



天然产物化学

黄酮类化合物

flavonoids

本章内容



第一节 概 述

第二节 理化性质

第三节 提取分离

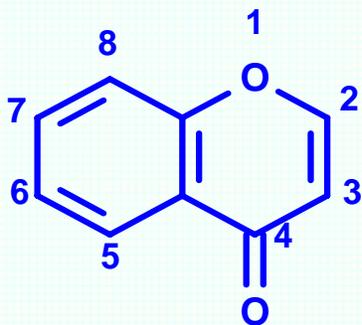
第四节 结构鉴定

第一节 概述

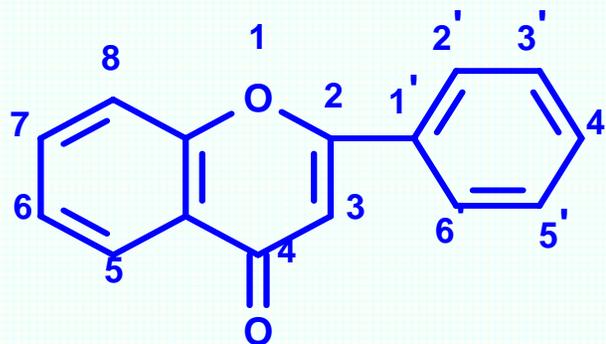
黄酮类化合物大多具有颜色，在植物体内大部分与糖结合成苷，一部分以游离形式存在。黄酮类化合物分布广，数量大，生理活性多样。至1993年，黄酮类化合物总数已达到4000个。

一、 黄酮类化合物生物合成的基本途径

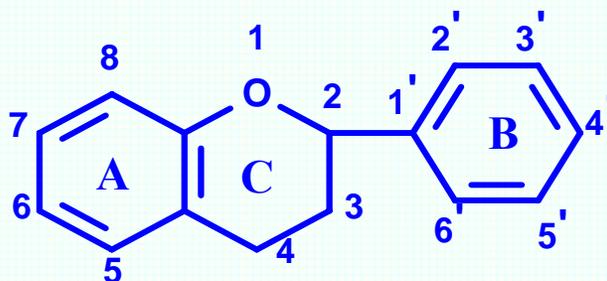
- 以前，黄酮类化合物(flavonoids)主要是指基本母核为2-苯基色原酮(2-phenyl-chromone)类化合物，现在则是泛指两个苯环（A-与B-环）通过中央三碳链相互联结而成的一系列化合物，母核结构为 C6-C3-C6 的骨架特征。



色原酮



2-苯基色原酮



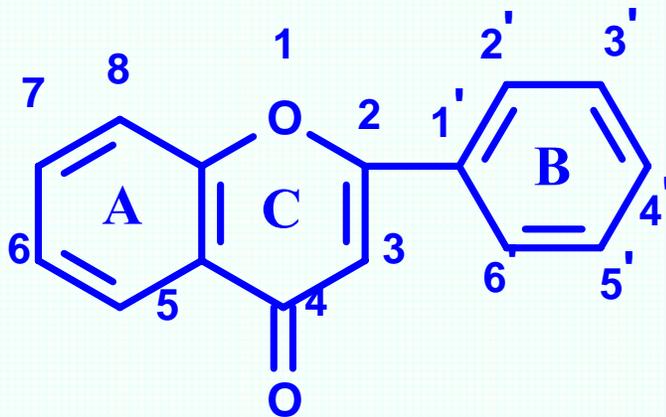
生物合成研究表明A环来自于三个丙二酰辅酶A，B环来自于桂皮酰辅酶A

二、结构分类和结构类别间的生物合成关系

- 根据中央三碳链的氧化程度、B-环连接位置（2-或3-位）以及三碳链是否构成环状等特点，可将重要的天然黄酮类化合物分类如下：

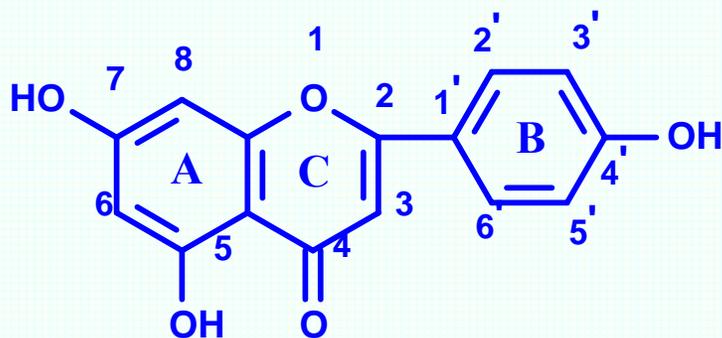
(一) 黄酮类

- 黄酮类是以2-苯基色原酮为基本母核，3位无含氧取代的一类化合物。
- 天然黄酮A环的5，7位几乎同时带有羟基，而B环常在4'位有羟基或甲氧基，3'位有时也有羟基或甲氧基。

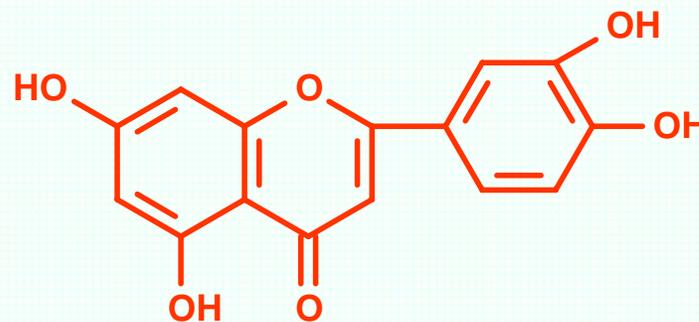


黄酮类(flavones)

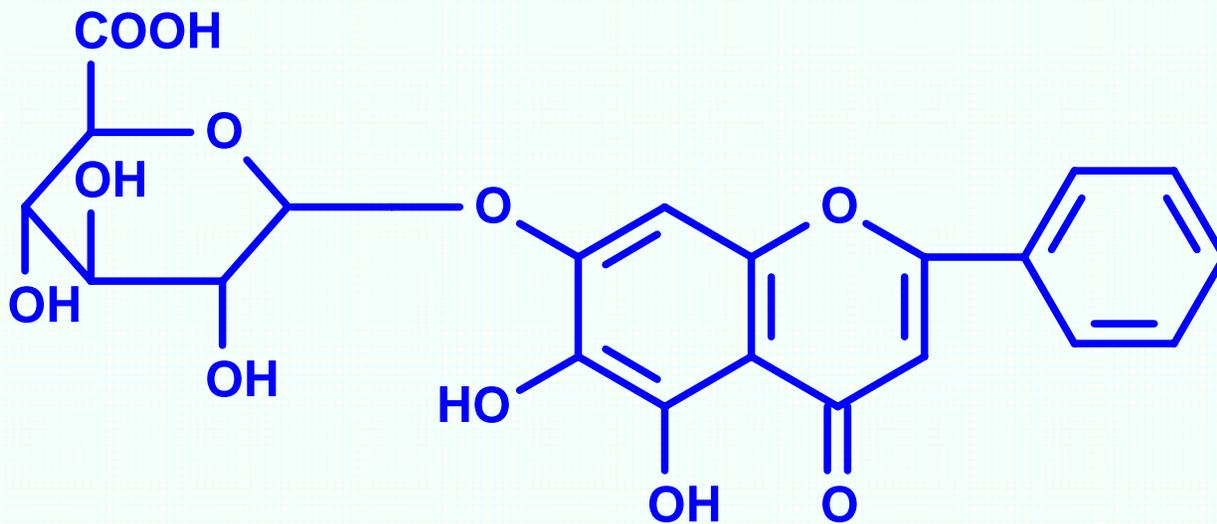
- 常见的黄酮及其苷类有芹菜素、木犀草素、黄芩苷等。



芹菜素



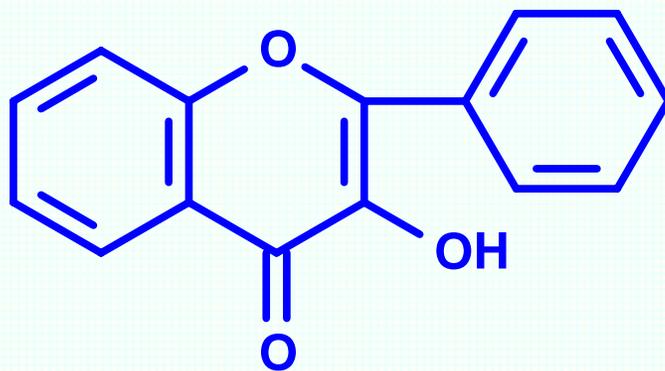
木犀草素



黄芩苷

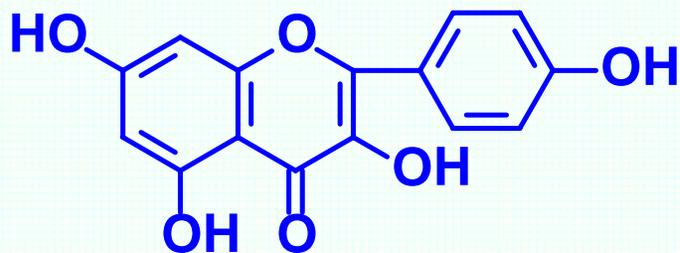
(二) 黄酮醇类

- 黄酮醇类在黄酮基本母核的3位上连有羟基或其他含氧基团。



黄酮醇(flavonol)

