



天然药物成分 NMR谱 模拟特征及实例

主编 孙文基 主审 闵知大 涂光忠

利用Chem Draw软件

列出不同结构类型化合物的化学位移及模拟谱图

推广天然药物成分NMR谱的结构简易解析

天然药物成分 薄层色谱 模拟特征②实例

主编 李维强 主审 陈建民 陈永刚

南京中医药大学

南京中医药大学药理学教研室 李维强 陈永刚 陈建民

南京中医药大学药理学教研室 李维强 陈永刚 陈建民

主编 孙文基

主审 闵知大 涂光忠

天然药物成分

NMR谱模拟特征及实例

编者（按姓氏笔画排序）

王 燕 吕 娟 孙文基 孙 伟
李 静 陈千良 尚平平 赵英永
赵 晔 秦向阳 徐长根 康文艺
赖道万

ISBN 7-302-4283-5
定价：70.00元
中国医药科技出版社
地址：北京市西城区德胜门内大街52号
邮编：100085
电话：发行：010-65232423 邮购：010-65236938
网址：www.cmpp.cn
规格：787×1092mm 1/32
印张：28
字数：282千字
印数：1-3000
版次：2009年7月第1版
印次：2009年7月第1次印刷
印刷：河北省廊坊市印刷有限公司
经销：全国各新华书店
本社地址：北京市东城区东直门内大街165号
本社电话：010-65232423 010-65236938
本社网址：www.cmpp.cn

中国医药科技出版社

忠光翁 大威函 审主

基文保 编主

图书在版编目 (CIP) 数据

天然药物成分 NMR 谱模拟特征及实例/孙文基主编. —北京: 中国医药科技出版社, 2009. 7

ISBN 978 - 7 - 5067 - 4283 - 2

I. 天… II. 孙… III. 植物药 - 化学成分 - 药物分析 - 核磁共振 - 图谱 - 研究
IV. R284 - 64

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 097990 号

(书林画学为最注) 音韻

书 保 基文保 韵 吕 燕 王

永英斌 平平尚 身十制 替 李

艺文斌 林斗翁 明向秦 卿 斌

衣直棘

美术编辑 陈君杞

版式设计 程 明

出版 中国医药科技出版社

地址 北京市海淀区文慧园北路甲 22 号

邮编 100082

电话 发行: 010 - 62227427 邮购: 010 - 62236938

网址 www.cspyp.cn

规格 787 × 1092mm $\frac{1}{16}$

印张 28

字数 592 千字

印数 1 - 3000

版次 2009 年 7 月第 1 版

印次 2009 年 7 月第 1 次印刷

印刷 河北省南宫市印刷有限责任公司

经销 全国各地新华书店

书号 ISBN 978 - 7 - 5067 - 4283 - 2

定价 70.00 元

本社图书如存在印装质量问题请与本社联系调换

书林出社保基文保

本书是学习天然药物化学 NMR 谱的教学参考书，也是结合软件分析天然药物 NMR 谱的科技推广普及书。书中对核磁共振没有高深的论述，只是使用美国剑桥公司 Chem Draw 软件，对不同结构类型的天然药物中 ^{13}C 和 ^1H 的化学位移进行了理论支配，并模拟了它的 NMR 谱图。每种类型结构中都附有不同化合物文献实测值，便于分析对比。应当特别说明的是化学位移理论值与实际测定值不可能完全吻合，会有一定的差距，但总的趋势基本不变，使天然药物结构分析变得非常简单。

全书按结构类型分为生物碱、黄酮、苯丙素、萜、鞣质、单糖和寡糖。每种结构类型下分为结构中文名、英文名、性质及分布、基本结构 NMR 谱特征、实例。实例中有化学位移理论值及模拟谱图、实测值及相关数据。

本书适用于学习天然药物化学的在校学生、药厂、医院药剂科、药检所及与从事天然药物研究相关专业人员参考使用。

序

国内的天然药物化学自林启寿先生《植物药品化学》一书(1956年出版,人民卫生出版社,72万字)出版后有了飞速的发展。1971年后,全国主要医药院校药学系、药学院相继开设了中草药化学或天然药物化学课程,五十多年的发展,天然药物化学逐步走出高等院校、科研院所,走向药厂、医院,走进了基层,有力促进着中药现代化的发展。

