АЙРИМ АЛМАШИНГАН АРИЛПРОПАРГИЛ ЭФИРЛАРИНИНГ ЮПҚА ҚАТЛАМЛИ ХРОМАТОГРАФИК ТАДҚИҚИ НАТИЖАЛАРИНИНГ ТАҲЛИЛИ

И.А.Абдугафуров, Н.Мадиханов, А.Г.Махсумов

В статье приводятся результатў исследования арилпропаргиловўх эфиров методом тонкослойной хроматографии. По результатам сопостовительного анализа установлено, что природа, количество и расположение заместителей в ароматическом кольце влияет на значение R_f. *Приведен оптимальнўй состав элюента для очистки и разделения арилпропаргиловўх эфиров методом тонкослойной а также колоночной хроматографии.*

In this article is given the results of research arilpropargilovics of ethers by a method of thin hromatography. By results of the comparative analysis is established that the nature quantities and arrangement of the assistants in an aromatic ring influences on meanings R_f *the optimum structur eluents for clearing and division arilpropargilovics of ethers by a method thin and also set hromatography is given.*

Молекуласида пропаргил гуруҳи тутган дастлабки бирикмаларнинг олинганига 140 йилдан ошган бўлса-да [1], унинг янги ҳосилаларини синтез қилиш ва хоссаларини ўрганишга бўлган қизиқиш тобора ортиб бормоқда. Бунинг сабаби иккита: биринчидан, пропаргил гуруҳи тутган бирикмаларда бир нечта реакцион марказларнинг мавжудлиги, иккинчидан, фойдали томонларининг хилма-хиллигидир. Пропаргил бирикмаларининг синтези ва хоссаларига бағишланган сўнгги умумлашган шарҳли мақолалар чиққанидан буён ҳам салкам 30 йил ўтди [2-3]. Агар [4] адабиётда келтирилган қисқача ахборотни инобатга олинмаса, бугунги кунгача эълон қилинган ушбу соҳага оид ишларнинг таҳлили шуни кўрсатадики, пропаргил бирикмаларининг синтези жараёнида содир бўладиган қўшимча реакцилар ўрганилмаган ва уларни тозалаш усуллари ҳақида маълумот берилмаган. Ваҳоланки, бундай реакциялар натижасида асосий маҳсулотдан ташқари бир нечта қўшимча моддалар ҳам ҳосил бўлиб, улар маҳсулотнинг чиқиш унумини камайтиради ва ифлослантиради. Натижада янги олинган моддани физик тадқиқот усуллари билан ўрганиш мураккаблашади, физик-кимёвий константалари ноаниқ бўлади, шунингдек, унинг кимёвий хоссалари ва биологик фаоллиги ўзгаради.

Ушбу мақола айрим алмашинган 3-(арилокси)-1-пропин (арилпропаргил эфир АРПЭ)ларини юпқа қатламли хроматографик (ЮҚХ) усул ёрдамида ўрганиш, зарур бўлганда устунли (колонкали) хроматография усулида тегишли миқдорда ажратиб олиш учун энг мақбул эритмалар аралашмаси (элюент) танлаш тажрибаси натижалари таҳлилига бағишланган.

Реакция маҳсулоти таркибини ўрганишда, моддаларнинг индивидуаллигини аниқлашда кенг қўлланиладиган ЮҚХ усули Н.А.Измаилов [5] томонидан кашф қилинганидан бери 70 йилдан ортиқ вақт ўтган бўлса-да, у ҳозиргача ўз аҳамиятини йўқотмади, аксинча, такомиллашиб бормоқда. Ҳозирда унинг Мистрюков ва Михайлеслар томонидан [6-8] ишлаб чиқилган янги варианти — мустаҳкамланмаган юпқа қатламли хроматография усули кенг қўлланилмоқда. Бу усулнинг афзаллиги шундаки, биринчидан, жиҳозлари содда, иккинчидан, кам модда ва эритувчилар талаб қилади, натижа кўрсаткичи эса аниқ ва юқори.

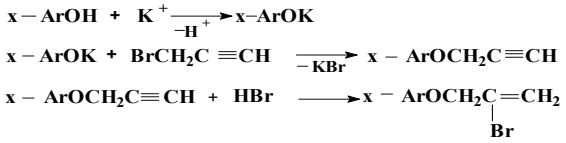
Маълумки, моддани ЮҚХ усулида ўрганилаётганда олинадиган асосий қиймат R_f ҳисобланади. У бирликсиз катталик бўлиб, доимо бирдан кичик бўлади ($R_f < 1$) ва унинг қиймати молекуланинг тузилишига, функционал гуруҳларнинг табиатига, ўрнига, температурага боғлиқ равишда ўзгаради ва модданинг айни адсорбентдаги ҳаракатчанлигини белгилайди.

