21.84(C-24), 20.30(C-15), 19.71(C-2), 19.67(C-6), 18.04(C-7), 15.99(C-26), 15.58(C-27), 14.14(C-28).以上数据与文献报道基本一致^[15],故鉴定化合物8为羊齿烯.

化合物9:白色晶体(氯仿),ESI-MS m/z :447 $[M+H]^+$.m.p.155~157 °C,254 nm下不显荧光,化学式为 $C_{30}H_{48}O_2$. 1H NMR(500 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.29(1H, dt, J =5.1, 2.3 Hz), 2.47(1H, d, J =3.3 Hz, H-16), 2.02(2H, d, J =7.1 Hz, H-8), 1.98~1.81(3H, m, H-19, 20), 1.76~1.56(5H, m, H-6, 7, 15), 1.56(3H, d, J =3.3 Hz, H-12), 1.38(2H, s, H-2), 1.35(4H, d, J =7.2 Hz), 1.25~1.06(5H, m, H-1, 3, 5), 0.92(3H, d, J =6.4 Hz, H-29), 0.87(3H, s, H-30), 0.83(3H, d, J =6.3 Hz, H-23), 0.78(3H, s, H-27); ^{13}C NMR(125 MHz, $CDCl_3$) δ : 182.51(C-28), 151.66(C-9), 115.50(C-11), 60.33(C-21), 54.27(C-18), 54.15(C-17), 45.03(C-5), 42.56(C-3), 41.61(C-1), 40.25(C-8), 38.20(C-10), 37.82(C-14), 37.37(C-13), 35.59(C-12), 33.77(C-4), 33.05(C-16), 32.96(C-23), 31.70(C-22), 31.00(C-15), 29.74(C-20), 25.15(C-25), 23.12(C-30), 22.28(C-29), 21.88(C-19), 21.82(C-24), 19.68(C-6), 19.62(C-2), 18.13(C-7), 15.56(C-28), 14.26(C-27).以上数据与文献报道基本一致^[16],故鉴定化合物9为羊齿烯酸.

化合物10:白色无定型固体(氯仿,二氯甲烷),ESI-MS m/z :415 $[M+H]^+$.m.p.140~143 °C,254 nm下显荧光,香草醛-硫酸显色剂烤硅胶板显深紫色点,化学式为 $C_{29}H_{50}O$. 1H NMR(500 MHz, $CDCl_3$) δ :5.35(d, J =4.8 Hz, 1H), 3.52(s, 1H), 2.29(dd, J =12.8, 3.2 Hz, 1H), 2.27~2.19(m, 1H), 1.99(t, J =16.2 Hz, 2H), 1.89~1.79(m, 3H), 1.66(dt, J =18.5, 6.7 Hz, 1H), 1.57~1.41(m, 7H), 1.40~1.31(m, 2H), 1.30~1.19(m, 3H), 1.19~1.12(m, 3H), 1.12~1.04(m, 3H), 1.03~0.97(m, 5H), 0.93(dd, J =15.2, 5.9 Hz, 5H), 0.81(tt, J =12.2, 7.5 Hz, 9H), 0.69(d, J =9.1 Hz, 3H); ^{13}C NMR(125 MHz, $CDCl_3$) δ : 140.93(C-5), 121.87(C-6), 71.98(C-3), 56.94(C-14), 56.24(C-17), 50.31(C-9), 46.02(C-24), 42.48(C-4), 42.48(C-13), 39.95(C-12), 37.42(C-1), 36.67(C-10), 36.31(C-20), 34.13(C-22), 32.08(C-7), 31.90(C-8), 31.84(C-2), 29.34(C-25), 28.40(C-16), 26.28(C-23), 24.46(C-15), 23.24(C-28), 21.25(C-11), 19.97(C-26), 19.55(C-19), 19.20(C-27), 18.94(C-21), 12.14(C-29), 12.02(C-18).以上数据与文献报道基本一致^[17],故鉴定化合物10为 β -谷甾醇.