天然药物化学主要研究植物成分的提取和分离,以及这些化学成分的结构证明、合成和活性,为寻找有效药物打下基础。在天然药物的结构分析方面,核磁共振图谱发挥着至关重要的作用,也往往成为天然药物化学工作者研究的一个重要环节,是其中的难点,难在入门较为困难,虽有许多这方面的专门著作可供学习,但初学者一时难以真正掌握。

孙文基同志一直致力于天然药物化学方面的工作和研究。自1992年相继出版了《天然药物成分提取分离与制备》、《天然活性成分简明手册》和《天然药物成分定量分析》。这些专业书籍,在中药现代化进程中发挥了一定的作用。

孙文基同志应用 Chem Draw 软件,结合文献中发表的天然化合物 NMR 实测值,编写《天然药物成分 NMR 谱模拟特征及实例》一书,推广天然药物 NMR 谱的结构简易解析,为 NMR 技术的普及与推广做些实际工作。

本书内容共分两部分,即氢谱和碳谱,按天然化合物结构分类,标出基本母核的化学位移和模拟图谱,列出具体化合物的模拟数据和文献实测值,简单明了,适于教学。初学者易于掌握,是一本天然药物结构 NMR 分析的普及用书,可喜可庆,我特为之作序,以示致贺。

闵知大

2009年5月于中国药科大学

前言

《天然药物成分 NMR 谱模拟特征及实例》一书，书名貌似

高深理论，其实是一本学习天然药物化学有关结构核磁共振解析的普及用书。一句话，只要借助 Chem Draw 软件，就可看到已知

化合物结构的化学位移及模拟谱图。使图谱的解析从繁杂的推测支配中恍然变得简便，这归功于现代科技的发展，这种现代科技

的应用值得推广。本书就是为基层的天然药物化学工作人员及有关教学工作者推广应用 Chem Draw 软件，使教学和研究工作者事半功倍。

应当说明的是化合物化学位移的理论值与实测值、模拟谱图与实际谱图都会存在一定的差异，但其趋势对于 C、H 支配很有

帮助。因软件会随着科技的发展及时间的推移不断完善和提高，书中错误和疏漏之处请读者指出，待再版时改正。

编 者

2009 年 6 月

大映图

学大样药国中于日己年 0002

编写说明

本书仅是学习 NMR 谱的参考工具书,不涉及理论推导及相关问题的研究。书中将天然产物按结构类型,参照 J. B. Harborne 和 H. Baxter: *Phytochemical Dictionary* 一书,依据习惯及活性,将天然化合物分为生物碱、黄酮、简单苯丙素、木脂素、香豆素、环烯醚萜、糖、醌类、甾体、萜类十部分,由于环烯醚萜的特殊性,将其从单萜中分出叙述。每一部分再分为若干小类。将每一类结构母核上的 ^1H 和 ^{13}C 的化学位移理论值及模拟谱图用 Chem Draw 软件(美国剑桥公司开发)给出,归类学习非常方便。为了具体掌握核磁共振的 C、H 结构支配,结合实际,列举了很多不同结构类型化合物的 NMR 实测值,便于练习。研究者解析 NMR 谱时,只要画出结构式,软件便自动给出化学位移理论值和模拟谱图,便于研究者对实测值进行分析支配。

非常需要说明的是:

1. 本书所使用的软件原为中国药科大学闵知大先生在香港中文大学工作时使用,2005 年赠送给我。在此软件的基础上经过两年多时间,完成此书。由于时间仓促,加之本人水平有限,请不吝赐教。

2. 由于历史的原因,有些实测值 C、H 支配不一定正确,导致结构确认的错误,有待研究和警觉。有的实测值与理论值相比存在较大的差距,但大小趋向很有参考作用。软件有待进一步完善,本书给读者和软件开发提供了改进和研究的素材。

3. 现在 2006 年 Chem Draw 10.0 版本已出,2008 年 11.0 版本也已完成。和 2004 年 Chem Draw 8.0 版相比,都是在原有版本的基础上作了改进,对于某些结构中的化学位移值进行了修正,并对活泼 H(主要是 OH 基)的归属有了很大的提高。本书只是提供软件使用的效果和天然产物结构分析中 NMR 的基本应用。科学不断进步,软件会更加完善、准确。如有可能,本书再版时,将使用新软件,以满足读者需求。

4. 化学数据库的建设一直是天然药物工作者积累、研究、开发的重要方面。在核磁共振化学位移支配方面各仪器厂家都有不同的专业软件供给。如德国的布鲁克(Bruker)公司、美国的瓦里安(Varian)公司等。这些软件价格十分昂贵,一般读者难以得到。本书使用的 Chem Draw 软件,只是一个示范使用。使天然产物中 NMR 谱 C、H 支配不再变得困难,在推动天然药物化学发展方面做一点实际工作,在软件使用种类方面,起一个抛砖引玉的作用。

