

# 北部湾网状软柳珊瑚化学成分研究\*

## Chemical Constituents from the Beibu Gulf gorgonian *Suberogorgia reticulat*

谢文佩<sup>1,2</sup>, 林琳<sup>1,2</sup>, 龙彬<sup>1,2</sup>, 何碧娟<sup>2</sup>, 高程海<sup>2\*\*</sup>

XIE Wen-pei<sup>1,2</sup>, LIN Lin<sup>1,2</sup>, LONG Bin<sup>1,2</sup>, HE Bi-juan<sup>2</sup>, GAO Cheng-hai<sup>2\*\*</sup>

(1. 广西大学轻工与食品工程学院, 广西南宁 530004; 2. 广西科学院, 广西南宁 530007)

(1. College of Light Industry and Food Engineering, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China; 2. Guangxi Academy of Sciences, Nanning, Guangxi, 530007, China)

**摘要:**采用柱色谱、凝胶层析和高效液相色谱分离技术,从网状软柳珊瑚(*Suberogorgia reticulat*)中分离获得8个单体化合物。运用理化和波谱分析,分别鉴定为cholest-5-en-3 $\beta$ -ol (1)、尼克酰胺(2)、咖啡碱(3)、腺嘌呤(4)、1,7,9-trimethyl-1H-purine-6,8(7H,9H)-dione (5)、尿嘧啶(6)、胸腺嘧啶(7)、对羟基苯甲酸(8)。化合物1,2,4,5,8均是首次从该种海洋动物中分离得到。

**关键词:**网状软柳珊瑚 化合物 结构鉴定

中图分类号:O692.9 文献标识码:A 文章编号:1005-9164(2013)02-0165-03

**Abstract:** Eight compounds (1 ~ 8) were isolated from the Beibu Gulf gorgonian *Suberogorgia reticulat*. Their structures were identified as cholest-5-en-3 $\beta$ -ol (1), nicotinamide (2), caffeine (3), adenine (4), 1,7,9-trimethyl-1H-purine-6,8(7H,9H)-dione (5), uracil (6), 6-methyluracil (7), and 4-hydroxybenzoic acid (8) on the basis of extensive spectroscopic analysis. Compounds 1,2,4,5, and 8 were isolated from the invertebrate for the first time.

**Key words:** *Suberogorgia reticulat*, compounds, chemical identification

珊瑚是海洋无脊椎动物,属于腔肠动物门,种类繁多,有6000多种,约占海洋生物总种类(不包含海洋微生物)的22.4%。1969年,Weinheimer等<sup>[1]</sup>从百慕大海域柳珊瑚中发现前列腺素前体15-epi-PGA<sub>2</sub>,标志着柳珊瑚化学成分研究的开始。仅从2000年至2010年底,从柳珊瑚中共发现新化合物782个<sup>[2-4]</sup>。广西北部湾海域地处热带和亚热带,蕴涵着丰富的柳珊瑚资源,但是迄今为止,只有广西区外研究人员对该海域两种柳珊瑚的化学成分及其生物活性进行了调查,共发现了35个化合物,其中新化

合物7个,新天然产物4个<sup>[5-7]</sup>。

本文选择采自广西北部湾涠洲岛海域的网状软柳珊瑚(*Suberogorgia reticulat*)为研究对象,对其次生代谢产物进行系统的研究。从乙酸乙酯相中分离鉴定出8个化合物,分别为cholest-5-en-3 $\beta$ -ol (1)、尼克酰胺(2)、咖啡碱(3)、腺嘌呤(4)、1,7,9-trimethyl-1H-purine-6,8(7H,9H)-dione (5)、尿嘧啶(6)、胸腺嘧啶(7)、对羟基苯甲酸(8)。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验仪器

XT5显微熔点测定仪(上海光学仪器厂生产),Brucker Avance 600型核磁共振波谱仪,TMS为内标;Waters 1296半制备型高效液相色谱仪(二极管阵列检测器,10mm $\times$ 250mm,5 $\mu$ m,Phenomenex);柱层析硅胶(青岛海洋化工有限公司生产),Sephadex LH-20(Pharmacia Biotech, Sweden)。高效液相色谱用试剂为色谱纯,所用试剂均为分析纯。

