绿藻孔石莼化学成分研究

房芯羽[1]，周　三[1]，刘　洋[1]，高　华[2]，刘小红[2]，刘晓晓[2]，侯玉雪[1]，王　威[1*]

1. 青岛大学药学院 天然药物与生药学系，山东 青岛　266021
2. 青岛大学药学院 药物化学系，山东 青岛　266021

摘　要：目的　研究绿藻孔石莼 *Ulva pertusa* 的化学成分。**方法**　采用硅胶、ODS、Diaion HP-20、Sephadex LH-20 等柱色谱和制备 HPLC 等技术进行分离纯化，根据理化性质和谱学数据鉴定化合物结构。**结果**　从孔石莼乙醇提取物中分离得到 18 个化合物，分别鉴定为异植物醇（**1**）、3-吲哚甲酸（**2**）、1-*O*-十六碳酰基-3-*O*-(6′-硫代-α-*D*-脱氧吡喃葡萄糖基)甘油（**3**）、(2*S*)-1-*O*-十六碳酰基-3-*O*-[α-*D*-吡喃半乳糖基-(1→2)-β-*D*-吡喃半乳糖基]甘油（**4**）、3-甲基亚砜基丙酸（**5**）、3-氯丙酸（**6**）、酪醇（**7**）、对羟基苯甲酸（**8**）、对羟基苯乙酸（**9**）、6-乙烯基己内酯（**10**）、黑麦草内酯（**11**）、向日葵香波龙大柱酮 D（**12**）、壬二酸（**13**）、琥珀酸（**14**）、8-羟基-(6*E*)-辛烯酸（**15**）、3-乙氧基丙酸（**16**）、正丁基-β-*D*-吡喃果糖苷（**17**）、焦谷氨酸正丁酯（**18**）。**结论**　化合物 **1**～**16** 为首次从孔石莼中分离得到，化合物 **5**、**6**、**10**、**15** 和 **16** 为首次从天然产物中分离得到，化合物 **17** 和 **18** 为提取过程中产生的 β-*D*-吡喃果糖苷和焦谷氨酸人工产物。

关键词：绿藻；孔石莼；3-甲基亚砜基丙酸；3-氯丙酸；6-乙烯基己内酯；8-羟基-(6*E*)-辛烯酸；3-乙氧基丙酸

中图分类号：R284.1　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0253 - 2670(2017)22 - 4626 - 06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.22.006

Chemical constituents from green alga *Ulva pertusa*

FANG Xin-yu[1], ZHOU San[1], LIU Yang[1], GAO Hua[2], LIU Xiao-hong[2], LIU Xiao-xiao[2], HOU Yu-xue[1], WANG Wei[1]

1. Department of Natural Medicine and Pharmacognosy, College of Pharmacy, Qingdao University, Qingdao 266021, China
2. Department of Medicinal Chemistry, College of Pharmacy, Qingdao University, Qingdao 266021, China

Abstract: Objective　To investigate the chemical constituents from the ethanol extract of *Ulva pertusa*. **Methods**　The compounds were isolated and purified by chromatography on silica gel, ODS, Diaion HP-20, Sephadex LH-20, and preparative HPLC methods. Their structures were elucidated on the basis of spectral data. **Results**　Eighteen compounds were isolated and identified as isophitol (**1**), indole-3-carboxylic acid (**2**), 1-*O*-palmitoyl-3-*O*-(6′-sulfo-α-*D*-quinovopyranosyl) glycerol (**3**), (2*S*)-1-*O*-palmitoyl-3-*O*-[α-*D*-galactopyranosyl-(1→2)-β-*D*-galactopyranosyl] glycerol (**4**), 3-methylsulfoxypropionic acid (**5**), 3-chloropropionic acid (**6**), tyrosol (**7**), 4-hydroxybenzoic acid (**8**), 4-hydroxyphenylacetic acid (**9**), 6-vinyl hexanolide (**10**), loliolide (**11**), annuionone D (**12**), azelaic acid (**13**), succinic acid (**14**), 8-hydroxy-(6*E*)-octenoic acid (**15**), 3-ethoxypropionic acid (**16**), *n*-butyl β-*D*-fructopyranoside (**17**), and *n*-butyl pyroglutamate (**18**). **Conclusion**　Compounds **1**—**16** are isolated from this alga for the first time, and compounds **5**, **6**, **10**, **15**, and **16** are obtained from natural products for the first time. Compounds **17** and **18** are artifacts of isolation from β-*D*-fructopyranoside and pyroglutamic acid.

