

上海市高等教育自学考试  
中药学专业（专升本）（100801）  
中药化学（03038）  
自学考试大纲

上海中医药大学高等教育自学考试办公室编  
上海市高等教育自学考试委员会组编  
2026 年版

# 目 录

<b>第一部分 课程性质及其设置的目的和要求</b> .....	2
一、本课程的性质与设置的目的 .....	2
二、本课程的基本要求 .....	2
三、与相关课程的联系与区别 .....	2
四、课程的重点与难点 .....	2
<b>第二部分 课程内容与考核目标</b> .....	3
第一章 绪论 .....	3
第二章 中药化学成分的一般研究方法 .....	5
第三章 糖和苷类 .....	9
第四章 苯丙素类 .....	14
第五章 酚类 .....	18
第六章 黄酮类 .....	23
第七章 鞣质及其他酚类 .....	30
第八章 蒽类和挥发油 .....	32
第九章 三萜及其苷类 .....	38
第十章 鞣体及其苷类 .....	42
第十一章 生物碱 .....	47
第十二章 其他类成分 .....	51
第十三章 动物药及矿物药的化学成分 .....	55
第十四章 中药活性成分的筛选与评价 .....	56
<b>第三部分 有关说明与实施要求</b> .....	58
一、关于考核目标的说明 .....	58
二、关于自学教材的说明 .....	58
三、自学方法指导 .....	58
四、对社会助学的要求 .....	59
五、关于考试命题的若干规定 .....	59
<b>附录：题型举例</b> .....	61

# 第一部分 课程性质及其设置的目的和要求

## 一、本课程的性质与设置的目的

《中药化学》课程（以下简称本课程）是一门结合中医药基本理论，运用现代科学技术，特别是运用化学及物理学的理论和方法研究中药化学成分的学科。

通过学习，学生能掌握中药中所含化学成分或有效成分的结构类型、理化性质、提取、分离、检识的基本理论和操作技能；熟悉中药所含有效成分的结构鉴定方法；为学好其它后续相关课程和就业后从事中药现代化研究和新药研制等奠定必要的基础。

## 二、本课程的基本要求

中药化学是中药学的重要组成部分。为此不仅要将中药化学的学习和其它化学的基础理论和相关知识有机地结合起来，更要注意本学科知识的整体性和系统性，注意本课程各章节的特点及内在联系。本课程要求学生掌握中药化学的基本知识、基本理论、基本技能，了解学科领域的研究成果和发展动态，培养灵活运用、综合分析和解决问题的能力，为今后从事中药相关工作打下坚实的基础。

## 三、与相关课程的联系与区别

《中药化学》是中药类专业的一门专业课，在中药类专业整个课程体系中处于重要的地位。本课程紧密结合中药的临床功效及其所含化学成分的化学结构、性质与药理作用等，体现了中医药学与现代科学与实验技术的有机融合。需要学生已经完成《有机化学》《分析化学》等课程学习，具备一定的相应的基础知识和能力。

## 四、课程的重点与难点

重点：中药化学成分的结构类型、理化性质、提取分离方法。

难点：理化性质的应用和结构解析。

## 第二部分 课程内容与考核目标

### 第一章 绪论

#### 一、学习目的和要求

- (一) 掌握中药化学的定义。
- (二) 熟悉中药化学的研究内容。
- (三) 了解中药化学学习的目的意义。
- (四) 了解中药化学在专业中所处的地位、发展概况和研究方向。
- (五) 掌握中药化学成分类型。
- (六) 了解中药化学成分的主要生物合成途径。

#### 二、课程内容

##### 第一节 中药化学的研究对象和任务

中药化学是基于中医药学基本理论和实践，运用现代化学、物理学、分离分析科学、生命科学的理论和技术来研究中药的化学成分的一门学科。

- (一) 中药化学的研究对象
- (二) 中药的化学成分
- (三) 中药化学研究的任务与主要研究内容

##### 第二节 中药化学成分研究的作用

- (一) 阐明中药的药效物质基础，探索中药防病治病的机制。
- (二) 研究中药化学成分间的相互作用，阐明复方中药配伍原理。
- (三) 探索中药加工炮制过程中的化学成分变化，阐明饮片炮制机制。
- (四) 鉴定与活性相关的特征性成分或指标性成分，为中药质量标准的建立与提升提供科学依据。
- (五) 揭示制剂工艺过程化学成分的变化，研究设计中药新剂型，提高临床疗效。
- (六) 研究开发创新中药与新的药用资源。

##### 第三节 中药化学成分简介

中药化学成分类型：主要有糖类、苷类、醌类、苯丙素类、黄酮类、萜类和挥发油、生物碱、甾体类、三萜类化合物及鞣质等类型，他们有各自的结构特征

和基本性质。

#### 第四节 植物次生代谢产物的生物合成途径

(一) 一次代谢产物和二次代谢产物：按成分的生物合成途径可分为一次代谢产物（初生代谢产物）和二次代谢产物（次生代谢产物）。一次代谢产物是每种植物中普遍存在的维持有机体正常生存的必需物质。二次代谢是在特定的条件下，一些重要的一次代谢产物，进一步经历不同的代谢过程，生成生物碱、黄酮、萜类、皂苷等。二次代谢往往反映植物科、属、种的特征，且大多具有特殊、显著的生理活性。因此，它们成为中药化学的主要研究对象。

(二) 中药二次代谢产物的主要生物合成途径有类异戊二烯生物合成途径（生成萜类、甾体化合物）、莽草酸途径（生成具有苯丙素及酚类基本结构的化合物）、氨基酸途径（生成生物碱类成分）以及复合途径（生成查耳酮类、二氢黄酮），分别合成相应的中药中化学成分。

### 三、考核知识点与考核要求

#### (一) 中药化学的研究对象和任务

识记：中药化学的定义及中药化学的研究内容。

#### (二) 有效成分及有效部位

识记：有效成分、活性成分、特征性成分、毒性成分、指标性成分及有效部位的概念。

简单应用：有效成分和无效成分。

#### (三) 中药化学成分类型

识记：中药化学成分的类型及各结构特征。

领会：各中药化学成分的基本性质。

简单应用：一次代谢产物和二次代谢产物。

#### (四) 中药化学成分主要生物合成途径

识记：①中药化学类型的主要生物合成途径；②各类中药化学成分的生物合成途径。

### 四、本章重点、难点

重点：中药化学的定义、中药化学的研究内容、有效成分、活性成分、特征性成分、毒性成分、指标性成分及有效部位的概念。

难点：生物合成途径。

## 第二章 中药化学成分的一般研究方法

### 一、学习目的和要求

- (一) 掌握中药化学成分的提取方法。
- (二) 掌握中药化学成分的分离方法。
- (三) 熟悉中药化学成分化学结构的研究方法。

### 二、课程内容

#### 第一节 中药化学成分的提取方法

(一) 溶剂提取法：是实际工作中应用最普遍的方法，它是根据被提取成分的溶解性能，选用合适的溶剂和方法来提取。

1) 作用原理：溶剂穿透入药材粉末的细胞膜，溶解溶质，形成细胞内外溶质浓度差，将溶质渗出细胞膜，达到提取目的。

2) 常用溶剂的分类：亲脂性有机溶剂，亲水性有机溶剂和水。

3) 常用溶剂极性由弱到强的顺序：石油醚<四氯化碳<苯<乙醚<氯仿<乙酸乙酯<正丁醇<丙酮<乙醇<甲醇<水

4) 选择溶剂的原则：相似相溶原理。

5) 选择溶剂的标准：最大限度地提取所需要的化学成分；溶剂的沸点应适中；易回收；低毒安全为标准。

6) 提取方法的种类：煎煮法、浸渍法、渗漉法、回流提取法和连续回流提取法，各提取法的优缺点及应用特点。

(二) 水蒸气蒸馏法：用于提取能随水蒸汽蒸馏，而不被破坏的难溶于水的成分。如中药中挥发油等的提取。

(三) 超临界流体萃取法 (SFE)

1) 超临界萃取法特点：是一种集提取和分离于一体，又基本上不用有机溶剂的新技术。

2) 超临界流体的种类: 实际应用 CO<sub>2</sub> 较多。

CO<sub>2</sub> 超临界流体对极性较低的化合物, 如酯、醚、内酯和含氧化合物易萃取; 化合物极性基团多, 如羟基、羧基增加, 萃取较难。

3) 夹带剂: 是在被萃取溶质和超临界流体组成的二元系统中少量加入的其他溶剂, 它可以改善原来溶质的溶解度。

(四) 其他方法: 如升华法、组织破碎提取法、压榨法、超声提取法、吸收法、酶提取技术等。

## 第二节 中药化学成分的分离方法

### (一) 溶剂分离法

1) 固-液溶剂分离法: 是根据“相似相溶”的规律, 采用不同极性溶剂对总提取物的化学成分进行分离的方法。

2) 两相溶剂萃取法: 是利用混合物中各成分在两种互不相溶的溶剂中分配系数的不同而达到分离的方法。

### (二) 色谱分离法

1) 吸附色谱: 是利用吸附剂对被分离化合物分子的吸附能力的差异, 而实现分离的一类色谱。吸附剂的种类和特点。

2) 分配色谱: 利用被分离成分在固定相和流动相之间的分配系数的不同而达到分离。分为正相色谱法(流动相的极性小于固定相极性)与反相色谱法(流动相的极性大于固定相极性)。

3) 离子交换色谱: 根据混合物中各成分解离度差异进行分离。

4) 大孔树脂色谱: 通过物理吸附有选择地吸附有机物质而达到分离的目的。一般来说, 大孔树脂的色谱行为具有反相的性质, 洗脱依次用水、浓度由低到高的含水甲(乙)醇溶液、甲(乙)醇。

5) 凝胶过滤色谱(排阻色谱、分子筛色谱): 原理主要是分子筛作用, 根据凝胶的孔径和被分离化合物分子的大小而达到分离目的。

6) 加压或减压液相色谱法: 根据所用压力大小的不同, 分为高压(高效)制备液相色谱(HPLC, >20个大气压)、中压制备液相色谱(MPLC, 5-20个大气压)、低压制备液相色谱(LPLC, <5个大气压)、快速制备液相色谱(又称闪柱色谱, Flash chromatography, 约2个大气压), 以及真空柱色谱(VLC, 负压)。

(三) 结晶法：是利用混合物中各成分在溶剂中的溶解度不同达到分离的方法。结晶法的关键是选择适宜的结晶溶剂。

#### (四) 其他分离方法

##### 1. 沉淀法

1) 特定试剂沉淀法：某些试剂能选择性地沉淀某类成分。如雷氏铵盐与生物碱类生成沉淀，可用于分离生物碱与非生物碱类成分以及水溶性生物碱与其他生物碱；胆甾醇能和甾体皂苷沉淀，可使其与三萜皂苷分离；明胶能沉淀鞣质，可用于分离或除去鞣质。

2) 溶剂沉淀法：在混合成分的溶液中加入与该溶液能互溶的溶剂，改变混合成分溶液中某些成分的溶解度，使其从溶液中析出。可用于多糖、皂苷等的分离。

3) 酸碱沉淀法：是利用酸性成分在碱水中成盐而溶解，在酸水中游离而沉淀，而碱性成分则在酸水中成盐而溶解，在碱水中游离而沉淀的性质，来进行分离的一种分离方法。

2. 盐析法：在混合物水溶液中加入易溶于水的无机盐，最常用的是氯化钠，至一定浓度或饱和状态，使某些中药成分在水中溶解度降低而析出或用有机溶剂萃取出来。如从三颗针中分离小檗碱。

3. 膜分离法：利用混合物中各成分的分子大小不同而进行分离。

4. 分馏法：是利用液体混合物中各组分沸点的差别，通过反复蒸馏来分离液体成分的方法。

5. 分子蒸馏：是一种在高真空条件下进行分离操作的连续蒸馏过程。

6. 升华法：用于具升华性的成分的分离。如某些小分子生物碱、香豆素等。

### 第三节 中药化学成分的鉴定和结构研究

#### (一) 中药化学成分预试

通过对单体进行预试，可初步判断单体为哪一结构类型的化合物；通过对混合物进行预试，可初步判断混合物中含有哪些类型的化学成分。

1) 理化方法：利用物理方法或化学反应来鉴定中药中是否含有某一类化学成分。化学反应包含沉淀反应和呈色反应两种。

2) 色谱方法：色谱检识使用的方法主要有薄层色谱法、纸色谱法。

## （二）波谱解析在结构鉴定中的作用

- 1) 红外光谱 (IR)：主要用于未知结构化合物功能基的确认、芳环取代类型的判断等。
- 2) 紫外光谱 (UV)：主要可提供分子中的共轭体系的结构信息，可据此判断共轭体系中取代基的位置、种类和数目。
- 3) 核磁共振谱 (NMR)：提供分子中有关氢及碳原子的类型、数目、互相连接方式、周围化学环境、以及构型、构象的结构信息。
- 4) 质谱 (MS)：确定化合物分子量、元素组成和由裂解碎片检测官能团、辨认化合物类型、推导碳骨架。

## （三）化学成分的鉴定和结构测定

- 1) 样品纯度的判断：结晶形态和色泽；熔点和熔距；沸点和沸程；色谱法；核磁共振波谱法。
- 2) 已知化合物的鉴定：须进行理化常数如晶形、颜色、熔点、沸点、比旋光度、折光率及比重等的测定，并与文献或对照品的数据进行比较。
- 3) 未知化合物的结构测定：物理常数的测定；分子量和分子式的测定；化合物的结构骨架与官能团的确定；化合物的结构测定。

