

# Продолжение классификации

## 2. Флавонолы – флавонол-3-олы

- Гликозиды кверцетина:
- Рутин – 3-рутинозид (глюкорамнозид) кверцетина содержится в траве фиалки, пустырника, горца перечного, зверобоя, в гречихе, плодах и бутонах софоры японской, плодах аронии.

## 2. Флавонолы – флакон-3-олы

- Гликозиды кверцетина:
- Авикулярин – 3-арабинозид кверцетина содержится в траве горца птичьего.

## 2. Флавонолы – флавоон-3-олы

- Гликозиды кверцетина:
- Гиперозид – 3-галактозид кверцетина содержится в траве горца почечуйного, зверобоя, цветках и плодах боярышника.

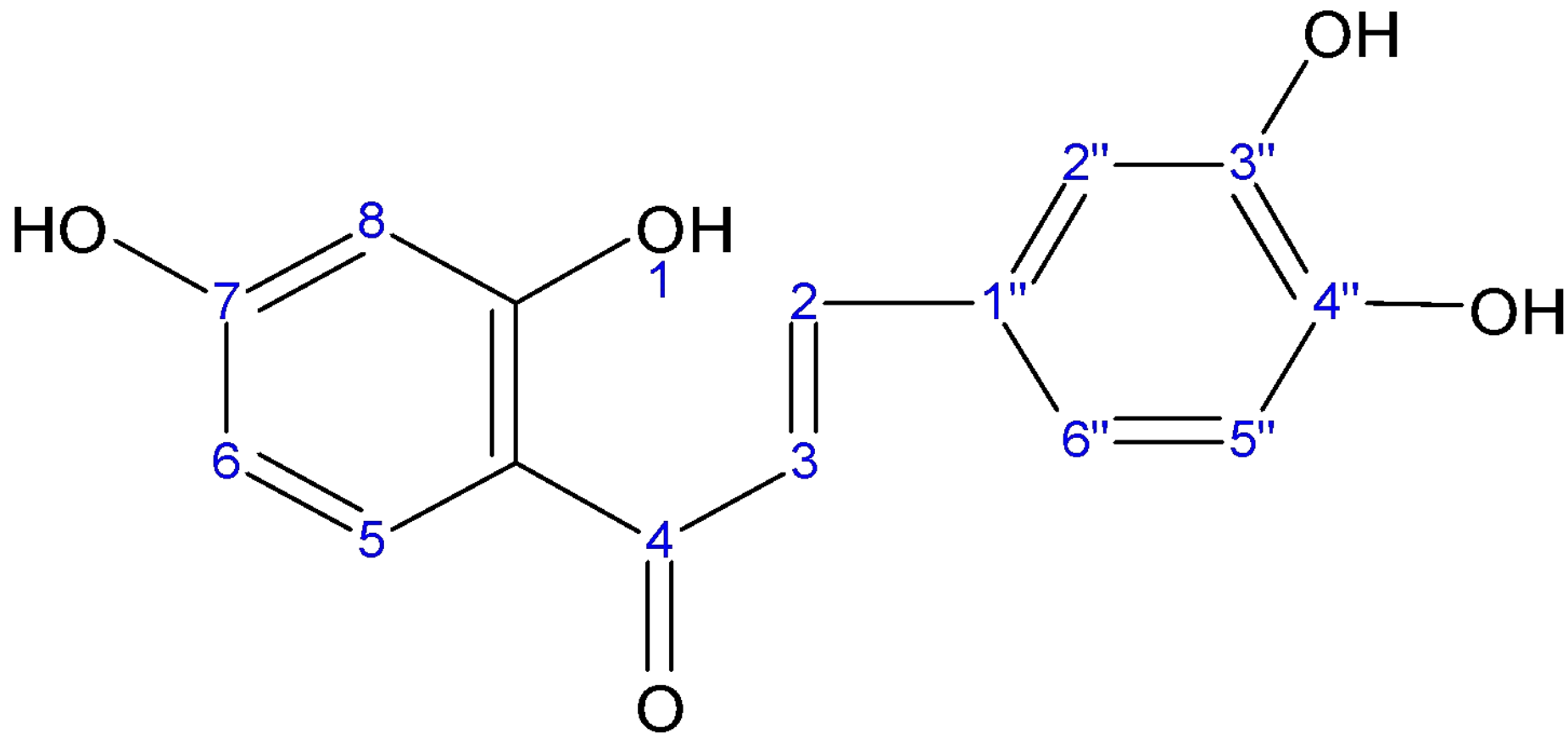
## 2. Флавонолы – флавоон-3-олы

- Гликозиды кверцетина:
- Кверцитрин – 3-рамнозид кверцетина содержится в траве горца птичьего, цветках боярышника.

## **1.3. Эуфлавоноиды с разорванным гетероциклом**

# Халконы и дигидрохалконы

- а) **бутеин – 2,4,3',4'-тетраоксихалкон** содержится в траве череды в свободном виде и в виде гликозидов.

