

大型海藻龙须菜的化学成分研究

卢慧明¹, 谢海辉², 杨宇峰^{1*}, 魏孝义²

(1. 暨南大学水生生物研究所, 广东省高校水体富营养化与赤潮防治重点实验室, 广州 510632; 2. 中国科学院华南植物园, 广州 510650)

摘要: 从大型海藻龙须菜(*Gracilaria lemaneiformis* (Bory) Daws)中分离获得了9个化合物。通过波谱分析, 分别鉴定为(2*S*)-1-*O*-棕榈酸-3-*O*-β-*D*-吡喃半乳糖甘油酯(1)、(2*S*)-1-*O*-棕榈酸-2-*O*-棕榈油酸-3-*O*-β-*D*-吡喃半乳糖甘油酯(2)、(2*S*)-1-*O*-棕榈酸-2-*O*-油酸-3-*O*-β-*D*-吡喃半乳糖甘油酯(3)、棕榈酸(4)、亚油酸(5)、尿苷(6)、腺苷(7)、邻苯二甲酸丁酯异丁酯(8)和1,4-二苄氧基苯(9)。它们均为首次从龙须菜中分离得到。

关键词: 龙须菜; 单半乳糖脂肪酸甘油酯; 脂肪酸; 核苷

中图分类号: Q946

文献标识码: A

文章编号: 1005-3395(2011)02-0166-05

doi: 10.3969/j.issn.1005-3395.2011.02.011

Chemical Constituents from the Macroalga *Gracilaria lemaneiformis*

LU Hui-ming¹, XIE Hai-hui², YANG Yu-feng^{1*}, WEI Xiao-yi²

(1. Institute of Hydrobiology, Jinan University, Key Laboratory of Aquatic Eutrophication and Control of Harmful Algal Blooms of Guangdong Higher Education Institutes, Guangzhou 510632, China; 2. South China Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China)

Abstract: Nine compounds were isolated from the macroalga *Gracilaria lemaneiformis* (Bory) Dawson. On the basis of spectral data, they were identified as (2*S*)-1-*O*-palmitoyl-3-*O*-β-*D*-galactopyranosylglycerol (1), (2*S*)-1-*O*-palmitoyl-2-*O*-palmitoleoyl-3-*O*-β-*D*-galactopyranosylglycerol (2), (2*S*)-1-*O*-palmitoyl-2-*O*-oleoyl-3-*O*-β-*D*-galactopyranosylglycerol (3), palmitic acid (4), linoleic acid (5), uridine (6), adenosine (7), butylisobutyl phthalate (8), and 1,4-dibenzoyloxybenzene (9). All these compounds were obtained from *G. lemaneiformis* for the first time.

Key words: *Gracilaria lemaneiformis*; Monogalactosylacylglycerols; Fatty acids; Nucleotides

龙须菜 (*Gracilaria lemaneiformis* (Bory) Dawson) 为红藻门杉藻科江蓠属大型海藻, 藻体软骨质, 直立丛生, 高达 1 m 以上。它适应性强, 生长快, 是生产琼胶的优良品种; 此外, 还有较强的产氧和吸收氮、磷功能, 可作为生物滤器控制水域富营养化, 起到净化养殖环境的作用^[1]。

龙须菜性寒, 具有软坚化痰、清热利水之功效。它富含多糖、藻红蛋白、膳食纤维、人体 8 种必需氨基酸等营养功能物质, 经常食用可防治肥胖、胆结石、便秘、肠胃病等。梅文莉等^[2]报道, 龙须菜有机酸提取物对人子宫颈癌(Hela)细胞有体外细胞毒活性; 用气-质联用技术从中鉴别出棕榈酸、棕榈油酸、硬脂酸、油酸和亚油酸等 13 种有机酸, 并认为

它们可能是龙须菜的抗肿瘤活性成分。为进一步了解龙须菜的次生代谢产物, 我们对其化学成分进行了研究, 分离获得了 9 个化合物(图 1)。本文报道这些化合物的分离与结构鉴定。

1 材料和方法

1.1 材料

龙须菜(*Gracilaria lemaneiformis* (Bory) Daws) 为 2009 年 2 月采集于广东省汕头市南澳岛养殖区, 由中国科学院海洋研究所费修硬研究员鉴定。

