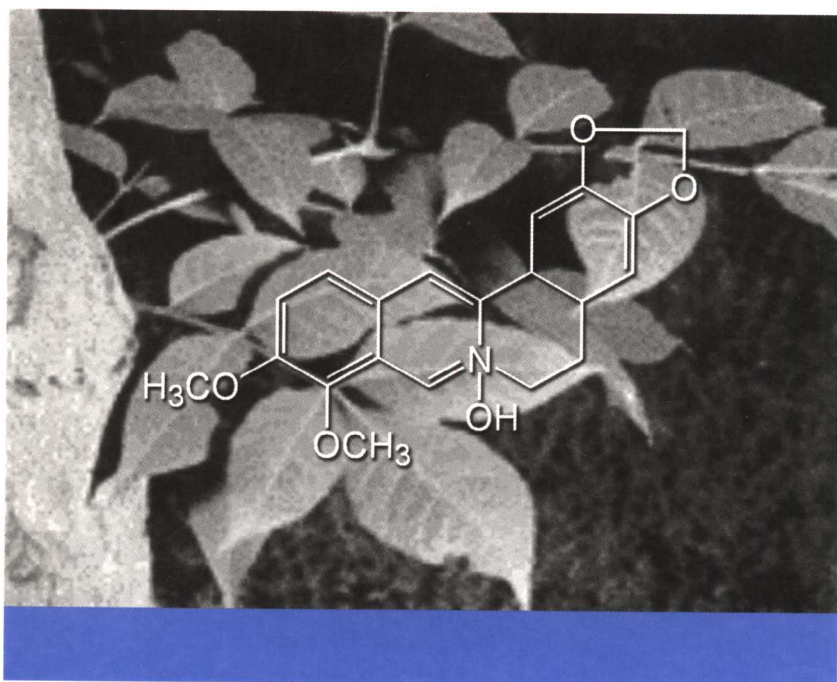


陈业高 主编

植物化学成分



Chemical Industry Press



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

植物化学成分

陈业高 主编

吕瑜平 丁中涛 毕韵梅 副主编

化学工业出版社

化学与应用化学出版中心

·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

植物化学成分/陈业高主编. —北京: 化学工业出版社, 2004.3
ISBN 7-5025-5291-X

I. 植… II. 陈… III. 植物-化学成分 IV. Q946.91

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 020323 号

植物化学成分

陈业高 主编

吕瑜平 丁中涛 毕韵梅 副主编

责任编辑: 杜进祥 任惠敏

文字编辑: 管景岩

责任校对: 陶燕华

封面设计: 郑小红

*

化学工业出版社 出版发行
化学与应用化学出版中心

(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

化学工业出版社印刷厂印刷

三河市宇新装订厂装订

开本 787 毫米×1092 毫米 1/16 印张 18½ 字数 453 千字

2004 年 4 月第 1 版 2004 年 4 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5291-X/O·45

定 价: 40.00 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

随着科学技术的发展和社会的进步，人类创造了前所未有的物质文明，但随之而来的环境恶化、资源过度消耗、生态严重破坏、物种消亡和疑难疾病的出现等问题已日益威胁着人类未来的生存和发展。合理利用自然资源，进而重视保护自然资源是当今摆在人们面前的一项非常紧迫的任务。

植物是一种可再生资源，植物产品影响着人类生活的方方面面。丰富的药用植物资源是几千年来中华民族用来防病治病、保障健康、繁衍后代的重要物质基础。在长期防病、治病实践中，中国积累了丰富的经验，形成了独特、完整的中医药理论体系。中国药用植物有 11000 余种，其种类和数量均为世界之最，从这些资源中研制和开发新的药物，前景十分广阔。随着人类自我保健意识的提高，人们要求回归自然的呼声日益高涨，以天然植物为原料的药物在各国日益受到广泛的青睐。以植物次生代谢产物研制的高效、新型、环保的生物农药、植物生长调节剂、保健食品、染料、色素和化妆品等也受到广泛的重视，许多地方将发展生物产业作为新的经济增长点。

