

007880

246
1

最新植物化學

譯者 沈天從 沈宏仁 沈宏明

譯 序

最近由於物理，化學上的進步，使生藥學 (Pharmacognosy) 脫穎而出，成爲植物化學 (Chemistry of Natural Products)，植化科學家企圖自植物中發見副作用小而療效大的新成分，以供醫療，或有機合成研究之用。

本書由日本昭和藥科大學上田博之等十五位學者各就所長分別著作而成，可謂爲一種集大成之書。本書除第一篇總論，敘述一般天然物的處理外，其餘 20 章各依天然物成分之化學分類法，特別注重天然物所含成分之萃取，分離，精製及定性，定量試驗，並於每章後附一“實驗例”；讀者可嘗試各類似天然物成分之抽提，進而發見新成分，以克服人類之大敵“癌症”等。

近來我國提倡中藥 (植物) 科學化，則此文獻亦可供藥廠對植物成分進行萃取、分離、精製、鑑定等步驟之科學研究。

譯者謹識 六十四年十月

目 錄

譯 序

第一篇 總 論..... 1

- 一 預試法..... 1
- 二 抽出 (萃取)..... 1
- 三 吸附層折法..... 2
- 四 濾紙分配層析法..... 5
- 五 物理常數的測定..... 10
- 六 紫外線吸收光譜..... 13
- 七 紅外線吸收光譜..... 18

第二篇 各 論..... 23

- 一 脂肪族碳氫化合物、醇、醛、
 、酮..... 23
- 二 油脂、蠟及其構成成分..... 28
- 三 胺基酸..... 37
- 四 碳水化合物..... 42

- 五 配糖 (苷)..... 54
- 六 芳香族醇、酚類..... 58
- 七 芳香族酸及其酯..... 65
- 八 辛味物質..... 70
- 九 苯醌衍生物..... 74
- 十 萘醌衍生物..... 77
- 十一 蔥醌衍生物..... 80
- 十二 葑草素衍生物..... 89
- 十三 萘類黃鹼素..... 96
- 十四 花青素..... 106
- 十五 鞣質..... 116
- 十六 砒類..... 124
- 十七 類三砒..... 129
- 十八 類胡蘿蔔素..... 133
- 十九 皂素..... 138
- 二十 強心配糖體..... 143
- 二十一 糖..... 155

第一篇 總 論

一、預試法 Preliminary test

所謂植物化學即對植物成分做有系統的探索，抽出、分離某種特殊成分為目的。不過植物所含有的成分不祇一種而係與多種化合物共同存在。以下所敘述的預試驗的目的，即可先知植物某種成分是否存在，或與其他成分共存後，再進行系統分析。

1. 感官觀察法 雖然有人輕視感官觀察法，但此法仍別具威力，特別是對味覺和嗅覺有經驗和訓練的人，持有高度的銳敏度。例如香水和清酒的鑑定家，利用此法不失為有效的分析手段。

a 外觀：能預知色素成份存否，若不能看見顯著的顏色則經紫外線照射後，即可見鮮明的螢光，例如蘆草素 (coumarin) 的衍生物。

b 嗅味：植物的香味，可預想為含有揮發性的物質，此時可利用水蒸氣蒸餾成微量昇華分離，才能確定是否含有精油或昇華性的物質。

c 味道：若有苦味則可能含有苦味配糖體，檢；滋味時可能含有鞣質 (tannin)，有辛味即可能含有皂素 (Saponin)。因植物常含有有毒的物質，故僅可以少量置於舌上檢出。

2 水浸液的預試驗 取試料植物 5 ~ 10 克加入約 10 倍量的水置於水浴上溫浸後立刻過濾，濾液放冷後若有物質析出則再過濾，濾液再依下法逐步檢查。

此時依植物的藥用部份，其常成份為因各種碳水化合物，胺基酸、蛋白質、有機酸、無機塩類等種可對 Fehling 試液，碘液呈陽性反應。又因

水浸液常呈黃色～暗褐色，加入氯化鐵試液或鹼液其產生顏色的變化故判定困難。要想知道某化合物存否，可以適當的溶劑（參照各論）抽出。依抽出液，做各種化合物將有的確認反應（呈色反應，沉澱反應）或以適當的溶劑系用濾紙層析法（paper chromatography）分離後以呈色試藥噴霧才能確定目的化合物是否存在。

