

# 中药化学-醌类

Lily Qtof 2019-05-08

## 中药化学

### 醌类

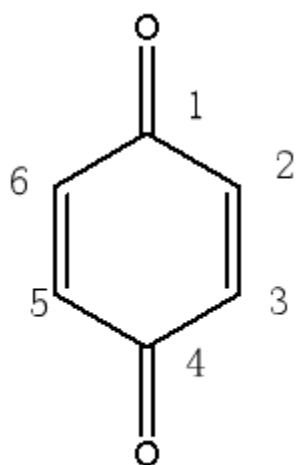
**醌类**化合物是中药中一类具有环式结构的化学成分。主要分为苯醌、萘醌、菲醌和蒽醌四种类型。在中药中以蒽醌及其衍生物尤为重要。

#### 特点:

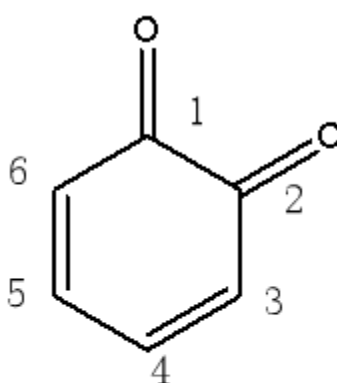
- 醌类在植物中的分布非常广泛。
- 醌类化合物多数存在于植物的根、皮、叶及心材中，也可存在于茎、种子和果实中。
- 醌类化合物的生物活性是多方面的。如番泻叶中的番泻苷类化合物具有较强的致泻作用；大黄中游离的羟基蒽醌类化合物具有抗菌作用，尤其是对金黄色葡萄球菌具有较强的抑制作用；茜草中的茜草素成分具有止血作用；紫草中的一些萘醌类色素具有抗菌、抗病毒及止血作用；丹参中的丹参醌类具有扩张冠状动脉的作用，用于治疗冠心病、心肌梗死等。还有一些醌类化合物具有驱绦虫、解痉、利尿、利胆、镇咳、平喘等作用。

### 苯醌类

苯醌类化合物分为邻苯醌和对苯醌两大类。邻苯醌结构不稳定，故天然存在的苯醌化合物多数为对苯醌的衍生物。



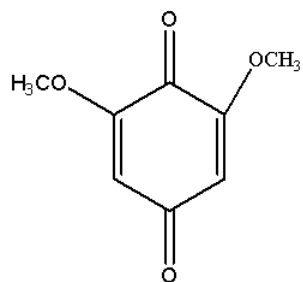
对苯醌



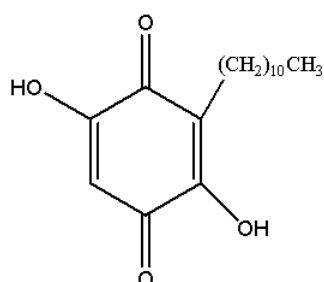
邻苯醌

天然苯醌类化合物多为黄色或橙色的结晶体，如中药凤眼草果实中的2,6-二甲氧基对苯醌，及白花酸藤果和木桂花果实中的信筒子醌。

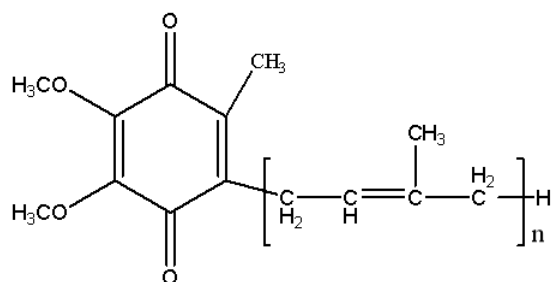
具有苯醌类结构的泛醌类能参与生物体内的氧化还原过程，是生物氧化反应的一类辅酶，称为辅酶Q类，其中辅酶Q10(n=10)已用于治疗心脏病、高血压及癌症。



2,6-二甲氧基苯醌



信筒子醌



辅酶Q10(n=10)

## 萘醌类

萘醌类化合物分为 $\alpha$  (1,4)、 $\beta$  (1,2) 及amphi (2,6) 三种类型。但天然存在的大多为 $\alpha$ -萘醌类衍生物，它们多为橙色或橙红色结晶，少数呈紫色。

