

天然产物资源化学

Resources Chemistry of Natural Products

何 兰 姜志宏 主编
周荣汉 主审



科学出版社
www.sciencep.com

天然产物资源化学

Resources Chemistry of Natural Products

何 兰 姜志宏 主编

周荣汉 主审

科学出版社

北 京

内 容 简 介

天然产物资源化学是天然产物化学与天然产物资源学相互渗透、交叉、整合而形成的一门新兴学科。全书分上、中、下三篇,共 24 章。上篇总论共 5 章,主要阐述本学科的基本理论、指导思想和工作方法,重点介绍天然产物的分类、生物合成途径、通用的提取分离方法及结构分析等基本知识 with 技能。中篇植物产物资源化学共 14 章,下篇动物产物资源化学共 5 章,分别论述植物、动物各类产物的结构和性质、提取与分离、检识与结构鉴定、活性与应用,以及它们在自然界的存在与分布、形成与积累、开发与利用等内容。本书对海洋植物与动物产物也进行了一般性介绍。

本书可作为生物资源学、中药资源与开发、中药栽培与生产、植物资源工程、林产化工、食品科学与工程、保健品制造等专业的教材,也可供相关领域科研人员及企业等科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

天然产物资源化学(Resources Chemistry of Natural Products) / 何兰,姜志宏主编;周荣汉主审. —北京:科学出版社,2008
ISBN 978-7-03-021390-7

I. 天… II. ①何…②姜…③周… III. 天然有机化合物-研究
IV. O629

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 034465 号

责任编辑:周巧龙 吴伶俐 / 责任校对:陈丽珠

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:王 浩

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

骏杰印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2008 年 7 月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2008 年 7 月第一次印刷 印张: 42 1/2

印数: 1—3 000 字数: 838 000

定价: 68.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换(环伟))

《天然产物资源化学》编委会

主 审:周荣汉

主 编:何 兰 姜志宏

副主编:林 励 黄文哲 王静蓉 潘 宣

编 委:(以姓氏笔画为序)

王静蓉(香港浸会大学)

何 兰(北京师范大学)

林 励(广州中医药大学)

周荣汉(中国药科大学)

姜志宏(香港浸会大学)

黄文哲(中药复方新药开发国家工程研究中心)

潘 宣(中国协和医科大学)

潘远江(浙江大学)

助 编:白丽萍(香港浸会大学)

肖凤霞(广州中医药大学)

侯 婧(北京师范大学)

欧剑锋(广州中医药大学)

秦 勇(香港浸会大学)

戚欢阳(中国科学院 兰州化学物理研究所)

谢海燕(香港浸会大学)

前 言

随着社会的进步,科学的发展,人们崇尚自然,追求享用绿色天然的食品、药品、保健品及化妆品等已形成强劲的时代潮流。与之相呼应的是中药产业、食品工业、日化工业等的迅速发展;相关高校根据社会人才需求,纷纷建立了中药资源与开发、植物资源工程、林产化工、保健品研制等专业。与此同时,资源的无节制索取和不合理开发严重破坏了生物的多样性,导致环境生态的恶化,使天然生物资源可持续利用遇到前所未有的挑战。同样,在全球,人口爆炸、资源匮乏、环境污染、生态破坏等严重地威胁着人类的生存与发展。1987年,挪威前首相、世界环境和发展委员会主席布伦特兰夫人(Groharlem Brundland)发表了著名的报告《我们共同的未来》(*Our Common Future*),首次提出可持续发展(sustainable development)的科学论点,即公平性原则、持续性原则和共同性原则,强调“在不危及后代人满足其环境资源需求的前提下,寻求满足当代人需求的发展途径”,该论点在1992年联合国环境与发展大会上取得共识。近20年,生态学原理被引入资源科学并与系统工程管理相结合,对生产、环境和资源利用进行科学的生态管理,以取得最大效益。人们在审视和分析“人类中心主义价值观”所带来的危害的同时,致力于协调人与人、人与自然的的关系,在资源开发中,既考虑经济效益,也应顾及生态效益及社会效益。以上就是资源科学发展的基本理念,也是天然产物资源化学遵循的指导思想。