## 三、考核知识点与考核要求

### （一）中药化学成分的提取方法

识记：①中药化学成分的提取方法和具体操作；②常用溶剂的性质和极性大小；③常用吸附剂的种类。

领会：①各提取方法的原理及特点；②吸附剂选择原则。

简单应用：各提取方法适用范围。

综合应用：①根据被分离成分的结构选择合适的提取方法或操作；②根据被分离成分的结构选择合适的提取溶剂或吸附剂。

### （二）中药化学成分的分离方法

识记：中药化学成分的分离方法及具体操作。

领会：各分离方法的原理和特点。

简单应用：各分离方法的适用范围。

综合应用：①根据被分离成分的性质选择合适的分离方法和操作；②根据被分离成分的性质选择合适的柱分离方法和洗脱剂。

### （三）中药化学成分化学结构的研究方法

识记：常用的波谱研究方法。

领会：四种波谱测定法的主要用途。

简单应用：样品纯度的判断方法。

## 四、本章重点、难点

重点：中药化学成分的特点及提取分离方法。

难点：中药化学成分的结构鉴定。

# 第三章 糖和苷类

## 一、学习目的和要求

（一）掌握糖和苷类化合物的定义、结构和分类、理化性质及检识。

（二）熟悉糖和苷类化合物的提取分离。

（三）了解糖和苷类化合物的结构研究方法。

## 二、课程内容

### 第一节 糖类

（一）糖的定义：糖是多羟基醛或多羟基酮及其衍生物、聚合物的总称。又称为碳水化合物。

（二）糖的结构与分类：糖类物质可根据其能否水解和分子量的大小分为单糖、低聚糖和多糖。

1. 单糖：不能再被简单地水解成更小分子的糖，是糖类物质的最小单位，也是构成其它糖类物质的基本单元。

1) 一些常见的单糖和其衍生物，如阿拉伯糖、鼠李糖、葡萄糖、葡萄糖醛酸、洋地黄毒糖等。

2) 糖的绝对构型：在哈沃斯(Haworth)式中，只要看六碳吡喃糖的 C-5（五碳呋喃糖的 C-4）上取代基的取向，向上的为 D 型，向下的为 L 型。

3) 端基碳原子的相对构型: 当 C-1 羟基与六碳糖 C-5 (五碳糖 C-4) 上取代基在环的同一侧为 $\beta$ 构型, 在环的异侧为 $\alpha$ 构型。

2. 低聚糖: 由 2~9 个单糖通过糖苷键聚合而成的糖, 能被水解为相应数目的单糖, 又常称为寡糖。

1) 代表性低聚糖, 如芸香糖等。

2) 还原糖和非还原糖: 根据是否含有游离的醛基或酮基, 将低聚糖分为还原糖和非还原糖。如蔗糖为非还原糖, 槐糖、芸香糖等为还原糖。

3. 多糖: 一类由 10 个以上的单糖通过糖苷键聚合而成的化合物, 通常是由几百甚至几千个单糖组成的高分子化合物, 能被水解为多个单糖。

1) 代表物多糖及重要的生理活性。

2) 多糖性质: 已失去一般单糖的性质, 一般无甜味, 也无还原性。

### (三) 糖类的理化性质

1. 糖的物理性质:

1) 单糖为无色或白色结晶, 有一定熔点, 味甜, 易溶于水, 可溶于乙醇, 不溶于乙醚、苯、氯仿等亲脂性有机溶剂, 均有旋光性和还原性。

2) 低聚糖有甜味, 可溶于水, 特别是热水, 可溶于稀醇、吡啶, 微溶于乙醇, 不溶于亲脂性有机溶剂。

3) 多糖为无定形粉末, 白色或类白色, 无甜味和还原性, 不溶于冷水, 可溶于热水成胶体溶液, 不溶于乙醇等有机溶剂。

2. 糖的化学性质:

1) 氧化反应

2) 糠醛形成反应

3) 羟基反应

### (四) 糖类的提取分离

1. 糖类的提取: 一般都是用水或稀醇提取。

2. 糖的分离: 单糖或二糖可用结晶法分离。糖混合物一般需要通过色谱的方法进行分离。常用色谱法如活性炭、大孔吸附树脂、纤维素、凝胶等, 还可用电泳法、离心法。

### (五) 糖类的检识

1. 理化检识：常用 Molish 反应、菲林反应、多伦反应、水解反应检识，各反应进行条件和现象。

2. 色谱检识：常用薄层色谱和纸色谱检识，展开剂的选择。

### （六）糖类的结构研究

1. 纯度测定：通常所指的多糖纯品实质上是指一定分子量范围的均一组分，其纯度只代表相似链长的平均分布。

2. 分子量的测定：多糖属于高分子化合物，主要参考其他高分子化合物相对分子量的测定方法进行其分子量测定。

3. 多糖的结构测定：多糖的结构分析较为复杂，分析手段较多，常需要综合采用。

### （七）含多糖的中药实例：山药多糖、黄芪聚糖

## 第二节 苷类

（一）苷类的定义：是糖或糖的衍生物与另一非糖物质通过糖的端基碳原子连接而成的一类化合物，又称为配糖体。苷中的非糖部分称为苷元或配基。

（二）苷类化合物生物活性：具有广泛的生物活性，是很多中草药的有效成分之一。

### （三）苷类化合物的结构与分类

#### 1. 苷类化合物的结构

##### 1) 苷类的结构

从结构上看，绝大多数的苷类化合物是糖的半缩醛羟基与苷元上羟基脱水缩合，成为具有缩醛结构的物质。

2) 苷键：苷中连接苷元与糖之间的化学键称为苷键。在稀酸（如稀盐酸、稀硫酸）或者酶的作用下，苷键可以断裂，水解成为苷元和糖。

3) 苷键原子：苷元上形成苷键以连接糖的原子，称为苷键原子，也称为苷原子。

4) 苷原子的种类：苷原子有 O、N、S、C 四种。

#### 2. 苷类的分类

1) 根据苷键原子：苷类可以分为氧苷、硫苷、氮苷和碳苷。代表物如红景天苷、天麻苷、山慈姑苷、苦杏仁苷、芦荟苷、牡荆素、萝卜苷和巴豆苷等。

2) 按照在植物体内的存在状况, 可将原存在于植物体内的苷称为原生苷, 原生苷水解失去一部分糖后生成的苷, 称为次生苷。

3) 其它分类方法。

#### (四) 苷类化合物的一般性质

1. 物理性质: 性状、旋光性、溶解性。

2. 化学性质: 苷键裂解。

1) 酸催化水解: 苷键易被稀酸催化水解。不同的苷类酸水解的难易顺序不同。

2) 碱催化水解: 一般的苷键不易被碱催化水解。但酯苷、酚苷、烯醇苷和 $\beta$ 位吸电子基团的苷类易为碱催化水解。

3) 酶催化水解: 酶水解条件温和( $30\sim40^{\circ}\text{C}$ ), 同时具有高度专属性和水解的渐进性。

4) 氧化开裂反应(Smith 降解反应): 二元醇先经过碘酸氧化, 再用四氢硼钠还原。可用于难水解的碳苷和不太稳定的苷类的水解。

5) 乙酰解反应: 在多糖苷的结构研究中, 可确定糖与糖之间的连接位置。

#### (五) 苷类的提取

1. 破坏酶的活性的方法: 可采用加入无机盐(如碳酸钙), 或加热回流等方法, 以保持糖的原存形式。若共存有酸性成分, 还应用碳酸钙、碳酸钠等中和, 尽量在中性条件下提取。

2. 苷类的提取: 首先要明确提取的目的和要求, 然后根据要求进行提取。

1) 提取原生苷: 首先要设法破坏或抑制酶的活性, 以避免原生苷被酶解。

2) 提取次生苷: 可根据具体的产品要求, 有目的地控制和利用酶、酸或碱的水解作用。

3) 提取苷元: 要用适当的水解方法把糖基部分尽量全部除掉, 彻底水解, 但同时又要尽量不破坏苷元的结构, 以达到最高的提取率。苷元多属脂溶性成分, 可用极性小的溶剂提取。

#### (六) 苷类的分离

苷的分离: 一般先经初步精制除去大量杂质, 再用色谱法分离。初步精制的方法有溶剂法和大孔树脂法。色谱分离一般要综合应用各种色谱法, 包括高效液

相色谱、硅胶、反相硅胶、葡聚糖凝胶等。有些苷类也可用活性炭、纤维素、聚酰胺、离子交换树脂等色谱材料来分离。

### （七）苷类的结构研究

1. 物理常数的测定
2. 分子式的测定
3. 组成苷的苷元和糖的鉴定
4. 苷分子中苷元和糖，糖和糖之间连接位置的确定
5. 苷中糖和糖之间连接顺序的确定
6. 苷键构型的确定

#### 1) 利用酶水解进行测定

如麦芽糖酶一般能水解 $\alpha$ -苷键，能被苦杏仁酶水解的大多数为 $\beta$ -苷键。

#### 2) 利用 NMR 确定苷键构型

①<sup>1</sup>H-NMR 法：利用<sup>1</sup>H-NMR 谱中组成苷的糖的端基质子的偶合常数判断苷键的构型。木糖、葡萄糖、半乳糖等，当与苷元形成 $\beta$ -苷键时， $J_{\alpha\alpha} = 6 \sim 9$ Hz，并呈现为一个二重峰；当形成 $\alpha$ -苷键时， $J_{\alpha\alpha} = 2 \sim 3.5$ Hz。鼠李糖，甘露糖等，无法利用其 J 值来确定其构型。

#### ②<sup>13</sup>C-NMR 法

### （八）含苷类化合物的中药实例：苦杏仁、桃仁、郁李仁

## 三、考核知识点与考核要求

### （一）糖类化合物

识记：①糖类化合物的定义；②单糖、低聚糖、多聚糖的含义及代表物；③代表物的二级结构类型；④主要多糖的生理活性；⑤糖的理化性质。

领会：单糖的绝对构型和相对构型。

简单应用：判断还原糖及非还原糖。

综合应用：还原糖及非还原糖的检识。

### （二）苷类化合物

识记：①苷类、苷键和苷键原子的概念；②代表物质及其生物活性和二级结构类型；③原生苷及次生苷的概念；④苷类的性状、旋光性和溶解性。

领会：①苷类按苷键原子分类的含义；②碳苷的特殊理化性质；③苷键裂解的方法特点和条件。

简单应用：苷键裂解方式、规律和裂解产物。

### （三）糖和苷类的提取与分离

识记：①糖和苷类的提取与分离方法；②破坏酶活性的方法。

综合应用：设计糖和苷类的提取与分离方法。

### （四）糖和苷类的检识

领会：糖和苷类的色谱检识。

简单应用：糖和苷类的理化检识。

### （五）苷类的结构研究

识记：苷类结构研究的一般程序及各程序常用的方法。

简单应用： $^1\text{H-NMR}$  法确定苷键构型。

## 四、本章重点、难点

重点：苷的通性、苷键的裂解；糖和苷类化合物的提取分离；糖和苷类化合物的检识反应。

难点：结构研究。

## 第四章 萝卜素类

### 一、学习目的和要求

- （一）掌握香豆素类的定义、基本母核和分类。
- （二）掌握香豆素类的理化性质和检识。
- （三）熟悉香豆素类的提取分离方法。
- （四）熟悉木脂素的结构、分类和理化性质。
- （五）熟悉秦皮、前胡、五味子以及连翘中的主要成分。
- （六）了解香豆素类的波谱特征。
- （七）了解香豆素和木脂素的分布、生源途径和生理活性。

### 二、课程内容

## 第一节 概述

(一) 芳丙素类的定义：是指基本母核具有一个或几个 C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub> 单元的天然有机化合物类群。

(二) 芳丙素类的类型：狭义而言，是指简单芳丙素类、香豆素类、木脂素类。

(三) 芳丙素类的生源途径：均由桂皮酸途径合成而来。

## 第二节 简单芳丙素类

(一) 简单芳丙素的结构与分类：是中药中常见的芳香族化合物，依 C<sub>3</sub> 侧链的结构变化，可分为苯丙烯、苯丙醇、苯丙醛、苯丙酸等类型，如细辛醚、桂皮醛、咖啡酸、阿魏酸等。

(二) 简单芳丙素的提取与分离：一般用有机溶剂或水提取，按照中药化学成分分离的一般方法分离。具有挥发性的成分，可用水蒸汽蒸馏法提取。

(三) 含简单芳丙素的中药实例：金银花、当归

## 第三节 香豆素类

(一) 香豆素类的定义：是一类具有苯骈α-吡喃酮母核的天然产物的总称。

(二) 香豆素类的分布、生源途径和生理活性。

(三) 香豆素类化合物的结构和分类。

(四) 香豆素类代表物质：如七叶内酯、七叶苷、补骨脂素等。

(五) 香豆素类化合物的理化性质

1. 性状：存在状态、芳香性、荧光、挥发性和升华性。

2. 溶解性

3. 内酯的碱水解：香豆素类分子中具内酯结构，碱性条件下可水解开环，经酸化至中性或酸性即闭环恢复为内酯结构。故利用该性质可用碱溶酸沉法进行提取和分离。

4. 显色反应

1) 异羟肟酸铁反应：检查内酯结构。在碱性条件下开环后，与盐酸羟胺缩合生成异羟肟酸，在酸性条件下再与 Fe<sup>3+</sup> 络合而显红色。

2) 三氯化铁反应：检查酚羟基。产生绿色至墨绿色沉淀。

3) Gibb's 反应：检查香豆素分子 C<sub>6</sub> 位是否有取代基。在碱性条件 (pH 9-10)

下与 2,6-二氯苯醌氯亚胺 (Gibb's 试剂) 反应, 如果其对位 (6 位) 无取代, 反应而显蓝色。

4) Emerson 反应: 检查香豆素分子 C<sub>6</sub> 位是否有取代基。内酯环在碱性条件下开环后与 Emerson 试剂 (4-氨基安替比林和铁氰化钾) 反应, 如在 6 位无取代生成红色。

## (六) 香豆素类化合物的检识

### 1. 理化检识

1) 荧光: 香豆素类化合物在紫外光 (365 nm) 照射下一般显蓝色或紫色的荧光, 可用于检识 7-羟基香豆素类, 往往有较强的蓝色荧光, 加碱后其荧光更强, 颜色变为绿色。

2) 显色反应: 常用异羟肟酸铁反应检识香豆素内酯环的存在与否, 利用与三氯化铁溶液的反应判断酚羟基的有无。Gibb's 反应和 Emerson 反应可用来检查 C<sub>6</sub> 位是否有取代基。

