

第五节、提取分离

(一) 提取

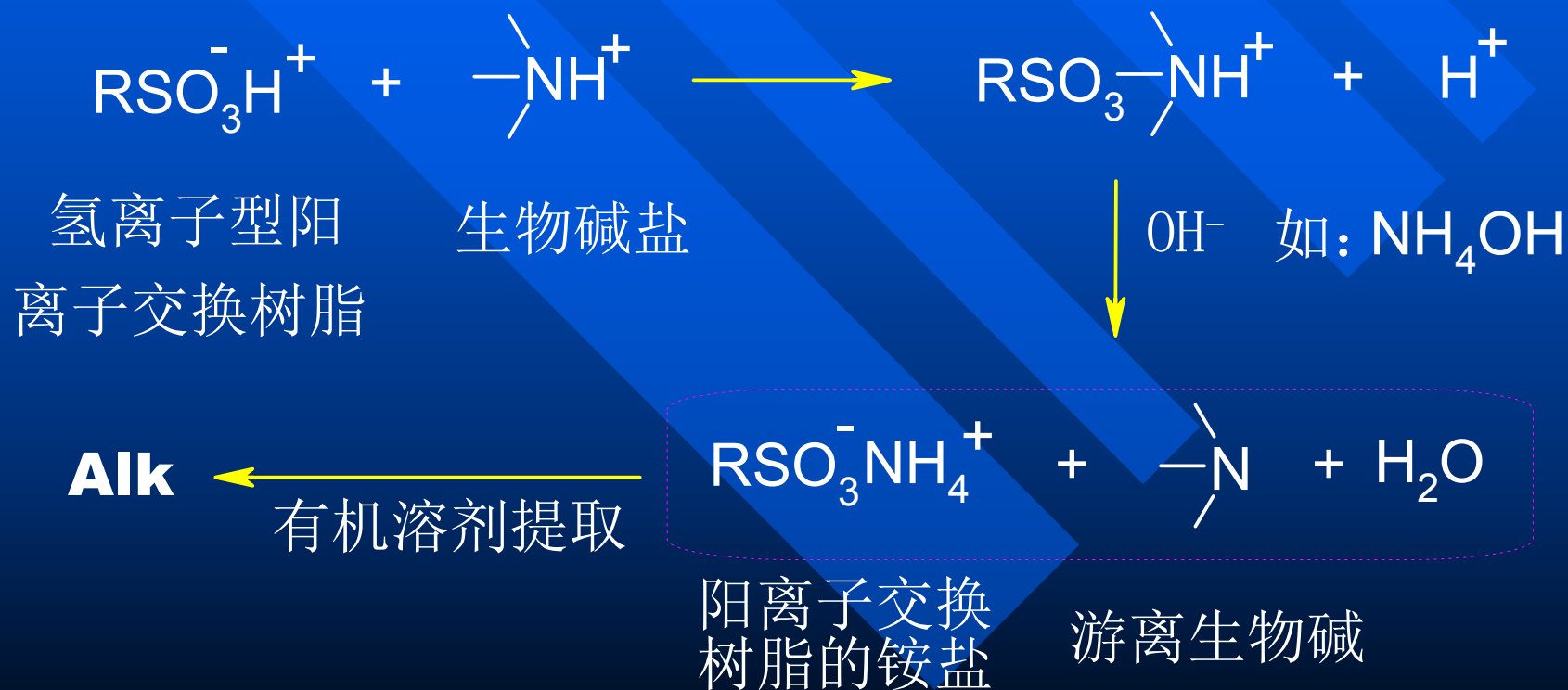
1. 酸水提取法

2. 醇类溶剂提取法

3. 与水不相混溶的有机溶剂提取法

1. 酸水提取法

(1) 离子交换树脂法：酸水提取液通过离子交换树脂



(2) 沉淀法

① 酸提碱沉法

适用于碱性弱的生物碱

药 材

$\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$ 提取；加碱碱化

沉 淀

H_2O

不溶或难溶性Alk

水溶性Alk、杂质

