零余子中一对新的二苯基庚烷对映体

曹彦刚[1,2], 郭孟焕[1,2], 赵怡欣[1,2], 刘晏灵[1,2], 陈 旭[1,2], 郑晓珂[1,2*], 冯卫生[1,2*]

(1. 河南中医药大学药学院, 河南 郑州 450046; 2. 河南省中药开发工程技术研究中心, 河南 郑州 450046)

摘要: 零余子为薯蓣科植物薯蓣 *Dioscorea opposite* Thunb. 的叶腋下株芽。本研究采用 Diaion HP-20、MCI gel CHP-20、Sephadex LH-20 等多种色谱技术结合半制备高效液相分离纯化, 从零余子中分离得到 9 个化合物, 采用核磁共振谱、质谱等手段鉴定所得化合物的结构, 分别为 (±)-diosniponol G (**1**)、neo-olivil (**2**)、异落叶松脂素 (**3**)、bombasin (**4**)、异夏佛塔苷 (**5**)、皂草黄苷 (**6**)、芹菜素-6-*C*-*α*-*L*-阿拉伯糖-7-*O*-*β*-*D*-葡萄糖苷 (**7**)、2-hydroxy-3,5,7-trimethoxy-9,10-dihydrophenanthrene (**8**)、albibrissinoside B (**9**)。其中, 化合物 **1** 为一对新的二苯基庚烷对映体, 其他化合物均为首次从薯蓣中分离得到。筛选了化合物 **1**～**9** 的 *α*-葡萄糖苷酶抑制活性, 发现所有化合物在 100 μmol·L^{-1} 浓度下均未表现出明显的抑制活性。

关键词: 零余子; 薯蓣科; 分离鉴定; 二苯基庚烷类

中图分类号: R284 **文献标识码**: A **文章编号**: 0513-4870(2025)10-3146-06

A pair of new diarylheptanoid enantiomers from bulbils of *Dioscorea opposite* Thunb.

CAO Yan-gang[1,2], GUO Meng-huan[1,2], ZHAO Yi-xin[1,2], LIU Yan-ling[1,2], CHEN Xu[1,2], ZHENG Xiao-ke[1,2*], FENG Wei-sheng[1,2*]

(*1. School of Pharmacy, Henan University of Chinese Medicine, Zhengzhou 450046, China; 2. The Engineering and Technology Center for Chinese Medicine Development of Henan Province, Zhengzhou 450046, China*)

Abstract: Nine compounds were isolated and identified as (±)-diosniponol G (**1**), neo-olivil (**2**), isolariciresinol (**3**), bombasin (**4**), isoschaftoside (**5**), saponarin (**6**), apigenin 6-*C*-*α*-*L*-arabinopyranosyl-7-*O*-*β*-*D*-glucopyranoside (**7**), 2-hydroxy-3,5,7-trimethoxy-9,10-dihydrophenanthrene (**8**), and albibrissinoside B (**9**) from bulbils of *Dioscorea opposite* Thunb. by multiple column chromatographic methods including Diaion HP-20, MCI gel CHP-20, and Sephadex LH-20. Compound **1** was a new pair of diarylheptanoid enantiomers, and the other compounds were isolated from *D. opposite* for the first time. The *α*-glucosidase inhibitory activities of the isolates were screened, and no compound exhibited significantly inhibitory activity against *α*-glucosidase at the concentration of 100 μmol·L^{-1}.

Key words: bulbils of *Dioscorea opposite* Thunb.; Dioscoreaceae; isolation and identification; diarylheptanoid

薯蓣属 *Dioscorea* 系薯蓣科 Dioscoreaceae 最大的属, 该属植物我国共有 55 种, 主要分布于西南和东南部地区[1]。薯蓣 *Dioscorea opposita* Thunb. 是薯蓣属中重要的药用植物之一, 其干燥根茎为山药, 是中医临床常用的补虚药, 山药味甘、性平, 归脾、肺、肾经, 具有补脾养胃、生津益肺的功效[2]。此外, 薯蓣的叶腋下株芽, 即零余子, 又称山药蛋, 具有较高的营养价值和药用价值,《本草纲目》中记载零余子“煮熟去皮食之, 胜于山药, 美于芋子。晒干功用强于薯蓣”[3]。薯蓣属植物主要含有甾体类[4,5]、黄酮类[6,7]、菲类[8,9]、萜类[10]等化

收稿日期: 2025-05-12; 修回日期: 2025-07-17.
基金项目: 中央引导地方科技发展专项 (豫财科 [2016] 149 号).
*通讯作者 E-mail: zhengxk.2006@163.com; fwsh@hactcm.edu.cn
DOI: 10.16438/j.0513-4870.2025-0545

学成分, 其生物活性主要集中在抗炎[4,8,10]、抗氧化[9]、抗肿瘤[5,11]、神经保护[8]、免疫调节[12]等方面。目前, 对零余子的研究相对较少, 本课题组前期对零余子的化学成分开展了系统研究, 从中分离得到了生物碱类、黄酮类及二苯基庚烷类成分[13-15]。为进一步明确其化学内涵, 阐明其药效物质基础, 本研究继续对零余子的化学成分进行研究, 并从中分离得到9个化合物 (图1), 包括一对二苯基庚烷对映体 [(±)-**1**]、3个木脂素类化合物 (**2**～**4**)、3个黄酮类化合物 (**5**～**7**)、1个菲类化合物 (**8**) 和1个酚苷类化合物 (**9**)。其中, 化合物 (±)-**1** 为一对新的二苯基庚烷对映体, 其他化合物均为首次从薯蓣中分离得到。

