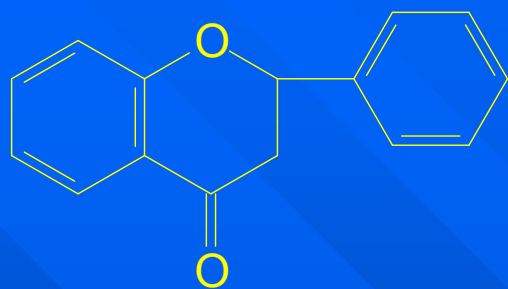


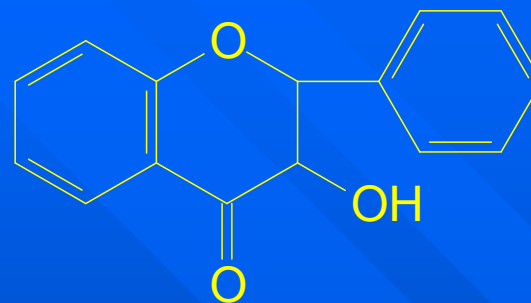
第二节 黄酮类化合物的理化性质及显色反应

一、性状

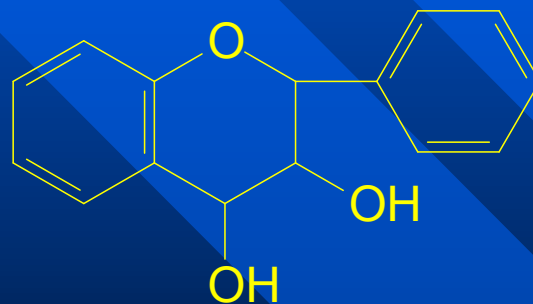
- 黄酮类化合物多为晶状固体，少数（如黄酮苷类）为无定形粉末。
- 旋光性：苷元中，二氢黄酮、二氢黄酮醇、黄烷及黄烷醇具有手性碳，具旋光性，其余黄酮类无旋光性。苷类结构中含糖，故均有旋光性，且多为左旋。



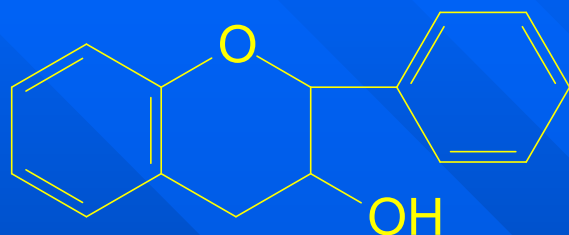
二氢黄酮类
(Flavanones)



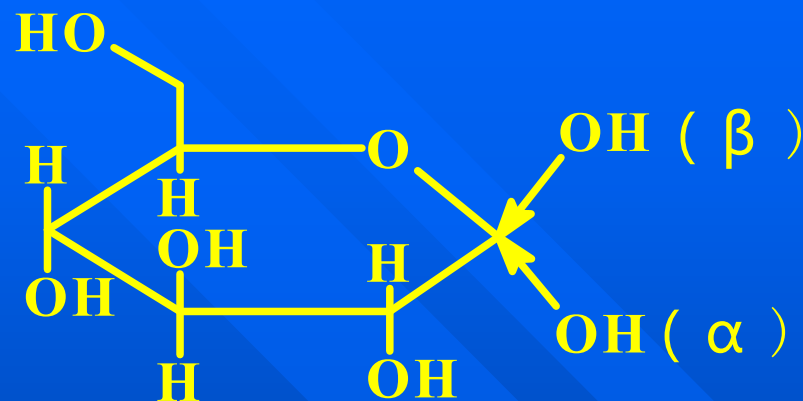
二氢黄酮醇类
(Flavanonols)



黄烷-3,4-二醇类
(Flavan-3,4-diols)



黄烷三醇类
(Flavan-3-ols)



