

多甲氧基黄酮类化合物核磁共振氢谱规律

李俊杰, 李晓波, 王梦月, 彭崇胜*

上海交通大学药学院, 上海 200240

摘要: 多甲氧基黄酮类 (polymethoxylated flavonoids, PMFs) 化合物广泛存在于蔬菜、水果和药用植物中, 并且现代药理研究表明其具有抗炎、抗氧化、抗肿瘤等多方面药理活性。而在 PMFs 化合物结构鉴定的过程中, 核磁共振氢谱最为常用且具有简便、快速、准确的特征。因此, 对不同取代类型的 54 种 PMFs 氢谱数据进行归纳, 总结出其化学位移与取代基之间的关系, 以期为该类药物结构快速鉴定提供依据和方便。

关键词: 多甲氧基黄酮类; 核磁共振氢谱; 化学位移; 取代模式; 药用植物; 抗肿瘤

中图分类号: R284 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2014)07-1024-07

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.07.024

Rules in ^1H -NMR of polymethoxylated flavonoids

LI Jun-jie, LI Xiao-bo, WANG Meng-yue, PENG Chong-sheng

School of Pharmacy, Shanghai JiaoTong University, Shanghai 200240, China

Key words: polymethoxylated flavones; proton NMR; chemical shift; substitution mode; medicinal plant; antitumor

黄酮类化合物广泛存在于药用植物、蔬菜、水果中, 而多甲氧基黄酮类化合物 (polymethoxylated flavones, PMFs) 是黄酮类化合物中重要的组成部分^[1]。已经从马鞭草科的牡荆属 *Vitex* Linn. 和紫珠属 *Callicarpa* Linn.、芸香科的九里香属 *Murraya* Koenig ex Linn.、茜草科的栀子属 *Gardenia* Ellis 和耳草属 *Hedyotis* Linn.、豆科的榼藤子属 *Entada abyssinica*、爵床科的穿心莲属 *Andrographis* Wall.、唇形科的肾茶属 *Clerodendranthus* Kudo 及禾本科的薏苡属 *Coix* Linn. 植物中分离鉴定了多种类型的 PMFs^[2]。现代药理研究证实, PMFs 具有抗炎、抗氧化、抗病原微生物、抗诱变、抗血小板聚集、抗癌、保护胃黏膜、神经保护、预防心脑血管疾病等方面的药理活性^[2-3]。因此, PMFs 化合物植物来源、药理活性和结构分析越来越受到关注, 而核磁共振波谱技术在结构分析中越来越常用。但目前对于 PMFs 各取代类型黄酮的核磁共振波谱的规律综述比较少, 核磁共振谱规律总结分析不够全面。Lee 等^[4]对 5 个单甲氧基取代的黄酮, 10 个二甲氧基取代的黄酮, 5 个三甲氧基取代的黄酮和 1 个四甲氧

基取代的黄酮共 21 个黄酮类化合物的 ^{13}C -NMR 和 ^1H -NMR 数据进行了总结, 该文献仅涉及甲氧基取代的黄酮, 未涉及同时具有羟基取代的黄酮类化合物的核磁数据规律。而 Horie 等^[5]仅对黄酮 A 环的不同位置取代后 ^{13}C -NMR 数据变化规律进行了总结, 但没有对 ^1H -NMR 谱数据规律进行分析和总结。

由于 PMFs 的母核相对固定, 核磁共振氢谱在结构鉴定, 特别是微量化合物结构分析中具有快速、准确的特点。因此, 本文对文献中 PMFs 化合物核磁共振数据进行分析, 总结出不同取代类型结构的核磁共振氢谱规律, 可为该类化合物结构鉴定提供依据, 并且在微量成分结构分析及体内代谢研究等方面具有重要意义。本文对 54 种不同取代类型, 即 A 环 a~i 9 类型、B 环 j~o 6 类型 PMFs 化合物 (图 1、表 1) 核磁共振氢谱数据进行归纳总结, 为进一步对黄酮类化合物结构鉴定提供依据和参考。

1 A 环各取代模式及 ^1H 位移规律

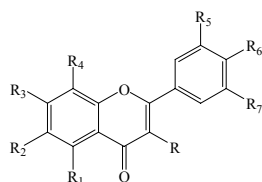
A 环的取代情况可以分为两大类: 一类为 C-5, 7 位有取代, C-6, 8 位无取代的模式 (a~c); 一类为 C-5, 6, 7 位均有取代, C-8 位无取代基的模式 (d~h 型)。

收稿日期: 2013-12-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (81173655); 傣族药“肾茶”治疗慢性肾炎的物质基础及其研究方法

