



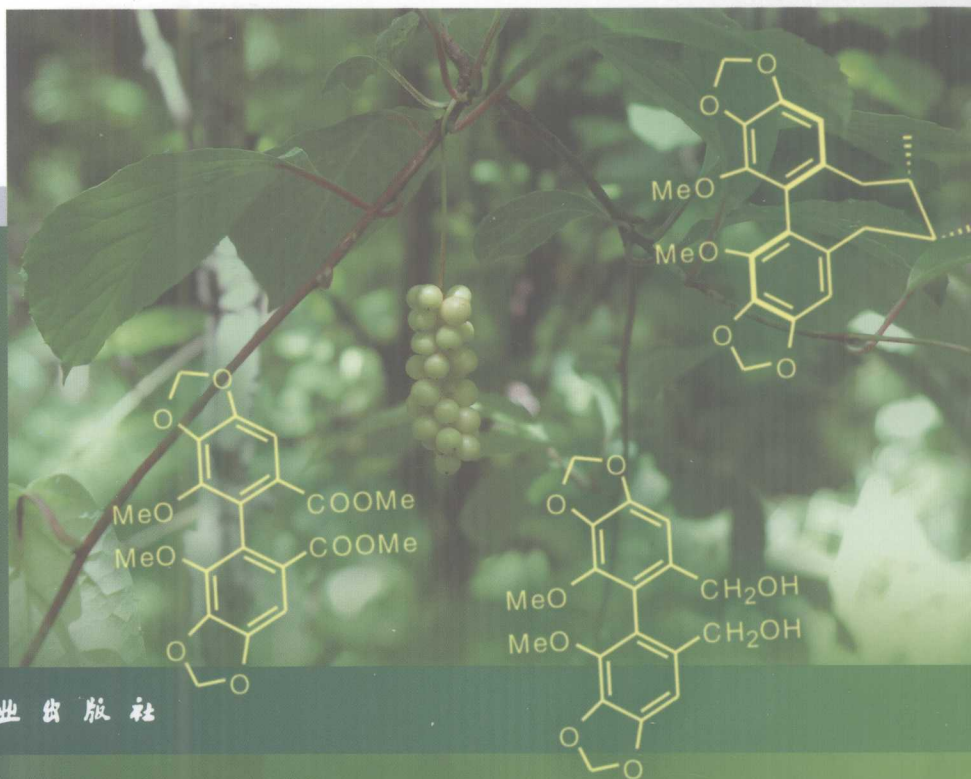
国家科学技术学术著作出版基金资助出版

天然产物化学 丛书

木脂素化学



石建功 主编
甘茂罗 副主编



化学工业出版社

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

天然产物化学 丛书

木脂素化学

石建功 主编

甘茂罗 副主编



化学工业出版社

· 北京 ·

元 78.00 价 定

本书首先对木脂素类化合物的研究历史、定义、命名及其相关规则、生源合成和提取分离等关联性密切或共性明显问题进行了总结性叙述。在此基础上,根据 2000 年 IUPAC 建议的木脂素类化合物的分类原则和结构特点,把木脂素类化合物分为木脂烷类、环木脂烷类、新木脂烷类、环新木脂烷类、氧新木脂烷类和多新木脂烷类,并逐一介绍了每类化合物的亚型分类和结构特点、植物界分布特点和存在形式、理化性质、波谱学特征、主要生物活性以及化学合成和构效关系等。

图书在版编目 (CIP) 数据

木脂素化学/石建功主编. —北京:化学工业出版社,
2009.10

(天然产物化学丛书)

ISBN 978-7-122-06559-9

I. 木… II. 石… III. 天然有机化合物-研究 IV. O629.9

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 149807 号

责任编辑:李晓红 梁虹
责任校对:王素芹

装帧设计:关飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装订:三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 25½ 字数 657 千字 2010 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888 (传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 78.00 元

版权所有 违者必究

《天然产物化学丛书》编委会

主 任 于德泉

副主任 孙汉董

委 员 (按姓氏汉语拼音排列)

孔令义 林瑞超 陆 阳 师彦平 石建功 孙汉董

谭仁祥 屠鹏飞 王锋鹏 于德泉 庾石山 张东明

张培成 再帕尔·阿不力孜



序

过去半个多世纪，天然产物化学快速发展，取得了举世瞩目的成就，主要体现在以下方面：首先，天然产物化学结构多样性充分展现。发现并拓展了许多具有重要理论意义和应用价值的分子结构骨架体系并衍化成众多复杂天然产物结构，极大丰富了天然产物化学的内容，促进有机化学发展。多发色团吲哚生物碱和异喹啉生物碱，复杂环系萜类化合物，特异取代基的黄酮、香豆素和木脂素衍生物以及植物环肽、聚酮类等天然产物，结构奇异，变化万千，显示了大自然造就结构艺术的无穷魅力。

再者，复杂结构全合成艺术日臻完善并达到了新的高峰。数以百计的复杂结构天然化合物成功地被手性全合成，且反应收率及光学选择性不乏达到实际应用水平。逆合成原理应运而生，开创了合成设计新纪元。多项研究成果获得世界化学最高奖——诺贝尔奖。有机合成伟大艺术独特魅力得到空前完美展现。