结果与讨论

1 化合物结构鉴定

化合物 **1** 为无色蜡状固体, 通过其 ^{13}C NMR、DEPT 谱及 HRESIMS (*m*/*z* 397.162 5 $[M+Na]^+$, 计算值 397.162 7) 确定该化合物的分子式为 $C_{21}H_{26}O_6$, 不饱和度为9。^{1}H NMR 谱中显示两个 1,3,4-三取代苯环上的氢信号 [δ_H 6.96 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-2′), 6.81 (1H, dd, *J* = 8.1, 1.8 Hz, H-6′), 6.77 (1H, d, *J* = 1.7 Hz, H-2″), 6.76 (1H, d, *J* = 8.1 Hz, H-5′), 6.69 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5″), 6.63 (1H, dd, *J* = 8.0, 1.7 Hz, H-6″)], 3个连氧次甲基氢信号 [δ_H 4.59 (1H, d, *J* = 10.7 Hz, H-1), 4.11 (1H, dd, *J* = 10.1, 5.1 Hz, H-5), 4.07 (1H, m, H-3)] 和两个甲氧基氢信号 [δ_H 3.85 (3H, s, 3′-OCH_3), 3.79 (3H, s, 3″-OCH_3)]。^{13}C NMR 谱中显示21个碳信号, 其中 δ_C 148.9 (C-3″), 148.8 (C-3′), 147.1 (C-4′), 145.6 (C-4″), 135.4 (C-1′), 134.8 (C-1″) 为苯环上的季碳信号; δ_C 121.8 (C-6″), 120.2 (C-6′), 116.1 (C-5″), 115.9 (C-5′), 113.3 (C-2″), 111.1 (C-2′) 为苯环上的叔碳信号; δ_C 74.4 (C-5), 72.1 (C-1), 65.2 (C-3) 为连氧次甲基碳信号; δ_C 56.4 (3′-OCH_3), 56.3 (3″-OCH_3) 为甲氧基碳信号。以上核磁数据与文献[16]报道的 diosniponol A 基本一致, 但 C-1～C-6 的化学位移存在明显差异, 说明化合物 **1** 可能是 diosniponol A 的差向异构体, 通过解析化合物 **1** 的 ^{1}H-^{1}H COSY 和 HMBC 谱也证实了这一推论 (图2)。

通过分析该化合物结构中氢的偶合常数和 NOE 相关确定其相对构型。H-1 的偶合常数为10.7 Hz, 说明 H-1 处于竖直键上。NOE 谱中, H-1 与 H-3、H-1 与 H_2-6、H-3 与 H_2-6 分别有相关信号, 提示 H-3 和 C-6 也处于竖直键上, 且 H-1、H-3、C-6 处于环的同侧 (图2)。测试化合物 **1** 的比旋度及 ECD 图谱时发现, 其比旋度为0, ECD 谱中无明显信号, 提示该化合物为外消旋体。利用 CHIRALPAK® IC 手性柱对其进行拆分, 得到一对对映体 (+)-**1** 和 (−)-**1**, 测定比旋度发现它们的比旋度分别为+2.0和−2.1。应用 Gaussian16 软件在 DFT *ω*B97XD/