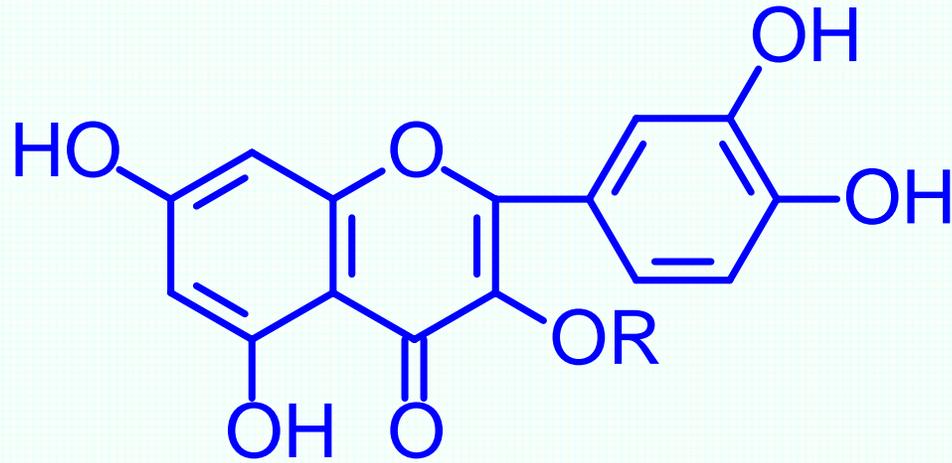
- 常见的黄酮醇及其苷类有山柰酚、槲皮素、杨梅素、芦丁等。



山柰酚



杨梅素



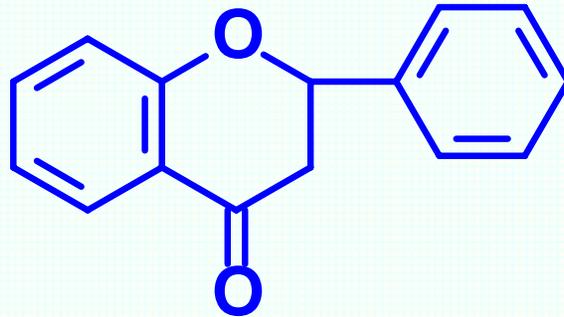
槲皮素
芦丁

R=H

R=芸香糖

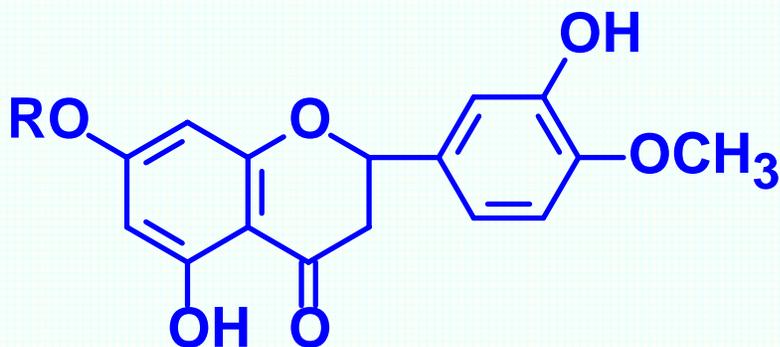
(三) 二氢黄酮类

- 二氢黄酮类结构可看作是黄酮基本母核的2、3位双键被氢化而成。

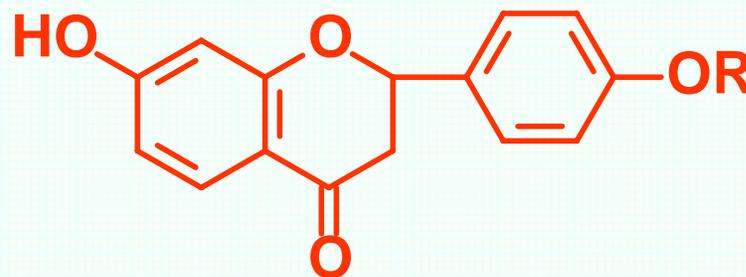


二氢黄酮类
(Flavanones)

- 如橙皮中的橙皮素和橙皮苷；甘草中的甘草素和甘草苷。



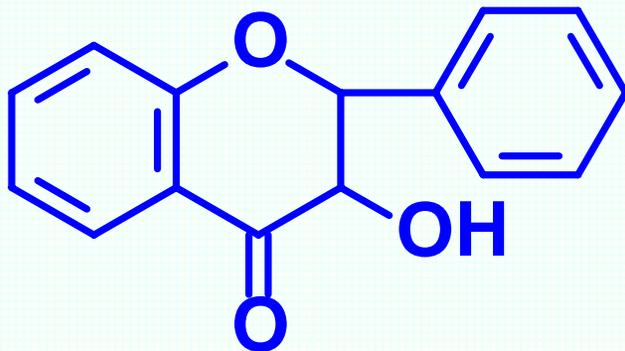
橙皮素 R=H
橙皮苷 R=芸香糖



甘草素 R=H
甘草苷 R=glc

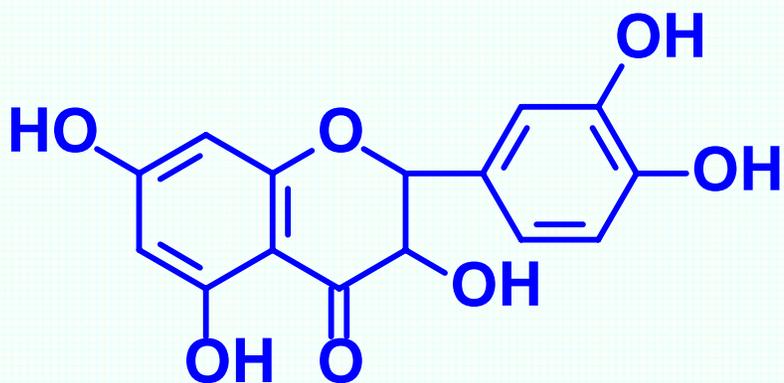
(四) 二氢黄酮醇类

- 二氢黄酮醇是黄酮醇类的2、3位被氢化的黄酮类化合物，而且常与相应的黄酮醇共存于同一植物中。

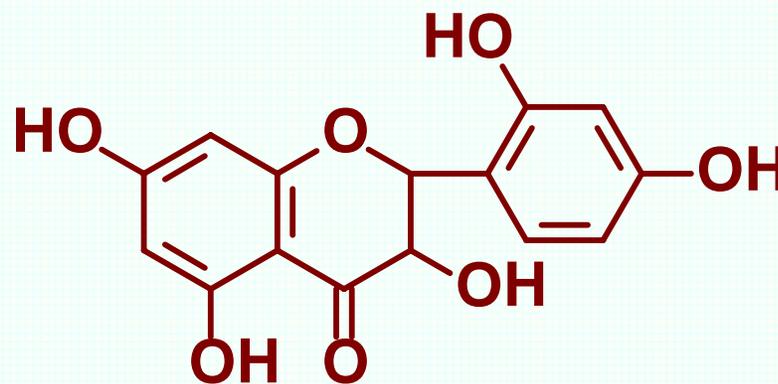


二氢黄酮醇类
(Flavanonols)