具有 $\alpha$ -萘醌基本母核的胡桃醌具有抗菌、抗癌及中枢神经镇静作用；

蓝雪醌具有抗菌、止咳及祛痰作用；

拉帕醌具有抗癌作用。

## 菲醌类

天然菲醌分为邻醌及对醌两种类型，例如从中药丹参根中得到的多种菲醌衍生物，均属于邻菲醌类和对菲醌类化合物。

## 蒽醌类

蒽醌类成分按母核的结构分为单蒽核及双蒽核两大类。

### 单蒽核类

#### 1. 蒽醌及其苷类

天然蒽醌以9,10-蒽醌最为常见，由于整个分子形成一共轭体系，C<sub>9</sub>、C<sub>10</sub>又处于最高氧化水平，比较稳定。

天然存在的蒽醌类化合物在蒽醌母核上常被羟基、羟甲基、甲基、甲氧基和羧基取代。

它们以游离形式或与糖结合成苷的形式存在于植物体内。蒽醌苷大多为氧苷，但有的化合物为碳苷，如芦荟苷。

根据羟基在蒽醌母核上的分布情况，可将羟基蒽醌衍生物分为大黄素型和茜草素型两种类型。

##### a. 大黄素型

羟基分布在两侧的苯环上，多数化合物呈黄色。例如大黄中的主要蒽醌成分多属于这一类型。

大黄中的羟基蒽醌衍生物多与葡萄糖、鼠李糖结合成苷类，一般有单糖苷和双糖苷两类。

##### b. 茜草素型

羟基分布在一侧的苯环上，此类化合物颜色较深，多为橙黄色至橙红色。例如茜草中的茜草素等化合物即属此型。

茜草中除含有游离蒽醌外，还含有木糖和葡萄糖的蒽醌苷类化合物，已分离得到的有单糖苷和双糖苷。

#### 2. 蒽酚或蒽酮衍生物

蒽醌在酸性环境中被还原，可生成蒽酚及其互变异构体-蒽酮。

蒽酚（或蒽酮）的羟基衍生物常以游离状态或结合状态与相应的羟基蒽醌共存于植物中。蒽酚（或蒽酮）的羟基衍生物一般存在于新鲜植物中。新鲜大黄经两年以上贮存则检识不到蒽酚。如果蒽酚衍生物的meso位羟基与糖缩合成苷，则性质比较稳定，只有经过水解除去糖才能易于被氧化转变成蒽醌衍生物。

## 双蒽核类

### 1. 二蒽酮类

二蒽酮类成分可以看成是2分子蒽酮脱去一分子氢，通过碳碳键结合而成的化合物。其结合方式多为C<sub>10</sub>-C<sub>10'</sub>，也有其他位置连结。

例如大黄及番泻叶中致泻生物主要有效成分番泻苷A、B、C、D等皆为二蒽酮衍生物。

二蒽酮类化合物的C<sub>10</sub>-C<sub>10'</sub>键与通常C-C键不同，易于断裂，生成相应的蒽酮类化合物。如大黄及番泻叶中含有的番泻苷A的致泻作用是因其在肠内变成大黄酸蒽酮所致。

### 2. 二蒽醌类

蒽醌类脱氢缩合或二蒽酮类氧化均可形成二蒽醌类。天然二蒽醌类化合物中的两个蒽醌环都是相同而对称的，由于空间位阻的相互排斥，故两个蒽环呈反向排列。

### 3. 去氢二蒽酮类

中位二蒽酮再脱去1分子氢即进一步氧化，两环之间以双键相连接者称为去氢二蒽酮。此类化合物颜色多呈暗紫红色。其羟基衍生物存在于自然界中，如金丝桃属植物。

### 4. 日照蒽酮类

去氢二蒽酮进一步氧化， $\alpha$ 与 $\alpha'$ 位相连组成一新六元环，其多羟基衍生物也存在于金丝桃属植物中。

### 5. 中位萘骈二蒽醌类

这一类化合物是天然蒽衍生物中具有最高氧化水平的结构形式，也是天然产物中高度稠和的多元环系统之一（含8个环）。如金丝桃素为萘骈二蒽醌衍生物，存在于金丝桃属某些植物中，具有抑制中枢神经及抗病毒的作用。

## 物理性质：

- 醌类化合物母核上随着酚羟基等助色团的引入而呈一定的颜色。取代的助色团越多，颜色越深，有黄、橙、棕红色以至紫红色等。
- 游离的醌类化合物一般具有升华性。小分子的苯醌类及萘醌类还具有挥发性，能随水蒸气蒸馏，利用此性质可对其进行分离和纯化。
- 游离醌类极性较小，一般溶于甲醇、乙醇、丙酮、乙酸乙酯、氯仿、乙醚、苯等有机溶剂，几乎不溶于水。与糖结合成苷后极性显著增大，已溶于甲醇、乙醇中，在热水中也可以溶解，但在冷水中溶解度较小，几乎不溶于苯、乙醚、氯仿等极性较小的有机溶剂中。蒽醌的碳苷在水中溶解度都很小，亦难溶于有机溶剂，但易溶于吡啶中。
- 有些醌类成分不稳定，应注意避光。

#### 化学性质：

- 醌类化合物多具有酚羟基，故具有一定的酸性。在碱性水溶液中成盐溶解，加酸酸化后游离又可析出。
- 醌类的颜色反应主要基于其氧化还原性质以及分子中的酚羟基性质。

#### 醌类化合物的提取：

- 有机溶剂提取法  
游离醌类的极性较小，可用极性较小的有机溶剂提取。苷类极性较苷元大，故可用甲醇、乙醇和水提取。实际工作中，一般选用甲醇或乙醇作为提取溶剂，可以把不同类型、不同存在状态、性质各异的醌类成分都提取出来，所得的总醌类提取物可进一步纯化分离。
  - 碱提酸沉法  
用于提取具有游离酚羟基的醌类化合物。酚羟基与碱成盐而溶于碱水溶液中，酸化后酚羟基游离而沉淀析出。
  - 水蒸气蒸馏法  
适用于分子量小的具有挥发性的苯醌及萘醌类化合物。
-



一生很长，要跟有趣的人做朋友，  
比如我。