

紫外光谱在天然产物结构鉴定中的应用

郭珍^①

(青海师范大学化学系 西宁市 810008)

摘 要 综述了紫外光谱法在天然产物黄酮类、蒽醌衍生物、皂甙以及香豆素类化合物结构测定中的应用。

关键词 紫外光谱, 天然产物, 结构。

中图分类号: O657.32

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2006)03-0594-04

1 前言

紫外分光光度计在有机分析的四大仪器(紫外分光光度计、红外光谱仪、核磁和质谱仪)中是最价廉的仪器, 进行紫外光谱法测定快速、方便, 紫外图谱简单, 易识别, 干扰峰少, 但大多数实验人员应用紫外谱图只作为判断分子中共轭基团存在的依据, 很少将它用于进一步的结构分析, 但在有一些天然产物的结构测定工作中, 恰当的应用紫外光谱, 能快而准的得出较多的待测化合物的结构信息。

黄酮类、蒽醌衍生物、皂甙以及香豆素类化合物广泛分布于植物药中, 它们的药理作用多种多样, 其结构类型也是多种多样(基本结构见图 1—4)。本文根据理论和实践, 对应用紫外光谱, 区别上述天然产物的结构类型以及判断取代基位置和数目, 做一综述。

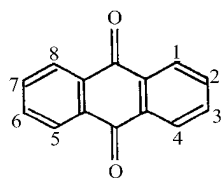


图 2 蒽醌的基本骨架

1, 4, 5, 8 位为 α 位;
2, 3, 6, 7 位为 β 位

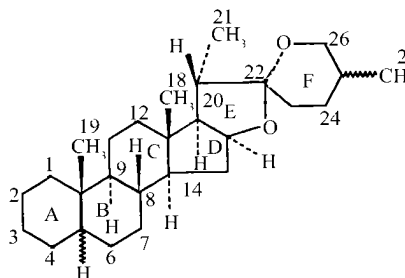


图 3 甾体皂苷元的基本骨架

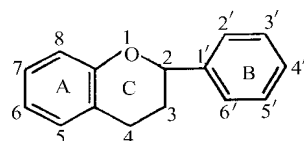


图 1 黄酮的基本骨架

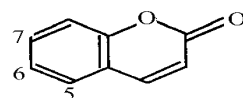


图 4 香豆素的基本骨架

2 黄酮类^[1-4]

黄酮类化合物属于一个完整的共轭体系, 在无水甲醇中的紫外光谱有两个主要吸收峰, I 峰是由黄酮基本结构中的 B 环和丙酰侧链(即桂皮酰系统)引起的, II 峰是由 A 环和侧链(即苯甲酰系统)引起的, 各类黄酮因基本母核的差异, 使带 I 和带 II 的吸收强度有明显的差异, 根据带 I 和带 II

① 联系人, 电话: (0971) 6310399; E-mail: gz2399@sina.com

作者简介: 郭珍(1971—), 女, 河南省唐河人, 副教授, 天然有机化学硕士, 主要从事有机化学教学和天然产物研究。

收稿日期: 2006-02-14; 接受日期: 2006-02-27

的位置和强度,可大致区别黄酮的种类。黄酮母核上最常见的取代基是羟基,在特定的位置,可与三氯化铝或硼酸络合,引起相应的吸收带红移,不稳定的络合物,加盐酸后解离,使红移消失,据此,可推测出羟基取代的位置和数目。甲醇钠和醋酸钠是两种碱性试剂,能使黄酮母核上的酚羟基解离,影响吸收峰红移;其中,醋酸钠碱性较弱,只影响酸性较强的酚羟基,据此,可判断羟基取代情况;如果存在对碱敏感的体系(特定位置的羟基取代),容易在碱性条件下氧化破坏,光谱图上的吸收峰随处理时间延长而衰退。在实际测定工作中,先测定样品“无水甲醇”光谱,然后加入适当的试剂,通过吸收峰的红移与结构之间的规律性,进行对比分析,能较快的推测出样品的大致结构,其主要判断规律如下(表 1—4)。

