

普通高等专科学校教育药学类规划教材

天然药物化学

(供药学专业用)

主编 杨其璠

主审 徐绶绪

中国医药科技出版社

登记证号：(京)075 号

内 容 提 要

本教材着重讲述各重要类型天然药物化学成分的提取、分离、鉴定和结构测定的基本理论和基本方法，并综合叙述某些天然药物有效成分的研究方法。全书共分十二章：第一、二章叙述本学科的目的、意义及一般的研究方法；从第三章起按甙类、萜类、甾体、生物碱等化学成分进行分章叙述；第十二章讨论天然药物活性成分的研究途径及方法。本书附有主要参考书；中英化学成分名词索引，可供读者查阅。

图书在版编目 (CIP) 数据

天然药物化学/杨其益主编. —北京：中国医药科技出版社，1996.6
普通高等专科学校教育药学类规划教材 供药学专业用
ISBN 7-5067-1565-1

I. 天… II. 杨… III. 药物化学-高等学校：专业学校-教材 IV. R914

中国版本图书馆 CIP 数据核字(96)第 05863 号

中国医药科技出版社 出版
(北京市海淀区文慧园北路甲 22 号)
(邮政编码 100088)

本社激光照排室 排版
保定时代印刷厂 印刷
全国各地新华书店 经销

*

开本 787×1092mm $\frac{1}{16}$ 印张 16 $\frac{1}{2}$
字数 483 千字 印数 35001—43000
2003 年 1 月第 1 版第 8 次印刷

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(电话：62244206)

普通高等专科学校教育药学类

规划教材建设委员会名单

主任委员：杨爱菊（开封医学高等专科学校）

副主任委员：何子瑛（湖北药检高等专科学校）

赵增荣（海军医学高等专科学校）

委 员：苏怀德（国家医药管理局科技教育司）

张智德（中国医药科技出版社）

王桂生（新疆石河子医学院）

毛季琨（湖南医学高等专科学校）

陈建裕（广东药学院）

钟 淼（中国药科大学）

秘 书：张修淑（国家医药管理局科技教育司）

杨仲平（国家医药管理局培训中心）

序 言

我国药学高等专科学校教育历史悠久，建国后有了较大发展，但几十年来一直未能进行全国性的教材建设，在一定程度上影响了高等专科学校教育的质量和发

展。改革开放以来，高等专科学校教育面临更大的发展，对教材的需求也更为迫切。国家医药管理局科教司根据国家教委的（1991）25号文，负责组织、规划药学高等专科学校教材的编审出版工作。在国家教委的指导下，在对全国药学高等专科学校教育情况调查的基础上，药学高等专科学校教材建设委员会于1993年底正式成立，并立即制订了“八五”教材编审出版规划，在全国20多所医药院校的支持下，成立了各门教材的编审专家组（共51人）和编写组（共86人），随即投入了紧张的编审、出版工作。经100多位专家组、编写组的教师和中国医药科技出版社的团结协作、共同努力，建国以来第一套高等专科学校教育药学类规划教材终于面世了。

这套教材是国家教委“八五”教材建设的一个组成部分，编写原则是紧扣高等专科学校教育的培养目标，适应高等专科学校教育改革与发展的要求，保证教材质量，反映高等专科学校教育的特色。同时，由于我们组织了全国设有药学高等专科学校的大多数院校和大批教师参加编审工作，既强调专家编写与审稿把关的作用，也注意发挥中、青年教师的积极性，使这套教材能在较短时间内以较高质量出版，适应了当前药学高等专科学校教育发展的需求。在编写过程中，也充分注意到目前高等专科学校教育中有全日制教育、函授教育、自学高考等多种办学形式，力求使这套教材能具有通用性，以适应不同办学形式的教学要求。

根据国务院对各部委的职责分工和国家教委文件要求，我们还将组织这套教材的修订、评优及配套教材（实验指导、习题集）的编写工作，竭诚欢迎广大读者对这套教材提出宝贵意见。