### 2. 色谱检识: 常用硅胶作为吸附剂, 荧光或喷异羟肟酸铁试剂显色。

## (七) 香豆素类化合物的提取与分离

### 1. 香豆素类的提取

#### 1) 溶剂提取法

2) 碱溶酸沉法: 利用香豆素类具有内酯结构, 能溶于稀碱液, 碱溶液酸化后内酯环合, 香豆素类成分即可游离析出。

#### 3) 水蒸气蒸馏法: 具挥发性的小分子成分提取。

4) 色谱法: 包括柱色谱、制备薄层色谱和高效液相色谱等。氧化铝一般不用于香豆素类成分的柱色谱分离。

### 2. 香豆素类的分离

## (八) 香豆素类化合物的结构研究

1. IR 光谱: 主要有内酯结构和芳环结构的吸收, 可区别于黄酮类、色原酮类、木脂素类。

2. UV 光谱: 主要有苯环和  $\alpha$ -吡喃酮结构的吸收。

3. NMR 谱: 是香豆素类化合物结构测定的重要光谱。香豆素类化合物 <sup>1</sup>H-NMR 谱的最具鉴别特征是: H-3 和 H-4 构成的 AB 系统, 偶合常数很大约

9.5Hz。

4. MS: 大多具有强的分子离子峰, 常出现一系列连续失去 CO 的碎片离子峰, 以及异戊烯基等常见官能团的特征碎片离子峰。

#### (九) 含香豆素类化合物的中药实例

1. 秦皮: 主要的化学成分是简单香豆素, 七叶内酯和七叶苷在结构和性质方面的不同, 可以分离它们。

2. 白花前胡和紫花前胡。

3. 白芷、补骨脂。

### 第四节 木脂素类

(一) 木脂素的定义: 是一类主要由两分子苯丙素衍生物聚合而成的天然化合物。

(二) 木脂素的结构特点、分类和分布、生源途径以及生理活性。

(三) 木脂素的代表物质: 如五味子素、连翘脂素。

(四) 木脂素类化合物的理化性质: 常有多个手性碳原子或手性中心, 大部分具有光学活性, 遇酸易异构化。生理活性常与手性碳的构型有关, 因此在提取分离过程中应注意操作条件, 尽量避免与酸、碱接触, 以防止其构型的改变。

#### (五) 木脂素类化合物的检识

1. 理化检识: 总的来说, 木脂素没有特征性的理化检识反应。

2. 色谱检识: 常用硅胶薄层色谱。

#### (六) 木脂素类化合物的提取分离

1. 溶剂法

2. 碱溶酸沉法: 具有酚羟基或内酯环结构的木脂素可用碱水溶解, 碱水液加酸酸化后, 木脂素游离又沉淀析出, 从而达到与其它成分分离目的。但应注意避免产生异构化失去生物活性。

3. 色谱法: 常用吸附剂为硅胶和中性氧化铝。

#### (七) 木脂素类化合物的结构研究 (不作考核要求)

#### (八) 含木脂素类化合物的中药实例

1. 五味子: 含多种联苯环辛烯型木脂素成分, 联苯环辛烯类木脂素对肝功能有保护作用。

2. 连翘：含连翘苷、连翘脂素等双环氧木脂素类。
3. 厚朴、细辛、牛蒡子

### 三、考核知识点与考核要求

#### (一) 概述

识记：①苯丙素、香豆素和木脂素的定义、分类；②香豆素和木脂素代表性化合物及二级结构类型。

领会：苯丙素、香豆素和木脂素化合物的结构特点。

#### (二) 香豆素类化合物

识记：①香豆素类的基本母核和编号；②香豆素类的代表性化合物及二级结构类型；③重要香豆素的生理活性；④香豆素类的理化性质；⑤香豆素类的<sup>1</sup>H-NMR 谱特征；⑥秦皮中的主要成分类型、理化性质和分离方法。

领会：①各类型香豆素的结构特点；②香豆素的内酯环水解反应；③显色反应。

简单应用：香豆素类检识和鉴别。

综合应用：香豆素的提取。

#### (三) 木脂素类化合物

识记：①木脂素结构特点；②代表性化合物及二级结构类型；③五味子和连翘的主要成分和生理活性。

领会：①木脂素的鉴别反应；②木脂素类提取分离。

### 四、本章重点、难点

重点：苯丙素结构类型、理化性质、检识。

难点：检识的应用。

## 第五章 醌类

### 一、学习目的和要求

- (一) 掌握醌类化合物的定义、分类及结构特征。
- (二) 掌握醌类化合物的理化性质及检识。

- (三) 掌握醌类化合物的提取分离方法。
- (四) 熟悉紫草、丹参和大黄中的主要成分。
- (五) 熟悉醌类化合物的结构研究。
- (六) 了解醌类化合物的分布和生理活性。

## 二、课程内容

### 第一节 概述

- (一) 醌类化合物的定义：是中药中一类具有醌式结构的化学成分。
- (二) 醌类化合物的分类：主要分为苯醌、萘醌、菲醌和蒽醌四种类型。在中药中以蒽醌及其衍生物尤为重要。
- (三) 醌类化合物的分布和生理活性。

### 第二节 醌类化合物的结构与分类

- (一) 苯醌类：分为邻苯醌和对苯醌两大类，天然存在的多为对苯醌类。如信筒子醌等。
- (二) 萘醌类：天然存在的大多为 $\alpha$ -萘醌类衍生物。如胡桃醌，紫草素等。
- (三) 菲醌类：分为邻醌及对醌两类。如中药丹参中的多种菲醌衍生物丹参醌和丹参新醌。

#### (四) 蒽醌类

1. 单蒽核类
  - 1) 蒽醌及其苷类：天然蒽醌以9,10-蒽醌最为常见，根据羟基在蒽醌母核上的分布情况，可将羟基蒽醌衍生物分为大黄素型（如大黄酚、大黄酸等）和茜草素型（如茜草素）。
  - 2) 蒽酚或蒽酮衍生物。
2. 双蒽核类：可分为二蒽酮类（如番泻苷A）、二蒽醌类等。

### 第三节 醌类化合物的理化性质

- (一) 物理性质
  1. 性状：颜色和存在状态。
  2. 升华性及挥发性：游离的醌类化合物一般具有升华性，小分子的苯醌类及萘醌类还具有挥发性。

3. 溶解度：游离醌类极性较小，一般溶于有机溶剂；成苷后不溶于小极性的有机溶剂。蒽醌的碳苷在水中的溶解度都很小，亦难溶于有机溶剂，但易溶于吡啶中。

## （二）化学性质

### 1. 酸碱性

1) 酸性：多具有酚羟基等，故具有一定的酸性，可溶于碱性水溶液，酸化析出。

游离蒽醌类衍生物的酸性强弱顺序：含-COOH>含二个或二个以上 $\beta$ -OH>含一个 $\beta$ -OH>含二个或二个以上 $\alpha$ -OH>含一个 $\alpha$ -OH，故可用 pH 梯度萃取法进行分离。

2) 碱性：羰基上氧的存在，使具有弱碱性。

### 2. 颜色反应

1) Feigl 反应：醌类衍生物在碱性条件下经加热能迅速与醛类及邻二硝基苯反应生成紫色化合物。

2) 无色亚甲蓝显色反应：为苯醌类及萘醌类的专用显色剂，在 PC 或 TLC 上呈蓝色斑点。

3) Bornträger 反应（碱液反应）：羟基醌类在碱性溶液中发生颜色改变，如羟基蒽醌类化合物遇碱显红~紫红色。

4) Kesting-Craven 反应：苯醌及萘醌类化合物当其醌环上有未被取代的位置时，可在碱性条件下与一些含有活性次甲基试剂反应，生成蓝绿色或蓝紫色。

5) 与金属离子的反应：羟基蒽醌类化合物羟基的数目与位置不同，与醋酸镁形成络合物的颜色也不同，可以此判断羟基的取代情况。

6) 对亚硝基二甲苯胺反应：9位或10位未取代的羟基蒽酮类化合物可与0.1% 对亚硝基-二甲苯胺吡啶溶液反应缩合而产生各种颜色，可用作蒽酮化合物的定性检查。

## 第四节 醌类化合物的提取分离

### （一）醌类的提取方法

1. 有机溶剂提取法：实际工作中，一般常选甲醇或乙醇作为提取溶剂。

2. 碱提酸沉法：用于提取具有游离酚羟基的醌类化合物。

3. 水蒸气蒸馏法：用于分子量小、有挥发性的苯醌及萘醌类化合物。

## （二）醌类的分离方法

1. 萘醌苷类与游离萘醌的分离：利用其极性和溶解性的差别用不同溶剂进行分离。

2. 游离萘醌的分离

1) pH 梯度萃取法：原理和操作流程图。

2) 色谱法：吸附剂主要是硅胶，一般不用氧化铝。游离羟基萘醌衍生物有时也可采用聚酰胺色谱法。

3. 萘醌苷类的分离

1) 溶剂法：一般常用乙酸乙酯、正丁醇等极性较大的有机溶剂，将萘醌苷类从水溶液中提取出来。

2) 色谱法：利用硅胶柱色谱、葡聚糖凝胶柱色谱和反相硅胶柱色谱。

## 第五节 醌类化合物的检识

（一）理化检识：利用醌类化合物的颜色反应进行检识。

（二）色谱检识：薄层色谱和纸色谱。

## 第六节 醌类化合物的结构研究

### （一）化学方法

1. 甲基化反应：反应能力的强弱与甲基化试剂的种类、反应条件以及羟基的类型和化学环境有关，可用于判断羟基的取代情况。

2. 乙酰化反应：试剂和反应条件不同，乙酰化的作用位置也不同，也可用于判断羟基的取代情况。醋酐-硼酸酰化剂保护 $\alpha$ -酚羟基不被乙酰化。

### （二）波谱分析

1. UV 光谱：苯醌、萘醌和蒽醌类的紫外光谱特征；各吸收带的具体峰位和吸收强度与蒽醌母核上取代基的性质、数目及取代位置有关。

2. IR 光谱：羰基吸收峰位与分子中 $\alpha$ -酚羟基的数目及位置有较强的相关性，利用羰基吸收峰的特征可用于判断 $\alpha$ -酚羟基的取代情况。

3.  $^1\text{H-NMR}$  谱：醌环和芳环上的质子特征，以及取代基质子的化学位移对芳环质子的影响。

4.  $^{13}\text{C-NMR}$  谱：1,4-萘醌及蒽醌类的  $^{13}\text{C-NMR}$  谱基本特征以及取代基的影

响。

5. MS 谱：在所有游离醌类化合物中，分子离子峰多为基峰，且可见出现丢失 1-2 分子 CO 的碎片离子峰。

### 第七节 含醌类化合物的中药实例

1. 大黄：主要成分为大黄酚、大黄素、芦荟大黄素、大黄素甲醚和大黄酸等，它们具有不同的性质，可采用 pH 梯度萃取结合柱色谱方法进行分离。

2. 丹参：临幊上用于治疗冠心病，主要有效成分为脂溶性成分和水溶性成分两大类，脂溶性成分为菲醌衍生物。菲醌衍生物含有丹参醌（邻菲醌）和丹参新醌（对菲醌）两种类型，性质存在差异。

3. 虎杖、芦荟、何首乌、决明子、紫草

## 三、考核知识点与考核要求

### （一）醌类化合物结构和分类

识记：①醌类化合物的定义和分类；②蒽醌基本结构和编号；③重要代表物质及二级结构类型。

领会：醌类化合物的结构特征。

### （二）醌类化合物的理化性质及检识

识记：①醌类化合物的颜色、存在状态、升华性及挥发性、溶解性；②酸碱性。

领会：①酸性强弱规律；②颜色反应。

综合应用：①酸性强弱判断；②利用性质检识。

### （三）醌类化合物的提取分离方法

识记：①醌类化合物的各提取方法及适用范围；②醌类化合物的分离方法；③pH 梯度萃取流程图。

领会：①各提取分离方法原理；②pH 梯度萃取法原理。

简单应用：根据化合物性质选择合适的提取分离方法。

综合应用：利用性质不同分离蒽醌等化合物。

### （四）醌类化合物结构测定

识记：①醌类化合物甲基化反应和乙酰化反应的特点和规律；②醌类化合物

的 UV 谱特征；③醌类化合物的 IR 谱特征和  $\alpha$ -酚羟基的影响；④MS 谱的裂分特点。

领会：利用甲基化反应和乙酰化反应判断酚羟基的取代情况。

综合应用：利用羰基的 IR 谱特征等推导结构。

#### （五）含醌类化合物的中药实例

识记：①紫草、丹参、虎杖和大黄中的主要成分；②丹参和大黄中主要成分结构和理化性质。

简单应用：丹参中不同种类菲醌类成分之间的分离。

综合应用：大黄中主要成分的提取分离。

## 四、本章重点、难点

重点：醌类化合物的理化性质；醌类化合物的提取分离。

难点：醌类化合物的红外光谱应用。

# 第六章 黄酮类

## 一、学习目的和要求

- （一）掌握黄酮类化合物的定义、结构特点和分类。
- （二）掌握黄酮类化合物的理化性质和检识。
- （三）掌握黄酮类化合物的提取分离方法。
- （四）掌握 UV 光谱在黄酮类化合物结构研究中的应用。
- （五）熟悉黄酮类化合物的  $^1\text{H-NMR}$  谱特征。
- （六）熟悉槐米、黄芩、葛根以及银杏叶中主要成分。
- （七）了解黄酮类化合物的分布和生源途径。

## 二、课程内容

### 第一节 概述

（一）黄酮类化合物的定义：经典的概念主要是指基本母核为 2-苯基色原酮的一系列化合物。现在，黄酮类化合物是泛指两个苯环（A 与 B 环）通过三个碳原子相互联结而成的一系列化合物。

(二) 黄酮类化合物的分布、生源途径和生理活性。

## 第二节 黄酮类化合物的结构与分类

(一) 黄酮类化合物的分类: 根据母核结构可分为黄酮类、黄酮醇类、二氢黄酮类、二氢黄酮醇类、异黄酮类、二氢异黄酮类、查耳酮类、二氢查耳酮类、橙酮类、花色素类、黄烷醇类、双黄酮类以及其他黄酮类, 各类型具有各自的结构特点和一些特性。常见的一些代表性化合物如黄芩素、槲皮素、芦丁、大豆素、葛根素、儿茶素、白果素等。