- 如满山红叶中的二氢槲皮素和槲皮素共存，桑枝中的二氢桑色素和桑色素共存。

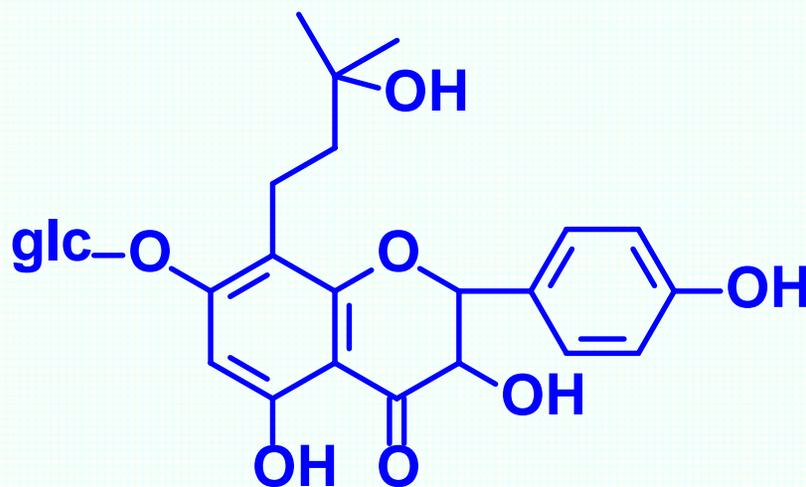


二氢槲皮素



二氢桑色素

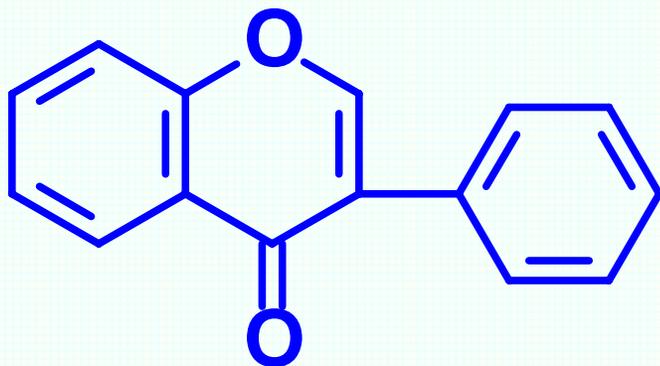
- 黄柏叶中具有抗癌活性的黄柏素-7-O-葡萄糖苷也属于二氢黄酮醇类。



黄柏素-7-O-葡萄糖苷

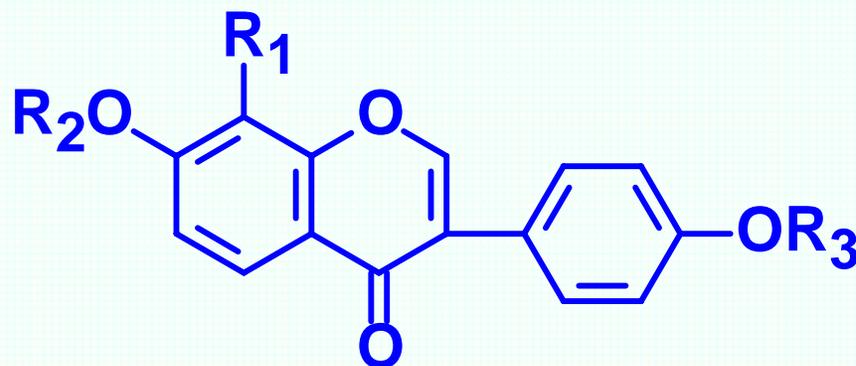
(五) 异黄酮类

- 异黄酮类母核为3-苯基色原酮的结构，即B环连接在C环的3位上。



异黄酮类
(Isoflavanone)

- 豆科植物葛根中所含有的大豆素、大豆苷、大豆素-7，4'-二葡萄糖苷、葛根素和葛根素木糖苷均属于异黄酮类化合物。



大豆素

$R_1=R_2=R_3=H$

大豆苷

$R_1=R_3=H$ $R_2=glc$

葛根素

$R_2=R_3=H$ $R_1=glc$

大豆素-7，4'-二葡萄糖苷

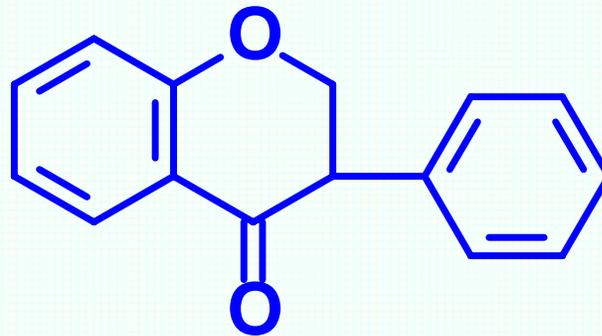
$R_1=H$ $R_2=R_3=glc$

葛根素木糖苷

$R_1=glc$ $R_2=xyl$ $R_3=H$

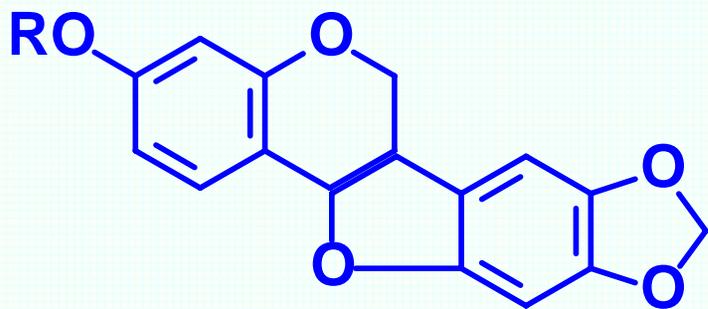
(六) 二氢异黄酮类

- 二氢异黄酮具有异黄酮的2、3位被氢化的基本母核。

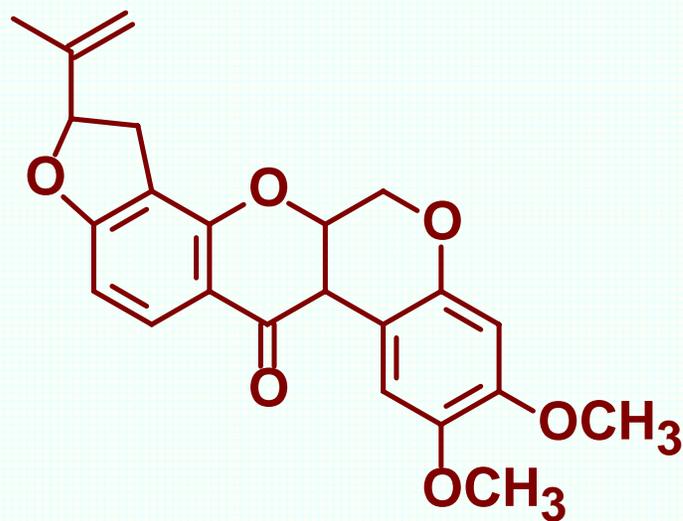


二氢异黄酮类
(Isoflavanones)

- 如中药广豆根当中含有的紫檀素、三叶豆紫檀苷、高丽槐素具有抗癌活性，苷的活性强于苷元。毛鱼藤中所含有的鱼藤酮也属于二氢异黄酮的衍生物，具有较强的杀虫和毒鱼作用。它们都属于二氢异黄酮类的衍生物。



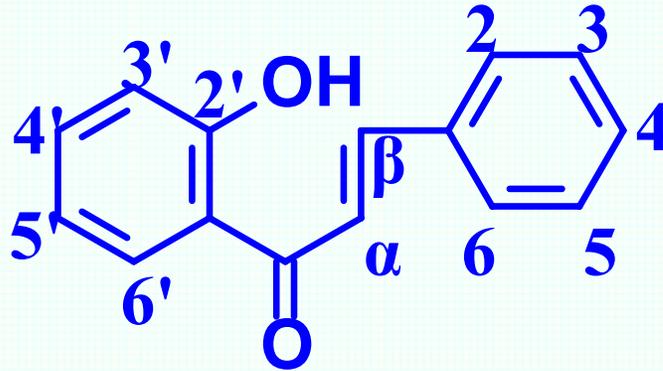
紫檀素 R=CH₃
 三叶豆紫檀苷 R=glc
 高丽槐素 R=H



鱼藤酮

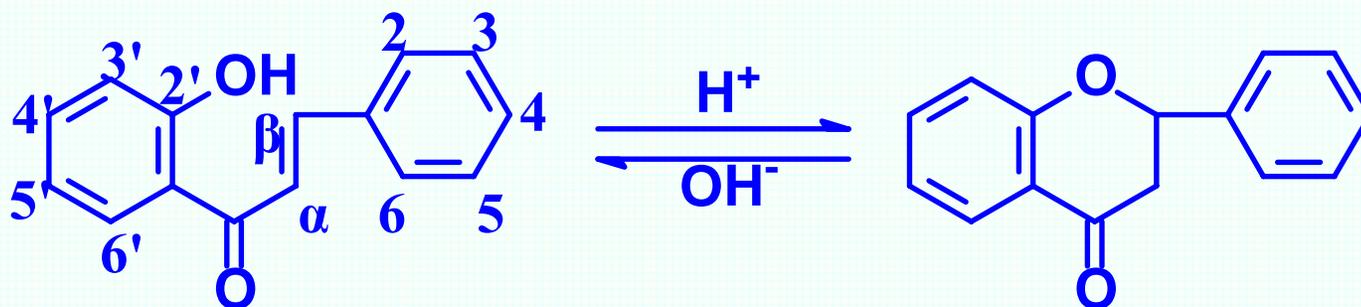
(七) 查耳酮

- 结构特点为二氢黄酮C环的1、2位键断裂生成的开环衍生物，即三碳链不构成环。



查耳酮类
(Chalcones)