第三，生物活性多样性紧伴化学结构多样性。过去半个多世纪，国际上研发成功的不少原创性重量级新药，多源于天然产物或其衍生物。在 1982—2002 年全球上市的小分子药物中，6% 直接来自天然产物，其余 55% 亦与天然产物紧密关联。在天然产物化学发展中，色谱、波谱等物理学方法的应用起到关键作用。以 HPLC 为代表的色谱学方法极大提高了分离纯化的效率，使一些往常难以分离的成分达到了高效纯化目的。波谱学方法包括 MS, NMR, CD, X-ray 等，开创了新的结构测定思维和手段，一个复杂天然产物结构仅需毫克级样品、耗时数日，便可完成结构研究包括立体构型测定。

我国是天然药物资源丰富的国家，药用植物有万余种，且有数千年民间用药经验，为从中发现生物活性物质、研发创新药物提供了广阔研究空间。在过去半个多世纪，我国天然药物化学研究取得了快速发展，成绩显著，研制成功了青蒿素等一系列天然创新药物。我国已形成了一支学科齐全、人员结构组成较合理、仪器设备基本达国际水平、从事天然药物化学研究的科研创新群体，正在为国家创新药物的研发而努力奋斗。

天然产物化学出版物，国内外已有不少版本，有大型系列参考书，亦有专论编著，篇幅有大有小，内容各有侧重与特点。但关于天然产物化学的系列图书，国内尚无版本面世。我国天然产物化学研究虽取得了显著成绩，但与国际先进水平相比，总体看还存在较大差距。为增强我国天然产物化学研究创新能力，提高研究水平，适应我国中草药大国的国际地位，化学工业出版社高瞻远瞩，决定推出这套《天然产物化学丛书》（以下简称《丛书》），以使广大从事天然产物化学研究的科学工作者系统了解掌握这一学科的系统知识和该领域的现状和未来发展，提高我国天然产物化学研究水平和创新能力，适应时代的需求。

《丛书》共有《天然产物研究方法和技术》、《生物碱化学》、《单萜和倍半萜化学》、

《二萜化学》、《三萜化学》、《甾体化学》、《香豆素化学》、《黄酮化学》、《木脂素化学》、《醌类化学》、《酚酸化学》、《天然糖化学》、《蛋白质类化学》13个分册，涵盖了天然产物化学的主要内容，各分册由主编组织国内本领域专家编写，他们大多为正从事教学和科研的中青年学术骨干。《丛书》涉及面广，内容丰富，工作量浩瀚。《丛书》的出版工程浩大，得到各方鼓励与帮助，尤其是化学工业出版社领导和编辑的大力支持方可完成。参与《丛书》编写的各位主编和数以百计的专家、学者，在繁重的教学科研中，耗费大量时间与精力不辞辛苦地完成编著，在此对他们表示衷心感谢。化学工业出版社的编辑同志认真审阅和修改，精心排版，做了大量工作，在此对他们的辛勤努力表示诚挚的谢意。

由于科研教学任务繁重，时间紧迫，书中难免有不当和错误之处，还望读者不吝批评指正。

于德泉，孙汉董

2007年12月

前 言

木脂素类天然产物是植物界中分布十分广泛的一大类代谢产物，目前已从樟科、松科、胡椒科、爵床科、肉豆蔻科、五味子科、木兰科、小檗科、菊科、瑞香科、马兜铃科等上百个科的植物中发现存在不同结构类型的木脂素类化合物，尤其在松柏纲植物中最为多见，且含量较高。此类化合物存在于植物的根、茎、叶、花、果实和种子等不同部位中。由于木脂素类化合物在植物生态、人类营养、健康保护以及疾病治疗中的重要生物学作用和功能，一直备受研究者的关注。该类天然产物具有较高的工业应用价值，比如去甲基双氢松香酸在 20 世纪 40 年代以来，一直作为食品行业的重要抗氧化剂（商品名 NDGA）被广泛应用，特别是用于脂肪和食用油的防酸败；更重要的是它们具有显著的多样性生物活性，例如被人们熟知的以鬼臼毒素为代表的抗肿瘤活性，多个鬼臼毒素的衍生物已经作为抗肿瘤药物用于临床；另外，在抗 HIV、拮抗病毒反转录酶和 PAF、抗真菌和免疫抑制等方面具有很显著的作用。相关研究还表明蔬菜和纤维类食品中含有的可食用木脂素类化合物具有癌症防御作用；在哺乳动物分泌物和体液中发现了内酯和内二醇有激素样作用。木脂素类天然产物的化学和生物活性里的多样性和复杂性结构及其生物功能和生物代谢合成途径中的诸多问题，一直是化学家、药物化学家和生物学家研究和关注的重要热点，同时也为相关研究提供了十分广阔的研究前景。

