

中药化学-苯丙素类2

Lily Qtof 2019-05-25



木脂素类

木脂素 (lignans) 是一类由两分子苯丙素衍生物聚合而成的天然化合物，主要存在于植物的木部和树脂中，多数呈游离状态，少数与糖结合成苷。

特点

木脂素类在自然界中分布较广，如国内外已对二十余种五味子属植物进行了研究，鉴定出150多种木脂素成分；从胡椒属植物中分出近30种木脂素化合物。

木脂素类化合物具有多方面的活性，如五味子科木脂素成分五味子酯甲、乙、丙和丁能保护肝脏和降低血清GPT水平；从愈创木树脂中分得的二氢愈创木脂酸是一个具有广泛生物活性的化合物，尤其是对合成白三烯的脂肪氧化酶和环氧化酶具有抑制作用；小檗科鬼臼属八角莲所含的鬼臼毒素类木脂素则具有很强的抑制癌细胞增殖作用。

结构与分类

组成木脂素的单体有四种：桂皮酸（偶有桂皮醛）、桂皮醇、丙烯苯和烯丙苯。

前两种单体的侧链 γ -碳原子是氧化型的，而后两种单体的 γ -碳原子是非氧化型的。

由于组成木脂素的 C_6-C_3 单体缩合位置不同及其侧链 γ -碳原子上的含氧基团相互脱水缩合等反应，形成了不同类型的木脂素。按化学结构分类法，将木脂素分成下列几类：

1. 简单木脂素

简单木脂素由两分子苯丙素仅通过 β 位碳原子（ C_8-C_8' ）连接而成。此类化合物也是其它一些类型木脂素的生源前体。

2. 单环氧木脂素

单环氧木脂素结构特征是在简单木脂素基础上，还存在7-O-7' 或9-O-9' 或7-O-9' 等四氢呋喃结构。

- 恩施脂素是从翼梗五味子中分离得到的7,7' 位环氧；
- 荜澄茄质素是从荜澄茄果实中分得的9,9' 位环氧的单环氧木脂素类；
- 而从中药祖师麻的原植物之一陕甘瑞香中分得的落叶松脂素则为7,9' 位环氧的单环氧木脂素类；
- 愈创木树脂中的愈创木酯酸也是一种有呋喃环结构的单环氧木脂素。

3. 木脂内酯

木脂内酯的结构特征是在简单木脂素基础上，9/9'位环氧， C_9 位 $C=O$ 基。木脂内酯常与其单去氢或双去氢化合物共存于同一植物中。

牛蒡子的主要成分牛蒡子苷和牛蒡子苷元属于木脂内酯。得自桧柏心材中的台湾脂素B和台湾脂素A都是侧链去氢的木脂内酯。

4. 环木脂素

在简单木质素基础上，通过一个苯丙素单位中苯环的6位与另一个苯丙素单位的7位环合而成的环木脂素。

此类又可进一步分成苯代四氢萘、苯代二氢萘、苯代萘等结构类型，自然界中以苯代四氢萘型居多。

如从中国紫杉中分得的异紫杉脂素和从鬼臼属植物中分得的去氧鬼臼毒脂素葡萄糖酯苷都具有苯代四氢萘的结构；来自奥托肉豆蔻果实中的奥托肉豆蔻烯脂素具有苯代二氢萘的基本结构。

5. 环木脂内酯

环木脂内酯是环木脂素C9-C9'间环合成的内酯环。按其内酯环上羰基的取向可分成上向和下向两种类型。

对于苯代萘内酯型环木脂内酯，上向的称4-苯代-2,3-萘内酯，下向的称为1-苯代-2,3-萘内酯。

如1-鬼臼毒脂素及其葡萄糖苷属1-苯代-2,3-萘内酯；赛菊芋脂素属4-苯代-2,3-萘内酯。

6. 双环氧木脂素

这是由两分子苯丙素侧链相互连接形成两个环氧（即具有双骈四氢呋喃环）结构的一类木脂素，存在许多光学异构体。常见的有以下四种光学异构体。

从连翘中分得的连翘脂素及连翘苷，刺五加中的丁香脂素，细辛中的1-细辛脂素都是双环氧木脂素。

7. 联苯环辛烯型木脂素

这类木脂素的结构中既有联苯的结构，又有联苯与侧链合成的八元环状结构。

至今已发现60多个化合物，其主要来源是五味子属植物。如五味子醇，五味子素。研究表明五味子的降转氨酶作用与其中所含有的联苯环辛烯木脂素有关，且其含量与降GPT作用成正比。

8. 联苯型木脂素

这类木脂素中两个苯环通过3-3'直接相连而成，其侧链为未氧化型。从中药厚朴树皮中分得的厚朴酚及日本厚朴树皮中的和厚朴酚是典型的联苯型木脂素。

9.其他

近年来，从中药及天然产物中分离得到一些化学结构不属于以上八种类型结构的木脂素，统称其他木脂素。

性状及溶解度

多数木脂素化合物是无色结晶，一般无挥发性，少数具升华性，如二氢愈创木脂酸。游离木脂素多具有亲脂性，一般难溶于水，易溶于苯、乙醚、氯仿及乙醇等有机溶剂，具有酚羟基的木脂素类可溶于碱性水溶液中。木脂素苷类水溶性增大。

光学活性与异构化作用

木脂素常有多个手性碳原子或手性中心，大部分具有光学活性，遇酸易异构化。

由于木脂素生理活性常与手性碳的构型有关，因此在提取分离过程中应注意操作条件，尽量避免与酸、碱接触，以防止其构型的改变。



穷则独善其身，
达则兼善天下。