



国家卫生和计划生育委员会“十二五”规划教材
全国高等医药教材建设研究会规划教材
全国高等学校医药学成人学历教育（专科）规划教材

供药学专业用

天然药物化学

第3版

主 编 宋少江

副主编 史清文 赵雪梅



人民卫生出版社
PEOPLE'S MEDICAL PUBLISHING HOUSE

- ▶ 国家卫生和计划生育委员会“十二五”规划教材
- ▶ 全国高等医药教材建设研究会规划教材
- ▶ 全国高等学校医药学成人学历教育（专科）规划教材
- ▶ 供药学专业用

天然药物化学

第3版

主 编 宋少江

副主编 史清文 赵雪梅

编 者 (以姓氏笔画为序)

马骁驰 (大连医科大学)	宋少江 (沈阳药科大学)
王志刚 (黑龙江中医药大学)	周应军 (中南大学药学院)
史清文 (河北医科大学)	赵雪梅 (泰山医学院)
乔 卫 (天津医科大学)	高慧媛 (沈阳药科大学)
孙隆儒 (山东大学药学院)	

秘 书 李玲芝 (沈阳药科大学)	王立波 (哈尔滨医科大学)
------------------	---------------

图书在版编目 (CIP) 数据

天然药物化学 / 宋少江主编. —3 版. —北京: 人民卫生出版社, 2013

ISBN 978-7-117-17615-6

I. ①天… II. ①宋… III. ①生物药 - 药物化学 - 成人高等教育 - 教材 IV. ①R284

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 179185 号

人卫社官网	www.pmph.com	出版物查询, 在线购书
人卫医学网	www.ipmph.com	医学考试辅导, 医学数据库服务, 医学教育资源, 大众健康资讯

版权所有, 侵权必究!

天然药物化学

第 3 版

主 编: 宋少江

出版发行: 人民卫生出版社 (中继线 010-59780011)

地 址: 北京市朝阳区潘家园南里 19 号

邮 编: 100021

E - mail: pmph@pmph.com

购书热线: 010-59787592 010-59787584 010-65264830

印 刷: 北京人卫印刷厂

经 销: 新华书店

开 本: 787 × 1092 1/16 印张: 24

字 数: 599 千字

版 次: 2000 年 6 月第 1 版 2013 年 9 月第 3 版

2013 年 9 月第 3 版第 1 次印刷 (总第 13 次印刷)

标准书号: ISBN 978-7-117-17615-6/R · 17616

定 价: 43.00 元

打击盗版举报电话: 010-59787491 E-mail: WQ@pmph.com

(凡属印装质量问题请与本社市场营销中心联系退换)

全国高等学校医药学成人学历教育规划教材第三轮

修订说明

随着我国医疗卫生体制改革和医学教育改革的深入推进,我国高等学校医药学成人学历教育迎来了前所未有的发展和机遇,为了顺应新形势、应对新挑战和满足人才培养新要求,医药学成人学历教育的教学管理、教学内容、教学方法和考核方式等方面都展开了全方位的改革,形成了具有中国特色的教学模式。为了适应高等学校医药学成人学历教育的发展,推进高等学校医药学成人学历教育的专业课程体系及教材体系的改革和创新,探索医药学成人学历教育教材建设新模式,全国高等医药教材建设研究会、人民卫生出版社决定启动全国高等学校医药学成人学历教育规划教材第三轮的修订工作,在长达2年多的全国调研、全面总结前两轮教材建设的经验和不足的基础上,于2012年5月25~26日在北京召开了全国高等学校医药学成人学历教育教学研讨会暨第三届全国高等学校医药学成人学历教育规划教材评审委员会成立大会,就我国医药学成人学历教育的现状、特点、发展趋势以及教材修订的原则要求等重要问题进行了探讨并达成共识。2012年8月22~23日全国高等医药教材建设研究会在北京召开了第三轮全国高等学校医药学成人学历教育规划教材主编人会议,正式启动教材的修订工作。

本次修订和编写的特点如下:

1. 坚持国家级规划教材顶层设计、全程规划、全程质控和“三基、五性、三特定”的编写原则。

2. 教材体现了成人学历教育的专业培养目标和专业特点。坚持了医药学成人学历教育的非零起点性、学历需求性、职业需求性、模式多样性的特点,教材的编写贴近了成人学历教育的教学实际,适应了成人学历教育的社会需要,满足了成人学历教育的岗位胜任力需求,达到了教师好教、学生好学、实践好用的“三好”教材目标。

3. 本轮教材的修订从内容和形式上创新了教材的编写,加入“学习目标”、“学习小结”、“复习题”三个模块,提倡各教材根据其内容特点加入“问题与思考”、“理论与实践”、“相关链接”三类文本框,精心编排,突出基础知识、新知识、实用性知识的有效组合,加入案例突出临床技能的培养等。

本次修订医药学成人学历教育规划教材药学专业专科教材14种,将于2013年9月陆续出版。

全国高等学校医药学成人学历教育规划教材药学专业

（专科）教材目录

教材名称	主编	教材名称	主编
1. 无机化学	刘 君	8. 人体解剖生理学	李富德
2. 有机化学	李柱来	9. 微生物学与免疫学	李朝品
3. 生物化学	张景海	10. 药物分析	于治国
4. 物理化学	邵 伟	11. 药理学	乔国芬
5. 分析化学	赵怀清	12. 药剂学	曹德英
6. 药物化学	方 浩	13. 药事管理学	刘兰茹
7. 天然药物化学	宋少江	14. 药用植物学与生药学	周 晔 李玉山

第三届全国高等学校医药学成人学历教育规划教材

评审委员会名单

顾问 何 维 陈贤义 石鹏建 金生国

主任委员 唐建武 闻德亮 胡 炜

副主任委员兼秘书长 宫福清 杜 贤

副秘书长 赵永昌

副主任委员 (按姓氏笔画排序)

史文海 申玉杰 龙大宏 朱海兵 毕晓明 佟 赤
汪全海 黄建强

委员 (按姓氏笔画排序)

孔祥梅 尹检龙 田晓峰 刘成玉 许礼发 何 冰
张 妍 张雨生 李 宁 李 刚 李小寒 杜友爱
杨克虎 肖 荣 陈 廷 周 敏 姜小鹰 胡日进
赵才福 赵怀清 钱士匀 曹德英 矫东风 黄 艳
谢培豪 韩学田 漆洪波 管茶香

秘书 白 桦

前 言

天然药物化学作为全国高等学校医药学成人学历教育课程体系中的重要组成部分,在遵照成人继续教育培养目标及相关要求下,为适应教学改革和发展,根据我国现阶段成人学历教育特点,我们对高等学校医药学成人学历教育(专科)规划教材《天然药物化学》进行了修订。

本教材在前版教材基础上,继续保持知识体系的系统性、相对独立性,结合学生层次和特点,着重对各章节的内容、实际应用举例、最新应用成果上做了删减、变动和调整,尤其对一些内容过深、过多的地方进行适当删减,同时增加了一些实际应用的例子,力求使新版教材实用性更强、更有特色。

全书由宋少江(沈阳药科大学,第一章、第五章)、高慧媛(沈阳药科大学,第二章)、王志刚(黑龙江中医药大学,第三章)、马骁驰(大连医科大学,第四章)、周应军(中南大学药学院,第六章)、孙隆儒(山东大学药学院,第七章)、乔卫(天津医科大学,第八章)、赵雪梅(泰山医学院,第九章)、史清文(河北医科大学,第十章)九位教授、副教授共同编写完成。宋少江教授任主编,史清文、赵雪梅教授任副主编,沈阳药科大学李玲芝博士担任主编助理,负责全书的组织和整理工作。

本教材在编写过程中得到了人民卫生出版社和兄弟院校同仁们的热情鼓励和支持,也收到了许多宝贵意见和建议,在此深表谢意!

