

上 编 中药化学成分

第一章 绪论

中药是我国劳动人民在几千年的历史发展过程中，通过长期与疾病作斗争的实践而积累的宝贵财富。记载中药的书籍称为本草，古代就有炎帝神农氏（公元前 2700 年）尝百草、著《本草经》之说，《诗经》（公元前 770）中已记载有目前仍在应用的草药数十种。秦汉三国时（公元前 221 年—公元 265 年）的《神农本草经》已记载药物 365 种，经过历代的发展，到明代李时珍的《本草纲目》（1596 年）已记载药物 1892 种，清代赵学敏的《本草纲目拾遗》（1765 年）又补充遗漏药物 716 种、附药 205 种，使本草药物达到 2813 种。

新中国成立后，国家特别重视中医药的整理和发展，如 1977 年出版的《中药大辞典》收录的中草药达到 5767 种。1982 年国家组织了两万多人的专业队伍，进行了近十年的全国范围内的中药资源大普查，汇总的数据表明，我国药用植物、动物、矿物的资源种类达一万余种。据权威著作统计，目前常用和一般的药用植物有五六千种。我国各地目前实际应用的中药约四千种，各地药材公司经营的药材约千种，而中医通常使用的中药约五百种。

我国在加入 WTO 后，中药的研究和中药现代化受到广泛的关注，而中药化学成分是中药治疗疾病的物质基础，也是中药现代化的重要依据。

第一节 中药化学的任务和研究内容及目的

一、中药化学的含义

中药化学是一门结合中医中药基本理论，运用现代化学原理和现代技术研究中药化学成分的学科。它主要的研究内容是中药化学成分的结构特征、理化性质、提取分离和结构测定。此外，有关中药化学成分的生源途径、有效成分的结构修饰、构效关系的研究和新药的研制等亦是中药化学的研究内容。

任何一种中药的化学成分都是十分复杂的，中药成分的这种复杂性，反映出中药药效的多样性。如《本草纲目》记载大黄主治“下淤血、血闭、寒热、破症瘕积聚、留饮宿食、荡涤肠胃、推陈致新、通利水谷、调中化食、安和五脏……”一味中药有多方面的作用，从目前对大黄化学成分的一些研究结果，可做出部分解释，如大黄的泻下活性成分主要是番泻苷，抑菌活性成分主要是蒽醌，而大黄中的芪类成分则可能是抗高血脂症的有效成分，苯丁酮苷类成分则有较弱的镇痛抗炎作用，鞣质类成分则具有收敛止泻作用及明显地降低血清尿素氮的作用等等。又如鸦片中吗啡生物碱具有显著的镇痛作用，可待因具止咳作用，那可汀亦具镇咳作用且无成

瘾性，罂粟碱具有较强的解痉作用等。

中药复杂的化学成分中，对某种症状具有生物活性的成分称为有效成分，而无生物活性的成分则为无效成分。有效成分和无效成分之间是相对的。随着科学的发展，过去通常被视为无效成分的蛋白质、多糖和油脂等，现在发现它们中有的也具有生物活性，如自中药天花粉中得到的天花粉蛋白具有中期妊娠引产、治疗恶性葡萄胎和绒癌作用，而且对艾滋病毒亦有抑制作用。自黄芪和人参中得到的黄芪多糖和人参多糖都具有增强机体免疫的作用等。反之，过去认为的有效成分也可随着研究的深入得到修正和完善，如麝香中抗炎活性成分过去认为是麝香酮，但近年的实验证明应是多肽类化合物。中药中的有效成分一般是指具有生物活性的单一化学成分。若是尚未提纯和分离成单体的混合物，其整体构成的化学成分类型明确，且具有生物活性者则称为有效部位。

二、中药化学研究的内容和目的

中药研究的涉及面很广，包括中药的栽培、采收加工，中药材的鉴定、炮制，中药化学成分、药理的分析 and 中药制剂等，在诸方面的研究工作中，都需要具有中药化学的知识和实验技能。

（一）为控制中药材、中药饮片和中药制剂的质量提供科学依据

中药治疗疾病的物质基础是中药中有效成分有无和含量的高低。病人应用中药治病时直接接触的是中药材、中药饮片或中药制剂，为了控制它们的质量，保证用药的安全有效，它们都应有各自的质量标准（目前中药饮片尚无完整的质量标准），而质量标准的制定与中药化学成分有关，尤其是其中有效成分的鉴定和含量测定等项目。

1. 中药材与化学成分的关系

中药中有效成分的含量受药材产地、采收季节、加工方法和贮藏条件的影响等而有所变化。如麻黄生物碱含量大同产的要比其他地区产的含量高；春季麻黄的生物碱的含量很低，八九月份含量最高，随后又逐渐降低。又如曼陀罗中生物碱含量在早晨以叶片中最高，而在傍晚则以根中含量最高等。

中药材常常存在同名异物或同物异名的现象，或是以假充真、以劣充优的现象，故对中药要进行鉴定，包括性状鉴别、显微鉴别、理化鉴别和指纹图谱鉴别等。在这些鉴别方法中，有很多都与中药材的化学成分相关。如中药秦皮为木犀科白蜡树属植物的树皮，含 6,7-二羟基香豆素及其 6-O-葡萄糖苷，这些成分在紫外光灯下显强烈的蓝色荧光，甚至在日光下亦可见到。市场上曾有以胡桃科胡桃楸（核桃楸）树皮冒充秦皮应用，但它不含上述化学成分，无荧光可见。此种鉴别方法早在唐朝苏恭（659 年）编的《新修本草》中已有记载，认为“取皮渍水便碧色，出纸看之皆青色者是真”。

中药在贮藏过程中，常可能因温度、日光、空气、水分和虫蛀等因素影响，使某些有效成分遭到破坏而失去药效，如苷类化合物发生水解、挥发油氧化变质等，故必须了解中药有效成分的理化性质，有针对性地采用相应的贮藏方法。

2. 中药炮制与化学成分的关系

中药炮制是古老的化学制药方法，它来自中医辨证用药的总结。有些中药为了提高药效，降低毒副反应，或改变药性、气味，在临床应用前需先进行炮制。炮制所产生的结果，都与中药化学成分的量 and 质的变化有关。因此，研究中药炮制前后化学成分的物理或化学变化，对说明中药炮制原理、合理改进炮制方法及工艺，从而控制中药饮片的规格和质量是密切相关的。如附子炮制去毒的原理就是使附子中有毒成分乌头碱水解成乌头原碱，其毒性仅为前者的二千

分之一。为控制炮制品的质量，避免在炮制过程中总生物碱的流失，我国药典规定制川乌中乌头碱的含量不得少于 0.20%。

3. 中药制剂与化学成分的关系

中药制剂多为复方制剂，其化学成分极为复杂。在制剂制备过程中，涉及配方药材的品质、炮制加工方法、制剂制备工艺和剂型种类等问题。在这些问题中都必须保证有效成分的保留和无效成分的去除，使制成的制剂体积小、携带和服用方便，而且有效成分含量高，易于被人体吸收和发挥药效等。为了达到这些目的，就要控制生产过程中每个环节，保证有效成分得到充分保留。控制有效成分的含量一般选用制剂配方中君药、臣药的主要有效成分为标准进行。含量测定的方法应快速、准确、灵敏度高，如用紫外色谱、高压液相色谱、薄层色谱、红外色谱和气相色谱等。

