

关于黄酮类天然药物化学

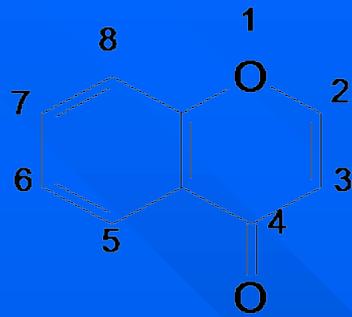
第一节 概述

- 黄酮类化合物大多具有颜色，在植物体内大部分与糖结合成苷，一部分以游离形式存在。
- 黄酮类化合物广泛分布于植物界中，而且生理活性多种多样，引起了国内外的广泛重视，研究进展很快。

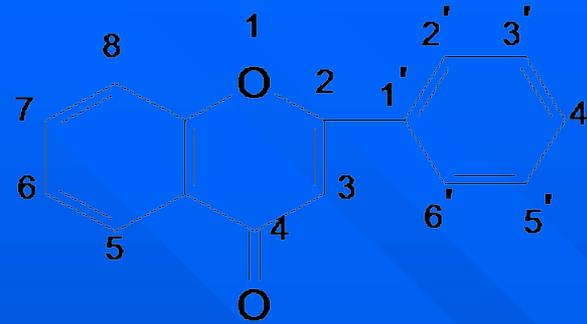
- 仅截止到目前为止，国内外已发表的黄酮类化合物共2700多个（主要是天然黄酮类，也有少部分为合成品），并以黄酮醇类最为常见，约占总数的三分之一，其次为黄酮类，占总数的四分之一以上，其余则较少见。

一、黄酮类化合物生物合成的基本途径

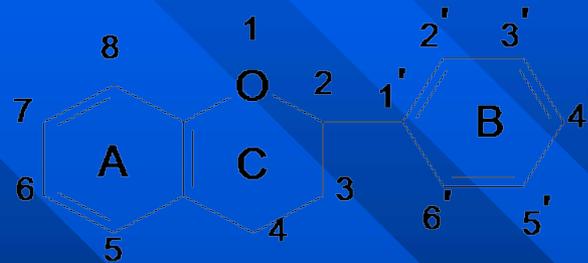
- 以前，黄酮类化合物(flavonoids)主要是指基本母核为**2-苯基色原酮**(2-phenyl-chromone)类化合物，现在则是泛指**两个苯环（A-与B-环）通过中央三碳链相互联结而成的一系列化合物**。



É«Ô íª



2-±½»ùÉ«Ô íª



C₆—C₃—C₆

生物合成研究表明**A**环来自于三个丙二酰辅酶A，**B**环来自于桂皮酰辅酶A

黄酮类化合物的生物活性

1. 对心血管系统的作用

- Vp样作用：芦丁、橙皮苷等有Vp样作用，能降低血管脆性及异常通透性，可用作防治高血压及动脉硬化的辅助治疗剂。
- 扩冠作用：芦丁、槲皮素、葛根素、人工合成的立可定。
- 降血脂及胆固醇：木樨草素

■ 芦丁

- 是从我国独有的国槐的花蕾中提取的植物药，具有降低毛细血管的异常通透性和脆性的作用，是心脑血管保护药，是国内治疗心脑血管疾病制剂的主要成分，国外还大量用于食品添加剂和化妆品的生产当中。

2. 抗肝脏毒作用

- 从水飞蓟种子中得到的水飞蓟素等黄酮类化合物具有保肝作用，用于治疗急、慢性肝炎、肝硬化及多种中毒性肝损伤。
- (+)-儿茶素(Catergen)也具有抗肝脏毒作用，可治疗脂肪肝及因半乳糖胺或四氯化碳等引起的中毒性肝损伤。

■ 3. 抗炎

- 芦丁及其衍生物羟乙基芦丁、二氢槲皮素等具抗炎作用。

4. 抗菌及抗病毒作用

- 如木樨草素、黄芩苷、黄芩素。

5. 解痉作用

- 异甘草素、大豆素等解除平滑肌痉挛；
- 大豆苷、葛根黄素等葛根黄酮类可缓解高血压患者的头痛等症状；
- 杜鹃素、川陈皮素、槲皮素、山柰酚、芫花素、羟基芫花素等还具有止咳祛痰的作用。