D(+) 葡萄糖



芦丁

■ 颜色：

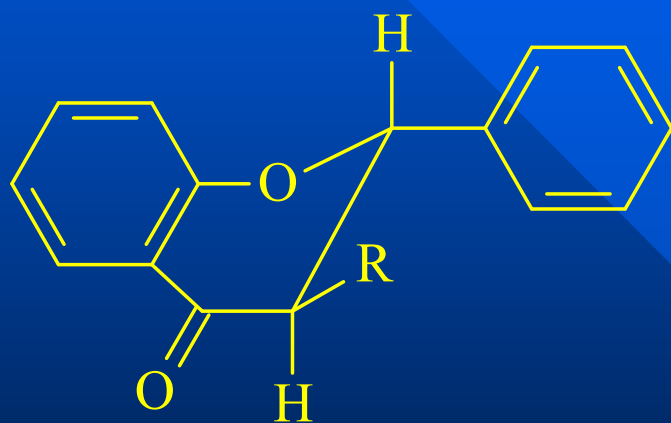
- 黄酮的色原酮部分无色，在2-位上引入苯环后，即形成交叉共轭体系，使共轭链延长，因而呈现出颜色。黄酮、黄酮醇及其苷类多显灰黄~黄色，查耳酮为黄~橙黄色，异黄酮类显微黄色，二氢黄酮、二氢黄酮醇不显色。

- 在上述黄酮、黄酮醇分子中，尤其在7-位及4'-位引入—OH及—OCH₃等供电基（助色团）后，通过电子转移、重排使化合物的颜色加深，但在其它位置引入—OH、—OCH₃等供电基影响较小。
- 花色素及其苷元的颜色随pH不同而改变，一般显红色(pH < 7)、紫色(pH 8.5)、蓝色(pH > 8.5)等颜色。

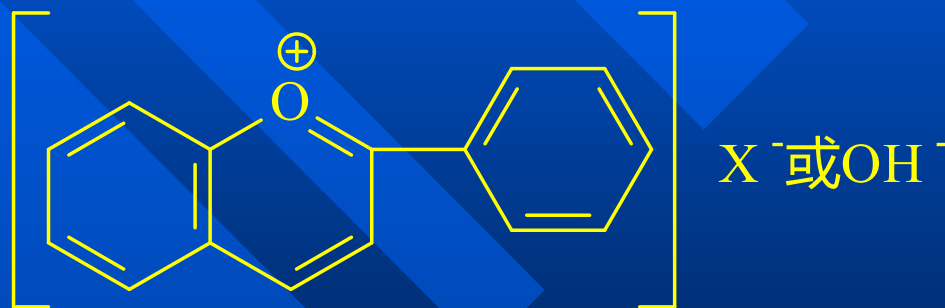
■ 二、溶解性

- 一般来说，游离苷元难溶或不溶于水，易溶于甲醇、乙醇、醋酸乙酯、乙醚等有机溶剂及稀碱液中。
- 黄酮、黄酮醇、查耳酮等平面性强的分子，难溶于水；而二氢黄酮及二氢黄酮醇等非平面分子，分子间排列不紧密，分子间引力较低，有利于水分子进入，易溶于水。

- 花色苷元（花青素）类以离子形式存在，水中溶解度较大。黄酮类苷元分子中羟基数越多，水中的溶解度越大。



二氢黄酮



花青素

- 黄酮苷类，因为引入糖，水溶性比相应苷元为大；糖链越长，则水溶度越大，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、氯仿等有机溶剂中。

