

天然药物化学

TIANRAN
YAOWU HUAXUE

沈彤 田永强 刘武霞 郑尚珍 编著



甘肃科学技术出版社

天然药物化学

TIANRAN
YAOWU HUAXUE

沈彤 田永强 刘武霞 郑尚珍 编著



常州大学图书馆
藏书章

图书在版编目 (C I P) 数据

天然药物化学 / 沈彤等编著. -- 兰州 : 甘肃科学技术出版社, 2010. 4

ISBN 978-7-5424-1279-9

I. ①天… II. ①沈… III. ①生药学—药物化学
IV. ①R284

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第063106号

责任编辑 陈学祥 (0931-8773274)
封面设计 黄 伟
出版发行 甘肃科学技术出版社(兰州市南滨河东路520号 0931-8773237)
印 刷 甘肃新新包装彩印有限公司
开 本 787mm×1092mm 1/16
印 张 17.25
字 数 398千
插 页 1
版 次 2010年7月第1版 2010年7月第1次印刷
印 数 1~1000
书 号 ISBN 978-7-5424-1279-9
定 价 35.00元

序

天然药物化学与天然有机化学均是有机化学的分支和前沿学科。由于当今世界高新科技突飞猛进的发展及学科之间相互深透，向天然药物化学在低碳环保科学、分子生命科学、生物工程学、无公害的医药科学和现代农业化学等方面提出了严峻的要求，从而也促进和推动了这一学科快速发展，一个研究和开发天然药物的化学热潮正在兴起，一些不同类型的大专院校纷纷新建或增设这门专业学科，以适应现代人类社会发展的需求。

纵观当今国内外大专院校根据培养目标，出版了不少有针对性的天然有机化学、天然药物化学和天然植物化学等教材，有的教材偏重内容大而全、高而精；有的偏重于对口专业的需要，如科学院（所）偏重于深入全面的对化学成分和分子结构分析方面的内容；制药专业偏重于制药分离工程研究内容；医药专业偏重于中草药成分化学的内容。在化合物分类、内容深度取舍和化学分析、色谱和波谱分析等方面根据专业培养目标的需要，也各有千秋。但对于学时较少，要求学而精、知而广、适应性强的专业来讲，都不便于教与学。

基于上述原因而编写的该教材，其针对性很强。该书的作者们有的有数十年长期从事天然有机化学教学和药用研究开发的老教授、有的受过系统天然有机化学和天然产物生物活性学习和研究，并从事多年的专业教学与研究、在开发新产品等方面具有丰富实践经验和博士学位的中青年教授。该书的编写是以他们曾经编写的原有教材为范本，总结教学教书育人实践经验结合深入工厂指导技术开发的成功经验，以此为基础，多次修改了原有教材，重新编著了这本反映学科新成就、新技术和面向社会生产实用性的教材。在系统看了该教材后，本人认为该书具有以下突出特点：

- 1.在教材取舍方面：弃去包罗万象的大而全，立求简明扼要。在教学时

数少的情况下，既能学到有用基础理论知识，又能学到当今用于天然药物、天然农药、中药材的深加工和精细化工等相关的开发实际有用的新技术。

2.教材叙述方面：力求深入浅出，把最基本章节内容写得生动易学易懂，读后能启发学习者思维，便于自学。

3.力求编入最新理论、新技术和新知识。例如近年来国内外发展起来的最新萃取技术、多种色谱分离纯化技术、利用多种光谱技术解析和鉴定分子结构，纯化和筛选生物活性物质。

4.书中作者将自己长期从事于指导培养研究生的教学、科研经验和深入工厂、研究单位指导开发新产品生产实践的技术编入书中，使本书更具有“产、学、研”理论与实践相结合的应用价值。

5.该书还对天然新药的开发技术作了介绍，使读者更加切合实际的学到有用的知识。

6.该书教材内容上还注意了自然生态环境科学知识和再生资源利用的内容。

总之，该书简明扼要、深入浅出、力求基础与实际相结合，能满足不同专业教学、科研的需要和读者自学。

该书出版无疑对提高天然药物化学教学质量和普及天然有机化学知识起到抛砖引玉的重要作用，特缀数语，以致庆贺！

沈序维
2010年4月于兰州

前 言

天然药物化学是研究天然产物的有效成分的提取分离,纯化精制,分子组成,结构鉴定,理化性质,生物活性,生物合成,结构改造和全合成以及开发利用的一门新兴学科,是有机化学、生物学、分子生物学、药用植物化学、现代色谱学和现代光谱学交叉的一门学科。本书主要内容包括十二章,可分为三部分即:天然药物化学的新发展和研究方法;天然有机化合物的分离纯化原理和技术;各类常见天然有机化合物的分离提取,结构特征及其结构鉴定的近代研究方法。

