

海蒿子含氮有机化学成分研究

李丹丹^{1,2,3}, 丁丽琴^{2,3}, 杨 灵^{1,2,3}, 邱 峰^{1,3*}

1. 天津中医药大学中药学院, 天津 300193

2. 天津中医药大学中医药研究院, 天津 300193

3. 天津市现代中药重点实验室, 天津 300193

摘要: 目的 对海蒿子 *Sargassum pallidum* 全草进行含氮有机化学成分研究。方法 采用 D101 大孔吸附树脂柱色谱、正相硅胶柱色谱、凝胶柱色谱、ODS 柱色谱、高效液相色谱等方法对含氮有机化学成分进行分离纯化, 并根据其理化性质和核磁共振谱、质谱等光谱学技术鉴定所分离化合物的结构。结果 从海蒿子全草 70%乙醇提取部位分离得到了 10 个化合物, 分别鉴定为 (-)-伞形香青酰胺 (1)、(-)-栝楼酯碱 (2)、(-)-金色酰胺醇酯 (3)、核黄素 (4)、 β -腺苷 (5)、2'-O-甲氧基尿嘧啶核苷 (6)、环 (L-丙氨酸-L-脯氨酸) (7)、胸腺嘧啶核苷 (8)、1-(β -D-ribofuranosyl)-1H-1,2,4-triazone (9)、2,3-二氢-4(1H)-喹诺酮 (10)。结论 化合物 1、2、4~7、9 为首次从马尾藻属植物中分离得到。

关键词: 马尾藻属; 大叶海藻; 含氮类成分; (-)-伞形香青酰胺; (-)-栝楼酯碱; 核黄素

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2017)09-1735-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.09.007

Nitrogenous compounds from *Sargassum pallidum*

LI Dan-dan^{1,2,3}, DING Li-qin^{2,3}, YANG Ling^{1,2,3}, QIU Feng^{1,3}

1. School of Chinese Materia Medica, Tianjin University of Traditional Chinese Medicine, Tianjin 300193, China

2. Institute of Traditional Chinese Medicine, Tianjin University of Traditional Chinese Medicine, Tianjin 300193, China

3. Tianjin State Key Laboratory of Modern Chinese Medicine, Tianjin 300193, China

Abstract: **Objective** To study the nitrogenous compounds of *Sargassum pallidum*. **Methods** The compounds were separated and purified by D101 macroporous adsorptive resins, silica gel chromatography, Sephadex LH-20 chromatography, ODS column chromatography, and HPLC methods. Their structures were identified on the basis of physical and chemical properties and spectroscopic data (¹H-NMR, ¹³C-NMR, and MS). **Results** Ten compounds were isolated from *S. pallidum* and identified as (-)-anabellamide (1), (-)-trichosanatine (2), (-)-aurantiamide acetate (3), riboflavin (4), β -adenosine (5), 2'-O-methoxyluridine (6), cyclo (L-Ala-L-Pro) (7), thymidine (8), 1-(β -D-ribofuranosyl)-1H-1,2,4-triazone (9), and 2,3-dihydro-4 (1H)-quinolone (10). **Conclusion** Compounds 1, 2, 4~7, and 9 are isolated from the genus *Sargassum* (Turn.) C. Ag. for the first time.

Key words: *Sargassum* (Turn.) C. Ag.; *Sargassum pallidum* (Turn.) C. Ag.; nitrogenous compounds; (-)-anabellamide; (-)-trichosanatine; riboflavin

海蒿子 *Sargassum pallidum* (Turn.) C. Ag. 为马尾藻科(Sargassaceae)马尾藻属 *Sargassum* (Turn.) C. Ag. 海洋植物, 在我国海域的水平分布呈现出北少南多的趋势^[1], 尤其在南沙群岛、西沙群岛、海南岛、硃洲岛、涠洲岛资源最为丰富^[2]。海蒿子味苦、咸, 性寒, 归肝、胃、肾经, 具有消痰、软坚散结, 利水消肿等功效。用于治疗瘰疬、瘰癧、睾丸肿痛、