普通高等专科学校教育药学类
规划教材建设委员会

1995年11月

编写说明

本书是国家医药管理局组织编写的全国普通高等专科学校教育药学类教材之一。

本书立足于大专教育，以理论联系实际为原则，注重培养学生的实际动手能力，力求使内容达到理论性和实用性相统一。

在内容上，重点突出了化合物提取分离的知识；在介绍各类型的化合物时，又以具有生物活性的化学成分为主，同时，为使学生具备一些独立进行开发研究的能力，在第十二章中介绍了一些天然药物活性成分的研究方法。另外，天然药物的波谱鉴定，虽不是大专教育的重点内容，但为保持内容的系统性，本书也适当安排了一些这方面的内容，书后还附有主要参考书及中英化学成分名词索引，可供读者查阅。

参加本书编写工作的同志为：第一、十一、十二章杨其蓝；第二、五章田鸣亚；第三、九章郭信芳；第四章刘锁兰；第六、七、八章李嘉蓉；第十章及索引编排郭丽冰。本教材经专家组徐绶绪教授、丁林生教授、梁佩燃教授审阅，由徐绶绪教授主审。中国医药科技出版社孙小芳同志对本书出版工作给予了大量帮助。在此谨致谢忱。

由于编者能力和水平有限，书中缺点及谬误之处，敬请读者予以指正！

杨其蓝

一九九五年十二月二十日

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 天然药物化学研究的内容和目的	(1)
第二节 天然药物化学研究的概况	(3)
第三节 天然药物各类化学成分简介	(4)
一、糖类	(4)
二、有机酸	(5)
三、鞣质	(5)
四、植物色素	(8)
五、树脂	(9)
六、氨基酸、蛋白质和酶	(10)
七、脂肪油和甾醇	(11)
第二章 提取分离和鉴定的方法	(13)
第一节 提取分离的方法	(13)
一、天然产物有效成分的提取	(13)
二、天然产物有效成分的分离和纯化	(14)
第二节 结晶和重结晶	(18)
一、结晶的条件	(18)
二、结晶溶剂的选择	(19)
三、制备结晶的方法	(19)
四、结晶纯度的判断	(20)
第三节 色谱分离法	(20)
一、吸附色谱法	(21)
二、分配色谱法	(23)
三、离子交换色谱法	(25)
四、大孔吸附树脂法	(26)
五、凝胶色谱法	(27)
六、高效液相色谱法	(28)
七、气相色谱法	(29)
第四节 天然产物化学成分结构测定	(29)
一、鉴定天然产物化学成分的一般步骤	(30)
二、结构测定中常用波谱简介	(30)
第三章 甙类	(37)

第一节 甙的结构与分类	(3 7)
一、氧甙	(3 8)
二、硫甙	(3 9)
三、氮甙	(4 0)
四、碳甙	(4 0)
第二节 甙的理化性质	(4 0)
一、性状	(4 0)
二、溶解性	(4 0)
三、旋光性	(4 1)
四、甙键的裂解	(4 1)
第三节 甙类结构测定	(4 3)
一、甙类的结构	(4 3)
二、糖的鉴定	(4 6)
第四章 黄酮类化合物	(4 9)
第一节 黄酮类化合物的结构与分类	(4 9)
一、黄酮和黄酮醇类	(5 1)
二、二氢黄酮和二氢黄酮醇类	(5 1)
三、异黄酮和二氢异黄酮类	(5 2)
四、查耳酮和二氢查耳酮类	(5 2)
五、噢啡类	(5 3)
六、花色素类和黄烷醇类	(5 3)
第二节 黄酮类化合物的理化性质	(5 5)
一、性状	(5 5)
二、溶解度	(5 5)
三、酸碱性	(5 6)
四、显色反应	(5 6)
第三节 黄酮类化合物的提取与分离	(5 8)
一、提取方法	(5 8)
二、分离方法	(6 0)
第四节 黄酮类化合物的鉴定与结构测定	(6 4)
一、色谱法在黄酮类化合物鉴定中的应用	(6 5)
二、波谱法在黄酮类化合物结构测定中的应用	(6 6)
第五章 醌类化合物	(7 8)
第一节 醌类化合物的结构类型	(7 8)
一、苯醌类	(7 8)
二、萘醌类	(7 8)
三、蒽醌类	(7 9)
第二节 醌类化合物的理化性质	(8 2)

