

手边不可缺少的学习帮手，伴你走过漫长的求学之路



药学笔记系列丛书

总主编 谭毓治

天然药物化学笔记

主编 程力惠

板书与教案——重点难点，一目了然

重点词汇——中英对照，强化记忆

自我测试与考研实战——举一反三，注重应用

相关链接——趣味学习，博古通今

助记图表——提纲挈领，掌握规律



科学出版社

www.sciencep.com

药学笔记系列丛书

总主编 谭毓治

天然药物化学笔记

主 编 程力惠

科学出版社

北京

• 版权所有 侵权必究 •

举报电话:010-64030229,010-64034315,13501151303(打假办)

内 容 简 介

本书是《药学笔记系列丛书》的一册,主要参考了普通高等教育“十一五”国家级规划教材供药学专业使用的《天然药物化学》,结构分为五个部分。①板书与教案:浓缩教材精华,使学习效率倍增;②自我测试与考研实战:采用经典题目和题型,并配有标准答案;③重点词汇:列出每部分重点和出现频率高的英文单词及其中文释义;④相关链接:介绍课外的相关知识和内容;⑤助记图表:介绍各知识点之间的关系,帮助记忆和加深理解知识,提高应试能力。

本书主要作为药学类各专业本(专)科学生,包括成人教育、自学考试学生学习的辅导教材,也可作为研究生考试的辅导教材,对从事相关学科教学的教师和参加药学专业职称晋升考试的人员亦有很好的参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

天然药物化学笔记 / 程力惠主编. —北京:科学出版社,2009

(药学笔记系列丛书 / 谭毓治总主编)

ISBN 978-7-03-026140-3

I. 天… II. 程… III. 生药学—药物化学—高等学校—教学参考资料
IV. R284

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 219218 号

策划编辑:王 霞 / 责任编辑:王 霞 / 责任校对:赵桂芬

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:黄 超

版权所有,违者必究。未经本社许可,数字图书馆不得使用

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>

铭浩彩色印装有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2010年1月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2010年1月第一次印刷 印张:14 1/2

印数:1—5 000 字数:338 000

定价:24.80 元

如有印装质量问题,我社负责调换

《药学笔记系列丛书》编委会

总主编 谭毓治

编委

(以姓氏笔画为序)

龙晓英

刘云军

严寒静

吴文娟

宋粉云

张万金

赵红

姬生国

程力惠

温金莲

谭毓治

秘书

陈小夏

《天然药物化学笔记》编写人员

主 编 程力惠
副主编 李晓蒙
编 者 (以姓氏笔画为序)
刘慧琼 严春艳 李 宁
李晓蒙 程力惠
夏小莉

《药学笔记系列丛书》前言

为帮助药学及相关专业学生学习、复习、掌握主要基础课、专业基础课及专业课的知识及其学习运用方法,今年初,科学出版社编辑和有关领导选定了这个题目,组织出版一套适合于药学及相关专业主要课程的笔记系列丛书,并把写作的任务交给了我们。参加撰写这套丛书的二十余所院校的近八十位作者,均是教学经验丰富的教学一线的老师。在编写过程中,主要参考了普通高等教育“十一五”国家级规划教材(供药学专业使用),以及全国几个主要药学院校有关课程的教学大纲,并结合了编者多年的教学经验。

这套丛书共选择药学专业的十一门主要课程,包括无机化学、有机化学、物理化学、分析化学、药用植物学、生药学、药理学、药物分析、药物化学、天然药物化学、药剂学。

每章编写内容分为板书与教案、重点词汇、自我测试与考研实战(练习题均附有参考答案)、助记图表、相关链接等。板书与教案部分以各章节主要知识点为脉络,详解重点难点,是教学的重点和复习的重点。重点词汇列出了各章的主要专业术语或主要药名的中英文,强化学生记忆。自我测试与考研实战吸收历年考试及考研试题,并附有参考答案,可供学习者自我检测之用。助记图表将各章重要内容进行提炼、总结和归纳,形成图或表,把理解记忆、形象记忆、比较记忆结合起来,有利于对内容的记忆和掌握。相关链接收集了与各章内容相关的进展、小提示、背景知识、药物发展史或趣闻小品等,有利于活跃版面,扩展知识面。每本书的字数控制在各门课程教科书的40%左右,有利于帮助同学们在厚厚的教材中抓住重点。对于临考考生,本书又可以成为离开教材仍能独立使用的贴身笔记。

