

\*\*\*\*\*  
\*学术争鸣\*  
\*\*\*\*\*

## 褐藻多酚的结构单元及生成机理\*

陈子敏 严小军 范晓

(中国科学院海洋研究所, 青岛 266071)

**提要** 在褐藻多酚研究中, 传统的观点, 即间苯三酚是褐藻多酚的结构单元, 在多酚结构规律方面不能清晰地解释6种酚类分子(Fucols, Phlorethols, Fucophlorethols, Fuhalols, Eckols, Halogenated phlorotannins)的成因。作者在理论分析和综合前人实验结果的基础上, 提出1, 2, 3, 5-四羟基苯为褐藻多酚的结构单元, 它在褐藻细胞中的存在形式为1, 2, 3, 5-四羟基苯-2, 5-二硫酸酯或1, 2, 3, 5-四羟基苯-2-硫酸酯, 并指出褐藻多酚可能的生成机理, 初步为不同种类多酚分子的生成规律提供了一种统一的、清晰的解释。建议今后以1, 2, 3, 5-四羟基苯-2, 5-二硫酸酯或1, 2, 3, 5-四羟基苯-2-硫酸酯进行褐藻多酚体外合成的实验, 以便进一步验证此观点。

**关键词** 结构单元 褐藻多酚 机理

十九世纪中期, Nägel 和 Rosanoff 相继发现了褐藻中折光性小体——褐藻藻泡。Crato 首先指出藻泡中含有间三羟基结构的苯类化合物, 其证据是藻泡内容物与香草醛-盐酸、胡椒醛-硫酸、硫酸苯胺-亚硝酸钾反应显示间苯三酚及其衍生物与上述试剂发生反应的特征颜色(Ragan, 1976)。Glombitza 等(1973)在隶属4个目的23种褐藻中发现了间苯三酚的存在。因此, 间苯三酚被确认为褐藻多酚的结构单元。因为褐藻多酚能凝结蛋白质, 具有单宁的性质。Sattler(1974)将褐藻多酚命名为 Phlorotannin(间苯三酚单宁)。众多研究者对褐藻多酚的谱学数据、分子结构与对环境的影响等工作做出了不懈努力(Ragan et al., 1986)。但是, 从植物化学分类学角度来看, 褐藻多酚的研究尚处于成分分离、结构阐明和分布调查的“描述化学分类学”阶段, 还未进入“动态化学分类学”阶段, 即进行生物合成途径的比较研究, 用以解决化学特性的平行起源和多样起源问题, 探索关于新陈代谢途径所产生的植化成分的进化趋势。传统观点无法圆满阐明褐藻多酚分子结构形成与进化规律。本研究对传统观点存在的问题进行了分析探讨, 并综合前人实验结果提出新观点, 以期对褐藻多酚分子结构规律做出清晰的阐述。

### 1 传统观点存在的问题

褐藻多酚典型结构式如图1所示。按照传统观点, 即间苯三酚是褐藻多酚的结构单元, 对图1中分子结构规律不能圆满解释。原因如下:

(1) 由于间苯三酚(图1a)间位三羟基的存在, 使 m, l, n 位的碳原子与外来原子在

\*“九五”攻关项目, 96-916-04-01号。陈子敏, 男, 出生于1973年9月, 在读硕士生。

收稿日期: 1996年9月30日, 接受日期: 1996年10月10日。

反应中存在空间位阻, 在生成分子 b 时, 由于四个邻位羟基存在, C-C 键的形成极为不易。

(2) 非线性分子 d, e, f 是如何形成的? 为何分子 e 中拐角处和一末端存在附加羟基?

(3) 含有卤素的褐藻多酚(图 1g)的生成。

(4) 严小军(1994)采用间苯三酚为结构单元进行了人工合成模拟研究, 发现合成的褐藻多酚类似物与天然褐藻多酚具有不同的光谱特征, 且寡聚体含量相对更少<sup>1)</sup>。

