

文章编号: 1674-7054(2020)03-0296-05

金花茶花中木脂素类化学成分的分析

张萍萍¹, 王震南², 杨蕊², 孙冰², 贾爱群^{1,2}

(1. 海南大学 生命科学与药学院, 海口 570228; 2. 南京理工大学 环境与生物工程学院, 南京 210094)

摘要: 为了研究金花茶花中的木脂素类化学成分, 采用硅胶柱、Sephadex LH-20 凝胶柱、C18 反相色谱柱、半制备高压液相色谱等色谱方法对金花茶花的化学成分进行分离纯化, 同时运用 ¹H-NMR, ¹³C-NMR, ESI-MS 等多种波谱技术鉴定化合物的结构。共得到 8 个木脂素类化合物, 分别鉴定为: 1) 桉脂素, 2) (+)-diasyringaresinol, 3) (+)-isoeucommin A, 4) Pinoresinol 4-O-glucoside, 5) 7S, 8R, 8'R-(-)-lariciresinol-4'-O-D-glucopyranoside, 6) (+)-Isolariciresinol 9-O-β-D-glucopyranoside, 7) (+)-Isolariciresinol 9'-O-β-D-glucopyranoside, 8) 3', 4-O-dimethylcedrusin。本实验 8 个木脂素类化合物均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 金花茶; 木脂素类; 分离; 结构鉴定

中图分类号: R 284.1; S 685.14 文献标志码: A DOI: 10.15886/j.cnki.rds wxb.2020.03.006

金花茶(*Camellia nitidissima* Chi)属于山茶科、山茶属、金花茶组、金花茶系落叶小灌木植物, 主要分布在中国南部和越南北部。金花茶是一种天然草药, 2009 年被卫生部批准为新食品来源^[1], 列为国家一级保护植物, 被誉为“植物界的大熊猫”^[2]。金花茶对于调节人体血脂、血糖、胆固醇, 增强机体免疫力具有明显的效果, 且能够抗菌消炎、清热解毒、利尿消肿、增强肝肾脏活力、防止动脉硬化、抑制肿瘤生长等^[3]。金花茶的叶和花中主要化学成分有黄酮、皂苷、多糖和茶多酚等^[4]。虽然国内外学者对山茶属的其他种群的化学成分及其药理活性进行了比较深入的研究^[5-8], 但对于金花茶的单体化合物研究却鲜有报道。为了进一步探明金花茶的有效物质基础, 笔者对金花茶花的化学成分进行分析, 旨在为金花茶花的开发利用提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂 实验用的金花茶花于 2016-06-16 采自广西防城港, 经广西“桂人堂”公司杨继住高级工程师鉴定确认。金花茶标本(JHCL-003)保存在中国广西防城港“桂人堂”公司。乙醇、二氯甲烷、乙酸乙酯、甲醇均为化学纯, 购自南京双领化玻有限公司, 高温低压蒸馏后使用; 分析纯正丁醇购自天津科密欧化学试剂有限公司; 色谱纯甲醇购自美国 Tedia 公司; 100~200 目、200~300 目硅胶和 GF 254 型薄层层析板购自青岛海洋化工有限公司; 葡聚糖 Sephadex LH-20 购自瑞典 GE 公司; 反相硅胶 C18 购自日本 YMC 公司; 反相硅胶板 RP-18 F254 购自德国默克公司; MCI(CHP 20P)材料购自日本三菱化学公司。

1.2 实验仪器 旋转蒸发仪(上海爱朗仪器有限公司), 超纯水仪(南京易普易达科技发展有限公司), ZF-2 型紫外灯(上海市安亭电子仪器厂), 500 MHz 核磁共振谱仪(德国 Bruker), Agilent 1100 MSD 液质联用仪(美国安捷伦), TSQ/Q/LC/MS 光谱分析仪(Thermo Scientific), 高效液相色谱 Dionex Ultimate 3000(Thermo Scientific)。

收稿日期: 2020-04-11

修回日期: 2020-04-30

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2014AA022208)