②盐析法：适用中等弱碱。

黄藤1% H_2SO_4 水溶液

碱化至 $\text{pH}=9$ ；加 NaCl 达饱和

沉淀

H_2O

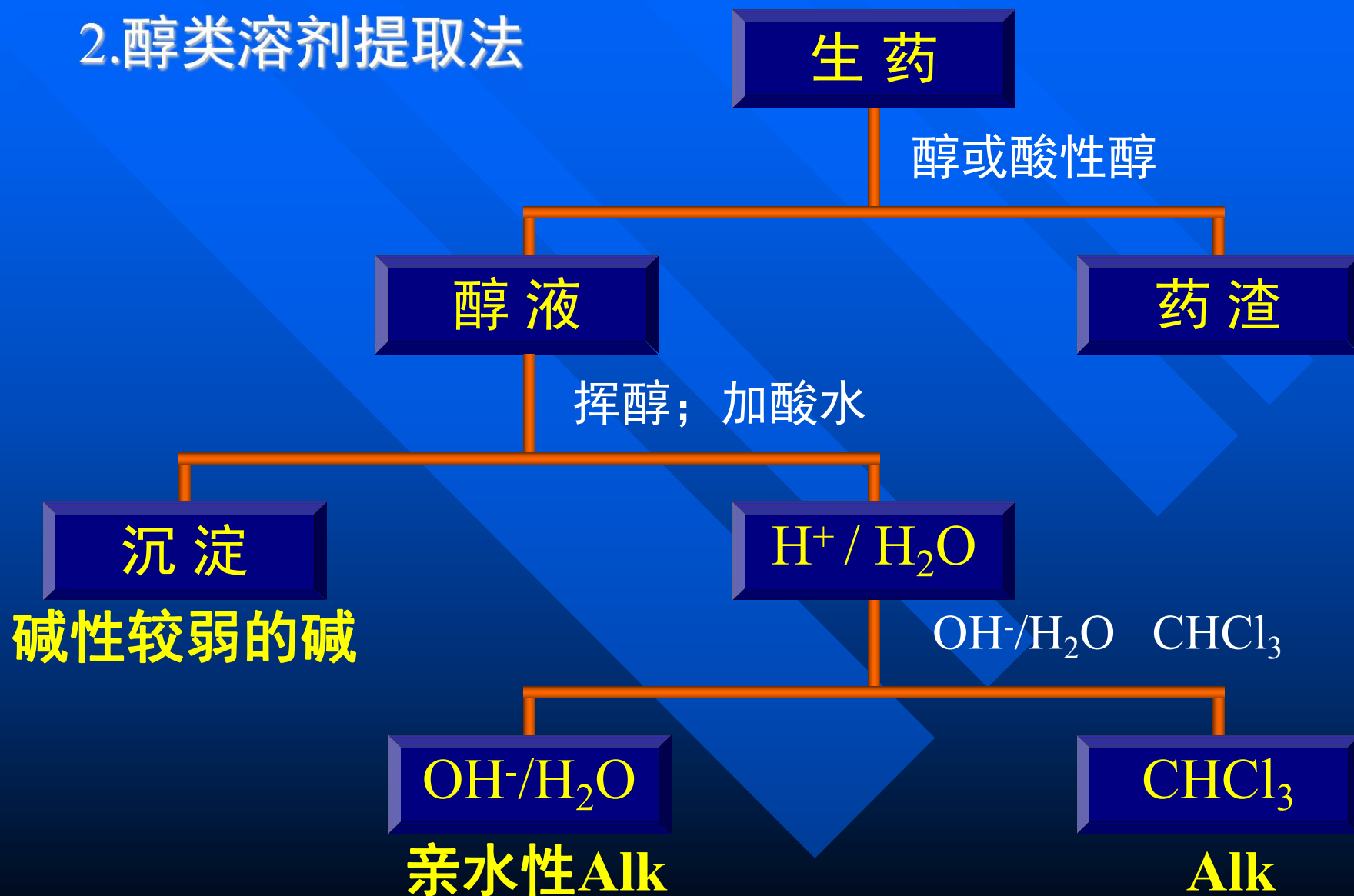
掌叶防己碱

③雷氏铵盐沉淀法

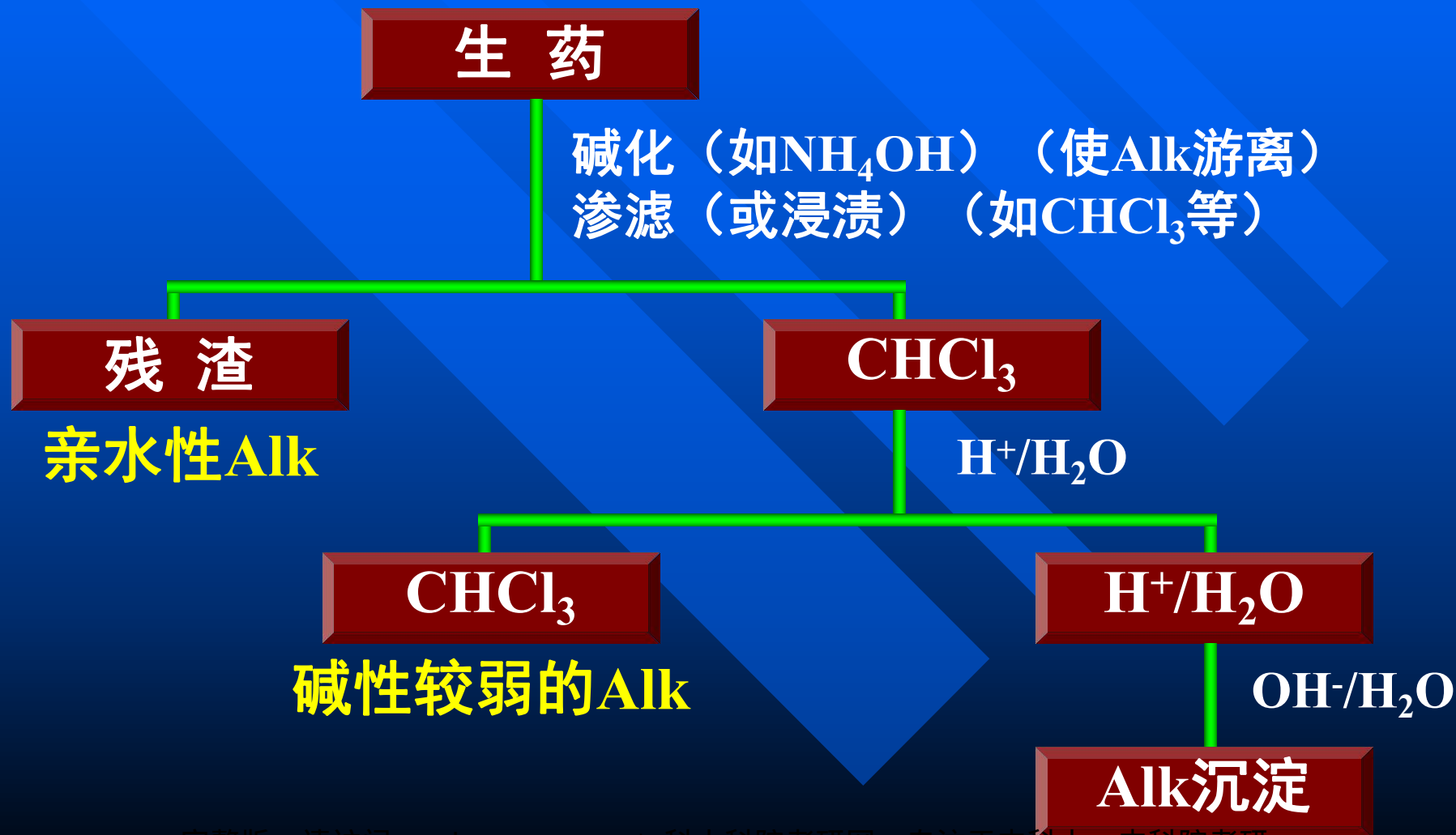
适用于季铵碱



2.醇类溶剂提取法



3.与水不相混溶的有机溶剂提取法



(二) 分离

溶解性——重结晶法

碱性强弱——pH梯度萃取

色谱法

(二) 分离

生物碱的分离

系统分离

特定分离

