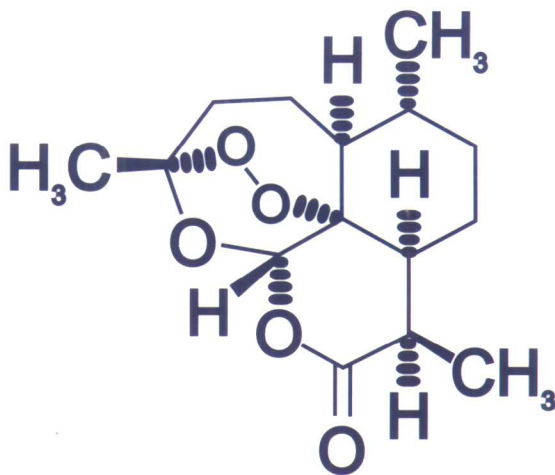


# 天然产物化学导论

徐任生 主编  
叶 阳 赵维民 副主编



现代化学基础丛书 9

# 天然产物化学导论

徐任生 主编

叶 阳 副主编  
赵维民

科学出版社

北京

## 内 容 简 介

本书介绍了天然产物分离与化学结构研究(波谱应用)的基本理论与方法,扼要叙述了各类主要天然产物的化学结构、特征、应用及其结构的近代研究方法及某些全合成与生物合成途径。内容包括植物与中草药的各类化学成分;海洋生物、昆虫激素及信息素;常见的天然产物成分分离方法与结构测定;立体化学、化学合成与生物合成及主要生物活性,并举例解析。书中尽量采纳我国科学家的研究成果,其中许多是作者的学术成果总结。

本书可作为天然有机化学、药物化学、中草药化学、植物化学、有机化学、分析化学及植物学等有关专业研究生的教材与参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

天然产物化学导论 / 徐任生主编. —北京: 科学出版社, 2006

(现代化学基础丛书 9/朱清时主编)

ISBN 7-03-016491-1

I. 天… II. 徐… III. 天然有机化合物 IV. O629

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 136597 号

责任编辑:周巧龙 吴伶俐 王国华 / 责任校对:张 琪

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:王 浩

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

双 青 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2006年7月第一版 开本: B5(720×1000)

2006年7月第一次印刷 印张: 28 1/2

印数: 1—3 000 字数: 534 000

定价: 58.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈环伟〉)

## 《现代化学基础丛书》序

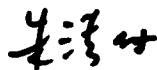
如果把 1687 年牛顿发表“自然哲学的数学原理”的那一天作为近代科学的生日,仅 300 多年中,知识以正反馈效应快速增长;知识产生更多的知识,力量导致更大的力量。特别是 20 世纪的科学技术对自然界的改造特别强劲,发展的速度空前迅速。

在科学技术的各个领域,化学与人类的日常生活关系最为密切,对人类社会发展产生的影响也特别巨大。从合成 DDT 开始的化学农药和从合成氨开始的化学肥料,把农业生产推到了前所未有的高度,以至人们把 20 世纪称为“化学农业时代”。不断发明出的种类繁多的化学材料极大地改善了人类的生活,使材料科学成为了 20 世纪的一个主流科技领域。化学家们对在分子层次上的物质结构和“态-态化学”、单分子化学等基元化学过程的认识也随着可利用的技术工具的迅速增多而快速深入。

也应看到,化学虽然创造了大量人类需要的新物质,但是在许多场合中却未有效地利用资源,而且产生了大量排放物造成严重的环境污染。以至于目前有不少人把化学化工与环境污染联系在一起。

在 21 世纪开始之时,化学正在两个方向上迅速发展。一是在 20 世纪迅速发展的惯性驱动下继续沿各个有强大生命力的方向发展;二是全方位的“绿色化”,即使整个化学从“粗放型”向“集约型”转变,既满足人们的需求,又维持生态平衡和保护环境。

