

**ЎЗБЕКИСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ЖОҚАРЫ ҲӘМ ОРТА  
АРНАЎЛЫ БИЛИМЛЕНДИРИЎ МИНИСТРЛИГИ**

**ҚАРАҚАЛПАҚ МӘМЛЕКЕТЛИК УНИВЕРСИТЕТИ**

Химия-технология факультети

«Физикалық ҳәм коллоидлық химия» кафедрасы

*Хамидуллаева Гулайша Бақбергеновна*

**5440400 – Химия** бағдары бойынша бакалавр дарежесин алыў ушын

«Жүзим туқымының полифеноллары суммасындағы катехинлердин муғдарлық қатнасын химиялық жақтан анықлаў» темасындағы

**ПИТКЕРИЎ ҚӘНИГЕЛИК ЖУМЫСЫ**

Басшы: «Физикалық ҳәм коллоид  
химия» кафедрасы доценти,  
х.и.к.

А.Пирниязов

Кафедра баслығы: х.и.к.

А.Пирниязов

**НӨКИС – 2014**

## МАЗМУНЫ

### Мазмуну

	Кирисиў	3
I-БАП.	ӘДЕБИЯТЛАРҒА ШОЛЫЎ	
1.1.	Полифенол бирикпелердиң характеристикасы	4
1.2.	Полифенол бирикпелерди ажыратыў усыллары	8
1.3.	Ажыратыўдың қағаз хроматография усылы	14
1.4.	Дубил бирикпелердиң характеристикасы	18
II-БАП.	Алынған нәтийжелерди талықылаў	27
III-БАП.	Тәжирийбе бөлими	
	Тәжирийбеге керекли материал ҳәм реактивлер	30
3.1.	Полифенол бирикпелерди ажыратыў.	31
3.2.	Хроматография ушын гелди таярлаў.	32
3.3.	Ванилин реактивин таярлаў	32
3.4.	Калий перманганаты менен титрлеў	33
	Жуўмақ	34
	Пайдаланылған әдебиятлар	35

## Киpисиў

Коп атомлы фенол бирикпелер хэм олардың туўындылары өсимлик дүньясында көп тарқалған (пигментлер, дубил бирикпелер, ағаштың лигнин компонентлери).

Феноллар деп аромат халқада гидроксил топарларды тутуыўшы углеводород туўындыларына айтылады. Гидроксотопардың санына қарай бир-, еки-, үш- феноллар бөлинеди. Биринши хэм екинши топар феноллары кең спектрли фармакологиялық тәсирге ийе.

Олардың басым көпшилиги тәбий антиоксидантлар сыпатында қаралады. Олар көплеген өсимликлерде ушырасады. Полифеноллардың басым көпшилиги жүзимде хэм чай өсимлигинде көп болады.

Организмге аўқатлық затлар менен келип, олар биохимиялық процесслерде өзлериниң еркин радикалларды ингибирлеў қәсийетин көрсетеди. Олардың бул қәсийети жүдә әхмийетли болып табылады. Онкологиялық өсимтелердиң көплеген формалары актив еркин радикаллар менен иницирленеди. Ал полифенол бирикпелер болса еркин радикал пайда болыў процесслериндеги реакцияларды тезлигин пәсейтип, өсимтелердиң өсиў процессин төменлетеди. Итибарлы тәрәпи усы болған соң, таңланған тема актуал болып есапланады.

Жумыстың мақсети катехинлердиң жүзим дәнелериндеги муғдарын анықлаў болып табылады.

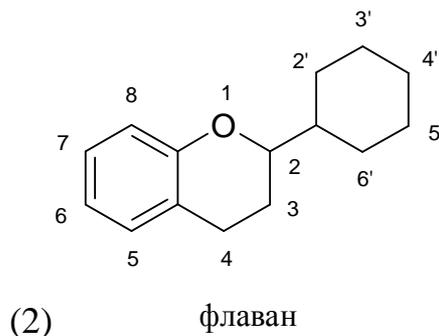
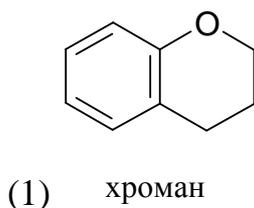
Бул мақсетке еpисиў ушын төмендеги ўазыйпаларды алдымызға қойдық.

1. Таңланған тема бойынша әдебий мағлыўматларды үйрениў.
2. Жүзим дәнелеринен полифенолларды ажыратып алыў.;
3. Жүзим дәнелериндеги катехинниң муғдарлық анализин өткерий;

## I БАП. Әдебий шолыу.

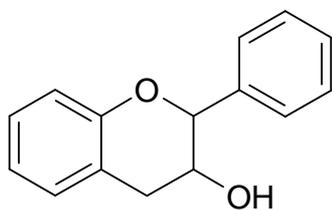
### 1.1. Полифенол бирикпелердің характеристикасы

Тийкарғы қурамы  $C_6-C_3-C_6$  болған еки ароматикалық халқаларға ийе фенол бирикпелер тәбий бирикпелердің ишинде флавоноидлар деген ат пенен үлкен топарын қурайды. Флавоноидларды хроман (1) ямаса флаван (2) бирикпелериниң тууындылары деп қарауға болады:

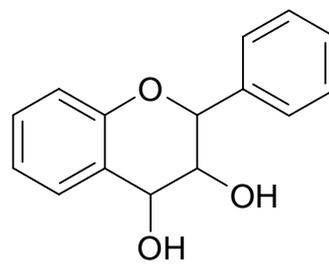


Алдыңғы жыллары флавоноидларды үшуглеродлы фрагменттиң окислениу дәрежесине байланыслы тийкарғы 10 топарға бөлиу усынылған еди. Кейинги уақытта бул топарға және бир топар: пиран циклында орынбасар тутпаған флаванның (2) қалпине келген формасын қосыу усынылды. Қалған барлық флавоноидлар катехинлерге (флаван-3-ол) (3), лейкоантоцианидинлерге (флаван-3,4-диол) (4), флаванон (5), дигидрохалкон (6), халкон (7), антоцианидин (8), флавононол (дигидрофлавоноллар) (9), флавонолар (10), флавонол (11) хәм ауронлар (12) жатады.

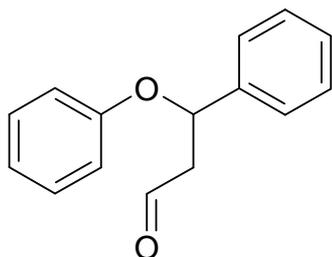
Флавоноидлардың ҳар түрлилиги сондай-ақ, пиран халқасындағы хираль углерод атомы менен түсиндириледи (катехинлар, лейкоантоцианидинлар, флаванон хәм флавононол). Буннан тысқары, олардың тийкарғы түрлери гидроксиллениу, метиллениу, ациллениу, О- хәм С-гликозиллениудиң ҳәр қыйлы жайласыуы хәм дәрежесине ийе болыуы мүмкин.



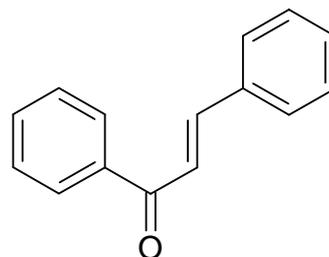
3.



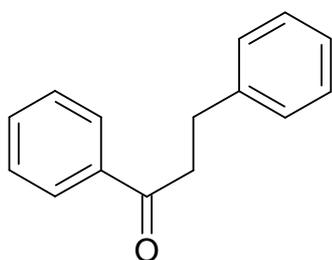
4.



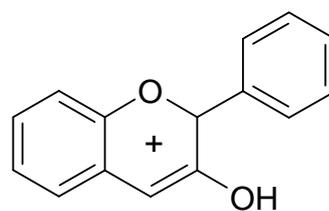
5.



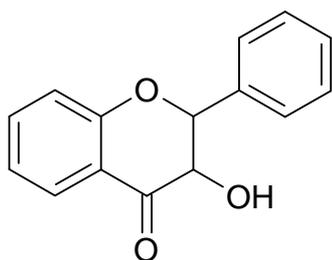
6.



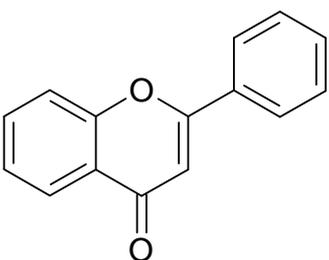
7.



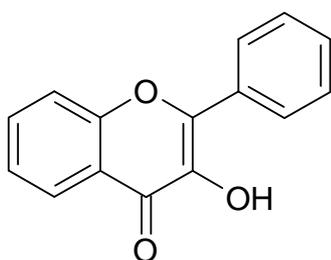
8.



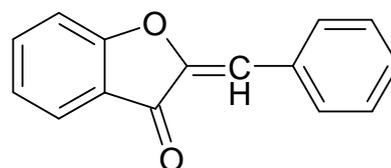
9.



10.



11.

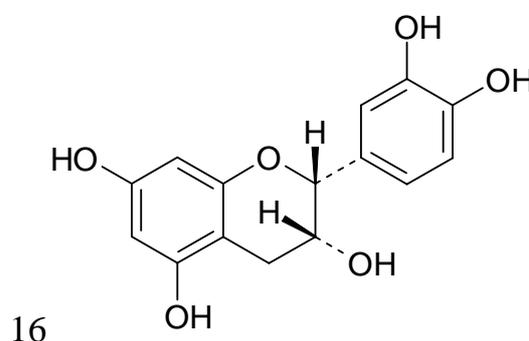
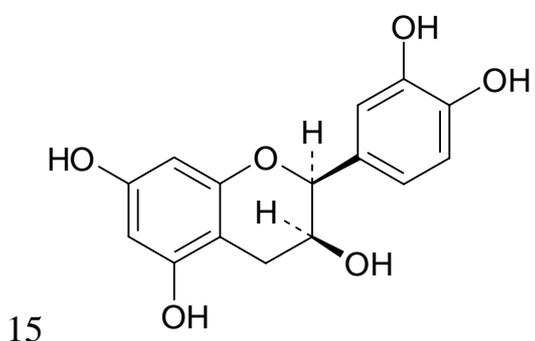
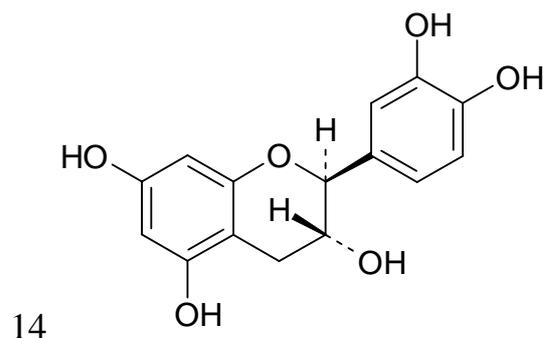
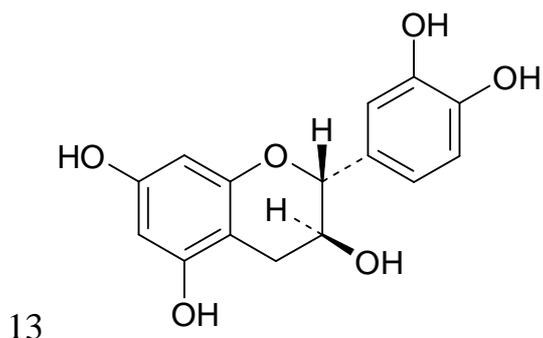


12

Катехинлер хэм лейкоантоцианлардың олигомер туўындыларын улыўма ат пенен проантоцианидинлер (минерал кислоталар менен қыздырылғанда, лейкоантоцианидинлер сыяқлы боялған антоцианидинлерди пайда етеди). Сол ушын проантоцианидинлердің қурылысын анықлаў ушын, проантоцианидинлерди химиялық ыдыратқандағы пайда болатуғын катехин

хәм лейкоантоцианидинлерди уғраслаў зэрүр.

