

植物化学

第一章

绪论



一、概述

二、生物合成

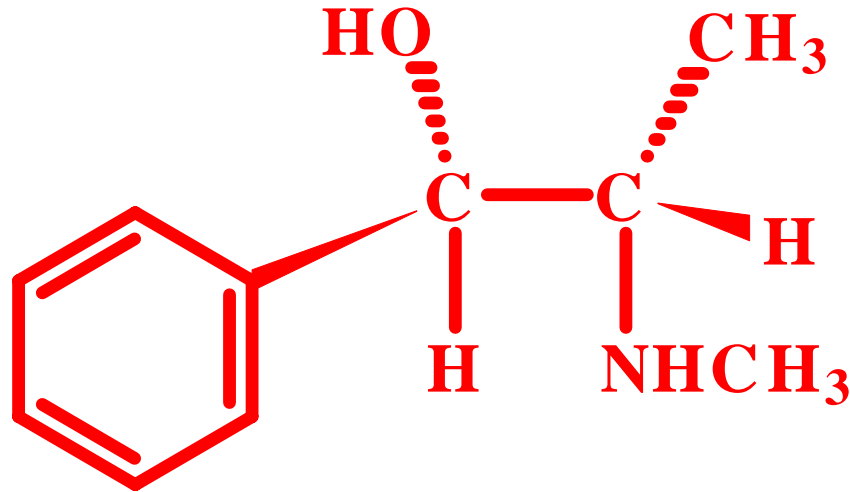
一、概述

植物化学是运用现代科学理论与技术研究植物中生物活性物质的一门学科。具体内容包括主要类型的植物化学成分的结构类型、提取分离方法、结构测定等。

天然药物来源: 植物（为主）中的活性成分是其药效的物资基础。

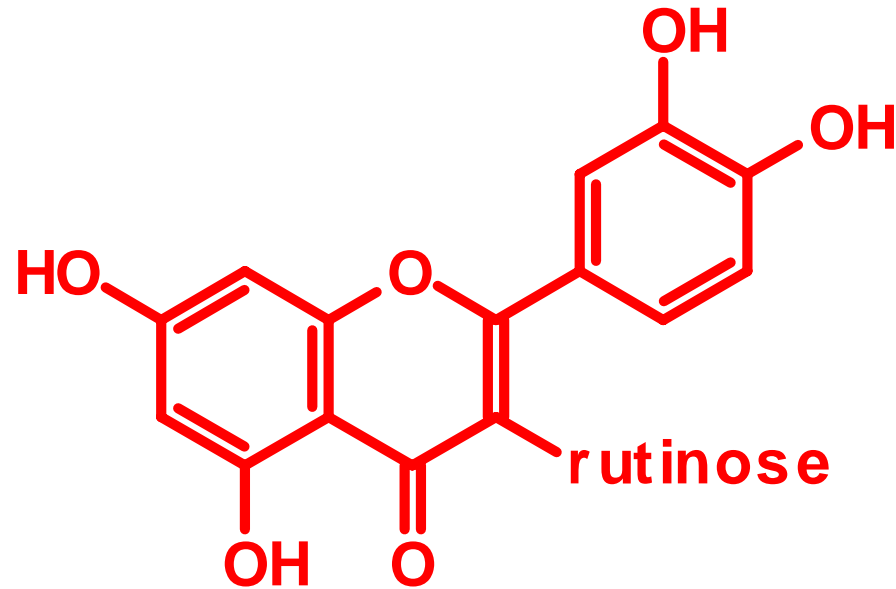
例如:

一、概述



***l*-ephedrine** 左旋麻黄素
(麻黄 ***Ephedra* spp.**中)
平喘、解痉

一、概述



Rutin 芦丁

（槐花米 **Sophora japonica** 的花蕾中）
降低血管脆性、防高血压和
动脉硬化的治疗辅助药

一、概述

由于现代科学技术进步，特别是将波谱解析方法（**NMR、MS、IR、UV**）用于推导化合物的结构，甚至用X-晶体衍射来确定化合物结构的发展，以及分离手段的进步，植物化学的发展速度大为加快，发现的新化合物数目大为增加，微量成分、水溶性成分的分离、提纯；稳定性差的活性物资的分离等也不再是难题了。植物化学本身也已不再是原先的分离提取、结构鉴定，而是逐步发展成生测指导下的分离提取、结构鉴定，及半合成修饰和全合成紧密结合的一门学科。

第一章 绪论

一、概述



二、生物合成

二 生物合成

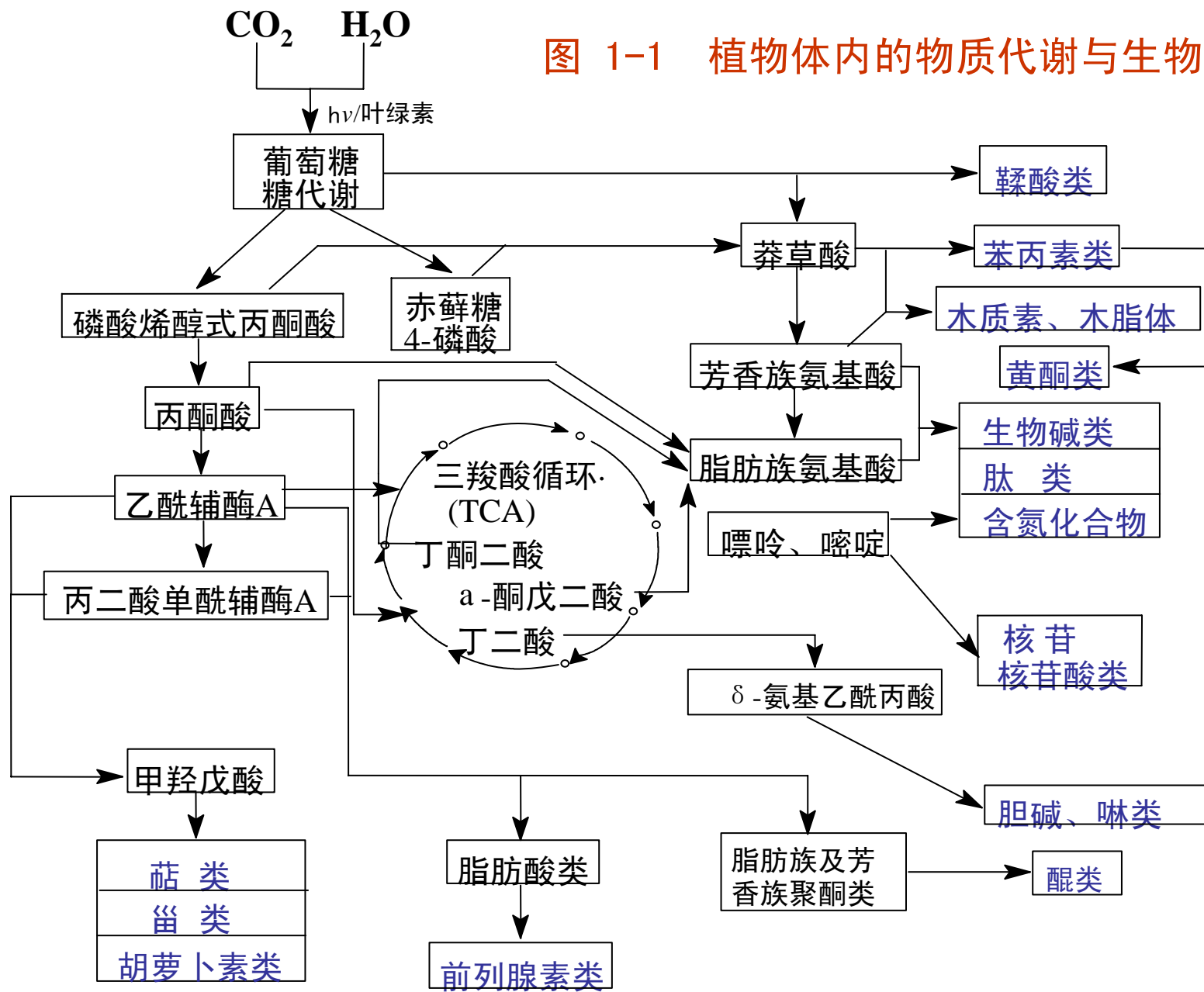
- 天然药物即使是作为一种中药来说，其所含成分也是多种多样，五花八门的。那么，这些成分究竟是怎样产生的，它们之间又有什么联系呢？下面仅以植物中的有机化合物为例予以说明。
- 一、一次代谢及二次代谢
- 首先，让我们来看一下植物体内存在的物质代谢与生物合成过程（图1-1）。

