

中草药成分分离分析 技术与方法

陈晓青 蒋新宇 刘佳佳 主编



化学工业出版社
现代生物技术与医药科技出版中心

中草药成分分离分析 技术与方法

陈晓青 蒋新宇 刘佳佳 主编



化学工业出版社
现代生物技术与医药科技出版中心

· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

中草药成分分离分析技术与方法/陈晓青, 蒋新宇,
刘佳佳主编. —北京: 化学工业出版社, 2006. 2
ISBN 7-5025-8262-2

I. 中… II. ①陈…②蒋…③刘… III. ①中药化
学成分-分离②中药化学成分-化学分析 IV. R284. 2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 007742 号

中草药成分分离分析技术与方法

陈晓青 蒋新宇 刘佳佳 主编

责任编辑: 周 旭 傅四周

文字编辑: 张春娥

责任校对: 蒋 宇

封面设计: 关 飞

化 学 工 业 出 版 社 出版发行
现代生物技术与医药科技出版中心
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

新华书店北京发行所经销

北京市昌平振南印刷厂印刷

三河市海波装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 23½ 字数 586 千字

2006 年 4 月第 1 版 2006 年 4 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-8262-2

定 价: 49.00 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

中草药是我国医药宝库中的一个重要组成部分,在我国人口与健康事业以及医药产业的发展中发挥着重要作用。随着科学技术的进步,人类自我保健意识的增强,人们要求回归自然的愿望日趋高涨,世界各国均致力于天然药物的研究,因此以中草药为原料的药物正日益受到世界各国的青睐,中草药的分离分析研究也成为当前的热点。由于新技术新方法的不断出现和应用,中草药活性成分的提取分离工作逐步从长周期低效转变为快速高效,活性成分的分析 and 结构测定也更加迅速、微量和准确。在中草药活性成分的分离分析方面,中南大学通过多年的科研与实际生产工作积累了丰富的经验,并在中草药指纹图谱研究、复杂体系的现代分离分析新技术以及中草药活性成分的药效学研究方面取得了较好的成果,形成了自己的特色。

本书正是根据作者多年从事中草药分离分析教学和科研工作的实践,并收集国内外大量有关中草药化学成分分离分析的文献资料编写而成的。全书按中草药化学成分的分类方法分为13章,每章分别介绍该类化合物的种类、化学结构特征、理化性质、生物活性、分离及其定性定量分析方法,着重介绍中草药活性成分的现代化学生物分离纯化技术,以及各种现代分析手段在结构鉴定、成分分析中的应用。书中内容既包括了中草药化学成分的基本知识,又兼顾分离分析学科的最新进展,并通过具体实例的介绍,使读者较好地理解和掌握各种分离分析方法,为科研工作和实际生产提供实用可行的参考。

本书可作为化学、中医学、中药学及相关专业研究生和高年级本科生教材,也可供从事天然植物药物、保健食品、香精香料、农药及化工日用品产品研究、技术开发及生产的工作者参考。

本书的第三章由陈晓青和肖建波编写,第一章、第八章由蒋新宇编写,第十三章由刘佳佳编写,第二章由李玲(湖南中医学院)编写,第四章、第五章由李芬芳编写,第六章由焦飞鹏和肖希斌编写,第七章由李春华编写,第九章由蔡震峰编写,第十章由王艳编写,第十一章由曾冬铭编写,第十二章由钟世安编写;全书最后由陈晓青统稿。

本书在编写过程中得到化学工业出版社的极大支持和鼓励,在此深表谢意。由于中草药化学成分内容广泛,编者水平有限,疏漏和不妥之处在所难免,恳请广大读者不吝赐教和指正,以利改进提高。

编者

2005年11月

目 录

第一章 生物碱	1	三、生物碱提取与分离实例 / 21	
第一节 概述	1	第五节 生物碱的结构鉴定	23
一、生物碱的定义 / 2		一、生物碱结构鉴定常用化学方法 / 23	
二、生物碱的分布 / 2		二、生物碱结构鉴定常用波谱分析法 / 25	
三、生物碱在植物体中的存在形式 / 2		三、生物碱的含量测定 / 27	
第二节 生物碱的结构与分类	3	四、生物碱结构鉴定实例 / 30	
一、有机胺类生物碱 / 3		参考文献	32
二、吡咯衍生物类生物碱 / 4		第二章 醌类化合物	34
三、吡啶衍生物类生物碱 / 4		第一节 概述	34
四、萘苊烷类生物碱 / 5		一、醌类化合物的结构与分类 / 34	
五、喹啉类生物碱 / 5		二、醌类化合物的理化性质 / 40	
六、异喹啉类生物碱 / 6		三、醌类化合物的生理活性 / 42	
七、吲哚 (49) 酮类生物碱 / 8		第二节 醌类化合物的提取与分离	43
八、吡啶 (51) 类生物碱 / 8		一、提取方法 / 43	
九、咪唑 (55) 类生物碱 / 8		二、分离方法 / 44	
十、喹啉酮类生物碱 / 9		第三节 醌类化合物的结构鉴定和含 量测定	46
十一、嘌呤 (59) 类生物碱 / 9		一、醌类化合物的结构鉴定中常用的化学 方法 / 47	
十二、萜类生物碱 / 9		二、醌类化合物的结构鉴定中常用的仪器 方法 / 49	
十三、大环类生物碱 / 9		三、醌类化合物的含量测定 / 55	
十四、其他类型生物碱 / 10		参考文献	56
第三节 生物碱的理化性质	10	第三章 黄酮类化合物	57
一、一般性质 / 10		第一节 概述	57
二、溶解性 / 10		一、黄酮类化合物的结构与分类 / 57	
三、旋光性 / 11		二、黄酮类化合物的理化性质 / 58	
四、碱性 / 11		三、黄酮类化合物的生物活性及应用 / 60	
五、沉淀反应 / 14		第二节 黄酮类化合物的分离提取	62
六、显色反应 / 15			
七、生物碱的色谱检识 / 15			
第四节 生物碱的提取与分离	16		
一、生物碱的提取 / 16			
二、生物碱的分离 / 18			

