

№ 2 дәріс

Пәннің атауы: Табиғи қосылыстар химиясы

Дәріскер: Ph.D., доцент Сейтимова Гульназ Абсаттаровна

Тақырыбы: Фенолдар. Фенол қышқылдары. Олардың жіктелуі, бөлінуі мен алыну әдістері. Сапалық анықтау.

Дәрістің мақсаты: Фенолдар мен фенол қышқылдарының құрылысын, табиғатта таралуын, алу әдістері және сапалық, сандық анықтау жолдарын түсіндіру.

Негізгі сұрақтар: Фенолдар туралы түсінік. Фенолдар мен фенол қышқылдарының жіктелуі. Табиғи көздерден алу, бөлу және экстракциялау әдістері. Сапалық реакциялар. Сандық талдау әдістері. Биологиялық белсенділігі.

Фенолды қосылыстар – ароматты көміртек атомымен байланысқан бір немесе бірнеше гидроксилді топтары бар ароматты табиғи заттар. Табиғи фенолдардың туындыларының саны өте көп, олар жоғары биологиялық белсенділік көрсетеді.

Фенолды қосылыстар немесе полифенолдар өсімдік әлемінде өте көп типті кеңінен таралған қосылыстар. Қазіргі уақытта 8000 фенолды қосылыс белгілі, оның 5000-нан көп флавоноидтар идентификацияланған.

Фенол туындыларының өсімдіктегі функциясы осы уақытқа дейін зерттелуде. Фенолды қосылыстар жасушадағы зат алмасуда белсенді метаболиттер болып есептеледі де, әртүрлі физиологиялық процестерге – дем алу, фотосинтез, өсу, даму және репродукцияда маңызды қызмет атқарады. Өсімдікке әртүрлі түр беруде де, түстердің өзгеруіне де фенол қосылыстардың негізіндегі пигменттер қатысатынын, бірінші ретте –антоциандар екенін білу қажет. Синтетикалық түрде синтезделген флавоноидтар кейіннен өсімдік шикізатынан табылған. Мысалы, кактустан бұрын синтезделген ретусин деген флавоноид алынған. Флавоноидтардың көптеген түрлері жоғарғы өсімдіктерден, саңырауқұлақтан, мүктен, папоротниктен, лишайниктен табылған. Ең көп таралған кверцетиннің және кемпферолдың гликозидтері.

Фенолды қосылыстардың жіктелуі:

Фенолды қосылыстардың ядро (сақина) молекуласының құрылысы бойынша төрт негізгі топқа бөлінеді:

1. Бір ароматты ядромен (сақинасымен)

2. Екі ароматты ядромен (сақинасымен)

3. Хиноидты құрылысымен (хинондар)

4. Полимерлі заттар

I. Бір ароматты сақинасы бар фенолды қосылыстар

- C_6 - OH – жай фенолдар
- C_6 - C_1 – фенол қышқылдары, спирттер және альдегидтер
- C_6 - C_2 – ацетофенондар және фенилсірке қышқылдары
- C_6 - C_3 – оксиабық қышқылдары, спирттер, альдегидте
- C_6 - C_3 – кумариндер, фурукумариндер, изокумариндер және хромондар.
- C_6 - C_3 - C_3 - C_6 – лигнандар

II. Екі ароматты сақинасы бар фенолды қосылыстар

Бензофенон және ксантондар, құрамындағы екі аромат-ты сақина бір көміртекті атом арқылы байланысқан ($C_6-C_1-C_6$);

• Стильбендер, бензол сақиналары көміртегінің екі атомы арқылы бөлінген ($C_6-C_2-C_6$);

- Флавоноидтар молекуласында екі бензол сақиналары үш көміртегі атомдары арқылы байланысқан ($C_6-C_3-C_6$). Мұндай құрылысы бар қосылыстарды «Фенилпропаноидтар» деген ерекше топқа жатқызуға болады.