由此间苯三酚是褐藻多酚结构单元的观点受到质疑。

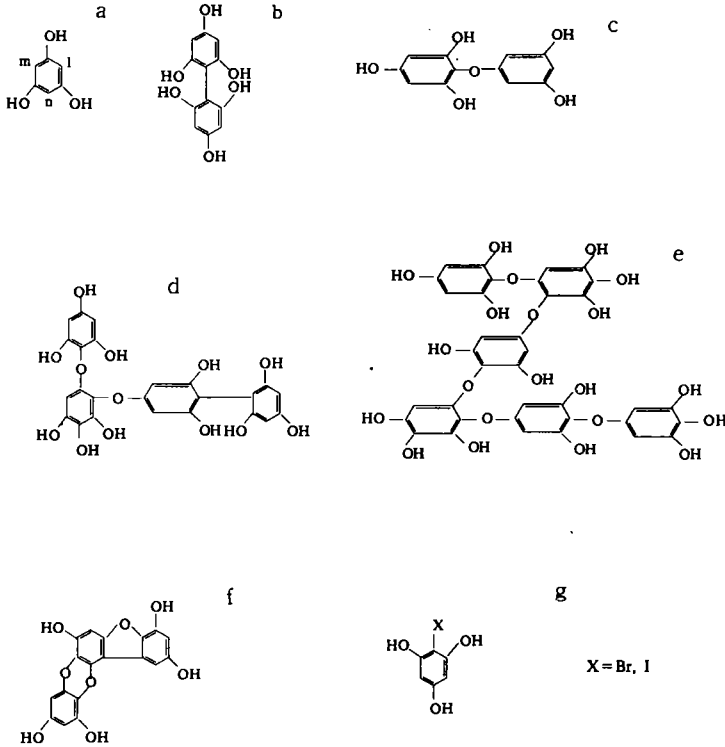


图 1 褐藻多酚的典型分子结构

Fig. 1 Characteristic structure of polyphenol molecules in phaeophyceae

## 2 新观点的提出与依据

笔者在对褐藻多酚分子结构研究的基础上指出 Oc1cc(O)cc(O)c1 或其衍生物是褐藻多酚的结构单元, 其理论分析与事实依据为:

高等植物生物合成的研究表明, 莽草酸是酚类化合物及芳香族氨基酸的共同前体

1) 严小军, 1994 年, 褐藻多酚的组成结构特征及其与多糖相互作用的研究, 中国科学院海洋研究所, 博士学位论文。

(图2)。从莽草酸可以生成 Oc1cc(O)c(O)cc1C(=O)O (没食子酸)，然后聚合形成单宁(酚类物质)。

褐藻中含有芳香族氨基酸：色氨酸、酪氨酸、苯丙氨酸，因此存在莽草酸代谢的可能途径。由莽草酸生成的没食子酸是生成 Oc1cc(O)c(O)cc1O (1, 2, 3, 5-四羟基苯)的前体。

Avdeling (1957, 1958) 于 *Ascophyllum nodosum* 中发现了一种极不稳定的物质 [O-]S(=O)(=O)c1cc(O)c(O)cc1[O-] (1)。Ragan (1979) 对隶属 7 个目, 10 个科的 20 种褐藻中 [O-]S(=O)(=O)c1cc(O)c(O)cc1O 分布进行调查(表1)并发现了 [O-]S(=O)(=O)c1cc(O)c(O)cc1O (2) 的存在, 只是

他们把上述物质误认为是间苯三酚的一种衍生物, 因其在褐藻中含量极少而未作进一步研究。其实, 极不稳定性(易反应性)和含量极少正是结构单元所应有的特性。

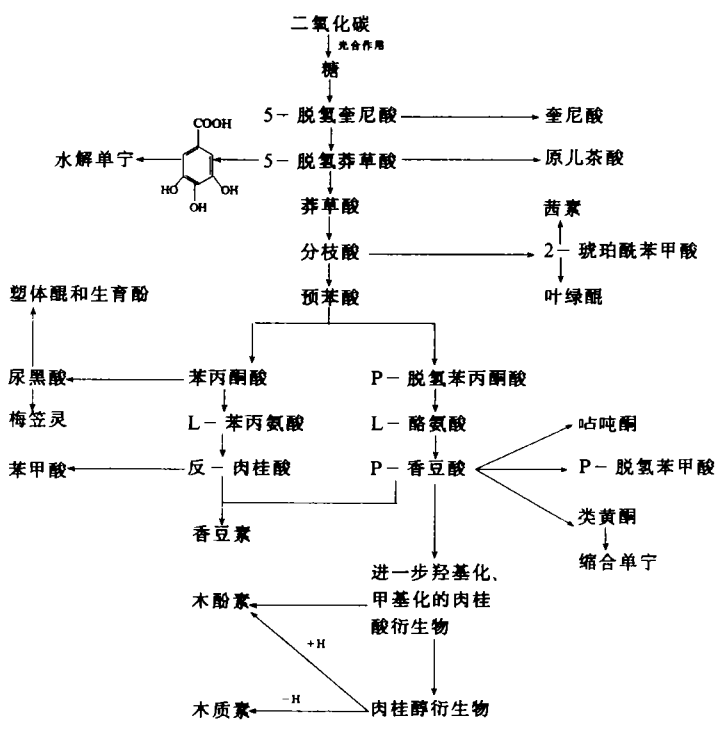
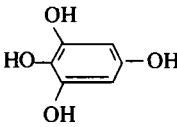
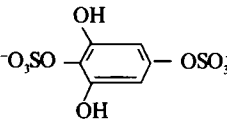
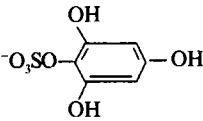