6. 雌性激素样作用

- 大豆素(daidzein)等异黄酮具有雌性激素样作用，可能是因为它们与己烯雌酚结构类似。



7.泻下作用

- 如中药营实中的营实苷A有致泻作用。

8. 清除人体自由基作用

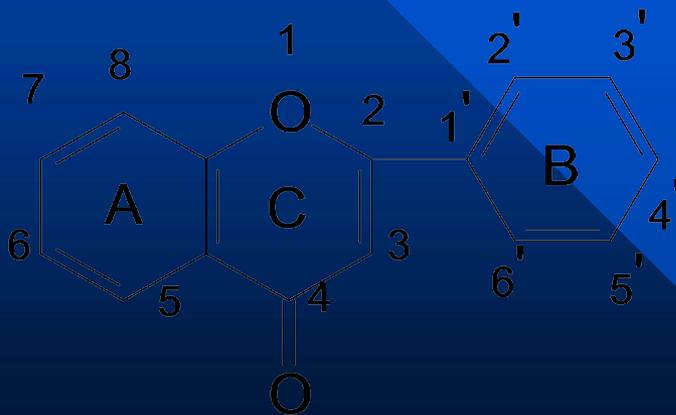
- 黄酮类化合物多具有酚羟基，易氧化成醌类而提供氢离子，故有显著的抗氧化特点。
- 另外还有降血脂、血糖，抗动脉粥样硬化及抗癌、抗突变等作用。

第二节 结构分类

- 根据中央三碳链的氧化程度、B-环连接位置（2-或3-位）以及三碳链是否构成环状等特点，可将重要的天然黄酮类化合物分类如下：

(一) 黄酮类

- 黄酮类是以2-苯基色原酮为基本母核，3位无含氧取代的一类化合物。
- 天然黄酮A环的5，7位几乎同时带有羟基，而B环常在4'位有羟基或甲氧基，3'位有时也有羟基或甲氧基。



黄酮类(flavones)

- 常见的黄酮及其苷类有芹菜素、木犀草素、黄芩苷等。



芹菜素



木犀草素



黄芩苷

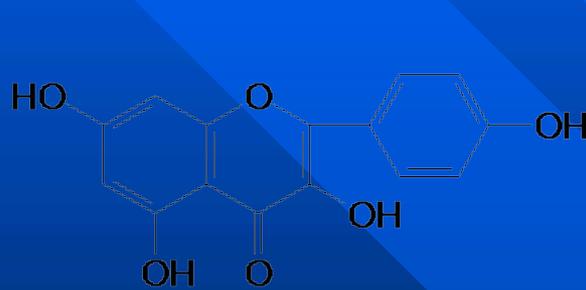
(二) 黄酮醇类

- 黄酮醇类在黄酮基本母核的3位上连有羟基或其他含氧基团。

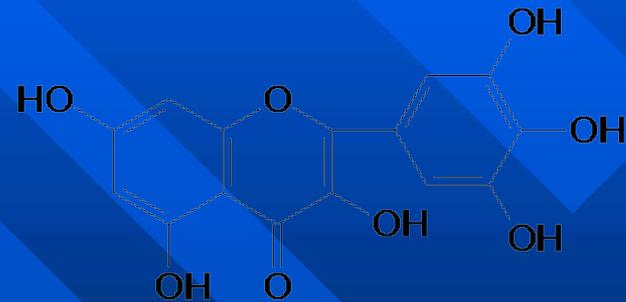


黄酮醇(flavonol)

