

吳立軍◎主編

中藥化學

中藥化學

主編 © 吳立軍

科技圖書

國家圖書館出版品預行編目資料

中藥化學 / 吳立軍主編. --初版 -- 臺北市：
科技圖書, 2006【民 95】

面： 公分

ISBN 957-655-318-0 (平裝)

1. 藥性(中醫) 2. 藥化學

414.5

90005026

版權所有·翻印必究

中藥化學

主 編 / 吳立軍

出 版 者 / 科技圖書股份有限公司

地 址 / 台北市忠孝西路一段 50 號 17 樓之 35 室

電話：886-2-23707080 · 傳真：886-2-23706160

網址：<http://www.techbook.com.tw/>

電子郵件：books@techbook.com.tw

郵撥帳號：0015697-3

發 行 所 / 成陽出版股份有限公司

業務部 / 電話：(02)2225-6562 傳真：(02)2225-8783

物流部 / 電話：(03)358-9000 傳真：(03)358-1688

印 刷 / 海王印刷事業股份有限公司

地址：台北縣中和市中正路 800 號 11 樓之 2

初 版 / 2006 年 2 月

定 價 / 新台幣 280 元

本書如有破損、裝訂錯誤，請寄回調換



科技圖書—Since 1969

本著作物經由「香港科技出版社有限公司」授權「科技圖書股份有限公司」獨家於台灣區出版、發行。

本著作物著作權係由「中國醫藥科技出版社」授權「香港科技出版社有限公司」發行世界繁體字版。

序 言

中藥是我國最珍貴的文化寶藏之一，在四大古文明的傳承當中，也唯有中草藥依循著人類使用的歷史與經驗而日益受到世人的重視，而現代科技發達帶動了人類的物質文明，也促成人類追求健康，反璞歸真、嚮往大自然，這個趨勢也讓我國傳統中草藥重獲青睞，更拜近年興起的全球生技熱潮之賜，不僅僅是亞洲國家紛紛將中草藥的發展列入重大國家計劃當中，甚至歐美國家也爭相投入中草藥開發。

近年來台灣對中醫藥的態度已有了一百八十度的大轉變，從1998年起行政院召開第二次SRB會議以降，已將中草藥產業列為國家重大發展目標。經濟部所執行「中草藥產業技術五年發展計畫」，更已投入三十五億元協助民間企業篩選研發標的、栽培植物、建立管理法規、進行臨床試驗，加上其他研發和民間機構，未來台灣投入中草藥研發的經費將高達七十億元以上。

欲從事高層次的中草藥的研發，最重要便是基礎知識與技能的培養與建立，正所謂工欲善其事必先利其器，本次科技圖書社引進這一套中國大陸國家藥品監督管理局所編撰的「國家中藥師資格培訓考試指南」，是一個一窺中草藥發展堂奧的便利門坎，兩岸四地目前中草藥的交流頻繁，往來密切；再加上中草藥是世界華人共同的祖先遺產，透過這一套中草藥知識技能的基礎叢書，讀者將可以學習到中藥的基原、中藥的鑑定、中藥的化學、中藥的製劑與有關中藥的所有基本知識，這對有志於從事中草藥發展的讀者而言，是一個很好的自我充實機會。

中藥的化學其實就是天然物的化學，天然物的成份非常複雜，植物性中藥進行光合作用，生成了一些化學物質，這些產物進入一連串的后續反應，扮演起始物的角色，生成許多「二次代謝物」，「二次代謝物」即是中藥的有效成份，透過本書的介紹，對中藥的化學成份將有完整的了解，故樂之以為序。

勝昌製藥廠(股)公司 副總經理

李威著 博士

目 錄

第一章 總 論

第一節 緒 論	1
第二節 中藥有效成份的提取與分離	3
一、中藥有效成份的提取	4
二、中藥有效成份的分離與精製	5
第三節 中藥化學成份的結構研究方法	20
一、化合物的純度測定	21
二、結構研究的主要程式	21
三、結構研究中採用的主要方法	23

第二章 生物鹼

第一節 結構與分類	30
一、吡啶類生物鹼	30
二、莨菪烷類生物鹼	31
三、異喹啉類生物鹼	32
四、吲哚類生物鹼	34
五、其他類生物鹼	35
第二節 理化性質	35
一、性狀	35
二、旋光性	36
三、溶解性	36
四、鹼性	37
五、沉澱反應	43
六、顯色反應	44