二 生物合成

绿色植物及藻类含有叶绿素，可以通过光合作用将二氧化碳及水合成为糖类，并放出氧气。生成的糖则进一步通过不同途径（五碳糖磷酸途径及解糖途径）代谢，产生三磷酸腺苷（ATP）及辅酶 I（NADPH）等维持植物机体生命活动不可缺少的物质，以及丙酮酸（Pyruvic acid）、磷酸烯醇丙酮酸（PEP）、赤藓糖-4-磷酸（Erytbrose -4- phosphate, E. 4. P）、核糖等。上述过程因为对维持植物生命活动来说是不可缺少的过程，且几乎存在于所有的绿色植物中，故习惯上称之为一次代谢过程。糖、蛋白质、脂质、核酸等这些对植物机体生命活动来说不可缺少的物质，则称之为一次代谢产物（Primary metabolites）。

二 生物合成

图 1-1 植物体内的物质代谢与生物合成过程



二 生物合成

在特定条件下，一些重要的一次代谢产物，如乙酰辅酶A、丙二酸单酰辅酶A、莽草酸及一些氨基酸等，作为原料或前体，又进一步经历不同的代谢过程，生成如生物碱、萜类等化合物。因为这一过程并非在所有的植物中都能发生，对维持植物生命活动来说又不起重要作用，故称之为二次代谢过程。生物碱、萜类等化合物则称之为二次代谢产物（Secondary metabolites）。植物中的二次代谢产物，因为结构富于变化，绚丽多彩，其中不少又多具有明显的生理活性，自然成为天然药物化学的主要研究对象。

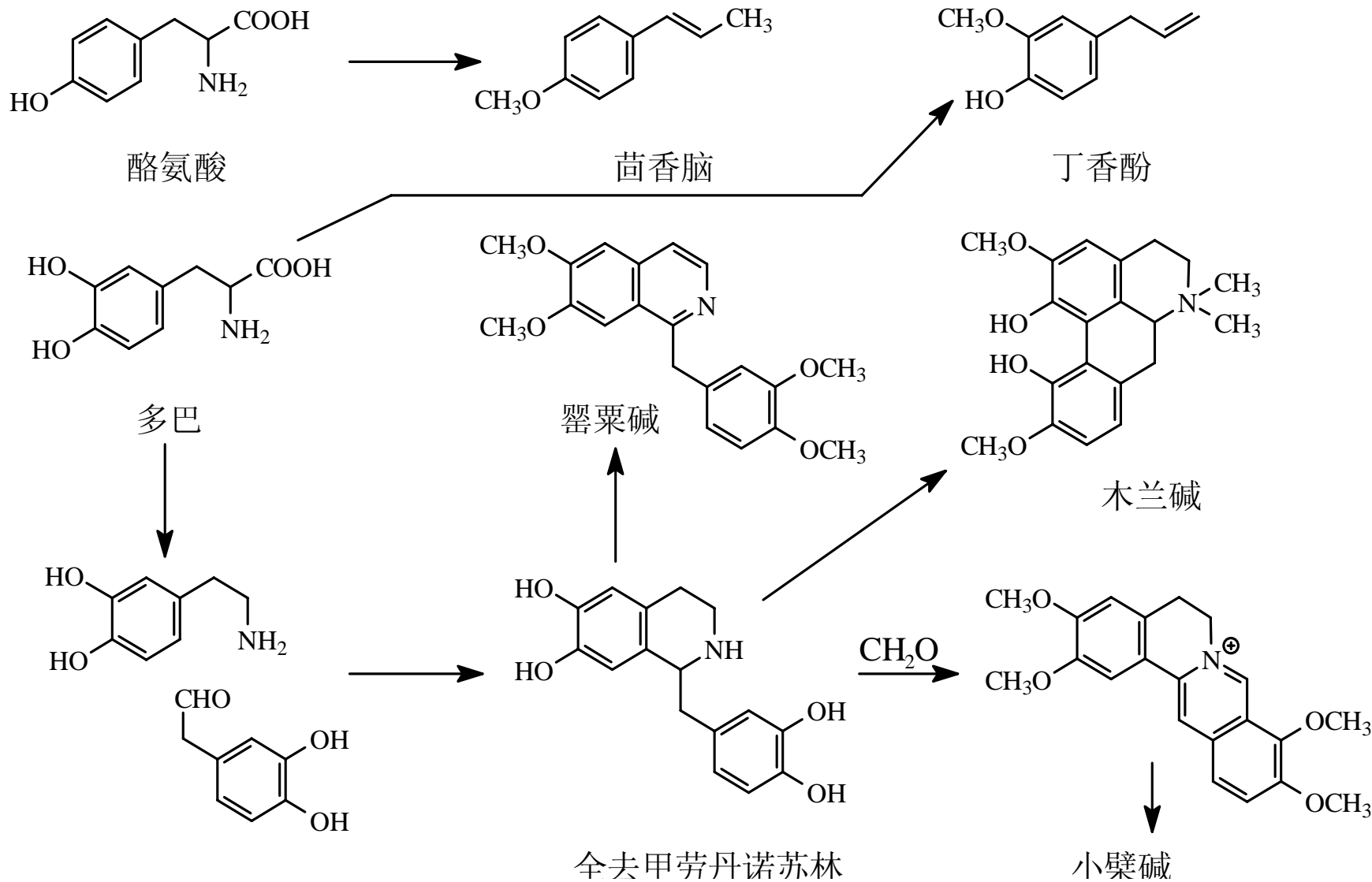
二 生物合成

二、生物合成假说的提出

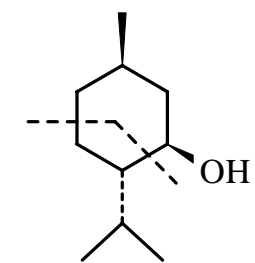
在多数情况下,结构相似意味着它们在生物合成上可能为同一起源,这对开展植物化学分类学研究、寻找新的天然药物资源很有好处。事实上人们早就注意到天然化合物结构之间的联系以及它们与重要的一次代谢产物之间的关系。