痰饮水肿等。现代药理学研究表明, 其具有抗肿瘤^[3-5]、抗菌^[6-7]、抗病毒^[8]、抗炎^[9]、调节血糖、调血脂^[10-11]、抗血栓、抗动脉粥样硬化^[9]、抗氧化^[12]等药理作用。目前国内外对海蒿子化学成分的研究主要集中在其中的海藻多糖, 有关其他化学成分的研究报道较少^[3,13]。为进一步研究海蒿子的药效物质基础, 本实验对海蒿子中含氮有机化学成分进行了研究,

收稿日期: 2016-11-14

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (81430095)

作者简介: 李丹丹 (1990—), 女, 在读硕士, 研究方向为天然药物活性成分。E-mail: 1422647070@qq.com

*通信作者 邱 峰 (1967—), 男, 博士生导师, 教授, 研究方向为中药及天然药物药效物质。E-mail: fengqiu20070118@163.com

分离得到 10 个该类化合物, 分别鉴定为 (-)-伞形香青酰胺 [(-)-anabellamide, **1**]、(-)-栝楼酯碱 [(-)-trichosanatine, **2**]、(-)-金色酰胺醇酯 [(-)-aurantiamide acetate, **3**]、核黄素 (riboflavin, **4**)、 β -腺苷 (β -adenosine, **5**)、2'-*O*-甲氧基尿嘧啶核苷 (2'-*O*-methoxyluridine, **6**)、环 (*L*-丙氨酸-*L*-脯氨酸) [cyclo (*L*-Ala-*L*-Pro), **7**]、胸腺嘧啶核苷 (thymidine, **8**)、1-(β -*D*-ribofuranosyl)-1*H*-1,2,4-triazone (**9**)、2,3-二氢-4(1*H*)-喹诺酮 [2,3-dihydro-4(1*H*)-quinolone, **10**]。其中化合物 **1**、**2**、**4**~**7**、**9** 为首次从马尾藻属植物中分离得到。

1 仪器与材料

AUTOPOLV 旋光仪 (美国 Rudolph 公司); Bruker PLUS 400 MHz 核磁共振波谱仪 (瑞士 Bruker 公司); Waters 2535 制备型高效液相色谱仪、Waters e2695 分析型高效液相色谱仪、Waters Xevo G2-S UPLC-Q/TOF (美国 Waters 公司); 岛津 LC-6AD 制备液相色谱仪 (日本岛津公司); ZF-20D 暗箱式紫外分析仪 (上海顾村电光仪器厂); 柱色谱硅胶 100~200、200~300 目 (青岛鼎康硅胶有限公司); D101 大孔吸附树脂 (天津波鸿树脂科技有限公司); Sephadex LH-20 (Pharmacia, 瑞典); ODS-A-HG 12 nm S-50 μ m (日本 YMC 公司); 高效液相用甲醇为色谱纯 (天津市康科德科技有限公司), 其余试剂均为分析纯 (天津市康科德科技有限公司)。

海藻干燥药材由天津中医药大学张丽娟教授鉴定为马尾藻科马尾藻属植物海蒿子 *Sargassum pallidum* (Turn.) C. Ag. 的干燥藻体, 凭证标本 (Q15041) 现存放于天津中医药大学中医药研究院。

2 提取与分离

海蒿子干燥藻体 9.0 kg, 用 7~8 倍量 70% 乙醇回流提取 3 次, 每次 3 h, 减压浓缩得到浸膏 1.6 kg。用 5% 乙醇水溶液溶解成混悬液 8 L, 纱布滤过后经 D101 大孔吸附树脂粗分后得到 4 个部分, 分别为水和 30%、75%、95% 乙醇洗脱部分。