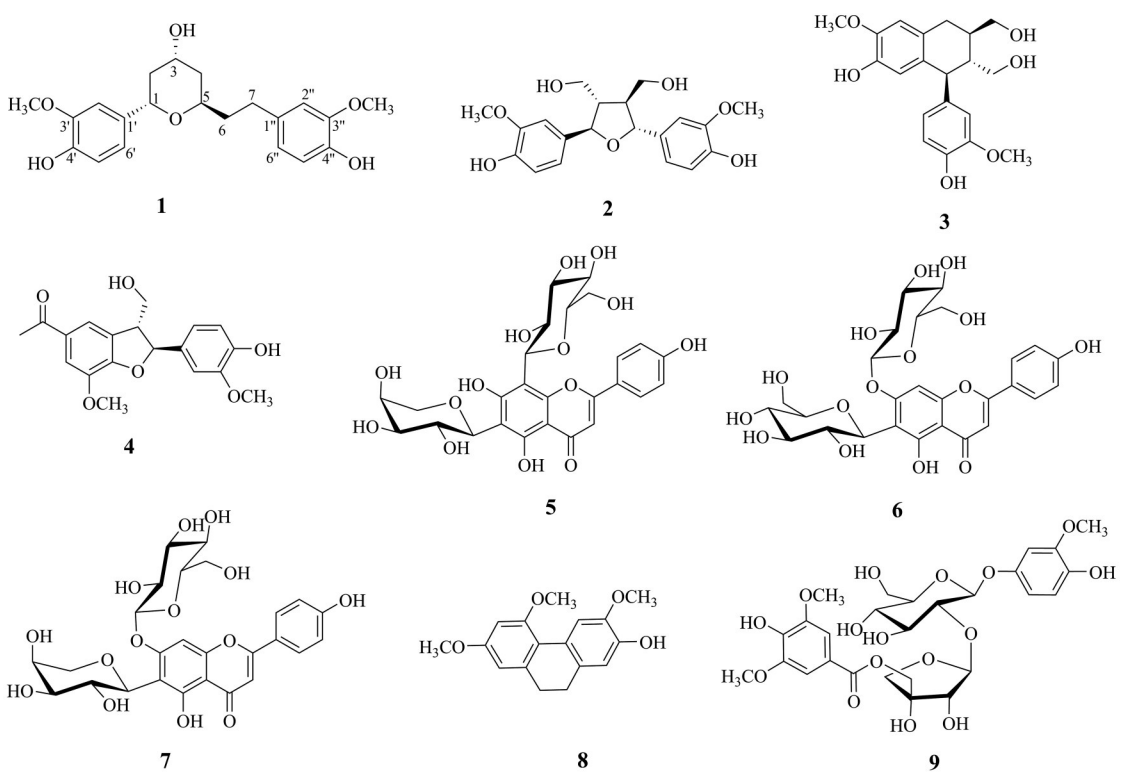


Figure 1 Structures of compounds **1**−**9**

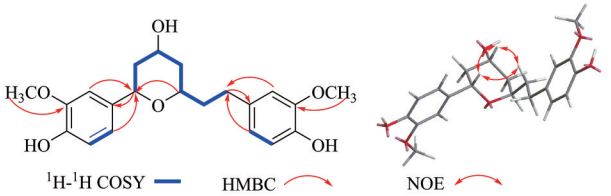


Figure 2 Key ^{1}H-^{1}H COSY, HMBC and NOE correlations of compound **1**

def2-TZVP 水平下对 (1*R*,3*S*,5*S*)-**1** 和 (1*S*,3*R*,5*R*)-**1** 的构象进行几何优化, 并在 TD-DFT ωB97XD/def2-TZVP 水平下对优势构象进行 ECD 图谱计算。然后将计算图谱与测试图谱进行比对, 发现 (1*R*,3*S*,5*S*)-**1** 和 (1*S*,3*R*,5*R*)-**1** 的计算图谱分别与 (+)-**1** 和 (−)-**1** 的测试图谱一致 (图 3), 提示 (+)-**1** 和 (−)-**1** 的绝对构型分别为 (1*R*,3*S*,5*S*) 和 (1*S*,3*R*,5*R*)。经检索发现, 该对映体为新化合物, 分别命名为 (+)-diosniponol G 和 (−)-diosniponol G, 其碳氢核磁数据归属见表 1。

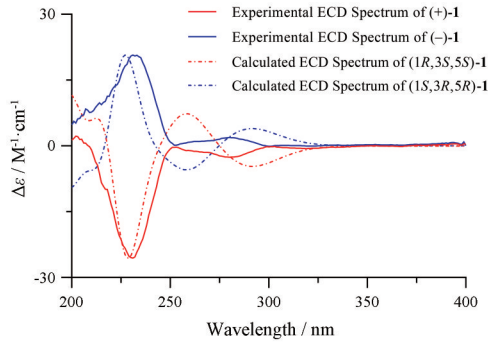


Figure 3 Experimental and calculated ECD spectra of (+)-**1** and (−)-**1**

2 活性评价

化合物 **1**～**9** 在浓度为 100 μmol·L^{-1} 时, 未发现有化合物表现出明显的 α-葡萄糖苷酶的抑制活性。

3 讨论

薯蓣是一种药食两用的植物, 其根茎 (山药) 既可作药用, 也可作为日常食材, 其叶腋下株芽 (山药蛋) 也可食用。有研究表明, 薯蓣地上部分具有降血糖和降血脂作用, 其机制可能与上调磷脂酰肌醇-3-激酶/蛋白激酶 B (PI3K/Akt) 信号通路、抑制蛋白酪氨酸磷酸酶 1B (PTP1B) 表达有关, 从中分离得到的菲类、薯蓣皂苷类等成分也具有降血糖和降血脂活性[17]。山药能够显著降低糖尿病大鼠空腹血糖和糖化血红蛋白水平, 提高胰岛素和肝糖原水平, 改善糖耐量和胰岛素敏感性[18]。α-葡萄糖苷酶是治疗糖尿病的重要靶点之一, 抑制 α-葡萄糖苷酶活性, 能阻止多糖水解为葡萄糖, 从而减少小肠对葡萄糖的吸收, 发挥降糖作用。课题组前期研究发现, 从零余子中分离得到的二苯基庚烷类化合物表现出一定的 α-葡萄糖苷酶抑制活性[15]。因此, 本研究继续对从零余子分离得到的 9 个化合物进行了 α-葡萄糖苷酶抑制活性筛选, 但它们均无明显的活性。本研究虽然未发现有化合物表现出 α-葡萄糖苷酶抑制活性, 但可丰富对薯蓣中二苯基庚烷类、木脂素类及黄酮类成分的认识, 也可为后续其他生物活性研究奠定基础。

Table 1 ^{1}H NMR (500 MHz) and ^{13}C NMR (125 MHz) data of compound **1** (CD_3OD) and diosniponol A ($(CD_3)_2CO$)