本书知识结构严谨,系统性强,理论与实践并重。根据我们数十年教学和研究的经验和学术积累,系统介绍了本学科的主要内容,正确处理了理论和实验的关系。同时结合了作者数十年来所研究的6科9属40余种药用植物,共分离鉴定出近1000余种化合物,其中有100余种为国内外文献尚未报道过的新化合物,这些内容在本书相关章节中都有选择的做了反映,这就大大丰富了本书的实践性及其应用开发的潜在学术价值。教材内容简明扼要,充分考虑到学时较少的特点,在阐明各类天然化合物基本结构类型,基本原理的基础上,注重了联系实际,开发利用等有关问题,深入浅出,文字简练,深浅适度。

本书不仅适用于药学专业、化学化工及生化专业本科生、研究生必修教材和相关专业选修课用书,而且还适用于医学院校、农牧院校和工科院校等相关专业教学参考书。同时,也适用于有志于天然有机化学、药学研究的人员自学和升学用书。

本书由沈彤、田永强、刘武霞、郑尚珍编著,郑尚珍统稿并审阅。由于编者业务能力有限,本书错误和不足之处在所难免,真诚希望读者批评指正。

编者

2010年3月

目 录

第一章 概论	1
第一节 天然药物化学和天然有机化学	1
第二节 天然药物化学发展概况	2
第三节 研究天然产物的方法	7
第四节 天然药物研究的最新发展趋势	11
第二章 天然药物的提取与分离纯化	14
第一节 概述	14
第二节 天然药物的分离纯化原理和技术	19
第三章 天然有机物立体结构简介	45
第一节 概述	45
第二节 环状天然有机化合物的立体构型	55
第四章 挥发油及其药理活性	66
第一节 挥发油	66
第二节 几种植物挥发油研究实例	73
第五章 萜类化学	75
第一节 萜类的含义和分类	75
第二节 萜类的生源关系	77
第三节 萜类的结构类型	78
第四节 萜类化合物的理化性质和鉴别	89
第五节 萜类化合物的提取分离	91
第六节 萜类化合物的波谱解析	95
第六章 生物碱	98
第一节 概述	98
第二节 生物碱的分类和结构类型	100
第三节 生物碱的理化性质	106
第四节 生物碱的提取分离	116
第五节 生物碱的结构鉴定方法	122
第六节 天然药用植物中含生物碱举例	130
第七章 黄酮类化合物	134
第一节 基本结构及分类	134

第二节 黄酮化合物的理化性质·····	140
第三节 黄酮化合物的鉴别·····	140
第四节 黄酮化合物的提取和分离·····	145
第五节 利用现代波谱技术测定黄酮化合物的结构·····	152
第八章 苯丙素类·····	166
第一节 苯丙烷类简介·····	166
第二节 香豆素·····	167
第三节 木脂素类·····	180
第九章 醌类化合物·····	192
第一节 蒽醌类化合物的结构和分类·····	192
第二节 醌类化合物的性质·····	197
第三节 醌类的呈色反应及鉴别·····	199
第四节 醌类的提取分离·····	202
第五节 醌类化合物的结构测定·····	204
第六节 含醌类的天然药物结构鉴定实例·····	211
第十章 甾族(及其苷)类化合物·····	218
第一节 概述·····	218
第二节 主要甾族类化合物类别·····	220
第三节 强心苷类·····	225
第四节 甾体皂苷·····	236
第十一章 苷类·····	247
第一节 结构和分类·····	247
第二节 苷的理化性质·····	255
第三节 苷类的提取分离·····	257
第四节 苷的鉴别·····	257
第五节 苷的结构测定·····	258
参考文献·····	266

第一章 概 论

第一节 天然药物化学和天然有机化学

天然有机化合物或称天然产物 (Natural Products), 是指陆生和海生动物、植物、昆虫和微生物体内的有机物以及由代谢所产生的有机物。据统计, 约有几千万种之多。其中: 有含量高的大分子, 如蛋白质、多肽、核酸、淀粉、多糖、类脂及其类似物; 有含量低的小分子, 如萜类、甾族类、黄酮类、生物碱、酚酸及其苷类, 以及一般的含氧、含氮等天然产物; 有微量的小分子, 如维生素、抗生素和病毒类; 还有超微量的小分子, 如引诱激素、信息素和生长激素等等。