2 1 黄酮及黄酮醇

表 1 黄酮及黄酮醇的紫外特征

溶剂系统	紫外特征 λ_{max} (nm)	结构
无水甲醇	带 I (304—350), 带 II (250), I 和 II 吸收强度接近	黄酮
无水甲醇	带 I (360—385), 带 II (260), I 和 II 吸收强度接近	黄酮醇
三氯化铝	带 I 红移 30—40nm, 加盐酸后红移消失	B 环上有邻二酚 OH
三氯化铝	带 I 红移 50—70nm, 加盐酸后红移消失	A、B 环上同时有邻二酚 OH
三氯化铝/盐酸	带 I 红移 17—20nm	有 6-氧取代
三氯化铝/盐酸	带 I 红移 35—55nm	有 5—OH, 无游离 3—OH
三氯化铝/盐酸	带 I 红移 50—60nm	有 3—OH 或 3, 5—2OH
醋酸钠/硼酸	带 I 红移 12—30nm	B 环上有邻二酚 OH
醋酸钠/硼酸	带 II 红移 5—10nm	有 6, 7—2OH 或 7, 8—2OH
甲醇钠	带 I 红移 40—60nm, 强度不变	有 4'-OH 或 7—OH
甲醇钠	带 I 红移 50—60nm, 强度降低	有 3—OH, 无 4'-OH
甲醇钠	吸收带随时间延长而衰退	有 3, 3', 4'-3OH 或 3, 4'-2OH
醋酸钠	带 II 红移 5—20nm	有 7—OH
醋酸钠	吸收带随时间延长而衰退	有 5, 6, 7 或 5, 7, 8 或 3, 3', 4'-3OH

2 2 异黄酮

表 2 异黄酮的紫外特征

溶剂系统	紫外特征 λ_{max} (nm)	结构
无水甲醇	带 I (300—340), 带 II (245—270), 带 I 很弱	A 环引入羟基, 带 II 红移
三氯化铝	带 II 红移 10—30nm, 加盐酸后红移消失	有 6, 7—2OH 或 7, 8—2OH
三氯化铝/盐酸	带 II 红移 10—14nm	有 5—OH
醋酸钠/硼酸	带 II 红移 10—15nm	有 6, 7—2OH 或 7, 8—2OH
甲醇钠	带 II 不红移	A 环无羟基
甲醇钠	吸收带随时间延长而衰退	有 5, 6, 7 或 5, 7, 8—3OH 或 3', 4'-2OH
醋酸钠	带 II 红移 6—20nm	有 7—OH
醋酸钠	吸收带随时间延长而衰退	有 5, 6, 7 或 5, 7, 8 或 3, 3', 4'-3OH

2 3 二氢黄酮(醇)

表 3 二氢黄酮(醇)的紫外特征

溶剂系统	紫外特征 λ_{max} (nm)	结构
无水甲醇	带 I (300—340), 带 II (270—295), 带 I 很弱	A 环引入羟基, 带 II 红移
三氯化铝	带 II 红移 30—40nm	有 3—OH, 无游离 5—OH
三氯化铝	带 II 红移 50—70nm	有 3—OH, 6, 7—2OH 或 7, 8—2OH
三氯化铝/盐酸	带 II 红移 20—25nm	有 5—OH
醋酸钠/硼酸	带 II 红移 10—15nm	有 6, 7—2OH 或 7, 8—2OH
甲醇钠	带 II 红移 35—40nm, 强度增加	有 5, 7—2OH
甲醇钠	吸收带随时间延长而衰退	有 5, 6, 7 或 5, 7, 8—3OH 或 3', 4'-2OH
醋酸钠	带 II 红移 35nm	有 5, 7—2OH
醋酸钠	带 II 红移 60nm	5—去氧二氢黄酮(醇)
醋酸钠	吸收带随时间延长而衰退	有 5, 6, 7 或 5, 7, 8 或 3, 3', 4'-3OH

2.4 橙酮及查耳酮类

表 4 橙酮及查耳酮类的紫外特征

溶剂系统	紫外特征 $\lambda_{\max}$ (nm)	结构
无水甲醇	带 I (340—390), 带 II (220—270), 带 II 弱。	查耳酮
无水甲醇	带 I (370—430), 带 II (220—270), 带 II 弱	橙酮
三氯化铝	带 I 红移 40—70nm, 加盐酸后红移消失。	B 环上有邻二酚 OH
三氯化铝/盐酸	带 I 红移 50—65nm;	橙酮有 4—OH, 查耳酮有 2'-OH
三氯化铝/盐酸	带 I 红移 40nm	查耳酮有 2'-OH 及 3'-氧取代
醋酸钠/硼酸	带 I 红移 28—35nm	B 环上有邻二酚 OH
甲醇钠	带 I 红移 80—95nm, 强度增加	橙酮 4'-OH 或查耳酮 4—OH
甲醇钠	带 I 红移 60—70nm, 强度增加	橙酮 6'-OH 或 6, 4'-OH
甲醇钠	带 I 红移 60—100nm, 强度不变	查耳酮有 4'-OH 或 2—OH
醋酸钠	带 I 红移 5—10nm, 或在长波处出一肩峰。	橙酮有 6—OH 或 4'-OH; 查耳酮有 4—OH 或 4'-OH。

