



实用高级药学丛书

实用天然有机产物化学

主 编 吴立军



人民卫生出版社
PEOPLE'S MEDICAL PUBLISHING HOUSE

实用高级药学丛书

实用天然有机产物化学

主 编 吴立军

编 委 (以姓氏笔画为序)

孔令义 (中国药科大学)

王金辉 (沈阳药科大学)

吕 扬 (中国医学科学院中国协和医科
大学药物研究所)

华会明 (沈阳药科大学)

吴立军 (沈阳药科大学)

邱 峰 (沈阳药科大学)

林文翰 (北京大学药学院)

杨 震 (北京大学)

郑启泰 (中国医学科学院中国协和医科
大学药物研究所)

娄红祥 (山东大学药学院)

庾石山 (中国医学科学院中国协和医科
大学药物研究所)

董小萍 (成都中医药大学)

程卯生 (沈阳药科大学)

裴月湖 (沈阳药科大学)

谭宁华 (中国科学院昆明植物研究所)

人 民 卫 生 出 版 社

图书在版编目 (CIP) 数据

实用天然有机产物化学/吴立军主编. —北京:
人民卫生出版社, 2007. 4

(实用高级药学丛书)

ISBN 978-7-117-08403-1

I. 实… II. 吴… III. 天然有机化学 IV. 0621

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 153429 号

实用高级药学丛书 实用天然有机产物化学

主 编: 吴立军

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: 三河市宏达印刷有限公司

经 销: 新华书店

开 本: 787 × 1092 1/16 印张: 97.25

字 数: 2235 千字

版 次: 2007 年 4 月第 1 版 2007 年 4 月第 1 版第 1 次印刷

标准书号: ISBN 978-7-117-08403-1 / R · 8404

定 价: 184.00 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)



《实用高级药学丛书》出版说明

随着我国医药学事业的蓬勃发展，药学教育规模的扩大，药学研究生及中级以上专业技术人员逐年增多，因此该层次读者也相应增多。这部分读者十分需要进一步学习提高自身水平和素质，因此对本学科领域学术性、实用性、可读性强的药学著作需求迫切，尤其与提升自身业务能力关系密切的有关研究思路、方法等方法学和应用方面的知识十分渴求。为了满足他们不断提高学术水平和专业技术知识应用能力的需要，我社特邀请全国药学领域高水平的专家学者在深入调研和充分讨论基础上确立了编撰《实用高级药学丛书》的整体思路和框架，并落实各分册的编写。该《丛书》涉及药学领域部分重点学科、骨干学科以及当前大家比较关注的领域，共8个分册。各分册均切实围绕药学研究生及中级以上专业技术人员对进一步学习丰富本学科知识、尤其针对提高自身教学、科研、生产经营管理能力的需要，侧重于对各学科研究思路和方法及其应用等的介绍，并反映本学科领域学术发展动态，着力提高读者的实际工作能力，因此其不同于一般学术进展类图书或教材扩充本。为当前药学领域最具权威性、代表性和实用性的重要参考著作。

总之，这套《丛书》吸收了国内外先进经验和最新成果，以反映本学科发展的最高水平，力求体现内容“实用”和学术水平“高级”两大特点，以基本理论知识为辅，侧重新知识、新理论、新方法、新思路、新技术、新设备等的应用介绍。旨在满足培养高层次药学应用型人才的需要，希望其成为药学在读研究生及中高级专业技术人员的案头书。本套书于2007年初陆续出版。

《丛书》包括以下分册：

《实用医药企业生产经营管理学》

《实用天然有机产物化学》

《实用生物药物化学》

《实用药剂学》

《实用生物制药学》

《实用药物分析》

《实用药物制剂与工程》

《实用中药制剂设计学》

人民卫生出版社

2007年1月



前言

近年来,随着科学技术的飞速发展,天然有机产物化学这门学科也相应发生了巨大变化,涌现出很多新的研究领域和令人瞩目的成果。《实用天然有机产物化学》是编者为了适应学科发展的需要,通过参阅相关书籍与文献,综合各位编委的经验及科研成果,历时两年编写而成的。

本书主要介绍各类天然有机产物中主要化学成分的生物合成途径,化学成分的结构特点、物理化学性质、提取分离方法以及主要类型化学成分的结构鉴定、结构修饰和全合成等。与其他同类书籍相比,本书在内容、章节组织等方面均具有鲜明的时代特征和编撰风格,更加通俗易懂、方便实用。