目 录

contents

生 物 碱

性质及分布	(1)
1. 概述	(1)
2. 植物分布	(1)
3. 化学性质	(1)
4. 生物碱分类	(2)
基本母核 NMR 谱理论值	(2)
1. 三甲胺	(2)
2. 四甲胺	(3)
3. 五元氮杂环	(3)
4. 六元氮杂环	(5)
5. 季铵	(7)
实 例	(9)
1. 石蒜科生物碱	(9)
2. 吲哚生物碱	(11)
3. 异喹啉类生物碱	(22)
4. 喹啉类生物碱	(43)
5. 萜类生物碱	(49)
6. 甾类生物碱	(52)
7. 莨菪烷类生物碱	(58)
8. 吡咯烷生物碱	(62)

黄 酮 类

性质及分布	(71)
1. 概述	(71)
2. 植物分布	(71)
3. 化学性质	(71)
4. 结构分类	(72)

NMR 谱特征	(73)
1. 基本母核的 NMR 谱理论值	(73)
2. 主要结构类型 NMR 谱模拟理论值	(73)
实 例	(76)

简单苯丙素

性质及分布	(83)
1. 概况	(83)
2. 植物分布	(83)
3. 化学性质	(83)
4. 结构分类	(83)
基本结构 NMR 谱特征	(83)
1. 基本结构 NMR 谱	(83)
2. 主要结构类型 NMR 谱	(84)
实 例	(86)
1. 苯丙酸型	(86)
2. 苯丙烯酸型	(93)
3. 苯丙烯型	(101)

木脂素类

性质及分类	(110)
1. 概况	(110)
2. 植物分布	(110)
3. 化学性质	(110)
4. 结构分类	(110)
基本母核 NMR 谱及化学位移值	(110)
1. 二苯基丁烷	(110)
2. 二苯基丁内酯	(111)
实 例	(115)
1. 二苯丁烷类	(115)
2. 二苯丁内酯	(119)
3. 苯基萆木脂素	(124)
4. 四氢呋喃类	(138)
5. 双四氢呋喃类	(142)

香豆素

性质及分布	(150)
1. 概况	(150)
2. 化学性质	(150)
3. 紫外光谱	(152)
基本母核 NMR 谱特征	(152)
1. 香豆精	(152)
2. 呋喃香豆素	(152)
3. 吡喃香豆素	(153)
实 例	(155)

环烯醚萜类

性质及分布	(162)
1. 概述	(162)
2. 植物分布	(162)
3. 化学性质	(162)
4. 结构分类	(163)
基本结构 NMR 谱特征	(163)
1. 闭环环烯醚萜	(163)
2. 裂环环烯醚萜	(163)
实 例	(164)
1. 闭环环烯醚萜	(164)
2. 裂环环烯醚萜	(175)

糖类化合物

性质及分布	(179)
1. 概况	(179)
2. 分类	(179)
3. 化学性质	(180)
NMR 谱特征	(182)
实 例	(182)
1. 单糖	(182)
2. 二糖	(196)
3. 三糖	(202)

甾体及其苷类

性质及分布	(207)
1. 概述	(207)
2. 植物分布	(207)
3. 化学性质	(208)
4. 结构分类	(208)
基本结构 NMR 谱特征	(210)
1. C_{21} 甾类化合物	(210)
2. 强心苷类	(210)
3. 甾体皂苷	(211)
实 例	(213)
1. C_{21} 甾类	(213)
2. 强心苷	(220)
3. 甾体皂苷	(223)

醌类化合物

性质及分布	(236)
1. 概述	(236)
2. 植物分布	(236)
3. 化学性质	(236)
基本母核 NMR 谱特征	(239)
1. 苯醌类	(239)
2. 萘醌类	(240)
3. 菲醌类	(241)
4. 蒽醌类	(242)
实 例	(243)
1. 苯醌类	(243)
2. 萘醌类	(245)
3. 蒽醌类	(247)
4. 菲醌类	(251)
5. 其他	(256)

萜 类

性质及分布	(260)
-------------	-------

1. 概述	(260)
2. 植物分布	(260)
3. 化学性质	(260)
4. 结构分类	(262)
基本母核 NMR 谱特征	(263)
实 例	(263)