例如,在比较茴香脑 (Anethol)、丁香酚 (Eugenol) 等化合物结构时,人们发现它们都具有相同的 C_6-C_3 骨架,并怀疑它们系由一次代谢产物酪氨酸 (Tyrosine) 及多巴 (Dopa) 代谢而来 (见下页图)。

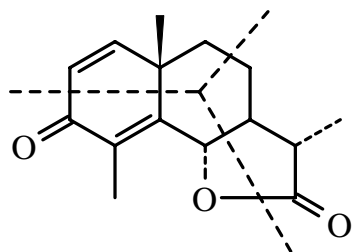
二 生物合成



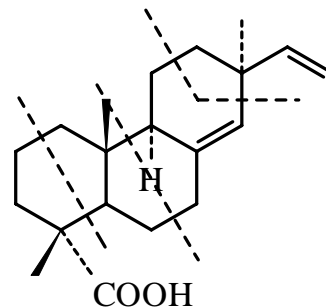
二 生物合成



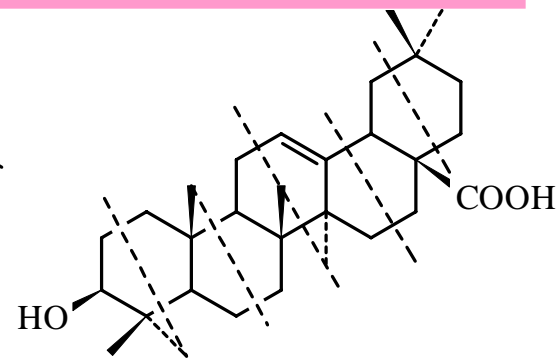
薄荷
(-)-menthol
 $C_5 \times 2$



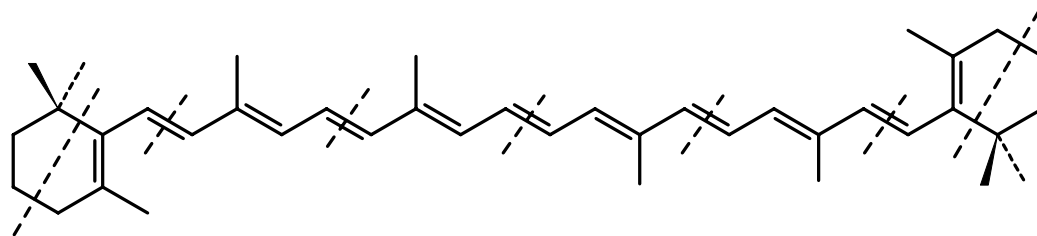
α -山道年
(α -santonin)
 $C_5 \times 3$



海松酸
(pimaric acid)
 $C_5 \times 4$



齐墩果酸
(oleanolic acid)
 $C_5 \times 6$



β -胡萝卜素
(β -carotene)
 $C_5 \times 8$

图 1-2 异戊二烯法则

二 生物合成

三、主要的生物合成途径

常见的基本单位大概有以下几种类型：

C_2 单位（醋酸单位）：如脂肪酸、酚类、苯醌等聚酮类（Polyketide）化合物。

C_5 单位（异戊烯单位）：如萜类、甾类等。

C_6 单位：如香豆素、木脂体等苯丙素类化合物。

氨基酸单位：如生物碱类化合物。

复合单位：由上述单位复合构成。

天然化合物的主要生物合成途径如下所示，且大多数已用同位素示踪试验得到了证明。

二 生物合成

(一) 醋酸-丙二酸途径 (Acetate-malonate pathway, AA-MA途径)

脂肪酸类、酚类、蒽酮类等均由这一途径生成。

二 生物合成

1. 脂肪酸类

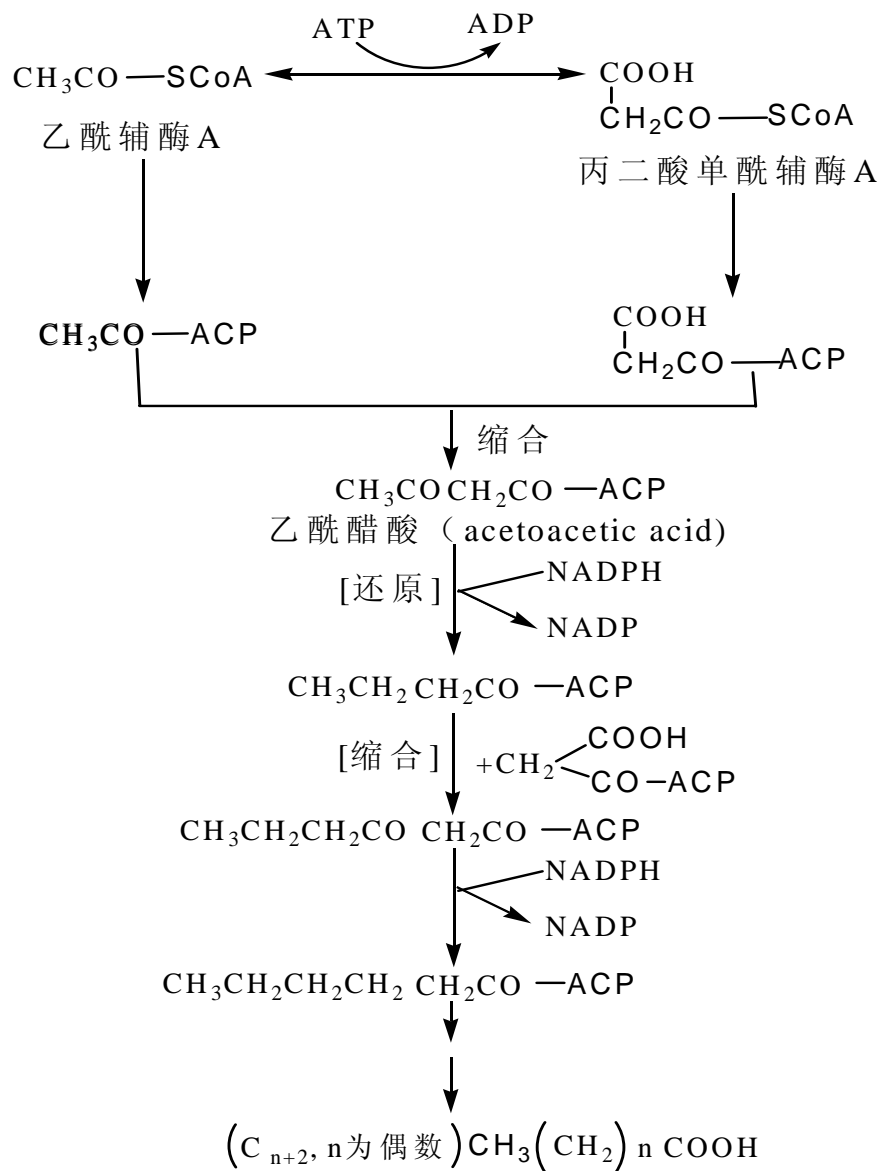
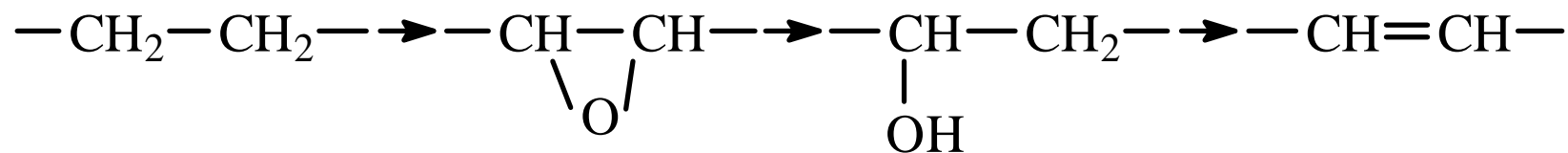