柱色谱分离用硅胶(100~200 目)为青岛海洋化工有限公司产品, Develosil 十八烷基硅醚(ODS, 粒径 75 μm)为日本野村化学株式会社产品, 葡聚

收稿日期: 2010-06-22

接受日期: 2010-09-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(40873065)资助

作者简介: 卢慧明, 2007 级博士研究生, email: luhuiming199781@163.com

* 通讯作者 Corresponding author, email: tytf@jnu.edu.cn

糖凝胶 (Sephadex) LH-20 为瑞典 Amersham Biosciences 公司产品,正相薄层色谱 (TLC) 板 (HFGF₂₅₄) 为烟台江友硅胶开发有限公司产品,反相 TLC 板 (RP-18 F_{254S}) 为德国默克公司产品,检视方法为紫外 (254 nm) 观察、喷洒 10% 硫酸-乙醇溶液并烘烤显色。

1.2 仪器

减压浓缩采用日本东京理化公司 N-1001 旋转蒸发仪、CCA-1110 循环式冷却箱和 SB-1000 电热恒温水浴锅;高效液相制备采用日本岛津公司 LC-6AD 型液相色谱仪和 RID-10A 示差折光检测器、日本 YMC 公司 YMC-Pack ODS-A 色谱柱 (粒径 5 μm , 孔径 12 nm, 250 mm $\times$ 20 mm);电喷雾质谱 (ESIMS) 测定采用美国应用生物系统公司 MDS Sciex API 2000 LC/MS/MS 质谱仪,电子轰击质谱 (EIMS) 测定采用美国 Thermo 公司 DQS 质谱仪;核磁共振谱测定采用瑞士布鲁克公司 AVANCE-600 或 DRX-400 型核磁共振仪,化学位移值 (ppm) 以溶剂残留峰 (CD_3OD : $\delta_{\text{H}} = 3.31$, $\delta_{\text{C}} = 49.00$; $\text{DMSO}-d_6$: $\delta_{\text{H}} = 2.50$, $\delta_{\text{C}} = 39.52$) 为参照^[3], CDCl_3 作溶剂时以四甲基硅烷 (TMS) 为内标。

1.3 提取和分离

龙须菜干燥粉末 (5.0 kg) 用 95% 乙醇浸泡 4 次,每次 3 d,合并滤液,减压浓缩至干;浸膏加 2 L 水溶解,依次用等量石油醚、乙酸乙酯萃取 4 次,减压浓缩至干,得到石油醚溶解部分 (36.5 g) 和乙酸乙酯溶解部分 (11.0 g)。

石油醚溶解部分 (35.2 g) 进行硅胶 (700 g) 柱色谱分离,以三氯甲烷-甲醇 (100: 0, 95: 5, 90: 10, 85: 15, 80: 20, v/v) 洗脱,合并主点相同流份,得到 10 个组份 (Fr. P1 ~ P10)。Fr. P2 (9.66 g) 再进行硅胶 (190 g) 柱色谱分离,以三氯甲烷-甲醇 (100: 0, 98: 2) 洗脱,得到化合物 5 (12.1 mg, 0.00025%) 和化合物 9 (10.0 mg, 0.00021%)。Fr. P3 (0.62 g) 进行葡聚糖凝胶柱色谱分离,以甲醇洗脱,合并主点相同流份,得到 4 个亚组份 (Frs. P3-1 ~ P3-4); Fr. P3-4 (0.40 g) 用 HPLC 制备,以甲醇作流动相,流速 5 mL min^{-1} ,得到化合物 4 (t_{R} 50.3 min, 20.4 mg, 0.00042%); Fr. P5 (2.04 g) 进行硅胶 (50 g) 柱色谱分离,以石油醚-丙酮 (100: 0, 95: 5, 90: 10, v/v) 洗脱,合并主点相同流份,得到 2 个亚组份 (Frs. P5-1 ~ P5-2); Fr. P5-1 (0.67 g) 用 HPLC 制备,以甲醇作流

