

№ 3 дәріс

Пәннің атауы: Табиғи қосылыстар химиясы

Дәріскер: Ph.D., доцент Сейтимова Гульназ Абсаттаровна

Тақырыбы: Полифенолды қосылыстар, жіктелуі. Флавоноидтар. Тері илегіш заттар. Классификациясы, құрылысы. Табиғатта таралуы, биологиялық қасиеттері. Сапалық және сандық анықтау.

Дәрістің мақсаты: Полифенолды қосылыстардың жалпы сипаттамасын, олардың құрылыс ерекшеліктерін, жіктелуін, табиғатта таралуын, биологиялық белсенділігін, сондай-ақ флавоноидтар мен тері илегіш заттардың химиялық табиғатын, анықтау әдістерін және оларды биологиялық әрі фармакологиялық тұрғыдан бағалау принциптерін түсіндіру.

Негізгі сұрақтар: Полифенолды қосылыстардың анықтамасы және жалпы сипаттамасы. Полифенолдардың жіктелуі. Флавоноидтардың құрылысы мен негізгі кластарын сипаттамасы. Тері илегіш заттар (танниндер): гидролизденген және конденсирленген танниндер. Полифенолдардың табиғатта таралуы. Табиғи көздерден алу, бөлу және экстракциялау әдістері. Флавоноидтар мен танниндерді сапалық анықтау әдістері. Сандық анықтау әдістері: спектрофотометриялық әдіс, титриметриялық әдіс, хроматографиялық тәсілдер. Полифенолдардың биологиялық белсенділігі.

Полифенолды қосылыстар – құрылымында бір немесе бірнеше фенолдық гидроксил топтары бар, өсімдік текті метаболиттердің кең класына жататын, айқын антиоксиданттық, хелаттаушы және биореттеуші қасиеттерімен сипатталатын ароматты құрылымды органикалық заттар.

C₆ - C₃ - C₆. Табиғи фенолды қосылыстарды – флаваноидтар құрайды.

Флавоноидтар – бензо – γ – пиронның туындылары, 15 көміртегі атомынан тұрады, олардың негізінде C₆–C₃–C₆ көміртекті бірліктен тұратын фенилпропан-ды қаңқасы жатыр. Олар өздерінің атауын “*flavus*” латын сөзінен алған, сары деген мағына білдіреді, себебі өсімдіктен бөлінген бірінші флавоноидтар сары түсті болған.

Флавоноидтарды жалпыға ортақ жіктелу кезінде 10 негізгі топқа бөлетіндігі белгілі, үшкөміртекті фрагменттің (гетероциклді C сақинасы) тотығу дәрежесіне қарай: флавоныдар, флавонолыдар, флавонолыдар, флавоныдар, флавонолыдар (дигидрофлавонолы), изофлавоноидтар, неофлавоноидтар, аурондар, халкондар, антоцианидиндер деп жіктеледі.

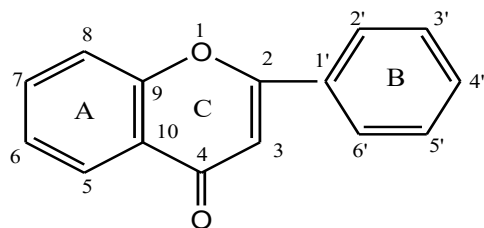
Флавоноидтардың әр алуандылығы гидроксилдеу, метоксилдеу, ацилдеу арқылы анықталады. Өсімдіктерден моно–, ди–, три–, тетра–, пента–, гексаметокситуындылары бөлінген. Флавоноид гликозидтерінің көптүрлілігі О– және С– гликозидтену, қант қалдығының табиғаты және оның қосылу орнымен байланысты келісілген.

Құрылысы 2 ароматикалық А және В сақинадан, әртүрлі гидроксил немесе басқа орынбасарлардан тұрады.

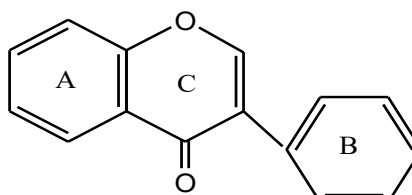
Флавоноидтарды нөмірлеу молекуладағы гетероатомнан (оттегі) басталады, одан кейін А сақинасына жалғасады. В сақинасын бөлек нөмірлейді, нөмірлеу негізгі молекуламен байланысқан көміртегі атомынан басталады.