例如银黄注射剂是由金银花和黄芩两味中药提取有效部位配制而成的。其中金银花的主要有效成分之一是绿原酸，黄芩的主要有效成分之一是黄芩苷。这两种主要有效成分都可用紫外分光光度法测定，测定方法快速而准确，可作为生产过程中各步骤及制剂质量控制方法。

（二）寻找新的药物资源和开发新药

1. 寻找新的药物资源

当从中药中分离出一种有效成分后，根据有效成分的化学结构和性质，可用来检查其他植物中是否也含有此种成分，若有则可以开发为新的药源。如从毛茛科中药黄连中得到抗菌消炎的有效成分小檗碱，并开发成盐酸小檗碱片（以往称黄连素）供临床应用。但黄连生长周期长，用其作提取原料，生产成本低，而且造成黄连药源紧张。后来发现小檗科植物三颗针、防己科植物古山龙等多种科属植物中也含有此成分，而且这些植物临床应用较少，故目前都以三颗针、古山龙为提取小檗碱的主要原料。

又如自石蒜科石蒜属植物石蒜、紫花石蒜、红花石蒜等植物鳞茎中得到的石蒜碱、伪石蒜碱具有抗癌活性，加兰他敏具有抗胆碱酯酶活性，后来发现我国福建漳州产水仙属植物水仙鳞茎中亦含这类成分。

再如从太平洋红豆杉树皮中得到的紫杉醇（红豆杉醇）是一种临床有明显效用的抗癌药。但植物树皮中含量极少，只有百万分之二，而且该植物属于濒临绝种的植物，生长慢，树皮薄，分布面极窄，为了解决植物来源的问题，我国和世界各国进行了多方面的研究，发现在红豆杉针叶和小枝中含有可供紫杉醇半合成的前体物质巴马亭Ⅲ和去乙酰基巴马亭Ⅲ含量达到千分之一，缓解了植物来源紧张的问题。

值得引起注意的是当一种中药的某种成分被开发成药物后，往往会产生乱砍滥伐的现象，造成原料来源的极度贫乏，甚至绝种。如中药延胡索中的镇痛成分延胡索乙素（四氢巴马汀）临床效果较好，但该成分在延胡索中含量很低。后来发现广东、广西产的黄藤的茎藤中含有巴马汀，经过氢化即成四氢巴马汀。而且该原料中巴马汀含量高，植物资源丰富，价格便宜，故20世纪大量砍伐黄藤作为提取原料，结果经过约二十年的光景，黄藤的产量就极低了。又如上述可提取紫杉醇的红豆杉植物资源更少，如不立法控制采伐，则短时期内就有绝种的可能。

2. 开发新药

人们在与疾病作斗争的过程中，会创制出一些新的药物。如2002年12月1日起实施的《药品注册管理办法》（试行）中将中药的新药范围规定为11类，主要涉及中药材的代用品、中药材新的药用部位、中药和天然药物的制剂及有效成分、有效部位制成的制剂等。在所有的新药开发研究中都离不开中药化学的理论和技能。

如中药青蒿（黄花蒿）为《神农本草经》记载的下品药，在《肘后备急方》（333 年）中记有用“青蒿一握，水二升捣汁服”治疟疾寒热，并一直沿用至今。说明青蒿中含有抗疟的活性成分，而且该成分加热时可能会被破坏。我国学者将青蒿进行低温提取、分离，得到抗疟有效成分青蒿素（为倍半萜类化合物），并进一步通过构效关系研究证明其活性基团为结构中的过氧基，而内酯环中的羰基与活性无关，将其还原成羟基后，其抗疟活性反而得以提高，再将羟基制成衍生物后活性更强。从而制成了多种抗疟药物供临床根据需要选用，如双氢青蒿素（口服制剂）、蒿甲醚（油性注射剂）和青蒿琥酯（水溶性注射剂）。

又如古柯叶中含有的古柯碱具有较强的局部麻醉作用，但毒性较大，通过构效关系研究，发现普鲁卡因不但结构较古柯碱简单，而且毒性也低，现已广泛用作局部麻醉药。

再如香菇中含有的香菇嘌呤具有降低胆固醇的生物活性，若将其分子中的羧基甲基化或丙基化，生成相应的甲酯和丙酯等，其降低胆固醇的活性可提高 10 倍。

（三）探索中药防治疾病的原理

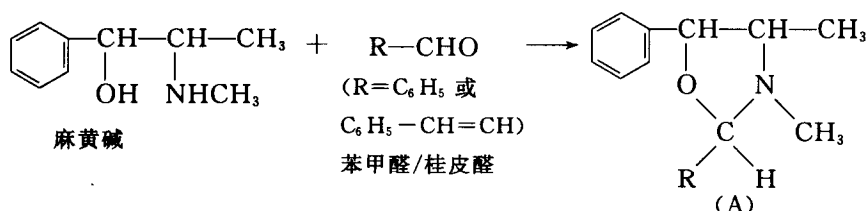
中医药理论是几千年来以病理状态下的人为研究对象而形成的理论体系。近代应用现代科学技术，观察中药化学成分在人体内的吸收、分布和排泄过程，研究有效成分的化学结构、理化性质和生理活性之间的关系，用以逐步阐明中医药防治疾病的原理，从而推动中西医结合。对中医药理论科学的认识，需要大量化学和药理学等方面的研究，而研究的第一步，就是要运用中药化学知识，将中药的有效成分和主要化学成分提取分离并确定其结构，从而为进一步进行药理学、生物化学等方面的研究做好物质基础工作。

例如中医认为“肾为先天之本”是阴阳之根；“脾为后天之本”是气血生化之源。“夫精者，生之本也 人之有生 全赖此气”由此可见精、气、血、津、液是构成人体的基本物质，也是各脏腑功能活动的物质基础，与脾胃有着直接关系，当脏腑虚损时，“虚则补之”，中药补益药可以补气血、补五脏、强身、延年。这类药物能显著改善机体的核酸代谢，能影响靶器官或其他细胞染色体上的 DNA 增强 mRNA 和 rRNA 的合成，进而促进蛋白质的合成，以调节机体代谢。具体如补气药人参，性甘微寒，滋补五脏，明目，益智。应用人参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。从人参中分得一个有效部位，称蛋白质合成因子，其中含有几种人参皂苷、多糖和其他成分，具有明显地促进血清、肝脏、骨髓、睾丸等的核糖核酸、脱氧核糖核酸、蛋白质、脂质和糖的生物合成作用，并能提高机体免疫功能。临床曾用于治疗消化系统的癌症，特别是胃癌，取得了较好的疗效。亦有报道人参皂苷 Rb₁ 对中枢神经有抑制作用，可以镇静安神，并可促进蛋白质 RNA、DNA 合成；人参皂苷 Rg₁ 有中枢兴奋作用，可改善学习记忆和抗疲劳，人参皂苷的这些活性，恰与人参的强壮、益智、安神作用相符合。

中药除个别单用外，多数以复方制剂应用，所以我们不仅要研究单味药的有效成分，还应对方剂进行化学和药理学研究。中药复方的活性成分和作用机理比单方要复杂得多，复方在临床上的效果必然是各种成分相互间复合作用的综合结果，而阐明这些相互作用则是揭示中药药效本质的重要方面。