天然药物化学 (Natural Products Chemistry) 是用现代科学理论及技术研究天然产物的提取分离、纯化精制、分子组成、结构鉴定、理化性质、生物活性、生物合成、结构改造、仿生合成和全合成以及开发利用的一门新兴科学, 是有机化学的先驱、延伸、扩展和深化。学科间的相互渗透和协作是科学发展的动力之一, 天然药物化学与药物化学、生物化学、分子生物学、生命科学、药理学、毒理学、微生物学及生物工程等密切结合才有强大的基础和生命力, 天然药物化学又依赖于现代色谱学、波谱学、生物学、物理学、数学和合成化学等的发展而得以推动和丰富。

天然药物化学研究的对象来自于取之不尽、用之不竭的自然界再生资源, 而又与人类生存休戚相关。无论现在和将来都是经久不衰、高潮迭起和令人振奋的一门学科。天然药物 (在我国亦称中草药) 具有本身的特色, 与祖国医学一起构成中华民族文化瑰宝, 为人类的繁衍昌盛做出了巨大贡献。当代化学家称它为: “正在开垦的处女地”、“绿色革命的武器”。天然产物的研究被认为是有机化学发展的动力之一, 由于天然有机化合物结构的巨大可变性和结构多样性, 所以研究这些化合物, 拓宽及深化了有机反应知识, 它一直以来吸引着化学家们的强烈兴趣。

第二节 天然药物化学发展概况

地球上出现人类,为了生活和生存,就有了天然产物的利用和开发,当时只不过是直接利用罢了,如:直接食用植物的种子和果实、动物的肉及脂肪、利用果子使其天然发酵制果酒、直接从植物中提取染料和色素、利用石油和煤作燃料、直接用植物治病等等。人类真正有意识的使其成为一门科学来研究,是17世纪以后的事。我们的祖先早在17世纪初就从乌头中发现结晶体,但对其系统研究则是欧洲化学家从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。之后又从南美洲治疗疟疾的植物金鸡纳中分得抗疟成分奎宁,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)、平喘药麻黄碱(ephedrine)、驱虫药山道年(santonin)、强心药地高辛(digoxine)及去乙酰毛花苷(deslanoside)等。这些植物药的发现极大地丰富了天然药物化学。使得受到极高的重视,更促进了天然药物化学的发展。至今它们一直沿用并得以发展,20世纪治疗高血压药利血平(reserpine)与抗癌药长春新碱(vincristine)的发明,再次将天然药物研究推上新的热潮。全世界天然药物来源途径甚多,有近25万种植物,其中不到10%被测过某种生物活性,而被高通量筛选过的更为稀少。我国地域辽阔,各地气候差异悬殊,天然药物资源丰富,种类繁多,中医药引用历史悠久(已有数千年),中草药资源多达12 000余种,对从事天然药物研究提供了得天独厚的条件,一直都是我国有机化学家和天然药物化学家研究的重要对象。

近50多年以来,我国以中草药为原料开发出40多种特有新药,如黄连素、四氢巴马汀、东莨菪碱、樟柳碱、石杉碱甲、芫花酯甲、靛玉红、天麻素、草乌甲素及丹参酮IIA等,近10余年来,国内外天然药物的研究和开发利用,取得长足进展,尤其是我国科学家们从绿茶中得到的没食子酰表没食子儿茶素(EGCG)、葡萄中的白藜芦醇(resveratrol)、大豆中的染料木黄酮(genestein)等具有防治肿瘤作用的研究成果,是天然药物化学的又一次新贡献,更引起国内外医药界的高度关注,这些成绩展现了中药现代化的前景。2001年版美国药典已正式收载银杏、月见草油、卡瓦内酯、金丝桃素、人参、七叶皂苷等20余种畅销的药材及其制剂的质量标准,表明天然药物和药用植物已开始得到美国官方的认可,揭开了天然药物发展史上新篇章。

