

Д 10. Полифенолды қосылыстар. Флавоноидтар.

Дәріскер: доцент Ескалиева Б.К.

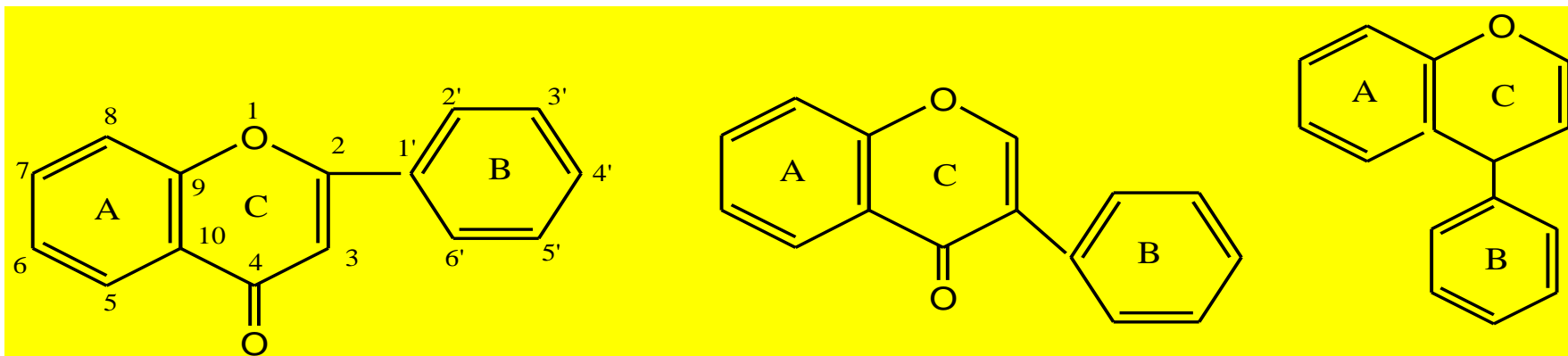
C₆ – C₃ – C₆ Табиғи фенолды қосылыстарды – флаваноидтар құрайды.

Флавоноидтар - γ - пиронның туындылары, 15 көміртегі атомынан тұрады.

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

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

Флавоноидтар В сақинасының жалғануына байланысты былай классификацияланады:

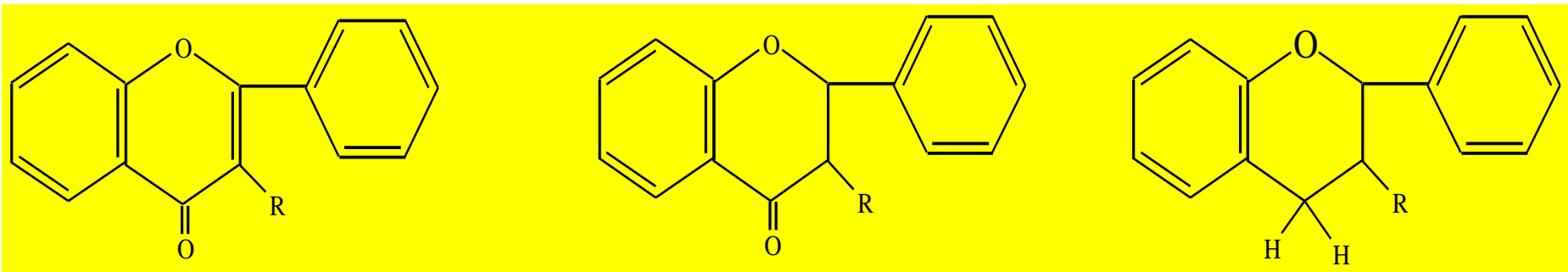


Эуфлавоноид

Изофлавоноид

Неофлавоноид

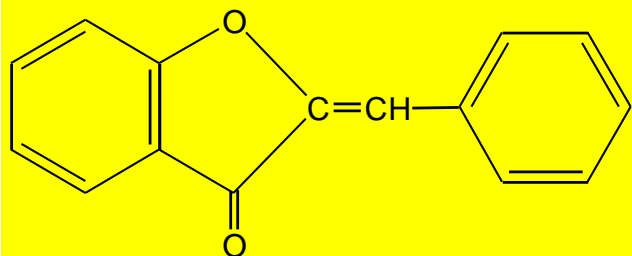
Табиғатта эуфлавоноидтар өте көп кездеседі. Эуфлавоноидтағы гетероциклді С сақинаның тотығу дәрежесіне байланысты оларды былай ажыратады: Флавондар, флавонолдар, флаванондар, флаванонолдар, антоцианидиндер, халкондар, аурондар. Флавондарда C₂ және C₃ көміртегілерінің арасында қос байланыс болады және карбонил тобы C₄ - көміртек атомында орналасқан.



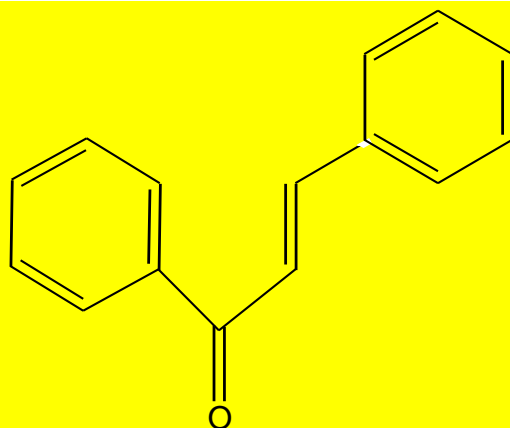
R=H флакон
R=OH флавонол

R=H флаванон
R=OH флаванонол

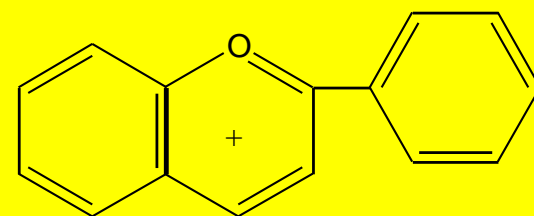
R=H флаван
R=OH флаванол



Аурон

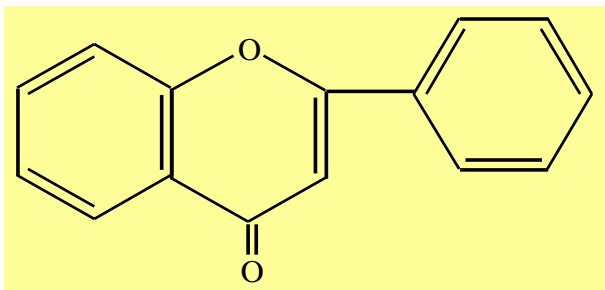


Халкон

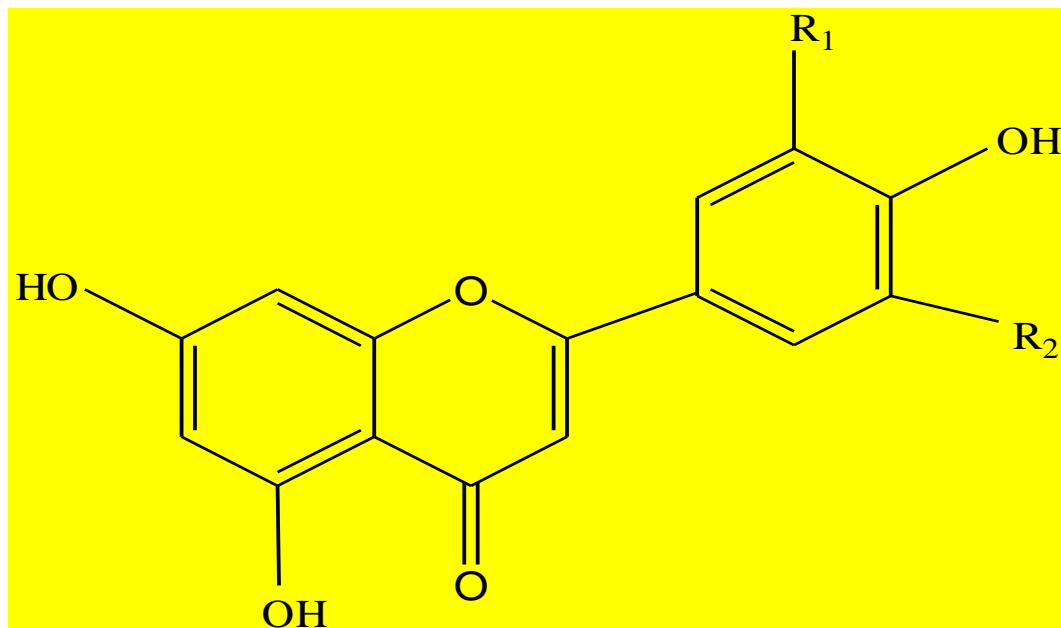


Антоцианидин

Флавоны: құрылысында C_2 және C_3 көміртегілерінің арасында қос байланыс болады және карбонил тобы C_4 көміртек атомында орналасқан.



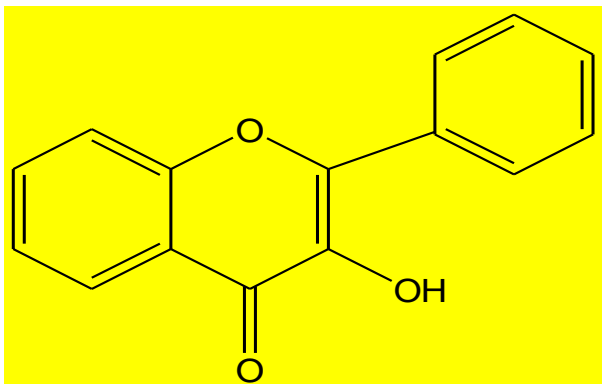
Флавоны



$R_1=R_2=H$ Апигенин

$R_1=OH, R_2=H$ Лутеолин

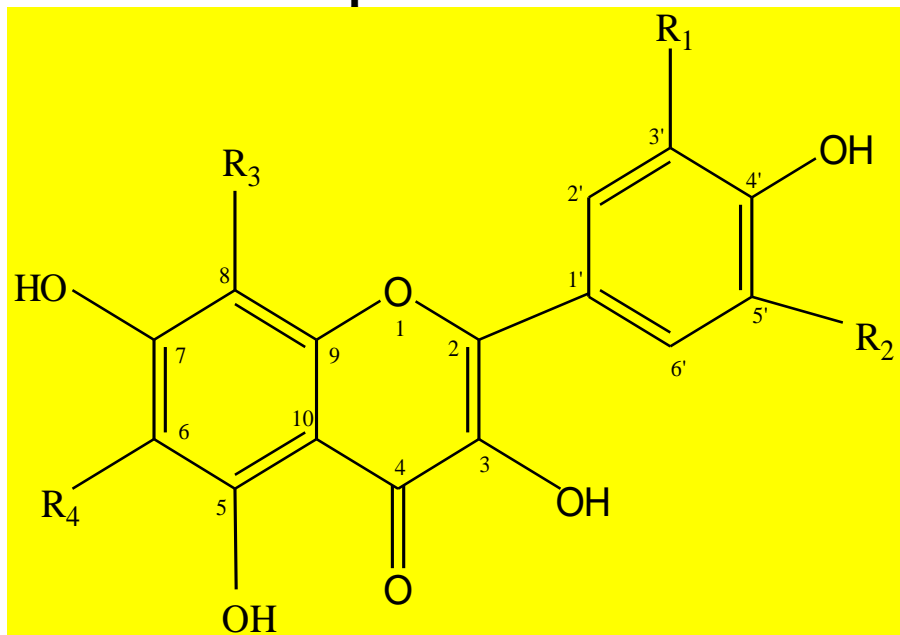
Флавонолдар: флавонондардан айырмашылығы С-3 көміртегі атомында гидроксил тобы орналасқан. Табиғатта кең таралған.