中药复合作用，从化学成分角度看，可以是各味中药有效成分共同作用的结果，也可能是中药化学成分之间发生一些化学变化，产生新化合物作用的结果。如白头翁汤由白头翁、黄连、黄柏、秦皮组成，用于治疗痢疾，单味药研究表明白头翁中的白头翁皂苷、黄连和黄柏中的小檗碱、秦皮中的香豆素类成分（七叶苷和七叶内酯）都具有抑菌或抑制阿米巴原虫的作用。而对白头翁汤中化学成分分离的结果看，这些成分并未发生结构的改变，故白头翁汤治疗痢疾应是这些有效成分共同作用的结果。又如麻黄汤由麻黄、桂枝、杏仁、甘草组成，现已知麻黄中

麻黄碱具有平喘作用；桂枝中桂皮醛具有镇痛、解热作用；杏仁中苦杏仁苷被酶或酸水解产生苯甲醛和氢氰酸，而后者具有止咳作用；甘草中甘草酸（甘草皂苷）和甘草次酸具有解毒、抗菌、消炎等作用。这些均与麻黄汤治疗头颈强痛、恶寒、发热、咳嗽等症状相符。日本学者原田等研究麻黄汤时发现一种新化合物（A），是由麻黄碱与苯甲醛和桂皮醛缩合而成的，具有麻黄碱、桂皮醛和苦杏仁苷类似的药理作用。

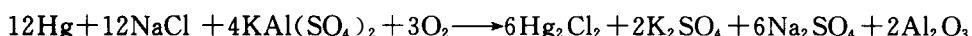


再如人参白虎汤中人参或知母单用可降低血糖，而两味药合用则其降血糖作用反而不如单用（表明存在拮抗作用）。但人参或知母与无降血糖作用的石膏同用时，则降血糖作用更明显。是哪些因素引起它们之间作用的改变至今未能说明。因此，对中药复方的研究需多方面科研人员的共同协作，才能逐步解决。

第二节 中药化学的发展概况

我国在历代本草的发展过程中，也发现了一些化学现象，进而在总结实践经验的过程中找出规律，逐渐地发展了无机化学、有机化学、生物化学、合成化学等方面的化学学科内容，中药化学是在此基础上进一步分支出来的学科，它与天然药物化学基本上是同一性质的学科。

在我国本草中记载了不少的矿物药，有些还是通过化学方法制备的。如砒霜（ As_2O_3 ）为毒药，中外曾用含微量砷的制剂为变质剂、强壮药，近代有报道其能诱导癌细胞凋亡，用于急性早幼粒细胞白血病的治疗。而砒霜的制法在《本草衍义》（1116年）就有较详细的记载：“将生砒、砒矿石就置火上以器覆之，令烟上飞，落器凝结。”又如我国历代有不少帝王为求长生不老使“炼丹术”为之盛行，但同时也制备出一些无机药物，如葛洪《抱朴子》中记载的由水银、硝石、白矾等炼制的红升丹和黄升丹均为氧化汞（ HgO ），只是晶形不同而产生不同的颜色。《证类本草》（宋，1108年）所载的灵砂、《本草纲目》所载的银朱都是用“硫黄同汞升炼而成”的硫化汞（ HgS ）与丹砂（本经上品药）组成相同，但丹砂为天然的辰砂矿。《本草拾遗》（739年）首先收录的轻粉为氯化亚汞（现称甘汞， Hg_2Cl_2 ），《本草纲目》记述其制备方法有三种，其中一种方法为“用水银一两，白矾二两，食盐一两，同研不见星，铺于铁器内，以小乌盆覆之，以灰盐水和，封固盆口，以炭打二炷香，取开则粉升于盆上矣。其白如雪，轻盈可爱。一两汞可升粉八钱”。



在我国本草中还记载了不少与有机化学有关的有机药物，如青黛，《药性本草》（627—649年）用于解毒、解热和大黄末敷疮；《开宝本草》（宋，973—974年），用以解小儿疳积杀虫。近代研究发现青黛中含有少量靛玉红，具有抗癌活性，而进一步化学合成的衍生物甲异靛的抗癌活性更强。李时珍认为青黛是制蓝时的靛花。“蓝”为本经上品药，用于解毒、杀虫，《名医别录》（549年）用于染色。《本草纲目》记载制蓝植物有五种（现确定的有十字花科菘蓝、蓼科蓼蓝、爵床科马蓝和豆科木蓝四种），“诸蓝不同而作靛则一也”。具体制蓝法是将含“蓝”植物捣烂，以水浸一宿，入石灰搅至干下，澄去水，则青黑色，用染青碧，其搅起浮沫，掠出阴干，谓之

靛花，即青黛”。这种制备方法可以理解为经植物中酶的酶解、发酵产酸的酸解及加石灰的碱解使含蓝植物中的吲哚醇苷类水解产生吲哚醇，再经空气氧化而产生靛青（靛蓝）即蓝靛和青黛的主要成分。又如清热解毒药百药煎是由五倍子等药材粗末加酒曲拌和经发酵制得的，在《医学入门》（明·李挺，1575年）记有“五倍子粗末并矾曲和匀如作酒曲样入瓷器内遮不见风候生白取出”，《本草纲目》记“看药上长出长霜药则已成矣”。长霜即没食子中主要成分鞣酸（为可水解鞣质）经酶水解作用产生的没食子酸，再经升华所得的结晶。再如射网为乌头茎、根捣汁晒干的膏状物，陶宏景（456—536年）记述“以之傅箭射禽兽，十步即倒，中人亦死”。《本草纲目拾遗》依据《白猿经》（17世纪）所记述的射网制法甚详，即取鲜草乌头压汁，以绢过滤反复浓缩制得“砂糖样”物质，“上箭最快，到身数步即死”。由射网的膏状物到砂糖样的结晶（乌头碱）经历了千年时间，但这仍比吗啡的发现要早，可以说是世界上最早提得的生物碱。而欧洲直到1833年才发现乌头碱，1860年才制得乌头碱结晶。

从上述的一些实例中可以看到本草中的这些无机药物和有机药物的制备都处在当时世界的领先地位。在17世纪后，由于欧洲进行了宗教改革并向资本主义发展，使科学技术发展很快，而我国仍处于封建社会，严重阻碍了社会生产力和科学技术的发展，使原先领先的优势变得停滞不前，直至落后于世界水平。如上述这些药物结构的确定都是由国外学者完成的。

我国中药和天然药物的近代研究和开发，可说是从20世纪20年代由研究麻黄碱开始的，30年代以研究延胡索取得的成绩较大，发现了延胡索乙素、丁素和戊素等止痛活性成分。40年代从防己中发现了去甲粉防己碱，直到50年代才第一次以化学方法鉴定其结构。

新中国成立后，我国对中药和天然药物化学成分的生产和研究得到了较快的发展。在生产方面，我国陆续生产了麻黄碱、芦丁（芸香苷）、洋地黄毒苷、咖啡因、小檗碱、粉防己碱、加兰他敏、山道年等药物。对原先完全依赖进口的一些药物也能自行生产，如去乙酰毛花洋地黄苷丙（西地兰）、异羟基洋地黄毒苷（狄戈辛）、麦角新碱、秋水仙碱、阿托品、东莨菪碱、长春新碱、薄荷脑、利血平、水飞蓟素、奎宁、奎尼丁等。此外，还研究开发了一些新药，如青蒿素、石杉碱甲、丁公藤碱Ⅱ、樟柳碱、亮菌甲素、蔊菜素、毛冬青甲素、川楝素、3-乙酰乌头碱、芫花酯甲、天花粉蛋白、联苯双酯和鹤草酚等。

