Продолжение классификации

2. Флавонолы – флавон-3-олы

- **<u>Гликозиды кверцетина:</u>**

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

2. Флавонолы – флавон-3-олы

- **<u>Гликозиды кверцетина:</u>**

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

2. Флавонолы – флавон-3-олы

- **<u>Гликозиды кверцетина:</u>**

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

2. Флавонолы – флавон-3-олы

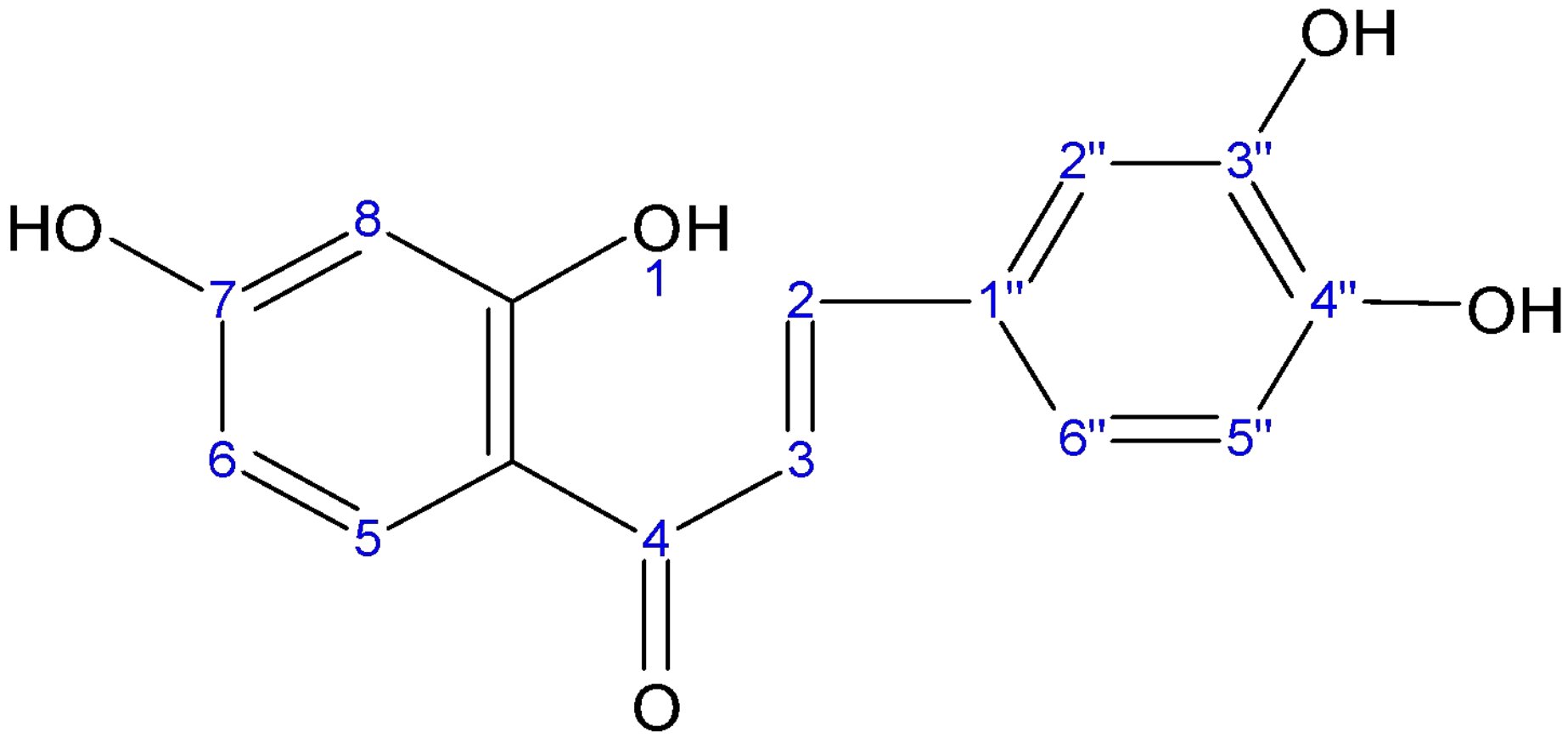
- **<u>Гликозиды кверцетина:</u>**

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

1.3. Эуфлавоноиды с разорванным гетероциклом

Халконы и дигидрохалконы

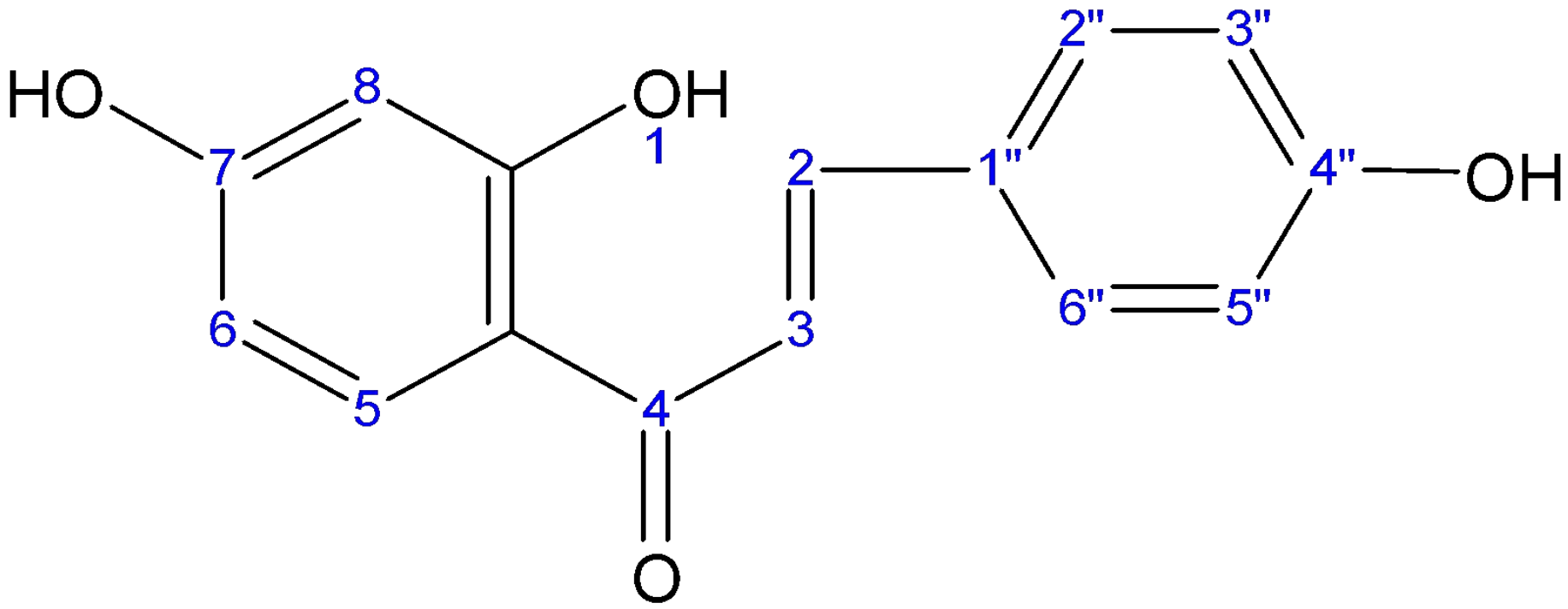
- а) бутеин – 2,4,3′,4′-тетраоксихалкон содержится в траве череды в свободном виде и в виде гликозидов.