Флавонол

3-оксифлавонон

Табиғатта флавонолдардың гидроксилденген, метоксилденген туындылары өте көп таралған, олардың формулалары төменде келтірілген:



$R_1=R_2=R_3=R_4 = H$ Кемпферол немесе 3,5,7,4' -тетраоксифлавонон (5,7,4' -триоксифлавонон-3-ол)

$R_1= OH, R_2=R_3=R_4 = H$ Кверцетин немесе 3,5,7,3' 4' - пентаоксифлавонон

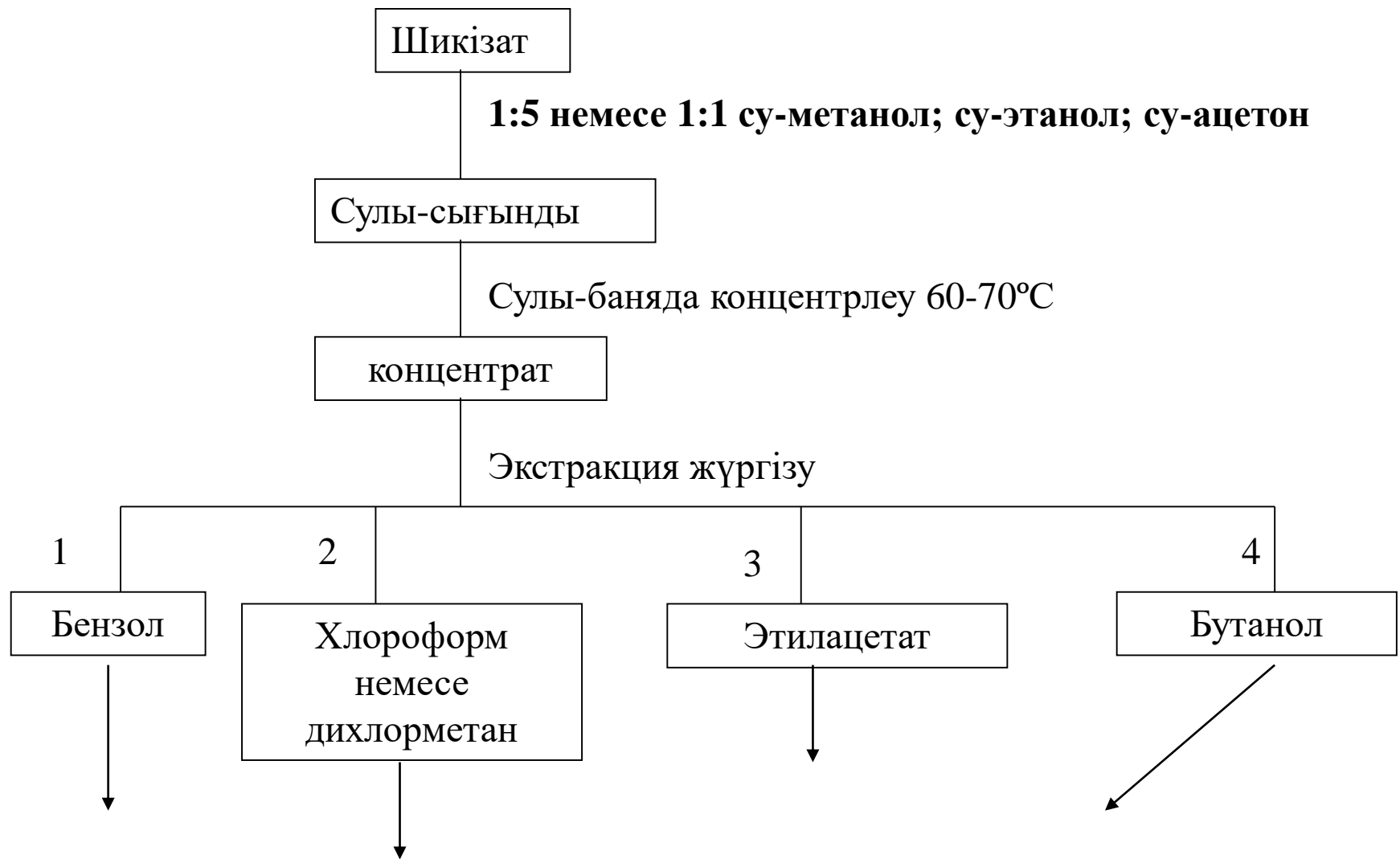
$R_1=R_2= OH, R_3=R_4 = H$ Мирицетин немесе 3,5,7, 3' 4' 5' - гексаоксифлавонон

$R_1=R_2=R_4=H; R_3 = OH$ Кверцетагетин

$R_1=R_2=R_3=H, R_4 =OH$ Госсипетин

$R_1= OCH_3, R_2=R_3=R_4=H$ Изорамнетин

Өсімдіктердің құрамынан флавоноидтарды бөлу жүйесі



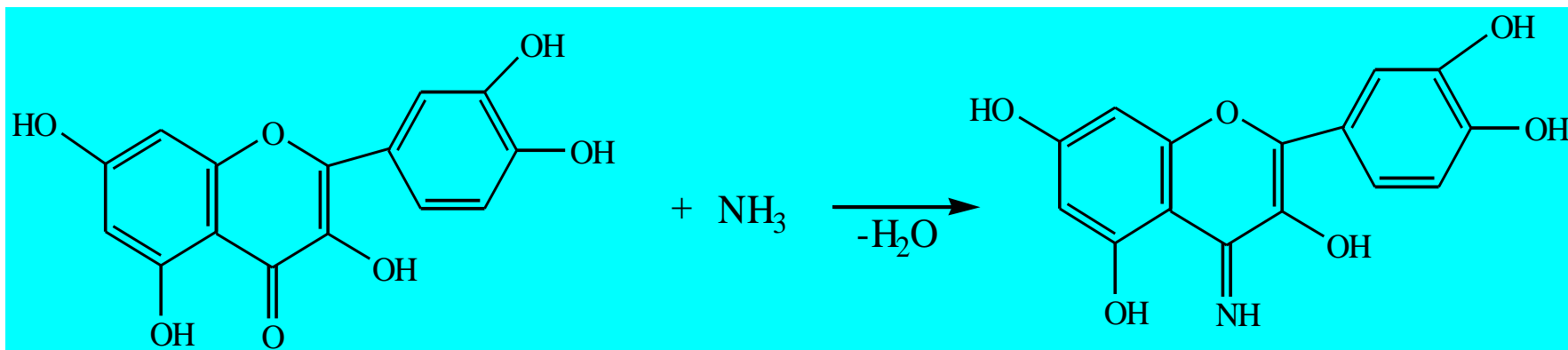
Барлық экстрактыларды хроматографиялық әдістер бойынша анықтау.

Анықтау әдістері және сапалық реакциялар.

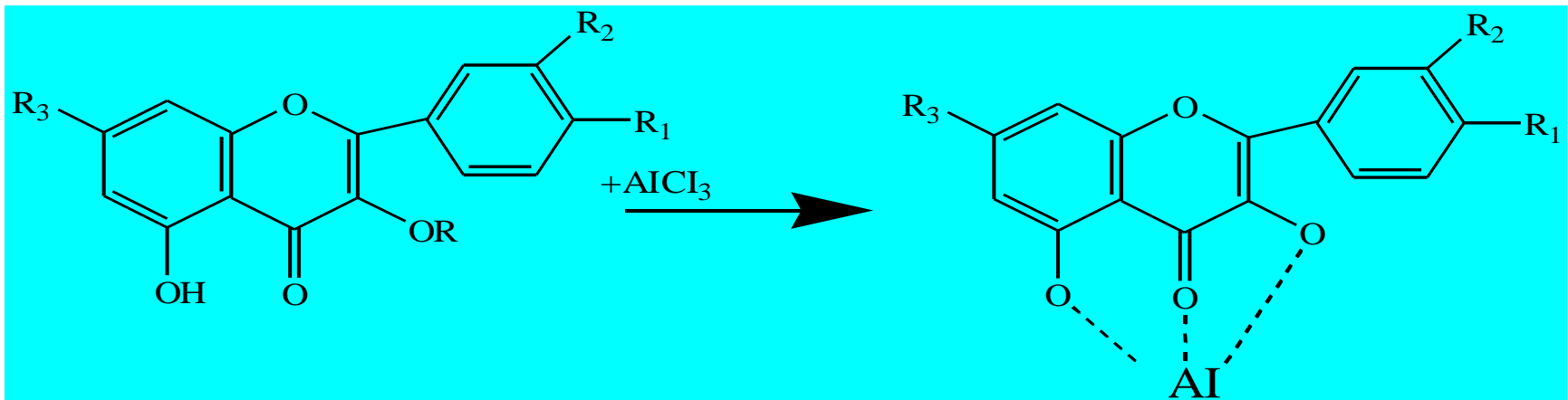
1. УК-жарықта (ҚХ және ЖҚХ-да пайда болған дақтардың түстерін қарау)

“ашық күлгін, ашық сары, сары түс, жарқыраған көк түс”.