在研究工作方面，1957年我国科学工作者首次用化学降解等方法，确定了去甲粉防己碱（防己诺林碱）的结构。1961~1962年从南瓜子中提取出了抗血吸虫活性成分南瓜子氨酸，确定其结构并进行了合成。1963年通过化学降解和核磁共振法确定了一叶萩碱的结构。1964年确定了青风藤碱的结构等。进入20世纪80年代时，由于广泛应用现代设备及新技术，有力地促进了中药化学和天然药物化学的研究进程，如在80年代，从天然药物研究中发现新的天然化合物八百多种，发表天然药物生物活性研究论文两千余篇。90年代起每年可研究发现一百多种新的天然化合物，并有四百余篇相关论文发表。

国外有关天然药物化学方面的发展史，古代要落后于中国，但进入18世纪后比中国快。在欧洲，1769年瑞典药师、化学家Scheele将酒石（酒石酸氢钾）转化为钙盐，再用硫酸分解制备酒石酸，揭开了从天然药物中分离有机化学成分的序幕。1804~1806年，法国药师Derosne和德国药师Sertuner自鸦片中分离出吗啡，从1925年阐明其化学结构到1952年全合成成功，共花了150年的时间。随着分离技术和结构测定技术的不断发展，自天然药物中发现并鉴定新化合物的速度逐渐加快，如从1952年Muller等发现自蛇根草中分离得到的利血平生物碱具有镇静降压作用，到1956年Woodward R. B.合成利血平，前后只用了4年左右的时间。自20世纪50年代末期从长春花中发现长春碱后，国际上越来越重视天然药物化学成分的研究，并取得很大的进

展。以生物碱为例，1952年以前的一百多年中仅发现950种，1952~1962年发现1107种，而1962~1972年发现3443种，目前已发现的生物碱总数达万种左右。

此外，国际上在“化学药害”的顾虑下盛行“回归自然”的风气，也希望能从天然药物中发现攻克疑难病症的新药或新骨架的先导化合物，所以有很多国家，如美国、俄国、日本、印度等对天然药物和中药的研究越来越重视。尤其是日本，对中药的研究成果较为丰富，他们目前的研究注重应用分子生物学和分子药理学的原理来研究中药，并注意吸收中医中药的传统经验和理论。他们对大批中药的化学成分进行了较深入的研究，如人参、葛根、芍药、柴胡、桔梗、酸枣仁、附子等，并发现了它们的主要有效成分。同时对中药的一些古方也进行了深入研究。

第三节 中药各类化学成分简介

中药中所含的化学成分很复杂，这主要是由于生物在生长过程中除了必需的营养物质（如糖类、蛋白质、脂肪、维生素、矿物质和水）外，还发生了一系列的新陈代谢生化过程，形成和积累了各种各样、含量不等的次生代谢产物。这些化学物质就是中药中所含的各类化学成分。在以后各章中我们将讲述主要的苷类、生物碱类、萜类和挥发油，它们有很多化学成分都具有重要的生理活性，另外一些对防治人体疾病普遍意义次重要的化学成分类型将在本节中作介绍。

一、苷类

苷是糖的端基碳和非糖化合物相连的一类化合物，可被酸、酶或碱水解成糖和非糖化合物（称苷元）。重要的苷元有黄酮类、蒽醌类、香豆素类、甾类和萜类的化合物。

苷类中的大多数化合物可溶于水、乙醇、甲醇，难溶于乙醚、氯仿、苯等亲脂性的有机溶剂。游离的苷元则一般难溶于水，溶于有机溶剂。

二、生物碱类

生物碱是含氮原子的一类（除氨基酸蛋白质）有机化合物，通常是生物体的次生代谢产物，多具有碱性，可与酸生成盐。游离状态生物碱多数是亲脂性化合物，溶于有机溶剂，不溶或难溶于水。少数是亲水性化合物，溶于水和亲水性有机溶剂，难溶于亲脂性有机溶剂。生物碱盐的溶解性能与水溶性生物碱类似，即溶于水和亲水性有机溶剂，难溶于亲脂性有机溶剂。

三、萜类

萜类可视为由异戊二烯缩合成的一类化合物或它们的含氧衍生物。多数以游离状态存在，也有与糖缩合成苷存在的。

游离的萜类多为亲脂性化合物，难溶或不溶于水，溶于有机溶剂。

四、挥发油

挥发油是一类可随水蒸气蒸馏的油状液体混合物，一般具有特殊的气味，常温下可挥发。

挥发油为亲脂性的混合物，易溶于亲脂性有机溶剂，在高浓度的亲水性有机溶剂（如乙醇）中可溶，而在水中溶解度极小。

五、糖类

糖是生物体中常见的一类营养物质和构成细胞壁的化学组分。糖类存在的形式有单糖、低聚糖、多糖和苷类等。

(一) 单糖类

单糖常见的有五碳糖、六碳糖，少见的有四碳糖、七碳糖和八碳糖。单糖除羟基糖外，尚有氨基糖、去氧糖(6-去氧糖、2,6-去氧糖)、糖醛酸、糖酸、糖醇和酰基糖及甲氧基糖等。单糖具有旋光性，一般有甜味，易溶于水，难溶于无水乙醇，不溶于乙醚、苯等亲脂性有机溶剂。

(二) 低聚糖类

低聚糖是由2~10个单糖通过苷键聚合而成的。三糖以上构成的低聚糖有直糖链和支糖链之分。低聚糖结构中有游离的半缩醛羟基存在时具还原性(又称还原性低聚糖)，无半缩醛羟基存在时不具还原性(又称非还原性低聚糖)。低聚糖易溶于水，难溶于乙醇，不溶于其他有机溶剂。有的低聚糖具有甜味。

(三) 多糖类

多糖通常指10个以上单糖通过苷键聚合而成的化合物。若构成的单糖种类只有一种时称匀多糖；若是两种以上时称杂多糖。构成的多糖结构中如有糖醛酸存在，具有酸性，称为酸性多糖，如果胶、树胶、粘液质等；构成的多糖结构中如有氨基糖存在，具有碱性，称为碱性多糖，如甲壳素、壳聚糖等。构成多糖的单糖如既不含羧基又不含氨基，则此种多糖为中性，称中性多糖，如淀粉、菊淀粉、纤维素等。

多糖由于分子较大，已失去糖的一般性质，无甜味，无还原性，多不溶于水和有机溶剂。有的可溶于热水，形成胶体溶液，如淀粉、树胶、粘液质、果胶等。而纤维素和甲壳素是构成植物和动物支持组织的组成成分，不溶于热水。多糖的水溶液中加入乙醇，可使多糖沉淀析出。酸性多糖因具有羧基，可被铅盐或钙盐沉淀。

六、氨基酸、蛋白质和酶

(一) 氨基酸

氨基酸分子中同时含有氨基和羧基，根据这两个基团的相对位置分为 α -氨基酸、 β -氨基酸、 γ -氨基酸等。在生物体中有游离存在的，也有缩合成蛋白质和酶存在的。构成蛋白质的氨基酸大多是 α -氨基酸。

