

№ 5 дәріс

Пәннің атауы: Табиғи қосылыстар химиясы

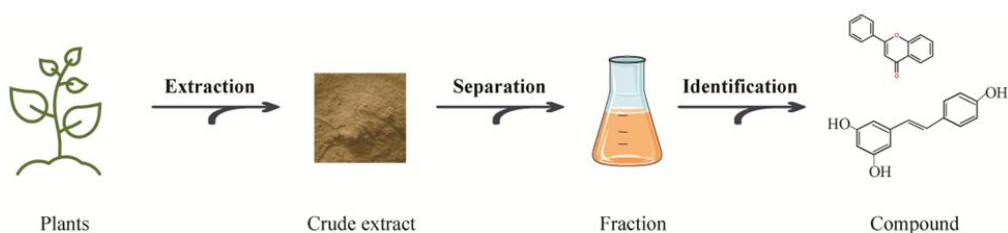
Дәріскер: Ph.D., доцент Сейтимова Гульназ Абсаттаровна

Тақырыбы: Табиғи қосылыстардың әртүрлі топтарының сараптамасындағы хроматографиялық әдістер. Кең таралған әдістер.

Дәрістің мақсаты: Табиғи қосылыстардың (флавоноидтар, алкалоидтар, сапониндер, органикалық қышқылдар, терпендер, фенолдар және т.б.) химиялық құрамын зерттеуде қолданылатын негізгі хроматографиялық әдістермен таныстыру; олардың теориялық негіздерін, қолданылу салаларын, артықшылықтары мен шектеулерін түсіндіру; бөліну, анықтау және сандық талдаудың хроматографиялық тәсілдерінің ерекшеліктерін меңгерту.

Негізгі сұрақтар: Хроматография ұғымы. Хроматографиялық әдістердің теориялық негіздері. Хроматографияның жіктелуі. Табиғи қосылыстарды зерттеуге хроматографияны қолданудың артықшылықтары. Жұқа қабатты хроматография (ЖҚХ). Газдық хроматография (ГХ). Жоғары тиімді сұйықтық хроматографиясы (ЖТСХ). Хроматографиялық әдістерді қолдану арқылы табиғи қосылыстарды бөлу. Табиғи қосылыстардың негізгі топтарын анықтауда жиі қолданылатын элюент жүйелері. Хроматограммаларды интерпретациялау. Табиғи қосылыстарды сараптауда хроматографияның заманауи қолданылу бағыттары.

Табиғи қосылыстар (алкалоидтар, флавоноидтар, фенолдық қышқылдар, сапониндер, терпендер, кумариндер, полисахаридтер және т.б.) құрамының күрделілігіне байланысты оларды бөлуде, тазалауда және идентификациялауда хроматографиялық әдістер ең тиімді аналитикалық тәсілдердің бірі болып табылады. Хроматография қосылыстарды полярлығы, молекулалық массасы, қышқыл-негіздік қасиеттері, адсорбция және таралу қабілеттері бойынша бөлуге мүмкіндік береді.



Хроматография – табиғи қосылыстардың құрылысын, құрамын және сапасын анықтауда қолданылатын негізгі аналитикалық әдістердің бірі. Табиғи қосылыстар – фенолдар, флавоноидтар, алкалоидтар, терпендер және басқа биологиялық белсенді заттар – күрделі құрылымға ие, сондықтан олардың талдауы үшін сезімтал және дәл әдістер қажет.

Хроматографиялық әдістер әртүрлі топтағы қосылыстарды бөлу, тазалау және сандық, сапалық талдау үшін қолданылады. Оларды екі негізгі топқа бөлуге болады: күйылған фазалы әдістер (газдық хроматография, сұйықтықты хроматография) және бағаналы/таратқыш фазалы әдістер (бағаналы хроматография, жұқа қабатты хроматография).

Кеңінен қолданылатын әдістер:

- Бағаналы хроматография (Column Chromatography): өсімдік шикізатынан қосылыстарды бөлу үшін.

- Жұқа қабатты хроматография (TLC – Thin Layer Chromatography): сапалық талдау үшін, қосылыстардың жуктемесі мен түстерін анықтау.

- Сұйықтықты хроматография (HPLC – High Performance Liquid Chromatography): жоғары дәлдікпен қосылыстарды бөлу, идентификациялау және сандық талдау.