本套丛书主要作为药学类专业本(专)科学生,包括成人教育、自学考试学生的辅导教材,也可作为研究生考试的辅导教材使用。对从事药学教学的教师和参加药学专业人员职称晋升考试者,亦有很好的参考价值。

我们希望这套丛书变成一组开启药学知识宝库的钥匙,奉献给正在勤奋学习、不断思考、不断进步的同学们!

在本套丛书即将出版之际,感谢参与本套丛书编写和审校的人员,他们付出了很多心血和时间。尽管我们注入大量心血,但疏忽纰漏之处在所难免,恳请广大读者提出建议和批评。联系信箱:tanyuzhi@163.com。

总主编 谭毓治

2009年10月18日于广东药学院

前 言

天然药物化学是一门运用现代科学的理论与方法研究天然药物中的化学成分的科学,既是药学专业必修的专业课,也是国家执业药师资格考试(中药学)的必考课程。本课程要求学生掌握天然药物中主要类型成分的结构特征、理化性质、提取、分离、纯化及结构鉴定的基本理论和技能,了解天然药物化学成分结构测定的一般原则和方法,以及寻找中药有效成分的途径,为开发研究新药奠定基础。

在对天然药物化学的学习中,面对厚厚的教科书和众多的概念、理论,学生们总不免有些疑惑,而翻阅经典的天然药物化学书籍,逐字阅读又很费时间和精力。为此,我们参考了普通高等教育“十一五”国家级规划教材供药学专业使用的《天然药物化学》编写了这本辅导书。各章的结构分为五个部分:①板书与教案,本书与近年药科院校使用的《天然药物化学》第5版教材配套,浓缩教材精华,使学习效率倍增;②自我测试与考研实战,采用经典题目和题型,并配有标准答案,迅速提高考研应试技能,帮助成就高分理想;③重点词汇,列出每部分重点和出现频率高的英文单词及其中文释义,便于今后阅读国外文献及进一步的学习;④相关链接,介绍课外的相关知识和内容,帮助学习和记忆,同时提高学习兴趣;⑤助记图表,介绍各知识点之间的关系,帮助记忆和加深理解知识,提高应试能力。

本书基本涵盖了天然药物化学的基础知识,注重基本概念、基本原理,浓缩教材精华,重点突出,既可以作为药学类专业本(专)科学生的辅导教材,也可作为研究生考试的参考书使用。

编 者

2009年10月

目 录

第一章 总论	(1)	第一节 概述	(118)
第一节 绪论	(1)	第二节 萜类的结构类型及重要代	
第二节 生物合成	(3)	表物	(119)
第三节 提取分离方法	(3)	第三节 萜类化合物的理化性质	
第二章 糖和苷	(31)		(132)
第一节 概述	(31)	第四节 萜类化合物的提取分离	
第二节 单糖的立体化学	(31)		(135)
第三节 糖和苷的分类	(35)	第五节 萜类化合物的检识与结构	
第四节 糖的化学性质	(38)	测定	(136)
第五节 苷键的裂解	(43)	第六节 挥发油	(136)
第六节 糖的核磁共振性质	(46)	第七章 三萜及其苷类	(142)
第七节 糖链结构的测定	(50)	第一节 概述	(142)
第八节 糖及苷的提取分离	(50)	第二节 三萜类化合物的生物合成	
第三章 苯丙素	(53)		(143)
第一节 概述	(53)	第三节 四环三萜	(143)
第二节 苯丙酸类	(54)	第四节 五环三萜	(147)
第三节 香豆素	(56)	第五节 理化性质	(152)
第四节 木脂素	(62)	第六节 三萜类化合物的提取分离	
第四章 醌类化合物	(75)		(153)
第一节 醌类化合物的结构类型 ..	(75)	第七节 结构测定	(155)
第二节 醌类化合物的理化性质 ..	(79)	第八节 生物活性	(158)
第三节 醌类化合物的生物活性 ..	(87)	第八章 甾体及其苷类	(160)
第五章 黄酮类化合物	(92)	第一节 概述	(160)
第一节 概述	(92)	第二节 甾体化合物	(161)
第二节 黄酮类化合物的理化性质		第三节 强心苷类	(162)
及颜色反应	(98)	第四节 甾体皂苷	(172)
第三节 黄酮类化合物的提取与		第九章 生物碱	(185)
分离	(100)	第一节 概述	(185)
第四节 黄酮类化合物的检识与		第二节 生物碱生物合成的基本	
结构鉴定	(103)	原理	(189)
第六章 萜类和挥发油	(118)	第三节 生物碱的分类、生源关系及	

