



Mémoire / Full paper

Identification de glycolipides isolés d'algues et de cnidaire de la côte sénégalaise

Moussoukhoye Sissokho Diop, Abdoulaye Samb *

Laboratoire des produits naturels, département de chimie, faculté des sciences et techniques, UCAD, Dakar, Sénégal

Reçu le 9 septembre 2003 ; accepté le 23 décembre 2003

Disponible sur internet le 21 septembre 2004

Résumé

Poursuivant l'étude des composantes polaires d'organismes marins, nous avons isolé six glycolipides (1–6) : d'une part, quatre glycéroglycolipides – un monogalactosyldiacylglycérol MGDG (1), un digalactosyldiacylglycérol DGDG (2) et un sulfolipide désigné par SQDG (3), obtenus tous les trois à partir de l'algue rouge *Meristotheca senegalensis*, et un sulfolipide monoacylé SQMG (4), extrait de l'algue rouge *Caulacanthus ustulatus* – et, d'autre part, deux sphingoglycolipides – α -D-galactopyranosylcéramide (5) et β -D-glucopyranosylcéramide (6), isolés à partir du cnidaire *Alcyonium sp.* Les glycolipides sont généralement constitués d'homologues qui diffèrent par la taille et la terminaison (soit éthyle ou isopropyle) des chaînes alcoyle et acyle. Dans cet article, nous décrivons la détermination structurale en exploitant les données spectrales de RMN (^1H , COSY, ROESY) et de masse (FAB) des glycéroglycolipides (1, 2, 3, 4) et des sphingoglycolipides (5, 6). **Pour citer cet article :** M.S. Diop, A. Samb, C. R. Chimie 7 (2004).

© 2004 Publié par Elsevier SAS pour Académie des sciences.

Abstract

Identification of glycolipids isolated from red algae and cnidaria of the Senegalese coast. In the ongoing study on polar ingredients of marine organisms, we have isolated six glycolipids (1–6): on the one hand, four glyceroglycolipids – a monogalactolipid, designated as monogalactosyldiacylglycerol MGDG (1), a digalactolipid designated as DGDG (2) and a sulfonoglycolipid diacylated designated as SQDG (3), all three obtained from the red alga *Meristotheca senegalensis*, and a sulfonoglycolipid monoacylated SGMG (4) from the red alga *Caulacanthus ustulatus* – and, on the other hand, two sphingoglycolipids – α -D-galactopyranosylceramide (5) and β -D-glucopyranosylceramide (6), obtained from the cnidaria *Alcyonium sp.* Glycolipids are usually composed of homologues that differ by the length and the terminus (either ethyl or isopropyl) of the alkyl and acyl chains of the non-carbohydrate part of the molecule. We present herein the isolation and the structure elucidation through NMR (^1H , COSY, ROESY) and mass spectrometry (FAB) of glyceroglycolipids (1, 2, 3, 4) and sphingoglycolipids (5, 6). **To cite this article:** M.S. Diop, A. Samb, C. R. Chimie 7 (2004).

© 2004 Publié par Elsevier SAS pour Académie des sciences.

Mots clés : Glycolipide ; Algue ; Cnidaire ; Chromatographie en phases inversées ; RMN ; FAB

Keywords: Glycolipid; Alga; Cnidaria; Reverse phase chromatography; NMR; FAB

* Auteur correspondant.

Adresse e-mail : sambab@ucad.sn (A. Samb).

1. Introduction

L'étude des phases polaires des algues rouges *Meristotheca senegalensis* et *Caulacanthus ustulatus* et du cnidaire *Alcyonium sp.* a abouti à l'isolement et la détermination structurale par les méthodes spectrométriques de RMN (^1H , COSY, ROESY) et de masse (FAB) de six glycolipides (**1–6**), généralement constitués d'homologues (Fig. 1).

