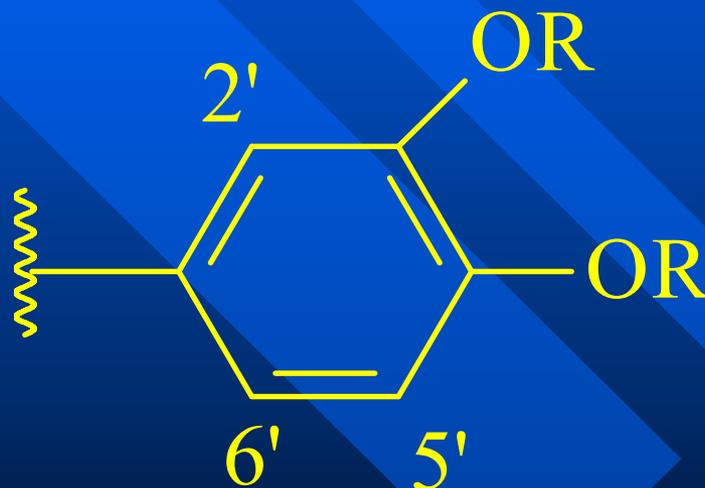


(2) 3', 4'-二氧取代异黄酮、二氢黄酮及二氢黄酮醇

H-2', 5', 6' 常作为一个复杂多重峰（通常为两组峰） δ 6.7-7.1



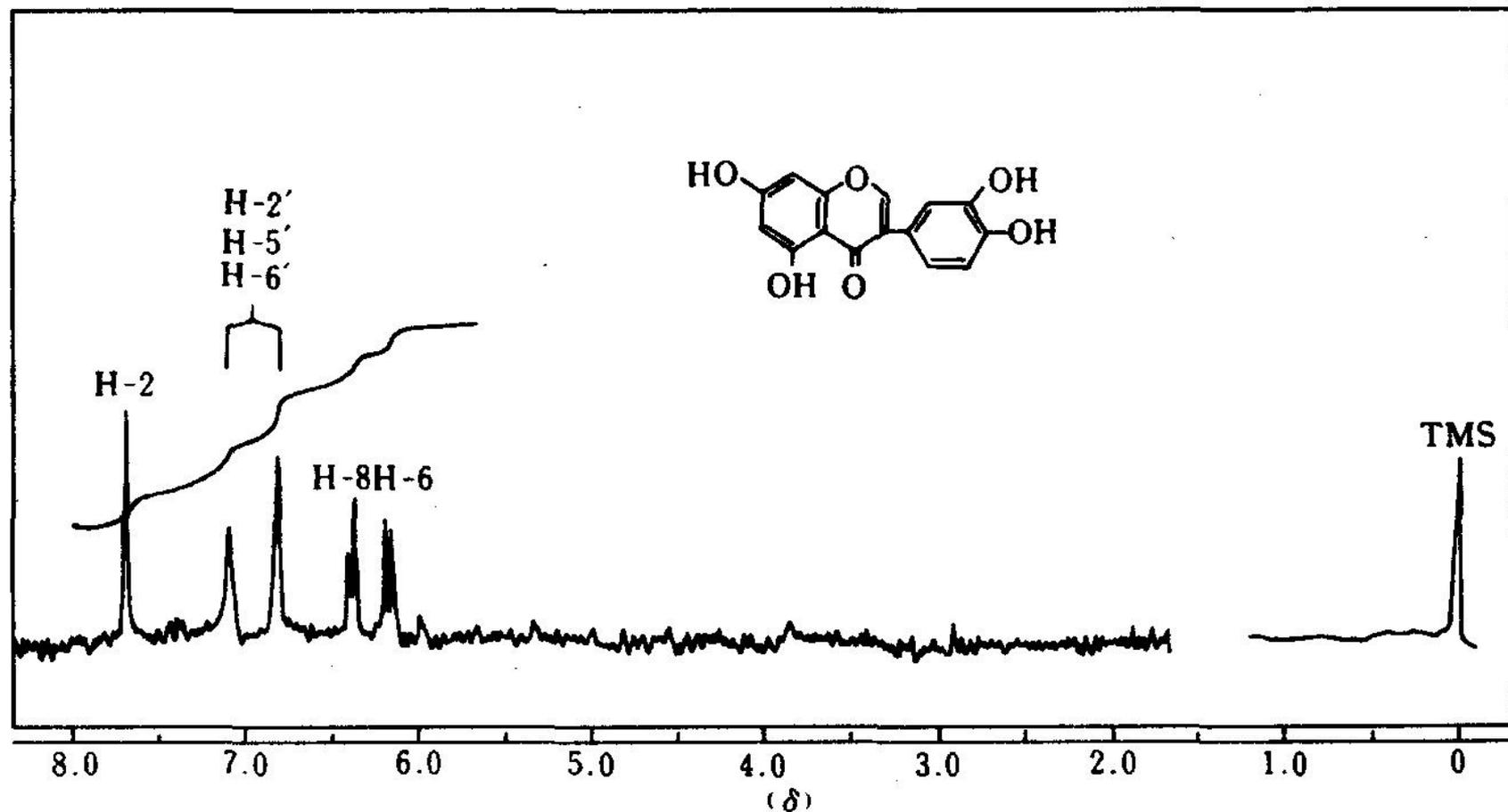
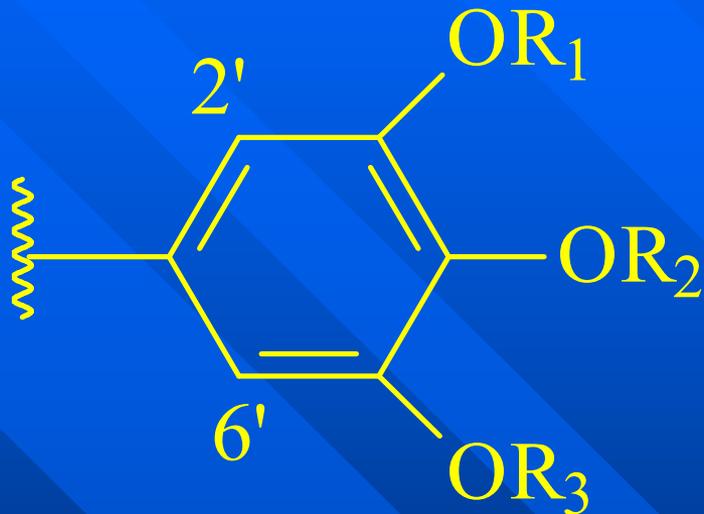