作者简介: 李俊杰 (1988—), 女, 2011 级硕士研究生, 研究方向为天然药物化学。E-mail: lijunjie711802@126.com

*通信作者 彭崇胜 Tel: (021)34207064 E-mail: cspeng@sjtu.edu.cn



A 环		B 环	
a ₁ ~a ₄ (5, 7-diOH): R ₁ =R ₃ =OH		j ₁ ~j ₄ (4'-OH): R ₆ =OH	
b ₁ ~b ₇ (5-OH, 7-OMe): R ₁ =OH		k ₁ ~k ₁₀ (4'-OMe): R ₆ =OMe	
	R ₃ =OMe		
c ₁ ~c ₅ (5-OMe, 7-OH): R ₁ =OMe		l ₁ ~l ₁₃ (3', 4'-OMe): R ₅ =R ₆ =OMe	
	R ₃ =OH		
d ₁ ~d ₅ (5, 6, 7-triOH): R ₁ =R ₂ =R ₃ =OH		m ₁ ~m ₄ (3', 4'-OH): R ₅ =R ₆ =OH	
e ₁ ~e ₃ (5, 6, 7-triOMe): R ₁ =R ₂ =R ₃ =OMe		n ₁ ~n ₄ (3'-OH, 4'-OMe): R ₅ =OH	
			R ₆ =OMe
f ₁ ~f ₃ (5-OH, 6, 7-diOMe): R ₁ =OH		o ₁ ~o ₃ (3'-OMe, 4'-OH): R ₅ =OMe	
	R ₂ =R ₃ =OMe		R ₆ =OH
g ₁ ~g ₃ (5, 6-diOH, 6-OMe): R ₁ =OH, R ₂ =OMe, R ₃ =OH			
h ₁ ~h ₃ (5, 6-diOH, 7-OMe): R ₁ =R ₂ =OH, R ₃ =OMe			
i ₁ ~i ₃ (5, 7, 8-triOMe): R ₁ =R ₃ =R ₄ =OMe			

图1 A、B环不同取代类型的黄酮结构

Fig. 1 Structures of flavonoids in different substitution types of rings A and B

a~c 型结构: 通过 a~c 型黄酮 3 组数据可以看出, 与 a 型结构 (7-OH) 相比, b 型结构 (7-OMe) 中 C-8 位氢的化学位移显著向低场位移, 由 a 型的 δ 6.34~6.54 位移至 b 型的 δ 6.47~6.80, 这是由于 b 型结构 C-7 位失去了羟基的强供电子基效应。而 C-6 位氢化学位移由 a 型的 δ 6.19~6.22 向低场区移至 b 型的 δ 6.30~6.39。同样的, c 型取代模式的黄酮类化合物 (5-OMe, 7-OH) 的 C-6 位氢化学位移由 a 型的 δ 6.19~6.22 向低场区移动至 c 型的 δ 6.32~6.37, 主要是 b 型结构中 7-OMe 和 c 型结构中 5-OMe 取代模式, 均能使 C-6 位氢电子云密度降低, 从而使 C-6 位氢核化学位移增大 (表 2)。核磁共振氢谱所用溶剂有 DMSO-*d*₆ (I)、CDCl₃ (II)、CD₃OD (III)、CD₃OD-CDCl₃ (3:1, IV)、CH₃CN/D₂O (V)、PY-*d*₆ (VI)。

d~h 型结构: d 和 e 型黄酮的 A 环分别为 5, 6, 7-三羟基和 5, 6, 7-三甲氧基取代, 与 d 型结构相比, e 型结构中 C-8 位氢的化学位移显著向低场移动, 从 d 型结构的 δ 6.51~6.58 移到 e 型结构的 δ 6.74~

表1 PMFs 化合物 (1~54) 的名称及其结构

Table 1 Names and structures of PMFs (1—54)

序号	化合物名称	取代基								文献	编号
		R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R	R ₅	R ₆	R ₇		
1	5, 7-二羟基-3', 4', 5'-三甲氧基黄酮	OH	H	OH	H	H	OMe	OMe	OMe	6	a ₁
2	5, 7-二羟基-4'-甲氧基黄酮	OH	H	OH	H	H	H	OMe	H	7	a ₂
3	5, 7-二羟基-3, 4'-二甲氧基黄酮	OH	H	OH	H	OMe	H	OMe	H	8	a ₃
4	5, 7-二羟基-3', 4'-二甲氧基黄酮	OH	H	OH	H	H	OMe	OMe	H	9	a ₄ , l ₁₂
5	5, 3', 4'-三羟基-7-甲氧基黄酮	OH	H	OMe	H	H	OH	OH	H	10	b ₁ , m ₁
6	5-羟基-7, 4'-二甲氧基黄酮	OH	H	OMe	H	H	H	OMe	H	10-11	b ₂ , k ₁
7	5-羟基-7, 3', 4'-三甲氧基黄酮	OH	H	OMe	H	H	OMe	OMe	H	10, 12	b ₃ , l ₆
8	5, 3', 5'-三羟基-3, 7, 4'-三甲氧基黄酮	OH	H	OMe	H	OMe	OH	OMe	OH	13	b ₄
9	3, 5, 3'-三羟基-7, 4'-二甲氧基黄酮	OH	H	OMe	H	OH	OH	OMe	H	14	b ₅ , n ₃
10	3, 5, 3', 4'-四羟基-7-甲氧基黄酮	OH	H	OMe	H	OH	OH	OH	H	14	b ₆ , m ₃
11	5-羟基-3, 7, 3', 4'-四甲氧基黄酮	OH	H	OMe	H	OMe	OMe	OMe	H	15	b ₇
12	7, 4'-二羟基-5-甲氧基黄酮	OMe	H	OH	H	H	H	OH	H	16	c ₁ , j ₁
13	7, 4'-二羟基-3', 5'-二甲氧基黄酮	OMe	H	OH	H	H	OMe	OH	H	17	c ₂
14	7-羟基-5, 4'-二甲氧基黄酮	OMe	H	OH	H	H	H	OMe	H	18	c ₃
15	7, 4'-二羟基-3, 5'-二甲氧基黄酮	OMe	H	OH	H	OMe	H	OH	H	19	c ₄ , j ₂
16	7, 3', 4', 5'-四羟基-3, 5'-二甲氧基黄酮	OMe	H	OH	H	OMe	OH	OH	OH	19	c ₅
17	3, 5, 6, 7-四羟基-4'-甲氧基黄酮	OH	OH	OH	H	OH	H	OMe	H	20	d ₁
18	3, 5, 6, 7-四羟基-3', 4'-二甲氧基黄酮	OH	OH	OH	H	OH	OMe	OMe	H	20	d ₂ , l ₄
19	3, 5, 6, 7-四羟基-3', 4', 5'-三甲氧基黄酮	OH	OH	OH	H	OH	OMe	OMe	OMe	20	d ₃
20	3, 5, 6, 7, 4'-五羟基-3'-甲氧基黄酮	OH	OH	OH	H	OH	OMe	OH	H	20	d ₄ , o ₂
21	3, 5, 6, 7, 3'-五羟基-4'-甲氧基黄酮	OH	OH	OH	H	OH	OH	OMe	H	20	d ₅ , n ₄

