

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті
Химия және химиялық технология факультеті

Б.Қ. Есқалиева

Фитопрепараттар және табиғи биологиялық
белсенді заттардың химиясы

Алматы, 2013

Мазмұны

	Кіріспе	3
1 тарау	КӨМІРСУЛАР	4
	Лабораториялық жұмыс №1	6
2-тарау	Фенолдар. Фенол қышқылдары	8
	Лабораториялық жұмыс №2	10
	Лабораториялық жұмыс №3-4	11
	Көмірсуларды бөлу. Гликозидтердің гидролизі	13
3-тарау	ФЛАВОНОИДТАР	16
	Сапалық анықтау	17
	Проантоцианидтер	19
	Флавоноид және флавонолдар туындыларының қағаздағы хроматографиясы.	21
	Лабораториялық жұмыс №5	23
	Лабораториялық жұмыс №6	24
	Лабораториялық жұмыс №7	25
4-тарау	Тері илегіш заттар	27
	Конденсирленген тері илегіш заттар	27
	Гидролизденген тері илегіш заттар	29
	Илік заттарды бөлу әдістері	31
5-тарау	Алкалоидтар	34
	Алкалоидтарды анықтау, бөлу әдістері.	39
	Лабораториялық жұмыс №8	42
	Лабораториялық жұмыс №9	43
6 - тарау	Эфир майлары	45
	Лабораториялық жұмыс №10	47
7-тарау	Терпендер	49
	Тетрациклды тритерпендер	51
	Пентациклды тритерпендер	52
	Лабораториялық жұмыс №11	53
	Лабораториялық жұмыс №12	55
8-тарау	САПОНИНДЕР	57
	Лабораториялық жұмыс №13	61
	Лабораториялық жұмыс №14	63
	ШИКІЗАТ ҚҰРАМЫНАН БИОЛОГИЯЛЫҚ БЕЛСЕНДІ ЗАТТАРДЫ САНЫҚ АНЫҚТАУ	66
	Лабораториялық жұмыстар №15-28	66
	Пысықтауға арналған сұрақтар мен есептер	75
	Пайдаланылған әдебиеттер тізімі	80

КІРІСПЕ

Қазақстан флорасы пайдалы өсімдіктерге, соның ішінде ерекше маңызды болып саналатын дәрілік өсімдіктерге бай.

Қазіргі кезде әртүрлі ауруларды емдеу үшін дәрілік өсімдіктерге ерекше көңіл бөліне бастады. Өсімдіктердің химиялық құрамын зерттеу медицинада тиімді дәрі-дәрмектермен қамтамасыз етумен қатар жаңа, экологиялық таза, улылығы төмен және жоғары эффективті отандық фитопрепараттарды өндіру маңызыды болып табылады.

Географиялық зоналар, климаттық және экологиялық жағдайлардың ерекшеліктері өсімдіктердегі зат алмасу процестерін өзгертіп, сапониндер, флавоноидтар, терпендер, стероидтар мен амин- және май қышқылдары сияқты биологиялық белсенді заттардың синтезделіп жиналуына әсер етеді.

Органикалық химияның көптеген бөлімдері мен өндірістің әртүрлі бағыттарының пайда болуы өсімдіктерден бөлінген заттарды зерттеумен тікелей байланысты. Бұлардан жасалатын препараттардың тиімділікке айналғаны белгілі. Соның нәтижесінде бүгінгі күнде фитотерапия айтарлықтай дамып отыр.

Соңғы жылдары өсімдік шикізаты химиясы саласындағы жетістіктер айтарлықтай көп. Өмірге қажетті бірқатар қосылыстардың құрылысы анықталып, синтезделіп алынған.

Өсімдік құрамында кездесетін органикалық қосылыстарды екі түрге бөлуге болады. Олар бірінші және екінші ретте синтезделетін заттар.

- Бірінші ретте синтезделетін заттар: ақуыздар, көмірсулар, липидтер, ферменттер және витаминдер.
- Екінші ретте синтезделетін заттарды үлкен үш класқа бөлуге болады: алкалоидтар, терпендер немесе терпеноидтар, фенолды қосылыстар. Олардың бәрі зат алмасуға қатысады, және де өсімдіктегі өзіне қатысты функцияларды атқарады.

1-тарау КӨМІРСУЛАР

Көмірсулар - табиғи қосылыстардың ең негізгі кең таралған тобының бірі. Көне заманнан белгілі сахарозаны (тростникті қант) ертедегі Индия мен Қытай жақсы білген. Фруктоза 1722 жылы балдан алынған, ал 1811 жылы Кирхгофф крахмалды гидролиздеу нәтижесінде күрделі қанттарды ашты. Алғашқы алынған қосылыстар тобы көміртегі, оттегі және сутегіден тұрып, мына құрамды берген $C_n(H_2O)_n$, сондықтан «көмірсу» деп аталған. Олар өсімдіктің 80%-ын, ал жануарлар ағзасының 2%-ын құрайды.

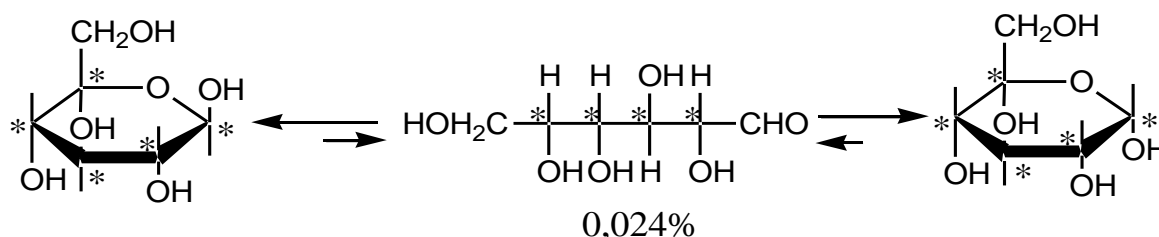
Өсімдіктер әлемінде көмірсулардың атқарар міндеті өте зор. Олар фотосинтезде, өсімдіктердің қаңқасын құруда қолданылады.

Көмірсулар дегеніміз - полиоксимальдегидтер немесе полиоксикетондар және олардың туындылары.

Көмірсулар классификациясы. Олар үш топқа бөлінеді: моносахаридтер, олигосахаридтер, полисахаридтер. Мысалы, моносахаридтер - глюкоза, галактоза, рамноза, манноза – альдогексозаларға; ксилоза, арабиноза, рибоза – альдопентозаларға; фруктоза – кетогексозаға; дезоксирибоза, рамноза -дезоксиканттарға жатады.

Дисахаридтер - олар олигосахаридтерге жатады, мысалы, сахароза. Полисахаридтерге крахмал және целлюлоза жатады.

Моносахаридтер изомериясы: оларға екі изомерия тән: сақиналы-тізбекті таутомерия және оптикалық изомерия болады.

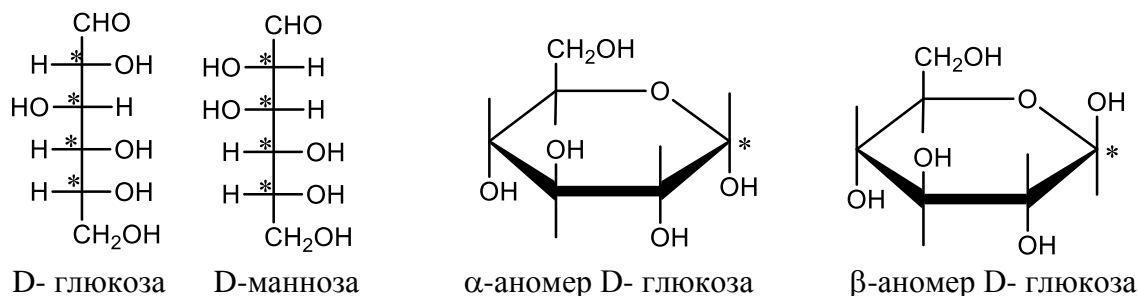


Сақиналы-тізбекті изомерия циклдық түр және ашық тізбек арасындағы тепе-теңдікпен сипатталады. Тепе-теңдік моносахарид табиғатына байланысты. Триоз және тетрозға жалғыз ашық тізбекті түр тиісті. Пентоздар және гексоздарда тепе-теңдік циклдық түрге ығысады. Мысалы, D-глюкоза үшін ашық тізбек түрі 0,024 % құрайды. Циклогексан үшін тиімді тұрақты түр - кресло. Олай болса, альдогексоздар үшін тиімді тұрақты түр – циклдық түр үшін - кресло.

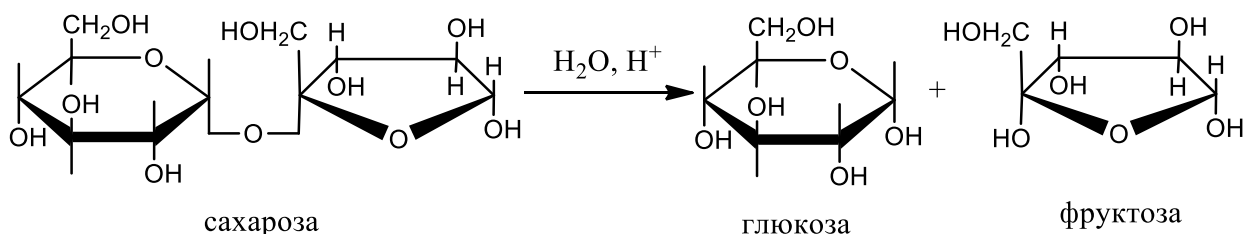
Оптикалық изомерия моносахарид асимметриялы көміртек атомының болуымен түсіндіріледі. Егер асимметриялы көміртек атомдар саны n болса, онда изомерлер саны 2^n болады. Ашық тізбекті түрде D-глюкозаның 4 асимметриялы көміртек атомы болады және изомерлер саны 16-ға тең. Циклдық түрде асимметриялы көміртек атомы 5-ке тең және стереоизомер саны екі еселенеді.

Сtereoизомерлерде, көміртек атомдарындағы гидроксил топтың жату орнымен ғана ажыратылады. D-глюкоза, D-манноза өзара эпимерлер.

Көмірсуларға екі стереоизомерлі циклды түрлер тән, оларды аномерлер дейді.



Моносахаридтерді алу жолдары. Негізгі шикізат көзі жеміс-жидек және көк-өніс. Моносахаридтер өсімдік шикізатында жеке немесе байланысқан түрде болады. Қышқылдық, сілтілік немесе ферментативті гидролиз нәтижесінде моносахаридтер түзіледі. Мысалы, сахароза гидролизінде глюкоза және фруктоза алынады.

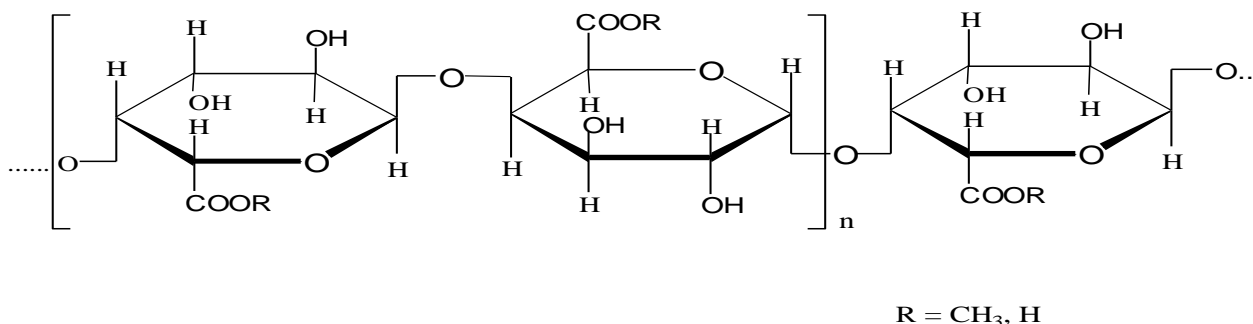


Моносахаридтердің оптикалық активтілігі. Моносахаридтер стереоизомерлері поляризациялану жазықтығын бұрады. Әр моносахаридтің өз жеке молярлы айналу бұрышы бар. Моносахарид ертіндісінің айналу бұрышы моносахарид табиғатына және оның концентрациясына байланысты. Айналу бұрышының мәніне қарап, аномер табиғаты туралы білуге болады. Мысалы, α-аномер β-аномермен салыстырғанда поляризациялану жазықтығын үлкен бұрышқа айналдырады. D-глюкозаның α-аномер айналу бұрышы 112°, ал β-аномердікі – 18°.

Уақыт өткен сайын моносахаридтер ертінділерінің айналу бұрышы өзгереді. Мысалы, α-аномердің айналу бұрышы 112°-ден 52°-ге дейін төмендейді, ал β-аномердікі 18°-ден 52°-ге көтеріледі. Бұндай айналу бұрыштың өзгеріп, тепе-теңдік жағдайға келуін мутаротация дейді. Моносахаридтердің химиялық қасиетін үш топқа бөлуге болады: моносахаридтегі карбонил топ бойынша, моносахаридтегі гидроксил топтар бойынша және жартылай ацетальды гидроксилдің ерекше қасиеті.

Лабораториялық жұмыс №1

Цитрус жемістерінен пектин алу



Пектин өсімдіктердің жасуша қабырғаларында болатындықтан, барлық өсімдіктерде кездеседі. Әсіресе оларға жемістер мен жидектер бай. Пектинді қышқылмен және қантпен қыздырғанда қоймалжың масса түзіледі. Қоймалжыңдық қасиеті арқасында оны мармелад, джем және т.б. өнімдерді дайындауда тамақ өнеркәсібінде қолданады. Пектинді алатын шикізаттар ретінде: алма, цитрус жемістерінің қабықтары, күнбағыстың қалпағы және т.б. пайдаланылады.

Пектин – жоғары молекулалық зат (молекулалық салмағы 200000 дейін). Оның құрылымдық негізі – метил спиртімен этерифицирленген полигалактурон қышқылы.

Әдетте пектин өсімдіктерде полисахаридтермен – арабан және галактанмен бірге, ал кей жағдайларда фосфор қышқылымен байланысқан болады. Шикі пектинді бірнеше рет спиртпен қайта тұндыру арқылы одан түгелге жуық қоспаларды бөлуге болады. Тазаланған өнімді гидролиздегенде галактурон қышқылы мен метил спирті түзіледі.

Шикізат пен реактивтер:

Цитрус жемістерінің қабықтары, г.....	50
Тұз қышқылы (0,03 н ерітінді), мл.....	200
Спирт, мл.....	500
Қорғасын ацетаты, аммиак, қант, лимон қышқылы.	

Апельсин, лимон немесе мандарин қабықтарын майдалап, матадан жасалған қапшыққа салады. Құрамындағы эфир майларын, пигменттерді және т.б. қоспаларды бөлу үшін қапшықты 200 мл-лік стаканға салып, үстіне су құяды. Стаканды шынымен жауып, 1 сағатқа температурасы 40-50°C болатын сулы моншаға қояды. Осыдан кейін материалды сығып, сулы экстракты төгіп тастап, тағыда су құяды. Бұл іс-әрекетті сулы экстракт әлсіз сары түске боялғанша қайталап жасайды.

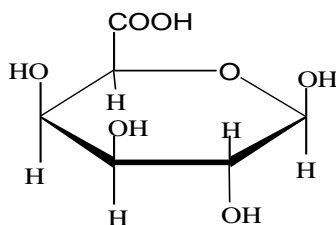
Жуылған массаны 500мл-лік колбаға салып, оған 200мл 0,03н тұз қышқылын құяды да, 1 сағат қайнап тұрған сулы моншада қыздырады. Ыстық сығындыны мақта арқылы сүзеді. Суыған соң фильтратты әлсіз

қышқылды реакцияға (лакмус индикаторы) дейін аммиакпен нейтралдайды және сулы моншада 60-80мл мөлшері қалғанға дейін буландырады. Қалған шырынға (сиропқа) 2 есе көп мөлшерде спирт қосады. Түзілген шикі пектинді центрифугалау арқылы бөледі.

Егер бұдан таза препарат қажет болса, онда пектинді судың аз мөлшерінде қыздыру арқылы ерітеді және қайтадан спиртпен тұндырады. Кеуекті қалдықты шыныға салып ауада немесе термостатта (45°C жоғары емес) кептіреді. Спирттен бөлінген қалдықты өлшейді және жемістің сорты мен пісу дәрежесіне қарай шығымын анықтайды.

Сапалық реакциялар. Галактурон қышқылын зерттеу (Эрлих бойынша). Пектиннің аз мөлшерін (шпатель ұшында) алып, оны 3-4 мл суда ерітеді, оған 10% қорғасын ацетатының бірнеше тамшысын қосады және қайнап тұрған сулы моншада қыздырады. Егер басында түзілген ақ тұнба сары қызыл түске боялса, онда қышқыл бар деген сөз.

Д-галактурон қышқылы $C_6H_{10}O_7 \times H_2O$, Мол. Салмағы 212

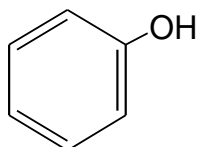


Пектиннің қоймалжыңдық қасиетін зерттеу. Алынған пектинді фарфор чашкасына салып, оған 50мл су қосады, ісіну үшін біраз уақытқа қояды, содан соң 25г қант ұнтағын қосады және құм моншасында 10-15 минут қайнатады. Буландырылған қоспаға 1мл 40% лимон қышқылының ерітіндісін қосады, жақсылап араластырады және жалпақ пластмасса немесе фарфор формаларға құяды. 2-3 сағат өткен соң желе қатады және оған дегустация жасауға болады.

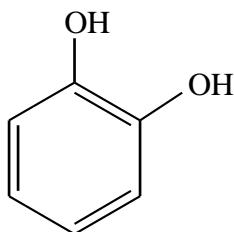
2-тарау Фенолдар. Фенол қышқылдары.

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

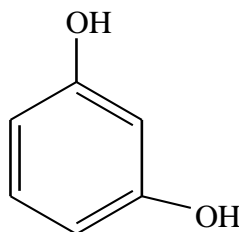
C₆. Жай фенолдар. Олар бір бензол сақинасынан және бір немесе бірнеше гидроксил топтарынан тұрады. Оларды фенол, диоксибензолдар (пирокатехин, резорцин, гидрохинон), триоксибензолдар (пирогаллол және флороглюцин) дейді. Алғаш рет фенол *Pinus silvestris* өсімдігінен, *Nicotiana tabacum* жапырағындағы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



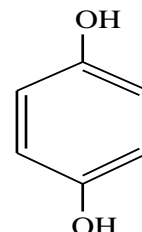
Фенол



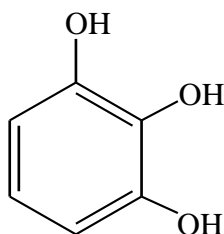
Пирокатехин



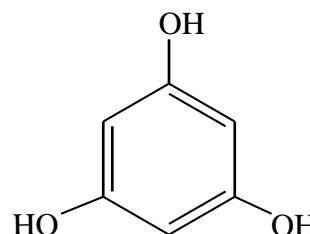
Резорцин



Гидрохинон



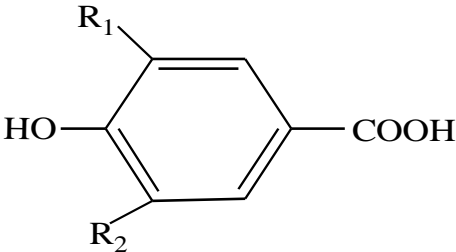
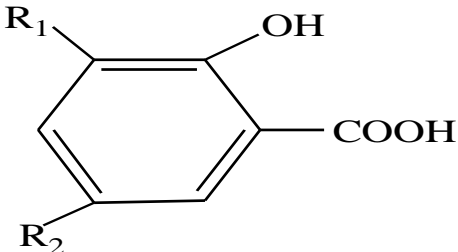
Пирогаллол



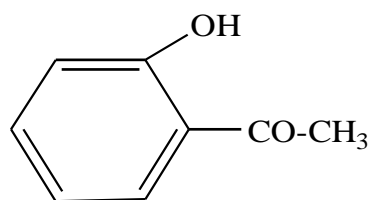
Флороглюцин

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.

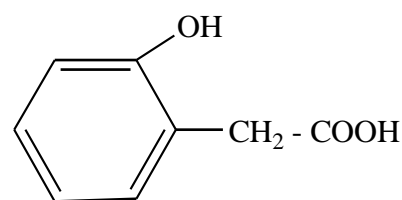
C₆-C₁ Бұл кластағы қосылыстар бифункционалды топтарға жатады – фенолқышқылдар деп аталады, құрамында карбоксил тобы бар, табиғатта көп таралған. Гидроксил және карбоксил топтарының орналасуына байланысты (*o*- және *p*-) олар негізгі екі үлкен топқа бөлінеді:

п-оксиқышқылдар	о-оксиқышқылдар
	
<p>$R_1 = R_2 = H$, п-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</p>	<p>$R_1 = R_2 = H$ салицил қышқылы $R_1 = OH$; $R_2 = H$ о-пирокатех қышқылы $R_1 = H$; $R_2 = OH$ гентизин қышқылы</p>

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

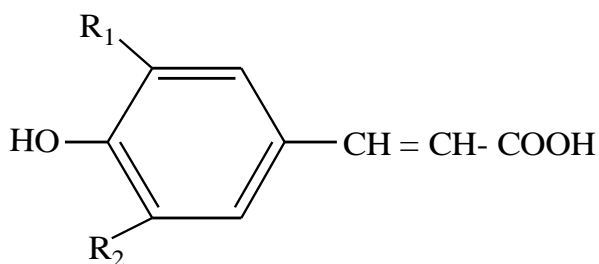


о-оксиацетофенон
(2-оксиацетофенон)



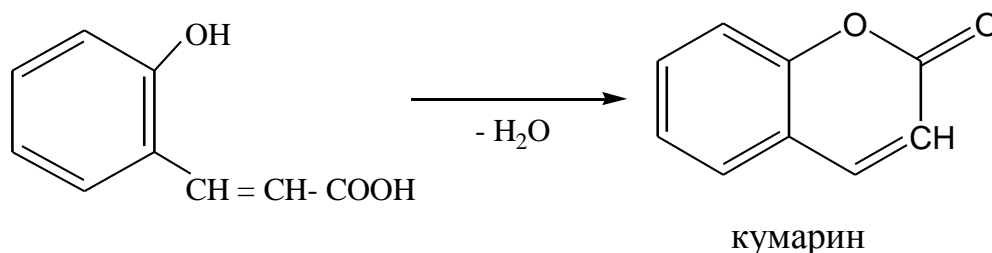
о-оксифенилсірке қышқылы

C₆-C₃ Оксикорич қышқылдары. п-оксикорич (оксиқабық, п-оксиқабық) қышқылдары.



$R_1 = R_2 = H$, п-кумар қышқылы;
 $R_1 = OCH_3$; $R_2 = H$, ферул қышқылы;
 $R_1 = OH$; $R_2 = H$, кофеин қышқылы;
 $R_1 = R_2 = OCH_3$, синап қышқылы

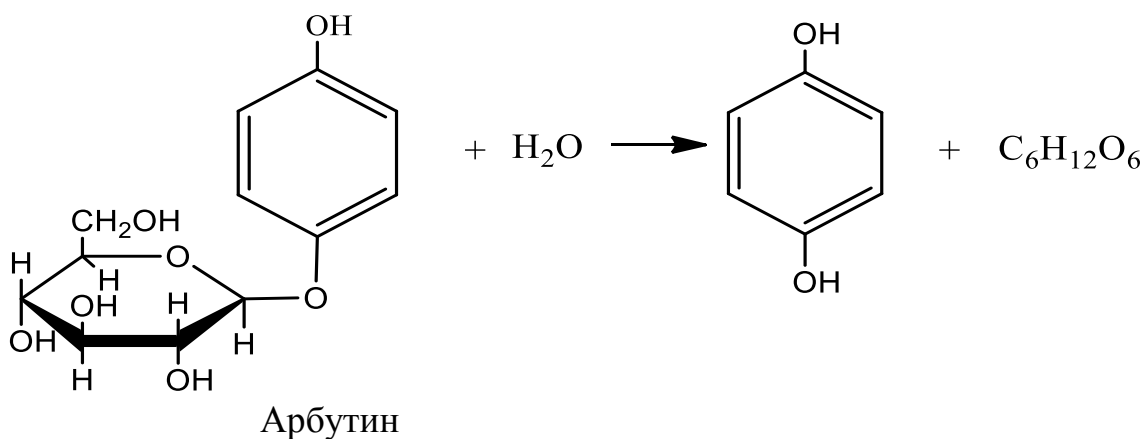
п - оксиқабық қышқылдары барлық өсімдіктердің құрамында кездеседі, көп тарағаны кофеин қышқылы. п-оксиқабық қышқылдарына қарағанда о-оксиқабық қышқылдары аз болуы мүмкін, бірақ олар тез цикл түзіп кумариндерді береді.



Лабораториялық жұмыс №2

Арбутиннің ферментативті ыдырауы.

Арбутин - *Ericaceae* тұқымдасына жататын көптеген өсімдіктердің жапырақтарында кездеседі. Арбутинде глюкоза қалдығымен гидрохинонның ароматты туындысы байланысқан. Арбутин эмульсинмен келесі реакция бойынша ыдырайды:



Арбутинді ыдырату үшін эмульсиннің сулы ерітіндісін қолданамыз. 5 мл 2–3% арбутин ерітіндісі бар пробиркалар қатарына 2–3 мл эмульсин ерітіндісін құйып, 30 минут 40–45°С температураға қалдырамыз; бір пробиркаға қайнатылған фермент ерітіндісін құямыз.

Фелинг сұйығымен арбутиннен глюкозаның ыдырағанына сенімді боламыз. Келесі пробиркаға гидрохинонды анықтау үшін, күйдіргіш калий ерітіндісін қосып, пробирканы жауып, қатты шайқаймыз және бірнеше минутқа қалдырамыз; біраз уақыттан кейін сұйық бетіне қара түсті сақина түзілгенін бақылаймыз. Сақинаның түзілу себебі, гидрохинонның хинонға ауадағы оттегі әсерімен ауысуынан болады.

Лабораториялық жұмыс № 3-4

I. Өсімдік шикізатындағы полифенолдар мен көмірсуларға сапалық сараптау

Өсімдік шикізатынан полифенолдар мен көмірсуларды бөлу

100 г өсімдік шикізатын өлшеп алып, оның үстіне 80% сулы-спирт құйып бір тәулікке қалдырады. Экстрактты сүзіп алып, жоғарыдағы әдісті қайтадан қайталайды. Жиналған (біріктірілген) экстрактты 3 бөлікке бөледі: экстракттың бір бөлігін полифенолдарды сапалық анықтау үшін екі жүйелі қағазды хроматографияға пайдаланады (экстракт 1); қалған екі экстрактты (экстракт 2 және 3) – фенол қышқылдарын және көмірсуларды зерттеу үшін қолданады.

1-ші экстрактты вакуумда 40°C температурада концентрлейді.

Екі жүйелі қағазды хроматография әдісінде қолданылатын еріткіштер жүйесі:

1. Бутанол-1: сірке қышқылы: су (БСС, 40 : 12,5 : 29)

2. 15% -ды сірке қышқылы

УК-жарықта анықтағаннан кейін келесі реакцияларды қолданып, фенолды қосылыстарды анықтайды (ол үшін үш қағазды хроматография қою керек).

1. 1%-дық темір аммоний ашұтасының сулы ерітіндісімен комплекс түзуі (ЖАК). Орто-дигидрокси топтары бар фенолдар жасыл түске, ал үш қатарлы гидроксид топтары бар фенолдар – көк түске боялады.

2. Боялған азоқосылыстардың түзілуіне әкелетін, азобірігу реакциясы.

а) диазотталған сульфанил қышқылымен реакция (ДзСК). Қолданар алдында 0,3%-ті сульфанил қышқылының 8%-ды тұз қышқылындағы ерітіндісіне бірнеше тамшы 5%-ды натрий нитритінің ерітіндісін қосып, араластырады. Екі жүйелі хроматограмманы осы реактивпен, одан кейін 20%-ды сода ерітіндісімен бүркеді.

б) диазотталған п-нитроанилин (ДзПНА). 1,5мл 0,5%-ды п-нитроанилиннің 2н HCL-дағы ерітіндісін және 0,5мл 5%-ды натрий нитритінің судағы ерітіндісін, 20мл 20%-ды натрий ацетатының судағы ерітіндісін қосып, араластырады. Екі жүйелі қағазды хроматограмманы осы реактивпен, одан кейін 15%-ды натрий карбонатының судағы ерітіндісімен бүркеді.

3. Концентрлі тұз қышқылындағы 1%-ды ванилин ерітіндісі. Мета-диокси топтары бар фенолдар (резорцин, флороглюцин) қызғылт-сары түске боялады.

4. Күміс оксидімен тотығу реакциясы. 0,1н күмістің азоттықышқыл ерітіндісін 5н сулы аммиакпен 1:1 қатынаста араластырады. Бәр жүйелі қағазды хроматограмманы дайындалған ерітіндімен себеді (бүркеді) және 105°C –та кептіру шкафында 3-5 минут бойы кептіреді. Фенолдар қоңыр дақ күйінде анықталады.