III. Хинондар. Ароматты циклдар санына байланысты аталған фенолды қосылыстарды келесі топтарға бөледі:

- бензохинондар C_6 – бір сақинамен
- нафтохинондар C_{10} – екі сақинамен
- антрахинондар C_{14} – үш сақинамен

IV. Полимерлі фенолды қосылыстар

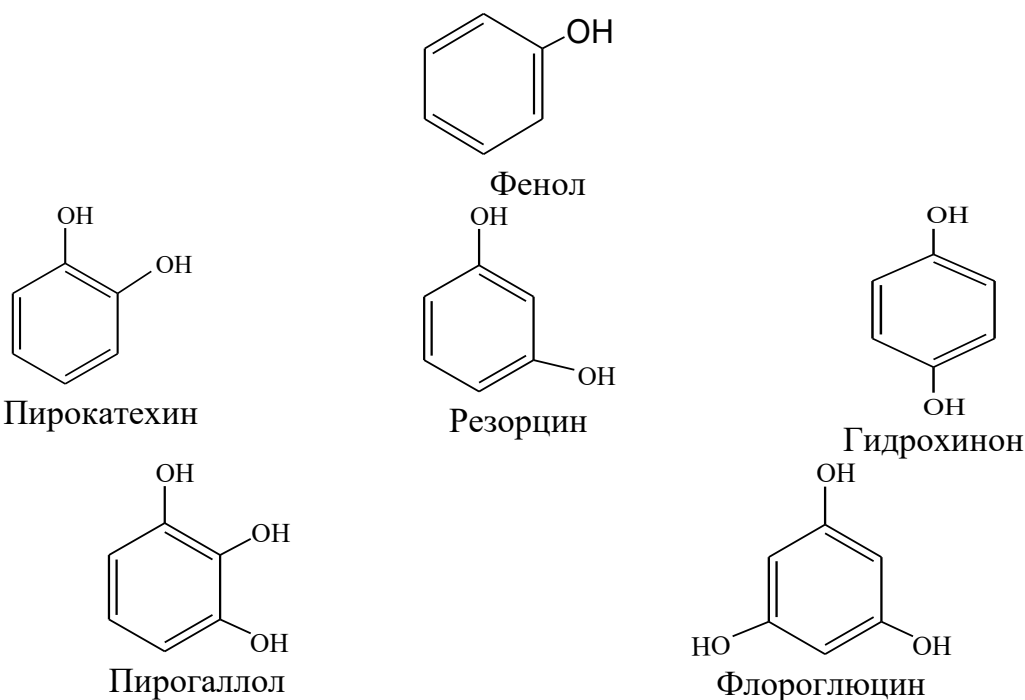
- Бұл топқа лигнандар мен таниндер кіреді.

Лигнандар – сермене, элеутерококк, подофилл шикізаттарынан алынған дәрілік заттардың негізгі әсер етуші заттары.

Таниндер – фенолды гидроксил саны көп жоғары молекулалық қосылыстар. Олар полифенолды қосылыстарға жатады.

Фенолды қосылыстар, құрамы ароматты сақинадан, бір немесе бірнеше гидроксил топтарынан, және оның туындыларынан тұратын қосылыстар.

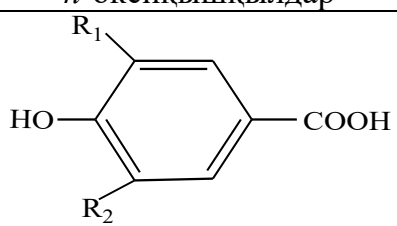
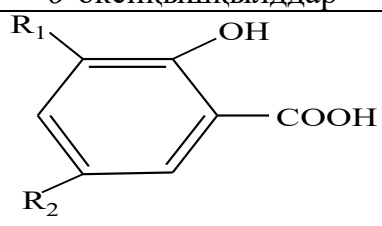
C₆. Жай фенолдар. Олар бір бензол сақинасынан және бір немесе бірнеше гидроксил топтарынан тұрады. Оларды фенол, диоксибензолдар (пирокатехин, резорцин, гидрохинон), триоксибензолдар (пирогаллол және флороглюцин) дейді. Алғаш рет фенол *Pinus silvestris* өсімдігінен, *Nicotiana tabacum* жапырағындағы эфир майлардан бөлініп алынған.