Флавоноидтар В сақинасының жалғануына байланысты былай

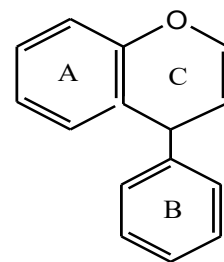
классификацияланады:



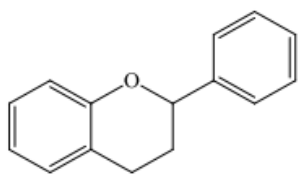
Эуфлавоноид



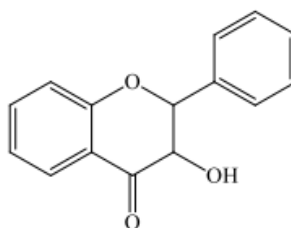
Изофлавоноид



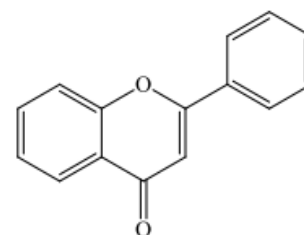
Неофлавоноид



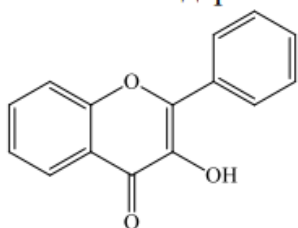
Флавандар



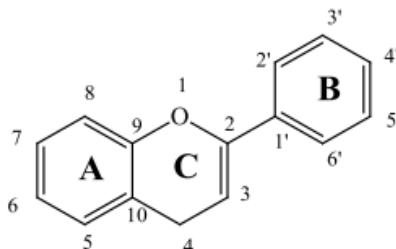
Флаванондар



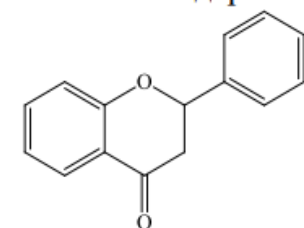
Флавандар



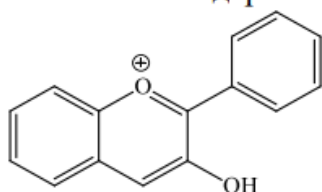
Флаванондар



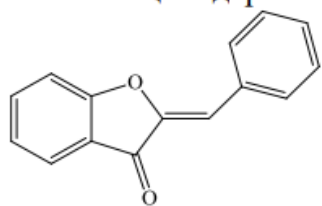
Флавоноидтар



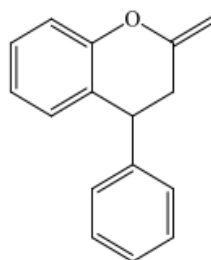
Флаванондар



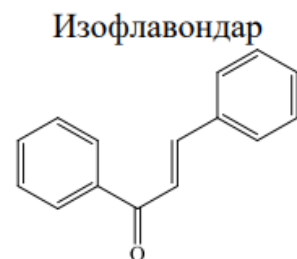
Антоциандар



Аурондар



Неофлавоноидтар



Халкондар

Флавоноидтардың жіктелінуі

Тері илегіш заттар (илік заттар)

Илік заттар деп теріні илеуге қабілетті, молекулалық массасы әр түрлі полифенолды қосылыстарды атайды. Қазіргі уақытта илегіштік әсері жоқ, бірақ илік заттардың биогенетикалық ізбасарлары болып табылатын көптеген төмен молекулалы полиоксифенолды қосылыстар бөлінген.

«Илік заттар» терминін ең алғаш рет 1796 жылы француз зерттеушісі Сеген кейбір өсімдіктердің сығындыларында илеу (малмалау) үрдісін жүзеге асыруға қабілетті заттарды көрсету үшін қолданған. Өткен ғасырдың ортасында былғары өнеркәсібінің тәжірибелік сұрақтары тері илегіш заттар химиясын зерттеуге негіз болды.

Г. Проктердің жіктелуі бойынша (1894) тері илегіш заттар 180-200 °С температурасында (ауаға қатысынсыз) ыдырау өнімдерінің табиғатына қарай екі негізгі топқа бөлінеді:

- 1) пирогаллолды (ыдырау кезінде пирогаллол түзіледі);
- 2) пирокатехинді (пирокатехин түзіледі):

Таниндер химиясын одан әрі зерттеу нәтижесінде К. Фрейденберг Проктер жіктелуін түсіндірді және соған сәйкес бірінші топты гидролизденген таниндер (пирогаллолды илік заттар), ал екінші топты конденсирленген таниндер (пирокатехинді илік заттар) ретінде тағайындауын ұсынды.