- ①觀察色，嗅味、味道。
- ②檢查液性，若呈酸性可能有游離酸，酸類存在。
- ③加入氯化鐵試液後，若呈紅、青、綠、紫則有酸性物質存在。
- ④加入醋酸鉛溶液後，若生沉澱則可能含有機酸，配糖體膠質、粘液（mucilage）蛋白質，將沉澱過濾後，濾液加入鹼性醋酸鉛若生沉澱，則可能有配糖體等存在。
- ⑤加入 Fehling 試液後，置於水浴上加溫，若生紅色的氧化亞銅（ Cu_2O ）沉澱，則可能有糖存在。
- ⑥振盪試管若生成顯著的泡沫，則可能有皂素（Saponin）高級脂肪酸之鹼金屬鹽，蛋白質、粘液存在。但皂素可生成持續性的泡沫。
- ⑦加入碘化液而呈藍色時，則有澱粉存在。
- ⑧加入 1N NaOH 液若浸液變成黃色，則可能有黃鹼素（Flavone）配糖體，若變紅色則可能有蒽醌（Anthraquinone）配糖體存在。又如有胺類（Amines）或揮發性的鹼（Alkaloid）存在時則發生惡臭。
- ⑨試料植物 1～2 克加入 10ml 水，再滴加 2～3 滴稀鹽酸，置於水浴上溫浸後過濾，濾液加 1～2 滴的 Mayer 試液，則生成沈澱則有鹼存在。

二、抽出（萃取）

1. 乾燥 將生藥置於普通通風良好的室內以室溫乾燥，或置於通風乾燥器內，調節適當的溫度乾燥。少量時亦可用紅外光燈照射乾燥較簡單。

乾燥時應注意依乾燥的條件，植物所含的某種成份，會引起變化。又含揮發性的物質在乾燥中易失去，便收量顯著減少。

故乾燥時應考慮目的成份化合物的一般性狀，選擇乾燥的條件而加減

之。

2 細切粉碎 爲得到最大的收率，必須將試料植物細切成粉碎，依目的，試料植物之量，可使用研鉢，切刀或研磨機。抽出配糖體時，因植物體含配糖體分解酵素，故必須將新鮮植物細切後，投入熱醇中煮沸，少時後切細之。

3 水蒸氣蒸餾 適用於含揮發性物質，如揮發類 (Volatile oils) 的生藥。

少量的生藥可利用藥典中生藥試驗法之揮發油定量法儀器抽出較便利。如圖 1—1。

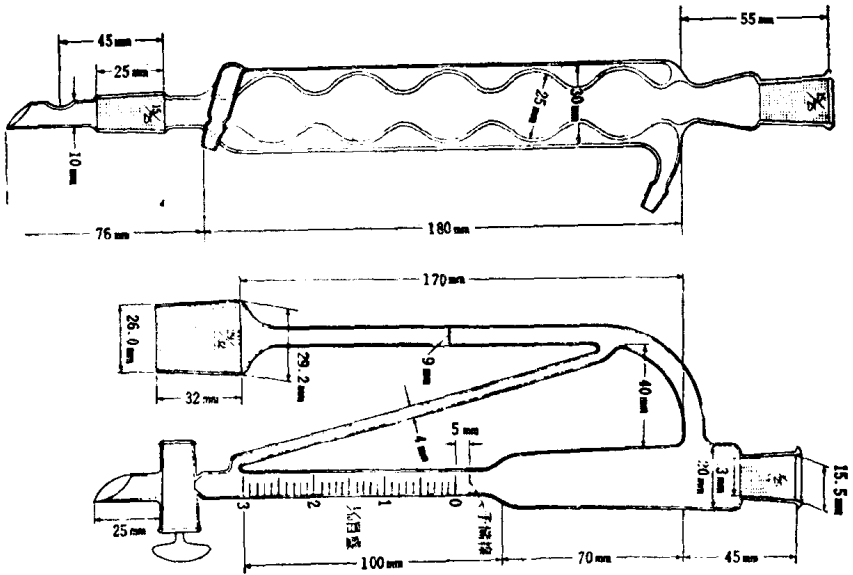


圖 1—1.