木脂素是研究较早的一类天然产物，从天然生物资源中已经分离鉴定了上千个结构多样的化合物，并且仍在逐年增多；相关化合物的化学合成、药理活性、生物功能及其生物代谢合成途径的研究也已取得了一些可喜进展。尽管，木脂素类化合物作为天然产物的重要组成部分，在与天然产物化学有关的许多书籍中作为独立的章节进行了归纳和总结，或针对不同的研究方向和领域，在一些综述性文章中总结报道了相关研究进展，但是关于木脂素类天然产物研究的系统性专著在国内外均不多见。同时，由于木脂素类化合物在不同时期的研究进展及编者对文献资料查阅和掌握的程度不同，即使在木脂素类化合物的结构分类和命名等基本内容方面，在不同年代和版本的书籍中存在明显不同，显得比较混乱。

本书分为 7 章，通过大量原始文献的查阅和整理，结合编者的教学和研究实践，对木脂素类天然产物的研究基础和进展进行了较全面和系统的梳理、总结和介绍。第 1 章为绪论，主要对木脂素类化合物的研究历史、定义、命名及其相关规则、生源合成和提取分离等关联性或共性的问题进行了总结叙述。在此基础上，根据 2000 年 IUPAC 建议的木脂素类化合物的分类原则和结构特点，把木脂素类化合物分为木脂烷类、环木脂烷类、新木脂烷类、环新木脂烷类、氧新木脂烷类和多新木脂烷类分别作为第 2 章至第 7 章进行介绍。在章次编排方面，首次采用了 2000 年 IUPAC 建议的木脂素类化合物的分类原则，使木脂素类化合物的类别划分更加合理清晰；在各章中按照统一的节次和格式，包含每类化合物的概述、亚型分类和结构特点、植物界分布特点和存在形式、理化性质、波谱学特征、主要生物活性以及化学合成和构效关系等内容。在亚型分类和结构特点方面，通过原始文献的查找和核对，对相关结构进行了梳理、编排和编号，使其特点一目了然；并在每章节内使用相同的结构编号避免了复杂名称的使用。同时，在植物界分布特点和存在形式的内容撰写中，以表格的形式给出了相关化合物编号、英文名称（中文名称）、来源植物拉丁名

（中文名）及其所属科拉丁名（中文名）和文献，不但使结构编号、名称、来源植物和文献得到同时对应和关联，分布特点清晰可见，也使原始文献查找方便。

在理化性质和波谱学特征撰写过程中，力争通过原始数据的比较和实例化合物数据的分析，归纳总结出它们的主要特点和变化规律。生物活性以归纳总结和原始文献引用为主，并重点通过代表性化合物的合成实例叙述，给读者呈现不同类型木脂素类天然产物的主要合成思路、策略和方法及相关构效关系。

在编写过程中，本书力求在基础性、系统性、概括性、新颖性和实用性等方面较全面地反映木脂素类天然产物化学的面貌，为从事与植物化学、药物化学、有机化学和中药化学等相关研究、教学和生产的专业技术人员和研究生提供有益的参考和帮助；并希望成为从事木脂素类天然产物研究、开发和生产的科技人员和研究生教学等的基本参考用书和工具；促进天然产物化学和相关研究领域的发展。

编者的博士研究生林生、刘明韬、张延龄、宋卫霞、訾佳辰、陈伟、许文东、范晓娜、吴秀丽、岳正刚、于洋、赵峰和刘波，在他们攻读博士学位期间，参与了大量原始文献的查阅、整理和结构绘制等工作，为本书的编撰做出了贡献。编者对他们的辛勤工作表示衷心的感谢！

本书封面图片由马林副教授和吴丰副主任技师提供，在此表示感谢。

由于编者水平所限加之涉及内容比较广泛，难免有错误和不足，望读者批评指正！

石建功

2009年3月于北京

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 概述	1
1.2 木脂素的定义	2
1.3 木脂素的分类和命名	2
1.3.1 分类	2
1.3.2 系统命名	4
1.3.3 俗名命名	7
1.3.4 C ₆ 单元 (Ar ₁ 和 Ar ₂) 取代特征	7
1.4 木脂素类化合物的生源合成途径	10
1.5 木脂素类化合物的提取分离	13
1.5.1 提取	13
1.5.2 分离纯化	14
参考文献	15
第 2 章 木脂烷类	20
2.1 概述	20
2.2 亚型分类和结构特点	20
2.2.1 简单木脂烷类	21
2.2.2 木脂烷-9,9'-内酯类	22
2.2.3 7,7'-环氧木脂烷类	24
2.2.4 9,9'-环氧木脂烷类	25
2.2.5 7,9'-环氧木脂烷类	25
2.2.6 7,9':7',9-双环氧木脂烷类	27
2.2.7 降碳木脂烷类	29
2.3 在植物界的分布特点和存在形式	30
2.4 理化性质	42
2.4.1 物理性质	42
2.4.2 化学性质	42
2.5 波谱学特征	45
2.5.1 紫外光谱 (UV)	45
2.5.2 圆二色谱 (CD)	46
2.5.3 红外光谱 (IR)	46
2.5.4 质谱 (MS)	47
2.5.5 核磁共振谱 (NMR)	50
2.6 主要生物活性	62
2.6.1 细胞毒性和抗肿瘤活性	62