- 常见的黄酮醇及其苷类有山柰酚、槲皮素、杨梅素、芦丁等。



山柰酚



杨梅素



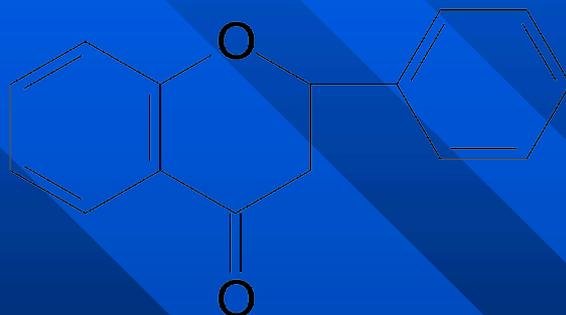
槲皮素
芦丁

R=H

R=芸香糖

(三) 二氢黄酮类

- 二氢黄酮类结构可看作是黄酮基本母核的2、3位双键被氢化而成。

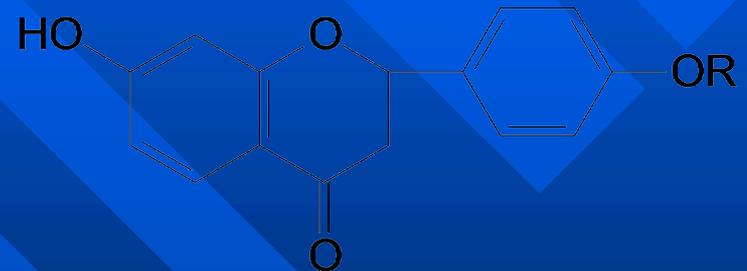


二氢黄酮类
(Flavanones)

- 如橙皮中的橙皮素和橙皮苷；甘草中的甘草素和甘草苷。



橙皮素 R=H
橙皮苷 R=芸香糖



甘草素 R=H
甘草苷 R=glc

(四) 二氢黄酮醇类

- 二氢黄酮醇是黄酮醇类的2、3位被氢化的黄酮类化合物，而且常与相应的黄酮醇共存于同一植物中。

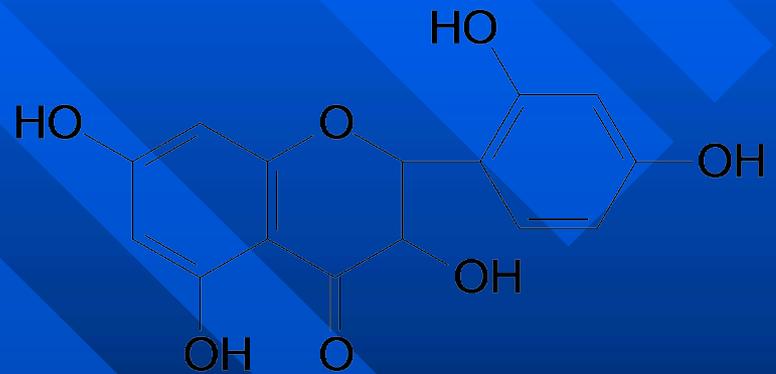


二氢黄酮醇类
(Flavanonols)