天然产物资源化学是天然产物化学与天然产物资源学相互渗透、交叉、整合而形成的一门新兴边缘学科。该学科包括两个方面的内容:第一部分介绍各种类型天然产物的化学组成、结构分类、物理化学性质、提取与分离方法、检识技术、结构分析鉴定及生物合成途径等。同时,根据生物资源的可用性和多宜性,强调资源的综合利用和多层次的开发,即循环经济的节减化(reduce)、再利用(reuse)和再循环(recycle)的原则。本书除重点论述有生理活性的天然产物外,对一些可用的天然产物也做了简要介绍,以便综合利用。另外,本书对天然产物的命名与分类不完全是依据产物的化学结构,也考虑到资源应用和价值取向,如天然色素、非糖甜味物质等均包含了多种类型的化合物。第二部分论述天然产物的资源学内容,即各类天然产物的存在与分布规律,天然产物的形成、转化与积累及其与环境生态的关系,资源的开发利用与新资源的寻找等。但在编写这部分内容时,查考过去的植物化学研究论文,可供利用的不多,或缺少天然产物质或量的记载;或缺少研究样品采集的时间(或物候期)、地点及生境;或缺少时空变化研究可用的数据;甚至有的缺少准确的物种鉴定。因此,只能将收集到的有关资料加以汇集和整理,仅供参

阅,待研究后补充。

由于教学急需,本书在匆忙中形成,有些论点和举例还有待进一步锤炼和甄选,有些内容有待通过教学实践加以取舍,因此本书只是一本试用教材。

虽然我们竭力避免错误,但错误和疏漏在所难免,敬请使用本书的各位教师和学生无保留地提出批评和建议,我们将认真研究与改正。

《天然产物资源化学》编委会

2008年5月

目 录

前言

上篇 总 论

第一章 绪论	3
第一节 天然产物资源化学的概念.....	3
第二节 天然产物资源化学研究的对象及任务.....	4
第三节 天然产物资源化学的学科建立.....	6
第四节 天然产物资源化学的发展.....	6
参考文献.....	7
第二章 天然产物的分类和生物合成途径	8
第一节 天然产物的分类.....	8
第二节 天然产物的生物合成途径.....	8
参考文献.....	18
第三章 天然产物的提取、分离与纯化	19
第一节 天然产物的提取.....	19
第二节 天然产物的分离与纯化.....	24
参考文献.....	43
第四章 天然产物的结构分析研究	44
第一节 质谱法.....	44
第二节 紫外光谱法.....	51
第三节 红外光谱法.....	54
第四节 核磁共振波谱.....	58
参考文献.....	83
第五章 天然产物资源化学研究的思路与方法	84
第一节 天然产物资源化学学科的性质及特点.....	84
第二节 天然产物资源化学研究的选题.....	85
第三节 天然产物资源化学的文献工作.....	86
第四节 天然产物资源化学的实验样品.....	90
第五节 天然产物资源化学开发研究实例.....	90
参考文献.....	92

中篇 植物产物资源化学

第六章 糖类和苷类	95
第一节 糖类和苷的类型	95
第二节 糖类和苷的物理化学性质	115
第三节 糖类和苷的提取与分离	120
第四节 糖类和苷的检识及波谱特征	124
第五节 苷键的裂解及糖链的结构测定	130
第六节 糖类和苷在自然界的分布	141
第七节 糖类和苷的生物活性及应用	143
第八节 糖类和苷在生物体内的形成与积累	148
第九节 糖类和苷新资源的寻找与利用	150
参考文献	152
第七章 脂类	153
第一节 甘油三脂肪酸酯类成分	153
第二节 非甘油三脂肪酸酯类成分	157
第三节 油脂的物理化学性质	160
第四节 油脂的提取与分离	164
第五节 脂类的波谱特征	166
第六节 油脂在自然界的分布与生物合成途径	169
第七节 油脂的生物活性及应用	171
第八节 油脂在生物体内的形成与积累	172
第九节 讨论	174
参考文献	175
第八章 氨基酸、肽、蛋白质	176
第一节 氨基酸	176
第二节 肽和蛋白质	192
第三节 氨基酸、肽、蛋白质资源的综合利用及新资源寻找	207
参考文献	210
第九章 生物碱类	211
第一节 生物碱类的结构类型与分类	211
第二节 生物碱的物理化学性质	226
第三节 生物碱类的提取与分离	232
第四节 生物碱类的检识及波谱特征	238
第五节 生物碱类在自然界的分布与生物合成途径	243
第六节 生物碱类的生物活性及应用	246

