

中国柳珊瑚萜类化合物研究新进展*

Advances in Studies on Terpenoids and Their Bioactivities from Gorgonian

高程海¹, 方燕¹, 易湘茜², 何碧娟¹, 王一兵^{1**}

GAO Cheng-hai^{1**}, FANG Yan, YI Xiang-xi², HE Bi-juan¹, WANG Yi-bing¹

(1. 广西科学院, 广西南宁 530007; 2. 广西中医药大学药学院, 广西南宁 530001)

(1. Gangxi Academy of Sciences, Nanning, Gangxi, 530007, China; 2. Department of Pharmacy, Guangxi University of Chinese Medicine, Nanning, Guangxi, 530001, China)

摘要:基于文献检索, 概述了近年来中国柳珊瑚中萜类化合物的化学成分和生物活性研究进展, 从中发现了一些结构独特并具有强生物活性的萜类化合物, 尤其是 Briarane 型二萜显示潜在的药用价值。

关键词:柳珊瑚 萜类 生物活性 研究进展

中图分类号: R284 文献标识码: A 文章编号: 1002-7378(2013)02-0108-06

Abstract: Based on literature search of gorgonian in China, this paper summarized the research progress of chemical compounds and their bioactivities from 16 species of gorgonian. Some of diterpenes showed unique structure and strong biological activity, and especially the Briarane diterpenes showed their potential as new drugs.

Key words: gorgonian, terpenoids, bioactivities, research progress

柳珊瑚俗称海扇、海鞭, 在分类学上属于刺胞动物门(*Cnidaria*), 珊瑚虫纲(*Anthozoa*), 八放珊瑚亚纲(*Octocorallia*), 柳珊瑚目(*Gorgonacea*)。中国柳珊瑚主要分布于广东、台湾、广西、海南、西沙等南海海域^[1]。柳珊瑚化学研究始于 1969 年^[2]。20 世纪 80 年代, 龙康候等对多种南海柳珊瑚进行了较为深入的研究, 开辟了我国柳珊瑚化学研究之路^[3,4]。近 10 多年来, 国内对柳珊瑚次生代谢产物的研究尤其活跃, 我国海洋天然产物化学工作者在涉及 16 属 26 种柳珊瑚中发现新化合物 311 个, 其中新萜类化合物 219 个, 占总数 70.41%。大多数柳珊瑚萜类化合物具有抗炎、抑菌、抗肿瘤和抗氧化等多方面的生物活性。本文按照萜类化合物结构进

行分类, 综述 2001 年以来中国海域柳珊瑚中发现的新萜类化合物及其生物活性, 以期对相关研究工作提供参考。

1 倍半萜类化合物

近年来从中国海域柳珊瑚中分离到的倍半萜类化合物从结构上主要分为角型三萜烷型、石竹烷型、丁香三环烷型、愈创木烷型和 suberosane 型等 5 种骨架。

2002 年, Wang 等^[5]从采自台湾的 *S. suberosa* 中分离出 subergorgiol(1) 和 2 β -乙酰氧基 subergorgic acid(2), 这两个化合物具有独特的角型三萜烷结构, 其中, 化合物 1 对肿瘤细胞 HeLa 表现出中等强度的细胞毒活性。

在台湾 *S. suberosa* 中还分离到 4 个石竹烷型倍半萜 suberosol A~D (3~6)^[6]。化合物 3~6 对小鼠白血病细胞系 P388 均有较强的细胞毒活性, 另外, 化合物 5 和 6 对结肠癌细胞 HT-29 也表现出细胞毒活性。对台湾灌丛柳珊瑚 (*Rumphella antipathies*) 研究后发现 10 个石竹烷型倍半萜, 包括 3 个含氯倍半萜类化合物 rumphellatin A~C (7

收稿日期: 2012-12-05

修回日期: 2013-01-16

作者简介: 高程海(1979-), 男, 副研究员, 主要从事海洋来源的动植物和微生物次生代谢产物及其活性研究。

* 国家自然科学基金项目(No. 81260480), 广西自然科学基金项目(2011GXNSFB018035, 2011GXNSFE018002, 2012GXNSFAA053160, 2012GXNSFEA053001), 广西科技攻关项目(桂科攻 1114011-7)资助。

