



中山大學
SUN YAT-SEN UNIVERSITY

SUN YAT-SEN UNIVERSITY SUN YAT-SEN UNIVERSITY

第十八章 萜类和甾族化合物

Chapter 18 Terpenes and Steroids

主讲教师：鲁桂 教授

中山大学药学院

E-mail: lugui@mail.sysu.edu.cn



第一节

• 萜类化合物

- 一、结构
- 二、分类

第二节

• 甾族化合物

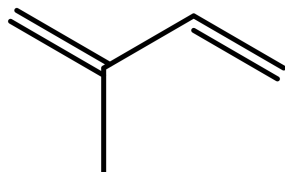
- 一、基本骨架及其编号
- 二、命名
- 三、甾族化合物的构型和构象



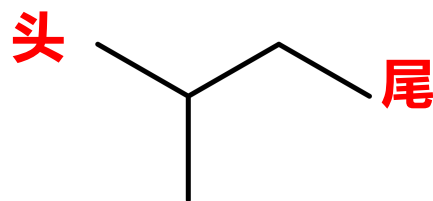
第一节 萜类化合物

一、结构

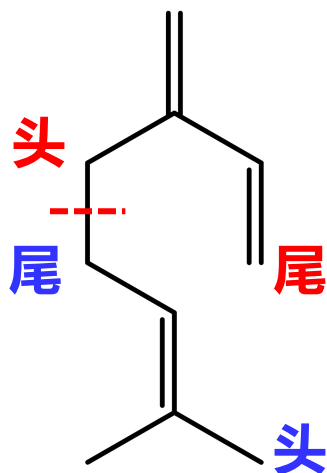
- 萜类化合物是指由两个或两个以上**异戊二烯分子**相连而成（主要**头尾相连**）的聚合物，及其氢化物和含氧衍生物。这种结构特征称为“**异戊二烯规则**”。
- 萜类化合物广泛分布于植物、昆虫及微生物中。中草药中许多色素、挥发油、树脂、苦味素等大多属于萜类成份，所以与药物关系密切。



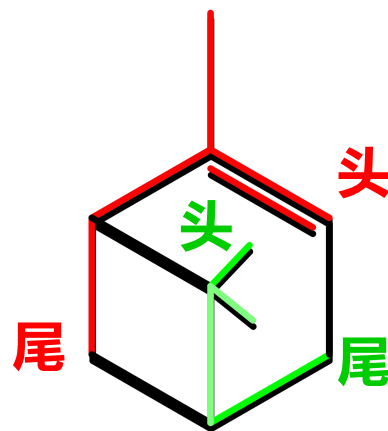
异戊二烯
isoprene



异戊二烯碳架



β -月桂烯
 β -myrcene



α -松节烯, α -蒎烯
 α -pinene



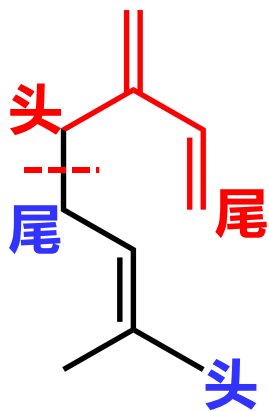
二、分类（根据萜类分子中所含异戊二烯单元数目）

分类	碳原子数	异戊二烯 单元数	存在
单萜	10	2	挥发油
倍半萜	15	3	挥发油、内酯
二萜	20	4	树脂、苦味质、植物醇、叶绿素
二倍半萜	25	5	海绵、细菌
三萜	30	6	皂苷、树脂
四萜	40	8	色素、植物胡萝卜素
多聚萜	10^3-10^5	多个	橡胶