多用于基础研究

侧重于生产实用

总 碱

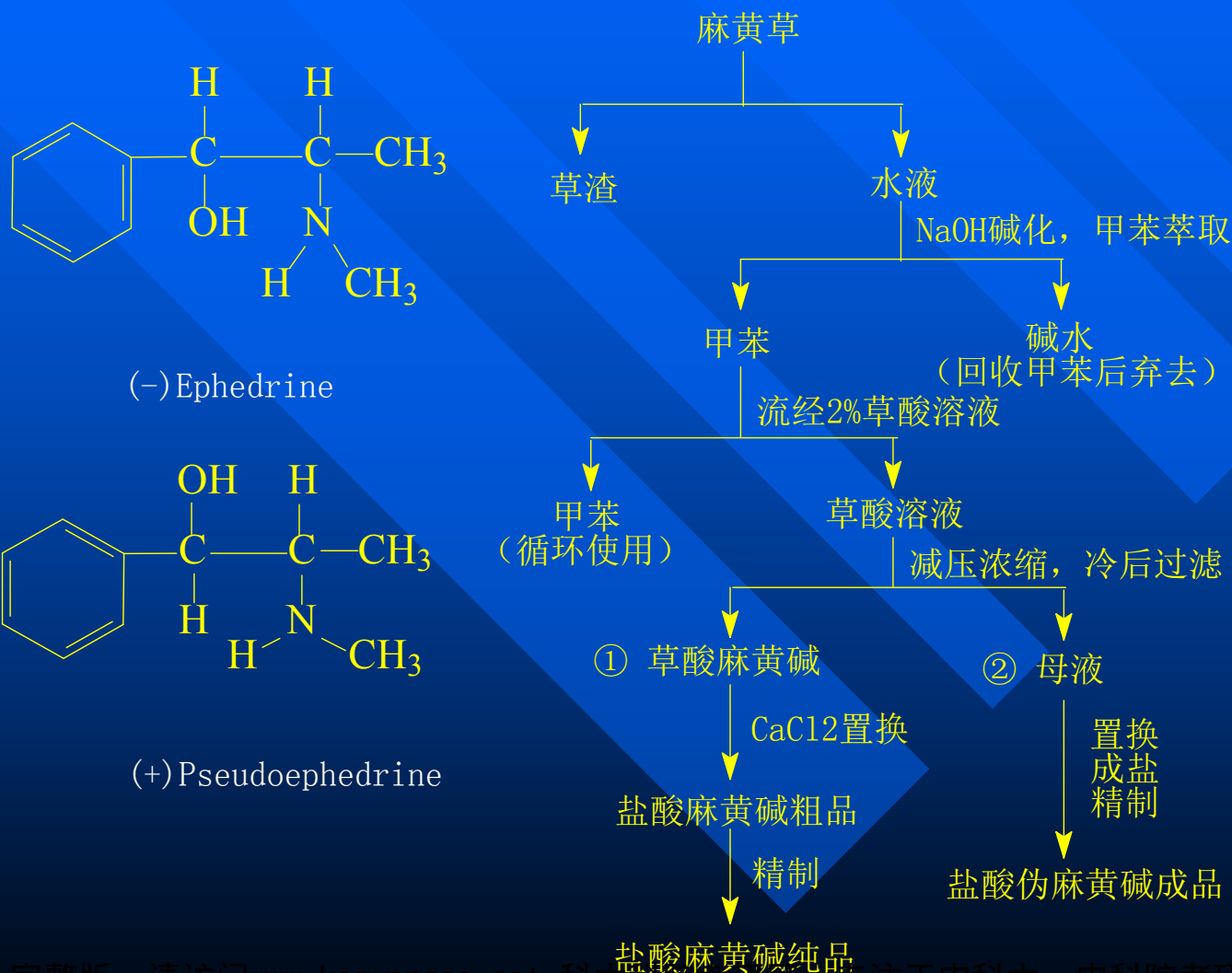
类别
指酸碱性强弱

部位
指极性不同

依据Alk的理化性质

单体Alk的分离

(1)利用生物碱及其盐类的溶解度不同进行分离



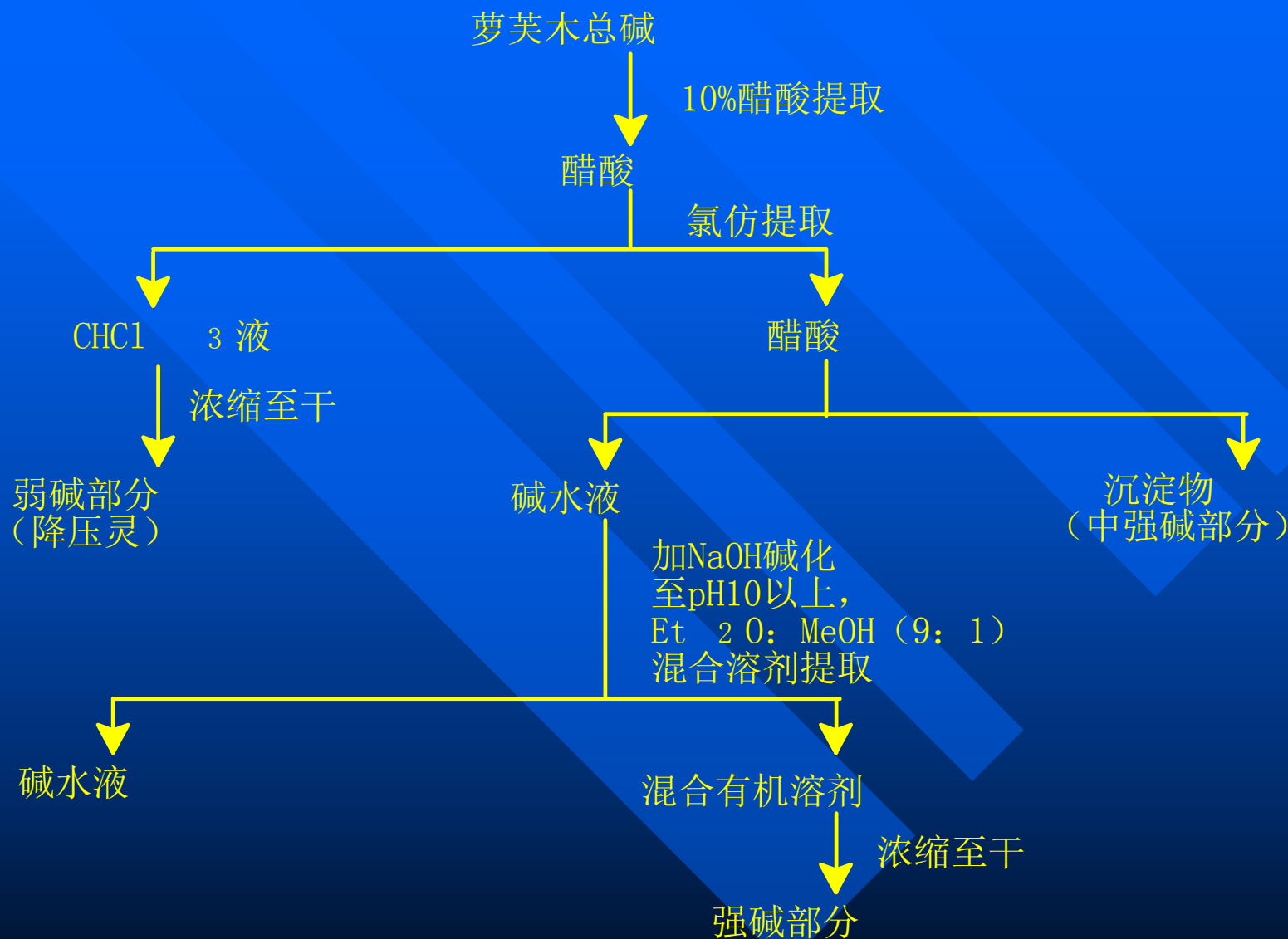
(2)利用生物碱碱性强弱不同进行分离

PH梯度分离法

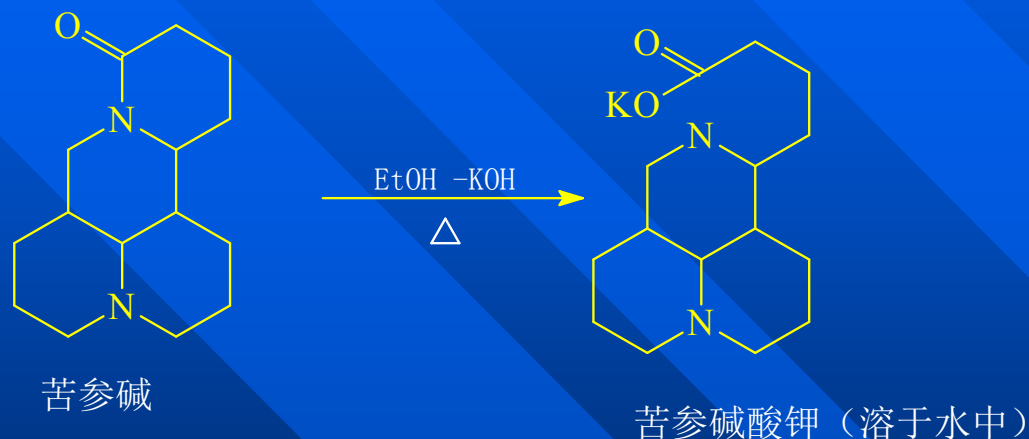
- ①混合物溶于稀酸水，逐渐调碱性，分别用 CHCl_3 萃取