Хроматограмманы анықтау реті: хроматограмманы ауада (тяганың астында) кептіргеннен кейін УК-жарықта қарайды және анықталатын заттардың жарығын белгілейді, дақтарды нөмірлейді (қарындашпен). Одан

кейін бір хроматограмманы 1%-ды ЖАК ерітіндісімен айқындайды, байқалған дақтардың түстерін белгілейді және ауада кептіргеннен кейін 1%-ды ванилин ерітіндісімен айқындайды; екінші хроматограмманы диазотталған реактивпен, ал үшіншісін күмістің азоттықышқылының аммиактағы ерітіндісімен айқындайды.

5. Аммиак ерітіндісімен флавоноидтар, флавонолыдар және флаванолдар сары түс береді, қыздырған кезде қызғылт-сары немесе қызыл түске ауысады. Халкондар және аурондар бірден қызыл немесе пурпур (қанық қызыл) түс береді. Таза катехиндер түс бермейді. Антоциандар аммиак немесе натрий карбонаты қатысында көк немесе күлгін түске боялады.

6. Концентрлі тұз қышқылындағы 1%-ды ванилин ерітіндісімен катехиндер қызыл-таңқурай түс береді (флороглюцин және резорциннің туындылары). Осы реактивпен проантоцианидиндер (флаван-3,4-диолдар; А және В топтағы димерлер) таңқурай түс береді. Флавоноидтар, флавонолыдар және олардың гликозидтері ашық-сары түске боялады.

Хроматографиядағы бөліну нәтижелерін кесте күйінде толтырады:

Дақтың №	R _f		Сапалық реакциялар			
	I	II	УК-жарық	ЖАК	ДзПНА немесе ДзСК	ванилин

Өсімдіктен алынған экстракт құрамынан флавоноидтарды анықтау үшін қағазды және жұқа қабатты хроматография пайдаланылады. Өсімдікте фенолыдар класының өкілдері өте көп кездеседі. Оның негізгі құрылысы көміртегі скелетінен және бірнеше гидроксил топтардың орналасуынан, сонымен қатар басқа топтардан (-CH₃, -OCH₃, -COCH₃ және т.б.) тұрады.

Фенолыдардың көмірсулармен байланысқан қосылыстары гликозидтер класын құрайды, ал фенолыды бөлігі агликон деп аталады.

Концентрленген 1-ші экстрактты флавоноидтарды және илік (тері илегіш) заттарды анықтау үшін қалдырып қояды.

Фенолы қышқылдарын бөлу. 2-ші экстрактты жұмсақ жағдайда аз көлемі қалғанша концентрлейді, сосын оның үстіне бірдей көлемде 5%-ды натрий бикарбонатының сулы ерітіндісін қосады. Фенолықышқылдар суда жақсы еритін тұздар түзеді. Фенолыдарды этилацетатпен экстракциялайды. Ал сулы бөлікті қышқылдық ортаға (конго бойынша) дейін қышқылдайды және этилацетатпен бос фенолықышқылдарын экстракциялайды. Бөлігіш воронкада этилацетатты экстрактты минералды тұздардан бөлу үшін бірнеше рет сумен жуады. Этилацетатты экстрактты минималды көлемі қалғанға дейін буландырады және қалдықты ҚХ әдісімен зерттейді.

Фенолықышқылдарды қағазды хроматографияда анықтау үшін әртүрлі (сонымен қатар: жоғарыда фенолыдарға келтірілген еріткіштер жүйесі де), көбінесе I және II (екі жүйелі хроматограмма) және III еріткіштер жүйесі қолданылады:

I. Бензол : сірке қышқылы : су (6:7:3, органикалық фаза)

II. Натрий формиаты : құмырсқа қышқылы : су (10:1:200)

III. Бутанол-1: сірке қышқылы: су (БСС, 8:2:2)

Айқындау.

1. Қағазды хроматограмманы УК-жарықта қарайды. Барлық оксиқабық қышқылдары көгілдір түс беріп жарқырайды.
2. Қағазды хроматограмманы ЖАК ерітіндісімен себеді. о-гидрокситоптары бар қышқылдар жасыл, ал үш гидроксид топтары барлары көк түс береді.
3. ДзПНА немесе ДзСК айқындағыштарымен себеді. Табиғатта кең таралған фенолқышқылдарының сапалық реакциялары және R_f мәндері төмендегі кестеде келтірілген.

1-Кесте. Табиғатта жиі кездесетін фенолқышқылдарының R_f мәндері мен сапалық реакциялары

Қышқыл	R_f			Сапалық реакциялар			
	I	II	III	УК-жарық	ЖАК	ДзПНА	ДзСК
1	2	3	4	5	6	7	8
о-Оксибензой	0,76	0,45	0,90	көк	-	әлсіз қоңыр	әлсіз сары
п-Оксибензой	0,28	0,72	0,87	қоңыр	-	қызыл	қанық сары
Протокатех	0,05	0,70	0,83	қоңыр	жасыл	сұр-қоңыр	ашық қызыл
Ванилин	0,40	0,45	0,89	-	-	күлгін	қызыл-оранж.
Галл	0,00	0,75	0,60	қанық күлгін	көк	қоңыр	қоңыр
Сирен	0,55	0,50	0,87	-	-	көк	қызыл
п-Кумар	0,30	0,45	0,93	көк	-	көк	ашық қоңыр
Кофейн	0,05	0,45	0,78	көк	жасыл	ашық қоңыр	қанық сары
Ферул	0,60	0,30	0,88	көк	-	көк-жасыл	күлгін
Синап	0,52	0,25	-	жасыл	-	ашық көк	қызғылт

Көмірсуларды бөлу. Гликозидтердің гидролизі 3-ші экстрактты жұмсақ жағдайда аз көлемі қалғанша концентрлейді, сосын оның үстіне бірдей көлемде 2%-ды тұз қышқылын қосып, колбаны кері тоңазытқышқа жалғап екі сағат қыздырады. Агликондарды этилацетатпен экстракциялайды. Ал сулы бөлікте көмірсулар қалады.

Көмірсуларды сапалық анықтау үшін бір жүйелі қағазды және жұқа қабатты хроматографияларға (стандартты үлгілерді қолдана отырып) айқындағыштарды пайдаланады.

Көмірсуларды қағазды хроматографияда анықтау үшін көбіне төмендегі еріткіштер жүйесі қолданылады:

I. Бутанол-1: сірке қышқылы: су (БСС, 4:1:5)

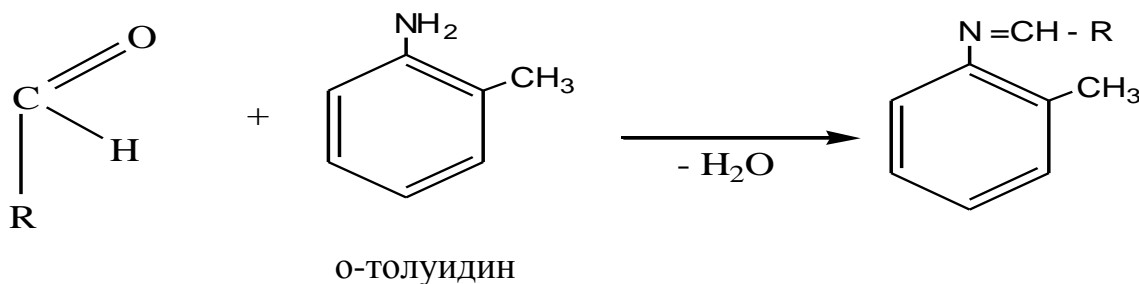
II. Ацетон : бутанол-1 : су (7:2:1)

III. Бутанол-1 : пиридин : су (6:4:3)

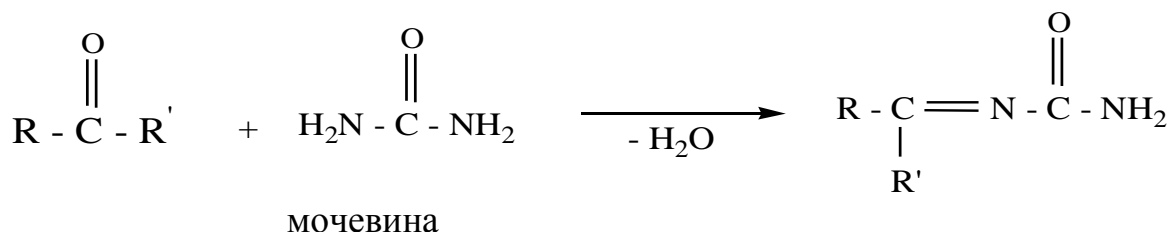
IV. Этилацетат : пиридин : су (2:1:2) (жоғарғы бөлік)

Айқындау.

1. о-толуидин айқындағышы. 96%-ды 10 мл этанолда 0.4 г салицил қышқылын және жаңа айдалған 0,5мл о-толуидинді ерітеді. Хроматограмманы айқындағышпен өңдеп, ауада кептіреді. Сосын 5 минут 105°C температурада қыздырады. Альдопентозалар шие-күлгін, альдогексозалар – жасыл, ал рамноза, дезоксиқанттар – әлсіз сарығыш қоңыр түс береді.



2. Мочевина. 9мл 96%-ды этанол, 1мл 1н. HCL сулы ерітіндісі, 0,1г мочевина. Хроматограмманы мочевинамен өңдейді. Сосын 5 минут 105°C температурада қыздырады. Кетозалар сұр-көгілдір түс береді.



3. Резорцинді айқындағышы. 1%-ды резорциннің спиртті ерітіндісі мен 0,2н. HCL спиртті ерітіндісін (1:1 қатынаста) араластырады. Қағазды хроматограммаға айқындағышты бүркіп, ауада кептіреді, одан соң 10 минут 80°C температурада қыздырады. Кетозалар – шие, ксилоза мен арабиноза – көк, глюкоза және галактоза – сұр, рамноза – сары түс береді.

4. Анилинфталатты айқындағышы. 1,64г фтал қышқылы мен 0,93г жаңа айдалған анилинді 100мл 96%-ды этанолда ерітеді. Хроматограмманы айқындағышпен өңдегенде альдопентозалар - қызыл-қоңыр, ал альдогексозалар сары-қоңыр түс береді.

2-Кесте. Табиғатта жиі кездесетін көмірсулардың R_f мәндері

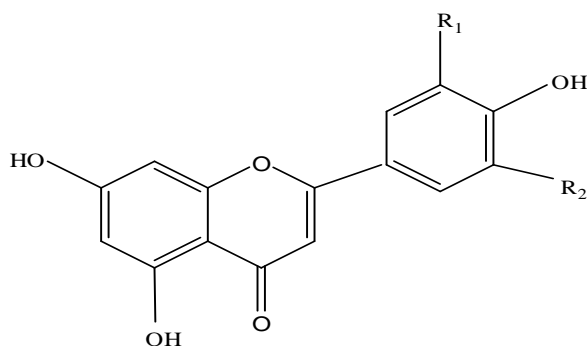
көмірсулар	Еріткіштер жүйелеріндегі R _f мәндері			
	I	II	III	IV
1	2	3	4	5
Рамноза	0,37	0,68	0,70	0,36
Арабиноза	0,53	0,60	0,50	0,23
Ксилоза	0,65	0,62	0,53	0,28

Рибоза	0,89	0,67	0,60	0,33
Глюкоза	0,48	0,52	0,48	0,2
Галактоза	0,45	0,47	0,44	0,18
Фруктоза	0,62	0,59	0,50	0,24
Сахароза	0,38	0,43	0,39	
Мальтоза	0,30	0,38	0,35	

3-тарау ФЛАВОНОИДТАР

Өсімдіктерде биологиялық белсенді заттардың көптеген топтарын - флавоноидтар, яғни бензо- γ -пиронның туындылары құрайды. Олардың негізі - дифенилпропан қаңқасы. Флавоноидтар C₆-C₃-C₆ гидроксилденген қаңқаның тотығу дәрежесіне байланысты мынадай топтарға бөлінеді: флавоонның туындылары (апигенин, лютеолин); флавонолдар (кемпферол, кверцетин, госсипетин); флаванондар (нарингенин); флаванолдар (аромадендрин); антоцианидин (цианидин); халкон (изоликвиригенин); аурон (аурезидин); катехиндер (катехин, эпикатехин); изофлавоноиддар, неофлавоноиддар.

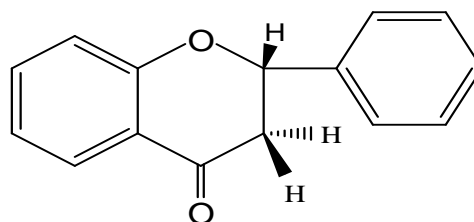
ФЛАВОНДАР



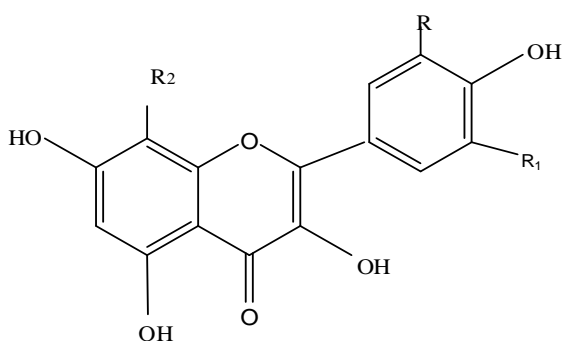
$R_1=R_2=H$ Апигенин

$R_1=OH, R_2=H$ Лютеолин

ФЛАВАНОНДАР



ФЛАВОНОЛДАР



Кемпферол

$R=R_1=R_2=H$

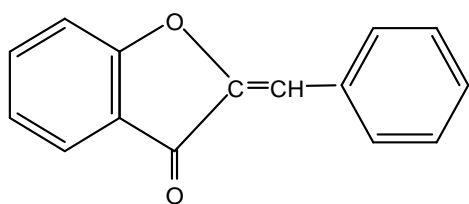
Кверцетин

$R=OH; R_1=R_2=H$

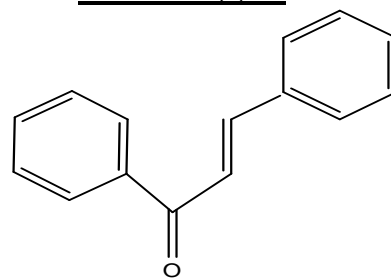
Изорамнетин

$R=OCH_3; R_1=R_2=H$

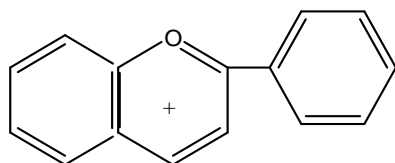
АУРОНДАР



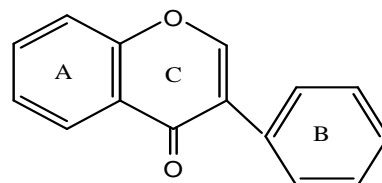
ХАЛКОНДАР



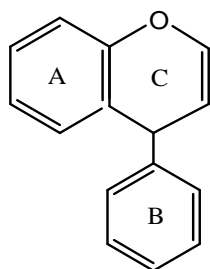
АНТОЦИАНИДИНДЕР



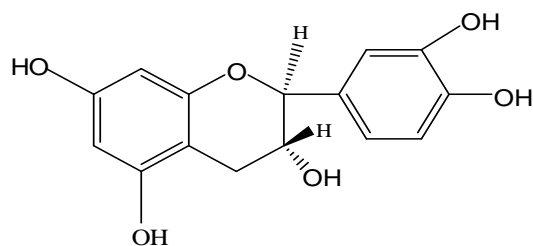
ИЗОФЛАВОНОИДТАР



НЕОФЛАВОНОИДТАР



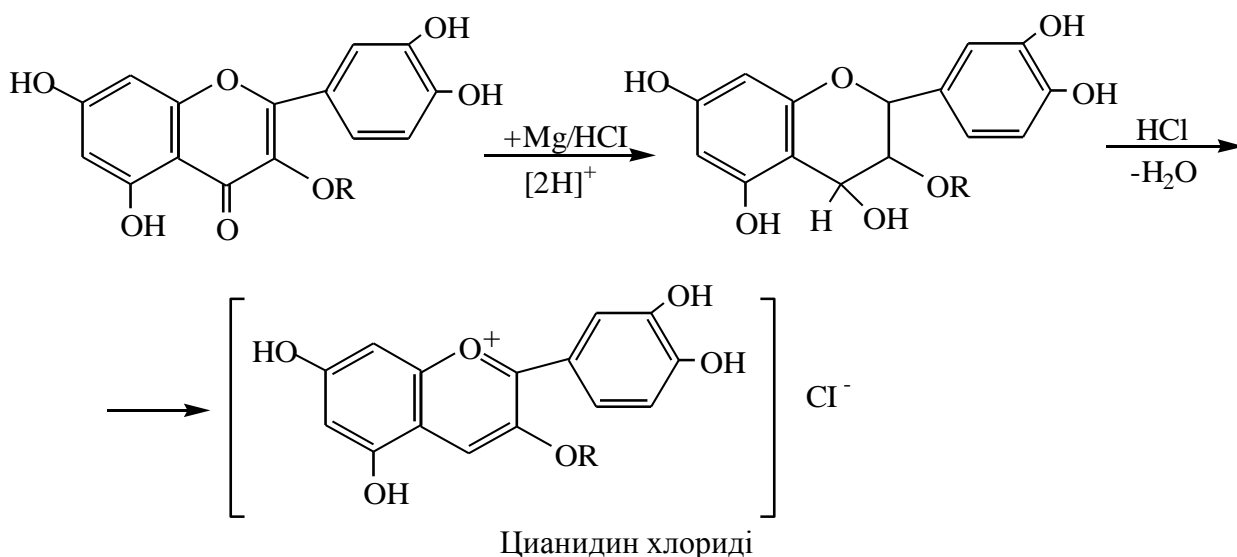
КАТЕХИНДЕР



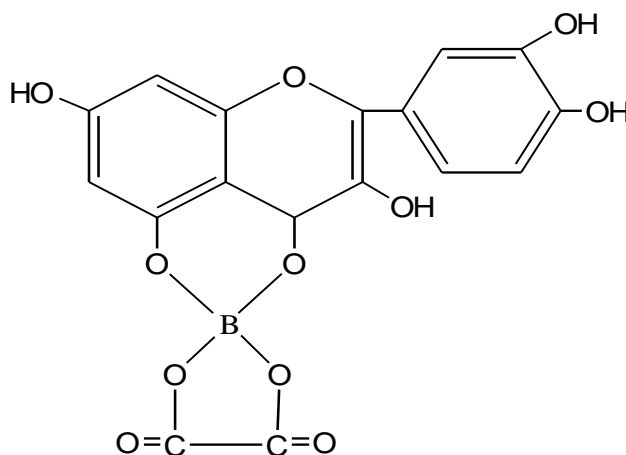
Сапалық анықтау.

1. Цианидинді реакция немесе Chinoda үлгісі. Флавонолдар, флавонолдар 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.



Катехиндер мен проантоцианидиндерді хроматографиялық сараптау. Катехиндер мен проантоцианидиндерді хроматографиялық (ҚХ) сараптау үшін келесі еріткіштер жүйесі қолданылады:

1. Бутанол-1: сірке қышқылы: су (БСС, 4:1:5)
2. Бутанол-1: сірке қышқылы: су (БСС, 40 : 12,5 : 29)
3. 2% -ды сірке қышқылы
4. 6% -ды сірке қышқылы

Айқындау. Қағазды хроматограмманы УК-жарықта қарап, дайындалған реактивтермен себеді (бүркеді):

1. Темірдің тұздарымен (1%-ды ЖАК немесе 1%-ды FeCl₃ ерітіндісі).

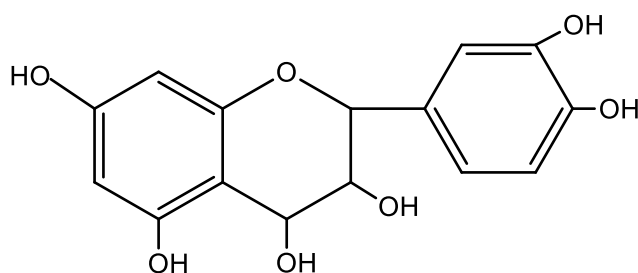
В сақинасында орто-гидрокситоптары бар катехиндер немесе проантоцианидиндер жасыл дақтарға, ал қатарынан үш гидроксиді тобы барлары көк түске боялады.

2. Конц. тұз қышқылындағы 1%-ды ванилин ерітіндісі. Катехиндер – қызғылт-сары, галлокатехиндер-қызыл, катехиннің эфирлері-қызғылт түс береді.

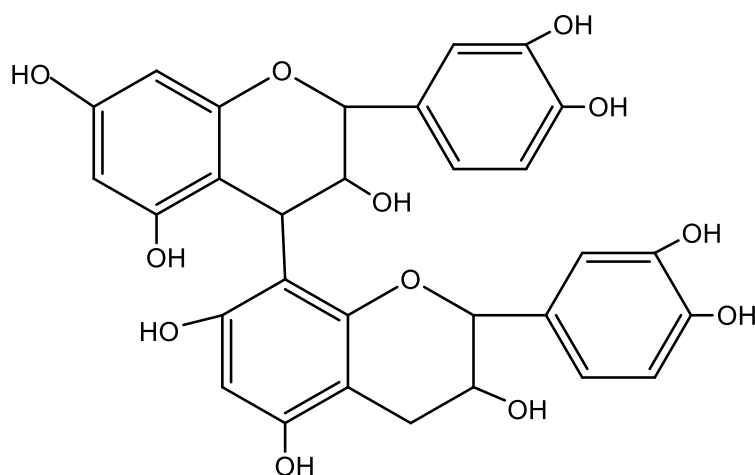
3. Катехиндер диазотталған сульфанил қышқылымен қызғылт сары - қызыл, ал диазотталған п-нитроанилинмен – қызғылт-сары түс береді.

Проантоцианидтер

Проантоцианидтер – түссіз флавоноидтар, қышқылды ортада қыздырған кезде бояғыштар – антоцианидиндерге айналады. Мұндай қасиеттер мономерлі флаван – 3,4 – диолдарға, $C_4 - C_8$ байланыс формалы флаван димерлеріне және поликонденсирленген флавандарға тән. Келесі проантоцианидиндер кеңінен таралған:



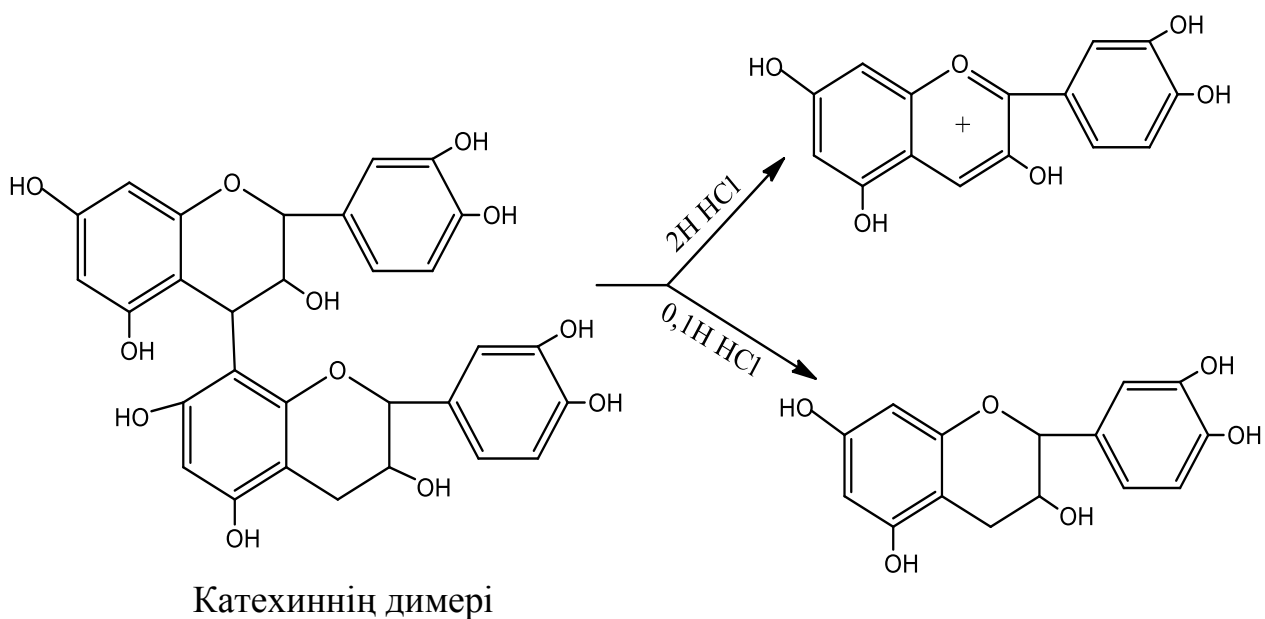
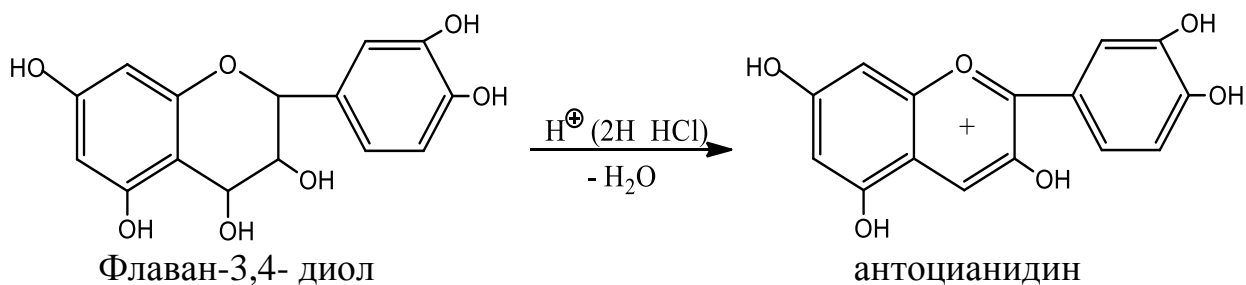
5,7,3',4' - тетрагидрокси-флаван-3,4-диол



Катехиннің димері

Анықталуы. 2 мл этанолды экстрактты немесе 5г құрғақ шикізатты дөңгелек түпті колбаға салып, оған 2н тұз қышқылының этанолдағы ерітіндісін құяды. Колбаны кері тоңазытқышқа жалғап 20 минут сулы

моншада қыздырады. Спиртті экстракты салқындатқан соң сумен сұйылтады және түзілген антоцианидиндерді изоамил спиртімен экстракциялайды.



Антоцианидиндерді жоғарыда көрсетілген жолмен хроматограммалайды. Антоцианидинді стандартты үлгімен идентификациясы проантоцианидинді пропеларгонидин, процианидин немесе продельфинидин ретінде идентификациялауға мүмкіндік береді.

Хроматографиялық сараптау. Проантоцианидиндерді хроматографиялық бөлу үшін келесі еріткіштер жүйесі қолданылады:

1. Бутанол- I – сірке қышқылы –су (БСС) (4:1:5);
2. Бутанол- I – сірке қышқылы –су (БСС) (40:12, 5:29);
3. Бутанол- I – сірке қышқылы –су (БСС) (10:3,7:6,3);
4. Су;
5. Этилацетатпен қанықтырылған су (төменгі қабат).

Айқындау.

1. Концентрлі тұз қышқылындағы 1%-ды ванилин ерітіндісімен қағазды хроматограмманы өндегенде барлық проантоцианидиндер қызыл түсті дақ береді.

2. Қағазды хроматограмманы п-толуолсульфоқышқылымен (3%-ды спирттегі ерітіндісі) бүркіп, оны 105°C 5-10 минут қыздырған кезде флаван-3,4-диолдар әлсіз қызыл дақ береді.
3. Барлық проантоцианидиндер diazотталған п – нитроанилин және diazотталған сульфанил қышқылымен сарғыш – қызыл түс бере реакцияласады.
4. В сақинасының гидроксилденуіне байланысты 1%-ды темір-аммоний ашутаспен жасыл немесе көк түске боялады.

Мономерлі флаван-3,4-диолдарды, димерлерді және поликонденсирленген флавандарды хроматограммада орналасуларына қарай ажыратуға болады.

Флавоидар және флавоидолдар туындыларының қағаздағы хроматографиясы.

Флавоидар, флавоидолдар және олардың гликозидтерін хроматографиялық 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

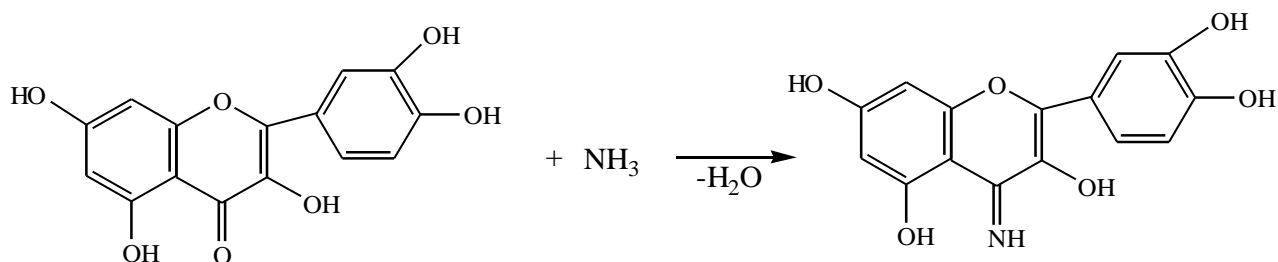
Сулы еріткіштер жүйесінде (2, 3) флавоидар және флавоидолдардың агликоиддары жылжымайды, ал гликозидтер қант қалдықтарының саны мен табиғатына байланысты жылжымалы болады, мысалы: дигликозидтер моногликозидтерге қарағанда жылжымалы, ал 7-гликозидтер 3-гликозидтерге қарағанда аз жылжиды.

