

药学图表解丛书

天然药物化学 图表解

主 编 舒晓宏 高慧媛



 人民卫生出版社

药学图表解丛书

天然药物化学图表解

主 编 舒晓宏 高慧媛

编 者 (以姓氏笔画为序)

刁云鹏(大连医科大学药学院)

马骁驰(大连医科大学药学院)

任冬梅(山东大学药学院)

阮汉利(华中科技大学同济药学院)

何祥久(武汉大学药学院)

张庆英(北京大学医学部药学院)

陈东林(四川大学华西药学院)

高慧媛(沈阳药科大学中药学院)

舒晓宏(大连医科大学药学院)

穆 青(复旦大学药学院)

人 民 卫 生 出 版 社

图书在版编目(CIP)数据

天然药物化学图表解/舒晓宏等主编. —北京:人民卫生出版社,2008.10

ISBN 978 - 7 - 117 - 10612 - 2

I. 天… II. 舒… III. 生物药 - 药物化学 - 图解
IV. R284 - 64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 139517 号

天然药物化学图表解

主 编:舒晓宏 高慧媛

出版发行:人民卫生出版社(中继线 010 - 67616688)

地 址:北京市丰台区方庄芳群园 3 区 3 号楼

邮 编:100078

网 址:<http://www.pmph.com>

E - mail: pmph@pmph.com

购书热线:010 - 67605754 010 - 65264830

印 刷:北京汇林印务有限公司

经 销:新华书店

开 本:705 × 1000 1/16 印张:9

字 数:171 千字

版 次:2008 年 10 月第 1 版 2008 年 10 月第 1 版第 1 次印刷

标准书号:ISBN 978 - 7 - 117 - 10612 - 2/R · 10613

定 价:23.00 元

版权所有,侵权必究,打击盗版举报电话:010 - 87613394

(凡属印装质量问题请与本社销售部联系退换)

出版说明

现代社会是工作、学习和生活的快节奏时代，对于一般读者不希望阅读文字过多的读物，而希望阅读一些既有知识性、趣味性，又简单明了、轻快生动的图书和刊物，使自己在比较放松的状态下学习知识、获取信息。图书读者市场调查显示，现在一些内容简明，以图为主、文字为辅，或图文并茂类图说形式的图书比较受到读者的追捧和欢迎。分析认为，这类图书比较适合当前快节奏时代读者的阅读心理和知识需求。

当代大学生同样处在这样一个快节奏的社会，需要学习掌握大量的专业知识和具备过硬的就业能力，学习任务较为繁重。一些在职人员为了提升自己的学历和职业能力，在繁忙的工作之余还要继续学习专业知识，因此其学习的压力也颇大。对于无论是药学类专业的在校学生或者是接受药学继续教育（或自学）的在职人员，为了减轻他们的学习压力，使他们在较短的时间内比较轻松、快捷地学习掌握有关课程的知识精髓，我们针对他们的学习需要，在全国高等学校药学类专业卫生部“十一五”规划教材有关主编的大力支持下，邀请参与相应的卫生部“十一五”规划教材编写的部分主编或编者，以规划教材为蓝本，编写了《药学图表解丛书》，作为药学类专业学生课外学习辅导用书或药学在职人员的自学读本。本丛书包括《有机化学图表解》、《生物化学图表解》、《分析化学图表解》、《药物化学图表解》、《药物分析图表解》、《药剂学图表解》、《临床药物治疗学图表解》、《药理学图表解》、《天然药物化学图表解》，共9个分册。

各分册主编和编者大多参加过教材的编写，具有丰富的教材编写经验和多年的教学经历，从而保证了书的内容贴近教材、贴近教学需要；以插图和表格形式并以精练的文字对药学类专业本科课程的主要知识进行了系统的归纳和阐释，力求使各门学科一些复杂的问题简单化、抽象的理论形象化、深奥的知识通俗化。通过阅读本丛书，从而使读者更加便捷、轻松地学习理解和掌握记忆各门学科的知识，提高学习效率，达到变难学为易学的目的。本丛书的出版，希望对全国广大药学类专业学生和药学在职人员学好有关课程知识有所裨益，同时，希望广大读者多提宝贵意见，以便修订完善。

