

天然药物 化学实验教程



Course for Natural Medicine Chemical Experiment

主编 胡芳弟



兰州大学出版社
LANZHOU UNIVERSITY PRESS

◆ 兰州大学教材建设基金资助 ◆



天然药物 化学实验教程

Course for Natural Medicine Chemical Experiment

主 编 胡芳弟
副主编 崔 方
编 委 封士兰 李 冲 李 文
刘小花 罗慧英 苗小楼



兰州大学出版社
LANZHOU UNIVERSITY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

天然药物化学实验教程 / 胡芳弟主编. — 兰州 :
兰州大学出版社, 2016. 4
ISBN 978-7-311-04912-6

I. ①天… II. ①胡… III. ①生药学—药物化学—化
学实验—教材 IV. ①R284-33

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第067872号

策划编辑 宋 婷
责任编辑 郝可伟 宋 婷
封面设计 陈文

书 名 天然药物化学实验教程
作 者 胡芳弟 主编
出版发行 兰州大学出版社 (地址:兰州市天水南路222号 730000)
电 话 0931-8912613(总编办公室) 0931-8617156(营销中心)
0931-8914298(读者服务部)
网 址 <http://www.onbook.com.cn>
电子信箱 press@lzu.edu.cn
印 刷 白银兴银贵印务有限公司
开 本 710 mm×1020 mm 1/16
印 张 18.5
字 数 329千
版 次 2016年4月第1版
印 次 2016年4月第1次印刷
书 号 ISBN 978-7-311-04912-6
定 价 39.00元

(图书若有破损、缺页、掉页可随时与本社联系)

前 言

在“大众创业、万众创新”的新形势下，实践教学应与时俱进。“天然药物化学”课程应以提高学生综合性实验技能和牢固掌握理论知识为目的，激发学生创新激情和创新能力。“天然药物化学实验”是“天然药物化学”实践教学的重要环节。为了满足天然药物化学相关人才培养和教师教学方式的多元化要求，特编写了这本《天然药物化学实验教程》。

本书内容力求新颖、实用，兼顾广度和深度。本书的编写得益于兰州大学药学院天然药物化学课程组几十年从事天然药物化学科研与教学工作的经验及文献资料的积累。全书共分总论、实验和附录三大部分。总论部分系统介绍了天然药物提取方法、分离纯化方法、结构鉴定方法。实验部分设置了包括验证性、综合性、设计性等多种类型的实验。实验内容涵盖了多糖类、苯丙素类、醌类、黄酮类、萜类和挥发油类、三萜及其苷类、甾体及其苷类以及生物碱类八大类天然药物的提取分离、结构解析等。通过“图文并茂”“提取分离流程图”、典型化合物 $^1\text{H NMR}$ 及 $^{13}\text{C NMR}$ 图谱解析等方式和内容增加了学习的趣味性。思考题的设计能够增加学生自主学习的能动性。附录列出了天然药物化学实验守则、中草药化学成分检出试剂的回收及精制方法、常用干燥剂的性能、

常用溶剂的物理性能、常用元素的相对原子质量、常见洗液的配制方法、各类化合物薄层色谱常用显色剂。有专家预言，21世纪是多糖的世纪，多糖提取分离及结构解析实验内容的设置体现内容的时代性和先进性。

本书由胡芳弟、崔方等八位老师通力合作，精心编写而成。编写分工如下：胡芳弟，总论部分第一章、第二章，实验部分（1—10），附录部分（1—4）；崔方，总论部分第三章、第四章，实验部分（11—19），附录部分（5—8）。封士兰、李冲两位教授对本书内容的编排给予了指导，其余成员进行了实验素材的收集、整理工作。