第一作者: 张萍萍(1994-), 女, 海南大学生命科学与药学院 2017 级硕士研究生。E-mail: 2191891488@qq.com

通信作者: 贾爱群(1969-), 男, 教授, 博导。研究方向: 天然产物化学。E-mail: jiaaiqun@gmail.com

1.3 提取与分离 取金花茶干花 6 kg, 粉碎后过 40 目筛, 用 95% 的工业乙醇高温回流提取 3 次, 时间分别为 3, 2, 1 h。合并提取液, 用旋转蒸发仪 50 °C 低压回收工业乙醇, 得金花茶花乙醇提取浸膏 1 500 g。加 6 L 超纯水使其充分混悬后, 加入等体积二氯甲烷萃取 3 次^[9], 40 °C 低压旋蒸去二氯甲烷后, 得金花茶花二氯甲烷萃取部位 52 g, 剩余水相部分再加入等体积水饱和乙酸乙酯萃取 3 次, 40 °C 低压回收乙酸乙酯后, 得金花茶花乙酸乙酯萃取部位 266.2 g。二氯甲烷相经过硅胶柱柱层析梯度洗脱, 洗脱剂为二氯甲烷-甲醇, 洗脱梯度为 1 : 0, 49 : 1, 25 : 1, 15 : 1, 9 : 1, 5 : 1, 0 : 1, 依据薄层层析结果进行分析, 合并浓缩洗脱剂得到 4 个组分 A1 ~ A4。组分 A2 经过硅胶层析处理后分为 A2-1 和 A2-2 2 段。采用硅胶柱、Sephadex LH-20 凝胶柱、C18 反相色谱柱、半制备高压液相色谱等色谱方法对金花茶花的化学成分进行分离纯化, 同时运用 ¹H-NMR, ¹³C-NMR, ESI-MS 等多种波谱技术鉴定化合物的结构。

2 结果与分析

2.1 金花茶花的化学成分分离纯化结果 A2-2 经过 Sephadex LH-20 凝胶柱、C18 色谱柱和 HPLC 制备柱处理分离后得到化合物 2(3 mg) 和化合物 8(19 mg)。同样, 乙酸乙酯相经过硅胶柱柱层析分离得到 17 个组分 B1 ~ B17。随后 17 个组分别分经过硅胶层析柱, Sephadex LH-20 凝胶柱、C18 色谱柱、MCI 层析柱和 HPLC 制备柱处理分离后, 从组分 B3 中分离得到化合物 1(6.8 mg); 从组分 B10 中分离得到化合物 3(5.5 mg)、化合物 4(55 mg); 从组分 12 中分离得到化合物 5(11.5 mg)、化合物 6(18 mg) 和化合物 7(4.5 mg)。

2.2 8 个化合物的结构鉴定结果 根据波谱数据, 并结合参考文献 [10 - 19] 的方法对化合物进行结构鉴定, 得到了以下 8 个木脂素类化合物(图 1)。

化合物 1: 白色无定形固体, ESI-MS, m/z 384.78 [M-H]⁻, 分子式: C₂₂H₂₆O₆。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 6.87-6.95 (6H, m, H-2, H-2', H-5, H-5', H-6, H-6'), 4.80 (2H, d, $J=4.3$ Hz, H-7, H-7'), 4.31 (2H, dd, $J=9.1, 6.7$ Hz, H-9b, H-9'b), 3.94 (6H, s, 4, 4'-OCH₃), 3.91 (6H, s, 3, 3'-OCH₃), 3.91~3.93 (2H, H-9a, H-9'a), 3.15 (2H, m, H-8, H-8')。 ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 150.8 (C-4, 4'), 150.3 (C-3, 3'), 135.2 (C-1, 1'), 119.8 (C-6, 6'), 112.7 (C-5, 5'), 110.9 (C-2, 2'), 87.4 (C-7, 7'), 73.3 (C-9, 9'), 57.6 (4, 4'-OCH₃), 57.5 (3, 3'-OCH₃), 55.8 (C-8, 8')。以上数据与文献 [10]