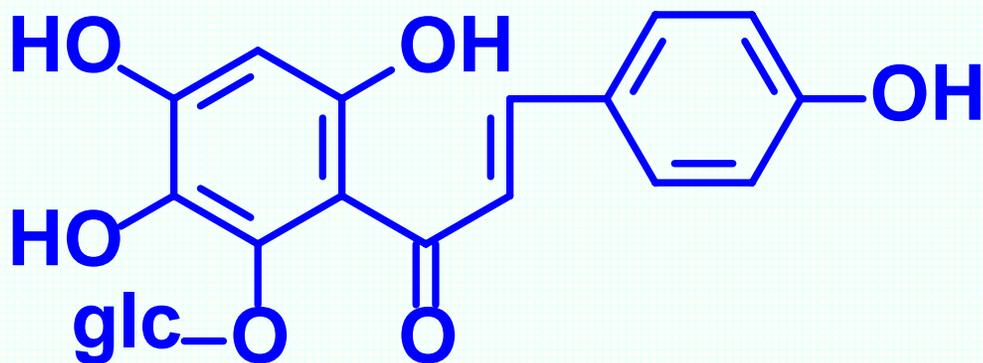
- 在酸的作用下，查耳酮可转化为无色的二氢黄酮，碱化后又转为深黄色的2'-羟基查耳酮。



2'-羟基查耳酮

二氢黄酮

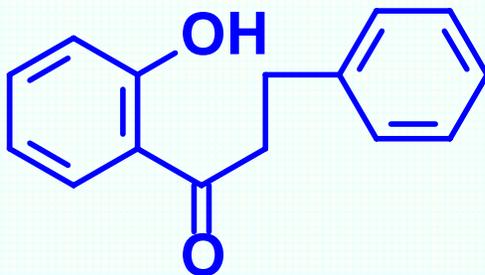
- 如红花的花中含有的红花苷



红花苷

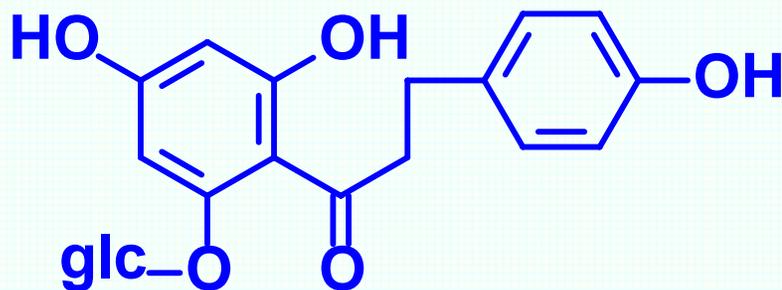
(八) 二氢查耳酮类

二氢查耳酮为查耳酮 α β 双键氢化而成。



二氢查耳酮类
(Dihydrochalcones)

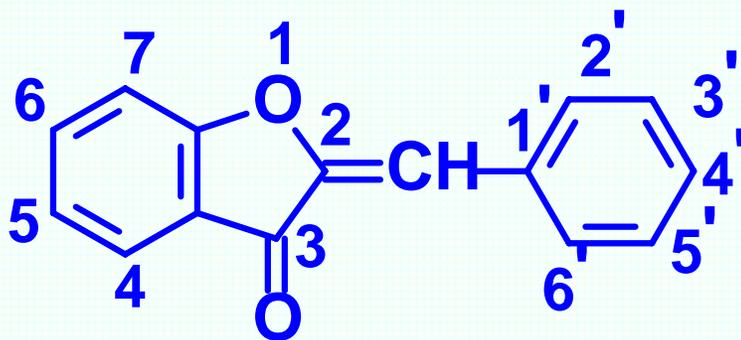
- 二氢查耳酮在植物界分布极少，如蔷薇科梨属植物根皮和苹果种仁中含有的梨根苷。



梨根苷

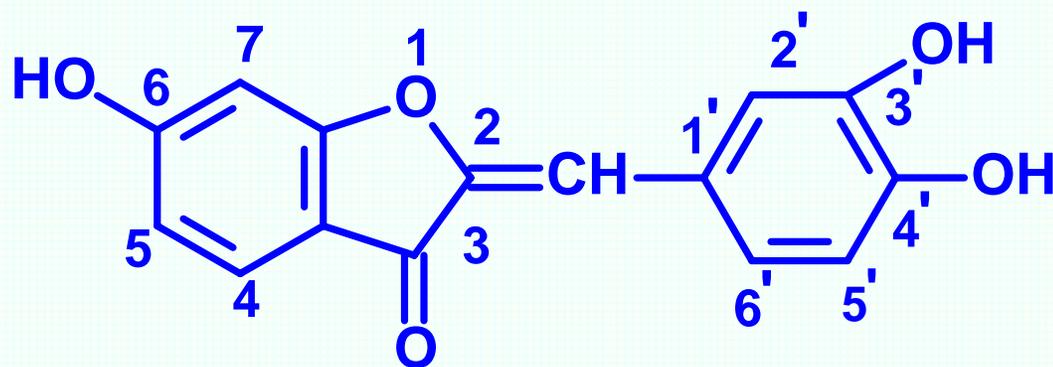
(九) 橙酮类 (噢哢类)

- 结构特点为C环为含氧五元环。母核碳原子的编号也与其他黄酮类不同。



橙酮类

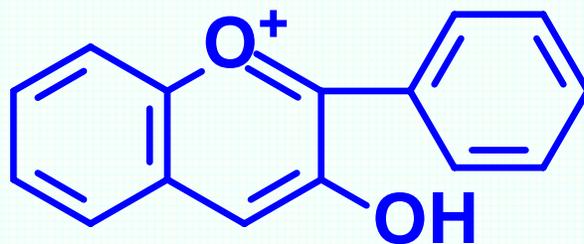
- 此类化合物较少见，主要存在于玄参科、菊科、苦苣苔科以及单子叶植物沙草科中，如在黄花波斯菊花中含有的硫磺菊素属于此类。



硫磺菊素

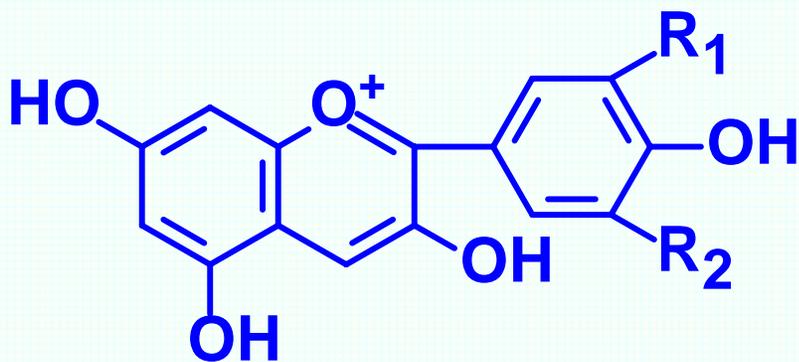
(十) 花色素类

- 结构特点是基本母核的C环无羰基，1位氧原子以**鎓**盐形式存在。



花色素类
(Anthocyanidins)

- 花色素在中药中多以苷的形式存在。花色素是使植物的花、果、叶、茎等呈现蓝、紫、红等颜色的色素，如矢车菊苷元、飞燕草苷元和天竺葵苷元以及它们所组成的苷最为常见。



矢车菊苷元 R1=OH R2=H

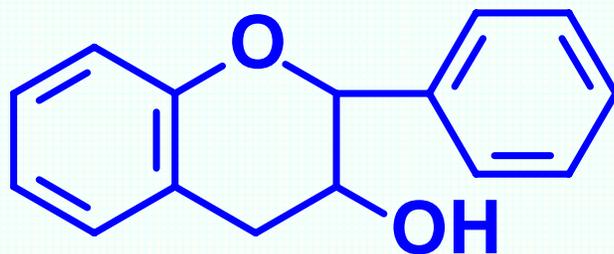
飞燕草苷元 R1=R2=OH

天竺葵苷元 R1=R2=H

(十一) 黄烷醇类

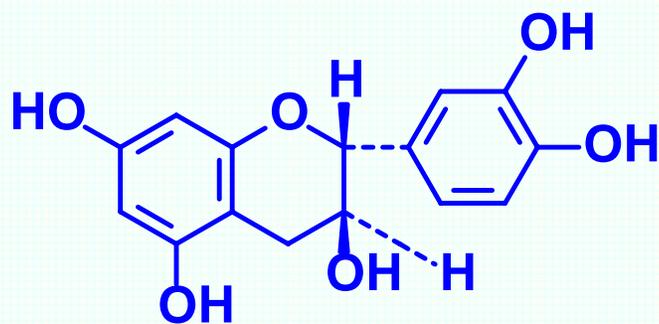
- 根据C环上的3, 4位存在羟基的情况分为黄烷-3-醇和黄烷-3, 4-二醇。

1. 黄烷-3-醇类, 又称儿茶素类



黄烷三醇类
(Flavan-3-ols)