尽管大家编写非常努力、认真,但书中肯定还会存在缺点和不足,敬请广大师生和读者予以批评指正,使我们能切实得到进步和提高。

编 者

2013年7月

目 录

第一章 总论	1
第一节 绪论	1
一、天然药物化学的研究内容	1
二、天然药物化学简要发展史	2
第二节 研究天然药物化学的意义	3
一、探索中药防治疾病的原理	3
二、改进药物剂型,提高临床疗效	4
三、控制中药及其制剂的质量	4
四、提供中药炮制的现代科学依据	4
五、开辟药源,开发新药	5
第三节 天然产物的生物合成	6
第四节 提取分离方法	8
一、有效成分的提取	9
二、化学成分的分​​离与精制	12
第五节 结构研究法	28
一、化合物的纯度测定	29
二、结构研究的主要程序	29
三、结构研究中采用的主要方法	30
第二章 糖和苷	38
第一节 概述	38
第二节 单糖的立体化学	39
一、单糖的 Fischer 投影式	39
二、单糖的 Haworth 透视式	39
三、糖的构象式	41
第三节 糖和苷的分类	42
一、单糖类	42
二、低聚糖类	45
三、多聚糖类	46
四、苷类	48

第四节 糖和苷的理化性质	52
一、一般性质	52
二、旋光性	53
三、溶解性	53
四、化学性质	53
五、苷键的裂解	56
第五节 糖的核磁共振性质	61
一、糖的 $^1\text{H-NMR}$ 性质	61
二、糖的 $^{13}\text{C-NMR}$ 性质	63
第六节 糖及苷的提取与分离	65
一、糖的提取分离	65
二、苷的提取与分离	68
第七节 糖及苷的结构研究	70
一、糖的鉴定	70
二、苷元的鉴定	74
三、苷的结构研究	74
第三章 苯丙素类化合物	84
第一节 香豆素	84
一、结构类型	85
二、生物活性	87
三、理化性质	88
四、提取与分离	91
五、结构鉴定	91
第二节 木脂素	94
一、结构类型	94
二、生物活性	99
三、理化性质	100
四、提取与分离	101
五、结构鉴定	101
第四章 醌类化合物	107
第一节 醌类化合物的结构与分类	107
一、苯醌类	107
二、萘醌类	108
三、菲醌类	109
四、蒽醌类	109
第二节 醌类化合物的理化性质	112
一、物理性质	112

二、化学性质	112
第三节 醌类化合物的提取与分离	116
一、醌类化合物的提取	116
二、醌类化合物的分离	117
第四节 醌类化合物的结构测定	120
一、色谱鉴定法	120
二、紫外光谱	120
三、红外光谱	121
四、核磁共振谱和质谱	122
五、结构鉴定实例	123
第五章 黄酮类化合物	127
第一节 概述	127
一、结构分类	127
二、黄酮类化合物的生物活性	130
第二节 黄酮类化合物的理化性质及显色反应	133
一、性状	133
二、溶解性	133
三、酸性与碱性	134
四、显色反应	135
第三节 黄酮类化合物的提取与分离	137
一、提取	137
二、分离	138
三、提取分离实例	140
第四节 黄酮类化合物的检识与结构鉴定	142
一、色谱法的应用	143
二、紫外及可见光谱的应用	144
三、氢核磁共振的应用	146
四、碳核磁共振的应用	153
五、质谱在黄酮类结构测定中的应用	155
六、黄酮类化合物的立体化学问题	156
第五节 结构解析举例	157
第六章 萜类和挥发油	163
第一节 概述	163
一、萜的含义和分类	163
二、萜类的生源学说	164
第二节 萜类的结构类型及重要代表物	166
一、单萜	166

二、环烯醚萜	172
三、倍半萜	175
四、二萜	181
五、二倍半萜	185
第三节 萜类化合物的理化性质	186
一、性状	186
二、溶解性	186
三、加成反应	187
四、脱氢反应	188
五、分子重排反应	189
第四节 萜类化合物的提取分离	190
一、萜类的提取	190
二、萜类的分离	190
第五节 挥发油	193
一、概述	193
二、挥发油的性质	195
三、挥发油的提取	195
四、挥发油成分的分离	196
五、挥发油成分的鉴定	200
第七章 三萜及其苷类	205
第一节 概述	205
第二节 三萜的结构类型	206
一、四环三萜	207
二、五环三萜	213
三、其他类型三萜	217
第三节 三萜的理化性质	218
一、性状及溶解性	218
二、显色反应	218
三、表面活性	219
四、溶血作用	219
五、沉淀反应	219
第四节 三萜的提取与分离	220
一、三萜皂苷元的提取与分离	220
二、三萜皂苷的提取与分离	220
第五节 三萜的波谱特征	222
一、质谱	223
二、核磁共振波谱	224
第六节 研究实例	224