植物化学是植物学与有机化学相结合而形成的一门交叉学科，是天然有机化学或天然产物化学 (natural product chemistry, 除了植物的化学成分，还包括研究动物、昆虫、海洋生物和微生物的代谢产物) 的重要组成部分，是在分子水平上揭示植物奥秘的学科，也是植物资源合理利用的基础。云南被誉为“植物王国”，具有得天独厚的资源条件，而且云南境内分布着 25 个民族，每个民族都有自己独特的民族药及防病治病的经验积累。从这些天然资源发掘有生理活性的天然化合物，作为发展新型药物或新型农药的先导化合物，或者直接用于临床，为工农业生产服务，具有极大的潜力。围绕国家“西部大开发”和云南建设“绿色经济强省”的宏伟战略目标，几年前，云南师范大学为化学专业高年级本科生开设了“植物化学”选修课，以让学生尽早融入社会，了解社会的发展和需求。

本书是在多年讲授有机化学专业研究生“植物化学”和化学专业高年级本科生选修课的基础上编写的。作者均是在植物化学研究领域有所贡献的青年科技人员，又是奋斗在教学一线的教师。全书分为十章，前五章对植物化学的研究内容、意义和方法进行叙述，后五章对重要的植物化学成分从化学结构类型、性质、提取分离、结构鉴定和生物活性五个方面进行分述。内容既包括了植物

化学成分的基本知识，又兼顾学科的最新进展，便于读者把握植物化学的研究趋势和发展脉搏。每章还附有思考题，便于自学和检测。

本书可用于化学及相关专业研究生和高年级本科生教材，也可供从事天然药物、农药、食品、香料及农林化工产品研究、技术开发及生产的工作者参考。

本书的第一章至第四章由陈业高编写，第五章、第六章由丁中涛编写，第七章、第八章由毕韵梅编写，第九章、第十章由吕瑜平编写；全书最后由陈业高统稿。

本书在编写过程中得到化学工业出版社的极大支持和帮助，在此深表谢意。由于植物化学成分内容广泛，难以面面俱到，书中难免有不足之处，欢迎读者提出宝贵意见。

编者
2004.1

内 容 提 要

本书分为十章，前五章对植物化学理论进行叙述，包括植物化学概论，植物化学的研究程序，植物化学成分的提取、分离、纯化和结构鉴定等内容；后五章对重要的植物化学成分（包括糖和苷、萜类化合物、甾体化合物、芳香族化合物以及生物碱）从化学结构类型、性质、提取分离、结构鉴定和生物活性五个方面进行分述。全书内容既包括了植物化学成分的基本知识，又兼顾学科最新进展，便于读者把握植物化学的研究趋势和发展脉搏。本书每章后附有参考文献和思考题，便于读者自学。

本书可供从事天然药物、农药、食品、香料及农林化工产品研究、技术开发及生产的科技工作者参考，也可作为化学及相关专业研究生和高年级本科生教材。

目 录

第一章 植物化学概论	1
第一节 植物化学的研究内容、意义和目的	1
一、植物化学的研究内容	1
二、植物化学的研究意义	1
三、植物化学的研究目的	4
第二节 植物化学的发展、研究概况及趋势	9
一、植物化学的发展	9
二、中国植物化学的研究概况	11
三、天然药物研究开发的形势	13
四、植物化学研究的发展趋势	14
第三节 植物中的各类化学成分	20
第四节 植物分类系统与化学成分的关系	20
第五节 植物化学成分的生源学说	22
第六节 提高植物活性成分收率的途径	23
参考文献	24
思考题	25
第二章 植物化学成分的研究程序	26
第一节 研究对象的确定	26
第二节 文献资料查阅和信息收集	27
一、主要专著与教科书	28
二、主要工具书和检索工具	29
三、期刊杂志	29
四、网上查阅文献资料	31
第三节 植物化学成分的预试验	33
第四节 植物化学成分的提取、分离、纯化和结构鉴定	35
第五节 植物化学成分的结构改造与构效关系	38
参考文献	40
思考题	40
第三章 植物化学成分的提取	41
第一节 传统提取方法	41
一、溶剂提取法	41
二、水蒸气蒸馏法	44
三、升华法	44

