

УДК 54.052

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ГИДРОЛИТИЧЕСКОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ МОЛЕКУЛ ПЕНТАЦИКЛИЧЕСКИХ САПОНИНОВ – ПРОИЗВОДНЫХ КВИЛЛАЙЕВОЙ КИСЛОТЫ

© *Н.В. Мироненко^{1*}, И.В. Шкутина², Т.А. Брежнева¹, В.Ф. Селеменев¹*

¹ Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, 394018 (Россия), e-mail: natashamir@yandex.ru

² Санкт-Петербургский государственный педиатрический медицинский университет, ул. Литовская, 2, Санкт-Петербург, 194100 (Россия)

Рассмотрена возможность гидролитического расщепления гликозидов мыльного дерева *Quillaja*. Установлены условия относительно полного гидролиза сапонинов: смесь – соляная кислота, вода, этанол в соотношении 4 : 7.35 : 6.65, время нагревания – не менее 6 ч. Определен состав углеводной части сапонинов – во всех гидролизатах была идентифицирована ксилоза, глюкуроновая кислота, галактоза, арабиноза. Проведен анализ полученной фракции агликона – квиллайевой кислоты физико-химическими методами. По результатам расчета хроматографических характеристик рекомендована система для элюирования агликона следующего состава: петролейный эфир–хлороформ–ацетон (20 : 20 : 5). Методом потенциометрического титрования в неводной среде растворителя определено процентное содержание агликона в выделенных фракциях – 88.23%. Проведено сравнительное исследование водного раствора агликона и сапонинов методом УФ-спектрофотометрии. Показано уменьшение интенсивности полос поглощения в области 230, 290 нм, ответственных за поглощение карбонильных структур. Проанализированы ИК-спектры сапонинов и квиллайевой кислоты, идентифицированы полосы, отнесенные к колебаниям функциональных групп агликона и углеводных остатков.

Ключевые слова: сапонины, агликон, квиллайевая кислота, экстракция, гидролиз, тонкослойная хроматография.

Введение

Многие пентациклические агликоны представляют интерес с медицинской точки зрения как в нативных формах, так и в качестве синтетических производных [1–4]. Поскольку в настоящее время за рубежом сапонины экстрагируются из мыльного дерева в промышленном масштабе, их сапогенины (агликоны) могут быть недорогим исходным материалом медицинского и фармакологического назначения. Квиллайевая кислота представляет собой полифункциональное соединение с широким диапазоном химических модификаций ее структуры для изменения фармакологической активности. Целью настоящей работы являлось исследование возможности получения агликона сапонинов мыльного дерева – квиллайевой кислоты и изучение его физико-химических свойств.

Экспериментальная часть

Мироненко Наталья Владимировна – кандидат химических наук, ассистент кафедры аналитической химии, e-mail: natashamir@yandex.ru

Шкутина Ирина Викторовна – кандидат биологических наук, доцент кафедры общей и медицинской химии, e-mail: natashamir@yandex.ru

Брежнева Татьяна Александровна – кандидат фармацевтических наук, доцент кафедры фармхимии и фармтехнологии, e-mail: natashamir@yandex.ru

Селеменев Владимир Федорович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии, e-mail: natashamir@yandex.ru

Объектом исследования являлся образец сапонинов *Quillaja saponaria* производства Acrus (Бельгия). Общая структурная формула сапонинов *Quillaja Saponaria* приведена на рисунке 1. Агликон сапонина – квиллайевая кислота, пентациклический тритерпеноид типа β-амирина.

Для проведения гидролиза в круглодонные колбы помещали точные навески (~1.0 г) сапонинов, приливали по 100 мл смеси следующих составов:

* Автор, с которым следует вести переписку.