图 1-3 饱和脂肪酸的生物合成途径

二 生物合成

自然界广泛分布的不饱和脂肪酸类，其生物合成可能有几条途径，但以下列过程为主：



二 生物合成

2. 酚类 天然酚类化合物的生物合成与脂肪酸不同之处是在由乙酰辅酶A出发延伸碳链过程中只有缩合过程，生成的聚酮类中间体经不同途径环合而成。其特点是芳环上的含氧取代基（-OH、-OCH₃）多互为间位。

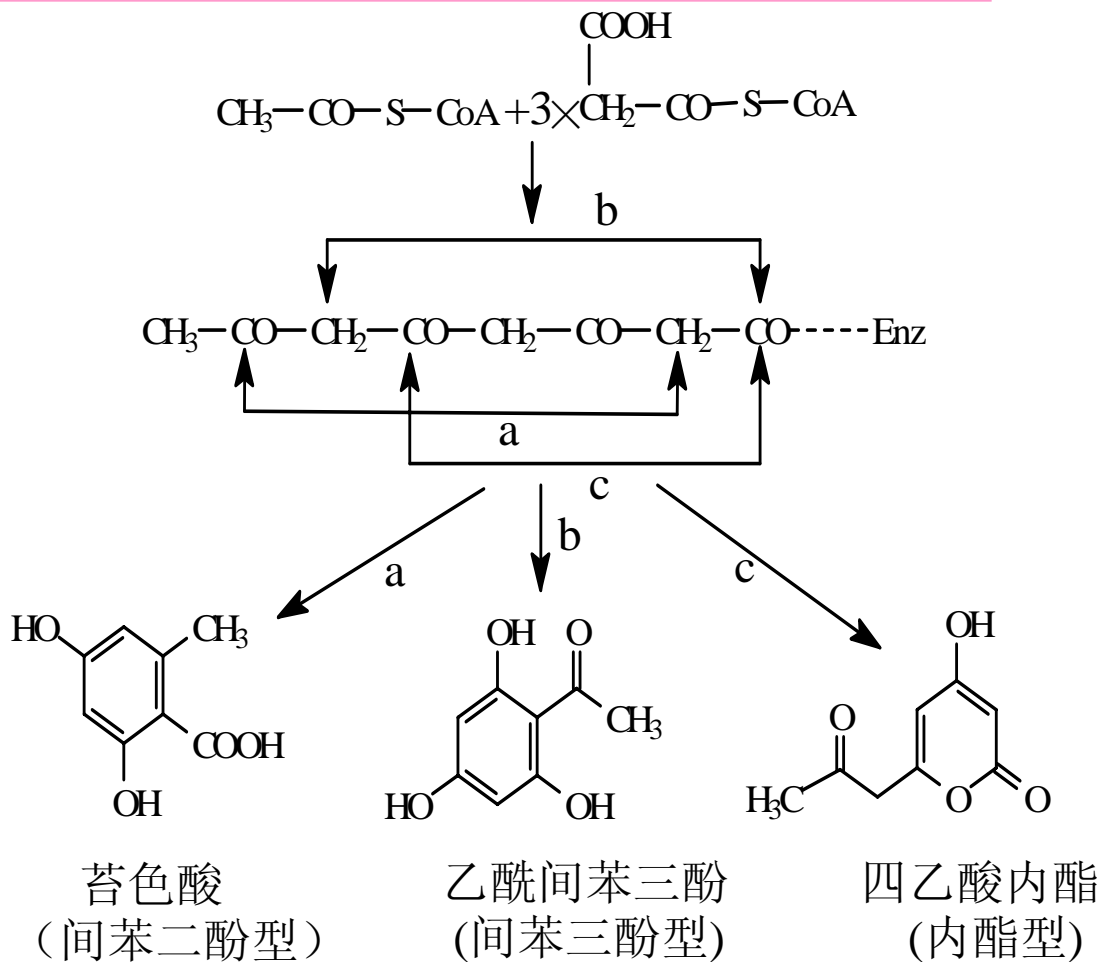


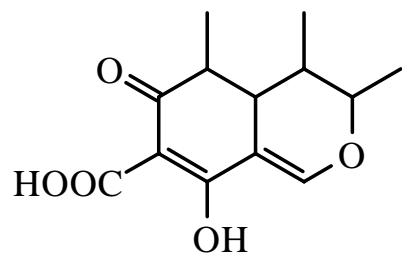
图 1-4 酚类的生物合成途径

二 生物合成

3. 蒽酮类 以中药决明子为例，其所含成分有红镰刀菌素（Rubrofusarin）、决明内酯（Toralactone）、大黄素甲醚（Physcion）及Torachryson等。粗略看上去，似乎同一植物中出现了几种结构类型不同的化合物。但就生物合成而言，其实它们均由同一途径即AA-MA途径生成，都可归入聚酮类化合物中（图 1-5）。