第二节 植物成分提取的新技术	44
一、超临界流体萃取	44
二、微波提取	45
三、超声波提取	49
四、酶法提取	50
五、半仿生提取法	50
六、破碎提取法	50
七、空气爆破法	51
参考文献	51
思考题	51
第四章 植物化学成分的分离和纯化	52
第一节 植物化学成分的初步分离方法	52
一、溶剂处理	52
二、两相溶剂萃取	52
三、沉淀法	55
四、盐析法	56
五、透析法	56
六、分馏	57
七、结晶和重结晶	57
第二节 色谱分离法	58
一、色谱法概述	59
二、柱色谱	60
三、薄层色谱	71
四、干柱色谱	75
五、纸色谱	77
六、真空液相色谱	79
七、气相色谱	80
八、加压液相色谱	81
九、制备性分离一般流程	83
第三节 植物化学成分分离的新技术	83
一、高速逆流色谱	83
二、大孔吸附树脂色谱	84
三、离心液相色谱	84
四、高效毛细管电泳和胶束电动毛细管色谱	85
五、微柱液相色谱	85
六、反复循环高效液相色谱	86
七、超临界流体色谱	86
八、分子识别分离有效成分	86
九、双水相萃取技术	87
十、分子蒸馏	87

十一、其他	88
参考文献	89
思考题	89
第五章 植物化学成分的结构鉴定方法	91
第一节 结构研究的程序	91
一、化合物纯度的测定和判断	91
二、化合物类型的初步判断	91
三、已知化合物的结构推断	91
四、未知的植物化学成分的结构分析	92
第二节 结构研究的主要方法	92
一、紫外-可见光谱	93
二、红外光谱	94
三、质谱	97
四、核磁共振谱	103
五、旋光光谱	111
参考文献	114
思考题	114
第六章 糖和苷	115
第一节 概述	115
第二节 糖和苷的结构与分类	116
一、单糖的分类和结构	116
二、单糖的立体结构	117
三、低聚糖和多糖	119
四、苷类的结构与分类	121
第三节 糖和苷的性质	123
一、糖的化学性质	123
二、苷键的裂解	127
第四节 糖和苷的提取分离	130
一、金属盐沉淀法	130
二、柱色谱法	130
三、季铵氢氧化物沉淀法	131
四、分级沉淀或分级溶解法	131
五、制备性区域电泳	131
第五节 糖和苷的光谱性质	131
一、红外光谱	131
二、质谱	132
三、核磁共振谱	132
第六节 糖和苷结构的研究	134
一、糖链结构研究的基本方法	134
二、结构研究实例	136

参考文献	141
思考题	141
第七章 萜类化合物	142
第一节 概述	142
第二节 单萜类	143
一、单萜概述	143
二、重要的单萜化合物	143
第三节 倍半萜类	148
一、倍半萜概述	148
二、重要的倍半萜化合物	148
三、倍半萜类化合物的性质	152
四、倍半萜类化合物的提取分离	154
五、倍半萜类化合物的生物活性和应用	155
第四节 挥发油	158
一、概述	158
二、挥发油的组成	158
三、挥发油的性质	159
四、挥发油的提取	159
五、挥发油成分的分离	160
六、挥发油的生物活性和应用	161
第五节 二萜类	162
一、概述	162
二、二萜类化合物的结构类型与重要化合物	162
三、二萜类化合物的生物活性及应用	164
第六节 三萜及其苷类	168
一、概述	168
二、三萜类化合物的结构类型与分类	168
三、三萜类化合物的性质	173
四、三萜类化合物的提取与分离	175
五、三萜皂苷元的谱学特征	177
六、三萜类化合物的生物活性和应用	179
第七节 四萜和多萜	181
一、四萜类化合物	181
二、多萜	182
参考文献	182
思考题	183
第八章 甾体化合物	184
第一节 概述	184
一、基本结构与分类	184
二、甾体化合物的显色反应	184

第二节 C ₂₁ 甾类化合物	185
第三节 甾体皂苷	186
一、甾体皂苷的分类及其重要化合物	186
二、甾体皂苷的性质	188
三、甾体皂苷的提取与分离	189
四、甾体皂苷的结构鉴定	190
五、甾体皂苷的生物活性和应用	193
第四节 强心苷类	194
一、强心苷的结构、分类及重要化合物	194
二、强心苷的性质	197
三、强心苷的提取分离	198
四、强心苷的检测及结构鉴定	200
五、强心苷的生物活性及应用	204
参考文献	205
思考题	206
第九章 芳香族化合物	207
第一节 简单芳环及酚类	207
第二节 C ₆ -C ₁ 酚酸及有关化合物	208
第三节 C ₆ -C ₂ 苯乙酮类	208
第四节 C ₆ -C ₃ 苯丙基化合物类	208
一、丙基芳烃及丙基酚类	208
二、丙基醇酚类	209
三、丙基醛、酸类	209
四、香豆素类	210
五、木脂素类	215
六、木质素类	221
七、C ₆ -C ₃ 类化合物的生源	221
第五节 C ₆ -C ₁ -C ₆ 吡啶酮和 C ₆ -C ₂ -C ₆ 芪类	222
第六节 C ₆ -C ₃ -C ₆ 黄酮类化合物	223
一、黄酮类化合物的主要结构类型	223
二、黄酮类化合物的性质和检识	229
三、黄酮类化合物的提取与分离	232
四、黄酮类化合物的结构鉴定	234
五、黄酮类化合物的生物活性	240
第七节 鞣质	240
一、鞣质的结构类型	241
二、鞣质的性质和检识	243
三、鞣质的提取和分离	244
四、鞣质类化合物的结构鉴定	244
五、鞣质的生物活性	244