第三節 提取與分離	45
一、提取	45
二、分離	48
第四節 色譜鑒別	53
一、色譜法在生物鹼鑒別中的應用	54
二、薄層色譜	54
三、紙色譜	57
四、高效液相色譜	57
五、氣相色譜	59
第五節 實 例	60
一、麻黃	60
二、黃連	64
三、洋金花	66
四、苦參	70
五、漢防己	72
六、馬錢子	74
七、烏頭（附子）	75

第三章 苷 類

第一節 結構與分類	79
一、按苷元的化學結構分類	79
二、按苷類在植物體內的存在狀況分類	80
三、按苷鍵原子分類	80
第二節 理化性質	84
一、一般形態和溶解度	84
二、旋光性	85
三、苷鍵的裂解	85
四、顯色反應	89
第三節 提取與分離	90
第四節 鑒別與結構測定	91

一、醣的鑒定	91
二、醣鏈的結構測定	94
第五節 實例—苦杏仁	100

第四章 醌 類

第一節 結構與分類	103
一、苯醌類	103
二、萘醌類	104
三、菲醌類	104
四、蒽醌類	105
第二節 理化性質	108
一、性狀	108
二、昇華性	109
三、溶解性	109
四、酸鹼性	109
五、顯色反應	110
第三節 提取與分離	111
一、提取	111
二、分離	111
第四節 結構測定	113
一、紫外光譜法	113
二、紅外光譜法	114
三、質譜法	114

第五章 香豆素和木脂素

第一節 香豆素	118
一、結構與分類	118
二、理化性質	121
三、提取與分離	122
四、螢光性質及顯色反應	123
五、結構測定	124

六、含香豆素類化合物中藥實例	125
第二節 木脂素	126
一、結構與分類	126
二、理化性質	130
三、含木脂素的中藥實例	131

第六章 黃 酮

第一節 結構與分類	133
一、苷元的結構分類	133
二、黃酮苷的醌的結構分類	135
第二節 理化性質	137
一、性狀	137
二、溶解性	138
三、酸性與鹼性	139
四、顯色反應	139
第三節 提取與分離	143
一、提取	143
二、分離	144
第四節 實 例	147
一、黃芩	147
二、葛根	149
三、銀杏葉	150
四、槐米	151
五、陳皮	151
六、滿山紅	152
第五節 鑒別與結構測定	154
一、色譜法在黃酮類化合物鑒別中的應用	155
二、紫外及可見光譜在黃酮類化合物鑒別中的應用	156
三、氫核磁共振在黃酮類化合物結構分析中的應用	166
四、碳核磁共振在黃酮類化合物結構測定中的應用	174

第七章 萜類和揮發油

第一節 萜類.....	179
一、生源途徑.....	179
二、結構與分類.....	181
三、理化性質.....	183
四、環烯醚萜類.....	185
第二節 揮發油.....	187
一、結構與分類.....	188
二、理化性質.....	188
三、提取與分離.....	190
四、氣相色譜鑒別.....	193
第三節 實例.....	196
一、紫杉.....	196
二、龍膽.....	199

第八章 皂 苷

第一節 結構與分類.....	203
一、甾體皂苷.....	203
二、三萜皂苷.....	208
第二節 理化性質.....	211
一、性狀.....	210
二、溶解性.....	211
三、發泡性.....	211
四、溶血性.....	212
五、熔點與旋光度.....	212
六、皂苷的水解.....	213
第三節 提取與分離.....	213
一、皂苷的提取.....	213
二、皂苷元的提取.....	214
三、皂苷的精製和分離.....	216

第四節 鑒別與結構測定	217
一、鑒別	217
二、結構測定	218
第五節 實 例	220
一、人參	220
二、甘草	223
三、柴胡	226
四、知母	229

第九章 強心苷

第一節 結構與分類	231
一、強心苷元	231
二、醣部分	234
三、醣和強心苷元的連接方式	235
第二節 理化性質	236
一、性狀	236
二、溶解性	236
三、水解性	237
第三節 提取與分離	241
一、提取	241
二、分離	242
三、實例——去乙酰毛花洋地黃苷丙（西地蘭）	243
第四節 鑒別與結構測定	245
一、鑒別	245
二、結構測定	250

