**Mövzu: Saponinlər. Antrasen törəmələri. Təsnifatı, fiziki-kimyəvi**

 **və bioloji xassələri, tibbdə istifadəsi, analiz üsulları**

 **Saponinlər. Təsnifatı, fiziki-kimyəvi və bioloji xassələri,**

 **tibbdə istifadəsi, analiz üsulları**

Saponinlər – hemolitik və səthi fəallığa malik təbii birləşmələr olub, steroid və ya triterpen törəmələridir. aBu təbii birləşmələrin adı sabun və ya sabunabənzər mənasını verən «*sapo*»- latın sözündən götürülmüşdür. Bitki mənşəli saponinlər əsasən qlikozidlərlə təmsil olunmuşdur və bir sıra səciyyəvi xassələrə - hemolitik təsirə, səthi fəallığa və soyuqqanlı heyvanlar üçün toksiki təsirə malikdir. Aqlikonun təbiətindən asılı olaraq saponinlər setroid və triterpen olmaqla 2 qrupa bölünür.

Saponinlər rəngsiz maddələrdir. Onların sulu məhlullarını çalxaladıqda uzun müddət itməyən davamlı köpük əmələ gəlir. Saponinlər spirtlərdə yalnız qızdırıldıqda həll olur, soyudulduqda isə çöküntü əmələ gətirir. Lakin bu xassələri saponinlərlə kimyəvi quruluş cəhətdən oxşarlığı olmayan birləşmələr də göstərə bilər, digər tərəfdən isə bəzi saponinlər bu xassələrin hamısını təzahür etdirə bilmir, həm də suda həll olmur.

“Saponin” və ya “saponozid” termini ilk dəfə 1819-cu ildə Melon tərəfindən Şrayderin 1811-ci ildə sabunotu bitkisindən aldığı maddə üçün təklif edilmişdir. Saponinlər qlikozid xarakterli mürəkkəb üzvi birləşmələrdir.

Saponinlərin molekulları digər qlikozidlər kimi 2 hissədən: sapogenin adlanan aqlikon və şəkərli hissədən ibarətdir.

Turşu ilə və fermentativ hidroliz nəticəsində saponinlər sapogeninə (aqlikona) və şəkərli hissəyə parçalanır. Monosaxarid molekullarının (pentoz və heksoz) sayına görə saponinlər monozid, biozid, triozid, tetrazid, pentazid və monozların sayı 6 və daha çox olan oliqozidlərə bölünür. Əgər aqlikona şəkər qalığı 2 müxtəlif vəziyyətdə birləşirsə, onda onlar diqlikozidlərə aid edilir.

Çox vaxt saponinlərin karbohidrat hissəsi bir neçə monosaxarid qalığından təşkil olunur, ona görə də hidroliz pilləli aparılmalıdır ki, bütün şəkərləri müəyyənləşdirmək mümkün olsun. Hissəvi hidroliz zamanı alınan məhsullar prosapogenin adlanır.

Saponinlərin molekulunda karbohidrat hissənin tərkibinə D-qlükoza, D-qalaktoza, L-ramnoza, L-arabinoza, D-ksiloza, L-fruktoza, həmçinin D-qlükuron turşusu və D-qalakturon turşusu daxil ola bilər. Əksər saponinlərin karbohidrat hissəsində bir neçə monosaxarid qalığı olur.

Saponinlərin tərkibində olan monosaxaridlər müxtəlif vəziyyətlərdə yerləşən hidroksil və karboksil qruplarına birləşir. Monosaxaridlər çox vaxt A karbon skeletinin C3 vəziyyətindəki hidroksil qrupuna birləşir. Bəzi triterpen qlikozidlər C28 vəziyyətində yerləşən və O-asilqlikozid rabitəli karbohidrat zəncirinə malik olur. Şəkər komponenti xətvari və budaqlanmış zəncir formasında ola bilər.

Tərkibində 1-4 sayda monosaxaridlər olan saponinlər suda çətin həll olur, lakin monosaxaridlərin miqdarı artdıqca saponinlərin suda həllolma xassəsi yüksəlir.

Steroid saponinlər şəkərlərlə nisbətən az zəngindir. Adətən onların tərkibində 1-5 sayda şəkər olur. Tirterpen saponinlərin tərkibi isə şəkərlərlə daha zəngindir (10-a qədər və daha çox olur).

Steroid qlikozidlərdə şəkərli komponentlər əsasən 3-cü vəziyyətdə, furostanol tipli qlikozidlərdə isə həm 3-cü, həm də 26-cı vəziyyətdə yerləşir. Şəkərli komponentlərin digər vəziyyətlərdə də yerləşməsi istisna olunmur.

Triterpen saponinlərdə şəkər komponenti bir və ya bir neçə vəziyyətdə və müxtəlif rabitələr vasitəsilə birləşə bilər. Şəkərli hissənin tərkibinə müxtəlif monosaxaridlər (D-qlükoza, D-qalaktoza, D-ksiloza, D-qlükuron və D-qalakturon turşuları, ramnoza və s.) daxil ola bilər.

Bioloji və fiziki xüsusiyyətlərindən asılı olmayaraq saponinlərin kimyəvi struktur əlamətlərinə görə təsnif edilməsi məqsədəuyğun hesab olunur.

Kimyəvi təbiətinə görə saponinləri steroid və triterpen tərkibli olmaqla 2 qrupa təsnif edirlər ki, onlar da öz növbəsində bir neçə tipə bölünür.

Steroid saponinlər spirostan sırasının saponinləri olub, hidroliz olunduqda molekulunda 27 karbon atomu olan aqlikonlar və monosaxaridlər əmələ gətirən təbii qlikozidlərdir.

Aqlikon hissəsində 6 tsikli olan spirostanol tipli qlikozidlər və ya monodesmozidlər və 6-cı F halqası açıq olan furostanol qlikozidləri- bisdesmozidlər mövcuddur.

O

H

R

R

O

O

A

B

C

D

E

F

1

2

3

4

5

6

7

8

9

1

0

1

1

1

2

1

3

1

4

1

5

1

6

1

7

1

8

1

9

2

0

2

1

2

2

2

3

2

4

2

5

2

6

2

7

O

H

2

6

C

H

2

O

H

O

O

A

B

C

D

E

F

Spirostanol tipli Furostanol tipli

Furostanol tipli qlikozidlərin hidrolizi zamanı açıq halqada C-26-da yerləşən qlükoza molekulu qopub ayrılır və əmələ gələn sərbəst oksiqrupların hesabına spiroketal tsiklinin qapanması baş verir. Buradan belə nəticəyə gəlmək olur ki, furostanol qlikozidləri hidroliz nəticəsində spirostanol qlikozidlərinə çevrilə bilər.

Beşüzvlü F halqası olan, C-26-da birincili hidroksil qrupu yerləşən və açıq E halqası saxlayan steroid sapogeninlər də aşkar edilmişlər.

Hal hazırda 150-yə qədər steroid qlikozidlər və 35-ə qədər steroid sapogeninlər məlumdur.

Steroid saponinlər sterinlərlə genetik əlaqəyə malikdir, buna görə də onların biogenezi üçün «skvalen» fərziyyəsi daha məqbul hesab edilir.

Steroid saponinlər zanbaqkimilər, dioskoreyakimilər, paxlakimilər, qaymaqçiçəkkimilər, keçiqulağıkimilər, aqavakimilər və d. fəsilələrin bitkilərində toplanır.

Məlum 150 steroid qlikozidlərindən təxminən 100-ü spirostanol tipinə, 50-i isə furostanol tipinə aiddir.

Triterpen saponinləri pentatsiklik və ya tetratsiklik terpenoidlər olub, onların mo-lekulunda izopren struktur vahidi (C5H8) 4 və ya 5 dəfə təkrar olunur.

Pentatsiklik triterpen saponinləri əsas etibarilə aşağıdakı 4 tipə bölünür: β-amirin, α-amirin, lupeol, fridelin (serin).

A

B

C

D

E

1

2

3

4

5

6

7

8

9

1

0

2

7

2

8

3

0

2

9

O

H

O

H

3

0

2

9

 β-Amirin α-Amirin

O

H

1

9

2

1

2

2

2

9

3

0

R

O

2

4

2

5

Lupeol Fridelin R = OH

Serin R = OH

Tetratsiklik aqlikonlar dammaran (dammarandiol), tsikloartan (tsikloartenol) və zufan olmaqla 3 qrupa bölünür.

O

H

2

8

2

9

3

0

1

9

1

8

1

7

2

1

2

0

2

2

2

3

2

4

2

6

2

5

2

7

Tsikloartenol

2

1

2

2

2

0

2

4

2

3

1

5

1

6

2

6

2

5

1

7

2

7

1

1

1

2

1

3

1

4

8

9

7

6

3

0

1

8

1

9

9

2

2

8

5

1

0

3

4

1

2

Dammaran

Triterpen saponinləri dəqiq ərimə temperaturu (parçalanmaqla) olmayan rəngsiz və ya sarımtıl rəngli maddələrdir.

β-amirin, α- amirin və lupeolda bir hidroksil qrupu olduqda o, C3 vəziyyətində yerləşir, fridelində isə həmin vəziyyətdə karbonil qrupu olur.

 β-amirinin və α-amirinin törəmələrində karboksil qrupu əksər hallarda C28-də (müvafiq olaraq oleanol və ursol turşuları) yerləşir, lakin o digər vəziyyətlərdə də yerləşə bilər.

Bəzi sapogeninlər eyni zamanda müxtəlif funksional qruplar saxlayır, məsələn, qliserritin turşusunda C3-də OH, C11-də O və C30-da COOH qrupları yerləşir. İkiqat rabitə C12 ilə C13 arasında yerləşir.

*Fiziki-kimyəvi xassələri*. Saponinlərin fiziki-kimyəvi xassələri sapogeninin və karbohidrat qalığının quruluşundan asılıdır. Sapogeninlər, adətən dəqiq ərimə temperaturu olan kristal maddələrdir. Adətən saponinlər rəngsiz və ya sarımtıl rəngli amorf maddələr olub, dəqiq ərimə temperaturları olmur. Tərkibində 4 monosaxarid qalığı olan kristallik şəkildə saponinlər də alınmışıdr. Saponinlər yüksək səthi fəallığa malikdir, bu da onların molekulunda həm hidrofil, həm də hidrofob qalıqların olması ilə bağlıdır.