2. **Аммиакпен айқындау (барлық флавоноидтар қанық сары түс береді)**



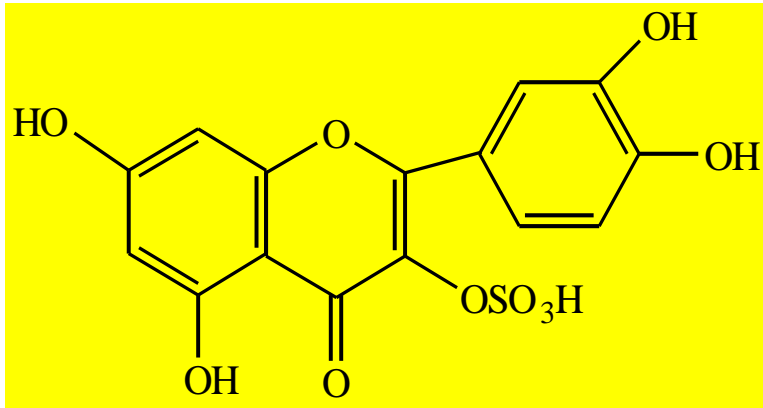
3. 1% -ті Аллюминий хлоридімен комплекс түзеді



Флавоидар – сары түс, халкондар – қызыл,
изофлавоидар – қоңырғыш-сары,
ауроидар – ашық қызғылт түс береді.

Өсімдіктердің құрамында флавонолдар сульфат түрінде және гликозид түрінде болады.

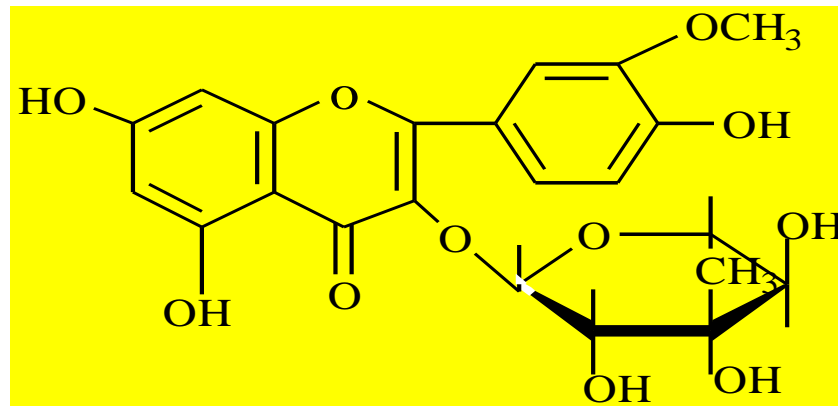
1. Сульфатобы әрбір гидроксилде болуы мүмкін



3-О-сульфокверцетин немесе
3-О-сульфо-5,7,3',4'-тетраокси флавон

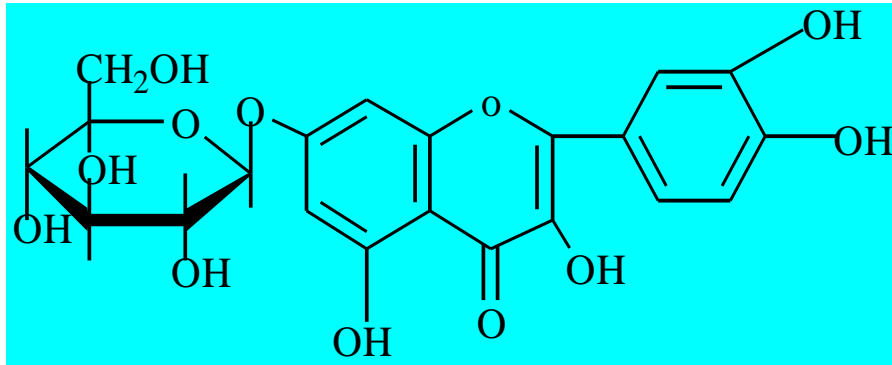
Гликозидтер екі топқа бөлінеді: О-гликозидтер және С-гликозидтер

1. О-гликозидтер



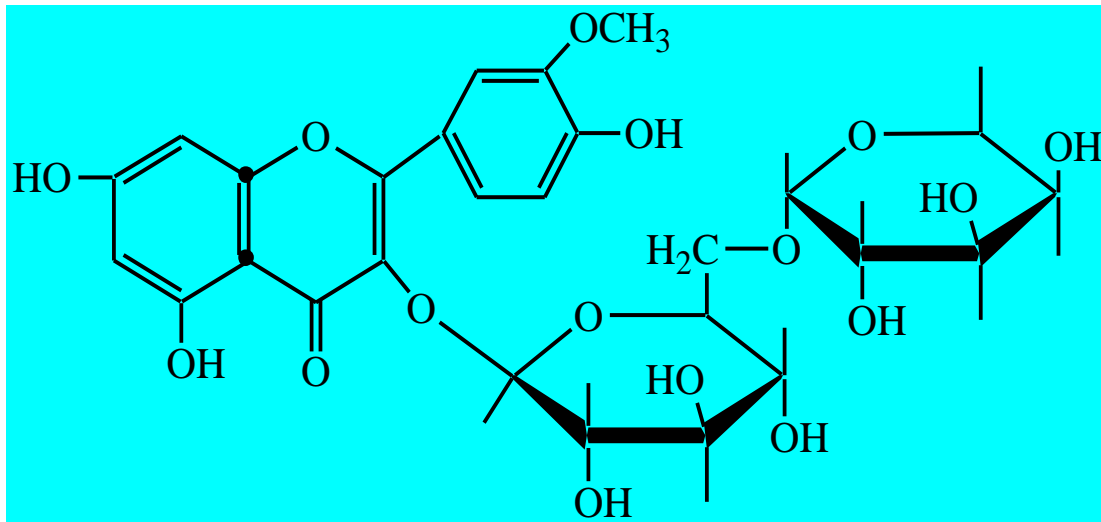
Изорамнетиннің 3 – О - α - L – рамнопиранозиді

Қанттар тек қана 3-ОН емес сонымен қатар С-7-ОН тобында кездеседі)