附 录

核磁共振基本知识及数据表	(409)
NMR 的主要实验方法	(416)
NMR 解析步骤	(417)
NMR 应用软件	(423)
英文索引	(425)
汉语拼音索引	(430)

生物碱

性质及分布

1. 概述

生物碱 (Alkaloids) 是一类重要的天然有机化合物。它们的化学结构中都含有氮原子, 有的含有多个氮原子。这个氮原子常是杂环的组成部分。植物中的一些原生代谢产物, 如低分子的胺类、蛋白质、氨基酸、核苷酸及维生素 B 等, 不包括在生天然药物的生物碱类, 归其为胺类。生物碱常具有显著而特殊的生理活性, 是临床中疗效确切, 广泛使用的天然药物。如镇痛作用的吗啡 (Morphine)、解痉作用的阿托品 (Atropine)、抗癌作用的长春碱 (Vinblastine)、紫杉醇 (Taxol)、解热作用的奎宁 (Quinine) 等。

1803 年, Derosne 首先从鸦片中分离到那可汀 (Narcotine), 1806 年, 德国学者 F. W. Sertürner 又从鸦片中分离到吗啡。之后不断有新的生物碱从植物中分离出来, 证明了结构。到目前为止, 从自然界中已分离到 14900 多种生物碱, 作为药物用于临床的有百余种。

2. 植物分布

生物碱广泛分布于植物界, 主要是显花植物, 尤其是双子叶植物中。100 多个科的植物中都含有生物碱, 如豆科、茄科、防己科、罂粟科、毛茛科、小檗科等。在单子叶植物中分布的有兰科、百合科、石蒜科。裸子植物主要是红豆杉科、三尖杉科、麻黄科。低等植物如木贼科、卷柏科、石松科也有分布。在菌类如麦角菌, 在动物如火蚁 (Fire ants)、蟾蜍 (Toads)、瓢虫 (Ladybirds) 等都含有生物碱。常用中药含生物碱的有: 黄连、黄柏、苦参、元胡、豆根、粉防己、附子、槟榔、米壳、贝母、益母草、青风藤、麻黄、莲子心、草乌、百部等。

对于不同的植物器官, 生物碱常集中于不同的部位。如防己的根茎, 黄柏的树皮, 罂粟的果实, 曼陀萝的叶和花等。

在植物的组织中, 生物碱主要存在于薄壁细胞与植物体的外围部分, 筛管中通常无生物碱存在。在分生组织与乳管中, 生物碱特别多; 在活细胞中, 生物碱是局部的分布于细胞液中, 细胞死亡后, 则存在于细胞的其他部分。在衰老组织如木质部含量很少。

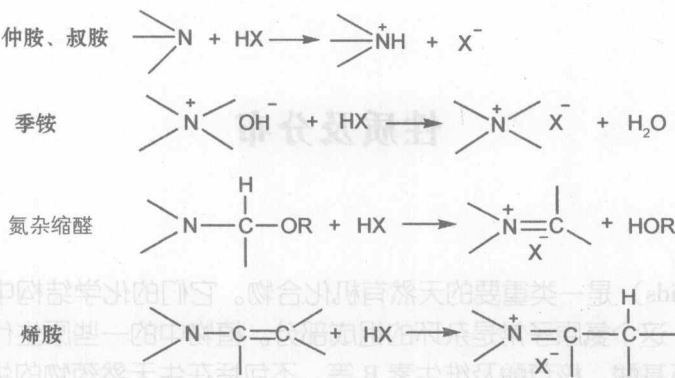
3. 化学性质

生物碱有含氮有机化合物的化学性质, 包括在含 N 杂环和胺类中, 其化学性质与化学反应内容十分丰富, 除结构修饰、化学转化、仿生合成外, 主要表现为碱性和成盐反应。

生物碱的碱性是由于氮原子上的未用电子吸引质子所引起。结构中凡有利于增加氮原子上电子云密度的, 则碱性增加, 反之则减弱。这包括诱导效应、共轭效应、立体效应等因素的影响。

响。结构中环叔胺 α 、 β 双键， α -OH 者，其碱性大大增加，主要是易异构化为季铵碱所造成，应引起注意。

生物碱与酸成盐可分为两类：一类是对仲胺和叔胺成盐，质子结合在 N 原子上；另一类是对季铵碱成盐。氮杂缩醛、烯胺及氮原子有跨环效应形式存在的生物碱，质子化并不直接发生在氮原子上。