бутеин

- Халконы и дигидрохалконы

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

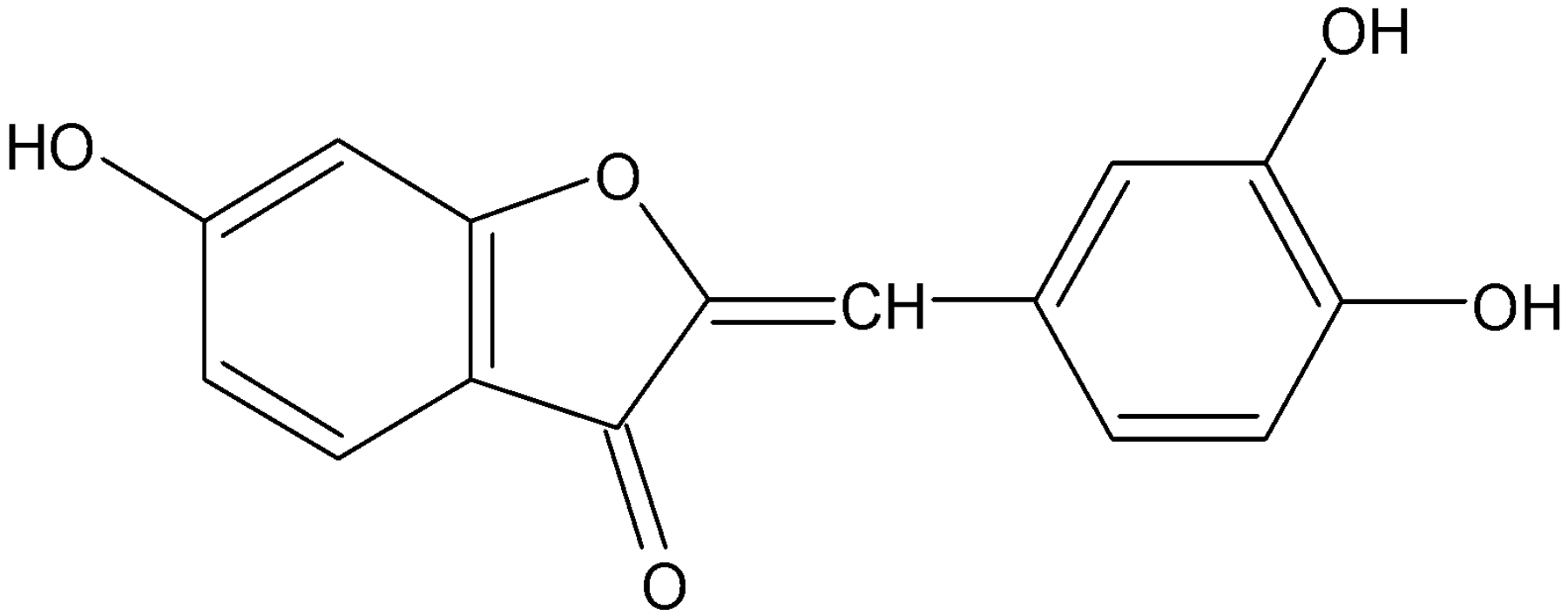


изоликвиритигенин

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.