** 通讯作者。

~9), 2个含羧基倍半萜 rumphellolide A、B(10、11), 石竹烷醇倍半萜 rumphellolide C~F(12~15) 和四氢吡喃倍半萜 rumphellolide G(16)^[7~10], 这些化合物都有微弱的抑菌活性。随后, 又在同种珊瑚中分离得到 rumphellolide H~I(17~18)^[11,12]。2010年, Chung等^[13]从同一物种中发现1个4,5-开环的石竹烷型倍半萜 rumpheallaone A(19), 其对急性成淋巴细胞性白血病细胞 CCRF-CEM 有中等强度细胞毒活性($IC_{50}=12.6\mu\text{g/ml}$)。

Chung等^[14,15]从 *R. antipathies* 中获得4个丁香三环烷型倍半萜 rumphecllovane A~B(20~21)、2 β -hydroxycyclovan-9-one(22)、9 α -hydroxycyclovan-2-one(23), 其中化合物20是一个新骨架倍半萜, 化合物21含有一个 δ -内酯基。活性实验表明, 化合物20和22对人中性粒细胞弹性蛋白酶的释放有抑制作用; 化合物21对人中性粒细胞产生的超氧负离子有抑制作用。

4个过氧化愈创木烷内酯 menverin A~D(24~27)从南海疣小月柳珊瑚(*Menella verrucosa*)中得到^[16]。2008年, Li等^[17]从同属未知种动物 *Menella* sp. 中分到化合物 1-epimenverin B(28)、1-deoxymenverin F(29)、menverin F~G(30~31)。2011年, Kao等^[18]研究台湾海域 *Menella* sp. 后获得化合物 menelloide A~B(32~33)、(t)-chloranthalactone B(34), 其中化合物32是新骨架, 化合物34是已知化合物 chloranthalactone B 的对映异构体, 这3个化合物对人中性粒细胞产生的超氧负离子均有抑制作用。2011年, 周远明等^[19]从海南直针小尖柳珊瑚(*Muricella abnormalis*)中发现1个新的愈创木烷型萜类倍半萜(35), 其具有显著的卤虫致死活性, 致死率为92.5%(10 $\mu\text{g/ml}$), 也有较强的斑马鱼胚胎毒性, EC_{50} 值为1.96 $\mu\text{g/ml}$ 。同年, Chen等^[20]从广西涠洲岛柳珊瑚 *Anthogorgia* sp. 中发现15个具有愈创木萜类骨架的萜类化合物 anthogorgiene A~O(36~50), 包括1个单体, 8个二聚体和6个三聚体, 其中, 化合物42有显著的抗藤壶幼虫附着活性($EC_{50}<7.0\mu\text{g/ml}$), 抑菌活性实验还显示其对金黄色葡萄球菌和肺炎链球菌有选择性抑制作用。

从台湾海域的 *I. hippuris* 中分离得到化合物 isishippuric acid A、B(51、52), 该类型化合物为首次发现在4位和5位开环的 suberosane 型倍半萜, 化合物52对 P388、A-549 和 HT-29 肿瘤细胞系均表现出中等强度的细胞毒活性^[21]。

2 二萜类化合物

柳珊瑚中所含的二萜类化合物结构类型丰富, 生物活性多样, 除了五、六元环的小环联合结构外, 10~14碳的大环结构及这些结构的氧缩环结构极为常见。我国海域柳珊瑚中发现的二萜类化合物以十碳环二萜 Briarane 骨架为主。

2.1 Briarane 型二萜类化合物

Briareum, *Junceella*, *Ellisella* 属柳珊瑚是 Briarane 型二萜最重要的来源。Sung 等从台湾柳珊瑚 *B. excavatum* 中分离得到16个新的 Briarane 型二萜类化合物 briaexcavatolide K~Z(53~68)^[22~26]。化合物54对 P388 肿瘤细胞系的细胞毒活性显著, 其 ED_{50} 值仅为0.5 $\mu\text{g/ml}$, 化合物55对 P388 及 HT-29 肿瘤细胞系均显示细胞毒活性, ED_{50} 值分别为0.4和1.1 $\mu\text{g/ml}$ 。2006年, Sung等^[27~29]又从同地点同种珊瑚中分到8个新的二萜 briaexcavatin A~H(69~76), 其中化合物73和75对人中性粒细胞弹性蛋白酶的释放有微弱抑制作用。随后, 化合物 briaexcavatin I~Z(77~94)^[30~34]、excavatoid A、B(95、96)^[35]及 excavatoid E~P(97~108)^[36~39]从台湾养殖型同种珊瑚中分离得到。其中, 化合物87对 CCRF-CEM 肿瘤细胞系有微弱细胞毒活性, 化合物97和98则表现出中等强度的抑制作用。从在中国南海采集的同种珊瑚中发现了 excavatoid C、D(109、110)^[35]。