揮發油定量法：

將試料置於 1*l* 的硬質玻璃瓶，加入 5~10 倍量的水，裝置於揮發油定量器，定量器的上端連接還流冷凝器後，置於油浴中，小心加熱煮沸

。定量器的刻度管不可有水，或於刻度管內放入 1 ml 二甲苯 (xylene)，連續煮沸 5 小時後，停止加熱放置少時後，打開定量器的活栓使水徐徐流出，油層的上端需與刻度管的預備線一致。置於常溫一小時後，使油層上面低於刻度管的零點。於常溫測量油量 (ml) 即為揮發油之量。若加入二甲苯時則應將全油量扣除二甲苯量即得揮發油之量。

4 昇華 適用於預試驗，實際的分離操縱並不使用。

5 溶劑抽出法 要預知目的化合物是否能溶於某溶劑是困難的，但由考慮與目的化合物相關連，化合物的溶解度而可預知其大概。“化學構造相似者可互相融解”。又“極性物質易溶於極性溶劑”，非極性物質易溶於非極性溶劑。例如含極性大的原子團 ($-\text{COOH}$ ， $-\text{OH}$) 愈易溶於極性大的溶劑 (水，甲醇)，不含極性原子團，或含少數極性原子團的化合物 (碳氫化合物，hydrocarbon，類胡蘿素 (Carotenoid) 易溶於極性小的溶劑 (石油乙醚，苯等)。抽出植物成份所用的溶劑，由極性小者順序排列如下：

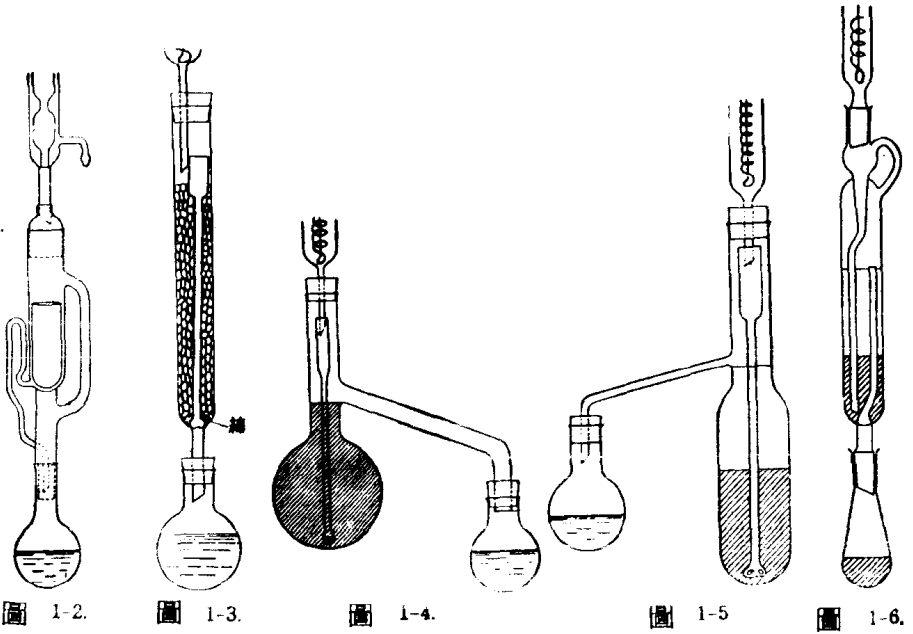
石油醚、苯、氯仿、醚、丙酮，甲醇，乙醇、水。

一般上，糖、配糖體、有機酸及其塩類、檢塩類等，易溶於水，難溶於醚、氯仿等。碳氫化合物、油脂，各種植物色素，類胡蘿素，配糖體之 aglycon，檢類，易溶於石油乙醚、苯、氯仿等而難溶於水。但丙酮、甲醇、乙醇，可溶解兩方面的物質。

- a 冷浸：生藥粉末或細切片置於瓶中以溶劑於室溫下浸漬 2~3 日。
- b 溫浸：生藥的粉末或細切片置於梨型的容器加入 10 倍量的溶劑，置於水浴上加溫迴流 (reflux)，此時溶劑要保持沸騰的程度，但必須注意，溶劑突然沸騰。冷後將溶劑過濾，加入新溶劑，反復操作 2~3 回。
- c 自動抽出法：以 Soxhlet 抽出器 (見圖 1-2) 使用沸點較低的溶劑如乙醚、石油乙醚、氯仿、丙酮等。

又如使用如圖 1-3 的裝置時，抽出的能率與 Soxhlet 相似。可代替高價的 Soxhlet 抽出器。又大量的生藥抽出時，可利用朝比奈氏抽出器 (圖 1-4) 由生藥的水浸液或菌體的培養液，抽出某種的物質時，可利用圖 1-5，或圖 1-6 之液體抽出器。抽出器放入約 1/2 量的水浸液，再以不含水低沸點的溶劑 (乙醚、

