

模块四

—— 中药中苷类化学成分的提取分离技术



模块四 中药中苷类化学成分的提取分离技术

补充：糖类化合物（**Sugars**）

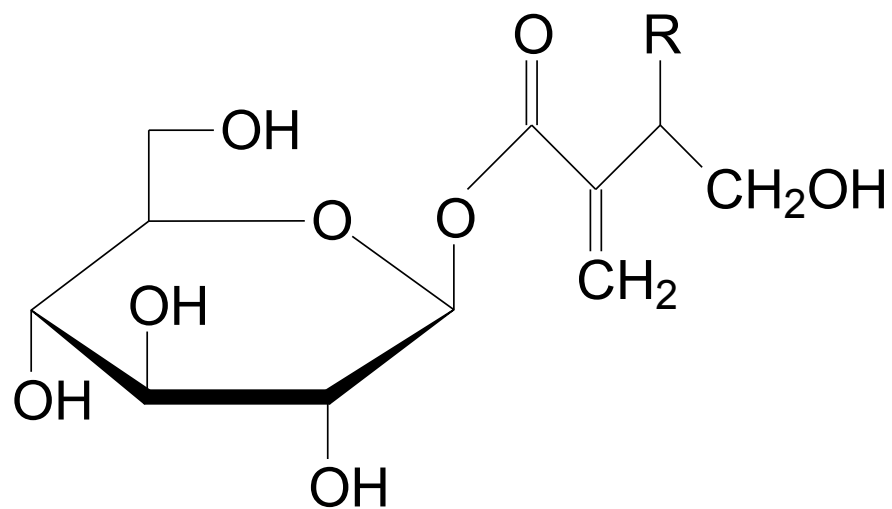
中药中的糖类大多以多糖的形式，或与非糖化合物缩合成苷类而存在。糖类一般分为如下几个类型。

（一）单糖 常见的有葡萄糖、鼠李糖、半乳糖、阿拉伯糖等。

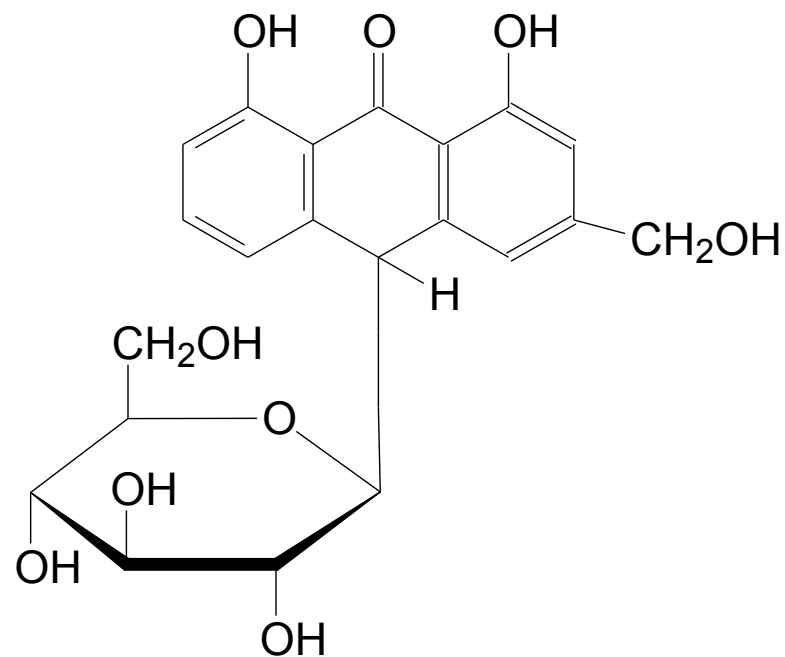
（二）低聚糖 系由 2～9 个单糖通过糖苷键聚合而成的。例如蔗糖、芸香糖、棉子糖等。