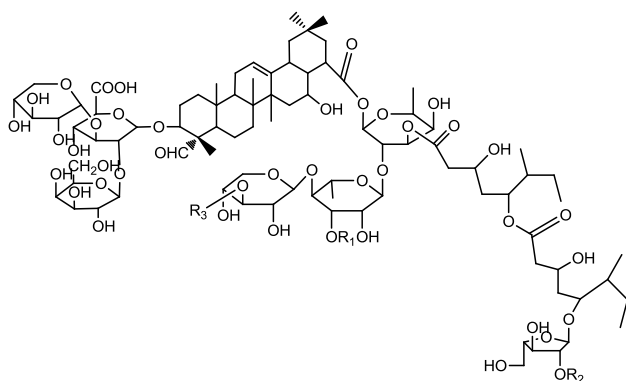


Рис. 1. Общая структурная формула сапонинов *Quillaja saponaria* ($R_1 - C_9H_{12}O_9$, $R_2 - C_6H_{12}O_5$, $R_3 - C_5H_{10}O_5$)

и идентификации сахарных остатков методом ТСХ использовали пластины «Сорбфил» (Россия) размером 10×10 см. Пластины помещали в камеру со смесью растворителей, составы которых указаны в таблице 1 [6, 7].

В качестве проявляющего реактива использовали 30% спиртовой раствор фосфорно-молибденовой кислоты и 0.2% раствор пара-оксисбензальдегида в 1 М растворе серной кислоты [8]. Для проявления зон пластину термостатировали при температуре 110°C в течение 5 мин.

Количественное содержание квиллайевой кислоты в полученных фракциях определяли методом потенциометрического титрования в неводной среде [9]. В качестве титранта использовали 0.01М раствор NaOH в смеси бензол–этанол (1 : 4), стандартизованный по бензойной кислоте. Параллельно проводили контрольный опыт. Полученные фракции агликона исследовали методом УФ-спектрофотометрии. Для этого готовили водные и водно-спиртовые растворы сапонинов с концентрацией 0,08 мг/мл, и спиртовые растворы агликона с концентрацией 0.2 мг/мл. УФ-спектры снимали на спектрофотометре СФ-56 в диапазоне длин волн 200–350 нм в кварцевых кюветках с $l=1$ см. Сравнительный анализ образцов агликона и сапонинов методом ИК-спектроскопии проводили в виде таблеток с KBr. ИК-спектры снимали на приборе «Инфралюм ФТ-02» в интервале частот $4000-400\text{ см}^{-1}$.

Таблица 1. Составы подвижных фаз для анализа агликона и идентификации сахарных остатков

ПФ для анализа агликона	ПФ для идентификации углеводов
Хлороформ – этанол – вода – уксусная кислота (30 : 20 : 3 : 0.2)	
петролейный эфир – диэтиловый эфир – уксусная кислота (30 : 3.3 : 0.33)	
петролейный эфир – хлороформ – ацетон (20 : 20 : 5)	хлороформ – этанол – вода (18 : 11 : 2.7)
40% р-р уксусной кислоты в хлороформе – этанол – вода (60 : 45 : 10)	бутанол-1 – этанол – аммиак (7 : 2 : 5)
<i>n</i> -бутанол – вода – уксусная кислота (4 : 5 : 1) (верхний слой)	

Обсуждение результатов

Известно, что при гидролизе соединений гликозидной структуры происходит разрыв гликозидных связей с образованием сапонинов с меньшим числом сахарных остатков, на завершающем этапе – с образованием суммы сахаров и агликона. Наиболее распространенным методом гидролиза сапонинов, выделенных из различных растений, является кислотный гидролиз с использованием соляной, уксусной и серной кислот, их смесей [9, 10]. Поэтому первым этапом исследования была оценка возможности применения кислотных смесей для получения квиллайевой кислоты. По данным литературы [4, 5], квиллайевая кислота представляет собой белый кристаллический порошок без запаха и вкуса, нерастворимый в воде, легко растворимый в хлороформе, этаноле, этилацетате. В результате использования указанных смесей получили осадки от кремового до темно-желтого цвета. Оценку их состава проводили методом ТСХ в системах подвижных фаз, рекомендованных для квиллайевой кислоты (агликона) и гликозидов мыльного дерева. Результаты приведены в таблице 2.

1) уксусная кислота, соляная кислота, вода (35 : 10 : 55);

2) серная кислота, этиловый спирт 70%, вода (1.75 : 3 : 10);

3) 2М соляная кислота, этиловый спирт 50%, вода (4 : 7.35 : 6.65) [5].