第七节 生物碱类在生物体内的形成与积累	247
参考文献	248
第十章 苯丙素类	249
第一节 苯丙(烯)酸类	249
第二节 香豆素类	263
第三节 木脂素类	284
参考文献	306
第十一章 醌类	308
第一节 醌类的结构类型	308
第二节 醌类的物理化学性质	315
第三节 醌类的提取与分离	317
第四节 醌类的检识及波谱特征	320
第五节 醌类在自然界的分布与生物合成途径	330
第六节 醌类的生物活性及应用	333
第七节 醌类在生物体内的形成与积累	336
第八节 醌类新资源的寻找	338
参考文献	339
第十二章 黄酮类	340
第一节 黄酮类的结构类型与分类	340
第二节 黄酮类的物理化学性质	350
第三节 黄酮类的提取与分离	351
第四节 黄酮类的检识与波谱特征	356
第五节 黄酮类在自然界的分布与生物合成途径	363
第六节 黄酮类的生物活性及应用	366
第七节 黄酮类在生物体内的形成与积累	368
第八节 黄酮类新资源的寻找	370
参考文献	372
第十三章 萜类和挥发油	373
第一节 萜类的结构类型	373
第二节 萜类的物理化学性质	387
第三节 萜类的提取与分离	390
第四节 萜类的波谱特征	391
第五节 萜类在自然界的分布与生物合成途径	393
第六节 萜类的生物活性及应用	401
第七节 萜类在生物体内的形成与积累	403
第八节 挥发油	404

参考文献	420
第十四章 皂苷类、强心苷类、昆虫变态激素类	421
第一节 皂苷类	421
第二节 强心苷类	441
第三节 昆虫变态激素类	452
参考文献	464
第十五章 鞣质类	465
第一节 鞣质类的结构类型与分类	466
第二节 鞣质类的物理化学性质	475
第三节 鞣质类的提取与分离	476
第四节 鞣质类的检识与波谱特征	479
第五节 鞣质类在自然界的分布与生物合成途径	484
第六节 鞣质类在生物体内的形成与积累	489
第七节 鞣质类的应用实例	491
参考文献	494
第十六章 植物胶和天然树脂	495
第一节 植物胶	495
第二节 天然树脂	505
参考文献	522
第十七章 天然色素类	523
第一节 天然色素的分类与结构类型	523
第二节 天然色素类的物理化学性质	539
第三节 天然色素类的提取、分离与改性	543
第四节 天然色素类在自然界的分布与生物合成途径	547
第五节 天然色素类的生物活性及应用	554
第六节 天然色素在生物体内的形成与积累	556
第七节 天然色素资源植物及开发利用	558
参考文献	563
第十八章 天然非糖甜味质类	565
第一节 天然非糖类甜味质的结构类型与性质	565
第二节 天然非糖甜味质在自然界的分布	578
第三节 天然非糖甜味质在生物体内的形成与积累	580
第四节 天然非糖甜味质资源植物及开发利用	582
参考文献	584
第十九章 海洋植物资源化学	586
第一节 概述	586