（三）多糖 系由 10 个以上的单糖通过糖苷键聚合而成的，一般由几百个甚至几万个单糖分子组成，属于大分子化合物。例如淀粉、纤维素、果胶、树胶、黏液质等。

苷中的糖的检识（如 **Molish** 反应等）成为苷类检识的一个方面；但



山慈姑苷 **A** $R=H$
 山慈姑苷 **B** $R=OH$



芦荟苷



第一节 苷类化合物（ **Glycosides** ）——必备知识

（一）定义 又称为配糖体，是由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化合物。非糖部分称为苷元（配糖基）。【注】特别强调糖与非糖是通过糖的端基碳原子相连接。

（二）生物活性 具有多方面的生物活性，例如洋地黄毒苷有强心作用，黄芩苷有抗菌作用，芸香苷（芦丁）可软化血管，甘草皂苷有抗炎保肝作用，人参皂苷有增强人体免疫机能的作用等。

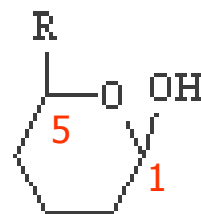
（三）存在状态 在植物界广泛分布。多种结构相似的苷类及其苷元（ **Aglycones** ）往往共存于一植物体内，通常以果实、树

（四）分类

1. 按苷元的类型可分为：黄酮苷、蒽醌苷、香豆素苷、木脂素等。
2. 按在植物体内存在状态可分为：原生苷和次生苷。例如苦杏仁苷和野樱苷。
3. 按连接糖基的数目可分为：单糖苷、双糖苷、三糖苷等。
4. 按连接糖链的数目可分为：单糖链苷、双糖链苷等。
5. 按苷键的构型可分为： α -苷和 β -苷。常见 α -L-苷和 β -D-苷。

苷键的构型由苷中糖的构型决定。糖构型的判断方法如下：

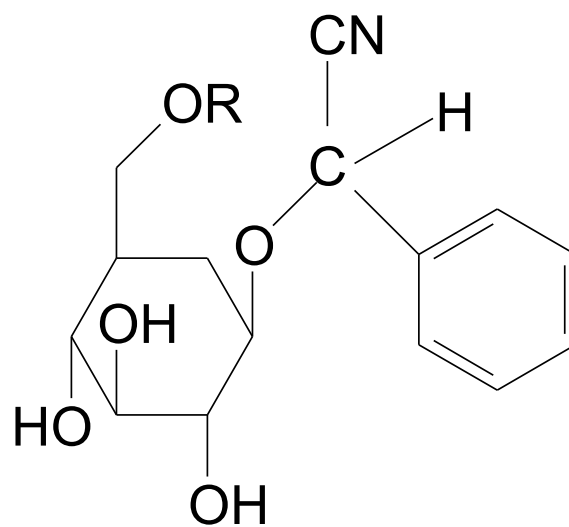
构 型	判 断 依 据
L-	C_5-R 在环平面下
D-	C_5-R 在环平面上
α -	C_5-R 、 C_1-OH 在环平面异侧
β -	C_5-R 、 C_1-OH 在环平面同侧