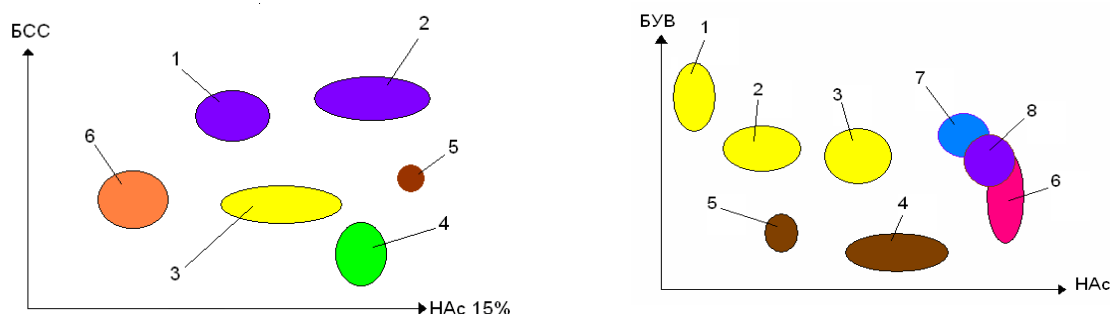
- Газдық хроматография (GC – Gas Chromatography): терпендер, май қышқылдары және басқа ұшқыш қосылыстар үшін.

Хроматографиялық әдістердің артықшылықтары: сезімталдықтың жоғары болуы, бірнеше қосылыстарды бір уақытта анықтау мүмкіндігі, экстракт құрамындағы қоспаларды бөліп көрсету.

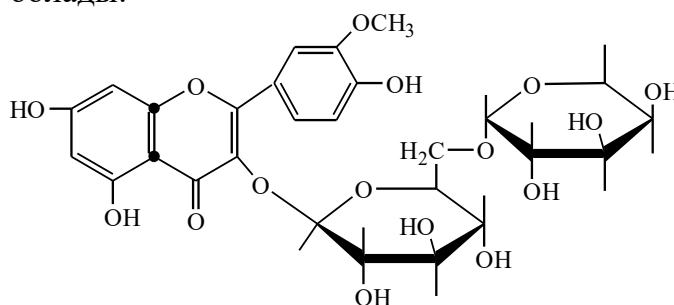
Қолданылу аймағы: Фармацевтика, тағам өнеркәсібі, косметика, өсімдіктердің биохимиялық зерттеулері.

1. Хроматографиялық әдістер

а) Екі жүйелі қағазды хроматография УК-жарықтағы көрініс



Сапалық реакциялар, бұл жерде агликондарға тән реакциялар ғана жүреді, ал бұл заттың гликозидті қосылыс екенін қағазды хроматографияда жату орнына байланысты білуге болады.



Изорамнетиннің 3-*O*-β-*D*-глюкопиранозил (6→1)-α-*L*-арабопиранозиді

Жұқа қабатты хроматография. Ультракүлгін сәуленің астында флуоресценция флавоноидты қосылыстардың әртүрлі топтарын келесідей ажырату үшін қолданылады: AlCl₃ сары түс береді (флавоноидтар, флавонолдар, халкондар, аурондар).

Ультракүлгін сәуленің астында бұл қосылыстар әртүрлі түстердің флуоресценциясын көрсетеді, мысалы, флавоноидтар – жасыл; флавонолдар – сарғыштан сарыға дейін жасыл; халкондар – қоңыр-қызғылт; аурондар – бозғылт-

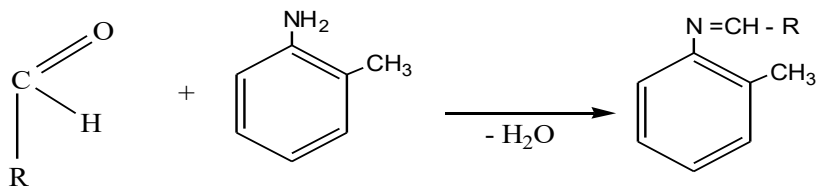
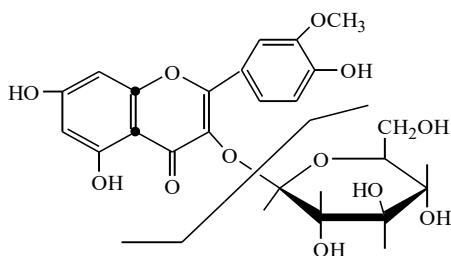
қоңыр.