续表 1

序号	化合物名称	取代基									文献	编号
		R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R	R ₅	R ₆	R ₇			
22	5, 6, 7, 3', 4'-五甲氧基黄酮	OMe	OMe	OMe	H	H	OMe	OMe	H	21	e ₁ , l ₉	
23	5, 6, 7, 4'-四甲氧基黄酮	OMe	OMe	OMe	H	H	H	OMe	H	22-23	e ₂ , k ₈	
24	3, 5, 6, 7, 3', 4'-六甲氧基黄酮	OMe	OMe	OMe	H	OMe	OMe	OMe	H	24	e ₃ , l ₁₃	
25	5-羟基-6, 7, 4'-三甲氧基黄酮	OH	OMe	OMe	H	H	H	OMe	H	12,25-26	f ₁ , k ₃	
26	5-羟基-6, 7, 3', 4'-四甲氧基黄酮	OH	OMe	OMe	H	H	OMe	OMe	H	12,27-28	f ₂ , l ₇	
27	5, 3'-二羟基-6, 7, 4'-三甲氧基黄酮	OH	OMe	OMe	H	H	OH	OMe	H	12	f ₃ , n ₁	
28	5, 7-二羟基-6-甲氧基黄酮	OH	OMe	OH	H	H	H	H	H	17	g ₁	
29	5, 7-二羟基-6, 4'-二甲氧基黄酮	OH	OMe	OH	H	H	H	OMe	H	9	g ₂	
30	5, 7-二羟基-6, 3', 4'-三甲氧基黄酮	OH	OMe	OH	H	H	OMe	OMe	H	29	g ₃	
31	5, 6, 4'-三羟基-7, 3'-二甲氧基黄酮	OH	OH	OMe	H	H	OMe	OH	H	30	h ₁ , o ₁	
32	5, 6-二羟基-7, 4'-二甲氧基黄酮	OH	OH	OMe	H	H	H	OMe	H	31	h ₂	
33	5, 6, 4'-三羟基-7-甲氧基黄酮	OH	OH	OMe	H	H	H	OH	H	32	h ₃	
34	5, 7, 8, 4'-四甲氧基黄酮	OMe	H	OMe	OMe	H	H	OMe	H	33	i ₁ , k ₄	
35	5, 7, 8, 3', 4'-五甲氧基黄酮	OMe	H	OMe	OMe	H	OMe	OMe	H	12,28	i ₂ , l ₈	
36	3'-羟基-5, 7, 8, 4'-四甲氧基黄酮	OMe	H	OMe	OMe	H	OH	OMe	H	12,28	i ₃	
37	5, 4'-二羟基-7-甲氧基黄酮	OH	H	OMe	H	H	H	OH	H	6	j ₃	
38	3, 5, 6, 7, 4'-五甲氧基黄酮	OMe	OMe	OMe	H	OMe	H	OMe	H	20	j ₄	
39	5, 6, 7, 8, 4'-五甲氧基黄酮	OMe	OMe	OMe	OMe	H	H	OMe	H	21	k ₂	
40	5-羟基-6, 7, 8, 4'-四甲氧基黄酮	OH	OMe	OMe	OMe	H	H	OMe	H	15	k ₅	
41	3-羟基-5, 6, 7, 4'-四甲氧基黄酮	OMe	OMe	OMe	H	OH	H	OMe	H	15	k ₆	
42	3-羟基-5, 6, 7, 8, 4'-五甲氧基黄酮	OMe	OMe	OMe	OMe	OH	H	OMe	H	15	k ₇	
43	5, 6-二羟基-7, 4'-二甲氧基黄酮	OH	OH	OMe	H	H	H	OMe	H	31	k ₉	
44	5, 8-二羟基-6, 4'-二甲氧基黄酮	OH	OMe	H	OH	H	H	OMe	H	9	k ₁₀	
45	5, 6, 7, 8, 3', 4'-六甲氧基黄酮	OMe	OMe	OMe	OMe	H	OMe	OMe	H	33-34	l ₁	
46	3, 5, 6, 7, 8, 3', 4'-七甲氧基黄酮	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	H	33	l ₂	
47	5-羟基-6, 7, 8, 3', 4'-五甲氧基黄酮	OH	OMe	OMe	OMe	H	OMe	OMe	H	21,35	l ₃	
48	5-羟基-3, 6, 7, 8, 3', 4'-六甲氧基黄酮	OH	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	H	21	l ₅	
49	5, 7-二羟基-6, 3', 4'-三甲氧基黄酮	OH	OMe	OH	H	H	OMe	OMe	H	29	l ₁₀	
50	3-羟基-5, 6, 7, 8, 3', 4'-六甲氧基黄酮	OMe	OMe	OMe	OMe	OH	OMe	OMe	H	31	l ₁₁	
51	3, 5, 6, 7, 3', 4'-六羟基黄酮	OH	OH	OH	H	OH	OH	OH	H	20	m ₂	
52	5, 6, 7, 3', 4'-五羟基黄酮	OH	OH	OH	H	H	OH	OH	H	11	m ₄	
53	3'-羟基-5, 7, 8, 4'-四甲氧基黄酮	OMe	H	OMe	OMe	H	OH	OMe	H	12	n ₂	
54	5, 6, 7, 4'-四羟基-3'-甲氧基黄酮	OH	OH	OH	H	H	OMe	OH	H	11	o ₃	