Key words: green alga; *Ulva pertusa* Kjellm; 3-methylsulfoxypropionic acid; 3-chloropropionic acid; 6-vinyl hexanolide; 8-hydroxy-(6*E*)-octenoic acid; 3-ethoxypropionic acid

绿藻门石莼科（Ulvaceae）石莼属 *Ulva* Linnaeus 植物孔石莼 *Ulva pertusa* Kjellm 生长在西太平洋沿海，广泛分布于我国渤海和黄海海域[1]。孔石莼藻体碧绿色，含有多糖、脂类、蛋白质和氨基酸、维生素、无机矿物元素等营养成分，其藻体入药，唐代李珣的《海药本草》中记载“主秘不通，五鬲气，并小便不利，脐下结气”。明朝李时珍的《本草纲目》记载“下水，利小便”[2]。现代药理学研究结果表

收稿日期：2017-07-12

基金项目：国家自然科学基金资助项目（30672599）

作者简介：房芯羽（1991—），女，硕士研究生，研究方向为天然产物活性成分研究。

*通信作者　王　威（1972—），男，教授，博士研究生导师。Tel: (0532)82991172　E-mail: w.w.wangwei@263.net/qddxwangwei@qdu.edu.cn

明，孔石莼多糖具有调血脂[3]、抗氧化[4]、抗病毒[5]、抗辐射[6]和免疫调节作用[7]，但对其小分子化学成分的研究报道较少[2,8-9]，从中分离得到的 3-羟基-4,7-香波龙大柱二烯-9-酮（3-hydroxy-4,7-megastigmadien-9-one）具有抗炎作用[10-11]。本课题组在对大连产海藻化学成分和生理活性研究中，对采自大连的孔石莼乙醇提取物化学成分进行了研究，从中分离鉴定了 18 个化合物，分别为异植物醇（isophitol，**1**）、3-吲哚甲酸（indole-3-carboxylic acid，**2**）、1-*O*-十六碳酰基-3-*O*-(6′-硫代-α-*D*-脱氧吡喃葡萄糖基)甘油 [1-*O*-palmitoyl-3-*O*-(6′-sulfo-α-*D*-quinovopyranosyl) glycerol，**3**]、(2*S*)-1-*O*-十六碳酰基-3-*O*-[α-*D*-吡喃半乳糖基-(1→2)-β-*D*-吡喃半乳糖基]甘油 [(2*S*)-1-*O*-palmitoyl-3-*O*-[α-*D*-galactopyranosyl-(1→2)-β-*D*-galactopyranosyl] glycerol，**4**]、3-甲基亚砜基丙酸（3-methylsulf-oxypropionic acid，**5**）、3-氯丙酸（3-chloropropionic acid，**6**）、酪醇（tyrosol，**7**）、对羟基苯甲酸（4-hydroxybenzoic acid，**8**）、对羟基苯乙酸（4-hydroxyphenylacetic acid，**9**）、6-乙烯基己内酯（6-vinyl hexanolide，**10**）、黑麦草内酯（loliolide，**11**）、向日葵香波龙大柱酮 D（annuionone D，**12**）、壬二酸（azelaic acid，**13**）、琥珀酸（succinic acid，**14**）、8 羟基-(6*E*)-辛烯酸[8-hydroxy-(6*E*)-octenoic acid，**15**]、3-乙氧基丙酸（3-ethoxypropionic acid，**16**）、正丁基-β-*D*-吡喃果糖苷（*n*-butyl β-*D*-fructopyranoside，**17**）、焦谷氨酸正丁酯（*n*-butyl pyroglutamate，**18**）。其中，化合物 **1**～**16** 为首次从孔石莼中分离得到，化合物 **5**、**6**、**10**、**15** 和 **16** 为首次从天然产物中分离得到，化合物 **17** 和 **18** 为提取过程中产生的 β-*D*-吡喃果糖苷和焦谷氨酸人工产物。

1 仪器与材料

JEOL AL-400 核磁共振波谱仪（日本电子株式会社）；JEOL JMS-700 质谱仪（日本电子株式会社）；NPL-500 制备液相色谱输液泵（日本精密科学株式会社）；Shodex RI-102 制备液相色谱示差折光检测器（日本昭光电工株式会社）；COSMOSIL Silica 5SL-II Waters 色谱柱（250 mm×20 mm，10 μm，日本 *Nacalai tesque* 株式会社）；PEGASIL ODS 色谱柱（250 mm×20 mm，10 μm，日本 Senshu 科学株式会社）；DOCOSIL ODS 色谱柱（250 mm×10 mm，5 μm，日本 Senshu 科学株式会社）；Wakopak Navi C30-5 色谱柱（250 mm×10 mm，5 μm，日本和光纯药工业株式会社）；柱色谱用大孔吸附树脂 Diaion HP-20（日本三菱工业株式会社）；柱色谱用硅胶（日本关东化学株式会社）；柱色谱用 ODS（日本 Senshu 科学株式会社）；柱色谱用凝胶 Sephadex LH-20（美国 Pharmacia 公司）；薄层色谱用 ODS 色谱板（RP_{18} F_{254}，德国默克公司）；$CDCl_3$，CD_3OD 和 DMSO-d_6（日本和光纯药工业株式会社）；色谱纯甲醇（日本和光纯药工业株式会社）；水为重蒸馏水；其他试剂均为分析纯。