- 主要存在于含鞣质的木本植物中。如儿茶素为中药儿茶中的主要成分，有四个光学异构体，但在植物中主要有异构体两个，儿茶素和表儿茶素。



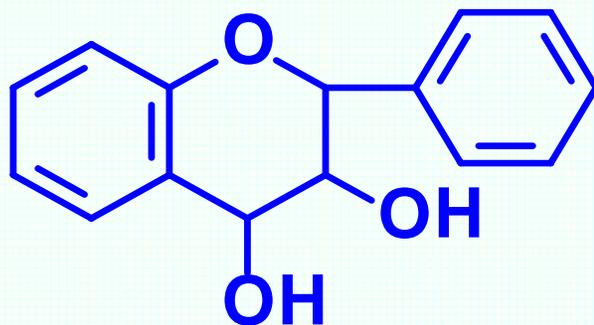
儿茶素



表儿茶素

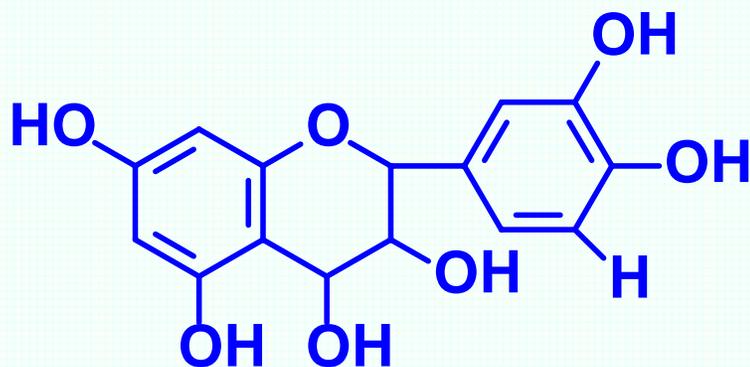
2.黄烷-3, 4-二醇类

- 又称为无色花色素类,



黄烷-3, 4-二醇类
(Flavan-3,4-diols)

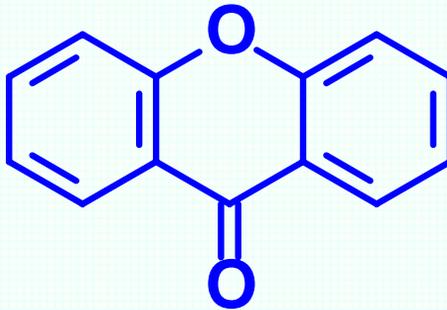
- 这类化合物在植物界中分布很广，在含鞣质的木本植物和蕨类植物中更为多见，如：无色矢车菊素。



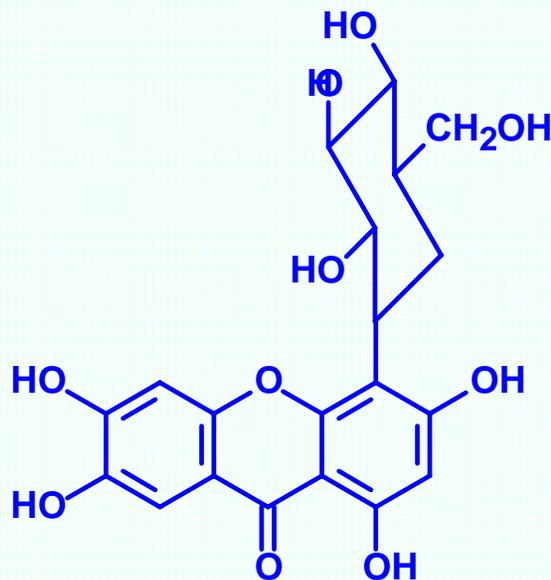
无色矢车菊素

(十二) 双苯吡酮类

- 又称为苯骈色原酮，母核由苯环和色原酮的2, 3位骈合而成，是一种特殊类型的黄酮类化合物。



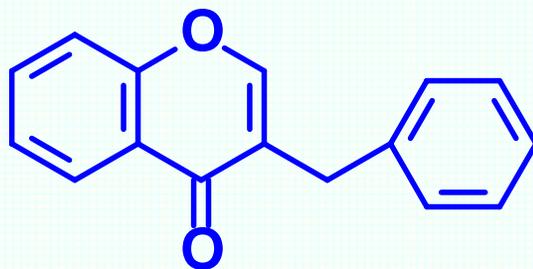
- 常分布在龙胆科、藤黄科、百合科植物当中，如：存在于石苇、芒果叶和知母叶中具有止咳去痰作用的异芒果素。



异芒果素

(十三) 高异黄酮

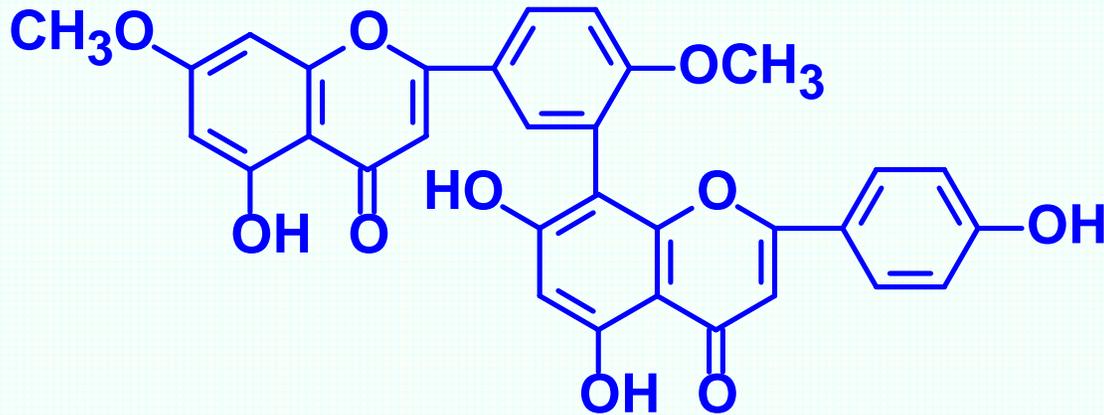
基本母核为3-苄基色原酮



高异黄酮类
(Homioisoflavones)

(十四) 其他黄酮类

- 包括双黄酮类，黄酮木脂体类，生物碱型黄酮等。



银杏素

- 天然黄酮类化合物多和糖形成苷而存在，并且由于糖的种类、数量、连接位置及连接方式不同，组成了各种各样的黄酮苷类。

- 组成黄酮苷的糖类主要有单糖、双糖类、三糖类和酰化糖类。

单糖类：

- D-葡萄糖、D-半乳糖、D-木糖、L-鼠李糖、L-阿拉伯糖及D-葡萄糖醛酸等。

- 双糖类:
- 槐糖 (glc β 1 \rightarrow 2 glc)、龙胆二糖(glc β 1 \rightarrow 6 glc)、芸香糖(rh α 1 \rightarrow 6 glc)、新橙皮糖 (rh α 1 \rightarrow 2 glc)、刺槐二糖 (rh α 1 \rightarrow 6 gal) 等。

- 三糖类:

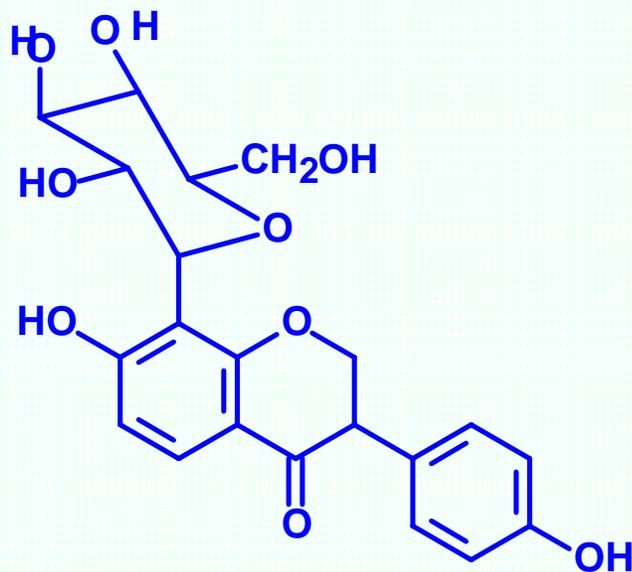
- 龙胆三糖($\text{glc } \beta_1 \rightarrow 6 \text{ glc } \beta_1 \rightarrow 2 \text{ fru}$)、槐三糖($\text{glc } \beta_1 \rightarrow 2 \text{ glc } \beta_1 \rightarrow 2 \text{ glc}$)等。

- 酰化糖类:

- 2-乙酰葡萄糖、咖啡酰基葡萄糖(caffeoylglucose)等。

- 黄酮苷中糖的连接位置与苷元的结构类型有关。
- 如黄酮醇类常形成3-, 7-, 3'-, 4'-单糖苷, 或3, 7-, 3, 4'-及7, 4'-双糖链苷等。