石油乙醚、醋酸乙酯)用朝比奈氏抽出器抽提。



三、吸層析法

欲分離精製植物的成份雖經再結晶、蒸餾、化學操作等法，但有時仍然不能得到完全的分離，此時最有效的分離法非吸附層析法 Adsorption Chromatography 莫屬。此法即將混合物的溶液通過裝有適當吸附劑的塔中，由物質特有之吸附力的差異而得分離。其操作法如下：

- (1)以適當的溶劑溶解試料，做成試料溶液。
- (2)選擇適當的吸附劑，將吸附劑活化後，裝入塔中。
- (3)將試料溶液通過裝有吸附劑之塔(即 Column)使其形成吸附帶。
- (4)通入適當的溶劑使吸附帶移動分離，此操作稱為展開。
- (5)分別採取各成份的沖溶物(elute)將溶劑蒸發後，以再結晶或其

他方法精製。

(1)至(5)之操作稱為液體層析法 liquid chromatography。

(1)至(4)之操作由各吸附帶取出各成分時，則稱柱式層析法 (Column chromatography)。

吸附層析法之成否決定之重要因素，即為吸附劑及溶劑的選擇。吸着力與物質化學構造的關係雖基於物質構造上的差別，故由吸着力之不同而能將混合物分離，但物質之化學構造與吸着力之間無一貫的法則可尋。

又上述操作中，試料的某成分有時可引起化學變化 (分解、氧化、異性化等)。某種碳酸酯 (Carboxylic acid ester) 易引起加水分解。 α -羟基蒽醌類 (α -oxy-anthraquinone) 則全然不能用 Alumina 為吸附劑分離，因此利用吸附層析法前此點必須先考慮。

表 1-1 吸附劑的活性

強活性	酸性白土 活性氧化鎂 活性炭 活性氧化鋁 (Alumina)
中活性	氫氧化鈉 磷酸鈣 碳酸鈣
弱活性	滑石粉 (Talc) 澱粉 蔗糖

1. 吸附劑 普通所用的吸附劑，依其吸着力之大小列舉如表 1-1。各吸附劑的使用例請參照各論的實驗例。

2. 溶劑 普通所使用的溶劑，依其對吸附劑之吸附力由大者排列如下，一般上極性溶劑混合少量非極性的溶劑，其吸着力可顯著的減少。試料溶液的溶劑，可由極性小者為展開劑順序增至極性大者，最後使用極性最大的溶媒。

- (1) 石油醚 pet. ether。
- (3) 環己烷 cyclohexane
- (5) 乙醚 ether
- (7) 苯 benzene
- (9) 醋酸乙酯 ethyl acetate
- (11) 甲醇，乙醇 methanol
- (13) 乙醇 ethanol
- 吡啶 pyridine

- (2) 四氯化碳 CCl_4 。
- (4) 二硫化碳 CS_2 。
- (6) 丙酮 acetone
- (8) 甲苯 toluene
- 氯仿 $CHCl_3$ 。
- (12) 水
- (14) 冰醋酸

溶劑以使用精製品為原則，溶劑的精製法請參照一般的實驗化學書。

3. 操作法

a 吸附管 (Column) : 使用如圖 1 - 7 充填吸附劑的吸附管 (玻璃製) 吸附管底部先塞入玻璃絨 glass wool , 或脫脂棉後再充填吸附劑(c)(d)為應用柱式層析法 Column Chromatography 時, 吸附帶取出時用。(b) 吸附管的下端有玻璃絨以便中途停止展開。

b 吸附劑之充填法: 吸附劑之充填必須均勻溶劑的流速才能適當。充填法有種種最普通者為:

(1) 濕式法: 垂直固定之吸附管下端以脫脂棉或玻璃絨栓住。將吸附劑懸浮於溶劑, 倒入吸附管使其自然沈澱充填。

口徑大的 Column 應用此法可得均一的充填。

(2) 乾式法: 以 Alumina 或磷酸鈣為吸附劑, 將吸附管垂直於桌上, 輕敲充填。氧化鎂、高嶺土等微細輕的粉末, 不能用此法緊密的充填。如圖 1 - 9 每充填至 1 - 2 cm 時須用玻璃棒壓緊充填。

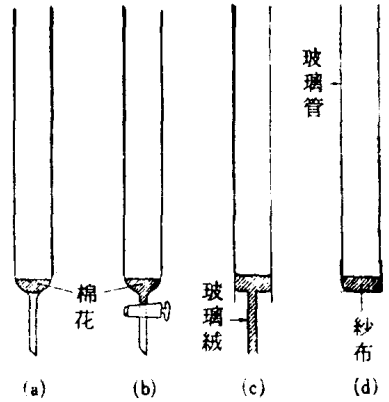


圖 1-7.