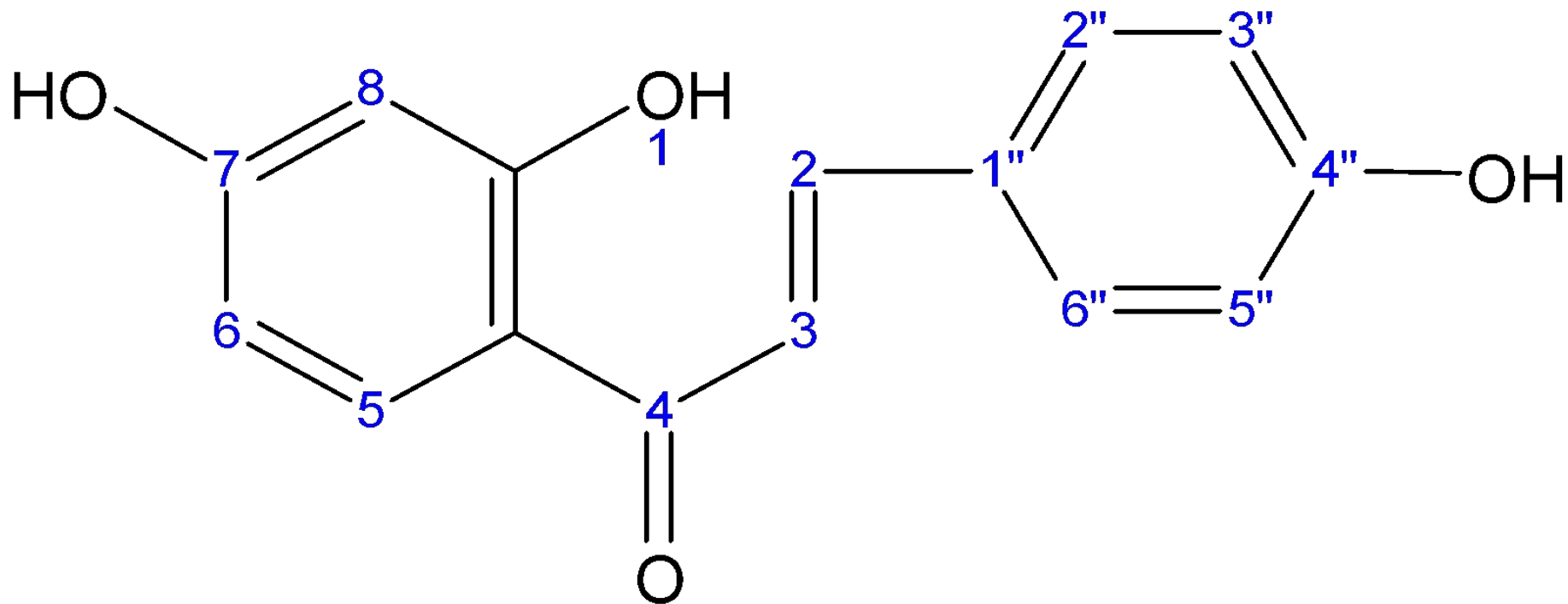


**бутеин**



## **- Халконы и дигидрохалконы**

- **б) изоликвиритигенин – 2,4,4'-триоксихалкон содержится в корнях солодки.**

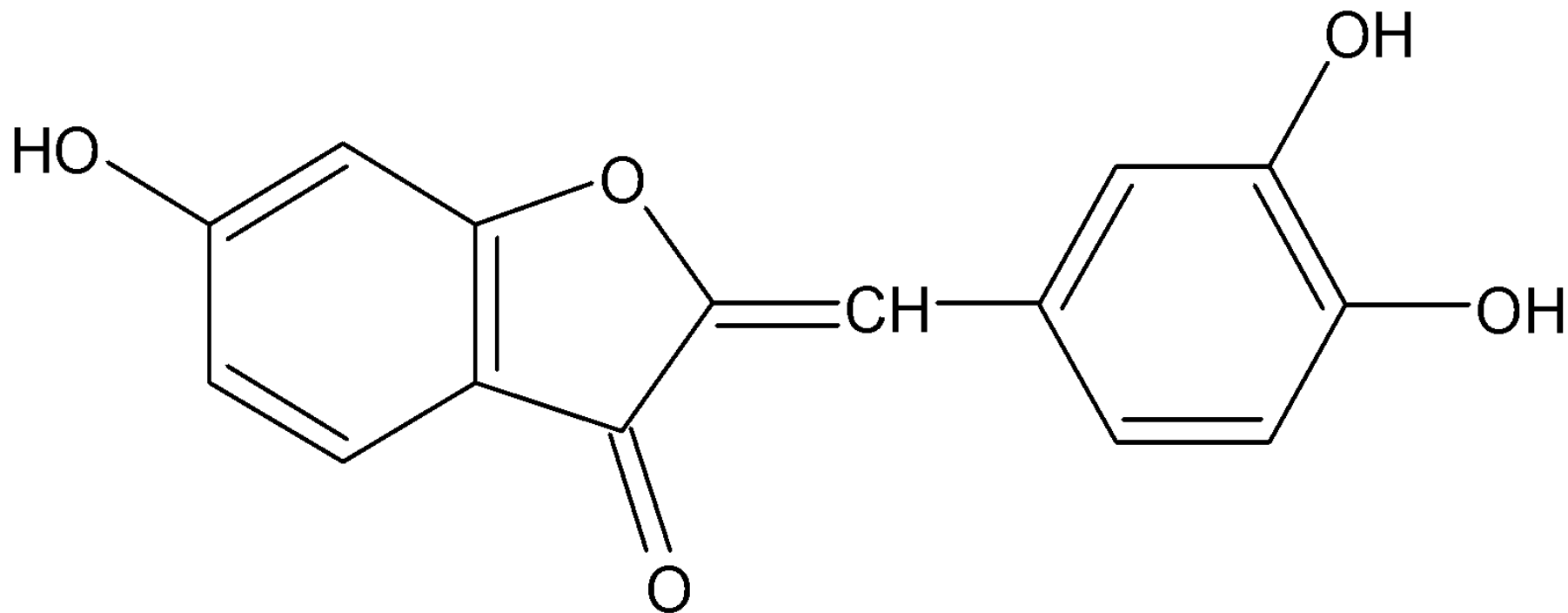


**ИЗОЛИКВИРИТИГЕНИН**

## **1.4. Эуфлавоноиды с 5-членным гетероциклом**

# Ауроны

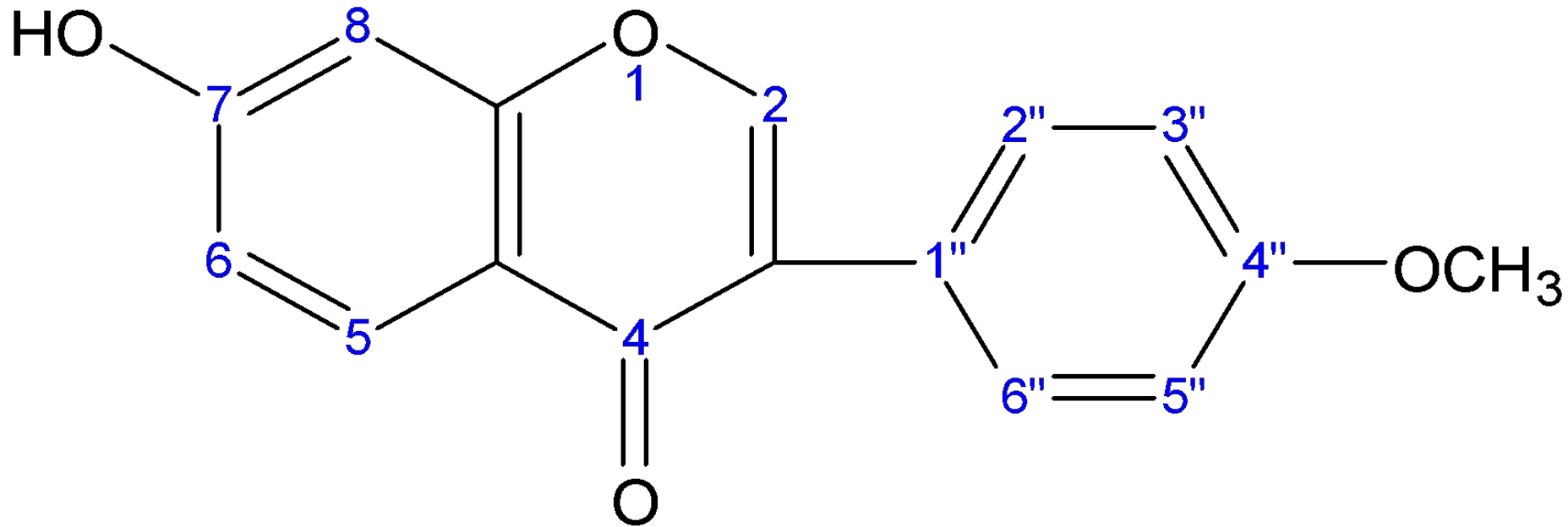
- Ауроны имеют разнообразную структуру.
- Они встречаются в растениях семейства астровых.
- В растениях присутствуют в форме гликозидов.
- Сальфуретин и его 7-гликозид содержатся в траве череды.



**сальфуретин**

## **2. Изофлавоноиды**

- **Изофлавоноиды в растении встречаются как производные изофлавона.**
- **Генистеин – 5,7,4'-триоксиизофлавоноид и даидзеин – 5,7,3',4'-тетраоксиизофлавоноид содержатся в створках фасоли и других растений сем. Бобовые.**
- **Формононетин – 7,4'-метоксиизофлавоноид и его 7-гликозид ононин содержатся в корнях стальника полевого.**