2.6.2	肝保护和抗氧化作用	62
2.6.3	抗 HIV 病毒活性	63
2.6.4	抗病原虫和抗菌活性	63
2.6.5	免疫抑制作用	63
2.6.6	抗血小板凝集因子 (PAF) 作用	63
2.6.7	中枢神经系统 (CNS) 的作用	64
2.6.8	抗炎作用	64
2.6.9	杀昆虫作用	64
2.6.10	其他作用	65
2.7	化学合成和构效关系研究	65
2.7.1	化学合成	65
2.7.2	构效关系研究	82
	参考文献	83
第 3 章	环木脂烷类	88
3.1	2,7'-环木脂烷类	88
3.1.1	概述	88
3.1.2	亚型分类和结构特点	88
3.1.3	在植物界的分布特点和存在形式	97
3.1.4	理化性质	108
3.1.5	波谱学特征	109
3.1.6	主要生物活性	136
3.1.7	化学合成和构效关系	138
3.2	2,2'-环木脂烷类	150
3.2.1	概述	150
3.2.2	亚型分类和结构特点	151
3.2.3	在植物界的分布特点和存在形式	160
3.2.4	理化性质	164
3.2.5	波谱特征	171
3.2.6	主要生物活性	199
3.2.7	化学合成	201
3.3	7,7'-环木脂烷类	208
3.3.1	概述	208
3.3.2	亚型分类和结构特点	208
3.3.3	在植物界的分布特点和存在形式	210
3.3.4	理化性质	211
3.3.5	波谱学特征	212
3.3.6	主要生物活性	213
3.3.7	化学合成	214
3.4	其他环木脂烷类	215
	参考文献	217

第4章 新木脂烷类	223
4.1 8,3'-新木脂烷类	223
4.1.1 概述	223
4.1.2 亚型分类和结构特点	223
4.1.3 在植物界的分布特点和存在形式	228
4.1.4 理化性质	235
4.1.5 波谱学特征	236
4.1.6 主要生物活性	238
4.1.7 化学合成和构效关系研究	239
4.2 3,3'-新木脂烷类	245
4.2.1 概述	245
4.2.2 亚型分类和结构特点	245
4.2.3 在植物界的分布特点和存在形式	246
4.2.4 理化性质	247
4.2.5 波谱学特征	248
4.2.6 主要生物活性	249
4.2.7 化学合成和构效关系研究	250
4.3 8,1'-新木脂烷类	252
4.3.1 概述	252
4.3.2 亚型分类和结构特点	252
4.3.3 在植物界的分布特点和存在形式	253
4.3.4 波谱学特征	256
4.3.5 主要生物活性	259
4.3.6 化学合成及构效关系	259
4.4 降碳新木脂烷类	266
4.4.1 亚型分类和结构特点	266
4.4.2 在植物界的分布特点和存在形式	269
4.4.3 理化性质	273
4.4.4 波谱学特征	274
4.4.5 主要生物活性	281
4.4.6 化学合成	282
4.5 其他新木脂烷类	287
参考文献	290
第5章 环新木脂烷类	295
5.1 概述	295
5.2 亚型分类和结构特点	295
5.2.1 3',7-环-8,1'-新木脂烷类	295
5.2.2 5',7-环-8,3'-新木脂烷类	298
5.2.3 1',7-环-8,3'-新木脂烷类	298
5.2.4 7,8'-环-8,7'-新木脂烷类	299

5.2.5 其他环新木脂烷类	300
5.3 在植物界的分布特点和存在形式	302
5.4 理化性质	309
5.4.1 物理性质	309
5.4.2 化学性质	310
5.5 波谱学特征	311
5.5.1 紫外光谱 (UV)	311
5.5.2 旋光光谱 (ORD) 和圆二色谱 (CD)	311
5.5.3 红外光谱 (IR)	312
5.5.4 质谱 (MS)	312
5.5.5 核磁共振谱 (NMR)	314
5.6 主要生物活性	317
5.7 化学合成	318
5.7.1 3',7-环-8,1'-新木脂烷类化合物 guianin 的合成	319
5.7.2 5',7-环-8,3'-新木脂烷 kadsurenin C 和 L 的合成	320
5.7.3 7,8'-环-8,7'-新木脂烷类化合物的合成	321
5.7.4 其他环新木脂烷类化合物的合成	321
参考文献	324

第 6 章 氧新木脂烷类	326
6.1 概述	326
6.2 亚型分类和结构特点	326
6.2.1 C ₆ C ₃ 单元之间以单醚键连接的氧新木脂烷类	327
6.2.2 C ₆ C ₃ 单元之间以双醚键连接的氧新木脂烷类	330
6.2.3 降碳氧新木脂烷类	332
6.3 在植物界的分布特点和存在形式	333
6.3.1 C ₆ C ₃ 单元之间以单醚键连接的氧新木脂烷类的分布特点和存在形式	333
6.3.2 C ₆ C ₃ 单元之间以双醚键连接的氧新木脂烷类的分布特点和存在形式	333
6.4 理化性质	340
6.4.1 物理性质	340
6.4.2 化学性质	340
6.5 波谱学特征	341
6.5.1 紫外光谱 (UV)	341
6.5.2 圆二色谱 (CD)	341
6.5.3 红外光谱 (IR)	342
6.5.4 质谱 (EI-MS)	342
6.5.5 核磁共振谱 (NMR)	342
6.6 主要生物活性	346
6.6.1 抗氧化活性	346
6.6.2 抗寄生虫活性	346
6.6.3 抗微生物活性	347