Катехинлер – булар реңсиз бирикпелер, өзінде еки ассиметрик углерод атомын (С-2 хәм С-3) тутады, сонлықтан катехинлердиң хәр бири төрт оптик изомер менен көрсетилиўи мүмкин: (+)- катехин (13), (-)-катехин (14), (+)-эпикатехин (15), (-)-эпикатехин (16) хәм еки рацемат түринде болады.



Бир-биринен изомерлер тек ғана физикалық қәйретлери бойынша емес, ал биологиялық тәсири, өсимликлерде ушырасыўи менен өзгешеленеди.

Өсимликлерде еки изомер түри көп тарқалған: (+)-катехин хәм (-)-эпикатехин, сондай-ақ олардың галлоил эфирлери, метилленген, гликозилленген тәбийй туўындылары.

Кейинги жылларда өсимликлерде басқаша түрлери ушырасқан. Өсимликлердиң изертленген барлық бөлимлеринен катехинлер табылған: жапырақларда, пақалында, тамырының хәм пақалының қабығында, гүллеринде, туқымы хәм мийўелеринде [4]. Өсимликлердиң раўажланыўының басланғыш фазасында олардың бөлимлеринде флаван-3-оллар көп болады. Кейинги өсиўиниң фазасында олардың муғдары пәсейеди, ал проантоцианидинлердиң муғдары өсип барады. Катехинлар белоклар

менен водород байланыстар дүзіуге уқыпты, соның менен бирге белоктың  $\beta$ -формасын стабиллейди. Олар буннан тыскары антикоагулянт сыпатында [5] биологиялық активлік көрсетиуі мүмкин. Баска флавоноидлар менен бир катарда катехин витамин Р қәсийетлерин көрсетеди [6].

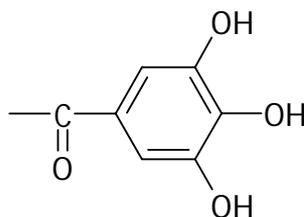
Катехинлер күн жақтысы хам қыздырғанда аңсат окисленеди. Әсиресе, катехинлердің окислениуі силтили орталықта хәм окислеуши ферментлердің тәсиринде (фенолоксидаза хам пероксидаза) тез өтеди.

Лейкоантоцианидин молекуласы үш ассиметрик углерод атомын өзінде тутады (С-2, С-3 хам -4), сонлықтан лейкоантоцианидинлердің хәр бири сегиз изомер хәм төрт рацемат көринисинде болыуы мүмкин. Лейкоантоцианидинлер реңсиз, әдетте аморф бирикпелер. Суйылтырылған минерал кислоталар менен қыздырылғанда ашық реңли антоцианидинлерди пайда етеди. Лейкоантоцианидинлер сууда, этанол, ацетонда жақсы, этилацетата аз ерийди, катехинлерден тыскары диэтилэфирде еримейди.

## 1.2. Полифенол бирикпелерди ажыратыў усыллары

Дубил затлардың қурам бөлеги болған фенол бирикпелердің сапа қурамын анықлаўдың көплеген түрлериниң бири булл жуқа қабатлы хроматографиясы болып табылады.

Көплеген галлоил топары жалғанған танинлерди кислоталы системаларда уғраслағанда таза метчиклерди қолланыў тийкарғы фактор болып есапланады. Себеби, бундай жағдайларда танинлер анық айқынланбайды.



Танинлерди полиамид хэм силикагельдин жуқа қабатындағы хроматографиясын төмендеги системаларда өткизеди: бензол-этанол (1:1): бензол-метанол-пиридин (80:10:5); бензол-этанол – пиридин (9:3:1): ацетон – суў пиридин (100:20:5).

Соныда айтып өтиўимиз керек, бул усыллар арқалы танинлерди үйренгенде эффект төмен болып есапланады, бирақ мономер фенол бирикпелерде басқаша болады.

Өсимликлерде танинлердің қурамына мәўсимлик өзгериўлер тәсир етиўи белгили. Өсимлик танинлериниң қурамын анықлаў ушын кейинги ўақытлары жоқары басымдағы суйықлық хроматографиясы (ЖБСХ) усылы қолланылмақта. Бул усылды биринши мәрте Т.Окуда қолланған.

ЖБСХ характерли тәрепи сонда, бунда еритпелердің аз муғдарын қолланыў (1-6мл) хэм олардың киши концентрациясын (0,1-0,5г/мл) сондай-ақ анықлаў тезлиги (20-30мин).

ЖБСХ усылы ажыратып алып болмайтуғын бирикпелерди жеткиликли муғдарда хэм зәрүр препарат пенен жоқары дәрежеде тазалаў, хэм усы қолланып атырған процессти анализ етиў барысында ишки стандартлардың жетиспеўшилиги менен тамамланады. Дубил затлардың

араласпасынан бөлек бирикпелерди ажыратып алып анықлауда жетіспеушілікке қарамастан колонкалы хроматография тийкаргы усыл болып қалады.

Конденсирлерген танинлерди ажыратып алыуда колонкалы хроматографиясында сафадек G-25, элюция 50% ли суўлы ацетон қолланылады. Дубил затларды бөлип алыў хэм ажыратыуда кең түрде колонкалы хроматография басқа адсорбентлер-целлюлоза хэм полиамидте қолланылады.

Қандайда бир затты ямаса затлар топарын ажыратып алыудың ең көп қолланылатуғын хэм қолайлы усылы өсимлик затын еритпе (экстракция) халына келтириў.

Дубиллик экстракцияларды органикалық ериткишлер менен алыў

Дубилли экстракт	Қолланылып атырған ериткишке қарап экстрактлы затлардың муғдары (% те қурғақ қалдықтан)						
	Бензол	Эфир	Хлороформ	Этил ацетат	Ацетон	Этанол	метанол
Квебрахо	0,29	0,38	0,65	15,0	78,7	93,4	91,4
Ель	0,41	0,59	0,78	4,8	29,8	40,1	64,2
Мимоза	0,20	0,56	0,69	4,9	72,4	83,2	88,2
Каштан	0,30	0,47	-	-	-	37,3	77,3
Қайың	0,32	0,52	-	-	-	31,1	50,5

Жоқарыда келтирилген таблицада экстрактлы затлардың муғдары диэлектрли турақлы еритпе менен бирге көтерилген көремиз, буған себеп хәр түрли полярлық. Демек, араласпа қурамыда (экстракция) хәр қыйлы

араласпадағы компоненттерди қандайда бір еритпелер менен шығарыу мүмкин емес, мысалы, егер оны алдын-ала дурыслап тазаласақ, онда тек бизге керекли экстракцияланған қалдықтан үлги алыуға болады. Сонда дәслеп липидли құрамлы бөлімлер, полярсыз еритпе петролей эфири жоғалады.

Блажей хәм Ковар затлар бундай типтеги экстракцияда бензолды қолланыуды ұсынды. Бунда барлық полярсыз затлар жоғалады.

Беккер хәм Курт бензол экстрактынан гексанның жоғалыуын алып барды. Және де бул авторлар бензол экстракциясынан этанол эфирин затларды қызылы реңге экстракциялайтуғын флаваноидлар фенолокислоталар соңынан ыссы сууда дубил затлар хәм флабафенлер, қантлы смолалар хәм жоқары конденсирленген дубил затларды тазалауды ұсынды.

Блажей ұсынылған бояғыш зат ұсылына этил эфири экстракциясын жибереди әпиуайы феноллы бирикпелер, дубил затлар дубил емес полифеноллар, моносахаридлер олигосахарилер хәм басқада спирте ерийтуғын затлар этанолды жоқ болады. Оннан кейин ыссы сууда тазалайды. Этанол менен бирге метанол, базада ацетон қолланылады. Кейиннен хроматографияда қолланыу аңсат хәм тазалау қолайлы болады.

Спиртли фракция феноллы экстрактлы затлардың көпшилик бөлегин нейтраллайды.

Усы ұсыл менен флаваноидлардың барлық типин соның ишинде антоцианинлер, катехинлер, флаванонлы хәм флаванонлы анликонлар хәм гликозидлер, изофлаванлар, флаванонлар, халконлар ауронлар лецкоантоцианинлер хәмде метиллирленген тууындыларында ажыратып алған. Алдын ала флаваноидлы емес ямаса сууда жақсы ерийуинен органикалық затлардан полиамидин ямаса ион алмасатуғынын колонка арқалы суулы сорғышқа киргизиуге болады.

Хроматография флаваноидларды изертлеу арқалы басқа хроматографиялы ұсыллардан бұрын киргизилди хәм кеннен үйренилди.

Колонкалы хроматографияның қағаз хроматографиясынан айырмашылығы белгили усыллары хәм әдетлери, мысалы адсорбентти сайлаў хәм таярлаў ериткишти таңлап алыў, оның кириў тезлиги, көрсетиў усылын сайлаў, бул барлық техникаларды өзлестириў ушын көп ўақыт керек. Бирақта колонкалы хроматографияда кристаллық затты араласпадан үлгисин ажыратып алыў бир шама муғдарлықты бир неше миллиграммнан бир неше граммға дейин көрсетеди.