4. 生物碱分类

生物碱的分类主要有：

①按化学结构分类 如无环、吡咯、吡啶、莨菪烷、喹啉、异喹啉、啡啶、吲哚酮、吲哚、咪唑、喹唑酮、嘌呤、甾体、萜类等，其优点为简单明了、易于认识其化学性质。

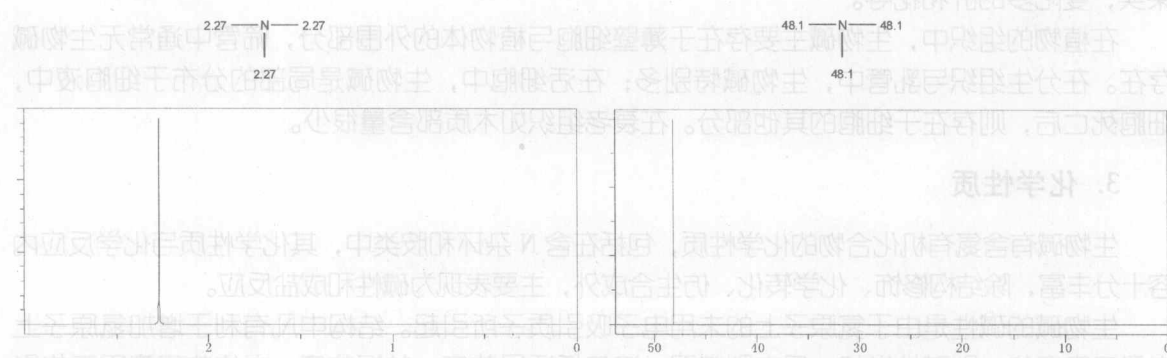
②按生源途径分类 如来源于鸟氨酸、赖氨酸、烟酸、苯丙氨酸、酪氨酸、色氨酸、邻氨基苯甲酸、组氨酸。按生源途径分类的优点为有利于化合物的结构鉴定和生物技术的应用。

③按植物来源分类 其优点为易于和植物紧密联系，易于为化学分类积累资料，具有系统性。

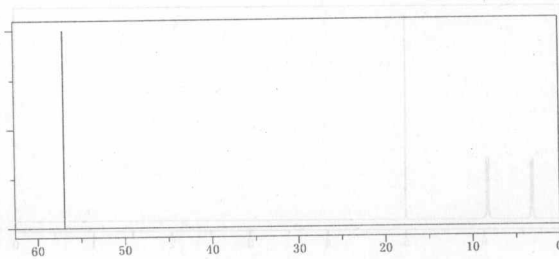
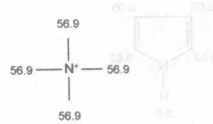
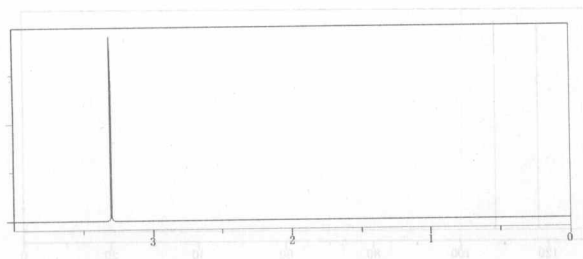
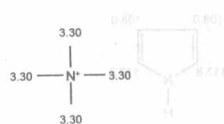
本书采用 J. B. Harborne 的生物碱分类形式，即按植物来源与化学结构相结合的分类方法，将生物碱分为：石蒜科生物碱、甜菜科生物碱、石松科生物碱、萜类、吲哚、异喹啉、吡咯烷和哌啶、吡咯里西定、喹啉、喹诺里西定、托品生物碱。

基本母核 NMR 谱理论值

1. 三甲胺

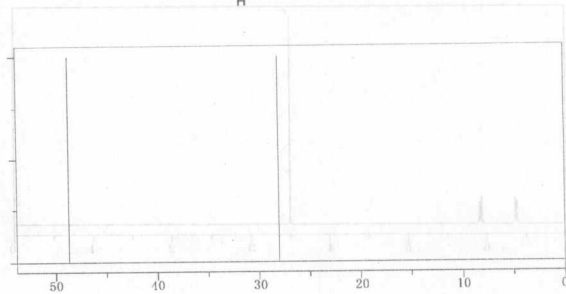
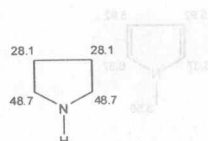
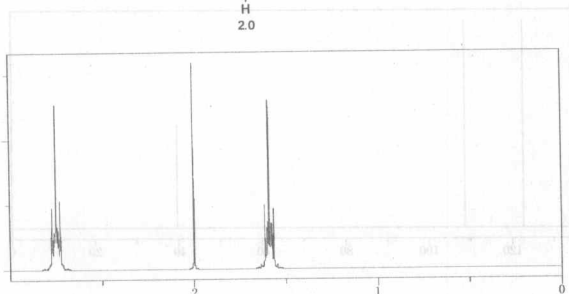
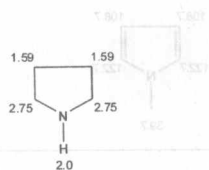