第八节 醌	245
一、醌类化合物的结构类型	245
二、醌类化合物的性质和检识	249
三、醌类化合物的提取和分离	250
四、醌类化合物的结构鉴定	251
五、醌类化合物的生物活性	251
参考文献	252
思考题	252
第十章 生物碱	254
第一节 生物碱的结构类型	255
一、有机胺类	255
二、吡咯及双稠吡咯衍生物类	255
三、吡啶衍生物类	256
四、喹啉衍生物类	257
五、异喹啉衍生物类	259
六、吲哚衍生物类	263
七、吡啶酮衍生物类	266
八、咪唑衍生物类	267
九、喹唑酮衍生物类	267
十、嘌呤衍生物类	267
十一、莨菪烷衍生物类	268
十二、甾体生物碱类	269
十三、萜类生物碱类	270
十四、大环生物碱	271
第二节 生物碱的性质和检识	272
一、物理性质	272
二、化学性质	273
第三节 生物碱的提取与分离	276
一、提取方法	276
二、分离和纯化的方法	276
第四节 生物碱的结构鉴定	277
一、紫外光谱	278
二、红外光谱	278
三、质谱	279
四、核磁共振谱	280
第五节 生物碱的生物学活性	280
一、心血管系统方面的活性	280
二、抗肿瘤活性	280
三、杀虫和抗寄生虫活性	280
四、抗菌、抗病毒活性	281

五、对神经系统的作用及解痉挛活性·····	281
六、对消化排泄系统的作用·····	282
参考文献·····	282
思考题·····	282

第一章 植物化学概论

第一节 植物化学的研究内容、意义和目的

一、植物化学的研究内容

植物在其发育和生长过程中，经过光合作用和呼吸作用等反应产生大量的代谢产物，这些产物多具有某种生理活性或用途，自古以来一直被人类加以利用。应用现代化学理论和方法研究植物中的化学成分，是植物化学（phytochemistry）的研究内容，其中包括植物成分主要是具有生理活性的次生代谢产物的提取、分离纯化、结构鉴定、理化性质，以及主要结构类型化合物的生物合成途径和生物转化等。植物化学是植物学与有机化学相结合而形成的一门交叉学科，是天然有机化学或天然产物化学（natural product chemistry）的重要组成部分，是在分子水平上揭示植物奥秘的学科，也是植物资源合理利用的基础。

存在于所有绿色植物，维持植物机体生命活动不可缺少的物质如糖类、油脂、蛋白质和核酸等一次代谢产物归入生物化学学科范围。一般认为植物化学研究的仅是那些主要成分以外的、含量较少并属于中小相对分子质量（1000 以下或 1000 左右）的物质，如甾体、生物碱和萜类等。这些大自然生物合成的化合物结构形式多样，其中有些化合物有较大的经济或药用价值，在医药、农药、食品和日用化工等领域应用较多，有的可能对生命的起源和生理活动的解释做过贡献。尤其在药用方面，丰富的植物来源为筛选防治疾病的药用成分提供了人类无法设计的不同化合物结构类型。实际上植物化学在很大程度上就是研究植物体内有药用价值的生物或生理活性成分（称为有效成分）。因此，从某种意义上讲，植物化学也就是研究药用植物的化学。

目前，植物化学研究范围在不断扩大。除了一般植物化学的研究内容，还包括植物生物化学、植物分子生物学和化学生态学等内容。这说明植物化学工作者已意识到，只是植物成分的分离和结构研究并不能解决植物本身的动态功能问题。为了快速有效地发掘植物成分的用途，植物化学相关领域的研究也越来越多，涉及的领域包括药理、分子生物学、临床、生物化学、生理学和体外生物技术以及分析等。