7.20. f 型黄酮的 A 环取代为 5-羟基、6, 7-二甲氧基模式; g 型黄酮的 A 环取代为 5, 7-二羟基、6-甲氧基模式; h 型黄酮的 A 环取代为 5, 6-二羟基、7-甲氧基模式。与 f 型结构相比, g 型结构的 C-8 位氢的化学位移明显向高场移动, 从 f 型的 δ 6.80~6.96 向 g 型的 δ 6.59~6.64 位移, 主要由于 g 型结构 7-OH

邻位定位基效应。而 h 型结构的 C-8 位氢的化学位移为 δ 6.87~7.12, 比 f、g 型结构的 C-8 位氢向更低场位移, 主要由于羟基在 C-6 位, 处于 C-8 位的间位, 且 C-7 位为甲氧基取代 (表 3)。

2 B 环各取代模式及 ¹H 位移规律

B 环的取代情况也分为两大类: 一类为 C-4'位取

表2 a~c 3种取代模式黄酮的 C-6, 8 位的氢谱化学位移数据

Table 2 Chemical shift at positions C-6 and C-8 in ¹H-NMR data of substitution types a—c flavones

编号 (溶剂)	δ_{H} (C-6 位)	δ_{H} (C-8 位)	C-6 位的位移范围	C-8 位的位移范围
a ₁ (IV)	6.21 (1H, d, $J=2.1$ Hz)	6.48 (1H, d, $J=2.1$ Hz)		
a ₂ (I)	6.19 (1H, d, $J=1.8$ Hz)	6.35 (1H, d, $J=1.8$ Hz)		
a ₃ (I)	6.21 (1H, d, $J=2.0$ Hz)	6.45 (1H, d, $J=2.0$ Hz)	a ₁ ~a ₄ : 5, 7-diOH	
a ₄ (I)	6.21 (1H, d, $J=1.6$ Hz)	6.54 (1H, d, $J=1.6$ Hz)	6.19~6.22 ($J=1.8\sim2.1$ Hz)	6.34~6.54 ($J=1.8\sim2.1$ Hz)
b ₁ (I)	6.39 (1H, d, $J=2.0$ Hz)	6.58 (1H, d, $J=2.0$ Hz)		
b ₂ (I)	6.36 (1H, d, $J=2.3$ Hz)	6.47 (1H, d, $J=2.3$ Hz)		
b ₃ (I)	6.36 (1H, d, $J=2.3$ Hz)	6.73 (1H, d, $J=2.3$ Hz)		
b ₄ (III)	6.33 (1H, d, $J=2.0$ Hz)	6.52 (1H, d, $J=2.0$ Hz)		
b ₅ (I)	6.32 (1H, d, $J=1.8$ Hz)	6.67 (1H, d, $J=1.8$ Hz)		
b ₆ (I)	6.30 (1H, d, $J=1.8$ Hz)	6.70 (1H, d, $J=1.8$ Hz)	b ₁ ~b ₇ : 5-OH, 7-OMe	
b ₇ (I)	6.39 (1H, d, $J=2.0$ Hz)	6.80 (1H, d, $J=2.0$ Hz)	6.30~6.39 ($J=1.8\sim2.3$ Hz)	6.47~6.80 ($J=1.8\sim2.3$ Hz)
c ₁ (I)	6.32 (1H, d, $J=2.3$ Hz)	6.72 (1H, d, $J=2.3$ Hz)		
c ₂ (I)	6.37 (1H, brs)	6.88 (1H, brs)		
c ₃ (II)	6.35 (1H, d, $J=2.0$ Hz)	6.47 (1H, d, $J=2.0$ Hz)		
c ₄ (I)	6.36 (1H, d, $J=1.0$ Hz)	6.47 (1H, d, $J=1.0$ Hz)	c ₁ ~c ₅ : 5-OMe, 7-OH	
c ₅ (I)	6.34 (1H, d, $J=1.8$ Hz)	6.42 (1H, d, $J=1.8$ Hz)	6.32~6.37 ($J=2.0\sim2.3$ Hz)	6.47~6.88 ($J=2.0\sim2.3$ Hz)