从台湾垦丁海域的同属未知种柳珊瑚 *Briareum* sp. 中发现化合物 briarenol A(111)^[40]和3个特殊二萜类化合物 briarenolide A~C(112~114)^[41], 化合物112和113都有一个罕见的9-酮氧化态结构。Briarenolide D(115)是在养殖型 *Briareum* sp. 中发现的, 该化合物在 C-12 上也有一个过氧化基团^[42]。

另一个含有 Briarane 骨架次生代谢产物较多的是 *Junceella* 属。从台湾采集的柳珊瑚 *J. juncea* 中分离到化合物 juncenolide A~K(116~126), 其中, 化合物116有微弱的细胞毒活性, 化合物118对肝癌细胞系 Hepa 和人口腔表皮样癌细胞 KB 细胞系有微弱的细胞毒活性^[43~47]。Sung等^[48]从同种珊瑚(台湾)中分离到化合物 juncin N(127), 另有 Qi 等从南海柳珊瑚 *J. juncea* 获得 juncin O~ZII(128~141), 化合物219具有显著的抗藤壶幼虫附着活性^[49~51]。2008年, Sung等^[52,53]又从 *J. juncea* 乙醇提取物中分离到8个新 briarane 型二萜类化合

物 junceol A~H (142~149)。

对台湾同属柳珊瑚 *J. fragilis* 研究后发现含有化合物 9-O-deacetylumbraclolide A (150)^[54], fragilide A~C (151~153)^[55,56], fragilide E~J (154~159)^[57~60], junceollolide H~L (160~164)^[61~63], frajunolide A~O (165~179)^[64~66]。化合物167对人中性粒细胞弹性蛋白酶的释放和过氧化物的产生有强烈抑制作用,而化合物176和179只有微弱抑制作用。另外,Zhang^[67]和 Qi^[68]分别从南海采的 *J. fragilis* 中分离出化合物 junceellonoid A、B (180、181)和 junceellonoid C~E (182~184)。

化合物 Robustolide A~L (185~196)^[32,60,69~72], 12-epi-fragilide G (197)^[73]从台湾南海岸强韧鞭珊瑚 (*E. robusta*) 中分离得到。化合物185和186对假单胞菌和葡萄球菌表现出微弱的抑制活性,化合物194和195对人中性粒细胞超氧负离子的产生有抑制作用。从海南三亚采集的柳珊瑚 *S. reticulata* 中获得了1个化合物 robustolide A 的同分异构体 reticulolide (198)^[74]。

在其他属柳珊瑚如蕾二歧灯芯柳珊瑚 (*D. gemmacea*) 中也发现了含有 briarane 骨架二萜类化合物。仅2010年和2011年两年时间就从 *D. gemmacea* 中发现了17个新 Briarane 型二萜类化合物:5个未命名新二萜类化合物 (199~203)^[75], gemmacolide G~M (204~210)^[76]及5个含碘二萜类化合物 dichotellide A~E (211~214)^[77]。活性实验表明,化合物204~210对人肺腺癌细胞系 A-549 和人骨肉瘤细胞系 MG-63 的生长表现出不同程度的抑制活性,其中化合物207对 A-549 的 IC_{50} 值小于 $1.4\mu\text{g/ml}$, 强于阳性对照阿霉素 ($IC_{50} = 2.8\mu\text{g/ml}$)。化合物213对人胰腺癌细胞系 SW1990 有微弱的抑制活性。

2.2 Eunicellane 型二萜类化合物

Eunicellane 型二萜类化合物也是一类十碳环二萜,但是其在中国海域柳珊瑚中很少发现。从中国南海采集的中华小尖柳珊瑚 (*M. sinensis*) 中分离得到1个新的 eunicellane 型二萜化合物,命名为 sinensin (216)^[78]。李婷婷^[79]从扁小尖柳珊瑚 (*M. sibogae*) 中获得到3个新的 eunicellane 型二萜类化合物 (217~219)。