β -D-型糖



α -L-型糖



R = glc 苦杏仁苷
R = H 野樱苷

6. 按苷键原子的不同可分为：氧苷、硫苷、氮苷、碳苷。其

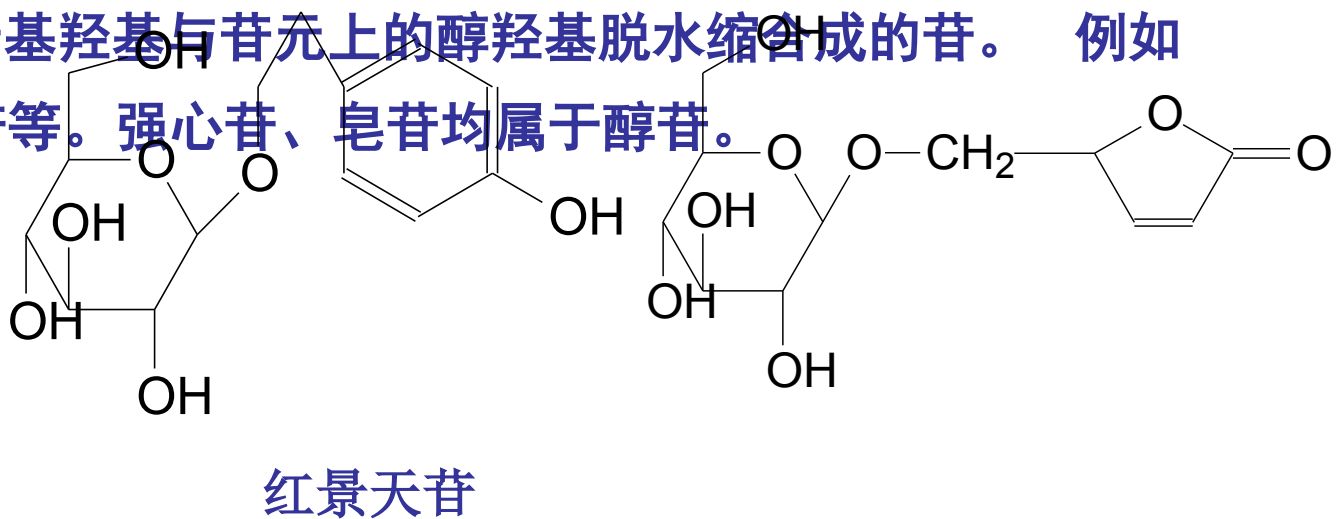
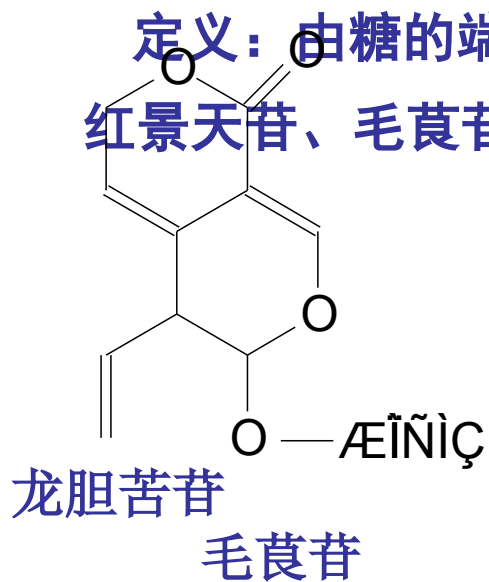
中氧苷最常见。

(1) 氧苷 (O-苷) 根据苷元的不同又可分为醇苷、酚苷、氰

苷、酯苷、吲哚苷等。前二者较常见。

① 醇苷

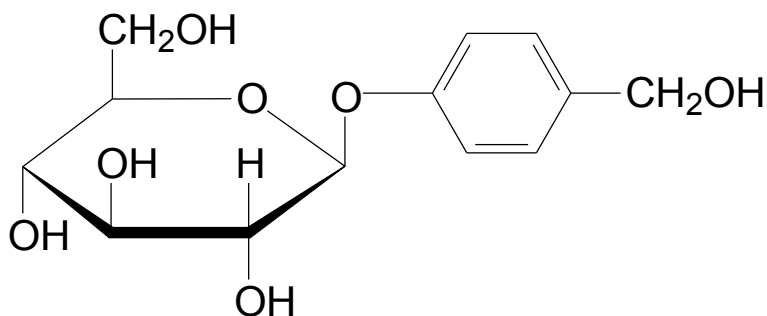
定义：由糖的端基羟基与苷元上的醇羟基脱水缩合成的苷。例如红景天苷、毛茛苷等。强心苷、皂苷均属于醇苷。