PH由低到高，生物碱碱性由弱到强

- ②混合物溶于 CHCl_3 中，用缓冲液依次萃取
PH由高到低，生物碱碱性由强到弱



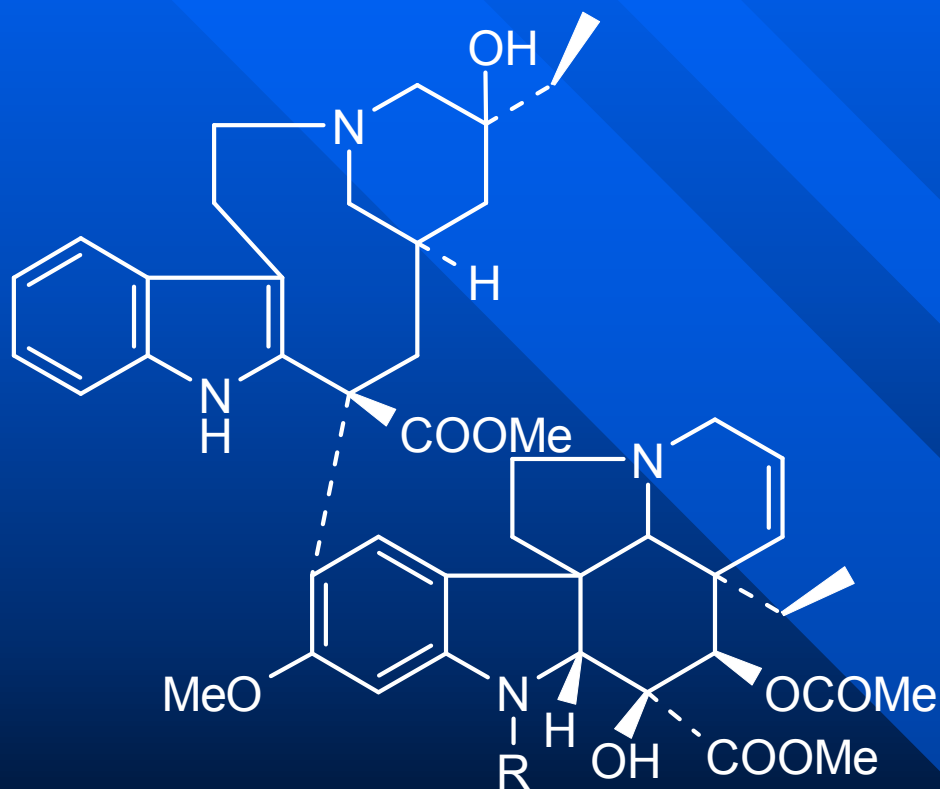
(3)利用生物碱的特殊功能团性质进行分离：



— (5) 色谱法

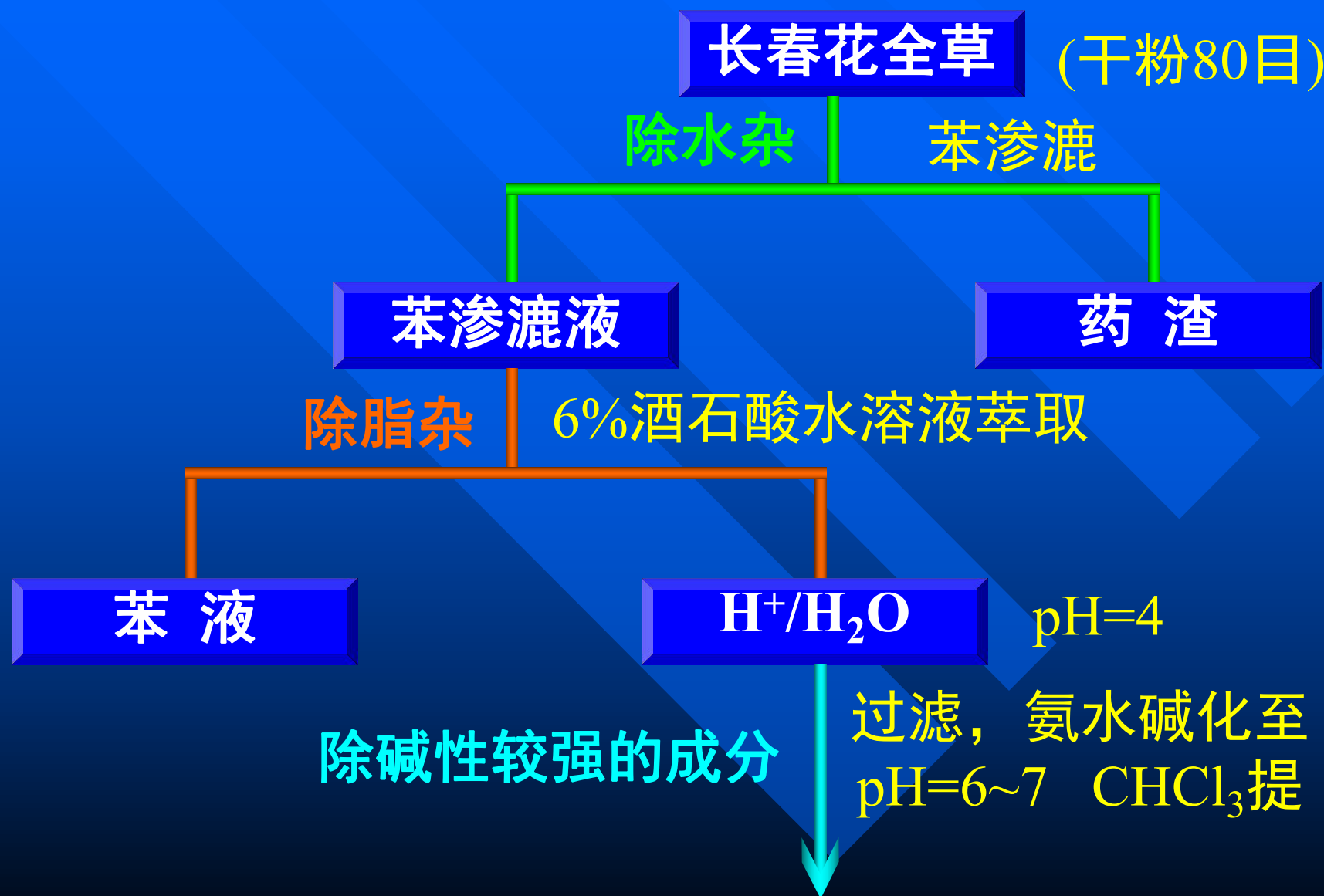
- » 常用氧化铝作吸附剂
- » 硅胶柱：展开剂中一般加少量二乙胺等碱性试剂；
- » 大孔树脂
- » Sephdex-LH20
- » 各种加压柱：低压柱、中压柱、制备性HPLC等；