一、理化性质	(8 2)
二、呈色反应	(8 3)
第三节 醌类化合物的提取与分离	(8 4)
一、游离醌类的提取方法	(8 5)
二、蒽醌类化合物的提取与分离	(8 5)
第四节 醌类化合物的鉴定与结构测定	(8 7)
一、色谱鉴定	(8 7)
二、波谱法的应用	(8 8)
第六章 苯丙素酚类	(9 2)
第一节 苯丙烯及其衍生物	(9 3)
第二节 香豆素	(9 3)
一、香豆素的结构类型	(9 4)
二、香豆素的理化性质	(9 5)
三、香豆素的提取与分离	(9 7)
四、香豆素类化合物鉴定与结构测定	(9 8)
第三节 木脂素	(100)
一、木脂素的结构类型	(100)
二、木脂素的理化性质	(104)
三、木脂素的提取与分离	(104)
四、木脂素的鉴定	(105)
第七章 萜类化合物	(106)
一、萜类化合物的生源关系	(106)
二、萜类化合物的主要理化性质	(108)
三、萜类化合物的波谱分析	(109)
第一节 单萜及其重要化合物	(111)
一、链状单萜	(112)
二、单环单萜	(112)
三、双环单萜	(114)
四、环烯醚萜和环烯醚萜甙	(115)
第二节 倍半萜	(118)
一、开链倍半萜	(118)
二、单环倍半萜	(118)
三、双环倍半萜	(120)
四、倍半萜内酯类	(122)
第三节 二萜类及二倍半萜	(124)
一、单环二萜	(124)
二、双环二萜	(124)
三、三环二萜	(126)

四、四环二萜	(127)
五、二倍半萜	(128)
第四节 三萜	(129)
第五节 四萜和多萜	(129)
一、四萜类	(129)
二、多萜	(131)
第八章 挥发油	(132)
第一节 挥发油的组成和性质	(132)
一、脂肪族化合物	(132)
二、萜类化合物	(133)
三、芳香族化合物	(133)
第二节 挥发油的提取与分离	(134)
一、提取方法	(134)
二、分离方法	(135)
第三节 挥发油的鉴定	(138)
一、功能基的鉴定	(138)
二、色谱检识	(139)
第九章 三萜及其甙类	(142)
第一节 三萜类化物的结构与分类	(142)
一、四环三萜的结构类型	(143)
二、五环三萜的结构类型	(146)
第二节 三萜类化合物的理化性质	(149)
第三节 三萜类化合物的提取与分离	(151)
一、三萜化合物的提取与分离	(151)
二、三萜皂甙的提取与分离	(152)
三、三萜皂甙提取分离实例	(153)
第四节 三萜类化合物的鉴定与结构测定	(156)
一、色谱鉴定	(156)
二、波谱法在三萜皂甙结构测定中的应用	(156)
第十章 甾体及其甙类	(159)
第一节 C_{21} 甾类化合物	(160)
第二节 强心甙	(162)
一、强心甙的结构与分类	(162)
二、强心甙的理化性质	(165)
三、强心甙的提取与分离	(168)
四、强心甙的鉴定	(170)
五、强心甙的结构和强心作用的关系	(173)
第三节 甾体皂甙	(174)

一、甾体皂甙的结构与分类	(174)
二、甾体皂甙的理化性质	(176)
三、甾体皂甙的提取与分离	(177)
四、甾体皂甙的鉴定与结构测定	(179)
五、甾体化合物的生物转化	(182)
第十一章 生物碱	(183)
第一节 生物碱的结构与分类	(183)
一、吡咯类生物碱	(183)
二、吡啶类生物碱	(184)
三、莨菪烷类生物碱	(184)
四、喹啉类生物碱	(184)
五、异喹啉类生物碱	(185)
六、吲哚类生物碱	(185)
七、萜类生物碱	(186)
八、甾类生物碱	(186)
九、大环类生物碱	(186)
十、有机胺类生物碱	(186)
十一、其它	(187)
第二节 生物碱的理化性质	(187)
一、性状	(187)
二、旋光性	(188)
三、碱性	(188)
四、溶解性	(192)
五、沉淀反应	(192)
六、显色反应	(192)
第三节 生物碱的提取与分离	(194)
一、生物碱的提取	(194)
二、生物碱的分离	(197)
第四节 生物碱的鉴定与结构测定	(202)
一、生物碱的色谱鉴定	(202)
二、生物碱的结构测定	(203)
第五节 生物碱各论	(207)
一、颠茄生物碱——莨菪碱、东莨菪碱、山莨菪碱、樟柳碱	(207)
二、喜树生物碱——喜树碱、羟基喜树碱	(210)
三、苦参生物碱——苦参碱、氧化苦参碱	(211)
四、二萜类生物碱——乌头生物碱	(214)
五、原小檗碱类生物碱——小檗碱、黄连碱	(218)
第十二章 天然药物活性成分的研究	(224)