孔石莼 2002 年 10 月采集于辽宁省大连海域，经大连大学姚子昂教授鉴定为绿藻门石莼科石莼属植物孔石莼 *Ulva pertusa* Kjellm。标本存放于青岛大学药学院，编号 20021001。

2 提取与分离

取孔石莼 27 kg，加 5 倍量乙醇回流提取 2 次，每次 4 h，滤过，滤液减压回收乙醇得总提取物 1.8 kg。取总提取物 1.2 kg，加水 3 000 mL 使溶解，依次用正己烷、醋酸乙酯和正丁醇振摇萃取 4 次，每次 2 000 mL，萃取液减压回收，得正己烷分离部位 137.9 g、醋酸乙酯分离部位 25.7 g、正丁醇分离部位 20.2 g。

取正己烷分离部位，经硅胶柱色谱，以正己烷-醋酸乙酯（20∶1、10∶1、5∶1、1∶1、1∶3）、醋酸乙酯、醋酸乙酯-甲醇（5∶1、1∶1）、甲醇梯度洗脱，得分离组分 Fr. 1～24。Fr. 6（180 mg）经反相制备 HPLC（色谱柱 DOCOSIL ODS，流动相为甲醇）得化合物 **1**（11.4 mg）。Fr. 14（7.0 g）经 Sephadex LH-20 柱色谱，以醋酸乙酯-甲醇（1∶1）洗脱，得分离组分 Fr. 14-1～14-3。Fr. 14-3（20 mg）经反相制备 HPLC（色谱柱 DOCOSIL ODS，流动相为甲醇-水 95∶5）得化合物 **2**（3.1 mg）。Fr. 23（1.8 g）经 Sephadex LH-20 柱色谱，以甲醇洗脱和 ODS 柱色谱，以甲醇-水 80∶20 洗脱得化合物 **3**（452 mg）和 **4**（29.0 mg）。

取醋酸乙酯分离部位，经硅胶柱色谱，以正己烷-醋酸乙酯（9∶1、7∶1、5∶1、3∶1、1∶1）、醋酸乙酯、醋酸乙酯-甲醇（9∶1、7∶1、3∶1、1∶1）、甲醇梯度洗脱，得分离组分 Fr. 1～20。Fr. 2（734 mg）经 ODS 柱色谱，以甲醇-水 40∶60 洗脱得分离组分 Fr. 2-1～2-2。Fr. 2-1（214 mg）经反相制备 HPLC（色谱柱 PESASIL ODS，流动相为甲醇-水 40∶60）得化合物 **5**（28.4 mg）和 **6**（134 mg）。Fr. 5（951 mg）经 ODS 柱色谱，以甲醇-水（40∶60）洗

脱得分离组分 Fr. 5-1～5-10。Fr. 5-3（310 mg）经反相制备 HPLC（色谱柱 PESASIL ODS，流动相为甲醇-水 30∶70）和正相制备 HPLC（色谱柱 COSMOSIL Silica 5SL-II Waters，流动相为正己烷-醋酸乙酯 3∶2）得化合物 **7**（23.8 mg）、**8**（12.5 mg）、**9**（10.2 mg）和 **10**（14.8 mg），Fr. 5-4（48 mg）经反相制备 HPLC（色谱柱 PESASIL ODS，流动相为甲醇-水 30∶70）得化合物 **11**（9.5 mg），Fr. 5-5（30 mg）和 5-6（51 mg）经反相制备 HPLC（色谱柱 PESASIL ODS，流动相为甲醇-水 45∶55）得化合物 **12**（12.0 mg）和 **13**（9.9 mg）。Fr. 6（1.0 g）经 ODS 柱色谱，以甲醇-水（40∶60）洗脱得分离组分 Fr. 6-1～6-6，Fr. 6-3（119 mg）和 Fr. 6-6（68 mg）经反相制备 HPLC（色谱柱 PESASIL ODS，流动相为甲醇-水 30∶70）得化合物 **14**（76.4 mg）和 **15**（20.1 mg）。

取正丁醇分离部位，经 Diaion HP-20 柱色谱，以甲醇-水梯度洗脱，得分离组分 Fr. 1～4。Fr. 1（1.9 g）经 ODS 柱色谱，以甲醇-水（45∶55）洗脱和反相制备 HPLC（色谱柱 PESASIL ODS，流动相为甲醇-水 30∶70）得化合物 **16**（11.1 mg）和 **17**（2.1 mg）。Fr. 2（2.6 g）经 ODS 柱色谱，以甲醇-水（45∶55）洗脱和反相制备 HPLC（色谱柱 Navi C30-5，流动相为甲醇-水 40∶60）得化合物 **18**（4.8 mg）。