一、人参	224
二、甘草	227
第八章 甾体及其苷类	233
第一节 概述	233
第二节 强心苷	234
一、强心苷的结构与分类	234
二、强心苷的理化性质	238
三、强心苷的提取与分离	243
四、强心苷的鉴定	246
五、强心苷的波谱特征	247
六、强心苷的生理活性	248
第三节 甾体皂苷	248
一、甾体皂苷的结构特点与分类	248
二、甾体皂苷的理化性质	253
三、甾体皂苷的提取与分离	254
四、皂苷的鉴定	258
五、甾体皂苷的波谱特征	260
第四节 C_{21} 甾类化合物	261
一、 C_{21} 甾类的结构特点及类型	261
二、 C_{21} 甾类的理化性质	262
三、 C_{21} 甾类的提取与分离	263
第九章 生物碱	270
第一节 概述	270
一、生物碱的定义	270
二、生物碱的分布	271
三、生物碱的存在形式与生源途径	271
第二节 生物碱的结构与分类	272
一、吡咯类生物碱	272
二、吡啶类生物碱	274
三、莨菪烷类生物碱	275
四、喹啉类生物碱	276
五、异喹啉类生物碱	276
六、吲哚类生物碱	280
七、嘌呤类生物碱	282
八、萜类生物碱	283
九、甾体生物碱	285
十、有机胺类生物碱	287

第三节 生物碱的理化性质	287
一、性状	287
二、旋光性	287
三、溶解性	288
四、碱性	288
五、沉淀反应	291
第四节 生物碱的提取与分离	292
一、生物碱的提取	292
二、生物碱的分离	295
三、生物碱提取分离实例	297
第五节 生物碱的结构测定	299
一、紫外光谱	299
二、红外光谱	300
三、质谱	300
四、核磁共振谱	302
第十章 海洋天然产物	306
第一节 概述	306
第二节 大环内酯类化合物	309
一、简单大环内酯类化合物	309
二、含氧环大环内酯	310
三、多聚内酯类	311
四、其他大环内酯类	312
第三节 聚醚类化合物	313
一、聚醚梯类(脂溶性聚醚)	313
二、线性聚醚(脂链聚醚)	315
三、大环内酯聚醚	316
四、聚醚三萜	318
五、其他聚醚	319
第四节 肽类化合物	319
一、直链肽	320
二、环肽	321
第五节 C_{15} 乙酸原化合物	323
一、直链化合物	323
二、环氧化合物	324
三、碳环化合物	325
第六节 前列腺素类化合物	325
第七节 其他类型海洋化合物	327
一、生物碱	327

二、甾醇类化合物	330
三、萜类	332
第八节 海洋天然产物研究实例	336
一、从红树海鞘 <i>Ecteinascidia turbinata</i> 中分离抗肿瘤物质 ecteinascidin743	337
二、从总合草苔虫 <i>Bugula neritina</i> 中提取分离草苔虫素(bryostatins)类化合物	338
三、从海绵 <i>Cinachyra</i> sp 中提取分离细胞毒性成分 spongistatin 4	339
四、从 <i>Cephalodiscus gilchristi</i> 中提取分离细胞毒性成分 cephalostatins 5 和 6	340
参考文献	344
复习题参考答案	348
索引	357

第一章

总论

学习目标

1. 掌握天然药物化学的定义;天然药物有效成分常用提取分离方法及特点;结构研究的主要程序;纯度鉴别方法;MS、IR、UV、NMR 等谱图的用途及特征。
2. 熟悉天然药物化学的研究范围;常见化合物的生物合成途径。
3. 了解天然药物提取分离新技术及应用。

第一节 绪论

一、天然药物化学的研究内容

(一) 天然药物化学的基本含义及研究内容

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的一门学科。其研究内容包括各类天然药物化学成分(主要是生理活性成分或药效成分)的结构特点、物理化学性质、提取分离方法以及主要类型化学成分的结构鉴定,此外还涉及主要类型化合物的生物合成途径等内容。