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.

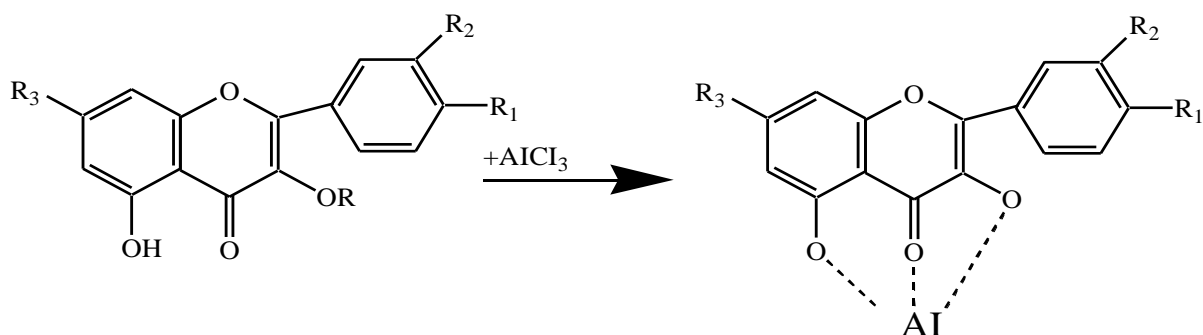
Айқындау.

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

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



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



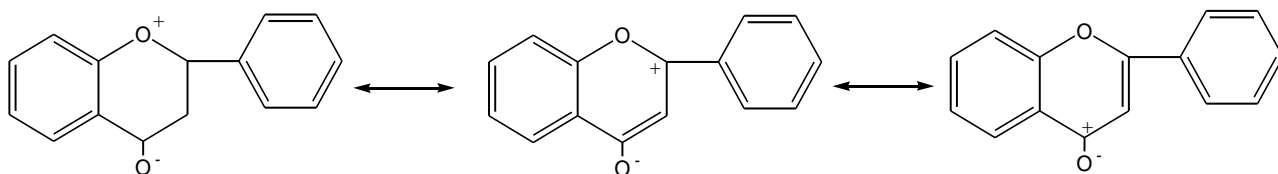
4. Вильсон реактиві. Қағазды хроматограмманы бор қышқылының сусыз ацетондағы қаныққан ерітіндісімен 10%-ды лимон қышқылының ацетондағы (1:1) ерітіндісімен бірге бүркеді. С-5 орында ОН тобы бар флавоноидтар және флавонолдар ашық-сары түсті дақтар береді.

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-дигидроксифлавоноидтар және флавонолдармен қанық қызыл түс береді (госсипетинді реакция).

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

8. Тұз немесе күкірт қышқылдарымен флавоноид немесе флавонолдар құрлыстары төмендегідей болатын интенсивті сары тұздар түзеді:



9. $SbCl_5$ -ң төртхлорлы көміртегідегі қаныққан ерітіндісі спецификалық түсті береді. $SbCl_5$ льюис типіне жататын күшті қышқыл болғандықтан, оның әсері күкірт қышқылының әсері сияқты болады. Флавоноид немесе флавонолдармен сары немесе қызғылт-сары түс түзеді. Қағазды хроматограмманы ерітіндімен сепкен соң, оны 10 минут $100^\circ C$ -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)

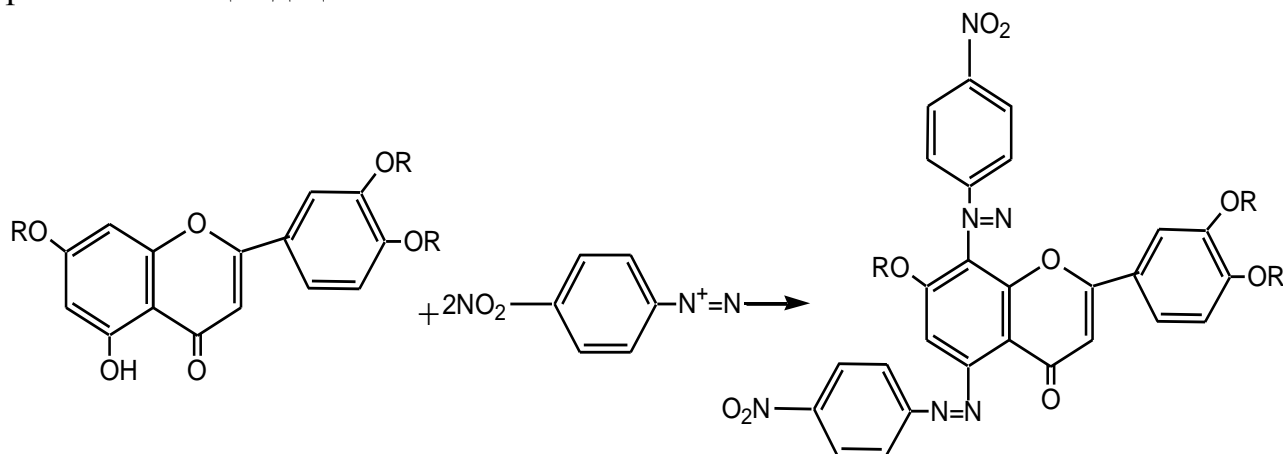
1 және 2-ші еріткіштер жүйесі: метилденген флавоноидтарды, флавоноидтарды, флавонолдарды және изофлавоноидтарды; ал 3-ші жүйе гликозидтерді бөлуге арналған.

Лабораториялық жұмыс №5. Өсімдік экстрактысынан флавоноидтарды хроматографиялық анықтау.

Шикізаттан алынған экстракт 1, судың кішкене мөлшеріне ерітіп, хлороформмен (немесе бензолмен), этилацетатпен фракциялық экстракция жүргізіңіз. Алған әр фракцияны екі жүйелі қағазды хроматографияның көмегімен келесі еріткіштер жүйесіне қойып, фракциялар құрамында флаван-3-ол, флаван, флавонол және олардың гликозидтері бар ма? Соған сараптау жасаңыз.

1. Бутанол-1: сірке қышқылы: су (БСС, 40:12,5:29)
2. 15% -ды сірке қышқылы

Әр фракцияға (хлороформды, этилацетатты, сулы қалдық) бір мезгілде төрт-төрттен қағазды хроматограмма қойыңыз. Қағазды хроматограмманы ауада кептіргеннен кейін УК-жарықта қарап, сосын аммиактың буына ұстаңыз. Әр фракциядан бір хроматограмманы алып 1%-ды ЖАК ерітіндісімен сеуіп, ал 2-шісін конц. тұз қышқылындағы 1%-ды ванилин ерітіндісімен айқындаңыз. 3-ші хроматограмманы - 5%-ды $AlCl_3$ ерітіндісімен бүркіп, кепкен соң УК-жарықта қараңыз. 4-ші хроматограмманы – diazotтанған реактивпен айқындаңыз.



Жоғарыда флавоноидтарға келтірілген реакцияларды пайдаланып, 1-ші экстрактың фракцияларындағы қосылыстардың типтерін анықтаңыз. Анықтау нәтижелерін (әр фракция үшін) кестеге толтырып жазыңыз.

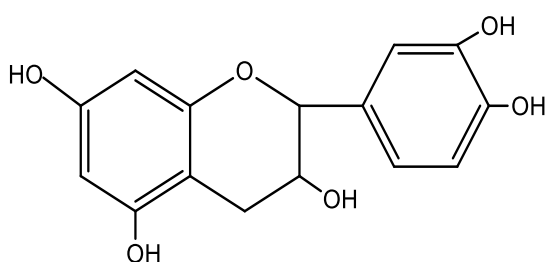
Дақтың №	Жүйелердегі R _f мәні		Сапалық реакциялар					
	I	II	УК-жарық	NH ₃ -ң буы	1%-ды ЖАК	1%-ды ванилин	5%-ды AlCl ₃	ДзПНА н/се ДзСК

Цианидинді үлгі. Экстракт 1 алынған этилацетат экстракттысының қалғанын концентрленіз. Қалдықты 2мл спиртке ерітіп, оған 3-5 тамшы конц. HCl және 10-15мг металды магний қосыңыз. Ерітінді қызғылт-сары, қызыл немесе қызғылт түске (егер де экстракт құрамында флавоон, флавонол немесе олардың гликозидтері болса) боялады. Реакцияны сынауықта жасаған жөн (10-20мл).

Лабораториялық жұмыс №6

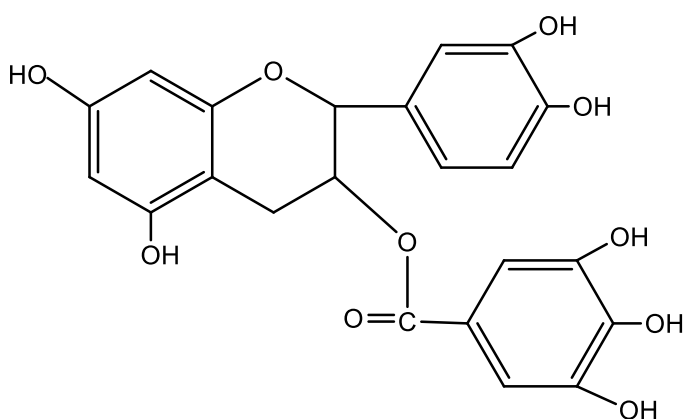
Шайдан катехин алу

$C_{15}H_{14}O_6$, Мол. салмағы: 290



L – эпикатехин

$C_{21}H_{18}O_{10}$, Мол. салмағы: 430



L – эпикатехингаллат

Шайдың тері илегіш заттары бірнеше катехиндер мен олардың галлдық эфирлерінің қоспаларынан тұрады. Қоспаның негізгі компоненттері: *L* – эпикатехин, *L*– галлокатехин, олардың галл қышқылдарымен эфирлері. Мысалы, цейлон шайы жапырақтары танидтарының құрамы: *L* – эпикатехин 6,5%, галлокатехин 24,2%, эпикатехингаллат 9%, галлокатехингаллат 49% тұрады. Жасыл шай жапырақтарында танидтер 22-24%, қара шайда 14-17% болады.

Шай катехиндері - гидролизденбейтін тері илегіш заттар. Сұйылтылған қышқылдармен қыздырған кезде олар ерімейтін қатты заттарға айналады, олар флобафендер деп аталады. Оларға Р – витаминінің активтілігі тән, яғни капилляр беріктіргіш препараттар болып табылады және сонымен қатар ағзада аскорбин қышқылының жиналуына септігін тигізеді.

Шикізат пен реактивтер:

Жасыл шай, г 100

Этилацетат, мл 60

Қорғасын ацетаты, хлорлы темір ерітінділері, ванилин, күкірт қышқылы

Сыйымдылығы 500 мл-лік колбаға ферменттелмеген (жасыл) шайды салып, оған 300 мл ыстық су құяды да кері тоңазытқышқа жалғап 1 сағат сулы моншада қыздырады. Ерітіндіні мақта арқылы сүзгіш воронкада фильтрлейді, ал қалдықты екінші рет сумен өңдейді. Біріктірілген экстрактқа қорғасын ацетатын қосады (тұнба толық түскенше). Түзілген қою түсті тұнбаны фильтрлейді. Фильтратқа қышқылды ортаға (реакцияға) дейін 1%-ды күкірт қышқылы ерітіндісін қосады. Түзілген (ақ тұнба) қорғасын сульфатын фильтрлейді. Фильтратты 3 рет этилацетатпен (20мл-ден) экстракциялайды. Этилацетатты бөлікті массасы алдын-ала өлшенген фарфор чашкасына құйып сулы моншада құрғағанша кептіреді. Алынған танинді ұнтаққа айналдырып, өлшейді.

Шығым 3-4 г.

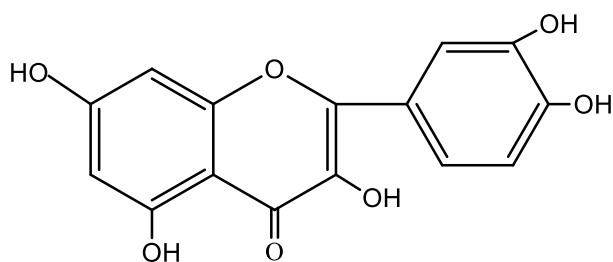
Жасыл шайдан алынған танин, су мен спиртте жақсы еритін аморфты ұнтақ болып табылады.

Сапалық реакциялар. Таниннің бір бөлігін суда ерітеді, екі пробиркаға құяды және олардың катехинді топтың тері илегіш заттарға жататындығын дәлелдейтін сапалық реакциялар жүргізеді.

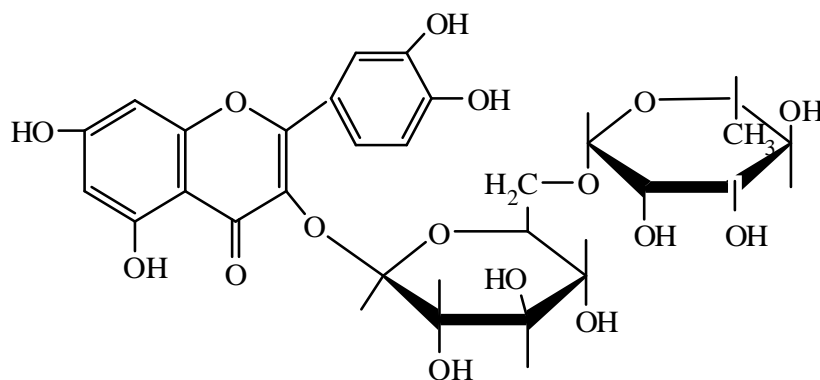
1. Темірдің тұздары (1%-ды ЖАК немесе 1%-ды $FeCl_3$ ерітіндісі) – жасыл- кара түске боялу.
2. Конц. тұз қышқылындағы 1%-ды ванилин ерітіндісі – қызыл түс.

Лабораториялық жұмыс №7

Қаракұмық жапырақтарынан рутин мен кверцетин алу



Кверцетин



Рутин

Рутин - көптеген өсімдіктер құрамында кездеседі. Қаракұмықтың жапырақтары мен жапондық софораның бүршіктері рутинге бай (10% дейін). Осы шикізат өндірістік рутин алуудағы негізгі көзі болып табылады.

Рутинге Р витаминінің активтілігі тән, ол ағзада жетіспеген жағдайда қан тамырларының әлсіздігі мен капиллярлардың жоғары өтімділігі байқалады. Жұмсақ жағдайда гидролиздеген кезде, мысалы рамнодиастаза немесе 10% сірке қышқылымен, рутин агликон – кверцетинге және сирек кездесетін дисахарид – рутинозаға ыдырайды. Рутинді минералды қышқылдармен гидролитикалық ыдыратқанда дисахарид D–глюкоза мен L-рамнозаға ыдырайды. Кверцетин көптеген өсімдіктердің қабықтарында табылған.

Рутинді алғаш рет 1957 жылы Н.А.Преображенский әріптестерімен синтездеген.

Шикізат пен реактивтер:

Қаракұмықтың құрғақ жапырақтары, г.....	20
Этил спирті (70% - ды), мл.....	150
Эфир, мл	20

Сыйымдылығы 250мл-лік колбаға ұнтақталған 20г қаракұмықты салып, оған 150мл 70% этил спиртіні құйып, кері тоңазытқышқа жалғайды да, 1 сағат бойы сулы моншада қыздырады. Ерітіндіні Бюхнер воронкасында сүзіп алып, екі рет 10 мл эфирмен өңдейді. Сулы бөлік пен эфирлі бөлікті бөліп алып, концентрлейді. Алынған заттарды бір жүйелі қағазды хроматограммаға стандартты үлгілерді пайдаланып, тамызып қояды. Қағазды хроматограмманы бутанол-1: сірке қышқылы: су (БСС, 40:12,5:29) еріткіштер жүйесіне салады.

Шығым 0,3-0,4 г.

Судан рутин тригидратын кристалдайды, балқу температурасы 192°C. Абсолютті метил спиртінен рутин тұнбаға түседі, балқу температурасы 198°C.

Рутин (ашық сары түсті ине тәріздес) су мен ацетонда нашар ериді; бензолда, эфирде, хлороформда ерімейді.

Кверцетин немесе 3,5,7,3,4– пентагидроксифлавоон. 0,4г рутинді 2мл спиртте ерітеді, ерітіндіге 20мл 1%-ды тұз қышқылын қосады; реакциялық қоспаны 35-40° сулы моншада ұстайды. Ұзақ тұрған соң гидролизаттан кверцетин кристалдары тұнбаға түседі. Су мен сұйытылған спирттен ол гидрат түрінде кристалданады.

Түсті реакциялар. 1. Рутин мен кверцетин хлорлы темір ерітіндісімен қанық кіршен жасыл түс береді.

2. Концентрленген күкірт қышқылымен сары түске боялады.

4-тарау Илегіш (тері) заттар

«Илік заттар» терминін ең алғаш рет 1796 жылы Сеген пайдаланған болатын. Тері илегіш заттарды зерттеуде еуропалық Фрейденберг, Хаслам, Шмид, Майер секілді ғалымдардың еңбектерінің алатын орны ерекше.

Илік заттар – иленбеген теріні былғарыға айналдыра алатын «илік» қасиеті бар өсімдіктегі полифенолдар тобы. Тері илегіш заттардың мұндай қасиеті олардың тері жамылғысының ақуыздарымен коллагенмен әрекеттесіп, шіру процесіне тұрақты құрылым түзілуіне негізделген [9].

«Илік заттар» термині техникалық биохимияда және тамақ өнеркәсібінде қолданылады, сондықтан оларға уылдыратын дәмі бар барлық табиғи полифенолды заттар жатады. Бірақ мұндай заттардың барлығы шынайы илік қасиетке ие емес, мұндай қасиетке тек молекулалық массасы 1000-5000 болатын табиғи жоғары молекулалық заттар ғана ие, ал төменгі молекулалық уылдырған дәмі бар заттардың илік қасиеті жоқ. Мұндай заттарды нағыз илік заттармен шатастырмау үшін, әдетте оларды «тамақ таниндері», «шәй таниндері» деп атайды [10].

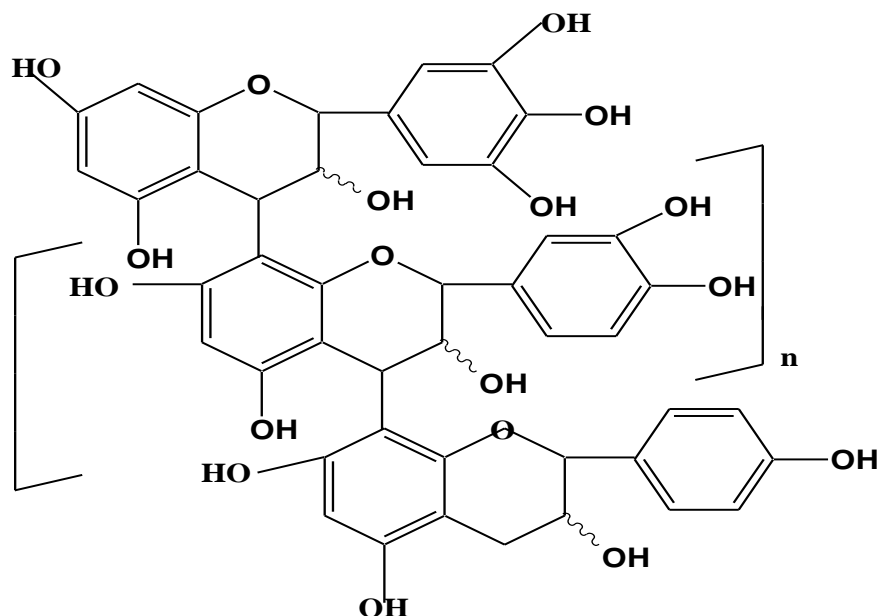
Осы классификациялардың барлығының негізінде Э.Фишер, Л.Ф.Ильин, Е.Фрейденберг және П.Каррераның зерттеулері жатыр. Фрейденберг барлық табиғи илік заттарды үлкен екі топқа бөледі:

- 1) конденсацияланған
- 2) гидролизденетін.

Шмид жоғарғы топтағы өсімдіктердегі илік заттардың таралуын зерттеді. Тері илегіш заттарға ең бай өсімдік тұқымдастары: *Combretaceae*, *Phisophoraceae*, *Leguminacae*, *Euphorbiaceae*, *Rosaceae* және т.б. Бірақ 20-ғасырдың соңына қарай илік заттар Жапонияда да зерттеле бастады. Жапондық ғалымдар 300-ге жуық дәрілік өсімдікке жүйелік талдау жасап, илік заттардың 100-ге жуық жаңа құрылысын тапты [9,10].

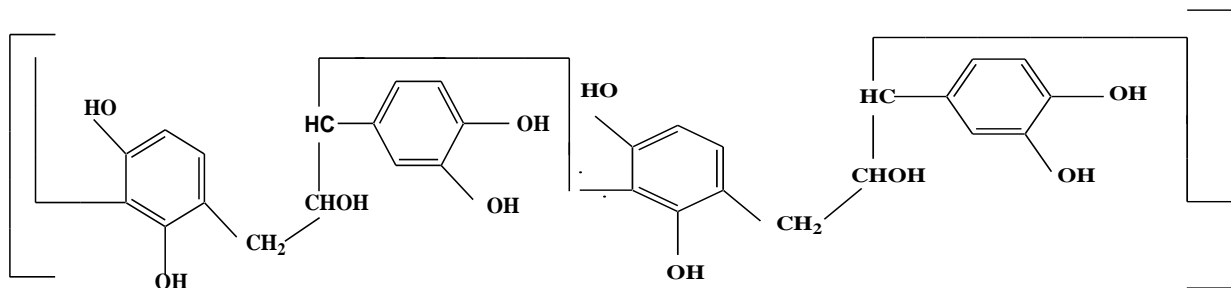
Конденсацияланған илегіш (тері) заттар.

Конденсирленген илік заттардың басым көпшілігі катехиндердің (флаванол-3) немесе лейкоцианидиндердің (флавандиол-3,4) полимерлері немесе осы екі типтің флаваноидты қосылыстарының сополимерлері болып табылады. Катехиндер мен лейкоантоцианидиндердің полимеризация процесі әлі толық зерттеліп біткен жоқ.



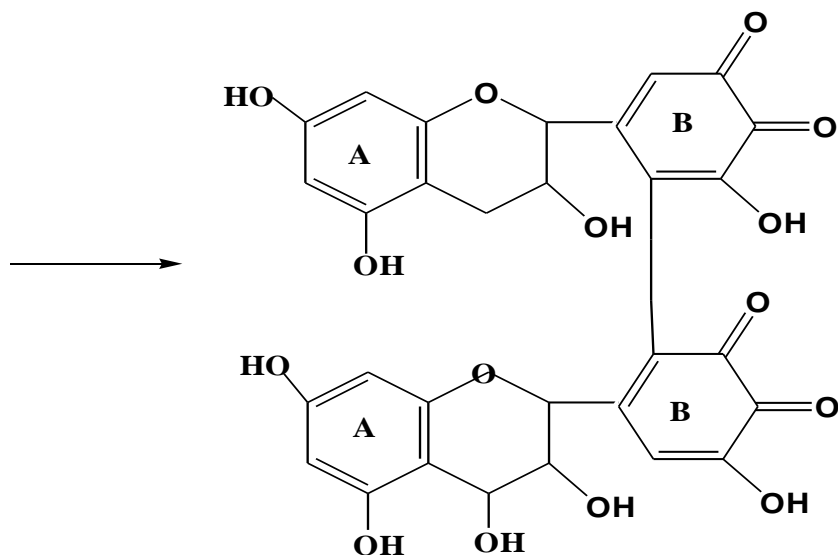
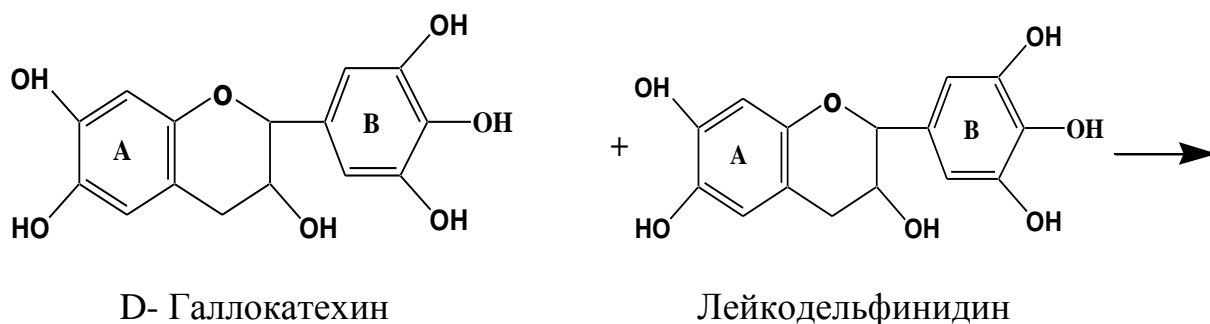
конденсацияланған танин

Фрейденбергтің мәліметі бойынша, конденсация гетероциклдың (С) ажырауымен бірге жүреді және молекулалық массасы үлкен «гетероцикл сақинасы А сақинасы» типті сызықты полимер (немесе сополимер) түзілуіне алып келеді. Сондықтан Фрейденберг бұл конденсация ферментативті процесс емес, жылу мен қышқылдық орта әсерінің нәтижесі деп есептейді.



Катехин мен флавандиол-3,4-тің полимеризациясы (Фрейденберг бойынша).

Басқа зерттеушілер (Хатуей әріптестерімен, Англия) полимерлер тотыққан ферментативті конденсация нәтижесінде түзіледі деп есептейді. Ол «басы-соңы» (А сақинасы - В сақинасы) типті сол сияқты «соңы-соңы» (В сақинасы - В сақинасы) типті жүреді. Хатуейдің пікірі бойынша, конденсация катехин және флавандиол-3,4 аэробты тотығып полифенолоксидазамен о-хинон түзе сатылы полимеризацияланады. Мысалы, «соңы-соңы» типті полимеризация былай жүреді [9].



Галлокатехин мен лейкодельфинидиннің сополимері.

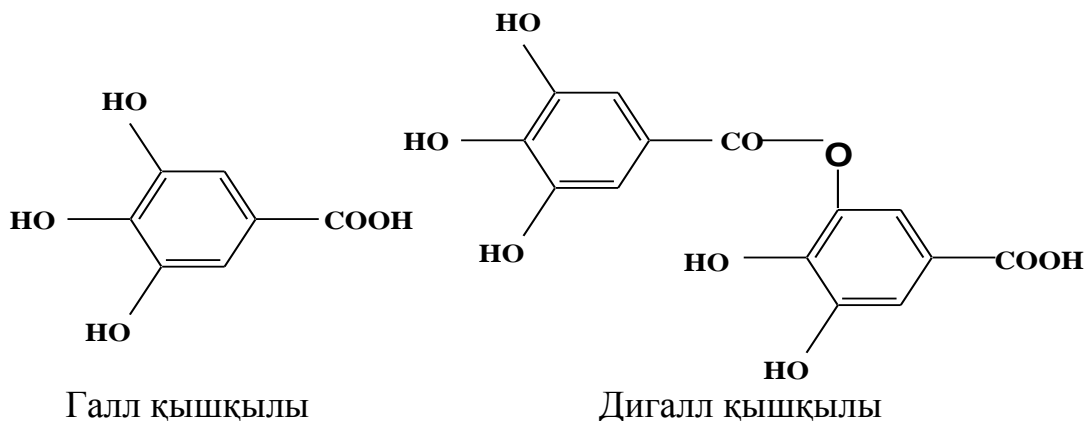
Гидролизденетін илегіш (тері) заттар

Гидролизденетін тері илегіш заттар деп сұйытылған қышқылдармен өңдеу кезінде неғұрлым жай фенолдарға (және көмірсуға..) ыдырайтын заттарды айтады. Сондықтан бұл қасиеті қышқыл әсер еткенде тығыздалып және ерімейтін, аморфты қосылыстар түзетін конденсацияланған илік заттардан айырмашылығы болып табылады.

Біріншілік фенолды қосылыстарды толық гидролиздегенде түзілетін қосылыстарды құрылымына байланысты галлотаниндер, эллаготанниндер, және «жаңа типті» танниндер деп бөлінеді. Бұл екі топтың заттарында да фенолды емес компоненттер моносахарид болып табылады. Әдетте моносахарид глюкоза болады, бірақ оның орнын пентоза (гамелоза), сахароза, хин және шиким қышқылдары, циклдық көпатомды спирттер (сцилло-, протокверцитол) баса алады.

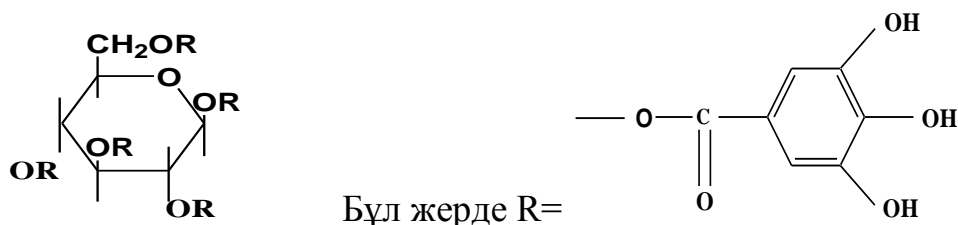
Галлды илік заттар немесе галлотанниндер глюкозамен бірге галл және дигалл қышқылдарының күрделі эфирлерін береді. Глюкозаның молекуласына әртүрлі (бес молекулаға дейін) галл (немесе дигалл) қышқылы жалғана береді.