第十章 主要動物藥化學成份

一、膽汁酸類及含該類成份的重要中藥	251
二、蟾蜍漿和蟾酥	254
三、麝香	256

第十一章 其他成份

第一節 鞣質.....	257
一、結構與分類.....	258
二、理化性質.....	260
三、提取與分離.....	261
四、除鞣質的方法.....	262
第二節 有機酸.....	262
一、結構與分類.....	263
二、理化性質.....	263
三、提取與分離.....	264
四、實例——金銀花.....	265
第三節 氨基酸、蛋白質和酶.....	266
一、氨基酸.....	266
二、蛋白質.....	267
三、酶.....	267
第四節 多醣.....	268

第十二章 中藥化學在中藥研究及開發中的地位與作用

第一節 中藥化學研究的意義.....	269
一、探索中藥防治疾病的原理.....	270
二、改進藥物劑型、提高臨床療效.....	270
三、控制中藥及其製劑的質量.....	270
四、提供中藥炮製的現代科學依據.....	271
五、開闢藥源、開發新藥.....	271
第二節 中藥有效成分的研究方法.....	272
一、調查研究.....	273
二、中藥化學成分的預試驗.....	275
三、活性成分的篩選.....	276
第三節 中藥現代化發展趨勢與中藥化學.....	277

第一章

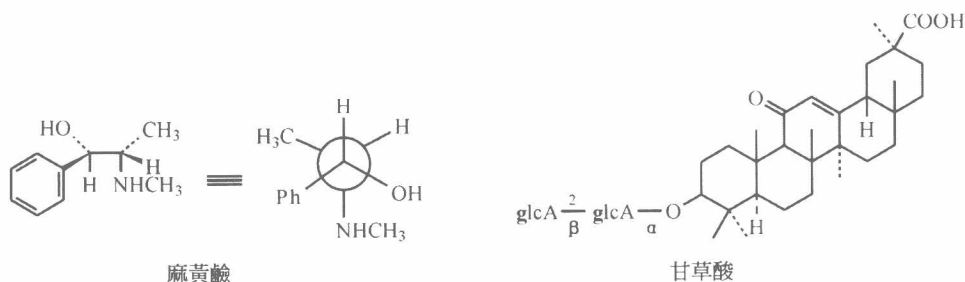
總 論

中藥化學是運用現代科學理論與方法研究中藥中化學成份的一門學科。其研究內容包括各類中藥的化學成份（主要是生理活性成份或藥效成份）的結構特點、物理化學性質、提取分離方法以及主要類型化學成份的結構鑒定等。此外，還涉及主要類型化學成份的生物合成途徑等內容。

第一節 緒 論

中藥是藥物的一個重要組成部分。人類自古以來，在與疾病作戰過程中，經由以身試藥、日積月累，對中藥的應用累積了豐富的經驗。中藥與中醫一起構成了中華民族文化的瑰寶，是中華民族五千年來得以繁衍昌盛的一個重要保證，也是全人類的寶貴遺產。

中藥來自植物、動物、礦物，並以植物來源為主，種類繁多，僅《本草綱目》（明·李時珍）中就記載 1892 種。《本草綱目拾遺》（清·趙學敏）又補充 1021 種。相信隨著科學、技術的進步，醫療實踐的發展以及國家、地區、民族間文化交流的擴大，這個數位還會不斷變化、發展。例如，近來號稱「生命的搖籃」、佔地球表面積 2/3 的海洋中所含的生物資源由於科學技術的進步正在不斷得到開發，出現了許多可喜的新方向。又如隨著生命科學的進步、對人體自身功能調節系統的不斷闡明，許多內源性生理活性物質也正在不斷地被揭露出來。在此基礎上人們運用酶、受體、細胞及分子水平上建立起來的新的生物活性層試體系進行廣泛的篩選，還將發現更多的新的天然藥物。

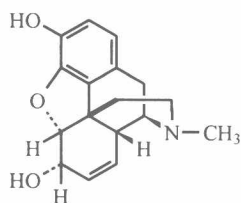


中藥之所以能夠防病治病，其物質基礎在於所含的有效成份。然而一種中藥往往含有結構、性質不盡相同的多種成份。例如中藥麻黃（*Ephedra spp.* 的地上全草）中就含有左旋麻黃鹼等多種生物鹼類物質以及揮發油、澱粉、樹脂、葉綠素、纖維素、草酸鈣等其他成份；中藥甘草（*Glycyrrhiza uralensis* 的根及根莖）中則含有甘草酸等多種皂苷以及黃酮類、澱粉、纖維素、草酸鈣等成份。以上兩例中，左旋麻黃鹼具有平喘、解痙作用，甘草酸則具有抗炎、抗過敏、治療胃潰瘍的作用，分別被認這是麻黃及甘草中的代表性有效成份。但澱粉、樹脂、葉綠素等則一般認這是無效成份或者雜質。以麻黃及甘草為原料作成的浸膏或製劑，其質量常分別以左旋麻黃鹼及甘草酸的含量為基準進行控制。加工生產過程中並注意設法除去那些無用的雜質，以得到富集有效成份的製劑甚至直接得到這些有效成份的純品。麻黃鹼鹽酸鹽及甘草酸的鈉、鉀鹽及銨鹽目前均已作為正式藥品收載在許多國家的藥典中。