ә) колонкалы хроматография

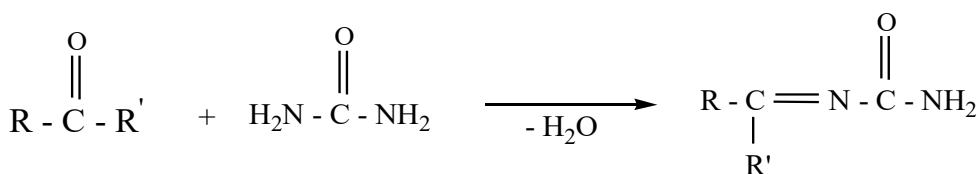
Енді колонкалы хроматография арқылы әртүрлі адсорбенттерді (мысалы: полиамид, сефадекс, силикагель) және элюенттерді пайдаланып гликозидтерді, яғни ББЗ бөлеміз. Бөлінген, яғни жинап алған фракциялардың құрамын ҚХ немесе ЖҚХ-ның көмегімен анықтаймыз. Егер таза зат бөлінсе оның құрамын және құрылысын әрі қарай зерттейміз. Ол үшін химиялық әдістер қолданылады.

2. Химиялық әдістер

а) Қышқылдық гидролиз (10 мг затты 5 мл 2% HCL сулы немесе спирттегі ерітіндісінде ерітіп, колбаны кері тоңазытқышқа жалғап, 2 сағат бойы сулы баянда қыздырады. Одан кейін ерітіндіні суытып, реакциялық қосыпаны нейтралды ортаға дейін сумен келтіреміз. Агликонды этилацетатпен экстракциялап бөліп алады, ал сулы бөлікте қанттар қалады. Қандай қанттардың бар екенін анықтау үшін сулы бөлікті бір жүйелі қағазды хроматографияға “БСС еріткіштер жүйесіне” қойып, одан кейін хроматограмманы *o*-толуидин және мочевина айқындағыштарымен өңдейді).



o-толуидин

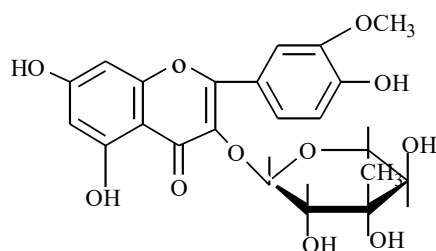


мочевина

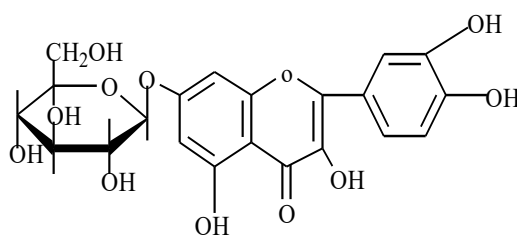
ә) Сатылы қышқылдық гидролиз (10 мг затты 5 мл 0,1% HCL сулы немесе спиртті ерітіндісінде ерітіп, колбаны кері тоңазытқышқа жалғап, сулы баныда 3-4 сағат қыздырады. Әрбір 5 минут сайын сынама (проба) алып, бір жүйелі ҚХ-ға тамызады. Реакция аяқталғаннан кейін ҚХ-ны белгілі етірінділер жүйесіне қойып, *o*-толуидинмен өңдейді. Бұл гидролиз кезінде рамнозидтер мен арабинозидтер тез гидролизге ұшырайды. Және де гидролиз нәтижесі кездінде қанттың яғни көмірсудың агликонға қай гидроксил тобына жалғанғанын уақыт арқылы біле аламыз. 3-О-гликозидтер 7-О-гликозидтерге қарағанда тез гидролизденеді.

Ал флавоноидтардың С-гликозидтері қатаң жағдайда ғана гидролизденеді : ол үшін Килиан гидролизі қолданылады. Бұл әдістің айырмашылығы затқа (концентрлі тұз қышқылы мен сірке қышқылының қоспасын пайдаланады. Нәтижесінде

фураноза түріндегі қанттар пиранозаларға қарағанда тез гидролизденеді.)



изорамнетиннің 3-*O*- α -*L*-рамнопиранозиді



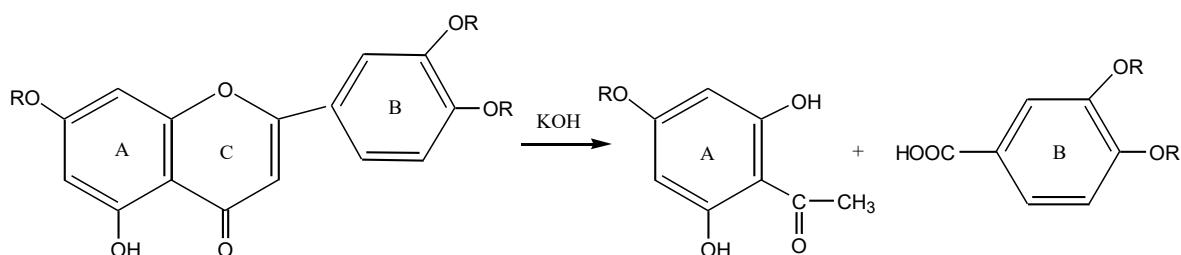
кверцетиннің 7-*O*- β -*D*-глюкопиранозиді