天然药物化学的发展为新药开发提供了化学多样性基础。而现代科学又给天然药物的开发利用带来了巨大的变化。计算机的应用将新技术与新仪器推向高精密度、准确性、微量化与自动化,使天然药物的分离从原来常规溶剂分离、层析分离向高效自动化发展。目前高效液相色谱(HPLC)、超临界流体色谱(SFE)和离心分溶色谱(CPC)已被广泛应用。同时用于结构分析的高分辨质谱(HRMS)、二维核磁共振谱(2D-NMR)及X-射线衍射法等已日趋普及。为结构和纯度鉴定提供了有力技术手段。测试样品用量已由毫克级进入微克级水平。随着现代药理学、分子生物学等理论及相关技术的发展,

天然药物开发途径和手段也不断现代化,分子途径已逐渐成为开发新药的主要途径,人们运用在分子水平上建立起来的新的生物活性测试体系进行广泛筛选,将会发现更多、更新之天然药物。概括起来天然有机和天然药物化学的产生及发展可大致分为以下几个阶段:

一、18 世纪初至 19 世纪末是天然有机初建时期

特点:理论原始、经典;技术简单、设备简陋;分析和分离样品需要量大,纯度差;需要时间很长。如:

1.提取分离——仅用简单的萃取原理,简单的蒸馏装置和原始的结晶、萃取和升华方法。

如 1776 年从葡萄汁中提取酒石酸;1770 年从柠檬汁中提取柠檬酸;1775 年从尿中提取尿酸和尿素;1780 年从酸奶中提取乳酸;1780 年从甘蔗汁中提取蔗糖;1805 年从鸦片中提取吗啡;1820 年从金鸡纳树皮中提取奎宁;1825 年从类脂中提取胆固醇类等等。

2.分析鉴定原始、粗糙,精确度差。

如:J.Gay-Lussac、J.J.Berzelius、J.B.Dumas 等学者创建元素分析,测定了天然产物组成和含量,进而确定分子式、分子量,通过化学降解反应和结合人工合成方法确定其分子结构。

3.在人类历史上首次出现了简单天然产物的人工合成。

如:1828 年 Wohler 合成尿素;1845 年 Kolbe 合成醋酸;1854 年 Berthelot 合成油脂;1861 年 Blyden 合成糖类等等。

二、20 世纪初至 50 年代是天然有机化学发展较快的时期

1.理论深化、完善而系统。

提取分离技术有重大的进展。如:在分离纯化等方面建立了蒸馏、精馏原理、相似相溶原理、分配定律、解析与吸附原理、离子交换、酸碱理论、络合理论、电泳以及手性分子拆分等等理论和技术。

2.仪器设备先进、配套、精密。

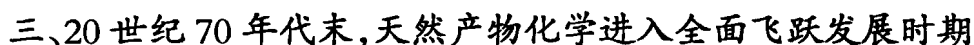
如:渗漉和蒸馏、精馏装置,各种色谱(吸附和分配色谱)、离子交换、电泳和电渗分离技术等,用于提取分离纯化天然产物;红外、紫外、X-衍射、核磁共振、MS、CD、ORO(旋光分散)等分析测试手段与化学反应相结合开始用于分子结构的鉴定。

3.结构鉴定出现了微量和超微量化,大大缩短了时间,提高了效率。

4.新的天然产物不断地被发现和分离鉴定出来。

如:1929 年 Fleming 发现青霉素;1945 年确定了它的结构;1929 至 1935 年发现了性激素;1915 至 1938 年发现了肾上腺皮质激素(A);1931 年 R.Kuhn 用 Al_2O_3 层析柱分离出几种类胡萝卜素和叶绿素;1932 年确定了胆酸(B)和胆固醇的分子结构;1938 年发明了流动液相色谱、吸附色谱、薄层色谱和纸色谱;1952 年 James 发明了气相色谱;1944 年 Waksman 发现了链霉素;1939 年 Butenandt 经过 17 年的努力在 1956 年首次从 31 万只雌蚕的发香腺中分离得到引诱激素(蚕醇 Bombykol) 5.25mg,通过降解反应证实结构为 10

由于天然有机化学的急速进步,新概念、新理论、新技术不断完善和建立起来。大量天然产物被发现,这门科学得到划时代的发展。

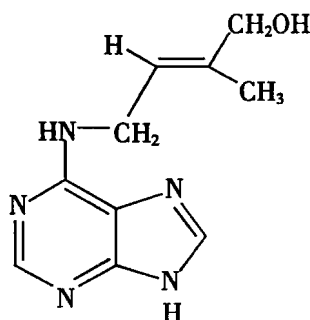


各种先进仪器配套联用:如相流分配提取技术、高效液相色谱分离鉴定技术、各种色谱联用分离技术、色谱、质谱联用分离鉴定技术等等;过去只能分离含量高的天然产物(百分之几,千分之几),现在可以达到微量及超微量(百万分之几,千百万分之几)。