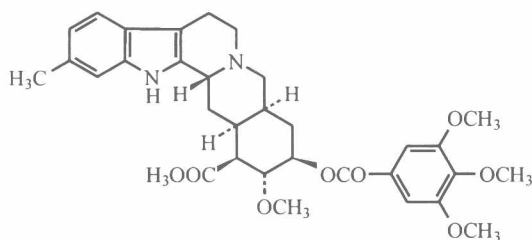
應當強調指出，從中藥及其它天然藥物中，真正弄清有效成份的品種是不多的。更多的只是一些生理活性成份，即經過不同程度藥效試驗或生物活性試驗，包括體外（*in vitro*）及體內（*in vivo*）試驗，證明對機體具有一定生理活性的成份。但是，它們並不一定是真正代表某中藥臨床療效的有效成份。另外，所謂有效成份或生理活性成份，與無效成份或非生理活性成份的概念，也不能簡單地機械地理解。以氨基酸、蛋白質、多醣類成份為例，在多數場合下均視為無效成份，並在加工過程中儘量設法除去，但在鷓鴣菜、天花粉、豬苓等藥物中，卻分別被證實是驅蟲（鷓鴣菜中的氨基酸）、引產（天花粉中的蛋白質）及抗腫瘤（豬苓中的多醣）的有效成份。

中藥化學的發展離不開現代科學技術的進步。過去，一個天然化合物從中藥中分離、純化，到確定結構、人工合成需要很長的時間。以嗎啡為例，1804~1806年發現，1925年提出正確結構，1952年人工全合成，總共花了

約 150 年時間。而利血平從發現、確定結構，到人工全合成，只用了幾年時間（1952~1956 年）。近 30 年來，由於各種色譜技術及譜學技術的進步及廣泛應用，中藥化學的發展取得了更為顯著的進步，研究工作的速度大大加快，水平大大提高，研究工作的深度與廣度也已今非昔比。許多過去令人望而生畏、不敢涉足的領域，如機體內源性生理活性物質，微量、水溶性、不安定的成份以及大分子物質等都已提到了研究日程。



嗎啡
(鴉片中成分，鎮痛)



利血平
(蛇木中成分，降壓)

另外，過去在測定一個化合物結構時，往往需要用化學方法進行降解或作成適當衍生物進行比較才有可能予以確認，因此一般需要至少幾百毫克甚至幾克的純物質。十幾毫克乃至幾十毫克的物質往往因為無法測定而被束之高閣。現在，由於科學技術的飛躍發展，尤其核磁共振（NMR）、質譜（MS）及單晶 X-線繞射（X-Ray Crystal Analysis）在設備、性能及測試技術方面的大幅度改善，以及電腦的廣泛運用，結構測定需要的樣品量已大幅度降低，十幾毫克甚至幾毫克就可以完成測定工作。

目前，中國大陸中藥化學研究工作的步伐已經大大加快，研究水準也有很大提高，加上中國大陸擁有豐富的中藥資源，相信在 21 世紀一定能對人類做出更大的貢獻。

第二節 中藥有效成份的提取與分離

中藥化學的研究是從有效成份或生理活性化合物的提取、分離工作開始。在進行提取之前，應對所用材料的基源（如動、植物的學名）、產地、藥用部位、採集時間與方法等進行考查，並系統查閱文獻，以充分瞭解、利用前人的經驗。

目的物為已知成份或已知化學結構類型，如從甘草中提取甘草酸、麻黃中提取麻黃鹼，或從植物中提取某類成份如總生物鹼或總酸性成份時，工作比較簡單。一般宜先查閱有關資料，蒐集比較該種或該類成份的各種提取方案，尤其是工業生產方法，再根據具體條件加以選用。從中草藥或天然藥物中尋找未知有效成份或有效部位時，情況比較複雜。只能根據預先確定的目標，在適當的活性測試體系指導下，進行提取、分離並以相應的動物模型篩選、臨床驗證、反覆實踐，才能達到目的。這裏先簡要討論物質提取分離的一般原理及常用方法。