3 结构鉴定

化合物 **1**：无色油状物，HR-EI-MS *m/z*: 296.308 7 $[M]^+$，结合 ^{1}H- 和 ^{13}C-NMR 谱数据推测分子式为 $C_{20}H_{40}O$（计算值 296.307 9）。^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 5.92 (1H, dd, *J* = 17.6, 10.8 Hz, H-2), 5.20 (1H, dd, *J* = 17.6, 1.2 Hz, H-1), 5.04 (1H, dd, *J* = 10.8, 1.2 Hz, H-1), 1.28 (3H, s, H-3′), 0.87 (6H, d, *J* = 6.8 Hz, H-16, 15′), 0.85 (3H, d, *J* = 6.4 Hz, H-7′or H-11′), 0.84 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, H-7′or H-11′)；^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 145.1 (C-2), 111.4 (C-1), 73.3 (C-3), 42.8 (C-4), 39.5 (C-14), 37.5 (C-8, 10, 12 or C-6), 37.4 (C-6 or C-12), 32.9 (C-11), 32.9 (C-7), 28.10 (C-15), 27.8 (C-3′), 24.9 (C-9 or C-13), 24.6 (C-9 or C-13), 22.8 (C-15′, 16), 21.5 (C-5), 19.9 (C-7′or C-11′), 19.8 (C-11′or C-7′)。以上数据与文献报道基本一致[12]，故鉴定化合物 **1** 为异植物醇。

化合物 **2**：类黄色固体，HR-EI-MS *m/z*: 161.047 5 $[M]^+$，结合 ^{1}H- 和 ^{13}C-NMR 谱数据推测分子式为 $C_9H_7O_2N$（计算值 161.047 7）。^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD) δ: 8.07 (1H, dd, *J* = 7.2, 1.6 Hz, H-7), 7.93 (1H, s, H-2), 7.43 (1H, dd, *J* = 7.2, 1.6 Hz, H-4), 7.18 (1H, ddd, *J* = 12.8, 7.2, 1.6 Hz, H-6), 7.17 (1H, ddd, *J* = 12.8, 7.2, 1.6 Hz, H-5)；^{13}C-NMR (100 MHz, CD_3OD) δ: 169.0 (s, C-10), 137.9 (s, C-8), 133.0 (d, C-2), 127.3 (s, C-9), 123.2 (d, C-6), 122.0 (d, C-5), 121.8 (d, C-7), 112.6 (d, C-4), 108.7 (s, C-3)。以上数据与文献报道基本一致[13]，故鉴定化合物 **2** 为 3-吲哚甲酸。

化合物 **3**：无色胶状物，FAB-MS *m/z*: 579 $[M+Na]^+$，结合 ^{1}H- 和 ^{13}C-NMR 谱数据推测分子式为 $C_{25}H_{48}O_{11}SNa$。^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD) δ: 4.79 (1H, d, *J* = 4.0 Hz, H-1′), 4.21 (1H, dd, *J* = 13.6, 6.4 Hz, H-1), 4.09 (3H, overlapped, H-1, 2, 5′), 4.05 (1H, dd, *J* = 13.2, 3.2 Hz, H-3), 3.64 (1H, t, *J* = 9.2 Hz, H-3′), 3.42 (1H, dd, *J* = 9.2, 4.0 Hz, H-2′), 3.41 (1H, overlapped, H-3), 3.35 (1H, dd, *J* = 14.4, 2.0 Hz, H-6′), 3.09 (1H, dd, *J* = 9.2, 9.2 Hz, H-4′), 2.92 (1H, dd, *J* = 14.4, 8.8 Hz, H-6′), 2.37 (2H, t, *J* = 7.2 Hz, H-2″), 1.61 (2H, m, H-3″), 1.29 (24H, brs, H-4″～15″), 0.90 (3H, t, *J* = 6.4 Hz, H-16″)；^{13}C-NMR (100 MHz, CD_3OD) δ: 175.4 (C-1″), 100.0 (C-1′), 75.0 (C-3′), 74.8 (C-4′), 73.6 (C-2′), 70.4 (C-3), 69.7 (C-2, 5′), 66.5 (C-1), 54.2 (C-6′), 34.9 (C-2″), 33.0 (C-14″), 30.8-30.2 (C-4″, 5″, 6″, 7″, 8″, 9″, 10″, 11″, 12″, 13″), 26.0 (C-3″), 23.7 (C-15″), 14.4 (C-16″)。以上数据与文献报道基本一致[14]，故鉴定化合物 **3** 为 1-*O*-十六碳酰基-3-*O*-(6′-硫代-α-*D*-脱氧吡喃葡萄糖基) 甘油。