Saponinlərin spirtli məhluluna etil efiri və ya aseton əlavə etdikdə saponinlər çökür ki, bundan da onların təmizlənməsi üçün istifadə edilir. Triterpen qlikozidləri sulu məhlullarda qurğuşunun müxtəlif duzları və barium-hidroksidlə çökdürmək mümkündür.

Triterpen saponinlər neytral və ya turş xassəli birləşmələrdir. Aqikonda karboksil qrupunun və ya karbohidrat zəncirində uron turşusunun olması ilə bağlı olaraq neytral və turş olur. Turş saponinlər birvalentli metallarla suda həll olan, iki və çoxvalentli metallarla isə həll olmayan duzlar əmələ gətirir.

Bütün saponinlər turş agentlərə qarşı davamsızdır və onların təsirindən qlikozid rabitələri parçalanır. O-asilqlikozid rabitəsi xarakterik olan saponinlər qələvilərin təsirinə davamsızdır. Karbon turşuları ilə efirləşmiş triterpen qlikozidlər qələvilərlə asan hidroliz olunur.

Nəzərə almaq lazımdır ki, əksər saponinlər öz aralarında və digər təbii birləşmələrlə davamlı komplekslər əmələ gətirmək qabiliyyətinə malikdir, ona görə də onların fiziki-kimyəvi xassələri çox rəngarəngdir.

Steroid saponinlərin sulu məhlulları neytral pH mühitinə malik olur.

Triterpen qlikozidlər petroleyn efirində, xloroformda, asetonda həll olmur, etil və metil spirtində isə həll olur. Saponinlərin tərkibində şəkər qalıqlarının sayı artdıqca onların suda həll olması da yüksəlir. Tərkibində 1-4 monosaxarid qalığı olan qlikozidlər suda pis həll olur.

Triterpen saponinlərin vacib kimyəvi xassələrindən biri də onların fenollar, ali spirtlər və sterinlərlə kompleks əmələ gətirməsidir.

Saponinlər eritrositlərin membranında olan xolesterolla kompleks əmələ gətirir, onların lipid qılafı həll olur, nəticədə hemoqlobin eritrositdən qanın plazmasına keçir, onu al-qırmızı və şəffaf edir. Sapogeninlər hemolitik fəallıq göstərmir.

*Saponinlərin bitki xammalından alınması.* Dərman bitki xammalından saponinlərin alınması prosesi onların məcmu şəklində alınması, ballast maddələrdən (lipidlər, efir yağları, piqmentlər və s.) təmizlənməsi və sonradan fərdi maddələrə bölünməsi mərhələlərindən ibarətdir. Ballast maddələrdən təmizləmək üçün xammal əvvəlcədən xloroformla ekstraksiya edilir. Dərman bitki xammalının növündən və onun tərkibindəki maddələrdən asılı olaraq sonrakı əməliyyatları modifikasiya etmək mümkündür.

Bitki xammalından saponinləri ayırmaq üçün aşağıdakı mərhələlərdən istifadə edilir: 1) ekstraktın alınması; 2) ekstraktdan saponinlər məcmuyunun alınması və onun müşayiətedici maddələrdən təmizlənməsi; 3) saponinlərin fərdi qlikozidlərə (maddələrə) bölünməsi.

Adətən fərdi saponinlər almaq üçün istifadə edilən saponinlər məcmuyu polyar həlledicilər: metil spirti, etil spirti və ya sudan istifadə edilir. Bitki xammalı saponinlərin sterinlərlə əmələ gətirdiyi kompleksi dağıtmaq üçün əvvəlcə petroleyn efiri və ya 4-xlorlu karbonla işlənilir.

Saponinlər məcmuyunun ekstraktdan ayırmaq üsulu onların quruluşundan asılıdır. Tərkibində az sayda (3-4) monosaxarid qalığı olan qlikozidlər adətən suda pis həll olur və sulu-spirtli məhlullarla durulaşdırıldıqda çökür. Polyar saponinlər metil və etil spirtlərində pis həll olur və soyutduqda çökür və ya onların spirtli məhlullarını uzun müddət saxladıqda və yaxud sulu və sulu-spirtli məhlullarına spirt əlavə etdikdə çökür. Turş saponinlər qələvilərin sulu məhlullarında həll olur və məhlulu turşulaşdırdıqda onlar çökür. Spirtli məhlullardan triterpen saponinlər etil efiri, aseton, xloroform (bəziləri hətta butil və izoamil spirti ilə) vasitəsilə çökdürülür. Sulu məhlullardan az polyar olan müşayiətedici qarışıqlar etil efiri, xloroform, 4-xlorlu karbon, triterpen qlikozidlər isə butil və ya izoamil spirti ilə çıxarılır.

Alınmış saponinli fraksiyalar təkrar olaraq yenidən çökdürülür. Buna baxmayaraq onları tam olaraq polyar müşayiətedici maddələrdən: qeyri-üzvi qarışıqlar, monosaxaridlər və oliqosaxaridlər, digər təbii birləşmələrin qlikozidləri, üzvi turşular və s. təmizləmək mümkün olmur. Bir çox üsullar saponinlərin barium-hidroksidin və ya qurğuşun-asetatın suda və ya sulu-spirtlərdə həll olmayan duzlarını və xolesterin, tanin və zülallarla kompleks əmələ gətirməsinə əsaslanır. Sonra duzlar karbon və ya sulfat turşusu ilə parçalanır; xolesterin kompleksində xolesterin benzol, toluol, etil efiri və ya piridinlə; tanində sink-oksidin sulu suspenziyası ilə qaynatmaqla; zülallardan isə müvafiq həlledicilərlə qlikozidlər çıxarılır.

Saponinləri müşayiətedici maddələrdən təmizləmək üçün onların barium-hidroksidlə və ya qurğuşun-asetatla suda və ya sulu-spirtlərdə həll olmayan duzlar, xolesterolla, tannidlərlə və zülallarla kompleks əmələ gətirməsinə əsaslanmış üsul istifadə olunur. Alınmış duzları sulfat turşusu ilə parçalayırlar, xolesterol komplekslərini benzol və ya efirlə, tannin komplekslərini sink-oksidin sulu suspensziyası ilə ekstraksiya etməklə, zülal komplekslərini isə polyar həlledicilərlə parçalayırlar. Bu üsullarla daha təmiz saponin məcmuyu almaq mümkündür.

Hal hazırda triterpen qlikozidlərin alınması üçün daha çox istifadə olunan üsul sulu metanol, etanol və ya izopropanolla ekstraksiya üsuludur. Xammal əvvəlcə petroleyn efiri, dietil efiri, heksan, metilenxlorid, tetraxlormetan və ya xloroformla yağsızlaşdırılır. Bu əməliyyatın vacibliyi bitki xammalından piyəbənzər maddələrin (ilk növbədə triterpen qlikozidlərin sulu-spirtli məhlullarda həll olmayan kompleks əmələ gətirdiyi sterinlər) xaric edilməsidir.

Kolloid məhlullar əmələ gətirən saponinlər həqiqi məhlul yaradan qarışıqlardan (monosaxaridlərdən, mineral maddələrdən) dializ və elektroliz vasitəsilə təmizlənir. Saponin fraksiyalarının bitki piqmentlərindən və reduksiya olunan monosaxaridlərdən təmizlənməsi həmçinin U-25, U-50 və A-25 markalı sefadekslərlə də yaxşı nəticələr verir.

Saponin məcmuyunun xromatoqrafik təmizlənməsi də geniş yayılmışdır. Tərkibində sərbəst karboksil qrupu olan saponin qlikozidlərini ion mübadiləsi xromatoqrafiyası vasitəsilə müşayiətedici maddələrdən, eləcə də mineral qarışıqlardan təmizləmək mümkündür. Saponinlər məcmuyunun xromatoqrfik təmizlənməsi alüminium-oksid, silikagel və ya aktivləşdirilmiş kömürdən istifadə etməklə həyata keçirilir.

Digər təbii birləşmələrdən (karbohidratlar, aminturşular və s.) fərqli olaraq saponinlər üçün universal elyuə sistemi yoxdur. Neytral saponinlər üçün daha çox n-butil spirti-etil spirti-su; n-butil spirti-sirkə turşusu-su (müxtəlif nisbətlərdə, üst təbəqə); xloroform-metil spirti-su (65:35:10) həlledicilər qarışığı uyğun gəlir.

Xromatoqramları aşkarlamaq üçün istifadə edilən reaktivlər saponinlərin rəngli reaksiyaları üçün istifadə edilən reaktivlərlə eynidir. Belə ki, steroid saponinləri aşkar etmək üçün xromatoqrama əvvəlcə SbCl3-in spirtdəki 1 %-li məhlulu çilənir, qurutduqdan sonra isə H2SO4-nun sirkə anhiridi ilə qarışığı çilənir və nəticədə sarı ləkələr müşahidə edilir.

Bitki xammalında steroid qlikozidlərini müəyyən etmək üçün spirtli çıxarış alır və onu silikagelin nazik təbəqəsi üzərində, xloroform-metanol-su (65:30:10) sistemində xromatoqrafiya edirlər. Xromatoqrafiya lövhəsinin (silikagelli lövhənin) üzərinə Sanye reaktivini (vanilinin 5 %-li spirtli məhlulu) çiləyir, 110 oC temperaturda 10 dəq müddətin-də qızdırır, sonra isə lövhəyə sulfat turşusunun 50 %-li məhlulunu çiləyir və qurudurlar. Nəticədə steroid qlikozidlər sarı rəngli ləkələr şəklində aşkarlanır. Furostanol qlikozidləri xromatoqramda Erlix reaktivi (1 qr p-dimetilaminobenzaldehidin 98 ml etil spirtində və 2 ml qatı xlorid turşusundakı məhlulu) ilə çilədikdən və lövhəni qızdırdıqdan sonra özünü çəhrayı ləkələr şəklində büruzə verir.

Triterpen saponinləri aşkarlamaq üçün sulfat turşusunun 20 %-li məhlulu istifadə olunur. Xromatoqram bu məhlulla işləndikdən sonra quruducu şkafda 120 0C temperaturda 15 dəq müddətində qızdırılır və nəticədə bənövşəyi ləkələr aşkarlanır. Həmçinin xloroformla doymuş və tərkibində az miqdarda SbCl5 olan SbCl3 məhlulu istifadə edilir. Triterpen saponinlər çəhrayı-bənövşəyi rənglənmə verir.