图2 高等植物酚类物质生物合成的莽草酸途径

Fig.2 An outline of the biosynthesis of plant phenolics showing the involvemtet of the shikimic acid pathway

由上述可以认为  是褐藻多酚的结构单元, 以  或

 形式参加反应。

### 3 新观点对传统观点中存在问题的解决(图3)

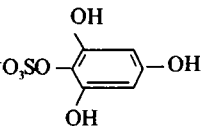
#### 3.1 空间位阻的克服

在生成 b 的反应中,  中键  $\text{Aryl-O}_3\text{SO}$  的活性很高, 极易断裂,  $-\text{O}_3\text{SO}$

比 H 更易离去基团。在这种情况下, 邻位羟基的位阻对反应的影响不占主导地位, 生成 b 的反应可以进行。在生物合成中, 很可能存在硫酸酯酶的催化作用, Kriöss (1993) 在 9 种褐藻中曾测到过硫酸酯酶活力。c, d, e, f, g 的生成亦存在类似的机理。

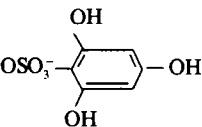
#### 3.2 非线性分子和附加羟基的产生

在分子 d, e 的合成过程中, 生成中间产物 H。H 中存在连三羟基, 由于空间效应, 在水溶液中, 2 位羟基中的氢极易电离,  $-\text{O}^-$  离子与邻位的两个羟基共振, 形成稳定的五元环结构。这样, 同时也就降低了 1, 3 位羟基的反应性, 而在该苯环上的氢原子由于邻位羟基的给电子效应, 反应性增强, 故易发生图 3 中所描述的反应, 从而产生拐

角。附加羟基的产生也能从图 3 中得到解释。当两个  中的  $-\text{O}_3\text{SO}$  与

$-\text{OH}$  交差反应, 就可形成双醚桥键, 生成形如 f 的分子。这样, 两种非线性分子的生成都可得到合理解释。

#### 3.3 含有卤素的褐藻多酚的生成

 还可以发生卤素置换反应, 形成卤代苯酚类化合物 g。Pedersen

(1983) 曾用 X-射线微量分析法检测了卤素在褐藻细胞中的定位, 发现褐藻藻泡中富集了大量的卤素如溴、碘。藻泡是褐藻多酚特异性的富集器官, 因此, 多酚可能具有浓缩富集有机溴、碘的作用。