- 如满山红叶中的二氢槲皮素和槲皮素共存，桑枝中的二氢桑色素和桑色素共存。

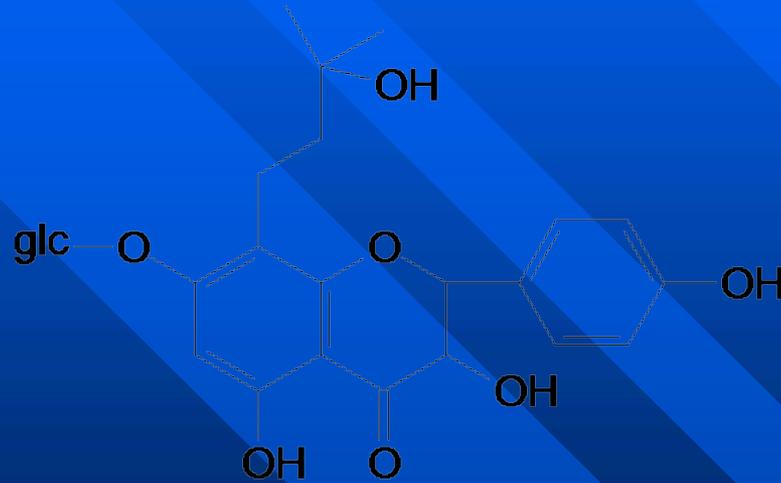


二氢槲皮素



二氢桑色素

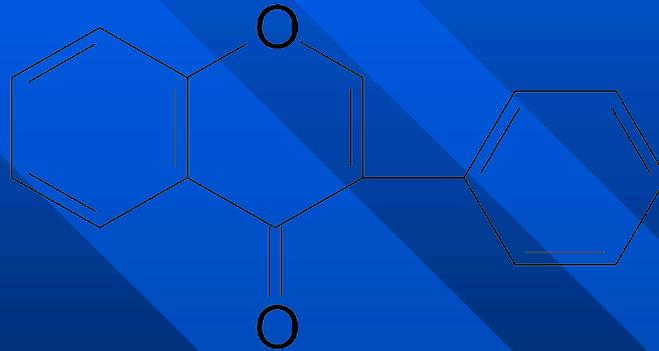
- 黄柏叶中具有抗癌活性的黄柏素-7-O-葡萄糖苷也属于二氢黄酮醇类。



黄柏素-7-O-葡萄糖苷

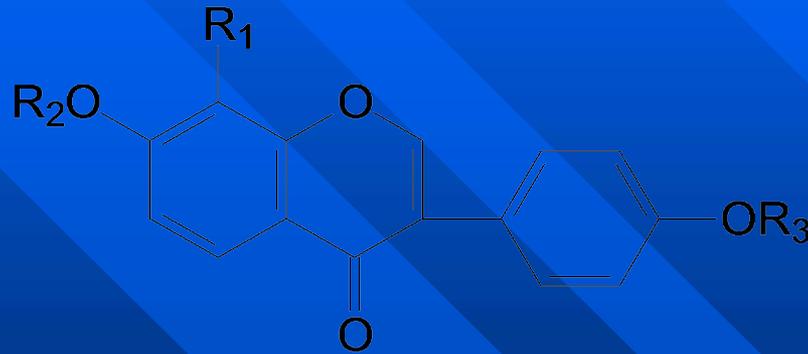
(五) 异黄酮类

- 异黄酮类母核为3-苯基色原酮的结构，即B环连接在C环的3位上。



异黄酮类
(Isoflavanone)