Digər qlikozidlər kimi saponinlərin də strukturunu müəyyənləşdirmək üçün aqlikonun və karbohidrat qalığının quruluşu müəyyənləşdirilir, həmçinin karbohidrat qalığının aqlikona birləşmə vəziyyəti təyin edilir.

Saponinlərin quruluşu təyin edildikdə ənənəvi üsullarla (elementar analiz, molekul kütləsinin təyini) yanaşı həmçinin UB-spektroskopiya, İQ-spektroskopiya, PMR-spektroskopiyası da geniş istifadə olunur.

Triterpenlərin tədqiqində İQ-spektroskopiya ikiqat rabitənin, hidroksil qrupların, O-asil qruplarının, karbonil, karboksil, heminal və anqulyar metil qruplarının aşkar edilməsi və onların xüsusiyyətlərinin müəyyənləşdirilməsi üçün istifadə edilir. CH3 qrupunun 1245-1392 sm-1 xarakterik udma sahəsinə əsasən tetrasiklik triterpenlər pentasiklik triterpenlərdən, eləcə də α- və β-amirinlər biri-birindən fərqləndirilir.

Saponinlərin steroid birləşmələrə aid olmasını tam müəyyənləşdirmək üçün İQ-spektroskopiya kifayət edir. 853 (866), 900 (900), 922 (922), 987 (982) sm-1 (normal spiroketal qruplar və izo sıradan olanlar) udma sahələrinin olması saponinlərin steroidlərə aid edilməsinə əsas verir.

Son illər pentatsiklik triterpenlərin strukturunun müəyyənləşdirilməsində daha çox mass-spektrosmetriya və PMR-spektroskopiya üsulları istifadə edilir.

Triterpen və steroid saponinlərin tərkibində olan karbohidrat qalığının quruluşunu müəyyənləşdirmək üçün oliqosaxaridlərin və polisaxaridlərin quruluş kimyasında istifadə edilən üsulların köməyilə həyata keçirilir. Bura aiddir: 1) monosaxaridlərin keyfiyyət və miqdari tərkibinin müəyyənləşdirilməsi; 2) karbohidrat zəncirində monosaxarid qalıqlarının birləşmə ardıcıllığınn öyrənilməsi; 3) monosaxarid qalığında qlikozid rabitəsinin vəziyyətinin müəyyənləşdirilməsi; 4) monosaxaridlərin oksid tsiklinin ölçüsünün təyini; 5) qlikozid mərkəzlərinin konfiqurasiyalarının təyin edilməsi.

Saponin fraksiyaları quruluşuna və xassələrinə görə bir-birinə çox yaxın olan maddələr qarışığından ibarətdir. Onların fərdi qaydada bölünməsi yalnız son zamanlar xromatoqrafiya üsulları əsasında mümkün olmuşdur.

Saponinlərin boru xromatoqrafiyası üsulu ilə ayrılması və bölünməsi zamanı sorbent kimi alüminium-oksid, silikagel, aktivləşdirilmiş kömür və poliamid istifadə edilir.

*Saponinlərin keyfiyyət reaksiyaları*. Dərman bitki xammalında saponinləri aşkarlamaq üçün istifadə edilən reaksiyalar 3 qrupa bölünür:

- saponinlərin fiziki xassələrinə əsaslanan (köpük əmələgətirmə və saponinlərin kimyəvi təbiətinin təyini) reaksiyaları:

- saponinlərin kimyəvi xassələrinə əsaslanan (rəngli və çökdürücü reaksiyalar) reaksiyalar;

- saponinlərin bioloji xassələrinə əsaslanan (hemoliz) reaksiyalar.

Birinci qrupa davamlı köpük əmələ gətirmə aiddir. Bu yalnız həssas yox, həm də xarakterik sınaqdır. Belə ki, davamlı köpük əmələ gətirmə xassəsinə malik olan digər maddələr bitkilərdə təsadüf edilmir.

İkinci qrupa saponinlərin çökdürülməsi və rəngli reaksiyalar aiddir. Əksər rəngli reaksiyalar üçün reaktiv kimi qatı sulfat turşusu, aldehid təbiətli maddələr və tərkibində az miqdarda metal olan qatı sulfat turşusu təklif olunmuşdur (cədvəl). Əksər triterpen və steroid saponinlər xolesterol məhlulu, bromlu su ilə, barium-hidroksidlə, maqnezium-hidroksidlə, civə, mis, sink, qurğuşun duzları ilə çökür. Triterpen saponinlər orta qurğuşun-asetatla, steroid saponinlər isə əsasi qurğuşun-asetatla çökür.

Triterpen saponinlərini təyin etmək məqsədilə sirkə anhidridi və sulfat turşusu ilə aparılan reaksiyadan istifadə olunur. Bunun üçün maddəni xloroformda həll edir, üzərinə 10 damcı sirkə anhidridi və 2-3 damcı qatı sulfat turşusu əlavə edirlər. Saponinlər olduqda mayenin aşağı təbəqəsi narıncı rəngə boyanır.

Saponinlərin təyinində Liberman-Burxard reaktivindən, xlorsulfon turşusundan və stibium-xloriddən də istifadə olunur.

Oleanol turşusu xlorsulfon turşusunun təsirilə müxtəlif çalarlı qəhvəyi rəngə, be-tulin turşusu isə açıq abı rəngə boyanır. Saponinlərin təyini üçün fosfat və sulfat turşu-larını, üzərinə heç bir digər maddələr əlavə etmədən və ya vanilin və cirə aldehidlərini əlavə etdikdən sonra istifadə edirlər. Sulfat turşusu ilə reaksiyanı saponinlərin miqdarının təyinində tətbiq edirlər.

Bitki xammalında saponinlərin varlığını adsorbentin nazik təbəqəsi üzərində xro-matoqrafiya üsulu ilə də müəyyənləşdirirlər. Hazır xromatoqram lövhəsinin üzərinə sulfat turşusunun 20 %-li məhlulundan çiləyir, sonra quruducu şkafda 110 °Ctemperaturda 10 dəq müddətində qızdırırlar.

Saponinlərin təyinində ultrabənövşəyi spektroskopiya üsulundan da istifadə olunur. Saponinlər 240-260 nm intervalında işığı udur. Saponinlər optiki fəal maddələrdir.

 Xolesterinlə reaksiya qlikozidlərin steroid təbiətli olmasını müəyyən etməyə (sa-poninlərin 1 %-li məhlulunun 5 ml-i, xolesterinin 0,3 %-li spirtli məhlulunun 1,5 ml-i ilə qarışdırılır, üzərinə 1,5 ml su əlavə etdikdə ağ rəngli çöküntü əmələ gəlir) imkan verir.

Steroidlərə aid reaksiya formaldehidin sulfat turşusundakı məhlulu ilə aparılır. Saponinin metil spirtindəki məhlulunun üzərinə 5-7 damcı formaldehidin sulfat tur-şusundakı məhlulundan əlavə edirlər, nəticədə, tezliklə qəhvəyi və ya yaşılımtıl-qəhvəyi rəngə keçən göy-bənövşəyi rəng meydana gəlir.

 Cədvəl. Sapogeninlərə aid rəngli reaksiyalar

|  |  |
| --- | --- |
| Reaktivlər | Rənglənmə |
| Qatı H2SO4 | Sarı →qırmızı-bənövşəyi |
| Liberman-Burxard (sirkə anhidridi, qatı H2SO4, xloroform)  | Təbəqələr arasında qırmızı halqa→bənövşəyi → zümrüdü-yaşıl |
| Formaldehid, qatı H2SO4 | Sarı →moruğu |
| Lafon (qatı H2SO4, Cu2+ duzları, > t0C) | Göy-yaşıl |
| Salkovskiy (qatı H2SO4, xloroform) | Alt təbəqə narıncı rəngə boyanır |
| Sb (III), Sb (V) xloridlərin xloroformdakı məhlulları | Qırmızı→bənövşəyi |
| Sanye (vanilin, qatı H2SO4, , > t0C) | Triterpen saponinlər: →qırmızı;Steroid saponinlər →sarı |
| Erlix (p-dimetilaminbenzaldehid, qatı HCl) | Furostanollar →çəhrayı |
| Xlorsulfon turşusu | β-amirin →qəhvəyi, bənövşəyi;betulin turşusu→mavi  |

Saponinlərə aid keyfiyyət reaksiyalarını yerinə yetirmək üçün xırdalanmış xammaldan 5 qr götürülür, həcmi 100 ml olan konusvari kolbaya yerləşdirilir, üzərinə 50 ml 50 %-li etil spirti tökülür və əks soyuducuya birləşdirmək şərtilə kolba içindəkilərlə birlikdə qaynar su hamamı üzərində 15 dəq müddətində qızdırılır. Çıxarış soyudulur və süzülür. Süzüntüdən 20 ml götürülür və su hamamı üzərində məhlulun həcmi 10 ml qalana qədər buxarlandırılır. Alınmış sulu çıxarış köpük əmələ gətirmə, bəzi çöküntü reaksiyaları və saponinlərin kimyəvi təbiətini müəyyən etmək üçün, spirtli-sulu çıxarış isə digər keyfiyyət reaksiyaları və xromatoqrafik analiz üçün istifadə edilir.

Köpük əmələ gətirmə sınağı.

1. Sınaq şüşəsində 2-3 ml sulu çıxarış 1 dəq müddətində səylə çalxalanır. Bol-bol və davamlı köpük əmələ gəlir.

Çökdürücü reaksiyalar.

2. Sınaq şüşəsində 1 ml sulu çıxarışa 3-4 damcı bromlu su əlavə olunur. Çöküntü müşahidə olunur.

3. Sınaq şüşəsində 1 ml sulu çıxarışa 3-4 damcı 10 %-li qurğuşun-asetat məhlulu əlavə olunur. Çöküntü müşahidə olunur.

4. Sınaq şüşəsində 1 ml sulu-spirtli 1 ml xolesterolun spirtdəki 1 %-li məhlulu əlavə edilir. Çöküntü müşahidə olunur.

Rəngli reaksiyalar.