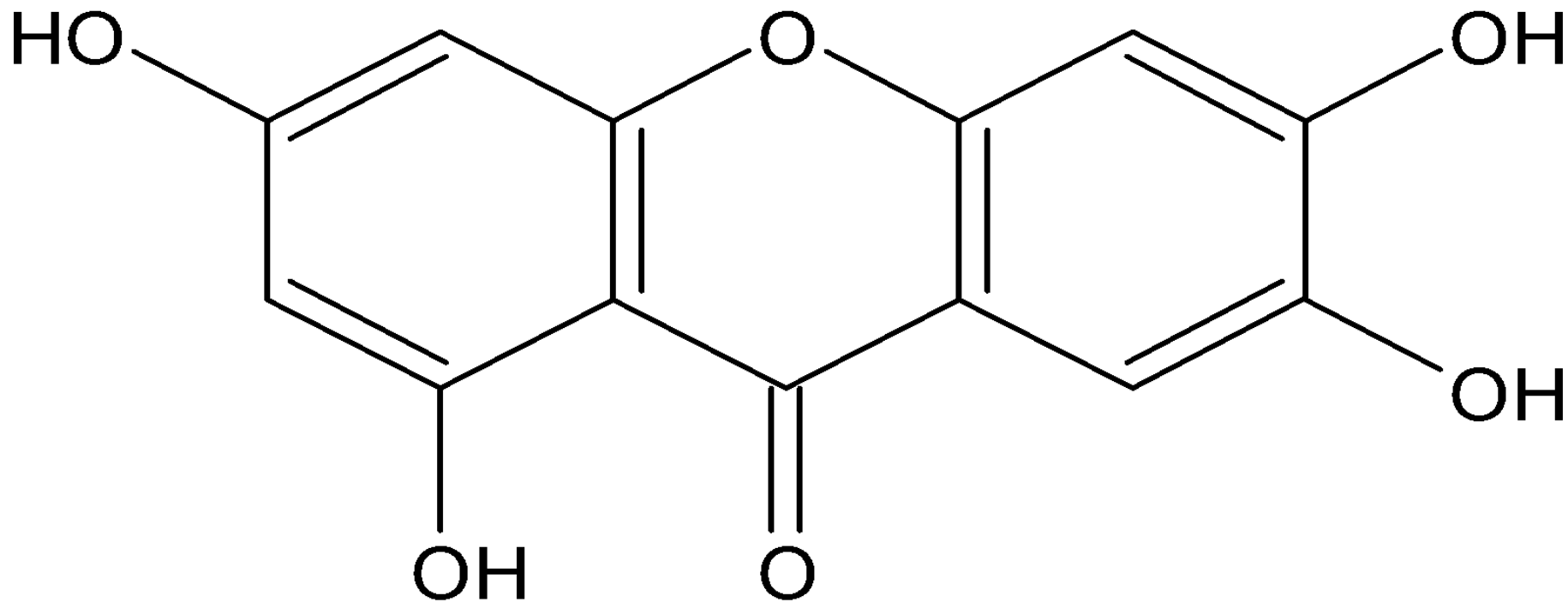
**формонетин**



## **4. Другие классы флавоноидов**

# 1. Ксантоны

- **Алпизарин и его 6-С-гликозид мангиферин содержатся в траве золототысячника и копеечника альпийского.**



**алпизарин**

## **2. Флаволигнаны –**

- силибин, силимарин содержатся в плодах расторопши пятнистой.**

## **5. Физические и химические свойства флавоноидов**

## **5.1. Физические свойства**

## Флавоноиды – аморфные или кристаллические соединения:

- бесцветные (изофлавоны, катехины, лейкоантоцианидины, флавононолы),
- желтые (флавоны, флавонолы, флаваноны) и бледно-желтые (флавоны, ксантоны),
- оранжевые, ярко-желтые (халконы и ауроны),
- окрашенные в красный, оранжевый, розовый, фиолетовый или синий цвета в зависимости от реакции среды (антоцианидины).

- **Гликозиды, катехины и лейкоантоцианидины растворимы в воде, этаноле, метаноле различной концентрации, не растворимы в органических растворителях.**
- **Свободные агликоны, за исключением катехинов и лейкоантоцианидинов не растворимы в воде, но растворимы в этаноле, метаноле и других органических растворителях.**
- **Все флавоноиды растворимы в пиридине, ДМФА, щелочах.**



- **Без запаха, горького вкуса, с определенной температурой плавления (гликозиды – 100-180°C, агликоны до 300 °C).**
- **Обладают оптической активностью.**
- **Имеют характерные УФ-спектры поглощения с 2 максимумами, а также – ИК-спектры.**

## **5.2. Химические свойства**

- **1. Гликозиды флавоноидов подвергаются кислотному и ферментативному гидролизу до агликонов и сахаров.**
- **О-гликозиды гидролизуются легко, С-гликозиды только в жестких условиях смесью Килиани (конц. хлороводородная и уксусная кислоты).**

- **2. Наличие колец А и В способствует:**
- **Образованию комплексных соединений с солями металлов.**
- **С солями железа в зависимости от количества гидроксильных групп комплексные соединения окрашиваются в зеленый, синий до коричневого цвета.**
- **С солями алюминия наблюдается желтая окраска или желто-зеленая флюоресценция.**
- **Реакции азосочетания с солями диазония с образованием азокрасителя.**

- **3. Флавоноиды с пироновым циклом (флавоны и флавонолы) способны:**
- **Восстанавливаться атомарным водородом в кислой среде до антоцианидинов.**
- **Растворяться в щелочах с образованием растворимых в воде фенолятов.**