Көпшилик ўақытлары феноллы бирикпелерди әпиўайы классификациялық усыл менен мысалы экстракцияны тундырыў жақсы нәтийжелерди көрсеткен.

Глюкозидлерди дәслеп суўлы спиртли колонкада элюирлейди. Мыс: 20% ли изопропил оған 95% ли англикон спирти көмеги менен тазаланады. Бундай усыл менен флаваноидлы бирикпелерди мийўелери, жапырақ ағаш хәм оның қабығының экстрактынан бөлип алады. Буның ушын смолаға амберлитлер, дауекс хәм аналоглары қосылады. Бул толықтырыўшы тип пенен флаваноидлардың металллардың дузларын тарқатыўда қолланыўға болады, бунда еркин фенолларды металл ионларынан спирт пенен жуўыў арқалы алынады.

Феноллы бирикпелерди колонкалы хроматографияда қолланылғанда полиамид, силикагель целлюлоза күкини хәм ион алмасыўшы смола қолланылады. Латекс смоласы өсимлик экстрактын алдыннан тазалаўда қолайлы, ол барлық суўдағы флаваноллы бирикпелерди жутады. Сонда дузлар хәм кислоталар көп муғдарда суўда тазаланып жуўылғанды жоқ болады.

Силикагельди бөлистириўши хроматографияда антоцианидинлер хәм басқа флаваноидларға қолланыўға болады. Антоцианидинлер ушын тыныш фаза сыпатында фосфор кислотасының 10%ли суўлы еритпеси алынады. Ал, айластырыў элюирлеў ушын органикалық еритпелер мысалы, бутанол сирке кислотасы хәм суў араласпасы (4:1:5) қолланылады. Силикагелде ығал эфир менен (ямаса этилацетат хәм 4 хлорлы углерод

араласпасы менен) жууыу хэм элюирлеуде дубил затлар хэм катехинлер жақсы ажыралады. Ол флаванонлар ушын эффектив емес флаванлар хэм флаванонлар гликозидлер ушын силикагелдің орнына синтетик гидратланған препараты магний қышқыл кремнийди қолланыуға болады. Оны биринши гезекте флаванлар флаванонлар флаванонлар хэм олардың гликозидлерин өсимлик экстрактлеринен ажыратыу хэм тазалауда, сондай-ақ метили тууындылар халканлар хэм антоицининлерден ажыратыуда қолланылған. Нейтраллы феноллы хэм кислоталы бөлимлерди оның бөлистириуға мысал сыпатында төмендеги усулда көрсетиуға болады.

а) Төмендеги элюотроплы қатарды қолланып нейтраллы бөлимди силикагель менен колонкада ажыратылады: петролой эфир- петроллей эфир: толуол 1:1 толуол толуол:метанол 100:3-20:1-10:1-1:1.

б) феноллы бөлим ушын хлороформ метанол сирке кислота 100:0:0-100:1:0:100:100:3:0-100:5:1-10:10-1-100:20:2.

Инерт тутыушы сыпатында бөлистириуши хроматографияда күкин тәризли целлюлозаны флаваноинлардың барлық типі ушын ериткишлерди кең таңлап қағаздағы хроматографияда қолланыуға болады.

Қышқыл суулы спиртлерди көбинесе антоционидинлер ушын қолланады. Ал, бутанол-басқа флаваноидлар ушын қолланылад. Целлюлозды колонкадан бояушы затлардан қант хэм өсимлик экстрактлеринен ажыралған басқа хэм өсимлик экстрактлеринен ажыралған басқа бирикпелерден ажыратыуда хэм да бояушыларды фракцияларды пайдаланыуға болады. Бул колонкаларды антоцианинлер, лейкоантоцианинлер, флавонолар, катехинлер, дубилизатлар ушын, бирақ ең биринши гезекте флаванлар, флаванонлар флаванонлар хэм олардың глюкозидлери ушын қолланылған.

Полиамид- бул көп сандағы экстракт өнимлерин ажыратыу ушын хэм флаваноидлар, дубили затлар хэм басқамфеноллы бирикпелерди алдынала ажыратыуда қолайлы адсорбент есапланады. Буның себеби, феноллық гидроксид хэм амидли топар арасында водород байланысының пайда болыу

мүмкіншілігі болып, бундай колонкалар эпидемиологияға қарағанда 100есе үлкен сыйымдылыққа ийе.

Перколяцияны күшейтудің үшін полиамид пен целлюлоза күкінін араластырудың керек. Буннан тысқары полиамидті өсімдік экстракттары алынатынын суы, спиртті және ацетонлы ерітінділер үшін қолданылуға болады. Көпшілік флаванолдарды ретіне қарап көрінетінін немесе ультрафиолет нурда ашады. Буларда айрықшалықты боялмаған флаванолдар, катехинлер, лейкоантоцианидинлер және хеттеки изофлаванолдар құрауы мүмкін. Оларды колонкада сәйкес реактивтер немесе тамшы ұсыл элюаттар жәрдемінде ашылуға болады. Реагент сипатында диазоний тұздары ванилин, ванильдік қышқыл теңіз татыраты, хлорлы темір және қызыл қанды араласпасы қолданылады.

Колонкада ажыралған құрам бөліктерді жуудың арқасы ажыратылады. Егер жуудың процессі күшсіз болса, жуудың столбасын бөліктерге кесіп, олардың хәр бірі еріткішке салынады. Егер кристалл өнім алыу керек болса, элюаттарды вакуумда пұландырылады немесе пұландырылады.

Идентификация (уғраслық) көбінесе қағаздағы хроматография мен параллель түрде алдын-ала белгілі үлгі спектрал методтар жәрдемінде айырым жағдайларда белгілі реті реакциялар (мысалы антоцианидинлер) жәрдемінде әмелге асырылады. Улығмаластырып айтқанда колонкадағы хроматография көп мұғдардағы феноллы бирикпелердің тазалау және ажыратылуға жарамлы есапланады. Ион алмасушы смолалар және полиамид өсімдік экстракт өнімдерін алдын-ала ажыратыу үшін ал, полиамид топарлық бөліу үшін және қолай есапланады.

### 1.3. Ажыратыўдың қағаз хроматография усылы

Қағаз хроматографиясы бир қанша мүмкиншиликлерге ийе болғанлықтан бүгинги күнде кең қолланылмақта. Бирикпелердің өзлеринин көринетуғын (ямаса ультрафиолет) нурдағы реңи ямаса реактивлер жәрдемінде тез пайда болады, реңлери қағазда хәр қыйлы болатуғын бирикпелерди ажыратыяға мүмкиншилик береді.

Анықлаў жүдә тез болып, хеш қандай қыйын қурылмаларды талап етпейди. Бул усыл әсиресе қурамында жүдә аз муғдардағы хәр қыйлы компонентлерди тутқан араласпалар ушын қолайлы. Колонкалы хроматографиядан парықлы түрде қағазда тиккелей уғарслаўға болады. Бирақ, бул методтан ажыратыў ушын да қолланыўға болады.

Усылды туўры таңлаў, келтирилген шәртлерге байланыслы болады. Әпиўайы хроматографиядан бир ериткиш пенен араласпасының алдын-ала анализи ушын таңлап алынған еритпелердің жарамлылығын анықлаў ушын қолланылады. Оны және таза заттың идентификациясы, оның  $R_1$  анықлаў хәм белгили хәм белгисиз оларды араласпасын салыстырыў ушын қолланыўға болады. Еки өлшемли хроматография өсимликлердеги флаваноидларды үйрениў қолайлы. Себеби, олар дерлик барлық ўақытта бир-бирине характери уқсас затлар араласпасы түрінде ушырасады.

Қурамында флаванонлар хәм халконлар болған араласпаларды еки өлшемли хроматограммаларын талқылаўда жүдә абайлы болыў керек.

Флаванонлар басқа флавоноидлы компонентлер менен комплекс пайда ететуғын айырым түрдеги тамшыларды көрсетиў мүмкин. Жоқарыда көрсетилген колонкадағы күкин сыяқлы целлюлоза менен бир қатарда қағаздағы препаративлик хроматографияда қолланылады, бунда қағаздағы страт сызығында еритпелердин тамшылары точка сыпатында емес, ал, толық сызык етип көрсетиледи. Хроматографиядан соң алынған тамшы кесип алынады хәм туўры келмеўши ериткиш пенен эллиуирленеди.

Агликонлар 95%ли спирт пенен гликозидлер хәм флаванонлар гидроксилленген қаптал шынжырлы 40-70<sup>0</sup>С ли спирт пенен

антоциаминлер қышқыл элюирлеуші агентлер 20% ли сирке кислота менен жууылады. Спектрофотометриялық анықлау үшін салыстырыу еритпесин алыу үшін таза қағазды сол усыл менен элюирлеу керек. Көпшилик жағдайларда ватман №1, көп мұғдарды жұмыс ислегенде ватман 3М хәм 3ММқағазлары қолланылады. Базыда қағазды алдын-ала көрсетиуші агент ямаса баратлы фосфатлы сыяқлы буфер еритпелер менен ығаллайды.

Өсимлик экстрактын тиккелей сүртиядиң орнына алдын-ала хлорофил хәм липидли затларды эфир ямаса лигроил менен алыу қолайлы. Ферментлерди қыздырыу арқалы дезактивирлеуге болады. Базыда өсимлик кислоталары менен гликозидлер гидролизин алдын алыу үшін  $\text{CaCO}_3$  қосылады. Ериткишлерди сайлау көплеген факторларға байланыслы болады. Көпшилик жағдайда бутанол- сирке кислота –суу 4:1:5 қатнастағы араласпасы хәм жоқарыдағы қабатқа 5-10%ли этанол қосылып қолланылады.

Базыда 6:1:2 қатнас алынады. Сондай-ақ таза таярланған бутанол хәм 20% ли сирке кислотасы 1:1 қатнасты алыу усынылады.

Буфер еритпелер ямаса  $\text{AlCl}_3$  пенен қайта исленген қағалар үшін суу хәм бутанолдың араласпасын пайдаланыуға болады. Айырым типтеги флаваноидлы бирикпелер үшін суу поляр емес үшін қурамында биосульфид болғна ериткишлер қолланылады. Дақты өзине тән рен менен салыстырыуға болады: Мәселен: антоцианидинлер де хәм күшли боялған ауронлы хәм халканлы бояушыларда ультрафиолет жақтылық флаванонлар, изафлаванонлар, катехинлер, лейкоантоцианидинлерден тысқары барлық флаваноидлерди ажыратыуға мүмкиншилик береді. Бояуды реагент пуулары тәсиринде ямаса шашыратыу арқалы күшейтиуге болады: коенцентрленген аммиак пуулары жүдә қолайлы себеби, изертленип атырған затты соңынан қағаздан элюирлеуге болады. Әдетте флаваноидлардың характеристикасы үшін аммиак пуулары хәм ультрафиолет нурлар жақтылығы менен шығарыу жеткиликли. Шашыратыу хәлсиз болған затлар жағдайында қолайлы. Усындай жол менен

флаванларды  $AlCl_3$  еритпеси менен шашыратып лейкоантоцианидинлерди антоцианинлерге аңланғаннан кейин, кислота менен шашыратып анықлайды.