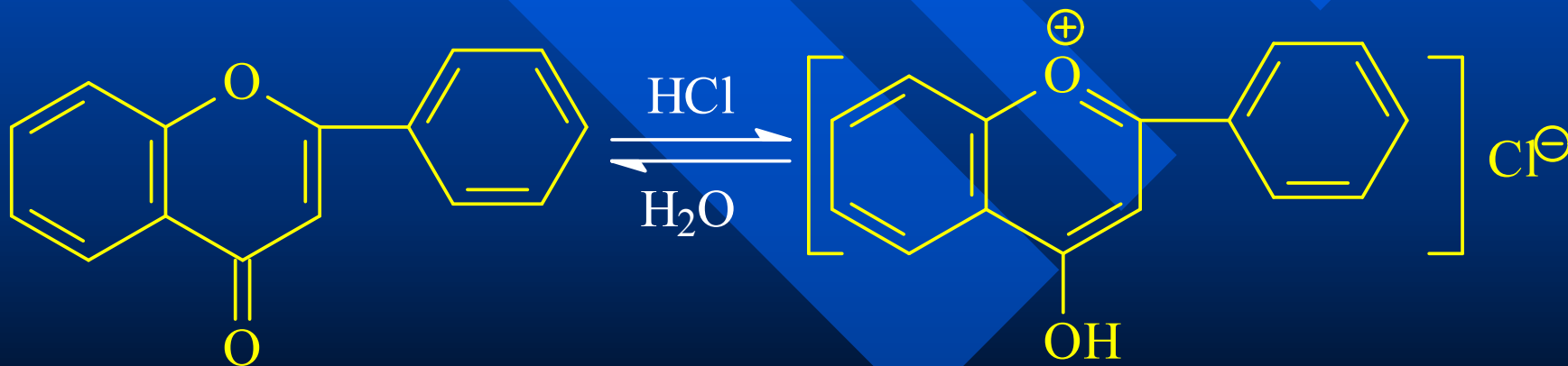
■ 三、酸碱性

■ 酸性

- 黄酮类化合物因分子中多含有游离酚羟基，故显酸性，可溶于碱性溶液中。酸性强弱顺序依次为： $7, 4'-\text{二OH} > 7\text{-或} 4'-\text{OH} > \text{一般酚OH} > 5\text{-OH}$ 。此性质可用于提取、分离及鉴定工作。

■ 碱性

- 黄酮类化合物分子中 γ -吡喃酮环上的1-位氧原子，因有未共用的电子对，故表现微弱的碱性，可与强无机酸，如浓硫酸、盐酸等生成（金羊）盐，但生成的（金羊）盐不稳定，加水可分解。



四、显色反应

（一）还原反应

1、盐酸-镁粉（或锌粉）反应：

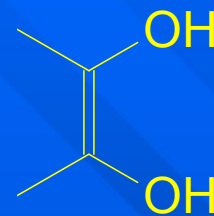
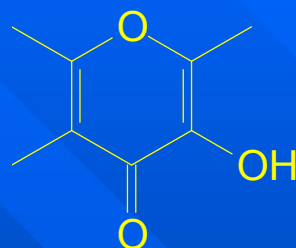
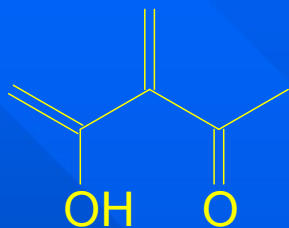
- 多数黄酮、黄酮醇、二氢黄酮及二氢黄酮醇类化合物显橙红~紫红色，少数显紫~蓝色，B环有-OH或OCH₃取代时，颜色随之加深。查耳酮、橙酮、儿茶素类不显色。异黄酮类一般不显色。

- 花色素及部分查耳酮、橙酮等在单纯浓盐酸酸性条件下颜色也会发生变化，故须先做空白对照。

2、四氢硼钠（钾）反应：

- NaBH_4 是对二氢黄酮类化合物专属性较高的一种还原剂。与二氢黄酮类化合物产生红~紫色。其它黄酮类化合物均不显色。

(二) 金属盐类试剂的络合反应



1、铝盐：

- 生成的络合物多为黄色 ($\lambda_{\max}=415\text{nm}$)，并有荧光，可用于定性及定量分析。常用试剂为1%三氯化铝或硝酸铝溶液。

2、 铅盐：

- 常用1%醋酸铅及碱式醋酸铅水溶液，可生成黄~红色沉淀。醋酸铅可沉淀具有邻二酚羟基或兼有3-OH, 4=O或5-OH, 4=O的化合物。碱式醋酸铅对一般酚类化合物均可沉淀。