3 蒽醌衍生物

用乙醇作溶剂, 蒽醌的苯样结构在紫外光谱上给出 252nm ($\lg \epsilon = 4.7$), 325nm ($\lg \epsilon = 3.7$) 的吸收峰, 醌样结构给出 272nm ($\lg \epsilon = 4.3$) 的吸收峰。羟基蒽醌除引起上述吸收峰的变化, 另外在 230±10nm 的范围内有一强吸收峰, 在 400nm 以上, 由羰基结构引起一吸收峰, 所以羟基蒽醌有 5 个吸收谱带。

羟基蒽醌如只在 α 位上有羟基, 苯样结构吸收峰的峰位红移, 但强度降低; 羟基蒽醌如只在 β 位上有羟基, 苯样结构和醌样结构的吸收峰均红移, 峰强度均增加。这是由于 α 位或 β 位上连有羟基, 相当于在苯环上加一助色团, 必然引起苯样结构吸收峰的红移; 当羟基连于 β 位上时, 通过氧上孤对电子的转移, 可与醌样结构形成一个稳定的共振系统, 相当于增长了醌样结构的共轭链, 所以能引起醌样结构吸收峰的红移和增色效应^[5]。无论羟基位于 α 或 β 位, 羟基数目越多, 红移越明显。

苯样结构给出的吸收峰(305—389nm)受供电子基影响, 其规律是, 当 α 位上有甲基、羟基、甲氧基时, 峰位向红移动, 但强度降低, 而当取代基处于 β 位时, 则吸收强度增高。

醌样结构中的羰基在可见光区可引起吸收, α -OH 与羰基相互作用, 极大地影响 $\lambda_{\max}$, α -OH 数目越多, $\lambda_{\max}$ 红移越大, 其规律见表 5。

表 5 蒽醌 α -OH 数目与可见光区的紫外特征

α 羟基数	羟基排布	紫外 $\lambda_{\max}$ (nm)
0	无 α -OH	360
1	1-OH	410
2	1, 5-2OH	430
2	1, 8-2OH	440
2	1, 4-2OH	480
3	1, 4, 5-3OH	490, 510
4	1, 4, 5, 8-4OH	520, 545, 560

表 6 皂甙元衍生物的紫外特征

取代基	紫外 $\lambda_{\max}$ (nm)
$C_{12}-C \equiv O$	350
$\Delta^{5,6}$	240, $\lg \epsilon = 4$
$C_2-OH, C_3-OH, \Delta^{5,6}$	1
$C_3-OH, \Delta^{5,6}$	235
共轭双键	210, $\epsilon = 900$
饱和的单羟基或双羟基取代	480
	310—330

4 皂苷

所有甾体皂苷元均出现 270—275nm 的最大吸收, 这是 E 和 F 的螺缩酮结构所产生的, 饱和的甾体皂苷元在 300—400nm 没有紫外吸收, 特定取代基所产生的紫外特征见表 6^[6,7]。

5 香豆素类

香豆素的紫外吸收和 α -吡喃酮相似, 在大约 300nm ($\lg \epsilon = 4$) 处, 有最大吸收。由此可获得结构信息。未取代的香豆素有 275, 284, 310nm 三个吸收峰, 是苯环吸收峰以及 α, β 不饱和内酯吸收峰位移的结果。导入取代基后, 如 7 位羟基取代, 会重排形成对醌结构, 吸收峰向红移动, 在碱液中有利于这一重排, 使向红效应显著。如 5 位羟基取代, 会重排形成邻醌结构, 吸收峰向紫移动。如 6 位羟基取代, 不能形成醌式的共振结构, 270nm 附近的吸收峰基本不变, 而 310nm 吸收峰向红移动明显, 另外可出现 230nm 左右苯环的吸收峰^[8,9]。

以上 4 类化合物, 母体结构在紫外上有显著的特征吸收峰, 取代基的存在及位置又影响吸收峰的位置, 由此可获得结构信息。在实际测定工作中, 加入适当的试剂, 通过吸收峰的位移与结构之间的规律性, 进行对比分析, 能较快的推测出样品的大致结构, 但其他天然产物如生物碱、糖苷、萜类、鞣质等能从紫外光谱上获得的结构信息就比较少。