本书既可作为医药院校药学类和中药学类本科学生“天然药物化学”课程的配套教材，又可供药学和中药学相关领域的科研及工作人员参考之用。

本书编写过程中，得到兰州大学教材建设基金资助，另外也得到了兄弟院校有关同行的鼓励和支持，提出了很多宝贵的意见和建议，在此一并表示衷心的感谢！

在编写的过程中，尽管我们做了很大的努力，但由于编者学术水平和编写能力有限，不当和错误之处在所难免，敬请广大师生和读者予以指正。

编者

2016年2月

目 录

第一部分 总论

第一章 绪论	003
第一节 天然药物化学研究的内容及意义	003
一、天然药物化学研究的内容	003
二、天然药物化学研究的目的及意义	003
第二节 天然药物化学的历史沿革及发展	004
第三节 天然药物中主要成分的生物合成途径	005
一、一次代谢及二次代谢	005
二、主要生物合成途径	005
三、重要化合物生物合成途径	007
四、生物合成的研究意义	013
参考文献	013
第二章 提取技术	015
第一节 溶剂提取法	015
一、溶剂提取法的原理	015
二、溶剂的选择	016
三、影响提取效果的因素	019

四、常见的溶剂提取方法	020
第二节 蒸馏法	030
一、水蒸气蒸馏法	030
二、减压蒸馏法	032
三、分子蒸馏技术	034
第三节 升华法	036
参考文献	037
第三章 分离技术	038
第一节 经典分离方法	038
一、根据物质溶解度差别分离	038
二、根据物质在两相溶剂中的分配比不同分离	045
三、根据物质的吸附性差别分离	058
四、根据物质分子大小分离	063
五、根据物质解离程度不同进行分离	065
六、根据物质的沸点进行分离	066
第二节 现代分离方法	067
一、固相萃取和固相微萃取	067
二、中药絮凝分离技术	068
三、高速离心分离技术	068
四、分子印迹技术	069
第三节 色谱分离法	069
一、分类	070
二、薄层色谱法	071
三、柱色谱法	080
四、制备高效液相色谱	081
参考文献	084
第四章 化合物纯度判断和结构鉴定方法	085
第一节 化合物的纯度判断	085

一、形态和色泽	085
二、熔程	085
三、薄层色谱法	085
四、HPLC	086
五、软电离质谱	086
六、核磁共振	086
第二节 化合物的结构研究方法	086
一、天然产物结构研究方法概论	086
二、样品结构的背景信息	087
三、结构鉴定的化学方法	088
四、紫外光谱法	088
五、红外光谱	090
六、质谱法	097
七、核磁共振法	110
八、结构鉴定的程序	126

第二部分 实验

实验一 薄层板的制备、活度测定及应用	131
一、实验目的	131
二、薄层板的制备	131
三、吸附剂的活度测定	133
四、薄层层析的应用	134
五、思考题	134
实验二 双波长薄层色谱扫描法测定甲基红含量	135
一、实验目的	135
二、实验原理	135
三、仪器和试剂	135

四、实验内容	136
五、思考题	137
实验三 蔬菜中天然色素的提取、分离和测定	138
一、实验目的	139
二、实验原理	139
三、仪器和试剂	141
四、实验内容	141
五、注意事项	142
六、思考题	142
参考文献	142
实验四 黄芪多糖的提取、分离纯化及结构解析	143
一、实验目的	143
二、实验原理	143
三、实验仪器与试剂	155
四、实验内容	155
五、思考题	162
参考文献	162
实验五 秦皮中七叶苷、七叶内酯的提取、分离和鉴定	166
一、实验目的	166
二、实验原理	166
三、实验内容	167
四、思考题	168
实验六 大黄中蒽醌类化合物的提取分离	169
一、实验目的	169
二、实验原理	169
三、实验内容	170
四、实验说明及注意事项	172

五、思考题	172
参考文献	172
实验七 虎杖中游离羟基蒽醌成分的提取和分离	173
一、实验目的	173
二、实验原理	173
三、实验内容	176
四、思考题	180
参考文献	180
实验八 芦丁的提取与鉴定	181
一、芦丁的药理研究进展	181
二、实验目的	182
三、实验原理	182
四、实验内容	184
五、实验说明及注意事项	190
六、思考题	190
附:槲皮素的光谱学表征	190
参考文献	192
实验九 甘草酸的提取	193
一、实验目的	193
二、实验原理	194
三、实验内容	194
四、实验说明及注意事项	195
五、思考题	195
参考文献	195
实验十 丹皮酚的提取、分离和制剂鉴别	196
一、实验目的	196
二、实验原理	196