- 豆科植物葛根中所含有的大豆素、大豆苷、大豆素-7, 4'-二葡萄糖苷、葛根素和葛根素木糖苷均属于异黄酮类化合物。



大豆素

$R_1=R_2=R_3=H$

大豆苷

$R_1=R_3=H$ $R_2=glc$

葛根素

$R_2=R_3=H$ $R_1=glc$

大豆素-7, 4'-二葡萄糖苷

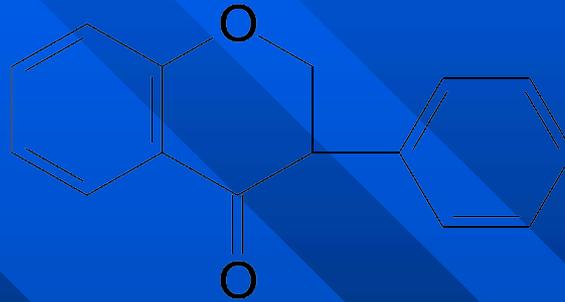
$R_1=H$ $R_2=R_3=glc$

葛根素木糖苷

$R_1=glc$ $R_2=xyl$ $R_3=H$

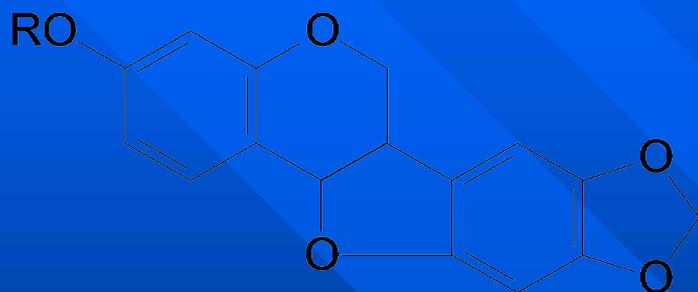
(六) 二氢异黄酮类

- 二氢异黄酮具有异黄酮的2、3位被氢化的基本母核。

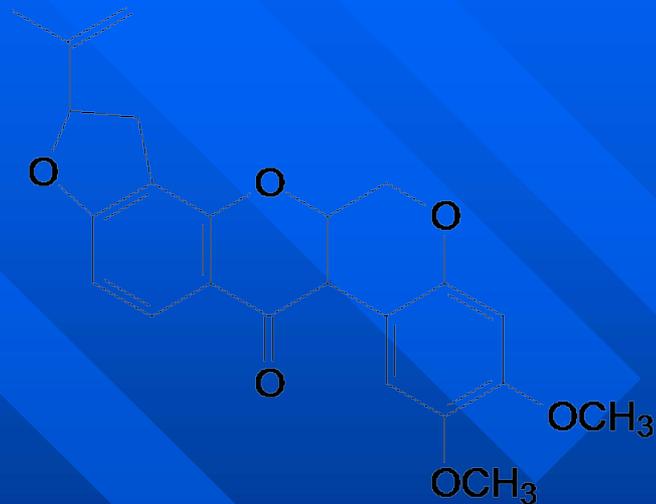


二氢异黄酮类
(Isoflavanones)

- 如中药广豆根当中含有的紫檀素、三叶豆紫檀苷、高丽槐素具有抗癌活性，苷的活性强于苷元。毛鱼藤中所含有的鱼藤酮也属于二氢异黄酮的衍生物，具有较强的杀虫和毒鱼作用。它们都属于二氢异黄酮类的衍生物。



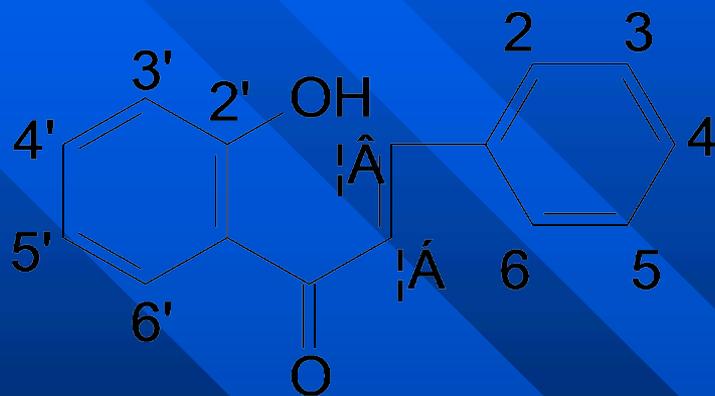
紫檀素 R=CH₃
 三叶豆紫檀苷 R=glc
 高丽槐素 R=H



鱼藤酮

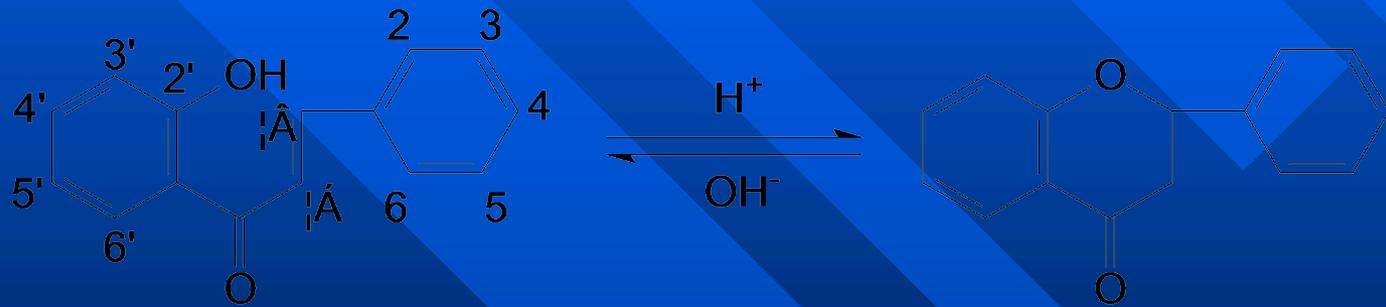
(七) 查耳酮

- 结构特点为二氢黄酮C环的1、2位键断裂生成的开环衍生物，即三碳链不构成环。



查耳酮类 (Chalcones)