第一节 天然药物活性成分研究的途径	(224)
第二节 天然药物活性成分的研究方法	(225)
一、实地调查	(225)
二、文献资料查阅和其它信息收集工作	(225)
三、天然药物化学成分的预试验	(226)
四、生物活性指标的建立	(228)
五、天然药物化学成分的分离	(229)
六、天然药物活性成分的鉴定	(231)
七、天然化合物的结构修饰和结构改造	(232)
八、研究实例	(235)
天然药物化学主要参考书	(239)
天然药物化学成分汉英索引	(240)

第一章 绪 论

天然药物是药物的重要组成部分。我国天然药物资源十分丰富，中草药、民族药品种繁多，祖国医药学为中草药的应用积累了极其丰富的经验。天然药物资源种类有一万余种，我国目前应用的天然药物有五六千种，常用的天然药物约七八百种。主要来源于植物、动物、矿物、海洋生物等。

第一节 天然药物化学研究的内容和目的

天然药物化学是运用近代科学技术和方法研究天然药物中的化学成分（主要是活性成分）的一门学科，主要研究天然药物中各类化学成分的结构特征，理化性质，提取分离与精制的方法及结构鉴定，对活性成分进行结构修饰，以便提高疗效也是其研究内容之一。

天然药物中含有多种化学成分，具有生物活性的称为有效成分；无生物活性的称为无效成分。有效成分在化学上能用分子式和结构式表示，并有一定的物理常数。若药理和临床上有效，经纯度检查是混合物，则称为有效部位。一种天然药物往往含有多种有效成分，故可有多重的临床用途。例如天然药物鸦片中的吗啡生物碱具有显著的镇痛作用，罂粟碱具有强的解痉作用，而可待因具有显著的止咳作用，鸦片中这三种有效成分，具有不同的临床用途。天然药物所含有效成分是药物防病治病的物质基础。但有效和无效的划分也是相对的，随着科学技术的发展，对天然药物化学成分研究逐步深入，原来认为无生物活性的化合物，如一些脂肪、蛋白质、多糖、无机元素等，有的现被证明具有生物活性。因此，进行天然药物有效成分的研究，必须慎重地、系统地、全面地进行，才能真实地反映天然药物原有的生物活性。研究天然药物有效成分有以下几方面的意义和目的。

1. 控制天然药物及其制剂的质量

天然药物防病治病的作用，与其有效成分的含量多少有关，而含量受天然药物的产地、采收季节、加工方法、贮存条件的影响而有所变化，故临床疗效往往也随之不同，制剂的质量也难稳定。例如曼陀罗中生物碱，早晨叶片中含量最高，傍晚根中含量最高；麻黄中麻黄碱在春季含量较低，八、九月份含量最高，随后含量又逐渐降低。若单以天然药物的重量作为标准，不以有效成分的含量为依据，在进行药效学和临床研究时，是得不出科学的结论的。如果从天然药物中分离出有效成分作为对照品，对药材进行定性和定量测定，则可有效地控制药品的质量，确保临床疗效。例如从颠茄、曼陀罗中分离莨菪碱（阿托品）；从穿心莲分离出穿心莲内酯，再做成制剂，即是成功的实例；也有提取有效部位或标准提取物用来生产药品，如银黄注射液，即是由金银花、黄芩两味中药中提取的有效部位配制而成；还有用紫外分光光度法测定黄芩的有效成分黄芩甙和金银花中有效成分氯原酸的含量，来控制注射剂的质量，银杏叶的标准提取物的质量要求是总黄酮含量达到 24%，内酯