图 7-14 奥洛波尔的三甲硅醚在四氯化碳中的核磁共振谱

3. 3', 4', 5'-三氧取代黄酮类化合物



若 $R_1=R_2=R_3=H$ ，则H-2',6'为单峰， δ 6.7-7.5
若上述条件不成立（如3'或5'甲基化或苷化时），则H-2',6'分别为二重峰（ $J=2\text{Hz}$ ）

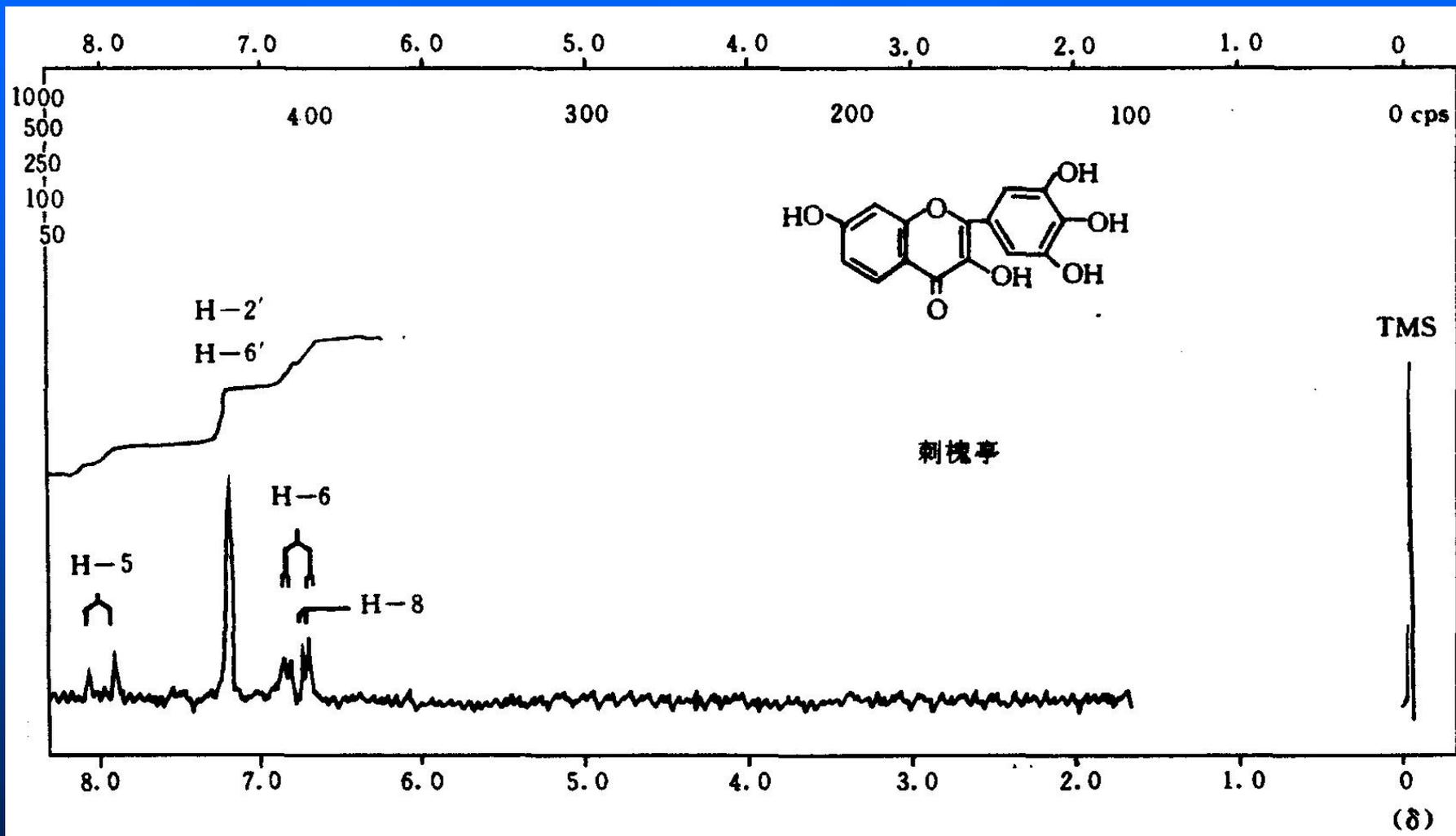
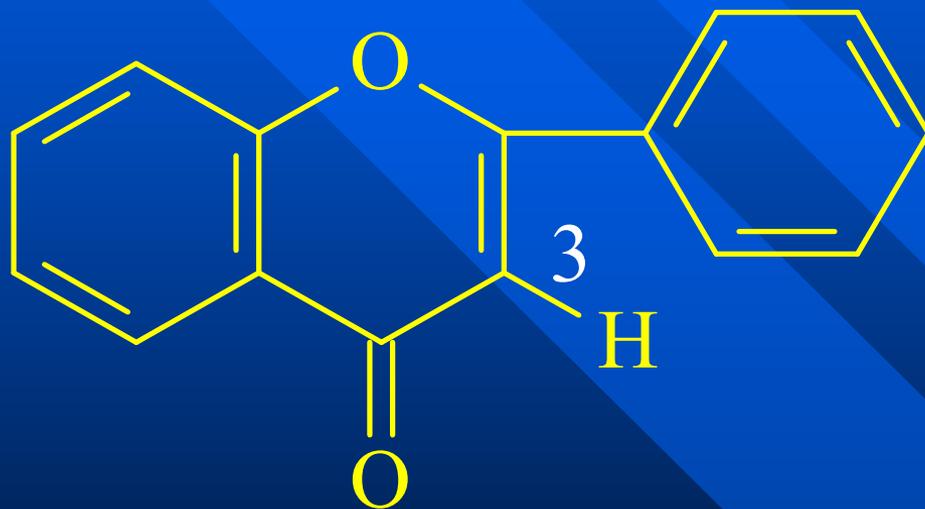