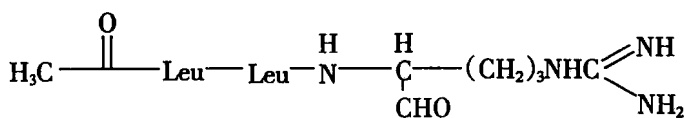
各种最先进、精密的分离和分析仪器成龙配套。以前用化学方法通过降解反应和合成等方法来鉴定结构,不仅用量大,而且费时。要鉴定一个简单的天然产物,往往需要样品以克计,时间在数月乃至一年甚至数十年的时间;而今所需样品仅需数毫克,数十毫克,时间可在数小时或几天内完成。

例如:细胞分裂素于 1963 年 Letham 和 Miller 从水稻种子中发现的,而后在 1966 年从中分离出来,并确定了它的结构为:6-(4-羟基-3-甲基丁基-反-2-烯氨基)嘌呤(F)。他用 60kg 种子以 90%乙醇液进行提取,用阳离子交换柱层析,以洗脱剂 70%乙醇-水洗脱,再用 4mol/L HCl 溶出,浓缩成浸膏,用各种层析技术,最后重结晶得到 mp:188℃ 4.2mg Zeatin(玉米素,即 N⁵ 异戊烯腺嘌呤)。

再如:1969 年梅泽(日本)分离出酵母酶抑制剂(亮肽素(Leupeptin)(G))。



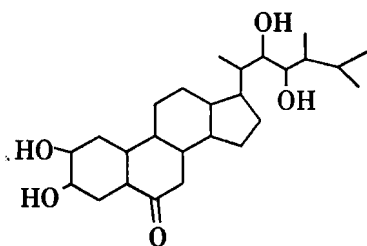
(F)



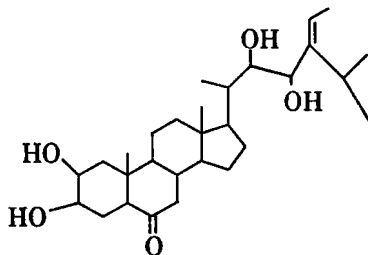
(G)

1970 年美国 Mitchell 们从 40kg 花粉中分离出 40mg 植物激素 (H)(含量仅 100 万分之一)。

1979 年日本横田孝雄从 40kg 苦力虫分离出 95mg 活性激素(I),又从 34kg 青虫子中分离出 4 种活性物质产量分别在 160mg、50mg、12mg 和 20mg。



(H)



(I)

四、20 世纪 80 年代至今是天然药物化学进入高速发展全盛时期

1. 出现许多先进提取分离仪器,如:各式各样高效精密制备气相色谱、离子交换色谱、反相色谱、高效液相色谱、圆二色谱、电泳、电渗、膜分离、超临界萃取等技术;在结构鉴定中,四大波谱技术已进入档次更高、精密度好,分析一条龙时期,特别是核磁、质谱,2D-NMR 谱、HRMS、反应 MS、X- 单晶衍射等设备,与计算机联用,做到了简便、灵敏、高效、准确、超微量。样品仅需毫克级,可在数分钟乃至数小时就可完成。

河豚毒是从 100kg 的海蜇中经 30 多种分离法和 40 多个工序得到 10g 左右产物。由

此,一些超微量的天然产物可能被发现,并鉴定出结构。当今,新的天然产物每年以数百计的速度增长。

2.寻找新型高活性天然产物,研究对象从平原陆地到高寒高原地区,从陆地生物到海洋生物,从近海区到深海区。据文献报道:目前有 25 万种植物仅开发了 5%;有数十万种动物仅开发了 2%~4%;有 100 余万种海洋物种中仅开发了 1%~2%。可见这个领域的研究潜力很大,尤其是当今时期,我国经济战略将重点转向西部,西北地区天然产物的开发,特别在中药国际化的影响下,天然药物的开发前途十分广阔。