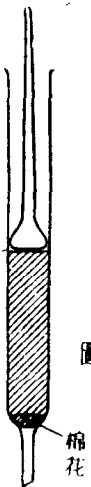


圖 1-9.

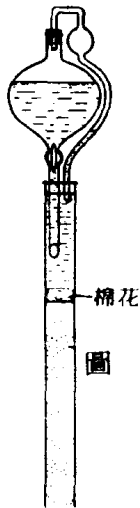


圖 1-10.*

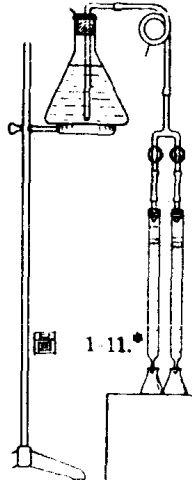


圖 1-11.*

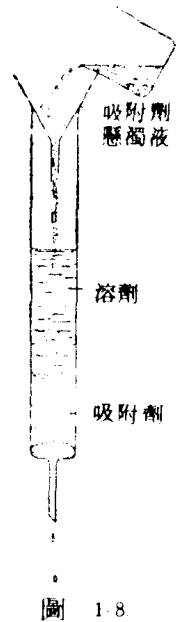


圖 1-8.

c. 試料的添加： 吸柱中充填吸附劑後，通入試料溶液，使形成吸附帶，但添加試料時須考慮吸附劑及溶劑的種類，試料的濃度被吸附度，混合吸附帶的最大限度長度為柱 Column 之 $1/8$ ，普通約為 Column 之 $1/5 \sim 1/10$ 。

實際上添加試料溶液時，應將柱垂直固定加入少量與試料溶液相同的溶劑沖洗。柱上部殘餘的溶劑應為 1 cm 之長度，靜靜加入試料溶劑，為避免柱上面的吸附劑動搖，可於其上置棉花或細紗（先以水洗後灼熱者），較好。

d. 展開： 試料溶液進入柱後，以少量與試料溶液相同的溶劑沖洗管壁所附着的試料，再加入展開溶劑，使吸附帶移動展開，展開中柱上部的溶劑。

e. 沖溶液 (elute) 之分取： 溶質若有色時（如萜醌衍生物等）可分取有色的部份。為無色時可照射紫外線，使其發生螢光以確認吸附帶的位置。溶質無色時，可時時採取少許沖溶液，置於鍍玻璃上，利用呈色反應，濾紙色析法等一面試驗各成分的溶離，一面可分取目的物。或可利用機械分取一定量的沖溶液，即 fraction collector。又無色物質可作成有色衍生物，再以吸附層析法分離，各成分分開後再還元成原物質（如具有 CO 基之物質可作成 2,4-dinitrophenylhydrazone）。

四、濾紙分配層析法

前章所敘述的吸附層析法主要使用於由混合物，將各成分分離精製，本章之濾紙分配層析法 paper partition chromatography（以下簡稱 P.P.C）可由微量（普通數 γ 之量即足夠）將各成分分離，定性定量，(1) 將試料點於切成適當形狀大小的濾紙一端。(2) 於密閉容器中，將附有試料之濾紙的一端浸入展開溶劑使其展開。(3) 各成分於濾紙上展開分離後，可利用各種呈色反應，或其他性質以確認之。依其 Rf 值試料中所含的各成分可以定性。此時只由細長濾紙一端展開的方法稱一度法 one dimensional method。由正方形濾紙互相垂直二端展開的方法稱二度法 two dimensional method。二度法比一度法更能使各成分精密的分離。又溶劑由下向

上昇而展開的方法稱為上昇法 Ascending method。由上向下降而展開的方法稱為下降法 descending method。又試料置於圓形濾紙中心附近以同心圓狀展開的方法稱圓形層析法 circular chromatography。將圓形濾紙多枚縱形重疊以金屬架固定之方法稱 chromato-pile。