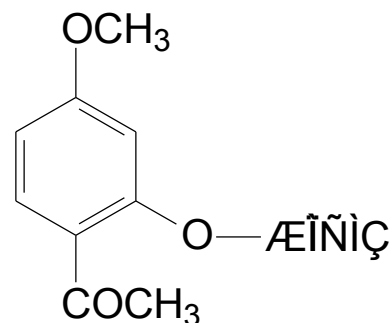
② 酚苷

定义：由糖的端基羟基与苷元上的酚羟基脱水缩合成的苷。

例如天麻苷、牡丹酚苷等。黄酮苷、蒽醌苷、香豆素苷等均属于酚苷。



天麻苷



丹皮苷

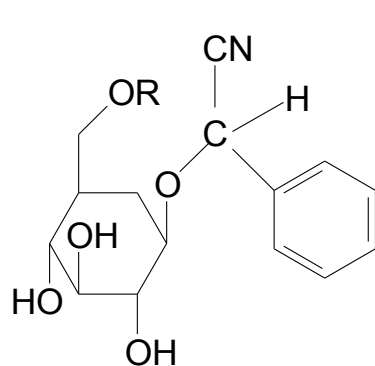
③ 酯苷 较特殊的一类氧苷

定义：由糖的端基羟基与苷元上的羧基脱水缩合成的苷。具有酯苷键，故易发生酸水解和碱水解。例如山慈菇苷 A。

④ 氰苷 较特殊的一类氧苷

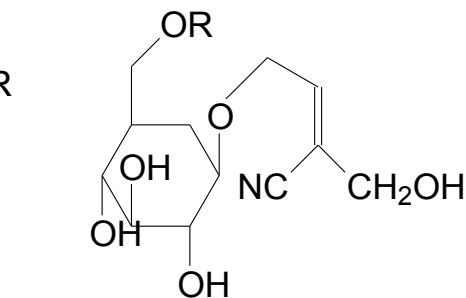
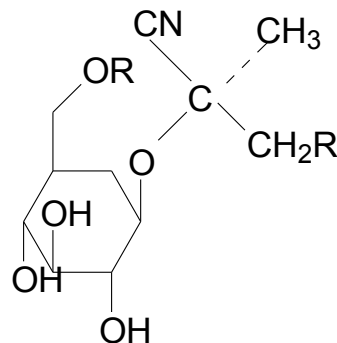
定义：由糖的端基羟基与氰醇衍生物分子中的羟基脱水形成的苷

特点：其苷元为 α -羟腈类化合物。主要存在于蔷薇科植物的种子中，例如苦杏仁、桃仁、郁李仁等。易发生酸水解和酶水解，生成的苷元极不稳定，立即分解为醛（酮）和氢氰酸。少量氢氰酸具镇咳作用，大剂量则导致中毒。



R = glc 苦杏仁苷
草苷

R = H 野樱苷



R = H 亚麻氰苷

R = CH₃ 百脉根苷

(2) 硫苷 (S-苷)

定义：由糖的端基羟基与苷元上的巯基（—SH）脱水缩合成的苷， 主要存在

于十字花科植物芥菜、萝卜、苜蓿等中，例如白芥子苷、萝卜苷等。水解后的苷元

(3) 氮苷 (N-苷)