为了在一定程度上帮助读者熟悉现代化学一些重要领域的现状,科学出版社组织编辑出版了这套《现代化学基础丛书》。丛书以无机化学、分析化学、物理化学、有机化学和高分子化学五个二级学科为主,介绍这些学科领域目前发展的重点和热点,并兼顾学科覆盖的全面性。丛书计划为有关的科技人员、教育工作者和高等院校研究生、高年级学生提供一套较高水平的读物,希望能为化学在新世纪的发展起积极的推动作用。



2005 年 2 月

## 编者的话

我国地域辽阔,植物、动物、微生物等天然资源十分丰富,中草药应用历史悠久,因而天然产物化学研究有着得天独厚的优势。天然产物已成为我国有机化学与药物化学研究的重要对象。许多高等院校与研究机构都设有天然药物化学、天然产物化学、中草药化学或植物化学研究室并招收研究生。我国天然产物化学的研究成果愈来愈受到国际上的重视。1993年,我们应科学出版社之邀编著出版了《天然产物化学》一书,受到了读者的欢迎。随着科学技术的飞速发展,新资料、新信息、新的报道不断涌现,我们又组织编写了内容更新、更丰富和更实用的《天然产物化学》(第二版),并于2004年出版。全书约200万字,内容涉及各类天然产物的分离、结构与特征,天然产物结构的近代研究方法,包括立体化学、化学反应、各种波谱方法、全合成与生物合成及主要生物活性,并举例解析,理论与实际相结合,同时提供了一些相关资料与原始文献,并且尽可能采纳我国科学家的研究成果与研究实例,使该书具有中国特色。目前科学出版社拟出版系列丛书,供研究生作教材之用,希望我们在《天然产物化学》(第二版)的基础上撰写一本内容扼要实用、基本包括其核心内容的简写本,为此我们编写了《天然产物化学导论》一书。本书各章节编写人员均为对该章节内容熟悉、掌握资料较多的专家与学者,书中许多内容是作者的学术成果总结,因而本书具有自己的特色。

本书承中国科学院上海药物研究所领导的支持,刘瑾协助编排目录、索引及其他许多工作,在此一并致谢。

由于编写时间仓促,不少地方可能仍有错误,望读者给予批评、指正,以便今后再版时修改与补充。

编者

## 《现代化学基础丛书》编委会

主 编 朱清时

副主编 (以姓氏拼音为序)

江元生 林国强 佟振合 汪尔康

编 委 (以姓氏拼音为序)

包信和 陈凯先 冯守华 郭庆祥

韩布兴 黄乃正 黎乐民 吴新涛

习 复 杨芄原 赵新生 郑兰荪

卓仁禧

# 目 录

## 《现代化学基础丛书》序

### 编者的话

第一章 概论 .....	徐任生 (1)
第二章 天然产物的提取分离 .....	赵维民 (4)
第一节 天然产物的提取 .....	(4)
一、传统溶剂提取法 .....	(4)
二、水蒸气蒸馏法 .....	(5)
三、超临界流体提取法 .....	(5)
四、固相提取法 .....	(5)
第二节 天然产物的分离 .....	(6)
一、经典方法 .....	(6)
二、色谱分离方法 .....	(9)
三、结语 .....	(24)
参考书目 .....	(25)
参考文献 .....	(25)
第三章 结构研究中常用的波谱技术 .....	吴厚铭, 徐任生 (27)
第一节 核磁共振谱 .....	(27)
一、引言 .....	(27)
二、2D-NMR 波谱技术 .....	(28)
三、新颖天然产物结构的系统测定法——从头开始的结构解析 .....	(43)
四、结语 .....	(57)
第二节 质谱 .....	(57)
第三节 红外光谱 .....	(58)
第四节 紫外光谱 .....	(59)
一、Beer 定律 .....	(59)
二、溶剂 .....	(60)
第五节 圆二色谱 .....	(61)
一、绝对构型的推定 .....	(61)
二、酮的八区律 .....	(61)
参考书目 .....	(62)