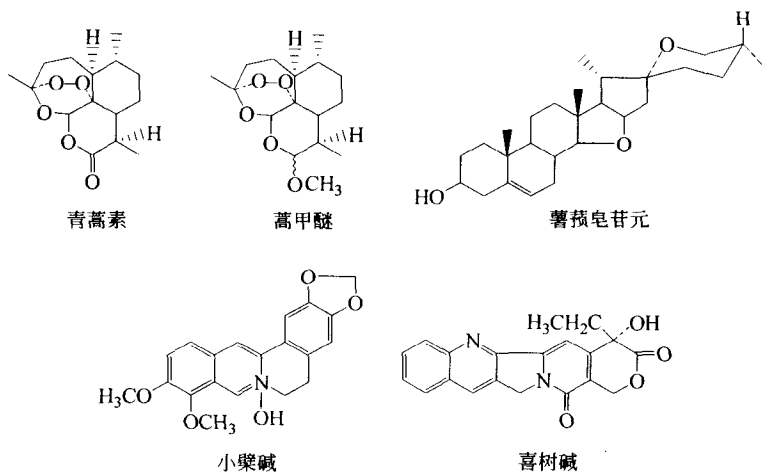
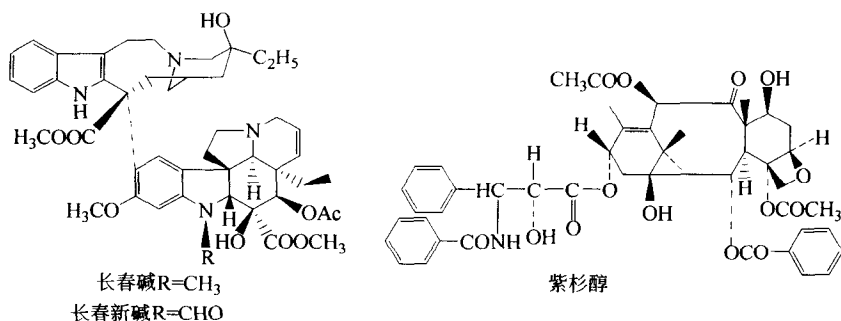
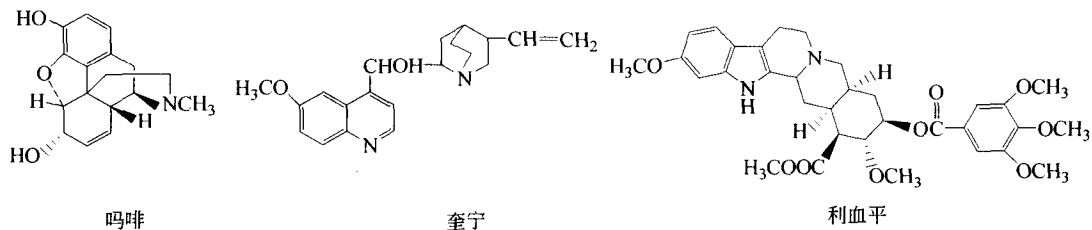
二、植物化学的研究意义

1. 促进其他学科的发展

植物化学建立在有机化学、植物学、分离科学和结构分析等学科的基础上，与其他学科是相互促进、互助发展的。

早期有机化学的研究对象常常为天然产物，主要为植物的成分。如 19 世纪初对鸦片中的镇痛成分吗啡与金鸡纳树皮中的抗疟成分奎宁进行的研究，上百名有机化学家先后经历几十年艰苦卓绝的努力才得以阐明它们的化学性质、结构、功能，并通过合成加以证明。之后，蛇根草中抗高血压成分利血平和长春花植物中抗癌成分长春碱与长春新碱的研究成功，

进一步掀起了植物化学研究的热潮。植物化学的发展使化学家创造了许多化学反应与方法，大大丰富了有机化学的内容，促进了有机化学的发展。



植物成分是天然药物的重要组成部分。自古以来，在与疾病作斗争的过程中，人类以身试药，日积月累，对天然药物主要是植物药的应用积累了丰富的经验。在中国，植物药又称中草药，与中医一起构成了中华民族文化的瑰宝，也是全人类的宝贵遗产。植物作为药物使用，有单味植物原料直接作药（如三七粉、天麻片等）、复方或中成药（二味以上植物按中医理论组方，如银翘解毒片、六味地黄丸等）、提取物或有效部位（如三七总苷片、灯盏花注射液等）以及单体化合物（如利血平、紫杉醇、青蒿素等）等形式。尚有大量的合成药物系以植物成分作为原料合成而得，如以青蒿素为原料制备的抗疟药物蒿甲醚和以薯蓣皂苷元为原料制备的甾体激素类药物。药用植物之所以能防病治病，其物质基础在于所含的有效成分。所以，植物化学成分的研究极大地促进了药物化学的发展，成为发现新药或药物活性先导化合物的重要来源。从药用植物中寻找新的天然药物，筛选生理活性物