氨基酸多数可溶于水和稀醇，难溶于有机溶剂，具酸性和碱性。不同氨基酸具有不同的等电点，在等电点时，其水溶性最小，可以析出沉淀。

(二) 蛋白质和酶

蛋白质是由 α -氨基酸通过肽键结合而成的高分子化合物。酶是生物体内具有催化能力的特殊蛋白质。

蛋白质多数能溶于水形成胶体溶液，少数可溶于稀醇，不溶于其他有机溶剂。蛋白质亦具有等电点。蛋白质在酸、碱、热、重金属盐、紫外线等因素作用下可发生不可逆变性反应，凝聚成沉淀析出。在中性盐(如氯化钠、硫酸铵、硫酸钠等)作用下，或水溶液加入乙醇时可使蛋白质沉淀析出，但这种沉淀加水又可溶解，属于可逆性变性。

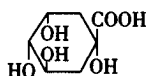
酶在生物体中起各种各样的催化作用，多数是对生物体有利的，但有一种水解酶对中药化学成分苷类的存在不利。在植物细胞破碎后，水解酶和苷类接触(原不存在于同一细胞内)，且

在适当温度和湿度下，使苷发生水解产生糖和苷元，有可能失去原有成分的生物活性，故在提取时通常要防止发生酶解反应。但有时亦需利用酶的水解作用获得次生苷。

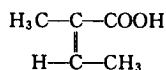
七、有机酸

有机酸是分子中含有羧基的一类化合物，在生物体内除少数游离存在外，多数以钾盐、镁盐或钙盐等形式存在，有的与生物碱成盐，也有少数与醇类结合成酯存在。

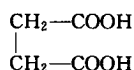
有机酸可分为脂肪族有机酸和芳香族有机酸。脂肪族有机酸又有一元酸（如奎宁酸、当归酸）和多元酸（如琥珀酸、乌头酸）之分。



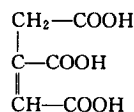
奎宁酸



当归酸



琥珀酸(丁二酸)



乌头酸

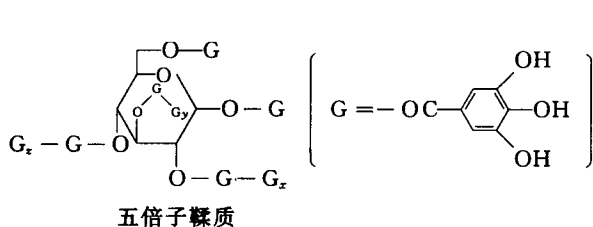
有机酸的溶解度因分子大小而异，小分子有机酸（碳原子数少于或等于 8 的低级脂肪酸）一般易溶于水、乙醇等，难溶于亲脂性有机溶剂；大分子有机酸（碳原子数大于 8 的高级脂肪酸和芳香族有机酸）则易溶于有机溶剂，难溶于水。有机酸可与 2 价以上的金属盐类产生沉淀，如醋酸铅、氢氧化钡、氢氧化钙等。不溶于水的有机酸可与一价金属的碱溶液生成水溶性盐类，加酸又可恢复成原化合物自水溶液中分出。

八、鞣质

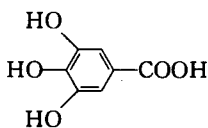
鞣质又称单宁，是一类分子量较大（500~3000）的复杂多元酚类化合物。根据其结构特征，分为可水解鞣质、缩合鞣质和复合鞣质三类。

（一）可水解鞣质

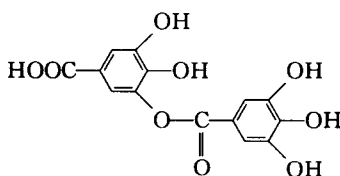
这类鞣质是由多元醇和没食子酸或其缩合物缩合而成的，结构中具有酯键和苷键，易被酸、碱、酶（鞣酶或苦杏仁苷酶）水解。根据水解后的产物又分为没食子酸鞣质和鞣花酸鞣质。前者水解后产生没食子酸或其缩合物，如间双没食子酸、对双没食子酸等；后者水解后主要产生逆没食子酸（鞣花酸），而逆没食子酸往往是由鞣质水解产生的黄没食子酸或六羟基联苯二甲酸脱水缩合而成的。中药五倍子含 60%~70% 的五倍子鞣质，为没食子酸鞣质的混合物。



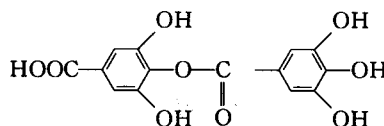
	$x+y+z$	含量(%)
五没食子酰葡萄糖	0	4
六没食子酰葡萄糖	1	12
七没食子酰葡萄糖	2	19
八没食子酰葡萄糖	3	25
九没食子酰葡萄糖	4	20
十~十一没食子酰葡萄糖	5~6	21



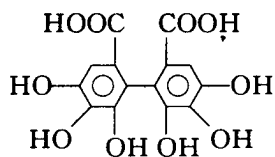
没食子酸



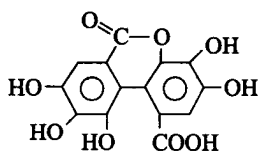
间双没食子酸



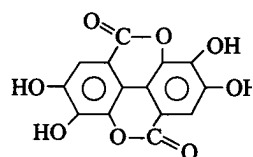
对双没食子酸



六羟基联苯二甲酸



黄没食子酸

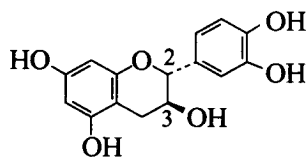


逆没食子酸

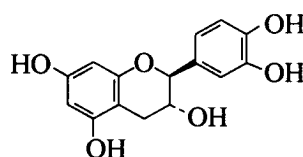
(二) 缩合鞣质

缩合鞣质通常是由黄烷-3-醇类化合物儿茶素通过碳-碳键聚合而成的。结构中不具有酯键和苷键，不能被水解，其水溶液与空气接触或久置，可进一步缩合成分子量更大，且难溶于水的无定形暗红色沉淀鞣红。有的缩合鞣质的前体是槲儿茶素。

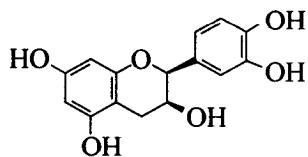
儿茶素结构中有 2 个手性碳原子 (C_2 和 C_3) 故有 4 种异构体。



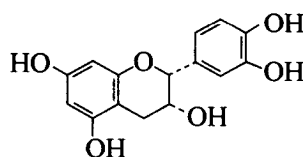
(+)-儿茶素 (2R,3S)



(-)-儿茶素 (2S,3R)

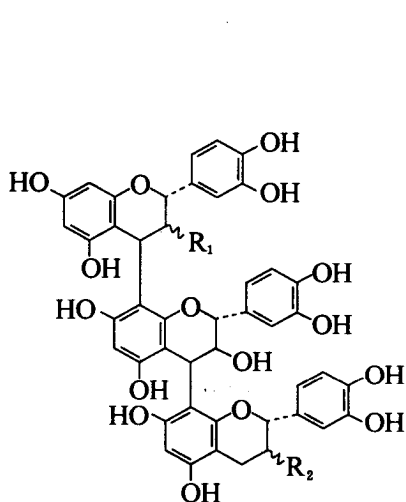


(+)-表儿茶素 (2S,3S)