化合物11:白色粉末(氯仿-甲醇1:1),ESI-MS m/z :577 $[M+H]^+$.m.p.293~295 °C,254 nm下不显荧光,化学式为 $C_{35}H_{60}O_6$. 1H NMR(500 MHz, CD_3OD) δ :7.26(s, 1H), 5.22(d, J =5.1 Hz, 1H), 4.25(d, J =7.8 Hz, 1H), 3.98(s, 13H), 3.69(dd, J =12.1, 3.1 Hz, 1H), 3.63~3.56(m, 1H), 3.44(tt, J =10.9, 4.5 Hz, 1H), 3.32~3.23(m, 2H), 3.14(p, J =4.6, 4.2 Hz, 1H), 3.08(td, J =7.6, 2.2 Hz, 1H), 2.25(ddd, J =13.3, 5.0, 2.3 Hz, 1H),

2.12(t, $J=12.5$ Hz, 1H), 1.93~1.76(m, 3H), 1.76~1.64(m, 3H), 1.57~1.26(m, 8H), 1.23~1.06(m, 9H), 1.02(td, $J=10.7, 10.1, 3.6$ Hz, 4H), 0.95(dd, $J=12.5, 9.7$ Hz, 2H), 0.93~0.84(m, 6H), 0.78(d, $J=6.3$ Hz, 4H), 0.77~0.60(m, 11H), 0.54(s, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 140.23(C-5), 121.97(C-6), 101.02(C-1'), 79.03(C-3'), 76.38(C-5'), 75.73(C-3), 73.47(C-2'), 70.16(C-4'), 61.77(C-6'), 56.66(C-14), 55.98(C-17), 50.12(C-9), 45.79(C-24), 42.21(C-13), 39.66(C-12), 38.57(C-4), 37.15(C-1), 36.60(C-10), 36.02(C-20), 33.85(C-22), 31.79(C-7), 29.52(C-8), 29.47(C-2), 29.08(C-25), 28.09(C-16), 26.00(C-23), 24.14(C-15), 22.95(C-28), 20.94(C-11), 19.54(C-26), 19.10(C-19), 18.79(C-2), 18.57(C-21), 11.72(C-29), 11.64(C-18). 以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 11 为胡萝卜苷。

化合物 12: 白色粉末(二甲基亚砜), ESI-MS m/z : 113 $[\text{M}+\text{H}]^+$. m.p. 336~339 °C, 254 nm 下显荧光, 香草醛-硫酸显色剂烤硅胶板不显色, 化学式为 $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$. ^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 11.01(brs, 1H, NH), 10.81(brs, 1H, NH), 7.39(1H, d, $J=5.4$ Hz, H-5), 5.44(1H, dd, $J=7.7, 2.0$ Hz, H-6); ^{13}C NMR (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 164.28(C-4), 151.47(C-2), 142.13(C-6), 100.19(C-5). 以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 12 为尿嘧啶。

化合物 13: 黄色油状(氯仿, 二氯甲烷), ESI-MS m/z : 427 $[\text{M}+\text{H}]^+$. 254 nm 下显弱荧光, 365 nm 下显荧光, 化学式为 $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{O}_2$. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 6.17(1H, s, H-4), 2.68(1H, dd, $J=16.0, 4.1$ Hz, H-7), 2.59~2.41(2H, m, H-2), 2.17~1.98(1H, m, H-7), 1.20~1.08(3H, m, H-19), 0.93(3H, d, $J=6.4$ Hz, H-21), 0.89~0.76(12H, m, H-18, 26, 27, 29); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 202.45(C-6), 199.61(C-3), 161.22(C-5), 125.60(C-4), 56.72(C-14), 56.03(C-17), 51.16(C-9), 46.97(C-7), 45.98(C-24), 42.70(C-13), 39.97(C-10), 39.30(C-12), 36.19(C-20), 35.70(C-1), 34.38(C-8), 34.12(C-2), 34.01(C-22), 29.33(C-25), 28.16(C-16), 26.24(C-23), 24.13(C-15), 23.24(C-28), 21.04(C-11), 19.96(C-26), 19.17(C-27), 18.86(C-21), 17.66(C-19), 12.12(C-18), 12.04(C-29). 以上数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 13 为豆甾-4-烯-3,6-二酮。