No.	**1**		Diosniponol A	
	δ_H (*J* in Hz)	δ_C	δ_H (*J* in Hz)	δ_C
1	4.59, d (10.7)	72.1	4.28, dd (11.0, 2.0)	78.2
2a	2.08, m	44.1	2.10, dddd (12.0, 4.0, 2.0, 2.0)	44.5
2b	1.48, m		1.38, ddd (11.0, 11.0, 11.0)	
3	4.07, m	65.2	3.85, m	68.5
4a	1.90, m	38.8	1.96, dddd (12.0, 4.0, 2.0, 2.0)	42.2
4b	1.65, m		1.20, ddd (12.0, 11.0, 11.0)	
5	4.11, m	74.4	3.44, dddd (11.0, 8.0, 4.5, 2.0)	75.6
6a	2.22, m	34.2	1.84, m	39.1
6b	1.74, m		1.76, m	
7a	2.62, m	33.0	2.69, m	32.1
7b	2.55, m		2.63, m	
1′		135.4		135.7
2′	6.96, d (1.8)	111.1	7.08, d (2.0)	110.6
3′		148.8		148.1
4′		147.1		146.6
5′	6.76, d (8.1)	115.9	6.78, d (8.5)	115.4
6′	6.81, dd (8.1, 1.8)	120.2	6.85, dd (8.5, 2.0)	119.5
1″		134.8		134.5
2″	6.77, d (1.7)	113.3	6.79, d (2.0)	112.9
3″		148.9		148.2
4″		145.6		145.5
5″	6.69, d (8.0)	116.1	6.71, d (8.0)	115.6
6″	6.63, dd (8.0, 1.7)	121.8	6.64, dd (8.0, 2.0)	121.6
3′-OCH_3	3.85, s	56.4	3.84, s	56.3
3″-OCH_3	3.79, s	56.3	3.79, s	56.2

实验部分

仪器设备 鲁道夫 AP-IV 旋光仪 (美国鲁道夫公司); Chirascan qCD 圆二色谱仪 (英国应用物理公司); Thermo EVO 300 紫外光谱仪和 Thermo Nicolet IS 10 红外光谱仪 (美国 Thermo 公司); 布鲁克 maXis HD 质谱仪和 Avance III 500 核磁共振仪 (德国布鲁克公司); EYELA N-1100 型旋转蒸发仪 (上海爱朗仪器有限公司); 赛谱锐思 LC50 半制备高效液相色谱仪 (北京赛谱锐思科技有限公司); YMC-Pack ODS-A 半制备色谱柱 (日本 YMC 公司); CHIRALPAK® IC 手性柱 (日本大赛璐公司)。

试剂与材料 Diaion HP-20 填料、MCI gel CHP-20 填料 (70～150 μm, 日本三菱公司); ODS 填料 (50 μm, 日本 YMC 公司); Sephadex LH-20 填料 (美国 GE 公

司); Toyopearl HW-40C (日本东曹公司); 硅胶 (160～200目、200～300目, 青岛海洋化工公司); 色谱纯甲醇 (天津四友精细化工有限公司); 色谱纯乙腈 (美国TEDIA公司); 分析纯甲醇、二氯甲烷、乙酸乙酯、乙醇 (天津富宇精细化工有限公司)。文中所述洗脱剂比例均为体积比, 所用展开剂为不同比例二氯甲烷∶甲醇或不同比例乙酸乙酯∶乙醇∶水, 所用薄层色谱显色剂为茴香醛∶硫酸∶乙醇 = 1∶2∶100。

零余子于2017年3月采自河南省温县, 由河南中医药大学董诚明教授鉴定为薯蓣科植物薯蓣 *Dioscorea opposita* 的叶腋下株芽。

1 提取分离

取零余子60 kg, 粉碎后, 用50%丙酮 (240 L) 组织破碎提取两次, 合并提取液, 减压浓缩, 得到粗浸膏 (7.2 kg)。粗浸膏用水稀释到适当浓度, 经Diaion HP-20大孔吸附树脂柱分离, 依次用水、10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%乙醇洗脱, 薄层色谱检识, 合并相同组分, 得到8个洗脱组分Fr. 1～8。Fr.4 (15.1 g) 经MCI gel CHP-20柱分离, 依次用水、10%、20%、30%、40%、50%、60%、80%、100%甲醇洗脱, 薄层色谱检识, 合并相同组分, 得到4个子流分Fr. 4-1～4-4。Fr.4-4 (3.1 g) 经ODS柱分离, 依次用10%、20%、30%、40%、50%、60%、80%、100%甲醇洗脱, 薄层色谱检识, 合并相同组分, 得到6个子流分Fr. 4-4-1～4-4-6。Fr.4-4-6 (64.9 mg) 经半制备高效液相纯化 (甲醇–水32∶68) 得到化合物**9** (13.7 mg, t_R = 17.5 min)。Fr.6 (40.1 g) 经Sephadex LH-20柱分离, 依次用10%、30%、50%、70%、100%甲醇洗脱, 薄层色谱检识, 合并相同组分, 得到4个子流分Fr. 6-1～6-4。Fr. 6-3 (362.2 mg) 经Toyopearl HW-40C柱分离, 用30%甲醇洗脱, 得到3个子流分Fr. 6-3-1～6-3-3。Fr. 6-3-2 (119.3 mg) 经半制备高效液相纯化 (甲醇–水73∶37) 得到化合物**5** (9.6 mg, t_R = 15.5 min)、**6** (11.3 mg, t_R = 19.9 min) 和**7** (6.5 mg, t_R = 22.3 min)。Fr.8 (11.8 g) 经硅胶柱分离, 依次用二氯甲烷–甲醇100∶0、80∶20、60∶40、40∶60、0∶100洗脱, 薄层色谱检识, 合并相同组分, 得到11个子流分Fr. 8-1～8-11。Fr.8-4 (1.8 g) 经Sephadex LH-20柱分离, 依次用10%、30%、70%、100%甲醇洗脱, 薄层色谱检识, 合并相同组分, 得到6个子流分Fr. 8-4-1～8-4-6。Fr. 8-4-3 (130.2 mg) 经半制备高效液相纯化 (甲醇–水44∶56) 得到化合物**2** (4.2 mg, t_R = 18.2 min)、**3** (3.3 mg, t_R = 21.3 min) 和**4** (2.7 mg, t_R = 22.6 min)。Fr. 8-4-4 (48.9 mg) 经半制备高效液相纯化 (甲醇–水53∶47) 得到化合物**8** (4.6 mg, t_R = 19.4 min)。Fr. 8-4-5 (87.5 mg) 经半制备高效液相纯化 (甲醇–水48∶52) 得到化合物**1** (3.4 mg, t_R = 26.8 min)。化合物**1**经CHIRALPAK® IC手性柱拆分后得到 (+)-**1** (1.5 mg) 和 (−)-**1** (1.6 mg)。

