

圈扇藻 *Zonaria diesingiana* J. Ag. 化学成分研究^{*}

闫素君, 刘丽娟, 苏镜娱, 曾陇梅, 王艳红

(中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘要: 从圈扇藻 *Zonaria diesingiana* 中的乙醇提取物中分离得到一个新化合物, 经由 NMR、MS、IR 等波谱方法鉴定为正十八烷基 (α -正庚基)-1-辛烯基酮; 并且通过 GC-MS 鉴定了 4 个甾醇化合物: 胆甾-5-烯-3 β -醇, 胆甾-5, 22-二烯-3 β -醇, 豆甾-5, 22-二烯-3 β -醇, 麦角甾-5-烯-3 β -醇。

关键词: *Zonaria diesingiana*; α - β -不饱和酮; 甾醇; 波谱方法; GC-MS

中图分类号: O624.42⁺1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2002) 06-0036-03

圈扇藻 *Zonaria diesingiana* 属 Dictyotales 目, Dictyotaceae 科。对该科藻类的研究表明其次级代谢物主要是具有生理活性的萜类化合物以及具有抗菌活性的苯酚、色酮类衍生物^[1,2]。

对采自中国南海西沙群岛的圈扇藻 *Zonaria diesingiana* J. Ag. 进行了研究, 从其脂溶性部分首次分离鉴定了 1 个新化合物: 正十八烷基 (α -正庚基)-1-辛烯基酮(1); 并且通过 GC-MS 分离鉴定到 4 个甾醇化合物: 胆甾-5-烯-3 β -醇(2), 胆甾-5, 22-二烯-3 β -醇(3), 豆甾-5, 22-二烯-3 β -醇(4), 麦角甾-5-烯-3 β -醇(5)。各化合物结构如图 1 所示。

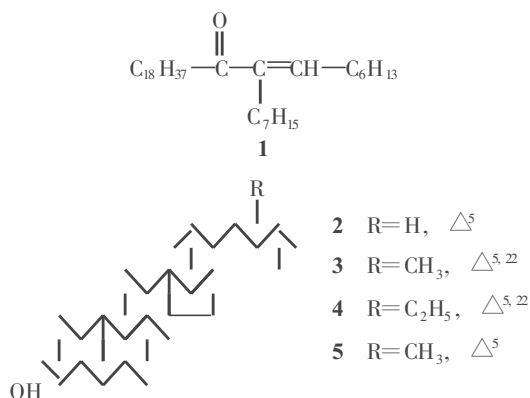


图 1 化合物 1—5 结构图

Fig 1 Structures of compounds 1—5

1 结果与讨论

1.1 化合物 1

白色粉末状固体, θ_{mp} : 63 ~ 64 °C (丙酮)。

EMS 给出分子离子峰 490 (M^+), 结合 IR、NMR

数据确定分子式为 $C_{34}H_{66}O$, 不饱和度 $n=2$ 。

1 的 IR (ν_{max}/cm^{-1}) 1 679 (m), 1 637 (w) 表明分子中可能含有 α , β -不饱和共轭羰基, ^{13}C NMR 及 DEPT: 172.8 (s), 145.5 (d), 131.7 (s) 则证明了共轭结构的存在。在 1H NMR 中可观察到烯氢由于受到羰基的去屏蔽作用的影响向低场位移至 6.81 (1H, t, $J=7.5$ Hz), 同时也可确定双键为反式构型^[3]。 ^{13}C NMR 和 DEPT 的高场区显示强的亚甲基碳信号 (29.7, 29.5, 29.4, 29.2), 甲基碳信号 (14.1) 表明 1 中含有长直链烷基, 从 1H NMR 中, 1.24 (s, 多个 H), 1.19 (s, 多个 H), 1.15 (s, 多个 H) 和 0.81 (t, CH_3) 的信号可进一步确证。根据 EIMS 的碎片峰 m/z 281, 253 确定存在正十八烷基。2 个碎片峰 391, 306 提示分子中另外的烷基取代 R_1 、 R_2 为正己烷基或正庚烷基, 质谱裂解方式见图 2。化合物 1 的微量臭氧化反应产物经 GC-MS 分析检测到庚醛, 由此可确定取代基 R_1 和 R_2 的结构和位置如图 3 所示。

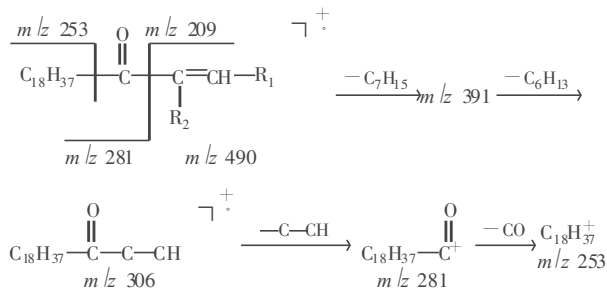


图 2 化合物 1 的质谱裂解方式

Fig 2 MS cleavage of compound 1

* 收稿日期: 2002-05-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (29932030, 29802010); 高等学校骨干教师资助计划资助项目 (415015)