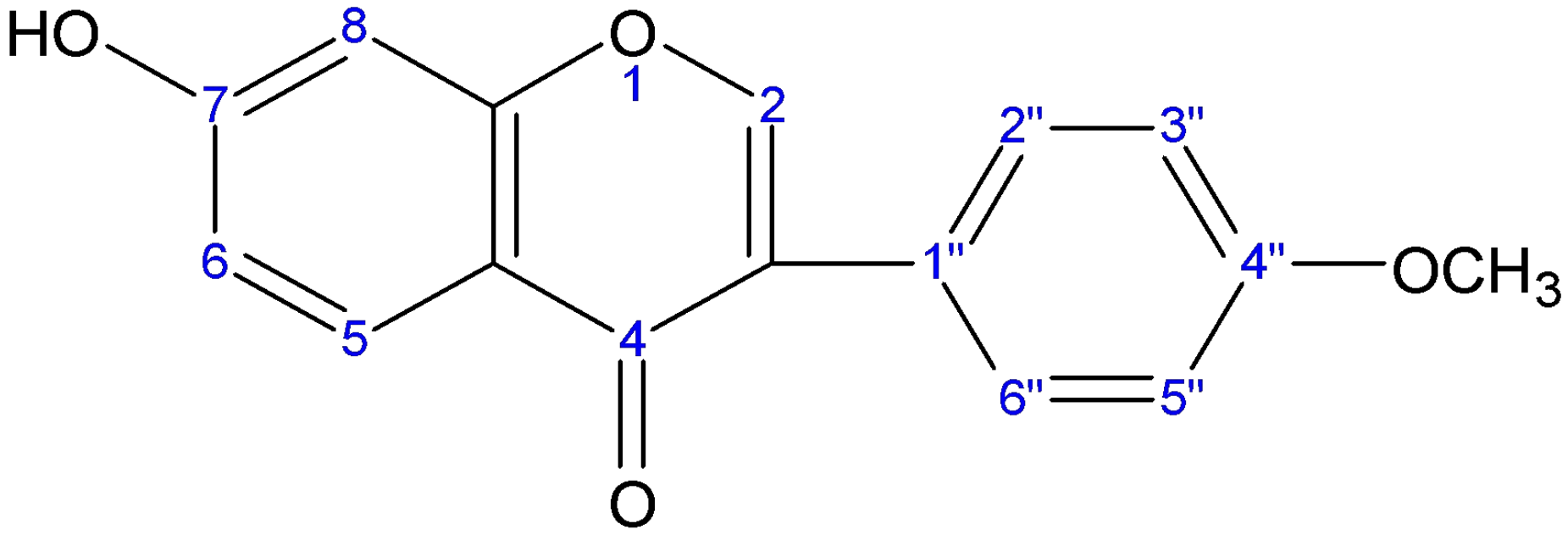
сальфуретин

2. Изофлавоноиды

- **Изофлавоноиды в растении встречаются как производные изофлавона.**

- **Генистеин – 5,7,4′-триоксиизофлавон и даидзеин – 5,7,3′,4′-тетраоксиизофлавон содержатся в створках фасоли и других растений сем. Бобовые.**

- **Формононетин – 7,4′-метоксиизофлавон и его 7-гликозид ононин содержатся в корнях стальника полевого.**

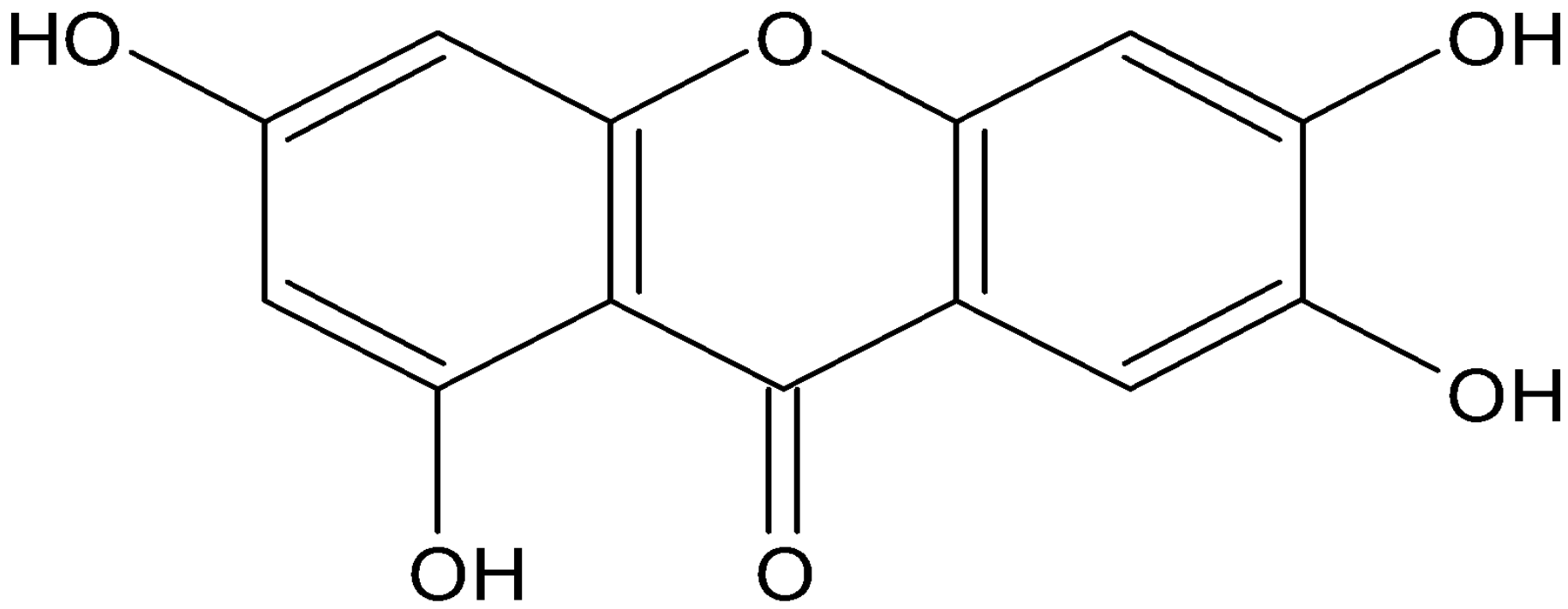


формононетин

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, фуксиновый 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°С, агликоны до 300 ° С).**