收稿日期:2012-11-28

修回日期:2013-01-16

作者简介:谢文佩(1986-),女,硕士研究生,主要从事海洋动物次生代谢产物研究。

\*国家自然科学基金项目(81260480),广西科技攻关项目(桂科攻1114011-7),广西自然科学基金项目(2011GXNSFB018035,2011GXNSFE018002,2012GXNSFAA053160,2012GXNSFEA053001)资助。

\*\*通讯作者:高程海(1979-),男,副研究员,主要从事海洋生物资源研究与开发。

## 1.2 生物材料

2010年9月采集样品于北部湾涠洲岛海域,经中国科学院南海海洋研究所李秀宝博士鉴定为网状软柳珊瑚(*Suberogorgia reticulata*)。样品编号2010-GAS-5,标本保存于广西科学院广西-东盟海洋研究中心。

## 1.3 分离与纯化

网状软柳珊瑚样品(湿重约2.1 kg)切碎,用乙醇-氯仿混合溶剂(2:1, V:V)浸泡3次,每次约1周,将所得粗提物加水混悬,用乙酸乙酯萃取,减压回收溶剂,得乙酸乙酯萃取物2.54 g。对乙酸乙酯萃取物采用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20凝胶色谱和反相半制备高效液相色谱等方法进行分离纯化。

## 1.4 化合物1~8的结构鉴定

运用 $^1\text{H NMR}$ 、 $^{13}\text{C NMR}$ 与文献报道对比方法,对获得的单体化合物1~8进行结构鉴定。

## 2 结果

### 2.1 分离纯化获得的化合物

将乙酸乙酯萃取物经硅胶柱层析,依次用氯仿-丙酮系统(100:0~0:100)和氯仿-甲醇(100:0~0:100)梯度洗脱后,经薄层层析合并后得到 $E_1$ ~ $E_6$ 等6个分离部分。 $E_2$ 经过制备薄层层析(氯仿:丙酮=10:30)后得到化合物1。 $E_3$ 经过半制备高效液相色谱(甲醇:水=30:70)纯化获得化合物7和8。 $E_4$ 经过半制备高效液相色谱(甲醇:水=50:50)纯化获得化合物2,3,4,5和6。

### 2.2 化合物结构鉴定

化合物1:白色针晶( $\text{CDCl}_3$ ); mp. 149~150 °C; EI-MS  $m/z$  386  $[\text{M}]^+$ , 371, 368, 353, 301, 275, 273, 215, 173, 159, 145, 107, 81, 69。 $^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.68 (3H, s, H-18), 1.01 (3H, s, H-19), 3.49 (1H, m, H-3), 5.33 (1H, t,  $J = 5$  Hz, H-6);  $^{13}\text{C NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 36.8 (t, C-1), 31.4 (t, C-2), 71.5 (d, C-3), 42.0 (t, C-4), 140.5 (s, C-5), 121.5 (d, C-6), 31.6 (t, C-7), 31.6 (d, C-8), 49.8 (d, C-9), 36.2 (s, C-10), 20.8 (t, C-11), 39.5 (t, C-12), 42.0 (s, C-13), 56.5 (d, C-14), 23.6 (t, C-15), 27.9 (t, C-16), 55.9 (d, C-17), 11.8 (q, C-18), 19.1 (q, C-19), 35.9 (d, C-20), 18.4 (q, C-21), 37.0 (t, C-22), 24.0 (t, C-23), 39.4 (t, C-24), 27.7 (d, C-25), 22.3 (q, C-26), 22.6 (q, C-27)。以上数据与文献[8]对照基本一致,因此鉴定化合物1为 cholest-5-en-3 $\beta$ -ol。

化合物2:无色针状结晶(甲醇); mp. 129~130 °C; EI-MS  $m/z$  122  $[\text{M}]^+$ ;  $^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 7.49 (1H, dd,  $J = 7.5, 4.5$  Hz, H-4), 7.57 (1H, s, N-H), 8.14 (1H, s, N-H), 8.20 (1H, d,  $J = 7.5$  Hz, H-3), 8.69 (1H, d,  $J = 4.5$  Hz, H-5), 9.02 (1H, s)。 $^{13}\text{C NMR}$  (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 166.5 (s), 151.8 (d, C-1), 148.6 (d, C-5), 135.1 (d, C-3), 129.7 (s, C-2), 123.3 (d, C-4)。以上数据与文献[9,10]对照基本一致,因此鉴定化合物2为尼克酰胺。