表3 d~h 6种取代模式黄酮 C-8 位氢谱数据

Table 3 Chemical shift at position C-8 in ¹H-NMR data of substitution types d—h flavones

编号 (溶剂)	δ_{H}	位移范围	编号 (溶剂)	δ_{H}	位移范围
d ₁ (I)	6.55	d ₁ ~d ₅ : 5, 6, 7-triOH	f ₁ (I)	6.89	f ₁ ~f ₃ : 5-OH, 6, 7-diOMe
d ₂ (I)	6.58	6.51~6.58	f ₂ (I)	6.96	6.80~6.96
d ₃ (I)	6.52		f ₃ (I)	6.80	
d ₄ (I)	6.56		g ₁ (I)	6.62	g ₁ ~g ₃ : 5, 7-diOH, 6-OMe
d ₅ (I)	6.51		g ₂ (I)	6.64	6.59~6.64
e ₁ (I)	6.74	e ₁ ~e ₃ : 5, 6, 7-triOMe	g ₃ (II)	6.59	
e ₂ (II)	7.20	6.74~7.20	h ₁ (I)	6.93	h ₁ ~h ₃ : 5, 6-diOH, 7-OMe
e ₃ (V)	6.99		h ₂ (VI)	7.12	6.87~7.12
			h ₃ (I)	6.87	

代 (j~k 型) 模式, 另一类为 C-3', 4' 位取代 (l~o 型)。

j~k 型结构: 与 B 环 4'-OH 取代的 j 型结构相比, B 环 4'-OMe 取代的 k 型黄酮的 B 环氢的化学位移均在较低场, 其中, C-2', 6' 位氢的化学位移由 j 型的 δ 7.77~8.03 位移到 k 型的 δ 7.84~8.27, C-3', 5' 位氢的化学位移由 j 型的 δ 6.87~6.93 位移到 k 型的 δ 7.01~7.45 (表 4)。

l~o 型结构: l 型黄酮的 B 环 3', 4'-二甲氧基取代和 m 型黄酮的 B 环 3', 4'-二羟基取代相比较发现, B 环上 C-6' 位氢的位移变化较为明显。l 型黄酮的 C-6' 位氢的化学位移为 δ 7.51~7.93,

m 型的 C-6' 位氢的化学位移为 δ 7.38~7.53, 而 C-2', 5' 位变化不明显。而 m 型的 C-4' 位羟基换成 n 型 C-4' 位的甲氧基后, 对于 C-2', 6' 位的化学位移并无显著影响, 而 C-5' 位由于失去了邻位 C-4' 位羟基的强供电子基作用, 化学位移由 m 型的 δ 6.88~6.99 向低场移至 n 型的 δ 6.92~7.08。o 型结构与 l 型结构差别在于 C-4' 位含氧取代基, l 型具有 4-OMe, 而 o 型为 4-OH, 二者的 C-5' 位氢的化学位移由 l 型的 δ 6.92~7.16 略向高场位移至 o 型的 δ 6.93~6.95, 是由于羟基邻位定位基的作用, 使 C-5' 位氢的化学位移有向高场区移动的趋势 (表 5)。

表4 j和k 2种取代模式黄酮的C-2', 6'位和C-3', 5'位氢谱数据

Table 4 Chemical shift at positions C-2', C-6' and C-3', C-5' in ¹H-NMR data of substitution types j and k flavones

编号 (溶剂)	δ_{H} (C-2', 6'位)	δ_{H} (C-3', 5'位)	C-2', 6'位的位移范围	C-3', 5'位的位移范围
j ₁ (I)	7.89 (2H, d, $J=9.0$ Hz)	6.93 (2H, d, $J=9.0$ Hz)		
j ₂ (I)	7.87 (2H, d, $J=8.4$ Hz)	6.87 (2H, d, $J=8.4$ Hz)		
j ₃ (IV)	7.77 (2H, d, $J=9.0$ Hz)	6.90 (2H, d, $J=9.0$ Hz)	j ₁ ~j ₄ : 4'-OH	
j ₄ (I)	8.03 (2H, d, $J=8.8$ Hz)	6.92 (2H, d, $J=8.8$ Hz)	7.77~8.03 ($J=8.8\sim9.4$ Hz)	6.87~6.93 ($J=8.8\sim9.4$ Hz)
k ₁ (I)	7.84 (2H, d, $J=9.0$ Hz)	7.01 (2H, d, $J=9.0$ Hz)		
k ₂ (II)	7.87 (2H, d, $J=8.7$ Hz)	7.01 (2H, d, $J=9.0$ Hz)		
k ₃ (I)	8.01 (2H, d, $J=8.0$ Hz)	7.07 (2H, d, $J=8.2$ Hz)		
k ₄ (II)	7.89 (2H, d, $J=8.9$ Hz)	7.02 (2H, d, $J=8.9$ Hz)		
k ₅ (I)	8.04 (2H, d, $J=9.0$ Hz)	7.16 (2H, d, $J=9.0$ Hz)		
k ₆ (I)	8.17 (2H, d, $J=9.2$ Hz)	7.12 (2H, d, $J=9.2$ Hz)		
k ₇ (I)	8.15 (2H, d, $J=9.0$ Hz)	7.12 (2H, d, $J=9.0$ Hz)		
k ₈ (II)	8.01 (2H, d, $J=9.0$ Hz)	7.10 (2H, d, $J=9.0$ Hz)		
k ₉ (VI)	8.27 (2H, d, $J=9.2$ Hz)	7.45 (2H, d, $J=9.2$ Hz)	k ₁ ~k ₁₀ : 4'-OMe	
k ₁₀ (I)	8.05 (2H, d, $J=8.8$ Hz)	7.18 (2H, d, $J=8.8$ Hz)	7.84~8.27 ($J=8.0\sim9.2$ Hz)	7.01~7.45 ($J=8.2\sim9.2$ Hz)