95% 乙醇洗脱部分 35.0 g, 用硅胶柱色谱进行分离, 石油醚-醋酸乙酯 (1:0 $\rightarrow$ 0:1) 梯度洗脱得到 10 个流分 (Fr. 1~10)。Fr. 8 (4.0 g) 用 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱进行分离, 甲醇洗脱, 得到 4 个流分 (Fr. 8-1~8-4); Fr. 8-3 (300.0 mg) 用半制备型反相高效液相色谱分离 (流动相为甲醇-水 70:30, 体积流量 4 mL/min) 得到化合物 **2** (5.0 mg); Fr. 8-4 (250.0 mg) 用半制备型反相高效液相色谱分离 (流动相甲醇-水 70:30, 体积流量 4 mL/min) 得到化合物 **1** (19.0 mg)、**3** (52.0 mg)。

30% 乙醇洗脱部分 20.0 g, 用 C_{18} 中低压柱色谱进行分离, 甲醇-水 (0:1 $\rightarrow$ 1:0) 梯度洗脱, 得到 10 个流分 (Fr. 1~10)。Fr. 1 (56.0 mg) 用制备型反相高效液相色谱进行分离 (流动相甲醇-水 13:87, 体积流量 6 mL/min) 得到化合物 **6** (3.7 mg) 和 **7** (3.2 mg); Fr. 2 (35.0 mg) 用制备型反相高效液相色谱进行分离 (流动相甲醇-水 45:55, 体积流量 6 mL/min) 得到化合物 **4** (5.7 mg); Fr. 3 (1.0 g) 用制备型反相高效液相色谱进行分离 (流动相甲醇-水 15:85, 体积流量 6 mL/min) 得到化合物 **5** (20.0 mg)、**8** (35.0 mg)、**9** (5 mg); 将 Fr. 3 制备后基线浓缩, 再次进行分离 (流动相甲醇-水 40:60, 体积流量 6 mL/min) 得到化合物 **10** (6.2 mg)。化合物 **1**~**10** 的结构见图 1。