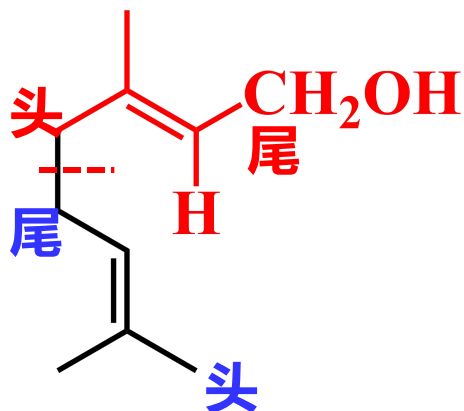


(一) 单萜类

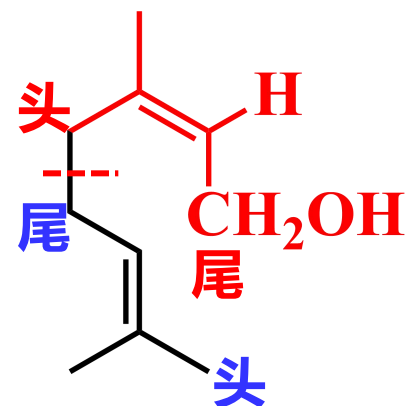
1. 链状单萜



β -月桂烯
 β -myrcene

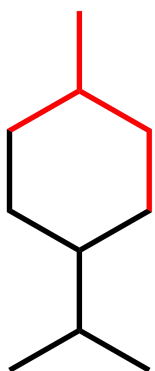


香叶醇
geraniol

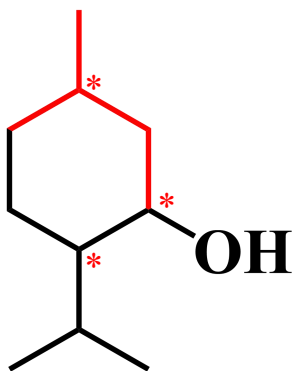


橙花醇
nerol

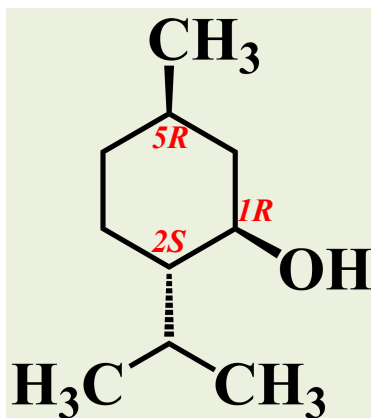
2. 单环单萜



萜烷

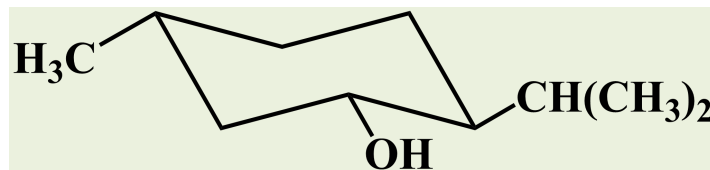


3-萜醇



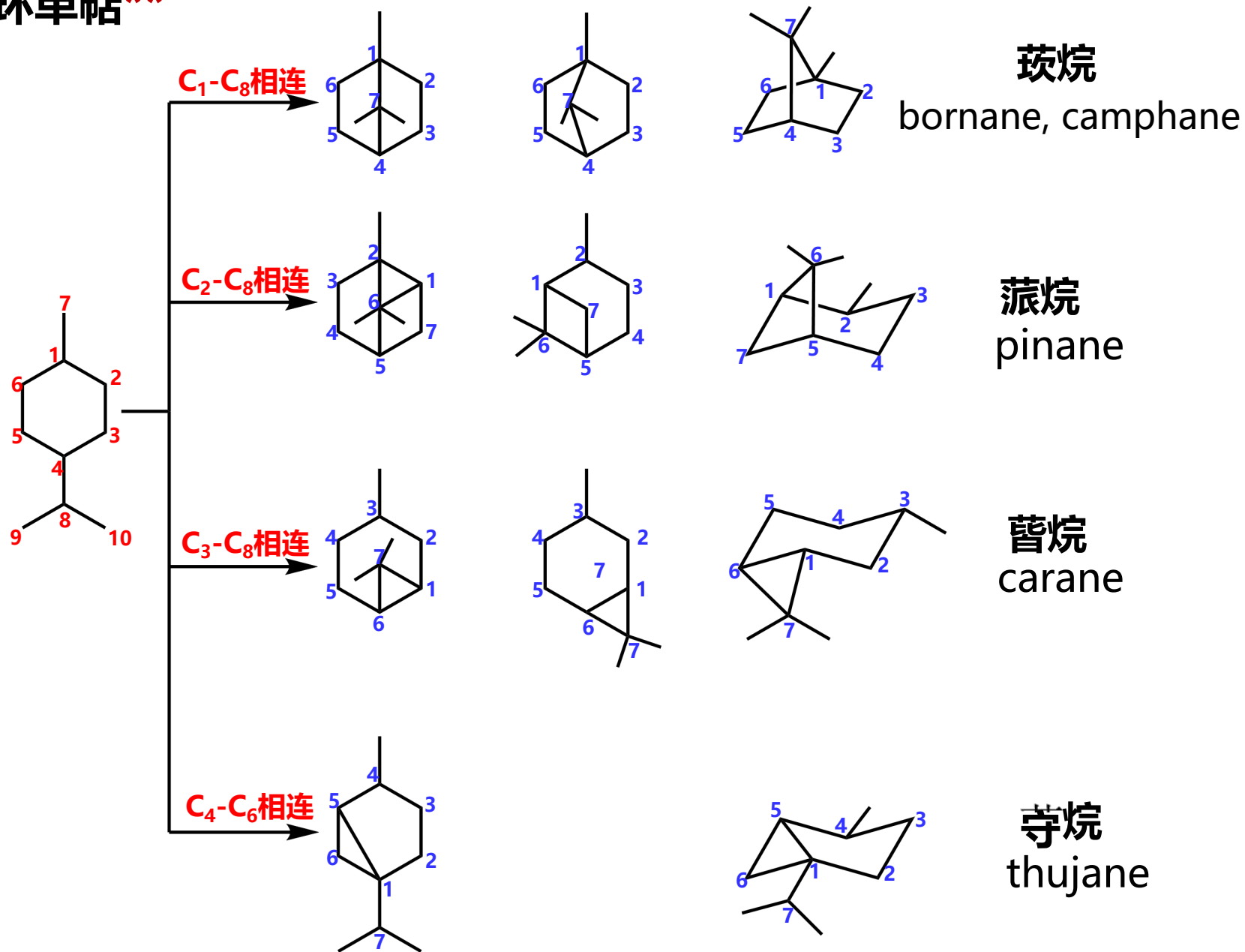
(-)-薄荷醇

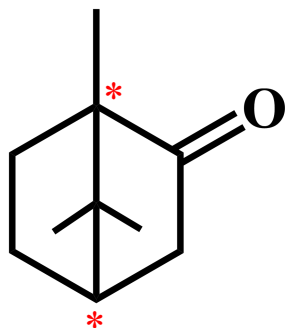
(-)-menthol



- 3-萜醇有3个不同的手性碳，所以有8 (2^3) 个立体异构体，即(±)-薄荷醇、(±)-新薄荷醇、(±)-异薄荷醇、(±)-新异薄荷醇。**天然的薄荷醇是左旋的薄荷醇，即 (1R,2S,5R)-5-甲基-2-异丙基环己醇。**

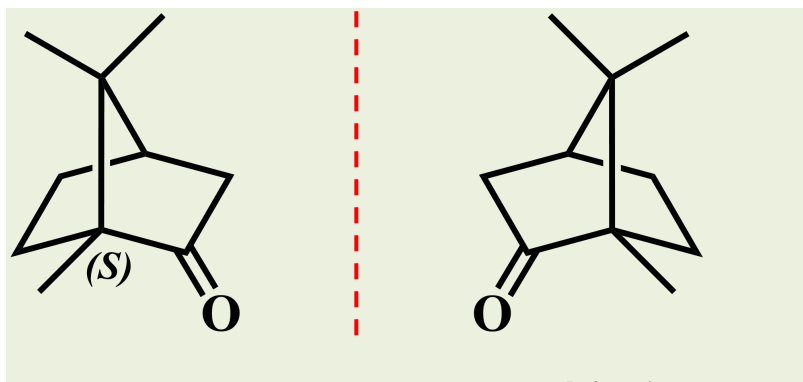
3. 双环单萜**





樟脑, Camphor

2-萜酮, α -萜酮

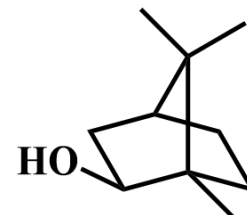
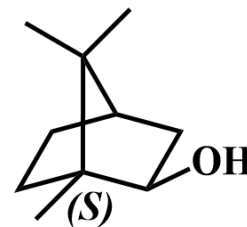
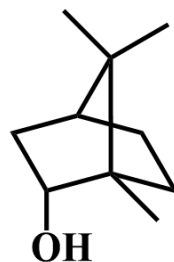
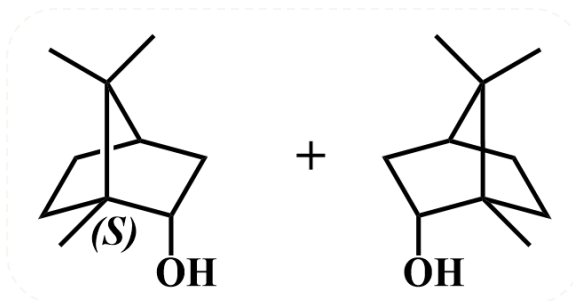
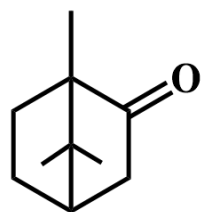