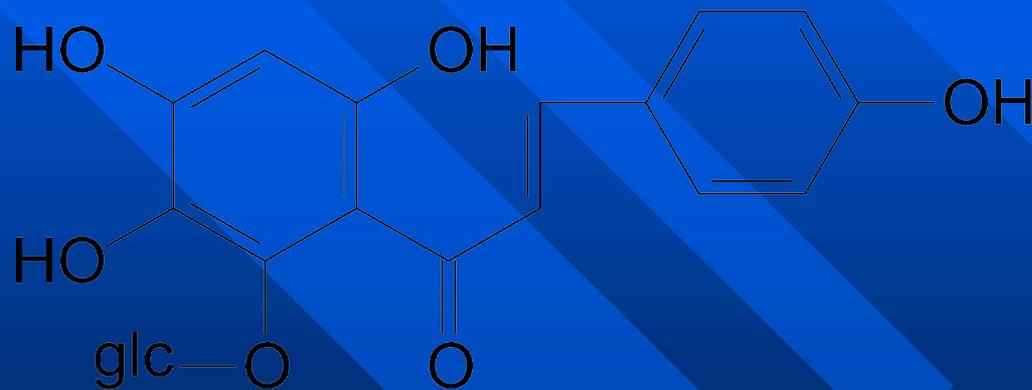
- 在酸的作用下，查耳酮可转化为无色的二氢黄酮，碱化后又转为深黄色的2'-羟基查耳酮。



2'-羟基查耳酮

二氢黄酮

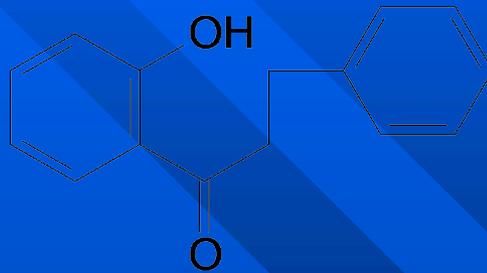
■ 如红花的花中含有的红花苷



红花苷

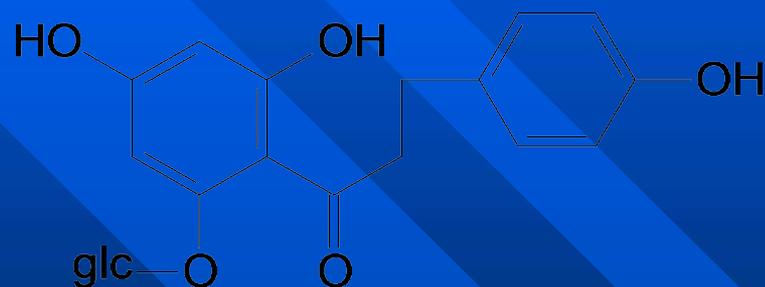
(八) 二氢查耳酮类

二氢查耳酮为查耳酮 $\alpha\beta$ 双键氢化而成。



二氢查耳酮类
(Dihydrochalcones
)