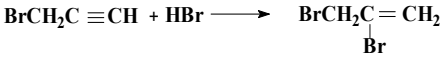
Ўрганилаётган алмашинган арилпропаргил эфирларининг синтези [9] адабиётда келтирилган усул билан қуйидаги реакция бўйича амалга оширилди:

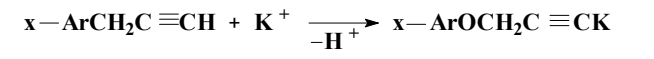
$$x-ArOH + BrCH_2C\equiv CH \xrightarrow[-KBr]{(CH_3)_2O,\ K_2CO_3} x-ArOCH_2C\equiv CH$$

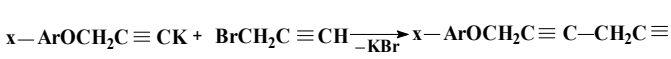
$I-XIV$ $X = 2,4-Cl_2-(I)$, $2,4,5-Cl_3-(II)$, $2,4,6-Cl_3-(III)$, $2,3,4,5,6-Cl_5-(IV)$, $2-Br-(V)$, $3-Br-(VI)$, $2,4-Br_2-(VII)$, $2,4,6-Br_3-$ (VIII), $2-NO_2-(IX)$, $3-NO_2-(X)$, $4-NO_3-(XI)$, $4-J(XII)$, $2-CH_3-(XIII)$, $4-C_3H_7-(XIV)$, $H(XV)$, $x-Ar=$ нафтил(XVI).

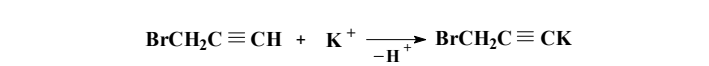
Бу асосий маҳсулотларнинг ҳосил бўлиш реакциясидир. Аммо шу нарсани таъкидлаб ўтиш зарурки, арилпропаргил эфирларининг ҳосил бўлишида асосий реакциялардан ташқари қуйидаги келтирилган қўшимча реакциялар ҳам бориши мумкин:

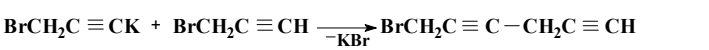


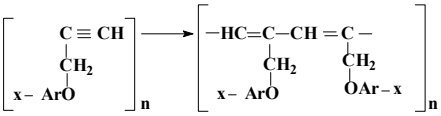












Бундан кўринадики, олинган маҳсулот ўндан ортиқ қўшимча моддалар билан ифлосланган бўлиши мумкин. Шунинг учун ҳам моддаларни индивидуал тоза ҳолда ажратиб олиш учун сублиматлаш, қайта кристаллаш, бўлиб-бўлиб қайта кристаллаш ва, албатта, хроматографик усулларнинг у ёки бу туридан кенг фойдаланилади.

АРПЭларни ЮҚХ ёрдамида ўрганишдан аввал уларнинг турли эритувчилардаги эрувчанлиги ўрганилди. Алмашинган АРПЭ диэтил эфирда ва ацетонда осон эрийди, гексан ва гептанда кам эрийди. Траппнинг элюотроп қаторига асосланган ҳолда турли нисбатдаги эфир ва гександан иборат эритувчилар аралашмасини тайёрлаб мустаҳкамланмаган юпқа қатламли хроматография ёрдамида ўрганилди. Уларнинг натижалари қуйидаги жадвалда келтирилган.