- 除氧苷外，天然黄酮类化合物中还发现有C-键苷，如：葛根黄素木糖苷。和葛根素共同构成了中药葛根扩张冠状动脉的有效成分。

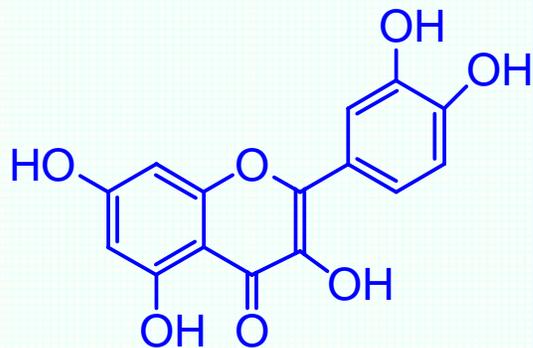
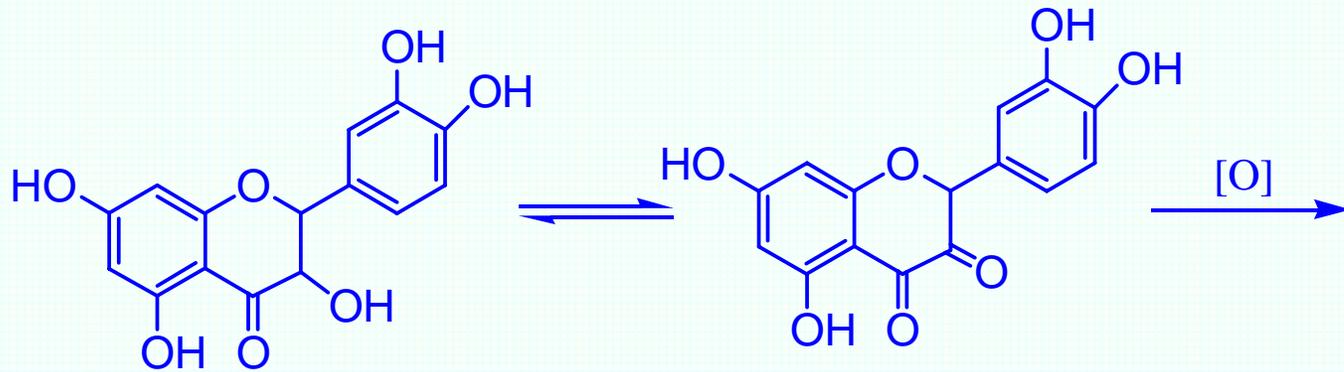
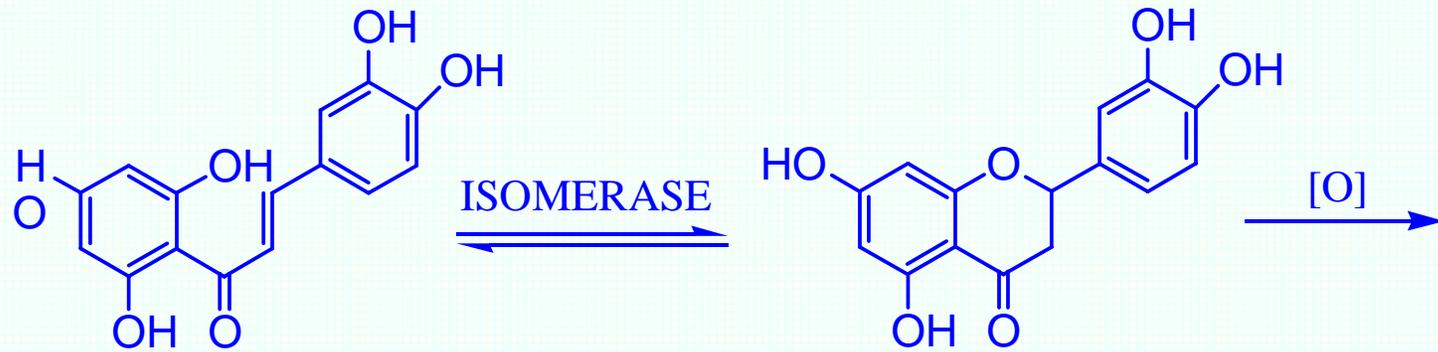


葛根黄素木糖苷

一、黄酮类化合物生物合成的基本途径

- 以前，黄酮类化合物(flavonoids)主要是指基本母核为2-苯基色原酮(2-phenyl-chromone)类化合物，现在则是泛指两个苯环（A-与B-环）通过中央三碳链相互联结而成的一系列化合物。

2. 各主要类别间的生物合成关系



(三)存在形式

天然黄酮类化合物多以苷类形式存在，包括氧苷与碳苷（例如葛根素），糖通常联在A环6，8位。

组成黄酮苷的糖主要有：

单糖类：D-葡萄糖，L-鼠李糖，D-半乳糖，D-葡萄糖醛酸

双糖类：槐糖($\text{glc } \beta \text{ 1} \rightarrow \text{2glc}$)，芸香糖
($\text{rha } \alpha \text{ 1} \rightarrow \text{6glc}$)

(四)黄酮类化合物的生理活性

1.对心血管系统的作用

- (1)扩张冠脉：芦丁、葛根素黄酮片临床用于心绞痛、高血压。
- (2)Vip样作用：橙皮苷可降低血管脆性及异常通透性，用作高血压辅助治疗剂。
- (3)抑制血小板聚集作用：抑制ADP、胶原或凝血酶诱导的血小板聚集，从而防止血栓形成。
- (4)降低血胆固醇作用：山楂总黄酮

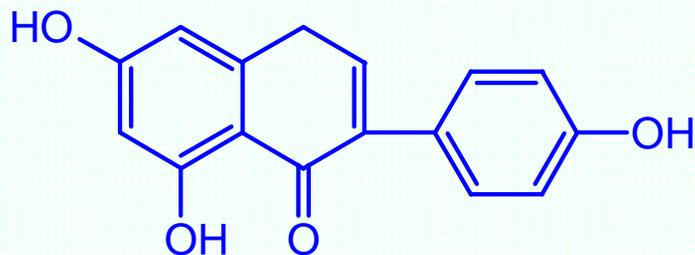
2.抗肝脏毒性作用

水飞蓟素为二氢黄酮醇与苯丙素衍生物缩合而成，对肝细胞膜有稳定作用，能保护肝脏，改善肝功能，适用于急慢性肝炎、肝硬化、中毒性肝损伤。

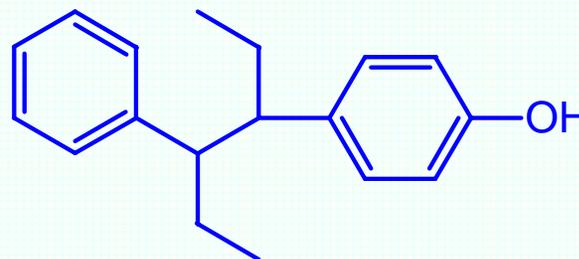
3.抗炎作用

黄酮类化合物可抑制脂氧化酶，从而抑制前列腺素的生物合成，达到抗炎目的。

4. 雌性激素样作用



大豆素



己烯雌酚

5. 抗菌及抗病毒作用

黄芩苷：抗菌 山奈酚：抗病毒

6. 止咳平喘驱痰作用

7. 抗癌作用

8. 解痉作用

第二节 黄酮类化合物的性质与呈色反应

(一) 性质

各类黄酮类化合物的颜色、旋光性、溶解性

类别	黄酮、黄酮醇及其苷	二氢黄酮、二氢黄酮醇及其苷	异黄酮	查耳酮	花色素
性质					
颜色	灰黄~黄	无色	微黄	黄~橙黄	随PH不同而改变
旋光性	苷元：无 苷：有	苷元及苷均有	苷元：无 苷：有	苷元：无 苷：有	苷元：无 苷：有
水溶性	平面型分子，分子间引力大，溶解性差	非平面分子，溶解性较黄酮类好	溶解性一般较差	溶解性较异黄酮好	水溶性

(二) 酸碱性

1.酸性 黄酮类化合物母核上有酚羟基取代时化合物具有酸性，酸性与酚羟基取代的数目和位置有关，此性质可用于鉴别和分离。

黄酮类化合物酸性强弱与结构间的关系

羟基位置	酸性	溶解性
7, 4' -二羟基	强 ↓ 弱	溶于5%NaHCO ₃ 溶液
7或4' -羟基		溶于5%Na ₂ CO ₃ 溶液
一般酚羟基		溶于0.2%NaOH溶液
5-羟基		溶于4%NaOH溶液

2.碱性：1位氧原子有未共用电子对，表现微弱碱性，可与浓盐酸、硫酸成铯盐，极不稳定，遇水分解，铯盐黄色，可用于鉴别。

(三) 显色反应

1.还原试验

(1) 盐酸-镁粉反应:

黄酮、黄酮醇、二氢黄酮、二氢黄酮醇：橙红～紫红色

查耳酮、橙酮、儿茶素：阴性

异黄酮：个别阳性，大多阴性

花色素，某些查耳酮，橙酮在盐酸作用下即可显色，为排除干扰，需做对照试验。

(2) 盐酸-锌粉反应：同盐酸-镁粉

(3) 四氢硼钠反应：二氢黄酮类阳性，专属性较高。

2.金属盐类络合反应

结构中具有3-羟基，4-酮基；5-羟基，4-酮基；邻二酚羟基时可与金属离子络合产生颜色反应。

(1) 铝盐：主要用1%三氯化铝乙醇溶液，络合物显黄色并有荧光。

(2) 铅盐：中性醋酸铅可沉淀具有邻二酚羟基结构的黄酮，碱式醋酸铅可沉淀具有酚羟基结构的黄酮，据此可用于分离。

(3) 锆盐：具有3-羟基和5-羟基的黄酮均可与2%二氯氧锆溶液反应生成黄色络合物，但3-羟基黄酮产生的络合物稳定性大于5-羟基黄酮，加酸后3-羟基黄酮产生的络合物黄色不褪，而5-羟基黄酮产生的络合物黄色褪去，据此可用于区别两类黄酮。