Un glycéroglycolipide comprend une partie alcool, qui est le glycérol, avec au moins une liaison osidique, les deux autres groupes hydroxyles pouvant être acylés par un acide gras ou alkylés par un résidu constitué d'une longue chaîne. Pour le sphingoglycolipide, l'alcool n'est plus le glycérol, mais un amino-alcool à longue chaîne, appelé base sphingosine. Cette dernière est liée à une chaîne acyle et l'ensemble porte le nom de céramide. La structure du sphingoglycolipide résulte de la fixation d'une ou de plusieurs unités glucidiques sur la fonction alcool primaire du céramide.

Les glycolipides sont les constituants des membranes des cellules animales et végétales. Ils jouent un rôle physiologique important [1] (rôle protecteur, réserve glucidique, etc.). Composés polaires, ils se signalent par leur activité biologique. De nombreux tests sont réalisés. Les plus prometteurs font l'objet de synthèse. Les premiers glycolipides sont connus depuis plus d'un siècle [2]. Ce n'est qu'en 1973 que les premiers glycolipides marins ont été découverts dans le cyanobactérium [3].

2. Matériel et méthodes

Les algues rouges *Meristotheca senegalensis* et *Caulacanthus ustulatus* sont récoltées en marée basse à La Pointe-des-Almadies (à 6 km de Dakar) respectivement en juin 1994 et avril 1995. Quant au cnidaire *Alcyonium sp.*, il a été récolté en échouage à Joal (à 112 km de Dakar) en mai 1997.

Le matériel biologique est trié, lavé avant d'être soumis à une extraction au méthanol. La phase méthanolique est évaporée à sec pour subir une série de partitions, et de fractionnements par chromatographie. L'utilisation de la chromatographie en phases inversées (RP-18) est l'étape déterminante de l'isolement. La chromatographie sur couches minces développée

dans un mélange hexane/AcOEt (60:40) donne, après révélation avec une solution ferrique d'orcinol ou le réactif d'Honegger [3], une tache rose caractéristique des glycolipides.

Le fractionnement et l'isolement sont effectués sur un appareil Varian 2510 RI-3, équipé d'un détecteur à indice de réfraction. Les spectres de masse FAB sont enregistrés, soit sur un appareil VGProspec-Autospec (matrice = glycérol) ou ZabSpec (matrice = alcool *méta*-nitrobenzylique). Les mesures des spectres RMN ^1H et COSY sont obtenues à partir d'un spectromètre Bruker AMX-500 ; le spectre ^{13}C (SQMG) est enregistré à 125 MHz.

3. Résultats et discussions

Le spectre ^1H (CDCl_3) d'un glycolipide possède un ensemble de signaux caractéristiques [4] :

- un doublet vers $\delta = 4,5$ ppm, relatif aux méthyles terminaux des chaînes acyles ;
- un signal élargi à $\delta = 1,25$ ppm, correspondant à la chaîne méthylénique des acides gras ;
- une série de signaux entre $\delta = 3,5$ et $\delta = 4,5$ ppm, signaux relatifs aux protons oxyméthyléniques et oxyméthiniques.

Pour le sphingoglycolipide, le spectre présente un signal doublet supplémentaire à 7,2 ppm, caractéristique du proton amidique du céramide [5].

Dans l'optique d'améliorer la résolution des signaux, on procède à la peracétylation des glycolipides en présence d'anhydride acétique [6]. Excepté en ce qui concerne le SQDG **3** et le SQMG **4**, l'attribution des signaux est faite sur les spectres des dérivés peracétylés en exploitant les résultats RMN (^1H , COSY et ROESY) et de masse FAB et en les comparant avec les données de la littérature [4–7]. Le déplacement chimique du proton anomérique constitue le point initial dont la lecture des corrélations COSY établira l'enchaînement hydrocarboné et la nature du résidu glucidique.