(+)-樟脑

(-)-樟脑

樟树得到的
提取物

- 樟脑有2个不同手性碳，理论上有4个立体异构体。但由于环的限制，实际只有2个（一对）对映体。自然界存在的为(+)-樟脑。



樟脑

camphor

(+)-龙脑

(+)-borneol

天然冰片

(-)-龙脑

(-)-borneol

艾片

(+)-异龙脑

(+)-isoborneol

(-)-异龙脑

(-)-isoborneol

毒性大

毒性小

樟树挥发
油提取物

毒性最小

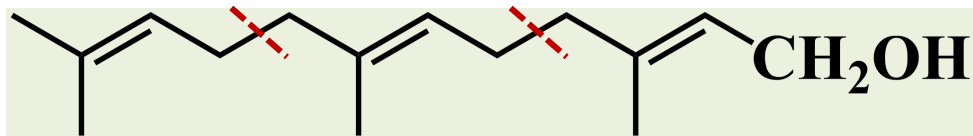
艾纳香挥发
油提取物

毒性大

毒性大

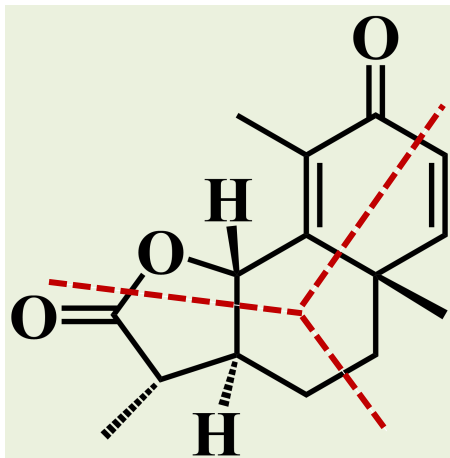
合成龙脑 (冰片): 龙脑不得少于55.0% (药典规定)。

(二) 倍半萜和二萜



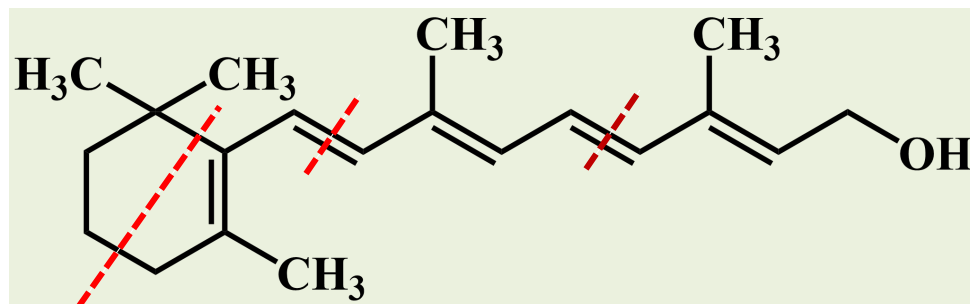
金合欢醇 (farnesol)

倍半萜



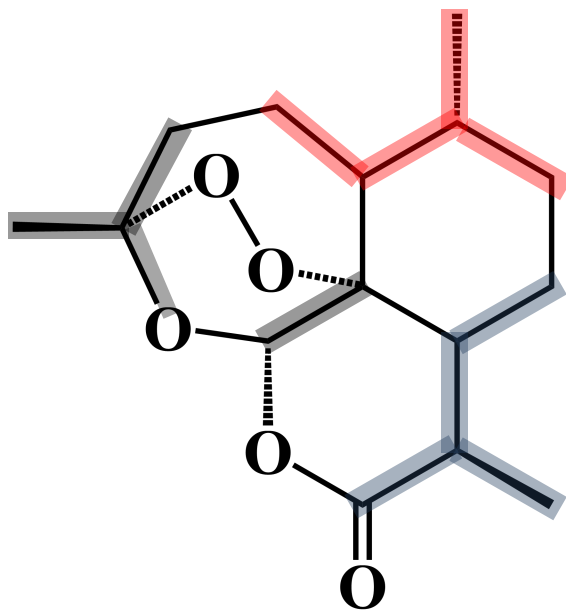
山道年 (α -antonin)