濾紙看起來似乾燥但約吸附有 20% 的水分，將濾紙一端浸入與水不能自由混合之溶劑中，溶劑即依毛細管現象，由吸附水間隙滲透此時溶劑沿附有試料濾紙的一端滲透而將其溶解，同時溶媒亦通過試料部份向吸附水的部份滲透，因溶解的溶質於水和溶劑間之分配率，溶質再向吸附水的部份溶解此現象在展開中重覆無限次，終於使各成分分離。

1. 濾紙及溶劑

a 濾紙 所使用的濾紙須不含雜物，品質均勻者，所謂的雜物指微量的還元糖，可與 ninhydrin 反應的物質，脂肪等特別是於紫外線下，可發生黃綠色螢光的物質，此部份可與 diazo 試葯反應呈黃色，而展開時與溶劑的先端共同移動其 Rf 值常為 1.0。

b 溶劑：P.P.C 展開時所用的溶劑與吸附層析法所用者不同，應使用極性較大者，普通用與水不能自由混合之溶劑加水使接近飽和的程度
(1) 水：不使用純粹的水而用溶有無機鹽、尿素、胺類及有機酸之鹽類者。

(2) 丁醇 (Butanol) 系：常用普通以正丁醇 (n-butanol) 4 份·醋酸 1 份水 2 份的比例混合後，置分液漏斗內充分振搖後，靜取上層 (有機溶劑層) 使用。以吡啶 pyridine·乙醇 (ethanol) 代替醋酸亦可。使用醋酸配合時，因放置後漸漸酯化，使溶劑性質改變，其 Rf 值亦發生變化。本系調製後立刻使用或放置一週以上使溶劑安定後再使用。

又平常用水飽和的 n-butanol 為展開溶劑，有時視需要可以雙水代替水使 n-butanol 飽和。

(3) 酚 (phenol) 系：即酚 phenol·cresol 加入 15~25 % 量的水為展開劑，有時以 0.1~1 % 量之氨水或胺類 amines 之水溶液代替水加入配合。但放置後易着色為其缺點。

2 操作法 柯林驗 (Collidine) 系：

a 試料添加法：用鉛筆自濾紙一端數 c m 數畫線，以決定原點的位置，取直徑 1 mm 左右的毛細管，沾上試料後點在濾紙的直線上，試

料液斑點 (spot) 的直徑不可超過 5mm。待濾紙上的試料乾後於室溫下展開。

b 展開：展開前，容器中先以溶劑蒸氣使其飽和，再將點有試料的濾紙置入容器中，濾紙的一端浸入溶劑後密閉靜置。圖 1-11 之裝置供一次元之上昇，下降法使用。

。圖 1-12 之裝置使用起來非常簡便。

展開溫度以 15 ~ 20°C 為適溫，溫度高時展開之速度愈快。

展開時間：依溶劑、濾紙試料而不同，普通為 3 ~ 8 小時，一般上下降法比上昇法展開的時間短。

展開距離：因試料而有不同普通約 30 cm 左右最適當。

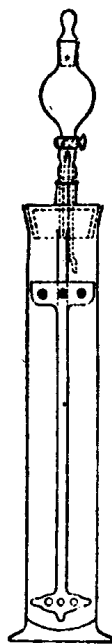
c 檢出法：分離時成分帶有顏色則可輕易判別，無色時可依試料的化學性質，以適當的試藥噴霧，使呈色後再

確認其位置。於紫外線發生螢光的物質其位置亦容易確認，各種成分的檢出試藥請參照各論。

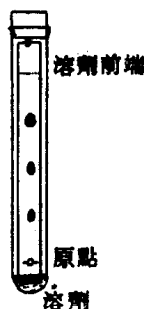
d Rf 值的決定：分離後之斑點 (spot) 應約為圓形者，有拖尾 (tailing) 現象應注意選擇溶劑。

$$Rf = \frac{\text{自原點至斑點中心的距離}}{\text{自原點至溶劑先端的距離}}$$

Rf 值有再現性即物質特有的值。



■ 1-11.