化合物 14: 亮黄色油状(氯仿, 二氯甲烷), ESI-MS m/z : 393 $[\text{M}+\text{H}]^+$. 254 nm 下显弱荧光, 365 nm 下显强荧光, 化学式为 $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{O}$. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 6.61(1H, d, $J=9.4$ Hz, H-7), 6.03(1H, d, $J=9.4$ Hz, H-6), 5.74(1H, s, H-4), 5.23(2H, m, $J=7.6$ Hz, H-22, 23), 2.61~1.17(18H, m, steroid nucleus), 1.10~0.77(18H, m, H-18, 19, 21, 26, 27, 28); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 199.60(C-3), 164.51(C-5), 156.21(C-14), 135.16(C-22), 134.15(C-7), 132.73(C-23), 124.64(C-6), 124.64(C-8), 123.17(C-4), 55.90(C-17), 44.53(C-9), 44.16(C-13), 43.04(C-24), 39.41(C-20), 36.93(C-10), 35.78(C-15), 34.32(C-1), 34.32(C-12), 33.25(C-25), 27.85(C-16), 25.53(C-11), 21.38(C-21), 20.13(C-27), 19.81(C-26), 19.16(C-2), 19.11(C-18), 17.78(C-28), 16.81(C-19). 以上数据与文献报道基本一致^[21], 故鉴定化合物 14 为麦角甾-4,6,8,22-四烯-3-酮。

化合物 15: 黄色粉末(二甲基亚砜), ESI-MS m/z : 433 $[\text{M}+\text{H}]^+$. m.p. 262~264 °C, 254 nm 下显荧光, 香草醛-硫酸显色剂烤硅胶板显黄色点, 化学式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$. ^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 8.10~7.83(2H, m, H-2', 6'), 6.99~6.83(2H, m, H-3', 5'), 6.78(1H, s, H-3), 6.27(1H, d, $J=3.2$ Hz, H-6), 5.00(2H, dd, $J=9.5, 4.8$ Hz, H-1''); ^{13}C NMR (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 182.09(C-4), 163.95(C-2), 162.53(C-7), 161.12(C-4'), 160.38(C-5), 155.99(C-9), 128.95(C-2', 6'), 121.61(C-1'), 115.80(C-3', 5'), 104.61(C-8), 104.05(C-10), 102.44(C-3), 98.12(C-6), 81.84(C-5''), 78.66(C-1''), 73.37(C-2''), 70.82(C-3''), 70.54(C-4''), 61.28(C-6''). 以上数据与文献报道基本一致^[22], 故鉴定化合物 15 为牡荆素。

3 讨论

江南星蕨是长江以南山区常见的蕨类植物,是一种传统的民间药物,具有清热解毒、祛风利湿、活血、止血的功效,对风湿痹痛具有较好的治疗作用,但其药理基础仍不清楚^[3].化学成分研究是阐明植物药理基础的重要依据,前人已从江南星蕨中分离得到29种化合物,主要包括酚酸类、香豆素类、黄酮类和甾体类化合物^[5-7].本研究从江南星蕨中分离到15种化合物,其中反式乌毛蕨酸、5-*O*-咖啡酰莽草酸、(*R*)-3-(3,4-dihydroxyphenyl)-2*R*-lactic acid、苏铁蕨酸、羊齿烯酸、豆甾-4-烯-3,6-二酮、麦角甾-4,6,8,22-四烯-3-酮和牡荆素等8种化合物为首次从江南星蕨中分离得到,丰富了江南星蕨天然产物的种类.