动相,流速 5 mL min^{-1} ,得到化合物 2 (t_{R} 36.2 min, 25.3 mg, 0.00052%) 和化合物 3 (t_{R} 46.0 min, 21.2 mg, 0.00044%); Fr. P6 (2.10 g) 进行硅胶 (50 g) 柱色谱分离,以石油醚-丙酮 (100: 0, 95: 5, 90: 10, 85: 15) 洗脱,合并主点相同流份,得到 4 个亚组份 (Frs. P6-1 ~ P6-4); Fr. P6-2 (0.60 g) 进行葡聚糖凝胶柱色谱分离,以甲醇洗脱,合并主点相同流份,得到 4 个次组份 (Frs. P6-2-1 ~ P6-2-4); Fr. P6-2-3 (0.12 g) 用 HPLC 制备,以甲醇-水 (85: 15) 作流动相,流速 5 mL min^{-1} ,得到化合物 1 (t_{R} 55.1 min, 26.2 mg, 0.00054%)。

乙酸乙酯溶解部分 (10.2 g) 进行硅胶 (200 g) 柱色谱分离,以三氯甲烷-甲醇 (100: 0, 95: 5, 90: 10, 85: 15, 80: 20, 75: 25, 70: 30) 洗脱,合并主点相同流份,得到 10 个组份 (Frs. E1 ~ E10)。Fr. E6 (0.80 g) 进行葡聚糖凝胶柱色谱分离,以甲醇洗脱,合并主点相同流份,得到 4 个亚组份 (Frs. E6-1 ~ E6-4); Fr. E6-3 (30 mg) 进行薄层色谱制备,得到化合物 8 (2.4 mg, 0.000048%)。Fr. E7 (0.60 g) 进行 ODS (15 g) 柱色谱分离,以甲醇-水 (10: 90, 25: 75, 40: 60) 洗脱,合并主点相同流份,得到 4 个亚组份 (Frs. E7-1 ~ E7-4); Fr. E7-1 (0.20 g) 进行葡聚糖凝胶柱色谱分离,以甲醇洗脱,合并主点相同流份,得到 5 个次组份 (Frs. E7-1-1 ~ E7-1-5); Fr. E7-1-3 (60 mg) 用 HPLC 制备,以甲醇-水 (10: 90) 作流动相,流速 5 mL min^{-1} ,得到化合物 7 (t_{R} 17.9 min, 5.2 mg, 0.00011%); Fr. E7-1-5 (40 mg) 进行薄层色谱制备,以丙酮展开,得到化合物 6 (9.0 mg, 0.00019%)。

1.4 结构鉴定

(2S)-1-O-棕榈酸-3-O- β -D-吡喃半乳糖甘油酯

(1) 无色蜡状物; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 8.6^\circ$ (c 1.5, MeOH); ESIMS m/z 515 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 531 $[\text{M} + \text{K}]^+$, 255 $[\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2]^-$, 491 $[\text{M} - \text{H}]^-$, 527 $[\text{M} + \text{Cl}]^-$, 分子量为 492; 在 ^1H NMR (400 MHz, CD_3OD) 和 ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD) 谱中,显示有甘油基 [δ_{H} 4.15 (2H, m, H_2-1), 3.99 (1H, m, $\text{H}-2$), 3.92 (1H, dd, $J = 10.4, 5.1$ Hz, $\text{H}-3\text{a}$), 3.65 (1H, dd, $J = 10.4, 4.5$ Hz, $\text{H}-3\text{b}$); δ_{C} 66.56 (CH_2 , C-1), 71.80 (CH , C-2), 69.60 (CH_2 , C-3)]、棕榈酰基 [δ_{H} 2.35 (2H, t, $J = 7.4$ Hz, H_2-2'), 1.62 (2H, m, H_2-3'), 1.28 ~ 1.31 (24H, m, $\text{H}_2-4' \sim \text{H}-15'$), 0.90 (3H, t, $J = 6.8$ Hz, H_3-16'); δ_{C} 175.45 (C, C-1'), 34.93 (CH_2 , C-2'), 26.00