L'analyse du spectre de masse FAB⁺ (**1**) donne pour l'ion moléculaire la formule $\text{C}_{49}\text{O}_{14}\text{H}_{86} + n \text{CH}_2$ ($n = 0-1$) en accord avec la formule du MGDG peracétylé. Le doublet à $\delta = 4,48$ ppm est relatif au proton anomérique 1'. À l'examen des spectres ^1H et COSY, la valeur élevée de la constante de couplage 9,1 Hz suggère un couplage 1',2'-diaxial indiquant l'anomé

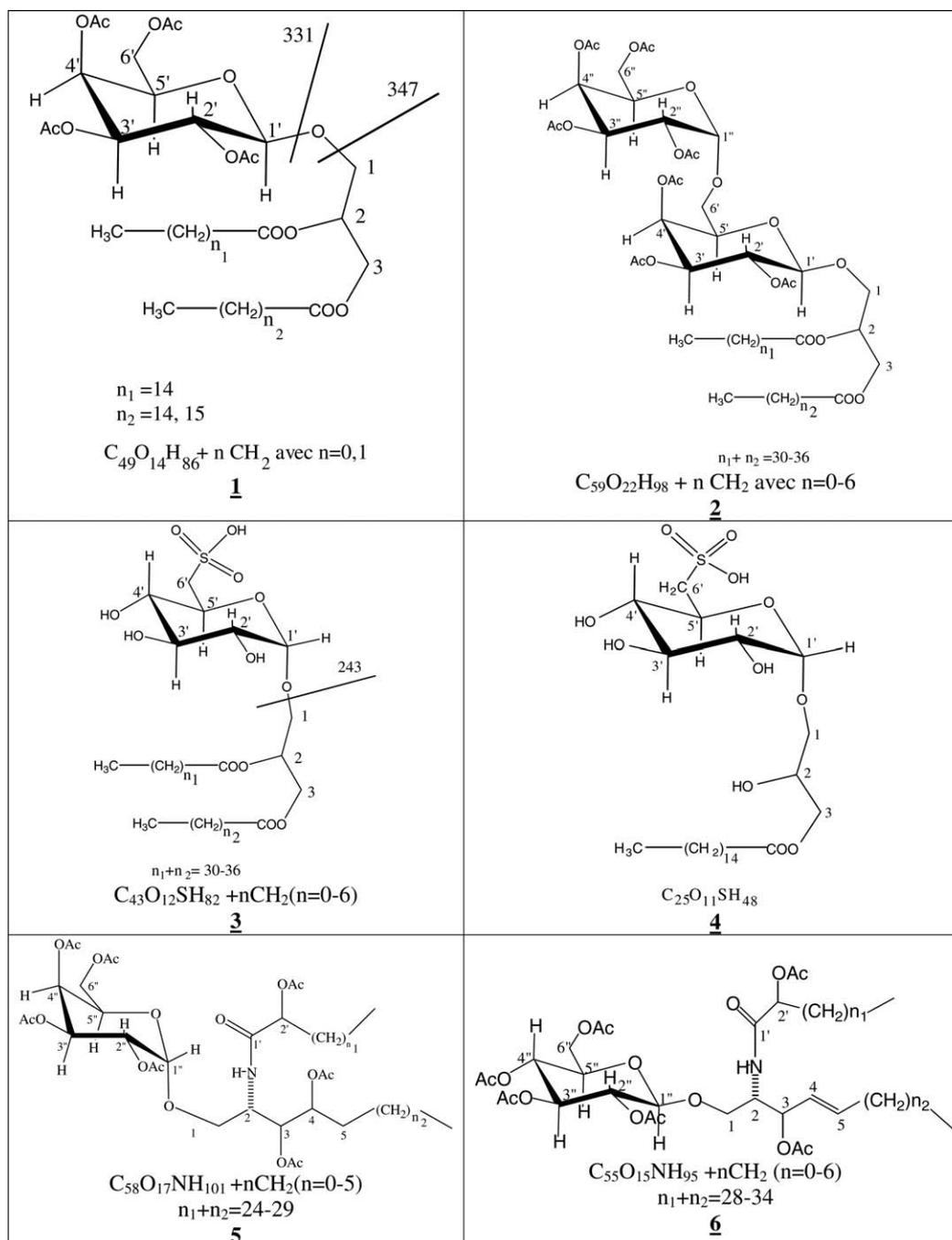


Fig. 1. Structure des six glycolipides.