其分布	(189)	第四节 肽类化合物	(216)
第四节 生物碱的理化性质	(196)	第五节 C ₁₅ 乙酸原化合物	(216)
第五节 生物碱的提取与分离	(205)	第六节 前列腺素类似物	(217)
第六节 生物碱的结构鉴定与测定	(207)	第七节 甾体化合物	(217)
第十章 海洋天然产物	(214)	第八节 海洋天然产物研究实例	(218)
第一节 概述	(214)	第十一章 天然药物的研究开发	(219)
第二节 大环内酯类	(215)	天然药物的研究开发	(219)
第三节 聚醚类化合物	(216)		

第一章 总 论

板书与教案

主要内容

1. 了解天然药物化学的研究内容、天然药物化学的发展及其在药学专业中的地位。
2. 了解天然药物化学成分主要的生物合成途径、结构研究的主要程序及采用的主要方法。
3. 熟悉天然药物化学成分的类型、一般理化性质。
4. 掌握各种提取、分离方法的原理及应用。
5. 熟悉色谱分离的基本原理及一般使用。
6. 了解用波谱法测定天然药物化学成分结构的一般方法。

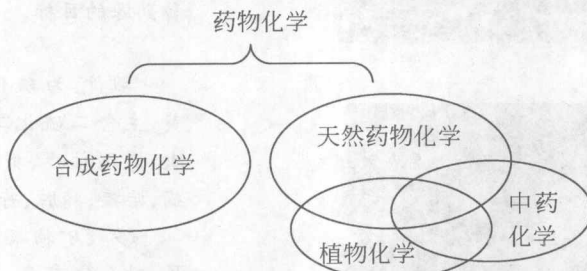
第一节 绪 论

1. 天然药物化学的概念和研究内容

- (1) 天然药物化学: 是运用现代科学理论与方法研究天然药物中化学成分及其应用的一门学科。
- (2) 研究内容: 主要指天然药物的化学成分(多为有效成分)的结构特点、理化性质、提取分离方法、结构鉴定及生成、合成途径。

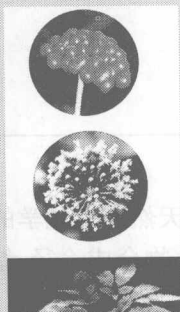
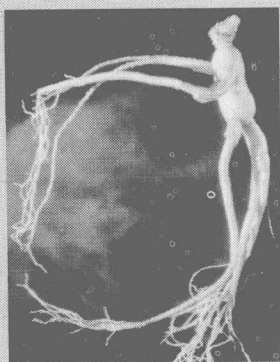
2. 天然药物化学的相关学科

- (1) 药物化学(medicinal chemistry): 合成药物化学, 天然药物化学。
- (2) 植物化学(phytochemistry)。
- (3) 中药化学(chemistry of traditional Chinese medicine)



3. 天然药物的来源 植物、动物、矿物、微生物等来源的药物。如植物来源的人参、银杏、灵芝; 动物来源的穿山甲、水蛭、鹿茸、鳖甲; 矿物来源的砒霜、石膏、硫磺; 微生物来源的五灵脂、蚕沙等。