(4) 镁盐：样品溶液1滴滴于纸上，喷醋酸镁甲醇溶液，加热，紫外检视。

二氢黄酮，二氢黄酮醇：天蓝色荧光

异黄酮，黄酮：黄～橙黄～褐色

(5) 锶盐：具有邻二酚羟基的黄酮可与氯化锶甲醇溶液反应生成绿～棕～黑色沉淀，用于鉴别。

(6) 铁盐：具有酚羟基的黄酮即可显色。

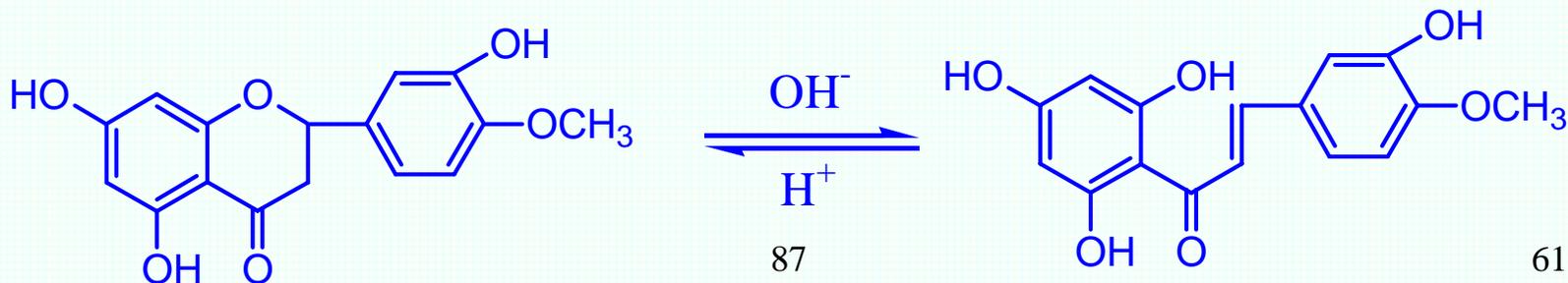
3. 硼酸显色反应

在无机酸或有机酸存在条件下，5-羟基黄酮或2'-羟基查耳酮可与硼酸反应生成亮黄色。

4. 碱性试剂显色反应

NH_3 , Na_2CO_3 等碱性试剂处理点有样品的滤纸，可用于鉴别。

(1) 二氢黄酮开环 \rightarrow 查耳酮



- (2) 黄酮醇遇碱呈黄色，通入空气变棕。
- (3) 具有邻二酚羟基或3, 4'-二羟基取代时，在碱液中由黄-深红-绿棕。

第三节 . 黄酮类化合物的提取与分离

(一) 粗提物的制备

苷元可选择乙醚、乙酸乙酯、氯仿等中强极性溶剂，苷类可选择甲醇、乙醇、丙酮等溶剂提取

（二）对粗提物进行精制

1、溶剂萃取法：被分离物质与混入的杂质性质不同，选用不同极性溶剂萃取达到去杂质目的。例如：醇提液用石油醚萃取可除去油脂、蜡、叶绿素；水提液加醇沉淀可去除蛋白、多糖等水溶性杂质。

2、碱提取酸沉淀法

3、碳粉吸附法

适于苷类精制。

甲醇提取液加入活性炭至上清液无黄酮反应，吸附了黄酮苷的碳粉依次用沸甲醇、沸水、7%酚-水、15%酚-醇洗，7%酚-水洗下的基本为黄酮苷类。

(三) 分离

依据：极性不同—硅胶、氧化铝分离（极性吸附）

酚羟基数目、位置不同—聚酰胺分离（氢键吸附）

酸性不同—PH梯度萃取

分子量不同—凝胶层析

特殊结构—化学分离

1、**硅胶柱层析：**适用于苷元的分离。

2、聚酰胺柱层析：适用于分离醌、酚、黄酮。

(1) 性质：聚酰胺为高聚物，常用的为锦纶-6（己内酰胺聚合而成）和锦纶-66（己二酸与己二胺聚合而成），不溶于水、甲醇、乙醇、乙醚、氯仿、丙酮等常用溶剂，对碱稳定，可溶于浓盐酸、冰醋酸、甲酸。

(2) 分离原理：聚酰胺分子中具有酰胺羰基，可与酚羟基形成氢键，主要依据与被分离物质成氢键能力不同进行分离。

(3) 洗脱剂：水 < 乙醇 < 甲醇 < 丙酮 < 氢氧化钠水溶液（或氨水） < 甲酰胺 < 二甲基甲酰胺 < 尿素水溶液（洗脱能力依次增强）
常用洗脱剂为水-乙醇，水可洗下非黄酮体水溶性成分及少数黄酮体苷；10%-30%醇可洗下黄酮苷；50-95%乙醇可洗下黄酮苷元。

(4) 洗脱规律

① 叁糖苷 > 双糖苷 > 单糖苷 > 苷元。

② 母核酚羟基数目越多,洗脱越慢;酚羟基数目相同,易成分子内氢键者吸附弱。

③ 异黄酮 > 二氢黄酮醇 > 黄酮 > 黄酮醇。

④ 芳香核多,共轭程度高,难洗脱。

3、葡聚糖凝胶层析

常用Sephadex G（适用于水溶性成分分离）和
Sephadex LH-20（可用于亲脂性成分分离）

原理：苷类—分子筛；苷元：凝胶非完全惰性，
有一定吸附力，这种吸附力来自分子间的氢键。

例如：5, 7, 4'-羟基黄酮，3, 5, 7, 3', 4'-黄
酮，3, 5, 7, 3', 4', 5'-羟基黄酮洗脱顺序为
5, 7, 4'-羟基黄酮 > 3, 5, 7, 3', 4'-黄酮 >
3, 5, 7, 3', 4', 5'-羟基黄酮

4.PH梯度萃取法

样品的乙酸乙酯溶液分别用5%碳酸氢钠溶液，5%碳酸钠溶液，0.2%氢氧化钠溶液，4%氢氧化钠溶液萃取，依次得到7，4'-二羟基黄酮，7或4'-羟基黄酮，一般酚羟基黄酮，5-羟基黄酮。

