

№ 11 дәріс

Пәннің атауы: Табиғи қосылыстар химиясы

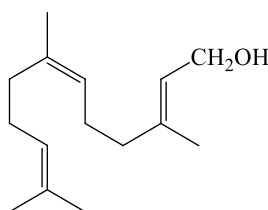
Дәріскер: Ph.D., доцент Сейтимова Гульназ Абсаттаровна

Тақырыбы: Сесквитерпендер. Құрылысы. Бөлу әдістері мен қасиеттері.

Дәрістің мақсаты: Сесквитерпендердің химиялық құрылысын, табиғаттағы таралуын, физико-химиялық қасиеттерін және өсімдік шикізатынан бөлу әдістерін түсіндіру; олардың биологиялық белсенділігін сипаттау.

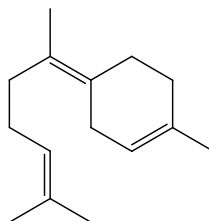
Негізгі сұрақтар: Сесквитерпендер жайлы түсінік. Сесквитерпендердің химиялық құрылымы мен функционалдық топтары. Табиғаттағы таралуы. Физико-химиялық және биологиялық қасиеттері. Өсімдік шикізатынан сесквитерпендерді бөліп алу әдістері.

Сесквитерпендер $C_{15}H_{24}$. *Алифатты* сесквитерпендер жөкенің эфир майларының құрамына кіреді



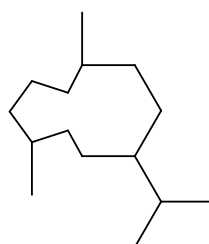
фарнезол

Моноциклді сесквитерпендер. *Бисаболан түрі*. Бисаболен түймедақтың, жөкенің және т.б. өсімдіктердің эфир майларының құрамында болады.



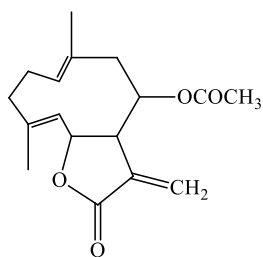
бисаболен

Гермакран түрі.



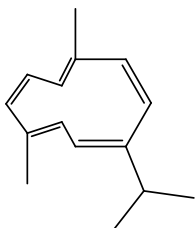
гермакран

Өкілдеріне мыңжапырақ өсімдігінде болатын миллефолид жатады.

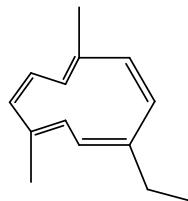


миллефолид

Бициклді сесквитерпендер. Гвайана түрі.



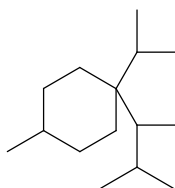
гвайазулен



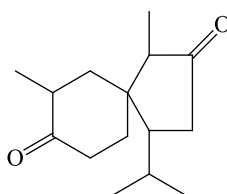
хамазулен

Хамазулен – дәріханалық түймедақтың, қарапайым мыңжапырақтың эфир майында, ал гвайазулен – эвкалиптте болады.

Акоран түрі.

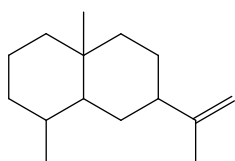


Оның дикетоны – акорон иіртамырдың эфир майларында болады:

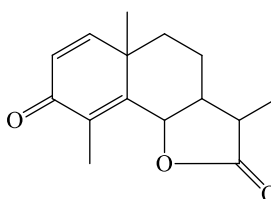


Акорон

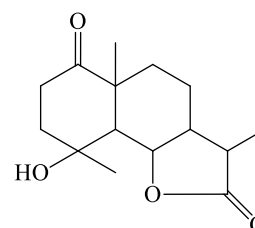
Эвдисман (селинен) түрі



Селинен



Сантонин



Тауремизин

Сантонин – дәрмене жусан құрамында, ал тауремизин – таврий жусан құрамында болады.