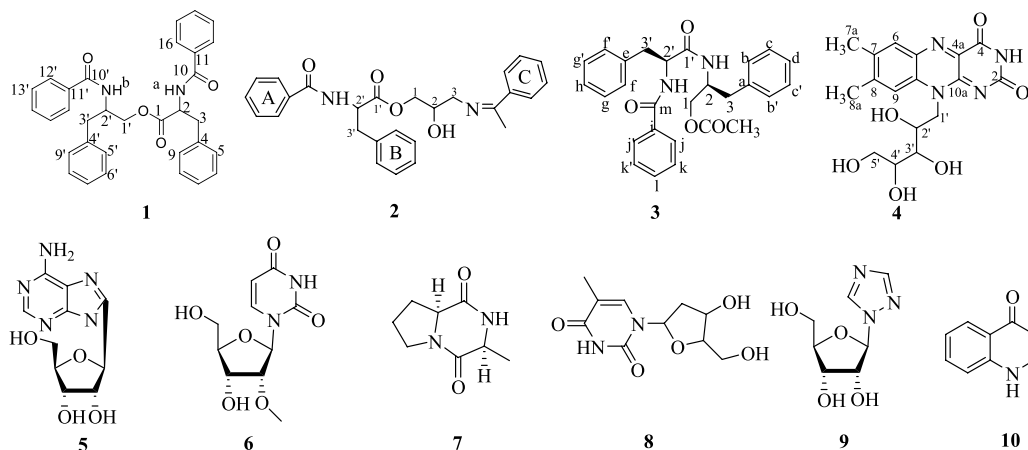


图 1 化合物 **1**~**10** 的结构

Fig. 1 Structures of compounds **1**~**10** from *S. pallidum*

3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色针晶 (甲醇)。 $[\alpha]_D^{25} -20.0^\circ$ (c 0.075, CHCl_3)^[14], HR-ESI-MS m/z : 507.228 2 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (计算值 507.228 4), 结合 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据确定分子式为 $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_4$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.69 (2H, dd, $J = 7.6, 1.3$ Hz, H-12', 16'), 7.66 (2H, dd, $J = 7.7, 1.3$ Hz, H-12, 16), 7.50 (1H, t, $J = 7.3$ Hz, H-14), 7.43 (1H, t, $J = 7.3$ Hz, H-14'), 7.39 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H-13, 15), 7.31 (2H, overlap, H-13', 15'), 7.20~7.24 (5H, m, H-5~9), 7.26~7.31 (5H, m, H-5'~9'), 6.66 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, N-Ha), 6.56 (1H, d, $J = 6.5$ Hz, N-Hb), 4.92 (1H, q, $J = 6.8$ Hz, H-2'), 4.62 (1H, m, H-2), 4.54 (1H, m, H-1'b), 4.03 (1H, dd, $J = 11.3, 4.3$ Hz, H-1'a), 3.29 (1H, dd, $J = 13.9, 6.5$ Hz, H-3'b), 3.21 (1H, dd, $J = 13.9, 7.1$ Hz, H-3'a), 3.00 (1H, dd, $J = 13.7, 6.4$ Hz, H-3b), 2.89 (1H, dd, $J = 13.7, 8.4$ Hz, H-3a); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 171.9 (C-1, ester C = O), 167.3, 167.5 (C-10, 10', benzamide C = O), 137.2 (C-4), 135.8 (C-4'), 133.3 (C-11), 134.2 (C-11'), 132.1 (C-14), 131.4 (C-14'), 129.3 (C-5, 9), 128.9 (C-5', 9'), 128.7 (C-13, 15), 128.4 (C-13', 15'), 129.2 (C-6', 8'), 128.7 (C-6, 8), 127.4 (C-7'), 127.1 (C-12', 16'), 127.1 (C-12, 16), 126.8 (C-7), 65.4 (C-1), 54.5 (C-2'), 50.3 (C-2), 37.5 (C-3'), 37.3 (C-3)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **1** 为 (-)-伞形香青酰胺。

化合物 **2**: 淡黄色无定形粉末 (甲醇)。 $[\alpha]_D^{25} -22.0^\circ$ (c 0.05, CHCl_3), HR-ESI-MS m/z : 445.212 7 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (计算值 445.212 7), 结合 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据确定分子式为 $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 1.96 (3H, s, CH_3), 2.10 (1H, s, NH), 2.75 (1H, dd, $J = 13.8, 7.7$ Hz, H-3), 2.81 (1H, dd, $J = 13.8, 6.7$ Hz, H-3), 2.94 (1H, dd, $J = 13.7, 8.4$ Hz, H-3'), 3.08 (1H, dd, $J = 13.7, 6.7$ Hz, H-3'), 3.85 (1H, dd, $J = 11.3, 6.1$ Hz, H-1), 3.93 (1H, dd, $J = 11.3, 4.4$ Hz, H-1), 4.28 (1H, m, H-2), 4.74 (1H, t, $J = 7.2$ Hz, H-2'), 7.07 (1H, tt, $J = 6.5, 1.4$ Hz, ring B, H-4), 7.21 (4H, t, $J = 7.2$ Hz, ring B, H-2, 3, 5, 6), 7.15 (3H, m, ring A, H-3~5), 7.39 (2H, dt, $J = 7.4, 1.4$ Hz, ring C, H-2, 6), 7.44 (2H, td, $J = 7.4, 1.4$ Hz, ring C, H-3, 5), 7.48 (1H, dt, $J = 7.4, 1.4$ Hz, ring C, H-4), 7.65 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, -OH), 7.82 (2H, dt, $J = 7.0, 1.6$ Hz, ring A, H-2, 6); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 20.9 (CH_3), 38.2