(二) 黄酮苷类化合物: 天然黄酮类化合物多以苷类形式存在, 组成黄酮苷的糖类主要有单糖类(如D-葡萄糖、L-鼠李糖等)、双糖类(如槐糖  $\text{glc}\beta 1\rightarrow 2\text{glc}$ 、芸香糖  $\text{rha}\alpha 1\rightarrow 6\text{glc}$ 等)等。除常见的O-苷外, 在中草药中还发现有C-苷, 例如牡荆素、葛根素等。

## 第三节 黄酮类化合物的理化性质

(一) 性状: 多为结晶性固体。大多呈黄色, 也有为无色, 所呈颜色主要与分子中是否存在交叉共轭体系有关。

(二) 旋光性: 游离二氢黄酮、二氢黄酮醇、黄烷醇、二氢异黄酮等类型分子内含有不对称碳原子(2位或2, 3位), 具有旋光性。黄酮苷类由于结构中含有糖部分, 故均有旋光性, 且多为左旋。

### (三) 溶解性

1. 游离黄酮类化合物: 难溶或不溶于水, 易溶于甲醇、乙酸乙酯、氯仿等有机溶剂及稀碱水溶液中, 大多为多羟基化合物, 一般不溶于石油醚。黄酮、二氢黄酮、异黄酮类等各结构类型的黄酮类化合物因平面性、立体障碍等不同, 表现出不同的亲水性。

2. 黄酮苷类: 一般易溶于水、甲醇、乙醇等强极性溶剂中, 但难溶或不溶于苯、氯仿、乙醚等有机溶剂中。

### (四) 酸碱性

1. 酸性: 黄酮类化合物因分子中多具有酚羟基, 故显酸性, 酸性强弱与酚羟基数目的多少和位置有关。以黄酮为例, 其酚羟基酸性由强至弱的顺序是: 7,4'-二OH>7-OH>4'-OH>一般酚羟基>5-OH, 依次可溶于5%碳酸氢钠水溶液、5%碳酸钠水溶液和不同浓度的氢氧化钠溶液。此性质可用于提取、分离及鉴定工作。

2. 碱性: 1-位氧原子有未共用电子对, 表现出微弱的碱性, 可与强无机酸生成金属盐。

### (五) 显色反应

#### 1. 还原反应

1) 盐酸-镁粉反应: 最常用; 多数黄酮、黄酮醇、二氢黄酮及二氢黄酮醇类化合物显红~紫红色; 注意排除干扰。

2) 钠汞齐还原反应: 黄酮、二氢黄酮、异黄酮、二氢异黄酮类显红色, 黄酮醇类显黄~淡红色, 二氢黄酮醇类显棕黄色。

3) 四氢硼钠还原反应: 二氢黄酮类或二氢黄酮醇类被还原产生红~紫红色, 可用于鉴别二氢黄酮类、二氢黄酮醇类和其他黄酮类化合物。

2. 与金属盐类试剂的络合反应: 黄酮类化合物分子中若具有3-羟基、4-羰基, 或5-羟基、4-羰基或邻二酚羟基, 可以与许多金属盐类试剂反应。

1) 三氯化铝反应: 生成的络合物多显鲜黄色荧光, 4'-羟基黄酮醇或7,4'-二羟基黄酮醇显天蓝色荧光。

2) 铬盐-枸橼酸反应: 可利用此反应鉴别黄酮类化合物分子中3-或5-OH的存在与否。

3) 氨性氯化锶反应: 可利用此反应判断是否存在邻二酚羟基。

4) 三氯化铁反应: 多含有酚羟基, 故可与三氯化铁水溶液或醇溶液发生显色反应。

3. 硼酸显色反应: 利用此反应可将5-羟基黄酮和6'-羟基查耳酮类化合物与其他类型的黄酮类化合物相区别。

4. 碱性试剂反应: 黄酮类化合物与碱性溶液可生成黄色、橙色或红色等, 且显色情况与化合物类型有关。因此对于鉴别黄酮类化合物类型有一定意义, 还可帮助鉴别分子中某些结构特征。

5. 与五氯化锑反应: 查耳酮类生成红或紫红色沉淀, 利用此反应可以区别查耳酮类与其他黄酮类化合物。反应时所用溶剂必须无水。

#### 6. 其它显色反应

### 第四节 黄酮类化合物的提取和分离

#### (一) 黄酮类化合物的提取

1. 乙醇或甲醇提取法：最常用。
2. 热水提取法：限于提取黄酮苷类。
3. 碱性水或碱性稀醇提取法：碱溶酸沉的原理，常用的碱性液及各优缺点，使用注意点。

## （二）黄酮类化合物的分离

1. 溶剂萃取法
2. pH 梯度萃取法：适用于酸性强弱不同的游离黄酮类化合物的分离。将混合物溶于有机溶剂（如乙醚）中，依次用 5%NaHCO<sub>3</sub> 可萃取出 7,4'-二羟基黄酮、5%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 可萃取出 7-或 4'-羟基黄酮、0.2%NaOH 可萃取出具有一般酚羟基的黄酮、4%NaOH 可萃取出 5-羟基黄酮，从而达到分离的目的。
3. 柱色谱法：填充剂有硅胶、聚酰胺、氧化铝、葡聚糖凝胶和纤维素粉等，其中以硅胶、聚酰胺最常用。
  - 1) 硅胶柱色谱：此法应用范围较广。
  - 2) 聚酰胺柱色谱：聚酰胺柱色谱的分离原理、黄酮类化合物在聚酰胺柱上的吸附能力强弱规律、常用的洗脱溶剂及其洗脱能力。
  - 3) 氧化铝柱色谱：具有 3-羟基或 5-羟基、4-羰基及邻二酚羟基结构的黄酮类化合物与铝离子络合而被牢固地吸附在氧化铝柱上，所以很少应用。
  - 4) 葡聚糖凝胶柱色谱：分离游离黄酮时，主要靠吸附作用，酚羟基数目越多，与凝胶的吸附强度越大，越难洗脱；分离黄酮苷时，主要靠分子筛作用，黄酮苷的分子量越大，越容易被洗脱。
4. 高效液相色谱法：往往采用反相柱色谱。

## 第五节 黄酮类化合物的检识

（一）理化检识：根据黄酮类化合物的形态、颜色及各种显色反应进行检识。

### （二）色谱检识

#### 1. 纸色谱

展开的  $R_f$  值与结构之间的关系：①用醇性展开剂（如 BAW）展开时（为正相层析）， $R_f$  值：极性小的 > 极性大的，苷元 > 单糖苷 > 双糖苷；②用水性展开剂如水或 2%~8% 乙酸、3% 氯化钠或 1% 盐酸展开时（为反相层析）， $R_f$  值：极性小的 < 极性大的，苷元 < 单糖苷 < 双糖苷。

## 2. 薄层色谱

- 1) 硅胶薄层色谱：主要用于分离和检识极性较小的黄酮类化合物。
- 2) 聚酰胺薄层色谱：适宜分离与检识各类型含游离酚羟基的游离黄酮和苷，其色谱行为可参考在柱色谱上的规律。

## 第六节 黄酮类化合物的结构研究

### (一) UV 光谱在黄酮类化合物结构研究中的应用

#### 1. 黄酮类化合物在甲醇溶液中的 UV 光谱特征

1) 由两个主要吸收带组成，出现在 300~400nm 之间的吸收带称为带I，出现在 240~280nm 之间的吸收带称为带II。分别由 B 环桂皮酰基系统的电子跃迁和 A 环苯甲酰基系统的电子跃迁引起。

2) 黄酮及黄酮醇类的光谱特征：带I峰有差别。

#### 2. 诊断试剂对黄酮类 UV 光谱影响

- 1) 甲醇钠：带I红移一定数值示有 3-OH 或 4'-OH。
- 2) 乙酸钠：带II红移一定数值示有游离 7-OH。
- 3) 乙酸钠/硼酸：带I和带II变化判断邻二酚羟基的存在与否。
- 4) 三氯化铝及三氯化铝/盐酸：AlCl<sub>3</sub>/HCl 谱图与 MeOH 谱图比较，根据带I变化判断 3-OH 或/及 5-OH 的情况；AlCl<sub>3</sub>/HCl 谱图与 AlCl<sub>3</sub> 谱图比较，根据带I变化判断邻二酚羟基的存在情况。

3. 利用紫外光谱解析结构示例：利用紫外光谱数据解析山柰苷的结构。

### (二) <sup>1</sup>H-NMR 谱在黄酮类化合物结构研究中的应用

1. C 环质子：各类黄酮化合物结构上的主要区别在于 C 环的不同。黄酮类、黄酮醇类以及异黄酮类化合物 C 环氢质子的信号特征及区别。

2. A 环质子：5,7-二羟基黄酮类化合物 A 环的 H-6 和 H-8 的信号特征；7-羟基黄酮类化合物 H-5、H-6 和 H-8 的信号特征。

3. B 环质子：4'-氧取代黄酮类化合物、3',4'-二氧取代黄酮类化合物和 3',4',5'-三氧取代黄酮类化合物的氢质子信号特征。

4. 糖基上的质子：糖的端基质子信号通常在 4~6ppm 范围内。一般而言，位置与糖的种类，连接位置，以及苷元的种类有关；而其峰型和糖的种类及苷键构型有关。

## 5. 其他质子

(三)  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱在黄酮类化合物结构研究中的应用：黄酮类化合物中的碳信号，可粗略地分为三类：

1. 中央三碳链 (C-2、C-3 及 C-4) 的信号：利用此信号可协助判断黄酮的类型。
2. A、B 环上的碳信号：受取代及苷化的影响，出现在不同的区域。
3. 糖上端基信号：苷化后向低场位移，该类信号与糖的种类，以及连接的位置有关。

(四) MS 谱在黄酮类化合物结构研究中的应用：RDA 裂解。

## 第七节 含黄酮类化合物的中药实例

1. 槐花：为豆科植物槐的花蕾，主要含有芦丁、槲皮素，芦丁可用于治疗毛细血管脆性引起的出血症；芦丁的性质和提取方法。
2. 黄芩：黄芩苷为主要有效成分，具有抗菌、消炎作用，黄芩苷的性质和黄芩的炮制。
3. 葛根：主要含有异黄酮类化合物，有葛根素、大豆素、大豆苷等。葛根总黄酮具有扩张冠状动脉，增加冠状动脉血流量以及降低心肌耗氧量等作用。
4. 银杏叶：其主要化学成分为黄酮类和萜内酯类化合物。双黄酮类是它的黄酮类成分之一。
5. 淫羊藿、陈皮

## 三、考核知识点与考核要求

### (一) 概述

识记：①黄酮类化合物的定义；②基本母核和编号；③黄酮类化合物的分类；④各类代表性化合物及二级结构类型。

领会：黄酮类化合物的结构特点。

### (二) 黄酮类化合物的理化性质和检识

识记：①黄酮类化合物的颜色、旋光性和溶解性；②黄酮类化合物的酸碱性及变化规律；③各显色反应及用途。

领会：①颜色、旋光性、溶解性和酸碱性与结构的关系；②理化检识和色谱

检识。

简单应用：①黄酮类化合物颜色、旋光性、溶解性以及酸性强弱的判断；②纸色谱展开  $R_f$  值。

综合应用：根据黄酮类化合物的显色反应和其它性质推导结构。

### （三）黄酮类化合物的提取分离方法

识记：①提取方法和特点；②分离方法和特点；③聚酰胺柱色谱对黄酮类化合物吸附规律和常用洗脱剂的洗脱能力；④凝胶柱色谱吸附强弱规律；⑤氧化铝柱色谱的使用范围。

领会：提取和分离方法原理。

简单应用：柱色谱分离时判断洗脱先后顺序。

综合应用：①黄酮类化合物的 pH 梯度萃取分离等；②碱提酸沉。

### （四）UV 光谱在黄酮类化合物结构研究中的应用

识记：黄酮类光谱特征。

领会：①UV 光谱产生的结构因素；②取代基和诊断试剂对紫外光谱的影响。

综合应用：根据加诊断试剂后黄酮类 UV 光谱的改变结合其它性质进行结构推导。

### （五）黄酮类化合物的 $^1H$ -NMR 谱特征

识记：A 环、B 环、C 环以及糖端基质子的信号特征。

综合应用：利用氢质子信号并结合其它性质判断化合物的结构。

### （六）含黄酮类化合物的中药实例

识记：槐花、黄芩、葛根以及银杏叶中主要成分的结构、理化性质和生物活性。

领会：①芦丁的提取方法；②黄芩的炮制方法。

## 四、本章重点、难点

重点：黄酮类化合物的结构类型、理化性质、提取分离方法。

难点：根据理化性质进行鉴别检识；结构鉴定。

## 第七章 鞣质及其他酚类

### 一、学习目的和要求

- (一) 掌握鞣质的含义、结构特点和理化性质。
- (二) 熟悉鞣质的分类、提取和分离及除去鞣质的方法。
- (三) 了解鞣质的生理活性、检识、结构研究方法。
- (四) 了解其他酚类化合物的分类及重要的代表性化合物。

### 二、课程内容

#### 第一节 鞣质

(一) 鞣质的定义: 是由没食子酸(或其聚合物)的葡萄糖(及其他多元醇)酯、黄烷醇及其衍生物的聚合物以及两者混合共同组成的植物多元酚。

(二) 鞣质的生理活性: 具有多方面的生物活性: 抗肿瘤、抗脂质过氧化, 清除自由基作用、抗病毒作用、抗过敏、疮疹作用以及利用其收敛性用于止血、止泻、治烧伤等。还可用于皮革工业、酿造工业等。

(三) 鞣质的分布: 我国含有鞣质的中草药资源十分丰富, 如五倍子、地榆、大黄、虎杖、仙鹤草、老鹳草、四季青、麻黄等均含有大量的鞣质。

(四) 鞣质的生源合成途径: 可水解鞣质是通过莽草酸途径合成的没食子酸及其关连代谢物。缩合鞣质是通过乙酸-柠檬酸及莽草酸复合途径合成的黄烷-3-醇及黄烷-3,4-二醇的聚合体。

#### (五) 鞣质的结构与分类

鞣质的分类: 根据鞣质的化学结构特征, 将鞣质分为可水解鞣质、缩合鞣质、复合鞣质。

1. 可水解鞣质: 分子中具有酯键和苷键, 在酸、碱、酶的作用下, 可水解成小分子酚酸类化合物和糖或多元醇。根据水解的主要产物(酚酸及其多元醇)不同, 进一步又可分为没食子鞣质、逆没食子鞣质(鞣花鞣质)、可水解鞣质低聚体、C-苷鞣质和咖啡鞣质等。