Содержимое колбы нагревали с обратным холодильником в течение 5–8 ч. По завершении гидролиза выпавший осадок отфильтровывали, промывали на фильтре водой до нейтральной pH и экстрагировали органическими растворителями (хлороформом, этилацетатом, 70% этанолом) трижды по 10 мл. Получали осадок, содержащий квиллайевую кислоту.

Для анализа квиллайевой кислоты (агли-

Таблица 2. Результаты анализа полученных осадков агликона методом ТСХ в системах подвижных фаз различного состава

Состав ПФ	Уксусная кислота, соляная кислота, вода (35 : 10 : 55)		2 М соляная кислота, этиловый спирт 50%, вода (4 : 7.35 : 6.65)			Серная кислота, этиловый спирт 70%, вода (1.75 : 3 : 10)		
	HCl 9 М	HCl 12 М	HCl 6 М	HCl 12 М	HCl 12 М (Т)	H ₂ SO ₄ 6 М	H ₂ SO ₄ 9 М	H ₂ SO ₄ 18 М
Хлороформ – этанол (10 : 1)	0.79 0.89	–	0.48 0.88	–	0.29 0.39 0.82 0.89	–	0.53	–
<i>n</i> -бутанол – вода – уксусная кислота (4 : 5 : 1)	0.92	0.93	0.95	0.93	0.92	0.74 0.94	0.94	0.74 0.94
Петролейный эфир – хлороформ – ацетон (20 : 20 : 5).	0.41 0.68	0.70	0.41 0.68	0.4 0.7	0.46 0.71 0.85	0.71	0.70	0.71
Хлороформ – этилацетат (1 : 1)	0.81 0.97	0.98	–	0.8	0.26 0.74 0.8	0.78	–	–
Выход осадка (%)	5.49	2.68	38.66	1.58	25.49	–	–	–

Известно, что при нагревании в смеси, содержащей уксусную кислоту, агликоны могут частично ацетилироваться [10], о чем свидетельствует появление 2-го пятна на хроматограмме продуктов гидролиза. При этом зоны агликона и его ацетата в системе ПФ, рекомендованной для сапонинов – бутанол–уксусная кислота–вода, не разделены. Продукт гидролиза в смесях серная кислота–этиловый спирт–вода и соляная кислота–этиловый спирт–вода на хроматографической пластинке дал зону слабой интенсивности, что может свидетельствовать о частичном разрушении молекулы сапонина.

Использование 6М соляной кислоты в смеси с этиловым спиртом и водой не позволяет провести гидролиз полностью: обнаруживаются зоны недогидролизированных сапонинов ($R_f=0.68, 0.48$), дающие высокий процент выхода осадка. Наиболее эффективной смесью для расщепления гликозидной связи оказалась смесь: соляная кислота 12М, этиловый спирт 50%, вода (в соотношении 4 : 7.35 : 6.65) при нагревании (80 °С). На хроматограмме зона агликона наиболее интенсивная, несмотря на наличие примесей.

Для установления оптимального времени, требуемого для полного гидролитического расщепления молекул сапонинов в этих условиях, снимали кинетическую зависимость. Время, необходимое для эффективного гидролитического расщепления, составило 6–8 ч. При уменьшении времени гидролиза в осадке обнаруживаются остаточные сапонины.

Данные гидролиза позволили установить природу углеводной части сапонинов. Во всех гидролизатах была идентифицирована ксилоза ($R_f=0.28$), глюкуроновая кислота ($R_f=0.65$), галактоза ($R_f=0.42$), арабиноза ($R_f=0.46$) [11]. На основании данных о хроматографической подвижности (значениях R_f) индивидуальных сапонинов можно сделать вывод о том, что все они, скорее всего, содержат от 1 до 4 сахарных остатков, что хорошо согласуется с данными литературы [11].

В литературных источниках отсутствует информация об анализе агликона сапонинов мыльного дерева. Поэтому следующим этапом работы было исследование полученной фракции агликона физико-химическими методами.