(C-3/3'), 38.9 (C-3/3'), 51.3 (C-4), 56.8 (C-2'), 66.3 (C-1), 127.7 (ring B, C-3~5), 128.0 (ring C, C-2, 6), 128.6 (ring A, C-2', 6'), 129.6 (ring A, C-3', 5'), 129.6 (ring C, C-3, 5), 130.4 (ring C, C-4), 130.5 (ring B, C-2, 6), 133.0 (ring A, C-4'), 135.5 (ring B, C-1), 138.6 (ring C, C-1), 139.1 (ring A, C-1'), 155.2 (C = N), 172.0 (C = O), 172.3 (C = O)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **2** 为 (-)-栝楼酯碱。

化合物 **3**: 无色羽状针晶 (甲醇)。 $[\alpha]_D^{25} -32.0^\circ$ (c 0.05, CHCl_3), HR-ESI-MS m/z : 445.212 8 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (计算值 445.212 7), 结合 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据确定分子式为 $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 3.82 (1H, dd, $J = 11.4, 4.3$ Hz, H-1), 3.93 (1H, dd, $J = 11.4, 4.9$ Hz, H-1), 4.35 (1H, m, H-2), 2.75 (2H, m, H-3), 4.76 (1H, m, H-2'), 3.06 (1H, dd, $J = 13.7, 8.5$ Hz, H-3'), 3.22 (1H, dd, $J = 13.6, 5.8$ Hz, H-3'), 7.07 (2H, d, $J = 7.8$ Hz, H-b, b'), 7.15 (2H, t, $J = 8.3$ Hz, H-c, c'), 7.17 (1H, m, H-d), 7.24 (2H, m, H-f, f'), 7.27 (2H, m, H-g, g'), 7.29 (1H, m, H-h), 7.72 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-j, j'), 7.44 (2H, t, $J = 7.8$ Hz, H-k, k'), 7.53 (1H, t, $J = 7.5$ Hz, H-1), 2.03 (3H, s, $\text{CH}_3\text{-CO-}$), 5.95 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, -CO-NH-), 6.75 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, benzoyl-NH); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 64.6 (C-1), 49.5 (C-2), 37.4 (C-3), 170.3 (C-1'), 55.0 (C-2'), 38.4 (C-3'), 136.7 (C-a), 129.1 (C-b, b'), 128.6 (C-c, c'), 126.8 (C-d), 136.6 (C-e), 128.8 (C-f, f'), 129.3 (C-g, g'), 127.2 (C-h), 133.7 (C-i), 127.1 (C-j, j'), 128.6 (C-k, k'), 131.9 (C-i), 167.1 [m (-CO)], 20.8 ($\text{CH}_3\text{-CO-}$), 170.8 ($\text{CH}_3\text{-CO-}$)。以上数据与文献报道基本一致^[17-18], 故鉴定化合物 **3** 为 (-)-金色酰胺醇酯。

化合物 **4**: 黄色粉末 (二甲基亚砜)。HR-ESI-MS m/z : 377.146 1 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (计算值 377.146 1), 结合 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据确定分子式为 $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_6$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 11.35 (1H, s, H-3), 7.89 (1H, s, H-6), 7.93 (1H, s, H-9), 4.26 (1H, m, H-3'), 3.64 (1H, m, H-4'), 3.64 (1H, m, H-2'), 3.64 (1H, overlap, H-5'), 3.46 (1H, dd, $J = 10.6, 3.8$ Hz, H-5'), 4.94 (1H, dd, $J = 12.5, 3.0$ Hz, H-1'), 4.62 (1H, dd, $J = 12.5, 3.0$ Hz, H-1'), 2.40 (3H, s, H-8a), 2.48 (3H, s, H-7a); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 160.0 (C-4), 155.5 (C-2), 150.9 (C-10a), 146.0 (C-8),

136.8 (C-4a), 135.7 (C-7), 134.0 (C-5a), 132.1 (C-9a), 130.7 (C-6), 117.5 (C-9), 73.6 (C-3'), 72.8 (C-4'), 68.8 (C-2'), 63.4 (C-5'), 47.3 (C-1'), 20.7 (C-8a), 18.7 (C-7a)。以上数据与文献报道基本一致^[19-21], 故鉴定化合物 **4** 为核黄素。