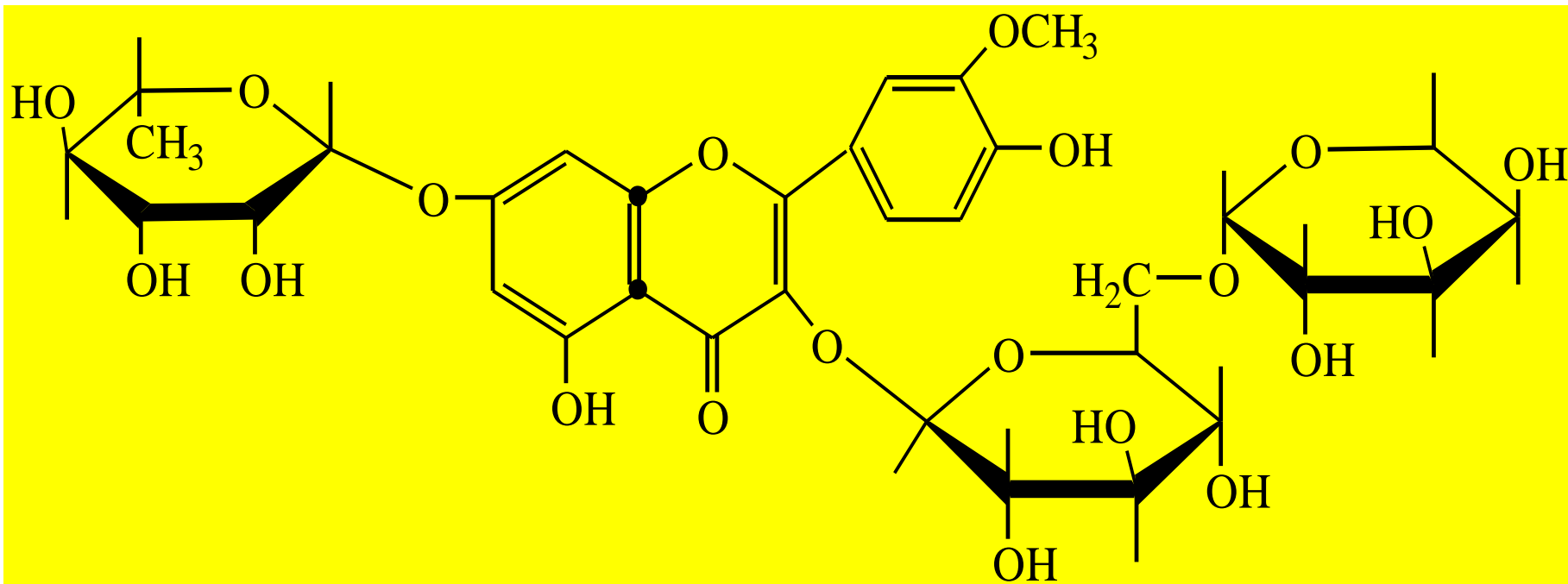


Кверцетиннің 7-О-β-D-глюкопиранозиді
немесе

7-О-β-D-глюкопиранозид – 3,5,3',4'-тетраокси-флаванон

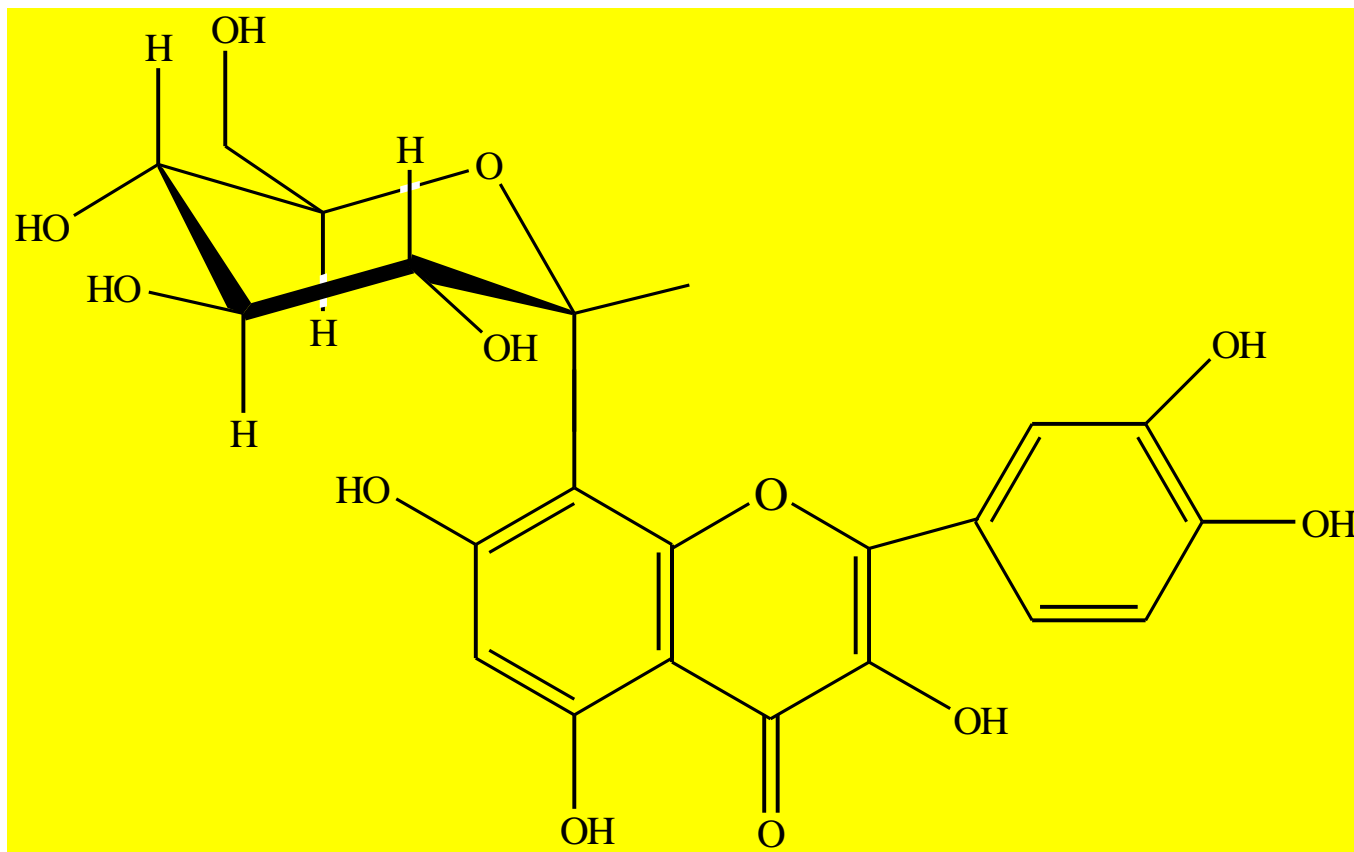


Изорамнетиннің –3-О-β- D-глюкопиранозил (6→1)- α-L-арабопиранозиді



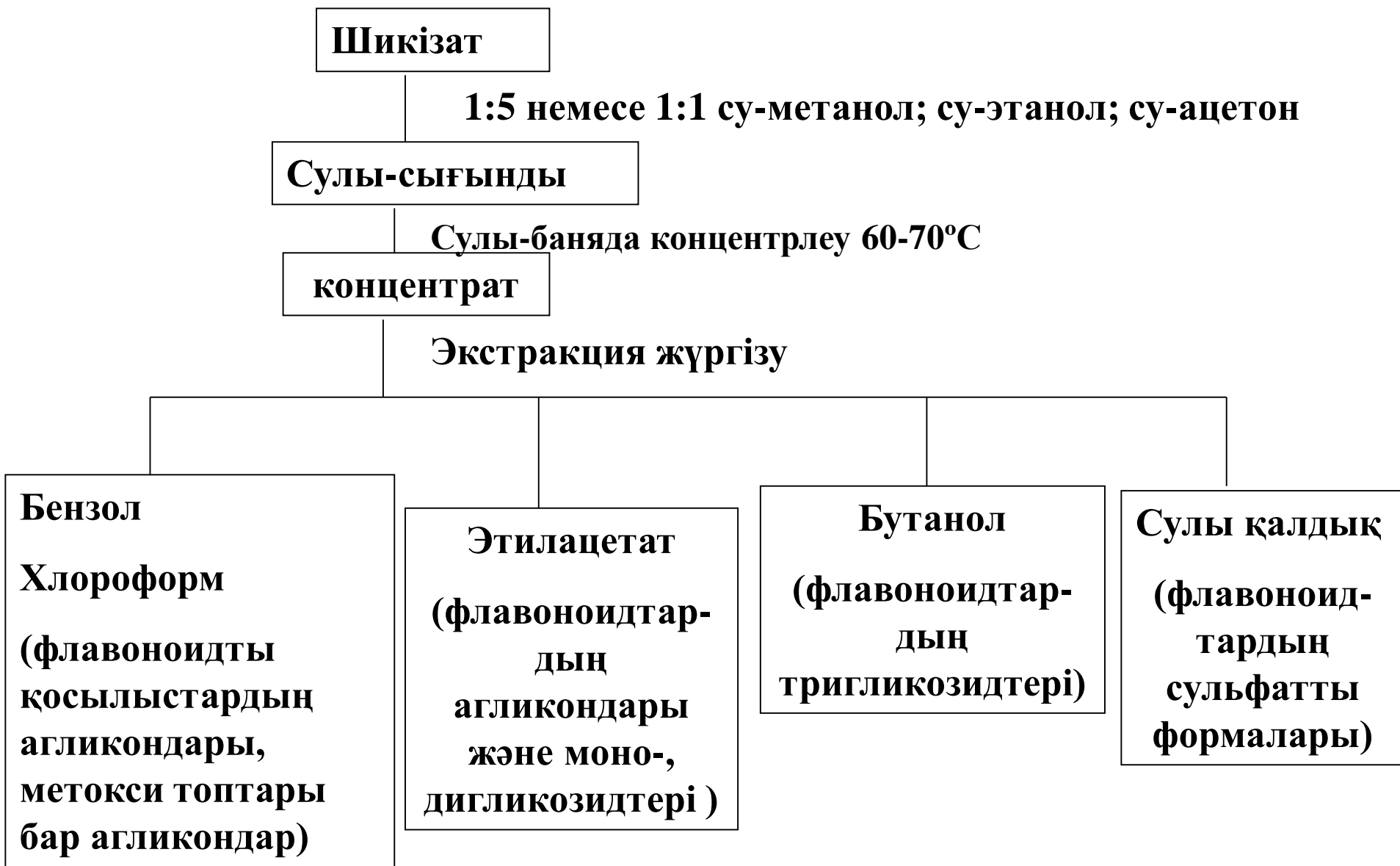
3-O-β-D-глюкопиранозил -(6→1)-α- L-арабопиранозидо -7-O-α-L-рамнопиранозид – 5,4'-дигидрокси-3'-метоксифлавонон

2. С-гликозидтер



Кверцетиннің 8-С-β-D-глюкопиранозиді

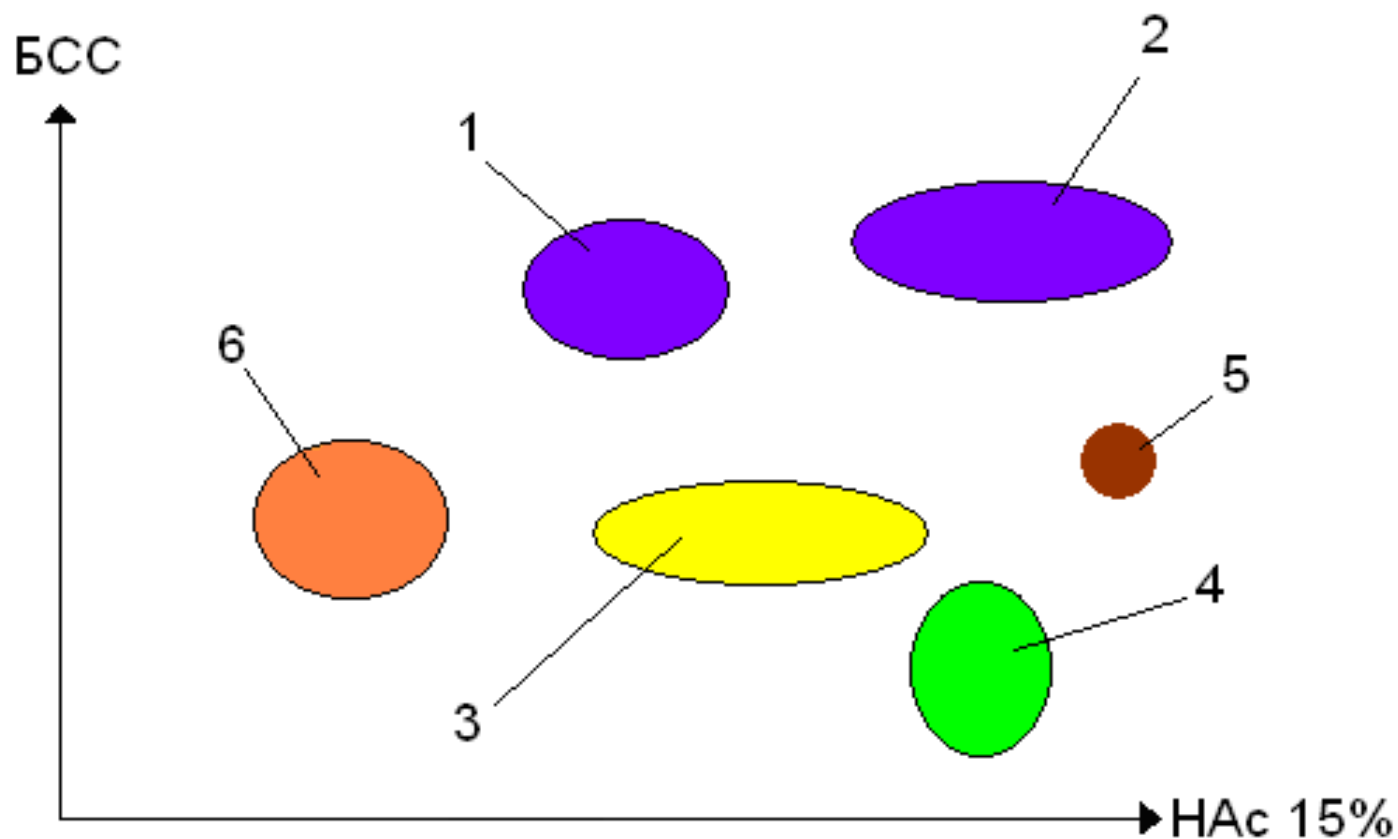
Шикізат құрамынан флавоноидты гликозидтерді бөлу және құрылысын химиялық әдістер арқылы анықтау, дәлелдеу