Өсімдік құрамындағы илік заттарды біржолата гидролизденген немесе конденсацияланған түріне жатқызу мүмкін емес, себебі бұл топтарды көп жағдайларда бірден ажырату қиын. Өсімдіктерде илік заттар екі топтың қоспасымен де жиі кездеседі.

Қазіргі уақытта Фрейденбергтің жіктелуі жиі қолданылады. Олар:

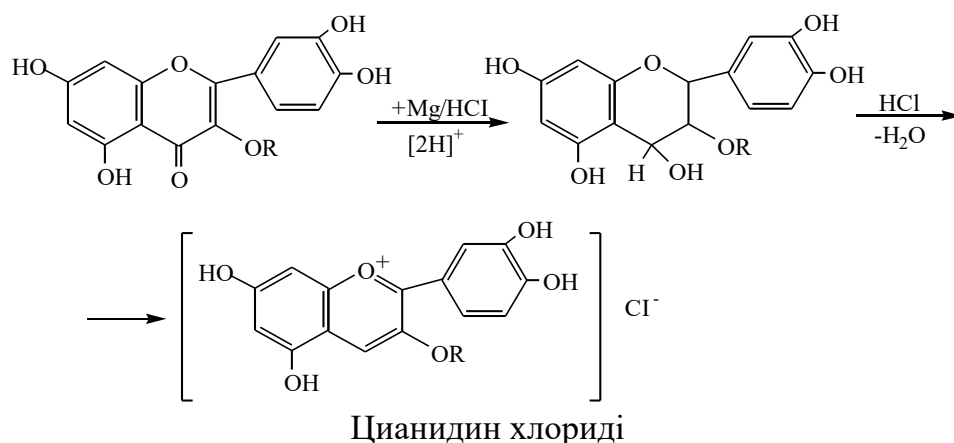
а) Гидролизденетін илік заттар: а) галлотаниндер – галл қышқылының эфирлері және қанттары; б) фенолкарбон қышқылдарының қантсыз эфирлері; в) эллаготаниндер – эллаг қышқылының эфирлері және қанттары.

б) Конденсирленген илік заттар: а) Флаванол-3 туындылары; б) флавандиол-3, 4 туындылары; в) оксистильбен туындылары.

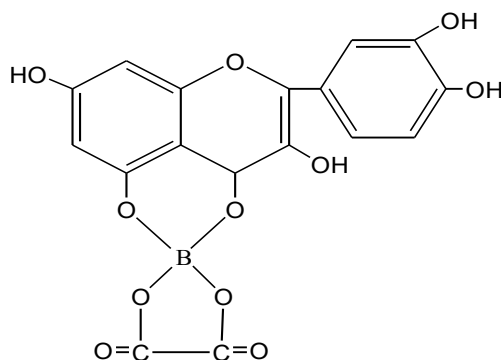
Сапалық анықтау.

1. Цианидинді реакция немесе Chinoda үлгісі. Флавонолдар, флавонондар және флаванондарды тұз қышқылының қатысында магниймен тотықсыздандырғанда қызыл және қызғылт-сары түс береді, яғни антоцианидиндер түзіледі.

Халкон және аурондар цианидинді реакция бермейді, бірақ конц. HCl қосқанда (магнийсіз) қызыл түс береді, бұл оксоний тұздарының түзілуімен түсіндіріледі.



2. Бор-лимон реакциясы (Вильсон реактиві). 5-оксифлавонондар және 5-оксифлавонолдар лимон (немесе қымыздық) қышқылының қатысында бор қышқылымен әрекеттесіп, сары-жасыл флуоресценциямен ашық-сары түс береді.



Флавоноидтар және флавоноидтар туындыларының қағаздағы хроматографиясы.