5. Lafon reaksiyası. Sınaq şüşəsində 2 ml spirtli-sulu çıxarışa 1 damcı mis-sulfatın 10 %-li məhlulu, 1 ml qatı sulfat turşusu əlavə edilir və ehtiyatla qızdırılır. Göy-yaşıl rənglənmə müşahidə olunur.

6. Salkovskiy reaksiyası. Sınaq şüşəsində 2 ml spirtli-sulu çıxarışa 1 ml xloroform və 5-6 damcı qatı sulfat turşusu əlavə edilir. Məhlulun üzvi hissəsi narıncı rəngə boyanır.

7. Sürmə (V)-xloridlə reaksiya. Sınaq şüşəsində 1 ml spirtli-sulu çıxarışa 0,5 ml sürmə (V)-xloridin xloroformdakı doymuş məhlulundan əlavə edilir. Əvvəl qırmızı boyanma müşahidə edilir, sonra isə boyanma bənövşəyi rəngə keçir.

8. Sanye reaksiyası. Sınaq şüşəsində 2 ml spirtli-sulu çıxarışa 1 ml vanilinin spirtdəki 0,5 %-li məhlulundan, 3-4 damcı qatı sulfat turşusu əlavə edilir və su hamamı üzərində 60 0C-də qızdırılır. Qırmızı və ya sarı rənglənmə müşahidə olunur.

*Saponinlərin miqdari təyinatı.* Dərman bitki xammalında saponinlərin miqdari təyinatı üçün onların bioloji və fiziki xassələrinə əsaslanan üsullardan istifadə edilir, yəni hemolitik xassəsi, balıq indeksi və köpüklənmə dərəcəsi təyin edilir. Həmçinin kimyəvi üsullar tətbiq olunur. Saponinlərin dərman bitki xammalında miqdari təyinatının ümumi kimyəvi üsulu yoxdur. Daha çox qravimetrik, titrimetrik və fotometrik üsullar tətbiq edilir. Sapoinlərin (steroid saponinlər və onların preparatları) miqdari təyinatı üçün daha çox kolorimetrik və spektrofotometrik analiz üsulu istifadə olunur. Triterpen saponinlər potensiometrik titrləmə üsulu ilə təiyn edilir. Aqlikonları metanol-benzol məhlulunda hidroliz etdikdən sonra natrium-hidroksid məhlulu ilə titrlənir (indikator – şüşə elektrod, müqayisə üçün elektrod kalomel). Essin geriyə potensiometrik titrləmə üsulu ilə təyin edilir.

Hemolitik yolla saponinlərin miqdari təyinatı, onların hemolitik təsirinin birbaşa məhlulda olan maddənin miqdarı ilə bərabər nisbətdə olmasına əsaslanır.

Hemolitik indeks (HI) - tədqiq olunan maddənin bir vahidinə hesablanmış və eritrositləri tam hemoliz edən dəmləmənin (1:10) ən az konsentrasiyasıdır. Bəzi bitki xammalları üçün HI aşağıdakı kimidir: biyan kökü – 250-300; jenşen kökü – 100-dən az; atşabaldı toxumu – 6000 (essin üçün 9500-12 500); sarmaşıq yarpağı – 1000-1500; sabunotunun kökü – 2600-3900; seneqa kökü – 2500-4500; mərəvcə kökü – 3500-4200; sabunağacı kökü – 3500-4500.

Müxtəlif saponinlər eyni konsentrasiyada müxtəlif hemolitik indeksə (hemolizin mexanizmi də fərqli olur) malik olduğundan, hər məhlul üçün ayrıca təmiz saponindən ibarət standart-məhlulun olması vacibdir.

Hemolitik sınağın cavabının müsbət olması, heç də o demək deyildir ki, məhlulda hökmən saponin vardır. Belə ki, hemolizi digər bitki mənşəli maddələr (bəzi efir yağları, turşular, spirtlər) də verə bilər. Həmçinin, saponinlər bitkinin tərkibində sterollarla kompleks şəklində ola bilər, nəticədə bu kompleks dağılana qədər onlar hemolitik fəallıq göstərmir.

Saponinlərin soyuqqanlı heyvanlara (balıqlara, çömçəquyruğuna, qurdlara, quru qurbağalarına) göstərdiyi yüksək toksiki təsirə əsaslanan miqdari təyinatı hemolitik indekslə müqayisədə heç bir üstünlük təşkil etmir və bu üsülün əsas çatışmazlığını – aşağı etibarlılıq, tədqiq olunan maddənin saponinlərə aid olmasını tam təsdiq edə bilməməsini özündə saxlayır.

*Saponinlərin kimyəvi təbiətinin təyin edilməsi.*

Kip bağlanan tıxacı olan 2 eyni diametrli ölçülü sınaq şüşəsi götürülür. Onlardan birinə 5 ml 0,1 mol/l xlorid turşusu, digərinə isə 5 ml 0,1 mol/l natrium-hidroksid məhlulu əlavə olunur. Hər iki sınaq şüşəsinə 0,5 ml sulu çıxarış əlavə edilir və 1 dəq müddətində eyni intensivlikdə çalxalanır. Çıxarışda triterpen saponinlər olduqda, hər iki sınaq şüşəsində köpük təbəqəsinin hündürlüyü təqribən eyni olur. Steroid saponinlər olduqda isə, qələvi tökülən sınaq şüşəsində köpük təbəqəsinin hündürlüyü çox olur.

*Saponinlərin xromatoqrafik aşkarlanması*. Saponinləri aşkarlamaq və identifikasiya etmək üçün KX və NTX-dan geniş istifadə edilir. Aşkarlayıcı reaktivlər kimi güclü turşulu reagentlər: Sb (III) və Sb (V) xloridlərin doymuş xloroformlu məhlulları, fosfor-volfram turşusunun 25 %-li spirtli məhlulu, sulfat turşusu və s. istifadə olunur. Sulfat turşusu adətən sapogenin hissəyə reaksiya verir. Lakin, saponinlərin tərkibindəki monosaxarid zənciri böyük olduqca, geninin payı azalır və buna müvafiq olaraq reaksiyanın həssaslığı da zəifləyir. Aşkarlayıcı reaktiv kimi eritrositlərin hemolizi üçün fosfat bufer məhlulunda qoyun qanının məhlulu da istifaldə edilir.

NTX vasitəsilə saponinləri aşkar edilməsi.

Xırdalanmış xammaldan 2 qr götürülür, həcmi 25 ml olan kolbaya tökülür, üzərinə 10 ml 70 %-li spirt əlavə edilir və əks soyuducuya birləşdirmək şərtilə qaynar su hamamı üzərində 15 dəq qızdırılır. Çıxarış süzülür, soyudulur və buxarlandırmaqla həcmi 2 dəfə azaldılır. Sonra silikagellə örtülmüş xromatoqrafiya lövhəsinin start xəttinə çıxarışdan 25-40 mkl damızdırılır. Paralel olaraq saponinlərin standart nümunələri (məsələn, essin) damızdırılır.

Saponinləri ayırmaq üçün lövhə xloroform-metanol-su (65:50:10) həlledici sistemi olan kameraya yerləşdirilir. Həlledici sistemin frontu 10-11 sm məsafə qət etdikdən sonra lövhə kameradan çıxarılır, sorucu şkafda qurudulur, xromatoqram görünən işıqda və UB-işıqda müşahidə edilir. Sonra lövhə 5 %-li sulfat turşusu və dərhal ardıcıl olaraq 1 %-li vanilinin spirtdəki məhlulu ilə işlənilir. Xromatoqram quruducu şkafda 110 0C temperaturda 5-10 dəq saxlanılır. Ekstraktın tərkibində olan və standart saponin nümunələrinin ləkələrinin rəngi qeyd edilir.

Tərkibində saponin olan dərman bitki xammal nümunəsində köpüklənmə dərəcəsinin təyini.

Köpüklənmə dərəcəsinə görə tərkibində saponinlər olan dərman bitki xammalı 3 qrupa bölünür: 5000-dən yüksək olanlar – yüksək köpüklənmə dərəcəli; 2000-5000 – orta köpüklənmə dərəcəli; 2000-dən az – aşağı köpükləqnmə dərəcəli.

Tədqiq edilən bitki xammalı quruducu şkafda, 60 0C temperaturda, daimi çəkiyə kimi qurudulur. Əzməklə poroşok halına salınır və 355 saylı ələkdən ələnir. Ələnmiş xammaldan 1 qr götürülür və XI DF-nın tələblərinə əsasən («Dəmləmə və bişirmə», səh. 147) 1 %-li dəmləmə hazırlanır. Dəmləmədən 10 ml kip tıxacı olan ölçülü silindrə keçirilir. Silindrdə 10 ml-lik ölçüdən onun ağız hissəsinə qədər 7-8 sm uzunluğunda sərbəst məsafə qalmalıdır. Sonra silindr dəmləmə ilə birlikdə 15 saniyə ərzində səylə çalxalanır.

Dəmləmənin köpük əmələ gətirən və 1 dəq ərzində itməyən minimum konsentrasiyası təyin edilir.

*Misal*. Tədqiq edilən 1 %-li məhlul 30 dəfə durulaşdırılır (2 ml başlanğıc dəmləmə və 58 ml su götürülür). Ümumi durulaşdırma 100 x 30 = 3000 təşkil edir. Bu da göstərir ki, köpüklənmə dərəcəsi – 3000-dir.

Tərkibində saponin olan bitki xammalının hemolitik indeksini təyini.

Hemolitik indeks (HI) - tədqiq olunan maddənin bir vahidinə hesablanmış və eritrositləri tam hemoliz edən dəmləmənin ən az konsentrasiyasıdır.

1-2 qr bitki xammalının iri poroşoku (götürülən miqdar xammalın hemolitik təsirindən asılıdır) tərəzidə çəkilir və Erlenmeyer kolbasına tökülür, üzərinə 0,9 qr natrium-xlorid və 100 ml qaynar su əlavə edilir. Kolba içindəkilərlə birlikdə texniki tərəzidə 0,01 dəqiqliklə çəkilir, qaynar su hamamında 15 dəq müddətində dəmlənilir. Sonra başlanğıc çəki alınana qədər su əlavə edilir və süzülür.