含量为 6%，都是天然药物研究的成功实例。

2. 减低原植物毒性，并提高疗效

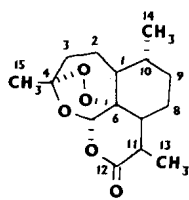
寻找有效部位以至有效成分，除去植物中无效而有毒成分，以降低其毒性，提高疗效。例如从长春花提取的抗癌有效成分长春碱 (VLB) 和长春新碱 (VCR)，在原植物中含量分别为十万分之四和百万分之一。其中长春新碱用来治疗小儿白血病，每周注射的剂量为 1mg (即相当 1kg 原植物)。若制成粗制剂注射很困难，而且毒性大疗效差，后经提出有效成分后，药品毒性降低，临床疗效较好。

3. 扩大天然药物的资源

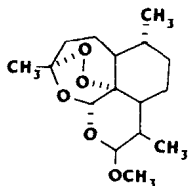
天然药物的有效成分经分离后，可根据此有效成分的理化性质和鉴别方法，再进一步检测其他天然药物是否也存在此成分，如果含有此成分，就可扩大此有效成分的药物资源。这类研究成功的实例很多，例如小檗碱最早是从毛茛科植物黄连中分离得到，后来在小檗科、防己科、芸香科和罂粟科等其他植物中也分离得到；具有抗癌活性的石蒜碱、伪石蒜碱及抗胆碱酯酶药加兰他敏，原是从石蒜科石蒜属石蒜、紫花石蒜、红花石蒜等植物的鳞茎中获得，后来研究发现从我国福建漳州 (闻名于世的水仙产地) 的水仙属水仙中也可获得。

4. 进行新化合物的研究导致化学合成或结构改造

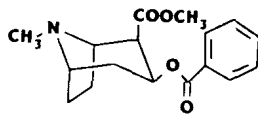
天然药物有效成分的化学结构可作为现代合成药物的先导化合物，改造其化学结构往往可得到更为理想的合成药物。如从青蒿 (黄花蒿) 中分离出抗疟有效成分倍半萜过氧化物青蒿素，通过试验证明对耐氯喹疟原虫有极高的血中杀灭裂殖体作用，后来采用结构修饰方法合成了抗疟效果更好的甲基还原青蒿素 (蒿甲醚)。古柯叶中有效成分古柯碱虽有很强的局部麻醉作用，但是毒性较大，久用容易成瘾，以古柯碱为先导化合物，进行结构改造，合成了普鲁卡因，不但结构较古柯碱简单，毒性也远远低于古柯碱，成为目前临床广泛使用的局部麻醉药。



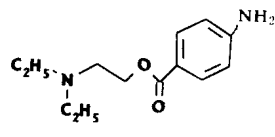
青蒿素



甲基还原青蒿素



古柯碱



普鲁卡因

5. 探索天然药物治病的原理

对有疗效的天然药物，进一步研究其作用原理，这对发掘、整理、提高宝贵的祖国医药宝库具有一定的意义。用原始剂型或有效部位虽然也能在药理或临床上探索天然药物对机体作用的原理，但由于其化学成分复杂，各种成分之间的相互影响，各种成分含量也不稳定，难以得出明确的结果；同时由于不知道其中有效成分也就难以测定药物在机体内的吸收、分布和排泄。如果分离出有效成分就可以研究其化学结构与疗效、毒性的关系，研究结果就较明确可靠。

第二节 天然药物化学研究的概况

我国古代早已有对天然药物化学研究的记载。公元前 12 世纪已使用大麦发芽制造饴糖。晋代葛洪所著的《抱朴子》中描述了化学反应的可塑性,“丹砂烧之成水银,积变又还成丹砂(即把红色的硫化汞加热分解出汞,再把汞与硫化合升华,又成为红色的硫化汞)”。南朝宋药学家雷敩(公元 470 年)所编的炮炙论,已经运用了丰富的天然药物化学方法。明朝《本草纲目》中记述五倍子,有“看药上长起长霜,药则已成矣”的记载,而“长霜”即没食子酸形成之意。这是世界上最早制得有机酸的记载,《本草纲目》中还详尽记载了用升华法制备樟脑的过程,欧洲直至 18 世纪下半叶才提取出了樟脑的纯品。