6.6.4 神经营养活性·····	347
6.6.5 其他生物活性·····	347
6.7 化学合成和构效关系研究·····	347
6.7.1 8,4'-氧新木脂烷类的合成·····	348
6.7.2 4',7-环氧-8,3'-氧新木脂烷类和 3',7-环氧-8,4'-氧新木脂烷类的合成·····	351
6.7.3 构效关系·····	354
参考文献·····	356
第7章 多新木脂烷类 ·····	359
7.1 概述·····	359
7.2 亚型分类和结构特点·····	359
7.2.1 倍半新木脂烷类·····	359
7.2.2 二新木脂烷类·····	364
7.2.3 二倍半新木脂烷类·····	368
7.2.4 三新木脂烷类·····	369
7.2.5 三倍半新木脂烷和四新木脂烷类·····	369
7.3 在植物界的分布特点和存在形式·····	369
7.4 理化性质·····	375
7.4.1 物理性质·····	375
7.4.2 化学性质·····	375
7.5 波谱学特征·····	380
7.5.1 质谱特征·····	380
7.5.2 核磁共振特征·····	382
7.6 主要生物活性·····	384
7.7 化学合成和构效关系研究·····	385
7.7.1 dehydrolappaol A 二甲基醚的合成·····	385
7.7.2 larreantin 的合成·····	386
7.7.3 化合物(+)-Haedoxan A 及其衍生物的合成·····	387
7.7.4 氧化偶联合成·····	389
参考文献·····	390
索引·····	392

第1章 绪论

1.1 概述

木脂素类天然产物(图 1-1)是植物界中分布十分广泛的一大类代谢产物,由于最早是从树脂提取物中分离得到,因而得名木脂素。目前已从樟科、松科、胡椒科、爵床科、肉豆蔻科、五味子科、木兰科、小檗科、菊科、瑞香科、马兜铃科等上百个科的植物中发现不同结构类型的木脂素类化合物,尤其在松柏纲植物中最为多见,且含量较高。同时,在不同植物的根、茎、叶、花、果实和种子等部位中均有发现。由于木脂素类化合物在植物生态学、人类营养、健康保护以及疾病治疗中的重要生物学作用和功能,一直备受研究者的关注。

根据瓦汀(D. A. Whiting)对 20 世纪以来天然酚类化合物的综述报道^[1],许多木脂素类化合物比较稳定且能够形成结晶从油脂中析出。因此,木脂素类化合物单体的分离获得应有很久的历史,只是由于科学发展水平的限制,没有被人们认识和关注而已。可追溯的木脂素类化合物被分离纯化的文献记载,始于 19 世纪初期。派勒蒂埃(P. Pelletier)于 1816 年从橄榄油中得到的占其组成 50%左右的 olivil (1-1),被认为是从自然界纯化获得的第一个木脂素类单体化合物;随后从植物树脂和油脂中有多个木脂素类天然化合物被分离纯化得到,比如,1894 年巴姆伯格(M. Bamberger)从松脂中得到松脂酚(1-2)等。但是,对木脂素类天然产物化学结构的认识始于 20 世纪初,其历史并不久远。1918 年施罗特(G. Schroeter)等通过化学降解和合成分析等手段确定的愈创木酸(1-3)的平面结构被认为是木脂素类天然产物确定的第一个化学结构。直到 20 世纪 30 年代,哈沃斯(R. D. Haworth)等对该类化合物进行了合成研究,合成得到消旋的愈创木酸二甲醚和罗汉松脂酚(1-4)的对映体等。随着植物中发现的结构类似化合物的数量增加,于 1936 年,哈沃斯总结提出结构中具有两个芳基丙烷单元(1-5)通过 β,β' -(或 8,8')-连接碳骨架的天然化合物应该是一类独特的天然产物,并取名为木脂素类(lignans),含有“木质化组织”的意思。随后的研究发现,木脂素类化合物不但在植物中分布广泛,而且在一些植物中有很高的含量,在工业上也有较高的应用价值。比如,在 *Larrea divaricata* 叶中去甲基双氢愈创木酸(1-6)的含量达到 12%左右,在 20 世纪 40 年代以来,该化合物一直作为食品行业的重要抗氧化剂(商品名 NDGA)被广泛应用,特别是用于脂肪和食用油的防酸败。