一、提取 / 62	
二、分离方法 / 64	
三、黄酮类化合物提取分离实例 / 65	
第三节 黄酮类化合物的结构鉴定和含量测定	74
一、紫外光谱法鉴定黄酮类化合物 / 74	
二、利用质谱法鉴定黄酮类化合物的结构 / 89	
三、黄酮类化合物的含量测定 / 97	
参考文献	107
第四章 香豆素	113
第一节 概述	113
一、香豆素的结构与分类 / 114	
二、香豆素的理化性质 / 117	
三、香豆素的生理活性 / 119	
第二节 香豆素的提取与分离	120
一、香豆素的提取 / 120	
二、香豆素的分离 / 121	
第三节 香豆素的结构鉴定和含量测定	124
一、香豆素结构鉴定中常用的化学方法 / 124	
二、香豆素结构鉴定中常用的仪器方法 / 124	
三、香豆素的含量测定 / 130	
参考文献	131
第五章 木脂素	133
第一节 概述	133
一、木脂素的结构与分类 / 133	
二、木脂素的理化性质 / 139	
三、木脂素的生理活性 / 140	
第二节 木脂素的提取与分离	143
一、溶剂法 / 143	
二、碱溶酸沉法 / 143	
三、色谱法 / 143	
第三节 木脂素结构鉴定和含量分析	145
一、木脂素结构鉴定中常用的化学方法 / 145	
二、木脂素结构鉴定中常用的仪器方法 / 145	
三、结构测定举例 / 148	
四、木脂素的含量测定	150
五、木脂素的中药实例 / 151	

参考文献	155
------------	-----

第六章 甾体化合物

第一节 概述	156
第二节 甾体化合物的结构与分类 ..	156
一、甾体化合物的结构 / 156	
二、甾体化合物的分类 / 158	
第三节 甾体化合物的理化性质	176
一、一般性质 / 176	
二、甾醇的理化性质 / 177	
三、甾体生物碱的理化性质 / 177	
第四节 甾体化合物的提取与分离 ..	177
一、植物甾醇的提取与分离 / 177	
二、甾体生物碱的提取与分离 / 180	
第五节 甾体化合物的分析	180
一、植物甾醇的分析 / 180	
二、甾体生物碱的分析 / 181	
参考文献	181

第七章 皂苷类化合物

第一节 概述	182
一、皂苷的结构与分类 / 183	
二、皂苷的理化性质 / 187	
第二节 皂苷的提取与分离	189
一、皂苷的提取与分离 / 189	
二、三萜皂苷的提取与分离 / 191	
三、甾体皂苷的提取与分离 / 192	
第三节 皂苷的结构鉴定和含量测定 ..	194
一、皂苷结构鉴定中常用的化学方法 / 195	
二、皂苷结构鉴定中常用的仪器方法（波谱方法） / 196	
三、皂苷的含量测定 / 202	
参考文献	204

第八章 多糖

第一节 概述	206
一、多糖的结构与分类 / 206	
二、多糖的理化性质 / 209	
三、多糖的生物活性 / 210	
第二节 多糖的提取与分离	212
一、多糖的提取 / 212	
二、多糖的纯化 / 213	

三、多糖纯度的测定 / 215	
四、多糖分子量的测定 / 215	
五、多糖的提取分离实例 / 216	
第三节 多糖的结构鉴定和含量测定	219
一、多糖结构鉴定的化学方法 / 219	
二、多糖结构鉴定的仪器分析法 / 221	
三、多糖结构鉴定的生物学方法 / 223	
四、多糖含量测定的方法 / 223	
五、多糖结构鉴定实例 / 224	
参考文献	227