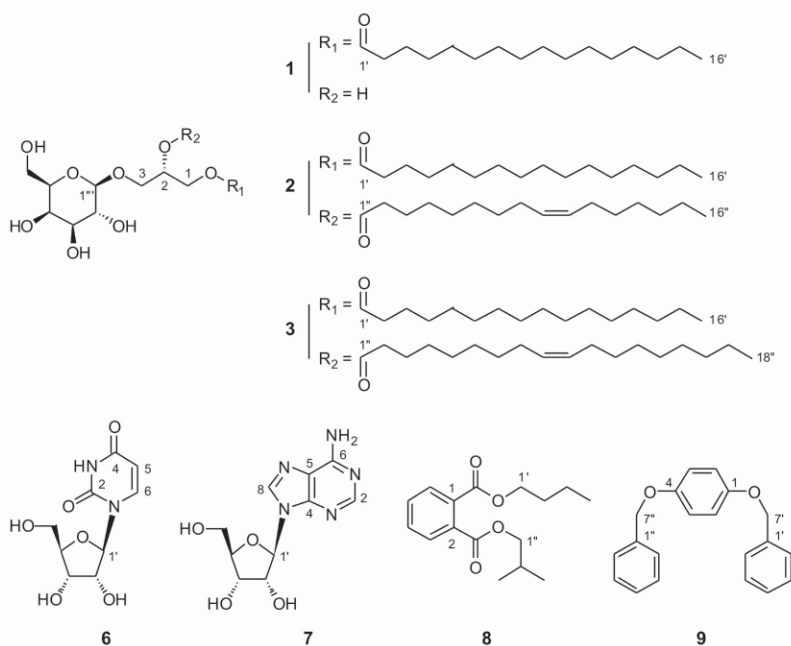


图 1 从龙须菜分离的化合物 1~9 的结构

Fig. 1 Structures of compounds 1~9 from *Gracilaria lemaneiformis*

(CH₂, C-3'), 30.23 ~ 30.79 (CH₂, C-4' ~ C-13'), 33.09 (CH₂, C-14'), 23.75 (CH₂, C-15'), 14.46 (CH₃, C-16')、吡喃半乳糖基[δ_H 4.23 (1H, d, *J* = 7.6 Hz, H-1'''; δ_C 105.30 (CH, C-1'''), 72.54 (CH, C-2'''), 74.80 (CH, C-3'''), 70.24 (CH, C-4'''), 76.75 (CH, C-5'''), 62.46 (CH₂, C-6''')]信号。上述波谱数据与文献[4 ~ 6]报道的基本一致。

(2S)-1-O-棕榈酸-2-O-棕榈油酸-3-O-β-D-吡喃半乳糖甘油二酯 (2) 无色蜡状物; [α]_D²⁰ + 12.5° (*c* 1.5, MeOH); ESIMS *m/z* 495 [M - C₁₆H₃₂O₂ + Na]⁺, 497 [M - C₁₆H₃₀O₂ + Na]⁺, 751 [M + Na]⁺, 767 [M + K]⁺, 253 [C₁₆H₂₉O₂]⁻, 255 [C₁₆H₃₁O₂]⁻, 763 [M + Cl]⁻, 分子量为 728; 在 ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) 和 ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) 谱中, 显示有甘油基[δ_H 4.40 (1H, dd, *J* = 2.5, 12.0 Hz, H-1a), 4.20 (1H, dd, *J* = 6.7, 12.0 Hz, H-1b), 5.28 (1H, m, H-2), 3.91 (1H, dd, *J* = 5.1, 10.8 Hz, H-3a), 3.70 (1H, dd, *J* = 6.8, 10.8 Hz, H-3b); δ_C 62.92 (CH₂, C-1), 70.15 (CH, C-2), 68.08 (CH₂, C-3)]、棕榈酰基[δ_H 2.01 (2H, m, H₂-2'), 1.59 (2H, m, H₂-3'), 1.25 ~ 1.30 (24H, m, H₂-4' ~ H₂-15'), 0.88 (3H, t, *J* = 7.0 Hz, H₃-16'); δ_C 173.93 (C, C-1'), 34.30 (CH₂, C-2'), 25.63 (CH₂, C-3'), 29.00 ~ 29.79 (CH₂, C-4' ~ C-13'), 31.94 (CH₂, C-14'), 22.71 (CH₂, C-15'), 14.13 (CH₃, C-16')]、棕榈油酰基[δ_H

