

依据最新考试大纲编写

2014

国家执业药师  
资格考试 **掌中宝** 系列

**中药化学** 第3版

主编 陈佩东

名师引领 洞悉考试规律  
重点突出 复习事半功倍

随书赠送 药师在线

WWW.CMSTPX.COM

80元优惠学习卡

一书一卡一号

网上验证

中国医药科技出版社

中国药科大学出品

2014

国家执业药师

资格考试 **掌中宝** 系列

# 中药化学

第三版

王健 王健 编

★ 名师编写 同步考试辅导  
重点突出 配习题巩固

中国药科大学  
执业药师资格考试  
辅导教材

中国医药科技出版社

国家执业药师资格考试 掌中宝系列

国家执业药师资格考试

# 中药化学

(第3版)

主 编 陈佩东

药师在线  
www.cmstp.com

模拟  
考场

优惠卡

¥ 80元

国家执业药师资格考试

因为专注  
所以卓越

课程超市——因材施教 个性定制培训方案  
在线考场——真实演练 直击薄弱环节  
权威名师——指点迷津 效果事半功倍

卡号: 2014MHXDUGOE 密码:

1. 本优惠卡只能购买“药师在线”模拟考场产品
2. 购买“模拟考场”仅能使用一张优惠卡,不能叠加使用
3. 有效期为2014年1月1日至本年考试结束
4. 具体使用方法,请登陆www.cmstp.com
5. 中国医药科技出版社有最终解释权



中医学院 0669778

## 图书在版编目(CIP)数据

中药化学/陈佩东主编. —3版. —北京:中国医药科技出版社, 2014. 1

(国家执业药师资格考试掌中宝系列)

ISBN 978-7-5067-6565-7

I. ①中… II. ①陈… III. ①中药化学—药剂人员—资格考试—自学参考资料 IV. ①R284

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 316973 号

美术编辑 陈君杞

版式设计 郭小平

出版 中国医药科技出版社

地址 北京市海淀区文慧园北路甲 22 号

邮编 100082

电话 发行:010-62227427 邮购:010-62236938

网址 [www.cmstp.com](http://www.cmstp.com)

规格 710×1000mm  $\frac{1}{32}$

印张 6

字数 101 千字

初版 2012 年 1 月第 1 版

版次 2014 年 1 月第 3 版

印次 2014 年 6 月第 3 版第 2 次印刷

印刷 航远印刷有限公司

经销 全国各地新华书店

书号 ISBN 978-7-5067-6565-7

定价 19.00 元

本社图书如存在印装质量问题请与本社联系调换

## 三 版 前 言

国家执业药师资格考试是国家为了保障人民群众合理安全用药的一项重要举措,《国家药品安全“十二五”规划》进一步强调执业药师在药品使用领域的重要作用。中国医药科技出版社20年来致力于为有志于从事执业药师工作的读者提供优质的参考图书,助力执业药师工作。2012年,我们邀请业内培训专家,以便于记忆、便于携带为目的,出版了《国家执业药师资格考试掌中宝系列》。图书上市后,凭借新颖的版式、小巧的开本、实用的内容,受到广大读者的欢迎。

为了回馈广大读者对医药科技版执业药师系列辅导图书的厚爱与支持,2013年我们组织专家,结合最新命题趋势和考生反馈信息,对本书考点进行了全新修订,并对书中存在的疏漏进行了订正。与此同时,我们借助最新互联网技术,对“药师在线”进行全面改版升级。此次改版秉承“以用户为中心”的设计理念,操作界面更为简单,视频听课更为流畅,并全新打造在线练习模块,课程全部由各学科主编老师讲授,通过名师指引,帮您轻松把握复习脉络,掌握正确的复习方法和答题技巧,突破考试重点与难点,在有限的时间使考生的复习效果事半功倍,最终顺利通过考试。

同时,我社欢迎读者在使用过程中提出宝贵意见,我们将在今后的修订中不断吸收大家的意见和建议,推出更好的图书。

联系邮箱 [yykj401@163.com](mailto:yykj401@163.com)。

# 编写说明

国家执业药师资格考试是国家为保障人民用药安全的一项重要资格准入制度，凡符合条件经过本考试并成绩合格者，由国家颁发《执业药师资格证书》，表明其具备了申请执业药师注册的资格。鉴于执业药师对安全合理用药的重要性，考试具有一定的难度。