第九章 强心苷 229

第一节 概述 229

- 一、强心苷的结构与分类 / 229
- 二、强心苷的理化性质 / 235
- 三、强心苷的生物活性 / 243

第二节 强心苷的提取 244

- 一、提取方法 / 244
- 二、提取实例 / 246

第三节 强心苷的结构鉴定和含量测定 248

- 一、纸色谱和薄层色谱 / 248
- 二、波谱特征 / 250
- 三、测定方法 / 252

参考文献 252

第十章 鞣质 254

第一节 结构与分类 254

- 一、水解鞣质 / 255
- 二、缩合鞣质 / 256
- 三、复合鞣质 (complex tannins) / 257

第二节 理化性质 257

- 一、性状 / 257
- 二、溶解性 / 258
- 三、鞣质的稳定性 / 258
- 四、鞣质的毒性 / 258
- 五、鞣质的化学特性 / 258

第三节 生理活性 259

第四节 提取分离 260

- 一、丙酮-水提取法 / 260
- 二、层析法分离 / 260

三、用高效液相色谱分离各种鞣质 / 261

四、膜超滤提取法 / 261

五、鞣质的去除 / 261

第五节 结构鉴定与含量分析 263

- 一、结构鉴定 / 263
- 二、含量分析法 / 266

参考文献 271

第十一章 挥发油 273

第一节 概述 273

- 一、分布与组成 / 273
- 二、挥发油的理化性质 / 276
- 三、挥发油的生理活性 / 277

第二节 挥发油的提取与分离 279

- 一、提取 / 279
- 二、分离 / 286
- 三、贮藏 / 290

第三节 挥发油的鉴定 290

- 一、化学常数的测定 / 290
- 二、功能基的测定 / 291
- 三、薄层鉴定 / 291
- 四、气相色谱和气相色谱-质谱联用法鉴定 / 292

参考文献 295

第十二章 萜类化合物 296

第一节 萜类化合物的分类与命名 297

- 一、单萜类化合物 / 297
- 二、环烯醚萜类化合物 / 303
- 三、倍半萜类化合物 / 305
- 四、二萜和二倍半萜类化合物 / 309
- 五、三萜类化合物 / 314

第二节 萜类化合物的理化性质 315

- 一、萜类化合物的物理性质 / 315
- 二、萜类化合物的化学性质 / 315

第三节 萜类化合物的生理活性 319

- 一、抗肿瘤活性的萜类化合物 / 319
- 二、抗生育活性 / 320
- 三、驱蛔虫和杀虫活性 / 321
- 四、抗疟活性 / 321
- 五、促进肝细胞再生活性 / 322
- 六、防治肝硬化、防治肝炎的活性 / 322
- 七、甜味素 / 322

八、昆虫性引诱剂及昆虫驱避物质 / 322	
第四节 萜类化合物的提取与分离 323	
一、萜类化合物的提取 / 323	
二、萜类化合物的分离 / 325	
第五节 萜类化合物的分析与结构测定 ... 327	
一、波谱法在萜类结构鉴定中的应用 / 327	
二、萜类化合物的色谱分析 / 329	
第六节 萜类与甾族化合物的生物合成 ... 331	
一、酶与辅酶 / 332	
二、萜类化合物的生物合成 / 332	
参考文献 335	

第十三章 蛋白质、肽及氨基酸—— 339	
第一节 蛋白质与多肽 339	
一、蛋白质、多肽的结构与理化性质 / 339	
二、蛋白质、多肽的生理活性 / 343	
三、蛋白质与多肽的分离纯化 / 345	
四、蛋白质结构测定 / 353	
第二节 氨基酸 359	
一、氨基酸的结构与分类 / 359	
二、氨基酸的生物活性 / 361	
三、氨基酸的制备与检测 / 362	
参考文献 365	

第一章

生物碱

第一节 / 概述

第二节 / 生物碱的结构与分类

第三节 / 生物碱的理化性质

第四节 / 生物碱的提取与分离

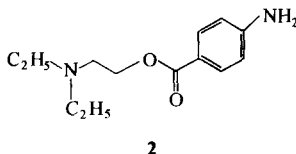
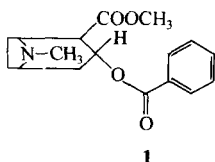
第五节 / 生物碱的结构鉴定

第一节 概 述

长期来生物碱 (alkaloids) 一般是指存在于植物界的一类具有较复杂的氮杂环结构的含氮有机化合物, 大多具有显著生理活性和碱性。

生物碱是人类对植物药中有效成分研究得最早而且又是研究得较多的一类成分, 植物中存在的生物碱大多具有明显的生理活性。1803 年, Derosne 首先从鸦片中得到了第一个生物碱那可丁 (narcotine)。1806 年, 德国药剂师 F. W. Sertürner 又从鸦片中分离得到吗啡 (morphine)。由于生物碱结构较为复杂, 直到 1870 年人们才首次明确较为简单的毒芹碱 (coniine) 的结构式。现在, 由于生物碱提取分离和结构鉴定手段的较快发展, 分离出来的生物碱的种类和数量都增加很快, 迄今为止, 从自然界中分离得到了约 1 万种生物碱类化合物, 应用于临床的有 80 多种。