倍半萜



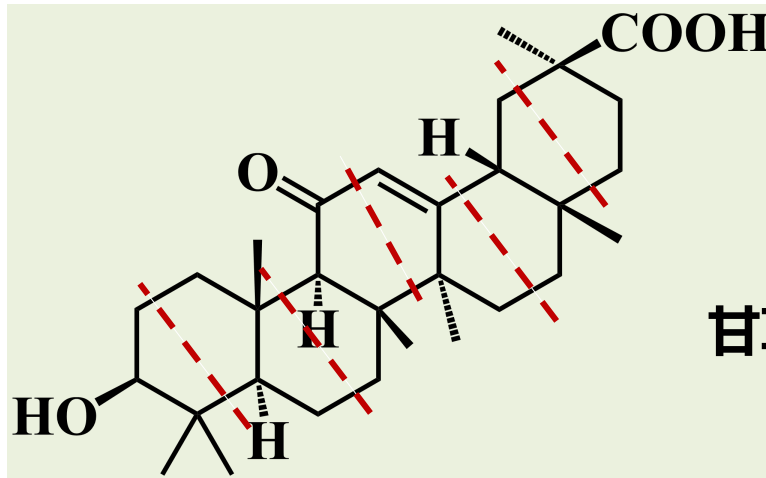
维生素A₁ (vitamin A₁), 视黄醇

二萜



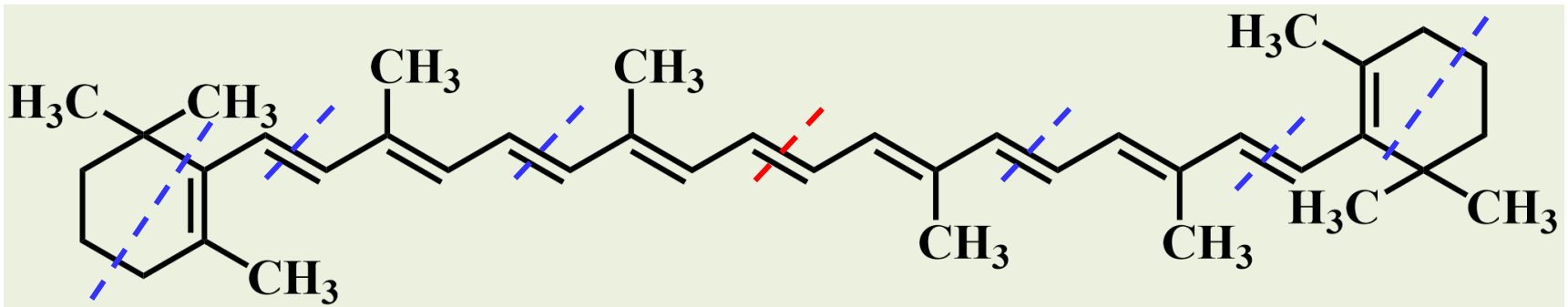
青蒿素 (artemisinin)
(四环倍半萜内酯)

(三) 三萜和四萜



甘草次酸 (glycyrrhetnic acid)

三萜



β -胡萝卜素 (β -carotene)

四萜



第一节

• 萜类化合物

- 一、结构
- 二、分类

第二节

• 甾族化合物

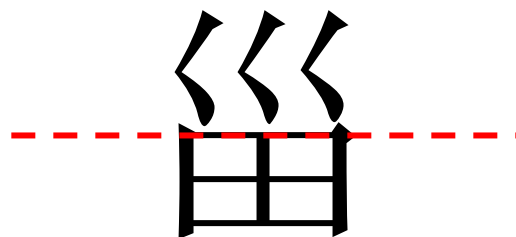
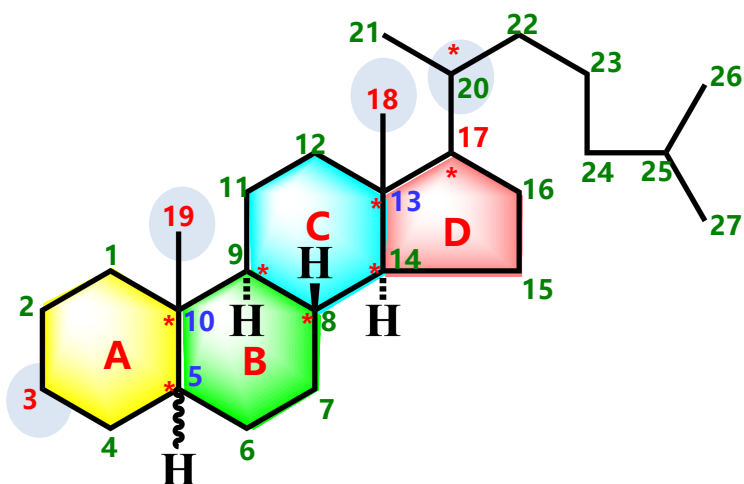
- 一、基本骨架及其编号
- 二、命名
- 三、甾族化合物的构型和构象



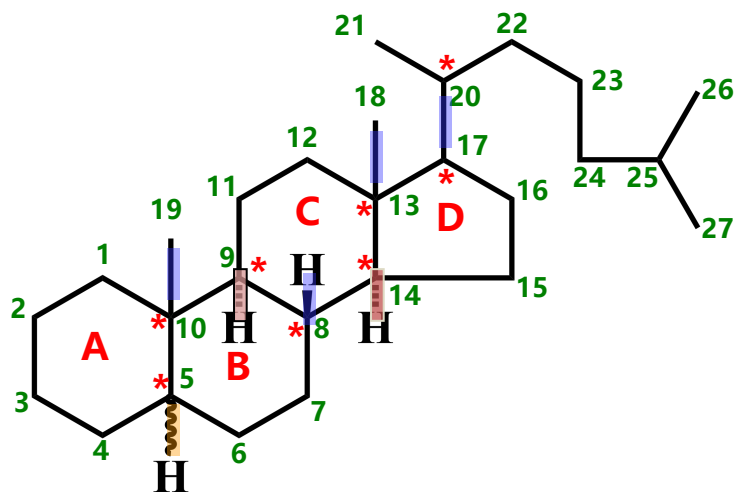
第二节 甾族化合物

- **甾族化合物 (steroids, 又称甾体化合物)** 广泛存在于动、植物体内，有些具有重要的生理活性。
- **人体内的雄激素、雌激素、孕激素、肾上腺皮质激素、胆固醇等都属于甾族化合物。**

一、基本骨架和编号



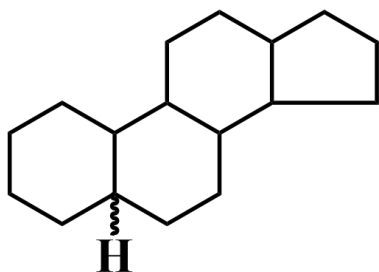
- 母核为 **环戊烷并氢化菲**；10、13位上各有1个甲基，称为 **角甲基**；3位上的氢原子常为氧原子所取代；17位上一般是碳链或含氧取代基。



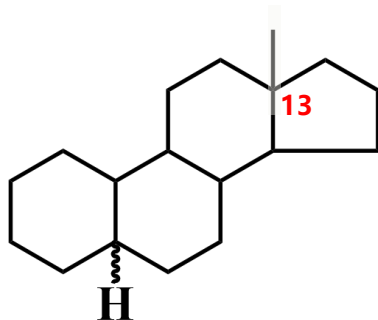
- **虚线表示 α -构型**，即取代基位于环平面**下方**。
- **实线表示 β -构型**，即取代基位于环平面**上方**。
- **波纹线** 则表示所连基团的构型待定，或包括 α 、 β 两种构型。