3 结束语

萜类是柳珊瑚中含量最多、种类最丰富的一大

类化合物,并且不断有新结构类型被发现。近十多年来,中国柳珊瑚萜类化学成分和药理研究取得了一定成就,发现了一些结构独特并具有强烈生物活性的新化合物。这些化合物充分表明了其潜在药用价值,尤其是 Briarane 型二萜类化合物显示了十分诱人的研究开发前景。我们在文献调研中发现,我国柳珊瑚的研究以台湾海域,海南等南海海域的柳珊瑚资源为主。虽然北部湾海域有7科14属16种柳珊瑚^[80],但是目前仅对1种柳珊瑚 *Anthogorgia* sp. 化学成分进行了研究,因此还需要全面深入的研究北部湾柳珊瑚化合成分及其生物活性,以期为中国柳珊瑚次生代谢产物研究做出应有贡献。

参考文献:

- [1] 黄宗国. 中国海洋生物种类与分布[M]. 北京:海洋出版社,2008:300-326.
- [2] Weinheimer A J, Spraggins R L. The occurrence of two new prostaglandin derivatives (15-epi-PGA2 and its acetate, methyl ester) in the Gorgonian *Plexaura Homomalla* Chemistry of Coelenterates. XV [J]. Tetrahedron Lett, 1969, 10: 5185-5188.
- [3] 龙康侯, 巫忠德. 中国南海珊瑚生理活性物质研究近况[J]. 海洋药物, 1986, 4: 1-4.
- [4] 龙康侯, 林永成. 八十年代海洋天然有机化学的进展[J]. 有机化学, 1985, 5: 369-375.
- [5] Wang G H, Ahmed A F, Kuo Y H, et al. Two new subergane-based sesquiterpenes from a Taiwanese gorgonian coral *Subergorgia suberosa* [J]. J Nat Prod, 2002, 65 (7): 1033-1036.
- [6] Wang G H, Ahmed A F, Sheu C Y, et al. Suberosols A-D, four new sesquiterpenes with β -caryophyllene skeletons from a Taiwanese gorgonian coral *Subergorgia suberosa* [J]. J Nat Prod, 2002, 65(6): 887-891.
- [7] Sung P J, Chuang L F, Kuo J, et al. Rumphellatin A, the first chloride-containing caryophyllane-type nor-sesquiterpenoid from *Rumphella antipathies* [J]. Tetrahedron Lett, 2007, 48(23): 3987-3989.
- [8] Sung P J, Chuang L F, Hu W P. Rumphellatins B and C, two new caryophyllane-type hemiketal norsesquiterpenoids from the Formosan gorgonian coral *Rumphella antipathies* [J]. Bull Chem Soc Jpn, 2007, 80(12): 2395-2399.
- [9] Sung P J, Chuang L F, Kuo J, et al. Rumphellolides A-F, six new caryophyllane-related derivatives from the Formosan gorgonian coral *Rumphella antipathies* [J]. Chem Pharm Bull, 2007, 55(9): 1296-1301.
- [10] Sung P J, Chuang L F, Kuo J, et al. Rumphellolide G, a new caryophyllane-type tetrahydropyran norsesquiterpenoid from the gorgonian coral *Rumphella antipathies* (Gorgoniidae) [J]. Chem Lett, 2007, 36 (11): 1322-1324.