目前, 除了提取分离生物体中的生物碱, 并鉴定它们的结构式外, 生物碱的半合成和全合成工作也是重要的研究领域。此外, 通过对生物碱构效关系的研究, 进行结构改造, 寻找疗效更高、毒副作用更小的药物也是一个研究热点。如植物古柯中的有效成分古柯碱 (cocaine, 1) 虽有很强的局部麻醉作用, 但是毒性较大, 久用容易成瘾。化学工作者通过对它进行结构改造, 找到了不但结构较简单, 而且毒性也大为降低的普鲁卡因 (procaine, 2)。普鲁卡因现已成为临床广泛使用的局部麻醉药物。



一、生物碱的定义

自 1833 年正式命名以来,生物碱至今也无一个确切而严格的定义。这是由于随着生物碱化学的不断发展,新结构化合物的出现,不断地对经典的、传统的定义提出新问题。比如胡椒碱虽为含氮杂环结构的衍生物,但不易与酸成盐;秋水仙碱几乎没有碱性,氮原子不在环上,但按习惯仍将这些化合物归属为生物碱类化合物。因此,只能由大多数生物碱类化合物的共性给其下定义。

从共性上来说,生物碱是指天然产的一类含氮的有机化合物,大部分为杂环化合物且氮原子在杂环内,多数具有碱性,能和酸成盐且有较强的生理活性。但低分子胺类,如乙胺、氨基酸、氨基糖和 B 族维生素类等化合物不属于生物碱的范畴。

二、生物碱的分布

生物碱主要分布于植物界,在动物中发现的生物碱极少。已知生物碱的大多数主要分布在高等植物双子叶植物纲的 100 多科植物中,分布较为集中的科有防己科、罂粟科、夹竹桃科、毛茛科、豆科、马钱科、茄科等。单子叶植物中分布较少,主要的科为百合科、兰科和石蒜科等。裸子植物中更少,低等植物的蕨类及菌类只有极个别中存在生物碱,地衣类和苔藓类植物中尚未发现生物碱的存在。

植物亲缘关系相近的科属往往含有化学结构相同或类似的生物碱,如茄科的颠茄属、曼陀罗属、莨菪属等植物中几乎都含有莨菪碱、东莨菪碱。这种联系为发现和寻找新的药物资源提供了有效的途径。当然,也有一些科属的植物亲缘关系并不相近,但也含有相同的生物碱,如小檗碱已发现分布于小檗科、罂粟科、防己科、毛茛科和芸香科等多个科属的植物中。

生物碱在植物体的各种器官和组织都可能存在,但同一植物中生物碱往往集中在某一器官或某一部分。例如,黄柏的生物碱主要存在于树皮部分,麻黄生物碱集中在麻黄的髓部,古柯碱则集中在古柯叶中。植物中生物碱的含量多少差异极大,如金鸡纳树皮中生物碱含量在 1.5% 以上,而长春花中长春新碱含量仅百万分之一。一般情况下,生物碱含量在 0.1%~1% 的植物即可进行开发利用。若生物碱含量过低但其活性很强,则可通过合成和半合成等方式进行开发。一种植物中往往含有数种化学结构类似的生物碱,少则数种多则数十种,如长春花中已分离出 70 多种生物碱。值得注意的是,同科属植物,甚至同种植物中,生物碱的有无及含量高低还受生长环境、季节等因素的影响。

三、生物碱在植物体中的存在形式

生物碱在植物体内一般被认为是次生代谢产物,起着保护植物或促进植物生长与代谢的作用。生物碱在植物体中的存在形式有以下 5 种。

(1) 游离碱 部分生物碱由于碱性极弱,不易或不能与酸生成稳定的盐,因而以游离碱的形式存在。

(2) 成盐 绝大多数生物碱在植物细胞中都是与酸结合以盐的形式存在。植物体中与生物碱成盐的酸主要是有机酸,常见的有机酸如柠檬酸、酒石酸、苹果酸、草酸、琥珀酸等,较为特殊的有机酸如乌头酸、罂粟酸、奎宁酸、绿原酸、延胡索酸、黎芦酸、白屈菜酸、千里光酸等。也有少数生物碱是以无机酸盐的状态存在,如鸦片中的硫酸吗啡,黄连及多种小

槲科植物中的盐酸小檗碱。

(3) 苷类 一些生物碱和糖缩合生成苷存在于植物中，在甾体类、吲哚类和吡咯里西啶类等生物碱中皆有发现。如龙葵中存在的龙葵生物碱、喜树中的喜果苷等。

(4) 酯类 有一些生物碱，它们是与有机酸结合成酯存在，如乌头碱结构中就含有苯甲酰基和乙酰基。还有少数含羧基的生物碱，如吲哚类生物碱中的白坚木型、马钱子碱型等生物碱，常以甲酯形式存在。