从化学成分来看,酚酸类是江南星蕨的主要成分,前人从江南星蕨中分离到了迷迭香酸甲酯、原儿茶酸、槲皮素、槲皮素-3-*O*-β-D-吡喃半乳糖苷、槲皮素-3-*O*-芸香糖苷、山柰酚-3,7-*O*-α-L-二鼠李糖苷、山柰酚-7-*O*-α-L-鼠李糖苷^[5-7];本研究又从江南星蕨中分离到了反式咖啡酸、反式乌毛蕨酸、迷迭香酸、5-*O*-咖啡酰莽草酸、(*R*)-3-(3,4-dihydroxyphenyl)-2*R*-lactic acid、苏铁蕨酸和牡荆素等7种酚酸类化合物.酚酸类和黄酮类化合物常有较好的抗氧化、抗病毒、抑菌、抗炎等活性^[23-25].因此,酚酸类和黄酮类化合物可能是江南星蕨主要的活成分.江南星蕨还含有七叶内酯,该化合物是一种香豆素类药物,具有氧化、抗菌、抗炎、抗凋亡、抗肿瘤、抗糖尿病、神经保护和心血管保护活性^[26].此外,本研究还从江南星蕨中分离到较多的尿嘧啶,共获得2 900 mg,在乙酸乙酯相粗组分中得率为4.22%,而尿嘧啶及其类似物具有抗病毒和抗肿瘤的作用^[27].因此,化学成分研究为阐明江南星蕨的药用价值提供了科学依据.

4 结论

本研究从药用植物江南星蕨(*Lepisorus fortunei*)中分离得到15个化合物,其中,反式乌毛蕨酸、5-*O*-咖啡酰莽草酸、(*R*)-3-(3,4-dihydroxyphenyl)-2*R*-lactic acid、苏铁蕨酸、羊齿烯酸、豆甾-4-烯-3,6-二酮、麦角甾-4,6,8,22-四烯-3-酮和牡荆素是首次分离获得.这些化合物的分离和鉴定不但丰富了江南星蕨天然产物的种类,也为阐明江南星蕨药用价值提供了化学基础.

参考文献:

- [1] ZHANG X C, LU S G, LIN Y X, et al. Polypodiaceae [M]// WU Z Y, RAVEN P H, HONG D Y. Flora of China (Pteridophytes). Beijing: Science Press, 2013: 758-850.
- [2] LIN Y X, ZHANG X C, SHI L, et al. Flora of China (Vol. 6, Part 2) [M]. Beijing: Science Press, 2000: 219-221.
- [3] JIANG T B, ZOU X X, WANG X P, et al. The study on the qualitative of chemical components of *Microsorium fortunei* (Moore) Ching of national herbs [J]. Journal of Medicine and Pharmacy of Chinese, 2017, 23(7): 58-60.
- [4] LI P Y, HUO L N, SU W, et al. Detection of antioxidative capacity of *Microsorium fortunei* extract by ABTS assay [J]. Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae, 2011, 17(1): 162-164.
- [5] ZHOU H Y, XU R S, CHENG C G, et al. Chemical constituents of *Microsorium fortunei* [J]. Chinese Journal of Modern Applied Pharmacy, 2009, 26(2): 119-122.
- [6] LIANG C Q, ZHOU X L, WANG P C, et al. Chemical constituents from stems and leaves of *Microsorium fortunei* [J]. Journal of Chinese Medicinal Materials, 2017, 40(9): 2089-2092.
- [7] YAN M Q, ZHOU X L, HUANG X, et al. Chemical constituents from *Microsorium fortunei* [J]. Chinese Traditional