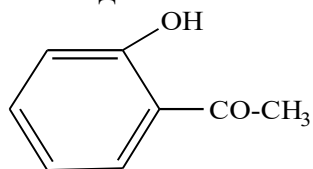
Пирокатехин (o -дигидроксибензол) эфедраның жапырағынан табылған, грейпфруттың жемісінде кездеседі және т.б. *Резорцин* (m -дигидроксибензол) медицинада: жақпа майлардың құрамына кіреді, яғни тері ауруларын емдегенде қолданылады, ал *гидрохинон* (p -дигидроксибензол) фотография шығаруда қолданылады.

C₆-C₁ Бұл кластағы қосылыстар бифункционалды топтарға жатады – фенолқышқылдар деп аталады, құрамында карбоксил тобы бар, табиғатта көп

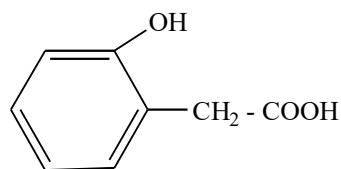
таралған. Гидроксил және карбоксил топтарының орналасуына байланысты (о- және п-) олар негізгі екі үлкен топқа бөлінеді:

<i>n</i> -оксиқышқылдар	<i>o</i> -оксиқышқылдар
	
$R_1 = R_2 = H$, <i>n</i>-оксибензой қышқылы $R_1 = OH$; $R_2 = H$; протокатех қышқылы $R_1 = R_2 = OH$; галл қышқылы $R_1 = OCH_3$; $R_2 = H$ ванилин қышқылы $R_1 = R_2 = OCH_3$; сирен қышқылы	$R_1 = R_2 = H$ салицил қышқылы $R_1 = OH$; $R_2 = H$ о-пирокатех қышқылы $R_1 = H$; $R_2 = OH$ гентизин қышқылы

C₆-C₂ Фенолдардың бұл класына ацетофенондар және фенилсірке қышқылдары жатады.

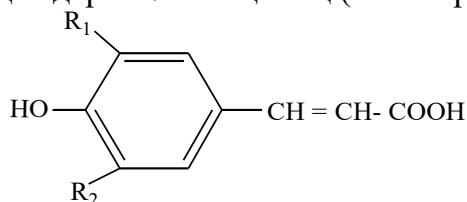


o-оксиацетофенон
(2-оксиацетофенон)



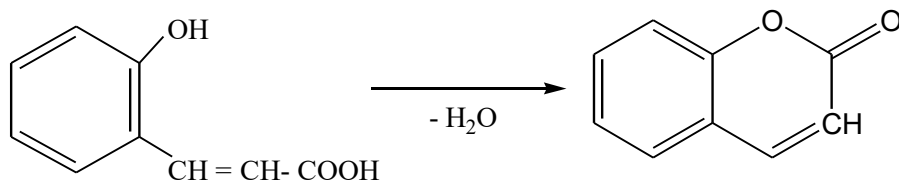
o-оксифенилсірке қышқылы

C₆-C₃. Оксиқабық қышқылдары. *n*-оксиқабық (оксикорич) қышқылдары.



$R_1 = R_2 = H$, *n*-кумар қышқылы;
 $R_1 = OCH_3$; $R_2 = H$, ферул қышқылы;
 $R_1 = OH$; $R_2 = H$, кофейн қышқылы;
 $R_1 = R_2 = OCH_3$, синап қышқылы

n-оксиқабық қышқылдары барлық өсімдіктердің құрамында кездеседі, көп тарағаны кофейн қышқылы. *n*-оксиқабық қышқылдарына қарағанда *o*-оксиқабық қышқылдары аз болуы мүмкін, бірақ олар тез цикл түзіп кумариндерді береді.



кумарин

Фенолды қосылыстардың физика-химиялық қасиеттері

Фенолды қосылыстар жоғары реакциялық қабілетіне және тірі протоплазма үшін белгілі бір уыттылығына байланысты өсімдік тіндерінде негізінен гликозилденген формада кездеседі. Фенолды гликозидтер органикалық еріткіштерде (хлороформда, этилацетатта, эфирде, көпәтомды спирттерде) ерімейді, бірақ суда, төмен молекулалы спирттерде (метил, этил спирттері) және су-спирт қоспаларында (20 %, 40 %, 70 %, 95 %) жақсы ериді. Сондықтан оларды әдетте осы еріткіштермен өсімдік шикізатынан экстракциялайды.