2.31 (2H, m, H₂-2''), 1.59 (2H, m, H₂-3''), 1.25 ~ 1.30 (16H, m, H₂-4'' ~ H₂-7'', H₂-12'' ~ H₂-15''), 2.01 (4H, m, H₂-8'', H₂-11''), 5.35 (2H, m, H-9'', H-10''), 0.88 (3H, t, *J* = 7.0 Hz, H₃-16''); δ_C 173.49 (C, C-1''), 34.18 (CH₂, C-2''), 33.57 (CH₂, C-3''), 29.00 ~ 29.79 (CH₂, C-4'' ~ C-7'', C-12'', C-13''), 27.22, 27.21 (CH, C-8'', C-11''), 130.01, 129.69 (CH, C-9'', C-10''), 31.80 (CH₂, C-14''), 22.71 (CH₂, C-15''), 14.13 (CH₃, C-16'')]、吡喃半乳糖基[δ_H 4.26 (1H, d, *J* = 7.3 Hz, H-1'''); δ_C 104.05 (CH, C-1'''), 71.16 (CH, C-2'''), 68.09 (CH, C-3'''), 74.54 (CH, C-4'''), 73.42 (CH, C-5'''), 62.92 (CH₂, C-6''')]信号; 其准分子离子[M + Li]⁺ (*m/z* 735) 在电喷雾二级质谱中裂解为 A1 离子; C₂₅H₄₄LiO₈⁺ δ, *m/z* 479] 和 A2 离子[C₂₅H₄₆LiO₈⁺ δ, *m/z* 481], A1 离子的相对丰度是 A2 离子的 3.6 倍, 由此确定棕榈酰基连接在甘油基的 1 位, 棕榈油酰基连接在甘油基的 2 位^[7]。

(2S)-1-O-棕榈酸-2-O-油酸-3-O-β-D-吡喃半乳糖甘油酯 (3) 无色蜡状物; [α]_D²⁰ + 13.2° (*c* 1.0, MeOH); ESIMS *m/z* 779 [M + Na]⁺, 795 [M + K]⁺, 255 [C₁₆H₃₁O₂]⁻, 281 [C₁₈H₃₃O₂]⁻, 791 [M + Cl]⁻, 分子量为 756, 有 1 个棕榈酰基和 1 个十八碳单烯酰基; 在 ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) 和 ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) 谱中, 显示有甘油基[δ_H 4.39 (1H, dd, *J* = 3.0, 12.0 Hz, H-1a), 4.21 (1H, dd,

$J = 6.6, 11.0$ Hz, H-1b), 5.34 (1H, m, H-2), 3.89 (1H, dd, $J = 5.4, 13.8$ Hz, H-3a), 3.71 (1H, dd, $J = 6.6, 11.0$ Hz, H-3b); δ_c 62.89 (CH₂, C-1), 70.17 (CH, C-2), 69.12 (CH₂, C-3)]、棕榈酰基 [δ_H 2.01 (2H, m, H₂-2'), 1.60 (2H, m, H₂-3'), 1.25 ~ 1.30 (24H, m, H₂-4' ~ C-15'), 0.88 (3H, t, $J = 7.0$ Hz, H₃-16'); δ_c 173.91 (C, C-1'), 34.30 (CH₂, C-2'), 24.91 (CH₂, C-3'), 29.12 ~ 29.78 (CH₂, C-4' ~ C-13'), 31.94 (CH₂, C-14'), 22.71 (CH₂, C-15'), 14.13 (CH₃, C-16')]、油酰基 [δ_H 2.31 (2H, m, H₂-2''), 1.60 (2H, m, H₂-3''), 1.25 ~ 1.30 (20H, m, H₂-4'' ~ H₂-7'', H₂-12'' ~ H₂-17''), 2.01 (4H, m, H₂-8'', H₂-11''), 5.34 (2H, m, H-9'', H-10''), 0.88 (3H, t, $J = 7.0$ Hz, H₃-18''); δ_c 173.49 (C, C-1''), 34.18 (CH₂, C-2''), 24.91 (CH₂, C-3''), 29.12 ~ 29.78 (CH₂, C-4'' ~ C-7'', C-12'' ~ C-15''), 27.25, 27.22 (CH₂, C-8'', C-11''), 130.02, 129.69 (CH, C-9'', C-10''), 31.95 (CH₂, C-16''), 22.70 (CH₂, C-17''), 14.13 (CH₃, C-18'')]、吡喃半乳糖基 [δ_H 4.26 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-1'''), δ_c 104.06 (CH, C-1'''), 71.25 (CH, C-2'''), 69.12 (CH, C-3'''), 74.56 (CH, C-4'''), 73.47 (CH, C-5'''), 61.87 (CH₂, C-6'')]. 上述波谱数据与文献[8]报道的基本一致。