作者简介: 闫素君 (1971 年生), 女, 博士, 副教授, E-mail: xiao yan@163.net

综合以上分析, 确定化合物 **1** 为正十八烷基-(α -正庚基)-1-辛烯基酮, 是首次从圈扇藻中得到的一个新的 α , β -不饱和酮化合物。

1.2 化合物 (2-5)

白色针状晶体, θ_{mp} : 139 ~ 141 $^{\circ}\text{C}$ (乙酸乙酯)。TLC 实验 (浓硫酸显色) 显示一紫色椭圆点, Liebermann Burchard 反应呈阳性, 结合波谱数据 (见实验部分) 确定其为一个甾醇混合物。

由于通过常规的分离方法很难得到纯的甾醇化合物, 因此将其衍生化 (三甲基硅烷化) 后进行 GC/MS 计算机数据库检索分析。根据谱库检索结果结合质谱裂解规律^[4] 从中鉴定了 4 个甾醇化合物: 胆甾-5-烯-3 β -醇 (**2**), 胆甾-5, 22-二烯-3 β -醇 (**3**), 豆甾-5, 22-二烯-3 β -醇 (**4**), 麦角甾-5-烯-3 β -醇 (**5**), 各化合物质谱数据见实验部分。从表 1 中可以看到, **2** 的含量最高。

表 1 化合物 2-5 的保留时间和相对质量分数
Tab 1 Retention time and relative content of compounds 2-5

化合物	2	3	4	5
t/min	20.74	21.09	22.15	21.88
$w/\%$	100	18.9	8.8	20.4

2 实验部分

2.1 实验材料与仪器

2.1.1 材料 圈扇藻 *Zonaria diesingiana* 采自中国南海西沙群岛, 由中国科学院海洋研究所夏邦美教授鉴定, 生物标本存放于中山大学天然产物研究室。

2.1.2 仪器 国产 5X 显微熔点测定仪 (温度计未校正); NICOLET 5DX FTIR 光谱测定仪; UNITY INOVA 500MHz 核磁共振仪; VG ZAB HS 型质谱仪; GC/MS: 美国 HP 公司 GC 6890, MSD 5973 型色质联用仪。

2.1.3 GC-MS 联用仪分析条件

色谱柱: HP-5MS, 30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm ;
载气: He; 流速: 1 mL/min;
电离方式: EI; 电离源: 70 eV;
接口温度: 280 $^{\circ}\text{C}$; 起始温度: 100 $^{\circ}\text{C}$; 进样温度: 280 $^{\circ}\text{C}$; 程序升温: 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; 终止温度: 300 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.2 提取与分离

圈扇藻, 干质量 1 kg, 用工业酒精 (5 L $\times$ 3) 浸提浓缩后以乙酸乙酯萃取, 得到 2.5 g 黄红色萃取物。将此萃取物用硅胶 H 进行减压柱层析, 乙

酸乙酯/石油醚为梯度洗脱剂。当用 $V(\text{乙酸乙酯}):V(\text{石油醚})=4:96$ 洗脱时得到固体, 丙酮重结晶后, 得白色粉末化合物 **1** (20 mg); 当用 $V(\text{乙酸乙酯}):V(\text{石油醚})=10:90\sim20:80$ 洗脱时得到一白色固体, 再用洗脱剂石油醚/丙酮 ($V(\text{石油醚}):V(\text{丙酮})=9:1$) 进行减压柱层析, 以乙酸乙酯重结晶后得到甾醇混合物 10 mg, GC/MS 鉴定为化合物 **2-5**。

2.3 物理常数和波谱数据

化合物 **1**: θ_{mp} 63 ~ 64 $^{\circ}\text{C}$ 。
IR (KBr 压片) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2 952 (s), 2 917 (s), 2 846 (s), 1 679 (m), 1 637 (w), 1 468 (m), 1 300 (w), 723 (m)。

$^1\text{H NMR}$ (J/Hz , TMS 内标, 氘代氯仿为溶剂) δ : 6.81 (1H, t, 7.5), 2.2 (2H, t, 7.5), 2.12 (2H, dt, 6.0, 7.5), 1.4 ~ 1.1 (52H), 0.81 (9H, t, 4.5)。

$^{13}\text{C NMR}$ δ : 172.8 (s), 145.5 (d), 131.7 (s), 31.9 (t), 29.7 (t), 29.5 (t), 29.4 (t), 29.2 (t), 28.7 (t), 22.7 (t), 14.1 (q)。

EIMS (m/z): 490 (7), 476 (3), 462 (3), 391 (0.5), 306 (2), 281 (3), 253 (4), 237 (3), 195 (4), 167 (6), 139 (11), 125 (20), 111 (37), 97 (69), 83 (66), 55 (100)。

化合物 **2-5**: IR (KBr 压片) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3 416 (br.), 2 959 (s), 2 931 (s), 2 896 (s), 2 868 (s), 1 637 (w), 1 461 (s), 1 377 (s), 1 053 (s), 962 (m)。

$^1\text{H NMR}$ (TMS 内标, 氘代氯仿为溶剂) δ : 5.34, 5.16 (m), 3.52 (m), 1.0 (s), 0.91 (d), 0.86 (d), 0.67 (s), 0.82 ~ 0.76 (m)。

