

黄酮类化合物清除对苯半醌负离子自由基研究 (I)

林莉莎¹, 林永成¹, CHAN W L²

(1. 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州510275;

2. 香港理工大学应用生物学和化学系, 香港)

摘要: 以对苯半醌负离子自由基为模型, 利用 ESR 技术研究黄酮类化合物清除自由基的作用, 初步获得一些构效关系。

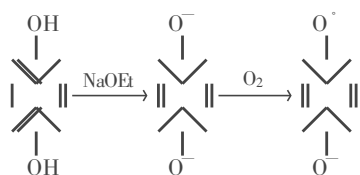
关键词: 黄酮类化合物; 对苯半醌负离子自由基; ESR

中图分类号: O624.99 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2002) 05-0124-02

黄酮类化合物具有广泛的药理活性, 很多中草药的有效成分都是黄酮类化合物。例如银杏总黄酮甙是冠脉循环改善剂。作者对大艾二氢黄酮类进行较系统的研究, 并合成了系列类似物, 发现不少具有防辐射、抗氧化和护肝作用^[1-3]。但迄今对黄酮类化合物活性的分子机理知之甚少, 例如有研究者研究了 30 多种二氢黄酮类化合物的心血管活性, 试图找出其构效关系, 但未获成功^[4]。

本文首次以对苯半醌负离子自由基为模型, 利用 ESR 技术研究黄酮类化合物清除自由基的作用和构效关系。

对苯半醌负离子自由基是一种易于获得的和稳定的自由基, 其制备反应如下:

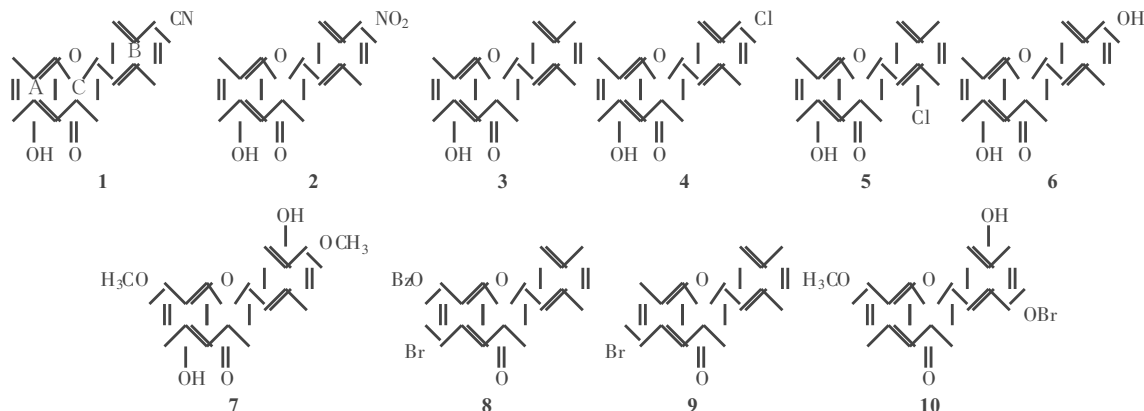


这一过程与细胞呼吸链起重要作用的辅酶 Q (泛醌) 的氧还反应有类似性, 作者试图以此为基础建立一种操作方便的新模型, 研究天然产物清除

自由基的能力, 从而揭示其规律性。本文研究了 10 种黄酮类化合物清除自由基的作用, 其中化合物 8-10 是黄酮类, 其余是有不同取代基的二氢黄酮类。对苯二酚在碱性条件下, 与氧作用, 产生半醌负离子自由基, 在 ESR 谱呈现特征的 1:2:2:1 的波峰, 以第 3 峰高值表示其负离子自由基的相对强度, 实验样品用相等摩尔量 (0.02 mmol), 其清除率按下式计算:

$$\text{清除率} = \frac{\text{空白样品第 3 峰高} - \text{样品的第 3 峰高}}{\text{空白样品第 3 峰高}}$$

图 1 为实验样品的 ESR 谱图, 表 1 为计算的清除率。从表 1 可见, B 环取代基对清除率有较大的影响, 吸电子基团如 CN 和 NO₂, 与推电子基团如 OH 和 RO 有明显的差别, 前者明显大于后者。卤素取代基则处于两者之间并与取代基位置无关, 例如 2'-Cl 与 4'-Cl 二氢黄酮的清除率几乎相等; 似乎是, 推电子基团越多, 清除率越小; 黄酮类化合物的清除率低于二氢黄酮。有趣的是, 选择 CN, NO₂, Cl 和 OH 共 4 种取代基的偶极矩和 Hammett 参数 σ 与它们的清除率进行比较, 发现其排列顺