#### 3.4 以间苯三酚为结构单元人工模拟合成褐藻多酚未果的原因

由于间苯三酚不是褐藻多酚的结构单元, 因此以它为结构单元的褐藻多酚的人工模拟必然不可能得到与天然褐藻多酚结构相似的产物。

至此就可以用相似的机理解释不同褐藻多酚分子结构的规律性。今后可以进行褐藻多酚体外合成的实验, 以便进一步验证此理论。

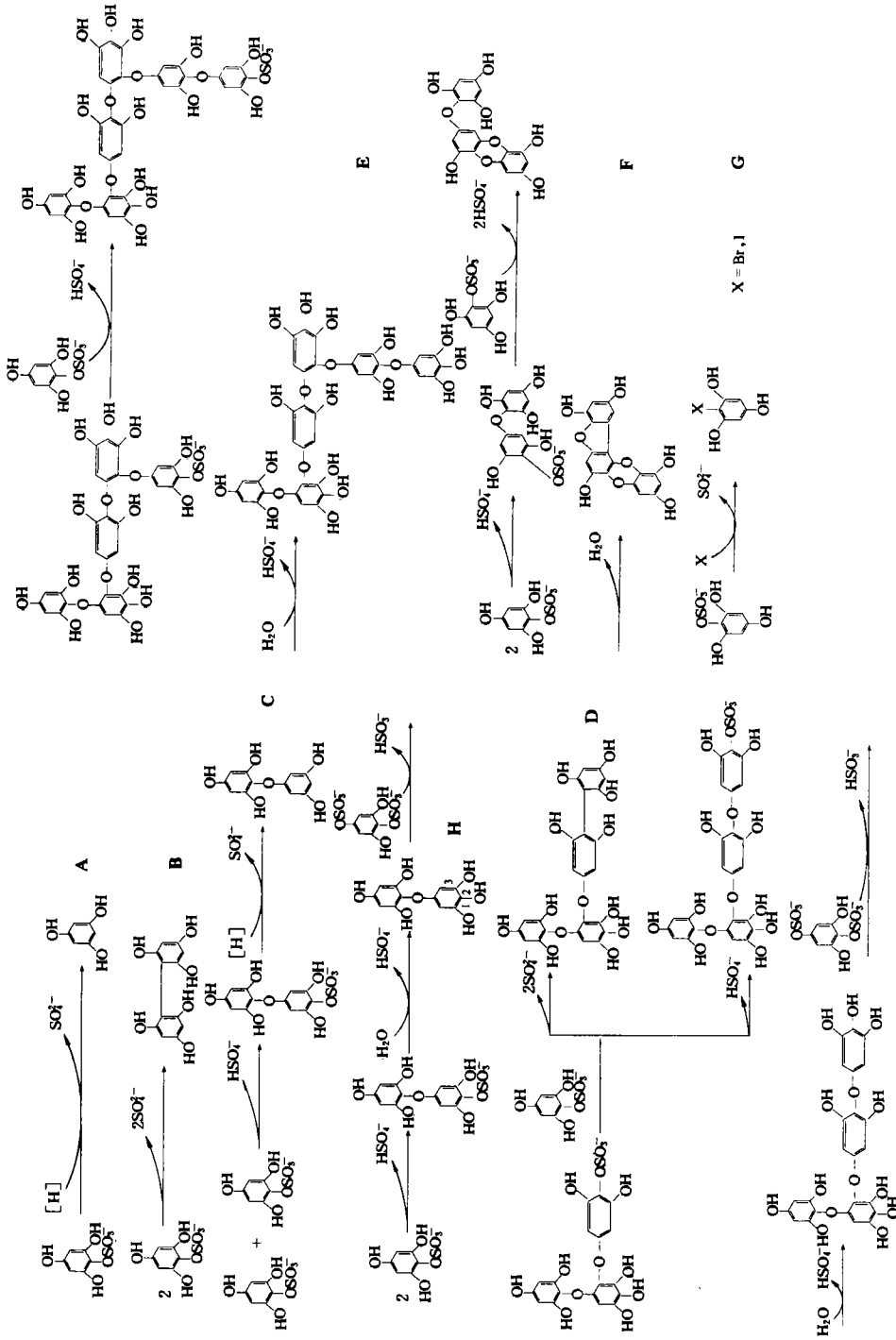


图3 褐藻多酚分子可能的生成机理(图中分子A, B, C, D, E, F, G分别对应图1中分子a, b, c, d, e, f, g)

Fig.3 Possible mechanism of formation of polyphenol molecules in phaeophyceae

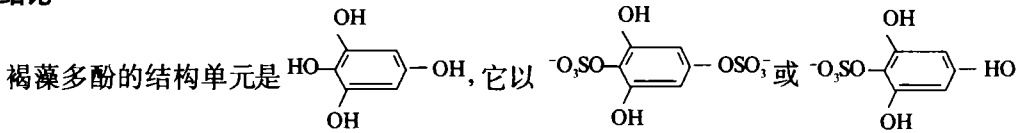
表 1 1, 2, 3, 5-四羟基苯-2, 5-二硫酸酯(1)、1, 2, 3, 5-四羟基-2-硫酸酯(2)在褐藻中的分布<sup>1)</sup>

Tab.1 Distribution in Phaeophyceae of compounds in distinguishable from 1, 2, 3, 5-tetrahydroxy-benzene-2,5-disulfate ester (1) and 1, 2, 3, 5-tetrahydroxybenzene-2-sulfate ester (2)

名 称	(1)	(2)	
水 云 目	水云科:		
	间囊藻	微量	—
	绒毛水云	微量	微量
	索藻科:		
鞭状索藻	—	微量	
网管 藻目	点叶藻科:		
	点叶藻	—	—
萱 藻 目	萱藻科:		
	幅叶藻	+	+
	萱藻	+	+
酸 藻 目	酸藻科		
	绿酸藻	—	—
海 带 目	绳藻科:		
	绳藻		
	海带科:	+	+
	掌状海带	微量	+
	糖海带	微量	+
	翅藻科:		
	叶状藻	—	—
孢子藻	微量	—	
网地 藻目	网地藻科:		
	形叉球藻	++	+
墨 角 藻 目	墨角藻科:		
	泡叶藻	++	+
	二裂墨角藻( <i>Fucus distichus</i> )	+	—
	锯齿墨角藻	++	—
	囊状墨角藻		
	潮间带上部	++	+
	潮间带中部	++	+
	鹿角菜	++	+
	海条藻科:		
	长形海条: 生殖囊	—	+
营养体	微量	+	