人民卫生出版社

2008年8月

前 言

《天然药物化学图表解》是依据普通高等教育“十一五”国家级规划教材及卫生部“十一五”规划教材《天然药物化学》(第5版,吴立军主编),以全国高等医药院校天然药物化学教学大纲(本科)为指导编写而成,便于学生尽快了解、掌握本学科的有关基本知识和理论,按图索骥,抓住并解决学习重点和难点。

本书将教材内容提炼浓缩,并设计成形象、直观的图表进行表述,力求语言简洁清晰、重点突出,从而使复杂的问题简单化,抽象的问题直观化,便于学生学习、记忆、复习和迎考;同时也便于教师把握好教学重点,更有针对性地指导和教授学生;为硕士研究生入学考试、执业药师资格考试及自学考试等人员提供指导。

本书在编写过程中,得到了各兄弟院校有关同行的热情支持和鼓励,在此一并表示衷心的感谢!

尽管我们都很努力,但因编者水平及编写能力有限,不当之处在所难免,敬请广大师生和读者批评指正。

编 者

2008年7月

目 录

第一章 总论	1
第一节 绪论	1
第二节 生物合成	2
第三节 提取分离方法	2
一、中草药有效成分的提取	2
二、中药有效成分的分离与精制	4
第四节 结构研究法	9
一、化合物的纯度测定方法	9
二、结构研究的主要程序	9
三、结构研究中采用的主要方法	10
第二章 糖和苷	15
第一节 单糖的立体化学	15
一、单糖	15
二、单糖的三种结构表示式	15
第二节 糖和苷的分类	17
一、糖的分类	17
二、苷的分类	18
第三节 糖的化学性质	20
第四节 苷键的裂解	22
第五节 糖的核磁共振性质	24
一、糖的 ¹ H-NMR 性质	24
二、糖的 ¹³ C-NMR 性质	25
三、苷化位移	25
第六节 糖链的结构测定	26

一、纯度测定	26
二、分子量测定	26
三、单糖的鉴定	26
四、糖连接位置的测定	27
五、糖链连接顺序的测定	27
六、单糖绝对构型的确定	27
七、苷键构型的确定	28
第七节 糖及苷的提取分离	28
一、提取	28
二、分离	29
第三章 苯丙素类	30
第一节 概述	30
一、苯丙素类化合物的定义	30
二、苯丙素类化合物的分类	30
第二节 苯丙酸类化合物的主要结构类型	30
第三节 香豆素类化合物	31
一、香豆素类化合物主要结构类型及举例	31
二、香豆素的理化性质	32
第四节 木脂素类化合物	33
一、定义	33
二、主要结构类型	33
三、苯丙素类化合物的波谱特征	36
四、苯丙素类化合物的生物合成途径	38
五、苯丙素类化合物的生物活性举例	38
第四章 醌类化合物	39
第一节 醌类化合物的结构类型	39
一、概念	39
二、天然醌类化合物的分类	39
三、蒽醌母核结构	40
四、蒽醌的氧化还原反应过程	41
五、蒽醌的衍生物结构与取代基	41
六、蒽酚（或蒽酮）衍生物的互变异构	41

