

# 海洋红藻鸭毛藻化学成分研究

段小娟<sup>1,2</sup>, 李晓明<sup>1</sup>, 王斌贵<sup>1</sup>

(1. 中国科学院 海洋研究所 实验海洋生物学重点实验室, 山东 青岛 266071; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

**摘要:** 采用正相硅胶柱层析、Sephadex LH-20 凝胶柱层析、反相 HPLC 及重结晶等手段, 从鸭毛藻 (*Symphocladia latiuscula*) 中分离获得 6 个化合物, 通过一维和二维核磁共振等现代波谱技术鉴定了全部化合物的结构, 分别为: 焦谷氨酸乙酯 (1)、4-杜松烯-1-醇 (2)、胆甾醇 (3)、6, 10, 14-三甲基-2-十五酮 (4)、1, 2-棕榈酸甘油二酯 (5) 和 15-羟甲基-2, 6, 10, 18, 22, 26, 30-七甲基-14-甲烯基-17-三十一烯 (6)。以上化合物均为首次从该属海藻中分离鉴定。

**关键词:** 鸭毛藻 (*Symphocladia latiuscula*); 化学成分; 结构鉴定

中图分类号: Q58 文献标识码: A 文章编号: 1000 - 3096(2007)05-0017-03

鸭毛藻 (*Symphocladia latiuscula* (Harv.) Yam.) 系红藻门、红藻纲、仙菜目、松节藻科、鸭毛藻属海藻, 广泛分布于中国黄海以及日本、韩国等沿海地区。主要生长在潮间带的岩石上, 生长盛期为 6~7 月。国内外学者曾对采自中国大连、韩国和日本的鸭毛藻的化学成分进行了研究, 从中分离得到溴酚类化合物<sup>[1-4]</sup>。作者通过活性筛选, 发现采自青岛沿海的松节藻科海洋红藻鸭毛藻具有显著的抗氧化、清除自由基的活性, 在相同的浓度条件下其活性优于阳性对照<sup>[5]</sup>。通过进一步的化学成分研究, 利用正相硅胶柱层析、Sephadex LH-20 凝胶柱层析、反相 HPLC 及重结晶等分离纯化手段, 从中分离获得 6 个化合物, 运用核磁共振等波谱技术鉴定其结构分别为焦谷氨酸乙酯 (1)、4-杜松烯-1-醇 (2)、胆甾醇 (3)、6, 10, 14-三甲基-2-十五酮 (4)、1, 2-棕榈酸甘油二酯 (5) 和 15-羟甲基-2, 6, 10, 18, 22, 26, 30-七甲基-14-甲烯基-17-三十一烯 (6), 结构式如图 1 所示。以上化合物均为首次从该属海藻中分离鉴定。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 生物样品

鸭毛藻于 2004 年 5 月采自青岛海域, 由中国科学院海洋研究所夏邦美研究员、丁兰平博士鉴定, 标

本现存放于中国科学院海洋研究所实验海洋生物学重点实验室 (编号 HZ03121)。

### 1.2 仪器和试剂

NMR 用 Bruker Avance 500 MHz 核磁共振仪测定; HPLC 采用戴安 (Dionex) 高压液相色谱仪系统 [Dionex P680 输液泵、ASI-100 自动进样器、UVD340U 二极管阵列检测器、C<sub>18</sub> 柱 (5 μm, 8.0 mm×250 mm)]。分析、制备 HPLC 使用溶剂为色谱纯有机溶剂; 柱层析硅胶 (200~300 目) 和薄层层析硅胶板均为青岛海洋化工厂生产; 凝胶 Sephadex LH-20 为 Amersham Pharmacia Biotech AB 生产; 显色剂为茴香醛-硫酸显色剂。

### 1.3 提取与分离

将常温阴干的海藻样品 (2.52 kg) 粉碎, 用 95% 乙醇室温浸泡提取 3 次, 然后再用甲醇-氯仿 (1:1)

收稿日期: 2006-11-06; 修回日期: 2007-02-02

基金项目: 国家自然科学基金项目 (30530080); 山东省科技发展计划项目 (2006GG2205023)

作者简介: 段小娟(1982-), 女, 内蒙古乌兰察布人, 硕士, 主要从事海洋天然产物方面研究, 电话: 0532-82898890, E-mail: dxj828\_2004@163.com; 王斌贵, 通讯作者, 电话: 0532-82898553, E-mail: wangbg@ms.qdio.ac.cn