二、命名

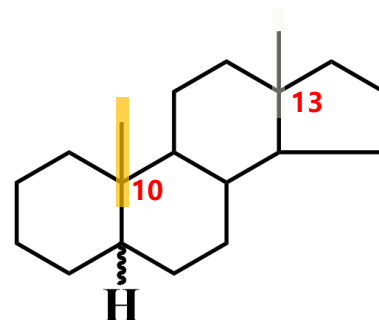
常见的6种基本母核的结构和名称**



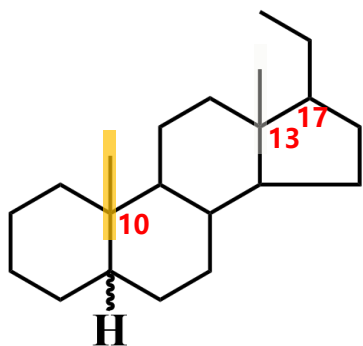
甾烷



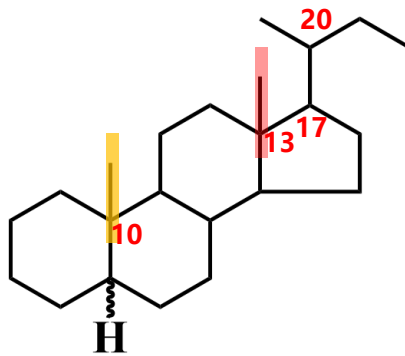
雌甾烷



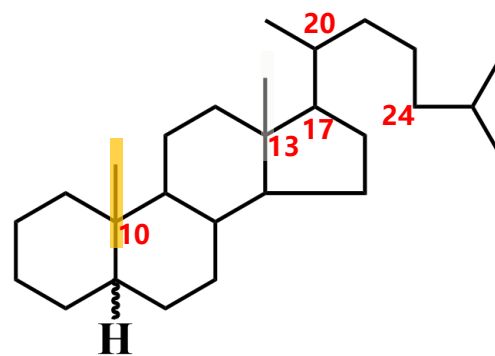
雄甾烷



孕甾烷



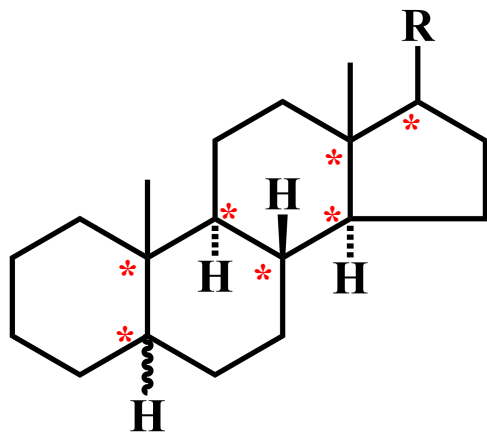
胆烷



胆甾烷

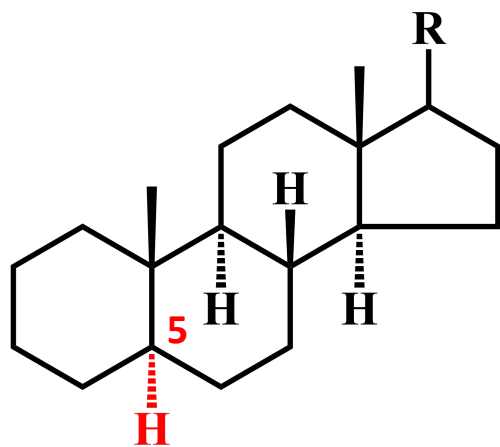
三、甾族化合物的构型和构象

(一) 甾族化合物的构型

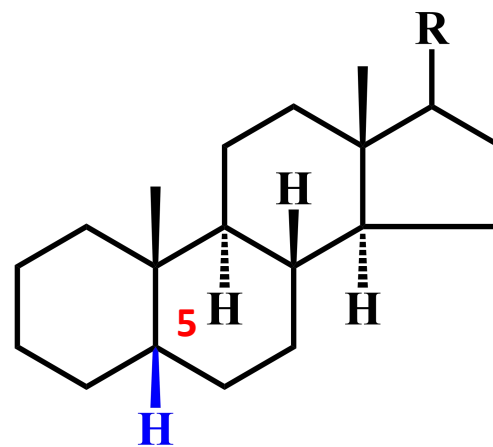


- 甾族化合物碳骨架有4个环，**7个不同的手性碳**，理论上有128 (2^7) 个立体异构体，但由于稠环的存在及其引起的空间位阻，实际存在的异构体数目大为减少。

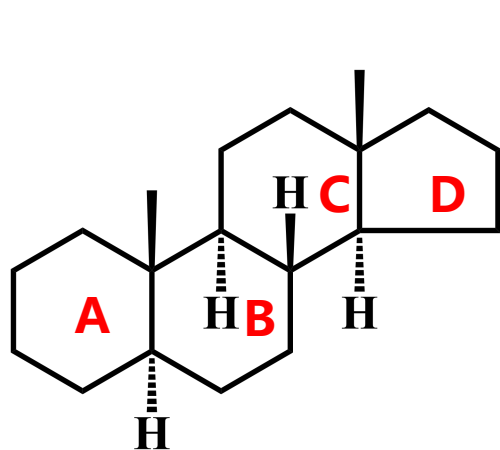
- 天然产物的甾族化合物从立体结构上可区分为两大类：
 - **5 α 系，别系**：A环/B环、B环/C环、C环/D环均为反式稠合（**全反式稠合**）
 - **5 β 系，正系**：**A环/B环顺式稠合**，B环/C环、C环/D环为反式稠合



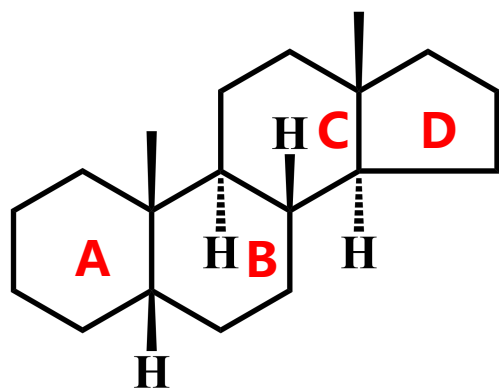
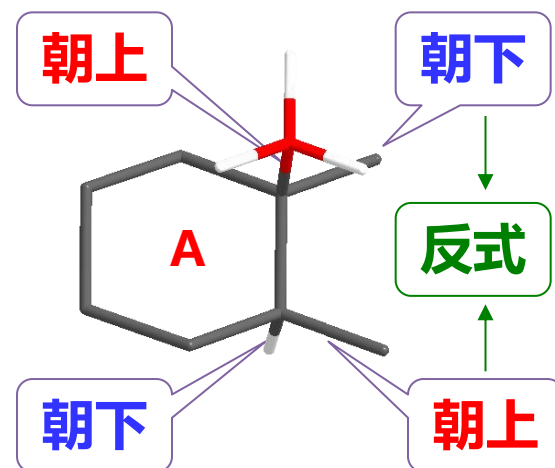
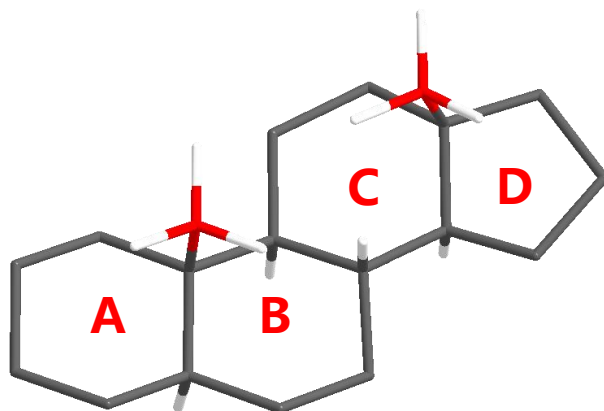
5 α 系甾族化合物



