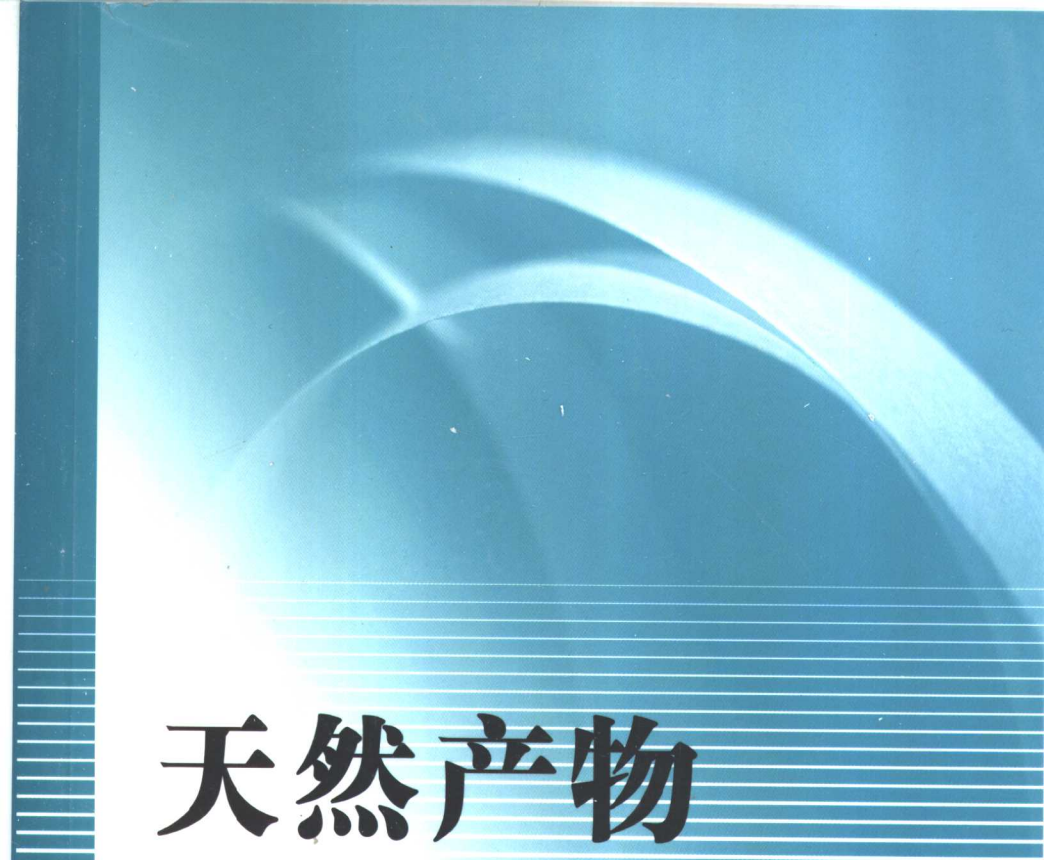




天然产物

化学与应用

哈成勇 主编



化学工业出版社

天然产物化学与应用

哈成勇 沈敏敏 刘治猛 主编

化学工业出版社

·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

天然产物化学与应用/哈成勇, 沈敏敏, 刘治猛主编. —北京: 化学工业出版社, 2003.7

ISBN 7-5025-4463-1

I. 天… II. ①哈… ②沈… ③刘… III. ①植物, 化工原料用②海洋化学资源 IV. ①Q949.97②P746

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 040482 号

天然产物化学与应用

哈成勇 沈敏敏 刘治猛 主编

责任编辑: 顾南君

文字编辑: 徐延荣

责任校对: 凌亚男

封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印刷

三河市宇新装订厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 15½ 字数 418 千字

2003 年 7 月第 1 版 2003 年 7 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4463-1/TQ·1724

定 价: 32.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

20 世纪以来，随着科技进步和社会生产力的极大提高，人类创造了前所未有的物质财富，加速推进了文明发展的进程。与此同时，人口剧增、资源过度消耗、环境污染、生态破坏和南北差距扩大等问题日益突出，成为全球性的重大问题，严重地阻碍着经济的发展和人民生活质量的提高，继而威胁着全人类的未来生存和发展。在这种严峻的形势下，人类不得不重新审视自己的社会经济行为和走过的历程，认识到通过高消耗追求经济数量增长和“先污染后治理”的传统发展模式已不再适应当今和未来发展的要求，而必须努力寻求一条经济、社会、环境和资源相互协调的、既能满足当代人的需求而又对满足后代人需求的能力不构成危害的可持续发展的道路。