参考文献 .....	(62)
<b>第四章 生物碱</b> ..... 叶阳, 徐任生	(64)
第一节 概述 .....	(64)
第二节 生物碱的性质、鉴别与提取分离 .....	(66)
第三节 生物碱的分类 .....	(67)
一、异喹啉类生物碱 .....	(67)
二、喹啉类生物碱 .....	(70)
三、吡咯烷类生物碱 .....	(72)
四、吲哚生物碱 .....	(74)
第四节 某些生物碱的结构研究 .....	(75)
一、百部生物碱 .....	(75)
二、喜树碱及其类似物 .....	(80)
三、防己碱与清风藤碱 .....	(85)
四、吡啶酮类生物碱——石杉碱 .....	(86)
参考书目 .....	(90)
参考文献 .....	(90)
<b>第五章 单萜</b> ..... 杨益平	(92)
第一节 单萜化合物的提取与分离 .....	(92)
一、挥发油的一般性质 .....	(92)
二、单萜化合物的提取 .....	(93)
三、挥发油成分的分离纯化方法 .....	(94)
第二节 单萜化合物的分类与分析方法 .....	(96)
一、单萜化合物的基本类型 .....	(96)
二、精油的成分分析与含量测定 .....	(96)
三、单萜化合物的结构鉴定 .....	(97)
第三节 无环单萜化合物 .....	(97)
第四节 单环单萜化合物 .....	(97)
一、薄荷醇 .....	(97)
二、(±)-薄荷醇的类似物 .....	(98)
三、桉树脑及其类似物 .....	(98)
第五节 双环单萜化合物 .....	(99)
一、蒽烷型化合物 .....	(99)
二、樟烷及异樟烷型衍生物 .....	(100)
三、葑烷、薷烷及苧烷型衍生物 .....	(101)
四、环烯醚萜及其苷类 .....	(101)



第六节 不规则单萜化合物	(104)
一、除虫菊酯类化合物	(105)
二、斑蝥素	(105)
参考文献	(106)
<b>第六章 倍半萜类</b>	<b>陈仲良 (108)</b>
第一节 一般性质与提取分离	(108)
第二节 倍半萜的光谱解析	(113)
一、紫外、红外光谱和质谱	(113)
二、倍半萜类的 <sup>1</sup> H-NMR	(114)
三、倍半萜类的 <sup>13</sup> C-NMR	(115)
第三节 青蒿素的化学、药理和临床	(118)
一、青蒿素的化学性质	(118)
二、青蒿素的波谱解析	(119)
三、青蒿素及其衍生物的药理与临床	(121)
四、青蒿素的结构改造和构效关系	(121)
第四节 特殊类型及近年进展	(124)
参考文献	(127)
<b>第七章 昆虫激素与信息素</b>	<b>杨益平 (129)</b>
第一节 概述	(129)
第二节 昆虫变态激素	(131)
一、昆虫蜕皮激素	(131)
二、植物蜕皮激素	(132)
三、抗蜕皮激素	(133)
四、昆虫变态激素的提取分离和结构鉴定	(133)
第三节 保幼激素	(136)
一、保幼激素的分离和结构	(136)
二、保幼激素的合成与绝对构型确定	(138)
三、抗保幼激素	(138)
第四节 昆虫信息素	(138)
一、分离与结构测定	(138)
二、昆虫信息素光学纯度测定	(140)
三、信息素立体化学与生物活性的关系	(141)
四、昆虫信息素的合成	(142)
参考文献	(144)
<b>第八章 二萜类化合物</b>	<b>闵知大 (147)</b>