- [11] Hwang T L, Sun Y D, Hu W P, et al. Rumphellolide H, a new natural caryophyllane from the gorgonian *rumphella antipathies* [J]. Heterocycles, 2009, 78(6):1563-1567.
- [12] Sung P J, Su Y D, Hwang T L, et al. Rumphellolide I, a novel caryophyllane-related tetrahydropyran nor-sesquiterpenoid from gorgonian coral *Rumphella antipathies* [J]. Chem Lett, 2009, 38(3):282-284.
- [13] Chung H M, Chen Y H, Lin M R, et al. Rumphellaone A, a novel caryophyllane-related derivative from the gorgonian coral *Rumphella antipathies* [J]. Tetrahedron Lett, 2010, 51(46):6025-6027.
- [14] Chung H M, Chen Y H, Hwang T L, et al. Rumphell-clovane A, a novel clovane-related sesquiterpenoid from the gorgonian coral *Rumphella antipathies* [J]. Tetrahedron Lett, 2010, 51(20):2734-2736.
- [15] Chung H M, Hwang T L, Chen Y H, et al. Rumphell-clovane B, a novel clovane Analogue from the gorgonian coral *Rumphella antipathies* [J]. Bull Chem Soc Jpn, 2011, 84(1):119-121.
- [16] Zhang W, Guo Y W, Mollo E, et al. Menverins A-D, new highly oxygenated guaiane lactones from Hainan gorgonian *Menella verrucosa* (Brundin) [J]. Helv Chim Acta, 2004, 87(11): 2919-2925.
- [17] Li L, Wang C Y, Huang H, et al. Further highly oxygenated guaiane lactones from the South China Sea gorgonian *Menella* sp. [J]. Helv Chim Acta, 2008, 91(1):111-117.
- [18] Kao S Y, Su J H, Hwang T L, et al. Discovery of novel sesquiterpenoids from a gorgonian *Menella* sp. [J]. Tetrahedron, 2011, 67(38):7311-7315.
- [19] 周远明, 邵长伦, 王长云, 等. 中国南海直针小尖柳珊瑚 *Muricella abnormalis* 化学成分的研究 [J]. 中国海洋药物, 2011, 30(4): 25-28.
- [20] Chen D W, Yu S j, Leen Van Ofwegen, et al. Anthogorgienes A-O, new guaiazulene-derived terpenoids from a Chinese gorgonian *Anthogorgia* Species, and their antifouling and antibiotic activities [J]. J Agric Food Chem, 2012, 60(1): 112-123.
- [21] Sheu J H, Chao C H, Wang G H, et al. The first Anor-hippuristanol and two novel 4, 5-secosuberosanoids from the gorgonian *Isis hippuris* [J]. Tetrahedron Lett, 2004, 45(34): 6413-6416.
- [22] Sung P J, Su J H, Duh C M, et al. Briarexcatolides K-N, new diterpenes from the gorgonian *Briareum excvatum* [J]. J Nat Prod, 2001, 64(3):318-323.
- [23] Wu S L, Sung P J, Chiang M Y, et al. New polyoxygenated briarane diterpenoids, briarexcatolides O-R, from the gorgonian *Briareum excvatum* [J]. J Nat Prod, 2001, 64(11): 415-1420.
- [24] Wu S L, Sung P J, Sheu J H, et al. Briarexcatolides S-V, four new briaranes from a Formosan gorgonian *Briareum excvatum* [J]. J Nat Prod, 2003, 66(9): 1252-1256.
- [25] Wu S L, Sung P J, Su J H, et al. Briarexcatolides W, new diterpenoid from *Briareum excvatum* [J]. Heterocycles, 2004, 63(4):895-898.
- [26] Sung P J, Hu W P, Wu S L, et al. Briarexcatolides X-Z, three new briarane-related derivatives from the gorgonian coral *Briareum excvatum* [J]. Tetrahedron, 2004, 60(40):8975-8979.
- [27] Sung P J, Chao C H, Chen Y P, et al. Briarexcatins A and B, novel briaranes from the octocoral *Briareum excvatum* [J]. Tetrahedron Lett, 2006, 47(2): 167-170.
- [28] Sung P J, Chen Y P, Hwang T L, et al. Briarexcatins C-F, four new briarane-related diterpenoids from the Formosan octocoral *Briareum excvatum* (Briareidae) [J]. Tetrahedron, 2006, 62(24):5686-5691.
- [29] Chen Y P, Wu S L, Su J H, et al. Briarexcatins G and H, two new briaranes from the octocoral *Briareum excvatum* [J]. Bull Chem Soc Jpn, 2006, 79(12): 1900-1905.
- [30] Sung P J, Lin M R, Su Y D, et al. New briaranes from the octocorals *Briareum excvatum* (Briareidae) and *Junceella fragilis* (Ellisellidae) [J]. Tetrahedron, 2008, 64(11):2596-2604.
- [31] Sung P J, Lin M R, Hwang T L, et al. Briarexcatins M-P, four new briarane-related diterpenoids from cultured octocoral *Briareum excvatum* (Briareidae) [J]. Chem Pharm Bull, 2008, 56(7):930-935.
- [32] Hwang T L, Lin M R, Tsai W T, et al. New polyoxygenated briaranes from octocorals *Briareum excvatum* and *Ellisella robusta* [J]. Bull Chem Soc Jpn, 2008, 81(12):1638-1646.
- [33] Sung P J, Lin M R, Chiang M Y. The Structure and absolute stereochemistry of briarexcatin U, a new chlorinated briarane from a cultured octocoral *Briareum excvatum* [J]. Chem Lett, 2009, 38(2): 154-156.
- [34] Sung P J, Lin M R, Chiang M Y, et al. Briarexcatins V-Z, discovery of new briaranes from a cultured octocoral *Briareum excvatum* [J]. Bull Chem Soc Jpn, 2009, 82(8):987-996.
- [35] Sung P J, Su Y D, Li G Y, et al. Excavatoids A-D, new polyoxygenated briaranes from the octocoral *Briareum excvatum* [J]. Tetrahedron, 2009, 65(34): 6918-6924.
- [36] Sung P J, Chen B Y, Lin M R, et al. Excavatoids E and F: Discovery of two new briaranes from the cultured octocoral *Briareum excvatum* [J]. Mar Dru, 2009, 7(3):482-742.
- [37] Sung P J, Chen B Y, Chiang M Y, et al. Excavatoids G-K, new 8,17-epoxybriaranes from the cultured octocoral *Briareum excvatum* (Briareidae) [J]. Bull Chem Soc Jpn, 2010, 83(5): 539-545.
- [38] Su J H, Chen B Y, Hwang T L, et al. Excavatoids L-N, new 12-hydroxybriaranes from the cultured octo-