表5 l~o 4种取代模式黄酮的C-2', 5', 6'位的氢谱数据

Table 5 Chemical shift at positions C-2', C-5', and C-6' in ¹H-NMR data of substitution types l~o flavones

编号 (溶剂)	δ_{H} (C-6'位)	δ_{H} (C-5'位)	δ_{H} (C-2'位)	6'位的位移范围	5'位的位移范围	2'位的位移范围
l ₁ (II)	7.57 (1H, dd, $J=2.1, 8.5$ Hz)	7.00 (1H, d, $J=8.5$ Hz)	7.42 (1H, d, $J=2.1$ Hz)			
l ₂ (II)	7.84 (1H, dd, $J=2.0, 8.6$ Hz)	7.01 (1H, d, $J=8.6$ Hz)	7.81 (1H, d, $J=2.0$ Hz)			
l ₃ (II)	7.58 (1H, dd, $J=2.1, 8.4$ Hz)	7.02 (1H, d, $J=8.4$ Hz)	7.43 (1H, d, $J=2.1$ Hz)			
l ₄ (I)	7.80 (1H, dd, $J=2.0, 8.5$ Hz)	7.13 (1H, d, $J=8.5$ Hz)	7.74 (1H, d, $J=2.0$ Hz)			
l ₅ (II)	7.72 (1H, dd, $J=2.0, 9.0$ Hz)	7.15 (1H, d, $J=9.0$ Hz)	7.65 (1H, d, $J=2.0$ Hz)			
l ₆ (I)	7.55 (1H, dd, $J=2.0, 10$ Hz)	7.08 (1H, d, $J=10$ Hz)	7.44 (1H, d, $J=2.0$ Hz)			
l ₇ (I)	7.69 (1H, dd, $J=2.1, 8.4$ Hz)	7.10 (1H, d, $J=8.4$ Hz)	7.55 (1H, d, $J=2.1$ Hz)			
l ₈ (I)	7.65 (1H, dd, $J=2.1, 8.4$ Hz)	7.10 (1H, d, $J=8.4$ Hz)	7.54 (1H, d, $J=2.1$ Hz)			
l ₉ (II)	7.45 (1H, dd, $J=2.1, 8.7$ Hz)	6.92 (1H, d, $J=8.7$ Hz)	7.24 (1H, d, $J=2.1$ Hz)			
l ₁₀ (II)	7.51 (1H, dd, $J=1.8, 8.4$ Hz)	6.97 (1H, d, $J=8.4$ Hz)	7.32 (1H, d, $J=1.8$ Hz)			
l ₁₁ (VI)	7.93 (1H, dd, $J=2.0, 8.4$ Hz)	7.04 (1H, d, $J=8.4$ Hz)	7.90 (1H, d, $J=2.0$ Hz)			
l ₁₂ (I)	7.67 (1H, dd, $J=2.4, 8.8$ Hz)	7.16 (1H, d, $J=8.8$ Hz)	7.34 (1H, d, $J=2.4$ Hz)	l ₁ ~l ₁₃ : 3', 4'-OMe		
l ₁₃ (V)	7.69 (1H, dd, $J=2.0, 8.6$ Hz)	7.06 (1H, d, $J=8.6$ Hz)	7.63 (1H, d, $J=2.0$ Hz)	7.51~7.93	6.92~7.16	7.24~7.90
m ₁ (I)	7.38 (1H, d, $J=7.8$ Hz)	6.99 (1H, d, $J=7.8$ Hz)	7.30 (1H, brs)			
m ₂ (I)	7.53 (1H, dd, $J=2.0, 9.0$ Hz)	6.88 (1H, d, $J=9$ Hz)	7.67 (1H, d, $J=2.0$ Hz)			
m ₃ (I)	7.50 (1H, d, $J=8.4$ Hz)	6.96 (1H, d, $J=8.4$ Hz)	7.52 (1H, brs)	m ₁ ~m ₄ : 3', 4'-OH		
m ₄ (I)	7.41 (1H, d, $J=8.4$ Hz)	6.89 (1H, d, $J=8.4$ Hz)	7.39 (1H, brs)	7.38~7.53	6.88~6.99	7.30~7.67
n ₁ (I)	7.50 (1H, d, $J=8.5$ Hz)	7.03 (1H, d, $J=8.5$ Hz)	7.42 (1H, d, $J=1.6$ Hz)			
n ₂ (I)	7.39 (1H, dd, $J=1.6, 8.4$ Hz)	6.92 (1H, d, $J=8.4$ Hz)	7.47 (1H, d, $J=1.6$ Hz)			
n ₃ (I)	7.76 (1H, d, $J=8.0$ Hz)	7.07 (1H, d, $J=8.0$ Hz)	7.71 (1H, d, $J=1.6$ Hz)	n ₁ ~n ₄ : 3'-OH, 4'-OMe		
n ₄ (I)	7.65 (1H, dd, $J=2.0, 9.0$ Hz)	7.08 (1H, d, $J=9.0$ Hz)	7.66 (1H, d, $J=2.0$ Hz)	7.39~7.76	6.92~7.08	7.42~7.71
o ₁ (I)	7.60 (1H, dd, $J=2.0, 7.6$ Hz)	6.95 (1H, d, $J=7.6$ Hz)	7.58 (1H, d, $J=2.0$ Hz)			
o ₂ (I)	7.68 (1H, dd, $J=2.0, 9.0$ Hz)	6.93 (1H, d, $J=9.0$ Hz)	7.74 (1H, d, $J=2.0$ Hz)	o ₁ ~o ₃ : 3'-OMe, 4'-OH		
o ₃ (I)	7.55 (1H, dd, $J=2.0, 9.0$ Hz)	6.94 (1H, d, $J=9.0$ Hz)	7.55 (1H, d, $J=2.0$ Hz)	7.55~7.68	6.93~6.95	7.55~7.74