Моно және сесквитерпендердің жалпы қайнар көзі – эфир майлары. Оларды бөлу екі кезеңде жүзеге асырылады:

1. өсімдік бөліктерінен эфир майларын бөлу: Эфир майлары бар өсімдіктер, әдетте, белгілі бір уақытта ең жоғары концентрациясы болады. Сондықтан сол сәтте эфир майының ең жақсы өнімін жинау қажет. Мысалы, ақгүлді (жасмин) күн батқанда жинайды. Майларды экстракциялаудың төрт әдісі бар.

- a) Сығу әдісі
- b) Бу дистилляциясы әдісі
- c) Ұшқыш еріткіштердердің көмегімен экстракциясы
- d) Тазартылған майларда адсорбция

Су буымен айдау ең көп қолданылатын әдіс. Бұл әдісте мацерленген өсімдік материалы таза органикалық ұшпа еріткіштер арқылы алынатын дистиллят түрінде эфир майларын алу үшін су буымен тазартылады. Егер қосылыс су буымен айдау кезінде ыдырайтын болса, оны бензинмен 50°C-та экстракция арқылы алуға болады. Экстракциядан кейін еріткіш төмендетілген қысыммен жойылады.

2. Терпеноидтардың эфир майынан бөлінуі: Экстракция арқылы алынған эфир майында бірқатар терпеноидтар бар. Терпеноидтарды бөлу үшін белгілі бір физикалық және химиялық әдістерді қолдануға болады. Олар фракциялық айдау арқылы бөлінеді. Терпеноидты көмірсутектер алдымен айдалады, содан кейін оттегіленген туындылар келеді. Соңғы уақытта терпеноидтарды бөліп алу үшін де, бөлу үшін де әртүрлі хроматографиялық әдістер қолданылды.

Терпеноидтардың жалпы қасиеттері

1. Терпеноидтардың көпшілігі судан жеңіл және бумен буланатын түссіз, хош иісті сұйықтықтар. Олардың кейбіреулері қатты заттар, мысалы, камфора. Олардың барлығы органикалық еріткіште ериді және әдетте суда ерімейді. Олардың көпшілігі оптикалық белсенді.

2. Олар бір немесе бірнеше қос байланысы бар ашық немесе циклдік қанықпаған қосылыстар. Демек, олар сутекпен, галогенмен, қышқылдармен және т.б. қосылу реакцияларына түседі. Бірқатар қосымша өнімдер антисептикалық қасиеттерге ие.

3. Олар полимерлену мен дегидрлеуден өтеді.

4. Олар барлық дерлік тотықтырғыштармен оңай тотығады. Термиялық ыдырау кезінде көптеген терпеноидтар өнімдердің бірі ретінде изопрен береді.

Сесквитерпендерді бөлудегі тиімсіздік олардың жалпы жиынтығын алуға болатын алкалоидтарға ұқсамайды, флаваноидтар тектес өзіне тән сапалық реакциясы және УК-спектрінде оларды сипаттайтын айқын жұтылуларда болмайды.

Сесквитерпендерді сапалық сараптауда негізгінен ЖҚХ (TLC) әдісімен қою күкірт қышқылы бүркіліп қыздырылады, сапалық реакция жүреді, пайда болған түс уақыт және қою күкірт қышқылы қоюлығының ұқсамайтындығына қарай әртүрлі болады.

Алайда ЖҚХ процесіндегі R_f шамасы немесе еріткіш бөлектері қосылыстың полярлығымен және химиялық қасиетімен тығыз байланысты болады, сесквитерпендердің алканды, альдегидті, кетонды, эфирлі, спиртті немесе қышқылды түрлерін

болжауда пайдалану құндылығына ие.