G.M. 卡洛埃在为其父威廉·亨利·布拉格（1915 年分享诺贝尔物理学奖）写的传记导言中写道：“科学将自然界托付给人类”。人类却在发展过程中不断地消耗着有限的化石资源，并对地球产生着日益严重的污染。值得提出的是污染和死亡是同义词。因此，在化石资源接近枯竭的时候，我们只能把目光投向可再生的植物资源。

早期著作中，如 Theophrastus 于公元前 285 年所著的《植物调查》（Enquiry into Plants），公元 1 世纪 Pliny 的《自然历史》（Natural History），以及本世纪前期的如 Mann（1931 年）的《魔山》（La Montagne Magique），都描述性地列举了某些植物对动物（包括昆虫）和人的毒性。如锦葵叶可使蝎子麻痹，蛇遇见希腊桧（*juniperus excelsa*）的木屑会逃走，人到“有毒见血封喉”（*antiaris to xicaria*）树阴下会昏睡过去……至 20 世纪 50 年代才有了化学解释，是植物次生性代谢物在发挥作用。已查明的对昆虫起防御性作

用的植物次生性物质远远超过 3000 种，其中属于类黄酮和类固醇的化合物最多，达 2900 种以上。

天然产物化学作为化学学科的一个分支，历史悠久，但从来没有像今天这样受到重视。据不完全统计，国外从事有机合成的化学家们几乎都在从事着与天然产物有关的工作。这是因为我们从植物、少量从动物的次生产物中获得的重要资源一直没有得到充分的利用！以中药为例，就在几十年前，我们甚至对应用了上千年的传统药物的药理还不是很清楚。另外，天然产物大多数具有相对复杂的分子结构，从而表现出独特的性质，在利用时，只要顺应其结构的特征加以合理地改造，要比直接以化石资源为原料合成省事得多，符合“绿色化学”、“洁净工艺”和“原子经济学”等现代概念。

目前，国内有关天然产物化学与应用方面的专著还不多，公开发表的文献量也不大。本书所作的论述完全以具体的研究成果为基础，本书的作者都是本领域中的杰出青年科技人员，我们尽可能全面、客观地将天然产物化学与利用的现状和发展趋势准确、流畅地奉献给读者，希望对从事天然产物的提取、纯化、分离和改性以及天然产物应用的科研、教学和技术人员有所裨益。

本书的第一章、第七章由哈成勇编写，第二章由哈成勇、沈敏敏编写，第三章由刘治猛编写，第四章由沈敏敏编写，第五章由周显宏编写，第六章由夏卫华和刘峻岭编写，第八章由肖定军编写；全书由哈成勇和沈敏敏统编。

在编写过程中，我们虽然竭力追求全面和客观地描述，但由于本书涉及范围广、内容较多，书中难免有不足之处，希望广大读者不吝赐教，以便再版时予以修改。

编者

内 容 提 要

本书重点介绍各类资源型天然产物的来源、制法、特征和化学结构,以及它们的进一步深加工和应用,内容包括了天然树脂、如松香、紫胶和大漆等,天然精油、动植物油脂、天然高分子、天然药物等,并扼要介绍了海洋天然产物的研究进展。

本书不仅客观描述天然产物的化学结构等细节,更旨在反映天然产物研究历史与现状的基础上,努力将天然产物研究和应用对人类可持续发展的意义以及大量的应用实例奉献给读者,力图给读者提供一条全面了解天然产物的线索。

本书注重基础与实用的结合,既全面地介绍相关基础知识,也对天然产物的提取、分离工艺、设备以及深加工和实际应用途径、配方等也有足够的叙述。可供从事天然有机化学、天然产物化学教学、科研和生产的研究生、教学人员、科研人员、工程技术人员参考,并可以作为大专院校相关专业的教学参考书。