Флавоноидтар, флавоноидтар және олардың гликозидтерін хроматография-лық сараптау үшін (ҚХ) төмендегі еріткіштер жүйесі қолданылады:

1. Бутанол-1: сірке қышқылы: су (БСС, 4:1:5)
2. 2% -ды сірке қышқылы
3. 15% -ды сірке қышқылы

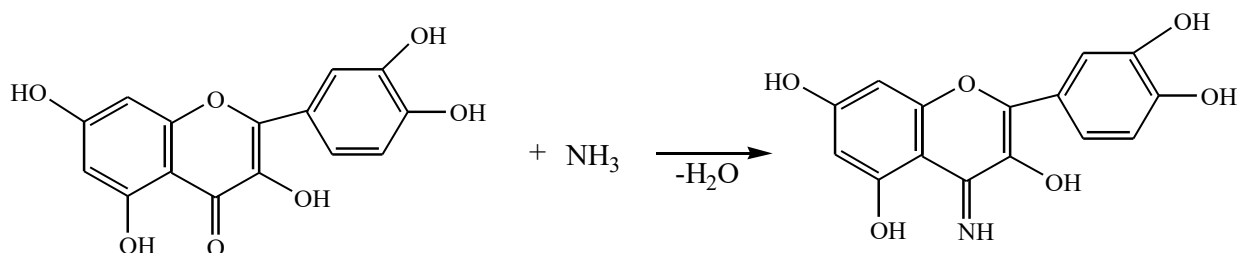
Сулы еріткіштер жүйесінде (2, 3) флавоноидтар және флавоноидтардың агликоиддары жылжымайды, ал гликозидтер қант қалдықтарының саны мен табиғатына байланысты жылжымалы болады, мысалы: дигликозидтер моногликозидтерге қарағанда жылжымалы, ал 7-гликозидтер 3-гликозидтерге қарағанда аз жылжиды.

Спиртті жүйеде (1): гидроксил тобының саны өскен сайын R_f мәні төмендейді, гидроксил топтарының метилденуі R_f мәнін жоғарылатады, ал гликозидтеу R_f мәнін төмендетеді.

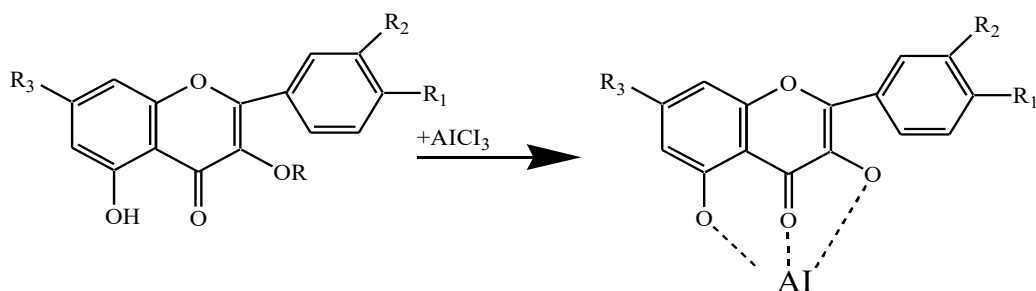
Айқындау.

1. Қағазды хроматограмманы УК-жарықта қарау. Флавоноидтардың агликоиддары ашық жасыл-сары түс береді. Флавоноидтар және флавоноид – 3-гликозидтері УК-жарықта жұтылады да хроматограммада қоңыр дақтар түрінде көрінеді.

2. Қағазды хроматограмманы аммиактың буында ұстағанда немесе сода ерітіндісімен сепкенде (бүрккенде) флавоноидтардың түстерінің өзгеруіне әкеледі. Флавоноидтардың түсі көрінетін жарықта ашық-сары түсті береді. Флавоноидтардың УК-жарықтағы сары флуоресценциясы, ашық-сары немесе сарығыш-жасыл түске өзгереді. Флавоноидтар және флавоноид-3-гликозидтері – сары түс береді.



3. 1%-ды $AlCl_3$ спирттегі ерітіндісімен сары-жасыл флуоресценция қанық көрінеді.



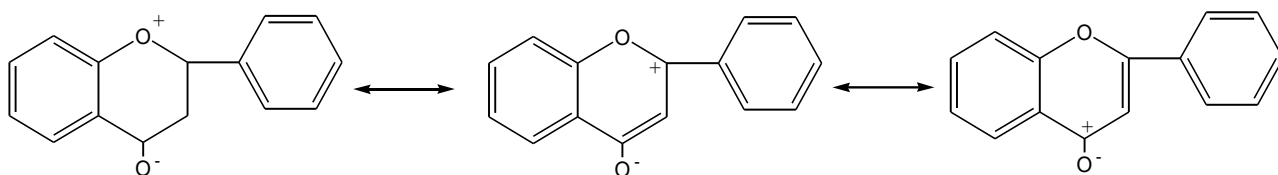
4. Вильсон реактиві. Қағазды хроматограмманы бор қышқылының сусыз ацетондағы қаныққан ерітіндісімен 10%-ды лимон қышқылының ацетондағы (1:1) ерітіндісімен бірге бүркеді. С-5 орында ОН тобы бар флавоидтар және флавоидтар ашық-сары түсті дақтар береді.