- coral *Briareum excavatum* (Briareidae) [J]. Chem Pharm Bull, 2010, 58(5): 662-665.
- [39] Sung P J, Li G Y, Su Y D, et al. Excavatoids O and P, new 12-hydroxybriaranes from the octocoral *Briareum excavatum* [J]. Mar Dru, 2010, 8(10): 2639-2646.
- [40] Sung P J, Hu W P, Fang L S, et al. Briarenol A, a new diterpenoid from a gorgonian *Briareum* sp. (Briareidae) [J]. Nat Prod Res, 2005, 19(7): 689-694.
- [41] Su J H, Sung P J, Kuo Y H, et al. Briarenolides A - C, briarane diterpenoids from the gorgonian coral *Briareum* sp. [J]. Tetrahedron, 2007, 63(34): 8282-8285.
- [42] Sung P J, Lin M R, Chiang M Y, et al. Briarenolide D, a new hydroperoxy briarane diterpenoid from a cultured octocoral *Briareum* sp. [J]. Chem Lett, 2010, 39(10): 1030-1032.
- [43] Shen Y C, Lin Y C, Chiang M Y. Juncenolides A, a new briarane from the Taiwanese gorgonian *Junceella juncea* [J]. J Nat Prod, 2002, 65(1): 54-56.
- [44] Shen Y C, Lin Y C, Ko C L, et al. New briaranes from the Taiwanese gorgonian *Junceella juncea* [J]. J Nat Prod, 2003, 66(2): 302-305.
- [45] Shen Y C, Lin Y C, Huang Y L. Juncenolide E, a new briarane from Taiwanese gorgonian *Junceella juncea* [J]. J Chin Chem Soc, 2003, 50(6): 1267-1270.
- [46] Lin Y C, Huang Y L, Khalil A T, et al. Juncenolides F and G, two new briarane diterpenoids from Taiwanese gorgonian *Junceella juncea* [J]. Chem Pharm Bull, 2005, 53(1): 128-130.
- [47] Wang S S, Chen Y H, Chang J Y, et al. Juncenolides H - K, new briarane diterpenoids from *Junceella juncea* [J]. Helv Chim Acta, 2009, 92(10): 2092-2100.
- [48] Sung P J, Fan T Y, Fang L S, et al. Juncin N, a new briarane-type diterpenoid from the gorgonian coral *Junceella juncea* [J]. Heterocycles, 2003, 61(3): 587-592.
- [49] Qi S H, Zhang S, Huang H, et al. New briaranes from the South China Sea gorgonian *Junceella juncea* [J]. J Nat Prod, 2004, 67(11): 1907-1910.
- [50] Qi S H, Zhang S, Qian P Y, et al. Ten new antifouling briarane diterpenoids from the South China Sea gorgonian *Junceella juncea* [J]. Tetrahedron, 2006, 62(39): 9123-9130.
- [51] Qi S H, Zhang S, Qian P Y, et al. Antifeedant and antifouling briaranes from the South China Sea gorgonian *Junceella juncea* [J]. Chem Nat Compd, 2009, 45(1): 49-54.
- [52] Sung P J, Pai C H, Su Y D, et al. New 8-hydroxybriarane diterpenoids from the gorgonians *Junceella juncea* and *Junceella fragilis* (Ellisellidae) [J]. Tetrahedron, 2008, 64(19): 4224-4232.
- [53] Sung P J, Pai C H, Hwang T L, et al. Juncenols D-H, new polyoxygenated briaranes from sea whip gorgonian coral *Junceella juncea* (Ellisellidae) [J]. Chem Pharm Bull, 2008, 56(9): 1276-1281.
- [54] Sung P J, Fan T Y. 9-O-deacetylbriaraculolide A, a new diterpenoid from the gorgonian *Junceella fragilis* [J]. Heterocycles, 2003, 60(5): 1199-1202.
- [55] Sung P J, Lin M R, Chen W C, et al. Fragilide A, a novel diterpenoid from *Junceella fragilis* [J]. Bull Chem Soc Jpn, 2004, 77(6): 1229-1230.
- [56] Sung P J, Chen Y P, Su Y M, et al. Fragilide B: a novel briarane-type diterpenoid with a *s-cis* diene moiety [J]. Bull Chem Soc Jpn, 2007, 80(6): 1205-1207.
- [57] Sung P J, Li G Y, Chen P Y, et al. Fragilide E, a novel chlorinated 20-acetoxymbriarane from the gorgonian coral *Junceella fragilis* [J]. Chem Lett, 2009, 38(5): 454-456.
- [58] Sung P J, Wang S H, Chiang M Y, et al. Discovery of new chlorinated briaranes from *Junceella fragilis* [J]. Bull Chem Soc Jpn, 2009, 82(11): 1426-1432.
- [59] Sung P J, Wang S H, Chang Y C, et al. New briarane-related diterpenoids from the sea whip gorgonian coral *Junceella fragilis* (Ellisellidae) [J]. Bull Chem Soc Jpn, 2010, 83(9): 1074-1078.
- [60] Wang S H, Chang Y C, Chiang M Y, et al. Chlorinated briarane diterpenoids from the sea whip gorgonian corals *Junceella fragilis* and *Ellisella robusta* (Ellisellidae) [J]. Chem Pharm Bull, 2011, 58(7): 928-933.
- [61] Sung P J, Fan T Y, Fang L S, et al. Briarane derivatives from the gorgonian coral *Junceella fragilis* [J]. Chem Pharm Bull, 2003, 51(12): 1429-1431.
- [62] Sung P J, Lin M R, Fang L S. Briarane diterpenoids from the Formosan gorgonian coral *Junceella fragilis* [J]. Chem Pharm Bull, 2004, 52(12): 1504-1506.
- [63] Sheu J H, Chen Y P, Hwang T L, et al. Juncellolides J-L, 11, 20-epoxybriaranes from the gorgonian coral *Junceella fragilis* [J]. J Nat Prod, 2006, 69(2): 269-273.
- [64] Shen Y C, Chen Y H, Hwang T L, et al. Four new briarane diterpenoids from the gorgonian coral *Junceella fragilis* [J]. Helv Chim Acta, 2007, 90(7): 1391-1398.
- [65] Liaw C C, Shen Y C, Lin Y S, et al. Frajunolides E-K, briarane diterpenes from *Junceella fragilis* [J]. J Nat Prod, 2008, 71(9): 1551-1556.
- [66] Liaw C C, Kuo Y H, Lin Y S, et al. Frajunolides L-O, four new 8-hydroxy briarane diterpenoids from the gorgonian *Junceella fragilis* [J]. Mar Dru, 2011, 9(9): 1477-1486.
- [67] Zhang W, Guo Y W, Mollo E, et al. Juncellonoids A and B, two new briarane diterpenoids from the Chinese gorgonian *Junceella fragilis* [J]. Helv Chim Acta, 2004, 87(9): 2341-2345.