在欧洲,1769 年瑞典药师、化学家 Scheele,将酒石(酒石酸氢钾)转化为钙盐,再用硫酸分解制备酒石酸,揭开了从天然药物中分离有机化学成分的序幕;1804~1806 年,法国药师 Derosne 和德国药师 Sertuner 自鸦片中分离出吗啡,1925 年阐明其化学结构,1952 年全合成成功,从吗啡的分离、纯化,到确定结构、人工合成共花了 150 年的时间。但 1952 年 Muller 等发现从蛇根草中分离的生物碱利血平有镇静降压作用,经分离、确定结构,到 1956 年 Woodward R. B. 合成利血平,前后只用了几年的时间。自 50 年代末期从长春花中发现抗癌成分长春碱以来,国际科学界越来越重视对天然药物成分的研究。总之由于各种分离和鉴定方法趋于快速、微量,使天然药物成分的研究有了很大的发展。以生物碱为例,1952 年以前 100 多年中仅发现 950 种新生物碱,1952~1962 年发现新生物碱 1107 种,而 1962~1972 年发现的新生物碱 3443 种。目前生物碱类成分的总数已达 1 万种左右。

随着科学的发展,新技术的应用,各种色谱分离方法先后应用于天然药物成分的分离研究,由常规的柱色谱发展到应用低压的快速色谱、逆流液滴分溶色谱(DCCC)、高效液相色谱(HPLC)、离心色谱、气相色谱等等,应用的载体有氧化铝、正相与反相色谱用的各种硅胶,用于分离大分子化合物的各种凝胶,分离水溶性成分的各种离子交换树脂、大孔吸附树脂等,从而使含量很低的化合物,也可分离得到。如从美登木中分离得到的抗癌活性成分美登素类化合物含量在千万分之二以下。

经典的结构研究是用化学降解方法,再按照化学原理逻辑地推断其结构,经历的时间长。70 年代以来,质谱与核磁共振技术的应用,特别是近年来发展起来的核磁共振二维和三维技术,以及质谱中的快原子轰击(FAB-MS)技术,二级电离(SIMS)技术,场解析质谱(FD-MS)等等,结合紫外与红外光谱往往能很快地确定分子量在 1000 以下的化合物的结构。如果配合一些必要的化学转化或降解反应则准确度更高,能测定的化合物分子量更大。例如沙海葵毒素($C_{129}H_{223}N_3O_{54}$,分子量 2677)那样复杂的结构,也能运用上述波谱技术配合一些降解反应,在较短的时间内就可以确定。

我国科学家在本世纪 20 年代才着手运用近代化学方法研究天然药物。开始是研究麻黄素,通过异构体的分离、盐类制备及药理研究,使麻黄碱成为世界性常用药物。30 年代对延胡索、防己、贝母的研究也很有成就,首次从延胡索中发现了天然的消旋四氢掌叶防己碱(延胡索乙素),自粉防己中发现了防己诺林碱和粉防己碱。40 年代,主要研究了常山的抗疟有效成分常山碱,并和国外学者共同研究取得了一定的成绩。在这一阶段,我国科学

工作者虽在艰苦的条件下工作, 却仍给我国天然药物化学的现代化研究工作奠定了基础。

解放以后, 根据我国植物资源丰富的特点, 陆续生产了麻黄碱、芸香甙(芦丁)、洋地黄毒甙、咖啡因、小檗碱(黄连素)、粉防己碱、加兰他敏、山道年等天然化学药物, 对原先依赖进口的异羟基洋地黄毒甙(狄戈辛)、去乙酰毛花洋地黄甙C(西地兰)、麦角新碱、秋水仙碱、东莨菪碱、阿托品、长春碱等也先后研制投产并能自给。1957年我国科学工作者首次用化学降解等方法, 证明了防己诺林碱的结构; 1961~1962年从南瓜子中提出了抗血吸虫活性成分南瓜子氨酸, 确定其结构并进行了合成; 1963年通过化学降解结合核磁共振谱等确定了一叶萩碱的结构; 1964年确定了青风藤碱的结构, 这些都是我国早期天然化合物结构研究中的突出成就。