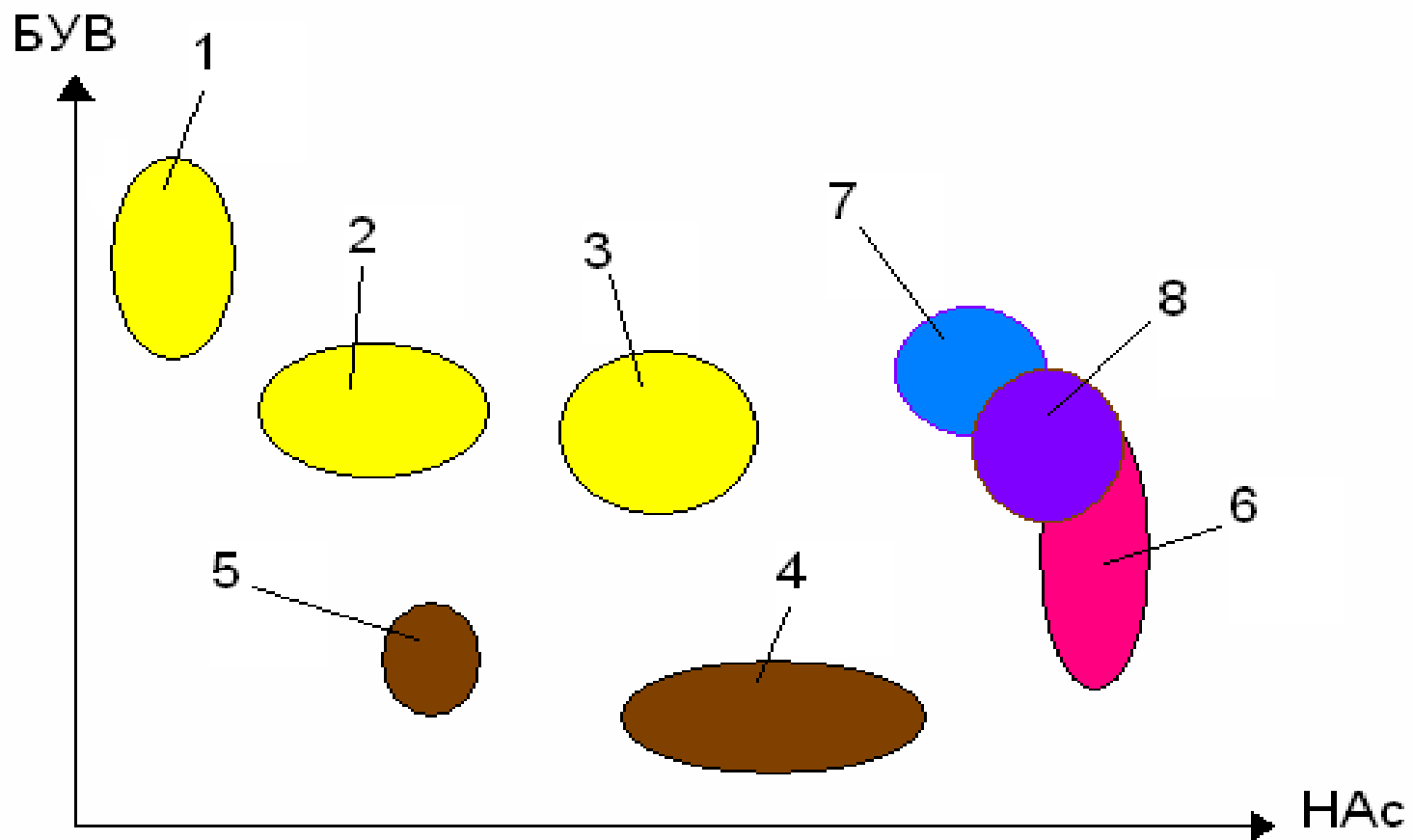
1. Хроматографиялық әдістер

а) Екі жүйелі қағазды хроматография

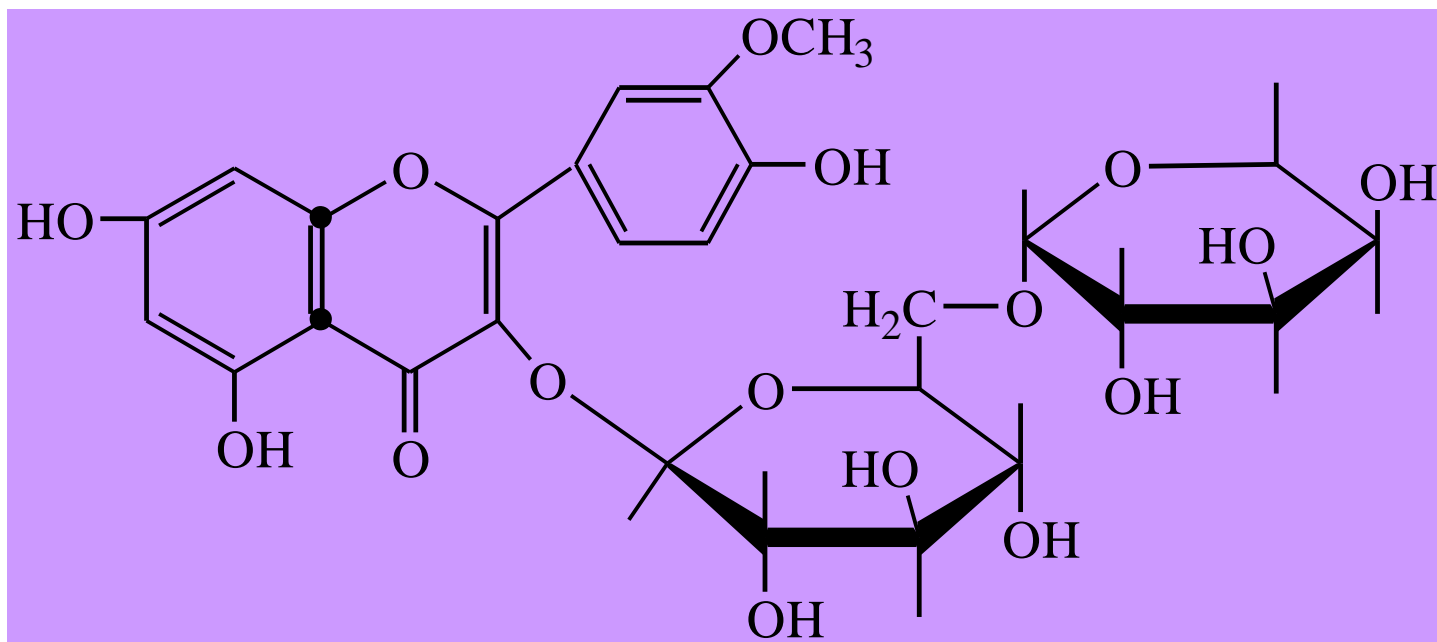
УК-жарықтағы көрініс



УК-жарықтағы көрініс



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



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

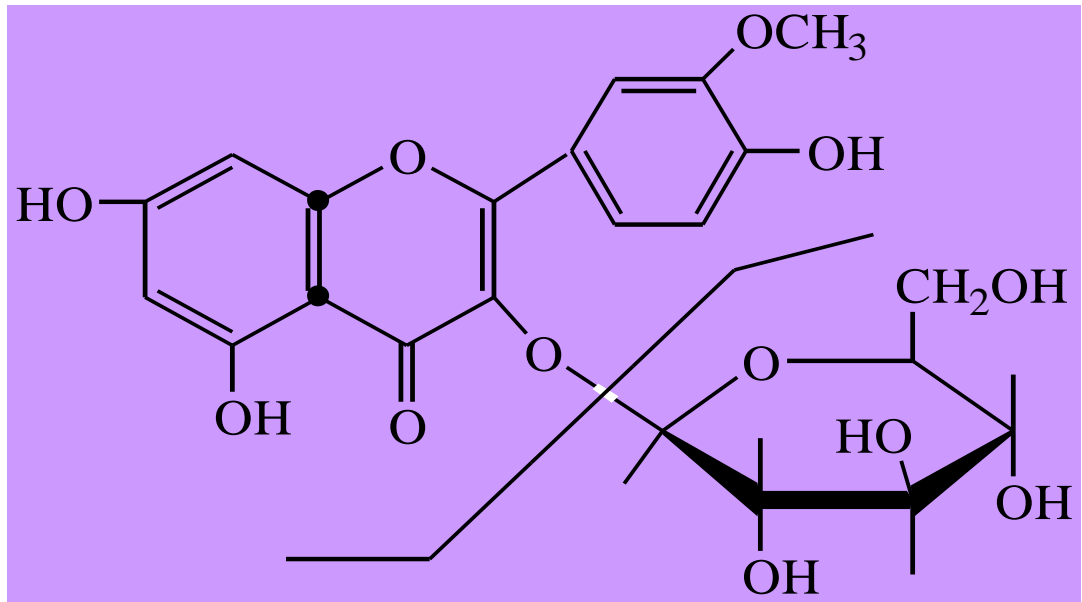
ә) колонкалы хроматография

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

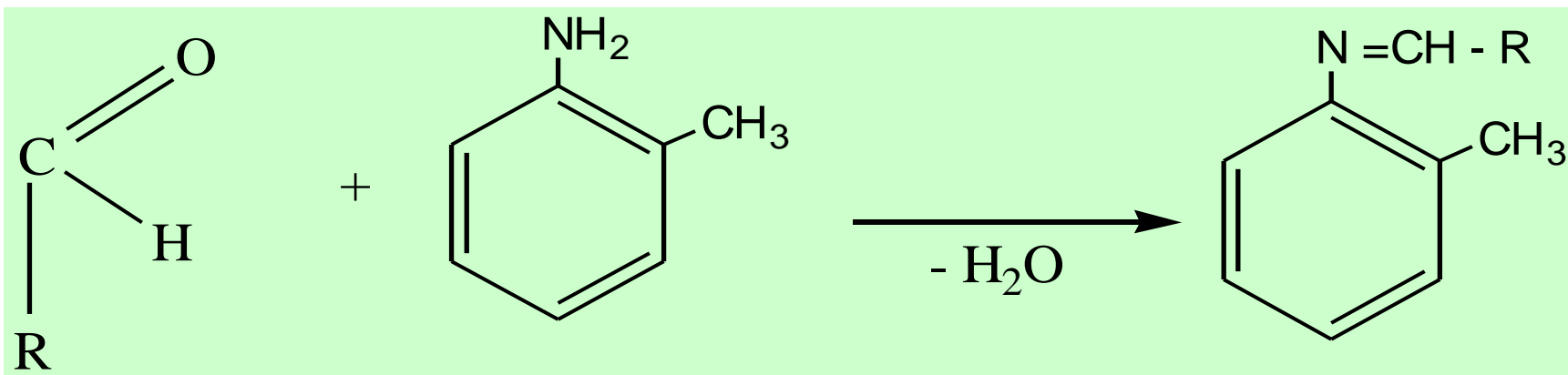


2. Химиялық әдістер

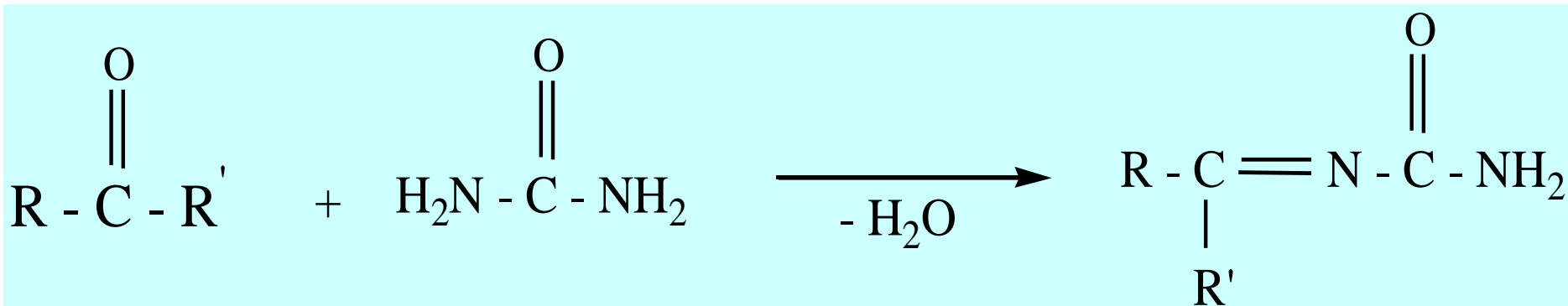
а) Қышқылдық гидролиз (10 мг затты 5 мл 2% HCL сулы немесе спирттегі ерітіндісінде ерітіп, колбаны кері тоңазытқышқа жалғап, 2 сағат бойы сулы баняда қыздырады. Одан кейін ерітіндіні суытып, реакциялық қосыпаны нейтралды ортаға дейін сумен келтіреміз. Агликонды этилацетатпен экстракциялап бөліп алады,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