提取分离实例——长春碱与长春新碱



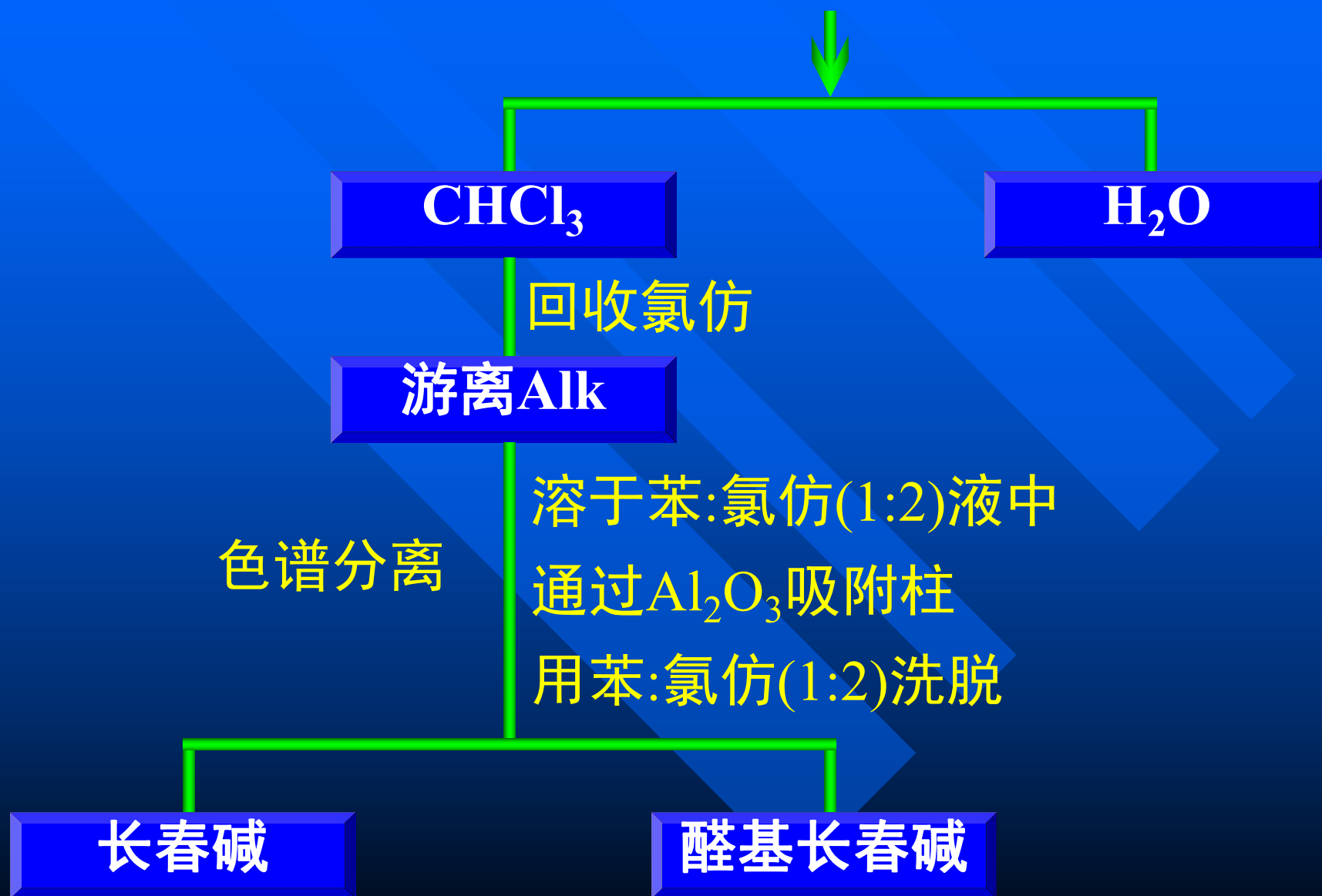
长春碱 $R = -CH_3$

醛基长春碱 $R = -CHO$



精
制





第六节 生物碱的结构鉴定与测定

(一) 色谱法

1. 薄层色谱法

2. 纸色谱法

与对照品共薄层，与文献报道的数据进行对照。

测定理化常数（如：熔点），测定其衍生物的理化数据等来鉴定生物碱。

（二）谱学法

紫外光谱、红外光谱、质谱、核磁共振

UV——反映分子中所含共轭系统情况；

IR——利用特征吸收峰，鉴定结构中主要官能团；

NMR——各种技术图谱测定结构；

MS——依据文献，结合主要生物碱类型的质谱特征进行解析。

一、光谱法在生物碱的结构鉴定与测定中的应用

(一) 紫外光谱

- 当生色团（**羰基、双键、苯基和硝基等**）在生物碱的整体结构中时，UV可以反映其骨架类型特征，对其骨架类型的判断和推定有重要作用。如：吡啶、喹啉、氧化阿朴菲等。

- 若生色团仅是连接在生物碱的母核上或侧链上时，其UV对判断其母核类型的作用十分有限。不同类型的生物碱具有相同或相似的UV谱，不能由UV谱推断生物碱的骨架类型。如托品类、苄基四氢异喹啉类、二氢吲哚类等。

(二) 红外光谱

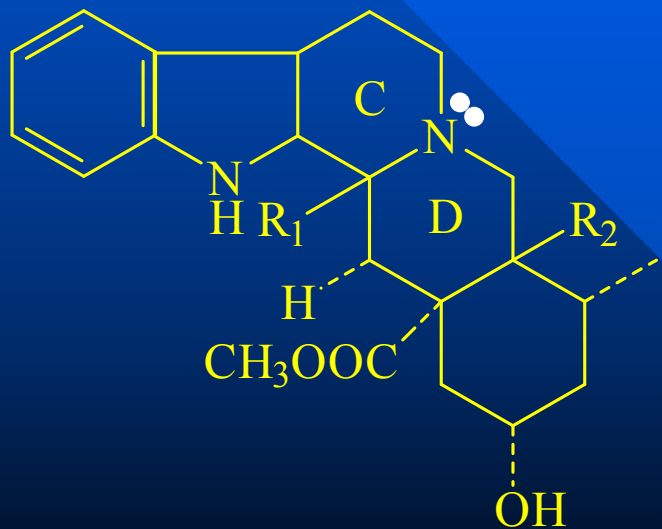
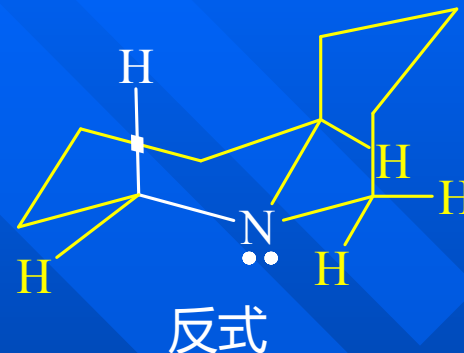
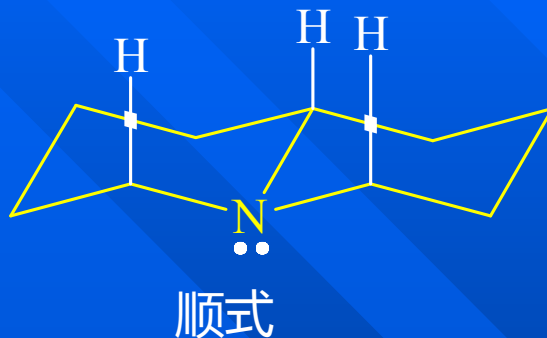
1. 酮基的吸收

