

# 中药化学-苷类

Lily Qtof 2019-05-02

## 中药化学

### 苷类

**苷类** (glycosides) 是糖或糖的衍生物与另一非糖物质通过糖的端基碳原子连接而成的一类化合物，又称为配糖体。苷中的非糖部分称为苷元或配基。

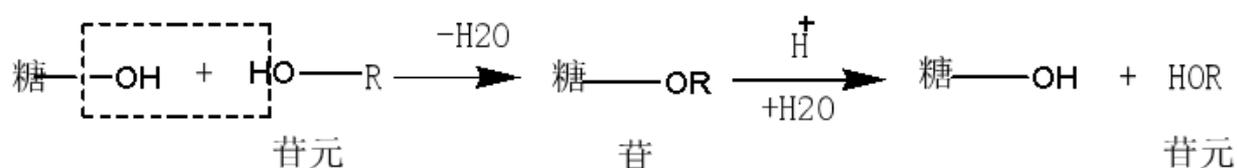
#### 特点:

- 在自然界中，由于各种类型的天然成分均可以和糖结合成苷，因此，苷类的分布广泛，是普遍存在的天然产物，尤以高能植物分布最多。
- 苷的共性在糖的部分。
- 苷类科分布于植物的各个部位，如中药人参的根、根茎、茎、叶、花、种子均含有三萜皂苷。对多数中草药而言，根及根茎往往是苷类分布的一个重要部位。
- 苷类化合物多具有广泛的生物活性，是很多中草药的有效成分之一。如天麻苷是天麻安神镇静的主要活性成分；三七皂苷是三七活血化瘀的活性成分；黄酮苷有抗菌、止咳、平喘、扩张冠状动脉血管等作用。

#### 结构:

从结构上看，绝大多数苷类化合物是糖的半缩醛羟基与苷元上羟基脱水缩合，成为具有缩醛结构的物质。

苷类在稀酸（如稀盐酸、稀硫酸）或者酶的作用下，苷键可以断裂，水解成为苷元和糖。



由于单糖有 $\alpha$ 及 $\beta$ 两种端基异构体，因此在形成苷时就有两种构型的苷，即 $\alpha$ -苷和 $\beta$ -苷。

在天然的苷类中，由D-型糖衍生而成的苷多为 $\beta$ -苷，而由L-型糖衍生而成的苷多为 $\alpha$ -苷。

但必须注意的是 $\beta$ -D-糖苷与 $\alpha$ -L-糖苷中糖的端基碳原子的绝对构型是相同的， $\alpha$ -D-糖苷与 $\beta$ -L-糖苷中糖的端基碳原子的绝对构型也是相同的。

#### 分类:

根据苷键原子的不同，苷类可以分成氧苷、硫苷、氮苷和碳苷。

**氧苷：**苷元通过氧原子和糖相连接而成的苷成为氧苷，氧苷是数目最多、最常见的苷类。

根据形成苷键的苷元羟基类型不同，又分成醇苷、酚苷、酯苷和氰苷等，其中以醇苷和酚苷居多。

**醇苷：**苷元的醇羟基与糖缩合

**酚苷：**苷元分子中的酚性羟基与糖脱水而成的苷。

苯酚苷、萘酚苷、蒽醌苷、香豆素苷、黄酮苷、木脂素苷等多属于酚苷。

**酯苷：**苷元中羧基与糖缩合而成的苷，其苷键既有缩醛性质又有酯的性质，易为稀酸和稀碱所水解。

**氰苷：**主要是指一类具有 $\alpha$ -羟基氰的苷，数目不多，但分布广泛。

这种苷易水解，尤其是在有稀酸和酶催化时水解更快，生成的苷元 $\alpha$ -羟基氰很不稳定，立刻分解为醛（酮）和氢氰酸；

而在浓酸作用下，苷元中的-CN基易氧化成-COOH基，并产生 $\text{NH}_4^+$ ；在碱性条件下，苷元容易发生异构化而生成 $\alpha$ -羟基羧酸盐。