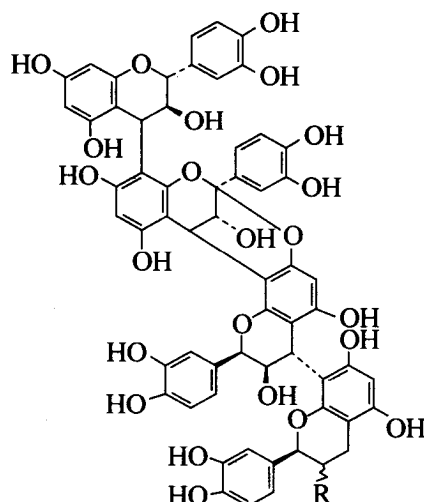
(-)-表儿茶素 (2R,3R)

缩合鞣质按其聚合度有二聚体、三聚体……六聚体等。通常只有三聚体以上才具有鞣质的性质。如肉桂鞣质 A_1 、 G_1 、 B_2 、 D_1 的结构如下。



肉桂鞣质 A_1 $R_1 = R_2 = \alpha-OH$

肉桂鞣质 G_1 $R_1 = R_2 = \beta-OH$



肉桂鞣质 B_2 $R = \beta-OH$

肉桂鞣质 D_1 $R = \alpha-OH$

(三) 复合鞣质

复合鞣质指既具有可水解鞣质的结构和性质，又具有缩合鞣质的结构和性质的一类复合型鞣质，通常结构较为复杂。

鞣质大多为无定形粉末，能溶于水或甲醇、乙醇、丙酮、乙酸乙酯等极性较大的有机溶剂，不溶于乙醚、氯仿、苯等极性小的亲脂性有机溶剂，但可溶于乙醚和乙醇的混合溶剂。鞣质结构中多具有邻二酚羟基或邻三酚羟基，故具有强还原性，在空气中，尤其在碱性条件下极易被氧化，遇Fehling试剂亦可被氧化。鞣质水溶液可与蛋白质、生物碱、重金属盐如汞盐、铅盐和碱土金属（如氢氧化钙、氢氧化钡）产生沉淀。可水解鞣质和缩合鞣质可用表 1-1 中的方法区别。

表 1-1 可水解鞣质和缩合鞣质的区别方法

试 剂	可水解鞣质	缩合鞣质
与稀酸共沸	无沉淀	暗红色鞣红沉淀
三氯化铁试剂	蓝或蓝黑色	绿或墨绿色
石灰水溶液	青灰色沉淀	棕色或红棕色沉淀
溴水	无沉淀	黄色或橙红色沉淀
醋酸铅试剂	沉淀	沉淀(可溶于稀醋酸)

植物体中的鞣质一般为无效成分，在提取分离其他有效成分时需将其去除，尤其在制备中药注射剂时必须将其去除，因为注射剂中若有少量鞣质存在，肌肉注射时可引起局部硬结和疼痛，静脉注射时则可引起凝血。此外，鞣质的存在可使液体制剂在灭菌和贮藏过程中发生氧化产生混浊或沉淀或变色。去除鞣质的方法很多如二次灭菌法、明胶蛋白质类沉淀法、聚酰胺吸附法（聚酰胺在吸附鞣质的同时亦可吸附其他酚类化合物，但其他酚类化合物被吸附的能力比鞣质弱，故可被醇液解吸附而与鞣质分离）等，实验室也可采用铅盐沉淀法等去除鞣质。

九、树脂类

树脂是一些高等植物树脂道的分泌物在空气中干燥形成的一种无定形固体或半固体物质，是一类高分子的脂肪族或芳香族化合物的复杂混合物（此点与多糖类的树胶不同）。树脂在植物体内大多与挥发油、树胶、有机酸等混合存在与挥发油混存的称油树脂（如松油脂）与树胶混存的称胶树脂（如阿魏）与有机酸共存的称香树脂（如安息香树脂）与糖结合存在的称糖树脂（如牵牛子脂）

树脂是混合物，其化学组成有下列几类化合物：

（1）树脂酸类：主要是二萜酸或三萜酸及其衍生物，结构中具有羧基，可溶于碱水。

（2）树脂醇类：有树脂醇与树脂鞣酚两类，前者具有醇羟基，后者具有酚羟基，可用三氯化铁试剂区别这两类化合物，后者可显色。树脂醇类在植物体中大多与树脂酸或芳香酸（如苯甲酸、水杨酸、桂皮酸等）或鞣酸结合成酯存在 极少数游离存在。

（3）树脂烃类：为一类结构复杂的中性化合物，性质很稳定，不能成盐或酯，不能被酸或碱水解，与大多数化学试剂不起反应。

（4）树脂酯类：由树脂醇与树脂酸、芳香酸、鞣酸缩合而成的酯类称树脂酯类，可被苛性碱液皂化分解。

树脂不溶于水及石油醚，溶于乙醇、乙醚、氯仿、二硫化碳等有机溶剂。树脂质脆，受热后先软化后成为胶体，有黏性，燃烧时产生浓烟和明亮的火焰。

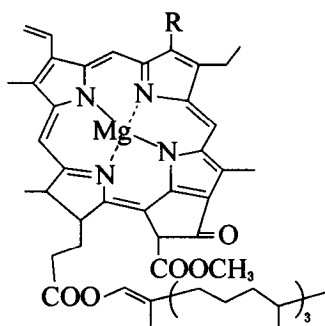
植物体中的树脂多为无效成分，一般在提取分离其他有效成分时，需将其去除，去除方法主要根据其性质进行，如树脂酸类可用碱溶法或铅盐沉淀法去除。而整个树脂可利用其为脂

溶性混合物、不溶于水的性质，采用醇溶水沉淀法去除；也可利用其可溶于乙醚、氯仿等的性质，采用亲脂性有机溶剂萃取法，从而与水溶性成分分离。此外，活性炭吸附法也可用于提取液中少量树脂的去除。

(一) 油脂

(二)蜡

十一、色素类



叶绿素 a: $R=CH_3$

叶绿素不溶于水，难溶于甲醇，可溶于石油醚，易溶于二硫化碳、乙醚、氯仿等亲脂性有机溶剂，在丙酮、乙醇中也易于溶解，但在 50% 以下的乙醇中则不溶。胡萝卜素类不溶于水，难溶于甲醇和乙醇（叶黄素可溶于乙醇），溶于亲脂性有机溶剂。

在提取分离药材中有效成分时，脂溶性色素通常为无效成分，且对分离干扰较大，故必须去除。如去除叶绿素可采用醇提水沉法或析胶法（见强心苷），这都是利用在 50% 以下的稀乙醇中叶绿素不溶解的性质进行的；若叶绿素含量少时，也可用亲脂性溶剂萃取法去除。此外也可应用氧化镁、氧化铝、碳酸钙、活性炭和粘土等吸附法去除脂溶性色素。