七、二蒽酮类衍生物结构特点	42
八、番泻苷结构式	42
第二节 醌类化合物理化性质	43
一、物理性质	43
二、化学性质	43
第三节 醌类化合物的提取分离	45
一、游离醌类的提取方法	45
二、游离羟基蒽醌的分离, pH 梯度萃取法	45
第四节 醌类化合物的结构测定	45
一、紫外光谱	45
二、红外光谱	47
三、醌类化合物的 ¹ H-NMR 谱	47
四、醌类化合物的 ¹³ C-NMR 谱	49
五、醌类化合物的 MS	50
六、醌类化合物的衍生制备	51
第五节 醌类化合物的生物活性	52
第五章 黄酮类化合物	53
第一节 概述	53
一、黄酮类化合物的基本母核	53
二、结构分类	53
三、组成黄酮苷的主要糖类	54
四、黄酮类化合物的生物活性	54
第二节 黄酮类化合物的理化性质及显色反应	55
一、黄酮类化合物的性状和溶解性	55
二、黄酮类化合物酸性与结构间的关系	55
三、显色反应	55
第三节 黄酮类化合物的提取与分离	56
一、提取	56
二、分离	56
第四节 黄酮类化合物的检识与结构鉴定	56
一、色谱法在黄酮类化合物鉴别中的应用	56
二、紫外及可见光谱在黄酮类鉴定中的应用	57
三、氢核磁共振在黄酮类结构分析中的应用	58

目 录

四、碳核磁共振在黄酮类结构分析中的应用	59
五、质谱在黄酮类结构测定中的应用	60
六、黄酮类化合物的立体化学问题	60
第六章 萜类和挥发油	61
第一节 概述	61
一、萜的含义和分类	61
二、萜类化合物的生物合成途径	61
第二节 萜类的结构类型及重要代表物	63
一、单萜	63
二、环烯醚萜	64
三、倍半萜	65
四、二萜	66
第三节 萜类化合物的性质	67
一、萜类化合物的物理性质	67
二、萜类化合物的化学性质	67
第四节 萜类化合物的提取分离	69
第五节 萜类化合物的检识与结构测定	70
一、紫外光谱	70
二、红外光谱	70
三、质谱	70
四、核磁共振谱	70
第六节 挥发油	71
一、定义	71
二、组成和分类	71
三、挥发油的性质	71
四、挥发油的提取	72
五、挥发油成分的分​​离	72
六、挥发油成分的鉴定	74
第七章 三萜及其苷类	75
第一节 绪论	75
一、三萜的含义	75
二、三萜的组成	75

第二节 三萜类化合物的生物合成	75
第三节 四环三萜	76
一、几种四环三萜结构母核的比较	76
二、四环三萜的代表化合物	78
三、人参皂苷的水解	79
第四节 五环三萜的结构类型	80
一、几种五环三萜结构母核的比较	80
二、五环三萜的代表化合物	81
第五节 理化性质	84
一、物理性质	84
二、化学性质	85
第六节 提取分离	85
一、三萜化合物的提取与分离	85
二、三萜皂苷的提取与分离	86
第七节 结构测定	86
一、紫外光谱	86
二、质谱	86
三、核磁共振谱	87
第八章 甾体及其苷类	90
第一节 绪论	90
一、甾体化合物的定义、结构与分类	90
二、生物合成途径	91
三、显色反应	91
第二节 C₂₁甾类化合物	91
一、定义与结构	91
二、理化性质	92
第三节 强心苷类	92
一、概述	92
二、化学结构与重要化合物	92
三、理化性质	94
四、波谱特征	97
五、提取分离	99
六、生物活性	100

第四节 甾体皂苷	100
一、概述	100
二、化学结构与分类	101
三、理化性质	103
四、甾体皂苷元的波谱特征	104
五、提取分离	107
第九章 生物碱	108
第一节 概述	108
第二节 生物碱生物合成的基本原理	109
一、环合反应	109
二、C—N 键的裂解	111
第三节 生物碱的分类、生源关系及其分布	111
一、主要分类方式——生源结合化学分类	111
二、来源于鸟氨酸的生物碱	112
三、来源于赖氨酸的生物碱	113
四、来源于邻氨基苯甲酸的生物碱	113
五、来源于苯丙氨酸和酪氨酸的生物碱	114
六、来源于色氨酸的生物碱	115
七、来源于萜类的生物碱（无氨基酸参与生物合成）	116
八、来源于甾体的生物碱	117
第四节 生物碱的理化性质	118
一、物理性质	118
二、生物碱的检识	118
三、生物碱的碱性	119
第五节 生物碱的提取与分离	120
一、生物碱的提取	120
二、生物碱的分离	121
第六节 生物碱的结构鉴定	121
第十章 海洋天然产物	123
第一节 概述	123
第二节 大环内酯类	123
第三节 聚醚类化合物	124