- Patent Medicine, 2020,42(10):2644–2647.
- [8] TENG R W, WANG D Z, WU Y S, et al. NMR assignments and single-crystal X-ray diffraction analysis of deoxyloganic acid [J]. Magnetic Resonance in Chemistry, 2005,43(1):92–96.
- [9] LAURENCE B D, WANG C Z, GREGORY L H, et al. [¹³C]-Specific labeling of 8–2' linked (–)-cis-blechnic, (–)-trans-blechnic and (–)-brainic acids in the fern *Blechnum spicant* [J]. Phytochemistry, 2003,62(3):501–511.
- [10] LU Y R, FOO L Y. Rosmarinic acid derivatives from *Salvia officinalis* [J]. Phytochemistry, 1999,51:91–94.
- [11] LU R M, ZHANG H J, TAN X W, et al. Studies on chemical constituents from bud of *Trachycarpus fortunei* [J]. Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae, 2011,17(7):97–99.
- [12] SHOJI Y, MAYUMI S, ITSUO N, et al. Isolation and characterization of phenolic compounds from *Coptidis rhizome* [J]. Chemical and Pharmaceutical Bulletin, 1985,33(2):527–531.
- [13] KUN Z, KATSUKO K, SHU Z. A novel compound from *Hedysarum polybotrys* [J]. Journal of Asian Natural Products Research, 2007,9(8):699–703.
- [14] TIAN S M. Chemical constituents from *Pteridium aquilinum* and the fruit of *Fortunella margarita* [D]. Hefei: Anhui University, 2011.
- [15] AGETA H, SHIOJIMA K, ARAI Y, et al. NMR spectra of triterpenoids. II. hopenes and migrated hopenes [J]. Chemical and Pharmaceutical Bulletin, 1994,42(1):39–44.
- [16] REYNOLDS W F, MCLEAN S, BURKE S J, et al. Identification and complete ¹H and ¹³C spectral assignments for the triterpene fern-9(11)-en-28-oic acid [J]. Magnetic Resonance in Chemistry, 2001,39(12):757–758.
- [17] MCCARTHY F O, CHOPRA J, FORD A, et al. Synthesis, isolation and characterisation of β -sitosterol and β -sitosterol oxide derivatives [J]. Organic and Biomolecular Chemistry, 2005,3(16):3059–3065.
- [18] JULIANA A S, ORLANDO F, INKEN P, et al. Oleanane saponins and glycerogalactolipids from the leaves of *Guapira graciliflora* [J]. Helvetica Chimica Acta, 2010,93:1058–1066.
- [19] LIU R H, LUO H, LI Y L, et al. N-containing compounds from the traditional Chinese medicine Chansu [J]. Chemistry of Natural Compounds, 2009,45:599–600.
- [20] PAKIT K, THANASET S, SOMPRASONG S, et al. New histone deacetylase inhibitors from the twigs of *Melanorrhoea usitata* [J]. Medicinal Chemistry Research, 2018,27(9):2004–2015
- [21] GAO J M, HU L, LIU J K. A novel sterol from Chinese truffles *Tuber indicum* [J]. Steroids, 2001,66:771–775.
- [22] KIM J H, LEE B C, KIM J H, et al. The isolation and antioxidative effects of vitexin from *Acer palmatum* [J]. Archives of Pharmacal Research, 2005,28(2):195–202.
- [23] PIAZZON A, VRHOVSEK U, MASUEROD, et al. Antioxidant activity of phenolic acids and their metabolites: synthesis and antioxidant properties of the sulfate derivatives of ferulic and caffeic acids and of the acyl glucuronide of ferulic acid [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012,60(50):12312–12323.
- [24] SHAHIDI F, YEO J. Bioactivities of phenolics by focusing on suppression of chronic diseases: a review [J]. International Journal of Molecular Sciences, 2018,19(6):1573.
- [25] JOHNSON J B, MANI J S, BROSZCZAK D, et al. Hitting the sweet spot: a systematic review of the bioactivity and health benefits of phenolic glycosides from medicinally used plants [J]. Phytotherapy Research, 2021,35(7):3484–3508.
- [26] ZHANG L, XIE Q, LI X. Esculetin: a review of its pharmacology and pharmacokinetics [J]. Phytotherapy Research, 2022,36(1):279–298.
- [27] PAŁASZ A, CIEŹD. In search of uracil derivatives as bioactive agents. Uracils and fused uracils: synthesis, biological activity and applications [J]. European Journal of Medicinal Chemistry, 2015,97:582–611.

(责任编辑:顾浩然)