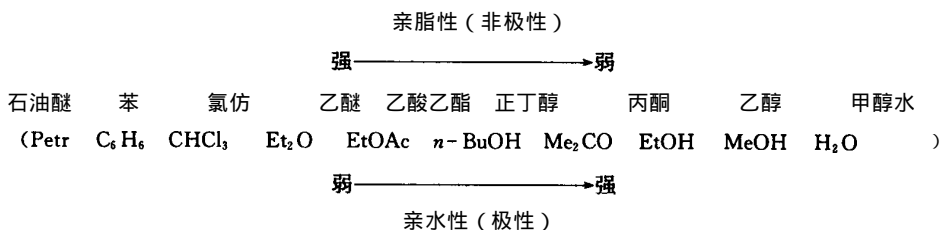
第四节 中药化学成分的提取与分离

进行中药化学成分各方面的研究工作，首先需将这些成分通过提取、分离得到单一成分。即使只是为了制备中药制剂，有时也需尽量除去无效成分，得到有效成分或有效部位后再制成制剂，以保证制剂的质量和小巧的体积。

一、中药化学成分的提取

中药化学成分的提取方法通常是根据中药化学成分的性质进行的。一般常用的提取方法有溶剂提取法、水蒸气蒸馏法和升华法。水蒸气蒸馏法适用于具有挥发性的化合物，如挥发油、液体生物碱、一些小分子的固体化合物，如某些苯醌、萘醌、香豆素、苯丙烯类、甾。升华法适用于具有升华性的化合物，如小分子醌类（苯醌、萘醌、蒽醌）、生物碱（如麻黄碱、咖啡碱）、香豆素等。升华法由于耗用热能大，且常混有植物在升华过程中焦化而产生的焦油，故现在在提取方法中几乎不用，而是在分离过程中时有应用。事实上提取方法中应用最多的是溶剂提取法。

溶剂提取法是利用中药各类化学成分在不同溶剂中的溶解度大小所进行的方法。溶剂通常分为水、亲水性有机溶剂和亲脂性有机溶剂三类，亲水性有机溶剂主要指能与水任意混溶的甲醇、乙醇和丙酮，而亲脂性有机溶剂主要指石油醚、苯、氯仿和乙醚，而乙酸乙酯和正丁醇可视为具中等极性的有机溶剂。一些常见溶剂的亲水性或亲脂性强弱排列如下：



在这些溶剂中由于乙醚在水中的溶解度比氯仿的要大，在提取时因有水存在故极性比氯仿强，若没有水存在时则极性比氯仿弱，常用溶剂性质见附录 2。

在液-液萃取时，萃取用的两相溶剂应是不能任意混溶的，可参见附录 5。

通常亲脂性中药化学成分易溶于亲脂性溶剂，难溶于亲水性溶剂；反之则亲水性的中药化学成分易溶于亲水性溶剂，难溶于亲脂性溶剂，这就是“相似相溶”的原则（见表 1-2）。

表 1-2 中药化学成分及其较适用的提取溶剂

中药成分的极性		中药成分的类型	适用的提取溶剂
强亲脂性(非极性)		挥发油、脂肪油、蜡、脂溶性色素、甾醇、个别苷元	石油醚、己烷
亲脂性		苷元、脂溶性生物碱、树脂、醌、有机酸、某些苷类	乙醚、氯仿
中等极性	小	某些苷类(如强心苷等)	氯仿-乙醇(2:1)
	中	某些苷类(如黄酮苷等)	乙酸乙酯
	大	某些苷类(如皂苷、蒽醌苷等)、水溶性生物碱	正丁醇、异戊醇
亲水性		极性很大的苷类、糖类、氨基酸、某些生物碱盐	丙酮、乙醇、甲醇
强亲水性		蛋白质、多糖(粘液质、树胶、果胶)、糖、氨基酸、无机盐	水

化合物是亲脂性还是亲水性,通常根据其极性大小来判断,极性小的化合物亲脂性强,极性大的化合物则亲水性强。化合物极性大小与它们的基本结构、官能团的多少和种类有关。一般原则是 ① 化合物结构碳原子数目多,而官能团少者极性小,如同系物中碳原子数目多的极性比碳原子数目少的极性小。② 母核相同时,取代基极性小则化合物极性小,取代基极性大则化合物极性大。取代基数目越多,化合物极性越大。常见的官能基极性大小如下所示:

$\text{CH}_3 < -\text{CH}_2- < -\text{CH}=\text{CH}- < -\text{OCH}_3 < -\text{OCH}_2- < -\text{NO}_2 < -\text{N}(\text{CH}_3)_2 < -\text{COOR} < -\text{CO}- < -\text{CHO} < -\text{SH} < -\text{NH}_2 < -\text{NHCO}- < -\text{OH} < \text{Ar}-\text{OH} < -\text{COOH}$ 。③ 分子中双键数目相同时,孤立双键的极性小于共轭双键的。④ 分子中羟基数目相同时,能形成分子内氢键的极性小于不能形成分子内氢键的;邻二酚羟基的极性小于对二酚羟基,又小于间二酚羟基。

实际上在提取过程中,由于中药成分复杂,有时会产生助溶作用,使一些成分的溶解度增大,这种情况在加热的提取方法中更为明显。

在用水为提取溶剂提取中药化学成分时,对一些亲脂性成分一般提取不出来,虽然有时因其他成分的助溶作用可提出一些,但总体来说是提取不完全的。如果亲脂性成分具有酸性或碱性时,改用碱水或酸水为提取溶剂,这些化合物中的酸性成分(具羧基、酚羟基,甚至具内酯环的成分)或碱性成分(具碱性氮原子的成分)则分别以盐的形式被提出。

用亲水性溶剂(常用乙醇)为提取溶剂时,除大分子水溶性成分(如蛋白质和多糖等)不能被提出外,其他小分子的水溶性化合物和脂溶性化合物都可能被提出。

用亲脂性溶剂(常用苯、氯仿或乙醚)为提取溶剂时,通常提出亲脂性化学成分。有些具酸性或碱性的亲脂性成分在药材中常以盐的形式存在,用亲脂性溶剂提取时,则不能被提出。若要提取它们可以先将药材用酸水或碱水湿润,使它们转变成游离状态而被提取。

二、中药化学成分的分离

用溶剂提取法提取后的提取液,经过回收溶剂操作,得到的浸膏或浓缩液仍为混合物,除含有有效成分外,尚含有大量的无效成分,必须经过进一步的分离,去除无效成分得到有效部位或单一的化合物。分离的方法很多,主要是根据化学成分的溶解性、酸碱性、官能基、极性等的差异进行的。

(一) 根据溶解性不同进行分离

常用的方法有醇溶水沉淀法(用于去除脂溶性杂质)、水溶醇沉淀法(用于去除水溶性杂

质)、碱溶酸沉淀法(用于分离亲脂性酸性化合物)、酸溶碱沉淀法(用于分离亲脂性碱性化合物)、液-液萃取法(分离亲水性和亲脂性化合物)、系统溶剂提取法(用于分离亲脂性强弱不同的混合物)、分级沉淀法和分步结晶法(用于分离极性大小或溶解度存在差异的混合物)、盐析法[利用加入中性盐如 NaCl 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 降低化合物溶解度的方法]等。

(二) 根据酸碱性不同进行分离

常用的方法为 pH 梯度萃取法(用于分离亲脂性酸性或碱性强弱不同的混合物)和离子交换法(阳离子交换树脂用于分离碱性化合物,阴离子交换树脂用于分离酸性化合物),而碱溶酸沉淀和酸溶碱沉淀法亦属于此类分离方法。