有跨环效应时，酮基吸收在 $1660-1690\text{cm}^{-1}$

2. Bohlmann吸收带

在反式喹诺里西丁环中，凡氮原子邻碳上的氢有二个以上与氮孤电子对呈反式双直立关系者，且氮孤电子不参与共轭时，则在 $2800-2700\text{cm}^{-1}$ 区域有2个以上明显的吸收峰，而顺式异构体则此峰极弱。

(1)二个以上与氮孤电子对呈反式双直立氢



$R_1=R_2=\alpha H$

有Bohmann带

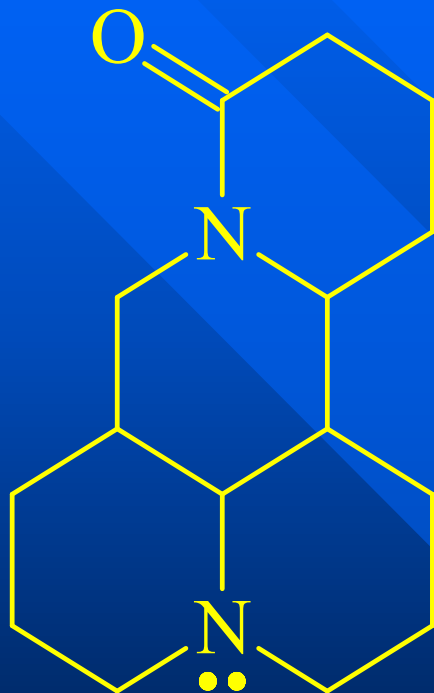
C/D环反式，有三个反式氢

$R_1=R_2=\beta H$

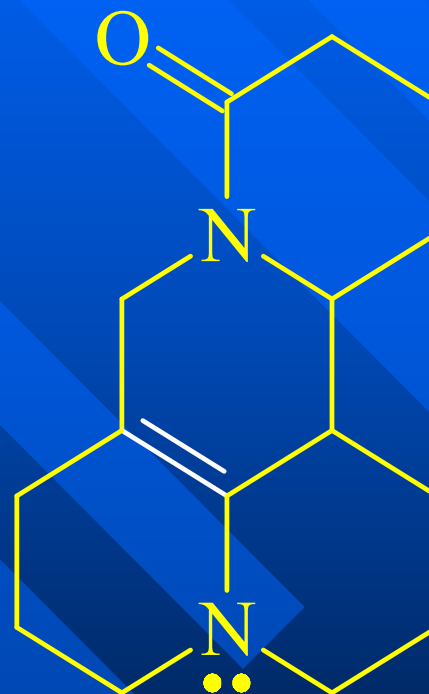
无Bohmann带

C/D环顺式，只有一个反式氢

(2) 氮孤电子不参与共轭



有Bohmann带



无Bohmann带

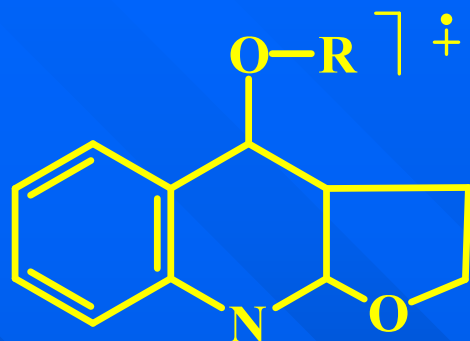
注意点：

- (1)在氯仿溶液中测定时，多为二个峰；用KBr压片时，多为一簇峰；
- (2)含有喹诺里西丁环的生物碱结构类型：
喹诺里西丁类、吐根碱类、吲哚碱类中的柯南因-阿马利新类和育亨宾类、异甾碱中原介藜芦碱类和西藜芦碱类；

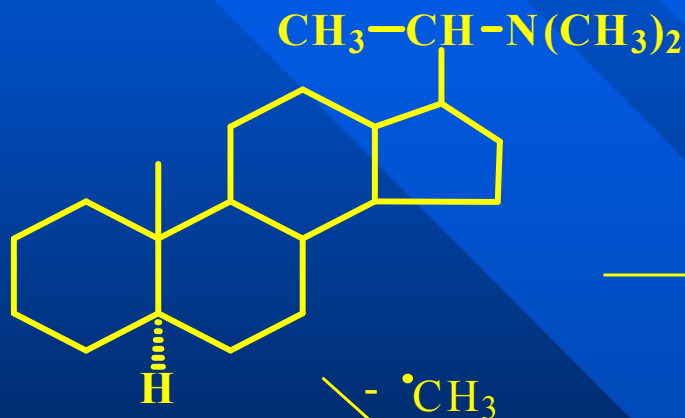
(三)质谱

1.难于裂解或由取代基或侧链的裂解产生特征离子

- 包括：
- a.由芳香体系组成分子的整体或主体结构生物碱，如：喹啉类、4-奎酮类等。
 - b.具有环系多、分子结构紧密的生物碱。如吗啡碱、秋水仙碱、取代氨基甾体生物碱类。