Сулы бөлік \longrightarrow ҚХ немесе ЖҚХ

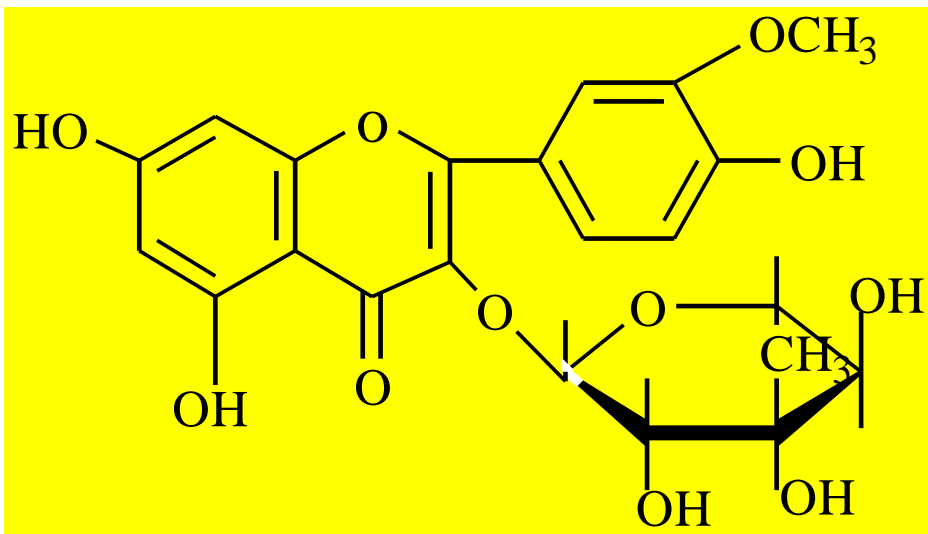


o-ТОЛУИДИН

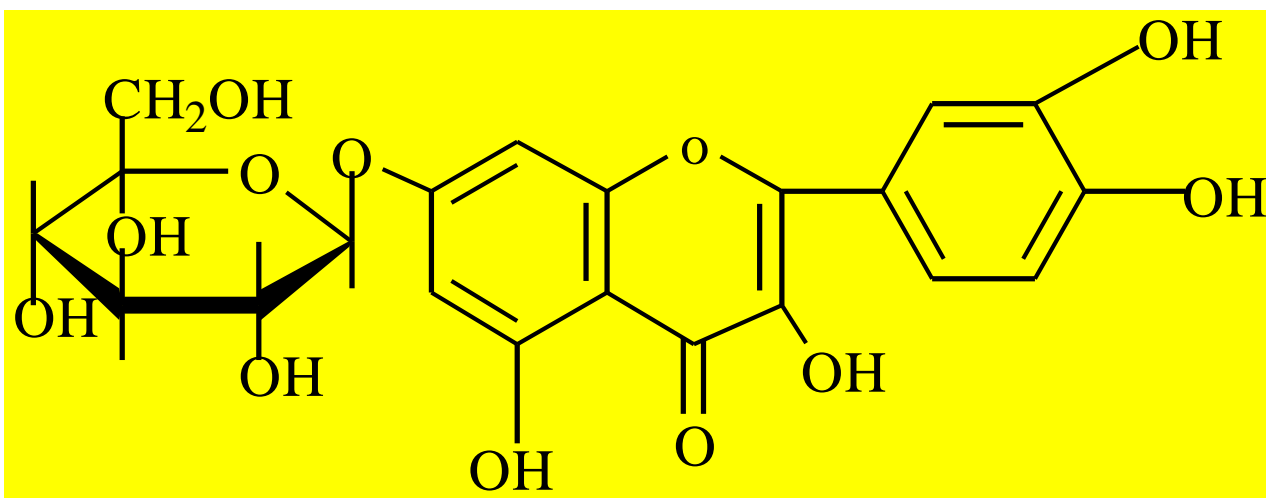


МОЧЕВИНА

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



3-О-гликозид

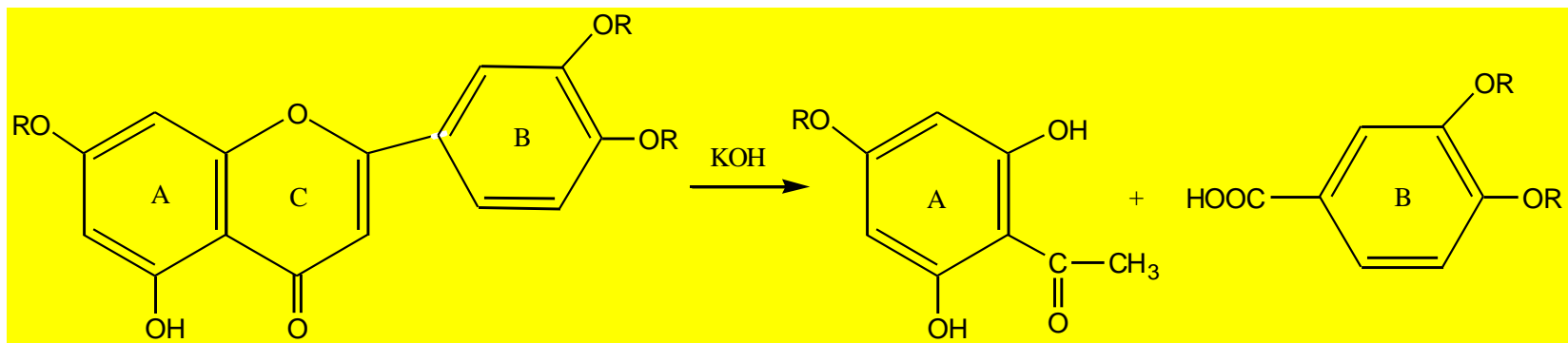


7-О-гликозид

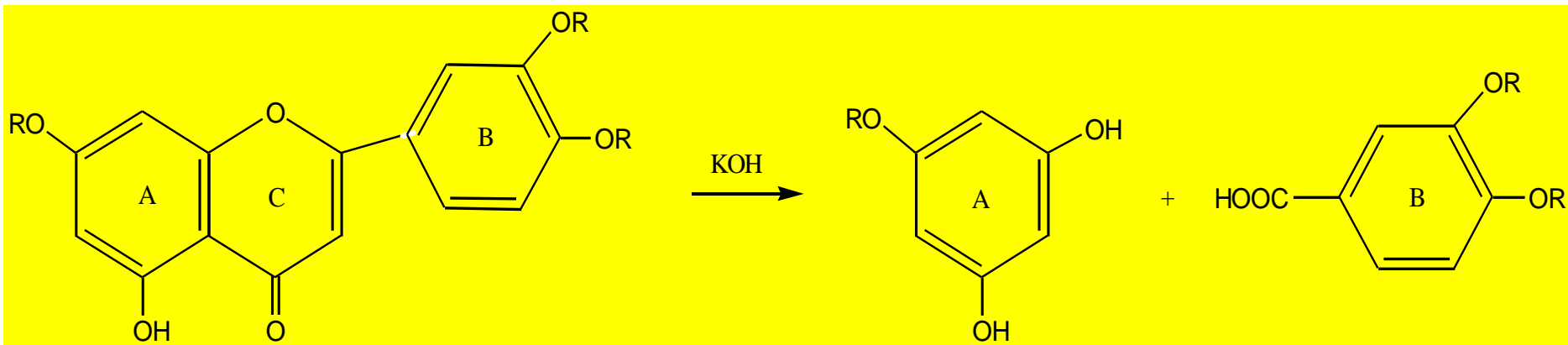
Ал флавоноидтардың С-гликозидтері қатаң жағдайда ғана гидролизденеді : ол үшін Килиан гидролизі қолданылады. Бұл әдістің айырмашылығы затқа (концентрлі тұз қышқылы мен сірке қышқылының қоспасын пайдаланады. Нәтижесінде фураноза түріндегі қанттар пиранозаларға қарағанда тез гидролизденеді.)