Полученные фракции агликона хроматографировали в элюирующих системах, состав которых рекомендован [6]. В качестве оценочного критерия использовали величины R_f, R_s, N – высоту и число теоретических тарелок N . Расчет числа N и высоты N теоретических тарелок проводили по следующим формулам:

$$N = 16 \cdot \left(\frac{LR_f}{W} \right)^2 \quad (1)$$

$$H = \frac{L}{N}, \quad (2)$$

где L – расстояние от фронта растворителя до линии старта, мм; R_f – подвижность; W – ширина пятна, мм.

Важной характеристикой соединения в тонкослойной хроматографии является фактор R_f , называемый подвижностью. Поскольку зон сапонинов на хроматограмме было обнаружено две, в качестве одного из факторов эффективности хроматографического разделения использовали разрешающую способность, которую находили по формуле

$$R_s = \frac{\Delta X}{(W_1 + W_2)/2}, \quad (3)$$

где ΔX – расстояние между центрами пятен, мм; W – ширина пятна, мм [6].

Результаты расчетов приведенных выше характеристик разделения указаны в таблице 3.

Анализируя хроматографические характеристики, можно рекомендовать систему для элюирования агликона следующего состава: петролейный эфир–хлороформ–ацетон (20 : 20 : 5).

Количественное определение агликона в гидролизате проводили методом потенциометрического неводного титрования. Полученную из сапонинов квиллайевую кислоту определяли титриметрическим методом по методике, рекомендованной [9] для сапонинов аралии. Обработку результатов анализа проводили графически. Содержание квиллайевой кислоты в образцах в процентах (X) вычисляли по формуле

$$X = \frac{0.0486 \cdot (V - V_1 - V_2) \cdot 100}{V_3}, \quad (4)$$

где 0.0486 – количество квиллайевой кислоты, соответствующее 1 мл 0.01М раствора натрия гидроксида, г; V – объем 0.01М раствора натрия гидроксида, израсходованного на титрование испытуемого раствора, мл; V_1 – объем 0.01М раствора натрия гидроксида, израсходованного на доведение pH титруемого раствора до 7.0, мл; V_2 – объем 0.01М раствора натрия гидроксида, израсходованного на титрование контрольной пробы, мл; V_3 – объем раствора. Содержание квиллайевой кислоты в полученном образце составило 88.23%.

Анализ спектральных характеристик сапонинов и агликона – квиллайевой кислоты. Использование УФ-спектрофотометрии для определения сапонинов возможно благодаря наличию двойной связи в структуре агликона. Метод основан на способности сапонинов и их окрашенных комплексов поглощать монохроматический свет при определенной длине волны. Поскольку большинство тритерпеновых сапонинов имеет максимум поглощения в области, типичной для этого класса соединений – 200–350 нм, нами был снят УФ-спектр спиртовых растворов сапонина и агликона в указанном диапазоне длин волн (рис. 2).

На полученных кривых наблюдаются локальные максимумы поглощения при $\lambda=230$ и $\lambda=290$ нм. Анализ литературных данных [12, 13] позволил отнести максимум при 230 нм ($\epsilon=4400$ л/моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$) к π - π^* -переходу в двойной связи системы колец агликона – квиллайевой кислоты (рис. 1) и к поглощению карбонильных групп в углеводных остатках. Широкая полоса поглощения в области 290 нм соответствует n - π^* -переходам и определяется только в областях больших концентраций, давая суммарный неразделенный максимум в общем спектре, соответствующий переходу $n \rightarrow \pi$ поглощения карбонильных групп в молекуле сапонина ($\epsilon=100$ л/моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$). Спектральные характеристики спиртовых растворов агликона и его гликозида представлены в таблице 4.