- **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

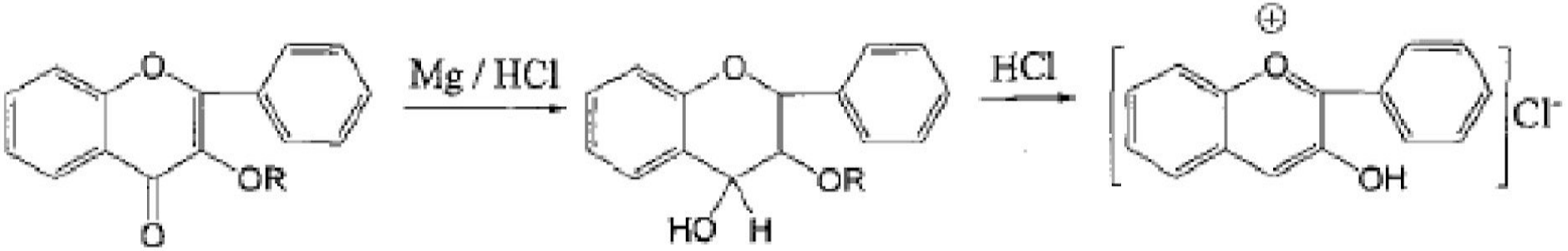
Цветные реакции

(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 дают сразу дают окрашенные оксониевые соли.**
- **ГФ – бузины черной цветки, кукурузы столбики с рыльцами, рябины обыкновенной плоды.**



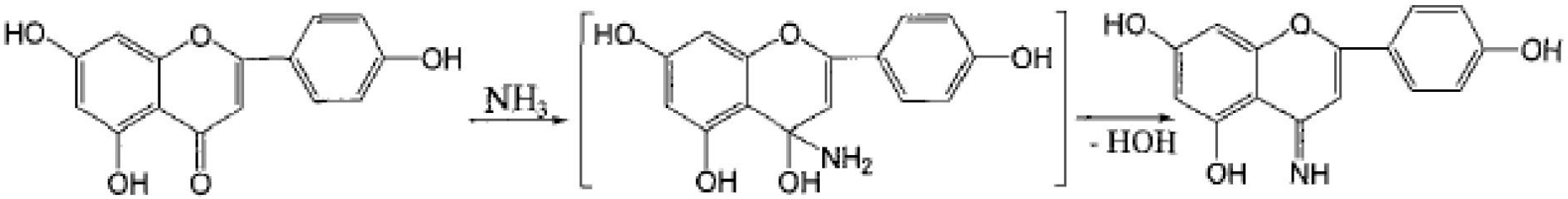
Проба Брианта

- 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

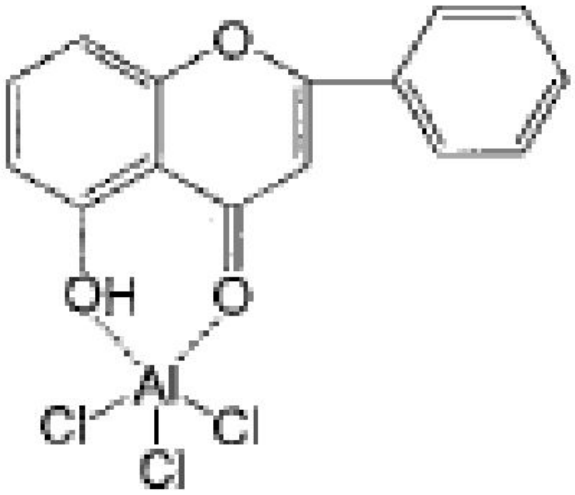
Нуклеофильность карбонильной группы в реакциях замещения у флавонов и флавонолов понижена, однако взаимодействие с аммиаком проходит без нагревания, при этом образуются имины желтого цвета:

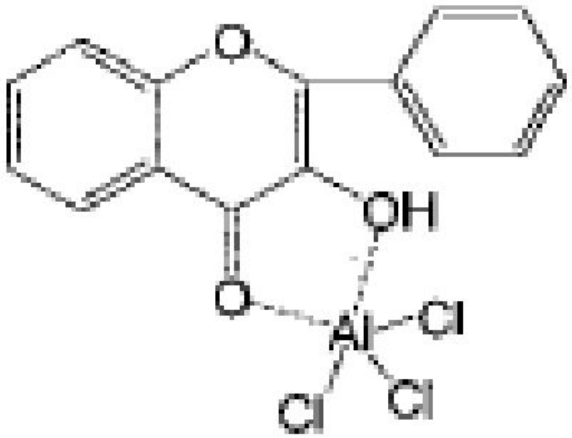


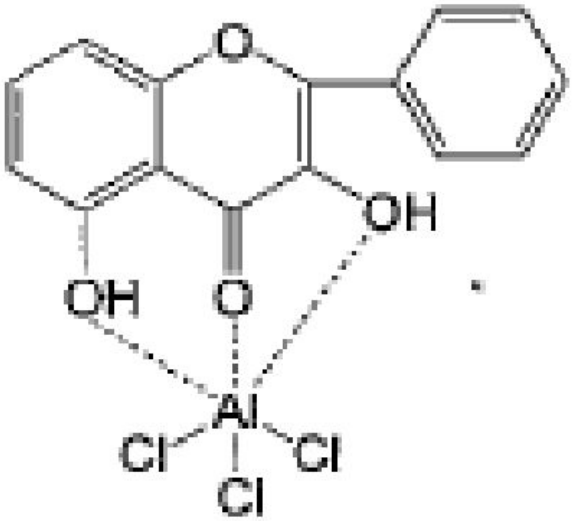
УФ, 300 нм	**Изменение цвета**	**Кроме изофлавонов**
Видимый свет	**Желтый**	**Флавоны, флавононы, флавонолы**
	Оранжево-красный	**Халконы, ауроны**

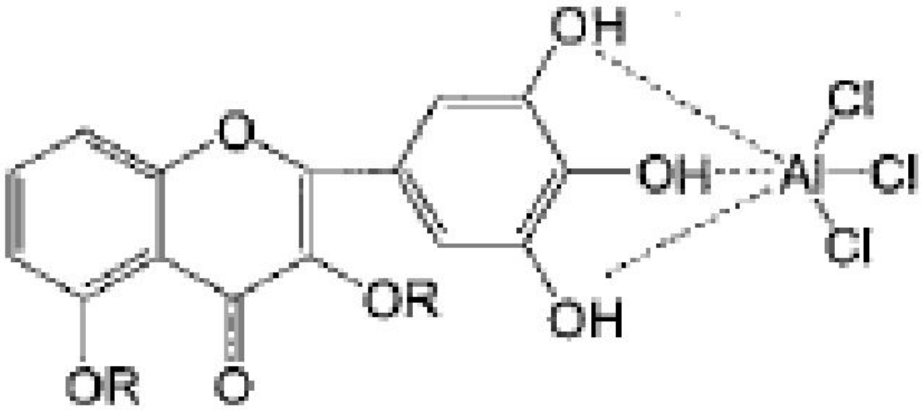
Реакция с 1-5% спиртовым раствором алюминия хлорида

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


O
OH
O
Al
Cl
Cl
Cl


O
OH
O
Al
Cl
Cl
Cl


O
OH
OH
O
Al
Cl
Cl
Cl


OH
O
OH
Al
Cl
Cl
Cl
OR
OH
OR
O

1-3% р-р $AlCl_3$ в спирте	Видимая область	Желтый	Флавоны, флавонолы, халконы, ауроны
	УФ, 254 нм	Желто-коричневый	Флавоны
		Желтый	Халконы
		Желто-зеленый	Флавонолы
		Зеленый	Ауроны
5% р-р $AlCl_3$ в спирте и пары NH_3	УФ, 254 нм	Красный	Халконы
		Коричнево-желтый	Изофлавоны
		Оранжевый	Ауроны