第二节 海洋植物产物化学的类型及生理活性	587
第三节 海洋植物资源的综合利用	600
参考文献	602

下篇 动物产物资源化学

第二十章 胆汁酸类	605
第一节 胆汁酸类的化学结构	605
第二节 胆汁酸类在动物界的分布	606
第三节 胆汁酸类的生理活性及利用	607
第四节 胆汁酸类的综合利用实例	608
参考文献	610
第二十一章 动物脂肪酸类	611
第一节 脂肪酸类的化学结构与类型	611
第二节 脂肪酸类在动物界的分布	612
第三节 脂肪酸类的生理活性及利用	615
第四节 脂肪酸类的应用实例	615
参考文献	617
第二十二章 动物萜类和强心甙体类	618
第一节 萜类和强心甙体类的化学结构与类型	618
第二节 萜类和强心甙体类在动物界的分布	620
第三节 萜类和强心甙体类的生理活性及利用	622
第四节 萜类和强心甙体类的应用实例	624
参考文献	627
第二十三章 动物激素类	628
第一节 激素类的化学结构	628
第二节 激素类在动物界的分布	631
第三节 激素类的生理活性及利用	635
参考文献	639
第二十四章 海洋动物资源化学	640
第一节 海洋动物资源的概述	640
第二节 海洋动物产物的类型及其生理活性	641
第三节 海洋动物产物的综合利用实例	661
参考文献	665

上 篇
总 论

第一章 绪 论

第一节 天然产物资源化学的概念

天然资源(natural resources)是指人类可利用的、天然生成的物质和能量的总体。天然产物(natural products)狭义的概念是指生物(植物、动物和菌物等)新陈代谢过程中产生和积累的物质。天然产物资源(natural product resources)是指可供获取天然产物的资源,如天然生物碱资源、天然色素资源等。研究天然产物资源的种类构成、数量和质量组合、地理分布、时(间)空(间)变化、开发与利用、保护和管理的学科称为天然产物资源学(science of natural product resources)。

天然产物资源化学(resources chemistry of natural products)是天然产物化学与天然产物资源学相互渗透、交叉与整合而形成的一门新兴边缘学科。它包含了两个方面内容:第一,研究天然产物的化学组成、结构分类、物理化学性质、提取分离方法、检识技术、结构分析鉴定及生物合成途径等;第二,遵循自然资源学的学科体系和基本论点,研究天然产物的存在与分布、形成与积累及其与环境生态的关系、资源的综合利用及新资源的寻找等。

自然资源是动态的,认识资源的动态性可从以下两个方面切入:一是资源是可变的历史范畴。自然条件与自然物质是自然界的客观存在,只是在社会发展过程中人们才逐步认识其价值,并创造出利用其价值的技术,从而使之成为创造人类社会财富的源泉。所以,资源的范围、利用的程度和规模取决于社会的进步和科技水平,因此资源是一个可变的歷史范畴。二是资源学强调量的概念,强调量与质的组合特点。没有量的概念不是资源学的观点,因为资源只有在质与量的组合上达到一定要求,才能显示其价值和使用价值。资源化学的质和量是动态的,它遵循自然节率(时间层次)和地域分异(空间层次)变化。同时,它的动态变化又与物种有关(不同物种有不同的种质、不同的化学成分),与生物个体发育的阶段有关,与生物系统发育地位有关,与环境条件有关,与生物合成途径及基因调控等也有关。因此,从某种意义上讲,天然产物资源化学就是动态天然产物化学(dynamic chemistry of natural products)。

第二节 天然产物资源化学研究的对象及任务

恩格斯在《自然辩证法》中写道：“每一门科学都是分析某一个别的运动形式或一系列相互关联和互相转化的运动形式的，……”天然产物资源化学立足于资源的开发利用，使有限的天然产物资源得以合理的、有效的利用并持续发展。它研究的对象是天然产物中的活性成分以及其他可综合利用的化学成分，这些成分除初生代谢产物外，大部分是参与新陈代谢或新陈代谢产物。天然产物资源化学不仅研究这些成分的自身特性(结构与性质等)，更重视研究它们在生物不同生长发育阶段质和量的动态变化，以及各种环境生态因子对它们的影响。简而言之，即研究资源生物的化学成分及其动态变化以及综合利用和持续发展等问题。其研究任务主要包括以下几个方面：