第一节	常见的二萜类化合物的骨架·····	(147)
第二节	生源关系·····	(149)
第三节	二萜类化合物的分离·····	(150)
第四节	半日花烷·····	(151)
第五节	克罗烷二萜·····	(153)
第六节	松香烷二萜·····	(156)
第七节	海松烷二萜·····	(158)
第八节	卡山烷和桃柝烷二萜·····	(159)
第九节	玫瑰烷二萜·····	(161)
第十节	贝壳杉烷二萜·····	(162)
第十一节	紫杉烷二萜·····	(166)
第十二节	巴豆烷二萜·····	(169)
第十三节	巨大戟烷二萜·····	(171)
第十四节	假白榄烷二萜·····	(171)
第十五节	其他类型的二萜·····	(172)
	参考文献·····	(173)
<b>第九章</b>	<b>皂苷</b> ·····	<b>赵维民 (175)</b>
第一节	概述·····	(175)
第二节	皂苷的提取与分离·····	(175)
	一、大孔吸附树脂色谱·····	(175)
	二、硅胶色谱·····	(176)
	三、反相色谱·····	(176)
	四、液-液分配色谱·····	(176)
第三节	皂苷结构的研究方法·····	(177)
	一、苷键的裂解·····	(177)
	二、色谱法在皂苷结构研究中的应用·····	(178)
	三、波谱法在皂苷结构研究中的应用·····	(179)
第四节	皂苷的生物活性·····	(182)
	一、抗肿瘤和细胞毒作用·····	(182)
	二、免疫调节作用·····	(182)
	三、抗微生物作用·····	(182)
	四、心血管系统活性·····	(183)
	五、抗炎、抗渗出、抗水肿作用·····	(183)
	六、其他作用·····	(183)
第五节	三萜皂苷·····	(183)

一、三萜皂苷元简介 .....	(183)
二、三萜皂苷的主要结构类型 .....	(184)
三、三萜结构的波谱解析 .....	(190)
第六节 甾体皂苷 .....	(192)
一、甾体皂苷元 .....	(192)
二、甾体皂苷元结构的波谱解析 .....	(193)
三、螺旋甾烷类皂苷 .....	(195)
四、呋喃甾烷类皂苷 .....	(196)
五、呋喃螺旋甾烷类皂苷 .....	(196)
参考书目 .....	(197)
参考文献 .....	(197)
<b>第十章 氨基酸和肽 .....</b>	<b>胡昌奇, 徐杰诚 (200)</b>
第一节 氨基酸 .....	(200)
一、结构与分类 .....	(200)
二、氨基酸的物理性质 .....	(203)
三、氨基酸的化学性质 .....	(204)
四、氨基酸的分离分析 .....	(207)
第二节 肽 .....	(211)
一、肽和蛋白质的结构和特性 .....	(212)
二、天然生物活性多肽 .....	(213)
参考文献 .....	(220)
<b>第十一章 碳水化合物 .....</b>	<b>俞飏, 杨炳辉 (222)</b>
第一节 概述 .....	(222)
第二节 碳水化合物的结构 .....	(223)
一、单糖的化学结构和构型 .....	(224)
二、糖的构象 .....	(226)
第三节 天然存在的碳水化合物 .....	(227)
一、天然存在的单糖 .....	(228)
二、天然存在的寡糖 .....	(228)
三、天然存在的多糖 .....	(231)
第四节 碳水化合物的结构研究 .....	(233)
一、碳水化合物的高效液相色谱 .....	(233)
二、碳水化合物的核磁共振分析 .....	(234)
三、碳水化合物的质谱分析 .....	(236)
第五节 碳水化合物的化学合成 .....	(237)

一、糖苷键的化学合成 .....	(237)
二、糖苷键的酶促合成 .....	(241)
三、合成实例 .....	(242)
参考书目 .....	(245)
参考文献 .....	(245)
<b>第十二章 黄酮类化合物</b> .....	孔德云 (248)
第一节 概述 .....	(248)
一、黄酮类化合物的结构类型和分类 .....	(248)
二、黄酮类化合物的理化性质 .....	(249)
三、黄酮类化合物在植物中的分布 .....	(250)
第二节 黄酮类化合物的提取分离 .....	(252)
一、提取 .....	(252)
二、分离 .....	(253)
三、新的提取分离技术 .....	(253)
第三节 黄酮类化合物的鉴别和结构研究 .....	(255)
一、鉴别 .....	(255)
二、结构研究 .....	(256)
第四节 黄酮类化合物的药理研究 .....	(263)
第五节 黄酮类化合物的含量测定及其制剂 .....	(265)
一、黄酮类化合物的含量测定 .....	(265)
二、黄酮类化合物的制剂 .....	(266)
三、结语 .....	(267)
参考文献 .....	(268)
<b>第十三章 蒽醌类化合物</b> .....	陆阳 (270)
第一节 概述 .....	(270)
一、结构类型 .....	(270)
二、生物活性 .....	(275)
第二节 理化性质 .....	(275)
一、物理性质 .....	(275)
二、颜色反应 .....	(276)
三、酸性 .....	(276)
第三节 分离方法 .....	(277)
一、提取 .....	(277)
二、分离 .....	(277)
第四节 波谱分析 .....	(279)