3.特异性的有机金属试剂合成和高选择性反应的开发和建立,为人工全合成天然产物创造了有利的条件。如:新型碱(NaH , BuLi);金属有机催化剂(Pa-Ph_3 , Cu-Li 试剂等);硅试剂(R_3SiH 等);磷试剂($\text{PCOR}_3 \rightarrow \text{O}$ 等);硼试剂(R_2BH 等);选择性氧化剂($\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{AC}_2\text{O}$);新的脱氢试剂($\text{LDA/PhseBr} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$);选择性还原剂 [$\text{Rh}(\text{CO})\text{R}$, R-DiamP] $^+\text{BF}^-$ 等等。

由于以上这些特征试剂的开发成功才得以使高生物活性、高选择性及具有特殊功能的天然产物实现全合成。如上述的赤霉素 GA_3 合成(中间经过 33 步反应。又如,1981 年 R. B. Wood 发表了红霉素的全合成,中间经过 60 步反应,涉及 7 个手性碳原子)。诸如维生素 B_{12} 、美登素、三尖杉碱、青蒿素等等成功完成全合成,表明当今在这一领域仍十分活跃。

4.生物合成和仿生合成及构效与活性关系的研究向纵深发展并取得可喜的进步。组合化学(combinatorial chemistry)是近年来在国际化学和药物基础研究领域兴起的一门新研究分支,被化学家认为是合成大量供生物活性筛选化合物最有效的新技术。其最大的优点是它比经典有机合成能更快速有效地合成大量化合物和众多同系物,和快速活性筛选技术(high-throughput screening)结合也加速了药物化学的发展,特点是能同时合成大量化合物,形成较大的化合物库供活性筛选用。经过近 50 年的研究,部分天然产物如古豆碱(pygrine)、罂粟碱(papaverine)、石蒜碱(locorine)、槲皮素(quercetin)、奴弗比霉素(novobiocin)、麦角甾醇(ergosterol)等的生物合成途径已较明确并为有机合成提供了优选的合成途径。

5. 以获得高效低毒的创新药为目的,以天然活性化合物为先导物,合成一系列结构类似物,进行构效关系研究。天然产物化学研究所提供的活性物质结构新颖,疗效高,不良反应少。从天然产物中寻找生物活性成分和先导物以研究创制新药是世界各国新药研究科学工作者公认的有效途径之一,已取得许多重要成果。

综上所述,天然药物化学的研究硕果累累,为人类健康、工业农业等做出了很大贡献。但从丰富的植物、动物、微生物资源来看,仅是很小一部分,更是中药宝库中很少的一部分,进一步研究的题材尚很宽广,这是一个挖掘不完的宝库,是中国特有的巨大宝藏,中国学者只要坚持不懈地努力,定会取得重大发现,为人类天然药物科学发展做出巨大贡献。

第三节 研究天然产物的方法

一、准备工作和预试验

1. 准备。

调查研究、查阅文献、确定研究的内容和目的、制订方案、进行原植物品种的鉴别。其鉴别方法通常是通过植物药的外观性状,组织粉末显微镜观察,物理、化学分析,生物测定及标本、药典上所规定的鉴别方法等等。然后调查资源,将采集的试样,请专家鉴定,确定植物的科属种和学名之后,清除杂质,及时阴干以防腐烂,置阴凉处保存。

2. 预试。

(1) 植物的化学成分可以通过植物的外观特征,即通过色、香、臭、味等性状,进行初步判断。如植物样品断面有油迹渗出,且有挥发性特异香气,或表面有腺毛,嗅之有香气或臭气,多含有挥发油(精油)或树脂成分,还可以用精油或药典规定的方法进行定量;植物样品挤压后有油迹渗出,且不挥发的,则多含脂肪油;香豆素类、黄酮类和蒽醌类及其衍生物,多半含有特殊的颜色,根据色质可预知化学成分类别;试样断面有粉屑,则多半含有淀粉;菊糖及其他糖类多数口尝有甜味;生物碱、苷类有苦味;味酸者则含有有机酸类;新鲜样品断面遇空气后,断面变红棕色,口尝有涩味并有收敛性,可能是鞣质类;试样有渗出物遇水膨胀呈胶冻状,可能含有树脂、黏液;渗出物烧之冒黑烟,有香气,遇水不溶解,不膨胀,可能是树脂。