木脂素类化合物是发现较早也是被科学家研究和关注最多的一类天然产物之一。其原因不仅是该类化合物在植物界的广泛分布与工业应用价值,更重要的是它们具有显著的多样性生物活性。首先,被人们熟知的重要生物活性是以鬼臼毒素(podophyllotoxin, 1-7)为代表的抗肿瘤活性,多个鬼臼毒素的衍生物已经作为抗肿瘤药物应用于临床;其次,某些化合物具有抗 HIV、拮抗病毒反转录酶和 PAF、抗真菌和免疫抑制活性;最后,在蔬菜和纤维类食物中含有的可食用木脂素类化合物具有癌症预防作用。另外,在哺乳动物分泌物和体液中发现了内内酯(enterlactone, 1-8)和内二醇(enterdiol, 1-9),它们具有激素样作用,其结构骨架与木脂烷类化合物完全相同,但是在两个芳香环上的取代方式是独特的间位取代,与植物中常见的对位取代不同;它们究竟是哺乳类动物的内源性代谢产物还是由食用蔬菜等引入的外源性木脂素类化合物的动物代谢产物,到目前尚未得到证明。木脂素类天然产物的化学结构和生物活性的多样性和复杂性化学结构及其生物功能和生物代谢合成途径中的诸多问题,一直是化学家、药物化学家和生物学家研究和关注的重要热点,同时也为相关研究提供了十分广阔的研究前景。

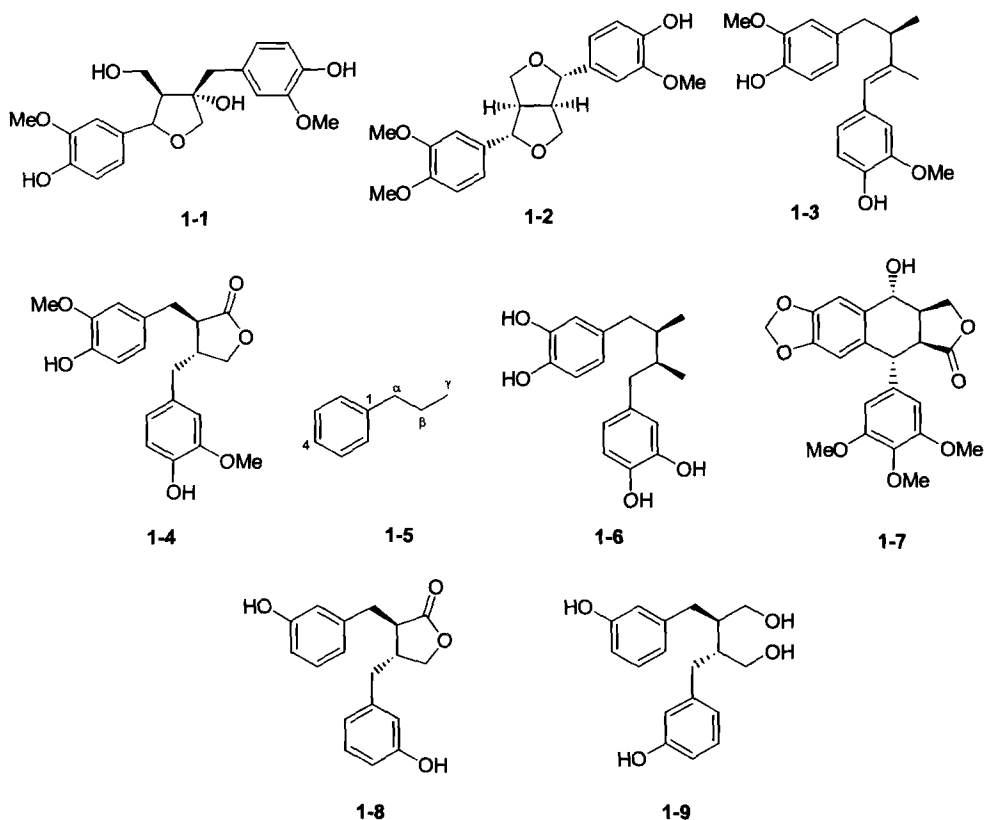


图 1-1 早期发现具有标志性和代表性的木脂素类天然产物的结构

1.2 木脂素的定义

在相关文献和书籍中木脂素类化合物的定义并不统一，在早期发现的木脂素类化合物结构中，均含有两个正丙基苯单元，并且通过侧链正丙基上的 β -碳原子（C-8 和 C-8'）连接。因此，在早期根据它们的结构特点，木脂素类化合物被定义为具有两个正丙基苯残基单元通过 β -碳原子连接骨架结构的一类化合物。后来从一些植物中发现了结构中含有两个正丙基苯单元的类似化合物，但是两个正丙基苯单元之间并非 β - β 连接，因此，将非 β - β 连接的类似化合物命名为新木脂素；随后又发现了一些具有相同生源合成途径，然而正丙基苯单元部分的氧化程度不同，比如其中一个或两个苯环呈非芳香环的还原形式；同时也发现有两个以上正丙基苯单元偶联形成的类似天然产物。从结构和生源考虑，这些化合物均属木脂素类。因此，广义的木脂素类化合物的定义是指结构中含有两个或多个 C_6C_3 结构单元特征的自然产物，即由 C_6C_3 结构单元偶联衍生而成的低分子量天然产物。其中，以含有两个 C_6C_3 结构单元的化合物最为多见。