本书由吴立军教授担任主编,编委均为来自全国高等院校、科研院所的药学专家。在编写过程中,力求编写内容做到深入浅出、循序渐进、联系实际,使全书紧密衔接、融会贯通成为一体。《实用天然有机产物化学》一书适用于以医药院校药学专业研究生为主的各类群体,同时也可作为科技人员、企业研发人员及年轻教师授课的参考用书。

本书在编写过程中,各位编委均遵循对读者负责、对知识负责的原则和严密、谨慎、科学、认真的态度,孜孜以求,辛勤编著。但由于编者的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予以指正。

欢迎大家提出宝贵意见。

编者

2006年12月



第一章 概论	1
第二章 生物合成	3
第一节 二次代谢：生物合成的基本结构和有机反应机制	3
一、一次代谢和二次代谢	3
二、基本结构	4
三、生物合成途径	8
四、与生物合成反应机制相关的维生素	24
第二节 乙酸途径：脂肪酸和多聚酮类化合物	26
一、多聚酮类的生物合成	26
二、脂肪酸的生物合成	27
三、芳香的多酮化合物	30
四、非乙酰盐类起始基因	40
五、醋酸途径的基因调控	46
第三节 莽草酸生物合成途径	49
一、芳香氨基酸类和简单苯甲酸类	50
二、醌类化合物	52
三、桂皮酸	56
四、木脂素和木质素	56
五、香豆素类化合物	57
六、黄酮类化合物	57
第四节 萜类和甾类化合物的生物合成	63
一、甲戊二羟酸 (MVA) 途径	64
二、戊酮糖磷酸酯 (DXP) 途径	65
三、萜类化合物的分类	67
第五节 生物碱的生物合成	85
一、概述	85
二、分类	85
第六节 肽、蛋白质及氨基酸衍生物	108

一、肽和蛋白质	108
二、核糖体中肽的生物合成	108
三、非核糖体中多肽类的生物合成	111
第七节 糖类的生物合成	126
一、单糖	126
二、低聚糖	128
三、多糖	128
四、氨基糖	130
第三章 天然有机产物的提取分离	132
第一节 天然有机产物的提取	132
一、溶剂提取法	132
二、超临界流体萃取技术	136
三、固相萃取法	142
第二节 天然有机产物的经典分离方法	144
一、溶剂分离法	145
二、常用柱色谱分离方法	146
三、硅胶柱色谱	153
四、大孔树脂柱色谱	157
五、聚酰胺柱色谱	162
六、离子交换树脂柱色谱	165
七、反相色谱方法	171
八、凝胶色谱方法	174
第三节 天然有机产物的现代分离方法	181
一、加压薄层色谱	181
二、离心薄层色谱	182
三、减压液相色谱	183
四、各种制备型加压型液相色谱	185
五、制备型气相色谱	200
六、逆流色谱	201
第四节 天然大分子化合物的分离	210
一、分子排阻色谱	211
二、离子交换色谱	213
三、亲和色谱	215
四、疏水作用色谱	216
第五节 手性分子的分离	217
一、环糊精相	218
二、“刷型”手性固定相	219

三、其他类型的手性固定相	221
四、分子烙印法在手性分离中的应用	221
五、超临界流体色谱分离手性化合物	222
六、毛细管电泳分离手性化合物	223
第四章 天然有机产物结构研究中的常用谱学方法	234
第一节 紫外光谱	234
第二节 红外光谱	246
第三节 核磁共振技术在天然有机产物结构确定中的应用	250
一、以 HMBC 为主体的高灵敏度 NMR 测定法	250
二、脉冲磁场梯度 NMR	258
三、H2BC 和 HAT HMBC 谱简介	265
四、核磁共振法在天然有机化合物绝对结构确定中的应用	274
第四节 有机质谱原理及应用	303
一、质谱法测定分子结构的原理及其应用	303
二、串联质谱 (MS/MS)	307
三、反应质谱 (RMS)	309
第五节 CD 法在确定有机化合物结构上的应用	318
一、概述	318
二、CD、ORD 以及 UV 的关系	318
三、Cotton 效应 (Cotton effects, CEs)	318
四、CD 法在确定有机化合物立体结构上的应用	319
第六节 单晶 X 射线衍射技术	337
一、引言	337
二、X 射线衍射与晶体学基本原理	338
三、单晶 X 射线衍射技术在天然有机产物结构研究中的应用实例	350
四、结语	374
第五章 天然药物代谢与生物转化	378
第一节 天然药物代谢与生物转化的意义	379
一、天然药物的有效性与代谢化学	379
二、天然药物有效成分的作用机制与代谢化学	381
三、药代动力学与代谢化学	383
四、生物利用度与代谢化学	383
五、剂型改革与代谢化学	385
六、新药的发现与代谢化学	386
七、中药毒理学与代谢化学	386
八、前体药物的创制与代谢化学	387