(二) 天然药物的来源

天然药物是药物的一个重要组成部分。自古以来,人类在与疾病作斗争的过程中,通过以身试药,对天然药物的应用积累了丰富的经验。在中国,天然药物又称为中草药,更具有自己的特色,与中医一起构成了中华民族文化的瑰宝,是中华民族五千年来得以繁衍昌盛的一个重要原因,也是全人类的宝贵遗产。

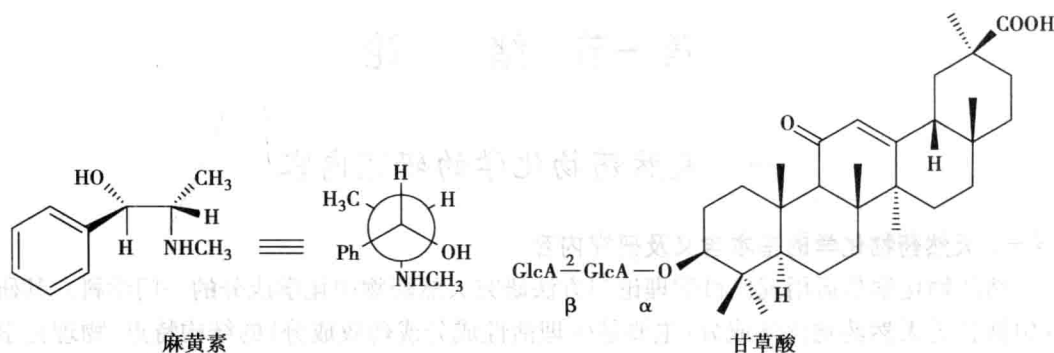
天然药物来自植物、动物、矿物,而以植物来源为主,种类繁多。以中草药为例,仅《本草纲目》(明,李时珍)就记载 1892 种。《本草纲目拾遗》(清,赵学敏)又补充了 1021 种。随着科学技术的进步,医疗实践的发展以及国家、地区、民族间文化交流的扩大,中草药种类还会不断变化、发展。近来,号称“生命的摇篮”、占地球表面积 2/3 的海洋中所含的生物资源正在不断得到开发,出现了许多可喜的苗头。与此同时,随着生命科学的进步、人体自身功能调节系统的

不断阐明,许多内源性生理活性物质也正在不断地被揭露出来。在此基础上,人们运用在酶、受体、细胞及分子水平上建立起来的新的生物活性测试体系进行广泛的筛选,将有助于发现更多的新天然药物。

二、天然药物化学简要发展史

(一) 有效成分

天然药物之所以能够防病治病,其物质基础在于所含的有效成分。然而一种天然药物往往含有结构、性质不尽相同的多种成分。例如中药麻黄(*Ephedra* sp. 的地上全草)中就含有左旋麻黄素[(-)-ephedrine]等多种生物碱类物质以及挥发油、淀粉、树脂、叶绿素、纤维素、草酸钙等其他成分;中药甘草(*Glycyrrhiza uralensis* 的根及根茎)中则含有甘草酸(glycyrrhizin)等多种皂苷以及黄酮类、淀粉、纤维素、草酸钙等成分。以上两例中,左旋麻黄素具有平喘、解痉作用,甘草酸则具有抗炎、抗过敏、治疗胃溃疡的作用,分别被认为是麻黄及甘草中的代表性有效成分,但淀粉、树脂、叶绿素等则一般被认为是无效成分或者杂质。以麻黄及甘草为原料制成的浸膏或制剂,其质量分别以左旋麻黄素及甘草酸的含量为基准进行控制。因此加工生产过程中,应注意设法除去那些无用的杂质,以得到富集有效成分的制剂或甚至直接得到这些有效成分的纯品。麻黄素盐酸盐及甘草酸的钠、钾盐及铵盐目前均已作为正式药品收载在许多国家的药典中。