图 7-12 刺槐亭三甲硅醚衍生物在四氯化碳中的核磁共振谱

(三) C环质子

1. 黄酮类



H-3, δ 6.3

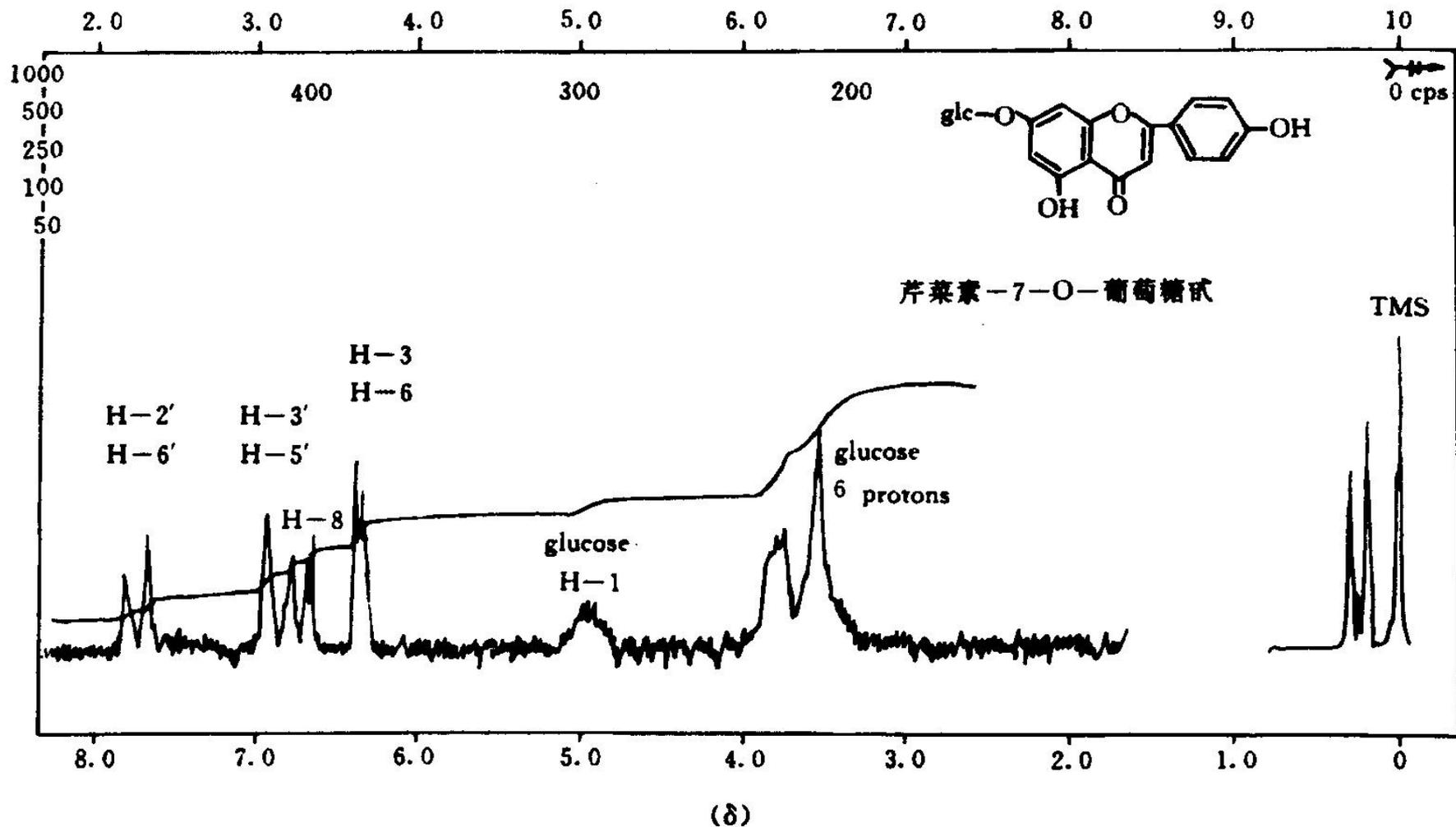
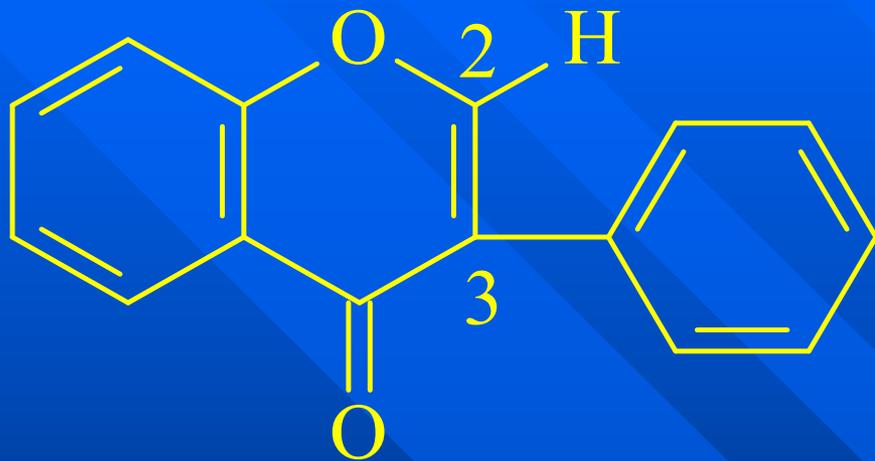