3 结语

本文一共查阅并整理了54种PMFs化合物,并对A环和B环的不同位置质子的核磁数据特征分别进行归纳。对于C-6, 8位和C-2', 3', 5', 6'位质子的化学位移及其邻位及间位取代基的影响规律进行总结。从本文的统计结果来看,测试溶剂对氢核的化学位移影响不显著,C环的C-3位氢化学位移范围比较稳定,平均值在 δ 6.70左右。A环的C-5位羟基特征化学位移平均值在 δ 12.60左右。经比较发现,B环和C环的取代情况对A环的各位置质子的化学位移并无明显影响;A环和C环的取代情况对B环的各化学位移亦无明显影响。发现当羟基为邻位定位基时对邻位的化学位移影响较大,羟基变换为甲氧基后所引起的邻位和对位电子云密度降低,导致邻对位氢核化学位移增大。一般情况下,对于5, 7-二取代模式(a, b, c-type),有7-OMe取代的时候,H-6和H-8的化学位移较7-OH取代时偏低场约 δ 0.2化学位移单位。同样对于5, 6, 7-三取代模式,有7-OMe取代时(e, f, h-type),H-8的化学位移较7-OH取代时(d, g-type)偏低场。B环的取代对化学位移影响也符合这个规律。不同取代类型多甲氧基黄酮类化合物核磁共振氢谱化学位移特征数据不仅可为以后黄酮类化合物的鉴定提供依据和参考,还可能为新结构的发现提供预测,为甲氧基黄酮体内代谢产物研究提供有力证据。

