

中药化学重点总结(二) PDF转换可能丢失图片或格式，建议
阅读原文

https://www.100test.com/kao_ti2020/19/2021_2022__E4_B8_AD_E8_8D_AF_E5_8C_96_E5_c23_19219.htm 第三章 苷类 【学习要点】 1. 掌握苷类化合物的结构特征、分类及苷和苷键的定义。 2. 掌握苷类化合物的一般性状、溶解度和旋光性。 3. 掌握苷键的酸催化水解法和酶催化水解法。 4. 掌握苷类化合物的提取方法及注意事项。 5. 掌握中药中苷类化合物的显色反应： 6. 熟悉苷的碱催化水解法和氧化开裂法。 7. 熟悉苷类化合物中常见糖的种类、结构和纸色谱鉴定法。 8. 熟悉苦杏仁中所含主要苷的化学结构类型、理化性质及鉴定方法。 9. 了解苷类化合物中糖链部分结构的测定方法。

【重点与难点提示】 一、苷的结构与分类 苷类亦称配糖体，是由糖或糖的衍生物，如氨基酸、糖醛酸等与另一非糖物质（称为苷元或配基）通过糖的半缩醛或半缩酮羟基与苷元脱水形成的一类化合物。 1.根据苷元化学结构的类型可将苷分为黄酮苷、蒽醌苷、苯丙素苷、生物碱苷、三萜苷等。 2.根据苷在生物体内是原生的还是次生的可将苷分为原生苷和次生苷 3.根据苷键原子又可将苷分为氧苷、氮苷、硫苷、碳苷等。 二、苷的理化性质及提取 1.苷键的裂解 (1)酸催化裂解：酸催化水解常用的试剂是水或稀醇，常用的催化剂是稀盐酸、稀硫酸、乙酸、甲酸等。其反应机理是苷键原子先被质子化，然后苷键断裂形成糖基正离子或半椅型的中间体，该中间体再与水结合形成糖，并释放催化剂质子。凡有利于苷键原子质子化和中间体形成的一切因素均有利于苷键的水解。通常苷水解的难易程度有以下规律： 在形成苷键的N、O

、S、C四个原子中，水解的难易程度是C-苷>S-苷>O-苷>N-苷。因p-共轭作用，酚苷及烯醇苷的苷元在苷键原子质子化时芳环或双键对苷键原子有一定的供电作用，故酚苷及烯醇苷比醇苷易于水解。由于氨基和羟基均可与苷键原子争夺质子，特别是2-NH₂和2-OH糖，当2位被质子化后使端基碳原子的电子云密度降低，不利于苷键原子的质子化，故氨基糖特别是2-氨基糖苷最难水解，其次是2-OH糖苷，然后依次是6-去氧糖、2-去氧糖和2,6-二去氧糖苷。由于五元呋喃环是平面结构，各取代基处于重叠位置比较拥挤，酸水解时形成的中间体使拥挤状态有所改善，环的张力减少，故呋喃糖苷较吡喃糖苷的水解速率大50~100倍。由于酮糖多数为呋喃糖，而且在端基上又增加了一个-CH₂OH大基团，更增加了呋喃环的拥挤状况，故酮糖较醛糖易水解。在吡喃糖苷中由于C5-上R会对质子进攻苷键造成一定的位阻，故R愈大，则愈难水解。其水解的难易程度是糖醛酸>七碳糖>六碳糖>甲基五碳糖>五碳糖。当苷元为小基团时，由于横键上的原子易于质子化，故横键的苷键较竖键易水解。当苷元为大基团时，其空间因素占主导地位，苷元的脱去有利于中间体的稳定，故竖键的苷键较横键易水解

(2) 酶催化水解：具有反应条件温和，专属性高，根据所用酶的特点可确定苷键构型，根据获得的次级苷、低聚糖可推测苷元与糖及糖与糖的连接关系，能够获得原苷元等特点。转化糖酶只水解-果糖苷键，麦芽糖酶只水解-D-葡萄糖苷键，纤维素酶只水解-D-葡萄糖苷键，杏仁苷酶只水解-六碳醛糖苷键。

(3) Smith降解法，是一个反应条件温和、易得到原苷元、通过反应产物可以推测糖的种类、糖与糖的连接方式以及

氧环大小的一种苷键裂解方法。该法特别适合于那些苷元不稳定的苷和碳苷的裂解。

(4) 碱催化水解：酰苷、酚苷、与羰基共轭的烯醇苷可被碱水解。

2. 显色反应：Molish反应可检识糖及苷类化合物的存在。反应的试剂是浓硫酸和 α -萘酚。

3. 苷的提取及注意事项：多用水或醇提取，提取原生苷时注意抑制或破坏酶的活性。

三、结构鉴定

1. 糖的种类和比例 一般是将其苷键全部水解，然后再用纸色谱或薄层色谱的方法检出糖的种类，经显色后用薄层扫描的方法测定出各糖之间的分子比。当然也可采用气相色谱或HPLC的方法对各单糖进行定性定量分析。

2. 糖与苷元的连接位置 糖连接位置的测定多是将被测物全甲基化，然后水解所有的苷键，用气相色谱的方法对水解产物进行定性定量分析。通常具有游离羟基的部位即是糖的连接位点。目前多用苷化位移来确定。糖的端基羟基成苷后，端基碳 (C1) 和苷元的 α -C 的化学位移均向低场移动，而相邻的碳 (β -C) 稍向高场移动，偶尔也有稍向低场移动的，这种苷化前后的化学位移变化，称做苷化位移。

3. 糖的连接顺序及位置 早期解决糖链连接顺序的方法主要是部分水解法，即稀酸水解、甲醇解、乙酰解、碱水解等方法，将糖链水解成较小的片段（各种低聚糖），然后根据水解所得的低聚糖推断整个糖链的结构；质谱分析是解决低聚糖及其苷中糖连接顺序的一个有力工具，在了解了糖的组成后，可根据质谱中的裂解规律和该化合物的裂解碎片推测低聚糖及其苷中糖链的连接顺序；现在测定糖链结构最常用的方法是NMR和2D-NMR法。

4. 苷键的构型 苷键构型的确定方法有核磁共振法、酶解法、分子旋光差法（Klyne法）等，其中目前最常用的是核磁共振法。 根据端基质子的偶

合常数确定苷键的构型。对绝大多数吡喃糖，当苷键为 β -D型时，偶合常数为6 ~ 8Hz；当苷键为 α -D时，偶合常数为2 ~ 4Hz。但甘露糖和鼠李糖无法用此方法确定它们的苷键构型。在吡喃糖中端基碳的碳氢偶合常数 ($^1J_{C1-H1}$) 也可用于确定苷键的构型。当偶合常数为170 ~ 175Hz左右时，为 β -D或 β -L型苷键；偶合常数为160 ~ 165Hz左右时，为 α -D或 α -L型苷键。100Test 下载频道开通，各类考试题目直接下载。详细请访问 www.100test.com