Təcrürə 9 sınaq şüşəsindən ibarət partiyada aparılır. 0,01 ml dərəcələnməsi olan pipet vasitəsilə birinci sınaq şüşəsinə 0,9 ml tədqiq edilən məhlul, digər sınaq şüşələrinə müvafiq olaraq 0,8; 0,7; 0,6; 0,5; 0,4; 0,3; 0,2; 0,1 ml əlavə edilir. Hər sınaq şüşəsinin içindəki məhlulun həcmi izotonik məhlulla 1 ml-ə çatdırılır. Sonra hər sınaq şüşəsinə 1 ml qırmızı qan cisimciklərisuspenziyası əlavə edilir və çalxalanır. 24 saatdan sonra müşahidə aparılır ki, hansı sınaq şüşəsində hemoliz baş vermişdir. Əgər axırıncı sınaq şüşəsində hemoliz baş veribsə, onda dəmləmənin əsas hissəsi izotonik məhlulla dəqiq olmaq şərtilə daha 10 dəfə durulaşdırılır və ondan yenidən yuxarıda göstərilən qaydada durulaşdırılmış seriya hazırlanır.

24 saatdan sonra sınaq şüşələrinin tərkibi tədqiq edilir. Maksimal durulaşdırma aparılmış sınaq şüşəsində adətən dibində qırmızı cisimciklər çökmüş rəngsiz məhlul (hemoliz baş verməyib) müşahidə olunur. Sonrakı sınaq şüşəsindəki məhlul qırmızı rəngə boyanıb, lakin sınaq şüşəsinin dibində çöküntü müşahidə olunur (hemoliz hissəvi baş verib). Sonrakı sınaq şüşələrində məhlul parlaq-qırmızı rəngə boyanıb və sınaq şüşəsinin dibində çöküntü yoxdur, bu da hemolizin tam baş verdiyini göstərir.

Hemolitik indeks aşağıdakı düstur əsasında hesablanır:

$$HI=\frac{2∙100}{a∙б}$$

Burada, a – məhlulun başlanğıc konsentrasiyası, %-lə;

 b – sınaq şüşəsində tam hemoliz yaradan məhlulun başlanğıc həcmi, ml-lə.

Müxtəlif heyvanların qanı müxtəlif nəticələr verdiyindən, müvafiq qan standart məhlulda tədqiq edilir və düzəliş (xəta) faktoru təyin edilir. Standart kimi təmiz saponinin izotonik məhluldakı 0,02 %-li məhlulu istifadə olunur. Standart məhlulun durulaşdırılmış seriyaları hazırlanır və bir gün sonra F faktoru müəyyən edilir.

Vahid qismində 1:25 000 nisbətində təmiz saponinin durultmasında yaratdığı tam hemoliz götürülür.

F faktoru 25 000-i faktiki konsentrasiyaya bölməklə tapılır.

Misal. İçərisində 0,5 ml başlanğıc məhlul olan sınaq şüşəsində tam hemoliz getmişdir.

$HI=\frac{2∙100}{0,02∙0,5}=20 000, F=\frac{25 000}{20 000}=1,25$

Faktor hemolitik indekslə eyni vaxtda təyin edilir və alınmış nəticə faktora vurulur.

*Qeyd*. Tərkibində saponinlər olan bəzi dərman bitki xammalları üçün hemolitik indekslər: atşabalıdının toxumları – 6000 (həmçinin essin üçün 9500- 12 500); biyan kökü – 250-300; jenşen kökü - < 100; sarmaşıq yarpağı – 1000-1500; sabunotu kökü – 2600-3900; seneqa kökü – 2500-4500.

*Bioloji fəallıq*. Saponinlər MSS-ni stimullaşdırır və tonusunu qaldırır, su-duz mübadiləsini tənzimləyir. Tərkibində saponinlər olan dərman bitki xammalı və onlardan alınan dərman preparatları üçün adaptogen, bəlğəmgətirci, diuretik, neyroleptik, sedativ, iltihab əleyhinə, virus əleyhinə və işlədici effekt səciyyəvidir. Hemolizin baş verməməsi üçün bütün saponin tərkibli preparatlar *peroral* qəbul edilir. Saponinlərin emulsiya əmələgətirici xüsusiyyətindən emulsiya, suspenziya və digər dispers dərman formalarının stabilləşdiricisi kimi istifadə edilir.

Saponinlərin soyuqqanlı heyvanlara toksiki təsir göstərməsi onların qəlsəmələrinin funksiyasını pozması ilə bağlıdır. Onların bu xüsusiyyətindən balıq ovunda istifadə edilir.

Qida sənayesində saponinlər qənnadı məmulatlarını və köpüklənən içkilərin hazırlanmasında istifadə edilir.

 Steroid saponinlərin bioloji təsirləri

Saponinlərə bəzi ibtidai orqanizmlərin həyat fəaliyyətinə zəiflədici təsir göstərməsi xasdır. Xüsusilə saponin qlikozidləri göbələyə güclü təsir göstərir və bu xüsusiyyətlərinə görə spirostan sırasından olan qlikozidlər və bəzi steroid alkaloidləri daha fəaldır.

Saponin qlikozidlərinin göbələk əleyhinə fəallığından kənd təsərrüfatında istifadə olunur.

Spirostan tipli qlikozidlər şiş əleyhinə fəal təsirə malikdir.

Steroid saponinlər ateroskleroz əleyhinə də təsir göstərir. Onlar qanda xolesterinin miqdarını azaldır.

Steroid saponinlər steroid hormonların sintezində xammal kimi istifadə olunur.

 Triterpen saponinlərin bioloji təsiri

Triterpen saponinlərin əksəriyyəti hemolitik təsirə malikdir. Saponinlər qana düşdükdə çox güclü toksiki təsir göstərir, hemoliz və mərkəzi sinir sisteminin (ilk növbədə tənəffüs mərkəzinin) iflicini törədir.

Saponinləri daxilə qəbul etdikdə onların rezorbtiv təsiri özünü göstərmir. Sapo-ninlər bronxial vəzilərin sekresiyasını gücləndirir, bəlğəmi durulaşdırır, onun suvaşqanlığını zəiflədir və buna görə də bronxitdə, həmçinin quru öskürəkdə effektli vasitələr kimi istifadə olunur.

Bəzi triterpen saponinləri hormonabənzər, stimullaşdırıcı və adaptogen təsirlərə malikdir.

Saponinlər və saponinli xammalların tozu gözün, burunun, boğazın və udlağın selikli qişasını qıcıqlandırır. Onlar yandırıcı acı dada malikdir, mədə və bağırsağın səthini qıcıqlandırır və reflektor yolla qusma mərkəzini oyadır.

Araliyakimilər fəsiləsi bitkilərində (jenşen, zamanixa, araliya, eleuterokokk) stimulaedici və adaptogen təsir kimi unikal xassələrə malik olan triterpen saponinlərin xüsusi qrupuna rast gəlinir. Onların hamısı oxşar bioloji fəallığa malikdir və sterol birləşmələrə aid edilmir. Kimyəvi cəhətdən qlikozidlərin rəngarəng qrupu olan bu maddələr üçün bəzi xarakterik fəallıqlar var:

1. Geniş spektr əlverişsiz, eləcə də ekstremal təsirlərə: hipoksiya, stres vəziyyətlər, iqlim dəyişkənliyi, toksiki agentlər müxtəlifliyi, yoluxma və s. qarşı yüksək qeyri-spesifik rezistentlik. Qeyri-spesifik rezistentlik fenomeninin əsasında (qlükozanın transmembran daşınmasının güclənməsi, onun lipidlərin enerji mübadiləsinə qoşulması, şlak mübadələsində qlükoneogenezin güclənməsi) RNT və enzimlərin adaptiv sintezinin, lazım olan vaxtda orqanizmin müdafiə sisteminin güclənməsi durur. Qlikozidlərin təsiri mərkəzi sinir sistemi və endokrin sistemin iştirakı ilə hüceyrə səviyyəsində baş verir. Müvafiq dərman preparatını qəbul etdikdən sonra rezistentliyin yüksəlməsi müşahidə edilir.

2. Orqanizmin fiziki və zehni iş qabiliyyətinin yüksəlməsi bu növ dərman preparatlarının təkrar qəbulu və orqanizmin təkrar yüklənməsində özünü aydın şəkildə büruzə verir. Nəticədə görülən işin həcmi və keyfiyyəti tədricən atrır və yorğunluq azalır. Bitki mənşəli adaptogenlərlə insanın iş qabiliyyətinin artması fenamin sırasından olan sintetik mənşəli stimulyatorlardan fərqlənir. Bunlar amplitudasına görə daha azdır, funksional və biokimyəvi ehtiyatların tükənməsi ilə müşayiət olunmur. Əksinə, bitki mənşəli adaptogenlər enerji mübadiləsinin optimallaşdırılması və onun faydalı iş əmsalının yüksəlməsi hesabına biokimyəvi prosesləri daha səmərəli edir. Onlar insulinin potensiyalaşdırılmış təsirini artırır, heksokinaza reaksiyasının fəallaşması nəticəsində qlükozanın hüceyrəyə daxil olmasını yaxşılaşdırır. Enerji mübadiləsində lipidlərin istifadə əmsalı və şlak mübadiləsində qlükoneogenazadan qlükozanın alınması prosesi artır.

3. Bitki mənşəli adaptogenlərin farmakodinamik xassələrindən biri də adaptasiya və iş qabiliyyətinin yüksəlməsi ilə əlaqədar olan endokrin vəzilərin funksiyasının yaxşılaşması ilə bağlıdır. Qlikozidlərin təsirindən böyrəküstü vəzin involyusiyası və qlükokortikoidlərin (kortikosteroidlərin insulinə əks effekti) hiperqlikemiyalaşdırıcı təsiri zəifləyir. Daha çox şəkərli diabetin yüngül formalarında jenşen və eleuterokokk bitkisindən alınan preparatların təsiri öyrənilmişdir.

4. İmmunitetin stimullaşdırılması (infeksiyalara qarşı qeyri-spesifik rezistentliyin yüksəlməsi ilə yanaşı) müxtəlif infeksion xəstəliklər, həmçinin hipoimmun və disimmun vəziyyətlərdə böyük praktik əhəmiyyət kəsb edir. Qlikozidlərin immun sistemin ayrı-ayrı halqalarına təsiri az tədqiq edilmişdir.