Таза затларды 2 усул жәрдеминде: еритпе хәм кристаллизация анықлайды. Флаваноидлы бирикпелер идентификациясы 2 физикалык характеристика рең хәм қағаздағы жылысыуына ( $R_f$  мәнисине) байланыслы. Идентификация тийкарынан флаваноид типин анықлау яғный онын гликозидли ямаса англикон екенин анықлау хәм реңли реакция хәм  $R_f$  мәнисин бир неше ериткишлерде гидроксил топарының шамалау саны менен белгиленеди. Соңында барлық уақытта белгисиз зат сыпатындағы белигли зат пенен салыстырыу зәрүр. Егер бул усул да пайда бермесе бузыушы тәсирди колланыу керек, мәселен ацетиллирленген тууындылардың силтили гидролизи, курамалы эфирлердин ферментативлик гидролизи, силтили балықтыу лейкоантоцианинлердин дубил затлардың антоцианинге айланыуы. Тарқалған өнимди және қағаз хроматографиясы және басқа усуллар менен керекли нәтийжеге ериспегенше анықлайды.

Феноллык бирикпелерди анықлауда лигнинди изертлеуде тарқалыу реакциясынан кейин колонкадағы хәм қағаздағы хроматографияны коланады. Энквит төмендеги шәртлерди келтиреді:

а) Якко Халмекокси бойынша натрий маолибдат ямаса вольфраматына толытырылған қағаз.

б) Фрейдберг Лейманд бойынша формаид хәм ксилол хәм метил этил кетон ериткишлерине толтырылған қағаз.

в) Формаидге батырылған қағаз; хлороформ ямаса лигроинаинның 2%ли ксилол аралапасы менен элюирлениуи.

г) рН- хәр қыйлы бяолған буфер фосфатлы еритеплер хәм курамалы болмаған шығарыушы состав; 20%ли сирке кислотасы, аммиактың спирли еритпеси, бутанолға батырылған қағаз.

д) Унтақ сыяқлы пиликапролактама ямаса перлон менен толтырылған колонкалар ушын ериткиш сыпатында трассман бойынша метанолдың қурамы өсіуші сууды қолланылады.

е) Формамидге батарылған поликапролактаммлы унтақ пенен хлороформ ямаса басқа ериткишлерде формамидти араластырылмаған халда элюирлегенде жақсы нәтижеге ерисилди.

Сондай-ақ, хроматография жәрдемінде үйренілгенде тек ғана айқынландырғыш қолланыпта қоймастан, айырым полифенол бирикпелер ультрафиолет нурларында белгили бир реңге ийе болады. Олар көрсететуғын хәр қыйлы рең қатнастары төмендеги таблицада көрсетилген.

Хроматограммадағы дақ реңи		Бирикпе типии
УФ жақтылық	УФ пенен NH <sub>3</sub>	
Койыұ көк	Сары, сарғыш-жасыл ямаса қоңыр	5-ОН хәм 4-ОН флавонолар
		Айырым флавонолар
	Ашық көк	флавонолар
Сары ямаса сарғыш қоңыр флуоресценция	Өзгериссиз болады	3-ОН бос болған флавонолар
Қойыұ сары	Ашық сарғыш ямаса көкшил рең	5-ОН бос болған флавонолар

#### 1.4. Дубил бирикпелердің характеристикасы

**Дубил затлары ямаса таннинлер деп** шийки терини былғары териге айландырыу уқыплығына ийе хәм белок хәм алкалоидлар менен беккем байланысты пайда ететуғын молекуляр массасы 500 ден 3000 жететуғын өсимлик полифенол бирикпелерине айтылады.

Оларды бундай деп атаудың бирден-бир себеби хайуанлардың қайта исленбеген шийки терисин ширимейтуғын, ферментлер менен микроорганизмлерге хәм ығаллыққа қарсы беккем былғары териге айландырыу қәсийетине байланысly.

Дубил бирикпелердің бул уқыплығы олардың коллаген (теериниң үстки белоклары) менен тәсирлесіуі нәтийжесинде териниң көлденең байланысқан турақлы байланысын пайда етиуінде. Бунда, коллаген молекулалары менен дубил бирикпелердің фенол гидроксиллери арасында водород байланыслар пайда болады.

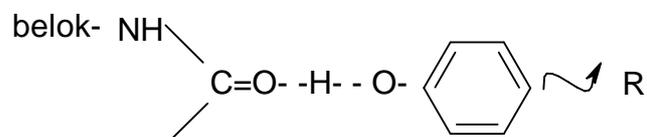
Лекин бул байланыслар коллагенниң қоңсы шынжырларын байланыстырып алыу ушын молекулалар үлкен болғанды хәм керекли фенол топарларға ийе болғанда пайда болыуы мүмкин.

Молекуляр массасы 500 ден киши болған полифенол бирикпелер белокларда тек адсорбциаланады хәм турақлы комплекслерди пайда етпейди. Олар дубил затлары болып ислетилмейди.

Сондай ак, молекуляр массасы 3000 нан үлкен болған жоқары молекулалы полифеноллар дубил затлары сыпатында қолланылмайды, себеби коллаген фибриллалары арасына кирмейди.

Терини былғары териге айланыу дәрежеси ароматикалық ядролардың копиршелериниң характерине байланысылы, яғный, белоктың полипептид шынжырына қарағанда танид молекуласының ориентациясына хәм дубил заттың қурылысына байланысly.

Белок молекуласын бетинде танидтиң жайласыуында турақлы водрод байланыслары пайда болады:



Танидлердің белоклар менен байланысының беккемлиги водрод байланыслардың саны хәм молекуляр массасына байланыслы.

Өсимлик экстрактларда дубил затлардың бар болыуының көрсеткиши бул тери порошогында қайтымсыз адсорбциясы хәм еритпелерден желатиннің шөгийі болып табылады.

«Дубил затлар» термини биринши мәрте 1796 жылы француз алымы Сеген тәрәпинен айрым өсимликлердеги терини былғары териге айландырыу проценссине қатнастатуғын бирикпелереди атауда қолланылды.

Дубил затлардың басқа атамасы «танидлер» кельт сөзинде дуб өсимлигинің атамасынан келип шыққан.

Дубил затлар химиясындағы ен биринши илимий изертлеулер 18 әсирдің екінши ярымына келип тақалады.

Биринши илимий жұмыс 1754 жылы Гледич тәрәпинен «Черника өсимлигин дубил затларды алыу ушын қолланыу» атамасында басылып шықты. Ал 1913 жылы Деккер тәрәпинен биринши монография басылып шықты.

Кейинги жыллары Л.Ф.Ильин, А.Л.Курсанов, М.Н.Запрометов, Ф.М.Флавицкий, А.И.Опарин хәм басқалар излениулерди өткерди.

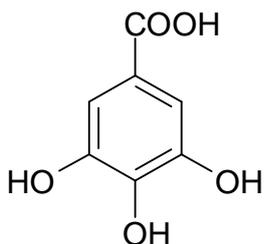
Дубил затлар пирогаллол, пирокатехин хәм флороглюцин тууындылары болып табылады. Әпиуайы феноллар болса терини ийлеу қәсийетин көрсетпейди.

Дубил бирикпелер бул хэр қыйлы полифеноллар араласпасы болғаны ушын, олардың химиялық курамының хэр түрлилиги ушын оларды классификациялаў қыйынласқан.

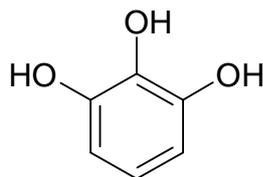
Проктер бойынша (1894) классификацияда 180-200 °С да хаўасыз қыздырғанда олардың тарқалыў продукталарының тәбиятына қарай дубил затларды еки тийкарғы группаға бөлди:

- 1) пирогалл (тарқалғанда пирогаллол пайда болады);
- 2) пирокатехин (пирокатехин пайда болады):

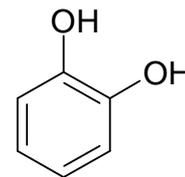
Дубил бирикпелердің түри	180-200°С шекем қыздырыў	Темир окиси еритпеси менен тәсири
Пирогалл топары	Пирогаллол пайда болады	Қара-көк боялыў
Пирокатехин топары	Пирокатехин пайда болады	Қара-жасыл боялыў



**Галл кислота**



**Пирогаллол**



**Пирокатехин**

Танидлер химизмин кейиншелик үйрениўлерде Фрейденберг 1933 жылы Проктер классификациясын жаңалап биринши пирогалл дубил затларының топарын гидролизлениўши дубил бирикпелер деп, ал екинши пирокатехин дубил бирикпелери – конденсирленген дубил бирикпелер деп атаўды усынды.

Өсимликлерде әдетте еки топар дубил затларының араласпасы ушырасады.

Хәзирги ўақытта Фрейденберг бойынша классификациядан

қолланылады:

1 топар. Гидролизлениўши дубилзатлары

а) галлотанинлер – галл кислота хэм қантлардың эфири

б) фенолкарбон кислоталардың қантсыз эфирлери

в) эллаготанинлер – эллаг кислота хэм қантлардың эфири

2 топар. Конденсирленген дубил бирикпелер

а) флаванол 3 туўындылары;

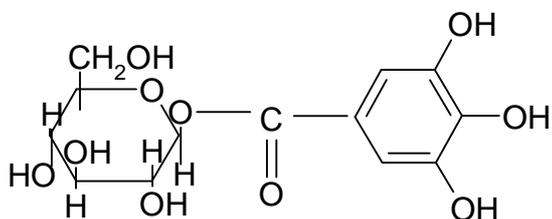
б) флавандиол-3,4 туўындылары;

в) оксистерильбенлер туўындылары.

Гидролизлениўши дубил бирикпелер фенолкарбон кислоталардың қантлар хэм қант емес бирикпелердің қурамалы эфирлери болып, кислоталық ямаса ферментативлик гидролизде әпиўайы қурам бөлеклерге тарқалады.