Таблица 3. Величины хроматографических параметров квиллайевой кислоты в подвижных фазах различного состава

Состав подвижной фазы	Хроматографические характеристики				
	R_f	α	R_s	N	H
Хлороформ – этанол (10 : 1)	0.93	1.43	0.04	5810	0.001
	0.95			12527	0.006
Петролейный эфир – хлороформ – ацетон (20 : 20 : 5)	0.75	3.37	0.42	5001	0.016
	0.91			11924	0.069
Дихлорметан – этилацетат (1 : 1)	0.76	1.66	0.21	4950	0.016
	0.84			6046	0.013

Рис. 2. УФ-спектр: 1 – спиртового раствора сапонина (С – 0.08 мг/мл), 2 – спиртового раствора агликона сапонина (С – 0.016 мг/мл)

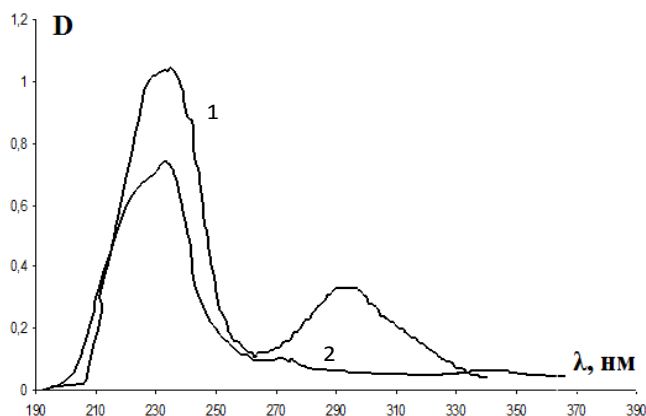


Таблица 4. Значения молярных коэффициентов поглощения сапонина и его агликона – квиллайевой кислоты, л/моль⁻¹·см⁻¹

Длина волны, нм	Сапонин	Агликон
230	28818	22492
290	10086	1823

Снижение интенсивности поглощения в области 230 нм и широкой полосы в области 290 нм в спектре агликона является косвенным доказательством уменьшения количества в его структуре карбонильных соединений, присутствующих в молекуле сапонина.

ИК-спектроскопия при исследовании тритерпенов применяется для обнаружения и характеристики двойных связей, гидроксильных групп, О-ацильных группировок, карбонильных, карбоксильных, метильных групп.

Несмотря на большой объем публикаций, отсутствуют работы, содержащие описание, а тем более детальную расшифровку ИК-спектров сапонинов мыльного дерева. Данные по анализу спектров сапонинов других растений неполны, а временами и противоречивы. Основная причина заключается в том, что спектры индивидуальных сапонинов сходны между собой и почти не имеют ярко выраженных характерных фрагментов. Сравнение их требует более детального анализа, чем для многих других классов соединений. Получение агликона позволило провести сравнительный анализ спектральных данных (рис. 3). Результаты представлены в таблице 5.

Достаточно четкая полоса обнаруживается в области спектра 2930 см⁻¹ как для сапонина, так и для квиллайевой кислоты. По данным [12, 13], ее относят к валентным колебаниям групп -CH₃, -CH₂. Снижение ее интенсивности в спектре сапонина вызвано тем, что большинство указанных групп (в частности, сахарных остатков) связано с атомом кислорода, в результате чего интегральная интенсивность поглощения полос заметно уменьшается. Низкая интенсивность полосы в области 1618 см⁻¹ в спектре агликона свидетельствует о наличии диссоциированной карбоксильной группы глюконовой кислоты в негидролизованном остатке сапонина.