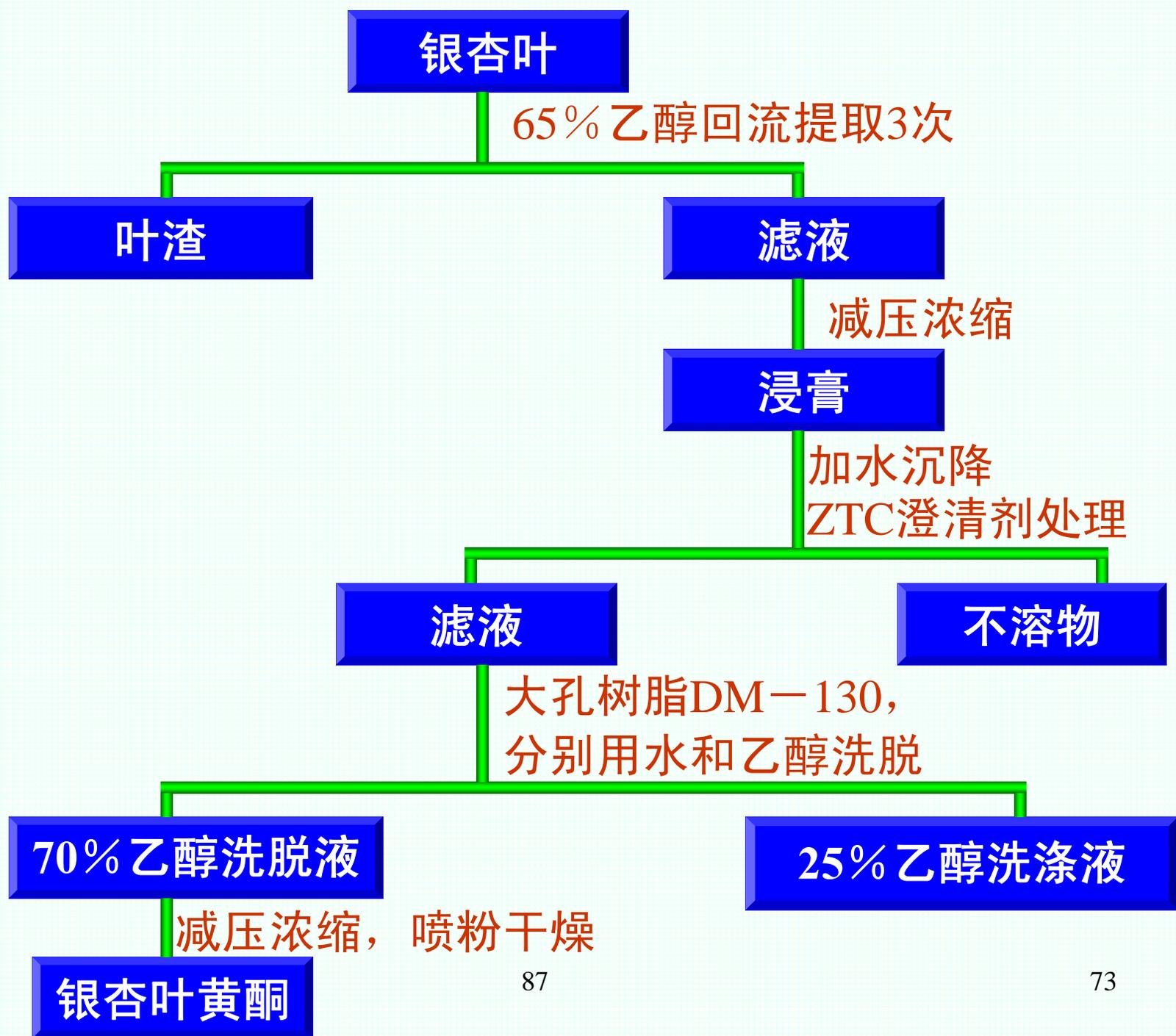
5.根据特定功能团分离

(1) 铅盐法：可分离含邻二酚羟基和不含邻二酚羟基的化合物。

(2) 硼酸络合法

含邻二酚羟基的化合物可与硼酸络合生成可溶于水的产物，据此可用于分离。

6.黄酮类提取分离实例



柳穿鱼干燥全草12kg

粉碎, 95%乙醇提取

EtOH

浓缩, 调醇浓度至70%, 过滤, 浓缩

浸膏

加适量水, 依次用石油醚、氯仿、乙酸乙酯和正丁醇萃取, 浓缩

石油醚浸膏

氯仿浸膏

正丁醇浸膏

乙酸乙酯浸膏

硅胶柱层析
氯仿-甲醇梯度洗脱

硅胶柱层析
氯仿-甲醇

氯仿-甲醇
(99:1)

氯仿-甲醇
(98:2)

氯仿-甲醇
(85:15)

氯仿-甲醇
(98:5)

氯仿-甲醇
(9:1)

柳穿鱼苷元

刺槐素

柳穿鱼苷

木犀草素

乙酰蒙花苷

氯仿-甲醇(99:2), 90~98份合并;
硅胶柱, 氯仿-丙酮梯度洗脱

粗毛豚草素

8

4'-甲氧基-5,7,3'-三羟基黄酮

第四节 . 黄酮类化合物的鉴定与结构测定

(一) 层析在黄酮类鉴定中的应用

1. 纸层析

苷元：分配层析。流动相：BAW系统。

苷：双向纸层析。

第一向：醇性溶剂展开，例如BAW系统，化合物极性大，吸附强。

第二向：水类溶剂展开，例如2-6%醋酸水，化合物极性大，吸附弱。

Rf与结构的关系:

- (1) 水类溶剂展开时，平面型分子（黄酮、黄酮醇、查耳酮）几乎停留原点不动，非平面型分子（二氢黄酮、二氢查耳酮）Rf较大。
 - (2) 醇性溶剂展开时，同一类型苷元，羟基越多，Rf越小。
 - (3) 醇性溶剂展开时，羟基被甲氧基取代，Rf增大。
 - (4) 醇性溶剂展开时，羟基糖苷化，极性增大，Rf下降。
- (2) (3) (4) 用酸水展开时，上述顺序颠倒。

2.TLC

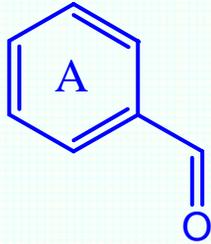
主要指吸附薄层，常用硅胶TLC，聚酰胺TLC。

硅胶TLC：鉴定弱极性化合物。

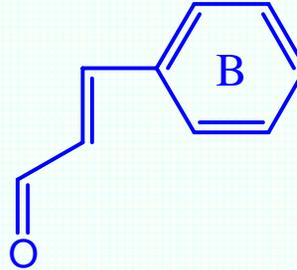
聚酰胺TLC：分离大多数黄酮及苷类，适用范围广，分离效果好。

(二) 紫外光谱在黄酮类结构鉴定中的应用

苯甲酰基



桂皮酰基



主要包含A环的苯甲酰基和主要包含B环的桂皮酰基组成了黄酮类化合物的交叉共轭体系，使黄酮类主要有两个紫外吸收带，带 I（300-400nm）--由桂皮酰基系统引起，主要反应B环取代情况；带 II（220-280 nm）--由苯甲酰基系统引起，主要反应A环取代情况。

通常测定样品在甲醇溶液中的紫外光谱后测定加入诊断试剂后的紫外光谱，以了解样品的羟基取代情况，常用诊断试剂有：甲醇钠、醋酸钠、醋酸钠/硼酸、三氯化铝及三氯化铝/盐酸。

1. 甲醇溶液中的紫外光谱

(1) 黄酮、黄酮醇：在200-400 nm之间出现两个主要吸收峰，二者峰形相似，但带 I 位置不同，可据此进行分类。

在黄酮及黄酮醇母核上，如7-及4'位引入羟基、甲氧基等供电基，将促进结构重排，引起相应吸收带红移，通常，整个母核上氧取代程度越高，带 I 越向长波方向位移。

带 II 的峰位主要受A-环氧取代程度的影响，B-环的取代基对其峰位影响甚微，但可影响它的形状。当B环有3'，4'-二氧取代时，带 II 将为双峰。

(2) 查耳酮及橙酮类：共同特征是带 I 很强，为主峰；带 II 较弱，为次强峰。

查耳酮中，带 II 位于 220~270 nm，带 I 位于 340~390 nm；橙酮中，常显现 3~4 个吸收峰，但主要吸收峰一般位于 370~430 nm。

(3) 异黄酮、二氢黄酮及二氢黄酮醇 这三类化合物中，除有由 A-环苯甲酰系统引起的带 II 吸收外，因 B 环不与吡喃酮环上的羰基共轭（或共轭很弱），故带 I 很弱。

2.加入诊断试剂后引起的位移及在结构测定中的意义

(1) 甲醇钠：是一种强碱，使黄酮母核上的所有羟基产生某种程度的离子化，对黄酮及黄酮醇紫外光谱的影响用来检查游离的3及4'-羟基。如加入甲醇钠后带 I 红移40~60 nm，强度不降，示有4'-羟基；红移50~60 nm，强度下降，示有3-羟基，但无4'-羟基；若吸收谱随时间延长而衰退，示有对碱敏感的取代图式。

(2) 醋酸钠：市售醋酸钠因含微量醋酸，碱性较弱，只能使黄酮母核上酸性较强的7-羟基离解，并影响峰带红移。如加入醋酸钠（未熔融）后带II红移5~20nm，示有7-羟基。

(3) 醋酸钠/硼酸：在醋酸钠的碱性存在下，硼酸可与分子中的邻二酚羟基络合，引起相应吸收带红移。醋酸钠/硼酸谱带I红移12~30nm，示B环有邻二酚羟基；带II红移5~10nm，示A环有邻二酚羟基。

(4) 三氯化铝/盐酸：分子中有邻二酚羟基、3-羟基-4-酮基或5-羟基-4-酮基时，可与三氯化铝络合，引起相应吸收带红移；邻二酚羟基与三氯化铝形成的络合物很不稳定，加入少量酸水即可分解。若三氯化铝/盐酸谱=三氯化铝谱，示结构中无邻二酚羟基；

若三氯化铝/盐酸谱 \neq 三氯化铝谱，示结构中可能有邻二酚羟基，带 I 紫移30~40nm，示B环有邻二酚羟基，紫移50~65nm，示A、B环均可能有邻二酚羟基；三氯化铝/盐酸谱=甲醇谱，示无3或5羟基。

三氯化铝/盐酸谱较甲醇谱带 I 红移35~55nm，示只有5-羟基，红移 I 红移60nm，示只有3-羟基，红移50~60nm，示可能同时有3及5羟基。

（三）黄酮类化合物的¹H NMR谱特征：

C环质子信号可用于判断母核结构，二氢黄酮类化合物2，3位之间为单键，质子信号处于较高场（化学位移值小）；苯环质子如处于邻位，偶合常数较大，为9.0 Hz左右，如处于间位，偶合常数较小，为2.5 Hz左右。

思考题：

- 1、黄酮类化合物的结构类型有哪些？分类依据是什么？
- 2、黄酮类化合物的主要鉴别反应有哪些？
- 3、聚酰胺层析法分离黄酮类化合物的原理是什么？常用洗脱剂、洗脱规律是什么？
- 4、怎样应用紫外光谱法鉴定黄酮类化合物？