β . Le signal (5,18 ppm) du proton 2' apparaît sous forme de doublet dédoublé avec les constantes de couplage 9,1 Hz et 6,8 Hz : on assiste encore à deux couplages 1',2'-diaxial – et 2',3'-diaxial. Le proton

suivant 3' résonne à $\delta = 5,02$ ppm ($J = 6,8$ Hz et $J = 4,5$ Hz), indiquant un couplage 3',2'-diaxial et un couplage 3'-axial,4'-équatorial. Les valeurs des constantes de couplage des protons 4' (4,5 Hz) et 5' (6,8 Hz)

Tableau 1
Données ^1H RMN du composé **1**

Positions des atomes de carbone	$\delta^1\text{H}$ (multiplicité)	J (Hz)	Attributions
1a	3,95 (dd)	11,1 ; 5,8	$\text{CH}_2\text{-O}$
1b	3,69 (dd)	11,1 ; 6,7	$\text{CH}_2\text{-O}$
2	5,22 (dd)	11,1 ; 6,7	CH-O
3a	4,32 (dd)	10,5 ; 6,2	$\text{CH}_2\text{-O}$
3b	4,12 (dd)	10,5 ; 5	$\text{CH}_2\text{-O}$
1'	4,48 (d)	9,1 (β)	CH-O
2'	5,18 (dd)	9,1 ; 6,8	CH-O
3'	5,02 (dd)	6,8 ; 4,5	CH-O
4'	5,38 (d)	4,5	CH-O
5'	3,92 (t)	6,8	CH-O
6'a	4,17 (m)	—	$\text{CH}_2\text{-O}$
6'b	4,15 (m)	—	$\text{CH}_2\text{-O}$
	0,99 (t)	6,6	$\text{CH}_3\text{-CH}_2$
	1,27 (bs)	—	$(\text{CH}_2)_n$
	1,57 (m)	—	$\text{CH}_2\text{-}$
			$\text{CH}_2\text{-CO}$
	2,32 (t)	7,7	$\text{CH}_2\text{-CO}$
	1,98 (s) ; 2,06 (s) ;	—	(4) $\text{CH}_3\text{-CO}$
	2,08 (s) ; 2,16 (s)		

permettent de conclure que le proton 4' est équatorial et le proton 5' axial (Tableaux 1 et 2).

On observe quatre singulets à $\delta = 1,98, 2,06, 2,08$ et $2,16$ ppm, indiquant la présence de groupes acétyles ce qui permet de donner la formule $\text{C}_{41}\text{O}_{10}\text{H}_{78}$ pour le MGDG intact. Le déplacement chimique du proton 5' ($\delta = 3,92$ ppm) indique que la fonction OH portée par cet atome de carbone n'est pas acétylée. De plus, il n'existe pas de corrélation directe entre les protons 1' et 5', d'une part, et 1' et 6', d'autre part. La forme cyclique est donc le β -D-galactopyranosyl.

Le spectre COSY de **1** (CDCl_3) montre que le proton 2 résonant à $\delta = 5,22$ ppm est couplé à deux paires de protons méthyléniques non équivalents : (3,95 ppm, 3,69 ppm), d'une part, et (4,32 ppm, 4,12 ppm), d'autre part. Cette remarque confirme la présence de la partie glycérol acylée en position 2. En effet, l'intervalle de résonance pour les protons méthyléniques 3 du glycérol est (4,15–4,2 ppm) lorsque cette position est acylée [7]. Le β -D-galactopyranosyl est donc fixé sur le carbone 1 du glycérol.

Les signaux des chaînes acyles sont généralement superposés. Le triplet à $\delta = 0,99$ ppm ($J = 6,6$ Hz) est attribué au groupe méthyle terminal adjacent au pre-