---

一、紫外和可见光谱	(279)
二、红外光谱	(279)
三、质谱	(280)
四、核磁共振谱	(280)
第五节 研究实例	(282)
参考文献	(285)
<b>第十四章 香豆素类化合物</b> 陈泽乃	(286)
第一节 概述	(286)
第二节 结构类型	(287)
一、简单香豆素类	(287)
二、呋喃香豆素类	(288)
三、吡喃香豆素类	(289)
四、其他香豆素类	(291)
第三节 理化性质	(293)
第四节 提取和分离	(294)
一、提取	(294)
二、分离和纯化	(295)
第五节 波谱鉴定	(296)
一、紫外光谱	(296)
二、红外光谱	(297)
三、核磁共振谱	(298)
四、质谱	(301)
第六节 研究实例	(302)
参考文献	(304)
<b>第十五章 木脂体类化合物</b> 胡昌奇	(306)
第一节 概述	(306)
一、木脂体类化合物的命名	(306)
二、木脂体的生物合成	(308)
三、木脂体的分离与鉴定	(309)
第二节 木脂体的结构类型及其性质	(313)
一、二芳基丁烷类	(313)
二、二芳基丁内酯类	(314)
三、芳基萘类	(316)
四、四氢呋喃类	(317)
五、双四氢呋喃类	(318)

六、联苯环辛烯类	320
七、苯并呋喃类	322
八、双环辛烷类	323
九、苯并二氧六环类	324
十、联苯类	324
十一、低聚木脂体类	325
十二、其他类	326
<b>第三节 木脂体的生物活性</b>	328
一、抗肿瘤活性	328
二、抗病毒活性	328
三、对心血管系统的作用	329
四、保肝作用	329
五、其他作用	329
参考文献	330
<b>第十六章 其他生物活性天然化合物</b>	徐任生 332
<b>第一节 含硫化合物</b>	332
一、蒜辣素与二烯丙基三硫	332
二、葱与洋葱中的活性化合物	334
三、薺菜素	335
四、其他含硫天然化合物	336
<b>第二节 含氰化合物</b>	337
一、苦杏仁苷	337
二、垂盆草苷与异垂盆草苷	338
<b>第三节 薺仁酯</b>	340
<b>第四节 白藜芦醇</b>	342
<b>第五节 麝香酮</b>	343
<b>第六节 强心苷类化合物</b>	346
一、引言	346
二、强心苷的性质与检测	348
三、强心苷的提取与分离	348
四、强心苷的结构	348
五、强心苷结构的波谱	350
六、毛花洋地黄毒苷	352
<b>参考书目</b>	354
<b>参考文献</b>	355

<b>第十七章 海洋天然产物</b> .....	<b>郭跃伟</b> (356)
<b>第一节 概述</b> .....	(356)
<b>第二节 海洋植物</b> .....	(359)
一、红树林植物 .....	(359)
二、海藻 .....	(361)
<b>第三节 海洋低等无脊椎动物</b> .....	(367)
一、腔肠动物门 .....	(367)
二、多孔动物门 .....	(373)
三、软体动物门 .....	(377)
<b>第四节 海洋微生物和浮游生物</b> .....	(378)
<b>第五节 其他</b> .....	(379)
<b>第六节 研究实例：中国南海网状软柳珊瑚的化学成分研究</b> .....	(381)
<b>参考文献</b> .....	(382)
<b>第十八章 天然产物的化学合成</b> .....	<b>段文虎</b> (387)
<b>第一节 生物碱</b> .....	(388)
一、吗啡 .....	(388)
二、马钱子碱 .....	(389)
三、喜树碱 .....	(390)
四、利血平 .....	(393)
五、美登素 .....	(395)
<b>第二节 萜类</b> .....	(398)
一、单萜 .....	(398)
二、倍半萜 .....	(400)
三、二萜 .....	(400)
<b>第三节 黄酮体</b> .....	(402)
一、查尔酮类和双氢黄酮类的合成 .....	(403)
二、黄酮类和黄酮醇类的合成 .....	(404)
<b>第四节 蒽醌类的合成</b> .....	(406)
一、应用 Friedel-Crafts 反应 .....	(406)
二、应用 Michael 加成 .....	(406)
三、应用 Diels-Alder 反应 .....	(408)
四、N, N-二乙基苯甲酰胺的邻位金属化 .....	(408)
<b>第五节 木脂体</b> .....	(409)
一、鬼臼毒素 .....	(409)
二、五味子素 .....	(410)