Толық гидролизде пайда болатуғын бирикпелердің қурылысына қарай галл хэм эллаг гидролизлениўши бирикпелер болып бөлинеди. Бул еки топарда фенол емес компонент сыпатында моносахарид болып табылады. Әдетте бул глюкоза.

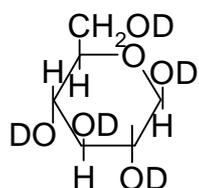
Галлотанинлер – гексозалардың (әдетте Д-глюкозаның) менен галл кислотасының қурамалы эфирлери. Моногаллоил эфирлердің ўәкили болып, қытай ревени тамырынан ажыратылған **бета—Д-глюкогаллин** болып табылады:



**бета—D-глюкогаллин**

Бул топардың ең белгили бирикпелеринен кытай сумах өсимлигинен алынатуғын кытай таннинин келтирип өтиўмизге болады.

Л.Ф.Ильин, Э.Фишер хәм К.Фрейденбер пикиринше кытай таннини пента-М-дигаллоил-бета-D-глюкоза бирикпеси болып табылады.

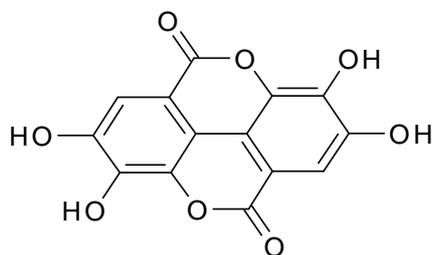


кытай таннини

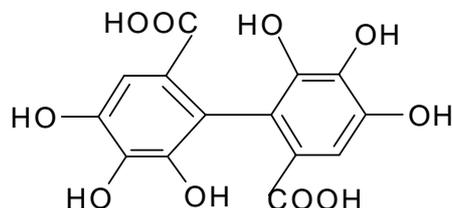
**Түрк таннини**, дуб өсимлигинен ажыратылған бирикпени Фрейденберг глюкозаның бес гидроксил топарынан бири еркин, ал биреўи дигалл кислота, қалғаны галл кислота менен этерификацияланған деп ойлады.

**Эллагитаннинлар** – бул D-глюкоза менен гексадигидрокидифен, хебул кислоталардың курамалы эфирлери, хәм кислоталық гидролизда олар дилактонга- эллаг кислотаға айланады хәм шөкпеге түседи.

Эллаг дубил бирикпелерде қант қалдығы сыпатында глюкоза жийи ушырасады.



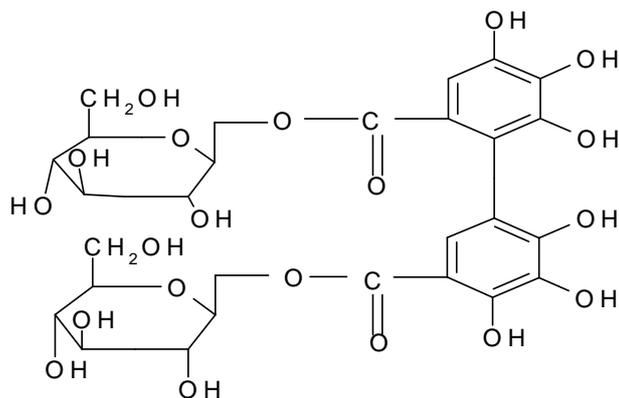
**Эллаг кислота**



**гексагидроксикидифен кислота**

Ольха осимлиген углевод компонентлери менен ажыралатуғын

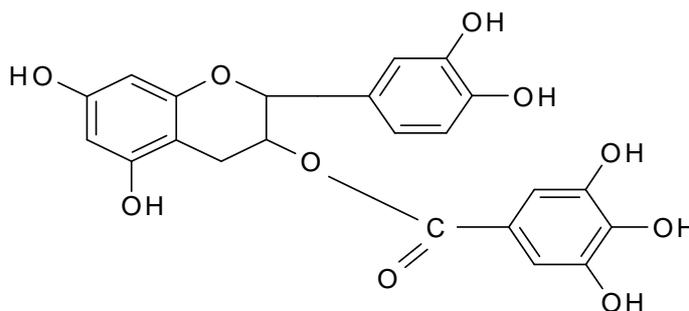
альнитаннилер ажыратылган:



Альнитаннин 11 (Диэфир-гексагидроксидифеноила) – 1 – (О-альфа-L-арабопиранозидо)-1-(О-бета-D-глюкопиранозид)

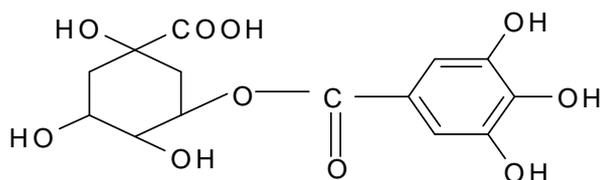
Өсимликлерде галлотаннинлер хэм эллаготаннинлер көбинесе бирге ушырасыуы мүмкин.

**Фенолкарбон кислоталардың қантсыз эфирлери** булар хин, гидроксикорца кислоталары эфирлери, сондай-ақ флаванлар катехингаллатлар болып табылады.



Гидролизлениуи дубил затлардың бул топары өсимлик элеминде коп ушырасады. Галл кислота хэм катехинлердің эфирлери чай өсимлигинде ушырасады, мәселен катехингаллат. Чай өсимлигинен теогаллин ажыратып алынған.

**теогаллин.**

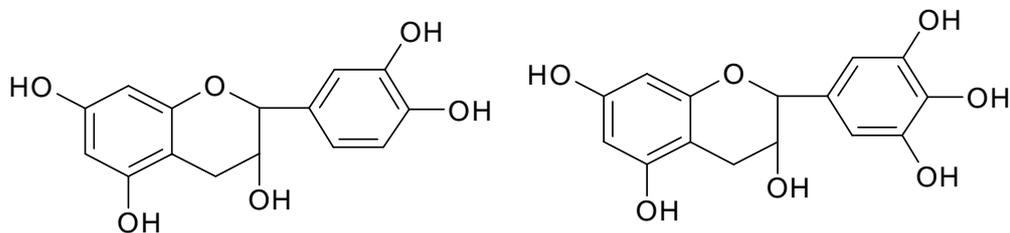


**Конденсирленген таннинлерде** бензол ядролар бир-бири менен углерод байланыслар менен  $C_2-C_6$ ;  $C_2-C_8^1$ ;  $C_4-C_8^1$ ;  $C_5^1-C_2^1$ ;  $C_2^1-C_6^1$ , жагдайда байланысқан, болып кислота, силти тәсиринен шыдамлы болады.

Олар ен алды менен катехинлер (флаванол-3) ямаса лейкоантоцианидинлер (флавандиол-3,4) туўындылары болып табылады, полимер ямаса олигомер формада ушарасады.

Минерал кислоталар тәсиринде олар тарқалмайды, ал молекуляр массасын окислениўши конденсация өнімлери флобафенлер менен асырады. Темир дузлары менен қара-когис рен береді.

Конденсирленген дубил затлардың қурам бөлеги болып бул топардың әпиўайы бирикпеси катехин 4-8 полимерленген болып табылады.



**Катехин (3-флаван-3-ол)**

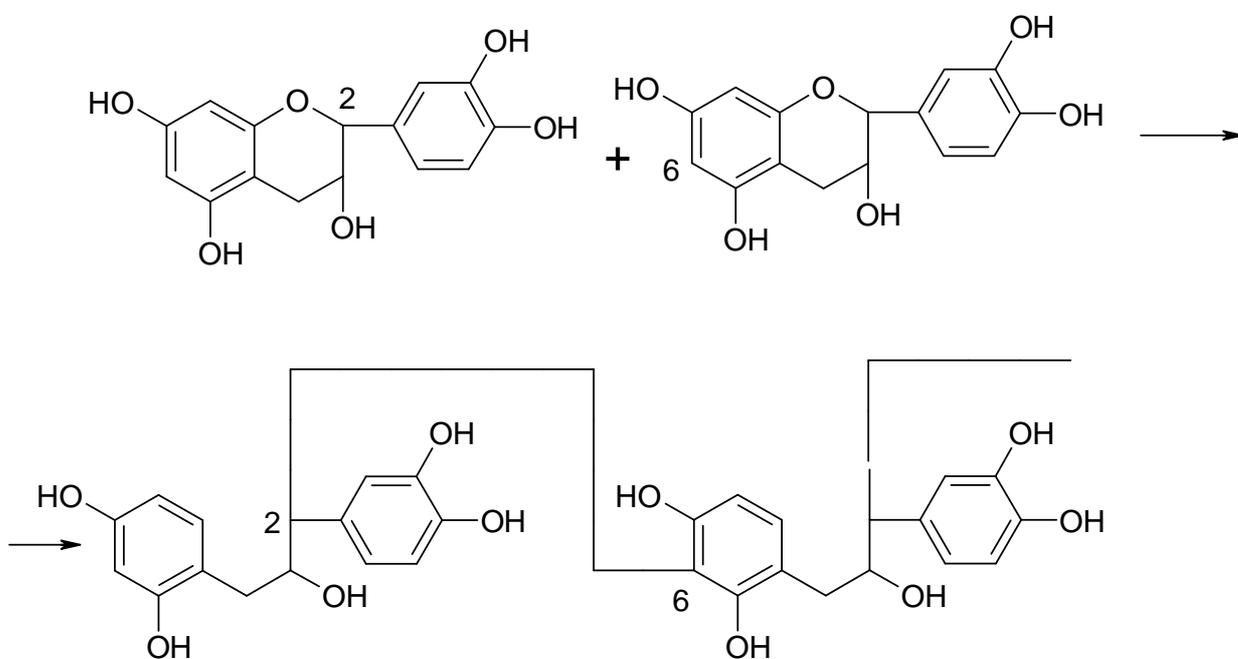
**Галлокатехин**

Бул бирикпелер минерал кислоталар тәсиринде тарқалмайды, ал қызыл қызғыш реңли флобафен бирикпелер пайда етеді.