化合物3:白色针状结晶( $\text{CDCl}_3$ ); mp. 235~237 °C;  $^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 3.41 (3H, s), 3.58 (3H, s), 3.99 (3H, s), 7.50 (1H, s);  $^{13}\text{C NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 27.9 (C-1), 29.8 (C-3), 33.6 (C-7), 107.6 (C-5), 141.4 (C-8), 148.2 (C-4), 151.7 (C-2), 155.5 (C-6)。以上数据与文献[11]对照基本一致,因此鉴定化合物3为咖啡碱。

化合物4:白色针晶( $\text{CDCl}_3$ ); mp. 350~351 °C; ESI-MS  $m/z$  135  $[\text{M}-\text{H}]^+$ , 108, 81, 66, 54; IR (KBr)  $\nu_{\text{max}}$ : 3117, 1672, 1602, 1307  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H NMR}$  (600 MHz, DMSO)  $\delta$ : 12.86 (1H, s, 7-H), 8.11 (2H, brs, 2,8-H), 7.10 (2H, s, 6-NH<sub>2</sub>)。  $^{13}\text{C NMR}$  (150 MHz, DMSO)  $\delta$ : 155.9 (C-6), 152.4 (C-2), 150.3 (C-4), 138.9 (C-8), 118.6 (C-5)。以上数据与文献[12]对照基本一致,因此鉴定化合物4为腺嘌呤。

化合物5:黄色针状结晶(甲醇);  $^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 8.32 (1H, s), 3.88 (3H, s), 3.19 (3H, s), 3.02 (3H, s);  $^{13}\text{C NMR}$  (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 163.4 (C-6), 147.7 (C-2), 142.5 (C-4), 31.7 ( $\text{CH}_3$ , Me-1), 29.6 ( $\text{CH}_3$ , Me-7), 26.4 ( $\text{CH}_3$ , Me-9)。以上数据与文献[12]对照基本一致,因此鉴定化合物5为 1,7,9-trimethyl-1H-purine-6,8(7H,9H)-dione。

化合物6:浅黄色粒状结晶(甲醇); mp. 330~332 °C;  $^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 11.0 (1H, s, 3-NH), 10.8 (1H, s, 1-NH), 7.42 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz), 5.65 (1H, d,  $J = 7.5$  Hz);  $^{13}\text{C NMR}$  (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 164.7 (C-4), 150.3 (C-2), 143.6 (C-6), 101.8 (C-5)。以上数据与文献[13]对照基本一致,因此鉴定化合物6为尿嘧啶。

化合物7:白色片状结晶(甲醇); IR (KBr)  $\nu_{\text{max}}$ : 2955, 2923, 2854, 1737, 1676, 1460, 1383  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H NMR}$  (600 MHz, DMSO)  $\delta$ : 7.24 (1H, s), 1.73

(3H, s);  $^{13}\text{C}$  NMR(150 MHz, DMSO)  $\delta$ : 163.5 (C-4), 150.7 (C-2), 151.4 (C-6), 98.7 (C-5), 17.8(-CH<sub>3</sub>)。以上数据与文献[13]对照基本一致, 因此鉴定化合物 7 为胸腺嘧啶。

**化合物 8**: 白色晶体(CDCl<sub>3</sub>)。 $^1\text{H}$  NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.89 (2H, d,  $J$  = 8.5 Hz, H-2, H-6), 6.84 (2H, d,  $J$  = 8.5 Hz, H-3, H-5)。 $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 121.1 (C-1), 131.8 (C-2, C-6), 115.7 (C-3, C-5), 161.3 (C-4), 167.7 (COOH)。以上数据与文献[14]对照基本一致, 因此鉴定化合物 8 为对羟基苯甲酸。

### 3 结论

运用柱色谱、凝胶色谱、制备薄层层析和半制备型高效液相色谱等多种现代分离方法, 对北部湾网状柳珊瑚中次生代谢产物进行化学分离纯化, 获得 8 个化合物。8 个化合物分属于 4 种化合物类型, 其中甾醇类化合物 1 个, 酰胺类化合物 1 个, 嘌呤嘧啶类化合物 5 个, 简单芳香环类 1 个。北部湾网状柳珊瑚具有丰富的化学多样性。