参考文献

- [1] 中国科学院上海药物研究所植物化学研究室编译 黄酮体化合物鉴定手册[M] 北京: 科学出版社, 1981. 496, 649
- [2] 黄君礼, 鲍治宇编著 紫外吸收光谱法及其应用[M] 北京: 中国科学技术出版社, 1992. 74
- [3] Mabry T J, Markham K R, Thomas M B. *The Systematic Identification of Flavonoids*[M] Heidelberg: Springer Verlag, 1970. 55
- [4] Harborne J B 著 黄酮类化合物[M] 戴伦凯译 北京: 科学出版社, 1983. 92
- [5] 宁永成 有机化合物结构鉴定与有机波谱学[M] 北京: 清华大学出版社, 1989. 291
- [6] 唐世蓉, 姜志东, 庞自洁 粉背薯蓣甾体皂甙的分离鉴定[J] 植物学报, 1986, 28(4): 454—457.
- [7] 杨明河 薯蓣属植物中的甾体皂甙元[J] 中草药, 1981, 12(9): 39—41.
- [8] 陈望忠, 焦克芳 一种香豆素化合物的结构鉴定[J] 化学研究与应用, 1997, 9(2): 179—180
- [9] 陈炳华, 余望, 刘剑秋 山莓茎叶香豆素成分的初步研究[J] 福建师范大学学报(自然科学版), 2001, 17(3): 81—83

Applications of UV Spectrometry in the Structural Identification of Natural Product

GUO Zhen

(Department of Chemistry, Qinghai Normal University, Xining 810008, P. R. China)

Abstract The structural identification of natural products by using UV spectrometry was reviewed including flavones, anthraquinone, saponins, and coumarin.

Key words Ultraviolet Spectrum, Natural Products, Structure

(上接 593 页)

美国化学文摘(CA)选登本刊论文摘要的最近情况

序号	作者姓名	论文题目	《光谱实验室》发表的年、卷(期)、页	CA 选登的卷(期)、编号
428	王 锋 唐纪芳	催化动力学光度法测定禽蛋中的痕量硒(IV)	2003, 20(3) 475-478	140(2): 15939w
429	石 杰 龚雪云 朱永琴	氢化物发生-原子荧光法测定中药葶苈子和黄连中的铅	2003, 20(4) 627-629	140(1): 8969c
430	郑 洪 朱广华	邻苯二甲醛的荧光光度法测定	2003, 20(4) 533-536	140(1): 8961v
431	王海涛 蔺玉华 卢 玲	塞曼石墨炉原子吸收法测定水产品中的铬	2003, 20(6) 955-958	140(10): 15624j
432	耿龙武 战培荣 王 崇	ELTRA CS 800 碳、硫分析仪分析时间过长原因浅析	2003, 20(6) 911-912	140(10): 56263h
433	高良豪 王江香	原子吸收光谱法测定高纯稀土氧化铈中钙的干扰效应和分析条件的优选	2003, 20(6) 897-899	140(10): 156262g
434	林建原 李青松	富氧空气-乙炔火焰原子吸收光谱法测定地质样品中铊	2003, 20(6) 856-858	140(10): 156261f
435	吴少尉 吴吉炎 余爱农	铈铈回归原子吸收光谱法同时测定 Fe 和 Pt	2003, 20(6) 839-841	140(10): 156260e
436	陈文武 金 萍 杨 明	ARL 9800XP 型 X 射线荧光光谱仪的故障及维修	2003, 20(6) 916-918	140(10): 156210p
437	袁明华 张秋兰	石墨原子吸收光谱法测定抗菌纤维中的银	2003, 20(6) 908-910	140(10): 152139z
438	常 春 候金红 高良豪	分子点群的确定与典型分子点群显示系统设计	2003, 20(5) 719-722	140(10): 145473a
439	徐增芹 李 萍	凝胶分光光度法测定痕量 Cu	2003, 20(6) 944-946	140(9): 138320v
440	刘江晖 蒋瑾华 陈 斌	枸橼酸铋制剂中铋元素的溶出量分析	2003, 20(5) 700-702	140(9): 134037k
441	罗文贤 谢湘娜	中草药黄芪中 6 种微量元素的溶出率研究	2003, 20(3) 373-375	140(9): 133568c
442	粟 智	示差折光检测-固相萃取和高效液相色谱法测定水果中的糖	2003, 20(6) 927-929	140(9): 127355j
443	洪 军 孙伟玲 刘春雷	ATR-FTIR 快速检验蔬菜表面残留氯氰菊酯	2003, 20(6) 888-890	140(9): 127354h
444	梁 沛 卢汉兵 施踏青	微波消解-HG-AFS 测定大米中痕量砷	2003, 20(6) 852-855	140(9): 127353q
444	李 静			
444	赵丽霞 张 勇			
444	马晓刚 杨 磊			
444	徐 琳 王乃岩 宋东明			
444	牟仁祥 陈铭学 应兴华			
444	施勇烽 朱智伟			

(下转 612 页)