Рис. 3. ИК-спектры 1 – сапонина и 2 – агликона

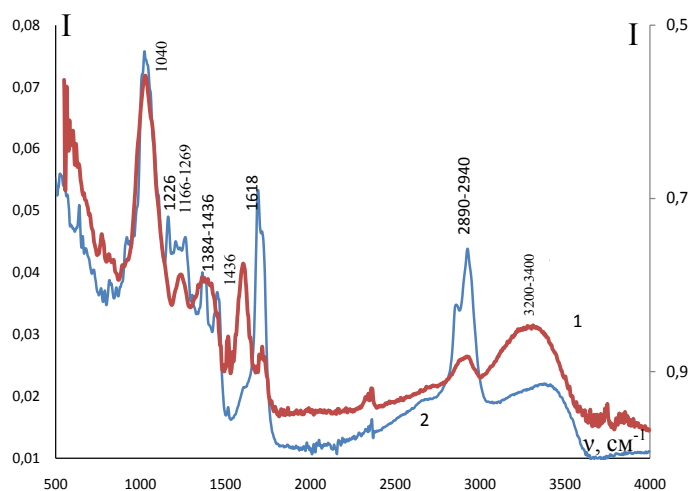


Таблица 5. Сравнительный анализ ИК-спектров сапонина и квиллайевой кислоты

Волновые числа в ИК-спектре сапонина, см ⁻¹	Волновые числа в ИК-спектре агликона, см ⁻¹	Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах
3200–3400	3200–3400 (снижена интенсивность)	валентные колебания ОН- групп углеводов
2800–3000 (одна неразделенная полоса)	2939, 2893 (разделенные полосы)	симметричные и несимметричные валентные колебания -CH ₂ , -CH ₃ групп
1716	1722 (плечо)	колебания альдегидной группы в структуре агликона
1618	1618 (низкая интенсивность)	-C=C- в структуре агликона
1556	1300–1500 (разрешенные полосы)	валентные колебания диссоциированной карбоксильной группы глюкуроновой кислоты
1418, 1516	–	колебания диссоциированной и недиссоциированной карбоксильных групп глюкуроновой кислоты соответственно
1380–1460 (широкая полоса)	1384, 1436 (разрешенные полосы)	симметричные и асимметричные валентные колебания группы -CH ₃
1236	1266 (расщеплена на 3 полосы)	валентные колебания групп СО- в карбоксильной группе – представляет сумму валентных колебаний СО и скелетных колебаний, характерных для жирных кислот.
1236, 1716, 1732	–	деформационные колебания гидроксильных, альдегидных и сложноэфирных групп, соответственно
1028	1120–1040	валентным колебаниям эфирной группы С-О, свойственно для глюкопираноз

Полоса 1266 см⁻¹, отнесенная к валентным колебаниям групп СО, расщеплена на три полосы, характерные для жирных кислот, из которых 1269 см⁻¹ – валентные колебания группы СО в карбоксильной группе, 1166 см⁻¹ – ассиметричные валентные колебания, 1220 см⁻¹ – скелетные колебания СН₃СНСН₃ групп.

Таким образом, анализируя ИК-спектры сапонина и полученной нами квиллайевой кислоты, было показано отсутствие в спектре агликона полос поглощения, относящихся к колебаниям простой и сложноэфирной связи (1166, 1618 см⁻¹), что является дополнительным свидетельством полноты проведенного гидролиза сапонинов [14]. Использование агликона – структурной гидрофобной составляющей сапонина для исследований процессов его поглощения сорбентами различной природы [15–17] позволит уточнить лежащие в их основе механизмы взаимодействия.

Список литературы

- Girma M., Wolde M., Wink M. Identification and Biological Activities of Triterpenoid Saponins from *Chenopodium quinoa* // *J. Agric. Food Chem.* 2001. N49. Pp. 2327–2332.
- Guclu-Ustundag O., Mazza G. Saponins: properties, applications and processing // *Critical Reviews in Food Science and Nutrition.* 2007. Vol. 3. N47. Pp. 231–258.
- Juliane D., Kauffmann C., Spilki F., Claiton L. Adjuvant activity of Quillajabrasiliensissaponins on the immune responses to bovine herpesvirus type 1 in mice // *Vaccine.* 2006. N11. Pp. 7129–7134.
- Rodríguez-Díaz M., Delporte C., Cartagena C. Topical anti-inflammatory activity of quillaic acid from *Quillaja saponaria* Mol. and some derivatives // *Journal of pharmacy and pharmacology.* 2011. N63. Pp. 718–724.
- Mitra S., Dunga S.R. Micellar Properties of Quillaja Saponin. 1. Effects of Temperature, Salt, and pH on Solution Properties // *Journal Agricultural and Food Chemistry.* 1997. N45. Pp. 1587–1595.
- Ван Н.Т., Мироненко Н.В., Брежнева Т.А., Селеменев В.Ф., Бережнова Т.А., Преображенская Н.С. Разработка методики качественной идентификации индивидуальных сапонинов *Quillaja* методом ТСХ // *Вестник Воронежского государственного университета. Серия Химия. Биология. Фармация.* 2018. №1. С. 15–21.
- Мироненко Н.В., Брежнева Т.А., Селеменев В.Ф., Столповская А.А. УФ-спектрофотометрическое определение тритерпеновых сапонинов // *Вестник Воронежского государственного университета. Серия Химия. Биология. Фармация.* 2015. №1. С. 16–21.
- Hostettmann K., Marston A. Saponins. London, 1995. 548 p.
- Мальчиковский Л.Б., Тахтобаева Т.М., Копылова И.Е., Либизов Н.И. Определение аралозидов А, В, С в корнях аралии маньчжурской // *Фармация.* 1972. №6. С. 45–47.
- Хорлин А.Я., Бакиновский Л.Б., Васковский В.Е., Венямина А.Г., Оводов Ю.С. Распределительная хроматография тритерпеновых сапонинов // *Изв. АН СССР.* 1963. №12. С. 1008–1011.
- Андерле Д. Идентификация моносахаридов тритерпеновых гликозидов в виде трифторацетатовполиолов // *Химия природных соединений.* 1972. №4. С. 471–472.
- Казичина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектропии в органической химии: учебное пособие для студентов химических специальностей университетов. М., 1979. 236 с.