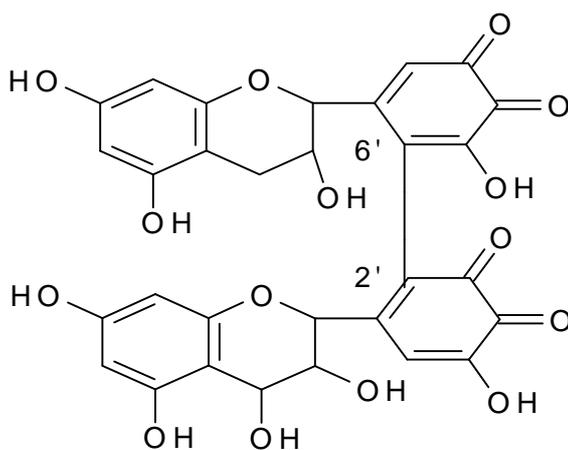
Берцелиус 1827 жылы бириншилден болып конденсирленген дубил бирикпелериниң химиялық изертлеўин өткерди.

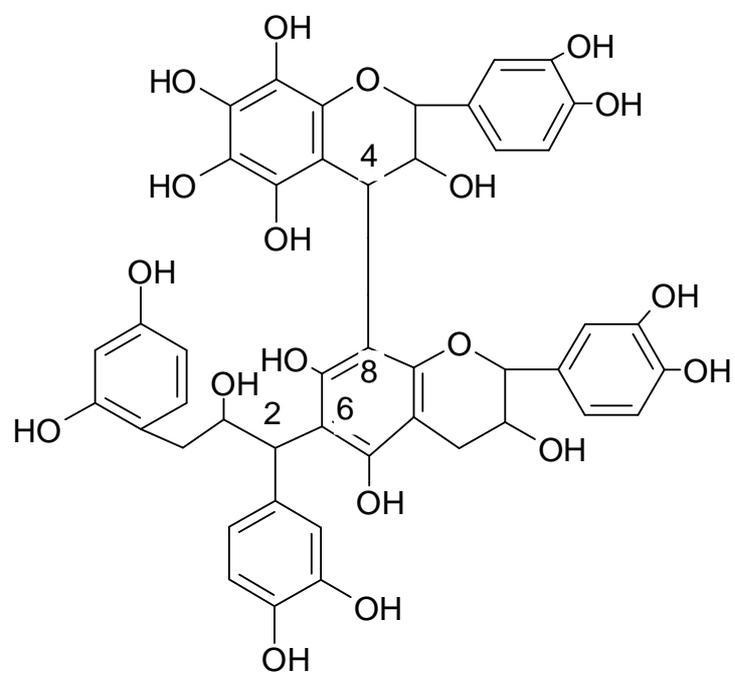
Үлги тәжирийбелер тийкарында Фрейденберг төмендеги жуўмаққа келди: конденсирленген дубил бирикпелердиң пайда болыўы катехинлердиң окислениўши конденсациясы тийкарында пайда болады.

Бунда катехин молекуласының пиран ядросы бузылады хәм  $C_2$  –атомы углерод-углерод байланыс пенен екинши молекуланың  $C_6$ - атомы менен байланысаады.



Кейинги изертлеулер конденсирленген затлар аралас полимерлерди көрсетеди, бунда катехин хэм лейкоантоцианидин тийкарында ферментатив окислеуши конденсация нәтийжесинде бас-куйрык типн дүзиледи.



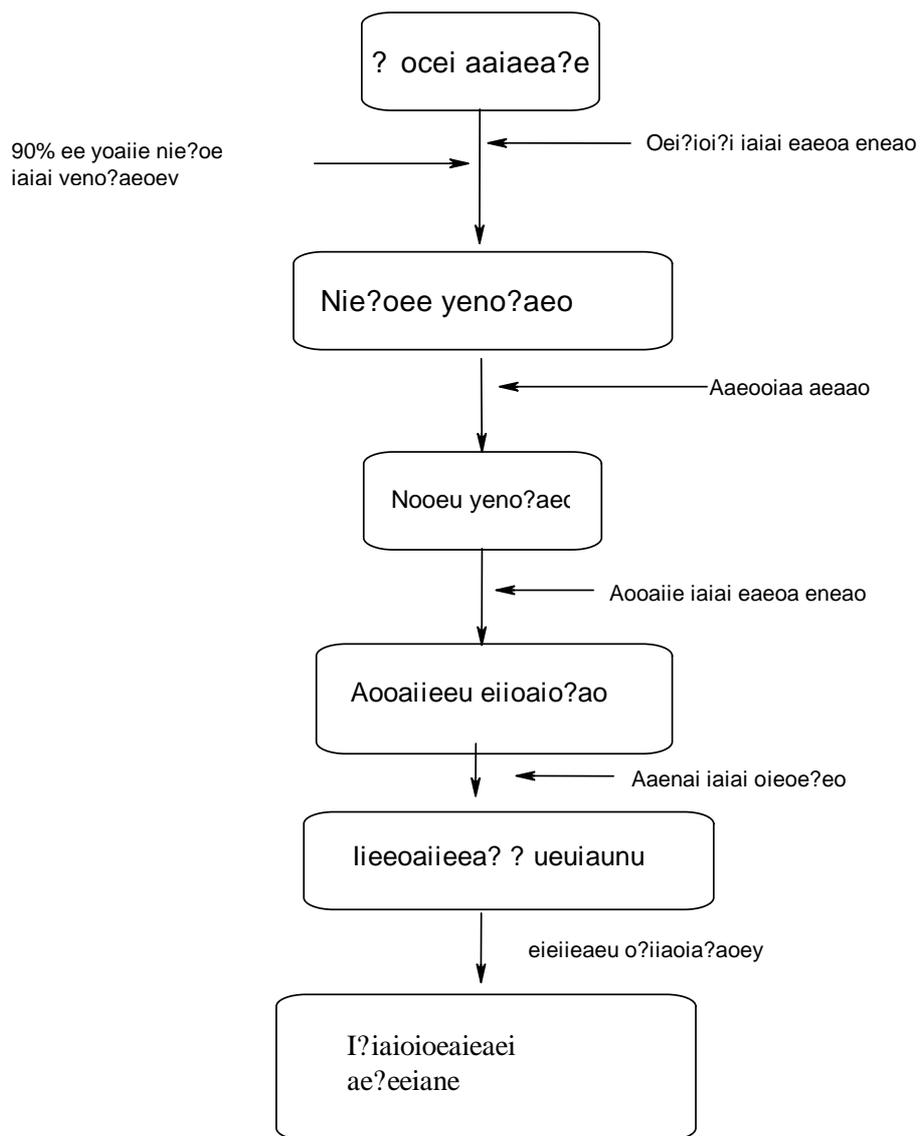


## II-БАП. Алынған нәтижелерди талықлау.

Изертлеу объекти болған жүзим дәнелеринен полифенол бирикпелерди ажыратып алыу үшін экстракция усылы қолланылған болып, бунда хәр қыйлы ериткишлер қолланылды. Ажыратып алыудың схематик көриниси 1 схемада көрсетилген болып, басқышларының избе-излиги суўретленген.

Бирикпелерди ажыратып алыу үшін, шийки зат материалы, яғный, жүзим дәнелерин 230 грамм муғдарда анық өлшеп алынып, майдаланады. Хәр қандай өсимлик тухымы, дәнеси май бирикпелерин көп муғдарда тутатуғынлығы белгили. Бизлердиң бул жумысымызды, полифенол бирикпелер аморф порошок түринде алынатуғын бирикпелер болып, алыу процессинде май бирикпелер оларға кесент тийгизеди. Сонлықтан, жүзим данешелириндеги майсыман бирикпелерди айырып алыу үшін алды менен хлороформ ериткишинде бир сутка даўамында салып қоямыз. Соң, фильтр арқалы майдаланған дәнелерди сүзип алып, хана температурасында сорыушы шкаф астында бир сутка даўамында қурағатамыз. 3 литрлик түби думалак колба ишине салынып, үстине 90 % ли этанолдан 2 литр қуйылады хәм суў банясында қайтарыушы холодильник пенен үскенелеп 2 саат даўамында қыздырамыз. Бунда барлық бирикпелер ериткишке өтеди хәм ертикиш суўығаннан кейин таўар фильтр арқалы жүзим дәнелери сүзиліп алынады. Қалған суў-спиртли экстракттан вакуум астында қурамындағы спирт айдалып алынады хәм суўлы экстракт қалады. Бөлистриуши воронкада бир неше мәрте бутанол менен шайқатылып қайта исленеди. Барлық бутанол жыйындылар бирлестирилип вакуумда айдалып қурытылады. Соң 1:3 қатнаста гексан менен араластырып, бутанолға өткен барлық бирикпелер шөктириледі, фильтрленеди хәм вакуумда қургатылады. Алынған бирикпелер бутанолда ериуши сумма аморф болып, ол 32 гр. қурайды.

Полифенол бирикпелерди ажыратып алыў схемасы



### **Таннин хәм таннин болмаған катехин бирикпелерин ажыратыў.**

Алынған полифенол бирикпелер суммасын таннин бирикпелерин таннин болмаған бирикпелерден ажыратыў ушын колонкалы гель хроматография усылын қолланамыз. Бунда гель сыпатында Сефадекс LH-25 адсорбенти қолланылады.

Гель хроматография усылының абзаллығы сонда, гель арқалы полифеноллар өткерилгенде хәм этил спиртиниң еритпеси қолланылғанда, молекуляр массасы үлкен болған, яғный таннинлер иркиледи, ал молекуляр массасы томен болған катехин бирикпелер жуўылып элюатқа өтеди. Узынлығы 8 см диаметри 2,5 см болған тутикшеге гель салынып, үстине полифеноллар сумма порошогин саламыз хәм этил спиртинин 60%ли еритпеси менен жуўып баслаймыз. Элюатларды жыйнаў барысында, хромаография усылын қолланып анықлап барамыз. Элюатларда катехин хроматограммасы шықпай қалғаннан соң, колонкамызды таза ацетон менен жуўамыз. Бунда конденсирленген таннинлер толығы менен жуўылғанша даўам етемиз.

Ажыратылған элюатларды Ванилин реактиви менен хроматографиялаймыз. Бунда ериткишлер системасы сыпатында бутанол-уксус кислота-суў 40:12:28 қатнасында қолланамыз. Соң қағаз хроматографиясы усылы жәрдемінде старт сызығына капилляр тутикше арқалы дақ түсирилип Ванилин реактиви үрленеди. Нәтийжеде ашық қызыл рең пайда болады. Бул ажыратып алған суммамыз полифенол тәбиятына ийе катехин бирикпелери екенлигиниң айқын дәлийли болады.