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

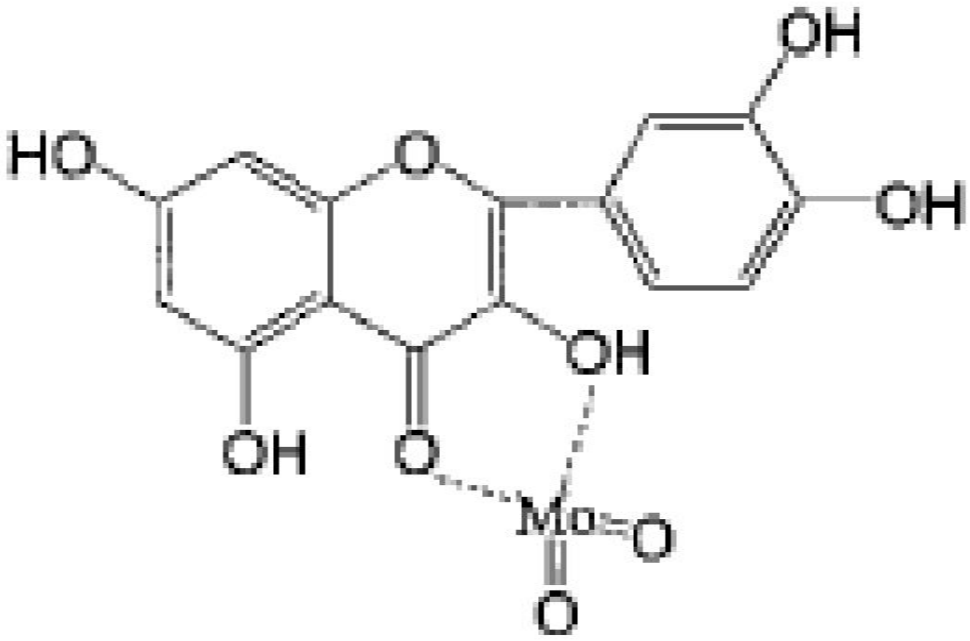
- **Антоцианы образуют соли оливково-зеленого цвета (плоды черники).**

Реакция азосочетания с диазосоединениями

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

С молибдатом натрия

Желтый	**Флавоноиды с диоксигруппировкой**

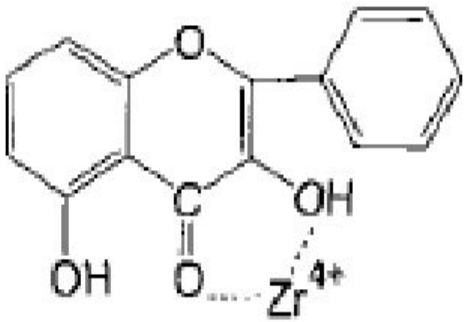


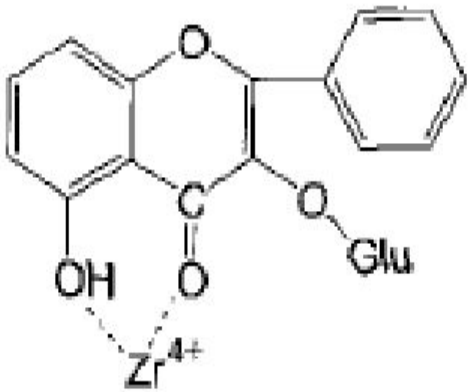
Реакция Мартини-Беттоло

Р-р насыщ. $SBCl_5$ в CCl_4	**Оранжевый или желтый**	**Флавоны, флавонолы**
	Желтый	**Флаваноны, изофлавоны**
	Красный или красно-фиолетовый	**Халконы**