图 7-11 芹菜素-7-O-葡萄糖甙的三甲硅醚在四氯化碳中的核磁共振谱

2. 异黄酮类



H-2位于羰基 β 位，同时受羰基和苯环的负屏蔽作用，且通过碳与氧相连，故较一般芳香质子低场， $\delta 7.6-7.8$ 。

若用DMSO- d_6 作溶剂，则 $\delta 8.5-8.7$ 。

3. 二氢黄酮和二氢黄酮醇

1) 二氢黄酮



H-2, dd, $\delta 5.2$,
 $J_{\text{trans}} = 11\text{Hz}$
(反偶), $J_{\text{cis}} = 5\text{Hz}$ (顺偶)

两个H-3, 分别为dd峰, 中心位于 $\delta 2.8$, $J = 17\text{Hz}$ (偕偶), 5Hz (顺偶) 及 $J = 17\text{Hz}$ (偕偶), 11Hz (反偶)

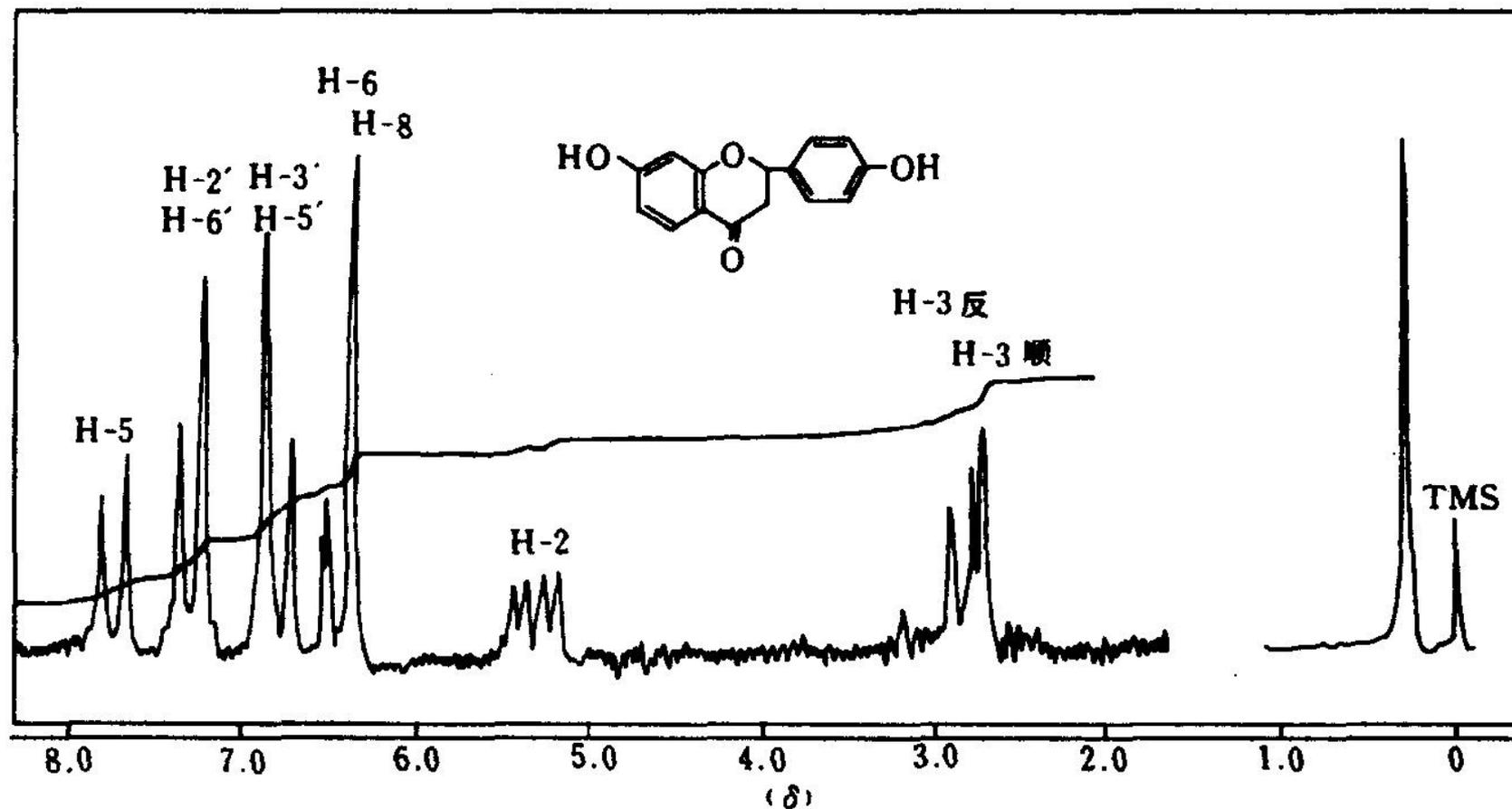
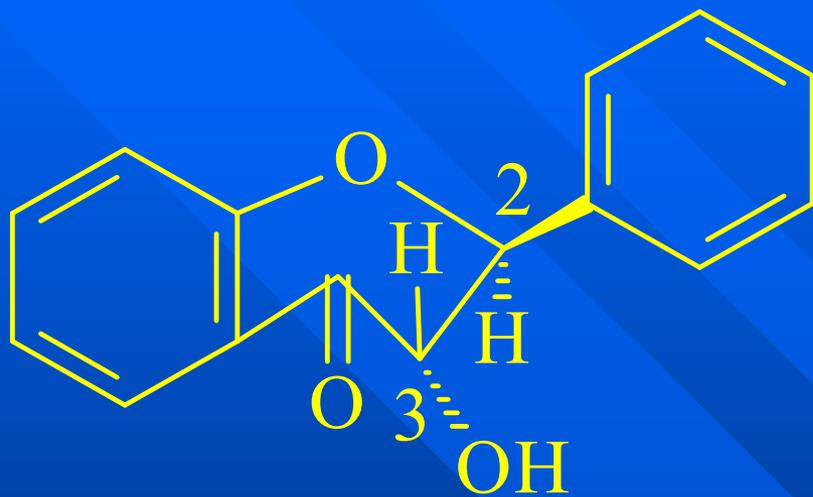