■ 1-12

五、物理常數的測定

由植物體所分離的精製晶體或液體，測定其熔點、沸點、比重旋光度、屈折率等，以確認為何物質，熔點、沸點的測定法一般的化學實驗書均有詳述，本書就旋光度，屈折率簡述如下。

1. 旋光度的測定 能使偏光面向左或右回轉的能力稱旋光性 optical rotatory power。或稱光學活性 optical activity。酒石酸、蔗糖、各種配糖體、胺基酸維他命，糖等皆具有光學活性。旋光能與物質的熔點或比重不同，為物質特有的性質。旋光性可用旋光計 polarimeter (通常用 Lippich 之半影旋光計) 測定。旋光計通常用二個 Nicol 的稜鏡所構成，此稜鏡由具有複屈折射透明的方解石所構成。通過其中之 一稜鏡(偏光鏡 Polarizer)的光線即偏光再通過第二稜鏡(檢偏鏡 analyser)有時全部光線不能通過，但經過檢偏鏡迴轉與偏光鏡形成直角後偏光才能通過。於兩稜鏡完全消光的位置(即零點)，稜鏡間置入蔗糖溶液後，則視野又可明亮起來，再經過檢偏鏡轉動 α 角後偏光線可完全通過。如蔗糖溶液檢偏鏡向時針方向回轉故稱右旋性以 "d" 或 "+" 號表示。若向逆時針方向回轉稱左旋性以 "l" 或 (-) 記號表示。

實際上測定時依檢偏鏡的回轉用肉眼決定，由最明亮位置漸漸變成最暗的位置。普通偏光鏡的後方，附有傾斜 45 度的半影稜鏡如同將偏光分成二半，故視野亦分成二半。於左右二視野相等時，檢偏鏡的位置即為零點可由附有刻度的圓板讀出(此圓板與檢光鏡一齊轉動)。

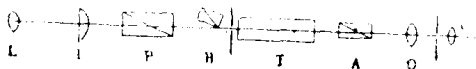


圖 1-13. 旋光計的構造

- L : 光源 P : 偏光鏡 H : 半影稜鏡 T : 測定管
O : 對物透鏡 I : 透鏡 A : 檢偏鏡

測定旋光以比旋光度 Specific rotatory power $[\alpha]_D^t$ 表示。

t : 測定時之溫度

x : 所用光譜之特定單色光之波長名稱(常用 D 線以 D 表示)

比旋光度即於 1 ml 中含 1 克的光學活性物質通過 1 dm 溶液層時，偏光面回轉的角度。

$$[\alpha]_D^{25} = \frac{a}{lc}$$

a : 偏光面回轉角度

l : 測定管之長度 (以 dm 為單位)

c : 溶液 1 ml 中含光學活性物質之克數, 液體時即其比重。

旋光度為此物質特有的常數, 一般因所用光源的單色光波長, 溶液的濃度, 溶劑溫度等之影響而多少變動, 故必須將此因素附記之。

例: $[\alpha]_D^{25} : +50.0^\circ (0.5\%, \text{CHCl}_3)$

2. 折射率的測定 一液體的植物成分, 如揮發油及植物油之折射率為重要之物理常數之一, 且為純度的基準, 測定折射率常用 pulfrich 或 Abbe 折射計, 普通化學實驗多數用 Abbe 折射計。

Abbe 折射計使用白光時, 可得相對時 D 線的折射率。只需用數滴的試料即可得讀至小數點以下 4 位 (1.3 ~ 1.7 之範圍內) 之正確度。

如圖 1-14: 受平面鏡 M 反射的光線折射進入直角稜鏡。ABC 檢體置於 2 個直角稜鏡 ABC 與 DEF 間。BC 面為磨玻璃面光線到達 BC 面後, 即散射進入檢體中, 再折射進入直角稜鏡 DEF。

若檢液之折射率為 n, 直角稜鏡 DEF 之折射率為 N 時

$$\sin \delta = \frac{n}{N}$$

光線因檢體而引起全反射以 gh 之方向為界, 故左方向全無光線。此望眼鏡 T, 所見之以 gh 為界線, 一面暗而另一面則全亮。

因稜鏡之折射率 $N = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}$, 及 $\beta + \delta = \phi$ 之關係, 由此式消去 β

後

$$n = \sin \phi \sqrt{N^2 - \sin^2 \delta} - \cos \phi \cdot \sin \alpha$$

ϕ 、N 為稜鏡之已知值測定 α , 則可得折射率 n。

測定時調節望遠鏡的面度 (α) 至明暗的境界線, 完全與望遠鏡之十

字線一致。此時由所讀的度數與稜鏡的折
射率值，即可得檢體之折射率 n 。

光源使用白光時，可見明暗的境界處有
顏色，調節望遠鏡下部之螺紋至顏色消失為
止。

使用後可用脫脂棉沾苯將檢體洗除。此
時應避免損傷 E F 面，又折射率隨溫度而變
化，故應附有溫度調節裝置。

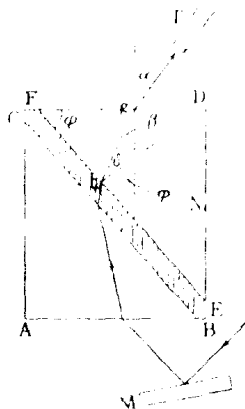


圖 1 14.