(2) 化学初试。要研究天然产物化学成分,首先要进行简单的化学预试验,推测试样中含有那些化学成分。

提取试样预试:将约 100g 试样依次用石油醚、苯、乙酸乙酯、乙醇温浸,将浸出液冷却,若无结晶析出,分别回收溶剂,残余物配成一定浓度的试验液,按各类化合物特征反应进行鉴定。要判断预试的化学成分是无机物还是有机物,一般可用灼烧来鉴别,样品经过灼烧后,无机物不燃烧且有残渣;有机物能燃烧,且有二氧化碳和水放出,灼烧后无残余物。

a. 生物碱的检查。取 15 ml 酸性乙醇溶液,用 5% 氢氧化铵溶液调节 pH 值至中性,在水浴上蒸干,加入 3 ml 5% 硫酸溶液溶解残渣,过滤,滤液作以下试验:

硅钨酸试验:取 1 ml 滤液,加硅钨酸试剂 1~2 滴,如生成浅黄色或灰白色沉淀,表明含有生物碱成分。

碘化铋钾试验:取滤液 1ml,加入碘化铋钾试剂 1~2 滴,如生成浅黄色或红棕色沉淀,表明有生物碱成分(注意:乙醇存在有干扰,事前应将乙醇除去再做)。

碘化汞钾试验:取滤液 1 ml,加入碘化汞钾试剂 1~2 滴,如产生淡黄色或白色沉淀反应,表明有生物碱成分存在。

b. 鞣质的检查。

三氯化铁试验:取热水提取液 1ml 加入 1% 三氯化铁乙醇溶液 1~2 滴,如有绿色、蓝绿色或紫色反应表明含有鞣质和酚性成分。

氯化钠白明胶试验:取热水浸提液 1ml,加入 1% 氯化钠白明胶试剂 1~2 滴,如出现白色沉淀或混浊现象,表明有鞣质成分存在。

c. 蒽醌及其苷类检验。

碱性试验:取甲醇浸提液 1ml,加入 10% 的氢氧化钠溶液 1ml,若产生红色反应,加入少量 30% 过氧化氢溶液,加热后红色不褪,用酸溶液调节至酸性,红色消失者表明含有蒽醌或其苷类。

醋酸镁试验:取甲醇提取液 1ml,加入 1% 醋酸镁甲醇溶液 3 滴,产生红色者表示含有蒽醌及其苷类。含有蒽醌的植物横切面多呈黄色,如再加 1 滴氨水呈淡红色,也示阳性。

d. 黄酮类及其苷类检测。

盐酸—镁粉反应:在 1ml 的甲醇提取液中,加入浓盐酸 4~5 滴及少许镁粉。在沸水浴中加热 3 min,如呈红色反应,表示有黄酮或黄酮苷类成分存在。在 1ml 试样的乙醇提取液中加入锌粉和稀盐酸 2~3 滴,在锌粉周围渐渐现红色,后加氢氧化钾变为暗绿色;但有时候镁粉和锌粉试验所得的结果不完全一致,有的黄酮苷与盐酸镁粉成阳性反应,代以锌粉则呈阴性反应;白色花冠如含有黄酮类,用氨气薰时也呈黄色。

荧光试验:取甲醇提取液 1ml,在沸水浴上蒸干,加入硼酸的饱和丙酮溶液及 10% 枸橼酸丙酮溶液各 1ml,继续蒸干,将残渣在紫外灯下照射,如观察到有强烈的荧光现象时,则表明有黄酮或黄酮苷类存在。

e. 皂苷类的检查。

泡沫试验:试样 1g,加水 10ml,水浴上加热 30 min,冷却后的水提取液,振荡时产生肥皂水似的泡沫,放置 10 min,泡沫没有明显消失,表明有皂苷成分。如水提取液呈酸性时,应加碱调节 pH 值至弱碱性。

溶血试验:在玻璃板上滴一小滴血球混浊液,置显微镜下,然后滴加水提取液少许,如血球破裂、消失,表明含有皂苷成分。

f. 三萜和甾体类的检查。

醋酸酐—浓硫酸试验:提取液在水浴上蒸干后,溶解在醋酸酐中,沿管壁加入 1ml 的醋酸酐—浓硫酸试剂 (19:1),在两液界面开始呈红色,慢慢变成紫色,再变为青色,最后变为绿色,则可确认为甾体;如最后变为红色,则认为是三萜类 (Liebermann-Burchard 反应)。