图 7-15 甘草素三甲硅醚在四氯化碳中的核磁共振谱

(2) 二氢黄酮醇



(2S, 3S)二氢黄酮

H-2与H-3为反式双直立键，
 $J=11\text{Hz}$

H-2 δ 4.9

H-3 δ 4.3

3-OH苷化，供电子能力下降，两个氢的 δ 值升高（向低场位移），可用于判断二氢黄酮醇苷中糖的位置。

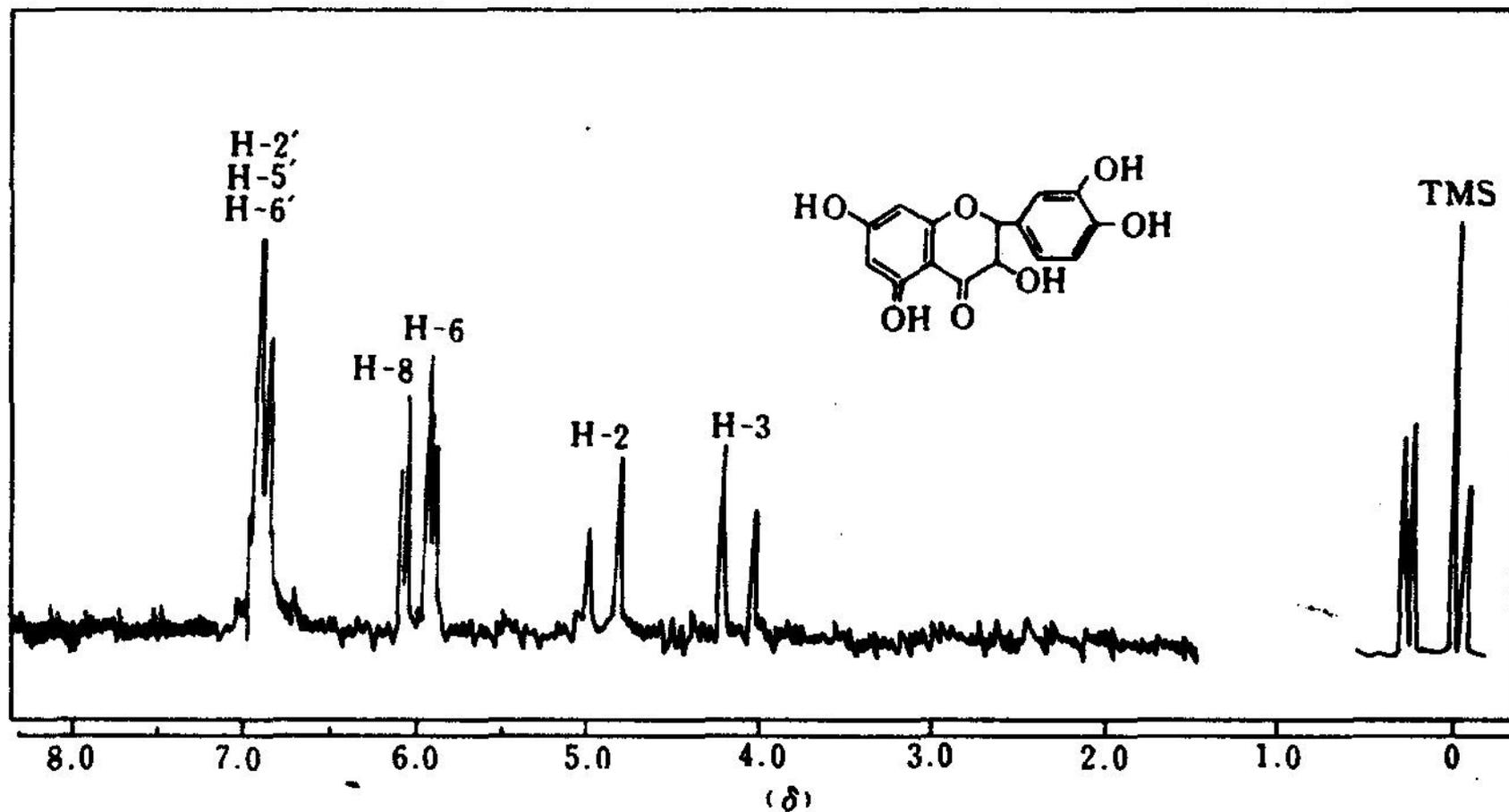
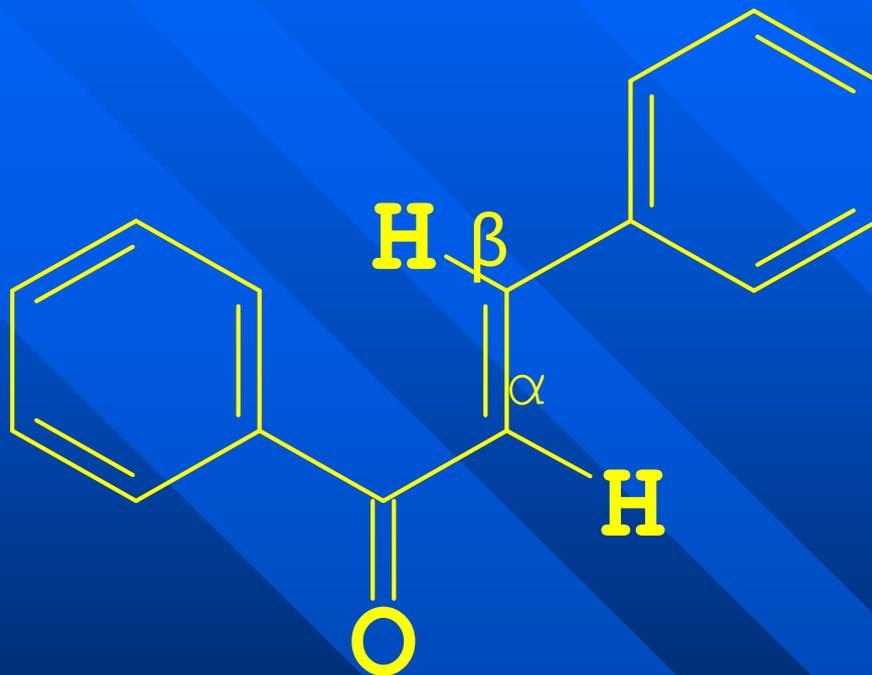


图 7-16 双氢槲皮素三甲硅醚在四氯化碳中的核磁共振谱

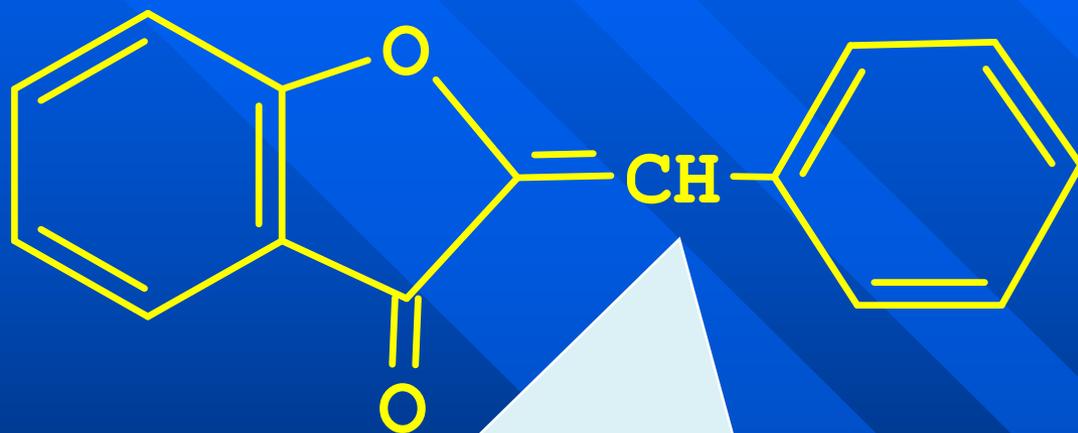
查耳酮：



H- α : δ 6.50-6.70 (1H,d, J=Ca.17.0)