2. 缩合鞣质: 用酸、碱、酶处理或久置均不能水解, 但可缩合为高分子不溶于水的产物“鞣红”(亦称鞣酐), 故又称为鞣红鞣质类。此类鞣质基本结构是(+)-儿茶素、(-)-表儿茶素等黄烷-3-醇或黄烷-3,4-二醇类通过4,8-或4,6位

以 C-C 缩合而成的。因此又称为黄烷类鞣质。此类鞣质在植物界的分布比可水解鞣质广泛，天然鞣质大多属于此类。其前体分为黄烷-3-醇类、黄烷-3,4-二醇类、原花色素类。

3. 复合鞣质：由可水解鞣质部分与黄烷醇缩合而成的鞣质。

#### (六) 鞣质的理化性质

1. 鞣质的物理性质：性状和溶解性。

2. 鞣质的化学性质：化学反应、特点及在除去鞣质中的应用。

#### (七) 鞣质的提取与分离

1. 鞣质的提取：提取鞣质的原则和常用的组织破碎提取法及常用的溶剂。

2. 鞣质的分离：四种方法。溶剂法、沉淀法、柱色谱法和高效液相色谱法。

#### (八) 鞣质的检识（不作考核要求）

#### (九) 鞣质的结构研究（不作考核要求）

#### (十) 含鞣质的中药实例：茶叶和五倍子。

### 第二节 其他酚类

#### (一) 茜类

1. 二苯乙烯类：是以二苯乙烯为母核的一类酚性化合物。

2. 联苄类：该类化合物的结构是由两个苄基连接而成。

3. 多聚二苯乙烯类：由两个以上二苯乙烯缩合而成的一类化合物。

含二苯乙烯类化合物的中药：虎杖

(二) 缩酚酸类：是由酚羟基取代的芳香羧酸（酚酸）与不同的醇、酸等类成分，经酯键缩合而成的一类化合物。缩酚酸类化合物主要有咖啡酰缩酚酸类和苯甲酰缩酚酸类两大类。

含缩酚酸类化合物的中药：丹参

(三) 苯乙醇苷类：通常是苯乙醇的葡萄糖苷。

(四) 多聚间苯三酚类：是一类由若干个间苯三酚母核聚合而成的复杂化合物，此类化合物有贯叶金丝桃素类、笼状元宝草素类、绵马次酸类等类型。

## 三、考核知识点与考核要求

#### (一) 概述

识记：定义。

领会：结构特点。

### （二）鞣质的结构与分类

识记：分类。

领会：可水解鞣质、缩合鞣质和复合鞣质的结构特点及对性质的影响。

### （三）鞣质的理化性质

识记：①物理性质；②化学性质。

领会：鞣质结构和性质的关系。

简单应用：将化学性质用于鞣质的除去。

### （四）鞣质的提取与分离

领会：①鞣质的提取与分离较难；②常用的提取与分离方法。

简单应用：鞣质类成分的提取。

### （五）其他酚类

识记：其他酚类化合物的分类及重要的代表性化合物。

## 四、本章重点、难点

重点：定义。

# 第八章 茄类和挥发油

## 一、学习目的和要求

（一）掌握茄类的定义、结构特点、分类方法和代表性化合物。

（二）掌握茄类的理化性质和提取分离。

（三）掌握挥发油的含义、组成和提取分离方法。

（四）熟悉卓酚酮类、环烯醚萜类和薁类化合物的结构特点、理化性质和检识。

（五）熟悉挥发油的通性和检识。

（六）熟悉含茄类和挥发油的中药实例。

（七）了解茄类和挥发油的生物合成途径、分布和生物活性。

## 二、课程内容

## 第一节 菲类

### (一) 概述

1. 菲类的含义：为一类由甲戊二羟酸（MVA）衍生而成，基本碳架多具有2个或2个以上异戊二烯单位（C<sub>5</sub>单位）结构特征的化合物。
2. 菲类的分类。
3. 菲类化合物的生物合成途径：经验异戊二烯法则和生源异戊二烯法则。
4. 菲类化合物的分布和生物活性。

(二) 单菲：基本碳架由10个碳原子，即2个异戊二烯单位构成，多是挥发油的组成成分（单菲类不具随水蒸气蒸馏的性质）。

1. 单菲类可分为无环（开链）、单环、双环及三环等结构种类，如薄荷醇、龙脑、樟脑等。

#### 2. 卓酚酮类化合物

1) 结构特点：是一类变形的单菲，它们的碳架不符合异戊二烯法则，这类化合物结构中都有一个七元芳环。

2) 性质：卓酚酮具有芳香族化合物性质，环上的羟基显酸性，其酸性介于酚类和羧酸之间。分子中的酚羟基易于甲基化，但不易酰化。分子中的羰基类似羧酸中羰基的性质，不能和一般羰基试剂反应。

3) 鉴别：能与多种金属离子形成络合物结晶，并显示不同颜色，可用于鉴别。如铜络合物为绿色结晶，铁络合物为红色结晶。

#### 3. 环烯醚菲类

1) 结构特点：单菲。

2) 分类：环烯醚菲及裂环环烯醚菲。

3) 代表性化合物结构及生理活性：如梔子苷、龙胆苦苷和梓醇等。

4) 化学性质：活泼，水解聚合后变黑。

(三) 倍半菲：基本碳架由15个碳原子，即3个异戊二烯单位构成，多与单菲类共存于植物挥发油中，是挥发油高沸程（250°C~280°C）的主要组分。焦磷酸金合欢酯（FPP）是倍半菲生物合成的前体。

1. 倍半菲类可分为无环（开链）、单环、双环、三环及四环等结构种类。如青蒿素、马桑毒素等。

## 2. 莨类化合物

1) 结构特点：是由五元环与七元环骈合而成的芳烃衍生物。这类化合物可看成是由环戊二烯负离子和环庚三烯正离子骈合而成。一种非苯型的芳烃类化合物，具有一定的芳香性。如莪术醇。

2) 物理性质：高沸点，呈现蓝色或绿色；可溶于有机溶剂和强酸，加水稀释又可析出，故可用 60%~65% 硫酸或磷酸提取。

3) 化学性质：能与苦味酸或三硝基苯试剂产生 $\pi$ 络合物结晶，此结晶具有敏锐的熔点可借以鉴定。

(四) 二萜：基本碳架由 20 个碳原子，即 4 个异戊二烯单位构成，绝大多数不能随水蒸气蒸馏。二萜类的结构分为无环（开链）、单环、双环、三环、四环、五环等类型，主要代表化合物如穿心莲内酯，银杏内酯，紫杉醇等以及它们的生物活性。

(五) 二倍半萜：基本碳架由 25 个碳原子、五个异戊二烯单位构成。

## (六) 蒽类化合物的理化性质

1. 物理性质：性状，旋光性，溶解度。

2. 化学性质

1) 双键加成反应。

2) 羰基加成反应：与亚硫酸氢钠和吉拉德试剂加成，反应试剂、原理和用途。

## (七) 蒽类化合物的提取分离

1. 蒽类化合物的提取：游离萜类、萜内酯、萜苷类的提取方法。

2. 蒽类化合物的分离

1) 利用特殊官能团分离：官能团为双键、羰基、内酯环、羧基、碱性氮原子（萜类生物碱）及羟基等，可有针对性地用加成、碱开环酸环合、酸碱成盐及形成酸性酯等反应，使具有相应官能团萜的溶解性发生改变。

2) 结晶法分离。

3) 柱色谱法分离：①常用的吸附剂为硅胶、中性氧化铝，也可以用硝酸银络合柱色谱分离的萜类化合物。②络合柱色谱分离的分离机制主要是利用硝酸银可与双键形成 $\pi$ 络合物（络合吸附），双键数目、位置及立体构型不同的萜在络

合程度及络合物稳定性方面有一定的差异。

### （八）萜类化合物的检识

#### 1. 理化检识

- 1) 卓酚酮类的检识反应：三氯化铁反应和硫酸铜反应。
- 2) 环烯醚萜类的检识反应：Weigering 法和 Shear 反应。
- 3) 奠类化合物的检识：Sabety 反应、Ehrlich 试剂反应以及对-二甲胺基苯甲醛显色反应。

#### 2. 色谱检识

- 1) 通用显色剂
- 2) 专属性试剂

### （九）萜类化合物的结构研究：用于环烯醚萜类化合物。

- 1) UV 光谱：可用于判断 $\alpha$ 、 $\beta$ -不饱和酯及烯醚键是否存在。
- 2) IR 光谱。
- 3)  $^1\text{H-NMR}$  谱：可用于判定环烯醚萜的结构类型。

### （十）含萜类化合物的中药实例

1. 青蒿：主要成分青蒿素是具有过氧基的新型倍半萜内酯，临床应用表明治疗恶性疟；过氧基为其抗疟主要有效基团；蒿甲醚油溶液是静脉注射液，青蒿琥酯水液作肌注。
2. 穿心莲：主要成分为穿心莲内酯等二萜内酯类化合物；穿心莲内酯具有内酯的通性，具活性亚甲基反应与 Legal 试剂、Kedde 试剂反应显紫红色；穿心莲内酯磺酸钠水溶性注射液的制备。
3. 紫杉

## 第二节 挥发油

### （一）概述

1. 挥发油的定义：也称精油，是存在于植物体内的一类具有挥发性、可随水蒸气蒸馏、与水不相混溶的油状液体。

#### 2. 挥发油的分布和生物活性

- （二）挥发油的组成：组成挥发油的成分主要有萜类化合物（比例最大，且主要是单萜、倍半萜及其含氧衍生物）、芳香族化合物、脂肪族化合物等。

(三) 挥发油的理化性质：性状、挥发性、溶解性、物理常数、稳定性等，与脂肪油的区别。

#### (四) 挥发油的提取与分离

1. 挥发油的提取：蒸馏法、溶剂提取法、吸收法、压榨法、二氧化碳超临界流体提取法及各方法优缺点。

#### 2. 挥发油的分离

- 1) 冷冻析晶法。
- 2) 分馏法：随化学结构的不同，它们的沸点有差别。
- 3) 化学分离法：①碱性成分的分离：酸溶碱析；②酚、酸性成分的分离：碱溶酸析，5%的碳酸氢钠溶液分离强酸性成分，2%氢氧化钠分离弱酸性成分；③醇类成分的分离：加邻苯二甲酸酐酯化，用5%NaHCO<sub>3</sub>萃取；④醛、酮成分的分离：亚硫酸氢钠或吉拉德试剂。
- 4) 色谱分离法：硝酸银-硅胶或硝酸银-氧化铝柱色谱，洗脱规律。

#### (五) 挥发油成分的检识

##### 1. 理化检识

- 1) 物理常数的测定。
- 2) 化学常数的测定：酸值、酯值、皂化值的概念和意义。
- 3) 官能团的鉴定：酚类、羰基、不饱和化合物和薁类衍生物及内酯类化合物。

##### 2. 色谱检识

#### (六) 含挥发油的中药实例

1. 薄荷：全草含挥发油1%以上，其油（薄荷素油）和脑（薄荷醇）为芳香药、调味品及驱风药，油中成分主要是单萜类及其含氧衍生物，如薄荷醇、薄荷酮等。
2. 荞术：莪术含挥发油1.0%~2.5%，现代药理及临床研究证明它有一定的抗宫颈癌作用。莪术醇及莪术二酮为莪术挥发油中抗宫颈癌主要有效成分。
3. 陈皮：挥发油含量为3.5%，有镇咳、祛痰、促消化液分泌、促肠蠕动等生理活性，油中含柠檬烯等。
4. 艾叶、肉桂

### 三、考核知识点与考核要求

#### (一) 概述

识记: ①萜类的定义; ②代表性化合物结构和二级结构类型。

领会: 萜类的分类方法和它的结构特点。

#### (二) 单酚酮类、环烯醚萜类和薁类化合物

识记: ①单酚酮类、环烯醚萜类和薁类化合物的结构特点、理化性质和提取方法; ②代表性化合物结构和二级结构类型。

领会: 单酚酮类、环烯醚萜类和薁类化合物的结构及与性质的关系。

简单应用: 选用合适的试剂进行鉴别和检识。

#### (三) 萜类的理化性质和提取分离

识记: ①萜类的性状、旋光性和溶解性; ②萜类的提取和分离方法。

领会: ①加成反应和用途; ②硝酸银-硅胶(氧化铝)色谱分离。

简单应用: 羰基加成反应和用途。

综合应用: 萜类化合物的提取和分离。

#### (四) 挥发油

识记: ①挥发油的含义; ②挥发油的组成; ③挥发油的性状、挥发性、溶解性、物理常数和稳定性; ④挥发油的提取和分离方法; ⑤挥发油成分分离流程图。

领会: ①挥发油的提取和分离原理; ②挥发油的酸值、酯值、皂化值概念。

简单应用: 柱色谱分离挥发油成分。

综合应用: 化学方法分离挥发油成分等。

#### (五) 含萜类和挥发油的中药实例

识记: ①青蒿、穿心莲、薄荷、莪术的主要化学成分的结构、结构类型以及生物活性; ②青蒿素的构效关系; ③临床用针剂的成分。

### 四、本章重点、难点

重点: 萜类、环烯醚萜类和薁类化合物的结构特点和检识。

难点: 提取分离方法的应用。

## 第九章 三萜及其苷类

### 一、学习目的和要求

- (一) 掌握三萜类化合物的定义、结构特点、理化性质和溶血作用及检识。
- (二) 掌握人参、甘草、柴胡中主要成分的结构、结构类型、生物活性和理化性质。
- (三) 熟悉三萜类化合物的提取与分离方法。
- (四) 了解三萜类化合物的分类、分布、生源途径和生理活性。
- (五) 了解三萜类化合物的结构研究方法。

### 二、课程内容

#### 第一节 概述

(一) 三萜类化合物的定义：是一类基本母核由 30 个碳原子组成的萜类化合物，其结构根据异戊二烯定律可视为六个异戊二烯单位聚合而成。三萜苷类常被称为三萜皂苷、酸性皂苷。