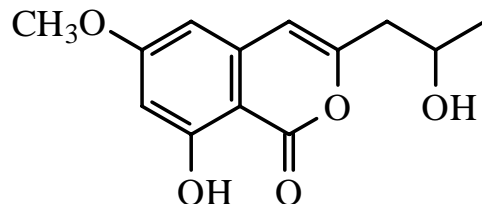
二 生物合成

聚戊酮类



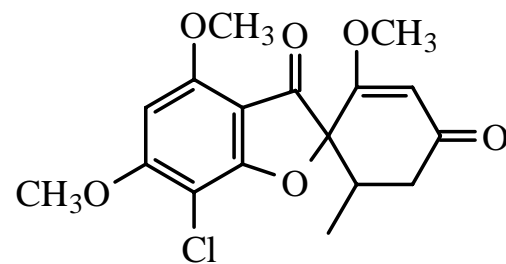
桔霉素
(citrinin)

聚己酮类



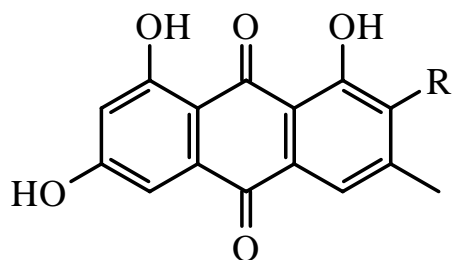
腐皮壳菌素
(diaporthin)

聚庚酮类



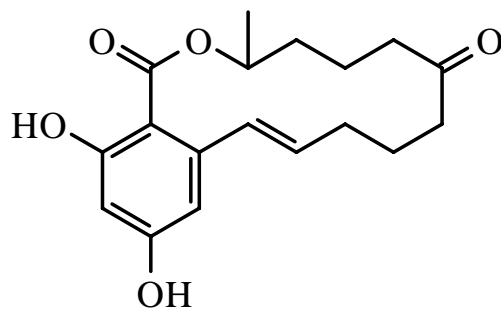
灰黄霉素
(griseofulvin)

聚辛酮类



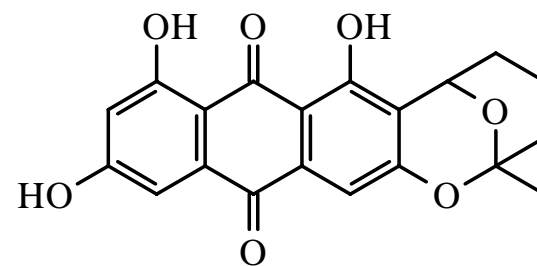
R = H, 大黄素(emodin)
R = COOH, 内向藏花素
(endocrocin)

聚壬酮类



玉米赤霉烯酮
(zearalenone)

聚癸酮类



奥佛尼红素
(averufin)

二 生物合成

(二) 甲戊二羟酸途径 (Mevlonic acid pathway,
MVA途径)

甲戊二羟酸生成萜的途径, 如图1-6所示。

二 生物合成

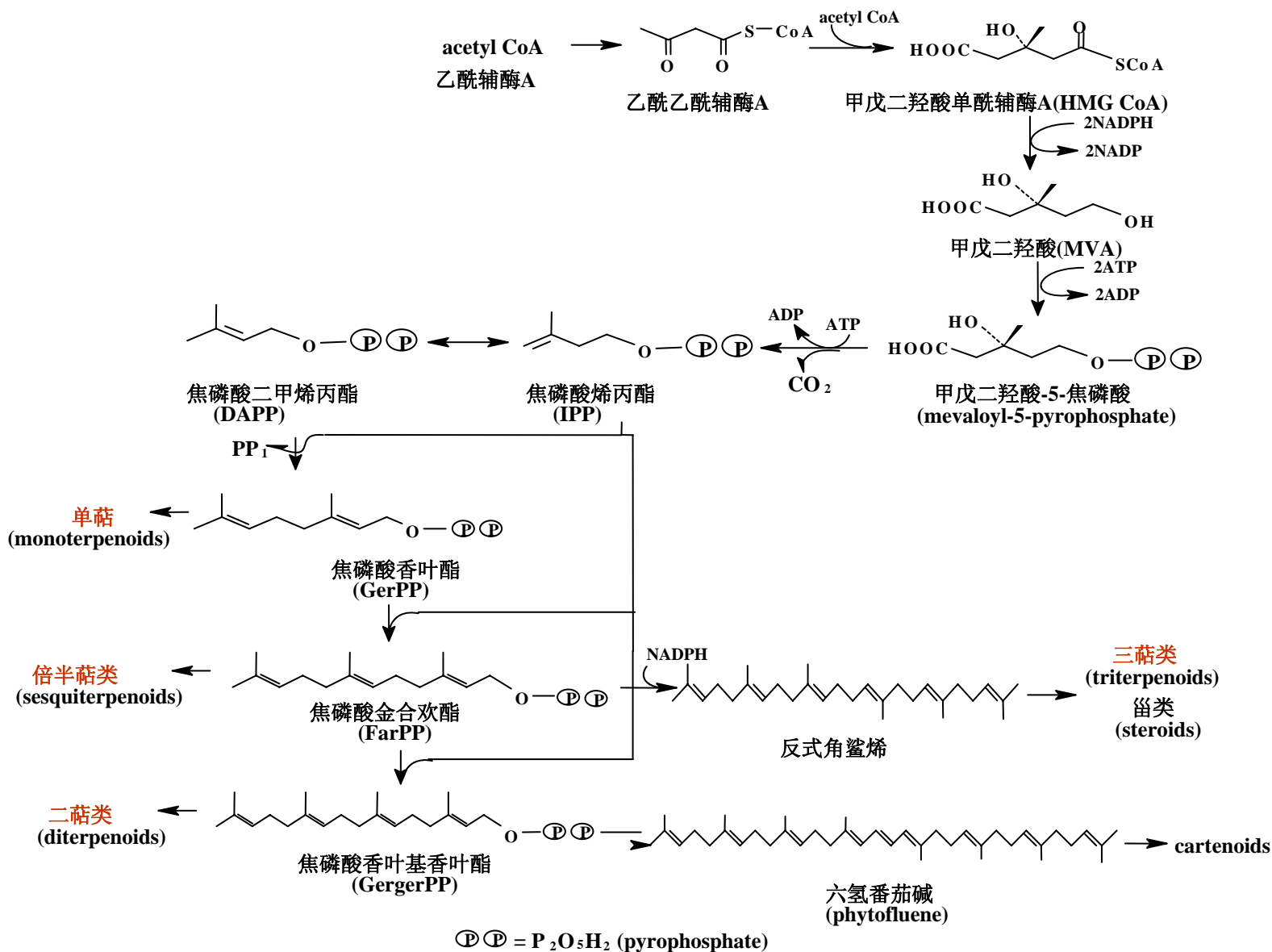


图 1-6 甲戊二羟酸途径

二 生物合成

(三) 桂皮酸途径 (Cinnamic acid pathway) 及莽草酸途径 (Shikimic acid pathway) 天然化合物中具有 C_6-C_3 骨架的苯丙素类 (Phenylpropanoids)、香豆素类 (Coumarins)、木质素类 (Lignins)、木脂体类 (Lignans) 以及具有 $C_6-C_3-C_6$ 骨架的黄酮类化合物 (Flavonoids) 极为多见。其中的 C_6-C_3 骨架均由苯丙氨酸 (Phenylalanine) 经苯丙氨酸脱氨酶 (Phenylalanine ammonia-lyase, PAL) 脱去氨后生成的桂皮酸而来。具体如图 1-7 所示:

二 生物合成

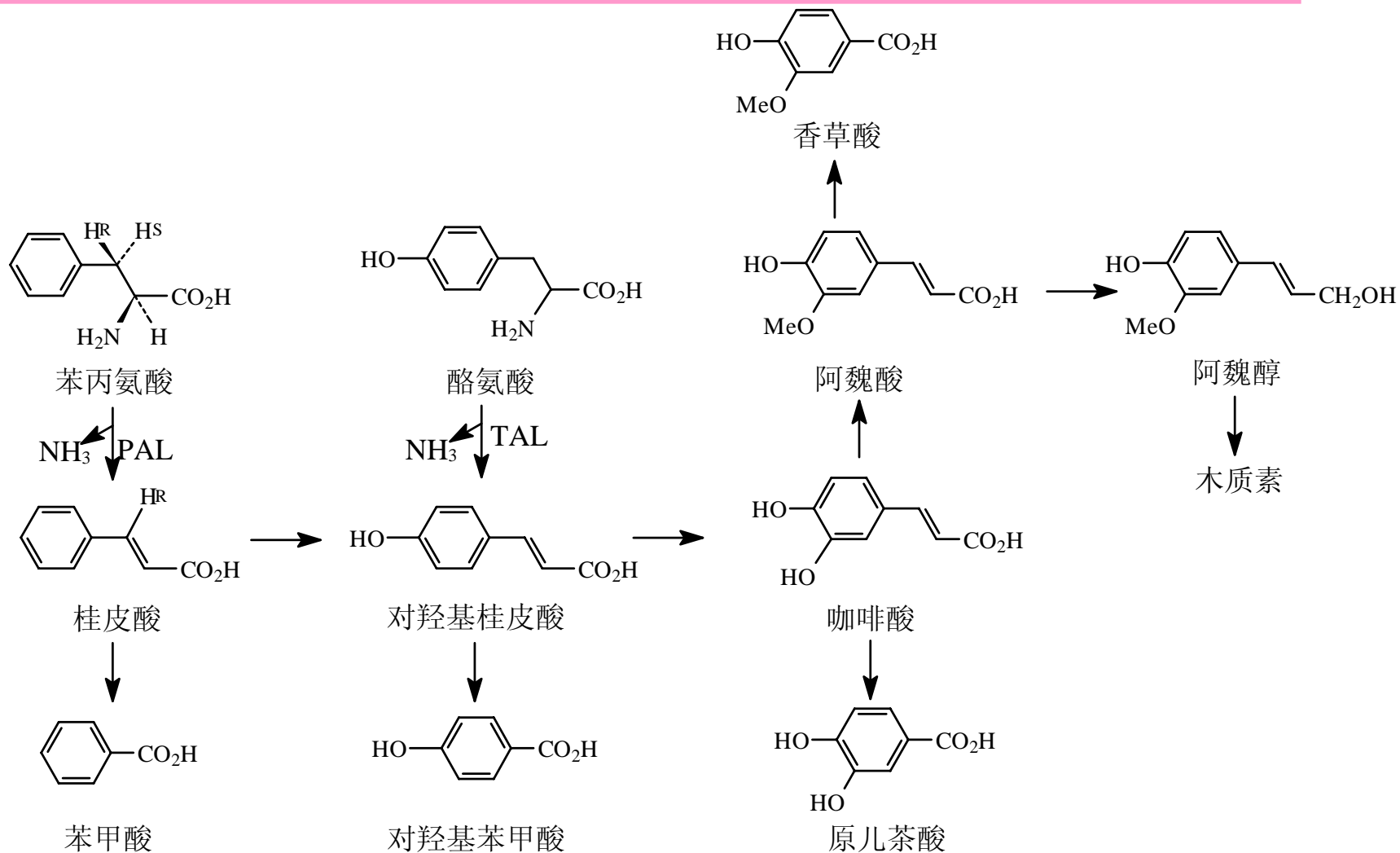


图 1-7 桂皮酸途径

二 生物合成

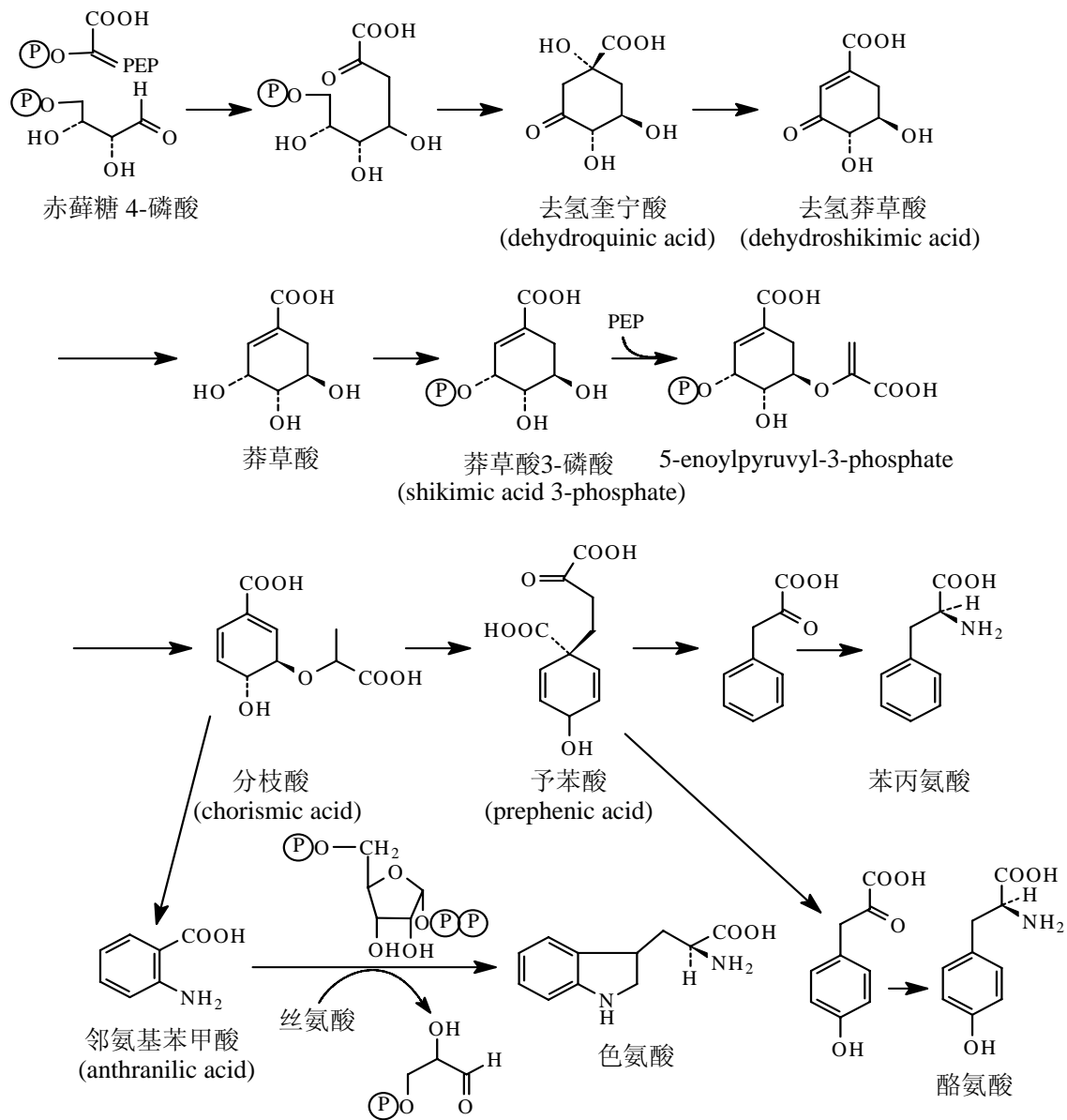


图 1-8 莽草酸途径

二 生物合成

（四）氨基酸途径（Amino acid pathway）

天然产物中的生物碱类成分均由此途径生成。