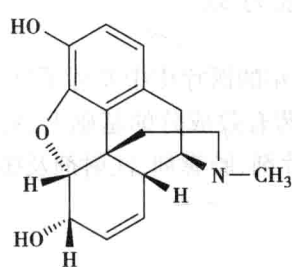


应当强调指出,中草药及其他天然药物中,真正研究清楚有效成分的品种是不多的。更多的只是研究得到一些生理活性成分,即经过不同程度药效试验或生物活性试验,包括体外(*in vitro*)及体内(*in vivo*)试验,证明对机体具有一定生理活性的成分。但是,它们并不一定是真正代表各天然药物临床疗效的有效成分。另外,所谓有效成分或生理活性成分与无效成分或非生理活性成分的概念也不能简单、机械地理解。以氨基酸、蛋白质、多糖类成分为例,在多数场合下均被视为无效成分,并在加工过程中尽量设法除去,但在鹧鸪菜、天花粉、猪苓等药物中,却分别被证实是驱虫(鹧鸪菜中的氨基酸)、引产(天花粉中的蛋白质)及抗肿瘤(猪苓中的多糖)的有效成分。

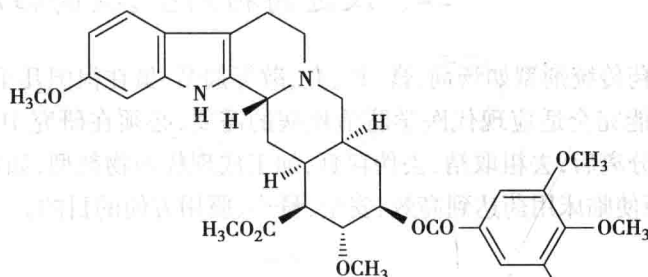
(二) 天然药物化学发展简史

天然药物化学的发展离不开现代科学技术的进步。过去,一个天然化合物从天然药物中分离、纯化到确定结构、人工合成需要很长的时间。以吗啡(morphine)为例,从 1804~1806 年

被发现、1925 年确定结构到 1952 年人工全合成,总共花了约 150 年时间。而利血平(reserpine)从发现、确定结构,到人工全合成,只用了几年时间(1952~1956 年)。近 30 年来,由于各种色谱技术及谱学技术的进步及广泛应用,天然药物化学的发展取得了更为显著的进步,研究工作的速度大大加快,研究工作的深度与广度也已今非昔比。许多过去令人望而生畏、不敢涉足的领域,如机体内源性生理活性物质,微量、水溶性、不稳定的成分以及大分子物质等都已提到了研究日程。仅以生物碱类成分为例,1952~1962 年中发现的新生物碱的数目(1107 个)就已超过了在此之前 100 年中发现的总和(950 个),而 1962~1972 年的十年中发现的新生物碱数(3443 个)又比前 10 年超出了三倍之多。此外,生物碱的新结构还以每年大于 1500 个的速度在增长,迄今已知的生物碱类成分总数已达到 13 万多个。



吗啡
(鸦片成分, 止痛)



利血平
(蛇木中成分, 降压)

另外,过去在测定一个化合物结构时,往往需要用化学方法进行降解或制成适当衍生物进行比较才有可能予以确认,因此一般需要至少几百毫克或甚至几克的纯物质。十几毫克乃至几十毫克的物质往往因为无法测定而被束之高阁。现在,由于科学技术的飞跃发展,尤其核磁共振(NMR)、质谱(MS)及 X 射线单晶衍射(X-ray crystal analysis)在设备、性能及测试技术方面的大幅度改善,以及计算机的广泛运用,结构测定需要的样品量已大幅度降低,十几毫克甚至几毫克就可以完成测定工作。

目前,我国天然药物化学研究工作的步伐已经大大加快,研究水平也有很大提高,加上我国拥有丰富的天然药物资源,相信在 21 世纪一定能对人类做出更大的贡献。

第二节 研究天然药物化学的意义

研究中药有效成分的重大意义可以从以下几个方面进行概括:

一、探索中药防治疾病的原理

对中药的有效成分研究清楚以后,便可应用现代科学技术,观察中药有效成分在人体内的吸收、分布和排泄过程。同时还可进一步研究有效成分的化学结构、理化性质与生物活性之间的关系。如常用的补气药人参,性甘微寒,滋补五脏,明目益智。应用人参的提取物,给大鼠腹腔注射,能明显促进肝细胞核和胞浆 RNA 及血清蛋白质的生物合成。在药理作用指导下,从