报道的数据对比基本一致, 故鉴定化合物 1 为桉脂素。

化合物 2: 白色无定形固体, ESI-MS, m/z 417.09 [M-H]⁻, 分子式为 C₂₂H₂₆O₈。 ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 6.59 (4H, s, H-2, 6, 2', 6'), 4.74 (2H, d, $J=4.2$ Hz, H-7, 7'), 4.30 (2H, m, H-9a, 9'a), 3.91 (2H, s, H-9b, 9'b), 3.91 (12H, s, H-OCH₃), 3.10 (2H, m, H-8, 8')。 ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 147.2 (C-3, 5, 3', 5'), 134.4 (C-4, 4'), 132.2 (C-1, 1'), 102.8 (C-2, 6, 2', 6'), 86.1 (C-7, 7'), 71.8 (C-9, 9'), 56.4 (C-OCH₃), 54.4 (C-8, 8')。以上数据与文献 [11] 报道的数据对比基本一致, 故鉴定化合物 2 为 (+)-diasyringaresinol。

化合物 3: 白色无定形固体, ESI-MS, m/z 549.34 [M-H]⁻, 分子式为 C₂₇H₃₄O₁₂。 ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.16 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5'), 7.04 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-2'), 6.93 (1H, dd, $J=8.5, 1.7$ Hz, H-6'), 6.66 (2H, s, H-2, 6), 5.34 (1H, m, H-1''), 4.78 (1H, d, $J=4.0$ Hz, H-7'), 4.72 (1H, d, $J=4.3$ Hz, H-7), 4.26 (2H, m, H-9b, 9'b), 3.90 (3H, m, H-9a, 9'a, 6''a), 3.87 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.85 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.68 (1H, m, H-6b), 3.38~3.49 (4H, m, H-2'', 3'', 4'', 5''), 3.14 (2H, m, H-8, 8')。 ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 151.2 (C-3'),

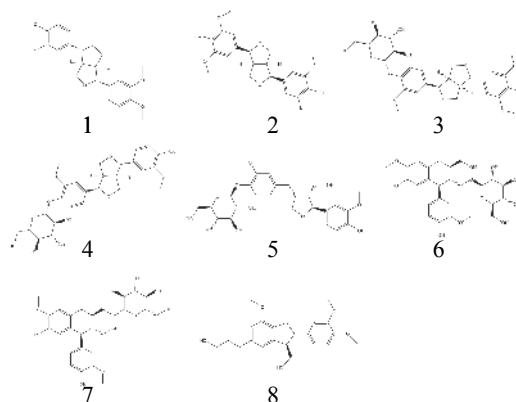


图 1 8 个木脂素类化合物的化学结构

Fig. 1 The chemical structures of 8 lignans

149.5 (C-3, 5), 147.7 (C-4'), 137.8 (C-4), 137.3 (C-1'), 133.3 (C-1), 120.0 (C-6'), 118.3 (C-5'), 111.9 (C-2'), 104.8 (C-2, 6), 103.1 (C-1''), 87.8 (C-7), 87.2 (C-7'), 78.4 (C-5''), 78.0 (C-3''), 75.1 (C-2''), 73.0 (C-9'), 72.9 (C-9), 71.5 (C-4''), 62.7 (C-6''), 57.0 (3, 5-OCH₃), 57.0 (3'-OCH₃), 55.7 (C-8), 55.7 (C-8')。以上数据与文献 [12 - 13] 报道的数据对比基本一致, 故鉴定化合物 3 为 (+)-isoeucommin A。

化合物 4: 白色无定形固体, ESI-MS, m/z 519.28 [M-H]⁻, 分子式为 C₂₆H₃₂O₁₁。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.15 (1H, d, $J=8.3$ Hz, H-5), 7.02 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-2), 6.94 (1H, m, H-2'), 6.91 (1H, m, H-6), 6.81 (1H, m, H-6'), 6.77 (1H, d, $J=8.1$ Hz, H-5'), 4.88 (1H, m, H-1''), 4.74 (1H, d, $J=2.9$ Hz, H-7), 4.69 (1H, m, H-7'), 4.24 (2H, m, H-9a, 9'a), 3.86 (2H, m, H-9b, 9'b), 3.84 (3H, s, 3-OCH₃), 3.84 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.70 (1H, m, H-6''a), 3.39-3.50 (5H, m, H-2'', 3'', 4'', 5'', 6''b), 3.12 (2H, m, H-8, 8')。NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 151.0 (C-4'), 149.2 (C-4), 147.5 (C-3'), 147.4 (C-3), 137.5 (C-1), 133.9 (C-1'), 120.2 (C-6'), 119.9 (C-6), 118.0 (C-5), 116.2 (C-5'), 111.7 (C-2), 111.1 (C-2'), 102.9 (C-1''), 87.5 (C-7'), 87.1 (C-7), 78.2 (C-5''), 77.9 (C-3''), 75.0 (C-2''), 72.8 (C-9'), 72.8 (C-9), 71.4 (C-4''), 62.6 (C-6''), 56.9 (3-OCH₃), 56.6 (3'-OCH₃), 55.6 (C-8'), 55.4 (C-8)。以上数据与文献 [14] 报道的数据对比基本一致, 故鉴定化合物 4 为 Pinoresinol 4-O-glucoside。