为了更好的帮助广大考生学习掌握执业药师应具备的知识，我们在已出版的系列考试辅导图书的基础上，约请具有多年考前辅导经验的专家编写本套掌中宝图书。本套图书具有以下特点：

1. 选择小开本设计，便于广大在职考生复习携带；
2. 考点分级，便于考生安排复习重点；
3. 浓缩考试精华，叙述精当够用，提升复习效率；
4. 精心总结的复习图、表，带给您更好的复习效果。

本书用“★”多少代表考点重要层级。“★★★★”代表非常重要，需要熟练掌握；“★★”代表重要，应掌握主要考点内容；“★”代表普通考点或考试中较少命题的考点，应熟悉了解。

受编写时间的限制，书中存在的疏漏及不当之处敬请广大读者批评指正，以便在修订中不断完善。

在此，预祝各位考生通过自己的辛勤努力，顺利通过执业药师考试。

# 如何复习《中药化学》

随着我国医疗卫生工作的深入发展,执业药师的需求不断扩大,越来越多的从业人员报考执业药师。在执业药师考试的各科目之中《中药化学》是学员反映较难的一门。其原因主要有两个方面:一是相关学科基础较差,很多学员的有机化学、波谱学等基础较为薄弱,学习时只能死记硬背;二是学习方法不当,有的学员只是对照考试要点记忆,但发现试题中的内容好像与考点要求不是完全相同,其实是没有真正的理解考试内容。那么,如何复习《中药化学》?我们提出以下几点建议。

1. 总论中的内容要完全理解和掌握。总论部分是后面各个章节的基础,在这一部分内容中,中药中化学成分的提取、分离、结构鉴定的原理和方法一定要理解。比如极性吸附色谱的原理是吸附剂对极性大的成分吸附能力强,所以在柱色谱中极性小的成分先洗脱出来。理解了原理,还要掌握怎样比较化学成分的极性、各种常见溶剂的极性大小顺序,在这个基础上,在后面的章节中就可以判断不同成分的洗脱速度了。

2. 要掌握化学成分的结构。有的学员认为化学结构较为复杂,复习的时候就略过这部分内容,采取记忆的方式学习。其实,化学结构决定了化学成分的性质,也就决定了该成分

的理化性质、提取的溶剂、分离的方法等。比如秋水仙碱的结构中碱性基团为酰胺氮，所以碱性极弱，而碱性弱的生物碱在酸性溶液中成的盐不稳定，改变 pH 时最易游离而被有机溶剂萃取出来。理解了这些内容，我们就容易判断在 pH 梯度萃取过程中分离秋水仙碱的先后顺序了。再如醌类化合物，只有记住结构特点，每个化合物中有多少个羟基、位置在哪里，在分析题目时才能判断该化合物是否能溶解在碳酸氢钠中，同样的，只有记住黄酮化合物的结构才能对不同黄酮成分的酸性进行判断。

3. 要紧紧围绕化学结构类型、理化性质、提取分离方法、检识和结构鉴定这几个部分学习。在各个章节的内容中，前几个部分都是要掌握的内容，只有结构鉴定的内容在不同章节有所侧重，比如蒽醌化合物的红外光谱和质谱特征、黄酮化合物的紫外光谱特征，香豆素的核磁共振光谱特征等。所以一定要沿着这条主线进行复习，做到心中有数。

4. 对一些重要的化学成分的性质要掌握。比如哪些生物碱与生物碱沉淀试剂不反应？哪些苷类是碳苷，不容易进行酸水解的？哪些生物碱的盐是不溶于水的等等。

5. 在主线内容学习的基础上，要注意对边枝末节知识点的复习。比如这类成分主要存在的植物、存在于植物的部位，主要成分的作用、毒性、在临床应用中的注意事项和《中国药典》中相关的检测方法等。