**Antrasen törəmələri. Təsnifatı, fiziki-kimyəvi və bioloji xassələri,**

 **tibbdə istifadəsi, analiz üsulları**

Antrasen törəmələri - əsasında müxtəlif dərəcədə oksidləşmiş antrasenlər yerləşən təbii fenol birləşmələridir və xinonlar sinfinə aiddir. Onların tərkibindəki aqlikonlar aromatik birləşmələrdir. Molekulundakı halqaların sayından asılı olaraq xinonlar benzoxinonlar, naftoxinonlar, antraxinonlar, fenantraxinonlar və d. qruplara bölünür.

Antrasen törəmələri əsasını müxtəlif dərəcədə oksidləşmiş və kondensləşmiş monomer formalı antrasen nüvəsi təşkil edən fenol birləşmələri qrupudur. Hidroksil radikalının α, β və ya γ vəziyyətdə yerləşməsindən asılı olaraq onların fiziki-kimyəvi və terapevtik xassələri dəyişir.

Onlardan bir çoxu bioloji fəallığa malikdir, dərman bitkilərinin və preparatlarının təsiredici maddələridir.

Antrasen törəmələri oksidləşmə dərəcəsindən asılı olaraq antraxinonlar, antron-lar və antranollar qrupuna bölünür.

 

Antrasen  Antraxinon

H

H

O

O

H

AntronAntranol

Antrasen törəmələrindən antraxinonlar əvəzedicilərin müxtəlifliyi və miqdarına görə böyük bir qrup əmələ gətirir. Onlar da xrizasinin və alizarinin törəmələri olmaqla 2 qrupa bölünür.

O

H

O

O

H

O

1

8

O

H

O

O

O

H

 Xrizasin Alizarin

 (1,8-dioksiantraxinon) (1,2-dioksiantraxinon)

Antrasen təbii törəmələrinin əksəriyyəti –CH3; -CH2OH; -CHO; -COOH; -OH və –OCH3 əvəzediciləri olan poli (metoksi)-antraxinonlara aiddir.

Bir-birindən funksional qrupların vəziyyəti və miqdarı ilə fərqlənən oksimetil-antraxinonların tərəmələri olan emodinlərə bitkilərin tərkibində daha çox təsadüf edilir.

 

O

H

O

O

H

O

C

H

2

O

H

Franqula-emodin (3-metil- Aloe-emodin (1,8-dioksi-3-

-1,6,8-trioksiantraxinon) oksimetilantraxinon və ya 3-

oksimetilxrizisin)

O

H

O

O

H

O

C

H

3

O

H

O

O

H

O

C

O

O

H

 Xrizofanol Rein

Antrasen törəmələri əksər hallarda qlikozidlər şəklində olur ki, onlarda da şəkərli hissə aqlikonla 1, 6, 8-ci, nadir hallarda 3-cü vəziyyətdə birləşir; antranol və antronlarda isə bunlardan başqa, 9 və ya 10-cu vəziyyətdə birləşmə müşahidə olunur.

 Antraqlikozidlər, əsasən, monozidlər şəklində olur, biozidlərə də tez-tez təsadüf edilir.

Oksimetilantraxinonların adları onların toplandıqları bitkinin növündən asılıdır (kövrək və işlədici murdarça növlərində franqula-emodin, rəvənddə və at əvəliyində reum-emodin, əzvayda aloe-emodin).

### Antraxinon törəmələrinin bitki aləmində yayılması, lokalizasiyası və

### biosintezi

Antrasen törəmələri təbiətdə çox geniş yayılmışdır. Onlara ali bitkilərdə, şibyələrdə, ibtidai göbələklərdə, həmçinin bəzi həşərat və dəniz canlılarının orqanizmində rast gəlinir. Hal hazırda məlum olan antrasen törəmələrinin yarıdan çoxu ali bitkilərdən alınmışdır.

Antraxinonlara ibtidai və ali bitkilərin nümayəndələrində rast gəlinir. Onlara daha çox Rubiaceae, Rhamnaceae, Polygonaceae, Fabaceae və Liliaceae fəsilələrinin növlərində təsadüf edilir.

Antrasen törəmələri bitkilərin tərkibində həm sərbəst şəkildə, həm də qlikozid formasında rast gəlinir. Onların qlikozidləri antraqlikozidlər adlanır. Antraqlikozidlərin tərkibində aqlikon şəklində diantraxinonlar istisna olmaqla bütün antrasen törəmələri qruplarına təsadüf edilir. Onların şəkərli hissəsi qlükoza, ramnoza, ksiloza, arabinoza və s. monosaxaridlər ola bilər. Əksər antraqlikozidlər O-qlikoziddir və şəkər qalığı onlara α- və ya β-vəiyyətində birləşir. Dərman bitkilərinin tərkibində daha çox rast gəlinən antraqlikozidlərə ruberitrin turşusunu, lusidinprimverozid, xrizofanein, qlüko-aloe-emodin, qlükorein, franqularozid, A və B sennozidləri və s. misal göstərmək olar. Həmçinin əzvay bitkisindən alınan C-qlikozid olan barbaloini qeyd etmək olar.

Antraxinonların törəmələri bitkilərdə həm aqlikon, həm də antraqlikozidlər şəklində olur. Antraqlikozidlər bitkilərdə hüceyrə şirəsində həll olmuş halda yerləşir. An-traxinonların lokalizasiyasını bitki xammalının səthini qələvi məhlulu ilə islatmaqla təyin etmək olar. Antraxinon törəmələri olduqda toxumalar qan-qırmızı rəngə boyanır.

Qurudulmuş bitki xammalının toxumalarında antraxinonlar narıncı və ya qırmızı flüoressensiyaya görə aşkar edilir. Antrasenin törəmələrinin reduksiya olunmuş formaları (antronlar, antranollar) parlaq yaşılımtıl-abı flüoressensiyaya malikdir.

Antraxinonların bitki orqanizmi üçün biokimyəvi əhəmiyyəti hələ ətraflı öyrənil-məmişdir.

Belə mülahizə yürüdülür ki, onlar polisaxaridlərin toplanmasında stimulyator kimi fəaliyyət göstərir və oksidləşmə-reduksiya proseslərində mühüm rol oynayır. Antraxinonların biosintezi üzrə ən inandırıcı nəzəriyyə asetat nəzəriyyəsi hesab olunur. Bu nəzəriyyəyə görə sirkə turşusunun aktivləşmiş fraqmentlərinin kondensləşib, poliketometilen zəncirinə çevrilməsi və onun sonrakı tsiklləşməsi baş verir. Xrizasin qruppu antraxinonların biosintezi sxemdə verilmişdir.

Alizarinin törəmələrinin biosintezi qarışıq tip olan asetat və şikimat yolu ilə gedir.

Sxem. Xrizosin qrupu antraxinonların biosintezi

O

O

O

O

O

O

C

O

O

H

C

H

3

O

C

H

3

C

O

O

H

n

O

H

O

O

H

C

O

O

H

C

H

3

O

O

H

O

H

O

O

H

O

H

C

H

3

O

A

l

o

e

-

e

m

o

d

i

n

X

r

i

z

o

f

a

n

o

l

R

e

i

n

+

H

+

O

A

n

t

r

o

n

D

i

m

e

r

l

ə

r

A

n

t

r

a

n

o

l

l

a

r

D

i

m

e

r

l

ə

r

D

i

m

e

r

l

ə

r

E

n

d

o

k

r

i

s

i

n

E

m

o

d

i

n

*Fiziki-kimyəvi xassələri*. Antrasen törəmələri kristallik maddələrdir, zəif sarıdan qırmızı rəngə kimi olur. Aqlikonları dietil efirində, xloroformda, spirtdə yaxşı, benzolda və heksanda pis həll olur, suda isə həll olmur. Qlikozidləri üzvi həlledicilərdə həll olmur, lakin kiçik molekullu spirtlərdə, sulu-spirtli məhlullarda (50-80 %-li) və asetonda isə həll olur. Həmçinin bəziləri suda həll olur.

Tərkibində antrasen törəmələri olan dərman bitki xammalını 210 0C temperaturdan çox qızdırdıqda onlar süblimə edir.

Antraxinon törəmələrində α vəziyyətdə olan hidroksil qrupu molekuldaxili karbonil qrupu ilə hidrogen rabitəsi əmələ gətirir, ona görə də belə maddələr yalnız natrium qələvi məhlulları ilə reaksiyaya girir, ammonyak, qələvi metalların karbonat məhlulları ilə reaksiyaya girmir. β vəziyyətdə sərbəst hidroksil qrupu olan antraxinonlar daha çox reaksiyaya girmək xassəsinə malikdir və natrium qələvi məhlulları, hidrokarbonatlarla və ammonyak məhlulları ilə reaksiyaya girərək qırmızı və ya bənövşəyi rəngdə duzlar əmələ gətirir.

Ağır metallarla hidroksiantraxinonlar parlaq rəngə boyanmış komplekslər əmələ gətirir ki, bunlar da «*laklar*» adlanır və rəngləyici kimi istifadə edilir.

Əksər antrasen törəmələri UB-işıqda flüoressensiya verir. Flüoressensiyanın xarakteri onların oksidləşmə dərəcəsindən və əvəzolunmuş qrupların yerləşməsindən asılıdır. Belə ki, antraxinonlar narıncı, çəhrayı, qırmızı, alovu-qırmızı və ya bənövşəyi; antronlar isə sarı, mavi və ya göy flüoressensiya verir.

*Bitki xammalından alınması*. Antrasen törəmələri dərman bitki xammalından spirtli-sulu qarışıqla, təmiz spirtlə və ya su ilə çıxarılır. Aqlikonları qlikozidlərdən ayırmaq üçün xammal xloroformla və ya metilen-xlorla ekstraksiya edilir. Sonra isə həmin xammal spirtlə, sulu-spirt qarışığı ilə və ya su ilə (xammalın növündən asılı olaraq) ekstraksiya edilir və antraqlikozid məcmuyu alınır. Aqlikonları və ya qlikozidləri ayrı-ayrı fərdi maddələrə bölmək üçün onların qələvi məhlulları ilə reaksiyaya girmək xassəsindən və ya silikagel (poliamid) doldurulmuş xromatoqrafiya borusundan istifadə edilir.