$^{13}\text{C NMR}$ δ : 140.8 (s), 131.8 (s), 121.4 (d), 71.4 (d), 56.7 (t), 56.3 (t), 50.2 (t), 42.3 (t), 42.2 (t), 39.8 (t), 39.6 (t), 37.3 (t), 36.4 (t), 36.2 (s), 35.7 (t), 31.9 (t), 31.5 (t), 28.1 (t), 27.9 (t), 24.2 (t), 23.9 (t), 22.7 (q), 22.4 (q), 21.0 (t), 20.0 (q), 19.3 (q), 18.7 (q), 12.0 (q), 11.8 (q)。

2.4 GC/MS 分析结果

化合物 **2**: 386 (90), 371 (38), 368 (46), 353 (44), 301 (58), 275 (60), 255 (30), 247 (14), 231 (22), 213 (44), 145 (44), 105 (48)。

化合物 **3**: 398 (80), 385 (10), 380 (12), 365 (17), 355 (18), 300 (39), 273 (50), 255 (70), 213 (31), 207 (46)。

化合物 **4**: 484 (M+72, 34), 394 (35), 355 (14), 281 (24), 255 (46), 207 (58), 159 (25), 129 (65)。

化合物 **5**: 472 (M+72, 47), 382 (93), 367 (47), 281 (21), 255 (28), 207 (45), 129 (70), 73 (29)。

(下转第 41 页)

biogenetically unprecedented side chain in the marine sterol gorgosterol[J] . J Am Chem Soc, 1970, 92: 2179.

[8] THOMSON M J, DUTKY S R, PATTERSON G W, et al. NMR spectra of C-24 isomeric sterols[J] . Phytochemistry, 1972, 11: 1781.

[9] ANJANEYULU V, BABU B H, RAO K M C A, et al. 24-Methylenecholest 4-ene- β , β -diol from a soft coral *Sinularia ovispiculata* of the Andaman and Nicobar Islands[J] . Ind J Chem, 1994, 33B: 806.

[10] 苏镜娉, 李艳, 余小强. 中国软珊瑚的化学成分研究(二十)[J] . 中山大学学报(自然科学版), 1989(2): 9.

[11] 梁利岩, 邓松之, 吴厚铭. 南海豆荚软珊瑚化学成分的研究(1)[J] . 中国海洋药物, 2000(3): 5.

[12] KATO Y, SCHEUER P J. Aplysiatoxin and debromoaplysiatoxin, constituents of the marine mollusk *Stylocheilus longicauda* (Quoy and Gaimard, 1842) [J] . J Am Chem Soc, 1974, 96: 2245.

Studies on the Secondary Metabolites of the Soft Coral
Sinularia grayi Tix. Dur.

MA Xiang quan, ZHANG Guang wen, SU Jing yu, ZENG Long mei

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat sen(Zhongshan) Univesity, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Seven secondary metabolites were isolated from the soft coral *Sinularia grayi* Tix. Dur. collected from Sanya bay, Hainan Province. Their chemical structures were identified by means of spectroscopic methods as (24s)-24 methylcholestane- β , 5 α , β , 25 tetrol-25 monoacetate, (24s)-24 methylcholestane-4-ene- β , β -diol, gorgosterol, ergosta-5-ene- β ol, ergosta-5, 24 (28)-dien- β ol, $\Delta^{4,5}$ (E), $\Delta^{8,9}$ (E)-sphingol-n hexanecamide and thymine.

Key words: soft coral; *Sinularia grayi* Tix. Dur.; sterol; ceramide

(上接第 37 页)

参考文献:

[1] PHILLIP C, TER E K, RICK H, et al. Tricyclic diterpenes from the brown marine algae *Dictyota divaricata* and *Dictyota linearis*[J] . J Org Chem, 1982, 47(5): 811—815.

[2] BLACKMAN A J, ROGERS G I, WOLKMAN J K. Phloroglucinol derivatives from threee *Austrian marine* algae of the genus *Zonaria*[J] . J Nat Prod, 1988, 51(1): 158—160.

[3] 于德泉, 杨峻山. 分析化学手册(第 7 分册)[M] . 第 2 版. 北京: 化学工业出版社, 1999: 93.

[4] 丛蒲珠. 质谱学在天然有机化学中的应用[M] . 北京: 科学出版社, 1987: 752.

The Chemical Constituents of Alga *Zonaria diesingiana* J. Ag.

YAN Su jun, LIU Li juan, SU Jing yu, ZENG Long mei, WANG Yan hong

(School of Chemisty and Chemical Engineering, Sun Yat sen(Zhongshan) University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: A new compound, octadecyl-(α nonyl)-1-octylenyl ketone was first isolated from alga *Zonaria diesingiana*, its structure was determined by spectroscopic methods. Besides, four sterols cholest-5-en- β ol, 24 methylcholest 5, 22-dien- β ol, stigmast-5, 22-dien- β ol, ergost-5-en- β ol were also identified by GC-MS.

Key words: *Zonaria diesingiana*; α , β -unsaturated ketone; sterols; spectroscopy; GC-MS