我们相信，学员们通过对以上内容的认真学习，一定能在执业药师资格考试中获得理想的成绩。

# 目录 *Contents*

|      |                 |     |
|------|-----------------|-----|
| 第1章  | 总论 .....        | 1   |
| 第2章  | 生物碱 .....       | 24  |
| 第3章  | 糖和苷 .....       | 54  |
| 第4章  | 醌类 .....        | 72  |
| 第5章  | 香豆素和木脂素 .....   | 89  |
| 第6章  | 黄酮类 .....       | 100 |
| 第7章  | 萜类和挥发油 .....    | 127 |
| 第8章  | 皂苷 .....        | 143 |
| 第9章  | 强心苷 .....       | 163 |
| 第10章 | 主要动物药化学成分 ..... | 174 |
| 第11章 | 其他成分 .....      | 178 |
| 参考文献 | .....           | 184 |

## 第1章 总论

在本章的学习中，主要要求学员掌握和理解中药中化学成分的提取、分离及鉴定的方法、原理和应用，这些方法和原理在后面的各章中都有应用。

本章的主要内容包括溶剂法提取的原理；五种溶剂法的适用范围和特点；水蒸气蒸馏法的适用范围；升华法、沉淀法在提取分离中的应用；两相萃取法的原理和方法；结晶法中选择溶剂的原则；重结晶操作及结晶纯度判断的方法；各种色谱法的原理和应用；透析法、膜过滤法的应用；分馏法的应用；薄层色谱、纸色谱和高效液相色谱法在中药化学成分纯度测定中的应用；UV、IR、NMR 和 MS 在中药化学成分结构研究中的应用；色谱法及色谱和波谱联用法在质量控制中的作用。

在本章学习中要注意以下几点。

(1) 首先要理解极性的意义、怎样比较化学成分的极性、各种溶剂的极性顺序。在此基础上才容易理解溶剂提取法、极性吸附色谱法、分配色谱法等原理和应用。

(2) 在色谱法学习过程中，不仅要掌握各种分离方法，也要注意各种吸附剂的性质特点，如凝胶在水中可以膨胀、硅胶含水量增加吸附能力下降等等。

(3) 在结构研究方法中要掌握各种分析方法的常用术语、单位和表示方法等,有益于以后的学习。比如核磁共振氢谱中化学位移的意义、表示方法、单位等。

**【命题点津】**本章中,提取分离方法和原理为重要考点,考试通常以 A 型题和 B 题型进行考查,通常直接考察本章的内容分值在 10% 左右,还不包括在其它各个章节中各种提取、分离和鉴别方法的应用。近年来命题趋势是加强了对各种提取分离方法和原理在不同类型化合物提取分离中的应用的考察。

## 第一节 绪 论

**考点(★)** 中药化学是运用现代科学理论与方法研究中药中化学成分的一门学科,主要涉及中药中化学成分的结构特点、物理化学性质、提取分离方法和结构鉴定等内容。

## 第二节 中药有效成分的提取与分离

中药材中化学成分的提取方法较多,一般情况下采用溶剂法提取。如无特殊规定,药材先要粉碎以提高提取效率。提取溶剂的选择主要根据药材中化学成分的极性特点确定,如一般萜类、甾体及脂类等成分极性较小,需采用三氯甲烷等亲脂性有机溶剂提取;苷类成分极性大,需采用水及含水醇等亲水性溶剂提取;而酸性、碱性或两性化合物的溶解性随其分子状态而不同,在不同 pH 条件下溶解性有差异。所