化合物 5: 白色无定形固体, ESI-MS, m/z 521.33 [M-H]⁻, 分子式为 C₂₆H₃₄O₁₁。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.14 (1H, d, $J=8.3$ Hz, H-5'), 6.99 (1H, brs, H-2), 6.89 (1H, d, $J=8.3$ Hz, H-5), 6.79 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-2'), 6.72 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-6), 6.65 (1H, dd, $J=8.0, 1.4$ Hz, H-6'), 4.84 (1H, m, H-1''), 4.83 (1H, d, $J=6.3$ Hz, H-7), 4.01 (1H, m, H-9'a), 3.88 (1H, m, H-6''a), 3.86 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.83 (3H, s, 3-OCH₃), 3.82 (1H, m, H-9a), 3.75 (1H, dd, $J=8.2, 6.5$ Hz, H-9'b), 3.70 (1H, m, H-6''b), 3.66 (1H, m, H-9b), 3.51-3.39 (4H, m, H-2'', 3'', 4'', 5''), 2.93 (1H, dd, $J=13.6, 4.9$ Hz, H-7'a), 2.74 (1H, m, H-8'), 2.53 (1H, dd, $J=13.3, 11.3$ Hz, H-7'b), 2.37 (1H, m, H-8)。¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 151.0 (C-3), 149.2 (C-3'), 147.4 (C-4), 146.0 (C-4'), 139.7 (C-1), 133.6 (C-1'), 122.3 (C-6'), 119.7 (C-6), 118.2 (C-5'), 118.1 (C-5), 116.4 (C-2), 113.4 (C-2'), 103.0 (C-1''), 84.0 (C-7), 78.3 (C-3''), 78.0 (C-5''), 75.0 (C-2''), 73.8 (C-9'), 71.5 (C-4''), 62.6 (C-6''), 60.7 (C-9), 56.9 (3'-OCH₃), 56.6 (3-OCH₃), 54.3 (C-8), 43.9 (C-8'), 33.8 (C-7')。以上数据与文献 [15 - 16] 报道的数据对比基本一致, 故鉴定化合物 5 为 7S, 8R, 8'R(-)-lariciresinol-4'-O-D-glucopyranoside。

化合物 6: 白色无定形固体, ESI-MS, m/z 521.30 [M-H]⁻, 分子式为 C₂₆H₃₄O₁₁。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 6.79 (1H, brs, H-2), 6.75 (1H, d, $J=8.1$ Hz, H-5), 6.65 (1H, s, H-2'), 6.63 (1H, m, H-6), 6.18 (1H, s, H-5'), 4.12 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-1''), 4.07 (1H, m, H-8), 4.07 (1H, m, H-9a), 3.81 (3H, s, 3-OCH₃), 3.84 (1H, m, H-6''a), 3.80 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.76 (2H, m, H-9'), 3.66 (1H, m, H-6''b), 3.64 (1H, m, H-5''), 3.60 (1H, m, H-2''), 3.35 (2H, m, H-3'', 4''), 3.22 (1H, m, H-9b), 2.86 (2H, m, H-7'), 2.03 (1H, m, H-8'), 1.88 (1H, m, H-7)。¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 149.1 (C-3'), 147.3 (C-3), 146.0 (C-4'), 145.3 (C-4), 138.8 (C-6'), 134.6 (C-1), 129.3 (C-1'), 123.3 (C-6), 117.6 (C-5'), 116.3 (C-5), 114.6 (C-2), 112.6 (C-2'), 105.4 (C-1''), 78.3 (C-3''), 78.1 (C-5''), 75.4 (C-2''), 71.9 (C-4''), 69.7 (C-9), 65.4 (C-9'), 63.0 (C-6''), 56.7 (C-3-OCH₃), 56.6 (C-3'-OCH₃), 48.1 (C-8), 46.1 (C-7), 39.8 (C-8'), 34.0 (C-7')。以上数据与文献 [17 - 18] 报道的数据对比基本一致, 故鉴定化合物 6 为 (+)-Isolariciresinol 9-O- β -D-glucopyranoside。