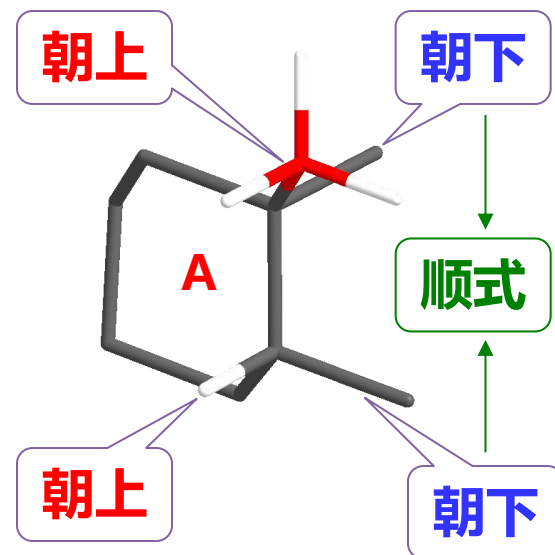
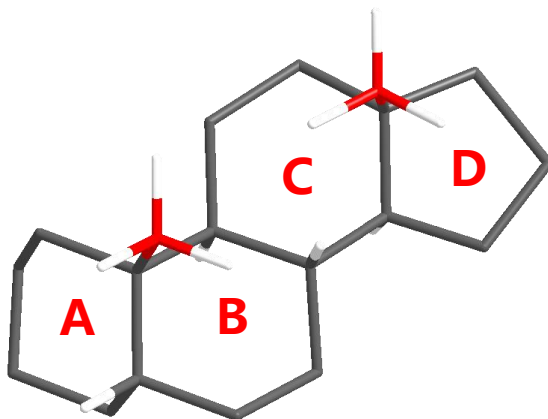
5 β 系甾族化合物



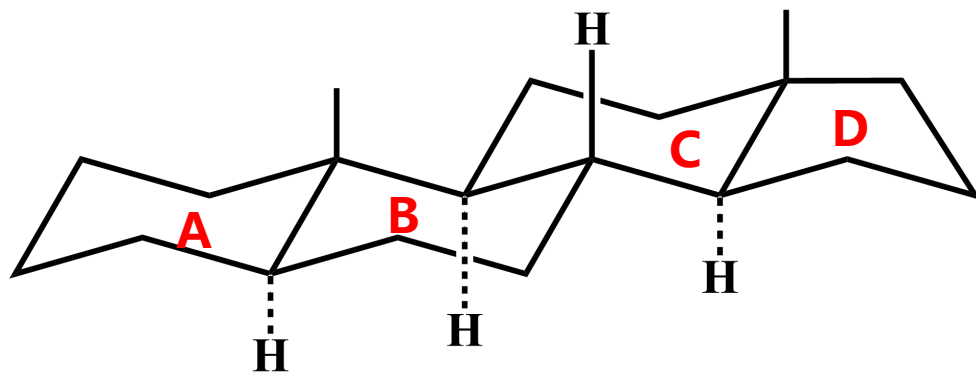
5 α -甾族化合物



5 β -甾族化合物

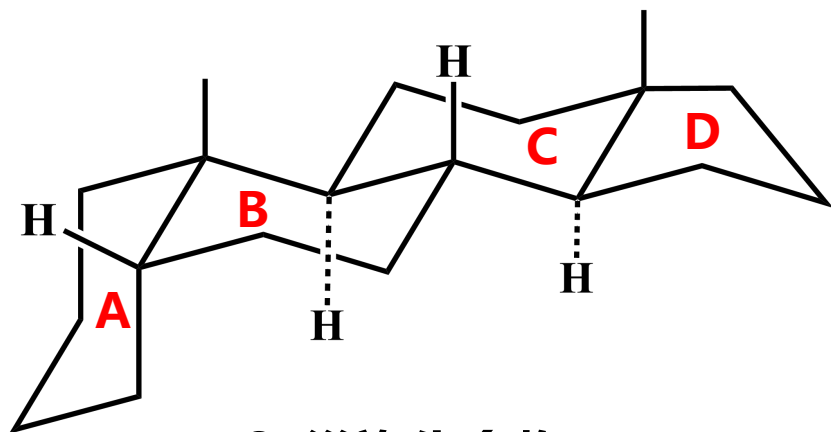
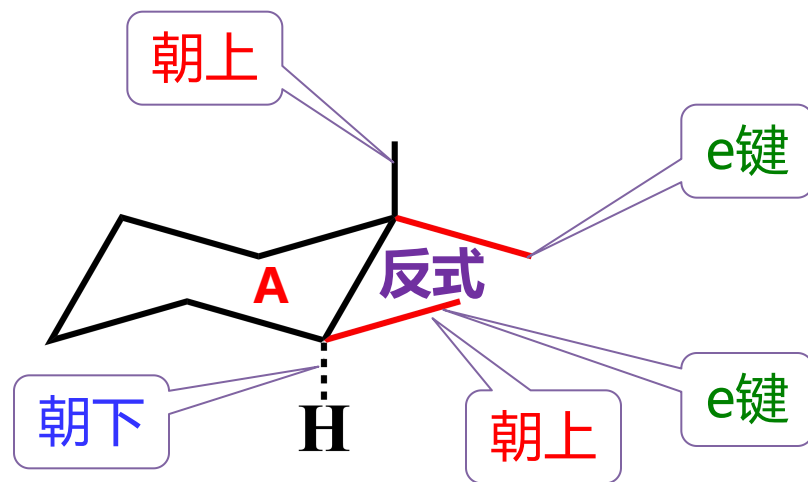