(三) 根据官能团不同进行分离

混合物中各组分之间如存在官能团不同,可选择适当试剂使其中的某种官能团与之反应,生成水溶性衍生物或沉淀,从而得到分离。如铅盐沉淀法(中性醋酸铅可与具羧基、邻二酚羟基等基团的化合物产生沉淀;碱式醋酸铅可与具羧基、酚羟基的化合物,甚至某些中性化合物产生沉淀)钙盐沉淀法(用于沉淀具羧基的化合物)硼酸络合法(用于分离具邻二酚羟基的亲脂性化合物)亚硫氢钠加成法和吉拉德(Girard)试剂缩合法(用于分离具羰基的醛、酮类化合物)苛性碱成盐法(用于分离具酚羟基或内酯环的亲脂性化合物)生物碱试剂沉淀法(用于分离水溶性生物碱,常用试剂如雷氏铵盐、硅钨酸等)。此外,在吸附色谱法分离极性较大的化合物时,也可将具羧基的化合物制成甲酯、具羟基的化合物制成甲氧基等极性较小的衍生物后再进行分离。

(四) 采用不同色谱法进行分离

色谱法是获得单体化合物最有效的分离方法。不同的色谱法具有不同的分离原理,如:

1. 根据极性大小不同分离的色谱法

根据极性大小不同分离的色谱法是吸附色谱法,常用的吸附剂有硅胶、氧化铝、聚酰胺、活性炭等,它们的吸附原理各有不同。硅胶、氧化铝是极性吸附剂,洗脱溶剂的极性通常由小至大逐渐递增,化合物洗脱顺序按极性由小至大依次洗脱。活性炭为非极性吸附剂,一般洗脱溶剂的极性由大至小逐渐递减。聚酰胺通常用于分离具有酚羟基的化合物,洗脱溶剂的极性通常由大至小(由水至稀醇,再至浓醇)逐渐递减,化合物主要按酚羟基由少至多的顺序洗脱。此外,大孔吸附树脂吸附色谱法应用越来越多,大孔树脂有极性和非极性之分,其洗脱溶剂和化合物洗脱顺序类似上述的极性吸附剂和非极性吸附剂。气相色谱(GC)和高压液相色谱(HPLC)法中也有利用吸附原理进行的。

2. 根据分配系数差异分离的色谱法

根据分配系数不同分离的色谱法是分配色谱法(被分离的化合物一般的按流动相和固定相中分配系数由大至小的顺序洗脱),有正相分配色谱和反相分配色谱两类。前者固定相常用的是水、甲酰胺等,洗脱溶剂的极性由小至大逐渐递增(一般类似吸附色谱法,化合物按极性由小至大依次洗脱)。后者固定相常用的是硅油、液体石蜡等,洗脱溶剂的极性由大至小逐渐递减(其洗脱顺序可视为按化合物极性由大至小进行)。此外,利用分配系数进行的色谱法尚有液滴逆流色谱(DCCC)、高速逆流色谱(HSCCC)、气相色谱和高压液相色谱等,反流分布(CCD)亦可视为属于此类分离方法。

3. 根据分子大小不同进行的色谱法

根据分子大小不同进行的色谱法是凝胶过滤法。常用的凝胶有水中膨胀的葡聚糖凝胶(Sephadex G)和在水或有机溶剂中皆能膨胀的羟丙基葡聚糖凝胶(Sephadex LH-20)前者

主要用于分离水溶性化合物，后者可用于分离水溶性和脂溶性化合物。洗脱溶剂前者可用水或盐水等，后者用水、稀醇至浓醇的顺序洗脱。化合物洗脱顺序按分子量由大至小依次洗脱，但若分子量差异小时，则按化合物极性由小至大的顺序洗脱。

4. 根据物质解离程度不同进行的色谱法

属于此种性质的色谱法是离子交换色谱法。可用于分离不同强度的酸性或碱性化合物，交换在离子交换树脂上的化合物离子（碱性化合物的阳离子交换在阳离子交换树脂上，酸性化合物的阴离子交换在阴离子交换树脂上），当用 pH 不同的碱或酸进行碱化或酸化时（碱化时由弱碱至强碱，酸化时由弱酸至强酸），碱性化合物阳离子按碱性由弱至强逐渐游离，酸性化合物阴离子按酸性由弱至强逐渐游离。在每次碱化或酸化后，用适当的有机溶剂将游离的碱性化合物或酸性化合物洗脱下来，从而达到分离目的。

除上述的分离方法外，还有分馏法或减压分馏法（用于液体混合物中各不同沸点组分的分离）透析法或电透析法（用于去除提取物中的小分子化合物如无机盐、单糖等）结晶法或重结晶法（用于去除单体化合物中混存的微量杂质）、超临界流体萃取法 SFE 用于分离化合物，由于萃取温度较低，故本法特别适用于受热易破坏的化合物分离）、膜过滤法及双水相萃取法等新分离方法。

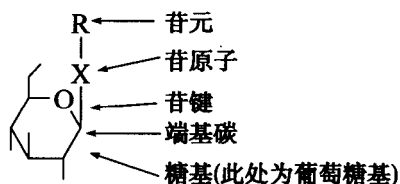
第二章 苷 类

第一节 苷类概况

一、苷类的含义

苷类 (glycosides) 又称甙类或配糖体, 是由糖或糖衍生物的端基碳原子与另一非糖化合物 (称为苷元或甙元或配基) 连接而成的一类化合物。苷元与糖基端基碳之间连接的原子称苷原子, 苷原子与糖基端基碳之间连接的键称苷键。

苷类是一类广泛存在于生物体内的化学成分, 目前研究表明这类成分在植物中存在更为普遍。差不多植物中存在的各类化学成分只要结构中有羟基、氨基、巯基, 甚至碳上的活泼氢存在, 都有可能和糖或糖的衍生物的端基羟基脱水缩合成苷类化合物。



苷类化合物通常在植物的根、果实、树皮中含量较高, 有的植物中尚有游离的苷元或苷和苷元同时存在。

不少中药中的苷类化合物是其主要的活性成分, 如黄芩中抗菌消炎的活性成分是黄芩苷, 大黄泻下作用的活性成分是大黄酸双葡萄糖苷、番泻苷等。

二、苷类结构中的糖

苷类化合物结构中都有糖存在, 而苷类中的糖通常为单糖或低聚糖。在苷类化合物结构中常见的糖主要有:

(一) 单糖

单糖为多羟基醛或酮, 是组成低聚糖、多糖和苷类的基本单元。苷类中的单糖多以五碳或六碳糖存在, 属于五碳醛糖的有 L-阿拉伯糖 (L-ara)、D-核糖 (D-rib)、D-木糖 (D-xyl) 属于六碳醛糖的有 D-葡萄糖 (D-glu 或 D-glc)、D-甘露糖 (D-mann)、D-半乳糖 (D-gal) 属于六碳酮糖的有 D-果糖 (D-fru)。此外, 尚有去氧糖, 例如属于 6-去氧糖的有 L-鼠李糖 (L-rha)、D-鸡纳糖 (D-quin) 属于 2,6-去氧糖的如 D-洋地黄毒糖 (D-dig)、D-加拿大麻糖 (D-cym) 等。也有一些苷类结构中含有糖醛酸, 如葡萄糖醛酸 (gluc A)、半乳糖醛酸 (gala A) 及其他糖的衍生物。