Кептірілгеннен кейін фенолды гликозидтер түссіз немесе түрлі түсті кристалдар, сирек жағдайда аморфты заттар түрінде болады. Молекулада көмірсулы бөліктің болуы фенолды гликозидтердің оптикалық белсенділігін анықтайды.

Фенолды гликозидтер, барлық О-гликозидтер сияқты, минералды қышқылдармен қыздырғанда немесе гидролаза ферменттерімен термостаттағанда гидролизге қабілетті.

Фенолды қосылыстар әлсіз қышқылдық қасиеттерге ие және сілтілермен әрекеттесіп, тұз тәрізді өнімдер (феноляттар) түзеді. Полифенолдардың маңызды қасиеттерінің бірі – олардың тотығуға, яғни хинондар түзілуіне бейімділігі. Бұл процесс әсіресе сілтілі ортада оттегінің әсерімен оңай жүреді.

Сапалық анықтау реакциялары

Орто-дигидрокси-фенолдар Fe^{3+} ионымен және басқа ауыр металл иондарымен боялған кешендер түзеді. Сонымен қатар олар diaзоний қосылыстарымен байланысу реакцияларына түсіп, әртүрлі түсті азобояғыштар түзеді.

Дәрілік өсімдік шикізаты құрамында фенолдардың болуын анықтау үшін тұз қышқылындағы 10 % натрий фосформолибден қышқылы ерітіндісімен сапалық реакция жүргізіледі: реакция нәтижесінде арбутин және өзге фенолдары бар экстракт ақ фарфор табақшасының түбінде көк-жасыл түске боялады.

Жұқа қабатты хроматографияда силикагель қабатында фенолдық қосылыстарды бөлу барысында, 4 % H_2SO_4 абсолютті этанолдағы ерітіндісімен өңдегеннен кейін фенолдық гликозидтер құрылысына қарай сары, қызғылт, қызыл немесе көгілдір дақтар түрінде көрінеді.

Хроматограммаларды $AgNO_3$ ерітіндісімен және сілтімен өңдегеннен кейін фенолдық гликозидтер әртүрлі реңкті қоңыр дақтар түрінде айқындалады.

Хроматограммаларды Фолин–Денис реактивімен өңдеу фенолдық қосылыстарды хромато-спектрофотометриялық сандық анықтауға да мүмкіндік береді.

Фолин–Чокальтеу реактиві өсімдік шикізатындағы жалпы фенолды қосылыстардың мөлшерін хроматоспектрофотометриялық әдіспен сандық анықтау үшін қолданылады.

Бақылау сұрақтары:

1. Фенолдардың құрылымдық ерекшеліктері қандай?
2. Монофенолдар, дифенолдар және полифенолдардың бір-бірінен айырмашылығы неде?
3. Фенол қышқылдары дегеніміз не және олардың жалпы құрылымдық формуласы қандай?
4. Фенолдар мен фенол қышқылдарының жіктелуінің негізгі принциптері қандай?

5. Табиғатта фенолдық қосылыстар қандай объектілерде және қандай формада кездеседі?
6. Өсімдік тектес шикізаттан фенолдық қосылыстарды экстракциялау әдістерін атаңыз.
7. Фенолдарды бөлу және тазалау үшін қолданылатын негізгі хроматографиялық әдістер қандай?
8. FeCl_3 ерітіндісімен жүретін реакцияның химиялық мәні неде және ол қандай қосылыстарды анықтауға мүмкіндік береді?
9. Фенолдардың бромды сумен әрекеттесу механизмі қандай ерекшеліктерге ие?
10. Фенолдарды сапалық анықтауда қолданылатын негізгі реактивтерді атаңыз.
11. Фенолдық қосылыстарды сандық талдау үшін пайдаланылатын аналитикалық әдістер қандай?
12. Спектрофотометриялық талдау әдісінің артықшылықтары қандай?
13. Фенол қышқылдарының негізгі биологиялық белсенділік түрлері қандай?
14. Полифенолдардың адам денсаулығындағы маңызы 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.