(5) 氮氧化物 现已发现植物中不少的叔胺生物碱常和它的氮氧化物共存，如苦参中含有苦参碱和氧化苦参碱，烟草属植物中发现的烟碱氮氧化物种类更多。

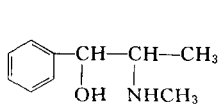
第二节 生物碱的结构与分类

生物碱的分类方法很多，有按植物来源分类的，如石蒜生物碱、长春花生物碱；有按化学结构分类的，如异喹啉生物碱、甾体生物碱；有按生源结合化学分类的，如来源于鸟氨酸的吡咯生物碱。分类依据不同，各有利弊。如按植物来源分类法，有的植物含有的生物碱可能不是同一基本母核，如乌头中含有的乌头碱等是二萜类生物碱，而乌头的强心成分去甲乌药碱却是异喹啉类生物碱。按生物碱生源途径分类法，分为以氨基酸为前体的生物碱和以甲瓦龙酸（MVA）为前体的生物碱，此分类法的缺点是有的生物碱生源途径并不只是一种，如烟碱结构中两个含氮杂环分别来自鸟氨酸和赖氨酸。按生物碱的化学结构分类，即按生物碱结构中氮原子存在的主要杂环母核类型进行分类，此法的优点是便于掌握生物碱的结构，不足之处在于不能了解生物碱的生源途径。

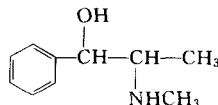
本章以生物碱的化学结构进行分类。根据化学结构，生物碱可分为以下一些主要类型。

一、有机胺类生物碱

这类生物碱的结构特点是氮原子不结合在环状结构内的一类生物碱。如麻黄碱（ephedrine, 3）、伪麻黄碱（pseudo ephedrine, 4）、秋水仙碱（colchicine, 5）和益母草碱（leonurine, 6）等。麻黄碱和伪麻黄碱是属于芳烃仲胺类生物碱，有些性质和生物碱类的通性不完全一样，如游离时可溶于水、有挥发性、不易与大多数生物碱沉淀试剂反应。

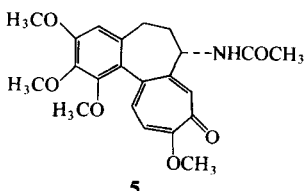


(麻黄碱; 1R, 2S)

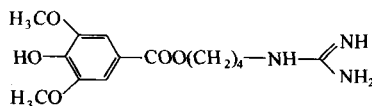


(伪麻黄碱; 1S, 2S)

秋水仙碱是环庚三烯酮醇的衍生物，分子中有两个稠合的七元碳环，氮在侧链上成酰胺状态。益母草碱是益母草的有效成分，有收缩子宫和降压的作用。



5

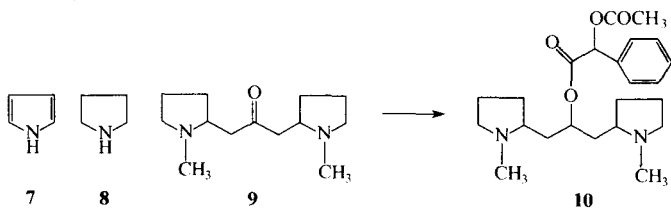


6

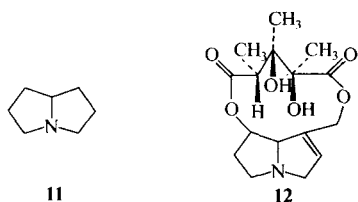
二、吡咯衍生物类生物碱

这类生物碱是由吡咯(7)或四氢吡咯(8)衍生成的生物碱,种类很多,较重要的有简单吡咯衍生物和吡咯里西啶衍生物。

(1) 简单吡咯衍生物 此类生物碱来源于鸟氨酸,结构较简单,数目较少,生理活性不太显著。如红古豆碱(cuscohygrine, 9)属简单的吡咯衍生物类生物碱,存在于颠茄、莨菪、曼陀罗等茄科植物中。该生物碱本身无药用价值,但将其还原成红古豆醇,再与乙酰苦杏仁酰氯反应制成红古豆苦杏仁酸酯(10),则有类似阿托品类药物的散瞳、抑制腺体分泌、降压等作用。



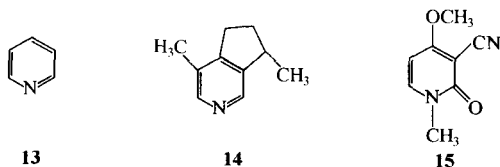
(2) 吡咯里西啶(11)衍生物 这类生物碱由一个三价氮原子形成稠合的两个吡咯啉环,它们大多数是由氨基醇和不同的有机酸两部分缩合形成,主要分布在菊科千里光属、豆科野百合属植物中。如野百合属植物农吉利(*Crotalaria sessiliflora* L.)中的抗癌有效成分野百合碱(monocrotaline, 12)。