质作为合成药物的先导化合物或目标化合物，仍然是当今植物化学最引人注目的主要研究内容之一。

植物中有效成分的含量往往较低，难以得到，得到后由于量少也难以准确鉴定其结构。这种现象促使科学家们研究和发明新的有效的分离方法和结构鉴定手段，促进了分离科学和波谱分析方法的发展。反过来，由于各种色谱分离方法和波谱解析技术的广泛应用，植物化学的发展取得了显著的进步，研究工作速度大大加快，水平大大提高，研究工作的深度和高度已今非昔比。许多过去令人望而生畏、不敢涉足的领域，如微量、水溶性、不稳定以及大分子物质的分离和鉴定目前已不再困难。

植物化学的发展与其他植物学科如植物生理学和植物分类学息息相关。同一植物因生长环境、采收季节和药用部位不同，有效成分的含量差异很大。当掌握原植物在生长过程中各部位有效成分的变化规律时，就能在最适宜的季节采集其有效成分含量最高的部位。如青蒿在7月中旬至8月中旬花前盛叶期青蒿素含量最高，采集青蒿以这段时期为最佳。不同的植物由于遗传基因不同，其次生代谢产物具有个性。当从某一植物中分离出有效成分后，根据此成分的理化特性，从亲缘科属植物甚至其他科属植物可能寻找到同一成分或结构类似物，由此扩大了药源。如从毛茛科植物黄连中提出小檗碱（黄连素）后，根据小檗碱的理化特性，又发现小檗科、防己科和芸香科的多种植物含有小檗碱，从而为小檗碱的提取开辟了广阔资源。

2. 植物化学成分在药物发现中的重要地位

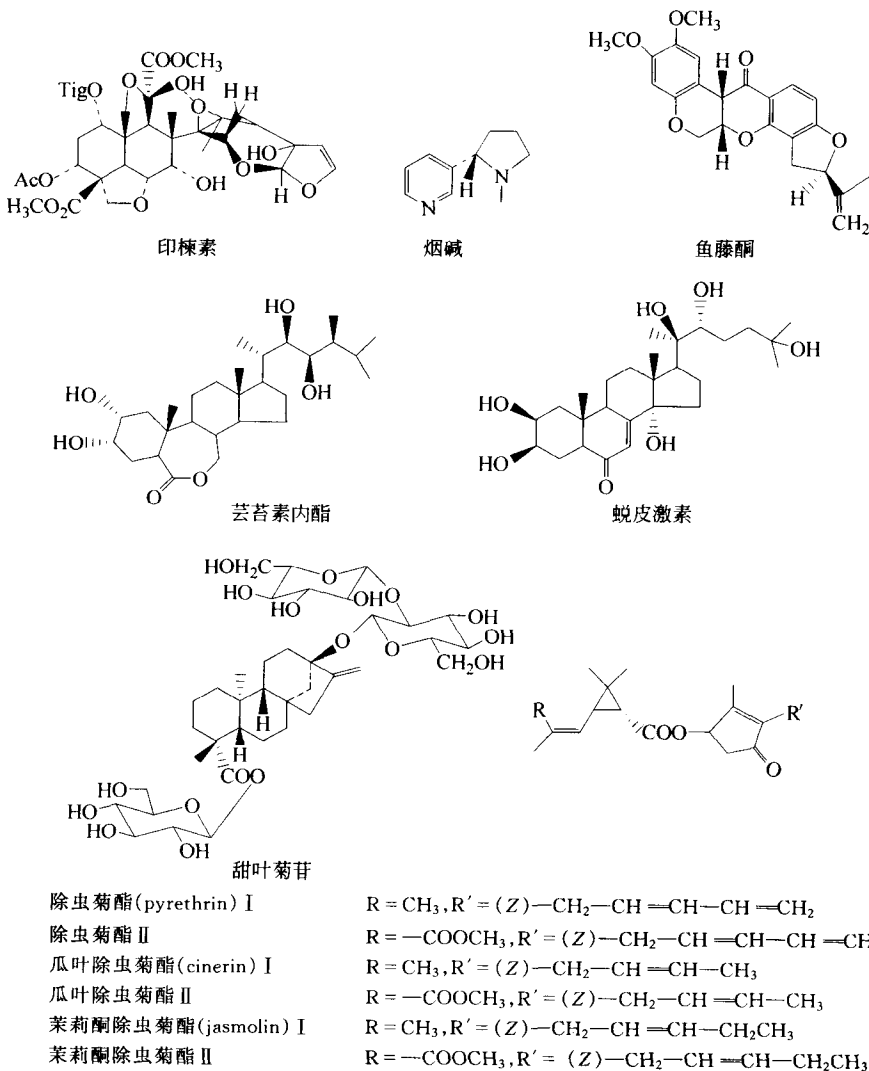
如前所述，植物化学成分是发现新药或药物活性先导化合物的重要来源。从药用植物尤其是具有临床应用基础的植物药中寻找有效成分，通过结构修饰、合成和生物转化等途径优化结构，进而开发新药一直是医药工作者追求的目标。植物成分结构新颖、类型多，疗效高、不良反应少，筛选命中率高。目前使用的很多药品都直接或间接地来源于天然产物（主要为植物成分）。典型的例子有抗胃肠道炎症药黄连素，抗癌药紫杉醇、喜树碱，抗疟药青蒿素及其衍生物蒿甲醚，来源于薯蓣皂苷植物的口服避孕药和其他甾体激素药物。Farnsworth 等报道，目前使用的重要抗癌药物来自 90 种植物中的至少 119 个化合物，其中 77 个化合物是从传统药用植物中分离得到的。新研究的药物中，仅 1983~1994 年间，来源于天然产物的有 231 种，全合成药物 289 种，天然产物占 44%。其中抗菌药物 78% 是天然产物，31 种抗癌药物中 61% 是天然产物，52 种抗高血压药物中，48% 是以天然产物为模型合成的。