棕榈酸(4) 无色油状物; ESIMS m/z 279 [M + Na]⁺, 535 [2M + Na]⁺, 255 [M - H]⁻, 511 [2M - H]⁻, 分子量为 256; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 2.32 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H₂-2), 1.61 (2H, m, H₂-3), 1.23 ~ 1.28 (24H, m, H₂-4 ~ 15), 0.86 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, H₃-16); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ 180.05 (C, C-1), 34.08 (CH₂, C-2), 24.67 (CH₂, C-3), 29.04 ~ 29.66 (CH₂, C-4 ~ C-13), 31.89 (CH₂, C-14), 22.67 (CH₂, C-15), 14.10 (CH₃, C-16)。上述波谱数据与文献[9]报道的一致。

亚油酸(5) 无色油状物; ESIMS m/z 319 [M + K]⁺, 279 [M - H]⁻, 559 [2M - H]⁻, 分子量为 280; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 2.34 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H₂-2), 1.63 (2H, m, H₂-3), 1.25 ~ 1.30 (14H, m, H₂-4 ~ H₂-7, H₂-15 ~ H₂-17), 2.04 (4H, m, H₂-8, H₂-14), 5.35 (4H, m, H-9, H-10, H-12, H-13), 2.75 (2H, H₂-11), 0.87 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, H₃-18); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ 180.03 (C, C-1), 34.06 (CH₂, C-2), 24.64 (CH₂, C-3), 29.04 ~ 29.63 (CH₂, C-4 ~ 7, C-15), 27.18, 27.15 (CH₂, C-8, C-14), 130.00, 129.80, 127.86, 127.68 (CH, C-9, C-10, C-

12, C-13), 25.60 (CH₂, C-11), 31.49 (CH₂, C-16), 22.56 (CH₂, C-17), 14.06 (CH₃, C-18)。上述波谱数据与亚油酸对照品^[10]的一致。

尿苷(6) 无色粉末; $[\alpha]_D^{20} + 3.4^\circ$ (c 0.5, MeOH); ESIMS m/z 245 [M + H]⁺, 267 [M + Na]⁺, 243 [M - H]⁻, 279 [M + Cl]⁻, 分子量为 244; ¹H NMR (CD₃OD, 400 MHz): δ 5.67 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 8.01 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6), 5.89 (1H, d, $J = 4.4$ Hz, H-1'), 4.13 ~ 4.18 (2H, m, H-2', H-3'), 4.00 (1H, m, H-4'), 3.72 (1H, dd, $J = 3.2, 12.4$ Hz, H-5'a), 3.83 (1H, dd, $J = 2.4, 12.4$ Hz, H-5'b)。上述波谱数据与文献[11]报道的一致。

腺苷(7) 无色粉末; $[\alpha]_D^{20} - 47.2^\circ$ (c 0.3, MeOH); ESIMS m/z 268 [M + H]⁺, 290 [M + Na]⁺, 266 [M - H]⁻, 302 [M + Cl]⁻, 分子量为 267; ¹H NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz): δ 8.13 (1H, s, H-2), 8.34 (1H, s, H-8), 7.31 (2H, br s, NH₂), 5.88 (1H, d, $J = 6.2$ Hz, H-1'), 4.61 (1H, dt, $J = 5.1, 6.2$ Hz, H-2'), 4.14 (1H, ddd, $J = 3.2, 4.6, 5.1$ Hz, H-3'), 3.96 (1H, dt, $J = 3.2, 3.6$ Hz, H-4'), 3.67 (1H, ddd, $J = 3.6, 4.5, 12.0$ Hz, H-5'a), 3.55 (1H, ddd, $J = 3.7, 7.2, 12.0$ Hz, H-5'b), 5.42 (1H, d, $J = 6.2$ Hz, OH-2'), 5.16 (1H, d, $J = 4.6$ Hz, OH-3'), 5.39 (1H, dd, $J = 4.5, 7.2$ Hz, OH-5'); ¹³C NMR (DMSO- d_6 , 150 MHz): δ 152.39 (CH, C-2), 149.09 (C, C-4), 119.37 (C, C-5), 156.17 (C, C-6), 139.92 (CH, C-8), 87.94 (CH, C-1'), 73.48 (CH, C-2'), 70.66 (CH, C-3'), 85.90 (CH, C-4'), 61.68 (CH₂, C-5')。上述波谱数据与文献[12]报道的一致。