混合溶剂浸泡提取3次,每次3d,将提取液合并后低温减压浓缩得浸膏410g。浸膏悬浮于蒸馏水中,分别用石油醚、乙酸乙酯和正丁醇萃取,得石油醚相(32.5g)、乙酸乙酯相(108.0g)和正丁醇相(23.8g)。取石油醚相干法上样进行正相硅胶柱色谱分离,用石油醚-乙酸乙酯(100:0-0:100)梯度洗脱,得11个组分A~K。组分D、E、I经反复硅胶柱层析,制备薄层层析,Sephadex LH-20和HPLC分离纯化得

到化合物2(18.1mg),化合物3(50.2mg),化合物4(4.2mg),化合物5(27.2mg)和化合物6(21.7mg)。同样,乙酸乙酯相干法上样进行正相硅胶柱色谱分离,用氯仿-甲醇(100:0-0:100)梯度洗脱,得9个组分A~I。组分F经反复硅胶柱层析、制备薄层层析、Sephadex LH-20和HPLC分离纯化得到化合物1(6.2mg)。

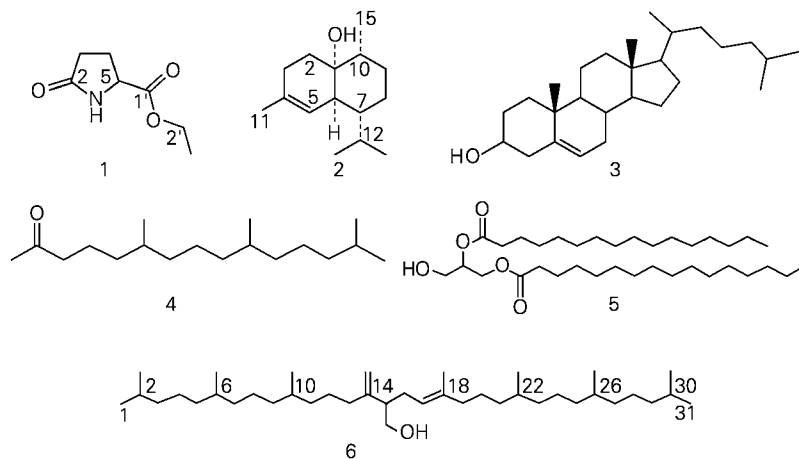


图1 化合物1-6的结构式

Fig. 1 Structures of compounds 1-6

## 2 物理常数与波谱数据

化合物1:无色油状物;<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 6.44 (1H, brs, NH), 4.22 (3H, m, H-2', 5), 2.46 (1H, m, H-4a), 2.36 (2H, m, H-3), 2.23 (1H, m, H-4b), 1.28 (3H, t, J = 7.1 Hz, H-3'); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 177.77 (s, C-2), 171.93 (s, C-1'), 61.63 (t, C-2'), 55.40 (d, C-5), 29.17 (t, C-3), 24.78 (t, C-4), 14.09 (q, C-3'). 其波谱数据与文献[6]中报道的焦谷氨酸乙酯数据基本一致。

化合物2:无色油状物;<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 5.28 (1H, dq, J = 3.5, 1.4 Hz, H-5), 2.08 (1H, dd, J = 9.0, 3.5 Hz, H-6), 2.01 (2H, m, H-2), 1.96 (1H, m, H-12), 1.78 (1H, m, H-10), 1.65 (3H, s, H-11), 1.53 (2H, m, H-9), 1.45 (1H, tt, J = 9.0, 4.5 Hz, H-7), 1.36 (2H, m, H-3) 1.30 (2H, m, H-8), 0.93 (3H, d, J = 7.0 Hz, H-15), 0.89 (3H, d, J = 7.0 Hz, H-14), 0.73 (3H, d, J = 7.0 Hz, H-13); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 135.10 (s, C-4), 119.77 (d, C-5), 70.68 (s, C-1), 45.99 (d, C-7), 39.81 (d, C-6), 39.78 (d, C-10),

32.05 (t, C-3), 30.15 (t, C-9), 26.80 (t, C-2), 25.90 (d, C-12), 24.07 (t, C-8), 23.65 (q, C-11), 21.34 (q, C-14), 15.00 (q, C-13), 14.86 (q, C-15)。其波谱数据与文献[7]中报道的4-杜松烯-1-醇数据基本一致。