二 生物合成

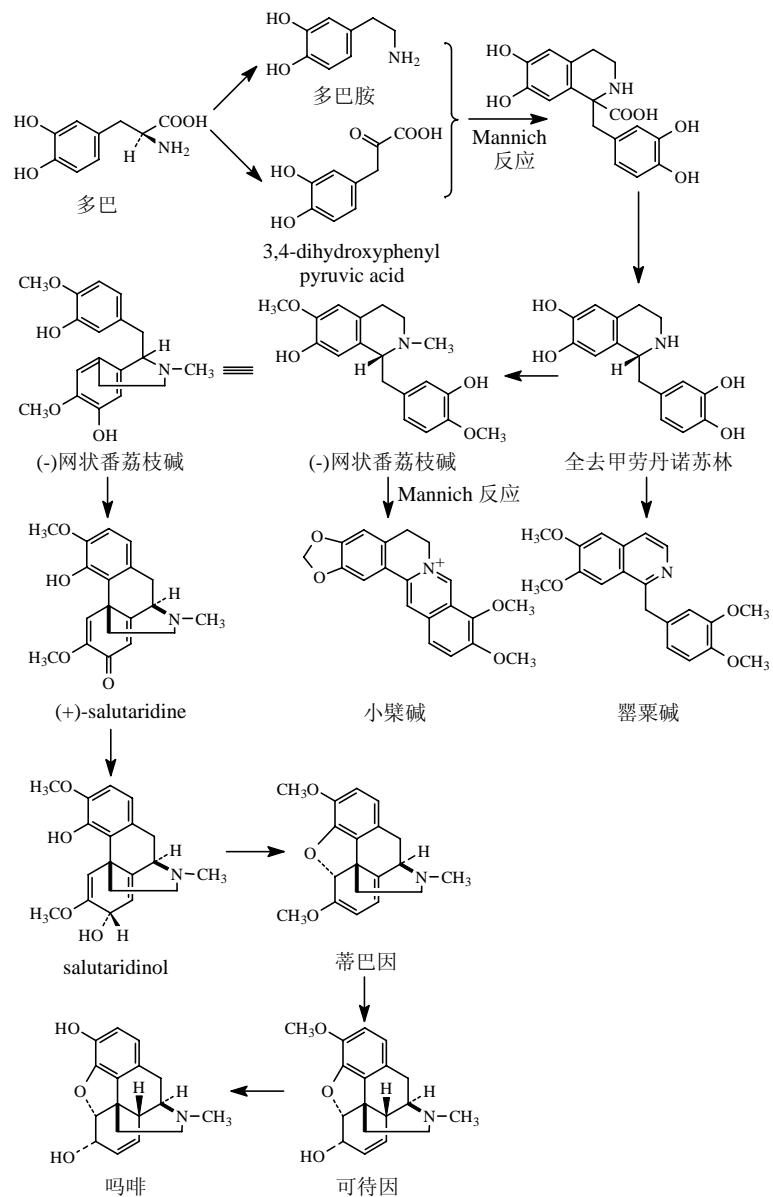


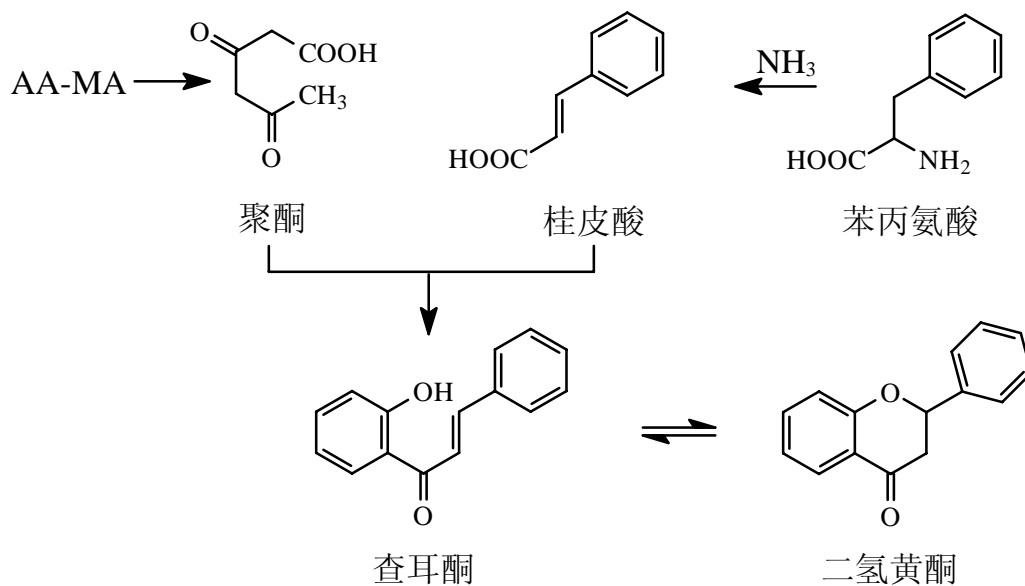
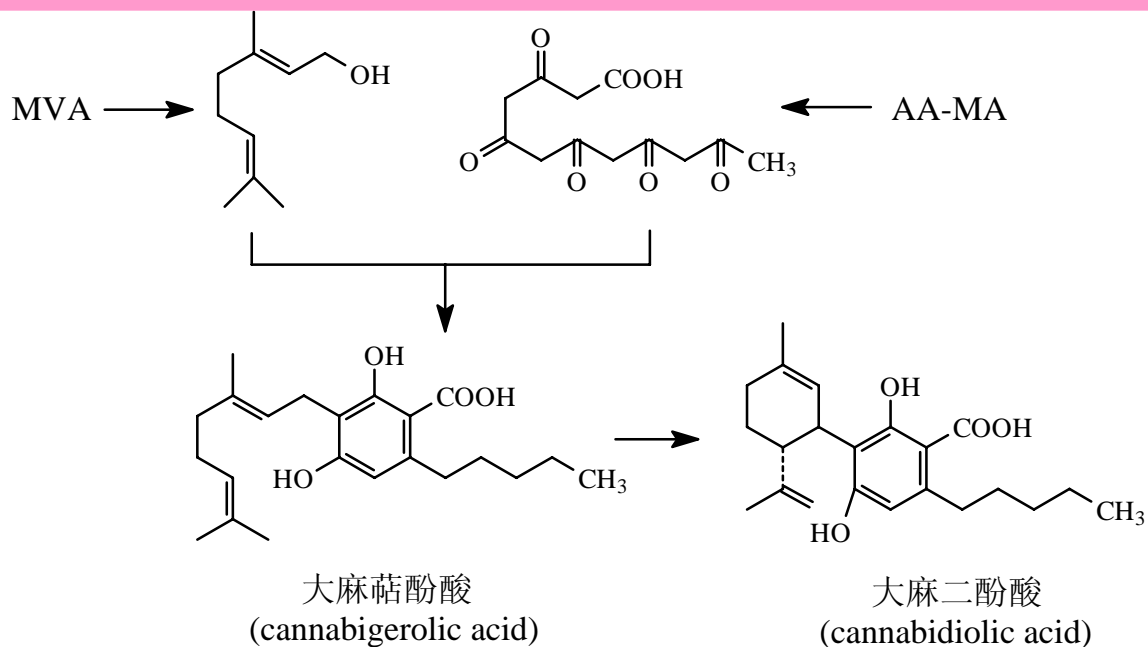
图 1-9 氨基酸途径 (amino acid pathway)