13. Браун Д., Флойд А., Сейнзбери М. Спектроскопия органических веществ. М., 1992. 300 с.
14. Dalsgaard K. A study of the isolation and characterization of the saponin Quil A // Acta Vet. Scand. Suppl. 1978. №69. p. 40.
15. Мироненко Н.В., Брежнева Т.А., Бутырская Е.В., Селеменев В.Ф. Квантовохимический подход к обоснованию механизма сорбции тритерпенового сапонина высокоосновным анионообменником АВ-17-2П в хлороформе // Журнал общей химии. 2012. Т. 82, вып. 9. С. 1505–1510.
16. Мироненко Н.В., Смусева С.О., Брежнева Т.А., Селеменев В.Ф. Кинетические и равновесные характеристики сорбции сапонина *Quillaja Saponaria Molina* на хитозане // Журнал физической химии. 2016. Т. 90. №12. С. 1870–1875.
17. Мироненко Н.В., Смусева С.О., Брежнева Т.А., Селеменев В.Ф., Нечаева Л.С., Бутырская Е.В. Особенности кинетики сорбции сапонина *Quillaja Saponaria Molina* хитозаном // Коллоидный журнал. 2017. Т. 79. №2. С. 166–173.

Поступила в редакцию 14 февраля 2019 г.

После переработки 26 июня 2019 г.

Принята к публикации 29 сентября 2019 г.

Для цитирования: Мироненко Н.В., Шкутина И.В., Брежнева Т.А., Селеменев В.Ф. Разработка способа гидролитического расщепления молекул пентациклических сапонинов – производных квиллайевой кислоты // Химия растительного сырья. 2020. №1. С. 149–156. DOI: 10.14258/jcrpm.2020015172.

Mironenko N.V.^{1*}, Shkutina I.V.², Brezhneva T.A.¹, Selemenev V.F.¹ DEVELOPMENT OF A METHOD FOR HYDROLYTIC CLEAVAGE OF MOLECULES SAPONINS – DERIVATIVES OF QUILLAJA ACID¹ Voronezh State University, Universitetskaya pl., 1, Voronezh, 394018 (Russia), e-mail: natashamir@yandex.ru² St. Petersburg State Pediatric Medical University, ul. Litovskaya, 2, St. Petersburg, 194100 (Russia)

The possibility of hydrolytic decomposition of glycosides soap tree *Quillaja*. The conditions for the complete hydrolysis of saponins: a mixture of hydrochloric acid, water, ethanol in a ratio of 4 : 7.35 : 6.65, heating time – at least 6 hours. The composition of the carbohydrate part of saponins was established – xylose, glucuronic acid, galactose, arabinose were identified in all hydrolysates. The analysis of the obtained fraction of aglycone – willieboy acid physico-chemical methods. Based on the calculation results of chromatographic characteristics (mobility, number and height of theoretical plates), a system for elution of aglycone of the following composition is recommended: petroleum ether–chloroform–acetone (20 : 20 : 5). By the method of potentiometric titration in a non-aqueous solvent medium, the percentage of aglycone in the selected fractions was determined–88.23%. A comparative study of the aqueous solution of aglycone and saponins by UV spectrophotometry. A decrease in the intensity of absorption bands in the 230, 290 nm region responsible for the absorption of carbonyl structures is shown. Analyzed the IR spectra of saponins and willieboy acid identified bands assigned to the vibrations of functional groups of the aglycone and the carbohydrate residue.