化合物 7: 白色无定形固体, ESI-MS, m/z 521.28 [M-H]⁻, 分子式为 C₂₆H₃₄O₁₁。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 6.75 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5), 6.69 (1H, d, $J=1.6$ Hz, H-2), 6.65 (1H, s, H-2'), 6.64 (1H, m, H-6), 6.18 (1H, s, H-5'), 4.05 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-1''), 3.84 (1H, m, H-6''a), 3.80 (3H, s, 3-OCH₃), 3.78 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.75 (1H, m, H-8), 3.71 (2H, m, H-9'), 3.69 (1H, m, H-9a), 3.66 (1H, m, H-6''b), 3.63 (1H, m, H-5''), 3.60 (1H, m, H-2''), 3.29 (2H, m, H-3'', 4''), 3.17 (1H, m, H-9b), 2.85 (1H, m, H-8'), 2.75 (2H, m, H-7'), 1.97 (1H, m, H-7)。¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 149.1 (C-3'), 147.4 (C-3), 146.2 (C-4'), 145.4 (C-4), 138.9 (C-6'), 133.9 (C-1), 129.4 (C-1'), 123.6 (C-6), 117.5 (C-5'), 116.1 (C-5), 114.1 (C-2), 112.5 (C-2'), 104.0 (C-1''),

78.4 (C-3"), 78.0 (C-5"), 75.2 (C-2"), 71.9 (C-4"), 70.9 (C-9'), 65.6 (C-9), 62.9 (C-6"), 56.6 (C-3-OCH₃), 56.5 (C-3'-OCH₃), 48.7 (C-8), 45.5 (C-7), 41.3 (C-8'), 33.8 (C-7')。以上数据与文献 [17 - 18] 报道的数据对比基本一致, 故鉴定化合物 7 为 (+)-Isolariciresinol 9'-O-β-D-glucopyranoside。

化合物 8: 棕色无定形固体, ESI-MS, m/z 373.13 [M-H]⁻, 分子式为 C₂₁H₂₆O₆。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 6.95 (1H, d, J=1.6 Hz, H-2), 6.83 (1H, dd, J=8.2, 1.6 Hz, H-6), 6.78 (1H, d, J=8.1 Hz, H-5), 6.73 (2H, s, H-2', H-6), 5.50 (1H, d, J=4.9 Hz, H-7), 3.85 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.83 (1H, m, H-9a), 3.81 (6H, s, 3-OCH₃, 4-O-CH₃), 3.77 (1H, m, H-9b), 3.58 (2H, m, H-9'), 3.49 (1H, m, H-8), 2.64 (2H, t, J=7.5 Hz, H-7'), 1.83 (2H, t, J=8.0 Hz, H-8')。¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ: 147.7 (C-3), 146.2 (C-4), 146.1 (C-4'), 143.8 (C-3'), 135.5 (C-1'), 133.5 (C-1), 128.5 (C-5'), 118.3 (C-6), 116.6 (C-6'), 114.8 (C-2'), 112.8 (C-5), 109.2 (C-2), 87.6 (C-7), 63.6 (C-9), 60.9 (C-9'), 55.4 (3'-OCH₃), 55.1 (3-OCH₃), 55.0 (4-OCH₃), 54.0 (C-8), 34.4 (C-8'), 31.5 (C-7')。以上数据与文献 [19] 报道的数据对比基本一致, 故鉴定化合物 8 为 3', 4-O-dimethylcedrusin。