2 理化数据

化合物**1**为黄色蜡状固体, 溶于甲醇。UV (MeOH) λ_{max}: 209, 227, 280 nm; IR (iTR) ν_{max}: 3 339, 1 645, 1 517, 1 019, 683 cm^{-1}; HR-ESI-MS *m*/*z* 397.162 5 $[M+Na]^+$ (计算值397.162 7), 分子式为$C_{21}H_{26}O_6$, 不饱和度为9; ^1H和^{13}C NMR数据见表1; (+)-**1** $[\alpha]_D^{20}$ +2.0 (*c* 0.15, MeOH), ECD (MeOH) λ_{max} ($\Delta\varepsilon$): 202 (+2.2), 231 (−25.6), 280 nm (−2.6); (−)-**1** $[\alpha]_D^{20}$ − 2.1 (*c* 0.15, MeOH), ECD (MeOH) λ_{max} ($\Delta\varepsilon$): 231 (+20.7), 280 nm (+1.9)。

化合物**2**为白色无定形粉末, ESI-MS *m*/*z* 377.2 $[M+H]^+$, 分子式为$C_{20}H_{24}O_7$, 不饱和度为9。^1H NMR (500 MHz, CD_3OD) δ_H 7.02 (2H, br. s, H-2, 2′), 6.86 (2H, d, *J* = 8.0 Hz, H-6, 6′), 6.78 (2H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5, 5′), 4.92 (2H, d, *J* = 7.1 Hz, H-7, 7′), 3.87 (6H, s, 3, 3′-OCH_3), 3.69 (2H, dd, *J* = 11.0 Hz, H-9a, 9′a), 3.60 (2H, dd, *J* = 11.0, 3.4 Hz, H-9b, 9′b), 2.31 (2H, m, H-8, 8′); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD) δ_C 134.9 (C-1, 1′), 111.2 (C-2, 2′), 149.1 (C-3, 3′), 147.4 (C-4, 4′), 116.0 (C-5, 5′), 120.5 (C-6, 6′), 84.4 (C-7, 7′), 55.4 (C-8, 8′), 61.8 (C-9, 9′), 56.4 (3, 3′-OCH_3)。对照文献[19]数据, 鉴定该化合物为neo-olivil。

化合物**3**为白色无定形粉末, ESI-MS *m*/*z* 361.2 $[M+H]^+$, 分子式为$C_{20}H_{24}O_6$, 不饱和度为9。^1H NMR (500 MHz, CD_3OD) δ_H 6.73 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5′), 6.67 (1H, d, *J* = 1.9 Hz, H-2′), 6.65 (1H, s, H-2), 6.61 (1H, dd, *J* = 8.0, 1.8 Hz, H-6′), 6.17 (1H, s, H-5), 3.80 (3H, s, 3′-OCH_3), 3.80 (1H, overlap, H-7′), 3.77 (3H, s, 3-OCH_3), 3.70 (1H, dd, *J* = 10.9, 4.8 Hz, H-9a), 3.65 (1H, overlap, H-9b), 3.65 (1H, overlap, H-9′a), 3.39 (1H, dd, *J* = 11.3, 4.0 Hz, H-9′b), 2.77 (2H, d, *J* = 7.7 Hz, H-7), 1.99 (1H, m, H-8), 1.75 (1H, m, H-8′); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD) δ_C 129.0 (C-1), 112.4 (C-2), 147.2 (C-3), 145.3 (C-4), 117.4 (C-5), 134.2 (C-6), 33.6 (C-7), 40.0 (C-8), 65.9 (C-9), 138.6 (C-1′), 113.8 (C-2′), 149.0 (C-3′), 146.0 (C-4′), 116.0 (C-5′), 123.2 (C-6′), 48.1 (C-7′), 48.0 (C-8′), 62.2 (C-9′), 56.3 (3-OCH_3), 56.4 (3′-OCH_3)。对照文献[20]数据, 鉴定该化合物为异落叶松脂素。