化合物 **4**：无色胶状物，FAB-MS *m/z*: 653 $[M-H]^-$，结合 ^{1}H- 和 ^{13}C-NMR 谱数据推测分子式为 $C_{31}H_{58}O_{14}$。^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD) δ: 4.85 (1H, d, *J* = 3.2 Hz, H-1″), 4.24 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-1′), 4.15 (1H, dd, *J* = 11.2, 5.2 Hz, H-1a), 4.12 (1H, dd, *J* = 11.2, 6.0 Hz, H-1b), 3.97 (1H, m, H-2), 3.84 (1H, dd, *J* = 10.4, 5.2 Hz, H-3), 3.65 (1H, dd, *J* = 10.4, 4.8 Hz, H-3), 2.35 (2H, t, *J* = 7.2 Hz, H-2‴), 1.61 (2H, m, H-3‴), 1.28 (24H, brs, H-4‴～15‴), 0.89 (3H, t, *J* = 6.8 Hz, H-16‴)；^{13}C-NMR (100 MHz, CD_3OD) δ: 175.3 (C-1‴), 105.2 (C-1′), 100.5 (C-1″), 74.7 (C-3′), 74.6 (C-5′), 72.5 (C-5″), 72.5 (C-2′), 72.1 (C-3), 71.4 (C-3″), 71.0 (C-4″), 70.2 (C-2″), 70.1 (C-4′), 69.6 (C-2), 67.8 (C-6′), 66.5 (C-1), 62.7 (C-6″), 35.0 (C-2‴), 33.1 (C-14‴), 30.8～30.2 (C-4‴～13″), 26.0 (C-3‴), 23.8 (C-15‴), 14.5 (C-16‴)。以上数据与文献

报道基本一致[15]，故鉴定化合物 **4** 为 (2*S*)-1-*O*-十六碳酰基-3-*O*-[α-*D*-吡喃半乳糖基-(1→2)-β-*D*-吡喃半乳糖基] 甘油。

化合物 **5**：无色油状物，HR-EI-MS *m*/*z*: 136.018 8 $[M]^+$，结合 ^{1}H- 和 ^{13}C-NMR 谱数据推测分子式为 $C_4H_8O_3S$（计算值 136.019 4）。^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 3.15 (1H, dt, *J* = 13.2, 6.8 Hz, H-3), 2.96 (1H, dt, *J* = 13.2, 6.8 Hz, H-3), 2.78 (1H, t, *J* = 6.8 Hz, H-2), 2.66 (3H, s, H-5)；^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 174.0 (C-1), 49.6 (C-3), 38.2 (C-5), 27.7 (C-2)。以上数据与文献报道基本一致[16]，故鉴定化合物 **5** 为 3-甲基亚砜基丙酸。

化合物 **6**：无色油状物，HR-EI-MS *m*/*z*: 107.998 5 $[M]^+$，结合 ^{1}H- 和 ^{13}C-NMR 谱数据推测分子式为 $C_3H_5O_2Cl$（计算值 107.997 8）。^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD) *δ*: 3.75 (2H, m, H-3), 2.76 (2H, m, H-2)；^{13}C-NMR (100 MHz, CD_3OD) *δ*: 173.6 (C-1), 40.2 (C-3), 38.3 (C-2)。根据以上数据鉴定化合物 **6** 为 3-氯丙酸。

化合物 **7**：白色固体，HR-EI-MS *m*/*z*: 138.068 0 $[M]^+$，结合 ^{1}H- 和 ^{13}C-NMR 谱数据推测分子式为 $C_8H_{10}O_2$（计算值 138.068 1）。^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d_6) *δ*: 9.11 (1H, brs, 4-OH), 6.97 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-2, 6), 6.64 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-3, 5), 4.54 (1H, brs, 8-OH), 3.51 (2H, t, *J* = 7.2 Hz, H-8), 2.58 (2H, t, *J* = 7.2 Hz, H-7)；^{13}C-NMR (100 MHz, DMSO-d_6) *δ*: 155.3 (C-4), 129.5 (C-2, 6), 129.3 (C-1), 114.8 (C-3, 5), 62.5 (C-8), 38.2 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致[17]，故鉴定化合物 **7** 为酪醇。

化合物 **8**：无色固体，HR-EI-MS *m*/*z*: 138.032 2 $[M]^+$，结合 ^{1}H- 和 ^{13}C-NMR 谱数据推测分子式为 $C_7H_6O_3$（计算值 138.031 7）。^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d_6) *δ*: 7.78 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-2, 6), 6.82 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-3, 5)；^{13}C-NMR (100 MHz, DMSO-d_6) *δ*: 166.9 (C-7), 161.3 (C-4), 131.2 (C-2, 6), 121.2 (C-1), 114.9 (C-3, 5)。以上数据与文献报道基本一致[18]，故鉴定化合物 **8** 为对羟基苯甲酸。

化合物 **9**：无色固体，HR-EI-MS *m*/*z*: 152.048 0 $[M]^+$，结合 ^{1}H- 和 ^{13}C-NMR 谱数据推测分子式为 $C_8H_8O_3$（计算值 152.047 3）。^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d_6) *δ*: 7.03 (2H, d, *J* = 8.3 Hz, H-2, 6), 6.69 (2H, d, *J* = 8.3 Hz, H-3, 5), 3.41 (2H, s, H-7)；^{13}C-NMR (100 MHz, DMSO-d_6) *δ*: 172.8 (C-8), 155.7 (C-4), 130.0 (C-2, 6), 124.9 (C-1), 114.8 (C-3, 5), 39.8 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致[18]，故鉴定化合物 **9** 为对羟基苯乙酸。