Дигалл қышқылы ароматты қышқылдардың күрделі эфирі сияқты галл қышқылдарының депсиді болып табылады. Гидролизденетін заттар ванилинмен сапалық рекация бермейді.



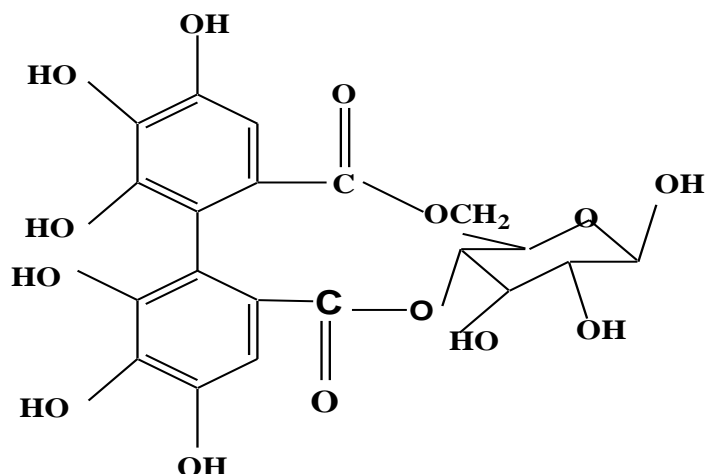
Галлотанниндердің негізгі өкілдері түрік және қытайлық галлотанниндер болып табылады. Қазіргі фармакопеяда сірке ағашының жапырағынан бөлінген галлоилды топтарының арасында депсидті байланыстары бар күрделі полигаллоилглюкоза қоспасы илік қышқылдар деп аталады. Қытайлық галлотанниндердің құрылысын Фишер, Хаслам зерттеген, тек 90-жылдарда жапондық ғалым ЖЭСХ, ЯМР-спектроскопия әдістері арқылы оның құрылысын анықтады. Бұл галлотаннин пента-ундека-галлоилглюкоза болып табылады, бұл қоспада молекулалық массасы 1500 болатын пента-о-галлоил-β-Д-глюкоза ядросында С-2, С-3, С-4, жағдайда орналасқан депсидті байланысқан галлоилді топтар бар.

Эллагты илік заттар, эллаготанниндер гидролизденгенде эллаг қышқылының фенолды қалдықтары ретінде бөлінеді. Галлотанниндерге карағанда өсімдіктерде эллаготанниндер көп таралған [13].



Эллаг қышқылы гексагидроксидифенді қышқыл түрінде болады, қышқылдық гидролиз кезінде спантонды айналым болады, яғни эллаг қышқылы - дилактонға айналады.

Эллаготанниндердің қарапайым өкілдерінің бірі - 4,6-(-)-гексагидроксидифеноил-β-Д-глюкоза болып табылады.



4,6-(-)-гексагидроксифеноил- β -D-глюкоза

Эллаготанниндердің көптүрлілігі оның құрамында дигидродигалл (ДГДГ), дигидротригалл (ДГТГ), изодигидродигалл (изо ДГДГ), тергалл (ТЕР), Валон (ВАЛ), брефифолинкарбон қышқылдарының бар болуына байланысты деп келісілген. Сонымен қатар, соңғы екі онжылдықта жаңадан моно- және олигомерлі (ди-, три-, тетрамерлер) эллаготанниндер бөлінген. Олигомерлі танниндер бір-бірінен әртүрлі байланыстармен байланысқан мономер молекулаларынан тұрады.

Жапондық ғалымдардың классификациясы бойынша, олар мономерлі бірліктердің арасындағы байланыстардың сипаты бойынша бес типке бөлінеді.

- 1) С-О байланысы арқылы екі галлоилді топпен байланысқан.
- 2) біреуі идифенолды топпен (Д), келесісі галлоилді топпен (Г) байланысқан.
- 3) С-О байланыс бір мономердің галлоилді тобынан, екіншісі мономердің гексагидроксифенолды тобынан түзілген.
- 4) $[D(OH)_{21}]$ -С-О- байланыс екі немесе үш мономердің екі галоилді топтарының арасында және бір гексагидроксифенол топтарының арасында түзілген.
- 5) эллаготанниндер бір-бірімен С-С байланыспен байланысқан олигомерлер [9,13].

Илік заттарды бөлу әдістері

Илік заттарды алу үшін шикізатты сумен және сулы спиртпен, таза эфирмен немесе эфирдің спиртпен қоспасымен экстракциялайды. Алынған экстракттан неғұрлым таза өнім, одан ары жекелеген заттар бөліп алу процесі жүргізіледі.

Жаңа бір өсімдіктің құрамынан илік заттарды анықтағанда мынандай критерийлер қолданылады:

1. Бұл заттар желатинмен, алкалоидтармен, ауыр металдармен және формальдегидпен (соңғысында тұз қышқылының қатысында) тұнбаға түсуі;
2. Тері ұнтақтарына жақсы адсорбциялануы;

3. Ванилинмен және күшті қышқылдармен қызыл түс беруі;
4. Ыстық қышқылдармен қызыл түс беруі;
5. Нағыз уылдырған дәмі болуы.

Илік заттардың екі тобын химиялық табиғатының негізіне сүйене отырып, темір тұзының ерітінділерін пайдаланып, бір-бірінен ажыратуға болады.

Гидролизденетін илік заттардың негізі – пирогаллол туындысы галл және эллаг қышқылдары болғандықтан, теміраммонийлы ашутас ерітіндісімен және темір оксидінің тұзымен қара-көк түс береді. Конденсацияланған илік заттардың бірінші тізбегінде пирокатехин функциясы болғандықтан аталған реактивтермен қоңыр-жасыл түс немесе тұнба береді.

Бұрын тіпті осы түсті реакциялардың көмегімен пирогаллды пирокатехинді илік заттар классификациялаған. Өсімдіктің құрамында илік заттардың қайсысы бар екенін осы түсті реакциялар арқылы байқайды. Пирогаллды таниндерді пирокатехиндіден ажырату үшін нитрозаметилуретанмен реакция жүргізеді [11,25].

Илік заттарды анықтау үшін қағазды хроматографияны пайдаланады, ол үшін мынандай *айқындағыштар* пайдаланады: 1% темір аммоний ашутасы ерітіндісі немесе хлорлы темір, осы кезде қанық көк түс пайда болады.

Эллаготаниндерді галлотаниндерден ажырату үшін айқындағыш ретінде 5%-ды натрий нитриті ерітіндісін, артынан 2%-ды сірке қышқылын себеді. Осы кезде шымқай қызыл түс пайда болады.

Қанттың бос гидроксилді топтарын анилинфталатпен немесе о-толуидинмен анықтайды.

Қағазды хроматография үшін әртүрлі жүйелер қолданылады: этилацетат-пиридин-су (8:2:1), бутанол-сірке қышқылы-су (40:12,5:29) және (4:1:5), сірке қышқылы-су (6:94).

Жұқа қабатты хроматография үшін бензол-метанол (8:2), хлороформ – метанол - сірке қышқылы - су (5:10:8:3), этилацетат - құмырсқа қышқылы - су (7:2:1), толуол–этилформиат - құмырсқа қышқылы (5:4:1) пайдаланылады.

Гидролизденетін илік заттарды бөлу үшін қандай да бір стандартты әдістер болмайды. Әдетте шикізатты этил, метил спирттерімен, әртүрлі концентрациялы сулы ацетонмен, бензолмен, хлороформмен, этилацетатпен, бутанолмен экстракциялайды. Гидролизденетін илік заттар тұрақсыз қосылыс болғандықтан бөлу үшін пайдаланатын сорбентті таңдау шектеулі.

Сорбент ретінде сефадекс (LN-20), целлюлоза, полиамид (сирек) қолданылады. Элюент ретінде сулы-ацетонды немесе сулы-метанолды қоспа пайданылады. Илік заттарды өсімдік экстракттарынан бөлу және тазалау үшін поливинил типті - Toyoperal HW-40 және Diaion HP-20 деген адсорбенттер пайдаланады. Гидролизденетін илік заттар ЖЭСХ әдісімен жақсы бөлінеді.

Адсорбент ретінде Liphosher RP-18, RP-8, Divilosil 60-5, Ziparc HCP және тағы басқалар пайдаланылады. УК-детекторын пайдалана отырып, қозғалмалы фаза - қоспалар; 0.01М метафосфор қышқылы - 0.01М калий дигидрофосфаты - ацетонитрил (42.5:42.5:15), ортофосфор қышқылы - 0.1М калий дигидрофосфаты - этил спирті - этил ацетат (11:10:1)-ден (11:50:5)-ке, метанол - 0.1%-ды перхлор қышқылы (15:85).

Гидролизденетін илік заттардың құрылымын тұрғызу үшін химиялық әдістер пайдаланады (сулы және қышқылдық гидролиз, метилдеу, ацилдеу, метанолиз) [13].

Қышқылдық гидролизді 0,1%-ды, 1%-ды, 2%-ды, 5%-ды күкірт немесе тұз қышқылдарымен өткізеді. Сулы гидролизбен ыдырау кезінде аралық өнімдерді бөлуге болады, бірақ ол барлық қосылыстар үшін қолданылмайды. Әдетте сатылы қышқылдық гидролиз пайдаланылады, нәтижесінде тиісті қышқылдар және аралық өнімдер, оған қоса эллаготанниндерден гексагидроксидифен қышқылы емес, оның лактоны – эллаг қышқылы түзіледі.

Бөлінген илік заттардың құрылысын дәлелдеу және идентификациялау үшін перацетилді, перметилді туындылар алынады. Перацетатты пиридин катализаторының қатысында сірке ангидридімен әсер ету арқылы алынады. Фенолды гидроксилді diazometanмен метилдейді, сонымен қатар күміс оксиді қатысында йодметилмен әсер ету арқылы метилдеу жүргізеді. Одан ары метилденген өнім сілтілік ыдырайды және нәтижесі бойынша күрделі эфирлік байланыстардың саны мен орнын, ыдыраған қышқылдың құрылысын дәлелдеуге болады.

Эллаготанниннің перметилді туындысын гидролиздегенде оптикалық активті гексаметоксидифен қышқылы түзіледі, физика-химиялық константасы бойынша эллаготанниндердің абсолютті конфигурациясын анықтауға болады. Эллаготанниндерді метилдеу процессін құрғақ ацетондағы калий карбонатының қатысында диметилсульфатпен өткізуге де болады. Гидролизденетін илік заттар құрылымы күрделі және олардың құрылымын тек химиялық әдістермен анықтау мүмкін емес. Спектралды әдістер де өте тиімді қолданылады [13,16].

5-тарау Алкалоидтар

Алкалоидтар дегеніміз – физиологиялық белсенділігі бар негіздік қасиет көрсететін, құрамында азоты бар органикалық заттар.

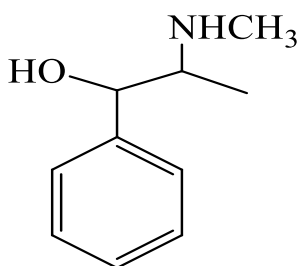
Алкалоидтар негізгі өсімдіктерден бөлініп алынады, соңғы кездері зерттеушілер оларды синтездеп те алып жүр, олардың атауы латын тілінен “*alkali*” – сілті (щелочь) деген мағынаны береді.

Азот атомы гетероциклда немесе бүйір тізбекте орналасады. Алкалоидтардың көбі спецификалық, физиологиялық әсер етеді, олардың көбі жеке зат ретінде медицинада препарат ретінде көп қолданылады. Мысалы: көпке танымал жүрек – тамырларына арналған заттар (резерпин), спазмолиттік заттар (кофеин), ұйықтатқыш және наркотикалық препараттар (кокаин, морфин), малярияға қарсы (хинин), ісікке қарсы препараттар (колхамин, винбластин, винкристин). Кейбір алкалоидтар күшті у.

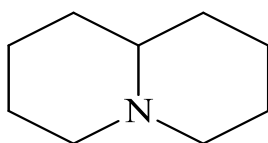
Алкалоидтардың құрылысы әртүрлі жәй алкилароматты аминдерден (эфедрин) бастап құрылымында 1-ден 4-ке дейін азот атомдары бар өте күрделі конденсирленген гетероциклді жүйелерге дейін болады.

Химиялық классификациясы:

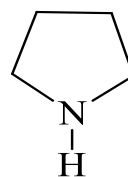
- Азот атомы жанама бүйір тізбекте орналасқан алкалоидтар
- Пирролидинді
- пирролизидинді
- пиридинді
- пиперидинді
- пиперидинді және пирролидинді конденсирленген алкалоидтар (тропан)
- Хинолизидинді алкалоидтар
- Хинолинді алкалоидтар
- Изохинолинді алкалоидтар
- Индолды алкалоидтар
- Имидазолды алкалоидтар.
- Пуринді алкалоидтар
- Дитерпенді алкалоидтар
- Стероидты алкалоидтар



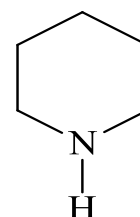
Эфедринді



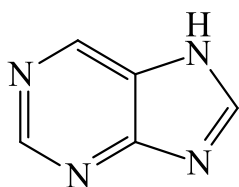
хинолизидин



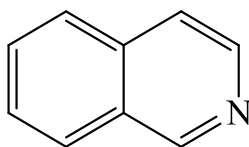
пирролидин



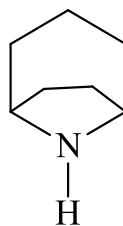
пиперидин



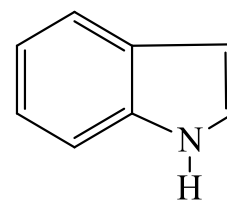
пурин



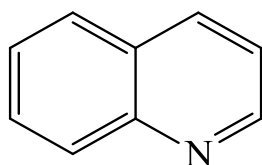
изохинолин



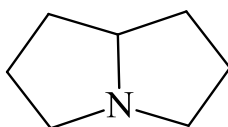
тропан



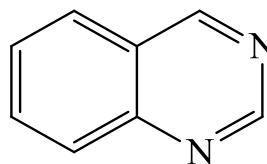
индол



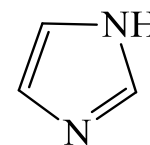
хинолин



пирролизидин



хиназолин

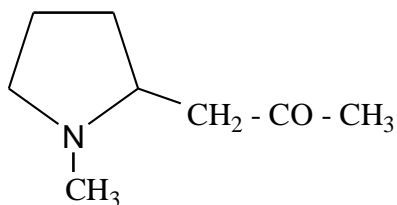


имидазол

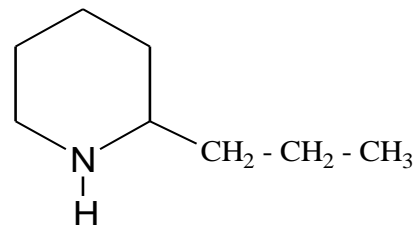
Әлсіз негіз болғандықтан алкалоидтар тұз түзеді, олар сілтінің, аммиактың, карбонаттардың әсерінен бос күйінде негіз бөліп шығарады.

Алкалоидтар – спиртте, эфирде, хлороформда, дихлорэтанда жақсы еритін негіз. Алкалоидтардың тұздары спирттен басқа органикалық еріткіштерде ерімейді.

Пирролизидин, пиперидин, пиридинді алкалоидтардың табиғатта көп кездесетін өкілдері:



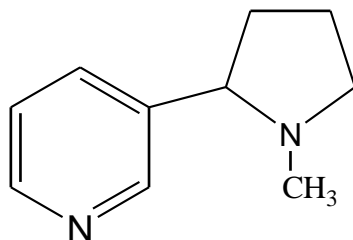
Гигрин



Кониин

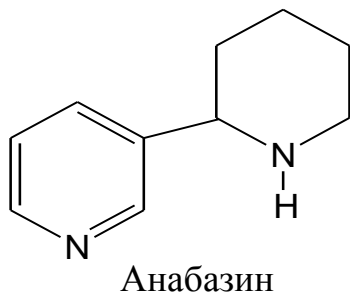
Гигрин коканың жапырағынан бөлінген (*Erythroxylon coca Lam*, Оңтүстік Америка). Ол жалпы стимулдеуші әсер етеді.

Кониин – улы алкалоид, болиголов крапчатый (*Conium maculatum L.*) өсімдігінің тұқымынан бөлінген. Сезгіш нервтерді парализдейді.



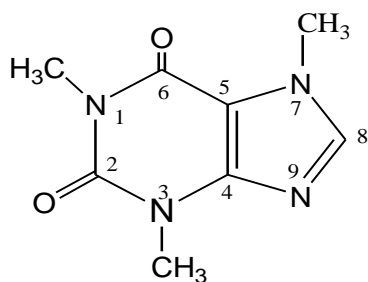
Никотин 3-(1-метил-2-пирролидинил)пиридин

Никотин – улы алкалоид, табактың жапырағында 8%-ға дейін никотин болады. Никотин атауы табактың *Nicotiana tabacum* өсімдігінің латынша атына байланысты аталған. Никотиннің әсері. Күшті у. Нерв жүйесінің параличін туғызады (тыныс алу тоқтайды, жүректің соғуы тоқтайды, өледі). Адам үшін орташа дозасы - 0,5—1 мг/кг. Қатаң жағдайда никотинді тотықтырып никотин қышқылын алады, және оның негізінде синтезде басқа препараттарды алу үшін қолданады

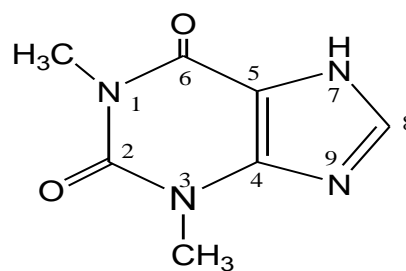


Анабазин – улы алкалоид. Ол ежовник безлистный (*Anabasis aphylla* L. Орталық Азия) бөлініп алынған. 1929 жылы Орехов және Массаетов Орта Азиялық өсімдік *Anabasis aphylla* L. –ны зерттеп құрамы $C_{10}H_{14}N_2$ түрде болатын жаңа сұйық алкалоидты ашты. Олар Меньшиковпен бірлесе отырып оның құрамын дәлелдеді (α -пиперидил β -пиридин). Бұрын анабазин инсектицид ретінде қолданылды, бірақ қазіргі уақытта жоғарғы улылығына байланысты өндірістен алынып тасталды.

Пуринді алкалоидтардың өкілдеріне кофеин, тиобромин, теофиллин жатады.



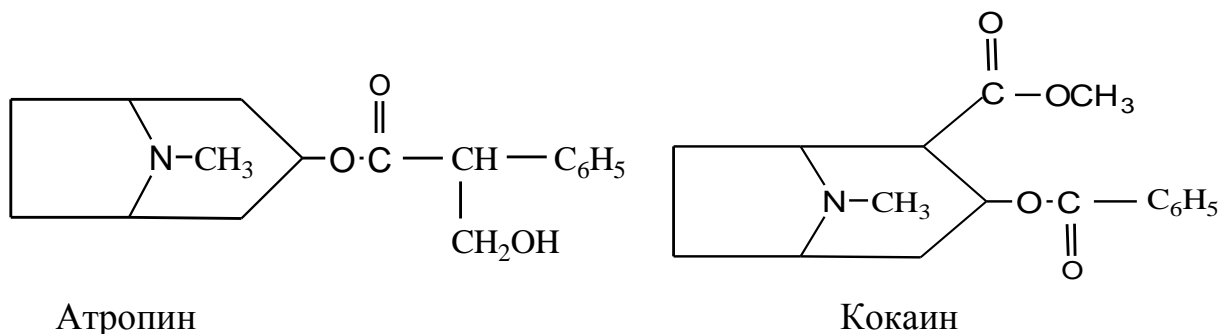
Кофеин
(1,3,7 –триметилксантин)



Теофиллин
1,3 - диметилксантин

Кофеин – эффективті зат, орталық нерв жүйесін қоздырады және жүректің жұмысын реттейді. Физикалық қасиеті – ақ ине тәрізді кристаллдар немесе ақ кристаллды ұнтақ.

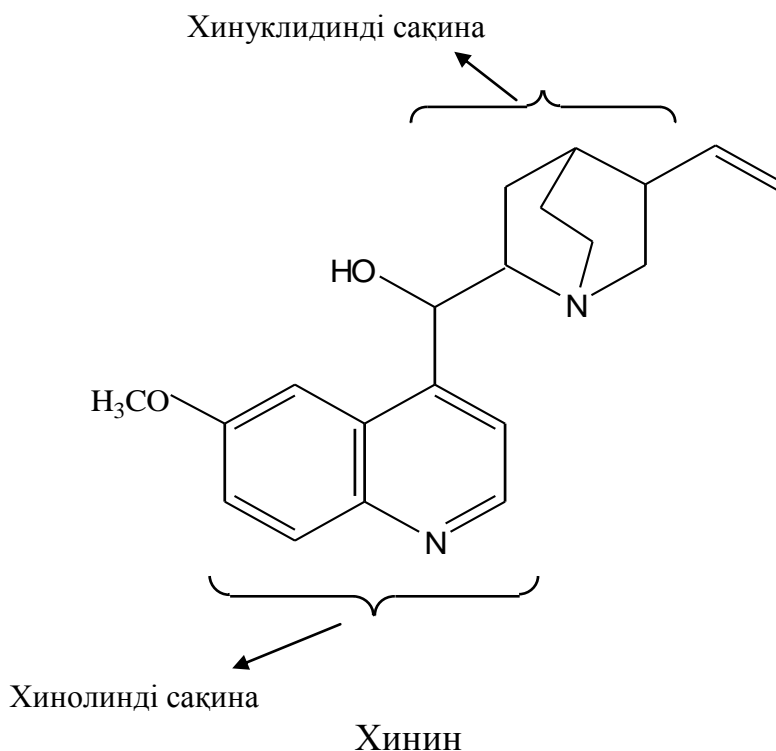
Өсімдіктен бөлінген және медицинада қолданылатын тропанды (пиперидинді және пирролидинді конденсирленген алкалоидтар) алкалоидтарының туындылары:



Атропин – кәдімгі красавка (*Atropa belladonna*), өсімдігінен бөлінген. Сонымен қатар, кәдімгі дурман (*Datura stramonium*), қара белен (*Hyoscyamus niger*) өсімдіктерінен де бөлінген. Жоғарғы улылығына қарамастан медицинада көз ауруларының практикасында қолданылады.

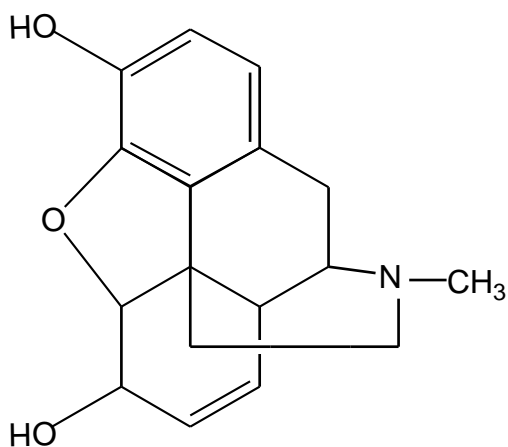
Кокаин – коканың жапырағындағы (*Erythroxylon coca Lam.*) ең негізгі алкалоид. Медицинада гидрохлорид ретінде қолданылады (көз, мұрын, зәр шығару және стоматологиялық операцияларда жергілікті жансыздандырғыш ретінде қолданылады).

Хинолинді алкалоидтардың қатарына – хинин жатады.

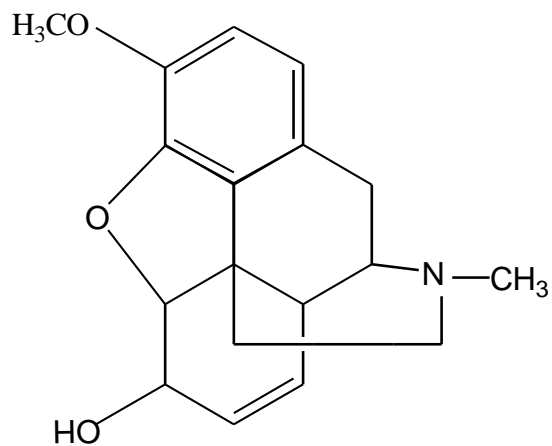


Хинин - хин ағашының қабығынан бөлінген. Хининнің құрамына екі гетероциклді жүйелер жатады: хинолин және хинуклидин. Хинин малярияға қарсы препарат ретінде қолданылады.

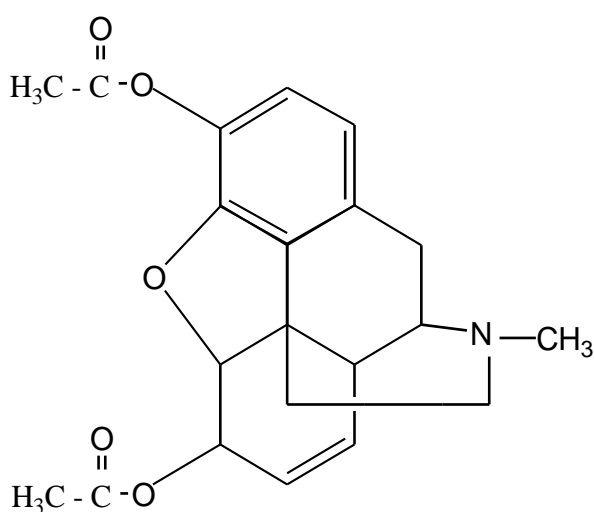
Морфин тобының алкалоидтары:



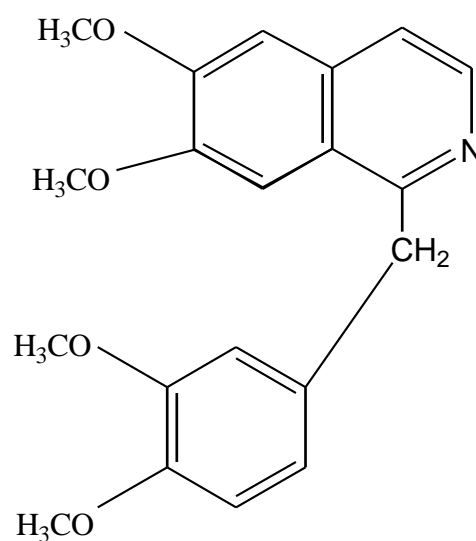
Морфин



Кодеин



Героин

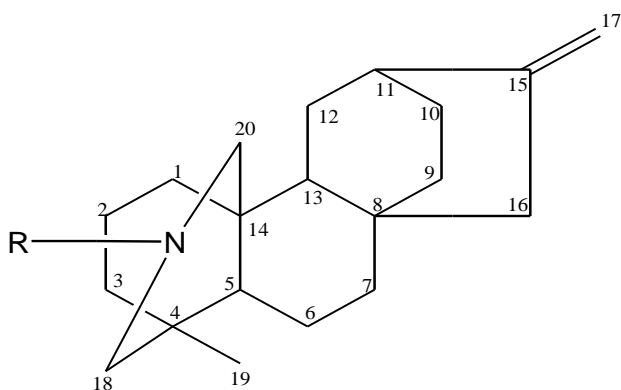


Папаверин

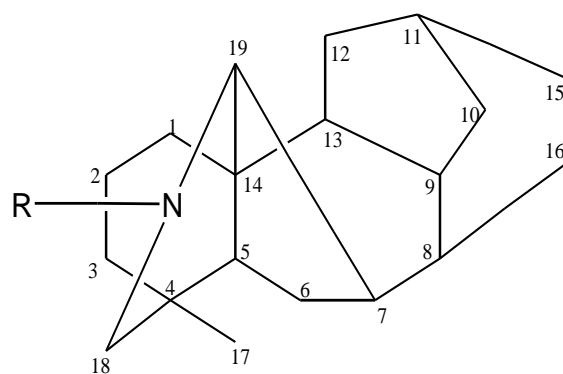
Дитерпенді алкалоидтар

Дитерпенді алкалоидтарды 2 үлкен топқа бөледі:

- 1) Атизиндер (скелетінде 20 көміртек атомы болады);
- 2) Аконитиндер (құрылысы 19 көміртек атомынан тұрады)

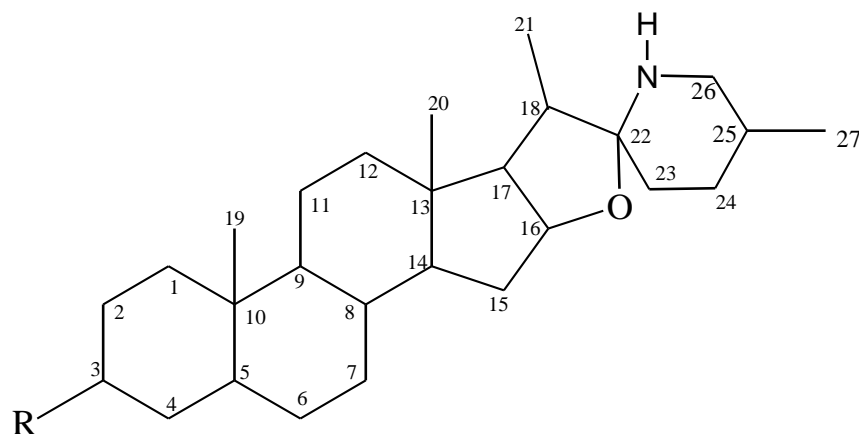


Атизинді



Аконитинді

Стероидты алкалоидтар немесе оларды гликоалкалоидтар деп те атайды.