3 讨 论

由于金花茶的花比叶子更加稀有和珍贵, 取材不易, 国内外研究多集中在金花茶的叶子上, 金花茶花的化学成分组成尚未完成清楚^[20]。木脂素是植物雌激素的重要类别, 广泛分布于高等植物界^[21]。木脂素具有许多令人感兴趣的生物学特性, 使其成为药物化学领域可利用的新型候选药物和主要结构支架的重要来源。其药理活性主要包括抗肿瘤、抗病毒、抗菌、抗氧化、抗炎、保肝、血小板活化因子拮抗活性和中枢神经系统保护作用等^[22-27]。研究表明, 化合物 1 具有支气管扩张作用^[28], 化合物 2 能够抑制酪氨酸酶的活性^[29], 化合物 3, 4, 6, 7 具有抗氧化活性^[30-32], 化合物 5 能够抑制 NO 的生成^[33], 化合物 8 对内皮细胞有保护作用^[19]。本实验采用多种色谱技术, 从金花茶的花中共分离得到 8 个木脂素类化合物, 且该 8 个化合物均为首次从金花茶花中分离得到。本实验结果丰富了金花茶中化学成分的类型, 为木脂素类化合物的进一步研究提供了依据和理论基础, 对金花茶花进行下一步化学成分及构效关系研究提供了物质基础。

参考文献:

- [1] 贺栋业, 李晓宇, 王丽丽, 等. 金花茶化学成分及药理作用研究进展[J]. 中国实验方剂学杂志, 2016, 22(3): 231 - 234.
- [2] 曹芬, 樊兰兰. 金花茶研究进展[J]. 中国药业, 2013, 22(4): 95 - 96.
- [3] WEI J B, LI X, SONG H, et al. Characterization and determination of antioxidant components in the leaves of *Camellia chrysantha* (Hu) Tuyama based on composition-activity relationship approach [J]. *Journal of Food and Drug Analysis*, 2015, 23(1): 40 - 48.
- [4] 许凡萍. 金花茶化学成分的抗氧化活性研究[J]. 农产品加工, 2019(23): 67 - 68.
- [5] 宋昱, 韩艳, 温嘉童, 等. 山茶属植物皂苷类成分及其药理活性研究进展[J]. 大连大学学报, 2018, 39(6): 41 - 52.
- [6] NAVEED M, BIBI J, KAMBOH A A, et al. Pharmacological values and therapeutic properties of black tea (*Camellia sinensis*): A comprehensive overview [J]. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 2018, 100: 521 - 531.
- [7] XU J, WANG M, ZHAO J, et al. Yellow tea (*Camellia sinensis* L.), a promising Chinese tea: Processing, chemical constituents and health benefits [J]. *Food Research International*, 2018, 107: 567 - 577.
- [8] SAEED M, NAVEED M, ARIF M, et al. Green tea (*Camellia sinensis*) and, l -theanine: Medicinal values and beneficial applications in humans: A comprehensive review [J]. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 2017, 95: 1260 - 1275.
- [9] 李宏杨, 刘飞, 张凤琴, 等. 超临界 CO₂ 萃取技术分离和纯化苦丁茶中熊果酸的工艺[J]. 热带生物学报, 2012, 3(3): 258 - 260.
- [10] RAIMUNDO J M, TRINDADE A P F, VELOZO L S M, et al. The lignan eudesmin extracted from *Piper truncatum* induced vascular relaxation via activation of endothelial histamine H1 receptors [J]. *European Journal of Pharmacology*, 2009, 606(1): 150 - 154.
- [11] CHANG F R, CHAO Y C, TENG C M, et al. Chemical constituents from *Cassytha filiformis* II [J]. *Journal of Nature*