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

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



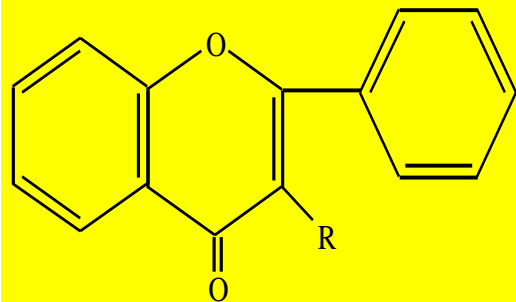
Жұмсақ жағдайда ацетофенон және фенол қышқылына ыдырайды



Қатаң жағдайда фенолға және фенол қышқылына ыдырайды

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

Флаванондар және Флавандар



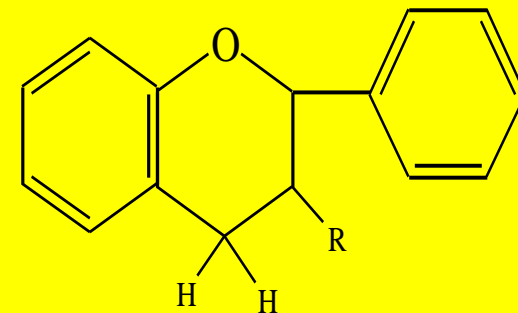
R=H флакон

R=OH флавонол



R=H флаванон

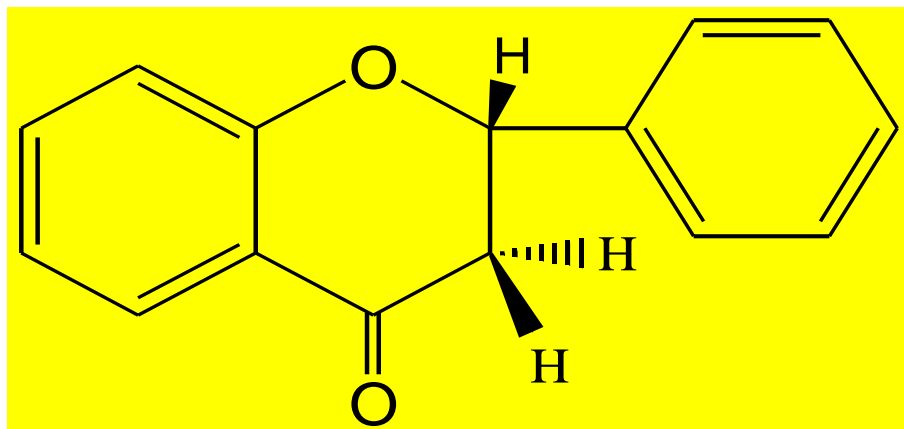
R=OH флаванонол



R=H флаван

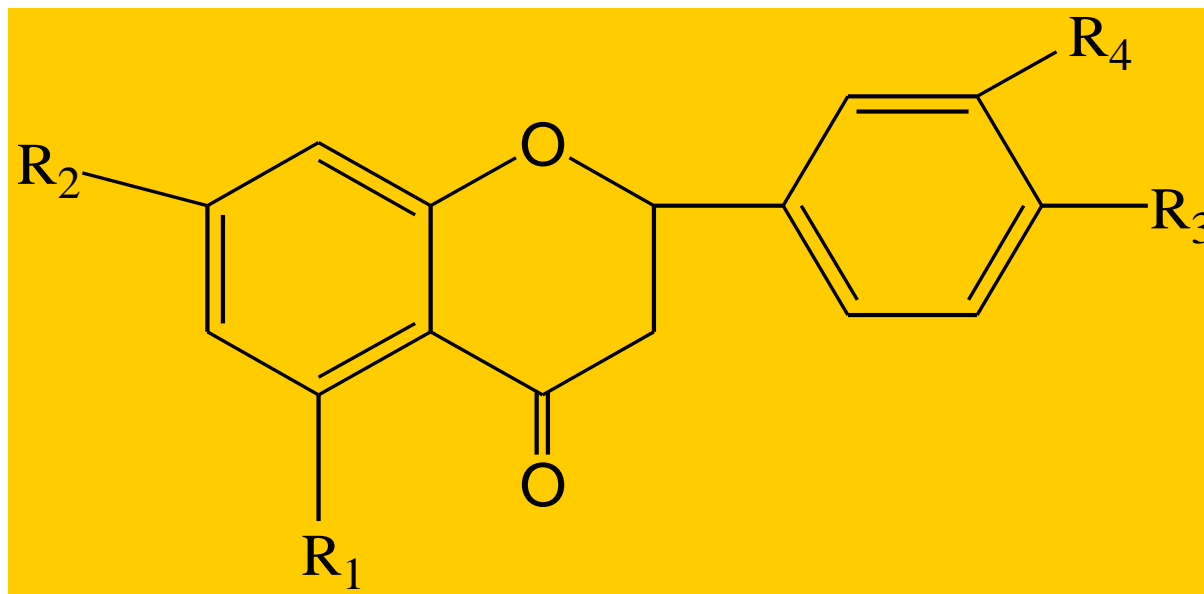
R=OH флаванонол

Табиғатта 319-дан астам әртүрлі флаванондар табылған. Олар А және В сақинасында гидроксил, метоксил, қанттардың (гликозидтенген) байланысқан түрлері көптеп кездеседі.



Флаванон

Көп тараған флаванондар



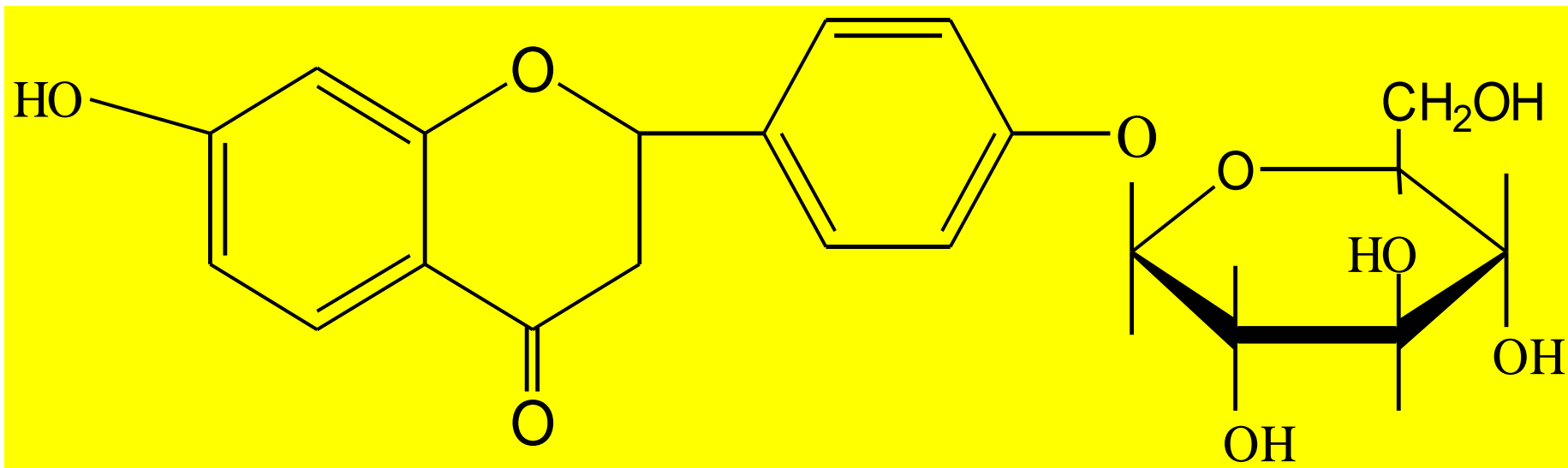
$R_1=R_2= \text{OH}$ Пиносембрин (немесе 5,7, -диоксифлаванон)

$R_1= \text{OCH}_3$, $R_2=\text{OH}$ Алпинетин (немесе 5-метокси-7- окси- флаванон)

$R_2=R_3= R_4 = \text{OH}$ Бутин (7, 3', 4' - триоксифлаванон)

$R_2=R_3 = \text{OH}$ Ликвиритигенин (7,4' - диоксифлаванон)

Алғаш рет 1933 жылы жапондық химиктер солодканың түбірінен флавоноидты қосылысты бөлген. Ол зат – Ликвиритин.



Ликвиритин

(Ликвиритигениннің 4'-О-β-D-глюкопиранозиді немесе 4'-О-β-D-глюкопиранозид-7-окси флаванон)

Шикізаттың құрамынан флаванондарды бөлу , флавонолдарды бөлуге ұқсайды. ҚХ, ЖҚХ және колонкалы хроматографияларды пайдаланады.

Колонкалы хроматография үшін полиамид, силикагель, сефадекс адсорбенттері қолданылады.

Сонымен қатар төмендегідей сапалық реакциялар жасау арқылы басқа қосылыстардан ажыратамыз:

1) Алюминий хлориді (1%, 2% немесе 5% алюминий хлоридінің спирттегі ерітіндісі). Флаванондар жасылғыш-сары түс береді.

2) Диазотталған сульфанил қышқылы (оның үстіне 10% Na_2CO_3 тамызамыз). Флаванондар (қанық сарығыш қызыл) оранжевый түстен қоңыр-қызыл түстерге дейін береді.

1962 жылы Тейлор бөлген заттар - 7-оксифлаванон және 4' -окси - 8,3'-диметоксифлаванон күлгін түс берген.

3) Темір хлориді (1% немесе 2% темір хлоридінің спирттегі ерітіндісі). Флаванондар қызыл-күлгін түс береді.

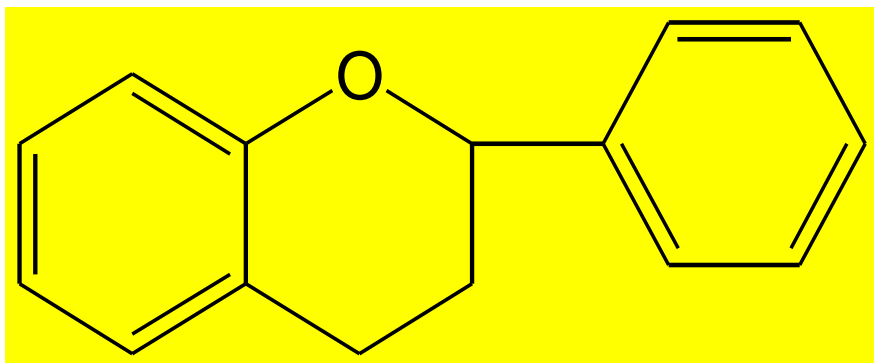
4) Флаванондарға спецификалық реагент $NaBH_4/HCL$.

Барлық флаванондар күлгін, қызыл немесе көк түстер береді.

Ал флавон, флавонол, аурон, халкондар ашық сары түс береді.