近年来我国广泛应用现代设备及新技术, 有力促进了天然药物化学研究的步伐。80年代(1980~1989)从天然药物研究中发现新的天然化合物已有八百多个, 90年代每年研究发现一百多个新的天然化合物。我国科学家通过中草药的研究阐明了许多中草药的有效成分, 创造了一批新药: 如抗癌药羟基喜树碱, 抗白血病药高三尖杉酯碱; 包公藤甲的苯甲酸盐溶液可用于瞳孔收缩(其治疗指数高于毛果芸香碱)和治疗青光眼; 天花粉蛋白用于中期孕妇引产, 与前列腺素等合用可用于抗早孕; 芫花酯甲, 羊膜腔注射70 μ g, 即能引产且副作用小, 安全指数高; 棉酚是新型男性不育化合物; 新型抗疟疾新药青蒿素及其类似物甲基还原青蒿素则已引起国际重视, 是国际公认的从中药发掘出的新型良药。我国已发现含量极微的美登素类抗癌物质, 并进行了结构研究。我国天然药物化学研究已逐步转向微量的, 有生物活性的与有应用前景化合物的研究, 许多研究工作的水平已达到或接近世界先进水平。

近二十年来, 天然药物化学研究进展成绩显著, 与国外学术交流较为频繁。这对提高我国天然药物化学的研究水平, 促进研究队伍的成长起到重要的作用。可以预计, 随着我国改革与开放, 国民经济迅速发展, 近代分离分析设备和新技术的引进必将加快研究的步伐, 提高研究的水平, 使天然药物化学为人类作出更大的贡献。

第三节 天然药物各类化学成分简介

生物在生长时期进行了一系列的新陈代谢生化过程, 形成和积累了各种各样、含量不同的化学物质。这些化学物质就是天然药物的化学成分。现将本书未列入专章介绍的各类成分、理化性质简述如下:

一、糖类

糖是植物中常见的一类化合物, 是植物重要的营养物质和构成细胞壁的化学组分。糖类存在的形式一般为单糖、低聚糖、多糖、甙类等。常见单糖有五碳糖、六碳糖等, 单糖有旋光性, 味甜, 易溶于水, 难溶于无水乙醇, 不溶于乙醚、苯等极性小的有机溶剂。低聚糖常见有蔗糖、麦芽糖、芸香糖等, 易溶于水, 难溶或几不溶于乙醚等有机溶剂中。多糖有纤维素、半乳多糖、甘露多糖、木质多糖、阿拉伯多糖、粘胶质、海藻酸、甲壳素等; 细胞内容物有淀粉、菊糖、树胶、粘液质等, 多糖大多不溶于水, 有的即使溶于水, 也只

能生成胶体溶液。

二、有机酸

有机酸是分子中含有羧基($-\text{COOH}$)的一类有机化合物,普遍存在于植物界,在植物体中除少数以游离状态存在外,一般都与钾、钙、镁等金属离子或生物碱结合成盐。一般低级的脂肪酸易溶于水、乙醇等,难溶于有机溶剂;高级脂肪酸及芳香酸较易溶于有机溶剂而难溶于水。在含有机酸的提取液中若加入氢氧化钡或氢氧化钙等能生成钡盐和钙盐沉淀;若加入醋酸铅或碱式醋酸铅溶液时,则生成铅盐沉淀。

三、鞣质

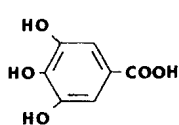
鞣质又称单宁或鞣酸,是一类复杂的多元酚类高分子化合物,能沉淀蛋白质。鞣质具有收敛、止血作用。内服可用于治疗肠胃道出血、溃疡和水泻等症,外用于灼伤、创伤的创面,可使创伤表面渗出物中的蛋白质凝固,形成痂膜,保护创面,防止细菌感染。鞣质能凝固微生物体内的原生质,故有一定抑菌作用,有些鞣质还具有抗病毒作用。例如地榆可水解鞣质,是抗病毒的活性成分;贯众鞣质对多种流感病毒有较强的抑制作用。鞣质具有较多邻位酚羟基的结构,所以具有较强的还原性,在生物体内具有较强的清除超氧自由基的作用,因此鞣质也具有延缓衰老的作用。鞣质分为可水解鞣质和缩合鞣质两大类。