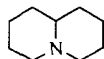
三、吡啶衍生物类生物碱

这类生物碱为吡啶(13)或六氢吡啶衍生的生物碱。该类型生物碱数目较多,主要可分为下列几类。

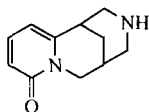
(1) 简单吡啶衍生物 结构较简单,有的呈液体。如猕猴桃碱(actinidine, 14)是一种油状液体生物碱,是由两分子异戊烯排列所组成,因此也可认为是由单萜衍生的生物碱。蓖麻碱(ricinine, 15)是蓖麻种子中的一种生物碱,是吡啶酮的衍生物,分子中含有氰基,毒性较大。



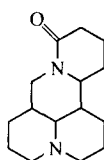
(2) 喹诺里西啶(16) 这类生物碱是由两个六氢吡啶共用一个氮原子的稠环衍生物。数目不太多,主要分布在豆科和千屈菜科植物中,在石松科中也有存在。如金雀花碱(cytisine, 17)属喹诺里西啶衍生物,具有兴奋中枢神经的作用;豆科植物苦参干燥根中的主要生物碱苦参碱(matrine, 18)和氧化苦参碱(oxymatrine, 19),二者均有抗癌活性。



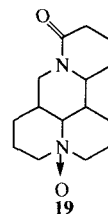
16



17



18

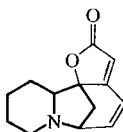


19

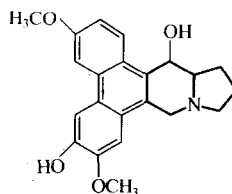
(3) 吡啶里西啶 (20) 衍生物 这是由吡咯啉和六氢吡啶共用一个氮原子的稠环衍生物, 数目较少, 但有较强的生物活性。如一叶萩碱 (securinine, 21) 来自于一叶萩属大戟科植物, 具有兴奋中枢神经作用, 也是一种胆碱酯酶抑制剂; 娃儿藤定碱 (tylophorinidine, 22) 是非并吡啶里西啶的衍生物, 存在于娃儿藤属植物中, 具有显著的抗癌作用。



20



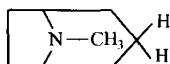
21



22

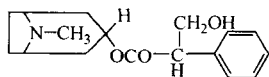
四、莨菪烷类生物碱

莨菪烷 (23) 是由吡咯啉和哌啶稠合而成的杂环, 莨菪烷类生物碱大多数是由莨菪烷衍生的氨基醇和不同有机酸缩合而成的酯。莨菪烷上的醇羟基多在 3 位, 有平伏羟基和直立羟基之分。此类生物碱可分为颠茄生物碱 (belladonna alkaloids) 和古柯生物碱 (coca alkaloids) 两个类型。

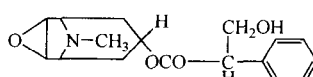


23

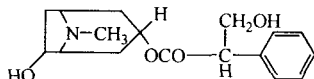
颠茄生物碱又称茄科生物碱, 是由茄科植物颠茄、莨菪等中分离得到的一类生物碱。如: 从中药颠茄中得到的具有抗胆碱、解痉作用的莨菪碱 (24), 又称阿托品 (hyoscyamine); 东莨菪碱 (scopolamine, 25) 常用作防晕药和镇静药物; 山莨菪碱 (anisodamine, 26) 和樟柳碱 (anisodine, 27) 具有明显的抗胆碱作用。



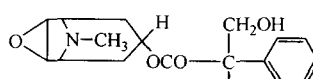
24



25



26

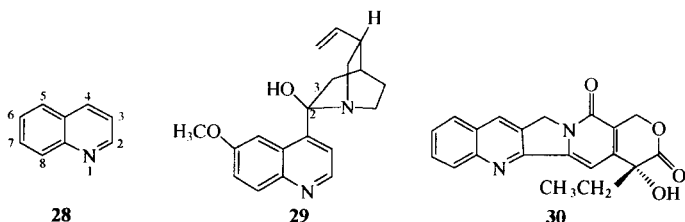


27

五、喹啉类生物碱

这类生物碱有 100 多个, 结构中都具有一个喹啉环 (28), 主要分布在芸香科植物中。茜草科金鸡纳植物中的奎宁 (quinine, 29) 是研究最早的生物碱之一, 是治疗疟疾的有效

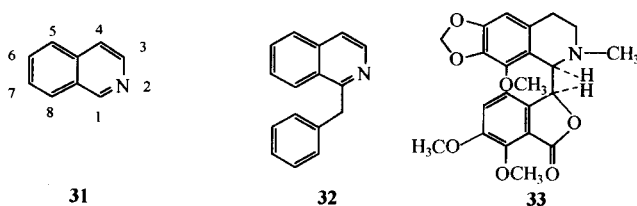
成分。喜树碱 (camptothecine, **30**) 来源于我国南方特产珙桐科植物喜树中, 具有抗癌活性, 对白血病和胃癌有一定临床疗效, 但副作用较大。