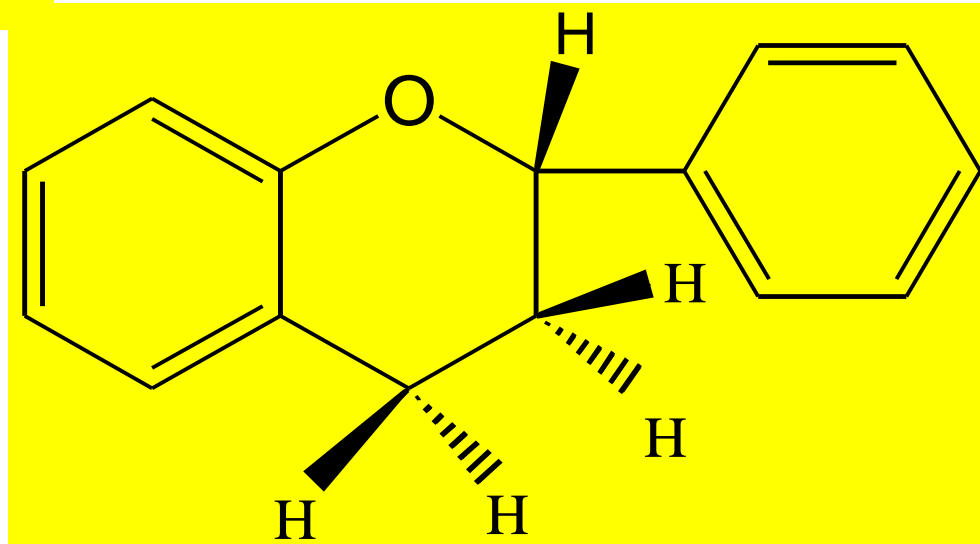
5) $NaBH_4/AlCl_3$. Флаванондар көк түстен қызыл түске дейін береді. КХ арқылы флаванонды бөліп алсақ, оның құрылысын анықтау үшін әртүрлі физико-химиялық әдістерді қолданамыз.

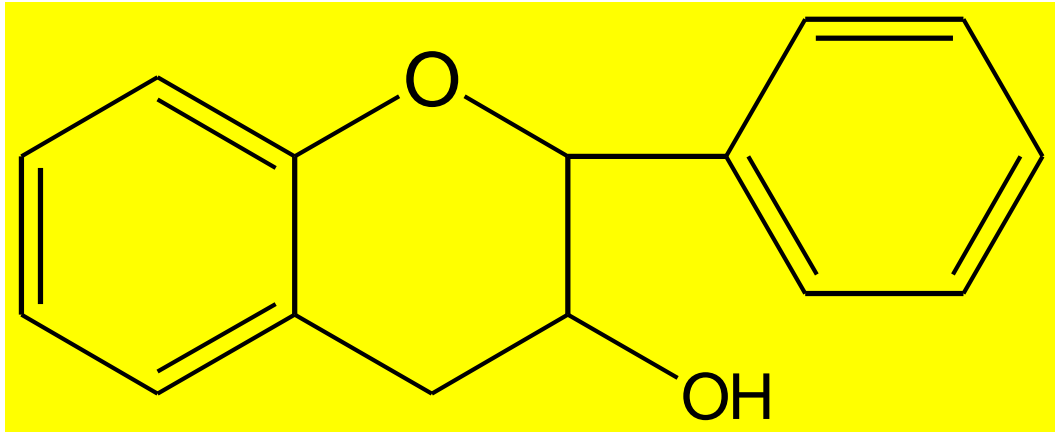
Флаван және флаванолдар



Флаван

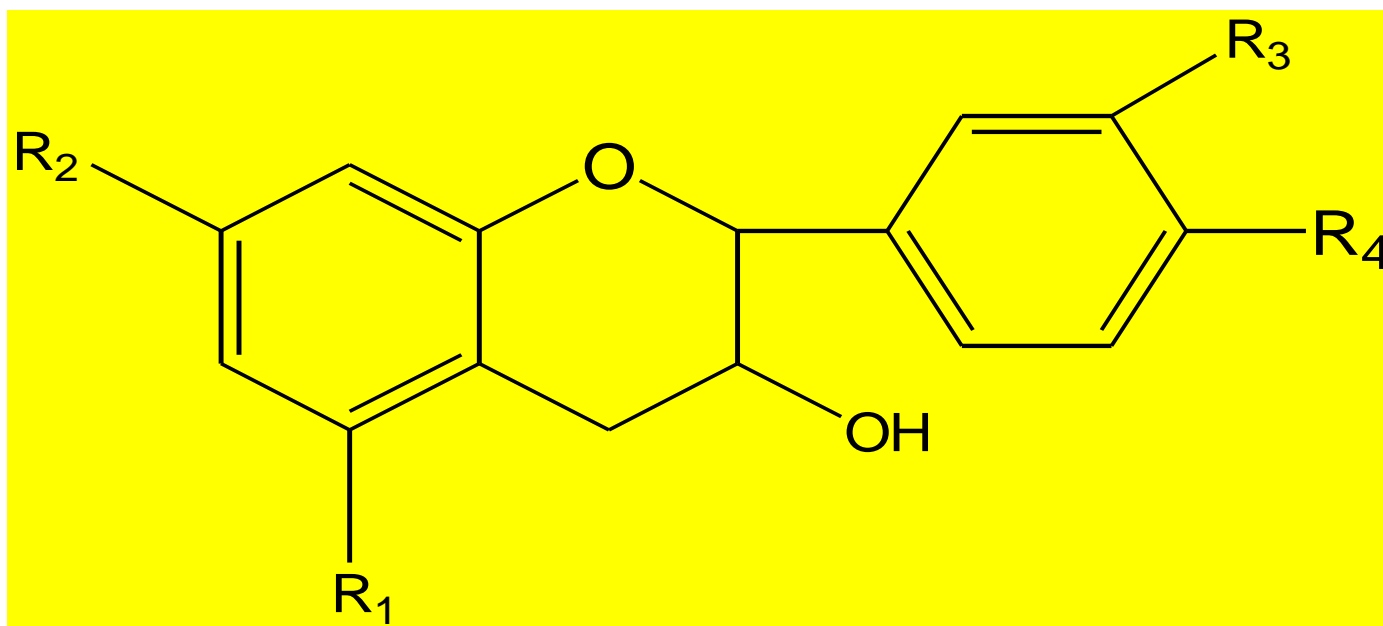
Флавандар тұрақсыз, сондықтан табиғатта сирек кездеседі. Ал флаван-3-ол туындылары өте көп кездеседі.





Флаванол (Флаван-3-ол)

Табиғатта кең таралған флаванолдар

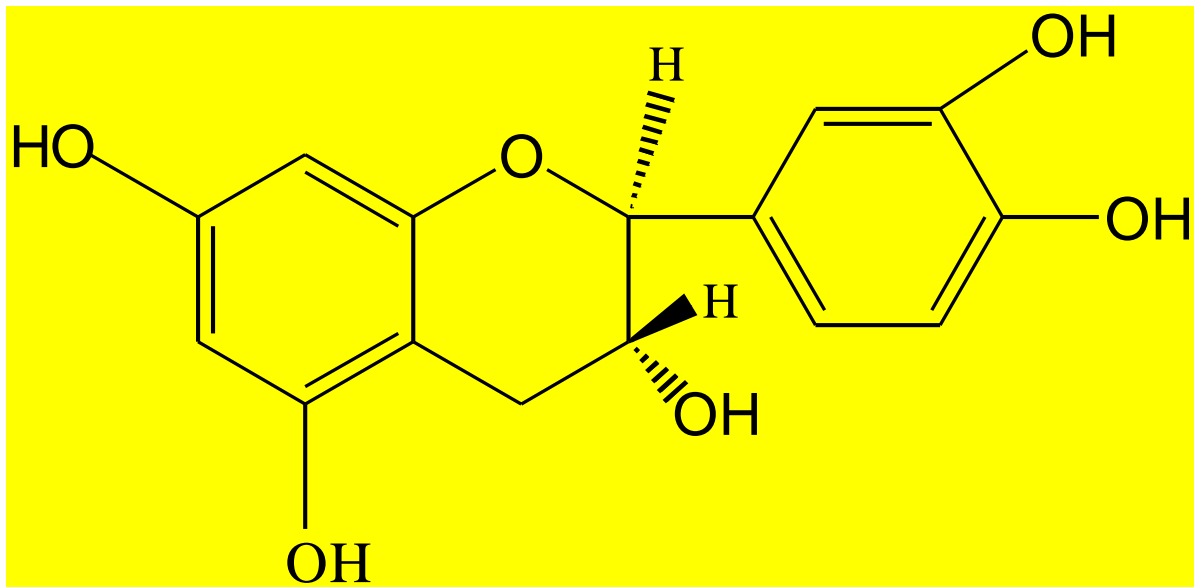


R₁=R₂=R₄ = OH Авцелихин

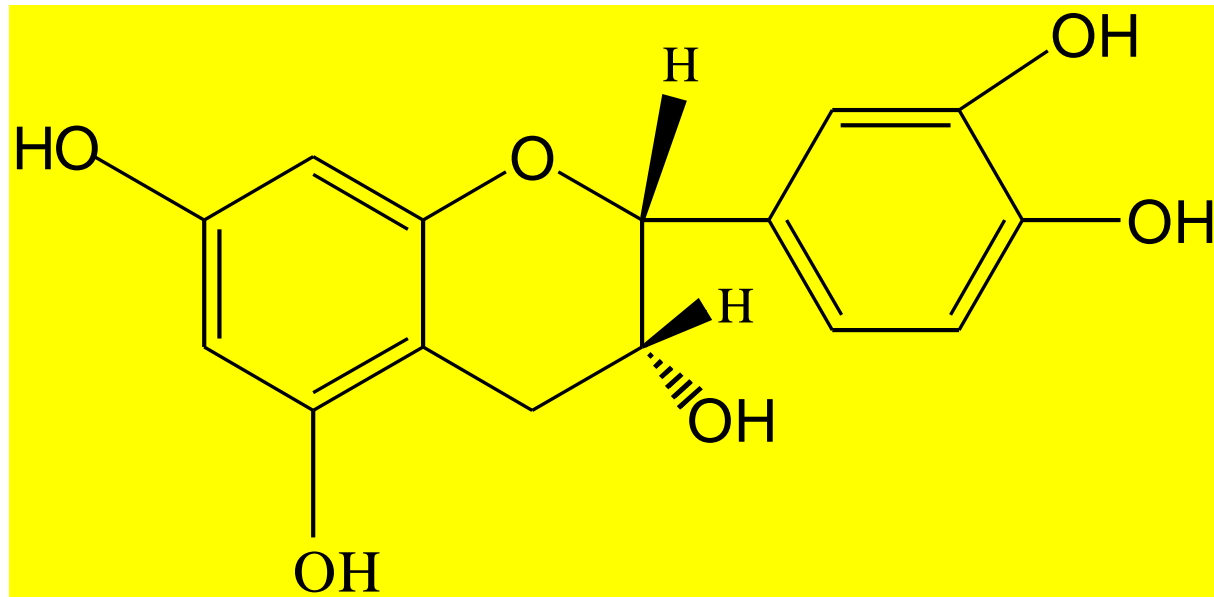
(немесе 5,7,4' -триоксифлаван-3-ол (3,5,7,4' -тетраоксифлаван))

R₁=R₂=R₃=R₄ = OH Катехин

(немесе 5,7,3' 4' - тетраоксифлаван-3-ол)



(+) катехин



(+) эпикатехин