氯仿—浓硫酸试验:取上述蒸干的试样用 1ml 氯仿溶解,加 1ml 浓硫酸,如氯仿层有红色或青色反应,并有黄色转变为红色—青色—污绿色的一系列变化,表明含有植物甾醇或三萜成分,其中甾醇变化较快。

冰醋酸—乙酰氯试验:取上述制备的试样,用 1ml 冰醋酸溶解,加乙酰氯 5 滴和氯化锌结晶数粒,稍加热,如有淡红色或紫红色反应表明含有植物甾醇。

g. 糖、多糖及其苷类的检查。

Fehling 反应:取 2ml 热水提液加入新配制的碱性酒石酸铜试剂 4~5 滴,在沸水中加热 5 min,如产生红棕色沉淀,表明含有还原糖类。

α -萘酚试验:取 1 ml 热水提取液,加入 5% α -萘酚乙醇溶液 2~3 滴,摇匀,沿试管壁缓缓加入 0.5 ml 浓硫酸,如在交界处很快形成紫红色环,表明含有糖类、多糖及苷类。

h. 有机酸检验。

酸碱度试验:用 pH 试纸测定水提取液,如试纸颜色指示 pH 在 7 以下范围,表明含有有机酸成分。

显色试验:取 1 ml 酸性乙醇提取液,用 5% 氢氧化铵溶液调节 pH 至中性,再按圆形滤纸层析法检查有机酸;提取液加入铅盐溶液,如发生沉淀,表明含有有机酸类。

i. 酚酸类的检验。

三氯化铁试验:取 1 ml 酸性乙醇提取液,加入 1% 三氯化铁溶液 1~2 滴,如有绿、蓝绿或暗紫色的反应,表明有酚性成分。

重氮化试验:取 1 ml 酸性乙醇提取液,加入 1 ml 3% 碳酸钠溶液,在沸水浴中加热 3 min,再在冰水浴中冷却,加入新配制的重氮化试剂 1~2 滴,如出现红色反应,则表明有酚性成分。

j. 蛋白质、多肽氨基酸类的检验。

双缩脲反应:取 1 ml 冷水提取液,加入 10% 氢氧化钠溶液 2 滴,摇匀,滴入 0.5% 硫酸铜溶液,随时振摇,观察颜色变化,如呈现紫色、红色或紫红色,表明含有多肽或蛋白质。

茚三酮试剂反应(Ninhydrin 反应):取 1 ml 冷水提取液,加入 0.2% 茚三酮试剂 2~3 滴,摇匀,在沸水浴中加热 5 min,冷却后如有蓝色或蓝紫色反应,表明有氨基酸、多肽或蛋白质成分。

k. 强心苷的试验。

3,5-二硝基苯甲酸试验:取甲醇提取液 1 ml,加入 3,5-二硝基苯甲酸试剂 3~4 滴,如产生红色或紫红色反应,表明有强心苷。

碱性苦味酸试验:取甲醇提取液 1 ml,加入碱性苦味酸试剂 1 滴,如有橙色或橙红色反应,表明有强心苷。

亚硝酰铁氰化钠试验:取甲醇提取液 1 ml,在水浴上蒸干,用 1 ml 吡啶溶解残渣,加入 0.3% 亚硝酰铁氰化钠溶液 4~5 滴,混匀,再加入 10% 氢氧化钠溶液 1~2 滴,如呈现红色反应,而颜色逐渐消失,表明有强心苷。

l. 内酯、香豆精及其苷类的检验。

异羟肟酸铁试验:取甲醇提取液 1 ml 加入 7% 盐酸羟氨甲醇溶液 2~3 滴,10% 氢氧化钾甲醇溶液 2~3 滴。在水浴上微热,冷却后,加稀盐酸调节至 pH 3~4,然后加入 1% 三氯化铁乙醇溶液 1~2 滴,如有橙红色或紫色反应,表明含有内酯、香豆精或其苷类。

重氮化试验:取甲醇提取液 1 ml,加入 1 ml 3% 碳酸钠,在沸水浴中加热 3 min,再在冰水浴中冷却,加入新配制的重氮化试剂 1~2 滴,如出现红色反应,表明有香豆精及其苷类。

m. 氰苷的检查。取试样粉末 0.5 g,加入带塞的试管中,加 3 ml 5% 硫酸溶液,混匀,在试管口放一条浸泡过苦味酸盐溶液的滤纸,塞紧(滤纸不要接触溶液),将试管在沸水浴上加热 10 min,如滤纸条变成红色,表明有氰苷。