化合物3:无色针状结晶;<sup>1</sup>H NMR (Me<sub>2</sub>CO-*d*<sub>6</sub>) δ 5.31 (1H, dd, J = 4.2, 4.8 Hz, H-6), 3.39 (1H, m, H-3), 1.02 (3H, s, H-19), 0.94 (3H, d, J = 6.5 Hz, H-21), 0.87 (3H, d, J = 6.4 Hz, H-27), 0.86 (3H, d, J = 6.6 Hz, H-26), 0.72 (3H, s, H-18); <sup>13</sup>C NMR (Me<sub>2</sub>CO-*d*<sub>6</sub>) δ 142.42 (s, C-5), 121.58 (d, C-6), 71.81 (d, C-3), 57.70 (d, C-14), 57.14 (d, C-17), 51.35 (d, C-9), 43.40 (t, C-4), 42.22 (s, C-13), 40.71 (t, C-12), 40.30 (t, C-24), 38.32 (t, C-1), 37.05 (t, C-22), 36.61 (d, C-20), 36.45 (s, C-10), 32.97 (d, C-8), 32.75 (t, C-2), 32.60 (t, C-7), 30.00 (t, C-23), 28.72 (d, C-25), 25.03 (t, C-16), 24.61 (t, C-15), 23.10 (q, C-27), 22.86 (q, C-26), 21.94 (t, C-11), 19.83 (q, C-19), 19.17 (q, C-21), 12.28 (q, C-18)。其波谱数据与文献[8]中报道的胆甾醇的数据基本一致。

化合物 4 : 无色油状物;  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  2.41 (2H, t,  $J = 6.6$  Hz, H-3), 2.13 (3H, s, H-1), 1.53~1.07 (19H, m, H-4~14), 0.86 (6H, d,  $J = 6.7$  Hz, H-15, 18), 0.84 (6H, d,  $J = 6.6$  Hz, H-16, 17);  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  209.42 (s, C-2), 44.16 (t, C-3), 39.37 (t, C-13), 37.41 (t, C-11), 37.29 (t, C-9), 37.24 (t, C-7), 36.50 (t, C-5), 32.79 (d, C-10), 32.68 (d, C-6), 29.86 (q, C-1), 27.98 (d, C-14), 24.80 (t, C-12), 24.43 (t, C-8), 22.72 (q, C-18), 22.63 (q, C-15), 21.45 (t, C-4), 19.75 (q, C-17), 19.59 (q, C-16)。其理化性质和波谱数据与文献[9]中报道的 6, 10, 14-三甲基-2-十五酮数据基本一致。

化合物 5 : 无色蜡状固体;  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  5.22 (1H, m,  $J = 6.1$  Hz, H-2), 4.35 (1H, dd,  $J = 11.8$ , 4.3 Hz, H-1a), 4.22 (1H, dd,  $J = 11.9$ , 5.6 Hz, H-1b), 3.68 (1H, dd,  $J = 11.7$ , 5.4 Hz, H-3a), 3.63 (1H, dd,  $J = 12.1$ , 5.4 Hz, H-3b), 2.33 (4H, t,  $J = 7.3$  Hz, H-2', 2''), 2.00 (1H, brs, OH), 1.62 (4H, m, H-3', 3''), 1.28~1.25 (48H, m, H-4'~15', 4''~15''), 0.88 (6H, t,  $J = 6.1$  Hz, H-16', 16'');  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  173.34 (s, C-1'), 172.94 (s, C-1''), 70.36 (d, C-2), 62.36 (t, C-1), 61.60 (t, C-3), 34.30 (t, C-2''), 34.19 (t, C-2'), 29.82~29.20 (t, C-4'~14', 4''~14''), 25.02 (t, C-3', 3''), 22.83 (t, C-15', 15''), 14.24 (q, C-16', 16'')。其波谱数据与文献[10]中报道的 1, 2-棕榈酸甘油二酯数据基本一致。

化合物 6 : 无色油状物;  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  5.10 (1H, t,  $J = 6.2$  Hz, H-17), 4.94 (1H, s,  $\text{CH}_2$ -14a), 4.84 (1H, s,  $\text{CH}_2$ -14b), 3.56 (2H, m,  $\text{CH}_2$ -15) 2.27 (1H, m, H-15), 2.12 (2H, m, H-16), 1.94 (4H, m, H-13, 19), 1.59 (3H, s,  $\text{CH}_3$ -18), 1.52 (2H, m, H-2, 30), 1.28 (4H, m, H-6, 10, 22, 26), 0.86 (9H, d,  $J = 6.5$  Hz,  $3 \times \text{Me}$ ), 0.84 (12H, d,  $J = 6.6$  Hz,  $4 \times \text{Me}$ ) and 0.82 (3H, d,  $J = 6.1$  Hz, Me);  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  150.05 (s, C-14), 136.79 (s, C-18), 121.97 (d, C-17), 110.62 (t,  $\text{CH}_2$ -14) 64.10 (t,  $\text{CH}_2$ -15) 48.67 (d, C-15), 40.07 (t, C-19), 39.37 (t, C-3, 29), 37.44 (t, C-5, 27), 37.42 (t, C-7, 25), 37.29 (t, C-9, 23), 36.91 (t, C-11), 36.66 (t, C-21), 34.85 (t, C-13), 32.80 (d, C-6, 26), 32.75 (d, C-22), 32.70 (d, C-10), 29.05 (t, C-16), 27.97 (d, C-2, 30), 25.38 (t, C-20), 25.27 (t, C-12), 24.79 (t, C-4, 28), 24.49 (t, C-8, 24), 22.71 (q,  $\text{CH}_3$ -2, 30), 22.62 (q, C-1, 31), 19.74 (q,  $\text{CH}_3$ -6, 10, 22, 26), 16.06 (q,  $\text{CH}_3$ -18)。其波谱数据与文献[11]中所报道的 15-羟甲基-2,6,10,