第四节 肽类化合物	124
第五节 C ₁₅ 乙酸原化合物	124
第六节 前列腺素类似物	124
第七节 甾体化合物	125
第十一章 天然药物的研究开发	126
一、天然药物的研究开发程序	126
二、天然药物中生物活性成分的研究方法	128

第一章

总论

第一节 绪论

1. 天然药物化学含义及其研究内容 天然药物化学是运用现代科学理论与方法研究天然药物中化学成分的一门学科。其研究内容包括：

天然药物化学成分 {
结构特点
理化性质
提取分离方法
结构鉴定
生物合成

2. 天然药物来源

天然药物来源 {
植物（为主）
动物
矿物
微生物

3. 天然药物的有效成分与生理活性成分

成分	含义	关联性
有效成分	一般是指具有一定临床疗效的成分	属于生理活性成分
生理活性成分	一般是指经过不同程度药效试验或生物活性试验（包括体外及体内试验），证明对机体具有一定生理活性	不一定是有效成分

第二节 生物合成

1. 一次代谢及二次代谢

类别	含义	产物	作用
一次代谢	植物经过光合作用及三羧酸循环等途径生成糖及 ATP 等物质的过程, 几乎存在于所有的绿色植物中	糖、蛋白质、脂肪、核酸等	维持植物机体生命不可缺少
二次代谢	在植物体内生成生物碱、萜类等化合物, 并非在所有的植物中都能发生	苯丙素、醌、黄酮、生物碱和萜类等	维持植物生命不起重要作用

2. 主要的生物合成途径

生物合成途径	生物合成产物
醋酸-丙二酸 (AA-MA)	脂肪酸类 酚类 蒽酮类
甲戊二羧酸 (MVA)	萜类
桂皮酸及莽草酸	$C_6-C_3 \begin{cases} \text{苯丙素类} \\ \text{香豆素类} \\ \text{木质素类} \\ \text{木脂体类} \end{cases}$ $C_6-C_3-C_6 \rightarrow \text{黄酮类}$
氨基酸	生物碱
复合途径	结构稍复杂的天然化合物 如新生霉素、查耳酮、二氢黄酮

第三节 提取分离方法

一、中草药有效成分的提取

提取方法

提取方法	原理	适用范围	特点
溶剂法	浸渍法	1) 热不稳定成分 2) 含大量淀粉、黏液质中药	1) 浸出率低 2) 易变质
	渗漉法	热不稳定成分	1) 溶剂消耗量大 2) 费时长
	煎煮法	热稳定的成分	1) 操作简单 2) 只能用水 3) 不适于含挥发性或热不稳定成分
	回流提取法	热稳定的成分	1) 提取效率高 2) 溶剂消耗量大
	连续回流提取法	热稳定的成分	1) 提取率高 2) 节省溶剂 3) 提取时间长
	超临界流体萃取法	相似者相溶	1) 不残留有机溶剂 2) 效率高 3) 可与其他色谱技术联用 4) 成本高
	超声波提取技术		1) 不改变成分结构 2) 效率高 3) 节约药材 4) 杂质少
水蒸气蒸馏法	$P = P_{H_2O} + P_A$, 液体成分在低于自身沸点的温度下随蒸气蒸溜出来	1) 应用广泛 2) 皂苷、黄酮、生物碱等	1) 挥发性成分 2) 热稳定性成分 3) 水不溶性成分
升华法	固体成分受热直接气化	升华性成分	1) 简单易行 2) 升华物易被焦油状物黏附 3) 产率低, 并伴有分解现象