(1) 研究天然产物的化学结构特点、类型、物理化学性质、提取与分离方法及结构鉴定等，这些是研究天然产物的基本理论和必备的技术。

但天然产物资源化学不只是着眼于资源中的药用活性成分，还应包括其他一些可用于食品、化妆品、生物农药、轻工等行业的化学成分，如色素、香料、鞣质、树脂、树胶、甜味剂、油脂等。例如，红花 *Carthamus tinctorius* L. 花冠为常用中药，鲜花中的红花素可用作食用无毒色素及化妆品的原料，其铁盐或铝盐为媒染剂；红花的种子含丰富的油脂和不饱和脂肪酸，可供食用和工业用；红花幼苗含高营养成分，可作为很好的菜蔬，这些有用化学成分均属资源化学研究的范围。

(2) 研究天然产物与物种及系统演化的关系。各种生物特异的天然产物是其种质(germplasm)在一定条件下的表达，种质(遗传基因)是内因，是主导，环境条件(内环境和外环境)是外因，是客体，生物的性状(形态学性状、化学性状等)是种质与环境因子综合作用的产物。蒿属(*Artemisia*)植物在中国有 200 余种，但到目前为止仅发现黄花蒿 *Artemisia annua* L. 有高含量的青蒿素(artemisinin)；南非产甜菊属(*Stevia*)植物有百余种，仅甜叶菊 *Stevia rebaudiana* Bertoni 等 2 种富含甜菊苷(stevioside)。这些都说明，各种植物中特异天然产物的存在，种质是起决定性作用的。物种的多样性是生物进化的产物，是遗传与变异的结果，生物天然产物的多样性与物种有关，与物种在生物系统演化中的地位有关，“相近缘的植物具有相似的化学成分”，总体趋势是“生物越进化，成分越复杂”，其表现在化学成分类型的多样性及结构的复杂性等方面也如此。当然也有进化中趋向简化的性状。

(3) 研究天然产物的积累与生物生长发育的节律关系。生物的生长发育有阶段性。各器官有不同的生理作用及功能，因而其含有的成分也不同。大体上看，种子富含脂类、糖类、氨基酸及蛋白质等初生代谢产物(其显著的生理活性已经被人们逐步认识)；皮部多含末端产物(end product)和生理代谢产物如树脂、树胶、草

酸钙结晶、挥发油及生物碱类等；茎叶多具有功能色素如叶绿素、黄酮类、挥发油等，衰颓时则聚积多酚类、结晶类等；地下器官则储存大量营养物质如糖类及其衍生物，特别是在休眠期最富有。

各器官中的化学成分存在着节律变化及消长关系，研究其变化规律对确定资源植物的最佳采收期具有重要意义。例如，梔子果实中的京尼平苷(geniposide)，在果实初期形成时含量逐步持续升高，而其中的藏红花素(crocin)只在果后期形成，直到果熟期达高峰。又如内蒙古产的麻黄 *Ephedra sinica* Stapf 含有麻黄生物总碱，于春季含量低，夏季剧增(1.0%)，9~10月份达高峰(1.4%)，10月份以后又趋下降，从生物碱含量曲线看，采收期宜在9~10月份或夏季。

(4) 研究天然产物与环境生态的关系。天然产物多为次生代谢产物，其形成与积累受基因调控，对环境也有相当的依赖性，如亚洲薄荷 *Mentha asiatica* Boriss 在新疆产于低海拔地区(乌鲁木齐、吐鲁番等地)者的油中不含薄荷醇和薄荷酮，而产于高海拔地区(阿勒泰等地)者的油中含有薄荷醇及薄荷酮(9.0%~15.6%)。在中国栽培的油莎草 *Cyperus esculentus* L. var. *sativus* Baeck. 的块茎中含油量由北向南逐渐升高，而碘值(iodine value)则由北向南逐渐降低。蛇床子 *Cnidium monnieri* (L.) Cuss. 中的化学成分主要为香豆素，产于中国北方的主要含角型呋喃香豆素如爱得尔庭(edultin)、异蛇床素 E(cniforin)、columbianndin 等，产于中国南方的主要含简单香豆素及线型呋喃香豆素类如蛇床子素(osthol)、花椒毒素(xanthotoxin)、香柑内酯(bergapten)等。