化合物 **5**: 白色粉末 (甲醇)。HR-ESI-MS m/z : 268.105 1 $[M+H]^+$ (计算值 268.104 6), 结合 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据确定分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_4$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 3.59 (2H, m, H-5'), 4.14 (1H, dd, $J = 4.7, 3.0$ Hz, H-3'), 5.20 (1H, s, 3'-OH), 4.61 (1H, t, $J = 5.5$ Hz, H-2'), 5.43 (1H, s, 2'-OH), 3.97 (1H, q, $J = 3.2$ Hz, H-4'), 5.87 (1H, d, $J = 6.2$ Hz, H-1'), 8.35 (1H, s, H-8), 8.14 (1H, s, H-2), 7.34 (2H, s, $-\text{NH}_2$); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 61.7 (C-5'), 70.7 (C-3'), 73.5 (C-2'), 85.9 (C-4'), 87.9 (C-1'), 119.4 (C-5), 139.9 (C-8), 149.1 (C-4), 152.4 (C-2), 156.2 (C-6)。以上数据与文献报道基本一致^[22], 故鉴定化合物 **5** 为 β -腺苷。

化合物 **6**: 白色粉末 (甲醇)。HR-ESI-MS m/z : 257.080 5 $[M-H]^-$ (计算值 257.077 4), 结合 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据确定分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_6$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 8.08 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-6), 5.69 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 5.94 (1H, d, $J = 3.6$ Hz, H-1'), 3.97 (1H, m, H-4'), 3.74 (1H, dd, $J = 12.3, 2.9$ Hz, H-2'), 4.24 (1H, t, $J = 5.6$ Hz, H-3'), 3.85 (2H, m, H-5'), 3.52 (3H, s, $-\text{OCH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 166.4 (C-4), 152.4 (C-2), 142.6 (C-6), 102.7 (C-5), 89.0 (C-1'), 86.3 (C-4'), 85.2 (C-2'), 69.9 (C-3'), 61.8 (C-5'), 59.0 (2'- OCH_3)。以上数据与文献报道基本一致^[23], 故鉴定化合物 **6** 为 2'- O -甲氧基尿嘧啶核苷。

化合物 **7**: 白色针晶 (甲醇)。 $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -18.5^\circ$ (c 0.1, CH_3OH), HR-ESI-MS m/z : 169.098 0 $[M+H]^+$ (计算值 169.097 7), 结合 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据确定分子式为 $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 4.26 (1H, m, H-2), 4.19 (1H, m, H-2'), 3.52 (2H, m, H-5), 2.31 (1H, m, H-3a), 1.90~2.04 (3H, m, H-3b, 4), 1.38 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H-3'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 172.8 (C-1), 169.2 (C-1'), 60.6 (C-2), 52.3 (C-2'), 46.6 (C-5), 29.3 (C-3), 23.8 (C-4), 15.9 (C-3')。以上数据与文献报道基本一致^[24], 故鉴定化合物 **7** 为环 (L -丙氨酸- L -脯氨酸)。

化合物 **8**: 白色针晶 (甲醇)。HR-ESI-MS m/z :

241.081 4 $[M-H]^-$ (计算值 241.082 4), 结合 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据确定分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.81 (1H, d, $J = 1.3$ Hz, H-6), 6.28 (1H, t, $J = 6.8$ Hz, H-1'), 4.40 (1H, m, H-3'), 3.90 (1H, dd, $J = 6.8, 3.4$ Hz, H-4'), 3.79 (1H, dd, $J = 12.1, 3.2$ Hz, H-5'), 3.73 (1H, dd, $J = 12.0, 3.7$ Hz, H-5'), 2.22 (2H, m, H-2'), 1.87 (3H, d, $J = 1.1$ Hz, 5- CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 12.6 (5- CH_3), 41.3 (C-2'), 63.0 (C-5'), 72.4 (C-3'), 86.4 (C-1'), 89.0 (C-4'), 111.7 (C-5), 138.3 (C-6), 152.5 (C-2), 166.6 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致^[25], 故鉴定化合物 **8** 为胸腺嘧啶核苷。