Keywords: saponins, aglycone, quillic acid, extraction, hydrolysis, thin-layer chromatography.

References

1. Girma M., Wolde M., Wink M. *J. Agric. Food Chem.*, 2001, no. 49, pp. 2327–2332.
2. Guclu-Ustundag O., Mazza G. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2007, vol. 3, no. 47, pp. 231–258.
3. Juliane D., Kauffmann C., Spilki F., Claiton L. *Vaccine*, 2006, no. 11, pp. 7129–7134.
4. Rodríguez-Díaz M., Delportea C., Cartagena C. *Journal of pharmacy and pharmacology*, 2011, no. 63, pp. 718–724.
5. Mitra S., Dunga S.R. *Journal Agricultural and Food Chemistry*, 1997, no. 45, pp. 1587–1595.
6. Van N.T., Mironenko N.V., Brezhneva T.A., Selemenev V.F., Berezhnova T.A., Preobrazhenskaya N.S. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya Khimiya. Biologiya. Farmatsiya*, 2018, no. 1, pp. 15–21. (in Russ.).
7. Mironenko N.V., Brezhneva T.A., Selemenev V.F., Stolpovskaya A.A. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya Khimiya. Biologiya. Farmatsiya*, 2015, no. 1, pp. 16–21. (in Russ.).
8. Hostettmann K., Marston A. *Saponins*. London, 1995, 548 p.
9. Mal'chukovskiy L.B., Takhtobayeva T.M., Kopylova I.Ye., Libizov N.I. *Farmatsiya*, 1972, no. 6, pp. 45–47. (in Russ.).
10. Khorlin A.Ya., Bakinovskiy L.B., Vas'kovskiy V.Ye., Ven'yaminova A.G., Ovodov Yu.S. *Izd. ANSSSR*, 1963, no. 12, pp. 1008–1011. (in Russ.).
11. Anderle D. *Khimiya prirodnikh soyedineniy*, 1972, no. 4, pp. 471–472. (in Russ.).
12. Kazitsina L.A., Kupletskaya N.B. *Primeneniye UF-, IK-, YaMR- i mass-spektroskopii v organicheskoy khimii: uchebnoye posobiye dlya studentov khimicheskikh spetsial'nostey universitetov*. [The use of UV, IR, NMR and mass spectroscopy in organic chemistry: a textbook for students of chemical specialties of universities]. Moscow, 1979, 236 p. (in Russ.).
13. Brown D., Floyd A., Sainsbury M. *Spektroskopiya organicheskikh veshchestv*. [Spectroscopy of organic substances]. Moscow, 1992, 300 p. (in Russ.).
14. Dalsgaard K. *Acta Vet. Scand. Suppl.*, 1978, no. 69, p. 40.
15. Mironenko N.V., Brezhneva T.A., Butyrskaya Ye.V., Selemenev V.F. *Zhurnal obshchey khimii*, 2012, vol. 82, no. 9, pp. 1505–1510. (in Russ.).
16. Mironenko N.V., Smuseva S.O., Brezhneva T.A., Selemenev V.F. *Zhurnal fizicheskoy khimii*, 2016, vol. 90, no. 12, pp. 1870–1875. (in Russ.).
17. Mironenko N.V., Smuseva S.O., Brezhneva T.A., Selemenev V.F., Nechayeva L.S., Butyrskaya Ye.V. *Kolloidnyy zhurnal*, 2017, vol. 79, no. 2, pp. 166–173. (in Russ.).

Received February 14, 2019

Revised June 26, 2019

Accepted September 29, 2019

For citing: Mironenko N.V., Shkutina I.V., Brezhneva T.A., Selemenev V.F. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2020, no. 1, pp. 149–156. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2020015172.

* Corresponding author.