- Products*, 1998, 61(7): 863 – 866.
- [12] 南泽东, 赵明波, 姜勇, 等. 塔中栽培荒漠肉苁蓉中的木脂素类成分[J]. 中国中药杂志, 2015, 40(3): 463 – 468.
- [13] SUGIYAMA M, KIKUCHI M. Studies on the constituents of *Osmanthus* species. VII. Structures of lignan glycosides from the leaves of *Osmanthus asiaticus* NAKAI [J]. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 1991, 39: 483 – 485.
- [14] KIM D K, LIM J P, KIM J W, et al. Antitumor and anti-inflammatory constituents from *Celtis sinensis* [J]. *Archives of Pharmacal Research*, 2005, 28(1): 39 – 43.
- [15] SHOEB M, JASPARS M, MACMANUS S M, et al. Epoxy lignans from the seeds of *Centaurea cyanus* (Asteraceae) [J]. *Biochemical Systematics Ecology*, 2004, 32(12): 1201 – 1204.
- [16] KURKIN V A, GRINENKO N A, ZAPESOCHNAVA G G. Lignans of the bark of *Syringa vulgaris* [J]. *Chemistry of Natural Compounds*, 1991, 27(6): 678 – 680.
- [17] FENG W S, HAO Z Y, ZHENG X K, et al. Chemical constituents from leaves of *Celastrus gemmatus* Loes [J]. *Acta Pharmacologica Sinica*, 2007, 42(6): 625.
- [18] OTSUKA H, HIRATA E, SHINZATO T, et al. Isolation of lignan glucosides and neolignan sulfate from the leaves of *Glochidion zeylanicum* (Gaertn) A. Juss [J]. *Chem Inform*, 2000, 31(48): 1084 – 1086.
- [19] PIETERS L, DE BRUYNE T, CLAEYS M, et al. Isolation of a dihydrobenzofuran lignan from South American Dragon's Blood (*Croton spp.*) as an inhibitor of Cell Proliferation [J]. *Journal of Nature Products*, 1993, 56(6): 899 – 906.
- [20] YANG R, WANG W X, CHEN H J, et al. The inhibition of advanced glycation end-products by five fractions and three main flavonoids from *Camellia nitidissima* Chi flowers [J]. *Journal of Food and Drug Analysis*, 2017, 26(1): 252.
- [21] KIYAMA, RYOITI. Biological effects induced by estrogenic activity of lignans [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2016, 54: 186 – 196.
- [22] SOWNDHARARAJAN K, DEEPA P, KIM M, et al. An overview of neuroprotective and cognitive enhancement properties of lignans from *Schisandra chinensis* [J]. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 2018, 97: 958 – 968.
- [23] LÓPEZ B, ALICIA, SÁNCHEZ Q, et al. The biological activities of natural lignans from olives and virgin olive oils: A review [J]. *Journal of Functional Foods*, 2016, 26: 36 – 47.
- [24] 安娜. 木脂素类化合物药理作用的研究进展[J]. *科学技术创新*, 2019(4): 28 – 29.
- [25] 谢旭东, 穆淑珍, 沈晓华, 等. 北五味子总木脂素的 GC-MS 分析及其生物活性[J]. *化学与分析*, 2016, 22(2): 33 – 37.
- [26] 胡竟一, 白筱璐, 雷玲, 等. 南五味子总木脂素的催眠作用及对脑单胺类神经递质的影响[J]. *中药药理与临床*, 2016, 32(2): 110 – 113.
- [27] 韦梦莹. 五味子木脂素组分治疗阿尔茨海默病的药效成分及作用机制研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2019.
- [28] 冯卫生, 何玉环, 郑晓珂, 等. 望春玉兰花蕾中木脂素类化学成分的研究[J]. *中国中药杂志*, 2018, 43(5): 970 – 976.
- [29] AZHAR U H, MALIK A, KHAN M T H, et al. Tyrosinase inhibitory lignans from the methanol extract of the roots of *Vitex negundo* Linn. and their structure-activity relationship [J]. *Phytomedicine*, 2006, 13(4): 255 – 260.
- [30] TURGHUN C, BAKRI M, LIU G Y, et al. Phenolic glycosides from *Nitraria sibirica* leaves and their *in vitro* biological activities [J]. *Natural Product Research*, 2019(4): 1 – 5.
- [31] YANG D, XIE H H, JIANG Y M, et al. Phenolics from strawberry cv. Falandi and their antioxidant and α -glucosidase inhibitory activities [J]. *Food Chemistry*, 2016, 194: 857 – 863.
- [32] BOUREZZANE S, HABA H, LONG C. Chemical composition and antioxidant activity of *Astragalus monspessulanus* L. growing in semiarid areas of Algeria [J]. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 2017, 83: 85 – 85.
- [33] MA Q G, WEI R R, YANG M, et al. Structures and biological evaluation of phenylpropanoid derivatives from *Murraya koenigii* [J]. *Bioorganic chemistry*, 2019, 86: 159 – 165.