Тажриба натижасида олинган R_f қийматлари солиштирилганда, бензол ҳалқасидаги ўринбосарларнинг табиатига, сонига ва жойлашувига қараб муайян изчилликлар кузатилади. Жумладан, IV моддадан ташқари барча моддалар эфирда яхши ҳаракатланиб, финиш чизғига етиб боради. Демак, уларни фақат эфирли элюент билан тозалаб олиш мумкин эмас, чунки бунда қўшимча моддалар ҳам ювилиб ўтади. Элюент сифатида гексан олинганда, пентахлор алмашган IV модда стартда, нитроалмашинган IX-XI моддалар эса деярли старт чизиғида жойлашган бўлади. Қолган 12 та модданинг R_f = 0,25-0,40 оралиғида бўлганлиги учун гександан элюент сифатда фойдаланиш мумкин. Лекин ювилиб ўтиш вақти узаяди. Элюент (гексан:эфир) таркибидаги қутбли эритувчи эфирнинг миқдори 9:1; 8:2; 7:3; 6:4; 1:1 ортиши билан барча АРПЭ эфирлари (IV дан ташқари) ҳаракатчанлигининг ортиб бориши кузатилади. Электроакцептор ўринбосарларнинг R_f қийматлари солиштирилганда, элюентнинг барча нисбатларида уларнинг табиатига, сонига ва ҳалқадаги ўрнига қараб ҳаракатчанлиги қуйидаги тартибда ортиб бориши кузатилади: 2,4-Cl_2-<2,4,5-Cl_3-<2,4,6-Cl_3-; 3-Br-<2-Br-<2,4-Br_2-<2,4,6-Br_3-; 2-NO_2-<3-<NO_2-<4-NO_3-. Мусбат индуктив эффектга эга ўринбосарлар CH_3-, C_3H_7- тутган моддаларда ҳам ҳаракатчанлик ортса-да, бошқалардан секинроқ бўлиб, уларнинг R_f лари мос равишда 0,56 ва 0,61 га тенг. XV ва XVI моддалар R_f солиштирилганда, алмашинмаган фенокси гуруҳининг нафтилокси гуруҳга нисбатан тезроқ ҳаракатланиши кузатилади. Демак, R_f қиймати катта бўлган моддаларнинг поляр адсорбент (Al_2O_3) сиртида кучсиз таъсирлашувидан адсорбция ва десорбция жараёнлари тез амалга ошади, аксинча, кичик R_f қийматга эга моддаларда таъсирлашув кучли бўлиб, ушбу жараён секин ўтади.

АРИЛПРОПАРГИЛ ЭФИРЛАРИНИНГ (x-АгОСН$_2$С≡СН) R_f ҚИЙМАТЛАРИ

Элюент	Элюент-лар нисбати	Ўринбосарларнинг турлари (x =)																
		2,4-Cl$_2$	2,4,5-Cl$_3$	2,4,6-Cl$_3$	2,3,4,5, 6-Cl$_5$	2-Br-	3-Br	2,4-Br$_2$	2,4,6-Br$_3$	2-NO$_2$	3-NO$_2$	4-NO$_2$	4-J	2-CH$_3$	4-C$_3$H$_7$	H	Нафтил
		Моддаларнинг №																
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	
		R_f	R_f	R_f	R_f	R_f	R_f	R_f	R_f	R_f	R_f	R_f	R_f	R_f	R_f	R_f	R_f	R_f
Э	-	Ф	Ф	Ф	С	Ф	Ф	Ф	Ф	Ф	Ф	Ф	Ф	Ф	Ф	Ф	Ф	Ф
Г	-	0,39	0,34	0,40	С	0,33	0,35	0,31	0,28	0,07	0,10	0,08	0,31	0,36	0,39	0,38	0,25	
Г:Э	9:1	0,39	**0,49**	**0,65**	С	0,46	**0,49**	0,41	**0,57**	0,14	0,28	0,30	0,51	0,41	0,40	**0,56**	0,26	
Г:Э	8:2	0,51	**0,67**	**0,70**	С	**0,50**	**0,63**	**0,57**	**0,64**	0,16	0,32	0,37	**0,55**	0,47	0,45	**0,68**	0,33	
Г:Э	7:3	**0,55**	0,69	0,79	С	**0,69**	0,68	**0,59**	0,74	0,23	**0,40**	**0,50**	**0,69**	**0,50**	0,52	0,74	0,54	
Г:Э	6:4	**0,65**	0,79	0,91	С	0,75	0,75	0,75	0,85	**0,36**	**0,57**	**0,62**	0,75	0,53	**0,56**	0,77	**0,56**	
Г:Э	1:1	0,77	0,90	0,92	С	0,80	0,78	0,81	0,86	**0,63**	0,76	0,79	0,80	**0,56**	**0,61**	0,79	**0,65**	

Шартли белгилар: Э-эфир, Г-гексан, Ф-финиш, С-старт.

Ажратилганлари ЮҚХ учун, таги чизилганлари колонкали хроматография учун

Колонкали хроматография ёрдамида моддаларни тозалаш учун ЮҚХ ёрдамида оптимал деб танланган элюент системасига нисбатан поляр эритувчи миқдори ортиқроқ бўлган нисбатлардан фойдаланиш мақсадга мувофиқ бўлади (жадвалда остига чизилган). Чунки бунда адсорбентнинг қалинлиги ва юзаси маълум миқдорда поляр эритувчиларни ютиб қолиши ҳисобига моддаларнинг ҳаракатчанлиги секинлашиб қолади.