1) ++, >200 $\mu\text{g/g}$ ; +, 10—200 $\mu\text{g/g}$ ; 微量, 5—10 $\mu\text{g/g}$ ; —, 检测不出。(引自 Ragan et al., 1979)

#### 4 结论



的形式参加反应。此观点的提出使传统观点对褐藻多酚分子形成机理难以解释的困难得以解决。

从植物化学分类学的角度来说，此观点的提出使褐藻多酚的研究由“描述化学分类学”阶段进入了“动态化学分类学”阶段。

初步揭示了褐藻多酚可能的生物合成途径。虽然褐藻从进化主线分枝出去，未能登陆，但它在海洋环境中形成了一条类似于高等植物的酚类生物合成路线。生物进化在总方向上具有一致性、连续性。

#### 参 考 文 献

- Avdeling, K., 1957, *NITT Forelobiige Rapp.*, **62**: 12.
- Avdeling K., 1958, *NITT Forelobiige Rapp.*, **73**: 6.
- Glombitza, K.-W. et al., 1973, *Planta Med.*, **24**: 301 — 303.
- Knöss, W. and Glombitza, K.-W., 1993, *Phytochemistry*, **32**(5): 1119 — 1123.
- Pedersen, M. et al., 1983, *Bot. Mar.*, **26**: 113 — 118.
- Ragan, M. A., 1976, *Bot. Mar.*, **19**: 145 — 159.
- Ragan, M. A. & Glombitza, 1986, *Phlorotannins, Brown Algal Polyphenols*, Progress in Phycological Research, Biopress Ltd. (Bristol), pp. 129 — 241.
- Ragan, M. A. and Jensen, A., 1979, *Phytochemistry*, **18**: 261 — 262.
- Sattler, E., 1974, *Ein Neuer Typ Gerbstoffhaltiger Polyphenole aus Der Braunalge Halidrys Siliquosa*, Sissertation, Dissertation. (Bonn), 108pp.

## A HYPOTHESIS ON PHAEOPHYCEAE POLYPHENOLS: THEIR STRUCTURAL UNIT AND MECHANISM OF THE FORMATION

Chen Yumin, Yan Xiaojun, Fan Xiao

(*Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071*)

**Abstract** The past study on Phaeophyceae polyphenols is reviewed. The difficulties in the traditional theory are that they cannot clearly explain the formation of different polyphenols (Fucols, Phlorethols, Fucophlorethols, Fuhalols, Eckols, Halogenated phlorotannins) and the existence of vicinal hydroxyl group in fuhalols from the viewpoint that phloroglucinol is the structural unit of the polyphenols. A hypothesis is put forth that 1, 2, 3, 5-tetrahydroxybenzene is the structural unit existing and taking part in reaction in the form of 1, 2, 3, 5-tetrahydroxybenzene-2, 5-disulfate ester or 1, 2, 3, 5-tetrahydroxy-2-sulfate ester and the biosynthesis of the polyphenols is through the shikimic acid pathway, somewhat like that of phenolics in higher plants. The phenolics and the amino acids of tyr, phe and try in higher plants are biosynthesized through the shikimic acid pathway, and as Phaeophyceae has the above amino acids, then it is mostly likely that the hypothesis holds true. This hypothesis is preliminarily validated by the experiments of Ragan et al., (1979) who surveyed the distributions of 1, 2, 3, 5-tetrahydroxybenzene-2, 5-disulfate ester and 1, 2, 3, 5-tetrahydroxybenzene-2-sulfate ester in 20 species of Phaeophyceae representing 7 orders and 10 families. A common mechanism derived from the hypothesis of the formation of different kinds of polyphenol molecules is illustrated (Fig.3). It is proposed that in the study of Phaeophyceae polyphenols, the synthesis of Phaeophyceae polyphenols from 1, 2, 3, 5-tetrahydroxybenzene-2, 5-disulfate ester or 1, 2, 3, 5-tetrahydroxybenzene-2-sulfate ester should be researched for further validation of the hypothesis.

**Key words** Structural unit Phaeophyceae polyphenols Mechanism