- **4. Флавоноиды с пирановым циклом (катехины, лейкоантоцианидины) способны легко окисляться до производных флавона и флавонола.**

- **5. Флавоноиды при сплавлении в жестких условиях со щелочью распадаются на составные части, что используется при установлении структуры.**

# 6. Оценка качества сырья. Методы анализа



## **6.1. Качественный анализ**

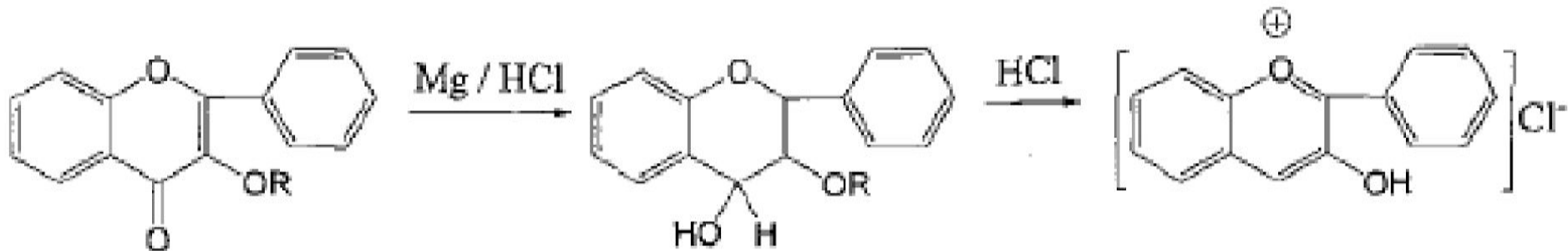
# **Цветные реакции**

## **(химические методы)**

## Проба Синода (цианидиновая проба)

- Реакция основана на способности окисленных форм флавоноидов восстанавливаться атомарным водородом в кислой среде, полученным по реакции взаимодействия кислоты с металлическим магнием или цинком до антоцианидинов (проба Синода).
- В кислой среде образуются оксониевые соли, окраска которых зависит от структуры флавоноида.

- Флавоны дают оранжево-красные, флавонолы от розовой до малиновой окраски соли.
- Антоцианидины, халконы и ауроны в кислой среде сразу дают окрашенные оксониевые соли.
- ГФ – бузины черной цветки, кукурузы столбики с рыльцами, рябины обыкновенной плоды.



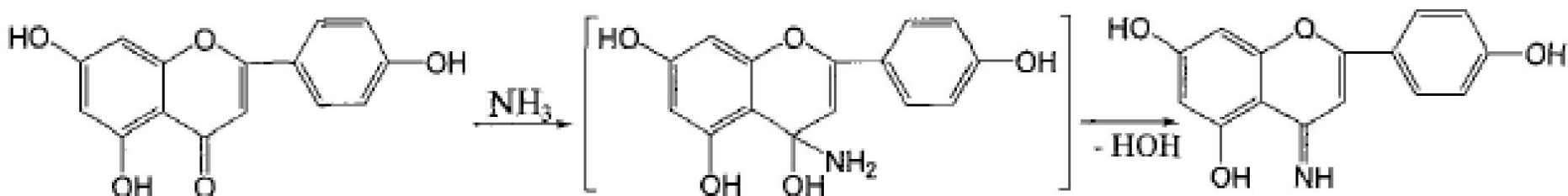
## Проба Брианта

- Проводится в случае положительной цианидиновой пробы.
- Реакция дает возможность сделать заключение о присутствии в сырье гликозидов и агликонов.

- **В пробирку, где проводилась проба Синода, добавляют октанол и встряхивают:**
- **Если окраска перешла в октанол, то в сырье содержатся только агликоны, растворимые в октаноле.**
  - **Если окраска осталась в водной фазе, то в сырье содержатся только гликозиды, растворимые в воде.**
  - **Если окрасились оба слоя, то в сырье содержатся и агликоны, и гликозиды.**

# Реакция с парами аммиака или водным раствором натрия карбоната

Нуклеофильность карбонильной группы в реакциях замещения у флавонов и флавонолов понижена, однако взаимодействие с аммиаком проходит без нагревания, при этом образуются имины желтого цвета:

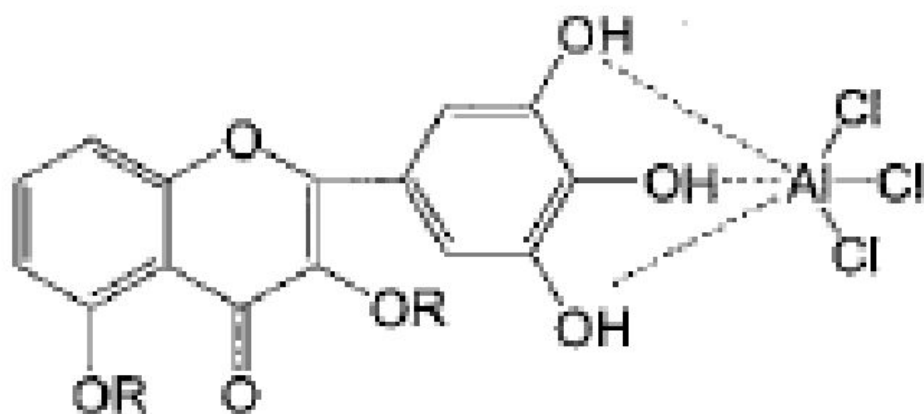
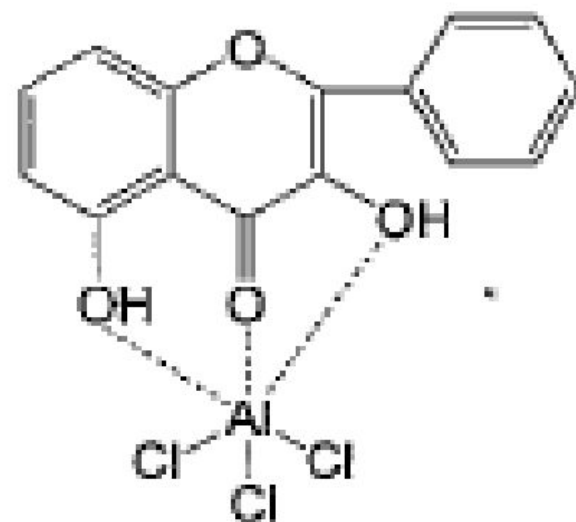
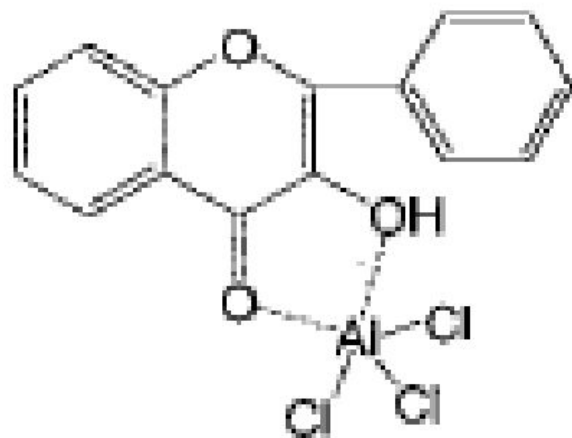
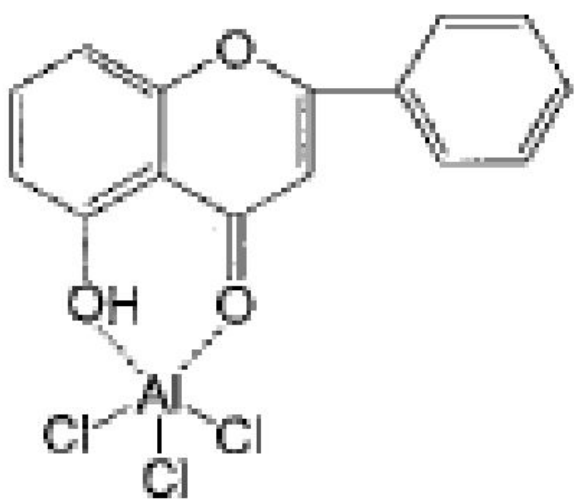


<b>УФ, 300 нм</b>	<b>Изменение цвета</b>	<b>Кроме изофлавонов</b>
<b>Видимый свет</b>	<b>Желтый</b>	<b>Флавоны, флавононы, флавонолы</b>
	<b>Оранжево- красный</b>	<b>Халконы, ауроны</b>

## **Реакция с 1-5% спиртовым раствором алюминия хлорида**

- **Образуются хелатные комплексы за счет водородных связей, возникающих между карбонильной и оксигруппой.**
- **ГФ – сушеницы топяной трава.**





<b>1-3% р-р AlCl<sub>3</sub> в спирте</b>	<b>Видимая область</b>	<b>Желтый</b>	<b>Флавоны, флавонолы, халконы, ауроны</b>
	<b>УФ, 254 нм</b>	<b>Желто- коричневый</b>	<b>Флавоны</b>
		<b>Желтый</b>	<b>Халконы</b>
		<b>Желто-зеленый</b>	<b>Флавонолы</b>
		<b>Зеленый</b>	<b>Ауроны</b>
<b>5% р-р AlCl<sub>3</sub> в спирте и пары NH<sub>3</sub></b>	<b>УФ, 254 нм</b>	<b>Красный</b>	<b>Халконы</b>
		<b>Коричнево- желтый</b>	<b>Изофлавоны</b>
		<b>Оранжевый</b>	<b>Ауроны</b>

# Реакция с 1-10% раствором основного ацетата свинца

Антоцианы дают синий аморфный осадок, частично растворимый в кислотах, при этом раствор приобретает розовую или красную окраску (плоды черники).