目 录

第一章 总论	1
第一节 概述	1
第二节 研究天然产物化学与利用的意义	1
第三节 研究天然产物的方法	3
一、天然产物有效成分的提取、分离方法及其结构鉴定的研究	3
二、天然产物提取分离方法的研究	3
第四节 天然产物的利用发展展望	5
第二章 天然树脂	7
第一节 松香化学	7
一、松香来源	7
二、松香的化学组成	9
三、松香的物理性质	14
四、松香的化学性质	19
第二节 松香的应用	35
一、松香的直接利用	36
二、松香的改性及其利用	53
第三节 紫胶化学	61
一、概述	61
二、紫胶原胶的生产	62
三、紫胶的理化性质	65
四、紫胶树脂的物理化学性质	67
五、紫胶树脂的化学组成	72
第四节 紫胶的应用	74
一、紫胶的加工	74
二、紫胶的利用	85
第五节 生漆	90
一、生漆的来源	90

二、生漆的化学组成	91
三、漆酚的化学性质	93
四、生漆的用途	94
五、生漆固化成膜机理	95
六、生漆精制及应用	98
七、生漆改性及应用	99
八、生漆的其他应用	102
第六节 栲胶化学	103
一、栲胶的来源	103
二、栲胶的组成	103
三、栲胶的物理性质	116
四、单宁的化学性质	116
第七节 栲胶的应用	119
一、栲胶的生产	119
二、栲胶的应用	123
三、栲胶生产废渣的利用	128
第八节 冷杉胶	129
一、概述	129
二、生产冷杉胶的原料	129
三、冷杉树脂的采集	129
四、采集树脂的注意事项	130
五、冷杉胶的理化性质	130
六、冷杉胶的生产	131
七、冷杉胶的改性	131
八、冷杉胶的主要用途	131
九、使用实例	132
第九节 桦树漆	132
一、概述	132
二、来源	133
三、桦树漆组成	133
四、生产过程	133
主要参考文献	135
第三章 天然精油	137

第一节 天然精油概述	137
第二节 松节油	138
一、松节油的来源及分类	139
二、松节油的理化性质和主要成分	139
三、松节油成分的分离方法	141
四、松节油化学成分的典型研究方法	143
第三节 萜烯类精油	147
一、柠檬油	147
二、橙油	149
三、圆柚油	151
第四节 萜醇类精油	152
一、薄荷油	152
二、芳樟油	158
三、檀香木油	159
四、香叶油	159
五、薰衣草油	160
第五节 萜醛和酮类精油	161
一、桂花浸膏	162
二、桂油	168
三、香茅油	169
四、茴香油	169
五、山苍子油	170
六、樟脑油	171
第六节 其他天然萜类精油	171
一、桉叶油	172
二、丁香叶油	174
三、黄樟油	175
第七节 天然精油的应用概述	176
第八节 松节油合成香料	177
一、松节油直接用于合成香料	179
二、以 α -蒎烯为原料合成香料	197
三、以 β -蒎烯为原料合成香料	204
四、松油烯合成系列香料	209

第九节 松节油合成药物	212
一、松节油合成药用樟脑	212
二、松节油合成维生素类	217
第十节 松节油合成树脂及其他精细化学品	219
一、松节油合成萜烯类树脂	219
二、松节油合成环氧树脂及环氧树脂固化剂	221
三、松节油合成表面活性剂	222
四、松节油合成农药	223
第十一节 萜烯类天然精油的应用	228
一、柠檬油的应用	228
二、香柠檬油的应用	231
三、橙油的应用	233
第十二节 萜醇类精油的应用	237
一、薰衣草油的应用	237
二、薄荷油的应用	238
三、芳樟油的应用	238
四、檀香木油的应用	239
五、柏木油的应用	240
六、依兰油的应用	240
第十三节 萜醛和萜酮类精油的应用	241
一、桂油的应用	241
二、香茅油的应用	242
三、茴香油的应用	243
四、山苍子油	244
五、留兰香油的应用	244
六、樟脑油的应用	245
第十四节 其他萜类精油的应用	246
主要参考文献	247
第四章 天然高分子	249
第一节 淀粉化学	249
一、淀粉的来源	249
二、原淀粉的物理性质	250
三、原淀粉的组成	250

四、淀粉的化学性质	254
第二节 淀粉的应用	261
一、概述	261
二、预糊化淀粉 (α -淀粉)	264
三、糊精	266
四、酸变性淀粉	269
五、氧化淀粉	269
六、交联淀粉	270
七、酯化淀粉	271
八、醚化淀粉	274
九、接枝淀粉	278
第三节 纤维素化学	281
一、纤维素的来源	281
二、纤维素的化学结构	281
三、纤维素化学	282
第四节 纤维素的应用	287
一、概述	287
二、纤维素漆	289
三、纤维素醚	299
主要参考文献	314
第五章 天然药物	316
第一节 概述	316
一、天然药物化学研究方法	316
二、天然药物开发成新药	317
第二节 苯丙素类化合物	321
一、苯丙酸类	321
二、香豆素	323
三、木脂素	327
第三节 醌类化合物	330
一、醌类化合物的结构类型	330
二、醌类化合物的理化性质	333
三、醌类化合物的提取分离	333
四、醌类化合物的结构鉴定	335