化合物**4**为白色无定形粉末, ESI-MS *m*/*z* 345.1 $[M+H]^+$, 分子式为$C_{19}H_{20}O_6$, 不饱和度为10。^1H NMR (500 MHz, CD_3OD) δ_H 7.63 (1H, d, *J* = 1.4 Hz, H-6′), 7.54 (1H, d, *J* = 1.4 Hz, H-2′), 6.94 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-2), 6.82 (1H, d, *J* = 8.2, 1.8 Hz, H-6), 6.77 (1H, d, *J* =

8.2 Hz, H-5), 5.63 (1H, d, *J* = 6.4 Hz, H-7), 3.91 (3H, s, 3′-OCH_3), 3.85 (2H, m, H-9), 3.81 (3H, s, 3-OCH_3), 3.57 (1H, dd, *J* = 12.2, 6.1 Hz, H-8), 2.56 (3H, s, H-8′); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD) δ_C 133.8 (C-1), 110.6 (C-2), 149.1 (C-3), 147.7 (C-4), 116.2 (C-5), 119.8 (C-6), 90.4 (C-7), 54.6 (C-8), 64.6 (C-9), 132.1 (C-1′), 113.7 (C-2′), 145.6 (C-3′), 154.5 (C-4′), 130.4 (C-5′), 120.5 (C-6′), 199.3 (C-7′), 26.5 (C-8′), 56.4 (3-OCH_3), 56.7 (3′-OCH_3)。对照文献[21]数据, 鉴定该化合物为bombasin。

化合物**5**为淡黄色无定形粉末, ESI-MS *m*/*z* 587.1 $[M+Na]^+$, 分子式为$C_{26}H_{28}O_{14}$, 不饱和度为13。^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ_H 13.80 (1H, br. s, 5-OH), 8.23 (2H, d, *J* = 8.2 Hz, H-2′, 6′), 6.91 (2H, d, *J* = 8.2 Hz, H-3′, 5′), 6.84 (1H, s, H-3); ^{13}C NMR (125MHz, DMSO-d_6) δ_C 161.2 (C-2), 102.2 (C-3), 182.3 (C-4), 161.2 (C-5), 109.1 (C-6), 164.1 (C-7), 104.9 (C-8), 155.1 (C-9), 102.2 (C-10), 121.1 (C-1′), 129.5 (C-2′, 6′), 116.0 (C-3′, 5′), 158.3 (C-4′), 74.8 (C-1″), 74.6 (C-2″), 71.1 (C-3″), 68.5 (C-4″), 68.3 (C-5″), 73.7 (C-1‴), 69.4 (C-2‴), 79.2 (C-3‴), 69.1 (C-4‴), 80.5 (C-5‴), 60.8 (C-6‴)。对照文献[22]数据, 鉴定该化合物为异夏佛塔苷。

化合物**6**为淡黄色无定形粉末, ESI-MS *m*/*z* 617.1 $[M+Na]^+$, 分子式为$C_{27}H_{30}O_{15}$, 不饱和度为13。^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ_H 7.96 (2H, d, *J* = 7.5 Hz, H-2′, 6′), 6.94 (2H, d, *J* = 7.5 Hz, H-3′, 5′), 6.89 (1H, s, H-8), 6.87 (1H, s, H-3), 4.97 (1H, d, *J* = 6.5 Hz, H-1‴), 4.72 (1H, d, *J* = 9.7 Hz, H-1″); ^{13}C NMR (125 MHz, DMSO-d_6) δ_C 164.4 (C-2), 103.2 (C-3), 182.3 (C-4), 159.5 (C-5), 110.7 (C-6), 162.6 (C-7), 93.9 (C-8), 156.6 (C-9), 105.0 (C-10), 120.8 (C-1′), 128.8 (C-2′, 6′), 116.3 (C-3′, 5′), 161.1 (C-4′), 74.0 (C-1″), 71.0 (C-2″), 77.4 (C-3″), 69.7 (C-4″), 81.1 (C-5″), 60.5 (C-6″), 101.4 (C-1‴), 72.8 (C-2‴), 75.9 (C-3‴), 69.8 (C-4‴), 79.1 (C-5‴), 60.8 (C-6‴)。对照文献[23]数据, 鉴定该化合物为皂草黄苷。

化合物**7**为淡黄色无定形粉末, ESI-MS *m*/*z* 587.1 $[M+Na]^+$, 分子式为$C_{26}H_{28}O_{14}$, 不饱和度为13。^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ_H 7.94 (2H, d, *J* = 8.0 Hz, H-2′, 6′), 6.93 (2H, d, *J* = 8.0 Hz, H-3′, 5′), 6.88 (1H, s, H-8), 6.87 (1H, s, H-3), 4.83 (1H, d, *J* = 6.4 Hz, H-1″), 4.36 (1H, d, *J* = 8.9 Hz, H-1‴); ^{13}C NMR (125 MHz, DMSO-d_6) δ_C 164.5 (C-2), 103.2 (C-3), 182.4 (C-4), 159.6 (C-5), 111.4 (C-6), 163.3(C-7), 95.0 (C-8), 156.6 (C-9), 105.3 (C-10), 120.8 (C-1′), 128.8 (C-2′, 6′), 116.4 (C-3′, 5′), 162.1 (C-4′), 73.6 (C-1″), 68.2 (C-2″), 75.2 (C-3″), 69.3 (C-4″), 70.5 (C-5″), 102.7 (C-1‴), 73.7 (C-2‴), 77.6 (C-3‴), 70.1 (C-4‴), 75.4 (C-5‴), 61.0 (C-6‴)。通过与文献[23,24]对照, 鉴定该化合物为芹菜素-6-*C*-*α*-*L*-阿拉伯糖-7-*O*-*β*-*D*-葡萄糖苷。