(二) 三萜类化合物的分布、生源途径和生理活性。

#### 第二节 三萜类化合物的结构与分类

(一) 无环三萜及简单三萜：2,3-环氧角鲨烯是角鲨烯转变为三环、四环和五环三萜的重要生源中间体。

(二) 四环三萜：大部分具有环戊烷骈多氢菲的基本母核，主要的结构类型有羊毛脂甾烷型、大戟烷型、达玛烷型、环菠萝蜜烷型等。代表性的化合物如茯苓酸、人参皂苷 A 和 B 和黄芪皂苷等。

(三) 五环三萜：主要的结构类型有齐墩果烷型、乌苏烷型、羽扇豆烷型和木栓烷型等。代表性的化合物如齐墩果酸、乌苏酸（熊果酸）、羽扇豆醇、甘草酸（甘草次酸）、柴胡皂苷和人参皂苷 C 等。

#### 第三节 三萜类化合物的理化性质

##### (一) 物理性质

1. 性状：游离三萜类化合物大多有完好的结晶；三萜皂苷大多为无定形粉末，具有吸湿性，多有苦味和辛辣味。
2. 熔点与旋光性：游离三萜类化合物有固定的熔点；皂苷的熔点都较高，

有的无明显的熔点；三萜类化合物均有旋光性。

3. 溶解度：游离三萜类化合物能溶于有机溶剂；三萜皂苷类可溶于水、乙醇，难溶于极性小的有机溶剂。

4. 发泡性：皂苷水溶液经强烈振摇能产生持久性的泡沫，且不因加热而消失。但甘草皂苷的起泡性就很弱。

## （二）化学性质

1. 颜色反应：Liebermann-Burchard 反应、Kahlenberg 反应、Rosen-Heimer 反应、Salkowski 反应和 Tschugaeff 反应。

2. 沉淀反应：和一些金属盐类如铅盐、钡盐、铜盐等产生沉淀。酸性皂苷（三萜皂苷）的水溶液加入硫酸铵、乙酸铅或其他中性盐类即生成沉淀。中性皂苷（甾体皂苷）的水溶液则需加入碱式乙酸铅或氢氧化钡等碱性盐类才能生成沉淀。

3. 皂苷的水解：皂苷可采用酸水解、酶水解、乙酰解以及 Smith 降解等方法进行水解。

两相酸水解、酶水解或 Smith 降解常用于生成不稳定的皂苷元的皂苷的水解，水解后可获得真正的皂苷元，如人参皂苷的水解。

（三）溶血作用：皂苷的水溶液大多能破坏红细胞而有溶血作用，故又称为皂毒类，但并不是所有皂苷都能产生溶血现象（如 A 型人参皂苷）；溶血指数的定义；溶血原理和解毒方法。

# 第四节 三萜类化合物的提取与分离

## （一）三萜类化合物的提取

1. 醇类溶剂提取法：最常用。

2. 酸水解有机溶剂萃取法：提取皂苷元。

3. 碱水提取法：某些皂苷含有羧基，可溶于碱水，因此可用碱溶酸析法提取。

## （二）三萜类化合物的分离

1. 分段沉淀法：利用皂苷难溶于乙醚、丙酮等溶剂的性质，逐渐降低溶剂极性，极性不同的皂苷就可分批沉出。

2. 胆甾醇沉淀法：利用皂苷可与胆甾醇生成难溶性的分子性质，复合物的

分解。

### 3. 色谱分离法：常用分离方法。

## 第五节 三萜类化合物的检识

### (一) 理化检识

1. 泡沫试验：皂苷水溶液经强烈振摇能产生持久性的泡沫。注意假阳性或假阴性反应。

2. 显色反应：通过 Liebermann-Burchard 等颜色反应和 Molish 反应，可初步推测化合物是否为三萜或三萜皂苷类化合物。

### 3. 溶血试验。

### (二) 色谱检识

#### 1. 薄层色谱

1) 常用的固定相：常用硅胶为吸附剂。

2) 展开剂：分离酸性皂苷时，可在展开剂中加入少量甲酸或乙酸加以克服拖尾或分离效果不好的现象。

#### 3) 显色剂。

2. 纸色谱：对于亲水性强的皂苷，可用水为固定相；对游离三萜和亲脂性皂苷，一般多用甲酰胺为固定相。

## 第六节 三萜类化合物的结构研究

(一) UV 光谱：可用于判断三萜类化合物双键的类型。

(二) MS：游离三萜类化合物主要采用 EI-MS；皂苷目前常用场解析质谱 (FD-MS) 和正或负离子快原子轰击质谱 (FAB-MS)。

### (三) NMR 谱

1.  $^1\text{H-NMR}$  谱：高场区出现多个甲基单峰是三萜类化合物的最大特征。

2.  $^{13}\text{C-NMR}$  谱：可用于结构母核的确定（根据  $^{13}\text{C-NMR}$  谱中的季碳信号数和烯碳的化学位移值的不同）、苷化位置的确定（根据苷化位移规律）、羟基取代位置和构型的确定。

## 第七节 含皂苷的中药实例

1. 人参：人参皂苷为人参的主要有效成分，根据皂苷元的结构可分为 A、B、C 三种类型；它们的结构和结构类型、生物活性、水解反应产物，真正的皂苷元。

2. 甘草：甘草的主要成分是甘草皂苷，又称甘草酸、甘草甜素；甘草皂苷的结构、结构类型、生物活性和理化性质；甘草次酸是甘草皂苷的苷元，其结构和结构类型。
3. 柴胡：柴胡总皂苷已被证明具有镇静、止痛、解热、镇咳和抗炎等作用，是柴胡的主要有效成分；柴胡皂苷的理化性质。
4. 黄芪、三七

### 三、考核知识点与考核要求

#### (一) 概述

识记：①三萜类化合物的定义和结构特点；②代表性化合物和二级结构类型。

领会：三萜类化合物各类型的结构特点。

#### (二) 三萜类化合物的性质及检识

识记：①三萜类化合物的物理性质；②溶血作用。

领会：①化学性质；②溶血原理和解毒方法。

简单应用：根据理化性质和色谱特点进行鉴别和检识。

#### (三) 三萜类化合物的提取与分离方法

识记：①常用的提取方法；②常用的分离方法。

领会：提取和分离原理和操作。

简单应用：根据化合物的性质和要求确定合适的提取和分离方法和条件。

#### (四) 三萜类化合物的结构研究

识记：三萜类化合物  $^1\text{H-NMR}$  谱特征。

领会：区别齐墩果烷型和乌苏烷型三萜。

#### (五) 含皂苷的中药实例

识记：①人参、甘草、黄芪、三七和柴胡中主要化学成分的结构和二级结构类型；②主要有效成分生物活性和理化性质。

### 四、本章重点、难点

重点：三萜及其苷类的理化性质和显色反应。

难点：三萜皂苷类化合物的结构类型和特征。

## 第十章 畴体及其苷类

### 一、学习目的和要求

- (一) 掌握甾体化合物的定义、结构特点和颜色反应。
- (二) 掌握强心苷和甾体皂苷的定义、结构特点、理化性质、检识及提取和分离方法。
- (三) 熟悉强心苷的分离以及活性和结构的关系。
- (四) 熟悉强心苷、甾体皂苷的结构研究。
- (五) 熟悉胆汁酸的结构、理化性质、检识和提取方法。
- (六) 熟悉毛花洋地黄、夹竹桃、蟾酥、麦冬、牛黄及熊胆中主要化学成分的结构。
- (七) 了解甾体类化合物的分类、生源途径和生理活性。
- (八) 了解植物甾醇、C<sub>21</sub>甾体类化合物的结构特点与一般性质。

### 二、课程内容

#### 第一节 概述

- (一) 甾体类化合物结构特点：具有环戊烷骈多氢菲的甾体母核。
- (二) 甾体类化合物分类：包括植物甾醇、胆汁酸、C<sub>21</sub>甾类、昆虫变态激素、强心苷、甾体皂苷、甾体生物碱、蟾毒配基等。
- (三) 甾体母核的立体结构：天然甾体化合物的B/C环都是反式，C/D环多为反式，A/B环有顺、反两种稠合方式。
  - 1) A/B环顺式稠合的称正系，即C-5上的氢原子和C-10上的角甲基都伸向环平面的前方，处于同一边，为β构型，以实线表示。
  - 2) A/B环反式稠合的称别系，即C-5上的氢原子和C-10上的角甲基不在同一边，而是伸向环平面的后方，为α构型，以虚线表示。
- (四) 甾体类化合物的生物合成途径：由甲戊二羟酸的生物合成途径转化而来。
- (五) 甾体类化合物的颜色反应：甾体类化合物在无水条件下用酸处理，能产生各种颜色反应，如 Liebermann-Burchard、Salkowski、Tschugaev、Rosen-Heimer、Kahlenberg 反应。

## 第二节 蜜体皂苷

(一) 蜜体皂苷的定义: 是一类由螺甾烷类化合物与糖结合而成的甾体苷类, 其水溶液经振摇后多能产生大量肥皂水溶液样的泡沫, 故称为蜜体皂苷。其为中性皂苷。

(二) 蜜体皂苷的生理活性: 具有防治心脑血管疾病、抗肿瘤、降血糖、免疫调节、降血糖、降胆固醇、抗菌、杀灭钉螺及细胞毒等活性。

(三) 蜜体皂苷的结构特点: 由蜜体皂苷元与糖缩合而成。蜜体皂苷元由 27 个碳原子组成, 基本碳架是螺甾烷的衍生物。按螺甾烷结构中 C-25 的构型和 F 环的环合状态, 将其分为四种类型: 螺甾烷醇型、异螺甾烷醇型、呋甾烷醇型、变形螺甾烷醇型。薯蓣皂苷(元)属异螺甾烷醇型蜜体皂苷。

(四) 蜜体皂苷的理化性质: 性状、溶解性特点、沉淀反应及颜色反应。

### (五) 蜜体皂苷的提取与分离

1. 蜜体皂苷的提取: 用甲醇或稀乙醇作溶剂。

2. 蜜体皂苷的分离

1) 溶剂沉淀法: 用丙酮、乙醚。

2) 胆甾醇沉淀法。

3) 吉拉尔试剂法: 含羧基的蜜体皂苷元等。

(六) 蜜体皂苷的检识: 理化检识及色谱检识(纸色谱、薄层色谱), 用于蜜体皂苷的检识及蜜体皂苷与三萜皂苷的区别。

### (七) 蜜体皂苷的结构研究:

1. UV 光谱: 在近紫外区无明显吸收峰。

2. IR 光谱和  $^1\text{H-NMR}$  谱: 区别 C-25 位构型。

(八) 含蜜体皂苷的中药实例: 知母、麦冬及薯蓣中均含有蜜体皂苷类有效成分。

## 第三节 强心苷

(一) 强心苷的定义: 是生物界中存在的一类对心脏有显著生理活性的甾体苷类, 是由强心苷元与糖缩合的一类苷。

(二) 强心苷的生理作用: 主要用于治疗心脏疾患。有一定的毒性, 产生眩晕、头痛等症。某些强心苷有细胞毒活性, 动物试验表明可抑制肿瘤。

### (三) 强心苷的结构特点

1. 天然存在的强心苷元是 C-17 侧链为不饱和内酯环的甾体化合物。根据 C-17 不饱和内酯环的不同，强心苷元可分为甲型和乙型两类；如甲型强心苷洋地黄毒苷（元）、西地蓝和地高辛等。
2. 构成强心苷的糖有 20 多种。根据它们 C-2 位上有无羟基可以分成  $\alpha$ -羟基糖（2-羟基糖）和  $\alpha$ -去氧糖（2-去氧糖）两类。 $\alpha$ -去氧糖常见于强心苷类，是区别于其它苷类成分的一个重要特征。如洋地黄毒糖。
3. 按糖的种类以及和苷元的连接方式，可分为三种类型：I 型：苷元- (2,6-去氧糖)<sub>x</sub>- (D-葡萄糖)<sub>y</sub>；II 型：苷元- (6-去氧糖)<sub>x</sub>- (D-葡萄糖)<sub>y</sub>；III 型：苷元- (D-葡萄糖)<sub>y</sub>。

### (四) 强心苷的结构与活性的关系

1. 强心苷的强心作用取决于苷元部分，主要是甾体母核的立体结构、不饱和内酯环的种类及一些取代基的种类及其构型。
2. 糖部分本身不具有强心作用，但可影响强心苷的强心作用强度。
3. 一般强心苷及苷元的毒性规律：通常乙型强心苷元的毒性大于甲型强心苷元。

(五) 强心苷的理化性质：性状、溶解性特点、脱水反应及各类水解反应的作用条件、水解部位、相应的产物。

### (六) 强心苷的颜色反应

1. 甾体母核的颜色反应。
2. C-17 位上五元不饱和内酯环的颜色反应：Legal 反应、Raymond 反应、Kedde 反应、Baljet 反应，可区别甲和乙型强心苷。
3.  $\alpha$ -去氧糖颜色反应：Keller-Kiliani (K-K) 反应、咕吨氢醇反应、对-二甲氨基苯甲醛反应、过碘酸-对硝基苯胺反应。

### (七) 强心苷的提取与分离

1. 以提取分离原生苷为目的时，注意抑制酶的活性，防止酶解，原料要新鲜，采收后尽快干燥，最好在 50°C~60°C 通风快速烘干或晒干，保存期间要注意防潮，控制含水量，提取时要避免酸碱的影响；
2. 以提取次生苷为目的时，要注意利用如发酵、部分酸、碱水解等适当方