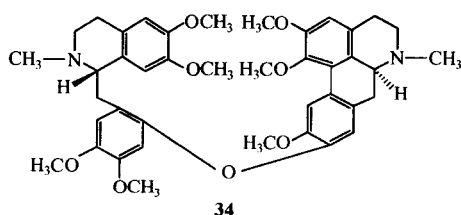
六、异喹啉类生物碱

这是一类很重要的生物碱, 在植物中分布较广, 数量较多且结构类型复杂, 它们的生理活性也是多样的。异喹啉类生物碱以异喹啉 (**31**) 或四氢异喹啉为基本母核, 除简单异喹啉外, 其他多以苄基异喹啉 (**32**) 为前体衍生而成, 现将其主要类型介绍如下。

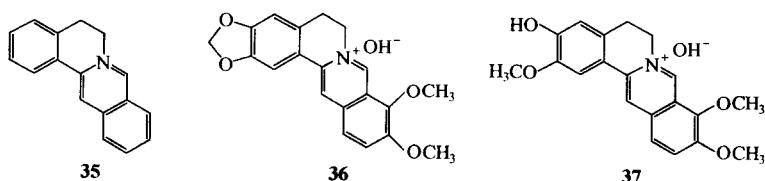
(1) 苄基异喹啉类 此类生物碱是异喹啉母核的 1 位连接有苄基, 如存在于鸦片中的那可丁 (narcotine, **33**) 就属此类生物碱, 那可丁具有镇咳作用, 但无成瘾性, 可替代可待因。



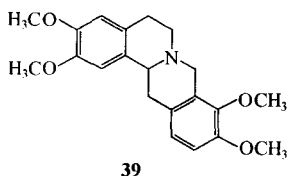
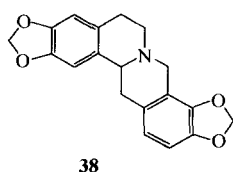
(2) 双苄基异喹啉类 这类生物碱是由两个苄基异喹啉分子经酚氧化偶联生成以醚键方式连接的化合物, 如唐松草碱 (thalicarpine, **34**) 的结构是阿朴啡和苄基异喹啉的二聚物, 其对瓦克癌瘤-256 有显著抑制作用。



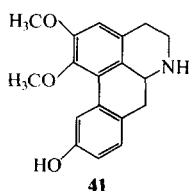
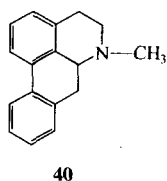
(3) 原小檗碱 (**35**) 类 这类生物碱可视为由两个异喹啉环稠合而成, 从生源上看它是由苄基异喹啉获得一个碳原子形成的。如存在于黄连、黄柏及三颗针等植物中的小檗碱 (berberine, **36**) 和药根碱 (jatrorrhizine, **37**)。



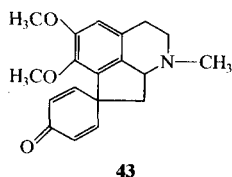
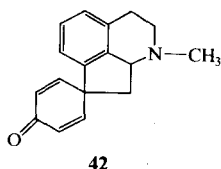
四氢黄连碱 (tetrahydrocoptisine, **38**) 和延胡索乙素 (tetrahydropalmatine, **39**) 也属于此类生物碱, 二者存在于中药元胡中, 延胡索乙素具有显著的镇痛作用。



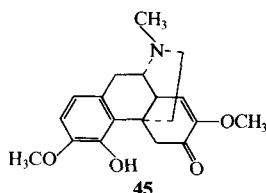
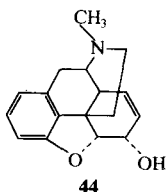
(4) 阿朴啡 (**40**) 类 在阿朴啡类生物碱中苄基四氢异喹啉衍生物分子内脱去两个氢原子, 使苯环与苯环相结合, 形成了菲核。此类生物碱数目较多, 已近 200 多个。如吐藤碱 (tuduranine, **41**), 它存在于中药防己的根中。



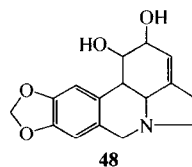
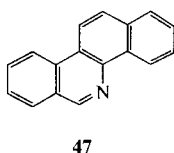
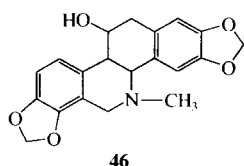
(5) 原阿朴啡 (**42**) 类 这类生物碱常与阿朴啡类生物碱共同存在于植物中, 可认为是阿朴啡类生物碱的前体, 数目较少。如荷叶中具有局部麻醉作用的原荷叶碱 (protonuciferine, **43**)。



(6) 吗啡类 这类生物碱属于苄基异喹啉的衍生物, 同时又是菲的部分饱和衍生物。如鸦片中的吗啡碱 (morphine, **44**) 具有止痛的作用, 青藤中的青藤碱 (sinomenine, **45**) 具有显著的镇痛和消炎作用。