化合物 **9**: 黄色油状物 (甲醇)。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 8.31 (1H, s, H-3), 8.18 (1H, s, H-5), 5.96 (1H, d, $J = 6.5$ Hz, H-1'), 4.74 (1H, t, $J = 5.7$ Hz, H-4'), 4.33 (1H, dd, $J = 5.1, 2.6$ Hz, H-3'), 4.17 (1H, d, $J = 2.6$ Hz, H-2'), 3.89 (1H, dd, $J = 12.5, 2.5$ Hz, H-5'a), 3.75 (1H, dd, $J = 12.5, 2.5$ Hz, H-5'b); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 153.6 (C-3), 142.2 (C-5), 91.4 (C-1'), 88.3 (C-4'), 75.6 (C-3'), 72.8 (C-2'), 63.6 (C-5')。以上数据与文献报道基本一致^[26], 故鉴定化合物 **9** 为 1-(β - D -ribofuranosyl)-1*H*-1,2,4-triazone。

化合物 **10**: 黄色油状物 (甲醇)。HR-ESI-MS m/z : 146.060 6 $[M+H]^+$ (计算值 146.060 6), 结合 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据确定分子式为 $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.98 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-2), 6.35 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-3), 8.27 (1H, dd, $J = 8.4, 1.4$ Hz, H-5), 7.43 (1H, dt, $J = 8.4, 1.2$ Hz, H-6), 7.72 (1H, dt, $J = 8.3, 1.3$ Hz, H-7), 7.59 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-8); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 141.6 (C-2), 109.9 (C-3), 180.9 (C-4), 126.8 (C-5), 125.5 (C-6), 133.7 (C-7), 119.6 (C-8), 141.7 (C-9), 126.3 (C-10)。以上数据与文献报道基本一致^[27], 故鉴定化合物 **10** 为 2,3-二氢-4(1*H*)-喹诺酮。

参考文献

- [1] 黄冰心, 丁兰平, 谭华强, 等. 我国沿海马尾藻属的物种多样性及其区系分布特征 [J]. 海洋与湖沼, 2013, 44(1): 69-76.
- [2] 曾呈奎, 陆保仁. 中国海藻志 (第3卷第2册) [M]. 北京: 科学出版社, 2000.
- [3] 郭立民, 邵长伦, 刘 新. 海藻海藻子化学成分及其体外抗肿瘤活性 [J]. 中草药, 2009, 40(12): 1879-1882.
- [4] 中国人民解放军海军后勤部卫生部. 中国药用海洋生物 [M]. 上海: 上海人民出版社, 1977.