研究各类化学成分在不同空间(海拔、经纬度等)的变化及变化规律，对制定天然药用动植物的生产区划和生产基地的选择具有十分重要意义。

环境生物(包括生物体内的微环境，如内生菌等)对植物的生长、发育及天然产物的形成与积累也有重要影响，如兰科植物的菌根、与天麻共生的蜜环菌、紫杉树皮中真菌的存在、桑寄生 *Scurrula parasitica* L. 与寄主植物马桑 *Coriaria nepalensis* Wall. 化学成分惊奇地相似以及由于五倍子虫的寄生而促使大量鞣质的形成等，均是很好的例证。

有的天然产物是在生物正常生长、发育的条件下产生和积累的，有的是植物的病态产物(如一些树胶和树脂)，有的是在胁迫(逆境)条件下产生和积累的，如银杏 *Ginkgo biloba* L. 最适宜的生长发育环境并非黄酮类化合物积累的最适环境，而在次适宜环境下的银杏，其黄酮积累较多。这说明，植物生长发育的最适宜环境与次生代谢产物的积累条件并不总是一致的，因此对有些植物选择一定逆境胁迫的环境建立生产基地是可供考虑的。

(5) 研究扩大与寻找新资源的化学途径。扩大与寻找新资源是资源学的基本任务之一，资源化学可利用多种化学手段为此服务，如以某一类成分为目标，在近缘植物中寻找高含量的生物资源；以天然产物为先导进行结构修饰与改造，供新药

筛选;从植物中寻找一些合成药物的原料和中间体;研究药材加工和制剂生产中的副产品及废料的综合利用;对同一植物不同器官的化学成分进行研究以扩大资源的利用等。

第三节 天然产物资源化学的学科建立

天然产物资源化学建立的社会背景是人们对天然产物资源的需求和相关科学的进步,由于生活水平日益提高,人们崇尚天然,对药物的要求从以前的有效性、安全性,向高效、专一、低毒性发展。目前我国天然药物的研究多集中在对活性成分的提取、分离及构效关系研究上,并从中寻找高活性化合物,同时将组合化学的思想和方法与天然成分的活性筛选相结合,提出天然组合化学的概念。借“快速筛选”或“高通量筛选”找到更多的活性化合物,但从天然产物中筛选出来的有药效的化合物往往含量很低,有时无法进行工业化生产,如紫杉醇在红豆杉树皮中的含量仅为 0.02%,石杉碱甲(huperzine A)在千层塔 *Huperzia serrata* (Thunb.) Trev. 中仅含 0.03% 左右。虽然它们的全合成已获成功,但由于合成步骤复杂,成本昂贵,目前无法工业生产,许多活性化合物在进入最后应用阶段都会碰到这一问题。而天然产物资源化学可为解决这一问题提供有益的帮助。

当今世界提倡资源的有效利用及可持续发展,对于生物药资源而言,此问题尤为突出。生物药资源发生作用是依靠其药效物质基础和药用活性成分。人们在对生物药资源的药用成分进行系统深入研究的同时,从“物尽其用”的观点出发,必须对其非药用成分进行开发应用的研究,这就是天然药物资源的综合利用。天然产物资源化学的建立,除了基于我国几千年的重要文化遗产外,更重要的是得益于资源学体系的建立,尤其是资源生态学、资源地学、资源经济学、植物资源学、动物资源学、天然药物资源学等,它们为天然产物资源化学奠定了资源学基础。另外,植物化学、天然药物化学的兴起及天然产物分离分析技术的突飞猛进,为天然产物的研究提供了快速精确的手段,积累了许多生物类群的化学成分研究的成果,也为资源化学奠定了化学基础。

第四节 天然产物资源化学的发展

(1) 重视植物药资源中的高级性大分子活性成分的研究与开发。随着分离材料的不断革新,使得高级性大分子活性成分的分离制备成为可能,从传统的用药经验来看,这部分将是植物药的活性中心,加强对其深入研究,必将得到更多的先导化合物。

(2) 重视动物资源的研究与开发。目前,动物产物的研究已经引起关注,但对