3、锆盐：

- 多用2%二氯化锆 (ZrOCl_2) 甲醇溶液。黄酮类化合物分子中有游离的3-或5-OH存在时，均可反应生成黄色的锆络合物。



4、镁盐：

- 二氢黄酮、二氢黄酮醇类与醋酸镁的甲醇溶液，加热可显天蓝色荧光，若具有C5-OH，色泽更为明显。而黄酮、黄酮醇及异黄酮类等则显黄~橙黄~褐色。

5、氯化锶 (SrCl_2)：

- 在氨性甲醇溶液中，可与分子中具有邻二酚羟基结构的黄酮类化合物生成绿色~棕色乃至黑色沉淀。

6、三氯化铁反应：

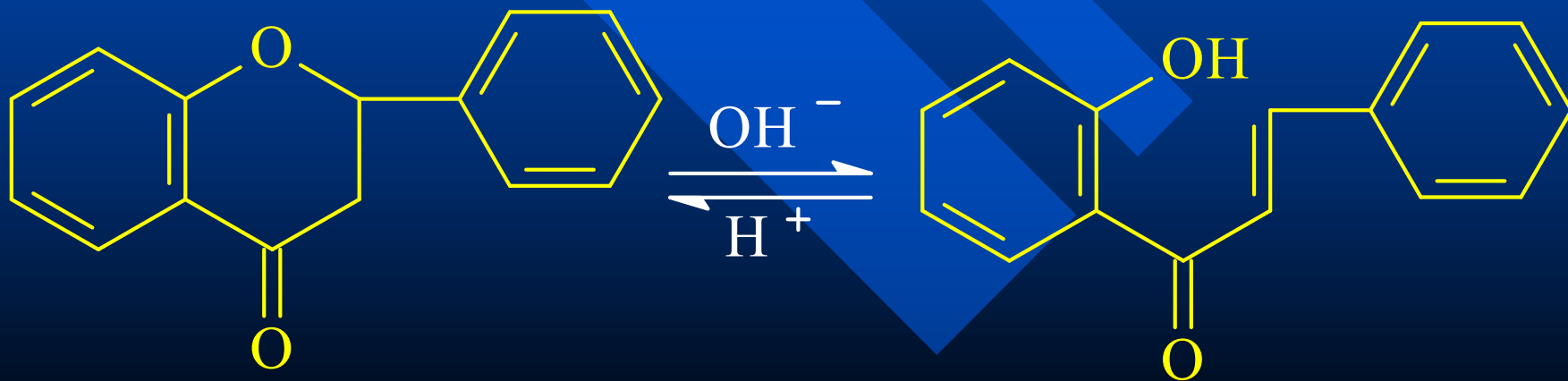
- 多数黄酮类化合物因分子中含有游离酚羟基，与三氯化铁水溶液或醇溶液可产生阳性反应，呈现颜色；当含有氢键缔合的酚羟基时，颜色更明显。

（三）硼酸显色反应

- 在无机酸或有机酸存在条件下，5-羟基黄酮及2'-羟基查耳酮可与硼酸反应，呈亮黄色。
- 在草酸存在下，显黄色并带绿色荧光。
- 在枸橼酸丙酮存在条件下，只显黄色而无荧光。

(四) 碱性试剂显色反应

- 在日光及紫外光下，通过纸斑反应，观察样品用氨蒸气和其他碱性试剂处理后的颜色变化的情况。
- 二氢黄酮类可转变为查耳酮类化合物，显橙~黄色。



- 黄酮醇类在碱液中先呈黄色，通入空气后变为棕色。
- 当分子中有邻二酚羟基取代或3,4'-二羟基取代时，在碱液中很快氧化，最后生成棕绿色沉淀。

(六) Gibbs反应

- 检查5-OH对位未被取代的黄酮。
- 将样品溶于吡啶中，加入Gibbs试剂显蓝或蓝绿色。

Gibbs试剂:

- 甲液：0.5%2,6-二氯苯醌-4氯亚胺的乙醇溶液。
- 乙液：硼酸-氯化钾-氢氧化钾缓冲液(pH9.4)