### III-БАП. Тәжірийбе бөлімі

#### Тәжірийбеге керекли материал хәм реактивлер

1. Жүзим дәнелери
2. Этил спирти
3. Бутанол
4. Этилацетат
5. Гель хроматография ушын Сефадекс LH-20
5. Метанол
6. Ванилин реактиви
7. Бутанол-уксус кислота-суў 40:12:28
8. Хроматографиялық қағаз

### 3.1. Полифенол бирикпелерди ажыратыу.

Жүзим дәнелерин 230 грамм муғдарда анық өлшеп алынып, майдаланады. Хәр қандай өсимлик тухымы, дәнеси май бирикпелерин көп муғдарда тутатуғынлығы белгили. Бизлердиң бул жумысымызды, полифенол бирикпелер аморф порошок түринде алынатуғын бирикпелер болып, алыу процессинде май бирикпелер оларға кесент тийгизеди. Сонлықтан, жүзим данешелириндеги майсыман бирикпелерди айырып алыу ушын алды менен хлороформ ериткишинде бир сутка даўамында салып қоямыз. Соң, фильтр арқалы майдаланган дәнелерди сүзип алып, хана температурасында сорыушы шкаф астында бир сутка даўамында қурғатамыз. 3 литрлик түби думалак колба ишине салынып, үстине 90 % ли этанолдан 2 литр қуйылады хәм суў банясында қайтарыушы холодильник пенен үскенелеп 2 саат даўамында қыздырамыз. Бунда барлық бирикпелер ериткишке өтеди хәм ертикиш суўығаннан кейин таўар фильтр арқалы жүзим дәнелери сүзилип алынады. Қалған суў-спиртли экстракттан вакуум астында қурамындағы спирт айдалып алынады хәм суўлы экстракт қалады. Бөлистриуши воронкада бир неше мәрте бутанол менен шайқатылып қайта исленеди. Барлық бутанол жыйындылар бирлестирилип вакуумда айдалып қурытылады. Соң 1:3 қатнаста гексан менен араластырып, бутанолға өткен барлық бирикпелер шөктириледи, фильтрленеди хәм вакуумда қургатылады. Алынған бирикпелер бутанолда ериуши сумма аморф болып, ол 32 гр. қурайды.

### 3.2. Хроматография ушын гелди таярлау.

10 г Сефадекс LH-20 адсорбентинен 10 гр. өлшеп алынып 250 г колбаға салынады. Үстине таза метанол спиртинен 150 мл қуйылып шайқатылады. Колба қақпағы басылып 24 саат дауамында суұйтқышта сақланады. 24 саат откеннен соң гел таяр болады.

Узынлағы 8 см диаметри 2 см болған шийше түтикше алынады. Төменги аўзына пахтадан фильтр исленип тығылып, үстине гел суйық усылда қуйылады. Гел шийше колонкаға тығызланыўы ушын спирт пенен биргелки тамшы түсиўине шекем қуйылып өткериледи.

### 3.3. Ванилин реактивин таярлау

а) 1г ванилин бирикпеси аз муғдардағы абсолют метанолда еритилип, толық еригеннен соң көлеми 100 мл ға шекем жеткериледи. Таяр болған 1% ли еритпе күн нуры түспейтуғын жерде қара шийше ыдыста сақланады.

б) 8мл конц HCl 100 мл абсолют метанолда әсте ақырынлық пенен араластырылады.

#### **Тәжирийбе өткерийү избе-излиги.**

Қағаз хроматографиясы ушын керекли болған Ватман қағазын алып, узынлығы 25 см, ени 15 см болған қылып кесип таярлаймыз. Қағаздың бир тәрeпинен 1,5 см старт сызығын сызып, екнши тәрeпинен финиш сызығын сызып аламыз. Полифеноллар еритпесинен капилляр түтикше жәрдемннде старт сызығына тамшы тамызамыз. Соң хроматографиялық кабинаға 40:12:28 қатнаста алынған бутанол-уксус кислота-суў ериткишлер системасынан 80 мл қуйып анализленип атырған бирикпе тамызылған хроматографиялық қағазды түсиремиз кабинаны бастырып қоямы. Ериткишлер системасы финиш сызығына жеткенне соң, қағазды аламыз, кептирип Ванилин реактиви менен үрлеймиз. Бунда, Хроматограмманы үрлеу ушын а) хәм б) реактивлерин 1:1 көлемлик қатнаста араластырыу керек болады. Ажыралған полифенол бирикпелер ашық қызыл реңге боялады.

### 3.4. Калий перманганаты менен титрлеу.

Буның ушын өсимлик жапырақтарын майдалап 3мм електен 2г жапырақты өткізип өлшеніп алынады хәм 100 мл конуслы колбаға салынып, 50 мл қайнаған суу қуйылады хәм 30 минут дауамында суу банясында қыздырылады. Колбадағы экстракт сууытылып көлеми 250 мл ға шекем дистилленген суу қуйылады. Сол еритпеден 25 мли 1 литрлик колбаға қуйылып үстине 750 мл дистилленген суу менен толтырылады хәм 25 мл индигосульфокислота қосылады, калий перманганатының 25 мл (0,02 моль/литр) менен араластырылып турып титрленеди. Титрлеу процессинде ашық сары рең пайда болады. Усыған параллель индиго санын анықлау үшін контроль өткериледи. 25 мл индигосульфокислота алынады үстине 500 мл суу қосылып, калий перманганаты менен ашық сары рең пайда болғанға шекем титрленеди.

Индигосульфокислота еритпесин таярлау.

1 г индигокарминди 25 мл концентрленген сульфат кислотада еритип, соң және 25 мл концентрленген сульфат кислота қосылады. Пайда болған еритпеге 1 литрлик өлшеуши колбада әсте ақырынлық пенен суу қуйылып көлеми 1 литрға жеткериледи.

Дубил бирикпелердің муғдары X процентлерде төмендеги формула жардемінде табылады:

$$X = \frac{(V_0 - V) \times 0,004157 \times 250 \times 100 \times 100}{25 \times m \times (100 - W)}$$

Бунда,  $V_0$ -титрлеуге кеткен калий перманганат көлеми

$V$  – контроль титрлеуге кеткен калий перманганат көлеми

$m$ - шийки заттың массасы, г

0,004157 – 1 мл (0,02 моль/литр) калий перманганатына сәйкес таннин муғдары

$W$ -шийки затты қурытыуды массасының кемейиуі, %

250 – экстракттың улыуа көлеми, мл

25 – титрлеуге алынған экстракттың көлеми, мл

## Жуўмақ.

1. Жумыс нәтийжесинде жүзим дәнлеринен полифеноллар суммасы ажыратып алынды.
2. Ажыратыў барысында колонкалы гель хроматография қолланылып, ктаннин ҳам таннин болмаған бирикпелер бир-биринен ажыратылды.
3. Ажыратылған таннинлердиң муғдары титрлеў нәтийжесинде анықланды.

## Пайдаланылган әдебиятлар

1. Bate-Smith, & Swain, T. Flavonoid Compounds, in Comparative Biochemistry vol 3A (Mason and Florkin, eds), Academic Press 1962, pp. 705-809.
2. Haslam, E., Plant Polyphenols. Vegetable Tannins Revisited. Cambridge University Press 1989.
3. Porter L.J., The Flavonoids. Advances in Research since 1986, ed. J.V.Harborne, Chapman and Hall, London, 1994, p.23.
4. Исламбеков Ш. Ю., Каримджанов А. К., Исмаилов А. И., Садыков А. С., Катехины *Polygonum coriarium* Grig.// Химия природ. соедин. 1968. №3. С. 191
5. Исламбеков Ш. Ю., Исследование дубильного тарана. // Третья республиканская конференция молодых ученых. Тезисы докладов. Ташкент. ФАН. 1970. С. 155
6. Исламбеков Ш. Ю., Каримджанов А. К., Исмаилов А. И., Камаев Ф. Г., Садыков А. С., ПМР спектры катехинов и их производных. // Химия природ. соедин. 1976. №1. С. 46
7. Bilia A. R., Morelli I., Hamburger M. and Hostetmann K. Flavans and A-type proanthocyanidins from *Prunus prostrata*.// Phytochemistry 1996. Vol.43(4). P.887-892.
8. С.М.Мавлянов, Ш.Ю.Исламбеков, Ф.Г.Камаев, У.А.Абдуллаев, А.К.Каримджанов, А.И.Исмаилов. Таннины *Geranium sanguineum*.//Химия природ.соедин. 1997, №2, с.238-246
9. Achenbach H. and Benirschke G. Joannesialactone and other compounds from *Joannesia princeps*.// Phytochemistry 1997. Vol.45(1), p.149-157.
10. Price M.L., Van Scoyoc S., Butler L.G. A critical evaluation of the vanillin reaction as an assay for tannin in sorghum grain.// J Agric. Food Chem. 1978. Vol.26. p.1214–1218.

11. Cheynier, V., Souquet, J-M., Le Roux, E., Guyot, S., Rigaud, J. Size separation of condensed tannins by normal-phase high-performance liquid chromatography.// *Meth. Enzymol.* 1999. Vol.299. p.178-184.
12. Lazarus S.A., Adamson G.E., Hammerstone J.F., Schmitz H.H. High-performance liquid chromatography/mass spectrometry analysis of proanthocyanidins in food and beverages.// *J. Agric. Food Chem.* 1999. Vol.47. p.3693-3701.
13. Waterhouse, A.L., Price, S.F., McCord, J.D.. Reversed-phase high-performance liquid chromatography methods for analysis of wine polyphenols.// *Meth. Enzymol.* 1999. Vol.299. p.113-121.
14. Waterman, P.G., Mole, S. *Analysis of Phenolic plant Metabolites* - Oxford, Blackwell Scientific Publications. 1994
15. Cheyner V, Labarbe B and Moutounet M. Estimation of procyanidin length.// *Methods. Enzymol.* 2001. Vol.335. p.82-94.
16. Kennedy J.A., Waterhouse A.L. Analysis of pigmented high-molecular-mass grape phenolics using ion-pair, normal-phase high-performance liquid chromatography.// *J Chromatography A* 2000. Vol.866(1). p.25-34.
17. Lazarus S.A., Hammerstone J.F., Adamson G.E., Schmitz H.H. High-performance liquid chromatography/mass spectrometry analysis of proanthocyanidins in food and beverages.// *Methods Enzymol.* 2001. Vol.335. p.46-57.
18. Natsume M., Osakabe N., Yamagishi M., Takizawa T., Nakamura T., Miyatake H., Hatano T., Yoshida T. Analyses of polyphenols in cacao liquor, cocoa, and chocolate by normal-phase and reversed-phase HPLC.// *Biosci.Biotechnol. Biochem.* 2000. Vol.64(12). 2581-2587.
19. Prior R.L., Lazarus S.A., Cao G, Muccitelly H., Hammerstone J.F. Identification of procyanidins and anthocyanins in blueberries and cranberries (*Vaccinum* spp.) using high-performance liquid chromatography/mass spectrometry.// *J. Agric. Food Chem.* 2001. Vol.49(3). p.1270-1276.