O

O

O

H

H

O

C

H

3

O

N

a

O

O

N

a

O

C

H

3

O

C

H

3

O

H

O

O

H

N

a

O

H

N

H

4

O

H

q

ı

r

m

ı

z

ı

r

ə

n

g

s

a

r

ı

r

ə

n

g

x

r

i

z

o

f

a

n

o

l

O

O

O

H

H

O

C

H

3

O

N

a

O

O

N

a

O

C

H

3

O

C

H

3

O

H

O

O

H

N

a

O

H

N

H

4

O

H

q

ı

r

m

ı

z

ı

r

ə

n

g

O

N

4

H

e

m

o

d

i

n

O

H

O

a

N

q

ı

r

m

ı

z

ı

r

ə

n

g

Aqlikonlar üzvi həlledicilərdə daha yaxşı həll olur. Lakin onların həll olması seçicidir. Aqlikonları almaq üçün tərkibində antraqlikozidlər olan bitki xammalı turşu məhlulunun iştirakı ilə qızdırmaqla və ya enzimatik yolla hidrolizə uğradılır. Sonra isə sərbəst aqlikonlar etil efiri, benzol və ya xloroformla çıxarılır. Tərkibində əvəzedici qrup kimi karboksil qrupu saxlayan antraxinonlar qələvi metalların karbonat və hidrokarbonatların sulu məhlullarında, onların hidroksidlərində həll olur və duzlar əmələ gətitir. β-vəziyyətində hidroksil qrupu olan antraxinonlar hidrokarbonatlarla qarşılıqlı reaksiyaya girmir, qələvi metallarının karbonat və hidroksidlərinin sulu məhlulları ilə fenolyatlar əmələ gətirir. Tərkibində α-hidroksil qrupu olan maddələr isə yalnız qələvi məhlulları ilə fenolyatlar əmələ gətirir. α və β vəziyyətdə oksiqrup saxlayan maddələrin fərqli xassəsi odur ki, α-hidroksillər qonşu karbonil qrupu ilə molekuldaxili hidrogen rabitəsi ənələ gətirir və ona görə də daha az reaksiyaya girmək qabiliyyətinə malik olur.

O

H

O

H

O

O

O

O

H

O

O

H

α

α

β

β

Antrasen törəmələrinin bütün klassik bölünmə üsulları onların xarakterindən və əvəzedici qrupların yerləşməsinə əsaslanır. Antrasen törəmələrinin əsas bölünmə üsulu xromatoqrafik üsuldur. Sorbent kimi daha çox poliamid və silikagel istifadə edilir. Antraqlikozidlərin bölünməsi üçün həlledici kimi sulu-spirtli qarışıqlar, aqlikonların bölünməsi üçün isə benzol, toluol, xloroform istifadə olunur.

Antrasen törəmələrinin təyini bir-birini tamamlayan fiziki və kimyəvi üsullarla həyata keçirilir. Fiziki üsullar tam spektral məlumatlar verir ki, bu da birləşmənin qrupunu, eləcə də əvəzedici qrupun olmasını və xarakterini müəyyənləşdirməyə imkan verir.

Antrasen törəmələrinin quruluşunun təyinində UB-spektroskopiya geniş istifadə edilir. UB-sahədə bu birləşmələr 200 nm-dən yuxarı sahədə bir neçə maksimum udmaya malikdir. Hər bir əvəzedici qrup spektral dəstin olması ilə xarakterizə olunur ki, bu da yeni birləşmənin strukturunun təyinində istifadə olunur.

Antrasen törəmələrinin strukturunun öyrənilməsində İQ-spektroskopiya geniş istifadə olunur. Ona görə ki, bu birləşmələrin İQ-spektrləri spesifikdir və onların təyinində istifadə oluna bilər. Antrasen törəmələrinin tərkibində aromatik halqanın olması özünü 1578-1596 sm-1 sahəsində intensiv zolaq şəklində büruzə verir. Tərkibində α-hidroksil qrupu olmayan antrasen törəmələri 1678-1653 sm-1 sahəsində xinoid halqasının karbonil qrupları ilə bağlı olan zolaq verir. α-hidroksillər 2900 sm-1 sahəsində enli zolağın olması ilə xarakterizə olunur ki, bu da α-hidroksillə xinoid karbonilinin molekuldaxili hidrogen rabitəsi yaratması ilə izah olunur. β-hidroksil qrupları 3400-3150 sm-1 sahəsində zolağın yaranması ilə təyin oluna bilər ki, bu da molekullararası hidrogen rabitəsi yaratmağa qabil olan oksiqruplar üçün tipikdir. Antron törəmələrinin xinoid halqasının karbonil qrupu üçün 1654 sm-1 sahədə udma xarakterikdir. Beləliklə, müəyyən edilmişdir ki, antrasen törəmələrinin quruluşunu İQ-spektroskopiya vasitəsilə öyrəndikdə başlıca olaraq ayrı-ayrı qrupların və əvəzedici briləşmələrin udma tezlikləri nəzərə alınmalıdır.

NMR-spektroskopiya da antrasen törəmələrinin strukturunun öyrənilməsində istifadə edilir. NMR-nın xarakterik spektri başlıca olaraq aromatik protonların sayı və vəziyyəti, həmçinin tərkibində hidrogen olan əvəzedici qrupların vəziyyətindən və quruluşundan asılıdır.

*Keyfiyyət reaksiyaları və xromatoqrafiya*. XI DF-da tərkibində antraxinonlar olan dərman bitki xammalını təyin etmək üçün aşağıdakı mərhələlərdən ibarət olan qələvi ilə keyfiyyət reaksiyası təklif olunur: 1) antrasen törəmələrinin qələvilərin spirtli məhlulu ilə ekstraksiyası; 2) xlorid turşusu ilə fenolyatların parçalanması; 3) dietil efiri ilə aqlikonların ekstraksiyası; 4) efirli ekstrakta ammonyakın sulu məhlulunun əlavə edilməsi. Sulu və efirli təbəqələrin rənglənməsinə görə antraxinonların α- və ya β-oksitörəmələrinin olması təyin edilir.

Antrasen törəmələrini həmçinin süblimə etdikdən sonra aşkarlamaq mümkündür. Çökmüş süblimat qələvi məhlulu ilə qırmızı və ya bənövşəyi rəng verir.

1. Qələvi ilə reaksiya (Borntreger reaksiyası). 0,2 qr xırdalanmış bitki xammalının üzərinə 5 ml 10 %-li NaOH məhlulu əlavə edilir və 2 dəq müddətində qaynadılır. Soyuduqdan sonra qarışıq 5 ml miqdarında su ilə durulaşdırılır və süzülür. Süzüntüdən 3 ml sınaq şüşəsinə tökülür, üzərinə 3 ml 10 %-li HCl və 10 ml benzol əlavə edilir. Ehtiyatla qarışdırılır və təbəqələşmə əmələ gəldikdən sonra benzol qatı ayrılaraq götürülür, az miqdarda pambıqdan süzülür və süzüntü 3 ml 10 %-li ammonyak məhlulu ilə çalxalanır.

Tədqiq edilən bitki xammalının tərkibində antrasen törəmələri olduqda ammonyaklı təbəqə albalı-qırmızı (1,8-dioksiantraxinonlar), tünd-qırmızı (1,4-dioksiantraxinonlar) və ya bənövşəyi (1,2-dioksiantraxinonlar) rəngə boyanır.

Reaksiyanın mahiyyəti belədir: bitki xammalı qələvi məhlulu ilə qaynadıldıqda antraqlikozidlərin hidrolizi baş verir və nəticədə sərbəst aqlikonlar əmələ gəlir. Eyni zamanda antron və antranol törəmələri antraxinonlara qədər oksidləşir. Əmələ gəlmiş oksiantraxinonlar fenol halqasındakı hidroksillərin hesabına suda həll olan fenolyatlar əmələ gətirir. Sulu-spirtli çıxarışı turşulaşdırdıqda fenol hidroksillərinin dissosiasiyası zəifləyir və birləşmə lipofil təbiətli olur, nəticədə məhlulu benzolla işlədikdə onlar sulu təbəqədən benzol təbəqəsinə keçir; benzol təbəqəsi isə bu zaman oksiantraxinonların sarı rənginə boyanır. Benzol təbəqəsini ammonyak məhlulu ilə çalxaladıqda yenidən antraxinonların fenolyatları əmələ gəlir və onlar ammonyaklı təbəqəyə keçir. Oksiantraxinonların fenolyatları oksiqrupların yerləşmə vəziyyətindən asılı olaraq parlaq albalı-qırmızı, tünd-qırmızı və ya bənövşəyi rəngdə olur.

2. Antrasen törəmələrinin sublimasyası. Quru sınaq şüşəsinin dibinə 0,2 qr xırdalanmış bitki xammalı yerləşdirilir, sınaq şüşəsi üfüqi vəziyyətdə saxlanmaqla ehtiyatla qızdırılır. Sublimasiya prosesi 210 0C temperaturda və 10 dəq müddətində aparılır.

Sublimat sınaq şüşəsinin soyuq əks hissəsində sarı damcı və ya sarı iynəşəkilli kristallar şəklində kondensləşir. Sınaq şüşəsi soyuduqdan sonra sublimatın üzərinə 1 damcı NaOH-ın etil spirtindəki 5 %-li məhlulu əlavə edilir. Antrasen törəmələrinin tərkibindən asılı olaraq (fenolyatların yaranmasından) parlaq-qırmızı və ya bənövşəyi boyanma müşahidə olunur.

Reaksiyanın mahiyyəti belədir: bitki xammalının tərkibində olan antraqlikozidlər yüksək temperaturdan parçalanır və aqlikonlar əmələ gətirir; eyni zamanda sublimasiya olunan antron və antronol törəmələri antraxinonlar qədər oksidləşir.

Tərkibində antrasen törəmələri olan dərman bitki xammalının analizində kağız üzərində xromatoqrafiya və sorbentin nazik təbəqəsi üzərində xromatoqrafiyadan istifadə olunur.

Antrasen törəmələrinin xromatoqrafik bölünməsi, təkcə nüvələrin hidroksilləşmə dərəcəsindən deyil, həm də hidroksil qruplarının yerləşmə yerindən də asılıdır.

Kağız üzərində xromatoqrafiyada n-butanol-sirkə turşusu-su (4:1:5; 2:1:1; 3:1:1); tsikloheksan-benzol-metanol (35:25:10); su-aseton-benzol (2:2:4; sulu faza); etilasetat-qarışqa turşusu-su (10:2:3; 15:3:2); metanol-sirkə turşusu-su (36:5:9); metanol-etilasetat-qarışqa turşusu (50:5:5) həlledici sistemləri daha çox istifadə edilir.