#### 参考文献:

- [1] Weinheimer A J, Spraggins R L. The occurrence of two new prostaglandin derivatives (15-*epi*-PGA<sub>2</sub> and its acetate, methyl ester) in the Gorgonian *Plexaura homomalla* Chemistry of Coelenterates; XV[J]. Tetrahedron Letter, 1969, 10: 5185-5188.
- [2] Urban S, Hickford J H, Blunt J W, et al. Bioactive marine alkaloids[J]. Current Organic Chemistry, 2000, 4 (7): 765-807.
- [3] Sung P J, Guo H H, Fan T Y, et al. Natural product chemistry of gorgonian corals of the genus *Junceella*

[J]. Biochemical systematics and ecology, 2004, 32(2): 185-196.

- [4] Blunt J W, Copp B R, Munro M H G, et al. Marine natural products [J]. Natural Product Reports, 2010, 28(1): 165-237.
- [5] 史雪凤. 高领类尖柳珊瑚 *Muriceides collaris* 化学成分及其生物活性研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2009.
- [6] Shi X F, Tang X L, Li G Q. Studies on chemical constituents of gorgonian *Muriceides collaris* from the South China Sea [J]. Chinese Journal Marine Drugs, 2009, 28 (2): 18-21.
- [7] 徐圆缘, 李玲, 易杨华, 等. 块花柳珊瑚化学成分的研究[J]. 第二军医大学学报, 2010, 31(4): 421-424.
- [8] 杨晋, 漆淑华, 张恩, 等. 网状软柳珊瑚化学成分研究[J]. 中药材, 2006, 29(6): 555-557.
- [9] School E. Some new structural analytical applications of high-resolution nuclear magnetic resonance[J]. Journal of Archaeological Science, 1960, 13: 495-505.
- [10] Singha N C, Sathyanarayana D N.  $\text{H}^1$  and  $\text{C}^{13}$  NMR spectral studies of conformation of some N-(2-Pyridinyl)-3-pyridinecarboxamides[J]. Journal of Molecular Structure, 1998, 449(1): 91-98.
- [11] 黄木土, 张军, 伍于珊. 安溪铁观音的化学成分研究[J]. 食品与药品, 2008, 10(5): 37-38.
- [12] 高锦明, 沈杰, 杨雪, 等. 黄白红菇的化学成分[J]. 云南植物研究, 2001, 23(3): 385-393.
- [13] 杨念云, 段金殿, 钱士辉, 等. 万寿菊花的化学成分研究[J]. 沈阳药科大学学报, 2003, 20(4): 258-259.
- [14] 李文魁, 肖培根, 张如意. 朝鲜淫羊藿的化学成分[J]. 天然产物研究与开发, 1994, 6(3): 4-8.

(责任编辑: 邓大玉)

## 科学家首次观测到大气热层二氧化碳含量上升

大气热层又称暖层, 在大气分层中位于中间层之上, 高度 80~500km, 在热层之外就是气体分子可以散失到太空的逃逸层了。太阳光在热层大气中被吸收, 不同气体分子会吸收不同波长的光线, 据此, 科学家可以分析出其中二氧化碳分子的含量。最近, 英国科学家借助卫星观测数据分析出大气热层中二氧化碳的含量变化, 结果在 101km 的高度, 二氧化碳含量在以每十年 23.5ppm(1ppm 为一百万分之一)的速率增长。这是首次直接观测到热层大气中的二氧化碳含量变化情况。

二氧化碳在大气底层积累会导致“温室效应”和气温升高, 但是在热层这个高度二氧化碳含量上升, 反而会导致气温下降。这是因为热层中气体稀薄, 二氧化碳绝对含量低, 还不足以引发温室效应; 同时二氧化碳分子会从周围吸取热量并将热量辐射到宇宙空间, 使温度降低。然而, 热层的二氧化碳浓度增加, 可能对这一高度范围内的卫星造成影响。因为气温下降, 气体密度变低, 气体对卫星的阻力也会减小, 长期作用下可能会导致卫星轨道变化。大气热层中测量到二氧化碳含量上升, 说明人类大量排放二氧化碳的影响已经触及大气外围。

(据科学网)