H- β : δ 7.30-7.70 (1H,d, J=Ca.17.0)

橙酮：



苯氢： $\delta 6.50-6.70$ (1H,s)

$\delta 6.37-6.94$ (1H,s, DMSO-d6)

(四) 糖上的质子

1. 单糖苷类

糖与苷元相连时，糖上1"-H与其它H比较，一般位于较低磁场区。因-OR (R=苷元) 不表现供电子，仅表现吸电子的诱导作用，端基H受两个O的诱导，处于低场 ($\delta 4.0-6.0$)

1) 葡萄糖位于不同位置时端基H化学位移的区别：

C3-OR 1"-H的 δ 值约为5.8

C-5, C-6, C-7, C-4'-OR

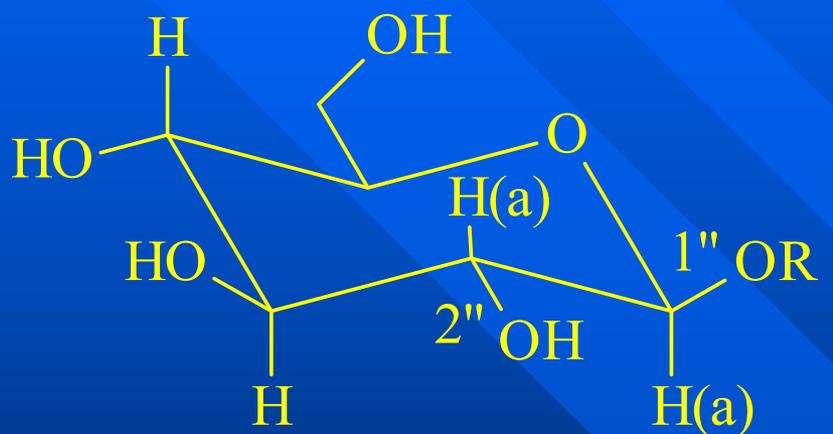
1"-H的 δ 值约为4.8-5.2

2) 葡萄糖苷与鼠李糖苷的区别

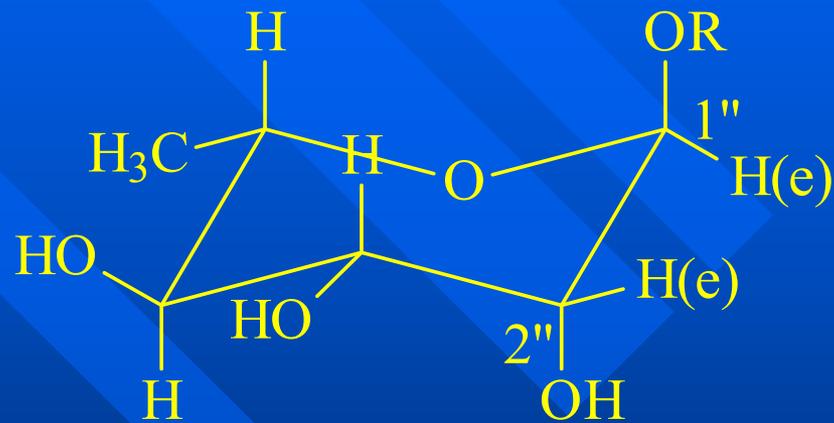
黄酮醇 3-O-葡萄糖苷 δ 5.8, d,
J=7Hz (二直立键偶合系统)

黄酮醇 3-O-鼠李糖苷 δ 5.0-5.1, d,
J=2Hz (二平伏键偶合系统)

另外鼠李糖上的C-CH₃ δ 0.8-1.2, d,
J=6.5Hz



β -D-glc



α -L-rha

糖上的氢

化合物	糖上的H-1''
黄酮醇3-O-葡萄糖苷	5.70-6.00
黄酮醇7-O-葡萄糖苷	4.80-5.20
黄酮醇4'-O-葡萄糖苷	
黄酮醇5-O-葡萄糖苷	
黄酮醇6及8-C-糖苷	
黄酮醇3-O-鼠李糖苷	5.00-5.10
二氢黄酮醇3-O-葡萄糖苷	4.10-4.30
二氢黄酮醇3-O-鼠李糖苷	4.00-4.20

2. 双糖苷类

- 末端糖上的H-1”因离黄酮母核较远，受到的负屏蔽作用较小，因而较H-1”处于较高场的位置。

苯环上其他取代基的氢：

取代基	δ
甲基	2.04-2.45 (3H,s)
乙酰氧基	2.30-2.45 (3H, s)
甲氧基	3.45-4.10 (3H, s)

四、 ^{13}C -NMR

方法：

- (1) 对比法：与简单的模型化合物如苯乙酮、桂皮酸及它们的衍生物光谱的比较；
- (2) 计算法：用经验的简单芳香化合物的取代位移加和规律进行计算；
- (3) 选用各种一维和二维NMR技术。