化合物 **10**：黄色油状物，HR-EI-MS *m*/*z*: 140.082 9 $[M]^+$，结合 ^{1}H-和 ^{13}C-NMR 谱数据推测分子式为 $C_8H_{12}O_2$（计算值 140.083 7）。^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d_6) *δ*: 5.79 (1H, m, H-7), 5.13 (1H, dt, *J* = 17.6, 1.2 Hz, H-8), 4.98 (1H, dt, *J* = 10.8, 1.2 Hz, H-8), 3.90 (1H, m, H-6), 2.19 (2H, t, *J* = 7.2 Hz, H-2), 1.49 (2H, m, H-3), 1.37 (2H, m, H-5), 1.33 (1H, m, H-4)；^{13}C-NMR (100 MHz, DMSO-d_6) *δ*: 173.9 (C-1), 142.2 (C-7), 112.6 (C-8), 70.6 (C-6), 36.5 (C-5), 33.6 (C-2), 24.7 (C-3, 4)。根据以上数据鉴定化合物 **10** 为 6-乙烯基己内酯。

化合物 **11**：无色固体，HR-EI-MS *m*/*z*: 196.110 6 $[M]^+$，结合 ^{1}H- 和 ^{13}C-NMR 谱数据推测分子式为 $C_{11}H_{16}O_3$（计算值 196.109 9）。^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 5.69 (1H, s, H-7), 4.33 (1H, m, H-3), 2.47 (1H, dt, *J* = 14.0, 2.4 Hz, H-4), 1.98 (1H, dt, *J* = 14.4, 2.4 Hz, H-2), 1.79 (3H, s, H-11), 1.78 (1H, dd, *J* = 14.0, 4.0 Hz, H-4), 1.53 (1H, dd, *J* = 14.4, 4.0 Hz, H-2), 1.47 (3H, s, H-9), 1.27 (3H, s, H-10)；^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 182.4 (C-6), 171.8 (C-8), 112.8 (C-7), 86.7 (C-5), 66.8 (C-3), 47.3 (C-2), 45.6 (C-4), 36.0 (C-1), 30.7 (C-10), 27.0 (C-11), 26.5 (C-9)。以上数据与文献报道基本一致[19]，故鉴定化合物 **11** 为黑麦草内酯。

化合物 **12**：无色固体，EI-MS *m*/*z*: 224 $[M]^+$，结合 ^{1}H- 和 ^{13}C-NMR 谱数据推测分子式为 $C_{13}H_{20}O_3$。^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD) *δ*: 7.16 (1H, d, *J* = 15.6 Hz, H-7), 6.17 (1H, d, *J* = 15.6 Hz, H-8), 3.76 (1H, m, H-3), 2.29 (1H, ddd, *J* = 14.4, 4.8, 2.0 Hz, H-4a), 1.65 (1H, dd, *J* = 14.4, 8.8 Hz, H-4b), 1.57 (1H, ddd, *J* = 12.8, 3.2, 1.6 Hz, H-2a), 1.28 (1H, dd, *J* = 12.8, 2.8 Hz, H-2b), 2.28 (3H, s, H-10), 1.19 (3H, s, H-12), 1.18 (3H, s, H-13), 0.95 (3H, s, H-11)；^{13}C-NMR (100 MHz, CD_3OD) *δ*: 200.2 (C-9), 145.4 (C-7), 133.9 (C-8), 70.9 (C-6), 68.8 (C-5), 64.4 (C-3), 47.7 (C-2), 41.4 (C-4), 36.1 (C-1), 29.8 (C-12), 27.5 (C-10), 25.2 (C-11), 20.1 (C-13)。以上数据与文献报道基本一致[20]，故鉴定化合物 **12** 为向日葵香波龙大柱酮 D。

化合物 **13**：无色固体，FAB-MS *m*/*z*: 189 [M＋

H]$^+$，结合 ^{1}H- 和 ^{13}C-NMR 谱数据推测分子式为 $C_9H_{16}O_4$。^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD) δ: 2.28 (4H, d, J = 7.2 Hz, H-2, 8), 1.60 (4H, m, H-3, 7), 1.35 (4H, m, H-4, 6), 1.35 (2H, s, H-5)；^{13}C-NMR (100 MHz, CD_3OD) δ: 177.3 (C-1, 9), 34.9 (C-2, 8), 30.0 (C-4, 5, 6), 26. 0 (C-3, 7)。以上数据与文献报道基本一致[21]，故鉴定化合物 **13** 为壬二酸。

化合物 **14**：无色固体，EI-MS m/z: 101 [M－OH]$^-$，结合 ^{1}H- 和 ^{13}C-NMR 谱数据推测分子式为 $C_4H_6O_4$。^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD) δ: 2.56 (2H, s, H-2)；^{13}C-NMR (100 MHz, CD_3OD) δ: 176.0 (C-1), 29.8 (C-2)。以上数据与文献报道基本一致[22]，故鉴定化合物 **14** 为琥珀酸。