参考文献

- [1] 刘洋. 黄酮类衍生物的合成及其生理活性研究 [D]. 郑州: 河南大学, 2007.
- [2] 宋家玲, 杨永建, 李强, 等. 多甲氧基黄酮类化合物研究进展 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(17): 308-313.
- [3] Nielsen S E, Breinholt V, Cornett C, et al. Biotransformation of the citrus flavone tangeretin in rats. Identification of metabolites with intact flavane nucleus [J]. *Food Chem Toxicol*, 2000, 2(38): 739-746.
- [4] Lee S H, Moon B H, Park Y, et al. Methyl substitution effects on ^1H and ^{13}C NMR data of methoxyflavones [J]. *Bull Korean Chem Soc*, 2008, 29(9): 1793-1796.
- [5] Horie T, Ohtsuru Y, Shibata K, et al. ^{13}C NMR spectral assignment of the A-ring of polyoxygenated flavones [J]. *Phytochemistry*, 1998, 47(5): 865-874.
- [6] Kurt V G, Kurt B G. Synthesis of flavones via application of the nitrile oxide and the stille reactions [J]. *Acta Chem Scand*, 1994, 48: 61-67.
- [7] 陈艳华, 冯锋, 任冬春, 等. 广东紫珠地上部分的化学成分研究 [J]. 中国天然药物, 2006, 31(21): 120-122.
- [8] Dimayuga R E, Murillo J, Malmstrom G. Constituents of *Haplopappus sonorensis* [J]. *Phytochem Comm*, 1999, 70: 536-537.
- [9] 赵东保, 杨玉霞, 张卫, 等. 黑沙蒿黄酮类化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2005, 30(18): 1430-1432.
- [10] Asim M. Isolation and structural studies in the chemical constituents of *Salvin moorcroftiana* and *Euphorbia decipiens* [D]. Karachi Pakistan: International Center for Chemical Sciences H. E. J. Research Institute of Chemistry University of Karachi, 2002.
- [11] Horie T, Tominaga H, Kawamura Y, et al. An improved method for synthesizing 5, 6, 7-trihydroxyflavones from 6-hydroxy-5, 7-dimethoxyflavones [J]. *J Agric Food Chem*, 1992, 57: 3343-3347.
- [12] 赵爱华, 赵勤实, 李蓉涛, 等. 肾茶的化学成分 [J]. 云南植物研究, 2004, 26(5): 563-568.
- [13] 张辉. 毛酸浆宿萼的化学成分研究 [D]. 苏州: 苏州大学, 2010.
- [14] 邓芹英, 丁丛梅, 张维汉, 等. 艾纳香中黄酮化合物的研究 [J]. 波谱学杂志, 1996, 13(5): 447-452.
- [15] Li S M, Lo C Y, Ho C T. Hydroxylated polymethoxyflavones and methylated flavonoids in sweet orange (*Citrus sinensis*) peel [J]. *J Agric Food Chem*, 2006, 54: 4176-4185.
- [16] Zhou H F, Jian R J, Kang J, et al. Anti-inflammatory effects of caper (*Capparis spinosa* L.) fruit aqueous extract and the isolation of main phytochemicals [J]. *J Agric Food Chem*, 2010, 58: 12717-12721.
- [17] Carvalho M, Cardozo M, Junior F, et al. Chemical constituents of *Piptadenia gonoacantha* (Mart.) [J]. *Ann B Acad Sci*, 2010, 82(3): 561-567.
- [18] 聂春晓, 宋月林, 陈东, 等. 白木香叶化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2009, 34(7): 858-860.
- [19] 黄开毅, 张冬松, 高慧媛, 等. 黄独的化学成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2004, 24(3): 145-147.
- [20] Horie T, Kobayashi T, Kawamura Y, et al. Studies of the selective o-alkylation and dealkylation of flavonoids. A convenient method for synthesizing 3, 5, 6, 7-tetrahydroxyflavones [J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 1995, 68: 2033-2041.
- [21] 鄧景梅, 张天歌. 胡柚皮中化学成分的研究 [J]. 黑龙江医药, 2008, 21(4): 30-31.
- [22] 韩金旦, 王奎武, 沈莲清, 等. 枳实中多甲氧基黄酮类化合物的研究 [J]. 时珍国医国药, 2010, 10(21): 2469-2470.
- [23] Jackson R G, Almeida S, Emidio V, et al. Chemical constituents and analgesic activity of *Conocliniopsis*

- prasiifolia* [J]. *Pharm Biol*, 2006, 44(1): 76-78.
- [24] Berthold W, Beate H, Detlef S, *et al.* Liquid chromatography/mass spectrometry and liquid chromatography/nuclear magnetic resonance as complementary analytical techniques for unambiguous identification of polymethoxylated flavones in residues from molecular distillation of orange peel oils (*Citrus sinensis*) [J]. *J Agric Food Chem*, 2006, 54: 274-278.
- [25] Amir R J, Simin Z. Antibacterial diterpenoids from *Astragalus brachystachys* [J]. *J Biosc*, 2002, 57: 1016-1021.
- [26] Yasuhiro T, Pavlos S, Arjun H B, *et al.* Constituents of the vietnamese medicinal plant *Orthosiphon stamineus* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2000, 48(11): 1711-1719.
- [27] Awale S, Tezuka Y. Highly-oxygenated isopimarane-type diterpenes from *Orthosiphon stamineus* of Indonesia and their nitric oxide inhibitory activity [J]. *Chem Pharm Bull*, 2003, 51(3): 268-275.
- [28] 张 平. 肾茶的研究进展 [J]. 中国野生植物资源, 2000, 19(5): 16-19.
- [29] 王青虎, 武晓兰, 王金辉. 蒙药小白蒿化学成分的研究 (II) [J]. 中草药, 2011, 42(6): 1075-1078.
- [30] Moghaddam F M, Farimani M M, Salahvarzi S, *et al.* Chemical constituents of dichloromethane extract of cultivated *Satureja khuzistanica* [J]. *eCAM*, 2007, 4(1): 95-98.
- [31] 杨武亮, 陈海芳, 余宝金, 等. 枳壳活性化学成分研究 [J]. 中药材, 2008, 31(12): 1812-1815.
- [32] 沈 杰, 叶蕴华, 周亚伟, 等. 藏药甘青青兰的生物活性成分研究[J]. 中国药学杂志, 2009, 44(3): 170-175.
- [33] 于 波, 彭爱一, 金 鑫, 等. 高速逆流色谱法分离纯化青皮中六中多甲氧基黄酮 [J]. 天然产物研究与开发, 2010, 22(3): 425-429.
- [34] Dalia H, Mahmoud Z E, Ahmad T, *et al.* Chemical composition and biological activity of *Citrus jambhiri* Lush [J]. *Food Chem*, 2011(127): 394-403.
- [35] Wang D D, Wang J, Huang X H, *et al.* Identification of polymethoxylated flavones from green tangerine peel (*Pericarpium citri reticulatae viride*) by chromatographic and spectroscopic techniques [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2007, 44: 63-69.