

Тема 11. Тритерпеноїди. Стероїди. Сапоніни. Гормони.

(конспект)

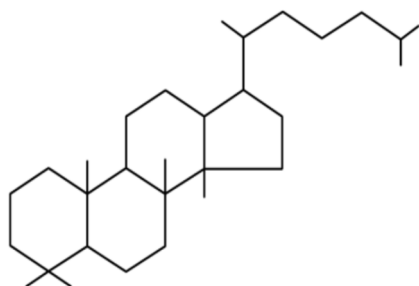
Сапоніни (від лат. "Sapo" – мило) – природні глікозиди ізопреноїдної природи, більшість з яких виявляють поверхневу і гемолітичну активність і токсичність для холоднокровних тварин. Залежно від будови аглікона (сапогеніна) сапоніни класифікують на тритерпенові і стероїдні. Тритерпенові сапоніни за кількістю кілець в молекулі бувають тетрациклічними і пентациклічними. Серед тетрациклічних сапонінів найбільш поширені два типи: циклоартану і дамарану. До пентациклічних тритерпеноїдів відносяться похідні лупану, урсану, олеанану, фріделіну, гопану та ін. В ЛРС переважно містяться похідні олеанана (β -амірина), часто зустрічаються олеанолова і урсолова кислоти, які не виявляють властивостей сапонінів, тобто не мають здатності до піноутворення.

Тетрациклічні

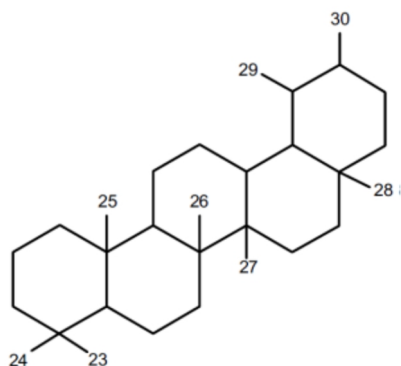
Циклоартан Дамаран

Пентациклічні

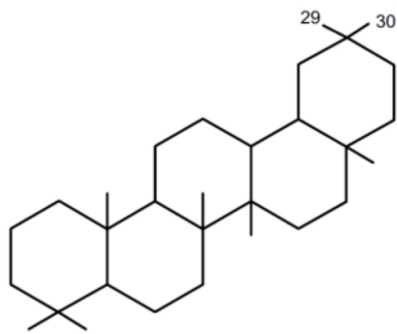
Лупан Урсан Олеанан Фріделін Гопан



Дамаран



Урсан

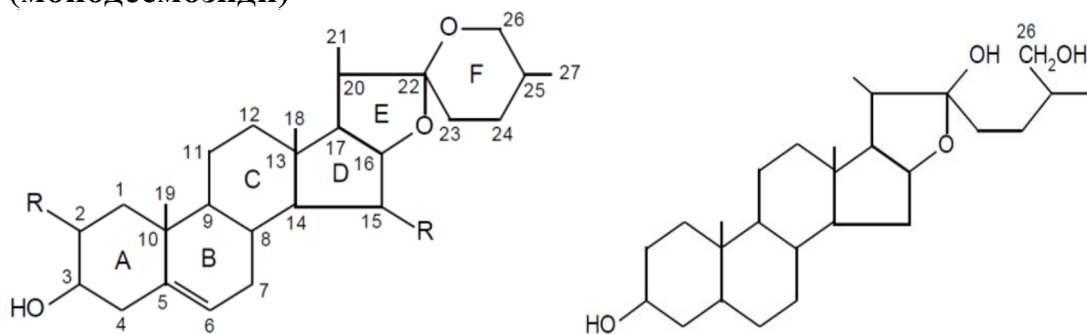


Олеанан

Стероїдні сапоніни розділяють в залежності від замісника біля С-22 атома вуглецю на два типи. При наявності піранового кільця F стероїдні сапоніни відносять до спіростанолового типу. Якщо цикл розімкнути, то тип сапонінів змінюється на фуростаноловий.

Стероїдні сапоніни Фуростанолові (бідесмозиди)

Спиростанолового
(монодесмозиди)



Фізико-хімічні властивості. Сапоніни, як правило, безбарвні або жовтуваті аморфні речовини без чіткої температури плавлення. У кристалічному вигляді отримані сапоніни з 4 моносахаридними залишками. Внаслідок високої поверхневої активності при струшуванні водних розчинів сапонінів утворюється стовпчик стійкої, довго не осідаючої піни.

Тритерпенові глікозиди бувають нейтральними і кислими, що обумовлено наявністю або відсутністю карбоксильної групи в агліконі або уронових кислот в вуглеводному ланцюзі. Водні розчини стероїдних сапонінів мають нейтральну рН середовища.

Сапоніни нерозчинні в петролейном ефірі, хлороформі, ацетоні, розчинні в етиловому і метиловому спиртах. Розчинність в воді підвищується зі збільшенням кількості цукрових залишків.