化合物 **15**：无色固体，FAB-MS m/z: 157 [M－H]$^-$，结合 ^{1}H- 和 ^{13}C-NMR 谱数据推测分子式为 $C_8H_{14}O_3$。^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD) δ: 5.54 (1H, m, H-7), 5.50 (1H, m, H-6), 4.12 (1H, d, J = 6.0 Hz, H-8), 4.12 (1H, d, J = 6.4 Hz, H-8), 2.29 (2H, t, J = 7.2 Hz, H-2), 2.10 (2H, m, H-5), 1.61 (2H, m, H-3), 1.41 (2H, m, H-4)；^{13}C-NMR (100 MHz, CD_3OD) δ: 177.1 (C-1), 132.1 (C-6), 130.0 (C-7), 58.5 (C-8), 34.7 (C-2), 30.1 (C-4), 28.0 (C-5), 25.6 (C-3)。以上数据与文献报道基本一致[23]，故鉴定化合物 **15** 为 8-羟基-(6*E*)-辛烯酸。

化合物 **16**：无色固体，FAB-MS m/z: 119 [M＋H]$^+$，结合 ^{1}H- 和 ^{13}C-NMR 谱数据推测分子式为 $C_5H_{10}O_3$。^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD) δ: 3.68 (2H, t, J = 6.4 Hz, H-3), 3.50 (2H, q, J = 7.2 Hz, H-4), 2.52 (1H, t, J = 6.4 Hz, H-2), 1.17 (t, J = 7.2 Hz, H-5)；^{13}C-NMR (100 MHz, CD_3OD) δ: 175.0 (C-1), 67.2 (C-4), 67.0 (C-3), 35.8 (C-2), 15.4 (C-5)。根据以上数据鉴定化合物 **16** 为 3-乙氧基丙酸。

化合物 **17**：无色固体，FAB-MS m/z: 235 [M－H]$^-$，结合 ^{1}H-和 ^{13}C-NMR 谱数据推测分子式为 $C_{10}H_{20}O_6$。^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD) δ: 3.91 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-3), 3.84 (1H, m, H-5), 3.78 (1H, dd, J = 9.6, 3.2 Hz, H-4), 3.76 (1H, dd, J = 12.4, 1.6 Hz, H-6), 3.75 (1H, d, J = 11.2 Hz, H-1a), 3.70 (1H, d, J = 11.2 Hz, H-1b), 3.66 (1H, dd, J = 12.4, 2.0 Hz, H-6), 3.51 (2H, m, H-1′), 1.56 (2H, m, H-2′), 1.38 (2H, m, H-3′), 0.94 (3H, t, J = 7.2 Hz, H-4′)；^{13}C-NMR (100 MHz, CD_3OD) δ: 101.4 (C-2), 71.4 (C-4), 70.9 (C-5), 70.5 (C-3), 65.0 (C-6), 63.4 (C-1), 61.5 (C-1′), 33.3 (C-2′), 20.5 (C-3′), 14.3 (C-4′)。以上数据与文献报道基本一致[24]，故鉴定化合物 **17** 为正丁基-β-*D*-吡喃果糖苷。

化合物 **18**：无色固体，FAB-MS m/z: 186 [M＋H]$^+$，结合 ^{1}H- 和 ^{13}C-NMR 谱数据推测分子式为 $C_9H_{15}O_3N$。^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD) δ: 4.28 (1H, dd, J = 8.8, 4.4 Hz, H-5), 4.17 (2H, t, J = 6.6 Hz, H-1′), 2.48 (1H, m, H-4), 2.33 (2H, m, H-3), 2.14 (1H, m, H-4), 1.65 (2H, m, H-2′), 1.41 (2H, qt, J = 7.3, 7.3 Hz, H-3′), 0.95 (3H, t, J = 7.3 Hz, H-4′)；^{13}C-NMR (100 MHz, CD_3OD) δ: 180.6 (C-2), 173.7 (C-6), 66.2 (C-1′), 57.0 (C-5), 31.7 (C-2′), 30.3 (C-3), 25.9 (C-4), 20.1 (C-3′), 14.0 (C-4′)。以上数据与文献报道基本一致[25]，故鉴定化合物 **18** 为焦谷氨酸正丁酯。

参考文献

[1] 王艳梅, 李智恩, 徐祖洪. 孔石莼化学组分和药用活性研究进展 [J]. 海洋科学, 2000, 24(3): 25-28.

[2] 卢启洪, 徐娟华, 赵 昱, 等. 孔石莼化学成分的研究 [J]. 中国药学杂志, 2008, 43(8): 582-584.

[3] Qi H M, Huang L Y, Liu X L, *et al*. Antihyperlipidemic activity of high sulfate content derivative of polysaccharide extracted from *Ulva pertusa* (Chlorophyta) [J]. *Carbohydr Polym*, 2012, 87(2): 1637-1640.