以，提取方法没有固定模式，要根据具体情况对不同提取方法和提取溶剂进行选择。

### (一) 中药中化学成分的提取

#### 1. 溶剂提取法的基本要点 (★★★)

**考点1** 从药材中提取化学成分的方法主要有：溶剂法、水蒸气蒸馏法和升华法。

**考点2** 药材需干燥并适当粉碎。

**考点3** 根据药材中化学成分的极性及存在状态选择合适的溶剂提取。

#### 2. 常用提取方法 (★★★)

**考点** 溶剂提取法（浸渍法，渗漉法，煎煮法，回流提取法，连续回流法）、水蒸气蒸馏法、升华法、超声波提取、超临界流体萃取法等。

#### 3. 五种溶剂法的适用范围和特点 (★★★)

**考点1** 浸渍法：在常温或适当的温度下（60~80℃）溶出化学成分。

优点：对于遇热不稳定的化合物合适，适用于含大量淀粉、树胶、果胶、黏液质等中药材。缺点：效率低（浓度差小），易霉变。

**考点2** 渗漉法：向药材粗粉中不断加入溶剂，使化合物溶出后从渗漉筒下端流出。

优点：效率比浸渍法高。缺点：溶剂消耗大，时间长，回收费事。

**考点3** 煎煮法：药材粗粉中加入水，加热煮沸。注意：

只用水做溶剂。

优点：简便。缺点：受热不稳定的成分不适用，杂质多。

**考点 4** 回流提取法：用沸点低的有机溶剂提取。

优点：效率高，简便。缺点：遇热不稳定的成分不适用。

**考点 5** 连续回流法：用索氏提取器加有机溶剂提取。

优点：效率更高、节省溶剂。缺点：提取时间长、受热易分解的成分不宜用此法。

【注：溶剂法提取中的调节和应用范围应充分掌握，比如提取方法适用的温度，哪些方法在提取含淀粉多的药材时不适用等。】

#### 4. 水蒸气蒸馏法的适用范围 (★★)

**考点 1** 适合具有挥发性、与水不相混溶、遇热稳定的化学成分中提取。

**考点 2** 除挥发油外，小分子生物碱如麻黄碱、小分子香豆素、小分子蒽醌、萘醌等也可用此法。

【注：在后面各章中要留意哪些化合物具有挥发性，哪些有升华性】

#### 5. 超声波提取法、超临界流体萃取法及适用范围 (★)

**考点 1** 超声波提取法产生高速、强烈的空化效应和搅拌作用，破坏植物细胞，溶出化学成分。

**考点 2** 超临界流体萃取法是采用超临界流体为溶剂提取化学成分，物质在临界温度和压力下成为单一相态，称为超临界流体。超临界流体选择性的将不同极性、沸点、分子

量的物质分离。

**考点3** 超临界流体萃取法常用流体：二氧化碳、一氧化二氮、乙烷等。特点：高效、无残留、低温、可加夹带剂、与色谱联用检测。局限性：适用于亲脂性物质、价格昂贵、仪器需清洗。夹带剂：一般溶解性好的溶剂也是较好的夹带剂，如甲醇、乙醇等。夹带剂的作用主要是可以提高对化学成分的选择性、改善化学成分的溶解度。

**考点4** 超声波提取法和超临界流体萃取法可广泛应用于生物碱、黄酮、萜类等化合物的提取。

## （二）中药有效成分的分离与精制

### 1. 根据物质溶解度差别进行分离（★★★）

**考点1** 利用温度不同引起溶解度的改变进行分离。

① 方法：结晶和重结晶。

固体成分达到一定纯度后，在适当的溶剂条件下，可以析出晶体，初次析出的晶体纯度可能不高，将不纯的结晶进一步精致得到纯度较高晶体的过程称为重结晶。

② 重结晶法中选择溶剂的原则：重结晶所选溶剂应对欲分离成分热时溶解度大，冷时溶解度小，对杂质冷、热时都不溶或都易溶。溶剂沸点要适当，溶剂与被分离成分不反应，溶剂毒性小。

③ 操作：重结晶操作步骤主要有4步，为加热回流、趁热抽滤、放置析晶、抽滤得到晶体。

④ 判断结晶纯度的方法如下。

结晶形态、色泽均一、均匀。

晶体熔点一致、熔距范围在  $1\sim 2^{\circ}\text{C}$  之间，但是应注意汉防己乙素和芫花素等有双熔点。

色谱检查：化合物经过展开和显色只有一个斑点，注意需要用多种展开系统展开，观察是否为单一斑点，结合熔点、熔距等数据，判断才较为可靠。

另外，还可以用 GC、HPLC、NMR、MS 等方法进行纯度检查。

**考点 2** 利用两种以上不同溶剂的极性和溶解性差异进行分离：在溶液中加入另一种溶剂以改变混合溶剂的极性，使一部分化学成分沉淀析出的方法。常见的方法有醇提水沉法去除叶绿素等脂溶性杂质和水提醇沉法去除多糖、蛋白质等水溶性杂质。

**考点 3** 利用酸碱性进行分离：对酸性、碱性和酸碱两性化学成分可采用的分离方法，通过改变溶液的 pH，使这些成分的分子存在状态发生改变（离子型、游离型），从而改变其在溶液中的溶解度而达到分离的效果。常见的有碱提酸沉法提取黄酮等化合物和酸提碱沉法提取生物碱等。