Tableau 2
Données ^1H RMN du composé **2**

Positions des atomes de carbone	$\delta^1\text{H}$ (multiplicité)	(ppm)	J (Hz)	Attributions
1a	3,98 (dd)	11,1 ; 2,7		$\text{CH}_2\text{-O}$
1b	3,68 (dd)	11,1 ; 2,7		$\text{CH}_2\text{-O}$
2	5,22 (dd)	8,3 ; 2,7		CH-O
3a	4,32 (dd)	7,7 ; 4,5		$\text{CH}_2\text{-O}$
3b	4,12 (m)	—		$\text{CH}_2\text{-O}$
1'	4,48 (d)	9,1 (β)		CH-O
2'	5,17 (dd)	8,3 ; 3,3		CH-O
3'	5,02 (dd)	9,1 ; 4,2		CH-O
4'	5,42 (dd)	4,8 ; 3,6		CH-O
5'	3,86 (t)	7,2		CH-O
6'a	3,88 (dd)	8,9 ; 3,3		$\text{CH}_2\text{-O}$
6'b	3,45 (dd)	8,9 ; 4,3		$\text{CH}_2\text{-O}$
1''	4,95 (d)	3,8 (α)		CH-O
2''	5,13 (dd)	9,1 ; 3,6		CH-O
3''	5,29 (dd)	8,9 ; 4,2		CH-O
4''	5,45 (dd)	4,5 ; 2,6		CH-O
5''	4,22 (t)	7,1		CH-O
6''a	4,16 (dd)	10 ; 7,1		$\text{CH}_2\text{-O}$
6''b	4,13 (m)	—		$\text{CH}_2\text{-O}$
	0,94 (2t)	6,8		CH_3
	1,25 (bs)	—		$(\text{CH}_2)_n$
	1,56 (m)	—		$\text{CH}_2\text{-}$
				$\text{CH}_2\text{-CO}$
	2,32 (t)	7,7		$\text{CH}_2\text{-CO}$
	1,96–2,17 (7s)	—		$\text{CH}_3\text{CO}(7)$

mier méthylène de la chaîne acyle. Le triplet à $\delta = 2,32$ ppm ($J = 7,7$ Hz) est relatif au méthylène en α de la fonction ester. On remarque, en outre, un multiplet et un singulet élargi respectivement à $\delta = 1,57$ et $1,27$ ppm, attribuables à $\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CO})$ et $(\text{CH}_2)_n$.

Pour **2**, une série d'ions moléculaires : 1159, 1173, 1187, 1201, 1215, 1229 et 1243 permet de donner la formule $\text{C}_{59}\text{O}_{22}\text{H}_{98} + n \text{CH}_2$ ($n = 0\text{--}6$).

Le spectre COSY (CDCl_3) présente les mêmes systèmes de spins que le MGDG peracétylé et un système de spins supplémentaire relatif au deuxième résidu de sucre. Les déplacements chimiques et les constantes de couplage sont en accord avec le β -D-galactopyranosyl ($\delta = 4,48$ ppm, $J = 9,1$ Hz) pour le premier résidu et l' α -D-galactopyranosyl ($\delta = 4,95$ ppm, $J = 3,8$ Hz) pour la deuxième unité glucidique. Le spectre ^1H montre sept singulets relatifs à des groupes acétyles, donnant la formule brute $\text{C}_{45}\text{O}_{15}\text{H}_{84}$ pour le DGDG intact. Cette formule possède quatre degrés d'insaturation ; si

Tableau 3
Données ^1H RMN du composé **3**

Positions des atomes de carbone	δ ^1H (ppm) (multiplicité)	J (Hz)	Attributions
1a	3,62 (dd)	12,1 ; 5	$\text{CH}_2\text{-O}$
1b	4,14 (dd)	12,5 ; 5	$\text{CH}_2\text{-O}$
2	5,35 (m)	—	CH-O
3a	4,22 (dd)	12,5 ; 5	$\text{CH}_2\text{-O}$
3b	4,55 (dd)	11,1 ; 5	$\text{CH}_2\text{-O}$
1'	4,81 (d)	4,5 (α)	CH-O
2'	3,44 (dd)	9,1 ; 4,5	CH-O
3'	3,67 (t)	11,1	CH-O
4'	3,13 (t)	11,1	CH-O
5'	4,10 (t)	11,1	CH-O
6'a	3,4 (m)	—	$\text{CH}_2\text{-S}$
6'b	2,94 (dd)	11,1 ; 9,1	$\text{CH}_2\text{-S}$

on affecte 2 aux carbonyles des chaînes acyles, la présence des deux cycles est confirmée. La comparaison des déplacements chimiques des protons 6'a et 6'b avec les résultats de dérivés analogues [8] établit la liaison entre l'atome de carbone 6' et l'atome de carbone anomérique 1''.