随着环境的恶化和人类自我保健意识的提高，人类要求回归大自然的呼声日益高涨，以天然植物为原料的药物在世界各国日益受到人们的青睐。据统计，美国市场上有 25% 的医药品含有植物提取物或来自高等植物的活性成分，已形成 200 多亿美元的市场。丰富的药用植物资源是几千年来中华民族用来防病治病、保障健康、民族繁衍的重要物质基础。在长期防病、治病实践中，中国积累了丰富的经验，形成了独特、完整的中医药理论体系。中国药用植物有 11000 余种，其种类和数量均为世界之最，从这些资源中研制和开发新的药物，前景十分广阔。

3. 植物化学成分在其他行业中的应用

除了提供医药工业上防病治病的活性成分或药物设计主要模型，植物化学成分还广泛应用于农业、工业、日用化工、食品、染料和化妆品等行业。如印楝素（azadiractin）、除虫菊酯类、烟碱和鱼藤酮等是重要的植物杀虫剂，植物中的蜕皮激素用于蚕叶增产，芸苔素

内酯（油菜甾醇）作为植物生长调节剂，天然甜味剂（如甜叶菊中的甜叶菊苷）、天然色素（如红花黄色素和叶绿素等）和香料（如茉莉香精和玫瑰香精）等广泛应用于食品行业，瓜豆中瓜胶多糖在石油工业作压裂剂，植物多酚作为絮凝剂、染料、胶黏剂和空气清新剂等。



三、植物化学的研究目的

(一) 控制植物药材及其制剂的质量

植物药材及其制剂中的有效成分是保证其质量和充分发挥其药效的关键。由于产地、采收季节、加工方法和贮存条件的不同，有效成分的组成或含量会有所变化。对其有效成分进行研究，就可以提出客观指标，并借以建立完善的药材或制剂标准。如《中华人民共和国药典》（2000年版一部）规定治疗冠心病药物地奥心血康〔薯蓣科植物黄山药（*Dioscorea panthaica* Prain et Burkill）和穿龙薯蓣（*D. nipponica* Makino）的根茎提取物〕含甾体总皂苷（以甾体总皂苷元计）不得少于 35.0%。对于成分比较复杂的药材或成药，单一指标难以反映全貌，应该拓宽检定方法的研究，把生物检定、细胞化学检定应用于质量研究，它