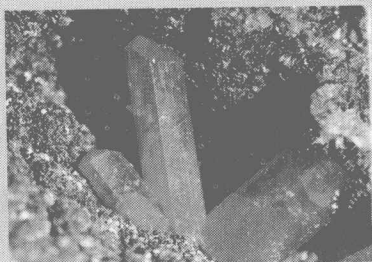
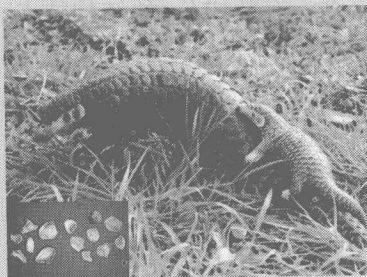
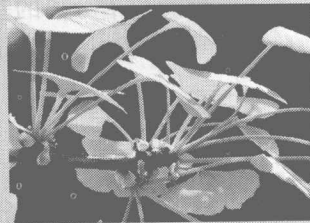
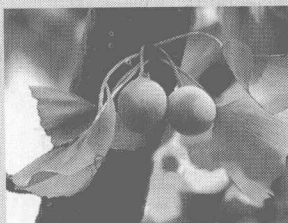
相关链接



人参:是我国传统中药,《神农本草经》中列为上品,主补五脏,安精神,定魂魄,止惊悸,明目,开心益智,久服有轻身延年之功效。

运用现代科学理论与方法研究发现了人参的化学成分和作用机制,并扩展了人参药材的来源和应用范围,人参果实、花、茎叶均得到了充分的利用。

银杏:又称白果,是我国传统的药食同源品,被称作是植物中的活化石。现代研究发现白果含白果醇、白果酸,具有杀菌功能,有化痰、止咳、补肺、通经、止浊、利尿等疗效。同时对银杏叶的化学成分和功效有了深入的认识和合理应用。银杏叶标准提取物已成为风靡欧美的植物保健品和植物药。



穿山甲:为鲛鲤科动物鲛鲤的鳞片,《本草纲目》中记载穿山甲“除痰症寒热,风痹强直疼痛,通经络,下乳汁,消痈肿,排脓血,通窍杀虫”。

现代天然药物化学研究通过明确其有效成分和作用机制来实现保护珍稀药源的目标。

雄黄:为硫化物类矿物雄黄族雄黄,主含二硫化二砷。有毒,能解毒杀虫、燥湿祛痰、截疟,用于虫积腹痛、惊痫、疟疾、痈肿、疔疮、疥癣、蛇虫咬伤。

多数矿物来源天然药物含有重金属,对人体有毒,天然药物化学研究有利于建立稳定的化学成分检测方法指导合理用药。

4. 基本概念

有效成分:天然药物中具有一定的生物活性、能起到防治疾病作用的单体化合物。

有效部位:为具有一定生物活性的多种单体化合物的混合物。如人参总皂苷、银杏总黄酮、灵芝多糖等。

第二节 生物合成

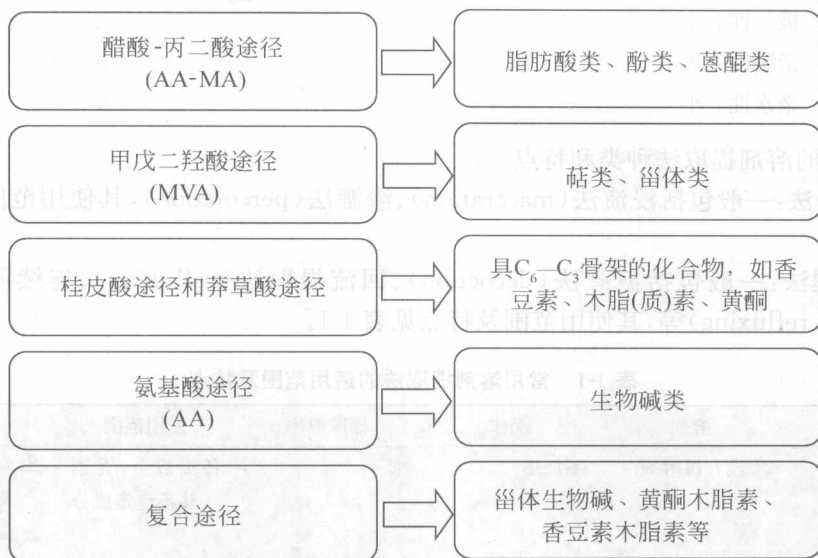
1. 基本概念

两个概念的关键区别在于代谢产物的形成先后和对植物生命活动的意义不同。

一次代谢产物:糖、蛋白质、脂质、核酸等对植物机体生命活动来说不可缺少的物质。

二次代谢产物:生物碱、萜、香豆素、黄酮、醌类等对维持植物生命活动不起重要作用,且并非在所有植物中都能产生。由一次代谢产物产生,常为有效成分。

2. 天然化合物的主要生物合成途径(五大生物合成途径)