Silikagelin nazik təbəqəsi üzərində xromatoqrafiya üçün petroleyn efiri-toluol-ksilol - təmiz və ya su ilə doydurulmuş metanol (6:2:1:1); benzol-metanol (8:2); xloroform-metanol-su (60:30:20); benzol-metanol (8:2); xloroform-etanol-su (60:30:20); etilasetat-metanol-su (100:16,5:13,5); toluol-asetat-su (4:1:0,5) həlledicilər sistemləri tətbiq edilir.

Antrasen törəmələrinin bitki xammalındakı keyfiyyət tərkibini öyrənmək üçün əvvəlcə onların xromatoqrafik bölünməsini həyata keçirirlər, sonra isə fiziki-kimyəvi xüsusiyyətlərini müəyyən edirlər.

Antrasen törəmələrinin fərdi maddələrə bölünməsini poliamid sorbentli xroma-toqrafiya borularında həyata keçirirlər.

Xromatoqrafik üsulun üstünlüyü ondadır ki, əvvəlcədən ekstraktdan maddələri ayırmadan onları təyin etmək mümkün olur.

Antraqikozidlərin tərkibini tədqiq etmək üçün sulu çıxarış hazırlanır; aqlikonların tərkibini analiz etdikdə xammal benzol, etil spirti və ya metil spirti ilə ekstraksiya olunur. Bu zaman prosesi qızdırmaqla az və ya çox dərəcədə həm sərbəst antrasen törəmələri, həm də onların qlikozidləri ekstraksiya olunur.

0,3 qr xırdalanmış bitki xammalının üzərinə 3 ml etil spirti əlavə edilir və zəif qaynama həddinə qədər qızdırılır. Soyuduqdan sonra süzülür. 0,1 ml süzüntüdən “Silufol” lövhəsinin start xəttinə damızdırılır və etilasetat-metil spirti-su (100:17:13) həlledici sistemində xromatoqrafiya edilir. Eyni zamanda “şahid” qismində götürülmüş standart da tədqiq olunan çıxarışla paralel damızdırmaqla xromatoqrafiya olunur. Xromatoqrafiyanın müddəti 30-40 dəq-dir. Sonra xromatoqram açıq havada qurudulur və gün işığında baxılır. Sonra isə NaOH-ın etil spirtindəki 5 %-li məhlulu ilə işlənilir və UB-işıqda müşahidə aparılır. Tədqiq olunan bitki xammalının tərkibində olan antrasen törəmələri Rf-ə, ləkələrin rənginin xarakterinə və verdiyi flüoressensiyaya görə təyin olunur.

Antraqikozidlərin xromatoqrafik tədqiqində həlledici sistem kimi etilasetat-qarışqa turşusu-su (10:2:3) qarışığı götürülür. Sərbəst antrasen törəmələrinin analizi isə toluol həlledicisinin iştirakı ilə kağız üzərində xromatoqrafiya vasitəsilə həyata keçirilir.

Antrasen törəmələrini NTX üsulu vasitəsilə bölmək üçün petroleyn efiri, toluol, təmiz şəkildə ksilol və ya polyar həlledicilərlə (metanol və ya su ilə) doymuş ksilol tətbiq edilir. Bu həlledicilərdən müxtəlif nisbətdə sistemlər hazırlamaqla istifadə edilir.

Xromatoqramlarda antrasen törəmələrinin aşkarlanması çətinlik yaratmır. Çünki, əksər nümayəndələri görünən və UB-işıqda spesifik rəngli flüoressensiya (sarı, narıncı, narıncı-qırmızı; reduksiya olunan formaları isə yaşılımtıl-mavi) verir. Xromatoqramı ammonyak buxarları, natrium qələvisi və ya natrium-hidrokarbonat məhlulu ilə işlədikdə ləkələr görünən işıqda sarı, qırmızı və ya bənövşəyi rəngə boyanır.

*Miqdari təyinat.* XI DF-da olan farmakopeya məqaləsində antraxinonların aqlikonlarının miqdari təyinatı kolorimetrik və ya spektrofotometrik üsulla aparılır. Antrasen törəmələrinin miqdari təyinatını həmçinin qeyri-sulu məhlullarda potensiometrik titrləmə üsulu ilə də aparmaq olar. Xinoid quruluşuna malik antraxinonlar reduksiya oluna bilər, məhz bu xassəsindən polyaroqrafik təyinatda istifadə edilir. Lakin bitki ekstraktlarında və məcmu şəklində olan dərman preparatlarında bu üsul qənaətbəxş nəticə vermir.

Antrasen törəmələrinin əksər miqdari təyinat üsulları antraqlikozidlərin əvvəlcədən hidroliz edilməsi nəticəsində yaranmış sərbəst oksiantraxinonlar məcmuyunun təyininə əsaslanır.

Hazırda daha çox Auterhof tərəfindən təklif olunmuş kolorimetrik üsuldan istifadə olunur.

**Antraxinon törəmələrinin tibbi-bioloji əhəmiyyəti**

Tərkibində antrasen törəmələri olan dərman bitkilərinin əhəmiyyəti onların etibarlı və son dərəcədə unikal işlədici təsiri ilə bağlıdır. Belə hesab edilir ki, antraqlikozidlər özləri işlədici təsirə malik deyil, onların qlikozidləri (həzm sistemi şirəsinin qələvi təbiətli mühiti və bakteriya fermentləri hesabına) aqlikonlara parçalandıqdan sonra və fəaliyyət göstərdiyi sahədə, yəni yoğun bağırsaqda nisbətən böyük konsentrasiyada toplaşdıqda bu təsir yaranır. Nazik bağırsaq reseptorlarına nisbətən yoğun bağırsaq reseptorları antraxinonlara daha çox həssasdır. Məhz buna görə antraxinon tərkibli dərman bitkiləri (düzgün dozalandıqda) nazik bağırsaqda həzm prosesini və eləcə də qida maddələrinin sorulmasını pozmadan işlədici effekt göstərir.

Bütün antrasen törəmələrindən praktik olaraq yalnız antraxinon qlikozidləri tibb üçün əhəmiyyət daşıyır. Bu maddələrlə şişyarpaq səna, kövrək murdarça, işlədici murdarça, tanqut rəvəndi, ağacşəkilli əzvay, adi atəvəliyi və s. bitkilər daha zəngindir. Digər antrasen törəmələri (onlar 200-dən çox olmaqla 8 yarımqrupa bölünür) farmakoloji cəhətdən çox az tədqiq edilmişdir və onların istifadə sahələri dar çərçivədədir.

Antraxinonlar hissəvi sorulur və sonradan sidiklə və südəmər uşağı olan analarda südlə xaric olunur, bu mayeləri turş mühit olduqda sarı, qələvi mühit olduqda isə qırmızı rəngə boyayır.

Antrasen törəmələri həm bitki, həm də heyvan orqanizmində oksidləşmə-reduksiya proseslərində iştirak edir, bakterisid və spazmolitik fəallığa malikdir. Onlar işlədici (emodin sinfi), psixotrop (hiperisin), iltihab əleyhinə (emodin sinfinin reduksiya olunan monomerləri), nefrolitik (alizarin sinfi), şiş əleyhinə (antratsiklinlər) və müxtəlif fermentlərin fəallığına təsir edən maddələrdir.

Antraxinonlar və onların törəmələri bir sıra dərman preparatlarının tərkibinə daxildir.

Bir çox antraqlikozidlər yoğun bağırsağın peristaltik hərəkətini artırmağa qabildir və bunun sayəsində işlədici təsir göstərir. Onların əsasında hazırlanmış preparatlar («ramnil», «kafiol», «senade», «requlaks», «pursenid» və s.) təsiri, adətən, qəbul edildikdən 6-10 saat sonra meydana çıxır. Həmçinin bitki xammalından (səna, murdarça, rəvənd və d.) hazırlanan dəmləmələr və bişirmələr, əczaçılıq müəssisələri tərəfindən buraxılan tinkturalar və ekstraktlar da istifadə olunur.

Antraxinonlar fotooksidləşmə və fotoreduksiya reaksiyalarını aktivləşdirməyə qabildir, onlar həmçinin orqanizmdə elektronların biokimyəvi daşıyıcılarıdır.

«Xrizarobin» (antron, antranol, xrizofanol turşusu, fission və emodinin kompleksi) bir sıra dəri xəstəliklərinin, o cümlədən psoriazın müalicəsində tətbiq edilir.

Antrasenin kondensləşmiş törəmələri (hiperisin) antibakterial və antidepressant fəallığa malikdir.

Adi boyaqotunun oksi- və oksimetilantraxinonları spazmolitik və sidikqovucu təsir göstərir, tərkibində kalsium və maqnezium fosfatlar saxlayan sidik daşlarının xırdalanıb orqanizmdən xaric olmasını təmin edir.

Antraxinonlar bədxassəli şişlər əleyhinə fəal təsir göstərən və bədxassəli yeni törəmələr əleyhinə immuniteti stimulə edən vasitələr kimi çox maraqlıdır.

Təbii antraxinonlar az toksiki təsir göstərən maddələr sırasına daxildir, lakin onların törəmələri kəskin zəhərlənmələr törədə bilər. Ona görə də bu sinif maddələrin nümayəndələrinin istifadəsi həkim məsləhəti əsasında həyata keçirilməlidir.

Antraqlikozidləri uzun müddət istifadə etdikdə onlar bağırsağın selikli qişasının makrofaqlarında toplanır, ikincili peristaltikanı pozmaqla onların əzələlərinin atrofiyasını törədir, çətin sağalan xroniki qəbizlik törədir və qaraciyərin funksiyalarında ciddi pozğunluqlar yaradır. Məhz buna görə hər hansı dərman bitkisi müxtəlif mənşəli qəbizlik və babasil zamanı ehtiyatla və fasilələrlə təyin edilməlidir. Dərman bitkisinin və ya fitoyığıntının dəmləməsindən başqa tibb təcrübəsində həmçinin əczaçılıq şirkətləri tərəfindən buraxılan hazır dərman formaları – quru və duru ekstraktlar da geniş istifadə edilir. Ümumiyyətlə, bu qrupdan olan dərman bitkilərinin və onların preparatlarının işlədici effekti dozadan asılı olaraq 6-10 saatdan sonra başlayır.