Стероидты алкалоидтар

Алкалоидтарды бөлу және сапалық анықтау әдістері.

1. Ұнтақталған шикізатты 5%- сірке қышқылымен (1:10 қатынаста) құйып, 1 сағат бойы араластырғыш магнитпен араластырады. Сосын фильтратты сүзіп алады.

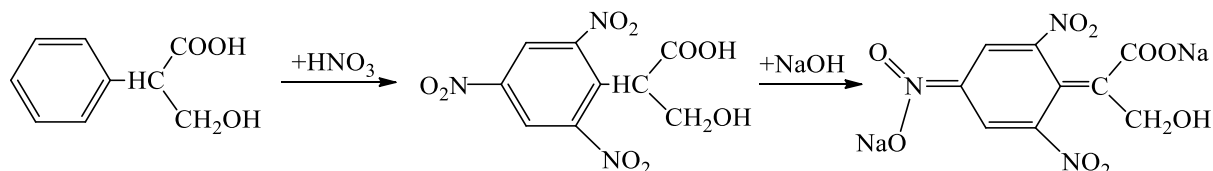
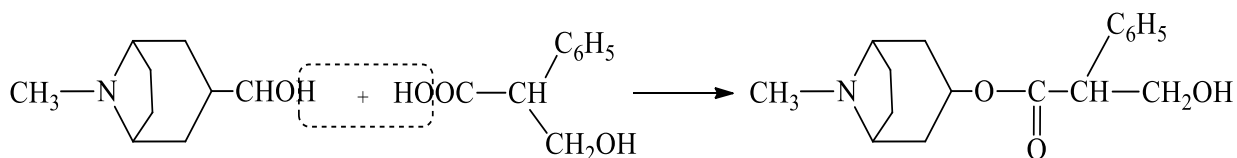
2. 2-3 г препаратқа 15мл хлороформ құйып, оған 1мл концентрлі аммиак ерітіндісін 1сағат бойын араластыра отырып тамшылатып қосады. Хлороформды экстракты бөлгіш воронкада бөліп алып, құрғағанша айдайды. Құрғақ қалдықты 5мл 0,1М хлорсутек қышқылының ерітіндісінде қыздыра отырып ерітеді, сүзеді.

Фильтратты алкалоидтарға сапалық реакцияларды жүргізу үшін қолданады. Бұл сараптаулар алкалоидтардың ең аз мөлшерімен де жүреді.

Айқындау:

1. **Бушард, Вагнер, Люголь реактиві** (2г калий иодидіндегі 1,27г йодтың 100мл судағы ерітіндісі). Фильтратқа 1-3мл *Бушард, Вагнер, Люголя реактивін қосады*, қоңғырт тұнба пайда болады.
2. **Майер реактиві** (1,3г сынап хлоридін 60мл суда ерітеді, оған 5г калий иодидінің 10мл судағы ерітіндісін қосады да, көлемін 100мл-ге дейін сумен келтіреді). Фильтратқа 2-3мл Майер реактивін қосады, бейтарап пен әлсіз қышқылды ортаға дейін қышқылдайды, ақ және ашық сары түсті тұнба түседі (кофеин мен колхицин реакция бермейді).
3. **Драгендорф реактиві** (0,85г висмут нитратын 40мл суда ерітіп, оған 10мл сірке қышқылын қосамыз. (ерітінді 1). 2г калий иодидін 50мл тазартылған суда ерітеді (ерітінді 2). 1 және 2 ерітінділерді бірдей көлемде араластырып, алынған қоспадын 10мл алып, 100мл су және 20мл сірке қышқылын қосып, 15 минут шайқаймыз). Фильтратқа 1-5мл *Драгендорф реактивін қосамыз*, сонда қызғылт-сары немесе қызыл кірпіш түстес тұнба түзіледі.
4. **Зоннеништейн реактиві** (1%-ды фосфорлымолибден қышқылының ертіндісі). Фильтратқа 1-3мл Зоннеништейн реактивін қосқанда, ақ және сары тұнба түзіледі, уақыт өткен соң көк немесе жасыл түске ауысады.

5. **Шейблер реактиві** (1%-ды фосфорлывольфрам қышқылының ертіндісі). Филтратқа 1-3мл Шейблер реактивін қосқанда, ақ тұнба пайда болады.
6. **Танин ертіндісі** (10г танинді 90мл суда ерітіп, оған 10мл 96%-ды этил спиртіні қосып, араластырады). Филтратқа 1-3мл танин ертіндісін қосқанда, ақ немесе сары тұнба түзіледі.
7. **1%-ды пикрин қышқылының (2,4,6 - тринитрофенол) судағы ертіндісі.** Филтратқа 1%-ды пикрин қышқылының ертіндісін қосқанда, сары түсті тұнба түзіледі (кофеин, морфин, аконитин, теобромин реакция бермейді).
8. **Бертран реактиві** (1%-ды кремнийвольфрамды қышқылының ертіндісі). Филтратқа Бертран реактивін қосқанда, ақ тұнба түзіледі.
9. **Витали-Морен реакциясы.** Филтратқа 1-3мл концентрлі азот қышқылын қосып, сулы моншада буландырады, сонда сары тұнба пайда болады. Тұнбаға 1-3мл 5%-ды натрий гидроксидінің спирттегі ертіндісін қосады, күлгін тұнба түзіледі.



10. **Марме реактиві** (10г кадмий иодидінің 100мл 20%-ды калий иодидінің судағы ертіндісі $K_2[CdI_4]$). Филтратқа 2-3 мл Марме реактивін қосқанда, ақ немесе сары тұнба түзіледі, ал реактивтің көп мөлшерін қосқанда тұнба бірте бірте ериді.
11. Филтратқа ***1мл бром суын*** қосады, ертінді сары (сальсолидин), қызғылт-сары (термопсин), ашық қызыл (сальсолин) түске боялады. Егер филтратқа ***1мл бром суын*** сосын ***1мл концентрлі аммиак*** ертіндісін қосса, онда ертінді жасыл түске боялады (хинолинді алкалоидтар).
12. Филтратқа 2-3 тамшы ***сұйытылған күкірт қышқылын*** қосса, онда көгілдір флюоресценция (хинин) пайда болады.
13. Филтратқа 1-2 тамшы 1%-ды калий перманганатын қосқанда, күлгін түсті тұнба (кокаин) түседі.
14. Филтратқа 1мл ***концентрлі азот қышқылын*** қосып 1-2минут қыздырады, оған 1тамшы 0,5н калий гидроксидінің ертіндісін және

- 1мл ацетон қосып араластырады, ерітінді күлгін түске боялады, бірнеше минуттан соң түс жойылады (хининді алкалоидтар).
15. **Брэди реакциясы.** Фильтратқа 1-2мл 2,4-динитрофенилгидразиннің хлорсутектегі ерітіндісін қосқанда, сары түсті тұнба түзіледі.
 16. **Фреде реакциясы.** Фильтратқа бірнеше тамшы 5%-ды аммоний молибдатының концентрлі күкірт қышқылындағы ерітіндісін қосады, ерітінді күлгін, сосын көк түске, бірнеше минуттан соң жасыл түске боялады (морфин).
 17. Фильтратқа 1-3мл үшхлорлы сурьманың хлороформдағы ерітіндісін қосады, ерітінді қызыл кірпіш түске боялады (стероидты алкалоидтар).
 18. Фильтратқа бірнеше тамшы мыс сульфатын және натрий гидроксидінің ерітіндісін қосады, ерітінді көк түске боялады. Оған 1мл эфир қосып, шайқайды, эфирлі бөлік күлгін-қызыл, ал сулы бөлік көк түс болып қалады (эфедрин).
 19. Фильтратқа 2-3мл 1%-ды вин қышқылының және 1мл *n*-диметиламинобензалдегид ерітіндісін қосқанда, ерітінді көк-күлгін түске боялады.
 20. Фильтратқа 1-2 тамшы 1%-ды пикрол қышқылының ерітіндісін қосқанда, ашық сары түс пайда болады, бірнеше тұрғаннан соң тұнба түседі.
 21. Фильтратқа 1мл 5%-ды натрий нитропруссид ерітіндісін және 1мл 5%-ды натрий гидроксидін қосады, ерітінді шие түске боялады (пахикарпин). Оған 1мл концентрлі хлорсутек қышқылын қосады, ерітіндінің түсі сақталады.
 22. Фильтратқа 1мл 5%-ды кобальт нитратының ерітіндісін қосқанды, ерітінді көгілдір түске боялады, сосын жасыл түсті тұнба түзіледі (цитизин).
 23. Фильтратқа 1-2 тамшы 5%-ды стифнин қышқылының (1,3-диокси-2,4,6 - тринитробензол) ерітіндісін қосқанды, сары түсті тұнба түзіледі.

Хроматографиялық сараптау:

Алкалоидтарды идентификациялау, тазарту және бөлу үшін, сапалық реакциялардан басқа соңғы кездері хроматография: қағазды (ҚХ) жұқа кабатты (ЖҚХ), газды-сұйықтық хроматографиясы (ГСХ), жоғарғы эффективті сұйықтық хроматографиясы қолданылады. Қағазды хроматография үшін қолданылатын еріткіштер жүйесі: *n*-бутанол-сірке қышқылы-су (4:1:5), *n*-бутанол-тұз қышқылы-су (100:4:қаныққанға дейін).

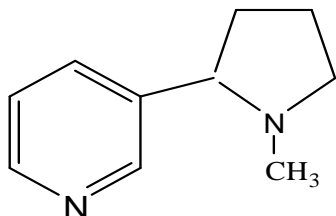
Айқындау: Қағазды хроматограмманы еріткіштер жүйесінен алған соң, ауада кептіреді, сосын Драгендорф реактивімен айқындайды. Сонымен қатар айқындағыш ретінде йодтың буын да пайдаланады.

Алкалоидтардың қоспасын бөлу үшін силикагель және алюминий оксиді адсорбенттерін колонкалы хроматографияда қойып бөледі. Элюент

ретінде: хлороформ-метил спирті-сірке қышқылы (18:1:1), хлороформ-этил спирті (9:1), ацетон-аммиак (90:10).

Лабораториялық жұмыс №8

Темекіден (табақтан) никотин алу



Никотин

3-(1-метил-2-пирролидинил) пиридин

Никотин, 3-(1-метил-2-пирролидил)-пиридин, - табак пен махорканың негізгі алкалоиды, ол лимон қышқылды тұз ретінде кездеседі. Никотин аса улы болғандықтан медицинада қолданылмайды. Ауыл шарашылығында инсектицид ретінде пайдаланады. Сонымен қатар никотин - никотин қышқылы мен оның туындыларын алуға шикізат болып табылады.

Шикізат пен реактивтер

Махорка немесе темекі, *г*.....100

Эфир, *мл*.....100

Сөндірілген әктас, *г*.....15

Қымыздық (щавель) қышқылы, *г*.....20-30

Күйдіргіш натр, тұз қышқылы, 2% кремнийвольфрамды қышқылдың ерітіндісі, иодты метил, метил спирті, пикрин қышқылы, сірке қышқылы, н-бутил спирті, Драгендорф реактиві

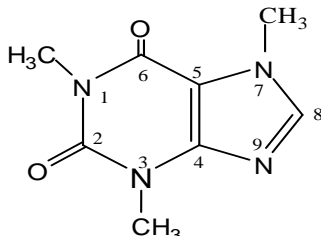
Табакты сөндірілген әктаспен бірге ступкада мұқият ұнтақтайды. Қоспаны колбаға салып, су буымен айдайды (реакция аяқталғанын сынама алып 2%-ды кремнийвольфрамды қышқыл ерітіндісімен тұнба түзуін тоқтатқанша жүргізеді). Алынған дистиллятқа қымызды қышқылын (ұнтақ) қосып, қышқылдық ортаға дейін қышқылдайды (конго индикаторымен тексереді). Ерітіндіні фарфор чашкаға құйып, сулы моншада шырынға айналғанша буландырады. Суытылған қалдықтан никотин оксалаты және табак алкалоидының басқа да тұздары тұнбаға түседі. Тұнбаны фильтрлейді, сығады және бөлгіш воронкаға салады. Бос негіздерді бөлу үшін тұнбаны сілтінің 30% ерітіндісімен өңдейді және 3-4 рет эфирмен бөліп алады. Эфирді күйдірілген поташ үстінде кептіреді және айдайды.

Никотиннің 760 мм.сын.бағ. қайнау температурасы - 247,3°; 14 мм.сын.бағ. 120°; 10 мм. сын. бағ. 114°; Органикалық еріткіштер мен суда

жақсы ериді. Жаңа айдалған никотин иісі жоқ түссіз май тәрізді болады. Сақтаған жағдайда тұтқырлана түседі және біртіндеп кара түске дейін өзгереді.

Лабораториялық жұмыс №9

Шайдан (кофеден) кофеин алу



Кофеин (1,3,7 –триметилксантин)

Кофеин (1,3,7-үшметил – 2,6– диоксипурин) - пуриннің ең маңызды туындысы. Шай жапырақтарында оның мөлшері – 3 %, ал кофе дәндерінде – 1,5% жетеді. КСРО-да кофеинді Батум кофеин зауыты қатқан шай жапырақтары мен бұта кесінділерінен, сонымен бірге шай тозаңынан өңдейді. Оны жасанды (синтетикалық жолмен де алуға болады).

Медицинада кофеин жүрек қызметін қоздырушы зат ретінде қолданылады.

Шикізат пен реактивтер:

Шай (шай тозаңы, кофе) <i>g</i>	50
Магний оксиді, <i>g</i>	25
Хлороформ, <i>мл</i>	150
Тұз қышқылы, сутектің қос тотығы, кофеин және аммиак.	

Өте майда қылып ұнтақталған шайға немесе шай тозаңына магний тотығының өлшендісін (150 мл судағы 25 г магний оксиді), 250 мл су қосады және 10-15минут қайнатады. Біріктірілген сулы сорындыны 25мл сұйылтылған күкірт қышқылымен қышқылдайды (конго бойынша орта қышқылдығын тексереді) және сулы моншада үштен бірі қалғанша кептіргіш ыдыста концентрлейді. Ыссы ерітіндіні қабатты фильтр арқылы сүзіп, 5 рет хлороформмен бөліп алады. Әрбір экстракцияға 30 мл еріткіш жұмсалады.

Хлороформды сорындыны алдымен бірнеше миллилитрге сұйылтылған сілтімен, кейін осындай мөлшердегі сумен жуады. Еріткішті сулы моншада айдайды. Қалдықтан шикі кофеин алады, оны 8-10 мл ыссы судан кристалдау арқылы бөледі.

Шығым 0.8 - 1 грамм

Кофеин жіңішке ақ жібек тәрізді ине түрінде кристалданады, балқу температурасы 234°C.

Құрғақ шайдан кофеинді айдау.

Ұнтақталған шайдың аздаған мөлшерін сағаттық шыныға салып, екіншісімен жабады. Абайлап қыздыру арқылы кофеиннің айдалуын бақылайды. Ол жоғарғы шыныға ұзын, аздап бояған ине тәріздес түрінде жабысады.

Сапалық реакциялар. 10 мг кофеинге 5% сутектің қос тотығының 10 тамшысын, 25% тұз қышқылының 1 тамшысын қосады және сулы моншада кептіреді. Қалдықты 2 бөлікке бөледі. Бірінші бөлікті сол мезетте аммиактың сулы ерітіндісінің аздаған мөлшерімен ылғалдайды. Пурпур түстің пайда болуы тетраметилаллоксантиннің амоний тұзының түзілуімен түсіндіріледі.

Екінші бөлікке 3 тамшы су және 5 мг кодеин қосады. Ерітінді ашық көк түске боялады.

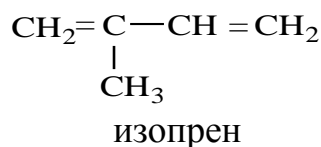
6 - тарау Эфир майлары

Көптеген өсімдіктердің өзіне тән иісі болады. Бұл иіс өсімдіктің құрамында өте ұшқыштық қасиетке ие және сол себепті эфир майлары – *Olea aeterea* деп аталатын заттардың бар екенін білдіреді.

Құрамында хош иісті эфир майлары бар өсімдіктер бұрыннан-ақ емдік мақсаттар үшін, сондай-ақ косметика, парфюмерия, кондитер және тамақ өнеркәсіптерінде пайдаланылған.

Эфир майлары жеке өзі де қолданылады, сондай-ақ комплексте басқа да компоненттермен бірге препараттың емдік қасиетін арттырады, олардың биологиялық белсенділігі химиялық құрамына байланысты. Эфир майлардың құрамына органикалық қосылыстардың әртүрлі кластарына жататын заттар кіреді: алифатты, алициклді, ароматты және гетероциклді. Олардың арасында көмірсутектер, спирттер, қышқылдар, альдегидтер, кетондар, фенолдар, лактондар, оксидтер, жай және күрделі эфирлер және басқа да қосылыстар кездеседі.

Эфир майларының химиялық құрамын зерттеу барысында, олардың май қатарының ароматты қосылыстарының қоспасынан, ароматты қосылыстардан, гидроароматты және гетероциклді қосылыстардан тұратыны анықталды. Эфир майларының құрамынан табылған көмірсутектердің және олардың туындыларының көміртекті қаңқасын қарағанда, барлығы изопрен туындылары екені анықталды:



Соңғы уақытта эфир майларына және құрамында эфир майлары бар өсімдіктерге деген қызығушылық жылдам артты. Эфир майларының өте кең тараған компоненттері терпендер және олардың оттекті қосылыстарының туындылары болып табылады.

Эфир майларын анықтау және бөлу

Эфир майлары ұшқыш майларға жатады; өсімдіктердің иісі эфир майларына тәуелді. Олар майларға тек сырттай ғана ұқсас, яғни суда ерімейді, су бетінде қалқып жүреді, бірақ эфир майларының жай майлардан айырмашылығы қағаз бетіндегі эфирлі дақ ауада қалдырылған жағдайда ізсіз жоғалып кетеді. Бұл майлар сырттай ғана ұқсастығы болмаса, химиялық жағынан еш ұқсастығы жоқ. Эфир майлары органикалық химияның көптеген тарауларында кездесетін әр түрлі қосылыстар болып табылады.

Өсімдік текті материалдардан эфир майларын бөлу әдісі олардың оңай ұшқыштығына негізделген; олар аз немесе қалыпты қысымда су буларымен жақсы айдалады.

Жалпы ережеге сай, эфир майлары кейбір өсімдіктерде аз мөлшерде жиналады, олардың мөлшері құрғақ күйінде 1%, кейбір жағдайларда 10% дейін жетеді. Эфир майларының қайнау температурасы 140°C-ден 260°C-ға дейін болады, олар оптикалық активті.

2-3г жаңадан ұнтақталған шикізатқа (гүлдері, жемісі) 30мл петролейн эфирін құйып, бір тәулікке қалдырады. Одан соң экстрактты сүзеді. Сапалық сараптау жасау үшін фильтраттың 2-3 мл пайдаланады.

Сапалық сараптау:

- Фильтратқа 1 тамшы п-диметиламинобензальдегид (1г п-диметилбензальдегидке 4 тамшы су қосып араластырып, оған 3мл концентрлі күкірт қышқылын қосады) ерітіндісін қосқанда ашық түс (әртүрлі терпендердің типі, гликозитер), егер 2-3 тамшы су қосса сары түстен қызыл түске (ментол) дейін боялады.

- **Кеде реакциясы.** Фильтратқа 1-2 тамшы 1%-ды м-динитробензой қышқылының спирттегі ерітіндісін сілтілік ортада қосса, ерітінді әртүрлі ашық түске боялады (терпендердің типі, гликозитер).

- Фильтратқа 1-2 тамшы 1%-ды ванилиннің концентрлі күкірт қышқылындағы ерітіндісін қосса, ерітінді қызыл-күлгін түске боялады (терпендер *C₃-ОН*, *C₃-О-қант*). Ерітіндіге 1мл су қосса, егер сары түстен қызыл түске боялса онда ментолдың барын айқындайды.

- Сабетай реакциясы. Фильтратқа 1мл 1%-ды бромның хлороформадағы ерітіндісін қосқанда, ерітінді көгілдір түстен көк түске боялады (сесквитерпендер).

Хроматографиялық сараптау:

Хроматография әдістерінің көмегімен эфир майларының құрамындағы компоненттерді анықтауға болады. (в эвкалипте – цинеол, в мяте – ментол, в фенхеле – фенхон, в кориандре – линалол и т.д.).

Эфир майларын анықтауда ЖҚХ хроматографиясына қолданылатын еріткіштер жүйесі:

- 1) Петролейн эфирі
- 2) хлороформ – метил спирті (4:1);
- 3) хлороформ – этил спирті (20:1);
- 4) хлороформ - ацетон (9:1);
- 5) толуол – этилацетат (1:1);
- 6) гексан - этилацетат (1:1).

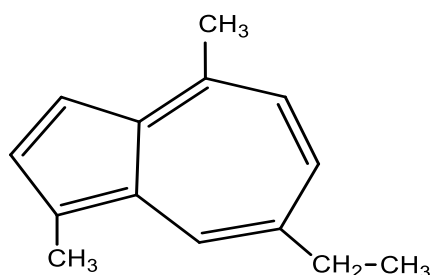
Эфир майларының құрамы біркелкі болмағандықтан, олардың құрамына сапалық және сандық сараптау жасау үшін тиімді хроматографиялық әдістердің бірі газды немесе газды-сұйықтық хроматография.

Эфир майларын идентификациялау үшін келесі көрсеткіштерді қолданады:

- түсі, дәмі, мөлдірлігі;
- қайнау температурасы;
- май және минералды майлардың құрамы;
- тығыздығы;
- айналу бұрышы;
- сыну көрсеткіші;
- қышқылдық саны;
- эфирлік саны;
- фенолдардың, спирттердің, күрделі эфирлердің құрамы.

Лабораториялық жұмыс №10

Ащы жусаннан хамазулен алу.



Хамазулен (1,4-диметил–7–этилазулен)

Хамазулен (1,4-диметил–7–этилазулен) – кейбір эфир майларында кездесетін азулендердің бициклді көмірсутектер топтарының бір өкілі (Римдік бақбақ, эвкалипт, жусан және т.б). Азулендер - сесквитерпенді спирттер, қышқылдар және лактондардың дигидрлеу мен дегидрадациялау кезінде түзілетін көк немесе күлгін түске боялған қосылыстар. Олардың көбі, соның ішінде хамазулен жасанды жолмен алынған. Соңғысы жай және сәулелік күйіктерді емдеудегі антибиотик (бактерецидті) ретінде қолданылады.

Шикізат және реактивтер:

Ащы жусанның құрғақ жапырақтары, г	200
Күйдіргіш калий (10 %-ды спиртті ерітінді), мл	50
Концентрленген тұз қышқылы, мл	30
Күкірт қышқылы, петролейн эфирі, диэтил эфирі.	

Жусанның (*Artemisia absinthium*) ұнтақталған құрғақ жапырақтарын этил спиртімен Сокслет аппаратында экстракциялайды. Еріткіші бар экстрактқа 50 мл 10% КОН спиртті ерітіндісін қосып, колбаны кері

тоңазытқышқа жалғап, сулы моншада 10 сағат қыздырады. Азуленоген азуленге айналады.

Суытылған сілтілік ерітіндіні абайлап қышқыл реакцияға дейін (конго бойынша) сұйылтылған күкірт қышқылымен өңдейді және хамазуленді су буымен айдайды. Айдауды түссіз ерітінді пайда болғанға дейін жүргізеді (хамазулен көк түске боялған). Дистиллятты бөлгіш воронкаға құйып, өнімді бірнеше рет петролейн эфирімен бөліп алады. Біріктірілген экстрактілерді 3 рет 10мл тұз қышқылымен өңдейді. Қышқылды экстрактты 300 мл сумен сұйылтады. Хамазуленді қайтадан эфирмен бөліп алады. Ерітіндіні натрий сульфатымен кептіреді, еріткішті сулы моншада айдайды, қалдықта шикі хамазулен қалады. Оны толығымен тазалау үшін Кляйзен колбасымен вакуумда 145-150°C-та 10мм.сын.бағ. фракцияларды жинап бөледі.

Шығым 0,2 г.

7-тарау Терпендер

Қарапайым көмірсутек туындысы екі изопрен молекуласынан тұрады, бұларды терпендер деп атаған. Зерттеу нәтижесінде эфир майларының құрамынан терпендермен қатар, құрамы дәл сондай олардың оттекті туындылары да табылған, сондықтан жалпы термин ретінде – терпеноидтар деп атаған.

Монотерпендер немесе терпендер ($C_{10}H_{16}$)

Сесквитерпендер немесе полуторатерпендер ($C_{15}H_{24}$)

Дитерпендер ($C_{20}H_{32}$)

Тритерпендер ($C_{30}H_{48}$)

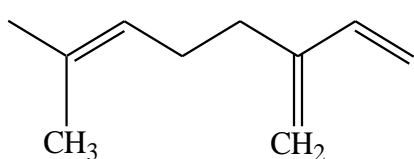
Тетратерпендер ($C_{40}H_{64}$)

Политерпендер ($(C_{10}H_{16})_n$)

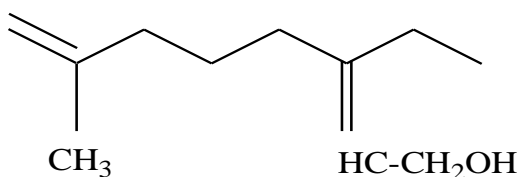
Екі изопрен молекуласынан тұратын терпеноидтар – монотерпендер деп атайды.

Өзінің құрылысына қарай монотерпендер ациклді және циклді болып екі топқа бөлінеді [9].

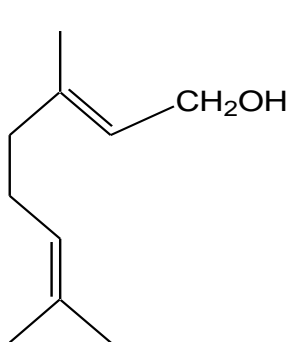
Ациклді монотерпендер



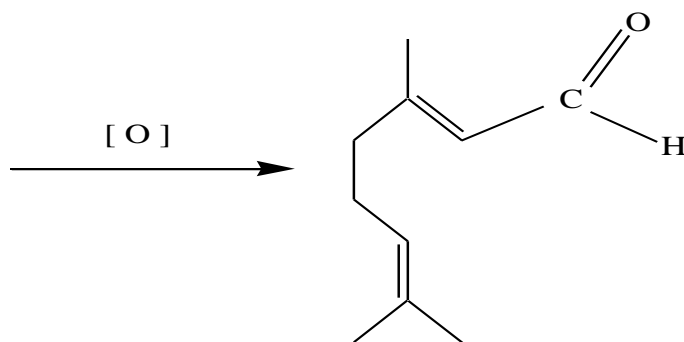
Мирцен



Гераниол (α-түр)



Гераниол (β-түр)

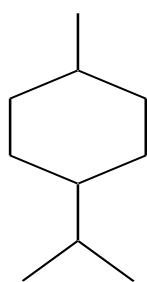


Цитраль(гераниаль)

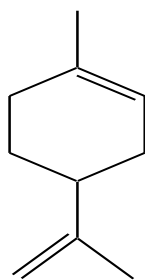
Циклді монотерпендер.

Бір немесе үш конденсирленген циклдерден тұрады, сондықтан оларды – моно-, ди- және трициклді деп ажыратады. Трициклді терпеноидтар – монотерпендердің ішінде өте аз кездеседі.

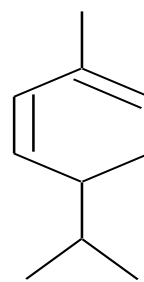
Моноциклді терпендер – құрамы 2 қос байланыстар мен метилизопропилциклогексанның туындыларынан тұрады.



Метилизопропил-
циклогексан



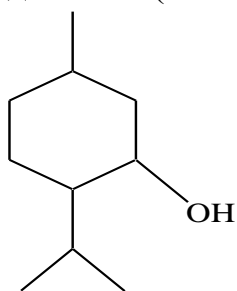
Лимонен



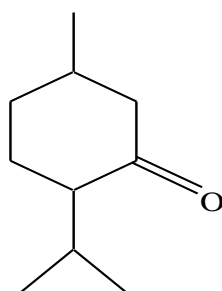
Фелландрен

Ментол – антисептикалық тыныштандыратын препараттардың, валидол, тұмау кезінде қолданылатын жақпа майлардың құрамына кіреді.

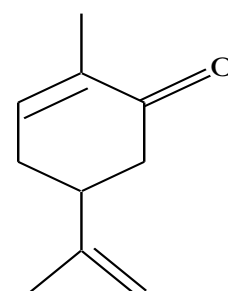
Химиялық тұрғыдан ментол екіншілік спирт болып табылады, себебі ол тотыққан кезде кетон (ментон) түзіледі.



