**8 семинар сабағы.** Табиғи антрахинондар. Бөліп алу әдісі, сапалық реакциясы. Сандық анықтау.

Қағазды хроматографияда антрацен туындыларын анықтау үшін пайдаланатын жүйелер мыналар:

* бензол-метанол (9:1);
* толуол-н-бутанол-сірке қышқылы (1:1:1);
* н-бутанол-метил спирті-су (5:5:1) немесе (5:2:2);
* бензол-ацетон (8:2); н-бутанол-сірке қышқылы-су (40:12,5:29).

Жұқа қабаттағы хроматография үшін *Silufol UV254* қабатын жəне мына жүйе- лерді алады:

* этилацетат-метанол-су (100:17:13);
* бензол-метанол (9:1);
* толуол-этилформиат-құмырсқа қышқылы (5:4:1).

Антрацен туындысындағы В сақинасының тотығу дəрежесі, гидроксил топ- тардың орналасуы жəне көміртек қаңқасының құрылысына қарай антрахинон туындыларының қағазды хроматографияда жəне жұқа қабаттағы жату орындары əртүрлі; молекулада орынбасарлар көп болса, ол молекуланың Rf шамасы кіш- кентай болады. β-орында гидрокситоптардың болуы полярлығы төмен ерітінді- лерде Rf шамасын түсіреді. α – гидрокситопты метилдеу жəне ацилдеу Rf шама- сын төмендетеді, ал β-гидроксиантрахинондарды метилдеу жəне ацилдеу Rf шамасын көтереді.

Силикагель адсорбентінде бағаналы хроматографияда антрахинондарды бөлгенде, мына элюенттерді пайдаланады:

* толуол, этил эфирі-құмырсқа қышқылы (5:1);
* бензол жəне төрт хлорлы көміртек (1:1);
* этил спирті жəне бензол (92:8). Жалпы бағаналы хроматографияға сорбент есебінде кальций карбонатын, магний сульфатын, мырыш карбонатын, магний карбонатын, кальций сульфатын, алюминий, магний, кальций оксидін пайдаланады.

Димерлі құрылысты антрахинон молекулаларын 0,01 н немесе 0,5 н қымызды қышқыл сіңген кремний диоксидінде, целлюлозада, сефадекс LH-20- да, бензол-ацетон (9:1) жүйесінде бөлген.

*Г. Ш. Бурашева, Б. Қ. Есқалиева, А. К. Умбетова*



Антрацен туындылардың тотыққан түрлеріне тəн қасиет – ауаға тұрақтылы- ғы, ал температура мен рН-орта қасиетіне əсер етеді.

Антрацен туындылар – кристалды заттар, қызғылт сары немесе қызғылт түске ие. Агликондары диэтил эфирінде, хлороформда, бензолда жəне басқа полярсыз ерітінділерде ериді, сонымен қатар сілтінің судағы ерітіндісімен қызғылт түс береді (фенолят). Гликозидтер полярлы ерітінділерде жəне суда жақсы ериді, оптикалық заттар, УФ-жарықта флуоресцирленіп, антрахинондар – қызғылт сары, ашық қызғылт, қызыл, қанық қызыл, ал антрон жəне антрол – сары көк, сия көк түс береді.

Барлық антрацен туындылардың басты сипаты олардың сақинасының тұрақ- тылығы. Сондықтан барлық реакциялар сақинадағы функционалды топтарға негізделген. Сілті жəне концентрленген қышқылдар қатысуында жақсы түс бе- реді. Сілтілік металдармен тұздар береді, ал ауыр металдар – хроммен, қалайы- мен өте тұрақты комплекстер береді. Тотыққан антрацен туындылар сілтілерге əртүрлі əсер етеді.

α-жағдайда жатқан гидроксил карбонил топпен сутектік байланыс береді де, сондықтан олардың β-жағдайда жатқан гидроксилдерден реакцияға түсуі төмен болады. α-ОН сілтілік металдармен фенолят түзеді.

Антрахинондарда β-жағдайда ОН-топ болса, ол аммиактың судағы ерітіндісі- мен, сілтілік металдардың гидроксидімен жəне карбонатымен фенолят береді. Аммиак ерітіндісі немесе буы қатысында тотыққан түрлері ашық қызылдан қанық қызылға дейін түс береді.

3%-ды магний ацетатының спирттегі ерітіндісін қосқанда α-жағдайда ОН- тобы бар антрахинон (тотыққан оксиантрахинондар) ашық қызылдан сия көк- қызылға түске дейін өзгереді; 1,6- жəне 1,8-диокситуындылар – сарғыш қызыл; 1,2-диокси-сия көк; 1,4-диокси – қанық қызыл түсті көреміз.

Егер антрахинонның орто-диокситуындысына цирконий нитратының қыш- қыл ерітіндісінің бірнеше тамшысын қоссақ, онда қызғылт сия көк тұнба түседі.

Антрахинондар бар ерітіндіге 5 мл сірке қышқылын қоссақ ерітінді флюорес- ценция береді. Егер антрахинонда пара – орналасқан гидрокси топтар болса, онда ол қосылысқа 5 мл концентрлі күкірт қышқылын қоссақ қанық көк түс көреміз.