2. 四甲胺

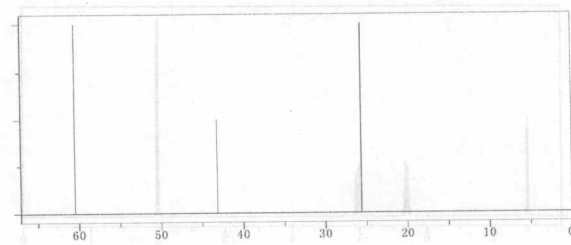
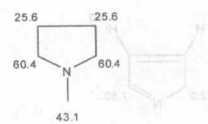
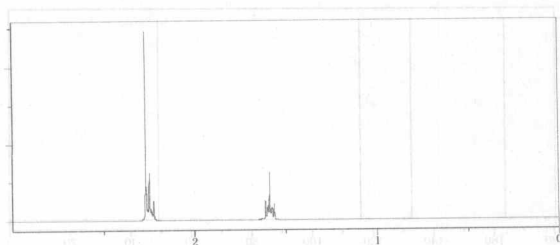
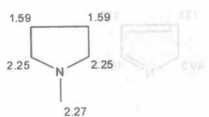


3. 五元氮杂环

①

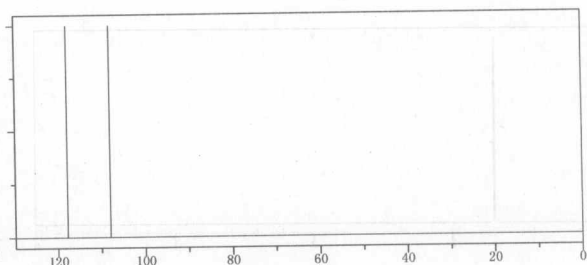
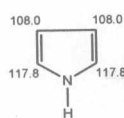
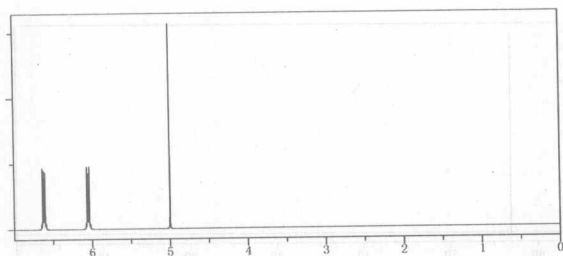
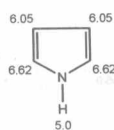


②



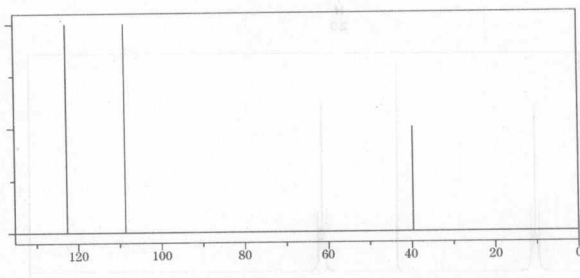
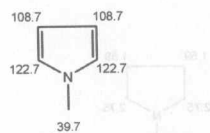
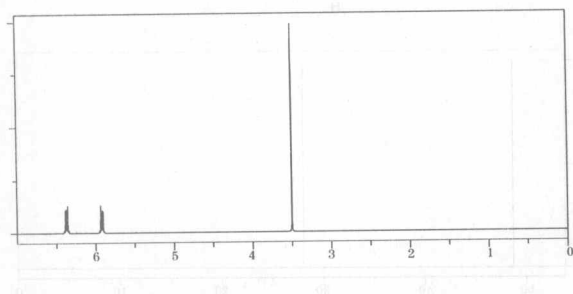
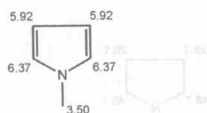
③

翅甲四 .S



④

和泰展示正 .S



⑤