Ментол



Ментон

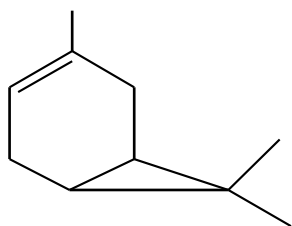


Карвон

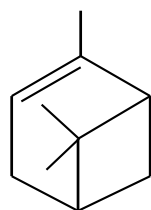
Бициклді терпендер. Терпендердің бұл типі төрт типке бөлінеді:

1) карен 2) пинен 3) сабинен 4) камфен

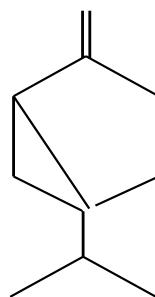
Бұлардың жалпы формуласы – $(C_{10}H_{16})$, олар бір-бірінен тек кішкентай циклдің орналасқан орнынан ғана ажыратылады, яғни «көпірше» арқылы.



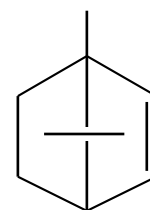
Карен типі



Пинен типі
(α -пинен)

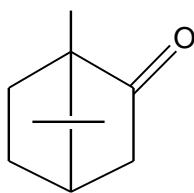


Сабинен типі

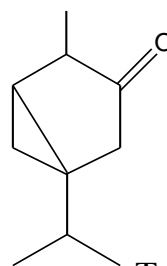


Камфен типі

Бұлардың оттекті қосылыстары кейбір өсімдіктерде кездеседі.

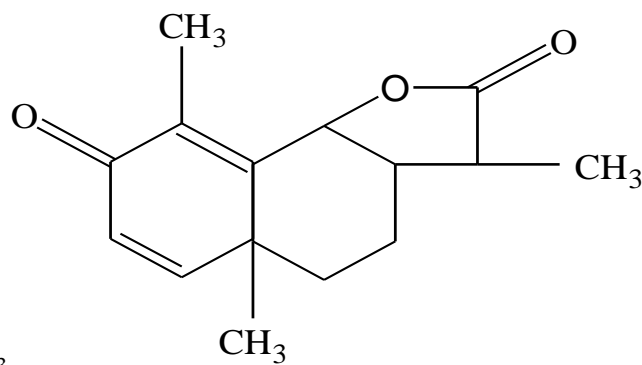


Камфора



Туйон

Сесквитерпендер. Бұл топтың негізгі өкілі – сантонин.



Сантонин - сантонинді қышқылдың лактоны түріндегі сесквитерпеноид болып табылады. Сантонин – түссіз, иіссіз, дәмсіз, жарықта сарғаятын ұнтақ зат. Суық суда нашар ериді, ыстық суда, спиртте, хлороформда, майларда жақсы ериді. Жарықтың әсерінен өзгеріске ұшырайды, яғни сары түсті зат – хромосантонин түзіледі.

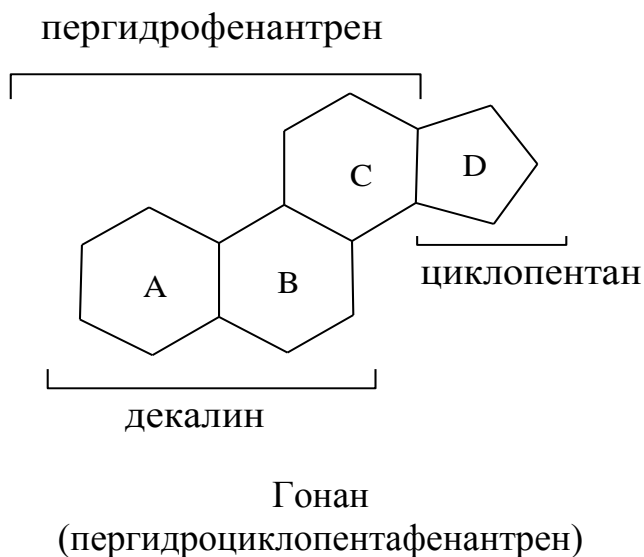
Тритерпендер.

Тритерпендер құрамына қарай екі топқа бөлінеді:

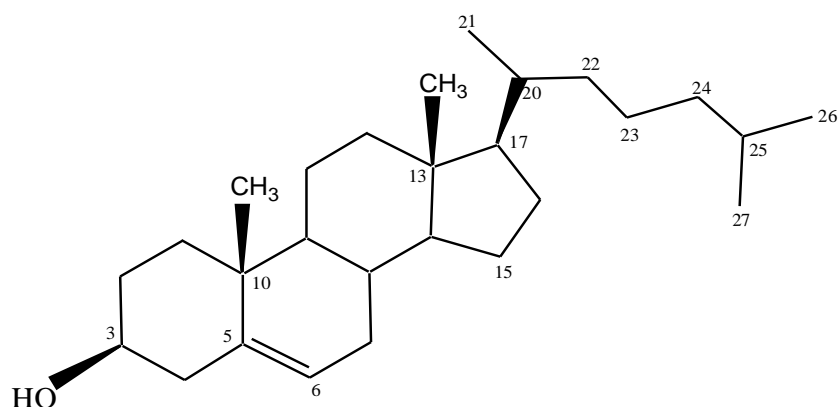
- а) Тетрациклді (стероидтар, стериндер);
- б) Пентациклді.

Тетрациклды тритерпендер

Стероидтар - табиғатта көп кездеседі және ағзада әртүрлі функцияларды атқарады. Қазіргі уақытқа дейін 20000-ға жуық стероидтар белгілі. Медицинада 100-ден астамы қолданылады. Сонымен қатар 100-дей синтетикалық жолмен алынған физиологиялық белсенді стероидты заттар белгілі. Стероидтардың құрылысы - циклді болып келеді, олардың құрылысының қаңқасы гонан негізінде болады, ол конденсирленген циклогексан сақиналарынан (А, В, С) және циклопентан сақинасынан (Д) тұрады.



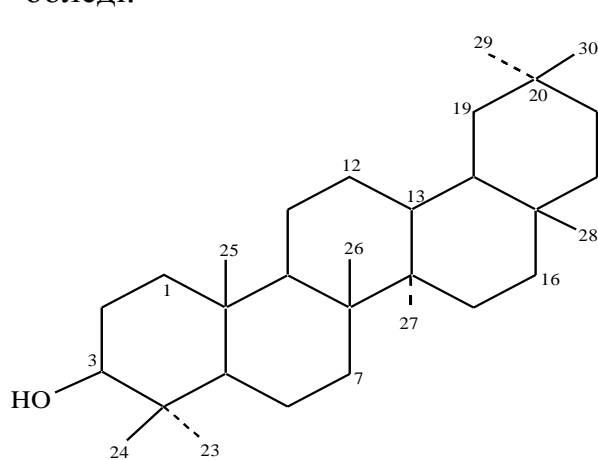
Стериндер. Тірі ағзалардың жасушалары стериндерге өте бай. Стериндерді бөлініп алынған нысандарға байланысты оларды бір-бірінен былай ажыратады: зоостериндер (жануарлардан), фитостериндер (өсімдіктерден) және микроорганизмдердің стериндері. Стериндер эксперименталды липидтерден бөлінген, химиялық тұрғыдан құрылысына қарағанда олар липидтер емес, ол заттардың тек липофильдігіне байланысты «липид тәрізді» деп атаған. Холестерин (холестерол) – стериндердің ішіндегі ең көп таралған өкілдерінің бірі, жануарлар ағзасының барлық ұлпаларында кездеседі.



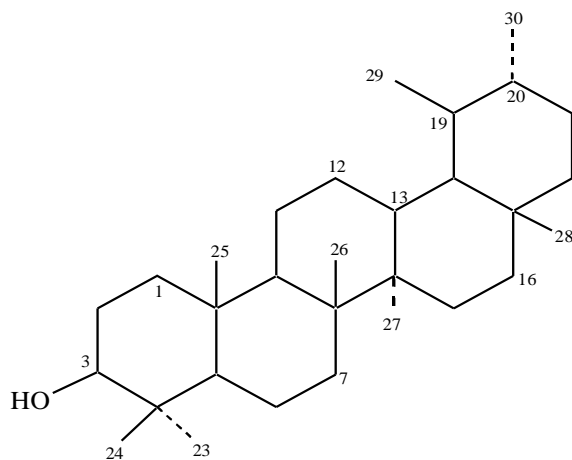
Холестерин (холестен -5-ол - 3β)

Тазартылған холестерин – ақ кристаллды, оптикалық активті зат. Ағзада бос күйінде де, күрделі эфир күйінде де кездеседі. Жалпы холестериннің мөлшері (65кг салмағы бар денеде – 250г холестерин), тек 20%-ға жуығы тамақпен бірге ағзаға келеді (түседі). Холестериннің негізгі мөлшері ағзада синтезделеді. Холестериннің алмасуының бұзылуы оның қан сосудтарының сыртына жиналып, атеросклерозды тудырады.

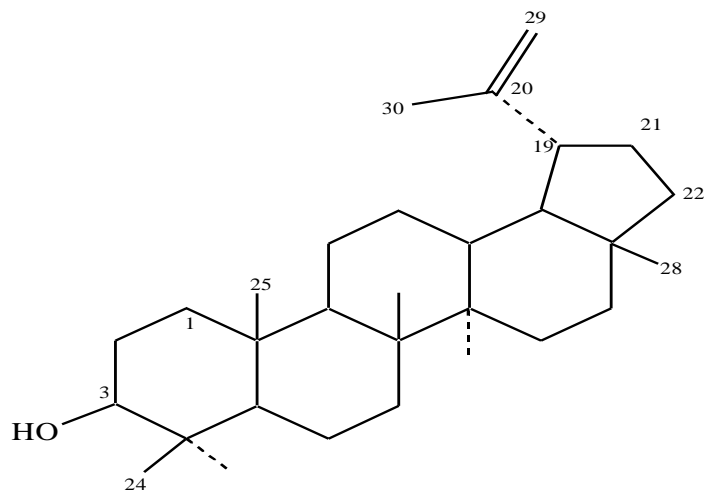
Пентациклді тритерпендер. Бес циклогексан сақиналарынан конденсирленген қосылыстар. Оларды құрылысына байланысты үш класқа бөледі.



β-амирин (Олеанан)

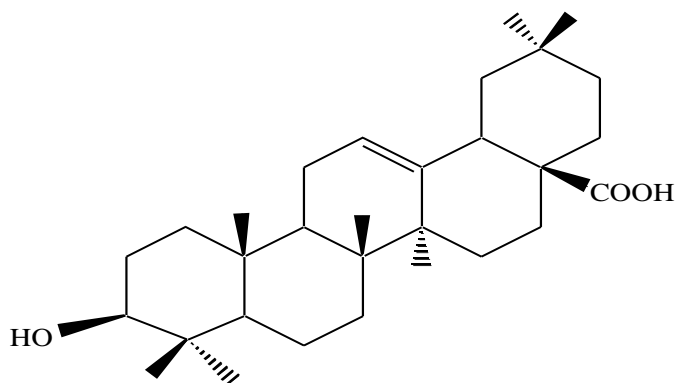


α -амирин (Урсан)



Лулеол (Лупан)

Бұл кластардың ішінен табиғатта кең таралған түрі β -амирин. Өсімдіктердің құрамында бұл пентациклді тритерпендердің туындылары көптеп кездеседі. Сонын ішінде олеанол қышқылы – ол β -амирин класына жатады, оның құрылысы 1949 жылы дәлелденген. Олеанол қышқылы мына өсімдіктер мен жемістердің құрамында кездеседі: қант қызылшасы, алма, *Olea europaea* (*Oleaceae*), *Viscum album* (*Loranthaceae*). Олеанол қышқылының құрылысында С–12 және С-13 көміртегілерінің арасында қос байланыс болады, ал С-28 атомында карбоксил тобы орналасады.

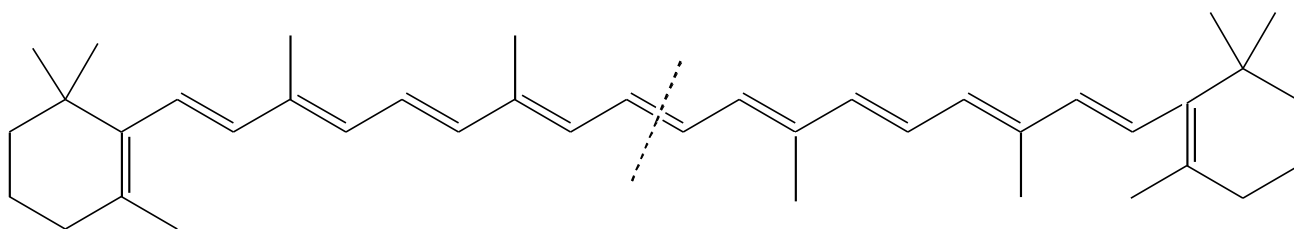


Олеанол қышқылы

Лабораториялық жұмыс №11

Сәбіден каротин алу

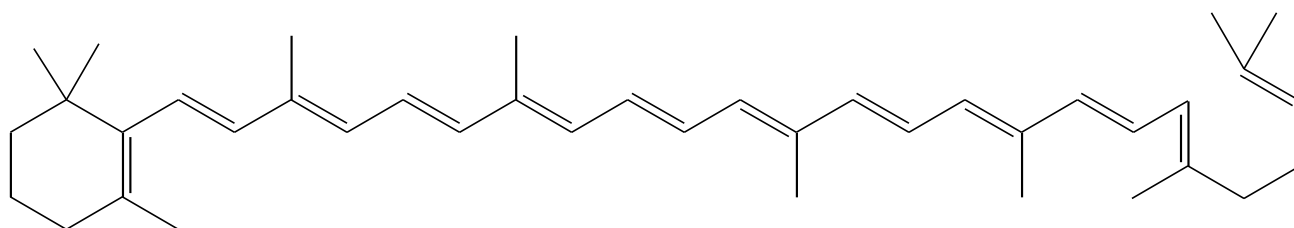




β -иондық
сақина

β -каротин

β -иондық
сақина



β -иондық
сақина

γ -каротин

псевдоиондық
сақина

Табиғатта (α , β және γ) үш изомер түрінде кездесетін каротин А провитаминоі болып табылады. Ол тірі ағзалардың дұрыс тіршілік етуі үшін қажет. Каротин витамин өнеркәсібінде өндіріледі.

Шикізат пен реактивтер:

Сәбіз, кг	5
Күйдіргіш натр, г	10
Төртхлорлы көміртегі, мл	400
Кизельгур, г	30
Петролейн эфирі, мл	200
Метил спирті, мл	500
Хлороформ, мл	400
Магний тотығы, г	20

Коагулятты алу. Жақсылап жуылған сәбізді ұнтақтайды. Оны бөліктеп матаға салады және әрбір бөліктің шырынын қолмен сығып алады. Сығылған езбені колбаға салып, 1 литр су қосады және 40 минут интенсивті түрде механикалық араластырғышпен араластырады. Содан соң ерітіндіні сүзіп алып, тағы да сығады. Шырынның екі бөлігімен ерітіндіні қосып, ақуызды заттың термиялық коагуляциясын жүргізеді. Бұл үшін шырыны бар колбаны жай араластырып тұрып 60-70°C температурада сулы моншада қыздырады.

Қыздырылған шырынды асықпай тұндырады. Бөлме температурасына жеткен кезде ол қабатталады: Ақуыздың көп бөлігі колба түбіне тұнады, ал аз бөлігі сұйық бетінде болады.

Ылғал коагулят шығымы 300-400 г.

Кристалды каротинді алу. Жаңа тұндырылған коагулятты үлкен бөлгіш воронкаға салады, 10 г ұнтақ тәрізді күйдіргіш натр және 100 мл төртхлорлы көміртегімен жақсылап араластырады. Экстракциялауды 4 рет жүргізеді. Қосылған ерітіндіні дистилденген судың аз мөлшерімен жуады (ақуыз және сілті қоспаларынан), 30-40°C инертті газ тоғында вакуум астында айдайды.

Жылы май тәрізді қалдығы бар колбаға 30г жақсылап кептірілген кизельгур қосады. Колбаны 1 сағат бойы масса қабатына жабыспайтындай болғанша сілкіді (араластырады). Адсорбатта сабындалмайтын май тәрізді қоспаларды кетіру үшін оны шыны фильтрмен фильтрлейді және петролейн эфирімен араластырады (қайнау температурасы 50-60°C).

Фильтрлеуді инертті газдың өте үлкен емес қысымы астында жүргізеді. Бұл үшін воронканы түтікшесі бар қақпақпен жабады. Түтікшені көмірқышқыл газы немесе азотпен толтырылған футбол добының (немесе оттегі жастығымен) камерасымен жалғайды. Адсорбатты екі рет жуады. Тұнбаны кері тоңазытқышпен жабдықталған колбаға ауыстырады, 150 мл метил спиртің құяды және 2-3 минут қайнатады. Ыстық қоспаны сол фильтр арқылы сорады. Екі рет қайталанатын мұндай жуу арқылы стериндерді кетіреді.

Каротинді адсорбенттен тікелей воронкада хлороформның бірнеше порциясымен бөліп алады.

Хлороформды вакуум астында 30°C құрғақ күйге жеткенше айдайды. Қалдықты 10 мл хлороформда қыздыру арқылы ерітеді. Ерітіндіге 200 мл қайнап тұрған метил спиртің жылдам түрде қосады. Тұнбаға түскен каротин фильтрлерін шыны фильтрлерде фильтрлейді, ыстық метил спиртімен жуып, қайтадан 10 мл хлороформда ерітеді және 200 мл қайнап тұрған метил спиртімен тұнбаға түсіреді. Алынған кристалл түрдегі каротинді вакуум – эксикаторда кептіреді.

Шығымы 0,3 – 0,4 г шамасындай.

Таза β – каротин-қою қызыл түсті күлгін түс араласқан және металл жылтыры тән кристалдар; балқу температурасы 176-177°C.

α -, β - және γ -каротиндерді идентификациялау үшін сапалық хроматография жүргізген дұрыс. Каротиннің аздаған мөлшерін (0,05 г) петролейн эфирінің минималды мөлшерінде ерітеді және үлкен емес бағанада хроматограммалайды.

Сол еріткішпен жуған соң бағанада үш аймақ пайда болады. Боялған басқа зоналардың болмауы алынған препараттың біршама таза екендігін көрсетеді.

Лабораториялық жұмыс №12

Каучукті алу

Каучук алу үшін сүтті шырынының құрамында 10%-ға дейін каучук бар жақсы өскен фикус (*Ficus elastica*) жапырағын алуға болады. Браунер

жапырақты кесіп, бөлінген ақ түсті шырынды сынауыққа жинауды ұсынады. Шырынға 5 мл су құйып, оған 1г аммоний сульфитін қосады. Каучук мақта тәріздес болмайынша, спиртті тамшылатып қосып отырады. Біраз уақыт тұрғаннан кейін сұйықтық бетінде каучуктің жеңіл қабаты пайда болады. Мақтатәріздес каучукті шыны таяқшамен жинап алып, бірнеше мл бензол құямыз. Бензолда зат толық ериді. Ақуыз бен көмірсу қоспаларынан тұратын ерімейтін қалдықты сүзеді және түссіз сұйықтықты сулы моншада құрғағанша буландырады. Таза каучук ашық сары түсті пленка түрінде бөлінеді.

8-тарау САПОНИНДЕР

Сапониндер тез көбіктенетін коллоидты ерітінділер тұзуге қабілетті өсімдік гликозидтері, олар қышқылдық немесе ферментті гидролизде монозаларға және көмірсусыз азоты жоқ бөлігі – сапогениндерге ыдырайды.

Соңғы жылдары құрамында сапониндері бар дәрілік шикізатқа деген қызығушылығының арқасында олардың химиялық құрамын фармакологиялық қасиеттерін, осы шикізатты терең өңдеуді зерттеу жоғарлауда.

Сапониндерді алу - өте ұзақ процесс, ол әр түрлі еріткіштермен жүргізілетін экстракцияның бірнеше сатысынан тұрады.

Сапониндер адамдар қолданатын мына өсімдіктердің құрамында кездеседі: соя, бұршақ, арахистер, шпинат, сұлы, баклажан, чеснок, қант қызылшасы, картоп, жасыл бұрыш, помидор, пияз, шай.

Сапониндер сұйық сабындар, сабын сулар, кремдердің ингредиенттері ретінде; тамақ өнеркәсібінде көпіргіш сусындар, сыра, кейбір кондитерлік өнімдер өндірісінде кеңінен қолданады. Сапониндер көптеген өсімдік тектес дәрілік дәрі - дәрмектердің құрамында болады және гормон өндірісінде негізгі шикізат болып табылады.

Сапониндер шамамен 40 тұқымдастың өкілдерінде кездеседі. Ең көп таралғандары – тритерпенді сапониндер. Олар өсімдіктердің келесі тұқымдастарында жиірек кездеседі: *Caryophyllaceae*, *Fabaceae*, *Araliaceae*, *Hippocastanceae*, *Polygonaceae*, *Rosaceae*, *Asteraceae* және т.б. Ал стероидты сапониндерді мына өсімдіктердің тұқымдастарында кездестіруге болады: *Dioscoreaceae*, *Agavaceae*, *Liliaceae*, *Scrophulariaceae*, *Zygophyllaceae* және т.б. Бөлініп алынған 250 стероидты сапониндердің шамамен 170 қосылыстары спиростанды типке жатады.

“Сапонин” немесе “сапонозид” (латынша *sapo* – сабын) 1811ж. Шрайдер *Saponaria officinalis* – мыльнянка өсімдігінен бөліп алған, ол сумен көп мөлшерде көбік беретін зат, ал 1819ж. “сапонин” терминін Мэлон ұсынған болатын. Сапониндер – жоғары молекулалы күрделі гликозидті органикалық өздеріне тән арнайы қасиеттері бар қосылыстар, құрамында сапониндер кездесетін шикізаттың сулы ерітінділері көп көбік түзеді; қанға түсіп, эритроциттің гемолизін тудырады; салқынқандыларға (бақа, балық, құрттар) улы, 1:1000000 сұйылтқанда да өлімге әкеледі. Гликозидтерге тән сапониндер молекуласы көмірсулы бөліктен және агликоннан тұрады. Агликонды сапогенин (генин) деп атайды. Қышқылды және ферментті гидролиз нәтижесінде сапониндер қант пен агликонға ыдырайды. Моносахаридтер (пентоза немесе гексоза) молекуласының саны бойынша сапониндерді монозидтер, биозидтер, триозидтер, тетразидтер, пентозидтер және олигозидтерге жіктеуге болады. Сапониндер екі көмірсулы тізбектермен агликон қатысында дигликозидтерге жатады.

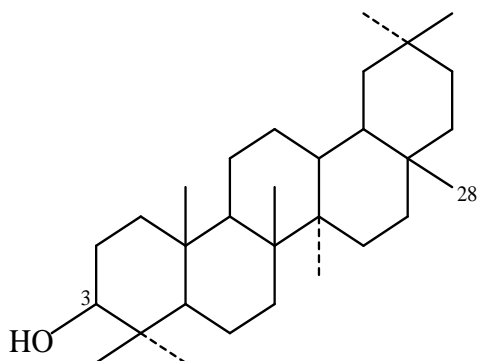
Сапониндердің көмірсулы бөлігі көбінесе бірнеше моносахарид молекулаларынан тұратындықтан, гидролиз кейбір шарттарда қанттардың

біртіндеп үзілуімен сатылы өтеді. Бөлшекті гидролиздің нәтижесінде осы жағдайларда түзілген өнімдер просапогениндер деп аталады

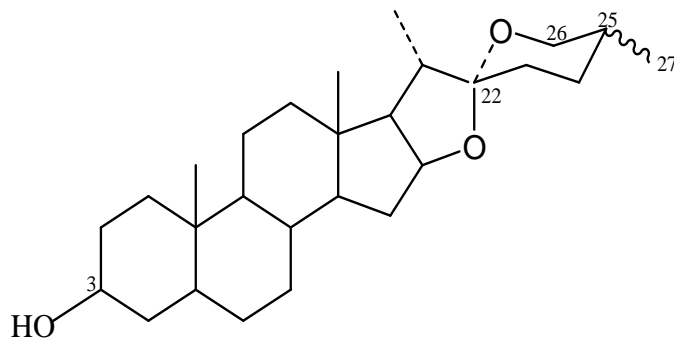
Сапониндер – жоғары молекулярлы массасы бар табиғи гликозидтер, тритерпенді және стероидты агликондарға қанттардың байланысқан түрі.

Сапониндерді агликонның (генин) типіне байланысты негізгі үш түрге бөлінеді:

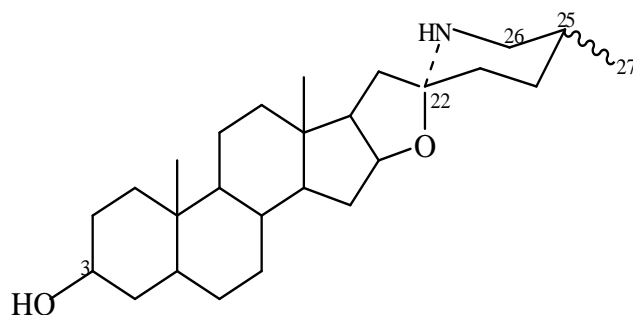
- 1) Тритерпеноидты гликозидтер
- 2) Стероидты гликозидтер
- 3) Стероид-алкалоидты гликозидтер



Тритерпеноидты класс



Стероидты класс



Стероид- алкалоидты класс

Бөлу әдістері

Өсімдік шикізатынан сапониндерді бөлу келесі сатылардан құралады:

1. Шикізаттан экстракт алу;
2. Алынған экстрактан одан сапониндердің жалпы санын бөлу және оларды ілеспелі заттардан тазалау;
3. сапониндерді жекеше гликозидтерге бөлу.

Сапониндердерді бөлуде әдетте жалпы экстрактты полярлы еріткіштермен шикізатты өңдеу арқылы алады: метил немесе этил спиртімен және сумен. Шикізатты алдын-ала сапониндердің комплексін бұзу үшін петролейн эфирі немесе төртхлорлы көміртегімен өңдейді.

Сапониндердің жалпы санын экстракттан бөлу әдісі олардың құрылымына байланысты. Моносахарид қалдықтарының (3-4) саны көп емес гликозидтер суда өте нашар ериді және спиртті ерітінділерді сумен сұйылтқанда тұнбаға түседі. Полярлы сапониндер метил немесе этил спирттерінде нашар ериді және салқындатқанда немесе спиртті ерітінділерде ұзақ ұстағанда, не спиртті сулы немесе сулы-спиртті ерітіндіге қосқанда тұнбаға түседі. Қышқылды сапониндер сілтінің сулы ерітінділерінде ериді және қышқылдағанда тұнбаға түседі. Тритерпенді сапониндерді спирттегі ерітіндіден этил эфирімен ацетонмен, этилацетатпен, ал кейбіреулерін – бутил және изоамил спиртімен тұндырады. Аз полярлы қоспалары бар сулы ерітіндіден этил эфирі, хлороформ, төртхлорлы көмірсутегімен, ал тритерпенді гликозидтерді бутил немесе изоамил спиртімен шығарады. Алынған сапонинді фракцияларды қайта тұндырумен тазалайды, бірақ ол полярлы заттардан (бейорганикалық қоспалар, моно- және олигосахаридтер, басқа кластардың гликозидтері, органикалық қышқылдар және т.б.). Бірнеше әдістер сапониндердің суда немесе сулы спиртке ерімейтін барий гидроксид немесе қорғасын ацетаты тұздары және холестерин, танин, ақуыздармен комплекстер түзу қабілетіне негізделген.

Сапониннің тұздарын көмір немесе күкірт қышқылдарымен ыдыратады; холестеринді комплекстерді – холестеринді бензол, толуол, этил эфирлерімен немесе пиридинмен шығарады; танинді комплексті мырыш оксидінің сулы суспензиясымен қайнатады; ақуыздарды – гликозидтерді сәйкес еріткіштермен бөледі.

Бұл әдістің тобы таза сапониндердің жалпы санын береді, дегенмен жалпы әдістеме болып табылмайды және сандық бөлуге, бөлек жағдайларда құрамында балласт заттардың көп мөлшері жоқ екеніне сенім бермейді.

Коллоидты ерітінді түзетін сапониндерді шын ерітінді (моносахаридтер, минералды заттар) беретін қоспалардан диализ және электролиз арқылы тазалайды. Өсімдікті пигменттерден және тотықсызданатын қанттардан сапониндерді фракциялардан тазалау У-25, У-50, А-25 седафекстерінде гельфльтрация арқылы жақсы нәтижелер көрсеткен.

Сапониндердің жалпы санын тазалаудың кеңінен таралғаны – хроматографиялық әдістер. Құрамында карбоксилді топтары бар гликозид ілеспелі заттардан, сонымен бірге минералды қоспалардан ионалмастырғыш хроматография арқылы бөле алады. Сапониндердің жалпы санын хроматографиялық тазалауды алюминий оксидінде, силикагельде, белсендірілген көмірде жүргізеді.

Табиғи қосылыстардың (амин қышқылдары, көмірсулар және т.б.) басқа да кластарынан сапониндер үшін ерекшелігі элюирлеудің жүйесі жоқ. Бейтарап сапониндер үшін көбірек келетін жүйелер: *n*-бутил спирті – этил спирті – су; *n*-бутил спирті – сірке қышқылы – су (әр түрлі қатынастарда, жоғары қабат); хлороформ – метил спирті – су (65:35:10).