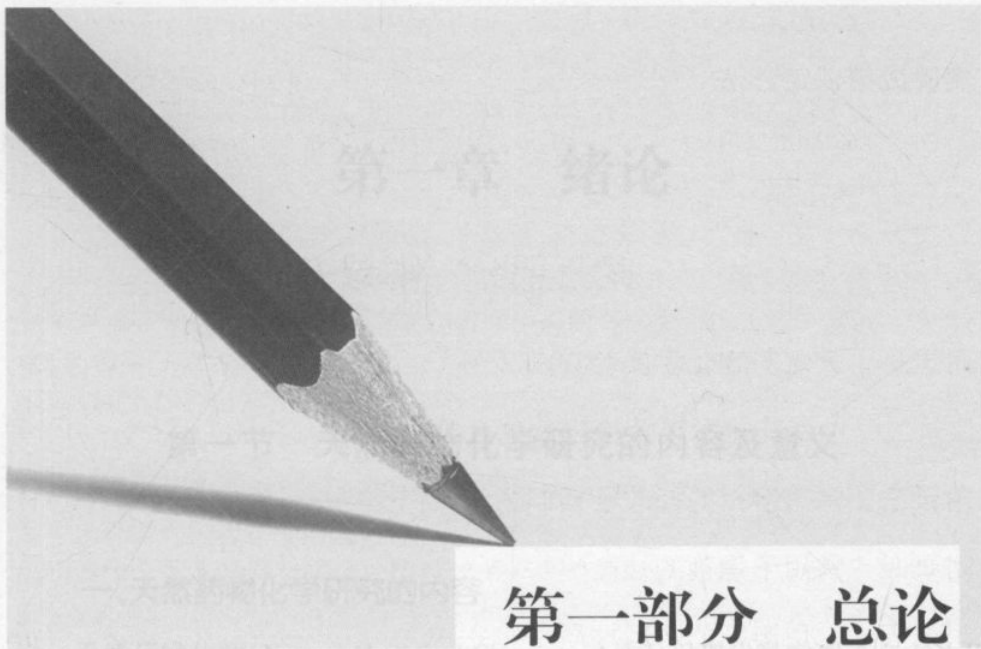
三、实验内容	197
四、附注	199
五、思考题	199
参考文献	199
实验十一 烈香杜鹃挥发油的含量测定	200
一、实验目的	200
二、实验原理	200
三、实验内容	201
四、思考题	202
参考文献	202
实验十二 薯蓣皂苷元的提取和鉴别	203
一、实验目的	203
二、实验原理	203
三、实验内容	204
四、思考题	205
实验十三 从三棵针中提取、分离小檗碱与小檗胺	206
一、实验目的	206
二、实验原理	207
三、实验内容	207
四、实验说明及注意事项	209
五、思考题	209
参考文献	209
实验十四 从洋金花中提取分离东莨菪碱和莨菪碱	210
一、实验目的	210
二、实验原理	210
三、实验内容	212
四、实验说明及注意事项	213

五、思考题	214
参考文献	214
实验十五 氧化苦参碱的提取分离和鉴定	215
一、实验目的	215
二、实验原理	216
三、实验内容	217
四、思考题	219
参考文献	219
实验十六 茶叶中提取咖啡因	220
一、实验目的	220
二、实验原理	220
三、实验内容	221
四、思考题	222
参考文献	222
实验十七 预试验	223
一、实验目的	223
二、实验原理	223
三、实验内容	223
四、思考题	231
参考文献	231
实验十八 文献	232
一、文献查阅	232
二、文献阅读	234
实验十九 金银花中绿原酸的TLC鉴别	236
一、实验目的	236
二、实验要求	236
三、材料、仪器与试剂	237

参考文献	237
实验成绩评定办法	238
总成绩	238
成绩等级	238

第三部分 附录

附录一 天然药物化学实验守则	241
附录二 中草药化学成分检出试剂配制法	247
附录三 常用溶剂的回收及精制方法	254
附录四 常用干燥剂的性能	260
附录五 常用溶剂的物理性质	264
附录六 常用元素的相对原子质量	265
附录七 常见洗液的配制方法	266
附录八 各类化合物薄层色谱常用显色剂	268