- [68] Qi S H, Zhang S, Wen Y M, et al. New briaranes from the South China Sea gorgonian *Junceella fragilis*. [J]. *Helv Chim Acta*, 2005, 88(8): 2349-2354.
- [69] Sung P J, Tsai W T, Chiang M Y, et al. Robustolides A-C, three new briarane-type diterpenoids from the female gorgonian coral *Ellisella robusta* (Ellisellidae) [J]. *Tetrahedron*, 2007, 63(32): 7582-7588.
- [70] Sung P J, Chiang M Y, Tsai W T, et al. Chlorinated briarane-type diterpenoids from the gorgonian coral *Ellisella robusta* (Ellisellidae) [J]. *Tetrahedron*, 2007, 63(52): 12860-12865.
- [71] Su Y M, Fan T Y, Sung P J. 11, 20-Epoxybriaranes from the gorgonian coral *Ellisella robusta* (Ellisellidae) [J]. *Nat Prod Res*, 2007, 21(12): 1085-1090.
- [72] Sung P J, Tsai W T, Lin M R, et al. Robustolides H and I, chlorinated briaranes from the gorgonian coral *Ellisella robusta* (Ellisellidae) [J]. *Chem Lett*, 2008, 37(1): 88-89.
- [73] Chang Y C, Hwang T L, Huang S K, et al. 12-Epi-fragilide G, a new briarane-type diterpenoid from the gorgonian coral *Ellisella robusta* [J]. *Heterocycles*, 2010, 81(4): 991-996.
- [74] J Y, Zhang S, Qia S H, et al. Briarane-type diterpenoids from the China gorgonian coral *Subergorgia reticulata* [J]. *Biochem Syst Ecol*, 2007, 35(11): 770-773.
- [75] 赵杰. 中国南海两种柳珊瑚中的次级代谢产物及其活性研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2010.
- [76] Li C, La M P, Li Ling, et al. Bioactive 11, 20-Epoxy-3, 5(16)-diene briarane diterpenoids from the South China Sea gorgonian *Dichotella gemmacea* [J]. *J Nat Prod*, 2011, 74(7): 1658-1662.
- [77] Sun J F, Huang H, Chai X Y, et al. Dichotellides A-E, five new iodine-containing briarane type diterpenoids from *Dichotella gemmacea* [J]. *Tetrahedron*, 2011, 67(6): 1245-1250.
- [78] 严小红, 李震宇, 郭跃伟. 南海中华小尖柳珊瑚的化学成分的研究[J]. *有机化学*, 2008, 28(7): 1264-1267.
- [79] 李婷婷. 扁小尖柳珊瑚 *Muricella sibogae* 化学成分及其生物活性研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2010.
- [80] 黄晖, 李秀保, 何建国, 等. 湛江徐闻西海岸柳珊瑚的物种多样性和分布研究 *热带海洋学报*, 2007, 26(1): 60-67.