Кесте 2 – Сапониндерді бөлуге колонкалы хроматография үшін қолданылатын адсорбенттер

Адсорбент	Элюент
Силикагель	CHCl ₃ - MeOH - H ₂ O (65:35:10) CHCl ₃ - EtOH - H ₂ O (7:10:3) CHCl ₃ - EtOAc - MeOH - H ₂ O (3:4:3:1.5) EtOAc - MeOH - H ₂ O (70:15:15), (12:2:1) EtOAc - EtOH - H ₂ O (8:2:1) n-BuOH - EtOAc - H ₂ O (1:1:1) n-BuOH - EtOH - H ₂ O (5:1:4) n-BuOH - HOAc - H ₂ O (4:1:5) n-BuOH - EtOH - NH ₄ OH 25% (7:2:3) CHCl ₃ - MeOH CH ₂ Cl ₂ - EtOAc - MeOH (10:3:4) Me ₂ CO - n-PrOH - H ₂ O (35:35:5) CHCl ₃ - n-BuOH (0 → 20% n-BuOH) CHCl ₃ - n-BuOH - H ₂ O (25:10:0.5)
Целлюлоза	CHCl ₃ - MeOH - H ₂ O (7:2:1)
Гидроксипатит	CH ₃ CN - H ₂ O (85:15), (80:20)
C-8	MeOH - H ₂ O (65:35, 58:42)
C-18	MeOH - H ₂ O (70:30, 55:45, 40:60) CH ₃ CN - H ₂ O (15:85, 25:75, 35:65, 50:50) PrOH - H ₂ O (15:85)
C-2	CH ₃ CN - i-PrOH - H ₂ O (32.3:4.2:63.5)
XAD-2	H ₂ O - MeOH
G-25, G-50	H ₂ O
LH-20	MeOH
LH-60	MeOH - H ₂ O (2:1)
HW-40F	MeOH - H ₂ O (50:50)
TSK-HW40	MeOH
Diaion HP-20	H ₂ O → MeOH H ₂ O → MeOH → Me ₂ CO H ₂ O → MeOH - H ₂ O → MeOH → CHCl ₃
MCI gel (CHP-20P)	Me ₂ CO - H ₂ O H ₂ O → Me ₂ CO - H ₂ O (40:60)
Kogel B-G4600 (RP)	MeOH - H ₂ O (10:90) → MeOH → CHCl ₃ H ₂ O → MeOH - H ₂ O (10:90) → MeOH → CHCl ₃

Лабораториялық жұмыс №13

Сапониндерді сапалық анықтау

Өсімдік шикізатында сапониндерді анықтау үшін қолданылатын реакцияларды үш топқа бөлуге болады:

- 1) сапониндердің физикалық қасиеттеріне негізделген реакциялар;
- 2) сапониндердің химиялық қасиеттеріне негізделген реакциялар;
- 3) сапониндердің биологиялық қасиеттеріне негізделген реакциялар.

Бірінші реакциялар тобына көбік түзу реакциясын (сынама) жатқызуға болады. Бұл тек сезімтал сынама болып қана қоймай, сонымен бірге өздеріне тән қасиет болып келеді, өйткені өсімдіктерде мұндай көбік түзуге қабілеті бар заттар кездеспейді.

Сапалық реакциялардың екінші тобына сапониндердің тұндыру және түсті реакцияларды жатқызуға болады.

Сапониндер сулы ерітінділерден барий, магний гидроксидтерімен темір тұздарымен, қорғасын ацетатымен тұнбаға түседі. Сонымен қатар тритерпенді сапониндер – орташа, ал стероидты – негізгі қорғасын ацетатымен тұнады.

Спиртті сығындыдан (ерітіндіден) стероидты және тритерпенді сапониндер холестериннің холестеридтер түріндегі спирттік ерітіндісін қосқанда тұнбаға түседі.

Сапониндердің сапалық реакциясы үшін, сыйымдылығы 100мл-лік колбаға 1г өсімдік шикізатын салады да, үстіне 1мл су құйып, кері тоңазытқышқа жалғап, сулы моншада 10 мин. қыздырады. Колба суығаннан кейін ерітіндіні сүзіп алып, тағы қыздырады. Ары қарай сапалық реакцияларды жасауға пайдаланылады.

1. *Көбіктүзілу (беру) реакциясы.* Екі сынауық алып біреуіне 5мл. 0,1н HCl, ал екіншісіне 5мл. 0,1н NaOH құяды. Әрқайсысына 2-3 тамшы сығынды (алынған экстракты) қосып, қатты шайқайды. Өсімдік құрамында тритерпенді сапониндер бар екенін екі сынауықта да көлемді және тұрақты көбіктердің түзілгенінен байқауға болады. Егер өсімдік құрамында стероидты тобы бар сапониндер болатын болса, онда оны сілтілік ортада түзілген көбіктердің көлемі мен тұрақтылығы жағынан бірнеше есе көптігінен ажыратуға болады.

2. Сынауыққа 2мл сулы сығынды құйып, үстіне бірнеше тамшы қорғасын ацетатын қосады, тұнба түзіледі.

3. Сапониндердің 1мл. ерітіндісіне бірнеше тамшы холестериннің 1%-ды этил спиртті ерітіндісін қосады. Нәтижесінде ақ тұнба түзіледі.

4. *Лафон реакциясы.* 2мл сулы сығындыға 1мл концентрлі күкірт қышқылын, 1мл этил спиртін және 1тамшы 10%-ды темір сульфатының ерітіндісін қосып, қыздырады. Қыздырған кезде көк-жасыл түс пайда болады.

5. 2мл. сулы сығындыға 1мл. 10%- натрий нитратының ерітіндісін және 1 тамшы концентрлі күкірт қышқылын қосқанда қан – қызыл түс пайда болу керек.

6. *Либерман-Бурхард реакциясы.* Бұл реакцияны жүргізу үшін зерттелетін затты сірке қышқылында (ледяная) ерітеді де, үстіне сірке ангидриді және концентрлі күкірт қышқылының қоспасын (50:1) қосады. Бірнеше уақыттан кейін қызғылт түстен жасыл және көк түске дейін өзгереді.

7. *Эритроциттердің гемолизі.* 1мл. изотоникалық ерітіндінің тұндырындысына 1мл. 2% эритроциттердің өлшендісін қосады. Қан мөлдір, ашық қызыл түс береді (гемолиз).

8. *Жұқа қабаттағы хроматография.* Сулы немесе спиртті сығындысын силикагельде немесе алюминий оксидінде сәйкес ерітінділер жүйесінде хроматографиялайды. Бейтарап сапониндерге жиі *n*-бутанол – сірке қышқылы - су, қышқыл сапониндерге *n*-бутанол – әртүрлі қатынастағы сулы аммиакты қолданады. Жүйені тәжірибе жүзінде алады. Сапониндерді хроматограммада әр түрлі қышқыл реагенттерді концентрлі күкірт қышқылы, сірке ангидриді, 25% фосформолибден қышқылының ерітіндісі, үшхлорлы сүрме және тағы басқаларды кобальт хлоридінің, ванилиннің, парадиметиламинбензальдегид және т.б. қатысында сепкенде анықталады. Тритерпенді сапониндер қызғылт- немесе күлгін дақтар түрінде түседі.

Стероидты сапониндер хроматограммада 1% үшхлорлы сурьма ерітіндісі, концентрлі күкірт қышқылы және сірке ангидридімен сары (спиростанды) дақтар (Санье реакциясы) береді. Қазіргі кезде шикізатта сапониндердің бар болуын ең нақты – хроматографиялық әдіс көрсетеді [6].

Сандық анықтау

Өсімдік шикізатында сапониндерді сандық анықтауда олардың биологиялық және физикалық қасиеттерін қолдануға негізделген, яғни гемолитикалық, балық индекстерін және көбік саны, сонымен бірге химиялық әдістерді де қолданылады [3].

Шикізаттағы сапониндердің әр түрлі құрылысына байланысты, оларды сандық анықтаудың бірыңғай нақты әдістері жоқ.

1. Бастапқы кезде гликозидтер мен агликонның әр түрлі ерігіштігіне, яғни сапониндердің физикалық қасиеттеріне негізделі отырып, гравиметриялық әдісті қолданған. Сапониндерді шикізаттан метил немесе этил спиртмен Сокслет аппаратында экстракциялайды. Экстрактты вакуум астында буландырады, сапониндерді органикалық еріткіштермен тұндырады; сүзеді, жуады, тұрақты массаға дейін кептіреді және өлшейді. Нәтижелер тым жоғары болып шығуы мүмкін, өйткені сапониндерден басқа ілеспелі заттар да тұнбаға түседі. Егер сапониндер жалпы санына гидролиз жүргізіп, агликонды алып тастасақ, кептіріп және оны өлшегенде нақтырақ нәтижеге жетеміз.

2. Қазіргі уақытта сапониндердің жалпы санын және жеке заттарды анықтау үшін қыздырғанда қышқыл реагенттермен боялған өнімдерді беретін сапониндердің қабілетіне негізделген физика – химиялық әдістері (спектрофотометрия, колориметрия) қолданылады. Мысалы, каштан конский, синюха голубая өсімдігі сапониндердің жалпы санын анықтау үшін

кобальт хлоридін концентрлі күкірт қышқылымен; жень-шеньде – ванилин күкірт қышқылымен, стероидты сапониндер – *n*-диметил-аминобензальдегид 4моль/л ерітінділерде, хлорсутек қышқылымен ерітінділерін қолданады. Калибровкалық графикті стандартты үлгімен (мысалы, эсцин) және кобальт хлоридімен жасайды. Бұл әдістерді жиі сапониндердің алдын-ала хроматографиялық бөлінумен пайдаланады.

Қышқылды сапониндер (мысалы, аралозидтер) үшін олардың алдын-ала гидролизінен кейін потенциометрлік титрлеуді қолданады.

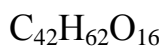
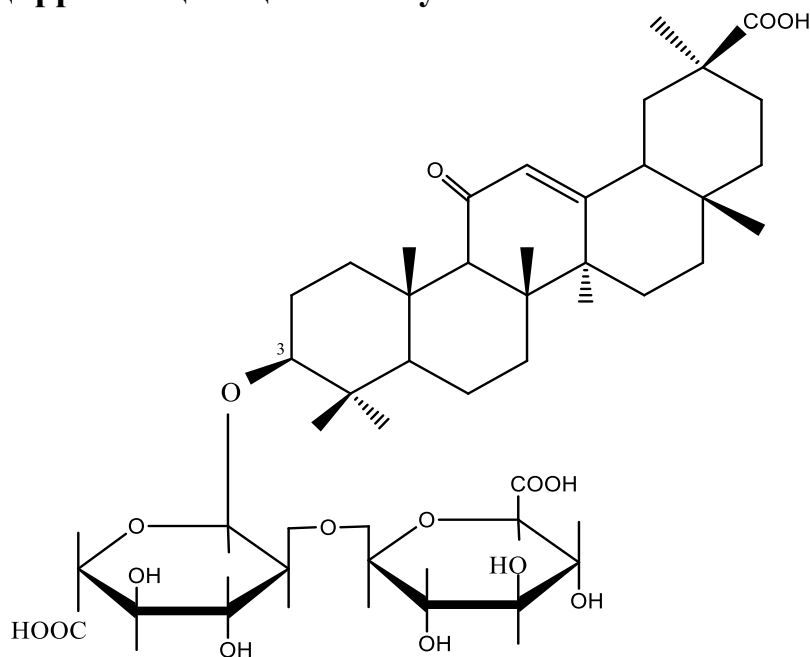
Кейде сапониндері бар шикізаттар үшін (ғылыми зерттеуге) көбік саны мен гемолитикалық индексті анықтайды.

Көбік саны – 1г. шикізаттың сығындысының ең аз концентрациясы, оны 15сек бойы шайқағаннан кейін, 15мин бойы тұрақты көбік түзіледі. Сапониндердің физикалық қасиеттеріне негізделеді.

Гемолитикалық индекс – 1мл. 2% қойдың дефибринденген қанының эритроциттерінің гемолизін тудыратын таза сапониндер ерітіндісі немесе 1г. шикізат сығындысының ең аз концентрациясы [6].

Лабораториялық жұмыс №14

Миядан глицирризин қышқылын алу



глицирризин қышқылы

Тритерпенді сапонин (глицирризин қышқылы) – мия тамырының (*Glycyrrhiza glabra*) құраушы бөлігі және белсенді бастамасы. Мия – ең ескі және танымал емдік өсімдіктердің бірі. Оның экстрактылары тыныштандырғыш, қақырық түсіргіш ретінде қолданылады.

Глицирризин қышқылын сұйылтылған қышқылдарда гидролиздегенде глюкуронның екі қалдығына және бірнегізді глицирретин қышқылының бір қалдығына бөлінеді.

Шикізат пен реактивтер:

Мия тамырлары, г	250
Ацетон, мл	300
Спирт, мл	70
Сірке қышқылы, мл	100
Хлороформ, мл	70
Күйдіргіш калий, күкірт қышқылы, алюминий тотығы.	

Глицирризин қышқылының алынуы. Майда бөліктерге бөлінген мия тамырларына бес есе көп су құяды және оның ақырын қайнауын қадағалап тұрып 6-7 сағат ұстайды. Экстрактты құйып алады және сумен бөлуді қайталайды. Біріктірілген сулы тұндырындыны қайнатады; коагуляцияланған ақуызды заттарды салқындаған соң ерітіндіні матадан сүзу арқылы бөледі. Филтратты сулы моншада 350мл дейін буландырады. Салқындаған ерітіндіге тез араластырып тұрып аздаған бөліктермен 13 мл концентрленген күкірт қышқылын қосады. Тұтқыр қоңыр түсті тұнба тұнбаға түседі. Сұйықтықты төгіп тастап, тұнбаға көп мөлшерде су қосу арқылы бөледі. Тұнбаны екі – үш рет сумен жуып, декантациялаған соң ол ұнтаққа айналады. Кейін оны филтрлейді және ауада кептіреді.

Шығым 20 г.

Тазаланбаған глицирризин қышқылын кері тоңазытқышпен жабдықталған дөңгелек түпті колбаға салады. 200мл ацетон құяды және 3 сағат қыздырады. Экстрактты құйып алып, қалдықты қайтадан 100 мл ацетонмен экстракциялайды. Біріктірілген ацетонды экстрактты филтрлейді. Филтратқа жылдам араластырып тұрып аздаған бөліктермен (16 мл-де 2 г шамасындай) күйдіргіш калийдің спиртті ерітіндісін индикатор қағазы бойынша әлсіз сілтілік реакцияға жеткенше қосады. Уақ мақта түрінде тұнбаға түскен калий тұзының тұнбасын бөледі, филтрді ацетонның аздаған мөлшерімен жуады және кептірген соң ұнтаққа айналдырады.

Шығым 10 г шамасындай.

Ұнтақталған тұзды (глицирризин қышқылының калий тұзы) қатты араластырып тұрып салқында сірке қышқылымен жуады. Жууға кеткен сұйықтықты бөледі және тұнбаны қыздырған кезде бес есе көп сірке қышқылында ерітеді. Ыстық сірке қышқылды ерітіндіні филтрлейді. Ерітінді суыған кезде монокалий тұзының кристалдары тұнбаға түседі. Келесі күні оларды бөліп алып, екі рет спирттің аздаған мөлшерімен жуады. Бұл кристалдарды алдымен 40°C термостатта, кейін вакуум – эксикаторда кептіреді.

Шығым 6 г. Жуғыш ерітінділерді айдау және өңдеу арқылы тағы 2 г тұз алуға болады.

Глицирризин қышқылының монокалий тұзы қаймақ түсті жеңіл ұнтақ болып келеді, сұйылтылған сілтілерде оңай ериді, салқын суда (1:50) – қиын, метил және этил спирттерінде, ацетон мен сірке қышқылында одан да қиын ериді. Тұздың сұйылтылған сулы ерітінділері шайқаған кезде қатты көбіктенеді. Егер тұзды 5% күкірт қышқылында ерітсе, онда біраз уақыттан соң бос глицирризин қышқылы – кристалдар тұнбаға түседі; балқу температурасы 220-230°С.

Глицирризин қышқылының глицирретинге дейін сабындалуы. 250 мл 5% күкірт қышқылында 5 г глицирризин қышқылының калий тұзының 10 сағат бойы қыздырады. Глицерритин қышқылының ақ тұбасын сұйықтық нейтралданғанша сумен жуады.

Кепкеннен соң шығымы 3 г.

Тазаланбаған глицирретин қышқылын 30 мл хлороформда қыздыру арқылы ерітеді. Суытылған ерітіндіні фильтрлейді. Түссіз фильтратты 10 г алюминий тотығы салынған бағанадан өткізеді. Толық алыну үшін бағананы 10 мл хлороформмен жуады. Біріктірілген хлороформды ерітіндіні вакуум астында құрғағанша айдайды. Қалдықты 25 мл спиртке ерітеді. Ерітіндіге араластырып тұрып 12 мл ыстық су қосады. Бір тәулік өткен соң ерітіндіден тұнбаға түскен глицирретин қышқылының ақ кристалдарын бөледі және кептіреді.

Шығымы 1,1 г.

ШИКІЗАТ ҚҰРАМЫНАН БИОЛОГИЯЛЫҚ БЕЛСЕНДІ ЗАТТАРДЫ САНДЫҚ АНЫҚТАУ

№15-28 Лабораториялық жұмыстар

1.1 Өсімдік шикізатының ылғалдылығын анықтау

Шикізаттың ылғалдылығы деп, шикізатты тұрақты массаға дейін құрғатқанда анықталатын, гигроскопиялық ылғалдылық пен ұшқыш заттар әсерінен болатын, массаның жоғалуын айтады.

1 грамм ұсақталған шикізатты алдын-ала өлшенген бюкске салады да, тұрақты массаға дейін 100-105°C температурада кептіру шкафта ұстайды. Шикізаттың ылғалдылығын (%) төмендегі формула бойынша есептейді:

$$X = \frac{(M - M_1)}{M} \times 100$$

мұндағы: M - шикізаттың салмағы, г

M₁ - құрғатқаннан кейінгі шикізаттың салмағы, г.

1.2 Экстрактивті заттардың құрамын анықтау

Ұсақталған 0,2г (дәл өлшемі) шикізатты, сыйымдылығы 50мл болатын колбаға салады. Оның үстіне 30мл 80%-ды сулы-спирт ерітіндісін құйып, аузын тығынмен жауып, (0,01г қателікпен) өлшейді де 1 сағатқа қалдырады. Содан кейін колбаны кері тоңазытқышқа қосады да, 2 сағат бойы сулы баняда қыздырады. Салқындатқаннан кейін колбаны басында қолданған тығынмен жауып, өлшейді, жоғалған массаны, қолданған ерітіндімен толтырады. Колбаның ішіндегі затты жақсылап араластырады және фильтр қағазы арқылы 50мл-лік колбаға сүзеді. Филtratтың 15мл-ін алдын-ала құрғатылған фарфор чашкаға пипетка арқылы құяды, оны сулы баняда құрғағанша буландырады. Чашкадағы қалдықты 100-105°C температурада тұрақты салмаққа дейін кептіреді.

Абсолютті құрғақ шикізатқа шаққандағы экстрактивті заттардың пайыздық құрамын (X) мына формуламен есептейді:

$$X = \frac{M \times 200 \times 100}{M_1 \times (100 - W)}$$

мұндағы: M - құрғақ қалдықтың салмағы, г;

M₁ - шикізаттың салмағы, г;

W - шикізаттың ылғалдылығы, %.

1.3 Шикізаттағы амин қышқылдарын фотометрлік әдіспен анықтау

Калибрлі графикті тұрғызу. Стандарт ретінде арнайы дайындалған төрт амин қышқылдарының (фенилаланин, аспарагин, пролин, глутамин қышқылы) қоспасы алынады. Бұл қоспаның күлгін түсі нингидрин реактиві қосылған зерттелетін (шикізаттың) объектің сулы ерітіндінің түсіне сәйкес келеді. Төрт амин қышқылдарының қосындысын (әрқайсысы 50 мг-нан) 100 мл-лік өлшем колбасында сумен ерітеді.

Әр тәжірибе үшін стандартты ерітіндінің 10мл алып, үстіне 10мл нингидрин реактиві қосылды. 15мин бойы температурасы 80-85°C болатын сулы моншада қыздырып, кейін суытады. Калибрлі графикті тұрғызу үшін, қатар тұрған колбаларға 0,1; 0,2; 0,3; 0,4мл; т.с.с. (0,8-ге дейін) стандартты үлгінің түсті ертіндісін құяды және колбадағы көлемді 50мл-ге дейін сумен жеткізеді де, оптикалық тығыздығын өлшейді.

Нингидрин реактиві: 4 г нингидрин, 150мл диоксан, 50мл ацетат буфері (рН=5,0) және 76мг қалайы хлориді.

Шикізаттағы амин қышқылдарының мөлшерін анықтау. 1г шикізатқа 20мл су құйып 24сағ. бойы бөлме температурасында қалдырады. Филтрленген экстрактқа 10мл нингидрин реактивін қосады да жоғарыда айтылған әдіс бойынша реакцияны жүргізеді. Содан кейін реакциялық қоспадан 2мл ерітінді алып, сумен 50 мл дейін жеткізеді. Алынған ерітіндінің тығыздығын толқын ұзындығы 540нм, кювета қалыңдығы 10мм, №9 светофильтр көмегімен ФЭК-те өлшейді. Салыстырмалы ерітінді ретінде нингидрин реактиві бар суды пайдаланады. Одан кейін үлгідегі амин қышқылдардың мөлшерін калибрлеуші график арқылы анықтайды.

Ацетат буфері рН 5,0

0,2М натрий ацетаты ерітіндісінің 7бөлігі+ 3бөлігі 0,2М CH₃COOH ерітіндісі, 0,2М CH₃COONa ерітіндісі : 2,72г CH₃COONa 100 мл судағы ерітіндісі
0,2М CH₃COOH ерітіндісі : 58.5мл CH₃COOH 1л-ге дейін сумен жеткізеді.
Мына формула бойынша есептейді:

$$X = \frac{C \times 50 \times 25 \times 100}{V \times 10 \times m}$$

мұндағы: С – график бойынша табылған мән;

V – ерітіндінің аликвоты;

m – құрғақ шикізаттың салмағы.

1.4 Кверцитин бойынша флавоноидтардың сандық мөлшерін анықтау

Аналитикалық үлгіні, өлшемі 1мм болатын ситодан өтетіндей етіп ұнтақтайды. 1г (нақты өлшем) шикізатты, сыйымдылығы 150мл-лік шлифы бар колбаға салып, үстіне құрамында 1% -ды концентрлі HCl бар 90%-дық 30мл спирт құяды. Колбаны кері тоңазытқышқа жалғап, су моншасында 30мин қыздырады. Колбаны бөлме температурасына дейін суытып, қағаз фильтри арқылы сыйымдылығы 100мл-лік колбаға сүзеді. Экстракцияны жоғарыда айтылған әдіс бойынша қайталайды. Алынған затты жоғарыда

қолданылған фильтр арқылы сол колбаға сүзеді, 90%-дық спиртпен жуып, фильтраттың көлемін 90%-ды спиртпен белгіге дейін жеткізеді (ертінді А).

Сыйымдылығы 25мл-лік колбаға, А ертіндісінің 2мл-ін құйып, үстіне 1мл 1%-ды алюминий хлоридінің 95%-ды спирттегі ертіндісін құйып, ертіндінің көлемін 95%-ды спиртпен белгіге дейін жеткізеді. 20мин.-тан кейін ертіндінің оптикалық тығыздығын қалыңдығы 10мм кюветада, спектрофотометрде 430нм толқын ұзындығында өлшейді. Салыстырмалы ертінді ретінде, сыйымдылығы 25мл-лік колбаға 2мл А ертіндісін құйып, ертіндінің көлемін 95%-ды спиртпен белгіге дейін жеткізеді де, қолданады.

Флаваноидтардың мөлшерін абсолютті құрғақ шикізаттағы кверцетинге шаққандағы пайыздық мөлшері (X) мына формула арқылы анықталынады:

$$X = \frac{D \times 25 \times 100 \times 100 \times 100}{764.6 \times m \times 2 \times (100 - W)}$$

мұндағы: D-зерттелетін ертіндінің оптикалық тығыздығы;

764,6 - 430нм-дегі кверцетиннің $AlCl_3$ - мен комплексінің меншікті жұтылу көрсеткіші;

m- шикізаттың массасы, г;

W- шикізаттың ылғалдылығы, %.

1.5 Алкалоидтарды анықтау

Сыйымдылығы 100мл-лік колбаға 1г ұнтақталған шикізатты салып, үстіне 10мл 25%-ды натрий гидроксидінің ертіндісін қосады да, шыны таяқшамен біркелкі массаға дейін араластырып, 2 сағат бөлме температурасында қалдырады. Сосын оның үстіне 50мл хлороформды қосып, араластырып 30 минутқа қояды.

15мл ертіндіні пипеткамен алып, көлемі 100мл болатын бөлу воронкасында 2%-ды күкірт қышқылы ертіндісімен 10, 20 және 10мл өлшеммен 3 рет экстракциялайды. Экстракцияны кремневольфрам қышқылына теріс реакция бергенше жүргізеді.

Қышқылдар ертіндісінің ортақ қоспасын көлемі 50 мл өлшем колбаға салып, фильтрлеп, көлемін белгіге дейін 2%-ті күкірт қышқылымен толтырады. Қосындыны қалыңдығы 10мм кюветада, 420нм толқын ұзындығында, оптикалық тығыздығын өлшейді. Салыстырмалы ертінді ретінде 2%-ті күкірт қышқылын алады.

Алкалоидтардың %-дық құрамын келесі формула бойынша есептейді:

$$X = \frac{50 \times 50 \times D \times 100 \times 100}{15 \times 128 \times m \times (100 - W)}$$

мұндағы: 50- хлороформның көлемі, мл

50- күкірт қышқылының көлемі, мл

15- анализден алынған хлороформның көлемі, мл

D- күкірт қышқылының оптикалық тығыздығы

128-420нм толқын ұзындығындағы берберин биосульфатының жұтылу көрсеткіші
W- кептіру кезінде жоғалған масса,%
m- шикізаттың салмағы,г

1.6 Кумариннің сандық анализі

2 г (дәл өлшемі) ұнтақталған шикізатты, көлемі 100 мл колбаға салады. Оған 50 мл хлороформды қосып, кері тоңазытқыш көмегімен су моншасында 2 сағат қыздырып, араластырады. Қағаз филтрден өткізеді. Филтратты 20 мл бөлу воронкасына құйып, 1 г NaCl-ды қосады, 5 минут араластырып, кейін филтрлейді. [29]

Хлороформды ерітіндіні су моншасында кептіреді. Құрғақ қалдықты 10 мл 96%-ті этил спиртінде ерітіп, көлемі 25 мл өлшем колбасына құяды да, 96%-ті этил спиртімен толтырады. Қалыңдығы 10 мм кюветаға құйып, 272 нм толқын ұзындығында оптикалық тығыздығын өлшейді.

Салыстырмалы ерітінді ретінде 96%-ті этил спирті алады.

Кумаринді туындылардың %-тік мөлшерін шикізаттың абсолютті құрғақ СО ретінде есептейді:

$$X = \frac{D \times 50 \times 100 \times 100}{734 \times 20 \times m(100 - W)}$$

мұндағы:

734- кумариннің 272нм толқын ұзығындағы СО салмағының жұтылу көрсеткіші.

m-шикізат салмағы, г.

W- кептіру кезінде массаның жоғалуы, %.

1.7 Сапониндерді сандық анықтау

Ұнтақталған шикізаттың 1грамын (нақты өлшем) сыйымдылығы 100мл колбаға салып, үстіне азот қышқылының 3%-ті ацетонды ерітіндісінің 20мл-н құйып, 1сағат бойы араластыра отырып тұндырады. Алынған тұндырындыны сыйымдылығы 100мл колбаға филтрлеп алады. Шикізаты бар колбаға, филтрдегі ұнтақты жуа отырып, тағы 20мл ацетон қосады. Алынған ерітіндіні кері тоңазытқышқа жалғап су моншасында 30 минут бойы қыздырады. Осындай экстракцияны ыстық ацетонмен тағы 2 рет қайталайды. Барлығын алдында қолданған филтр арқылы сол цилиндрге филтрлейді. Цилиндрдегі сұйықтықты сыйымдылығы 200мл стаканға құяды. Цилиндрді 10мл этил спиртімен шайып, оны да стаканға құяды. Ары қарай, ашық-сары түсті ірімшік тәрізді тұнба түскенше, араластыра отырып концентрлі аммиак ерітіндісін тамшылатып қосады (рН 8,3-8,6 екенін сулы фенолфталеин қағазының қызғылттануы бойынша тұрақтандырады).

Тұнбаны Бюхнер воронкасында бөліп, стакан мен тұнбасы бар филтрді 30мл ацетонмен 2-3 рет жуады. Тұнбасы бар филтрді тұндыру жүргізілген стаканға ауыстырып, 50мл тазартылған суда ерітеді. Алынған ерітіндіні

сыйымдылығы 100мл колбаға ауыстырады. Фильтрді судың аз мөлшерімен бірнеше рет жуып, фильтратты негізгі ерітіндіге қосады. Ерітіндінің көлемін тазартылған сумен белгіге дейін жеткізеді.