邻苯二甲酸丁酯异丁酯(8) 淡黄色油状物; ESIMS m/z 279 [M + H]⁺, 301 [M + Na]⁺, 579 [2M + Na]⁺, 分子量为 278; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 7.53 (2H, m, H-3, H-6), 7.72 (2H, m, H-4, H-5), 4.31 (2H, t, $J = 6.7$ Hz, H₂-1'), 1.72 (2H, m, H₂-2'), 1.44 (2H, m, H₂-3'), 0.96 (3H, t, $J = 7.4$ Hz, H₃-4'), 4.09 (2H, d, $J = 6.7$ Hz, H₂-1''), 2.04 (1H, m, H-2''), 0.99 (6H, d, $J = 6.7$ Hz, H₃-3'', H₃-4''); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ 132.21 (C, C-1, C-2), 128.82 (CH, C-3, C-6), 130.87 (CH, C-4, C-5), 167.74 (C, C-7, C-8), 71.8 (CH₂, C-1'), 30.5 (CH₂, C-2'), 29.73 (CH₂, C-3'), 13.69 (CH₃, C-4'), 65.6 (CH₂, C-1''), 27.7 (CH, C-2''), 19.2 (CH₃, C-3'', C-4'')。上述波谱数据与文献[13]报道的一致。

1,4-二苄氧基苯(9) 无色粉末; EIMS m/z (%) 290 [M^+ , 34.2], 199 [$(M - \text{benzyl})^+$, 2.2], 91 [Benzyl^+ , 100], 分子量为 290; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ 6.89 (4H, s, H-2, H-3, H-5, H-6), 7.37 (4H, dt, $J = 2.0, 7.2$ Hz, H-2', H-6', H-2'', H-6''), 7.40 (4H, dd, $J = 7.2, 2.0$ Hz, H-3', H-5', H-3'', H-5''), 7.30 (2H, tt, $J = 2.0, 7.2$ Hz, H-4', H-4''), 5.00 (4H, s, H_2 -7', H_2 -7''). 上述波谱数据与文献[14]报道的基本一致。

2 结果和讨论

龙须菜用乙醇浸泡提取, 提取物经石油醚、乙酸乙酯萃取分部。通过硅胶、十八烷基硅醚、葡聚糖凝胶、HPLC 等色谱分离手段, 从石油醚溶解部分获得了 6 个单体化合物(2~6, 9), 从乙酸乙酯溶解部分获得了 3 个单体化合物。通过波谱数据分析及与文献数据对比, 分别鉴定为: (2*S*)-1-*O*-棕榈酸-3-*O*- β -d-吡喃半乳糖甘油酯(1)、(2*S*)-1-*O*-棕榈酸-2-*O*-棕榈油酸-3-*O*- β -d-吡喃半乳糖甘油酯(2)、(2*S*)-1-*O*-棕榈酸-2-*O*-油酸-3-*O*- β -d-吡喃半乳糖甘油酯(3)、棕榈酸(4)、亚油酸(5)、尿苷(6)、腺苷(7)、邻苯二甲酸丁酯异丁酯(8)和 1,4-二苄氧基苯(9)。这些化合物均为首次从龙须菜中分离得到。

半乳糖脂肪酸甘油酯为龙须菜的主要次生代谢产物。据报道, 半乳糖脂肪酸甘油酯具有抑制 HIV 复制、抗肿瘤、消肿、抗菌、抗氧化等生物活性, 活性强弱与脂肪酸链的长度有关。而水解除去甘油上的脂酰基, 则抑制 HIV 活性消失, 但对 EB 病毒早期抗原的抑制活性则影响不大^[15-16]。龙须菜中半乳糖脂肪酸甘油酯的结构及其生物活性还有待进一步阐明。