б) Ферментативті гидролиз

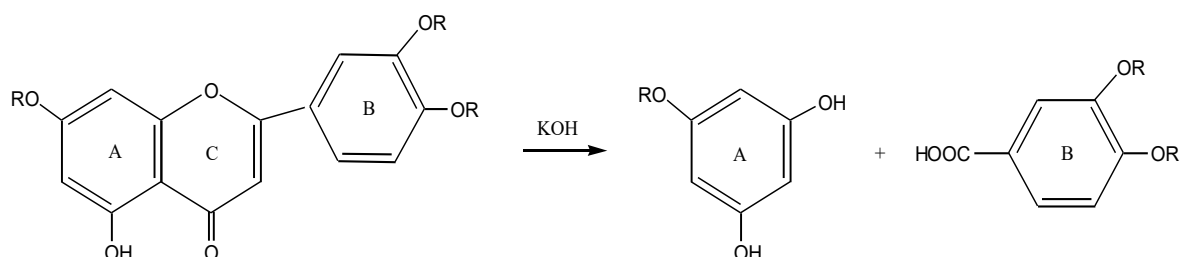
Бұл гидролиз спецификалық ферменттерді қолдану арқылы мысалы: β -эмульсин, α -амилаза, рамнодиастазамен жүргізіледі. Нәтижесінде қанттардың конфигурациясын және гликозидтің құрамында бірнеше қант болса сол қанттардың арасындағы байланысты береді.

в) Сілтілік ыдырату

Бұл гидролиз кезінде 5% КОН ерітіндісі қолданылады, реакция 30-60 минут бойы жүргізіледі. Реакция нәтижесінде флавоноидты қосылыстың құрылысында көрініп тұрғандай γ -пирон сақинасы ашылады.



Жұмсақ жағдайда ацетофенон және фенол қышқылына ыдырайды.



г) алкилдеу және ацилдеу. Алкилдеу үшін мына реагенттер қолданылады: diazometанның эфирлі ерітіндісі, иодты метил күміс оксидінің қатысында; ал ацилдеу үшін сірке ангидридті күкірт қышқылының қатысында жүреді. Гидролиз нәтижесінде біз агликонның құрамында қанша гидроксил тобы бар екенін анықтаймыз.

Бақылау сұрақтары:

1. Хроматография дегеніміз не және оның негізгі принциптері қандай?
2. Табиғи қосылыстарды зерттеуде хроматографияның қандай

артықшылықтары бар?

3. Хроматографиялық әдістерді негізгі топтарға қалай жіктейді?
4. ЖҚХ (жұқа қабатты хроматография) әдісінің ерекшеліктері мен қолдану салалары қандай?
5. Газдық хроматографияның табиғи қосылыстарды зерттеудегі рөлі қандай?
6. Жоғары тиімді сұйықтық хроматографиясының (HPLC) негізгі артықшылықтары қандай?
7. Табиғи қосылыстарды хроматография арқылы бөлу мен фракциялаудың принциптері қандай?
8. Хроматограммаларды интерпретациялауда R_f мәні қалай есептеледі және оның маңызы неде?
9. Табиғи қосылыстардың әртүрлі топтарын анықтауда қандай элюент жүйелері қолданылады?
10. Қазіргі кезде хроматография әдістері табиғи қосылыстарды зерттеуде қалай қолданылады?

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. Музычкина Р.А., Корулькин 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. Applications of Liquid Chromatography in Analysis of Pharmaceuticals and Natural Products – J. Ośzmianski, S. Lachowicz-Wiśniewska (ред.). MDPI Books, 2022.
7. Natural Products: Phytochemistry, Botany and Metabolism of Alkaloids, Phenolics and Terpenes – K. G. Ramawat, J.-M. Mérillon (ред.). Springer, 2013.
8. Advances in Chromatographic Analysis of Bioactive Compounds – L. Liu (ред.). MDPI Books, 2024.
9. Султанова Н.А., Бурашева Г.Ш. Флавоноиды некоторых галофитов Казахстана, Алматы, 2005.
10. Семенов А.А. Очерк химии природных соединений. – Новосибирск: Наука, 2000. - С. 218-255.