Шундай қилиб, биринчи марта АРПЭларни юпқа қатламли ва колонкали хроматография усуллари ёрдамида тозалаш ҳамда ажратиш учун системалар танланди. АРПЭларин адсорбентдаги ҳаракатчанлиги бензол ҳалқасидаги ўринбосарларнинг табиатига, сонига ва жойланишига қараб қуйидаги тартибда ортиб бориши кузатилади: 2,4-Cl_2-<2,4,5-Cl_3-<2,4,6-Cl_3-; 3-Br-<2-Br-<2,4-Br_2-<2,4,6-Br_3-; 2-NO_2-<3-<NO_2-<4-NO_3-. Алмашинмаган фенокси гуруҳ тутган пропаргил эфири нафтилокси гуруҳ тутган пропаргил эфирига нисбатан тезроқ ҳаракатланиши қайд этилди.

ТАЖРИБА ҚИСМ

Арилпропаргил эфирлари [9] адабиётда келтирилган усул билан синтез қилиб олинди ва уларнинг физик-кимёвий константаларининг мослиги солиштирилди. Реакцион маҳсулотларнинг таркиби ЮҚХ усулида, [10-13] адабиётларда баён қилинган тартибда, хона ҳарорати 20-25 ^oC да амалга оширилди.

Юпқа қатламли хроматографияни ўтказиш. АРПЭ ЮҚХ усулида тозалаш учун 5х20 см ўлчамли ойнакларга махсус тайёрланган жува(ролик)лар ёрдамида, фаоллиги Брокман шкаласи бўйича II даражали бўлган алюминий оксидидан (Al_2O_3) 2 мм қалинликда бир текис қилиб ёйилиб, старт чизиғи чизилди. Текширилаётган АРПЭнинг 2 %ли ацетондаги эритмасидан шиша капиляр ёрдамида олиниб, старт чизиғига томчи оралиғи 2 см қилиб томизилди. Сўнгра пластинкалар аввалдан элюент қуйилган, текисликка нисбатан 20° нишоб қилиб ўрнатлган герметик камерага солинди. Элюент 10-12 см кўтарилгач, пластинка камерадан олиниб, қуритилгандан кейин герметик беркитилган йодли камерага солинди ва доғлар кўрингунча ушлаб турилди. Пластинка камерадан олиниб, доғларнинг чегаралари белгилаб олингач, X_1, X_f лар ўлчанди ва R_f қуйидаги формуладан ҳисоблаб топилди.

$$R_f = \frac{X_1}{X_f}$$

X_1 – старт чизиғидан доғ марказигача бўлган масофа, X_f – элюент босиб ўтган масофа, R_f натижалари жадвалда келтирилган.

Адабиётлар:

1. Liberman C/Untersuchungen uber Allylen verbindungen und Derivatedes Allylens // Ann.Chem.-1868.-B.135.-P.266-290.

2. Караев С.Ф., Гараева Ш.В. Пропаргиловые эфиры // Успехи химии.- 1980.-Т.49, вып.9.-С.1774-1800.

3. Караев С.Ф., Гараева Ш.В., Сладков А.М. Пропаргильные соединения в синтезе карбо-и гетероциклов // Успехи химии.-1984.-Т.53, вып.5.-С.853-879.

4. Танатарова К.Т., Садыков Т.С., Ержанов К.Б. Хлорирование замещенных в ароматическом ядре 3-феноксо-1-пропинов // ЖОрХ.-1985.-Т.21, № 10.-С.2226-2227.

5. Измаилов Н.А., Шраубер М.С.// Farmacija.-1938.-B.3.-N2.

6. Motteier M., Potterat M.// Anal.Chim.Acta.-1955.B.13.-N 46.

7. Мистрюков Э.А. //Coll.Czech.Chem.Communs.-1961.-B.26.-P.2071.

8. Michalec Č.// Chem.listy.-1961.- B.55.P.953

9. Махсумов А.Г. Синтез, свойства, применение пропаргиловых эфиров и их производных. Дисс… докт.хим.наук.- М.,1985.-С.728.

10. Ахрем А.А., Кузнецова А.И. Тонкослойная хроматография.-М.: Наука, 1965.

11. Хроматография в тонких слоях. Под.ред. Э.Шталя.- М.: Мир, 1965.

12. Лабораторная техника органической химии. Под.ред. Б.Кейла.- М.: Мир,1966.

13. Айвазов Б.В. Введение в хроматографию.- М.: Высшая школа, 1983.-С.147-149

Андижон давлат университети,
2009 йил 10 сентябрда қабул қилинган