---

第六节 大环内酯类抗生素的合成.....	(414)
一、夹竹桃内酯 .....	(415)
二、Fluvirucin B <sub>1</sub> .....	(416)
三、Macrolactin A .....	(418)
参考书目.....	(420)
参考文献.....	(420)
<b>附录</b> .....	(422)
附录一 西文主题索引.....	(422)
附录二 中文主题索引 (以汉语拼音为序) .....	(428)



## 第一章 概 论

天然产物化学是包括一切源自植物、动物、昆虫及微生物代谢产物的化学,如生物碱、黄酮体、萜类、配糖体、氨基酸、蛋白质及糖类等;若依功能分,又有药物、甜味剂、色素等。新技术与信息技术的普及、各学科的相互渗透使天然产物化学已涉及许多生命现象,如药物作用过程中配体与受体的作用机理、药物在人体内的代谢产物,以及蛋白质、酶的化学,这使天然产物化学与以内源性物质为主要研究对象的生物化学出现了交叉。国际上一些著名的天然产物化学家也正在向这一方向过渡,巴登、中西香尔等于 1999 年编著出版《天然产物化学综论》(*Comprehensive of Natural Products Chemistry*),主要阐述了酶、蛋白质、DNA、RNA、多糖等多种与生命有关的物质的化学。

在药物研究方面,迄今临床应用的药物 1/3 以上源自天然产物。它们直接来自天然产物或是以天然产物的活性成分为先导进一步发展的衍生物、类似物或全合成产物。高通量筛选系统(high throughput screening)、组合化学(combinatory chemistry)、计算机化学(computer chemistry)及为完成人体基因图谱而带动的基因药物研究与基因芯片筛选都推动着新药的研究,但这些都代替不了从天然产物中寻找新药,因为只有从天然产物中才可找到结构新颖、生物作用独特的生物活性成分以引导新药研究。众所周知的阿司匹林就是从植物中广泛存在的水杨酸衍生而成的乙酰水杨酸。局部麻醉药普鲁卡因(procaine)是根据植物可卡因(cocaine)的结构研究得到的。我们的祖先早在 17 世纪初就从乌头中发现了结晶体,但对它的系统研究还是欧洲化学家从 19 世纪开始的。19 世纪初,化学家对鸦片进行了研究,分离得到止痛成分吗啡与止咳成分可待因等多种生物碱。以后又从南美洲治疗疟疾的植物——金鸡纳中分离得到了抗疟成分奎宁,从而加速了许多植物药的相继发现,如副交感神经抑制剂阿托品(atropine)、抗胆碱药东莨菪碱(scopolamine)、解痉药莨菪碱(hyocyanine)、缩瞳药毛果芸香碱(pilocarpine)、拟胆碱药毒扁豆碱(physostigmine)、平喘药麻黄碱(ephedrine)、子宫收缩药麦角新碱(ergometrine)、治阿米巴痢疾药吐根碱(emetine)、驱虫药山道年(santonin)、强心药地高辛(digoxin)和去乙酰毛花苷(deslanoside)等。这些植物药的发现极大地丰富了天然产物化学,使它受到了高度的重视并促进了药物化学的发展。今天它们仍具有强大的生命力,大多数一直沿用至今并得到发展。

20 世纪 50 年代治疗高血压药利血平(reserpine)与抗癌药长春新碱(vincristine)的发明又一次掀起天然产物化学研究的热潮,从而推动了抗癌新药紫