Якісні реакції. Для виявлення сапонінів в рослинній сировині використовують реакції, які можна розділити на три групи:

* Реакції, засновані на фізичних властивостях – реакція піноутворення, пов'язана зі здатністю сапонінів зменшувати поверхневий натяг на межі повітря-рідина;

* Реакції, засновані на хімічних властивостях (кольорові та осадкові реакції). Більшість тритерпенових і стероїдних сапонінів *осаджується* розчином холестерину, баритовою водою, гідроксидом барію і магнію, солями ртуті,

міді, цинку, свинцю, причому тритерпенові сапоніни осаджується середнім ацетатом свинцю, а стероїдні – основним.

Кольорові реакції на сапогенін

Реактив

H₂SO₄, конц.

Лібермана-Бурхарда (оцтовий ангідрид, H₂SO₄ конц., хлороформ)

Формальдегід, H₂SO₄ конц.

Лафона (H₂SO₄ конц., солі Cu²⁺, > t₀C)

Сальковського (H₂SO₄ конц., хлороформ)

Розчини Sb (III), Sb (V) хлоридів в хлороформі

Саньє (ванилин, H₂SO₄ конц., > t₀C)

Ерліха (ПДАБА, HCl конц.)

Хлорсульфонова кислота

Забарвлення

Жовте → червоно-фіолетове

На межі шарів червоне кільце → фіолетове → смарагдово-зелене

Жовте → малинове

Синьо-зелене

Нижній шар забарвлений в помаранчевий колір

Червоне → фіолетове

Тритерпенові – червоне; стероїдні – жовте

Фураностанолові – рожеве

β-амірин – коричневе, фіолетове;

бетулінова кислота – блакитне

Реакції, засновані на біологічних властивостях сапонінів (гемоліз). Сапоніни утворюють комплекси з холестерином мембран еритроцитів, їх ліпідна оболонка розчиняється і гемоглобін з еритроцитів переходить в плазму крові, роблячи її яскраво-червоною і прозорою, утворюючи так звану "лакову кров". Ця реакція характерна тільки для глікозидів, сапогеніни не виявляють гемолітичну активність.

Кількісне визначення. Застосовують методи, засновані на використанні біологічних і фізичних властивостей сапонінів, а також хімічні методи.

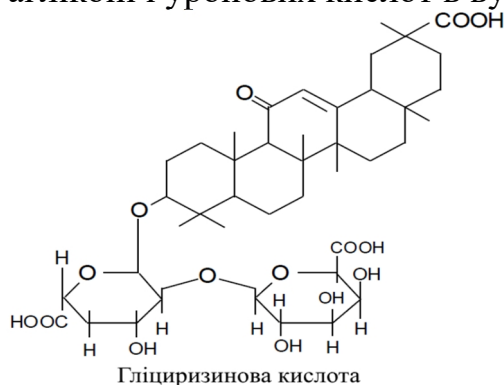
Кількісне визначення сапонінів гемолітичним методом засновано на припущенні, що гемолітична дія прямо пропорційна кількості речовини в розчині.

Гемолітичним індексом називається найменша концентрація настою, яка викликає повний гемоліз еритроцитів і розрахована на одиницю досліджуваної речовини. Однак позитивний результат гемолітичної проби ще не є доказом наявності сапонінів, так як інші рослинні речовини (деякі ефірні олії, кислоти, спирти) також викликають гемоліз.

Найбільш часто для кількісного визначення сапонінів використовують колориметричні і спектрофотометричні методи (особливо для стероїдних сапонінів і їх препаратів). Тритерпенові сапоніни кислої природи, що містять карбоксильні групи в агліконі або вуглеводному ланцюзі, визначають потенціометричним титруванням.

Біологічна активність. Сапоніни стимулюють і тонізують центральну нервову систему, регулюють водно-сольовий обмін. Для ЛРС і препаратів, що містять сапоніни, характерна адаптогенна, відхаркувальна, сечогінна, нейролептична, седативна, протизапальна, протівірусна дія. Щоб уникнути гемолізу, всі препарати сапонінів застосовують перорально. Емульгуючі властивості сапонінів використовують для стабілізації емульсій, суспензій і інших дисперсних лікарських форм.

Класичним прикладом сировини, що містить тритерпенові сапоніни, є коріння солодки, основна діюча речовина яких – гліциризинова кислота. Агліконом цього біозиду є гліциретинової кислоти, яка відноситься до 47 тритерпеноїдів типу олеанану. Особливістю даної сполуки є наявність карбоксильної групи в агліконі і уронових кислот в вуглеводній частині.



Комплексні препарати солодки

проявляють муколітичну, відхаркувальну і проносну дію. Схожість просторової структури зі стероїдами обумовлює естрогенну дію. Препарат «Гліцерам», який є амонієвою сіллю гліциризинової кислоти, завдяки кортикоїдній дії, застосовується як протиалергічний засіб

Препарати з ЛРС родини аралієвих (настоянка женьшеню, настоянка коренів аралії маньчжурської, рідкий екстракт елеутерококу, настоянка заманихи), впливають на центральну нервову систему і використовуються як тонізуючі, стимулюючі і адаптогенні засоби.