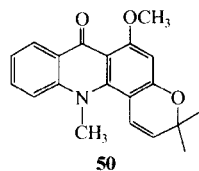
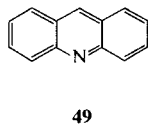


(7) 其他类 异喹啉类生物碱除上面介绍的几类外, 还有许多其他类型。如白屈菜碱 (chelidonine, **46**) 为苯并菲啶 (**47**) 类生物碱, 具有四个骈合环系, 两端两个环为芳香苯环, 中间两个环为氢化芳环, 该化合物具有一定强度的镇痛作用和抗菌活性, 是白屈菜中含有的有效成分之一。石蒜碱 (lycorine, **48**) 是吡咯并菲里啶类生物碱, 其结构中含有吡咯与菲啶并合的多环系, 可治疗小儿麻痹后遗症和重症肌无力症。



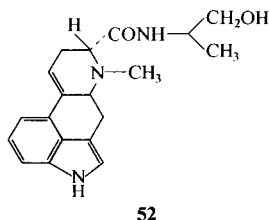
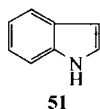
七、吡啶 (49) 酮类生物碱

这类生物碱主要分布于芸香科植物中，结构上具有喹啉母核，而且一般在氮环上存在羰基。如芸香科鲍氏山油柑树皮中的山油柑碱 (acrongine, **50**)，具有显著抗癌活性。

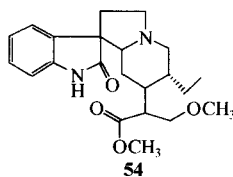
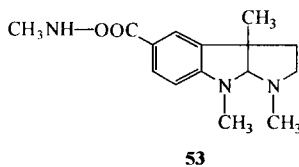


八、吲哚 (51) 类生物碱

吲哚类生物碱主要分布在马钱子科、夹竹桃科和茜草科植物中。这类生物碱数量较多且结构也比较复杂，长春花、马钱子等中药中含有的生物碱均属于此类型。如麦角新碱 (ergometrine, **52**) 是一种水溶性生物碱，由色胺构成的吲哚衍生物上连接一个异戊二烯单位后形成。

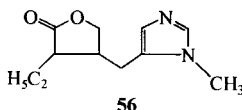
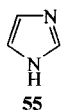


毒扁豆碱 (physostigmine, **53**) 得自于豆科植物毒扁豆的种子，是吲哚环稠合四氢吡咯形成的衍生物，用于青光眼治疗，还可用作中药麻醉的催醒药。由茜草科植物中分离到的钩藤碱 (rhynchophylline, **54**)，是由色胺和一个含 9C 或 10C 的单萜形成的吲哚类生物碱，具有降压作用。



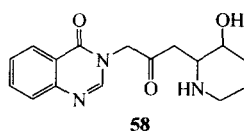
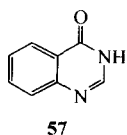
九、咪唑 (55) 类生物碱

这类生物碱数目较少，较重要的有毛果芸香碱 (**56**)，得自芸香科植物毛果芸香，目前临床上用于青光眼的治疗。



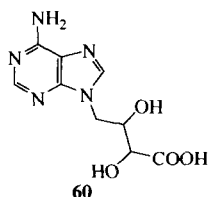
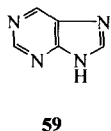
十、喹唑酮类生物碱

这类生物碱具有喹唑酮母核 (57)，主要分布在芸香科和虎耳草科植物中。如常山碱乙 (febrifugine, 58) 得自中药常山的根部，具有抗疟作用。



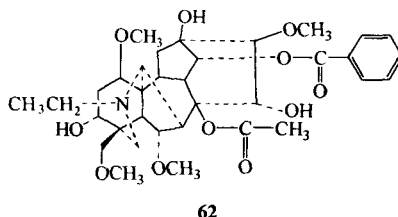
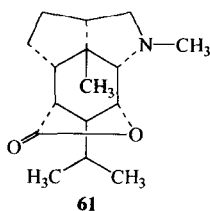
十一、嘌呤 (59) 类生物碱

这类生物碱是由嘌呤衍生的生物碱，在植物界分布较散。如香菇嘌呤 (eritadenine, 60) 是由香菇中分离得到的一种生物碱，具有显著降低血液中胆固醇、三酰甘油的生物活性，临床作为防治冠心病的药物。



十二、萜类生物碱

在萜类生物碱形成过程中没有氨基酸参与生物合成，可分为单萜生物碱、倍半萜生物碱、二萜生物碱、三萜生物碱等几类。如石斛碱 (dendrobine, 61) 属倍半萜生物碱，乌头碱 (aconitine, 62) 属于复杂二萜衍生物碱。



十三、大环类生物碱

大环类生物碱美登木碱 (maytansine, 63) 结构中氮原子都以酰胺状态存在，是从卫矛科美登木属植物获得的一种生物碱，具有高效低毒、安全的抗癌活性。