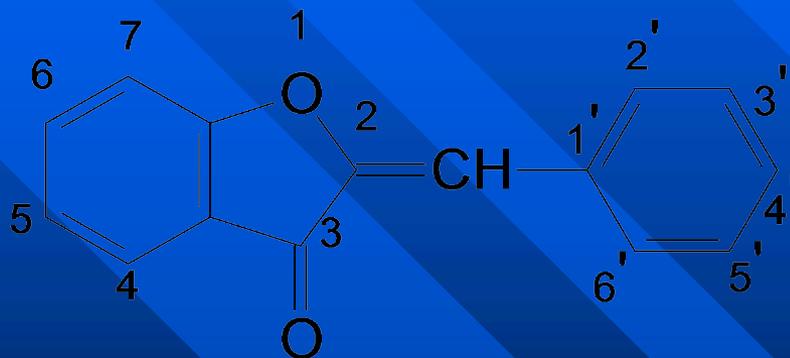
- 二氢查耳酮在植物界分布极少，如蔷薇科梨属植物根皮和苹果种仁中含有的梨根苷。



梨根苷

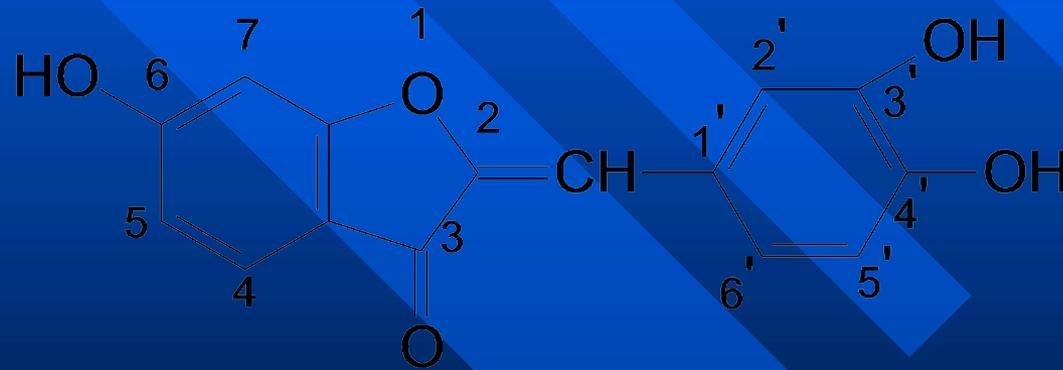
(九) 橙酮类 (噢口弄类)

- 结构特点为C环为含氧五元环。母核碳原子的编号也与其他黄酮类不同。



橙酮类

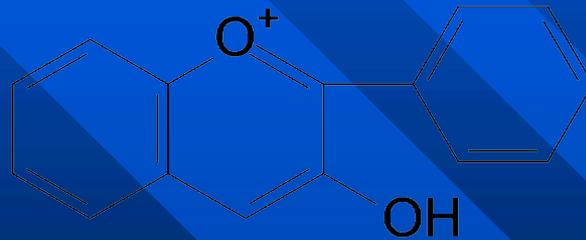
- 此类化合物较少见，主要存在于玄参科、菊科、苦苣苔科以及单子叶植物沙草科中，如在黄花波斯菊花中含有的硫磺菊素属于此类。



硫磺菊素

(十) 花色素类

- 结构特点是基本母核的C环无羰基，1位氧原子以（金羊）盐形式存在。



花色素类
(Anthocyanidins)

- 花色素在中药中多以苷的形式存在。花色素是使植物的花、果、叶、茎等呈现蓝、紫、红等颜色的色素，如矢车菊苷元、飞燕草苷元和天竺葵苷元以及它们所组成的苷最为常见。



矢车菊苷元 R₁=OH R₂=H

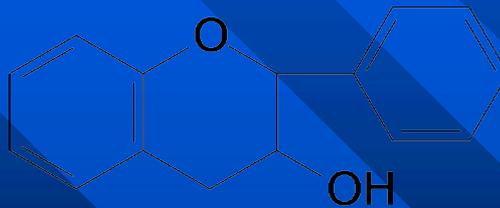
飞燕草苷元 R₁=R₂=OH

天竺葵苷元 R₁=R₂=H

(十一) 黄烷醇类

- 根据C环上的3，4位存在羟基的情况分为黄烷-3-醇和黄烷-3，4-二醇。

1. 黄烷-3-醇类，又称儿茶素类



黄烷三醇类
(Flavan-3-ols)

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/026034050011010110>