**硫苷：**糖的半缩醛羟基与苷元上巯基缩合而成的苷称为硫苷。

这类苷为数不多，常存在于十字花科植物中。

**氮苷：**糖上的端基碳与苷元上氮原子相连接而成的苷称为氮苷。

氮苷在生物化学领域中是十分重要的物质，腺苷、鸟苷、胞苷、尿苷等是核酸的重要组成部分。

中药巴豆中的巴豆苷，其化学结构与腺苷相似。

**碳苷：**是一类糖基的端基碳原子直接与苷元碳原子相连接而成的苷类化合物。

组成碳苷的苷元多为黄酮类、蒽醌类化合物等，其中以黄酮碳苷最为多见。

它的形成是由于苷元酚羟基所活化的邻或对位氢，即苷元的活泼氢与糖的端基羟基脱水缩合而成，因此在碳苷分子中，糖总是连接着有间二位酚或间三位酚结构的芳香环上。

碳苷类具有水溶性小，难于水解的共同特征。

其他分类方法：

- 按苷元的化学结构类型可分为：香豆素苷、蒽醌苷、黄酮苷、吲哚苷等。
- 按苷类在植物体内的存在状况，可将原存在于植物体内的苷称为原生苷，原生苷水解失去一部分糖后生成的苷，称为次生苷。
- 按苷的生理作用分类，如强心苷。
- 按苷的特殊物理性质分类，如皂苷。
- 按糖的种类或名称分类，如葡萄糖苷、木糖苷、去氧糖苷。
- 按苷分子所含的单糖数目分类，可分为单糖苷、双糖苷、三糖苷等。
- 按苷分子中的糖链数目分类，可分为单糖链苷、双糖链苷等。
- 按其植物来源分类，例如人参皂苷、柴胡皂苷等。

**性质：**

苷类均为固体，其中糖基少的苷类可能形成具有完好晶形的结晶，含糖基多的苷多是具有吸湿性的无定形粉末状物。

苷类是否有颜色取决于苷元部分共轭系统的大小和助色团的存在与否。

苷类一般是无味的，但也有很苦或很甜的苷。

**溶解性：**

- 苷类的溶解性与苷元和糖的结构均有关系。一般而言，苷元是弱亲水性物质而糖是亲水性物质，所以，苷类分子的极性、亲水性随糖基数目的增加而增大。
- 在中药各类化学成分中，苷类属于极性较大的物质，在甲醇、乙醇、含水正丁醇等极性大的有机溶剂中有较大的溶解度，一般也能够溶于水。
- 但一些由极性较小的大分子苷元（如甾醇、萜醇等）形成的单糖苷，由于糖基所占比例小，往往可以溶于低极性的有机溶剂（如氯仿等）。
- 在用不同极性的溶剂顺次提取中药时，除了挥发油部分、石油醚部分等非极性部分外，在极性小、中等极性、极性大的提取部分中都存在苷类的可能，但主要存在于极性大的部位。

- 碳苷的溶解性较为特殊，和一般苷类不同，无论是在水还是在其他溶剂中，碳苷的溶解度一般都较小。

### 提取：

- 由于中药中原生苷、次生苷、苷元的存在状态和性质不同，其提取方法有较大的差别。
- 在中药研究中，特别是对未曾研究过的药物、或未知的成分进行的研究时，需要尽量保持化学成分原来的存在状况，要求提取原生苷。
- 在植物体中，苷类往往是与能水解苷的酶共存，因此，在提取原生苷时，首先要设法破坏或抑制酶的活性，以避免原生苷被酶解。常用的方法是采用甲醇、乙醇或沸水提取，或者在药材原料中拌入一定量的无机盐（如碳酸钙）。其次在提取过程中要避免与酸或者碱接触，以防酸或碱破坏欲提取成分的结构。如果药材本身具有一定的酸碱性，可用适当的方法中和，尽可能在中性条件下提取。
- 如果要求提取次生苷，可根据具体的产品要求，有目的的控制和利用酶、酸或碱的水解作用，采用诸如发酵、选择性部分水解的方法处理药材，以提高目标提取物的产量。



三分忙，七分瞎忙，总算把这生活凑满了十分。