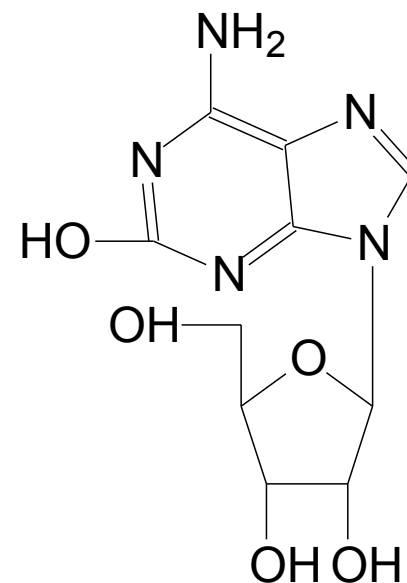
定义：由糖的端基碳直接与苷元上的氮原子相连的苷。

特点：其中的糖均为核糖（五碳糖），故又称核苷。是核酸的主要组成部分。

(4) 碳苷 (C-苷) 较少见

定义：由糖的端基碳直接与苷元上的碳原子相连的苷。

特点：糖总是连在有间苯二酚或间苯三酚结构的环上。既难溶于水也难溶于有机溶剂。苷键稳定，难于发生水解反应。



巴豆苷



二、苷的通性（由糖部分决定）

1. 性状

多数为固体（糖基少的可为晶体，糖基多的可呈无定型粉末），

有吸湿性。

多数为无色，少数有颜色如黄酮苷、花色苷、蒽醌苷等。

一般无味，个别有甜味或苦味。

2. 溶解性 苷具有一定的亲水性，一般可溶于热水、甲醇、乙醇等极性有机溶剂；而苷元为亲脂性，大多易溶亲脂性有机溶剂，难溶于水。

影响苷的溶解度的因素

①与组成的糖的数目、性质有关：糖数增多、苷元比例相应减小，则苷的亲水性增大。

②与苷元的结构有关：脂肪族大分子苷元（如甾醇苷、萜醇苷等）



③ 碳苷在水或其他溶剂中溶解度均较小。

3. 旋光性 多为左旋性，水解后其产物往往呈右旋。苷一般无还原性，但水解后往往具还原性。这两种性质常用作苷的检识，但不是绝对的。

4. 显色（检识）反应（此均为糖的反应，还应配合苷元的反应）

（1）* Molish 反应（ α -萘酚-浓硫酸反应） 正反应为二层界面

处呈紫色环。

（2）苯胺-邻苯二甲酸反应 正反应显棕色。

（3）Fehling（费林）反应 正反应产生红色沉淀

（4）Tollen 反应（氨性硝酸银） 正反应产生“银镜”或黑灰色沉淀。

5. 苷键的裂解反应（苷的水解反应）

常见的有酸水解、酶水解、氧化开裂和碱水解等。

（1）酸水解

① 苷类易被酸催化水解，常用的酸有盐酸、硫酸、甲酸和乙酸等，反应常在水或稀醇溶液中进行。水解条件较剧烈，常使苷元脱水，得不到真正苷元。

② 酸水解的关键在于苷键原子的质子化，越易质子化，越易酸水解。

③ 影响酸水解难易的因素：

★ 苷键原子 $\text{N-苷} > \text{O-苷} > \text{S-苷} > \text{C-苷}$

★ 呋喃糖（五元环）苷 > 吡喃糖（六元环）苷

★ $2\text{-去氧糖苷} > 2\text{-羟基糖苷} > 2\text{-氨基糖苷}$

★ 吡喃糖苷中糖的 C_5 上取代基越大越难水解 例如鼠李糖苷 > 葡萄糖苷 > 葡萄糖醛酸苷

(2) 酶水解

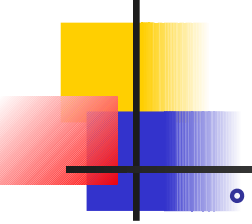
条件温和，不易破坏苷元，专属性较强。提取苷类应注意抑制共存的水解酶的活性。酶水解常用于苷键构型以及苷元与糖、糖与糖之间连接方式的研究。

- ① 麦芽糖酶：仅水解 α - 葡萄糖苷键
- ② 苦杏仁酶：可水解 β - 葡萄糖苷键及其他六碳糖的 β - 苷键
- ③ 纤维素酶：仅水解 β - 葡萄糖苷键
- ④ 芥子苷酶：仅水解 S- 苷键

(3) 氧化开裂 (Smith 降解)