[4] Qi H M, Zhang Q B, Zhao T T, *et al*. Antioxidant activity of different sulfate content derivatives of polysaccharide extracted from *Ulva pertusa* (Chlorophyta) *in vitro* [J]. *Int J Bio Macromol*, 2005, 37(4): 195-199.

[5] Song L, Chen X L, Liu X D, *et al*. Characterization and comparison of the structural features, immune-modulatory and anti-avian influenza virus activities conferred by three algal sulfated polysaccharides [J]. *Mar Drugs*, 2016, 14(1): 4.

[6] Shi J M, Cheng C L, Zhao H T, *et al*.*In vivo* anti-radiation activities of the *Ulva pertusa* polysaccharides and polysaccharide-iron (III) complex [J]. *Int J Biol Macromol*, 2013, 60(6): 341-346.

[7] Bian J, Chu Z Y, Bao L L, *et al*. Effect of polysaccharide from *Ulva pertusa* on immune function in mice [J]. *Chin J Biochem Pharm*, 2006, 27(5): 276-279.

[8] Wang C Y, Han L, Kang K, *et al*. Secondary metabolites from green algae *Ulva pertusa* [J]. *Chem Nat Compd*, 2010, 46(5): 828-830.

[9] 徐娟华, 卢启洪, 赵 昱. 绿藻孔石莼脂类化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2007, 32(15): 1536-1538.

[10] Ali I, Manzoor Z, Koh Y S. 3-Hydroxy-4,7-megastigmadien-9-one, isolated from *Ulva pertusa*,

inhibits LPS-induces inflammatory response by down-regulating mitogen-activated protein kinase and NF-κB pathways [J]. *J Bacteriol Virol*, 2016, 46(3): 167-172.

[11] Ali I, Manzoor Z, Koo J E, *et al*. 3-Hydroxy-4,7-megastigmadien-9-one, isolated from *Ulva pertusa*, attenuates TLR9-mediated inflammatory response by down-regulating mitogen-activated protein kinase and NF-κB pathways [J]. *Pharm Biol*, 2016, 55(1): 435-440.

[12] Ahmad V U, Ali M S. Terpenoids from marine red alga *Laurencia pinnatifida* [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(12): 4172-4174.

[13] 黄 艳, 武 旭, 文建文, 等. 粗齿冷水花的化学成分研究 [J]. 中草药, 2016, 47(18): 3159-3163.

[14] Sakamoto B, Hokama Y, Horgen F D, *et al*. Isolation of a sulfoquinovosyl monoacylglycerol from *Bryopsis* sp. (Chlorophyta): Identification of a factor causing a possible species-specific ecdysis response in *Gambierdiscus toxicus* (Dinophyceae) [J]. *J Phycol*, 2000, 36(5): 924-931.

[15] Murakami N, Morimito T, Imamura H, *et al*. Enzymatic transformation of glyceroglycolipids into sn-1 and sn-2 lysoglyceroglycolipids by use of *Rhizopus arrhizus* lipase [J]. *Tetrahedron*, 1994, 50(7): 1993-2002.

[16] Doi J T, Goodrow M H, Musker W K. Neighboring group participation in organic redox reactions.11. Anchimeric assistance by the carboxylate anion in aqueous iodine oxidations of 3-(alkylthio) propanoates [J]. *J Org Chem*, 1986, 51(7): 1026-1029.

[17] 王晓飞, 李 辰, 郑媛媛, 等. 油橄榄叶多酚类成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(5): 848-851.

[18] 王雪晶, 谢 雪, 罗 鑫, 等. 大株红景天化学成分研究 (I) [J]. 中草药, 2015, 46(23): 3471-3474.

[19] Kimura J, Maki N. New loliolide derivative from the brown alga *Undaria pinnatifida* [J]. *J Nat Prod*, 2002, 65(1): 57-58.

[20] 傅淋然, 马青云, 黄圣卓, 等. 灰毛浆果楝茎的化学成分 [J]. 中草药, 2015, 46(5): 633-638.

[21] 汪 琼, 徐永艳. 香花藤化学成分的研究 [J]. 中草药, 2015, 46(12): 1742-1748.

[22] 林建斌, 赵立春, 郭建忠, 等. 金荞麦地上部分化学成分的研究 [J]. 中草药, 2016, 47(11): 1841-1844.

[23] Suzuki Y, Seki T, Tanaka S, *et al*. Intramolecular tsuji-trost-type allylation of carboxylic acids: asymmetric synthesis of highly π-allyl donative lactones [J]. *J Am Chem Soc*, 2015, 137(30): 9539-9542.

[24] Zhang C Z, Xu X Z, Li C. Fructosides from *Cynomorium songaricum* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 41(3): 975-976.

[25] Tang Y P, Yu B, Hu J, *et al*. The chemical constituents from the bulbs of *Ornithogalum caudatum* [J]. *J Chin Pharm Sci*, 2001, 10(4): 169-171.