20. Rigaud J, Escribano-Bailon MT, Prieur C, Souquet J-M, Cheynier V. Normal-phase high-performance liquid chromatographic separation of procyanidins from cacao beans and grape seeds.// J Chromatog. A. 1993. Vol.654(2). p.255-60.
21. Pastuska G., Kruger R., Dunnschicht-chromatographie vegetabilischer Gerbextrakte auf Polyamidfertigschiechten.// Analytische Chemie.1969, Bd.246.N.4.S. 260-261
22. Pastuska G., Kruger R., Dunnschicht-chromatographie vegetabilischer Gerbextrakte auf Tertigschichten.// Analytische Chemie.1967, Bd.230.N.1.S. 34-40
23. Чеврениди С.Х. Дубильные растения Средней Азии. – Ташкент., 1965., с.330
24. Закиров К.З., Хаитмухамедов Л.П., Чеврениди С.Х. Биология гераней прямой и холмовой и введение их в культуру. – Ташкент., Фан – 1968. с.92
25. Бокучаева М.А., Орагвелидзе Н.И., Князева А.М. Выделение кристаллических катехинов из высококачественного черного чая.//Прикл.биохимия и микробиол.1966.Т2.№2.с.187-192
26. Запрометов М.Н. Хроматографическое разделение чайного таннина.//Биохимия.1952.№17.С.97-107
27. Запрометов М.Н., Каримджанов А.К. О выделении (+)-катехинов из хлопчатника.// Докл. АН СССР.1964.Т.158.№3.С.726-729
28. Чумбалов Т.К. Химическое исследование растительного сырья.// Кн.Казахский Университет. К 40-летию Республики. Алма-Ата. Казучпедгиз.1961.С.248-252
29. Пашинина Л.Т., Чумбалов Т.К. Изучение дубильных веществ ревеня Максимовича.// Кн. Вопросы изучения и использования дубильных растений в СССР.- М.Л., АН СССР.- 1963.С.216-219
30. Джинджолия Р.Р., Харебава Л.М., Чиковани Н.Ш., Кохабидзе Ш.К. Изменение таннино-катехинового комплекса в процессе

- производства черного чая.// Прикл. биохимия и микробиол. 1972.Т.8. №2. с. 251-253
31. Чумбалов Т.К., Пашинина Л.Т. Катехингаллаты *Rheum maximoviczii* A. Los.// Химия природ.соедин. 1966.№1. с. 26-29
  32. Maffei F, Carini M, Aldini G, et al. Free radical scavenging action and anti-enzyme activities of procyanidines from *Vitis vinifera*. A mechanism for their capillary protective action.// *Arzneimittelforschung* 1994. Vol.44. p.592-601.
  33. Teixeira S. J. Bioflavonoids: proanthocyanidin and quercetin and their potential roles in treating musculoskeletal conditions.// *Orthop. Sports Phys. Ther.* 2002. Vol.32(7). p.357-363.
  34. Li W.G, Zhang X.Y., Wu Y.J., Tian X. Anti-inflammatory effect and mechanism of proanthocyanidins from grape seeds.// *Acta Pharmacol. Sin.* 2001. Vol.22(12). p.1117-1120.
  35. Luximon-Ramma A., Bahorun T., Soobratte M.A., Aruoma O.I. Antioxidant activities of phenolic, proanthocyanidin and flavonoid components in extracts of *Cassia fistula*.// *J.Agric.Food Chem.* 2002. Vol.50(18). p.5042-5047.
  36. Shahat AA., Cos P., De Bruyne T., Apers S., Hammouda FM., Ismail SI., Azzam S., Claeys M., Goovaerts E., Pieters L., Vanden Berghe D., Vlietinck AJ. Antiviral and antioxidant activity of flavonoids and proanthocyanidins from *Crataegus sinaica*.// *Planta Med.* 2002. Vol.68(6). p.539-541.
  37. Hatano T., Miyatake H., Natsume M., Osakabe N., Takizawa T., Ito H., Yoshida T. Proanthocyanidin glycosides and related polyphenols from cacao liquor and their antioxidant effects.// *Phytochemistry* 2002. Vol.59(7). p.749-758.
  38. Yamagishi M, Natsume M., Osakabe N., Nakamura H., Furukawa F., Imazawa T., Nishikawa A., Hirose M. Effects of cacao liquor proanthocyanidins on PhIP-induced mutagenesis in vitro, and in vivo

mammary and pancreatic tumorigenesis in female Sprague-Dawley rats.//  
Cancer Lett. 2002. Vol.185(2). p.123.

39. Патент РУз №299. Интерферон хосил килиш фаоллиги хусусиятига эга тотим барги таннини олиш усули./ Ш.Ю Исламбеков, С.М.Мавлянов, А.М.Сайиткулов, А.И.Исмаилов, А.К.Каримджанов, Ф.Г.Камаев, Ф.И.Ершов, Э.Б.Тазулахова, Е.В.Гнатченко, Л.П.Хаитмухамедов
40. А.Ж.Пирниязов, Н.Г.Абдулладжанова, С.М.Мавлянов, Д.Н.Далимов, Ч.И.Исанбаев, Н.Л.Выпова Рутан – эффективное противовирусное средство растительного происхождения. Вестник ГулГУ, №1, 2002, 26-31
41. Мавлянов С.М., Абдулладжанова Н.Г., Пирниязов А.Ж., Шамуратов Б.А., Д.Н.Далимов Противовирусные препараты на основе полифенолов растительного происхождения. «Проблема инфекции в клинической медицине». Научная конференция и VIII съезд Итало-Российского общества по инфекционным болезням. Санкт-Петербург, 5-9 декабря, 192-193
42. С.М.Мавлянов, Н.Г.Абдулладжанова, А.Ж.Пирниязов, Ф.Г.Камаев, Д.Н.Далимов Таннины растительного происхождения и создание на их основе лекарственных средств. “International workshop on biotechnology commercialization and security”, Tashkent, October 14-17, 2003, p. 63-64
43. А.Ж.Пирниязов Метод стандартизации субстанции препарата Провидин. Научная конференция «Биоактивные вещества, синтез, изучение и применение», посвященная 90-летию со дня рождения профессора М.А.Азизова, 1-2 Май, 78-79, Ташкент, ТашФарМИ
44. А.Ж.Пирниязов, Н.Г.Абдулладжанова, С.М.Мавлянов, Д.Н.Далимов, Ч.И.Исанбаев, Н.Л.Выпова, А.Г.Курмуков Фенольные соединения косточек винограда. Вестник ГулГУ, №2, 2002, 13-17

45. A.J.Pirniyazov, N.G.Abdulladjanova, S.M.Mavliyanov, D.N.Dalimov, Polyphenols of grape seeds. 5<sup>th</sup> International Symposium on the chemistry of Natural Compounds. May 20-23, Tashkent, Uzbekistan, 71.
46. А.С. 492791 МКИ 61 R 35/78. Способ количественного анализа дубильных материалов./ А.С. Садыков, А.И., Исмаилов, А.К. Каримджанов, Ш.Ю. Исламбеков.// Опубл. Б.И.- 1975. №43
47. Ермаков А.И. Методы биохимического исследования растений, Агропромиздат, Ленинград, 1987, с.430
48. А.Ж.Пирниязов, Н.Г.Абдулладжанова, С.М.Мавлянов, Ф.Г.Камаев, Д.Н.Далимов Полифенолы косточек винограда. Химия природ.соедин. 2003, №4, С. 252-256
49. Пирниязов А.Ж. Полифенолы косточек винограда и создание на их основе лекарственного препарата.// УзР ФА Ёш олимларнинг анъанавий илмий конференцияси, 22-23 апрель, 2004, с.61
50. Н.Г.Абдулладжанова, А.Ж.Пирниязов, С.М.Мавлянов, Д.Н.Далимов Оптимизация методов выделения лекарственных препаратов из растительного сырья. Республиканская научно-практическая конференция «Химическое образование, наука и технология в Республике Узбекистан», Национальный Университет Узбекистана, 28-29 ноябрь, 2002, 181-182
51. Абдулладжанова Н.Г., Пирниязов А.Ж, Мавлянов С.М., Далимов Д.Н. Оптимизация выделения полифенолов из растительного сырья. Конференция молодых ученых, посвященная памяти акад. С.Ю.Юнусова, Институт химии растительных веществ, Ташкент, 17-18 март, 2003, с.49
52. S.M.Mavlyanov, N.G.Abdulladjanova, A.J.Pirniyazov, D.N.Dalimov, Sh.I.Salikhov Polyphenols of some plants of Uzbekistan and it activities 23<sup>rd</sup> IUPAC-2002. Int. Symposium on the Chemistry of Natural Products. 28 July-2 August 2002. Florence-Italy-Florence Expo Congress, P-195, 324

53. Нормуродова К.Т., Пирниязов А.Ж., Мавлянов С.М., Далимов Д.Н., Тохтаева Э.Т., Салахутдинов Б.А., Замараева М.В. Антиоксидантные свойства ряда полифенольных соединений.//Химия природ.соедин. Спец. Выпуск. 2002, 18-19
54. Н.Н.Сагидуллаев, И.И.Тукфатуллина, Р.Х.Зиятдинова, А.Ж.Пирниязов, С.М.Мавлянов, Б.А.Салахутдинов, Т.Ф.Арипов Антиоксидантная активность новых полифенольных препаратов. Конференция «Прикладные аспекты биотехнологии», Ташкент, 22-25 октября, 2002, 113.
55. Мавлянов С.М., Абдулладжанова Н.Г., Пирниязов А.Ж., Шамуратов Б.А., Далимов Д.Н. полифенолы растительного происхождения и создание на их основе лекарственных средств. VI симпозиум по фенольным соединениям.// Москва, 2004, 28-30 апреля, с.123
56. А.Ж.Пирниязов, Н.Г.Абдулладжанова, С.М.Мавлянов, Д.Н.Далимов Оптимизация метода выделения препарата Рутан из растительного сырья. ДАН АН РУз, 2001, №10-11, 68-71
57. А.Ж.Пирниязов, Н.Г.Абдулладжанова, С.М.Мавлянов, Д.Н.Далимов Усимлик хом ашёсидан Рутан препаратини ажратиб олишнинг усули. «Биоорганик кимё муаммолари» III Республика кимёгарлар конференцияси, Наманган, 2001, 119-121