化合物**8**为白色无定形粉末, ESI-MS *m*/*z* 309.1 $[M+Na]^+$, 分子式为$C_{17}H_{18}O_4$, 不饱和度为9。^{1}H NMR (500 MHz, CD_3OD) δ_H 7.76 (1H, s, H-4), 6.76 (1H, s, H-1), 6.48 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-6), 6.43 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-8), 3.85 (3H, s, 7-OCH_3), 3.84 (3H, s, 3-OCH_3), 3.79 (3H, s, 5-OCH_3), 2.68 (2H, m, H-9), 2.62 (2H, m, H-10); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD) δ_C 112.0 (C-1), 144.9 (C-2), 146.8 (C-3), 116.0 (C-4), 127.0 (C-4a), 117.7 (C-4b), 160.4 (C-5), 98.6 (C-6), 159.1 (C-7), 106.3 (C-8), 142.1 (C-8a), 32.3 (C-9), 30.4 (C-10), 130.9 (C-10a), 55.7 (3 or 5-OCH_3), 55.3 (5 or 3-OCH_3), 55.6 (7-OCH_3)。对比文献[25]数据, 故鉴定该化合物为2-hydroxy-3,5,7-trimethoxy-9,10-dihydrophenanthrene。

化合物**9**为白色无定形粉末, ESI-MS *m*/*z* 637.2 $[M+Na]^+$, 分子式为$C_{27}H_{34}O_{16}$, 不饱和度为11。^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ_H 7.19 (2H, s, H-2‴, 6‴), 6.62 (1H, d, *J* = 2.6 Hz, H-2), 6.47 (1H, d, *J* = 8.6 Hz, H-5), 6.35 (1H, dd, *J* = 8.6, 2.6 Hz, H-6), 5.42 (1H, s, H-1″), 4.72 (1H, d, *J* = 7.4 Hz, H-1′), 3.79 (6H, s, 3‴, 5‴-OCH_3), 3.66 (3H, s, 3-OCH_3); ^{13}C NMR (125 MHz, DMSO-d_6) δ_C 150.6 (C-1), 102.3 (C-2), 147.9 (C-3), 141.5 (C-4), 115.3 (C-5), 107.9 (C-6), 100.2 (C-1′), 76.2 (C-2′), 77.1 (C-3′), 70.5 (C-4′), 77.0 (C-5′), 60.9 (C-6′), 108.7 (C-1″), 77.3 (C-2″), 77.7 (C-3″), 74.1 (C-4″), 67.6 (C-5″), 119.4 (C-1‴), 107.4 (C-2‴, 6‴), 147.7 (C-3‴, 5‴), 141.0 (C-4‴), 165.5 (C-7‴), 55.5 (3-OCH_3), 56.3 (3‴, 5‴-OCH_3)。对比文献[26,27]数据, 故鉴定该化合物为albibrissinoside B。

3 ECD计算

(+)-**1**和(−)-**1**的构象搜索采用GMMX软件进行, 选择MMFF94力场, 能量窗设为5 kcal·mol^{-1}。所得构象采用密度泛函理论 (DFT) 在*ω*B97XD/def2-TZVP水平下, 以甲醇为溶剂进行几何优化。选择玻尔兹曼分布比例大于1%的构象, 利用含时密度泛函理论 (TD-DFT) 在*ω*B97XD/def2-TZVP水平下进行ECD图谱预测。最后采用SpecDis v1.70.1软件拟合计算图谱, 并与测试图谱对比。

4 *α*-葡萄糖苷酶抑制活性筛选

按照本实验室组前期研究[15]中*α*-葡萄糖苷酶抑制活性测定方法, 以阿卡波糖 (acarbose) 为阳性对照, 测试所得化合物对*α*-葡萄糖苷酶的抑制活性。

作者贡献: 曹彦刚负责化合物结构鉴定及论文撰写; 郭

梦焕负责化合物分离工作; 赵怡欣负责化合物活性筛选; 刘晏灵、陈旭对化合物提取分离和结构鉴定提供一定帮助; 郑晓珂、冯卫生为通讯作者, 负责实验的指导和设计, 并对论文进行审阅和定稿。

利益冲突: 所有作者均声明没有利益冲突。

References

[1] Huang HH, Li X, Gao WY. Studies on genetic relationship of *Dioscorea* [J]. China J Chin Mater Med (中国中药杂志), 2015, 40: 3470-3479.

[2] National Pharmacopoeia Commission. Pharmacopoeia of the People′s Republic of China (中华人民共和国药典) [S]. Beijing: China Medical Science and Technology Press, 2020: 30.

[3] Sheng W, Xue JP, Xie BJ. Chemical constituents in the bulbil of *Dioscoree opposite* and its nutrition evaluation [J]. Food Sci Technol, 2009, 34: 76-79.

[4] Xue ZW, Cao Z, Jin M, et al. New steroid saponins from *Dioscorea zingiberensis* yam and their medicinal use against I/R *via* anti-inflammatory effect [J]. Food Funct, 2021, 12: 8314-8325.

[5] Okubo S, Ohta T, Shoyama Y, et al. Steroidal saponins isolated from the rhizome of *Dioscorea tokoro* inhibit cell growth and autophagy in hepatocellular carcinoma cells [J]. Life (Basel), 2021, 11: 749.