(责任编辑: 邓大玉)

(上接第 107 页)

- [25] 王晋, 胡新, 侯新朴, 等. 可生物降解药物载体——淀粉纳米粒的研究[J]. *中国药学杂志*, 2001, 36(4): 255-258.
- [26] 张洪斌, 姚日生, 何葆芳, 等. W/O 型微乳液法制备淀粉基纳米粒 [J]. *应用化学*, 2004, 21(10): 1034-1037.
- [27] Angellier H, Molina-Boisseau S, Dufresne A. Mechanical properties of waxy maize starch nanocrystal reinforced natural rubber [J]. *Macromolecules*, 2005, 38(22): 9161-9170.
- [28] Angellier H, Molina-Boisseau S, Lebrun L, et al. Processing and structural properties of waxy maize starch nanocrystals reinforced natural rubber [J]. *Macromolecules*, 2005, 38(9): 3783-3792.
- [29] 张文英, 王才, 许冬梅, 等. 淀粉纳米晶/天然橡胶复合材料的制备和性能[J]. *合成橡胶工业*, 2009, 32(4): 330.
- [30] Shi A, Wang L, Li D, et al. Characterization of starch films containing starch nanoparticles. Part 2: viscoelasticity and creep properties [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, doi: 10. 1016/j. carbpol. 2012. 10. 064.
- [31] 肖苏尧. 淀粉纳米颗粒的制备及其作为抗癌药物/基因载体的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2007.
- [32] Santander-Ortega M J, Stauner T, Loretz B, et al. Nanoparticles made from novel starch derivatives for transdermal drug delivery [J]. *Journal of Controlled Release*, 2010, 141(1): 85-92.
- [33] Tan Y, Xu K, Liu C, et al. Fabrication of starch-based nanospheres to stabilize pickering emulsion [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 88(4): 1358-1363.

(责任编辑: 邓大玉)