如黄酮类成分一般具有酸性，用碱性溶液提取亲脂性的黄酮苷元时，黄酮类成分以离子化合物的形式溶于碱液中，调整溶液的 pH 至酸性时，黄酮化合物呈游离状态，在水中不溶而沉淀，滤取沉淀可得黄酮总苷元。

**考点 4** 利用沉淀试剂进行分离：由于酸性或碱性物质可与一些试剂生成不溶于水的盐类等物质而沉淀析出。常见的有水溶性生物碱用雷氏铵盐沉淀而分离。而生物碱等碱性

有机化合物的有机酸盐可悬浮于水中，加入无机酸，使有机酸游离后先用乙醚除去，然后再碱化、有机溶剂萃取，回收有机溶剂可得碱性中药化学成分。

## 2. 根据物质在两相溶剂中的分配比不同进行分离 (★★★)

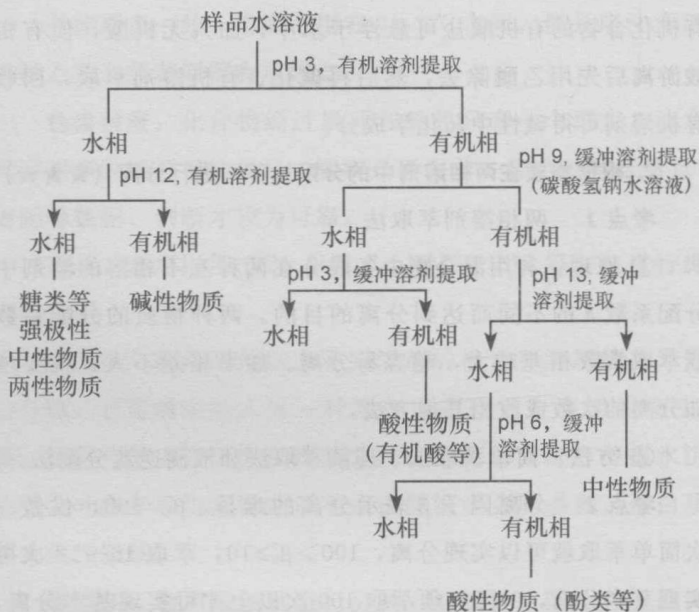
### 考点 1 两相溶剂萃取法

① 原理：利用混合物中各成分在两种互不相溶的溶剂中分配系数  $k$  的不同而达到分离的目的。两种物质的分配系数或萃取常数相差越大，越容易分离。如果相差不大，就要增加分离的次数或改用其他方法。

② 方法：简单萃取法、连续萃取法和液滴逆流分配法。

**考点 2** 分离因子  $\beta$  表示分离的难易。 $\beta \geq 100$ ，仅做一次简单萃取就可以实现分离， $100 > \beta \geq 10$ ，萃取 10~12 次可实现基本分离， $\beta \leq 2$ ，须萃取 100 次以上才可实现基本分离， $\beta \approx 1$  时，做任意次萃取也无法实现分离。

**考点 3** 分配比与 pH：酸性、碱性和两性化合物的分配比受 pH 影响，因为 pH 可影响这些化学成分的存在状态（游离型或解离型）。一般酸性成分在 pH 3 以下时，大多数以游离型存在，易分配于有机溶剂中，在 pH 12 以上时，则多以解离型存在，易于分配在水中。而碱性成分在 pH 12 以上时，则多以游离型存在，易于分配在有机溶剂中，pH 3 以下时，大多数以解离型存在，易分配于水中。



利用 pH 梯度萃取分离物质的模式图

**考点 4** 分配色谱法的特点及应用：分配色谱法是化学物质由于在两种溶剂中的溶解度不同，分配系数不同，在固定相和流动相中相对做逆流移动过程中不断进行动态分配得到分离的方法，应用广泛。

① 分配色谱的组成如下。

固定相：涂布于硅胶、纸等材料上的溶剂，如水、键合上不同羟基的反相硅胶等，一般纸色谱是分配色谱。

流动相：与固定相互不混溶的溶剂。

载体：硅胶、纸、纤维素。

② 正相色谱和反相色谱：固定相极性比流动相极性大时