Сесквитерпендерді бөлу жолдары

1) Сесквитерпендер көбінесе хош иісті майлардағы жоғары қайнау нүктесі бар қосылыстардан тұрады. Сондықтан су буымен дистилдеу әдісі арқылы хош иісті майларды алып, олардағы төмен қайнау нүктесіндегі монотерпендерді дистилдеп шығарылады, қалған бөлігін хроматографиялық әдіспен бөлу арқылы көп түрдегі сесквитерпендерді алуға болады;

2) Сесквитерпендерді жүйелі бөлу әдісі (Bohlman зертханасы).

Өсімдік шикізатынан диметил эфир экстрактысы алынады, алынған тұндырынды метанол да ерітіледі. 20°C-қа дейін мұздатылып, құрамындағы майлар мен парафиндерден тазартады. Сосын СГ колонкасында (ПЭ, ПЭ-ДЭ 9:1-1:1, ДЭ, ДЭ-МеОН 9:1-1:1) әртүрлі қатынастары еріткіштер қолданып сесквитерпеннің алкандары мен алкиндері, эфирі, альдегидтері, кетондары, күрделі эфирлері, гидроксилді қосылыстар, гидроксилді, полигидроксилді қосылыстар және карбоксил қышқылы бөлінеді.

Алынған фракцияларды жалғасатыен ПЖҚХ әдісімен бөледі де, көзделген биологиялық белсенді заттар алынады. Бұл үнемі қолданылатын әдіс болып табылады, тиімді, қарапайым әрі өнімді. Бұдан басқа ЖЭСХ (HPLC) жоғары тиімді сұйықтық хроматография және препаративті ЖҚХ әдістері де қолданылады. Соңғы жылдарда сұйықтық хроматографиясы (СХ) мен Масс-спектроскопиясының (МС) бірлестіріліп қолданылуы тез қарқынды дамыды. СХ-МС (LC-MS) және СХ-ЯМР (LC-NMR) арқылы тікелей сараптау нәтижесінен үлгідегі әртүрлі химиялық құрамды және олардың құрылысын болжауға болады.

Бақылау сұрақтары:

1. Сесквитерпендер дегеніміз не және олардың химиялық құрылымы қандай?
2. Табиғатта сесквитерпендер қай өсімдіктерде кездеседі?
3. Сесквитерпендердің физико-химиялық қасиеттері қандай?
4. Сесквитерпендердің биологиялық белсенділігін атаңыз.
5. Өсімдік шикізатынан сесквитерпендерді бөліп алу әдістерін сипаттаңыз.

Оқу әдебиеттері:

1. Бурашева Г.Ш., Ескалиева Б.К., Сейтимова Г.А., Кипчакбаева А.К. Табиғи қосылыстар химиясы. – Қазақ университеті, 2025.
2. Бурашева Г.Ш., Ескалиева Б.К., Кипчакбаева А.К. Табиғи қосылыстардың химиясы мен технологиясы. – Қазақ университеті, 2016.
3. Ескалиева Б.К. Фитопрепараттар және табиғи биологиялық белсенді заттардың химиясы - Қазақ университеті, 2013.
4. Бурашева Г.Ш., Ескалиева Б.К., Умбетова А.К. Табиғи қосылыстар химиясының негіздері – Қазақ университеті, 2013.
5. Муzychкина Р.А., Королькин Д.Ю., Абилов Ж.А. Качественный и количественный анализ основных групп БАВ в лекарственном растительном сырье и фитопрепаратов. – Алматы: Қазақ университеті, 2004. – 288 с.
6. Natural Products: Phytochemistry, Botany and Metabolism of Alkaloids, Phenolics and Terpenes – K. G. Ramawat, J.-M. Mérillon (ред.). Springer, 2013.
7. Advances in Chromatographic Analysis of Bioactive Compounds – L. Liu (ред.). MDPI Books, 2024.

8. Султанова Н.А., Бурашева Г.Ш. Флавоноиды некоторых галофитов Казахстана, Алматы, 2005.

9. Семенов А.А. Очерк химии природных соединений. – Новосибирск: Наука, 2000. - С. 218-255.