第四节 黄酮类化合物	338
一、黄酮类化合物的结构与分类	338
二、黄酮类化合物的理化性质及显色反应	339
三、黄酮类化合物的提取与分离	341
第五节 甾体及其苷类	344
一、 C_{21} 甾体化合物	344
二、强心苷类	345
三、甾体皂苷	353
第六节 生物碱	360
一、生物碱的结构与分类	360
二、生物碱的理化性质	362
三、生物碱的提取与分离	364
四、生物碱的结构鉴定与测定	365
主要参考文献	368
第六章 油脂	370
第一节 油脂	370
一、概述	370
二、动物油脂	372
三、植物油	375
第二节 油脂的应用	384
一、概述	384
二、植物油的应用	385
三、动物油的应用	392
第三节 脂肪裂解和脂肪酸的分离	396
一、引言	396
二、反应机理	397
三、裂解工艺	398
第四节 脂肪酸的性质和反应	406
一、脂肪酸的性质	406
二、脂肪酸的反应	410
第五节 脂肪酸及其衍生物的应用	415
一、合成润滑剂	415
二、脂肪酸在油田化学品中的应用	419

三、金属切削液	422
四、矿物浮选剂	425
五、纺织加工助剂	428
六、造纸施胶剂	433
七、脂肪酸衍生物在化妆品中的应用	433
主要参考文献	435
第七章 银杏	437
第一节 银杏化学	437
一、概述	437
二、银杏药用化学成分	437
第二节 银杏的加工与利用	438
一、直接产品的加工	438
二、银杏叶的加工与利用	443
主要参考文献	448
第八章 海洋天然产物	449
第一节 概 述	449
一、海洋天然产物的资源及研究概况	449
二、海洋天然产物的开发利用概况	451
第二节 海洋生物多糖类化合物	453
一、海藻多糖	453
二、海洋动物多糖	456
三、海洋多糖药物开发前景	458
第三节 藻胆蛋白	460
一、藻胆蛋白的种类与分布	460
二、藻胆蛋白的结构与性质	461
三、藻胆蛋白的分离与应用开发	464
第四节 海洋生物活性物质的开发与展望	467
一、海洋抗氧化活性物质的开发	467
二、海洋抗肿瘤活性物质的开发	470
三、海洋植物生长激素的开发	474
第五节 海洋医用生物材料的开发	477
一、外科手术缝合线	477
二、人造皮肤	477

三、牙科手术的 GTR 膜材料	478
四、神经组织修复材料	478
五、外科手术的强力生物黏胶材料	478
六、骨组织修复材料	479
主要参考文献	480

第一章 总 论

第一节 概 述

中国是世界上植物资源最为丰富的国家之一，仅高等植物就有 3.2 万余种。水杉、银杉、金钱松等为中国所特有。金钱松同北美的红杉、智利的南洋杉、喜马拉雅山的雪松、日本的金松，并列为世界五大庭园珍贵树种。

中国食用植物有 2000 余种，药用植物 3000 多种。长白山的人参、西藏的红花、宁夏的枸杞、云南和贵州的三七等都是名贵药材。中国花卉植物种类极多，其中牡丹被称为“花中之王”为中国特有。

中药以天然药物为主，是中国贡献给人类的伟大财富。在当代回归自然的潮流中，中药受到世界各国的高度重视。据不完全统计，全世界有 64 个国家已相继成立了 2000 多家中医研究机构。有关国际组织估计，今后 10 年全球药品销售将年均增长 7%，2010 年将达到 6800 亿~7200 亿美元。国际植物药增长势头更为迅猛，大约在现在每年销售 300 亿美元的基础上，以年均 10% 的速度递增，10 年后将达到 1000 亿美元的销售规模。作为中药的故乡，我国中药生产高速增长，总产值由 1984 年不足 20 亿元增加到 2000 年 485 亿元，增长 24 倍。