(一) 可水解鞣质

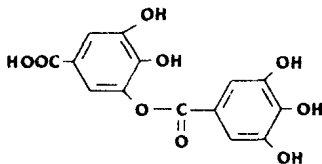
是由多元醇与没食子酸酯化的产物。这类鞣质具有酯键或甙键结构,易被酸、碱、鞣酶或苦杏仁酶水解。根据水解后的产物又可分为没食子酸鞣质和鞣花酸鞣质两类。

1. 没食子酸鞣质

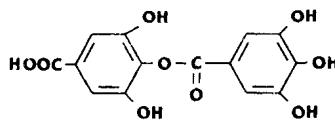
这类化合物水解后产生没食子酸或其缩合物,有间-双没食子酸、对-双没食子酸、六羟基联苯二甲酸(又称逆没食子酸)。例如五倍子鞣质主要由6~8个没食子酸和一分子葡萄糖缩合而成。又如从地榆中可分离得到21种水解鞣质。



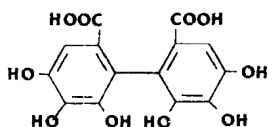
没食子酸



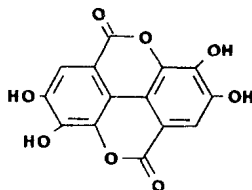
间-双没食子酸



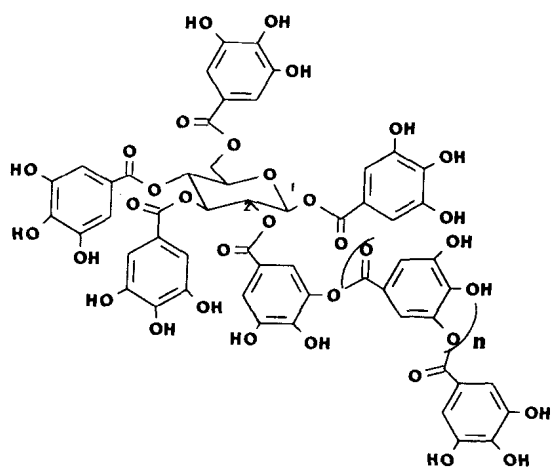
对-双没食子酸



六羟基联苯二甲酸



鞣花酸



五倍子鞣质

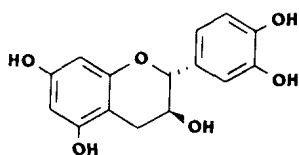
2. 鞣花酸鞣质

是由鞣花酸的羟基与糖分子中半缩醛羟基缩合而成的甙类化合物。如番石榴的叶含鞣质约 10%，主要为番石榴鞣花甙，即鞣花酸-4-龙胆二糖甙，具有收敛、止血、止泻的功效。

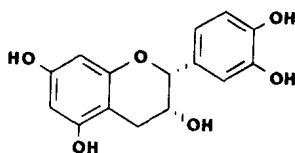
(二) 缩合鞣质 (儿茶鞣质)

是儿茶素苯核之间通过碳-碳键相连，不具有酯或甙键，在高温下或在稀碱和稀酸的影响下并不水解，而能迅速的脱水缩合形成大分子化合物鞣红。茶叶的水溶液与空气接触或久置，能缩合成难溶于水的暗红色沉淀物。

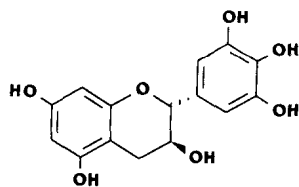
儿茶素根据 2, 3 位基团的构型不同可分为以下几种化合物：



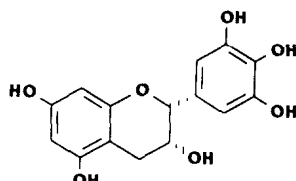
(+) - 儿茶素 (2R, 3S)



(-) - 表儿茶素 (2R, 3R)



(+) - 棓儿茶素



(-) - 表棓儿茶素

缩合鞣质按其聚合度分为二聚体、三聚体…六聚体等。儿茶素及其二聚体不具鞣质的性质，只有三聚体以上才具有典型鞣质的性质。例如肉桂鞣质从肉桂树皮中已分离出多种缩合鞣质，属于儿茶素型和表儿茶型及其二聚体、三聚体…六聚体。