九、中医辨证施治与代谢化学·····	390
十、中药方剂配伍的合理性研究与代谢化学·····	391
第二节 天然产物的代谢反应类型·····	392
一、氧化反应·····	393
二、还原反应·····	400
三、分解代谢反应·····	403
四、合成代谢反应·····	409
五、其他代谢反应·····	415
第三节 影响天然药物的代谢因素·····	417
一、生物因素的影响·····	417
二、食物与药物的影响·····	421
第四节 天然药物在消化道内的代谢·····	428
一、消化道的构造及引起代谢反应的化学介质和微生物环境·····	429
二、天然药物在消化道的代谢反应·····	439
三、消化道内药物代谢反应的特点及意义·····	443
四、天然药物成分消化道内代谢研究法·····	444
第五节 天然药物在肝脏及肺、肾等其他组织器官中的代谢·····	455
一、肝脏中的药酶系统·····	455
二、肝脏中的药物代谢反应·····	456
三、肝脏中药物代谢反应的特点及意义·····	458
四、天然药物成分在肝内代谢的研究方法·····	459
五、肝微粒体的制备方法·····	460
六、天然药物在肺、肾等其他组织器官中的代谢·····	461
第六节 天然产物的微生物转化·····	463
一、微生物转化反应的特点·····	464
二、微生物转化反应的应用·····	465
三、微生物转化的研究方法·····	468
四、微生物转化的研究实例·····	470
五、新技术在微生物转化中的应用·····	473
第七节 天然产物植物培养体系的生物转化·····	474
一、羟基化反应·····	474
二、氧化反应·····	476
三、还原反应·····	478
四、糖苷化反应·····	479
五、水解反应·····	480
第八节 天然药物代谢产物的分析·····	481
一、确定代谢产物存在的方法·····	481
二、生物样品的预处理·····	482

三、代谢产物的提取分离·····	483
四、代谢产物的结构鉴定方法·····	485
第六章 糖和苷类·····	490
第一节 单糖的立体化学·····	492
一、单糖的氧环·····	493
二、单糖的绝对构型·····	495
三、单糖的端基差向异构体·····	498
四、单糖的构象·····	499
第二节 糖和苷的分类·····	503
一、单糖类·····	503
二、低聚糖类·····	510
三、多聚糖类·····	512
四、苷类·····	518
第三节 理化性质·····	523
一、物理性质·····	524
二、氧化反应·····	524
三、糠醛形成反应·····	527
四、羟基反应·····	528
五、旋光性·····	533
第四节 苷键的裂解·····	535
一、酸催化水解·····	535
二、酸催化甲醇解·····	538
三、乙酰解反应 (acetolysis) ·····	538
四、碱催化水解和 β -消除反应 ·····	539
五、酶催化水解反应·····	541
六、过碘酸裂解反应·····	543
七、糖醛酸苷的选择性水解反应·····	544
第五节 结构测定·····	547
一、纯度测定·····	548
二、分子量的测定·····	549
三、单糖的鉴定·····	552
四、糖的核磁共振性质·····	554
五、糖连接位置的测定·····	560
六、糖链连接顺序的确定·····	561
七、苷键构型及氧环的确定·····	565
八、结构研究实例·····	565
第六节 糖及苷的提取分离·····	573

一、提取	573
二、分离	574
三、多糖的提取分离实例	577
第七章 香豆素	582
第一节 概述	582
一、香豆素的概念	582
二、香豆素的发现	582
三、香豆素的生物活性	583
第二节 香豆素结构与分类特点	583
第三节 香豆素的理化性质及提取分离	609
一、香豆素的物理性质	609
二、香豆素的化学反应	610
三、显色反应与色谱检识	620
四、香豆素的提取与分离	621
第四节 香豆素的波谱特征	623
一、紫外光谱	623
二、红外光谱	624
三、核磁共振谱	625
四、质谱	633
第五节 香豆素的结构鉴定方法及研究实例	637
一、芸香科柑橘属植物中香豆素类成分研究	637
二、伞形科当归属植物 <i>Angelica japonica</i> 中抗肿瘤细胞增殖香豆素类成分研究	647
第六节 香豆素的合成	654
一、香豆素母核成环反应	654
二、以香豆素母核为原料合成 A、B 环上有取代基的香豆素衍生物	659
第八章 木脂素	672
第一节 概述	672
一、木脂素的发现	672
二、天然木脂素的分类及结构类型	673
第二节 木脂素的结构分类及特点	675
一、木脂素	676
二、新木脂素 (neolignans)	693
三、多聚木脂素 (polylignans)	705
四、降木脂素 (norlignans)	714
五、杂木脂素 (hybrid lignans)	720