参考文献

- [1] Yang Y F(杨宇峰), Song J M(宋金明), Lin X T(林小涛), et al. Seaweed cultivation and its ecological roles in coastal waters [J]. Mar Environ Sci(海洋环境科学), 2005, 24(3): 77-80.(in Chinese)
- [2] Mei W L(梅文莉), Dai H F(戴好富), Xu J T(徐军田). Composition and cytotoxic activity of the organic acids from *Gracilaria lemaneiformis* [J]. Chin J Mar Drugs(中国海洋药物), 2006, 25(2): 45-47.(in Chinese)
- [3] Gottlieb H E, Kotlyar V, Nudelman A. NMR chemical shifts of common laboratory solvents as trace impurities [J]. J Org Chem,

1997, 62(21): 7512-7515.

- [4] Rho M C, Matsunaga K, Yasuda K, et al. A novel monogalactosylglycerol with inhibitory effect on platelet aggregation from the Cyanophyceae *Oscillatoria rosea* [J]. J Nat Prod, 1996, 59(3): 308-309.
- [5] Murakami A, Nakamura Y, Kishimizu K, et al. Glyceroglycolipids from *Citrus hystrix*, a traditional herb in Thailand, potently inhibit the tumor-promoting activity of 12-*O*-tetradecanoylphorbol 13-acetate in mouse skin [J]. J Agri Food Chem, 1995, 43(10): 2779-2783.
- [6] Björkling F, Godtfredsen S E. New enzyme catalyzed synthesis of monoacyl galactoglycerides [J]. Tetrahedron, 1988, 44(10): 2957-2962.
- [7] Guella G, Frassanito R, Mancini I. A new solution for an old problem: the regiochemical distribution of the acyl chains in galactolipids can be established by electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. Rapid Commun Mass Sp, 2003, 17(17): 1982-1994.
- [8] Kim J S, Shim S H, Chae S, et al. Saponins and other constituents from the leaves of *Aralia elata* [J]. Chem Pharm Bull, 2005, 53(6): 696-700.
- [9] Shu R G(舒任庚), Xu C R(徐昌瑞), Liu Q H(刘庆华), et al. Studies on the chemical constituents of *Cyclocarya paliurus* [J]. China J Chin Mater Med(中国中药杂志), 1995, 20(11): 678-681, 704.(in Chinese)
- [10] Xie H, Wang T, Matsuda H, et al. Bioactive constituents from Chinese natural medicines. XV. Inhibitory effect on aldose reductase and structures of saussureosides A and B from *Saussurea medusa* [J]. Chem Pharm Bull, 2005, 53(11): 1416-1422.
- [11] Zhang W K(张维库), Zhang X Q(张晓琦), Ye W C(叶文才). Chemical constituents of the aerial parts of *Euphorbia sororia* [J]. J China Pharm Univ(中国药科大学学报), 2007, 38(4): 315-319.(in Chinese)
- [12] Ciuffreda P, Casiti S, Manzocchi A. Spectral assignments and reference data [J]. Magn Reson Chem, 2007, 45(9): 781-784.
- [13] Wu Z P(吴志平), Chen Y(陈雨), Wang M(王鸣), et al. Studies on chemical constituents from *Zephyranthes candida* [J]. J Chin Med Mat(中药材), 2008, 31(10): 1508-1510.(in Chinese)
- [14] Sajiki H, Hirota K. Pd/C-catalyzed chemoselective hydrogenation in the presence of a phenolic MPM protective group using pyridine as a catalyst poison [J]. Chem Pharm Bull, 2003, 51(3): 320-324.
- [15] Cateni F, Bonivento P, Procida G, et al. Chemoenzymatic synthesis and antimicrobial activity evaluation of monogalactosyl diglycerides [J]. Eurp J Med Chem, 2008, 43(2): 210-221.
- [16] Li C X(李春霞), Li Y X(李英霞), Guan H S(管华诗). Progress in study on the bioactivities of glyceroglycerolipids [J]. Chin J Mar Drugs(中国海洋药物), 2003, 22(2): 47-52.(in Chinese)