(二) 甾族化合物的构象



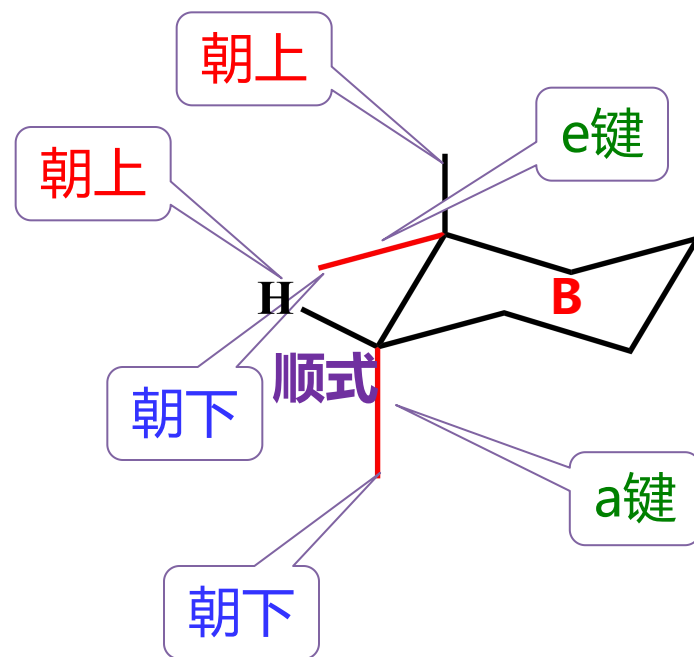
5 α -甾族化合物

A/B环为反式稠合，ee稠合 (稳定)

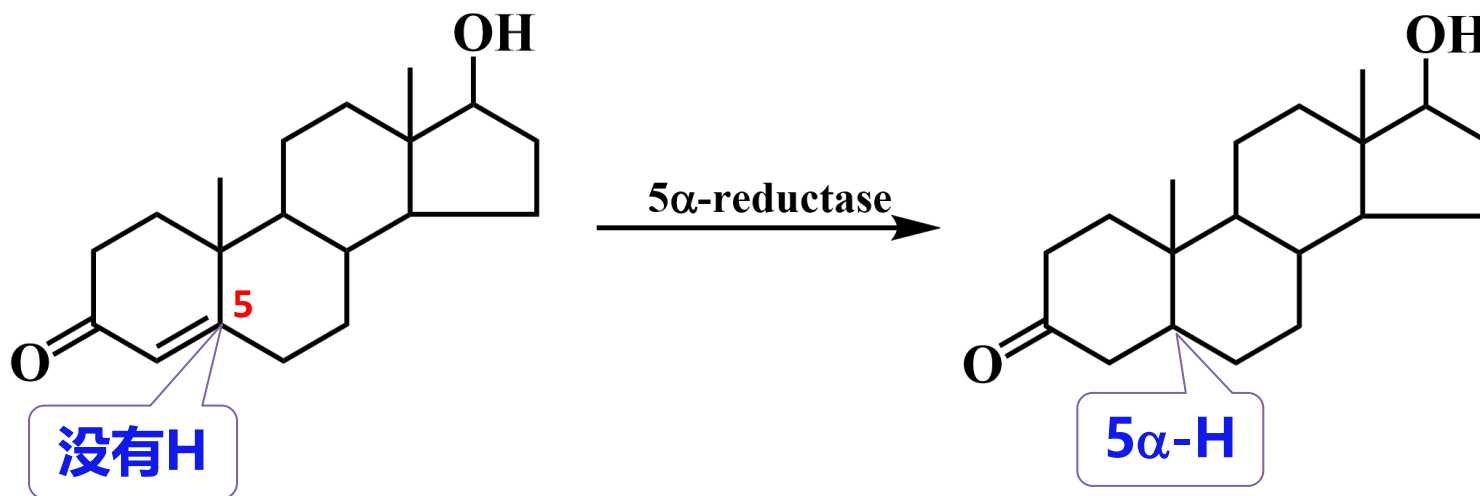


5 β -甾族化合物

A/B环为顺式稠合，ea稠合



- 5α 系甾族化合物（A/B环 ee稠合）比 5β 系甾族化合物（A/B环 ea稠合）稳定，自然界中的甾族化合物大多为 5α 系。
- 习惯上， 5α 系甾族化合物5位上氢原子可以不标写出来。

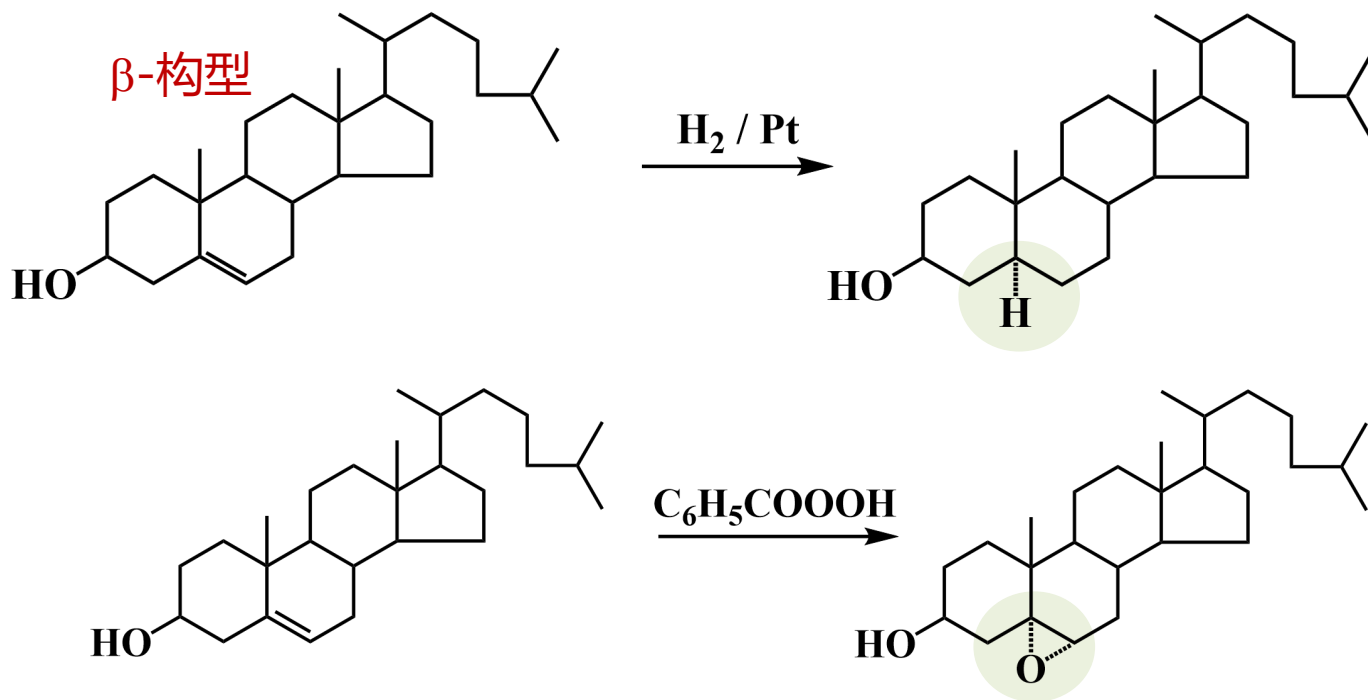


睾酮
(17 β -羟基雄甾-4-烯-3-酮)