第三节 木脂素的理化性质及提取分离	734
一、木脂素的理化性质	734
二、木脂素的提取与分离	739
第四节 木脂素的波谱特征	741
一、紫外光谱	741
二、红外光谱	742
三、核磁共振谱	742
第五节 木脂素的结构鉴定方法及研究实例	751
第六节 木脂素的合成	755
一、氧化偶联反应	756
二、腈缩酮法	758
三、Diels-Alder 反应及相关反应	759
四、共轭加成反应 (串联 1, 4-1, 2 加成)	763
五、插入环合法	764
六、单内酯的烷基化和酰基化	766
七、Stobbe 缩合反应	767
八、由查耳酮合成	768
九、由呋喃和 1, 4-二酮合成	769
十、由菲的衍生物合成	770
十一、由联苯衍生物合成	770
十二、其他方法	771
第九章 醌类化合物	785
第一节 醌类化合物的结构类型	785
一、苯醌类	785
二、萘醌类	787
三、菲醌类	789
四、蒽醌类	790
第二节 醌类化合物的理化性质	793
一、物理性质	793
二、化学性质	794
三、显色反应	794
第三节 醌类化合物的提取分离	797
一、游离醌类的提取方法	797
二、游离羟基蒽醌的分离	797
三、蒽醌苷与蒽醌苷元的分离	799
第四节 醌类化合物的结构测定	800
一、醌类化合物的波谱特征	800

二、醌类化合物衍生物的制备	806
三、醌类化合物的结构测定	807
第十章 黄酮类化合物	812
第一节 黄酮类化合物的结构分类	812
第二节 黄酮类化合物在自然界中的分布	815
一、二氢黄酮和二氢黄酮醇类	815
二、黄酮和黄酮醇类	818
三、异黄酮类	823
四、黄烷类和原花青素类	830
五、花青素和花色苷类	831
六、查耳酮类和二氢查耳酮类	833
七、橙酮类	833
八、双黄酮类	834
九、黄酮苷类	834
十、其他类黄酮	839
十一、实例	847
第三节 黄酮类化合物的生物合成途径	869
一、黄酮类	869
二、异黄酮类	870
第四节 黄酮类化合物的理化性质	872
一、性状	872
二、溶解度	873
三、酸性和碱性	873
四、显色反应	874
第五节 黄酮类化合物的提取分离	875
一、提取与精制	875
二、分离	877
第六节 黄酮类化合物的结构鉴定	886
一、紫外光谱	886
二、红外光谱	892
三、核磁共振谱	895
四、质谱	903
五、CD谱	909
六、结构研究实例	927
第七节 生物活性	936
一、对心血管系统的作用	936
二、保肝作用	936

三、抗炎作用·····	937
四、雌激素作用·····	937
五、抗菌作用·····	937
六、抗病毒作用·····	938
七、抗肿瘤作用·····	938
八、杀虫作用和昆虫拒食作用·····	938
九、抗氧化自由基作用·····	939
第十一章 鞣质·····	946
第一节 概述·····	946
第二节 鞣质的结构与分类·····	946
第三节 鞣质的理化性质·····	959
一、鞣质类化合物的通性·····	959
二、鞣质的重要化学反应·····	960
三、总多酚的定量分析·····	965
第四节 鞣质的提取与分离·····	967
一、样品预试·····	967
二、提取·····	967
三、分离、纯化·····	968
第五节 鞣质的结构测定·····	972
一、化学方法·····	972
二、紫外光谱 (UV) ·····	972
三、红外光谱 (IR) ·····	972
四、质谱 (MS)·····	972
五、核磁共振谱 (NMR)·····	973
六、圆二色谱 (CD)·····	975
七、高效液相色谱·····	976
第六节 鞣质的生物活性·····	980
一、抗菌作用·····	980
二、抗病毒作用·····	980
三、抗肿瘤和抗癌变作用·····	980
四、抗心脑血管疾病·····	980
五、其他作用·····	981
第十二章 萜类和挥发油·····	984
第一节 萜类·····	984
一、萜类化合物的生物合成途径·····	985
二、萜类化合物的理化性质·····	988