Au SQDG **3** est attribuée la formule brute $\text{C}_{43}\text{O}_{12}\text{SH}_{82} + n \text{CH}_2$ ($n = 0\text{--}6$). L'existence du soufre est confirmée par la présence du pic de rapport $m/e = 315$, d'intensité égale à environ 4% du pic à $m/e = 313$ ($\text{C}_{11}\text{O}_8\text{SH}_{21}$)⁻. Le proton anomérique résonne à $\delta = 4,81$ ppm ($J = 4,5$ Hz). Les déplacements chimiques et les constantes de couplage définissent l'anomère α du glucopyranose. Les protons 6'a et 6'b résonnent à champ fort comparés à leurs analogues de MGDG et DGDG indiquant des protons thiométhyléniques [9]. Le 6-désoxyglucose est appelé quinovose, d'où le nom sulfoquinovosyl consacré à ce type de résidu glucidique (Tableaux 3 et 4).

Le SQMG **4** isolé de l'algue *Caulacanthus ustulatus*, contrairement aux glycéroglycolipides précédents, présente sur le spectre de masse FAB⁻ un pic unique de rapport $m/e = 555$, d'intensité 100, en accord avec la formule $\text{C}_{25}\text{O}_{11}\text{SH}_{48}$. On observe en outre le pic à $m/e = 255$ relatif à l'acide palmitique montrant une chaîne acyle unique.

Sur le spectre COSY (CD_3OD) on remarque trois systèmes de spins : l'unité glucidique, le glycérol et la chaîne acyle. Le proton anomérique ($\delta = 4,58$ ppm et $J = 5$ Hz) indique l'anomère α . Le proton 2 du glycérol de SQMG résonne à champ fort ($\delta = 3,94$ ppm) com-

Tableau 4
Données ^1H RMN et ^{13}C du composé **4**

Positions des atomes de carbone	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)	$\delta^1\text{H}$ (ppm) (multiplicité)	J (Hz)	Attributions
1a	69,8	3,7 (dd)	9,4 ; 6,2	$\text{CH}_2\text{-O}$
1b	69,8	3,33 (m)	—	$\text{CH}_2\text{-O}$
2	69,5	3,94 (d)	6,2	CH-O
3a	65,3	3,96 (dd)	9,4 ; 6,2	$\text{CH}_2\text{-O}$
3b	65,3	3,85 (m)	—	$\text{CH}_2\text{-O}$
1'	—	4,58 (d)	5 (α)	CH-O
2'	72	3,19 (m)	—	CH-O
3'	74,8	3,43 (t)	9,4	CH-O
4'	73,4	2,96 (t)	9,4	CH-O
5'	68,6	3,88 (m)	—	CH-O
6'a	55,2	2,94 (dd)	12,5 ; 6,2	$\text{CH}_2\text{-S}$
6'b	55,2	2,6 (dd)	12,5 ; 6,2	$\text{CH}_2\text{-S}$

paré aux protons analogues dans MGDG, DGDG et SQDG, indiquant un proton hydroxyméthinique.

La corrélation ROESY observée entre le proton anomérique 1' et les protons méthyléniques 1a et 1b du glycérol permet d'établir la liaison entre l'atome de carbone anomérique 1' et l'atome de carbone 1 du glycérol. Le spectre RMN ^1H (CD_3OD) contient un triplet à $\delta = 0,96$ ppm, attribuable au méthyle de l'unique chaîne acyle en position 3 du glycérol.

Sur le spectre de masse FAB⁺ du sphingoglycolipide **5**, on observe deux séries d'ions moléculaires, montrant qu'il s'agit d'un mélange de deux types de sphingoglycolipides peracétylés.