1.3 木脂素的分类和命名

1.3.1 分类

在早期的文献中，有关木脂素类天然产物主要按照结构特点进行分类和命名，其中主要包括双苄基丁烷类、双芳基丁内酯类、四氢呋喃类（包含 7-O-7'、7-O-9' 和 9-O-9'）、双四氢呋喃类（2,6-

二芳基-3,7-二氧杂双环[3.3.0]辛烷类, 又称双环氧木脂体)、1-芳基四氢萘类、联苯并环辛烯类、联苯类、环丁烷类、苯并呋喃类、双环辛烷类、苯并二氧六环类、低聚木脂体类等。但是不同时期文献中的分类和命名差异较大, 不够规范统一, 造成分类和命名的混乱。首先, 对木脂素和新木脂素的界限不明确, 在一些文献中把二者混为一体, 而在另一些文献中则分别对待; 其次, 同一结构类型有不同的名称和编号, 比如芳基萘类, 在一些文献中称为环木脂烷类, 并且由于芳环上取代基团的不同, 一些化合物称为 1-芳基四氢萘, 另一些结构非常相似的化合物被称为 4-芳基四氢萘类; 再者, 结构骨架完全相同的化合物被分为不同的类型, 例如双苄基丁烷类、双芳基丁内酯类、四氢呋喃类和双四氢呋喃类, 均具有相同的碳骨架。

为了便于分类和规范命名, 2000 年 IUPAC 建议^[2], 构成木脂素的 C_6C_3 基本结构单元被看作丙基苯, 在结构命名编号中, 其中一个 C_6C_3 单元的芳环 C_6 部分编号从丙基取代位置开始依次编号为 1~6, 丙基部分从芳环取代位置依次编号为 7~9; 另一个 C_6C_3 单元的编号相应地使用 1'~6' 和 7'~9'。当两个 C_6C_3 单元之间通过 C-8 和 C-8' 直接连接时, 归属为木脂烷类; 两个 C_6C_3 单元之间不存在 C-8 和 C-8' 连接但存在其他碳碳键连接时, 归属为新木脂烷类; 两个 C_6C_3 单元之间不存在碳-碳键直接连接而是通过一个氧原子以醚键形式连接时, 归属为氧新木脂烷类。代表性骨架结构见图 1-2。因此, 根据结构中两个 C_6C_3 结构单元的连接特征, 木脂素类天然产物可分为木脂烷类 (lignanes)、新木脂烷类 (neolignanes) 和氧新木脂烷类 (oxyneolignanes)。另外, 参照萜类化合物的命名方法, 对含三个 C_6C_3 结构单元的木脂素类化合物归属为倍半新木脂烷类 (sesqueneolignanes), 含有四个 C_6C_3 结构单元的化合物称为双新木脂烷类 (dineolignanes); 含有五个 C_6C_3 结构单元的化合物称为二倍半新木脂烷类 (sesterneolignanes); 含有六个 C_6C_3 结构单元的化合物称为三新木脂烷类 (trineolignanes)。当木脂素类化合物与其他结构类型的天然产物通过碳-碳键或碳-氧键相互连接时, 均归属为杂合木脂烷类 (hybrid lignanes)。