法，以提高目标提取物的产量。

#### （八）强心苷的检识

1. 理化鉴别：主要是利用强心苷分子结构中甾体母核、不饱和内酯环、 $\alpha$ -去氧糖的颜色反应。

2. 色谱法：薄层色谱。

（九）强心苷的结构研究：利用 UV 光谱、IR 光谱、 $^1\text{H-NMR}$  谱、MS 谱区别甲型及乙型强心苷。

#### （十）含强心苷的中药及蟾酥强心成分

毛花洋地黄：毛花洋地黄苷、西地蓝和地高辛的结构和来源。

### 第四节 其他甾体化合物

#### （一）植物甾醇

1. 植物甾醇：甾体母核 C-17 位侧链是 8~10 个碳原子链状侧链的甾体衍生物。在植物界分布广泛，几乎所有植物中均存在，是植物细胞的重要组分。

2. 中药中常见的植物甾醇： $\beta$ -谷甾醇及其葡萄糖苷（又称胡萝卜苷）、豆甾醇等。

3. 具有甾体母核的颜色反应。

4. 植物甾醇的提取：常用皂化法，不皂化物中即含有甾醇。

#### （二） $\text{C}_{21}$ 甾

1.  $\text{C}_{21}$  甾体化合物：是一类含有 21 个碳原子的甾体衍生物。此类化合物多具有抗炎、抗肿瘤、抗生育等生物活性，是广泛应用于临床的一类重要药物，如黄体酮。

2.  $\text{C}_{21}$  甾体化合物结构特点：以孕甾烷或其异构体为基本骨架的羟基衍生物。

3.  $\text{C}_{21}$  甾类化合物的显色反应。

1) 甾核的显色反应

2) 分子中具有 $\alpha$ -去氧糖，还能发生 Keller-Kiliani 反应。

#### （三）胆汁酸

1. 胆汁酸：胆烷酸的衍生物，存在于动物胆汁中。

2. 胆汁酸的化学性质：酸性、酯化反应、羟基与羰基的反应、颜色反应（Pettenkofer 反应、Gregory Pascoe 反应、Hammarsten 反应）。

3. 胆汁酸的检识：理化检识（颜色反应）及色谱检识（纸色谱、薄层色谱、气相色谱、高效液相色谱）。

4. 胆汁酸的提取：常用碱液。

5. 牛黄及熊胆中含有的主要有效成分的结构类型。

#### （四）昆虫变态激素

1. 昆虫变态激素：是甾醇的衍生物或甾醇类的代谢产物，是一类具有促蜕皮活性的物质。

### 三、考核知识点与考核要求

#### （一）甾体类化合物

识记：①定义；②结构特点。

领会：甾体类化合物的鉴别反应。

#### （二）强心苷

识记：①定义和分类；②生理活性；③结构与活性的关系；④主要的代表物质及二级结构类型；⑤中药实例中的化学成分的类型和结构；⑥二种强心苷在UV光谱和IR光谱上的特点。

领会：①水解反应和颜色反应；②提取分离原则。

简单应用：①提取分离；②利用颜色反应或波谱特点检识。

#### （三）甾体皂苷

识记：①定义；②结构特征；③中药实例中的化学成分；④主要的代表物质及二级结构类型；⑤红外光谱特点。

领会：甾体皂苷理化性质。

简单应用：①甾体皂苷提取和分离；②与三萜皂苷颜色反应的差别。

综合应用：利用性质和波谱特点检识和鉴别。

#### （四）C<sub>21</sub>甾体化合物

识记：定义和结构特点。

简单应用：检识。

#### （五）植物甾醇

识记：①定义和结构特点；②常见的植物甾醇结构和类型。

领会：提取方法和检识。

### （六）胆汁酸类化合物

识记：①定义和结构特征；②中药实例中的化学成分。

领会：化学性质。

简单应用：提取分离。

## 四、本章重点、难点

重点：甾体的结构特点、构效关系；理化性质和检识。

难点：甾体的结构特点。

# 第十一章 生物碱

## 一、学习目的和要求

- （一）掌握生物碱的定义、结构特点和主要生物碱的结构类型。
- （二）掌握生物碱的理化性质、提取、分离和检识方法。
- （三）熟悉麻黄、延胡索、黄连、洋金花、苦参、汉防己、马钱子、乌头和紫杉中所含主要成分的结构、结构类型、理化性质和鉴别反应。
- （四）了解生物碱的结构研究方法。
- （五）了解生物碱的生源途径、分类、分布和生理活性。

## 二、课程内容

### 第一节 概述

（一）生物碱的定义：指来源于生物界（主要是植物界）的一类含氮有机化合物。

（二）生物碱的结构特点：大多有较复杂的环状结构；氮原子结合在环内；多呈碱性，可与酸成盐。

（三）生物碱的分布和生理活性：绝大多数存在于高等植物的双子叶植物中，多具有显著而特殊的生物活性。

### （四）生物碱的存在形式

1. 游离态：少数，碱性极弱的生物碱如酰胺类生物碱。

2. 有机酸盐：多数。
3. 无机酸盐：少数。
4. 其它：有 N-氧化物、生物碱苷等。

## 第二节 生物碱的生物合成途径

### 生物碱的生源途径

1. 由一次代谢产物氨基酸生成的生物碱称为真生物碱。
2. 由甲戊二羟酸和乙酸酯生成的生物碱称为伪生物碱。

## 第三节 生物碱的分类

生物碱的分类方法常见的有以下几种：按植物来源分类，如麻黄生物碱、乌头生物碱等；较常用的按化学结构类型分类，如异喹啉类、莨菪烷类生物碱等；也有按生物碱的生源途径分类，如来源于鸟氨酸的生物碱，来源于赖氨酸的生物碱等。

现在普遍采用按生源途径结合化学结构类型进行分类，每类又分为若干小类。各小类的化学结构特点和重要代表化合物，如莨菪碱、胡椒碱、苦参碱和氧化苦参碱、麻黄碱、小檗碱、吗啡和可待因等。

## 第四节 生物碱的理化性质

- (一) 物理性质：性状、旋光性和溶解性。
- (二) 化学性质
  1. 碱性：生物碱的碱性概念、碱性大小的规律和影响碱性大小的因素。
  2. 沉淀反应：常用的生物碱沉淀试剂名称、反应现象和条件、注意事项及其用途。
  3. 显色反应：常用的生物碱显色试剂名称及其反应现象。

## 第五节 生物碱的提取与分离

### (一) 总生物碱的提取

1. 水或酸水提取法：生物碱盐。
  2. 醇类溶剂提取法：不同碱性生物碱或其盐均可选用。
  3. 亲脂性有机溶剂提取法：大多数游离生物碱。
  4. 水溶性生物碱的提取：水溶性生物碱主要指季铵碱。
- 1) 沉淀法：实验室中常用雷氏铵盐沉淀试剂，其一般操作步骤。

2) 溶剂法: 利用水溶性生物碱能够溶于极性较大而又能与水分层的有机溶剂的性质。溶剂如正丁醇、异戊醇或氯仿-甲醇的混合溶剂等。

## (二) 生物碱的分离

1. 不同类别生物碱的分离: 分成五类, 一般分离流程图。
2. 利用生物碱的碱性差异进行分离: pH 梯度萃取法, 具体方法有两种。如从洋金花的乙醇浸出液中分离莨菪碱和东莨菪碱。
3. 利用生物碱或生物碱盐溶解度的差异进行分离: 如苦参中苦参碱和氧化苦参碱的分离; 从麻黄中提取分离麻黄碱及伪麻黄碱。
4. 利用生物碱特殊官能团进行分离: 特殊官能团指酚羟基、羧基、内酰胺键或内酯结构。如在阿片生物碱中, 吗啡与可待因的分离; 喜树中喜树碱的提取分离。
5. 利用色谱法进行分离: 分离生物碱常用的柱色谱有吸附柱色谱、分配柱色谱、高效液相色谱法、制备性薄层色谱、干柱色谱、中压或低压柱色谱等。

## 第六节 生物碱的结构研究

### (一) 化学方法

1. Hofmann 降解反应: 熟悉其反应的试剂及必要条件, 对不同类型胺类化合物的反应规律。
2. Emde 降解反应: 熟悉其反应的试剂及规律。
3. von Braun 反应: 熟悉其反应的试剂及规律。

### (二) 波谱法

1. UV 光谱: 在生物碱结构研究中的应用特点。
2. IR 光谱: 对反式和顺式喹诺里西啶环的确定。
3.  $^1\text{H-NMR}$  谱: 不同类型 N 上质子的  $\delta$  值范围、生物碱不同类型氮原子上甲基的  $\delta$  值范围。
4. MS 谱:  $\alpha$ -裂解和 RDA 裂解规律。

### (三) 生物碱结构测定实例 (不作考核要求)

## 第七节 含生物碱的中药实例

1. 麻黄: 含有主要化学成分的结构、结构类型、理化性质、鉴别方法 (理化和波谱) 和麻黄碱与伪麻黄碱提取分离方法。

2. 延胡索：含有的主要化学成分结构特点及其结构类型。
3. 黄连：含有主要化学成分的结构、结构类型、理化性质、鉴别反应及提取分离方法。
4. 洋金花：含有主要化学成分的结构、结构类型、理化性质、鉴别反应、莨菪碱和东莨菪碱的提取分离方法。
5. 苦参：含有主要化学成分的结构、结构类型、理化性质以及提取分离方法。
6. 粉防己：含有主要化学成分的结构、结构类型、理化性质和防己生物碱分离方法。
7. 马钱子：含有的主要化学成分及理化性质和鉴别反应。
8. 乌头：含有主要化学成分的结构类型、理化性质以及炮制过程中毒性成分的变化。
9. 雷公藤、千里光：含主要化学成分的结构类型。

### 三、考核知识点与考核要求

#### （一）概述

识记：生物碱的含义。

领会：①生物碱的结构特点；②生物碱的存在形式。

#### （二）生物碱的结构与分类

识记：各类生物碱的主要代表成分结构及二级结构类型。

#### （三）生物碱的理化性质

识记：①生物碱性状、旋光性和溶解性；②碱性、衡量标准及规律；③显色反应。

领会：①生物碱溶解性特点；②碱性强弱和结构的关系；③沉淀反应和作用。

简单应用：①生物碱碱性比较；②鉴别。

#### （四）生物碱的提取分离

识记：①各提取和分离方法及优缺点和适用范围；②pH 梯度萃取流程图。

领会：各提取分离和方法的原理。

综合应用：不同生物碱的提取和分离。

### (五) 生物碱的检识

领会：生物碱色谱检识方法和条件的选择。

简单应用：生物碱理化检识和色谱检识。

### (六) 生物碱的结构研究

领会：IR 光谱对喹诺里西啶环构型的确定。

### (七) 含生物碱的中药实例

识记：①麻黄、延胡索、黄连、洋金花、苦参、汉防己中所含主要生物碱的化学成分名称、二级结构类型、理化性质；②马钱子、乌头所含主要生物碱的化学成分名称及结构类型。

领会：①麻黄碱与伪麻黄碱、黄连中的生物碱、莨菪碱和东莨菪碱、汉防己甲素和乙素以及吗啡和可待因的提取分离方法；②麻黄、黄连、洋金花、马钱子中所含主要生物碱的鉴别反应；③乌头的炮制的作用。

## 四、本章重点、难点

重点：生物碱的分类及其代表化合物；生物碱的性状、旋光性、溶解性。

难点：生物碱的溶解性规律及特例。

## 第十二章 其他类成分

### 一、学习目的和要求

(一) 熟悉其他成分的理化性质和检识、提取与分离。

(二) 了解其他成分的分类和生理活性。

### 二、课程内容

#### 第一节 脂肪酸

(一) 脂肪酸：脂肪族中含有羧基的一类化合物。

(二) 脂肪酸的结构与分类

1. 分为饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸。饱和脂肪酸的结构特点为分子中没有双键。饱和脂肪酸能促进人体对胆固醇的吸收，使血中胆固醇含量升高，二者易结合并沉积于血管壁，是血管硬化的主要原因。

2. 不饱和脂肪酸根据分子中双键数目的不同，可分为单不饱和脂肪酸和多不饱和脂肪酸。单不饱和脂肪酸的分子中有一个双键，对人体胆固醇代谢影响不大。多不饱和脂肪酸的分子中有两个以上双键，主要包括亚油酸、 $\alpha$ -亚麻酸、 $\gamma$ -亚麻酸、花生四烯酸、二十二碳六烯酸（DHA）和二十碳五烯酸（EPA）等，在人体中易于乳化、输送和代谢，不易在动脉壁上沉淀，有良好的降血脂作用。

（三）脂肪酸的理化性质：溶解性、酸性、羟基的置换反应、酸败、显色反应。

（四）脂肪酸的提取与分离：有机溶剂提取法、超临界流体萃取法。分离方法有蒸馏法、丙酮冷冻法、脂肪酸盐结晶法、尿素结晶法。

（五）含脂肪酸的中药实例（不作考核要求）

## 第二节 有机含硫化合物

（一）芥子苷：一类主要分布于十字花科植物中的以硫原子为苷键原子的葡萄糖苷类化合物，也是存在于自然界中的 S-苷的典型代表。芥子苷具有较强的抗菌作用、抗霉菌作用及杀虫作用。

（二）大蒜中的大蒜辣素为二烯丙基硫代亚磺酸酯，可抑制葡萄球菌、链球菌、伤寒杆菌、副伤寒杆菌、痢疾杆菌、霍乱弧菌、大肠杆菌、白喉杆菌、肺炎球菌、炭疽杆菌等革兰阳性及阴性细菌，但其性质不稳定，易分解失去活性。大蒜挥发油中得到一种性质稳定的新抗菌成分-大蒜新素，为大蒜的有效成分，结构为二烯丙基化三硫。

## 第三节 氨基酸、蛋白质和酶

（一）氨基酸

1. 氨基酸：一类既含氨基又含羧基的化合物。
2. 中药使君子中的使君子氨酸和鹧鸪茶中的海人草氨酸都是驱蛔虫的有效成分；南瓜子中的南瓜子氨酸具有抑制血吸虫幼虫生长发育的作用；天冬、玄参和棉根中均含有天门冬素，具有止咳和平喘作用；三七中的三七素具有止血作用；半夏、天南星和蔓荆中的 $\gamma$ -氨基丁酸则有暂时降压的作用。
3. 根据氨基和羧基相对位置，将氨基酸分为 $\alpha$ -氨基酸、 $\beta$ -氨基酸、 $\gamma$ -氨基酸等，其中以 $\alpha$ -氨基酸占多数。根据氨基酸分子中所含氨基和羧基的数目，分为中性氨基酸、酸性氨基酸和碱性氨基酸三类。中性氨基酸分子中羧基和氨基数目相