4-奎酮类



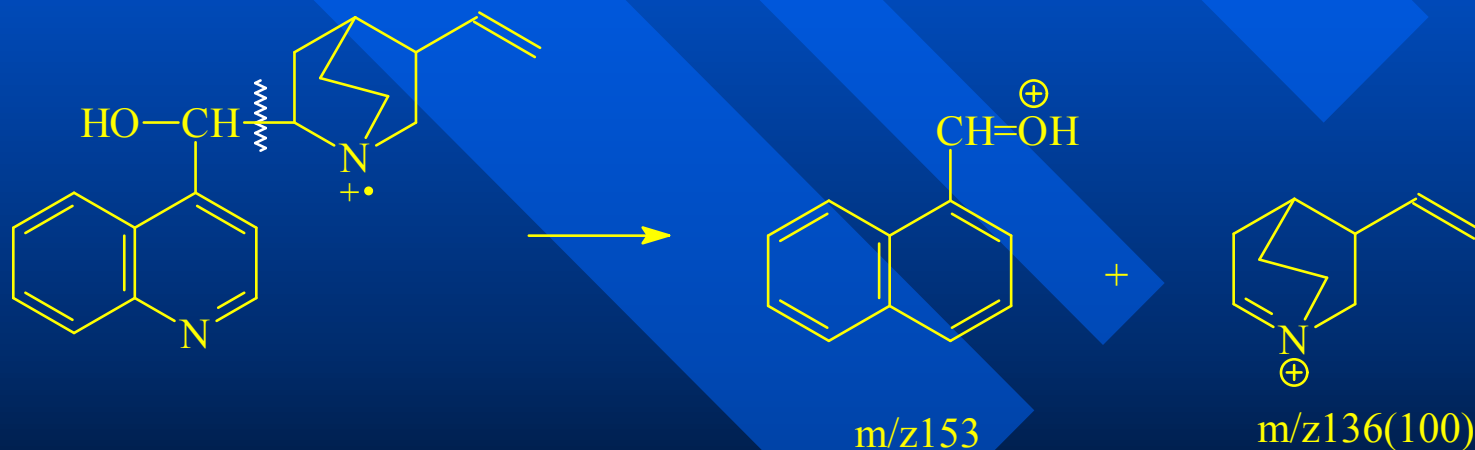
m/e 72 (100%)

m/e 332 (M-15)