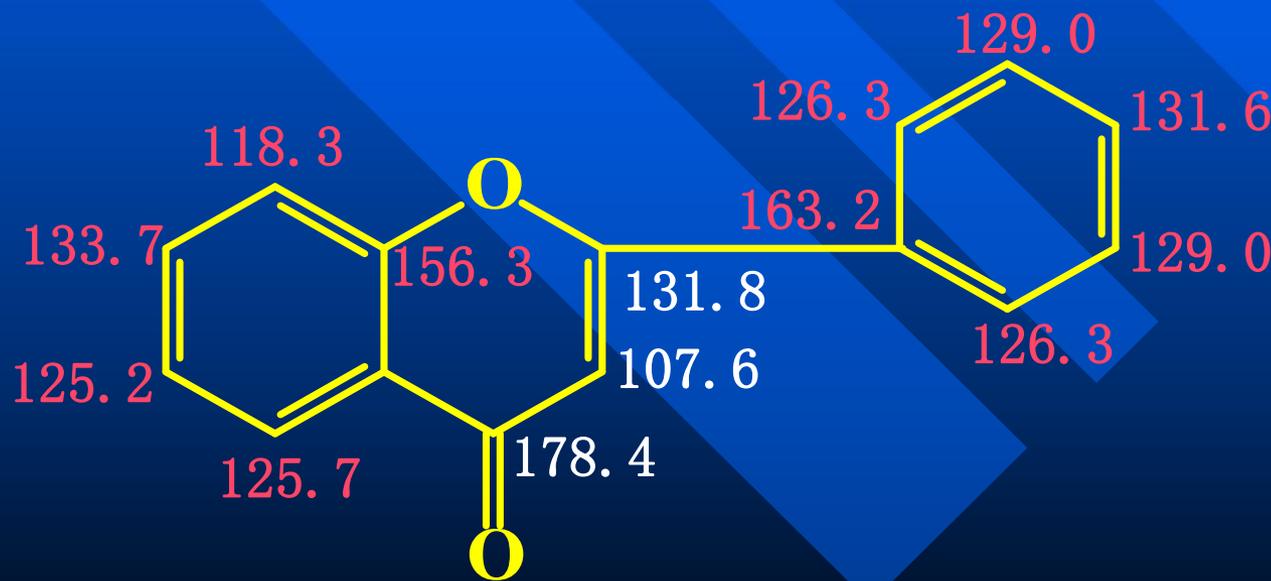
（一）骨架类型的判断

- 根据中央三碳链的碳信号，即先根据羰基碳的 δ 值，再结合C2、C3在偏共振去偶谱中的裂分和 δ 值判断。

C=O	C-2 (或C-β)	C-3 (或C-α)	归属
174.5~184.0(s)	160.5~163.2(s)	104.7~111.8(d)	黄酮类
	149.8~155.4(d)	122.3~125.9(s)	异黄酮类
	147.9(s)	136.0(d)	黄酮醇类
182.5~182.7(s)	146.1~147.7(s)	111.6~111.9(d) (=CH-)	橙酮类
188.0~197.0(s)	136.9~145.4(d)	116.6~128.1(d)	查耳酮类
	75.0~80.3(d)	42.8~44.6(t)	二氢黄酮类
	82.7(d)	71.2(d)	二氢黄酮醇类

(二) 黄酮类化合物取代图式的确定方法

- 黄酮类化合物中芳香碳原子的信号特征可以用来确定取代基的取代图式。
- 以黄酮为例，其 ^{13}C -NMR信号如下所示：



1. 取代基位移的影响

X	Z _i	Z _o	Z _m	Z _p
OH	26.6	-12.8	1.6	-7.1
OCH ₃	31.4	-14.4	1.0	-7.8

-OH及-OCH₃的引入将使直接相连碳原子(α -碳)信号大幅度地向低场位移，邻位碳原子(β -碳)及对位碳则向高场位移。间位碳虽也向低场位移，但幅度很小。

- A-环上引入取代基时，位移效应只影响到A环，而B-环上引入取代基时，位移效应只影响到B环。若是一个环上同时引入几个取代基时，其位移效应将具有某种程度的加和性。

- 黄酮母核上引入5-OH时，不仅影响A环碳原子的化学位移，还因C₅-OH与C₄=O形成分子内氢键缔合，故可使C₄，C₂信号向低场移动(分别为+4.5及+0.9)，而C-3信号向高场移动(-2.0)。C₅-OH如果被甲基化或苷化(氢键缔合遭到破坏)，则上述信号将分别向高场位移。

2. 5, 7-二羟基黄酮类中C-6及C-8信号的特征

- 对大多数5, 7—二羟基黄酮类化合物来说，C-6(d)及C-8(d)信号在 $\delta 90.0 \sim 100.0$ 的范围内出现，且C-6信号总是比C-8信号出现在较低的磁场。
- 在二氢黄酮中两者差别较小，约差0.9个化学位移单位，但在黄酮及黄酮醇中差别较大，约为4.8。
- C-6或C8有无烷基或者芳香基取代可通过观察 $^{13}\text{C-NMR}$ 上C-6, C-8信号是否发生位移而加以认定。

生松素(pinocembrin)及其6-C-甲基及8-C-甲基 衍生物的C-6, C-8

化合物	C-6	C-8
5,7-dihydroxyflavanone (pinocembrin)	96.1	95.1
6-C-methylpinocembrin	102.1	94.7
8-C-methylpinocembrin	95.7	101.9

化合物	C-6	C-8
3',4',5,7-tetrahydroxyflavanone (luteolin)	99.2	94.2
8-C-benzyluteolin	98.6	103.8
6-C-hydroxyluteolin	140.4	93.6

木犀草素(luteolin)，即使因其C6上联接的H被-OH取代而向低场大幅度的位移，C-8信号也未因此而发生大的改变。