La première série d'ions (1083, 1097, 1111, 1125, 1139, 1153) présente un céramide possédant une sphingosine à chaîne aliphatique saturée correspondant à la formule $\text{C}_{58}\text{O}_{17}\text{NH}_{101} + n \text{CH}_2$ ($n = 0\text{--}5$). La qualité de la résolution du spectre de masse FAB⁺ n'a pas permis de connaître la longueur exacte des chaînes acyles et des bases sphingosines. Cependant, le nombre ($n_1 + n_2$) de groupements méthylènes a pu être évalué : il varie de 24 à 29. La seconde série (1025, 1039, 1053, 1067, 1081, 1095, 1109), dont le céramide présente une sphingosine à chaîne aliphatique insaturée possède la formule $\text{C}_{54}\text{O}_{17}\text{NH}_{91} + n \text{CH}_2$ ($n = 0\text{--}6$) ; le nombre ($n_1 + n_2$) varie de 30 à 36.

Sur le spectre ^1H (CDCl_3), le doublet du proton amidique apparaît à $\delta = 6,9$ ppm ($J = 9,1$ Hz). Celui du proton anomérique à $\delta = 4,92$ ppm ($J = 3,1$ Hz) est caractéristique de l'anomère α . On remarque sept sin-

Tableau 5
Données ¹H RMN du composé **5**

Positions des atomes de carbone	$\delta^1\text{H}$ (ppm) (multiplicité)	J (Hz)	Attributions
1a	3,38 (dd)	10 ; 7,1	CH ₂ -O
1b	3,68 (dd)	10 ; 6,25	CH ₂ -O
2	4,07 (m)	—	CH-N
2NH	6,9 (d)	9,1	NH
3	5,31 (dd)	5,5 ; 9,1	CH-O
4	4,87 (t)	6,2	CH-O
5	1,28 (bs)	—	(CH ₂) _n
2'	5,14 (t)	8,3	CH-O
3'	1,62 (m)	—	(CH ₂)-CH-O
1''	4,92 (d)	3,1(α)	CH-O
2''	5,13 (m)	—	CH-O
3''	5,26 (dd)	4,2 ; 9,1	CH-O
4''	5,33 (d)	3,8	CH-O
5''	4,34 (t)	7,7	CH-O
6'a	4,04 (m)	—	CH ₂ -O
6'b	4,1 (m)	—	CH ₂ -O
	1,97–2,26 (7s)	—	7 CH ₃ CO

gulets, dont quatre (2'', 3'', 4'' et 6'') appartiennent au résidu de galactose sous forme pyranose. Les trois groupes restants sont attribués au céramide, mettant en évidence une chaîne acyle acétylée en position 2' ($\delta = 5,14$ ppm) et une base sphingosine 3,4-diacétylée ($\delta = 5,31$ ppm et 4,87 ppm, respectivement ; **Tableau 5**).

Les signaux relatifs aux protons éthyléniques apparaissent respectivement sous forme de doublet à $\delta = 5,12$ ppm ($J = 5,5$ Hz) et de doublets dédoublés à $\delta = 5,44$ ppm ($J = 5,5$ Hz et $J = 9,1$ Hz). Cependant, l'attribution du reste des signaux du sphingoglycolipide à base sphingosine insaturée n'a pas été possible, du fait de leur superposition.

Sur le spectre de masse FAB+ de **6**, on n'observe pas de pic correspondant à l'ion moléculaire, mais une série de pics de rapports m/e : 949, 963, 977, 991, 1005, 1019 et 1033, représentant $[\text{M}-\text{AcOH}]^+$. On attribue à **6** la formule $\text{C}_{55}\text{O}_{15}\text{NH}_{95} + n \text{CH}_2$ ($n = 0-6$) ; ($n_1 + n_2$) varie de 28 à 34 (**Tableau 6**).

Les déplacements chimiques et les constantes de couplage de l'unité glucidique sont en accord avec le β -D-glucopyranosyl. La chaîne acyle est acétylée en position 2' et la base sphingosine en position 3. La présence de multiplets à $\delta = 5,82$ ppm et 5,86 ppm montre que la base sphingosine est insaturée.

Tableau 6
Données ¹H RMN du composé **6**.