三、单萜	990
四、环烯醚萜	997
第二节 挥发油	1011
一、挥发油的组成	1013
二、挥发油的理化性质	1014
三、挥发油的提取与分离	1015
四、挥发油的检识	1021
五、含挥发油的中药研究实例	1023
第十三章 倍半萜	1032
第一节 倍半萜的生物合成	1032
第二节 倍半萜的结构类型和重要化合物	1033
一、无环倍半萜	1034
二、单环倍半萜	1034
三、双环倍半萜	1038
四、三环倍半萜	1045
五、海洋倍半萜	1046
第三节 倍半萜的提取分离与实例	1047
一、倍半萜的提取分离方法	1047
二、倍半萜的提取分离和结构研究实例	1048
第十四章 二萜	1054
第一节 二萜的生物合成	1054
第二节 二萜的结构类型及重要化合物	1056
一、无环二萜	1056
二、单环二萜	1056
三、双环二萜	1056
四、三环二萜	1060
五、四环二萜	1070
六、海洋二萜	1074
第三节 二萜类提取分离与结构研究实例	1074
一、身心莲	1074
二、柔软肉苕软珊瑚中的新二萜内酯研究	1079
第十五章 三萜皂苷	1085
第一节 概述	1085
第二节 三萜皂苷的提取与分离	1086
一、皂苷的提取	1086

二、皂苷的分离	1086
第三节 三萜皂苷的化学反应	1088
一、3-羟基脱水反应	1088
二、氧化反应	1089
三、还原反应	1089
四、内酯化反应	1090
第四节 三萜皂苷的结构解析	1090
一、传统方法	1090
二、波谱方法	1092
第五节 三萜皂苷的研究进展	1097
一、三萜皂苷的化学研究进展	1098
二、三萜皂苷的理化性质	1102
三、三萜皂苷的生物活性	1103
第十六章 甾体皂苷	1116
第一节 概述	1116
第二节 甾体皂苷的结构类型	1117
一、螺甾烷型皂苷	1117
二、呋甾烷型皂苷	1118
三、其他类型皂苷	1120
第三节 甾体皂苷的理化性质	1121
第四节 甾体皂苷的提取分离	1123
一、提取	1123
二、分离	1124
第五节 甾体皂苷的结构鉴定	1125
一、化学方法	1125
二、光谱方法	1127
三、结构鉴定实例	1131
第六节 甾体皂苷的生物活性	1133
一、抗肿瘤活性	1134
二、心血管系统方面的作用	1136
三、抗菌活性	1138
四、免疫增强作用	1139
五、降低血糖作用	1139
六、溶血作用	1140
七、杀精子活性	1140
八、其他作用	1142
第七节 甾体皂苷的化学合成方法	1142

一、合成主要策略	1142
二、甾体皂苷(元)的合成实例	1143
第十七章 强心苷类	1149
第一节 概述及强心苷生物合成途径	1149
第二节 强心苷的化学结构和类型	1150
一、五元内酯环强心苷	1152
二、六元内酯环强心苷	1154
第三节 强心苷的理化性质	1155
一、理化性质	1155
二、苷键的水解	1157
三、强心苷的合成	1160
四、显色反应	1164
第四节 强心苷的波谱特征	1166
一、紫外光谱	1166
二、红外光谱	1166
三、质谱	1167
四、核磁共振氢谱 ($^1\text{H-NMR}$)	1168
五、核磁共振碳谱 ($^{13}\text{C-NMR}$)	1170
六、X-射线晶体学	1171
第五节 强心苷的提取分离	1172
一、提取	1173
二、纯化	1173
三、分离	1173
四、提取实例	1174
第六节 强心苷的生理活性	1175
第十八章 生物碱	1179
第一节 概述	1179
一、生物碱在植物界的分布	1179
二、生物碱在植物体中的分布	1179
三、生物碱在植物中的作用	1180
四、生物碱的检测和分离	1181
第二节 氨基生物碱	1182
一、麻黄碱	1182
二、阿比西尼亚茶生物碱	1184
三、仙人球碱	1184
四、辣椒碱	1186