Антрахинон молекуласында – СООН топ болса, онда антрахинон гидрокар- бонаттың судағы ерітіндісімен, сілтілік металдардың гидроксидімен жəне карбо- натымен фенолят береді. ОН-топтың жату орнына қарамай барлық тотыққан түрлер сілтілермен қызыл, ал тотықсызданған түрлері – сары түс береді. Осы айтылған қасиеттерді сапалық, сандық реакция кезінде жəне оларды бөлу жағдайында ескереді.

Ең кең таралған Борнтрегер əдісі, антрагикозидтерді сілтілік гидролизге тү- сіреді, қыздырады, бос фенолят алады. Сонымен қатар антрон – жəне антранол туындылар болса олар антрахинонға дейін тотығады. Гидролизатты қышқылмен өңдеген соң агликондарды диэтилэфирмен экстракция жүргізеді, ал эфир бөлікті аммиак ерітіндісімен өңдесе, онда олар аммиактың ерітіндісіне өтіп, 1,8-диги- дроксиантрахинондар – шие түсті қызыл түс, ал 1,2-гидроксиантрахинон сия көк түс береді, органикалық ерітіндіде β-ОН тобы жоқ, мысалы хризофанол сары түс беріп қалады.

Өсімдік шикізатында антрацен туынды барын возгонка арқылы көруге болады, 210°С шикізатты возгонкалағанда құрғақ шыны бетінде сары түс пайда болады, ол сілтінің бір тамшысынан қызыл түске боялады.

*Табиғи қосылыстар химиясының негіздері*



Антрацен туындыларына сандық сараптау жасау үшін фотоэлектроколори- метрия əдісін пайдаланады. Көп жағдайда Аутерхоффтың əдісін пайдаланады, бұл əдіс бір мезгілде экстракциялау жəне гликозидтерді концентрлі сірке қыш- қылымен гидролиздеуге негізделген.

Гидролизден кейін агликондарды полярлы емес ерітіндімен экстракциялап, сосын сілті-аммиакты қоспамен өңдейді де, антрацен туындыларын қайта экстракциялайды. Тотыққан түрлер қанық қызыл түс береді. Сулы моншада қосымша қыздырғанда тотықсызданбаған түрлер болса соларды тотықтырады, бұл кезде алынған түс қоюланады. Алынған ерітіндіні суытып, фотоколори- метрде тығыздығын өлшейді.

Антрахинон туындыларын идентификациялау.

Антрахинондағы окситоптың санын жəне жату орнын анықтау үшін аце- таттар, лейкоацетаттар, метилды жəне метилсилилды эфирлерге айналдыру арқылы анықтайды.

Алкилдеу үшін диметилсульфат, диазометан, ароматты сульфоқышқылдар- дың метил эфирін пайдаланады. Галлоидты алкилдер, алкендер, арендер ең кең таралған алкилдеуші агенттер, оларды енгізу үшін сілтілі агенттер немесе сулы, сулы-спиртті ортадағы немесе органикалық ерітіндідегі феноляттарды алады.

**Әдебиеттер тізімі**

**Негізгі:**

1. В.В. Племенков. Введение в химию природных соединений. – Казань, 2004.
2. Н.А. Тюкавкина, Ю.А. Бауков. Биоорганическая химия. – М., 2002.
3. Л.С. Майофис Химия и технология химфармпрепаратов. – Л.: Медицина, 2001.
4. Д.Ю.Корулькин, Ж.А.Абилов, Р.А.Музычкина, Г.А.Толстиков. Природные флавоноиды. – Новосибирск: изд-во СО РАН, 2007.
5. Б.В. Пасет, В.Я. Воробьева. Технология химфармпрепаратов и антибиотиков. – М.: Медицина, 1997.
6. Р.А. Музычкина, Д.Ю. Корулькин, Ж.А. Абилов. Качественный и количественный анализ основных групп БАВ в лекарственном растительном сырье и фитопрепаратах. – Алматы: Қазақ университеті, 2004. – 288 с.
7. Л.А. Иванова. Технология лекарственных форм, в 2 т. – М.: Медицина, 2002.
8. И.А. Муравьев. Технология лекарств, ч.1 и ч. 2. – М., 1980.
9. Лекарственное растительное сырье. Фармакогнозия. *Учебное пособие*, под редакцией Г.П.Яковлева, К.Н.Блиновой, С-П.,2004

**Қосымша:**

1. Г.Д. Бердимуратова, Р.А. Музычкина, Д.Ю. Корулькин, Ж.А. Абилов, А.У.Тулегенова. Биологически активные вещества растений. Выделение, разделение, анализ. – Алматы: Атамура, 2006. – 438 с.
2. Н.И. Гринкевич, Л.И. Сафронич. Химический анализ лекарственных растений. – М.: Наука, 1983. – 283 с.
3. Лекарственное растительное сырье. Фармакогнозия. Учебное пособие. / под. Ред. Г.П. Яковлева, К.Ф. Блиновой. – С.-П., 2004.
4. П.Э. Розенцвейг, Ю.К. Сандер. Технология лекарственных галеновых препаратов. – М.: Медицина, 1977. – 488 с.
5. А.Г. Касаткин. Основные процессы и аппараты химической технологии. – М.: Химия, 1973. – 656 с.
6. И.С. Ажгихин. Технология лекарств. – М., 2003. – 526 с.
7. Н.К. Зенков и др. Фенольные биоантиоксиданты. – Новосибирск, 2003. -362 с.