1% р-р ацетата свинца	Красный осадок	Флавонолы
	Желтый	Флавоны
10% р-р ацетата свинца	Ярко-желтый	Флавоны, халконы, ауроны, флавонолы с диоксигруппировкой
	Красный, синий	Антоцианы

## **Реакция с 10% спиртовым раствором натрия гидроксида**

- **Антоцианы образуют соли оливково-зеленого цвета (плоды черники).**

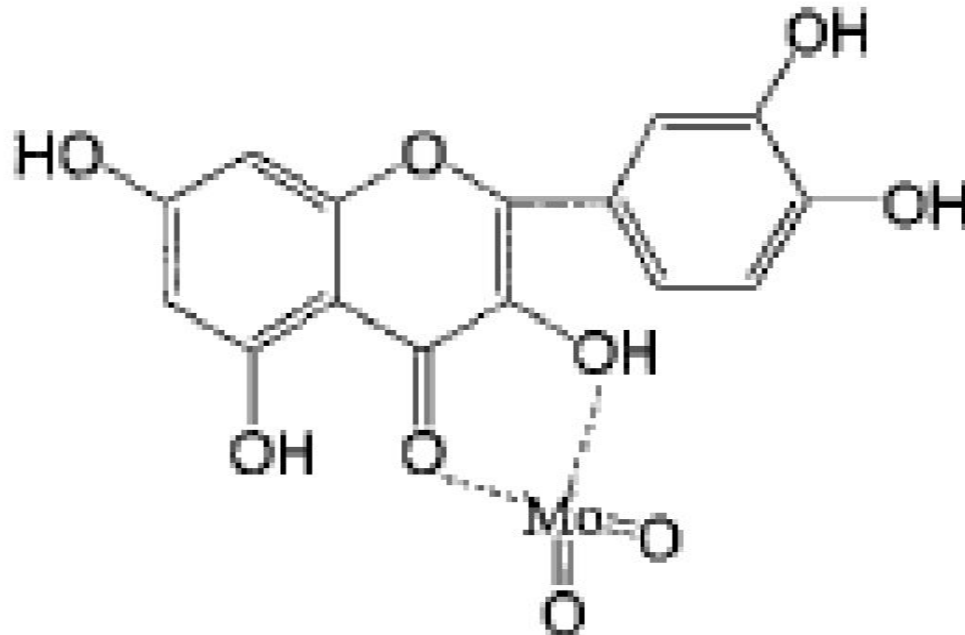
## **Реакция азосочетания с дiazосоединениями**

- **Образуются азокрасители желтого, оранжевого, красного, вишнево-красного, коричневого цветов.**

# С молибдатом натрия

**Желтый**

**Флавоноиды с диоксигруппировкой**

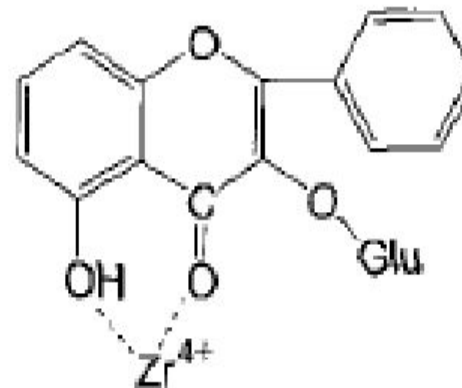
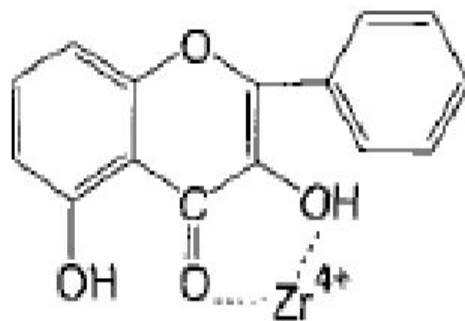


# Реакция Мартини-Беттоло

<b>Р-р насыщ. <math>SbCl_5</math> в <math>CCl_4</math></b>	<b>Оранжевый или желтый</b>	<b>Флавоны, флавонолы</b>
	<b>Желтый</b>	<b>Флаваноны, изофлавоны</b>
	<b>Красный или красно- фиолетовый</b>	<b>Халконы</b>

# Реакция Хорхаммера и Миллера

2% р-р хлорокиси циркония в метаноле	Видимая область	Желтый	5-оксифлавоны, 5-окси-флавонолы
	УФ, 254 нм	Зеленый	5-оксифлавонолы