条件温和，不易破坏苷元。C- 苷常用此法水解。根据降解糖得到的多元醇，可以确定苷中糖的类型。

【注】苷元具有邻二（三）醇结构时，不宜采用此法进行水解。



(4) 碱水解苷

一般苷键不易碱水解，但酯苷、酚苷和烯醇苷等却易发生碱水解。

三、苷的提取

(一) 注意事项

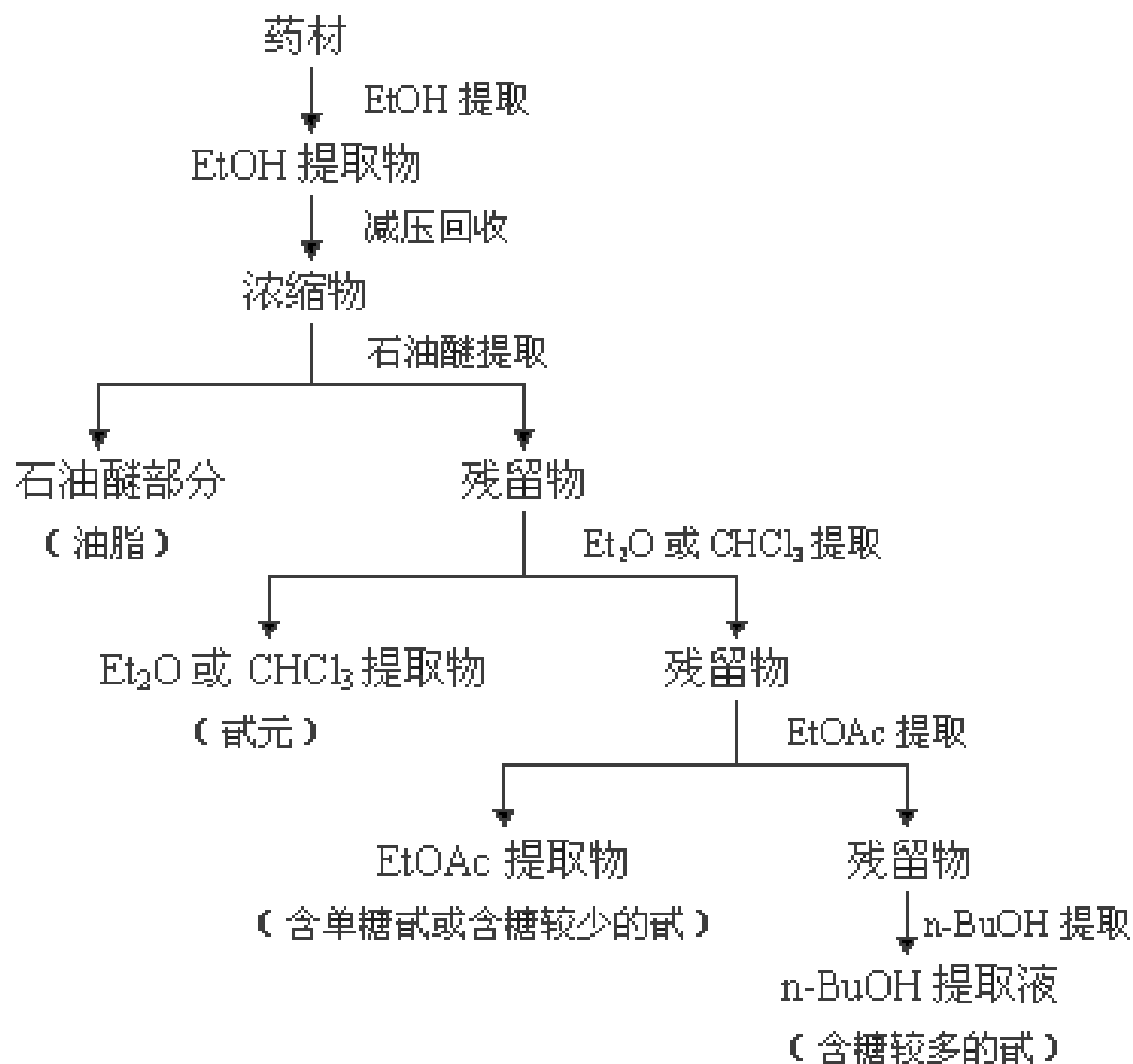
(1) 提取原生苷时，应抑制酶的活性，防止酶水解。措施有：

- ① 新鲜药材快速低温干燥。
- ② 用乙醇、甲醇或沸水提取。
- ③ 提取时加入硫酸铵、碳酸钙。

(2) 提取次生苷时，要利用酶的活性，促使苷酶解。

(3) 提取苷元时，要控制酸碱水解的条件，保持苷元的完整。必要时可采用酶解、氧化开裂和两相水解法。

(二) 系统溶剂提取法



【习题】

A 型题

1. 多糖是由多少个以上的单糖通过苷键连接而成的? ____ (A. 2 B. 10 C. 6

D. 8)

2. 苷键原子是指 ____ 。 (A. 苷中的原子 B. 苷元中的原子 C. 糖中的原子

D. 苷元与糖之间连接的原子)

3. D- 构型糖分子形成的苷多为 ____ 。 (A. α - 苷 B. β - 苷 C. S- 苷

D. O- 苷)

4. 在水和其他溶剂中溶解度都很小的苷是 ____ 。 (A. O- 苷 B. C- 苷 C. S- 苷

D. N- 苷)

5. 苷键水解难易的规律是 ____ 。 (A. O- 苷 < C- 苷 < N- 苷 < S- 苷

B. C- 苷 < S- 苷 < O- 苷 < N- 苷 C. C- 苷 < S- 苷 < N- 苷 < O- 苷 D. N- 苷 < S- 苷 < O- 苷