二氢睾酮
(17 β -羟基-5 α -雄甾-3-酮)

(三) 甾族化合物的构象对相关反应的影响

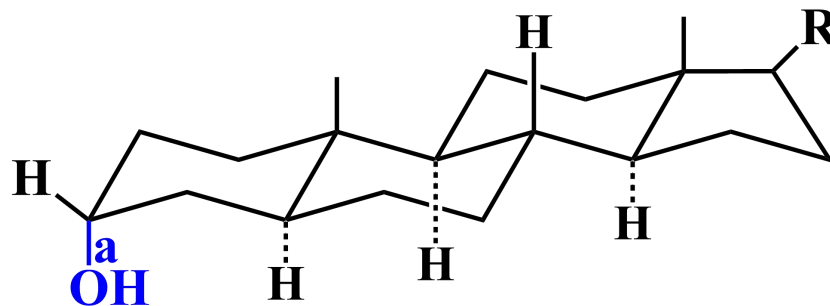
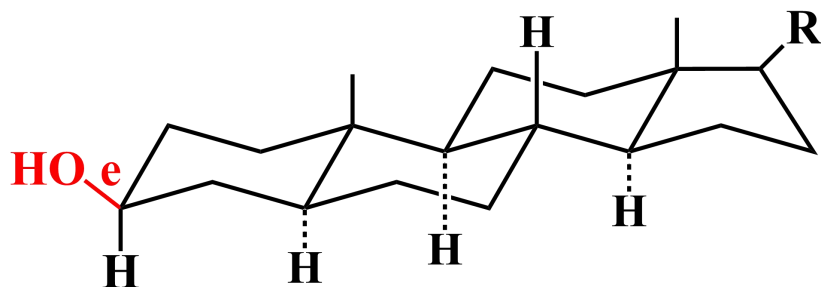
1. 与双键有关的反应



- 两个角甲基和C17处取代基均为 β 构型，反应发生在空间位阻小的 α 面，**所引入的基团均位于 α 构型。**

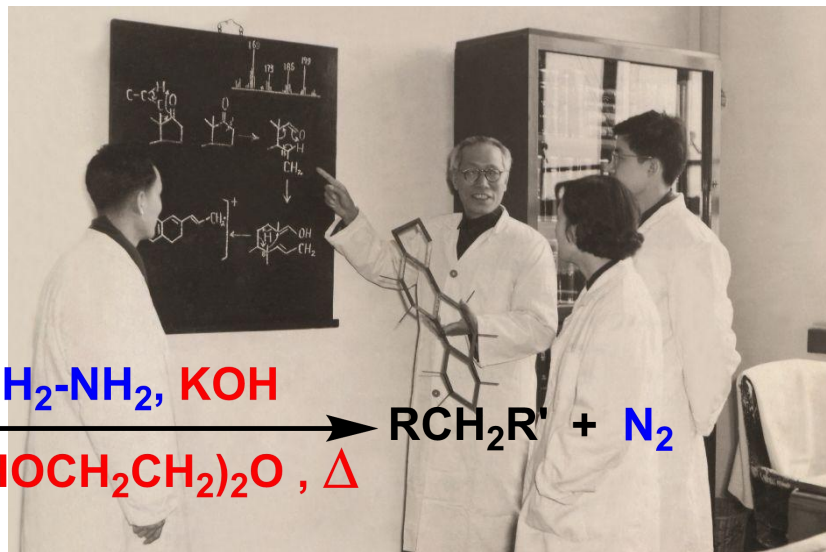
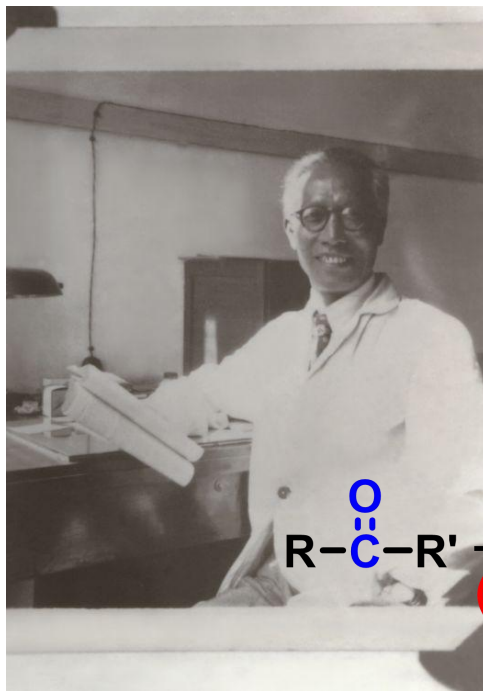


2. 与羟基有关的反应



(1) **酯化、酯的水解反应：e-OH 比 a-OH 容易。** 亲核试剂进攻羟基或酯基是反应的决速步。e键羟基或酯基空间位阻小，反应速率较快。

(2) **氧化反应：e-OH 比 a-OH 难。** 羟基位于e键时，其同碳上的氢位于空间位阻大的a键，难脱去。



黄鸣龙，有机化学家，中国甾体激素药物工业奠基人

- 1952年黄鸣龙克服各种阻挠和困难，从美国绕道欧洲辗转回国。当时，甾体激素药物工业已在世界上兴起，而我国却是一项空白。在黄鸣龙领导下，我国科研工作者先后成功合成了可的松、黄体酮、睾丸素、地塞米松等，并实现了工业化生产，我国的甾体激素药物也从进口变成了出口。



第十八章 基本要求

重点

1. 掌握：萜类的异戊二烯规律；萜类化合物的结构；甾体化合物的基本结构、构型。
2. 熟悉：萜类化合物的构象和性质；甾体化合物的构象和性质。
3. 了解：典型的萜类和甾族化合物的用途。



本章作业

P487 习题7, 9。不用上交。



Thank you very much!