[Алынған ерітіндінің 30мл-н сыйымдылығы 100мл колбаға құйып, көлемін сумен белгіге дейін жеткізеді]

Алынған ерітіндінің оптикалық тығыздығын спектрофотометрде өлшейді (толқын ұзындығы 258 нм, кювета қалыңдығы 10мм салыстырмалы ерітінді су).

Абсолютті құрғақ шикізаттағы сапониндердің проценттік көрсеткішін глицирризин қышқылы бойынша мына формула арқылы есептейді:

$$X = \frac{D \times 822 \times 100 \times |100| \times 100 \times 100}{11000 \times m \times |30| \times (100 - W)}$$

мұндағы: D – 258 нм-де зерттеліп отырған ерітіндінің оптикалық тығыздығы;
11000 – 258 нм-дегі глицирризин қышқылы ерітіндісінің меншікті жұтылу көрсеткіші;

822 - глицирризин қышқылының молекулалық массасы;

m – шикізат үлгісінің массасы, г;

W – шикізаттың ылғалдылығы, %.

1.8 Шикізат құрамынан тері илегіш заттарды перманганатты әдіспен анықтау

Ұсақталған 2г шикізаттың сыйымдылығы 125мл конустық колбаға салады. Оған 65мл қайнаған ыстық су құяды да, кері тоңазытқышқа жалғап, сулы моншада 30 мин бойы араластыра отырып қайнатады.

Сұйықтықты бөлме температурасында суытады және сыйымдылығы 200-250мл конустық колбаға шикізаттың бөлшектері колбаға түсіп кетпейтіндей етіп мақта арқылы сүзеді. Одан пипетка арқылы 62мл ерітіндіні басқа колбаға алып, оның үстіне 125мл су, 6.25мл индигоқышқыл құяды және калий перманганаты ерітіндісімен (0.02 моль/л) сары-жасыл түс пайда болғанша титрлейді.

Сонымен қатар бақылау тәжірибесін жүргізеді, 1мл калий перманганаты ерітіндісіне таннинге есептегенде 0.004157 тері илегіш заттар тиісті келеді [17].

Шикізат құрамындағы илік заттардың пайыздық мөлшерін мына формула бойынша есептейді:

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \times 0.004157 \times 6.25 \times 100 \times 100}{M \times 6.25 \times (100 - W)}$$

мұндағы: V_1 – титрлеуге кеткен калий перманганаты ерітіндісінің (0.02 моль/л) көлемі, мл

V_2 – бақылау тәжірибесінде титрлеуге кеткен калий перманганатының (0.02моль/л) көлемі, мл

M – шикізат массасы, г

W – шикізатты кептіру кезіндегі жоғалған масса, %.

1.9 Кумариндерді сандық анықтау

2г дәл өлшенген, ұнтақталған шикізатты көлемі 100мл колбаға салады. Үстіне 50мл хлороформды құйып, кері тоңазытқышқа жалғап, араластыра отырып 2 сағат су моншасында қыздырады. Сосын қағаз фильтр арқылы фильтрлейді. Филтраттың 20 мл бөлу воронкасына құйып, 1г NaCl-ды қосады да, 5 минут араластырады, кейін фильтрлейді. Хлороформды ерітіндіні су моншасында кептіреді. Құрғақ қалдықты 10мл 96 %-ды этил спиртіңде ерітіп, көлемі 25 мл өлшем колбасына құяды да, 96%-дық этил спиртімен толтырады. Қалыңдығы 10 мм кюветаға құйып, 272 нм толқын ұзындығында оптикалық тығыздығын өлшейді [17].

Салыстырмалы ерітінді ретінде 96%-ды этил спиртің пайдаланады. Кумаринді туындылардың пайыздық мөлшерің шикізаттың абсолютті құрғақ СО ретінде есептейді:

$$X = \frac{D \times 50 \times 100 \times 100}{734 \times 20 \times M \times (100 - W)}$$

мұндағы, 734 – кумариннің 272 нм толқын ұзындығы СО салмағының жұтылу көрсеткіші

M – шикізат салмағы, г

W – кептіру кезіндегі массаның жоғалуы, %.

1.10 Бос органикалық қышқылдарды анықтау

5г шикізатты колбаға салып үстіне 40мл су құяды. Қоспаны кері тоңазытқышта 2сағ. қайнатады. Қоспаны сыйымдылығы 25мл колбағақ фильтрлеп алып көлемің белгісіне дейің сумен жеткізеді. Осы ерітіндіден аликвот алып (10мл) 500мл колбаға құяды, үстіне 200-300 мл су құяды, 1мл 1% фенолфталеінің спрттік ерітіндісің, 2мл 0,1% метілен көгі ерітіндісің қосып, 0.1 н NaOH ерітіндісімен көк-күлгін-қызыл түске дейің титрлейді.

Құрамындағы бос органикалық қышқылдардың (X) алма қышқылына есептегендегі абсолютті құрғақ шикізаттағы проценттоік құрамың мына формуламен есептейді:

$$X = \frac{V \times 0.0067 \times 25 \times 100 \times 100}{m \times 10 \times (100 - W)}$$

мұндағы, 0,0067 г алма қышқылы 1мл NaOH сәйкес келеді

V - титрлеуге кеткен NaOH көлемі, мл

m - шикізат массасы, г

W - шикізат ылғалдылығы, %

1.11 Алкалоидтарды сандық анықтау

10 г ұнтақталған шикізатты (нақты үлгі) 250 мл құтыға салып, оған 100 мл хлороформ мен 5 мл аммиактың концентрленген ерітіндісін құяды да, тығынмен жауып, 2 сағат аралығында вибрациялық аппаратта шайқайды. Осыдан кейін 15 минутқа қалдырып, содан соң қайтадан 30 минут шайқайды. Хлороформды бөлікті мақта арқылы сүзіп, 50 мл фильтратты 100 мл сыйымдылықты құтыға ауыстырады және хлороформды 1-2 мл көлемге дейін айдайды. Қалған хлороформды ауамен үрлеу арқылы жояды. Қалдыққа тамшуырмен 2 мл NaOH (0,1 моль/л) құйып, түйіндер толық жойылғанша шыны таяқшамен езеді. Кейін тамшуырмен 8 мл су құйып, 2-3 минут араластырады. Осы құрамға 10 мл HCl (0,1 моль/л) құяды, ақырындап араластырады және 8-10 минутқа қалдырғаннан кейін үш қағаз фильтр арқылы сүзеді. 10 мл фильтратты 50 мл сыйымдылықты құтыға ауыстырады, оған 10 мл су, 2 тамшы метилен қызыл ерітіндісін қосып, сары бояу пайда болғанша сілті ерітіндісімен қышқылдың артық мөлшерін титрлейді.

Бақылаушы тәжірибені бірге жүргізеді. 50 мл сыйымдылықты құтыға 1 мл сілті ерітіндісін салып, оған 4 мл су және 5 мл HCl қосып, араластырады. 2 тамшы метилен қызыл ерітіндісін қосқаннан кейін қышқылдың артық мөлшерін сілті ерітіндісімен сары түс пайда болғанша титрлейді.

Термопсин және абсолютті құрғақ шикізатқа есептегендегі алкалоидтардың үлестік мөлшерін мына формула есептейді:

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \times 0.024 \times 4 \times 100 \times 100}{m \times (100 - W)}$$

мұндағы, V_1 - бақылаушы тәжірибені титрлеуге кеткен сілті ерітіндісінің көлемі, мл

V_2 – сыналатын ерітіндіні титрлеуге кеткен сілті ерітіндісінің көлемі, мл

m – шикізат массасы, г

W – шикізатты кептіру кезіндегі массадағы шығын, %

0,024 – 1 мл HCl ерітіндісіне сәйкес келетін термопсинге есептегендегі алкалоидтардың мөлшері, г

1.12 Полисахаридтердің құрамын анализдеу

Ұсақталған шикізаттың 5г (дәл өлшенген) сыйымдылығы 100мл колбаға салады, үстіне 50мл таза су құйып араластыра отырып кері тоназытқышпен сулы баняда 1сағ көлемінде қайнатады, суытады. Сумен экстракциялауды сол жағдайда 30мин. екі рет қайталайды. Алынған сулы заттарды біріктіріп, үш қабатталған марлы арқылы сыйымдылығы 250мл колбаға фильтрлейді. Фильтрді таза сумен жуа отырып ерітіндінің көлемін белгісіне дейін жеткізеді.

Алынған ерітіндінің 25мл центрифужді пробиркаға құяды, үстіне 75мл 95% этил спиртін қосады, араластырып сулы баняда 60⁰С температурада 5мин көлемінде қыздырады. 30мин. кейін осы қоспаны айналу жиілігі 5000 көлем/мин-та 30мин центрифугалайды. Тұнбалы сұйықты кептірілген,

тұрақты массаға келтірілген шыны фильтр ПОР 16 арқылы вакуумның астында фильтрлейді. Содан кейін тұнбаны 15мл 95 % этил спиртімен жуа отырып сол фильтрға аударады. Фильтрді тұнбасымен 100-105⁰С температурада тұрақты массаға дейін кептіреді.

Полисахаридтердің проценттік құрамын (X) абсолютті құрғақ шикізатқа мына формуламен есептейді:

$$X = \frac{(m_2 - m_1) \times 250 \times 100 \times 100}{m \times 25 \times (100 - W)}$$

мұндағы: m_1 -фильтраттың массасы
 m_2 - тұнбасы бар фильтрдің массасы, г
 m - шикізаттың массасы,г
 W - шикізаттың ылғалдылығы, %

Шикізаттағы витаминдердің құрамын сараптау

1.13 Аскорбин қышқылының құрамын анықтау (С витамині)

20 г өңделмеген немесе 10 г ұнтақталған шикізатқа 200 мл су қосып, 1 сағаттан кейін сүзеді. 50-100 мл-лік колбаға 1 мл 2%-ды HCl, 1 мл алынған ерітіндіге, 13мл су құйып, оны 0,001н натрий 2,6-дихлорофенолиндофеноляты ерітіндісімен қызғылт түске дейін титрлейді. 1 мл 0,001н натрий 2,6- дихлорофенолиндофеноляты ерітіндісі 0,000088 г аскорбин қышқылына сәйкес келеді. Қышқыл концентрациясы жоғары болған жағдайда, оны сумен сұйылтады.

Аскорбин қышқылының мөлшерін (X) келесі (12) теңдеу бойынша есептейді:

$$X = \frac{V * 0,000088 * 300 * 100 * 100}{m * (100 - W)}$$

мұнда: V - натрий 2,6- дихлорофенолиндофеноляты көлемі, мл;
 m - шикізат массасы,г;
 W - (ылғалдылығы) жоғалу массасы, %;
 0,000088 - тұрақты.

1.14 Рибофлавин мөлшерін анықтау

0,06 г шикізатты 1000 мл-лік колбаға салып, 20 мл сірке қышқылын, 500 мл су қосып, су моншасында қайнатады, сосын оны бөлме температурасына дейін суытып, белгіге дейін сумен сұйылтады. Бұл ерітіндінің 10 мл 100 мл-лік колбаға құйып, 3,5 мл 0,1 моль/л натрий ацетаты ерітіндісін қосып, белгіге дейін сумен сұйылтады. Алынған ерітіндінің оптикалық тығыздығын өлшейді ($\lambda=270$ нм, кювета қалыңдығы 10 мм).

Рибофлавиннің мөлшерін (X) келесі теңдеу бойынша есептейді:

$$X = \frac{D \cdot 10000}{a \cdot 850}$$

мұнда: D - оптикалық тығыздық;

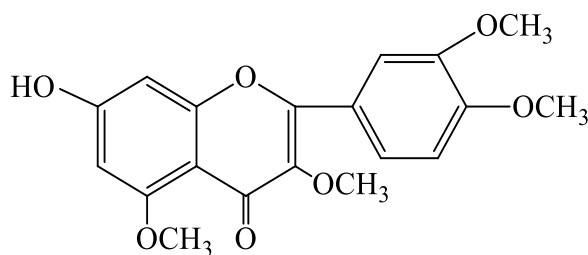
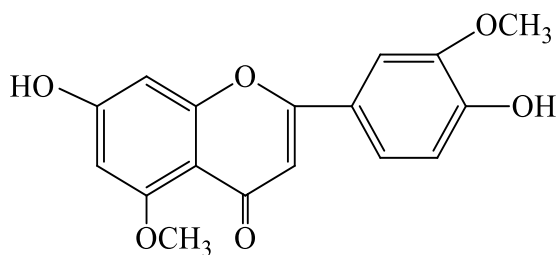
850 - $\lambda=270$ нм-де рибофлавиннің меншікті жұту көрсеткіші;

a - шикізат массасы, г.

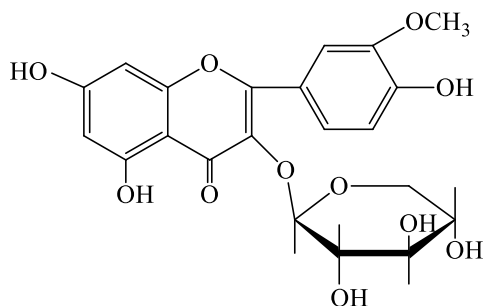
Пысықтауға арналған сұрақтар мен жаттығулар

1. Фенолдар, фенол қышқылдары. Классификациясы, өсімдікте таралуы. Химиялық қасиеттері.
2. Пурин туындыларының алкалоидтары. Құрылыстары. Сапалық анализ.
3. Флавоноидтар. Классификациясы. Флавоноидтарға сапалық айқындағыштар.
4. Монотерпендер. Өсімдікте кездесуі. Құрылысы.
5. Флавоон-3-олдардың құрылысы. Сапалық реакциялар.
6. Тритерпендердің гликозидтері (сапониндер). Құрылысы. Сапалық реакциялары.
7. Тері илегіш заттар. Классификациясы. Сапалық реакциялар.
8. Хинолизин туындылары. Өсімдікте кездесуі.
9. Өсімдік құрамынан флавоноидтарды бөлу әдістері. Сапалық реакциялар.
10. Конденсирленген пиперидинді және пирролидинді сақинасы бар алкалоидтар. Өкілдері. Сапалық сараптау.
11. Алкалоидтарды бөлу және сапалық анықтау.
12. Төмендегі қосылыстардың құрылымдық формуласын жазыңыз:
 - а) 5,7-диокси-3-метоксифлавоон;
 - б) Кверцетиннің 3-О-β-D-галактопиранозиді
12. Төмендегі қосылыстардың құрылымдық формуласын жазыңыз:
 - а) 5,4'-диокси-7-метоксифлавоон;
 - б) Лютеолиннің 3'-О-β-D-глюкопиранозиді.
13. Төмендегі қосылыстардың құрылымдық формуласын жазыңыз:
 - а) 7-окси-3',4'-диметоксифлавоон;
 - б) Кверцетиннің 3-О-α-L-арабопиранозиді.
14. Төмендегі қосылыстардың құрылымдық формуласын жазыңыз:
 - а) Лютеолиннің 8-С-глюкопиранозиді; б) 5,7,4'-триметоксифлавоон.
15. Төмендегі қосылыстардың құрылымдық формуласын жазыңыз:
 - а) Кемпферолдың 3-О-β-D-глюкопиранозиді; б) 3,5,7,4'-тетраоксифлавоон.
16. Төмендегі моносахаридтердің муторатациясын жазыңыз:
 - а) фруктоза; б) галактоза
17. Төмендегі қосылыстардың құрылымдық формуласын жазыңыз:
 - а) Кверцетиннің 3-О-β-D-ксилопиранозиді;
 - б) 3,5,7,4'-тетраокси-8-метоксифлавоон
18. Төмендегі қосылыстардың құрылымдық формуласын жазыңыз:
 - а) Кверцетиннің 7-О-β-D-глюкопиранозиді;
 - б) 5,4'-диокси-3,6,7-триметоксифлавоон
19. Төмендегі моносахаридтердің муторатациясын жазыңыз:
 - а) ксилоза; б) рибоза
20. Төмендегі қосылыстардың құрылымдық формуласын жазыңыз:
 - а) Изорамнетиннің 3-О-β-D-глюкопиранозиді;
 - б) 5,7,4'-триокси-3,3',5'-триметоксифлавоон
21. Төмендегі қосылыстардың құрылымдық формуласын жазыңыз:

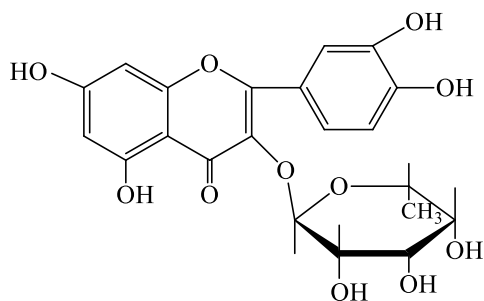
- а) Кверцетиннің 3-О-β-D-ксилопиранозиді;
 б) 3,5,7,4'-тетраокси-8-метоксифлавон
22. Төмендегі қосылыстардың құрылымдық формуласын жазыңыз:
 а) Мирицетиннің 3-О-β-D-глюкопиранозиді;
 б) 5,7-диокси-3,6,3',4'-тетраметоксифлавон
23. Төмендегі қосылыстардың құрылымдық формуласын жазыңыз:
 а) 5,4'-диокси-3,6,7-триметоксифлавон;
 б) Кверцетиннің 3-О-β-D-глюкопиранозил-(6→1)-α-L-рамнопиранозиді.
24. Сапониндер. Құрылысы. Сапалық реакциялары.
25. Төмендегі қосылыстардың құрылымдық формуласын жазыңыз:
 а) 5,7-диокси-3,6-диметоксифлавон;
 б) Кверцетиннің 3-О-β-α-L-рамнопиранозиді.
26. Төмендегі моносахаридтердің муторатациясын жазыңыз:
 а) манноза; б) арабиноза
27. Төмендегі қосылыстардың құрылымдық формуласын жазыңыз:
 а) 5,4'-диокси-3,6,7-триметоксифлавон;
 б) Кемпферолдың 3-О-β-D-глюкопиранозиді.
28. Төмендегі қосылыстардың құрылымдық формуласын жазыңыз:
 а) 3-окси-5, 7, 3',4'-тетраметоксифлавон;
 б) Кемпферолдың 3-О-β-D-галактопиранозиді.
29. Төмендегі қосылыстардың құрылымдық формуласын жазыңыз:
 а) Кверцетиннің 3-О-β-D-ксилопиранозиді;
 б) 3,5,7,4'-тетраокси-8-метоксифлавон
30. Төмендегі моносахаридтердің муторатациясын жазыңыз:
 а) рибоза; б) фруктоза
31. Төмендегі қосылыстардың құрылымдық формуласын жазыңыз:
 а) 5,4'-диокси-7-метоксифлавон;
 б) Лютеолиннің 3'-О-β-D-глюкопиранозиді
32. Төмендегі қосылыстардың құрылымдық формуласын жазыңыз:
 а) 5,4'-диокси-7-метоксифлавон;
 б) Кверцетиннің 3-О-β-D-глюкопиранозиді
33. Төмендегі қосылыстардың құрылымдық формуласын жазыңыз:
 а) 3,5,6,7,8-пентаметоксифлавон;
 б) Лютеолиннің 4'-О-β-D-глюкопиранозиді
34. Төмендегі қосылыстарды систематикалық жүйе бойынша атаңыз, химиялық құрамына сараптама жасаңыз.



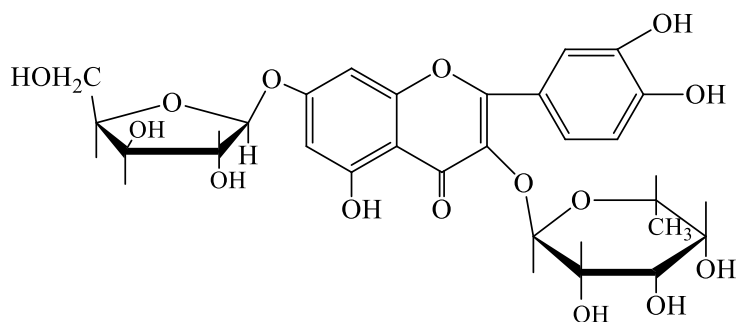
35. Төмендегі қосылысты систематикалық жүйе бойынша атаңыз, химиялық құрамына сараптама жасаңыз.



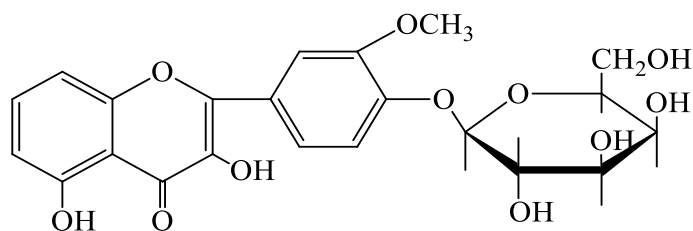
36. Төмендегі қосылысты систематикалық жүйе бойынша атаңыз, химиялық құрамына сараптама жасаңыз.



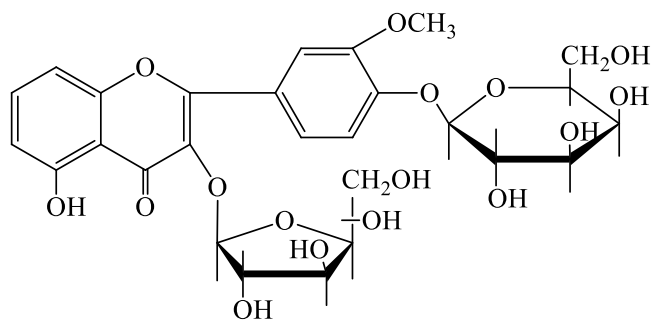
37. Төмендегі қосылысты систематикалық жүйе бойынша атаңыз, химиялық құрамына сараптама жасаңыз.



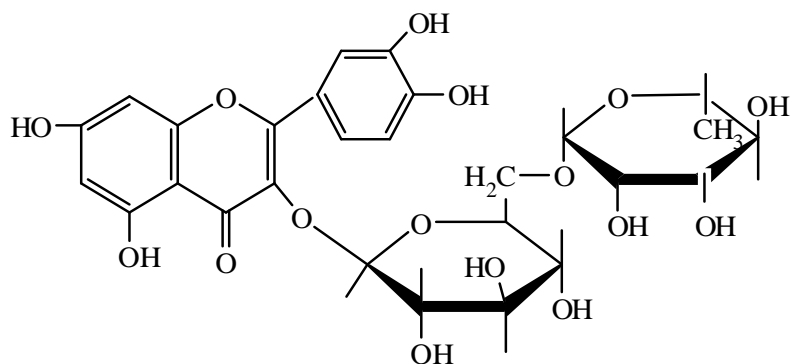
37. Төмендегі қосылысты систематикалық жүйе бойынша атаңыз, химиялық құрамына сараптама жасаңыз.



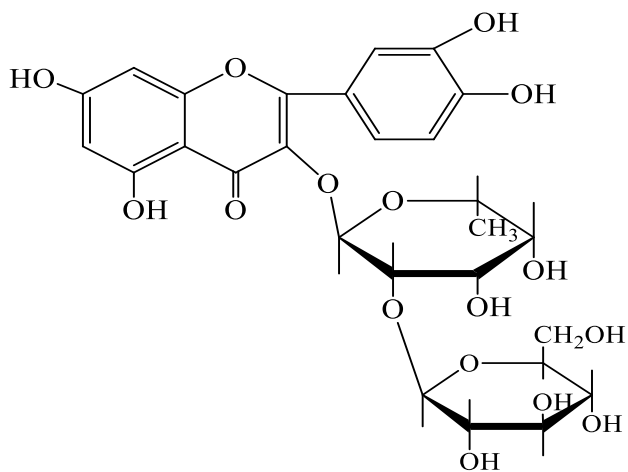
37. Төмендегі қосылысты систематикалық жүйе бойынша атаңыз, химиялық құрамына сараптама жасаңыз.



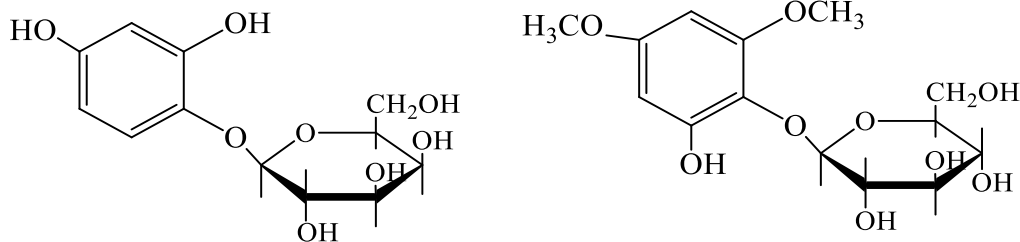
38. Төмендегі қосылысты систематикалық жүйе бойынша атаңыз, химиялық құрамына сараптама жасаңыз.



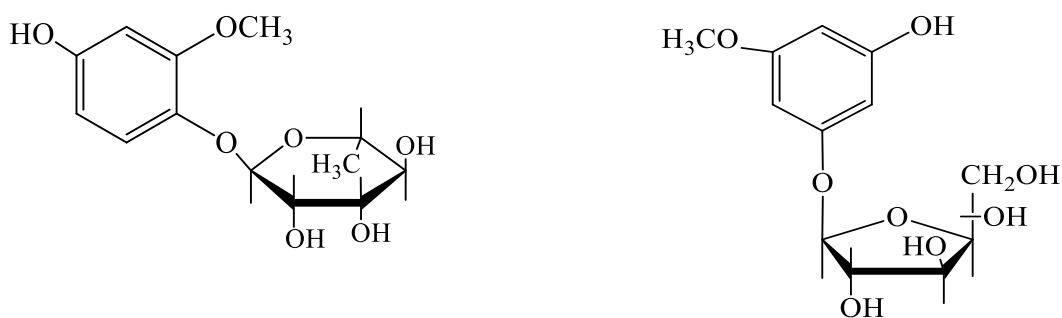
39. Төмендегі қосылысты систематикалық жүйе бойынша атаңыз, химиялық құрамына сараптама жасаңыз.



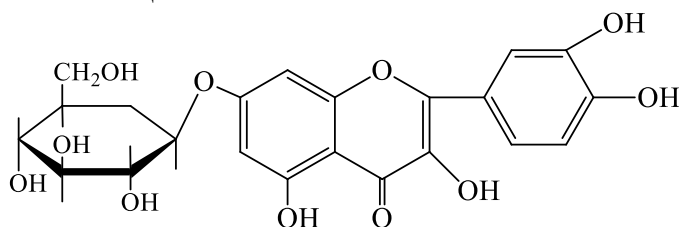
40. Төмендегі қосылыстарды систематикалық жүйе бойынша атаңыз, химиялық құрамына сараптама жасаңыз.



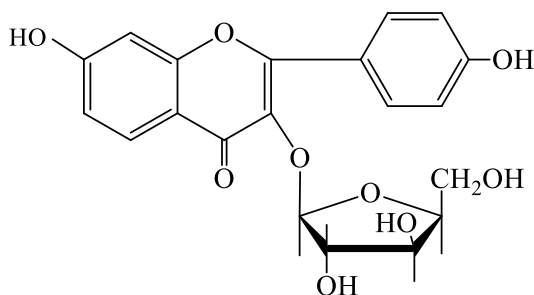
41. Төмендегі қосылыстарды систематикалық жүйе бойынша атаңыз, химиялық құрамына сараптама жасаңыз.



42. Төмендегі қосылысты систематикалық жүйе бойынша атаңыз, химиялық құрамына сараптама жасаңыз.



43. Төмендегі қосылысты систематикалық жүйе бойынша атаңыз, химиялық құрамына сараптама жасаңыз.



Негізгі әдебиет

1. Семенов А.А. Очерк химии природных соединений. - Новосибирск: Наука, 2000. - С. 218-255.
2. Султанова Н.А., Бурашева Г.Ш. Флавоноиды некоторых галофитов Казахстана. Алматы., 2005.
3. Корулькин Д.Ю., Абилов Ж.А., Музыкакина Р.А., Толстиков А.С. Природные флавоноиды. Новосибирск., 2007.
4. Тюкавкина Н.А., Бауков Ю.И. Биоорганическая химия. – М.: Медицина, 1991.
5. Барабой В.А. Биологическое действие растительных соединений. - Киев, 1976. – 260 с.
6. Hostettmann K., Hostettman M., Marston A. Preparative Chromatography Techniques – Applications in Natural Product Isolation. - Berlin: Springer-Verlag, 1986. - 789 p.
7. Запрометов М.Н. Фенольные соединения. – Москва, 1993.
8. Юнусов С.Ю. Алкалоиды. - Ташкент, 1981.
9. Hostettmann K., Marston A. Saponins. – Great Britian: Cambrige University, 1995. - 548p.
10. Муравьева Н.В. Фармакогнозия. М., 1981.
11. Беликов А.А. Фармацевтическая химия. 1977.

Қосымша әдебиет

1. Гринкевич Н.И., Сафронич Л.Н. Химический анализ лекарственных растений. – М., 1983. - 118 с.
2. Музыкакина Р.А., Пашина А.Т. Спектральные методы исследования природных соединений. – Алма-Ата. – 1985. – ч.1. – 31 с.
3. Музыкакина 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.