Position des atomes de carbone	$\delta^1\text{H}$ (ppm) (multiplicité)	J (Hz)	Attributions
1a	3,59 (m)	—	CH ₂ -O
1b	3,68 (m)	—	CH ₂ -O
2	4,29 (m)	—	CH
2NH	6,34 (d)	9,1	NH
3	5,39 (m)	—	CH-O
4	5,82 (m)	—	CH =
5	5,86 (m)	—	CH =
6	1,82 (m)	—	CH ₂ -C =
7	1,58 (m)	—	(CH ₂) _n
2'	5,14 (t)	8,3	CH-O
3'	1,58 (m)	—	CH ₂ CH-O
1''	4,47 (d)	9,1 (β)	CH-O
2''	5,06 (t)	10	CH-O
3''	5,31 (t)	9,1	CH-O
4''	5,39 (m)	—	CH-O
5''	4,13 (d)	10	CH-O
6'a	3,93 (dd)	7,1 ; 5	CH ₂ -O
6'b	4,2 (dd)	7,1 ; 5,5	CH ₂ -O
	1,95–2,15 (6s)	—	(6) CH ₃ -CO

À l'exception de SQMG, tous les glycolipides identifiés sont un mélange d'homologues : MGDG (deux homologues), DGDG (sept), SQDG (sept), α -D-galactopyranosylcéramide (treize), β -D-glucopyranosylcéramide (sept).

4. Conclusion

Les glycolipides étudiés sont généralement des mélanges constitués d'homologues. Le SQDG **3** isolé de *Meristotheca senegalensis*, et isolé au paravent des cyanobactéries a été testé positif anti-HIV par une équipe américaine [10]. Le cnidaire *Alcyonium sp.* contient l' α -D-galactopyranosylcéramide, appartenant à la famille des agélasphines, substances isolées de l'éponge *Agelas mauritanus* et douées d'activité antitumorale [11]. Les glycolipides isolés de *Meristotheca senegalensis*, de *Caulacanthus ustulatus* et de l'*Alcyonium sp.* pourraient être testés pour une éventuelle activité cytotoxique, voire antivirale, ou servir d'intermédiaires réactionnels dans la synthèse de nouvelles biomolécules. Au moment où la recherche de nouvelles molécules inhibant la réplication du HIV devient un

enjeu, une voie prometteuse est ouverte pour la recherche thérapeutique future.

Références

- [1] J. Meng, K.G. Rosell, L.M. Srivastava, *Carbohydr. Res.* 161 (1987) 171.
- [2] M. Kates, Glycolipids of Higher Plants, Algae, Yeasts and Fungi, in: M. Kates (Ed.), *Handbook of Lipid Research*, Vol. 6, Plenum Press, New York, London, 1990, p. 235.
- [3] F. Lambein, C.P. Wolk, *Biochemistry* 12 (1973) 791.
- [4] V.E. Vaskovsky, E.Y. Kostetsky, V.I. Svetashev, I.G. Zhukova, G.P. Smirnova, *Comp. Biochem. Physiol.* 34 (1970) 163.
- [5] H. Kikuchi, Y. Tsukitani, T. Manda, T. Fujii, H. Nakanishi, M. Kobayashi, I. Kitagawa, *Chem. Pharm. Bull.* 30 (10) (1982) 3544–3547.
- [6] V. Costantino, E. Fattorusso, A. Mangoni, M. di Rosa, A. Ianaro, P. Maffia, *Tetrahedron* 52 (5) (1996) 1573–1578.
- [7] V. Costantino, E. Fattorusso, A. Mangoni, *J. Org. Chem.* 58 (1993) 186.
- [8] N. Murakami, H. Shirahashi, J. Sakakibara, Y. Tsuchida, *Chem. Pharm. Bull.* 40 (1) (1992) 285.
- [9] Z.D. Jiang, W.H. Gerwick, *Phytochemistry* 29 (5) (1990) 1433.
- [10] D.M. Gordon, S.J. Danishefsky, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 659.
- [11] T. Natori, Y. Koezuka, T. Higa, *Tetrahedron Lett.* 34 (35) (1993) 5591.