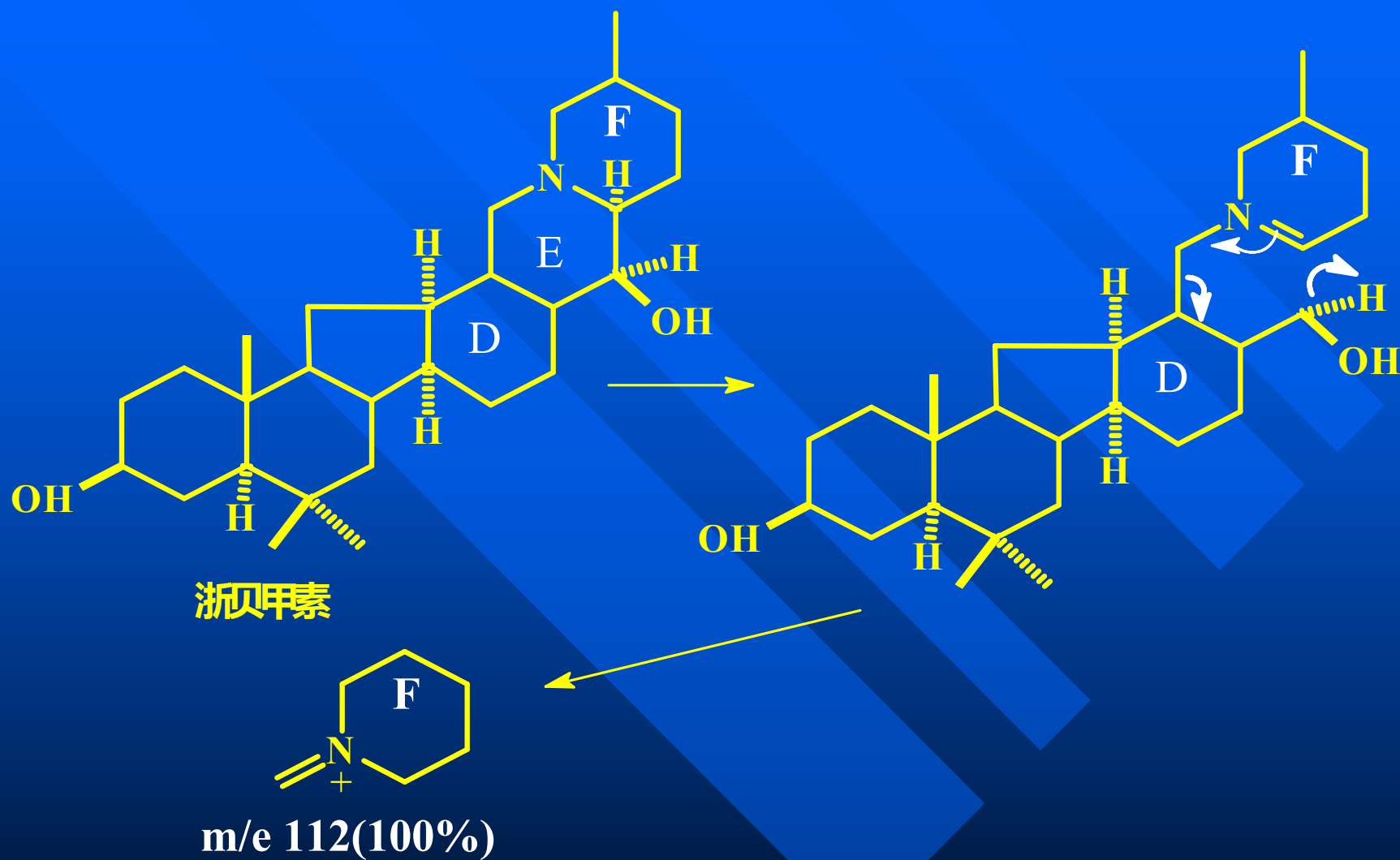
丰土那明丙素

2. 主要裂解受氮原子支配

以N原子为中心的 α 裂解（涉及骨架裂解）
— 生成的含N部分多为基峰或强峰，该裂解
方式对生物碱基本骨架的测定有重要意义
如金鸡宁类、甾体生物碱类等。

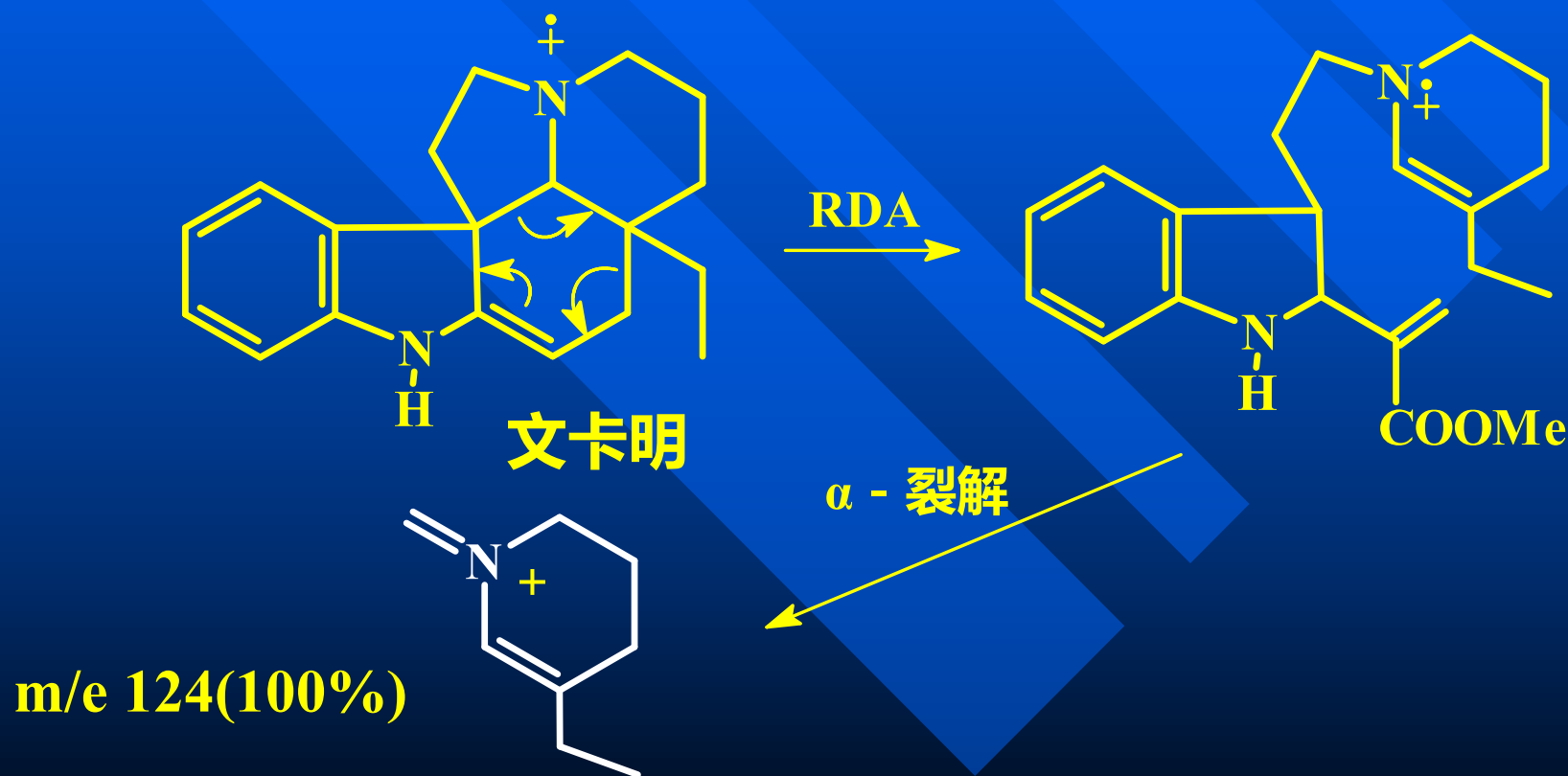


金鸡宁



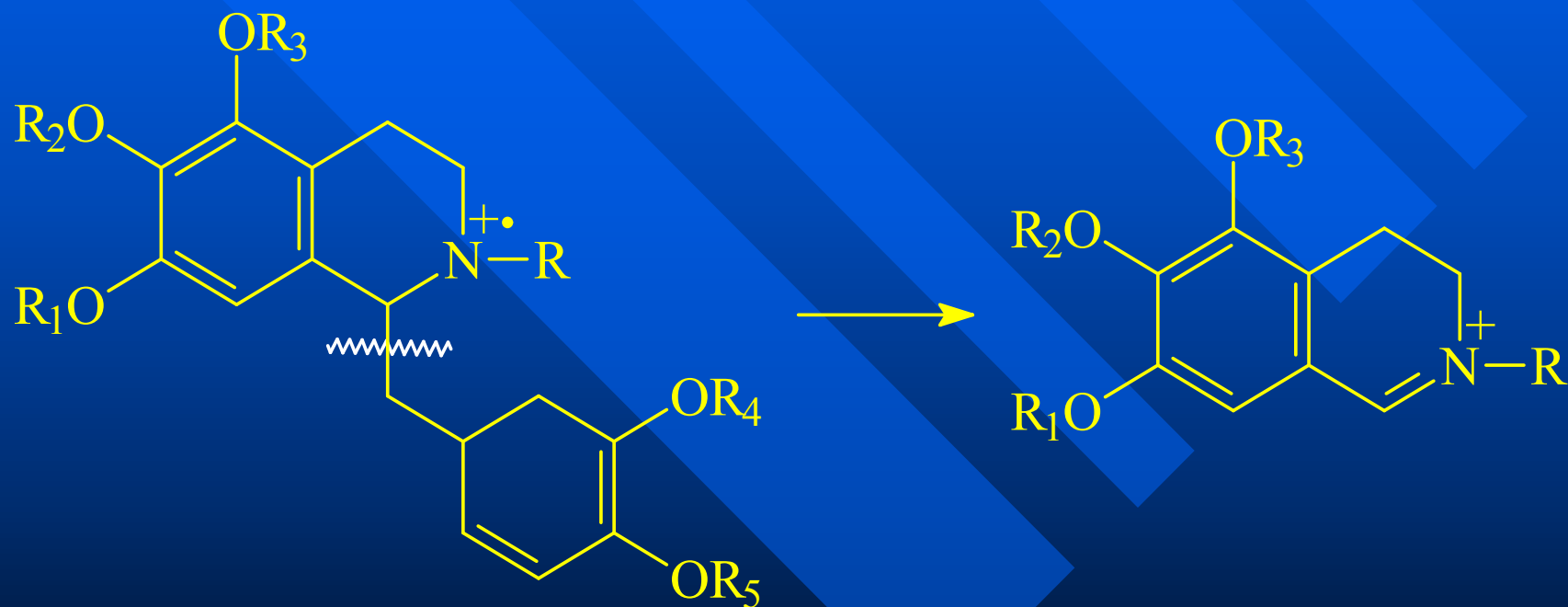
3. 主要由RDA裂解产生特征离子

主要包括含四氢 β -卡波林结构的生物碱及无N-烷基取代的阿朴菲类等。



4. 主要由苄基裂解产生特征离子

代表化合物：苄基四氢异喹啉类、双苄基四氢异喹啉等



(四) 核磁共振谱

1、 ^1H -NMR

- 通过分析 δ 、J值、裂分情况等多种参数，来确定H的化学环境、个数以及空间位置等。

生物碱品种繁多，但同类型的生物碱的 ^1H -NMR谱有规律可循；因此要深刻了解其结构的规律，方能进行 ^1H -NMR解析。

^{13}C -NMR在生物碱结构测定中也十分重要，
可以通过C的个数和类型等信息来确定化
合物分子的骨架类型和立体构型。

小结

■ 第一节 概述

掌握生物碱的定义和存在形式

■ 第二节 生物碱生物合成的基本原理

了解生物合成的基本原理

■ 第三节 生物碱的分类

掌握生物碱的主要结构类型

第四节 生物碱的理化性质

- 1.掌握生物碱的形态、颜色、旋光性及生物碱和生物碱盐的溶解性及其应用
- 2.掌握生物碱常用的沉淀反应和显色反应及其在鉴定当中的应用。
- 3.掌握生物碱的碱性，碱性强弱与生物碱分子结构的关系及其在提取分离中的应用。

第五节 生物碱的提取分离

- 掌握生物碱提取的一般原理和方法

第六节 生物碱结构鉴定与测定

- 了解生物碱的结构鉴定方法

The End