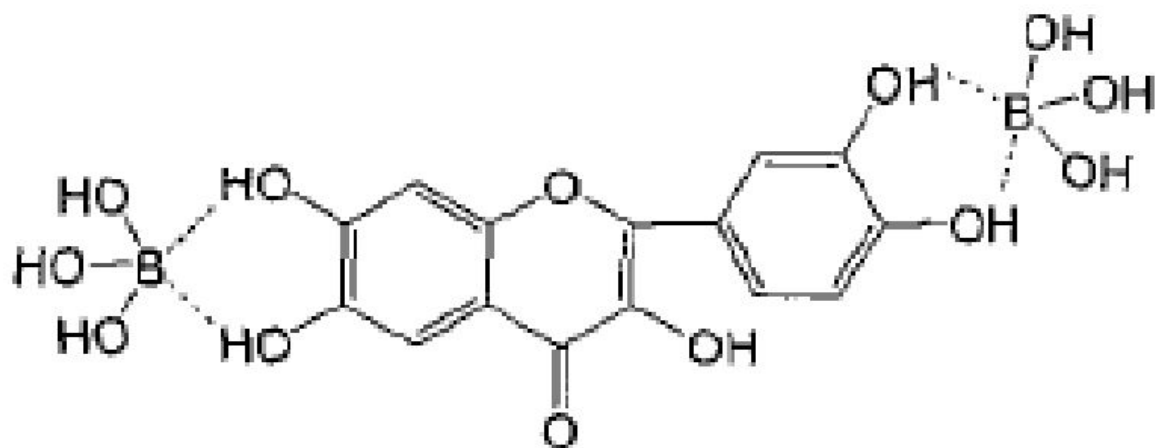
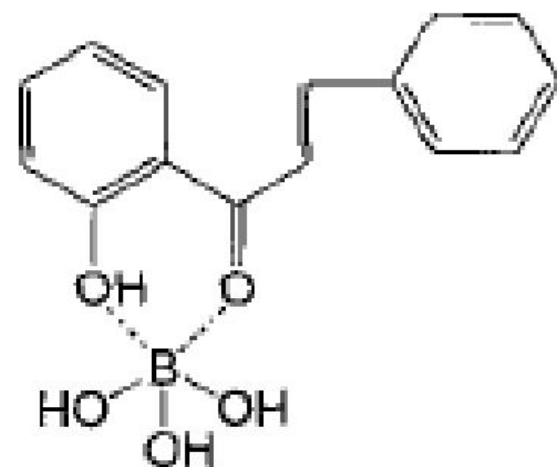
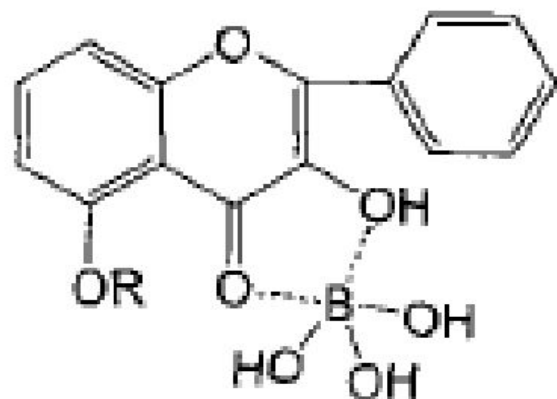
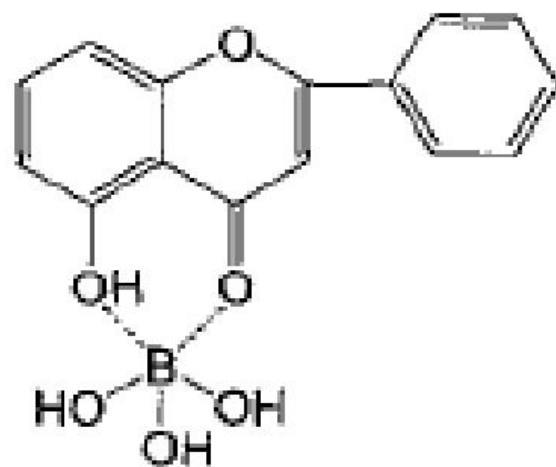


# С растворами кислот

<b>10% р-р щавелевой к-ты в 50% водном ацетоне</b>	<b>Яркий осадок</b>	<b>Антоцианы</b>
<b>НCl 1% р-р (хмеля соплодия ГФ) или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	<b>Желтый</b>	<b>Флавоны, флавонолы</b>
	<b>Желто- коричневый до красно- коричневого красное окрашивание</b>	<b>Изофлавоны  лейкоантоциан ы</b>

# С растворами борной кислоты

<b>Ректив Димрота (нас. р-р борной кислоты в уксусном ангидриде), 100-110°С</b>	<b>УФ, 254 нм</b>	<b>Желтый, оранжевый</b>	<b>5- оксифлавонол ы и их метилловые эфирь</b>
<b>3-5% водн. р- ры борной кислоты</b>	<b>Видимая область</b>	<b>Белый или желтоватый осадок</b>	<b>Все флавоноиды</b>
<b>Р-р борной кислоты в ацетоне</b>	<b>Видимая область</b>	<b>Желтый</b>	<b>5-окси- флавоны</b>



# Госсипетиновая проба

<b>2% р-р п-бензохинона в спирте</b>	<b>Красный</b>	<b>5,8-диоксизамещенные флавоноиды</b>
--	----------------	--

# Реакция с реактивом Вильсона

Реакция отличия флавоноидов от фуранохромонов. Комплексы не разрушаются лимонной кислотой.

<b>0,5 г борной к-ты+ 0,5 г лимонной к-ты в 20 мл безводного ацетона, 100-105°С</b>	<b>Видимая область</b>	<b>Ярко- желтый</b>	<b>5-оксифлавоны, 5-оксифлавонолы и их метиловые эфиры</b>
	<b>УФ</b>	<b>Желто- зеленый</b>	
	<b>УФ</b>	<b>Желтый</b>	<b>Дигидрохалконы</b>