* 收稿日期: 2002-08-27

作者简介: 林莉莎 (1977 年生), 女; 通讯联系人: 林永成; E-mail: ceslyc@zsu.edu.cn

序是一致的(见表 1)。这提示与它们和半醌负离子自由基接近的紧密程度有关。清除率可能成为研究黄酮类化合物生理活性的有用参数。

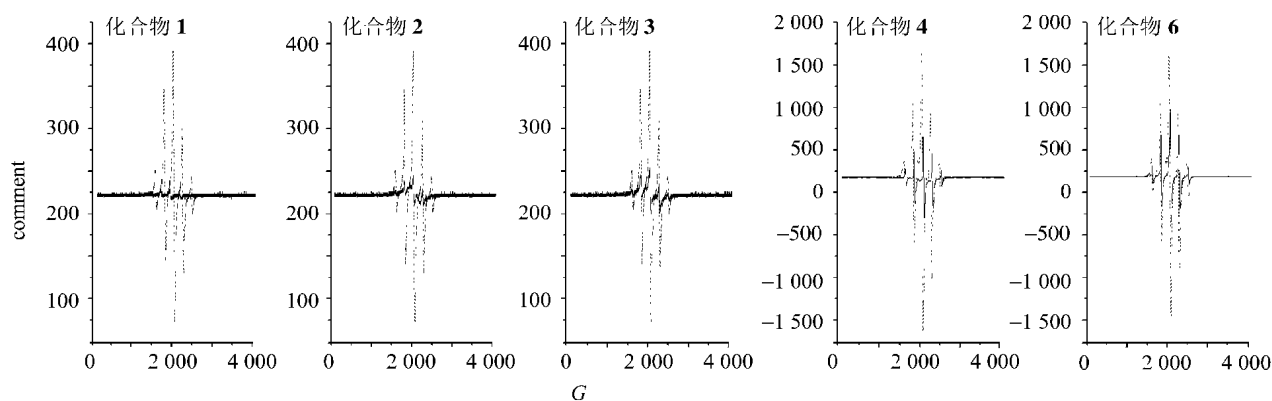


图 1 几种黄酮化合物的 ESR 图

Fig 1 The ESR spectra of some flavonoids

虚线: 半醌负离子自由基 ESR 图, 实线: 加样后 ESR 图

表 1 黄酮类化合物的清除率, 取代基的偶极矩和 Hammett 参数 σ

Tah 1 The rates of scavenging of flavonoids, the dipole moments and Hammett parameters of the substitute groups

化合物	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
清除率	0.96	0.87	0.82	0.68	0.68	0.47	0.36	0.33	0.27	0.14
偶极矩	3.94	3.54		1.92	1.69					
σ	+0.63	+0.78	0	+0.23	-0.36					

参考文献:

[1] 林永成, 龙康侯, 邓一军. 中药大艾化学成分的研究 [J]. 中山大学学报(自然科学版), 1989(2): 77.

[2] ZHANG W, CHAN W L, SZTO Y S, et al. Direct synthesis of hydroxyflavanones from appropriately substituted acetophenones and benzaldehydes [J]. Heterocycles, 1997, 45(1): 7.

[3] 许实波, 陈卫夫, 梁惠卿, 等. 艾纳香素对实验性肝损伤的保护作用 [J]. 中国药理学报, 1993, 14(4): 376.

[4] 何晓树, 杨福秋, 雷兴翰, 等. B-环具不同取代基的 5,7-二羟基黄酮的合成及其对离体豚鼠心脏的影响 [J]. 医药工业, 1988, 19(10): 447-451.

Study on Ten Flavonoids Quenching *p*-semiquinone Anion Radical

LIN Li sha¹, LIN Yong cheng¹, CHAN W L²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat sen (Zhongshan) University, Guangzhou 510275, China;
2. Department of Applied Biology and Chemical Technology, Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong, China)

Abstract: Using the *p*-semiquinone anion radical as the model, the effects of the flavonoids scavenging the free radical were studied by the ESR experiments. The results showed that the rates of scavenging of the flavanones were greater than that of the flavones. In the flavanones, the rates of scavenging were relative to B ring bearing substitutes, the greater the electron attracting effect of the substitutes, the greater the rate scavenging, and this agrees with the increasing sequence of the dipoles moments and Hammett parameter σ of the substitutes. The rates of scavenging are probably the useful parameter in revealing the bioactivity of flavonoids.

Key words: flavonoid; *p*-semiquinone anion radical; ESR