六、紫外線吸收光譜

物質受光線的照射後，比物質可將一定波長域之光線吸收而使殘餘之光
線透過，我們眼睛所感覺物質的顏色，即物質吸收光線後之餘色。所謂物質
吸收光線即吸收某種的單色光之謂。物質所含有的能量若為 E_1 ，受到光線
照射後，則變成 E_2 ($E_2 > E_1$) 即物質吸收相當於 $E_2 - E_1 = h\nu$ 之能
量，引起物質粒子之激動，因此光波長與能量間之關係如下：

$$\Delta E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

h : Planck 常數 6.626×10^{-27} erg-sec

c : 光速 3×10^{10} cm/sec

ν : 頻率 λ : 波長

以上所敘述者為可見光線 (visible light) 之吸收，但光線的吸收
並非只可吸收可見光部，紫外線、紅外線也可吸收。物質受紫外線及可見光
線照射後，電子受激動而引起電子分佈狀態的變化。具有電子易受激動之分

子即含有不飽和鍵或單電子對 lone electron pair 之分子。此部份可引起光線的吸收，現代有機化學的領域均在 $200\text{ m}\mu$ 以上者，此領域為分子含不飽和基的吸收部份， $200\text{ m}\mu$ 以下時因受儀器的限制不能測定。不過現在紫外線吸收光譜，對於飽和結合究竟什麼樣子尚不明瞭，但於 $200\text{ m}\mu$ 以上時明顯的吸收帶者為鏈狀或環狀之飽和碳氫化合物或導入羥基 (—OH)，烷基 (alkyl, R)，酯之氧元素 (ester oxygen) 之化合物。紫外線吸收光譜為自 1860 年左右開始應用於合成染料及天然色素之鑑定，大部份的有機化學者一致重視為一項極有意義的物理常數，且為有機化學特別是天然有機化合物構造，研究上絕對不可缺之數據 (data)。1942 年美國的 R. B. Woodward 發表了利用紫外線光譜測定物質的二個經驗，使得大家對紫外線吸收光譜於有機化學上的意義更加明白的認識。其中之一為計算出共軛不飽和酮 (ketone) 之極大吸收值，此二個原則後來經 L. F. Fieser 應用於類固醇系 (steroid) diene, steroid 系 dienone, 並作了若干修正後，廣泛應用至現在。利用本法可使計算出來之極大吸收的位置與實際測定極大吸收之位置一致，且由兩者之一致可推定構造式出來。

上述二系可由經驗計算出其吸收的位置，對於其他無化合物，雖然有人提出有效的計算式，但因計算法太複雜，而不能應用。其他型化合物雖然吸收非常複雜，但與同型多數標準化合物比較也可考察出來。例如含有萘 Naphthalen, 蔥 anthracene, 菲 Phenanthrene 等，之多環狀芳香族碳氫化合物擁有三個吸收帶群 (圖 1-15)，其位置和強度因置換基之種類、位置、數目而變，例如研究萜類 terpenoid 及類固醇 steroid 等之脫氫反應後所得之多環碳氫化合物衍生物之構造必須與同系統化合物之光譜詳細的比較檢討。此類構造之研究可應用於植物成分之定性與定量。

1. 發色團與助色團 有機化學上稱形成發色原因的原子團為發色團 (chromophores) 若物質本身並非發色的原因，但導入持有發色團之化合物後，可幫助

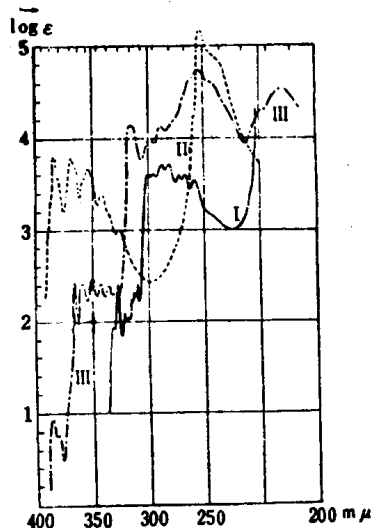


圖 1-15

- I: Naphthalen in Hexane
 II: Anthracene in Alcohol
 III: Phenanthrene in Alcohol