等；酸性氨基酸分子中羧基多于氨基；碱性氨基酸则氨基多于羧基。

4. 氨基酸的性质：性状、溶解性、成盐特点、等电点性质、与茚三酮、亚硝酸的反应。

5. 氨基酸的理化检识试剂及色谱检识方法。

6. 氨基酸的提取方法：水提取法、稀乙醇提取法；

7. 氨基酸分离方法：溶剂法、成盐法、电泳法、离子交换树脂法的原理。

## （二）蛋白质和酶

1. 蛋白质和酶是生物体最基本的生命物质，凡是有生命的地方就有蛋白质和酶，蛋白质分子中的氨基酸残基由肽键连接，形成含多达几百个氨基酸残基的多肽链。酶是活性蛋白中最重要的一类。

2. 蛋白质和酶的理化性质：溶解性、分子量、两性和等电点、盐析和变性、水解、酶解、沉淀反应、颜色反应。

3. 蛋白质与酶的提取分离：一般采用水或5%~8%的氯化钠水溶液提取蛋白质。掌握分离蛋白质的各种方法（沉淀法、透析法、超速离心法、色谱法）的特点。

4. 蛋白质和酶的检识：理化检识及色谱检识方法。

## 第四节 天然色素

（一）天然色素种类繁多：①黄酮类及花色素类是一类广泛分布于植物中的水溶性色素，具有清除氧自由基及抑制脂质过氧化的作用。②叶绿素有促进组织再生的作用，对皮肤创伤、溃疡和烧伤等都有较好治疗效果；类胡萝卜素在机体中与一些易被氧化的物质竞争氧，起到抗氧化、抗癌和保护心血管作用。③萘醌类色素中紫草素有很强的抑菌作用，并能促进上皮生长，加速创口愈合。④姜黄色素是从姜黄中提取得到的一种植物多酚，有抗炎、抗氧化、抗动脉粥样硬化、抑癌及降血脂等作用。

## （二）天然色素的结构分类

天然色素的分类途径很多。如：化学结构、原料种类、颜色系列等。按化学结构分类主要有四大类：

1. 吡咯衍生物类色素

2. 多烯类色素

### 3. 酚类色素

### 4. 酮类和醌类衍生物色素

(三) 天然色素的理化性质 (不作考核要求)

(四) 天然色素的提取 (不作考核要求)

(五) 天然色素的分离 (不作考核要求)

(六) 含天然色素的中药实例 (不作考核要求)

## 第五节 天然聚烯炔类化合物

天然聚烯炔类化合物是一类通常包含多个共轭烯炔键的长链烃类化合物。常用中药，例如人参、西洋参、三七、党参、苍术、前胡中均报道含有聚烯炔类化合物，具有抗肿瘤、降压、抗凝、调节机体免疫和抗菌等多种药理活性。

人参中含有人参炔醇、人参环氧炔醇、人参炔三醇等多个聚烯炔类成分，具有多种生理活性。

党参中含有的聚烯炔类化合物主要包括党参炔醇，党参炔苷等，是党参抗胃溃疡的有效成分。

## 第六节 神经酰胺类化合物

### (一) 概述

神经酰胺是由神经鞘氨醇长链碱基与脂肪酸组成神经鞘氨脂质一种。

(二) 神经酰胺的结构分类 (不作考核要求)

(三) 含神经酰胺类化合物的中药实例 (不作考核要求)

## 三、考核知识点与考核要求

### (一) 脂肪酸

识记：脂肪酸的概念及其分类。

领会：①脂肪酸的理化性质；②脂肪酸的提取分离。

### (二) 有机含硫化合物

识记：有机含硫化合物的中药实例及其成分。

### (三) 氨基酸、蛋白质和酶

识记：①氨基酸、蛋白质和酶的概念及其代表成分；②氨基酸、蛋白质和酶的理化性质。

领会：①氨基酸、环肽、蛋白质和酶的提取分离；②氨基酸、蛋白质和酶的检识。

#### （四）天然色素

识记：天然色素的结构分类与代表成分。

#### （五）天然聚烯炔类化合物

识记：天然聚烯炔类化合物的结构分类与代表成分。

### 四、本章重点、难点

重点：其他类成分的化学结构及其有代表性的中药化学成分。

## 第十三章 动物药及矿物药的化学成分

### 一、学习目的和要求

（一）了解动物药化学成分类型。

（二）了解矿物药的主成分及功效。

### 二、课程内容

#### 第一节 动物药

（一）我国历代有关中药的文献亦收载许多动物药，其中不少疗效非常显著，如牛黄、麝香、熊胆、蟾酥、阿胶等。

#### 第二节 矿物药

（一）矿物质：是以无机成分为主的一类天然化合物。无机物的研究包括矿物药及植物药中的微量元素，后者又分为单味药和复方微量元素分析。

（二）矿物药的检测：《中国药典》规定了相应的定性鉴定和含量测定方法，如铁盐检查法、重金属盐检查法、砷盐检查法等。对矿物药中所含微量元素可用原子吸收光谱法等进行监测。

（三）微量元素是人体中含量小于万分之一的化学元素。微量元素对生命体比维生素更为重要，因为生命体不能制造必需的微量元素，只能从外界摄取。因此，缺乏微量元素，会导致机体平衡破坏，甚至引起疾病。

### 三、考核知识点与考核要求

识记：①牛黄、蟾酥、麝香的主要有效成分；②熟悉常用矿物药的成分及功效；③了解动物药的化学成分类型。

### 四、本章重点、难点

重点：动物药的化学成分类型。

## 第十四章 中药活性成分的筛选与评价

### 一、学习目的和要求

- (一) 了解针对单靶点的分子和细胞水平、组织器官水平和整体动物水平的筛选等中药活性成分常用的研究方法。
- (二) 了解中药活性成分的研究途径。

### 二、课程内容

#### 第一节 概述

中药作为我国传统防治疾病的手段在临幊上已有几千年的应用历史，其疗效经过了实践的检验。

#### 第二节 中药活性成分研究的途径

- (一) 结合中医药基本理论和临床经验进行研究
- (二) 活性指导下的靶向追踪分离
- (三) 中药单体化合物活性筛选
- (四) 中药活性成分成药性的评价

#### 第三节 中药活性成分研究的方法

- (一) 细胞水平中药活性成分筛选模型
- (二) 组织器官水平的中药活性成分筛选模型
- (三) 整体动物水平的中药活性成分筛选模型
- (四) 中药活性成分的高通量、高内涵筛选
- (五) 基于系统生物学理论的中药活性成分筛选

### 三、考核知识点与考核要求

识记：单靶点的分子和细胞水平、组织器官水平和整体动物水平的筛选等中药活性成分常用的研究方法。

领会：中药活性成分的研究途径。

#### 四、本章重点、难点

重点：中药活性成分的研究途径。

## 第三部分 有关说明与实施要求

### 一、关于考核目标的说明

#### 1. 关于考试大纲与教材的关系

考试大纲以纲要的形式规定了课程的基本内容，是进行学习和考核的依据；教材是考试大纲所规定课程内容的具体化和由浅入深、循序渐进地系统论述，便于自学应考者自学、理解和掌握。考试大纲和教材在内容上基本一致。

#### 2. 关于考核目标的说明

(1) 本课程要求应考者掌握和熟悉的知识点都作为考核内容。

(2) 关于考试大纲四个能力层次的说明

**识记：**要求应考者能知道本课程中有关的名词、概念、原理和知识的含义，并能正确认识和表述。

**领会：**要求在识记的基础上，能全面把握本课程中的基本概念、基本原理、基本公式等内容，并能加以区别与联系，同时也能正确表述。

**简单应用：**要求在领会的基础上，能应用本课程中基本知识、基本原理、基本方法中的少量知识分析和解决简单理论问题或应用问题。

**综合应用：**要求在简单应用的基础上，能运用学过的各个知识点，综合分析和解决比较复杂的问题。

### 二、关于自学教材的说明

#### 1. 指定教材

《中药化学（第2版）》，李医明主编，上海科学技术出版社，2018.8

#### 2. 参考教材

《中药化学》，匡海学、冯卫生主编，中国中医药出版社，2021年第四版

### 三、自学方法指导

考生在领会大纲意图的基础上，可根据自身的实际情况结合大纲的要求认真仔细全面地学习教材和领会教材。自学时在掌握基本理论和基本知识的基础上，

要注意知识的前后联系和灵活应用。对于大纲要求掌握的内容，必须反复研读，不仅要深入理解，而且要融会贯通；对于要求熟悉的内容，应在熟读的基础上，有较深入的理解，可以表达；对于要求了解的，可作一般理解，但要有较深的印象。

#### 四、对社会助学的要求

1. 社会助学者应严格地按照本大纲所规定的考试内容和考核目标，认真钻研教材，明确本课程的特点和学习要求，对自学的学生进行切实有效的辅导，引导学生全面系统地学习教材内容，防止学生在自学中出现各种偏向，牢牢把握社会助学的正确导向。
2. 引导学生正确处理好基本知识和实际应用能力之间的关系，通过系统全面的学习把基础知识和基本理论转化成应用能力，在全面辅导的基础上，着重培养学生独立分析问题和较熟练地独立处理本学科的实际应用能力。
3. 课程的内容有重点和一般之分，但考试要求覆盖面要广，必须处理好课程重点与一般的关系。社会助学者应指导学生在全面系统学习教材的同时突出重点，把重点学习掌握的内容与一般熟悉、了解的内容兼顾起来，切忌只抓重点，放弃一般，或者引导学生猜题、蒙题的不良学习习惯。

#### 五、关于考试命题的若干规定

1. 本课程的考试命题，根据大纲所规定的考试内容和考试目标来确定考试的范围和考核的要求，考试命题覆盖面涉及各章，适当突出重点，体现本课程的内容重点。
2. 试题中对不同层次要求分数比例：试卷对能力层次的要求应结构合理。对不同能力层次要求的分数比例一般为：识记占 20%，领会占 30%，简单应用占 30%，综合应用占 20%。
3. 本课程试题的难易程度应适中。每份试卷中不同难度试题的分数比为：易占 20%，较易占 30%，较难占 30%，难占 20%。应当注意，试题的难易程度与能力层次不是同一概念，在各个能力层次的试题中都存在着不同的难度，切勿

将二者混淆。

4. 本课程考试试卷采用题型一般为：单项选择题、配伍选择题、填空题、鉴别题、简答题、综合应用题等。各种题型具体形式见大纲后附录。
5. 考试形式为书面闭卷考试，考试时间为 150 分钟，60 分为及格。
6. 考试时只允许考生携带钢笔或圆珠笔、2B 铅笔和橡皮，不能使用计算器。

## 附录：题型举例

### 题型一：单项选择题

1. 提取苷类成分时，为抑制或破坏酶可加入一定量的（ ）  
A. 硫酸      B. 酒石酸      C. 碳酸钙      D. 氢氧化钠
2. 下列黄酮苷元具有旋光性的是（ ）  
A. 黄酮      B. 二氢黄酮      C. 黄酮醇      D. 异黄酮

### 题型二：配伍选择题

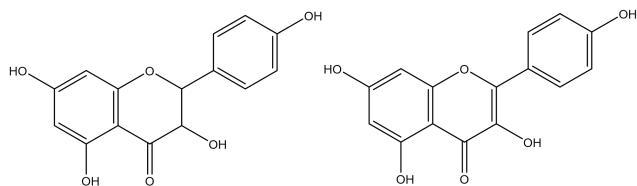
- A. 芦丁      B. 红花苷      C. 儿茶素      D. 银杏素      E. 橙皮苷
- 属于黄酮醇类化合物的是（ ）
- 属于二氢黄酮类化合物的是（ ）
- 属于查耳酮类化合物的是（ ）
- 属于双黄酮类化合物的是（ ）
- 属于黄烷-3-醇类化合物的是（ ）
- A. 2-苯基色原酮      B. 异戊二烯      C. 不饱和环二酮
- D. 伞形花内酯      E. 环戊烷骈多氢菲
- 构成萜类的基本结构单位（ ）
- 构成黄酮类的基本母核结构（ ）
- 构成香豆素类的母体（ ）
- 构成蒽醌类的基本结构单位（ ）
- 构成强心苷的基本母核结构（ ）

### 题型三：填空题

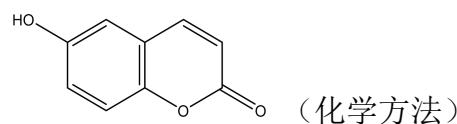
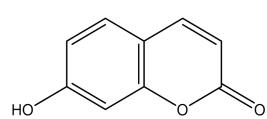
1. 黄酮类化合物是指含有\_\_\_\_\_骨架的一类化合物。
2. Molish 试剂是由\_\_\_\_\_组成的试剂。

### 题型四：鉴别题（要求：用指定的化学或波谱方法鉴别）

1. (UV 波谱方法)



2.



(化学方法)

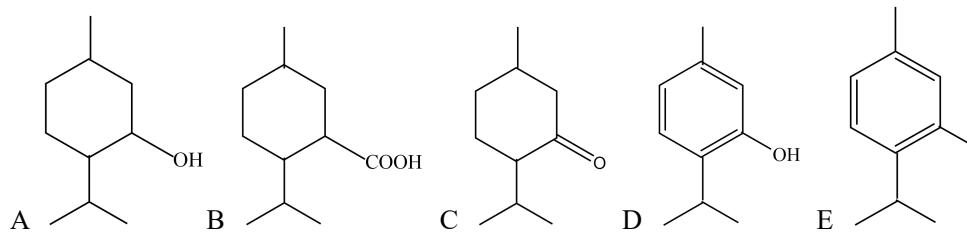
#### 题型五：简答题

1. 什么是木脂素。
2. 简述从槐米中提取芦丁的原理、选用石灰水的优点和加硼砂的作用。

#### 题型六：综合应用题

下列五种成分 A-E 为挥发油乙醚溶液的主要成分，采用下述工艺分离它们。

请在 (1) ~ (5) 内写出相应的产物编号 (A-E)，说明理由。



1 \_\_\_\_\_ 2 \_\_\_\_\_ 3 \_\_\_\_\_ 4 \_\_\_\_\_ 5 \_\_\_\_\_

分别说明理由：

1

\_\_\_\_\_

2

\_\_\_\_\_

3

\_\_\_\_\_

4

\_\_\_\_\_

5

\_\_\_\_\_