第二节 研究天然产物化学与利用的意义

天然产物是地球赋予人类的一种可再生资源，实际上就是太阳能的一种贮存形式，由植物接受太阳光照射后，进行光合作用，在其体内合成出纤维素以及其他多种多样的化合物。这些化合物虽然只占植物体总质量的很小比例，但因为具有独特

的化学结构，从而或具有生物活性（药物、生物制剂等）；或具有特殊的香气（香精香料）；或具有独到的功能（天然橡胶、鞣料、紫胶等）；或具有鲜艳的颜色（天然色素）；或经过适当加工可以合成无法依赖人工合成的特种材料（松香、松节油等）。在传统天然产物的概念中，一般不指有可以直接利用的资源性大宗工业原料，如天然橡胶等；也不指与植物共生的林业经济品（蘑菇等）以及植物果实；而专指植物的次生产物，指植物在正常生理活动中分泌出的有独特作用的化学物质。后来，这个概念逐渐扩大了，一些来源于天然的材料为了区别于合成品，常常也称为天然产物，如紫胶本身只是一种寄生在植物上依赖吸食植物体内养分生存的昆虫分泌的树脂，但也归在天然树脂之列，并被尊为惟一的动物源天然树脂。天然产物之所以具有生物活性、香气或功能等，是因为它们的主要成分的分子结构具有的特殊性。

天然产物虽然有各种各样的独到功能，但主要由 C、H、O、N 四种元素构成，实际上更多的是只由 C、H、O 三种元素构成。这三四种元素构成了植物界极为繁多复杂的化合物，这些化合物在分子结构上千差万别，而且相当多的化合物化学性质活泼、分子结构不稳定。当分离、提取方法选择不当，其分子结构就可能发生变化，成为毫无用处的废物。所以，如果待研究的对象是药物、香精香料或色素时，其分离、提取方法的选取必须十分慎重、周密；否则，很可能会一无所获。

研究天然产物化学有助于人类从分子层面全面了解和认识天然产物，从而通过人工培养或人工合成的方式定向获得大批量的目标产物并造福人类。这些目标产物可能是药物，用于帮助人类与疾病作斗争，保障人类的健康，提高人类的生存质量；也可能是有特种功能的物质，对人类的生活提供方便；也为我们更好地认识自然和利用自然，提供了一个渠道。21 世纪的今天，人们已经充分认识到天然产物及其改性产物所具有的独特性质与功效是人类社会可持续发展的根本保证。

第三节 研究天然产物的方法

一、天然产物有效成分的提取、分离方法及其结构鉴定的研究

在人类的史前时期，我们的祖先就已经掌握了用动植物制作箭毒的技术。先民们从各种天然物质中提取药用成分治疗疾病，但在19世纪以前，制药的手段比较原始。从药用动植物中提取活性成分则始于19世纪。第一个被提取的天然成分是吗啡碱，于1805年由德国药师塞图尔自鸦片中提取。此后的数十年间发掘了大量民间药中的活性成分，如吐根碱、奎宁、辛可宁、番木鳖碱、咖啡因、阿托品、毛地黄强心苷、毒毛旋花苷、蟾毒等，以生物碱居多，都具有显著的生理活性，可以代表其原生药，多数至今仍用作药物。但当时只能利用分馏和重结晶来纯化单体成分。20世纪50年代先后自印度萝芙木中获得降压活性成分利血平，以及从降血糖药长春花中获得抗癌活性成分春花碱，成为两个很有价值的药物，引起了各方重视。天然药物化学的发展有两个转折点。其一是1930年前后，由于微量元素分析法的导入，试料量降至毫克水平，推进了天然成分的分析工作。其二是1960年前后，各种层析方法兴起，使微量天然新成分的分离纯化简便易行。同时红外光谱、核磁共振、质谱等新技术问世，结构研究工作趋向微量，快速和准确。新技术的兴起使研究天然药物化学成分的周期大大缩短。人们不仅研究有效的民间药物，而且扩展到药用植物的近缘品种。大自然是一个天然药库，中国用中草药治病已有数千年的历史和经验，这笔宝贵遗产亟待整理。

二、天然产物提取分离方法的研究

常用的天然产物提取分离方法是传统的化学分离法，是很早就被采用、而且至今仍然在使用的方法，主要是根据有效成分在不同溶剂中溶解性不同的原理设计的，还有结晶等方法可以考虑。总之，这类方法不需要特殊设备，简便易行。这些方法包括以下几种。

(1) 溶剂法 总体要求是溶剂对需要溶出的溶质的溶解度高，