3. 生物合成的意义 对天然化合物结构分类和推测、植物化学分类学、仿生合成及组织培养等有指导意义。

第三节 提取分离方法

1. 中草药有效成分的提取方法

(1)溶剂提取法:应用最多、适用范围最广的一种提取方法。

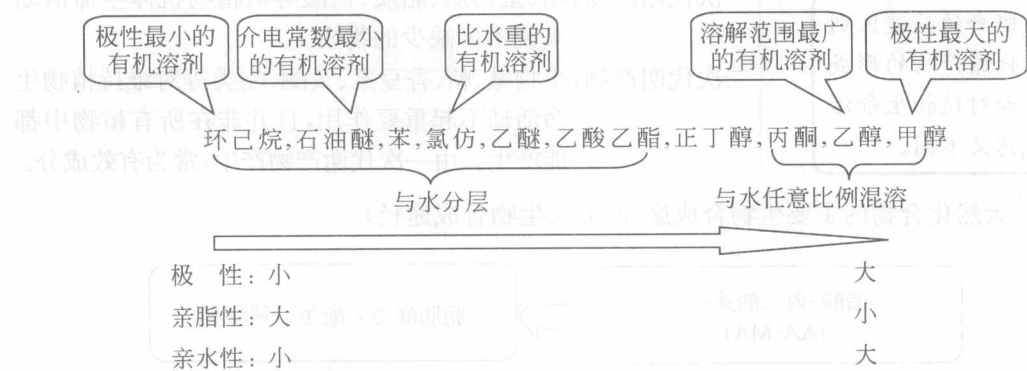
1)溶剂提取法的原理:根据相似者相溶原理,选择与化合物极性相当的溶剂将化合物从

植物组织中溶解出来,同时,由于某些化合物的增溶或助溶作用,其极性与溶剂极性相差较大的化合物也可溶解出来。

2)理想溶剂的特点

- 对有效成分溶解度大。
- 对无效成分溶解度小。
- 与有效成分不起化学反应。
- 安全,成本低,易得。

3)常用提取溶剂的种类和特点。



4)常用的溶剂提取法种类和特点

A. 冷提法:一般包括浸渍法(maceration)、渗漉法(percolation),其使用范围及特点见表 1-1。

B. 热提法:一般包括煎煮法(decoction)、回流提取法(refluxing)、连续回流提取法(continuous refluxing)等,其使用范围及特点见表 1-1。

表 1-1 常用溶剂提取法的适用范围及特点

提取方法	溶剂	操作	提取效率	使用范围	备注
浸渍法	水或有机溶剂	不加热	低	各类成分,尤遇热不稳定成分	出膏率低,易发霉,需加防腐剂
渗漉法	酸、碱或有机溶剂	不加热	高于浸渍法	酸、碱性成分,脂溶性成分	消耗溶剂量大,费时长
煎煮法	水	直火加热	高	水溶性成分宜用	易挥发、热不稳定
回流提取法	有机溶剂	水浴加热	高	脂溶性成分	热不稳定不宜用,溶剂量大
连续回流提取法	有机溶剂	水浴加热(用索氏提取器见图 1-1)	效率最高	亲脂性较强成分	热不稳定不宜用;节省溶剂,时间长

相关链接

超临界流体萃取技术在食品和医药工业有着广泛应用,例如:

植物中名贵香料的提取:不会改变香料的本香物质,收率高,质量好。

天然药物的提取:对天然药材进行全提取物和精油的提取。

天然保健品的提取:如沙棘油,小麦胚芽油,卵磷脂等的提取。

咖啡和茶叶中咖啡因的脱除和咖啡因的生产。

鱼油中DHA、EPA的提取和精制。

烟草中尼古丁的脱除和提取。

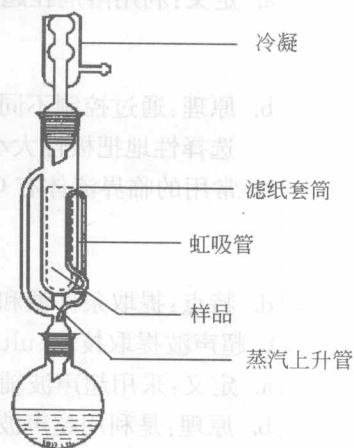


图 1-1 索氏(沙氏)提取器装置图

C. 超临界流体萃取法(supercritical fluid extraction, SFE) (见图 1-2)

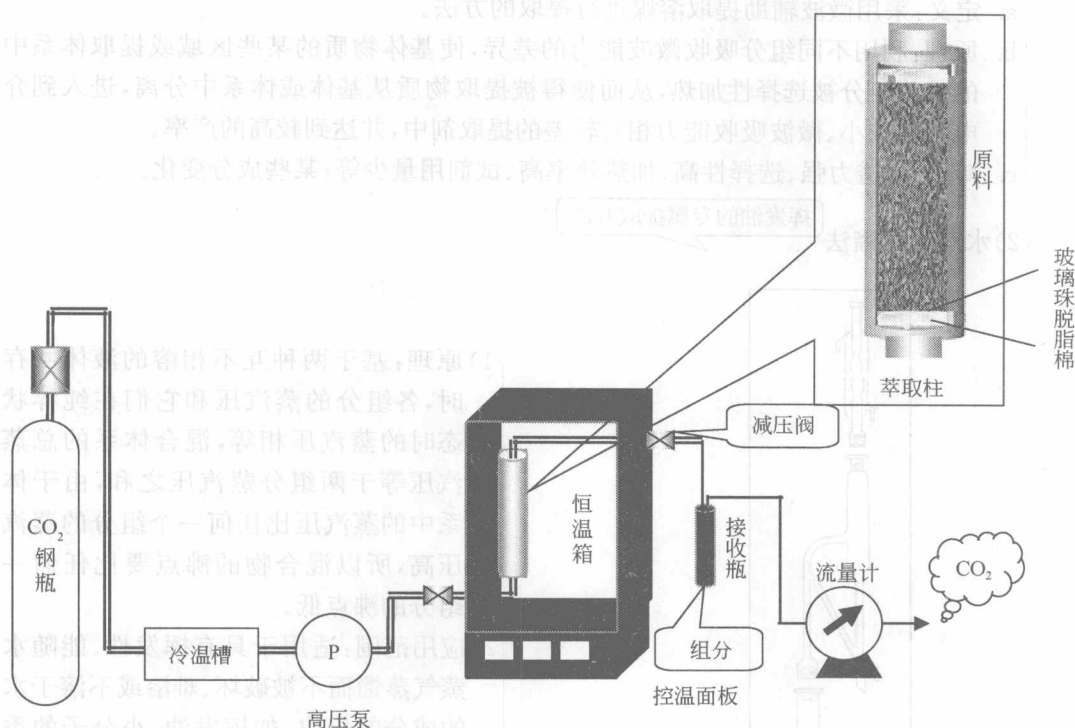


图 1-2 超临界 CO_2 萃取实验装置示意图

a. 定义:利用溶剂在超临界条件下特殊的流体性能对样品进行提取的一种方法。

特定的温度和压力

b. 原理:通过控制不同的温度、压力以及不同种类及含量的夹带剂,使超临界流体有选择性地按极性大小、沸点高低和分子质量大小不同的成分依次萃取出来。

c. 常用的临界流体有 CO_2 、 N_2O 、乙烷、庚烷等。

最常用的超临界流体, 安全, 成本低。

d. 特点:提取条件温和、环保、效率高。

D. 超声波提取技术(ultrasonic wave extraction)

a. 定义:采用超声波辅助提取溶媒进行提取的方法。

b. 原理:是利用超声波产生的强烈的空化效应、机械振动、高的加速度、乳化、扩散、击碎和搅拌作用,增大物质分子运动频率和速度,增加溶剂穿透力,从而加速药物有效成分进入溶剂,促进提取的进行。