二、中药有效成分的分离与精制

分离依据	常用的分离方法
溶解度不同	结晶、重结晶；水/醇法、醇/水法、醇/醚法、醇/丙酮法；酸/碱法、碱/酸法；沉淀法等
分配系数 (K) 不同	液-液萃取法、逆流分溶法 (CCD)、液滴逆流色谱法 (DC-CC)、高速逆流色谱法 (HSCCC)、气-液分配色谱法 (GC 或 GLC)、液-液分配色谱法 (LC 或 LLC) 等
吸附性不同	硅胶吸附色谱、氧化铝吸附色谱、聚酰胺吸附色谱、大孔吸附树脂等
分子大小不同	透析法、凝胶过滤法 (如葡聚糖凝胶、丙烯酰胺凝胶、琼脂糖凝胶等)、超滤法、超速离心法等
解离程度不同	离子交换法、电泳技术等

(一) 根据物质溶解度差别进行分离

改变溶解度方法	应 用
改变温度	结晶及重结晶
改变极性	水提醇沉法——除去多糖或蛋白质等水溶性杂质
	醇提水沉法——除去树脂或叶绿素等水溶性杂质
	醇提乙醚 (或丙酮) 沉淀法——使皂苷沉淀析出
改变酸碱性 (pH 值)	酸提碱沉法——碱性化合物, 如生物碱类成分
	碱提酸沉法——酸性化合物, 如黄酮、蒽醌类成分
	等电点法——两性化合物, 如蛋白质等
加入沉淀剂	酸性化合物→生成钙盐、钡盐、铅盐等
	碱性化合物→生成苦味酸盐、苦酮酸盐等有机酸盐或→生成磷钼酸盐、磷钨酸盐、雷氏铵盐等无机酸盐

(二) 根据物质在两相溶剂中的分配比不同进行分离

1. 液-液萃取与分配系数 K 值 分配系数 K 表示溶质在两相互不相溶的溶剂中浓度的比值 (即分配比), 其在一定温度及压力下为一常数。

$$K = C_U / C_L$$

式中, K : 表示分配系数, 越大越容易分离;

C_U : 表示溶质在上相溶剂中的浓度;

C_L : 表示溶质在下相溶剂中的浓度。

2. 分离因子 β 指 A、B 两种溶质在同一溶剂系统中分配系数的比值。

$$\beta = K_A / K_B \quad (\text{注 } K_A > K_B)$$

β 越大越容易分离。

(1) $\beta \geq 100$, 仅作一次简单萃取就可实现基本分离。

(2) $100 > \beta \geq 10$, 则须萃取 10 ~ 12 次。

(3) $\beta \geq 2$, 须萃取 100 次以上才能完成。

(4) $\beta \approx 1$, 则 $K_A = K_B$, 无法分离。

3. 分配比 (K) 与 pH 关系 以酸性物质 (HA) 为例, 其在水中的解离常数 K_a 与 pH 值关系如下:

(1) 酸性越强, K_a 越大, pK_a 越小; 碱性越强, 其共轭酸的 K_a 越小, pK_a 越大。

(2) $pH < 3$, 酸性物质多呈非解离状态 (HA)、碱性物质呈解离状态 (BH^+); $pH > 12$, 则酸性物质呈解离状态 (A^-)、碱性物质呈非分解离状态存在 (B)。

4. 分配色谱 载体主要有硅胶、硅藻土及纤维素粉等。

分配色谱	正相色谱	反相色谱
极性	固定相 > 流动相	流动相 > 固定相
固定相	多采用强极性溶剂, 如水、缓冲液等	用弱极性有机溶剂, 如石蜡油
流动相	采用弱极性有机溶剂, 如氯仿、乙酸乙酯、丁醇等	用强极性溶剂如水、甲醇等
应用	适于分离水溶性或极性较大的成分如生物碱、苷类、糖类、有机酸等化合物	适于分离脂溶性化合物如高级脂肪酸、油脂、游离甾体等

(三) 根据物质的吸附性差别进行分离

1. 吸附类型及特点