一、中藥有效成份的提取

從藥材中提取活性成份的方法有溶劑法、水蒸汽蒸餾法及昇華法等。後兩種方法的應用範圍十分有限（在相應的章節中介紹），大多數情況下是採用溶劑提取法。溶劑提取法據選擇適當溶劑將中藥中的化學成份從藥材中提取出來。一般如無特殊規定，藥料須經乾燥並適當粉碎，以利增大與溶劑的接觸表面，提高萃取效率。一般而言，植物成份中，萜類、甾體等脂環類及芳香類化合物因為極性較小，易溶於氯仿、乙醚等親脂性溶劑中；而糖苷、氨基酸等類成份則極性較大，易溶於水及含水醇中；至於酸性、鹼性及兩性化合物，因為存在狀態（分子或離子形式）隨溶劑而異，故溶解度將隨 pH 而改變。但是，從藥材中提取活性成份時，由於存在多種成份間的相互助溶作用，情況要複雜得多。因此，從藥材中提取活性成份很難有一個固定的模式。通常需根據提取要求、目的成份及雜質的性質差別以及溶劑的溶解能力來確定。一般，可將固體藥材按極性遞增方式，用不同溶劑，如石油醚或汽油（可提出油脂、蠟、葉綠素、揮發油、游離甾體及三萜類化合物）、氯仿或乙酸乙酯（可提出游離生物鹼、有機酸及黃酮、香豆素的苷元等中等極性化合物）、丙酮或乙醇、甲醇（可提出苷類、生物鹼鹽以及鞣質等極性化合物）及水（可提取氨基酸、醣類、無機鹽等水溶性成份）依次進行提取。得到的各個餾份經活性測試確定有效部位後再做進一步分離。另外，也可將藥材直接用乙醇、含水乙醇或含水丙酮提取，提取液濃縮成膏，拌以矽藻土等輔料，減壓乾燥成粉後，再用上述不同溶劑進行分步處理。

二、中藥有效成份的分離與精製

以上所得物質多為混合物。尚需進一步分離及精製。常用方法及原理如下：

(一) 根據物質溶解度差別進行分離

許多分離物質的操作需要在溶液中進行。實踐中可以採用下列方法：

- (1) 利用不同溫度可引起物質溶解度的改變的性質以分離物質，如常見的結晶及重結晶等方法。
- (2) 在溶液中加入另一種溶劑以改變混合溶劑的極性，使一部分物質沉澱析出，從而實現分離。如在藥材濃縮水提取液中加入數倍量高濃度乙醇，使沉澱而除去多醣、蛋白質等水溶性雜質（水提醇沉法）；或在濃縮乙醇提取液中加入數倍量水稀釋，放置使沉澱而除去樹脂、葉綠素等水不溶性雜質（醇提水沉法）；或在乙醇濃縮液中加入數倍量乙醚（醇提醚沉法）或丙酮（醇提丙酮沉法），可使皂苷沉澱析出，而脂溶性的樹脂等雜質則留在母液中。
- (3) 對酸性、鹼性或兩性有機化合物來說，常可通過加入酸、鹼以調節溶液的 pH，改變分子的存在狀態（游離型或解離型），從而改變溶解度而實現分離。例如，一些生物鹼類用酸水從藥材中提出後，加鹼調至鹼性即可從水中沉澱析出（酸提鹼沉法）。至於提取黃酮、蔥醌類酚酸性成份時採用的鹼提酸沉法，以及調節 pH 至等電點使蛋白質沉澱的方法等也均屬於這一類型。這種方法因為簡便易行，在工業生產中用得很廣。
- (4) 酸性或鹼性化合物還可經由加入某種沉澱試劑使之生成水不溶性的鹽類沉澱等析出。例如酸性化合物可生成鈣鹽、鋇鹽、鉛鹽等；鹼性化合物如生物鹼等，可生成苦味酸鹽、苦酮酸鹽等有機酸鹽或磷鉬酸鹽、磷鎢酸鹽、雷氏鹽等無機酸鹽。得到的有機酸金屬鹽類（如鉛鹽）沉澱懸浮於水或含水乙醇中，通入硫化氫氣體進行複分解反應，使金屬硫化物沉澱後，即可回收得到純化的游離的有機酸類化合物。至於生物鹼等鹼性有機化合物的有機酸鹽類則可懸浮於水中，加入無機酸，使有機酸游離後先用乙醚萃取除去，然後再進行鹼化、有機溶劑