第一部分 总论

本部分共包含四章：第一章 绪论；第二章 提取技术；第三章 分离技术；第四章 纯度判断和化合物结构鉴定方法。

本部分的目标：了解天然药物化学的发展及其重要性；了解天然药物化学成分生物合成途径；掌握天然药物化学成分的提取分离方法；掌握色谱技术在天然药物化学成分分离分析中的应用；掌握化合物结构鉴定过程及方法。

第一章 绪论

第一节 天然药物化学研究的内容及意义

一、天然药物化学研究的内容

天然药物化学(Natural Medicinal Chemistry)是运用现代科学理论与方法研究天然药物中化学成分的结构特点、理化性质、提取分离方法、结构鉴定及生物合成途径等内容的一门科学。因此,天然药物化学的研究内容包括:

- (1)天然药物化学成分的结构特点、理化性质、提取分离方法及结构鉴定;
- (2)探索天然药物防病治病的原理;
- (3)寻找近源种中同类药效成分,扩大药用植物资源,发掘新的生物活性成分;
- (4)有效成分在植物体内随生长季节、时间消长、生态环境的不同以及发育阶段的动态变化;
- (5)中药贮藏和加工炮制过程中的成分变化;
- (6)有效成分的构效关系、化合物结构修饰和改造以及活性化合物高效合成方法。

二、天然药物化学研究的的意义

- (1)从天然药物中研制开发新药,开辟新的药源。
- (2)探索天然药物防病治病的物质基础;阐明中药复方配伍的原理;阐明中药炮制的原理。
- (3)实现中药现代化的需要。

第二节 天然药物化学的历史沿革及发展

天然药物是一种广义的概念,包括植物、动物、矿物、海洋生物以及微生物等。由于绝大部分中药是植物类药物,且古代的称谓是“本草”,所以又称中草药。中草药与中医共同构成了中国民族文化的瑰宝,是中华民族五千年以来繁衍昌盛的一个重要因素,也是全人类的宝贵遗产。早期“天然药物化学”又称为“中药化学”或“中草药化学”。天然药物能防病治病的物质基础是其中所含的具有活性的化学成分。

天然药物化学起源于我国明代,1575年《医学入门》和《本草纲目》中都记载了从五倍子中提取得到没食子酸的过程,这也是世界上最早有关天然药物化学成分的研究,该研究比瑞典化学家舍勒从天然药物中获得有机酸要早2个世纪。1711年中国人用升华法制得了樟脑。因此有“医药化学源于中国”的高度评价。1806年23岁的德国药剂师F. Sertürner从罂粟中首次分离出单体化合物吗啡(Morphine),开创了从天然产物中寻找活性成分的先河。这一伟大功绩不仅是人类开始利用纯单体天然化合物作为药物的一个标志,也意味着现代意义上的天然药物化学初级阶段开始形成。随后,吐根碱(Emetine)、马钱子碱(Brucine)、土的宁(Strychnine)、奎宁(Quinine)、咖啡因(Caffeine)、阿托品(Atropine)、可卡因(Cocaine)和地高辛(Digitoxin)等具有强生物活性的单体化合物相继从植物中被分离得到。截至20世纪90年代,约80%的药物都与天然产物有关,有的直接来源于天然产物,有的是对天然产物的结构修饰而成,有的是受天然产物结构的启发而设计合成。20世纪50年代M. Wall博士从中国特有植物喜树*Camptotheca acuminata*中分离出抗癌活性成分喜树碱(Camptothecin),后经结构修饰开发了抗癌药物Irinotecan和Topotecan;20世纪60年代从植物中发现了抗癌药物长春碱(Vinblastine)和长春新碱(Vincristine),并以此为先导设计了长春碱衍生物Vinorelbine;美国Merck公司于1987年被批准上市的用于治疗高胆固醇血症和混合型高脂血症的药物洛伐他汀(Lovasatine)也是来源于天然药物;20世纪90年代从紫杉中发现了抗癌药物紫杉醇(Taxol)及其衍生物多烯紫杉醇(Docetaxel)等。这些都是天然药物化学研究开发的成功例证^[1-5]。我国科学家屠呦呦凭借其从天然药物中提取得到的青蒿素拯救了数百万人的性命,从拉斯克医学奖到诺贝尔医学奖的获得有力地证明了天然药物的重要性。