5. Цирконийдің хлорокисі. Қағазды хроматограмманы 2%-ды цирконийдің хлорокисімен бүркеді. Хроматограмма кепкеннен кейін оны 5%-ды лимон қышқылының судағы ерітіндісімен бүркеді. Цирконийдің хлорокисімен түзілген комплекстер УК-жарықта сары флуоресценция береді.

6. 2%-ды п-бензохинонның спирттегі ерітіндісімен 5,8-дигидроксифлавоидтар және флавоиддармен қанық қызыл түс береді (госсипетинді реакция).

7. Хлорлы темірмен флавоидтардың тригидрокситуындылары қанық көк, ал орто-дигидрокситуындылары – жасыл түс береді. 5-гидрокситуындылары жасыл немесе қоңыр түс те бере алады.

8. Тұз немесе күкірт қышқылдарымен флавоид немесе флавоиддар құрлыстары төмендегідей болатын интенсивті сары тұздар түзеді:



9. SbCl₅-ң төртхлорлы көміртегідегі қаныққан ерітіндісі спецификалық түсті береді. SbCl₅ Льюис типіне жататын күшті қышқыл болғандықтан, оның әсері күкірт қышқылының әсері сияқты болады. Флавоид немесе флавоиддармен сары немесе қызғылт-сары түс түзеді. Қағазды хроматограмманы ерітіндімен сепкен соң, оны 10 минут 100°C-та қыздырады және УК-жарықта қарайды.

Жұқа қабаттағы хроматография. ЖҚХ-да бөлу үшін силикагель және төмендегі еріткіштер жүйесі қолданылады.

1. Бензол-этанол (92:8)
2. Бензол-этилацетат (75:25)
3. Этилацетат-метилэтилкетон-құмырсқа қышқылы- су (50:30:10:10)

1 және 2-ші еріткіштер жүйесі: метилденген флавоидтарды, флавоиддарды, флавоиддарды және изофлавоиддарды; ал 3-ші жүйе гликозидтерді бөлуге арналған.

Бақылау сұрақтары:

1. Полифенолды қосылыстар дегеніміз не? Олардың жалпы құрылымдық ерекшеліктерін атаңыз.
2. Полифенолдардың негізгі жіктелу принциптері қандай?
3. Флавоидтар қандай құрылымдық типтерге бөлінеді? Әр кластың ерекшеліктерін сипаттаңыз.

4. Флавоноидтардың табиғатта таралуының биологиялық маңызы неде?
5. Антоциандар мен флавонолдардың айырмашылығы қандай?
6. Тері илегіш заттар дегеніміз не? Оларды қандай екі негізгі топқа бөледі?
7. Гидролизденген және конденсирленген танниндердің химиялық айырмашылығы неде?
8. Флавоноидтар мен танниндердің өсімдіктердегі рөлі қандай?
9. Полифенолдардың негізгі биологиялық белсенділіктерін атаңыз.
10. Флавоноидтарды сапалық анықтауда қолданылатын реактивтер қандай?
11. Шинода реакциясының мәні неде және ол қандай қосылыстарды анықтауға мүмкіндік береді?
12. Танниндерді анықтауда темір (III) хлоридімен реакцияның ерекшелігі қандай?
13. Полифенолдық қосылыстарды сандық анықтаудың негізгі әдістерін атаңыз.
14. Полифенолдарды спектрофотометриялық әдіспен анықтаудың артықшылықтары қандай?

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. Султанова Н.А., Бурашева Г.Ш. Флавоноиды некоторых галофитов Казахстана, Алматы, 2005.
7. Семенов А.А. Очерк химии природных соединений. – Новосибирск: Наука, 2000. - С. 218-255.
8. Тюкавкина Н.А., Бауков Ю.И. Биоорганическая химия. – М.: Дрофа, 2007.