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



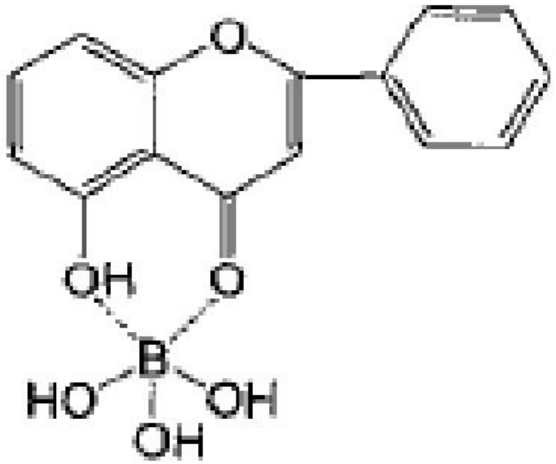


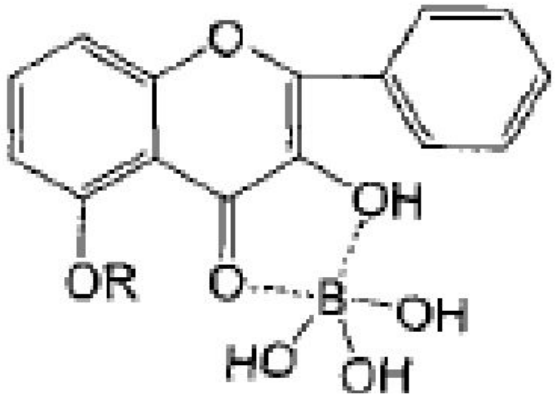
С растворами кислот

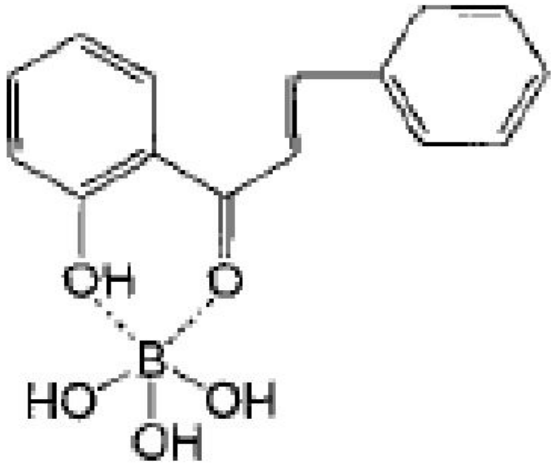
10% р-р щавелевой к-ты в 50% водном ацетоне	Яркий осадок	Антоцианы
HCl 1% р-р (хмеля соплодия ГФ) или H_2SO_4	Желтый	Флавоны, флавонолы
	Желто-коричневый до красно-коричневого красное окрашивание	Изофлавоны лейкоантоцианы

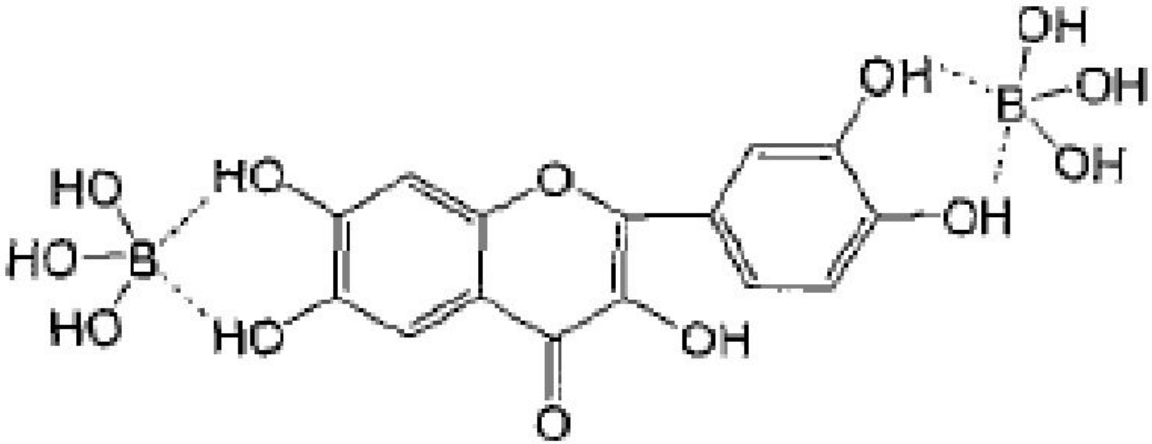
С растворами борной кислоты

Ректив Димрота (нас. р-р борной кислоты в уксусном ангидриде), 100-110˚С	УФ, 254 нм	Желтый, оранжевый	5-оксифлавонолы и их метиловые эфиры
3-5% водн. р-ры борной кислоты	Видимая область	Белый или желтоватый осадок	Все флавоноиды
Р-р борной кислоты в ацетоне	Видимая область	Желтый	5-окси-флавоны


O
OH
O
B
HO
OH
OH


O
OH
OR
O
B
OH
HO
OH


OH
O
B
HO
OH
OH


OH
OH
B
OH
OH
HO
HO
O
HO
B
HO
HO
HO
OH
O

Госсипетиновая проба

2% р-р п-бензохинона в спирте	**Красный**	**5,8-диоксизамещенные флавоноиды**

Реакция с реактивом Вильсона

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

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