c. 特点:不改变有效成分结构、缩短提取时间、提高提取效率。

E. 微波提取技术(microwave extraction)

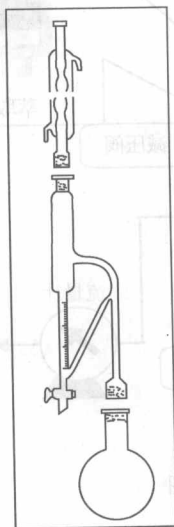
a. 定义:采用微波辅助提取溶媒进行提取的方法。

b. 原理:利用不同组分吸收微波能力的差异,使基体物质的某些区域或提取体系中的某些组分被选择性加热,从而使得被提取物质从基体或体系中分离,进入到介电常数较小、微波吸收能力相对较差的提取剂中,并达到较高的产率。

c. 特点:穿透力强、选择性高、加热效率高、试剂用量少等;某些成分变化。

挥发油的专属提取方法

(2)水蒸气蒸馏法



1) 原理:基于两种互不相溶的液体共存时,各组分的蒸汽压和它们在纯粹状态时的蒸汽压相等,混合体系的总蒸汽压等于两组分蒸汽压之和,由于体系中的蒸汽压比任何一个组分的蒸汽压高,所以混合物的沸点要比任何一组成分的沸点低。

2) 应用范围:适用于具有挥发性、能随水蒸气蒸馏而不被破坏、难溶或不溶于水的成分的提取,如挥发油、小分子的香豆素类、小分子的醌类成分。

3) 装置:挥发油提取器,见图 1-3。

图 1-3 挥发油提取器装置图

(3) 升华法

- 1) 升华法的原理: 固体物质受热不经过熔融, 直接变成蒸汽, 遇冷后又凝固为固体化合物, 称为升华(见图 1-4)。
- 2) 升华法的应用: 用于具有升华性的成分提取, 如某些小分子香豆素、蒽醌、樟脑、咖啡因等。

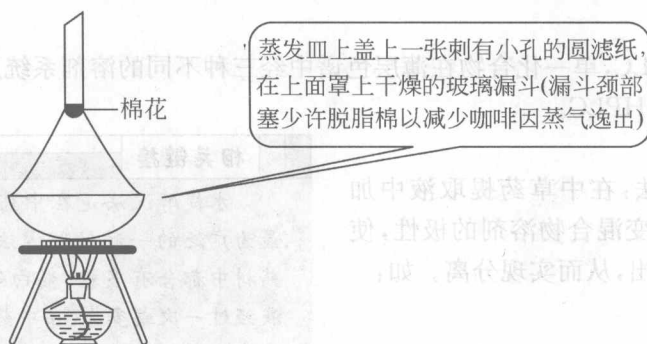


图 1-4 升华法制备咖啡因装置图

2. 中药有效成分的分离与精制

(1) 根据物质溶解度差别进行分离

联系记忆天然药物化学实验 I 中, 采用重结晶法纯化芦丁的原理、操作过程和实验结果

1) 结晶及重结晶法

利用不同温度可引起物质溶解度的改变的性质以分离物质。将不是结晶状态的固体物质处理成结晶状态的操作称结晶; 将不纯的结晶进一步精制成较纯的结晶的操作称重结晶。

结晶法实施的重要条件: 合适的溶剂、浓度、温度。

A. 溶剂选择的一般原则

- a. 与目标成分不发生化学反应。←尤其是对于具有酸、碱性的化合物
- b. 冷时对所需要的成分溶解度较小, 而热时溶解度较大。←如芦丁, $S_{\text{热水}}:S_{\text{冷水}}=50:1$
- c. 对杂质溶解度很大或很小。
- d. 沸点低, 易挥发; 无毒或毒性小。
- e. 单一溶剂或混合溶剂。←混合溶剂应用更为广泛

B. 结晶操作: 结晶操作实际是进一步分离纯化过程, 一般是应用适量的溶剂在加热至沸点的情况下将化合物溶解, 制成过饱和溶液, 趁热滤除不溶性杂质, 放冷以析晶。

C. 结晶纯度的判定: 三个判断方法。