[6] Adomėnienė A, Pukalskas A, Ragažinskienė O, et al. Health beneficial phytochemicals in *Dioscorea caucasica* Lipsky leaves and tubers and their inhibitory effects on physiologically important enzymes [J]. Plants (Basel), 2022, 11: 1341.

[7] Ren YJ, Cao YG, Zeng MN, et al. Chemical constituents from the stems and leaves of *Dioscorea opposite* Thunb. [J]. Chin Pharm J (中国药学杂志), 2021, 56: 963-970.

[8] Woo KW, Kwon OW, Kim SY, et al. Phenolic derivatives from the rhizomes of *Dioscorea nipponica* and their anti-neuroinflammatory and neuroprotective activities [J]. J Ethnopharmacol, 2014, 155: 1164-1170.

[9] He T, Liu Y, Xiong RF, et al. A new phenanthropyran and a new biphenanthrene from the rhizomes of *Dioscorea septemloba* and their antioxidant activities [J]. Nat Prod Res, 2020, 34: 2202-2207.

[10] Ngan NTT, Hoang NH, Truong VV, et al. Anti-inflammatory norclerodane diterpenoids and tetrahydrophenanthrene from the leaves and stems of *Dioscorea bulbifera* [J]. Fitoterapia, 2021, 153: 104965.

[11] Zeng MN, Ren YJ, Zhang BB, et al. *In vitro* non-small cell lung cancer inhibitory effect by new diphenylethane isolated from stems and leaves of *Dioscorea oppositifolia* L. *via* ERβ-STAT3 pathway [J]. Front Pharmacol, 2021, 12: 622681.

[12] Guan QY, Zhao XH. Monosaccharide composition and *in vivo* immuno-stimulatory potential of soluble yam (*Dioscorea opposita* Thunb.) polysaccharides in response to a covalent Se incorporation [J]. Food Chem, 2022, 396: 133741.

[13] Feng WS, Guo MH, Yin YG, et al. A new indole alkaloid from bulbils of *Dioscorea opposite* Thunb. [J]. Acta Pharm Sin (药学学报), 2018, 53: 1131-1133.

[14] Liu YL, Guo MH, Cao YG, et al. Chemical constituents from bulbils of *Dioscorea opposite* Thunb. [J]. Chin Pharm J (中国药学杂志), 2022, 57: 890-895.

[15] Cao YG, Li HW, Hao ZY, et al. Two new diarylheptanoids and a new phenylhexanol derivative from the bulbils of *Dioscorea opposita* Thunb. and their α-glucosidase inhibitory activity [J]. Phytochem Lett, 2021, 44: 142-148.

[16] Woo KW, Moon E, Kwon OW, et al. Anti-neuroinflammatory diarylheptanoids from the rhizomes of *Dioscorea nipponica* [J]. Bioorg Med Chem Lett, 2013, 23: 3806-3809.

[17] Zhang LB, Nie XN, Li HH, et al. Hypoglycemic potential of the extracts and active compounds from the aerial parts of *Dioscorea opposita* (Chinese yam) [J]. J Funct Foods, 2025, 126: 106707.

[18] Zong AZ, Guang QQ, Ma WX, et al. Antidiabetic effect of Chinese yam (*Dioscorea opposita* Thunb.) in high-fat diet/streptozotocin-induced diabetic rats [J]. Starch, 2023, 75: 2200281

[19] Chu LL, Zhou XD, Wu J, et al. Chemical constituents of roots of *Rodgersia aesculifolia* [J]. China J Chin Mater Med (中国中药杂志), 2023, 48: 2767-2780.

[20] Zhang SS, Han Y, Hou YD, et al. Study on the chemical constituents and antitumor activity of ethyl acetate extract of *Lindera reflexa* from Hunan Province [J]. Acta Pharm Sin (药学学报), 2024, 59: 1741-1750.

[21] Wu J, Zhang XH, Zhang SW, et al. Three novel compounds from the flowers of *Bombax malabaricum* [J]. Helv Chim Acta, 2008, 91: 136-143.

[22] Zheng JX, Zheng Y, Dai Y, et al. Flavone di-*C*-glycosides from *Selaginella uncinate* and their antioxidative activities [J]. Chem Nat Compd, 2016, 52: 306-308.

[23] Li YW, Li RJ, Yuan LY, et al. Chemical constituents from flower of *Gentiana tibetica* [J]. Chin Tradit Herb Drugs (中草药), 2015, 46: 2052-2056.

[24] Wang Y, Chen M, Zhang J, et al. Flavone *C*-glycosides from the leaves of *Lophatherum gracile* and their *in vitro* antiviral activity [J]. Planta Med, 2012, 78: 46-51.

[25] Kovacs A, Forgo P, Zupko I, et al. Phenanthrenes and a dihydrophenanthrene from *Tamus communis* and their cytotoxic activity [J]. Phytochemistry, 2007, 68: 687-691.

[26] Jung MJ, Kang SS, Jung YJ, et al. Phenolic glycosides from the stem bark of *Albizzia julibrissin* [J]. Chem Pharm Bull, 2004, 52: 1501-1503.

[27] Yin T, Tu GZ, Zhang QY, et al. Three new phenolic glycosides from the caulis of *Millettia speciose* [J]. Magn Reson Chem, 2008, 46: 387-391.