二 生物合成

（五）复合途径

由前述内容可看出，像新生霉素那样结构稍为复杂的天然化合物，其分子中各个部位不可能来自同一生物合成途径。又如大麻二酚酸（Cannabidiolic acid）、查尔酮（Chalcones）、二氢黄酮（Dihydroflavones）等（见下图）。

二 生物合成



二 生物合成

显然，上述天然化合物均来自2个以上不同的生物合成途径，即复合生合成途径。

常见的复合生合成途径有下列几种：

1. 醋酸-丙二酸—莽草酸途径；
2. 醋酸-丙二酸—甲羟戊酸途径；
3. 氨基酸—甲羟戊酸途径；
4. 氨基酸—醋酸-丙二酸途径；
5. 氨基酸—莽草酸途径。

二 生物合成

应当指出：许多天然化合物均由上述特定的生物合成途径所形成，但是也有少数例外。例如植物界中广泛分布的没食子酸（Gallic acid）在不同的植物中，或由莽草酸直接生成（如老鹳草，*Geranium hyperacium*）（1），或经由桂皮酸生成（如漆树，*Rhus typhina*）（2），或者由苔藓酸（如*Epicoceum nigrum*）（3）生成（图 1-10）。

二 生物合成

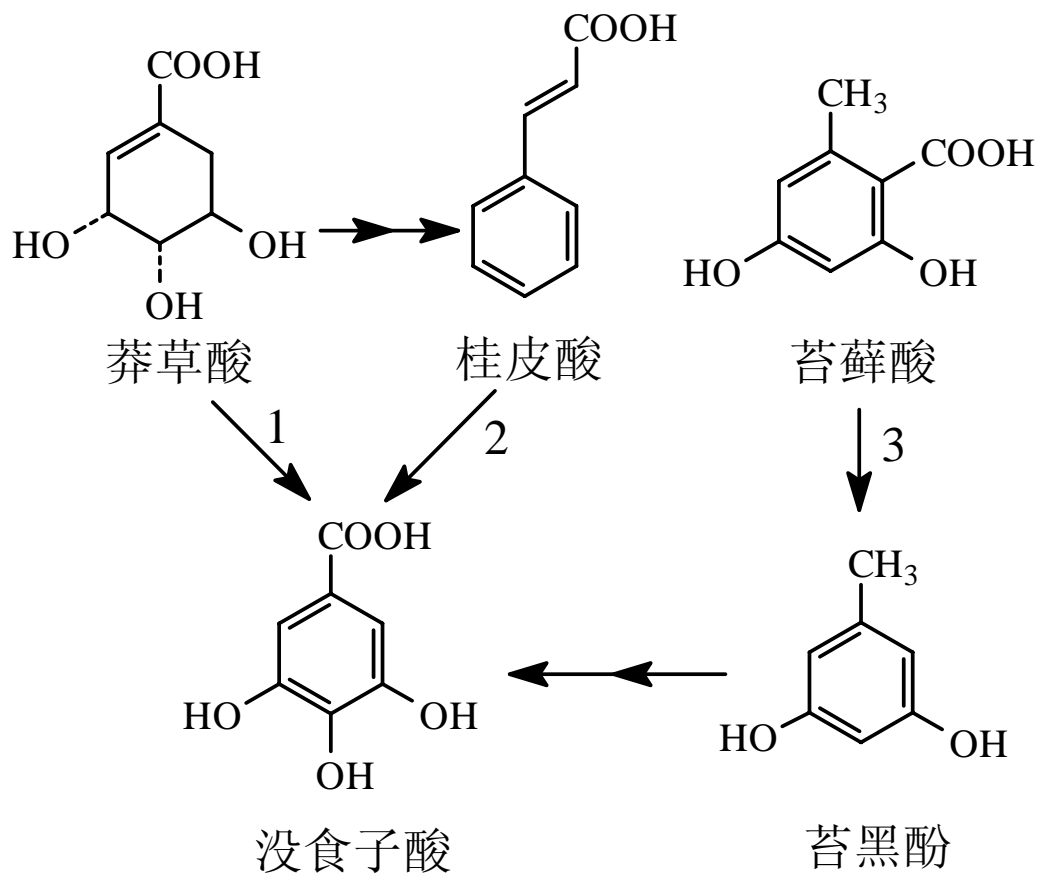


图 1-10 没食子酸的生物合成途径

二 生物合成

植物化学成分的生源研究主要是研究各类成分在体内生物合成的途径，各种酶在过程中所起的作用以及过程中所产生的各种中间产物的化学并测定它们的结构。生源的研究有多种设想与途径，因而也形成了多种学说，如异戊二烯法则、醋酸学说等已普遍应用于研究药用植物有效成分的生物合成及其途径。随着同位素示踪技术和化学技术的发展，生源研究的进展也更为迅速。