18,22,26,30-七甲基-14-甲烯基-17-三十一烯数据基本一致。

## 参考文献 :

- [1] Wang W, Okada Y, Shi H B, *et al.* Structures and aldose reductase inhibitory effects of bromophenols from the red alga *Symphyclocladia latiuscula* [J]. *J Nat Prod*, 2005, 68: 620-622.
- [2] Kurata K, Amiya T. Bis(2, 3, 6-tribromo-4, 5-dihydroxybenzyl)ether from the red alga, *Symphyclocladia latiuscula* [J]. *Phytochemistry*, 1980, 19: 141-142.
- [3] Kim J K, Noh J H, Lee S, *et al.* The first total synthesis of 2, 3, 6-tribromo-4, 5-dihydroxybenzyl methyl ether (TDB) and its antioxidant activity [J]. *Bull Korean Chem Soc*, 2002, 23: 661-662.
- [4] Choi J S, Park H J, Jung H A, *et al.* A cyclohexanonyl bromophenol from the red alga *Symphyclocladia latiuscula* [J]. *J Nat Prod*, 2000, 63: 1 705-1 706.
- [5] Huang H L, Wang B G. Antioxidant capacity and lipophilic content of seaweeds collected from the Qingdao coastline [J]. *J Agric Food Chem*, 2004, 52: 4 993-4 997.
- [6] Smith M B, Dembofsky B T, Son Y C. 5(R)-Methyl-1-(chloromethyl)-2-pyrrolidinone: A new reagent for the determination of enantiomeric composition of alcohols [J]. *J Org Chem*, 1994, 59: 1 719-1 725.
- [7] Labbe C, Castillo M, Connolly J D. Mono- and sesquiterpenoids from *Satureja gilliesii* [J]. *Phytochemistry*, 1993, 34: 441-444.
- [8] 钟永利, 苏镜娱, 曾陇梅, 等. 中国南沙群岛卡拉凹顶藻化学成分研究[J]. 高等学校化学学报, 1997, 17: 249-251.
- [9] Suga T, Ohta S, Nakai A, *et al.* Glycinoprenols: novel polyprenols possessing a phytyl residue from the leaves of soybean [J]. *J Org Chem*, 1989, 54: 3 390-3 393.
- [10] Martin S F, Josey J A, Wong Y L, *et al.* General method for the synthesis of phospholipid derivatives of 1,2-O-diacylsn-glycerols [J]. *J Org Chem*, 1994, 59: 4 805-4 820.
- [11] Nawaz H R, Malik A, Ali M S. Trianthenol: an antifungal tetraterpenoid from *Trianthena portulacastrum* (Aizoaceae) [J]. *Phytochemistry*, 2001, 56: 99-102.

(下转第 38 页)

# Chemical constituents of the red alga *Symphyclocladia latiuscula*

DUAN Xiao-juan<sup>1,2</sup>, LI Xiao-ming<sup>1</sup>, WANG Bin-gui<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Experimental Marine Biology, Institute of Oceanology, the Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

**Received:** Nov., 6, 2006

**Key words:** *Symphyclocladia latiuscula*; chemical constituents; structure elucidation

**Abstract:** Six compounds, namely, pyroglutamic acid ethyl ester (**1**), 4-cadinen-1-ol (**2**), 3-beta-hydroxyl-cholest-5-en (**3**), 6, 10, 14-trimethylpentadecan-2-one (**4**), 1, 2-*O*-dipalmitoyl-glycerol (**5**), and 15-hydroxymethyl-2, 6, 10, 18, 22, 26, 30-heptamethyl-14-methylene-17-hentriacontene (**6**), were isolated from the red alga *Symphyclocladia latiuscula*. Compounds **1** ~ **6** were obtained by normal phase silica gel and Sephadex LH-20 column chromatography and by reverse phase HPLC techniques. Their structures were identified by spectroscopic methods including 1D and 2D NMR. Compounds **1** ~ **6** were isolated from this species for the first time.

( 本文编辑 : 张培新 )