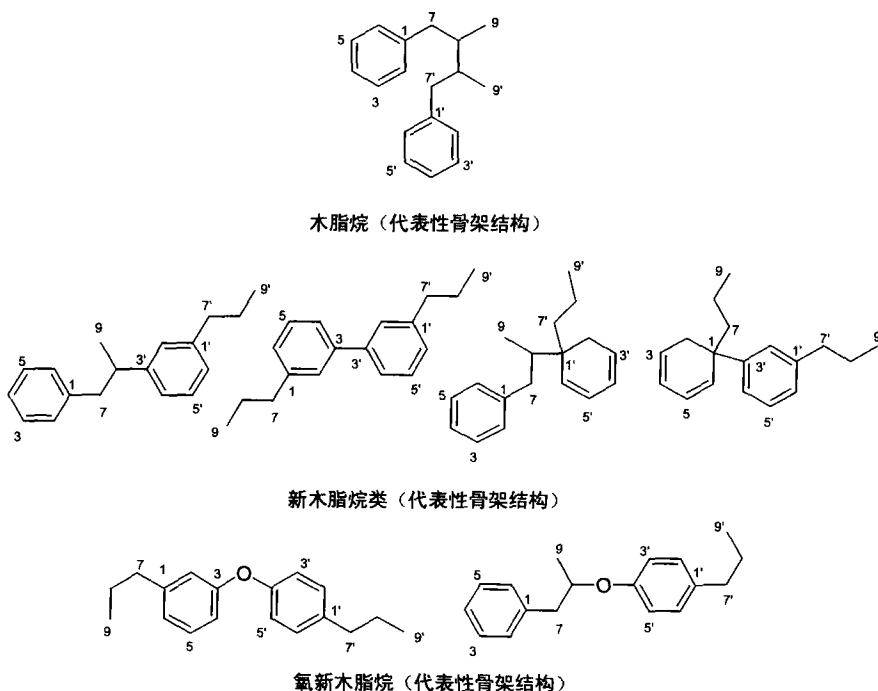


图 1-2 木脂素类天然产物基本分类代表性骨架结构

1.3.2 系统命名

根据 IUPAC 的建议^[2], 木脂素类化合物的系统命名方法是首先对两个 C_6C_3 单元按上述方法分别编号, 然后以木脂烷、新木脂烷或氧木脂烷为基本母核结构, 应用有机化合物的系统命名方式进行。在命名编号过程中, 母核结构中碳原子编号的先后顺序规则主要包括: ①参与连接的 C-8 位优先; ②使连接位置不带撇的编号最小化; ③使连接位置带撇的编号最小化; ④在需要标明芳香环被氢化的位置时, 使氢化的位置编号最小化; ⑤在需要以后缀标明主要功能团的位置时, 后缀功能团的编号位置应最小化; ⑥在需要标明侧链上双键的位置时, 双键位置的编号应最小化。

在以上基本母核结构归属分类的基础上, 在木脂素类化合物的命名中, 对于因碳碳键环化、碳碳键开裂、碳原子丢失、碳原子增加引起的木脂素基本母核结构的改变, IUPAC 建议在命名中通过引入前缀来表示, 具体如下。

母核结构中增加碳环时, 在命名中用带有位置编号的前缀“环-”(cyclo-), 如环木脂烷类和环新木脂烷类; 结构中环开裂时, 在命名中用带有位置编号的前缀“裂环-”(seco-), 如裂环木脂烷类和裂环新木脂烷类; 结构中缺失碳原子时, 在命名中用带有位置编号的前缀“降碳-”(nor-), 如降碳木脂烷类和降碳新木脂烷类; 骨架结构中增加碳原子时, 在命名中用带有位置编号的前缀“高-”(homo-)表示, 如高木脂烷类和高新木脂烷类; 骨架结构中的碳原子被氧原子或氮原子代替时, 在命名中用带有位置编号的前缀“氧杂-或氮杂-”(oxa-或 aza-)表示, 如氧杂木脂烷类和氧杂新木脂烷类以及氮杂木脂烷类和氮杂新木脂烷类; 骨架结构中存在氧桥环时, 在命名中用带有位置编号的前缀“环氧-”(epoxy-)表示, 如环氧木脂烷类和环氧新木脂烷类; 骨架结构中存在碳原子迁移时, 在命名中用带有位置编号的前缀“移位”(abeo-), 如移位木脂烷和移位新木脂烷。结构命名中出现多个前缀时, 前缀的组合遵循从右至左的反向优先顺序; 当存在可选择的命名时, 编号数字改变的最小化命名优先; 前缀的顺序尽可能保持从左至右的阿拉伯字母顺序。但是在命名中, 前缀的顺序应避免不合理或不可能的情况。比如, 同时存在“环-”(cyclo-)和裂环-化合物的命名中, “环-”一定优先于“裂环-”, 因为对于木脂素类的基本母核结构只有环化后才可能裂化, 不存在裂环后环化的可能。木脂素类天然产物的主要骨架结构见图 1-3。

在母核结构的丙基侧链上存在一个双键或炔键时, 在命名中只需要改变词尾将木脂烷改变为木脂烯(lign-, -ene)或木脂炔(lign-, -yne)即可, 并在“烯”或“炔”前插入表示双键或炔键位置的编号。在母核结构的丙基侧链上存在两个双键时, 母核结构的命名为木脂烷二烯(ligna-, -diene)、新木脂烷二烯(neoligna-, -diene)和氧木脂烷二烯(oxyligna-, -diene), 并在“二烯”(-diene)前插入表示两个双键位置的编号。在母核结构的芳香环部分发生氢化还原时, 用带有具体氢化位置的“双氢”(dihydro-)或“四氢”(tetrahydro-)等前缀表示。如果芳香环氢化的同时在 C_6 单元与 C_3 单元之间形成新的双键时, 用带有脱氢和氢化位置标号的“-双脱氢-氢化”[-didehydro-di(or tetra)hydro-]的前缀表示。如果新木脂素连接两个 C_6C_3 单元的键包含 C-1 或 C-1' 时, 相应的 C_6C_3 单元不再是芳香环, 其中最多只有两个双键, 除 C-1 或 C-1' 外该 C_6 单元的一个碳一定被饱和, 该饱和碳用位置编号和斜体“H”表示。例如, 2'H-3',7-环-8,1'-新木脂烷和 2'H-1',7-环-8,3'-新木脂烷骨架, 分别表示 C-2'和 C-3'之间无双键形成的情况。如果母核结构的一个甲基氧化为羧基时, 用带有氧化位置编号的后缀“-酸”(-oic acid)表示; 如果羧酸进一步被酯化, 则用带有位置编号的后缀“-酸酯”(-oate)表示, 并且在总命名前插入成酯醇的烷基名称。如果母核结构被氧化衍生成为内酯形式时, 用带有内酯化位置编号(酸的位