- [5] Ye H, Wang K Q, Zhou C H, *et al.* Purification, antitumor and antioxidant activities *in vitro* of polysaccharides from the brown seaweed *Sargassum pallidum* [J]. *Food Chem*, 2008, 111(2): 428-432.
- [6] 林雄平, 周逢芳, 陈晓清, 等. 石花菜和海蒿子提取物抗菌活性初步研究 [J]. 亚热带植物科学, 2011, 40(1): 28-30.
- [7] Ferreira E O, Salvador M J, Pral E M, *et al.* A new heptasubstitute (*E*)-aurone glucoside and other aromatic compounds of *Gomphrena agrestis* with biological activity [J]. *Zeitschrift Für Naturforschung C J Biosci*, 2004, 59(7/8): 499-505.
- [8] Ahn M J, Yoon K D, Kim C Y, *et al.* Inhibition of HIV-1 reverse transcriptase and HIV-1 integrase and antiviral activity of Korean seaweed extracts [J]. *J Appl Phycol*, 2002, 14(5): 325-329.
- [9] Preetha S P, Devaraj H. Role of sulphated polysaccharides from *Sargassum wightii* in the control of diet-induced hyperlipidemia and associated inflammatory complications in rats [J]. *Eur J Inflamm*, 2010, 8(1): 23-30.
- [10] Popov A M, Krivoschapko O N. Protective effects of polar lipids and redox-active compounds from marine organisms at modeling of hyperlipidemia and diabetes [J]. *J Biomed Sci Eng*, 2013, 6(5): 543-550.
- [11] Chen Z, Liu J, Fu Z, *et al.* 24 (*S*)-Saringosterol from Edible Marine Seaweed *Sargassum fusiforme* is a novel selective LXR β agonist [J]. *J Agric Food Chem*, 2014, 62(26): 6130-6137.
- [12] Hong Y E, Zhou C H, Sun Y, *et al.* Antioxidant activities *in vitro* of ethanol extract from brown seaweed *Sargassum pallidum* [J]. *Eur Food Res Technol*, 2009, 230(1): 101-109.
- [13] 许福泉, 冯媛媛, 郭雷, 等. 大叶海藻化学成分研究 [J]. 安徽农业科学, 2013, 41(15): 6658-6659.
- [14] Jakupovic J, Chen Z, Bohlmann F A. A dimeric guaianolide and phenylalanine derivatives from *Artemisia anomala* [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(10): 2777-2779.
- [15] Ngozi J N, Festus B C O, Daowan L, *et al.* Two trypanocidal dipeptides from the roots of *Zapoteca portoricensis* (Fabaceae) [J]. *Molecules*, 2014, 19(5): 5470-5477.
- [16] She G M, Xiao X, Ba Y Y, *et al.* Chemical constituents of *Dioscorea collettii* var. *hyplauca* [J]. *Chem Nat Compd*, 2013, 49(5): 983-984.
- [17] Tang J, Supinya T, Wang Z T, *et al.* Aurantiamide acetate from stems of *Zanthoxylum dissitum* Hemsley [J]. *J Chin Pharm Sci*, 2003, 12(4): 231-233.
- [18] Sylvie D, John A H, Xiuguo Z, *et al.* Isolation of aurantiamide acetate from *Arisaema erubescens* [J]. *Planta Med*, 1996, 62(3): 277-278.
- [19] 田宝泉, 杨益平, 何直升, 等. 苦瓜水溶性部位化学成分的研究 [J]. 中草药, 2005, 36(5): 657-658.
- [20] 郭文娟, 郭顺星. 潜在抗 HIV 活性内生真菌 *Epulorhiza* sp. 的化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(11): 1773-1775.
- [21] Isobe M, Uyakul D, Goto T, *et al.* *Lampteromyces* bioluminescence-2 lampteroflavin, a light emitter in the luminous mushroom, *L. japonicus*. [J]. *Tetrahedron Lett*, 1988, 29(10): 1169-1172.
- [22] Denisa L D, He W D, Norbert D K, *et al.* β -Adenosine, a bioactive compound in grass chaff stimulating mushroom production [J]. *Phytochemistry*, 2004, 65(2): 181-187.
- [23] 杜文鹏, 徐彭, 刘波, 等. 毛竹笋化学成分研究 (I) [J]. 中草药, 2015, 46(3): 334-338.
- [24] Li Y, Tang J S, Gao H, *et al.* Study of anti-MRSA bioactive constituents from a marine *actinomycetes* *Micromonospora* sp. [J]. *Chin J Mar Drugs*, 2010, 29(5): 16-21.
- [25] 黄胜阳, 石建功, 杨永春, 等. 长苞凹舌兰化学成分研究 [J]. 药学报, 2002, 37(3): 199-203.
- [26] 刘恒言, 李芝, 刘向前, 等. 芎麻汤治疗偏头痛药效部位化学成分研究 [J]. 中药材, 2014, 37(1): 139-141.
- [27] Huang X, Liu Z. Solid-phase synthesis of 4 (*1H*)-quinolone and pyrimidine derivatives based on a new scaffold-polymerbound cyclic malonic acid ester [J]. *J Org Chem*, 2002, 67(19): 6731-6737.