7. 酸水解速度最快的是 ____ 。 (A. 阿拉伯糖苷 B. 鼠李糖苷 C. 葡萄糖苷)

D. 葡萄糖醛酸苷)

8. 最易水解的苷是 ____ 。 (A. 2- 羟基糖苷 B. 6- 去氧糖苷 C. 2- 去氧糖苷 D. 2- 氨基糖苷)

9. 苷键酸水解的关键是 ____ 。 (A. 酸的浓度 B. 反应时间 C. 反应温度)
D. 苷键原子的质子化)

10. 最易酸水解的是苷键原子 ____ 的苷。 (A. 极性大 B. 极性小 C. 碱性高)
D. 酸性高)

11. 可被酸和碱催化水解的苷是 ____ 。 (A. 醇苷 B. C- 苷 C. S- 苷 D. 酯苷)

12. 水解碳苷常用的方法是 ____ 。 (A. 酸水解 B. 碱水解 C. 酶水解 D. 氧化开裂)

13. Smith 降解属于 ____ 。 (A. 温和酸水解 B. 氧化开裂 C. 强烈酸水解)

14. 麦芽糖酶只能水解 ____ 。 (A. α -葡萄糖苷 B. β -葡萄糖苷

C. β -

果糖苷 D. α -麦芽糖苷)

15. 水解 β -葡萄糖苷键的酶是 ____ 。 (A. 苦杏仁酶 B. 芥子酶 C.

麦

芽糖酶 D. 蜗牛酶)

16. 提取较多游离苷元最好的方法是 ____ 。 (A. 乙醇提取，回收乙醇，加酸水

解后用乙醚萃取 B. 乙醚直接萃取 C. 水提取，提取液加酸水解后乙醚萃取
D. 水提取，提取液直接用乙醚萃取)

17. Molish 反应的试剂是 ____ 。 (A. α -萘酚 - 浓硫酸 B. β -萘酚 - 浓硫酸

C. 苯酚 - 硫酸 D. 苯胺 - 邻苯二甲酸)

18. Molish 反应阳性的现象是 ____ 。 (A. 溶液红色 B. 上层紫红色 C. 两界