

O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLIY TA'LIM, FAN VA INNOVATSIYALAR VAZIRLIGI
FARG'ONA DAVLAT UNIVERSITETI

**FarDU.
ILMIY
XABARLAR**

1995-yildan nashr etiladi
Yilda 6 marta chiqadi

6-2023

**НАУЧНЫЙ
ВЕСТНИК.
ФерГУ**

Издаётся с 1995 года
Выходит 6 раз в год

Aniq va tabiiy fanlar

FIZIKA– TEXNIKA

G'.B.Samatov

Suyuqliklarda tebranma relaksatsiya jarayonida molekulalarning sakrab o'tishlar sonining zichlikga bog'lanishini o'rganish 9

U.M.Yalgashev

Zamonaviy interaktiv virtual laboratoriya yaratish va ulardan foydalanish imkoniyatlari 14

KIMYO

I.R.Asqarov, M.A.Marupova, M.M.Axadjonov

Allium cepa o'simligining xalq tabobatidagi ahamiyati va piyoz po'stidagi vitaminlar tahlili 18

Sh.X.Karimov, A.X.Xaitbayev

Xitin ajratib olish va uni deatsetillash jarayoni tahlili 22

E.A.Xudoyarova, S.F.Abduraxmonov, B.B.Umarov

"Ruxning kompleks birikmasi" 27

I.J.Jalolov, A.A.Ibragimov

Arundo donax I. O'simligi bisindol alkaloidlarining yamr 1d, 2d eksperimentlari tahlili 30

O.П.Мансуров, Б.З.Адизов, М.Н.Позилов, Д.А.Хаджибаев

Технология получение биоэтанола из возобновляемого сырья 42

O.К.Аскарова, А.А.Ганиев, Х.М.Бобакулов, Э.Х.Ботиров

Химические компоненты надземной части *Lophanthus schtschurowskianus* 50

Б.Ж.Турсунов, Б.З.Адизов, М.Ю.Исмоилов

Механическая прочность топливного брикета полученного на основе нефтяного шлама, гossиполовой смолы и корня солодки 54

M.M.Tajiboyev, I.R.Askarov, M.Y.Imomova

Analysis of free amino acid content in arvense and ramosissimum needles 58

I.R.Asqarov, S.A.Mamatqulova, B.R.Obidova

Qushtili (*Polygonum aviculare* L.) o'simligining kimyoviy tarkibi va uning xalq tabobatidagi o'rni 62

M.M.Tajiboyev, I.R.Asqarov, M.Y.Imomova

Qirqbo'g'im (*Equisetum arvense*) o'simligi tarkibidagi vitaminlar miqdorini aniqlash 67

I.R.Askarov, Sh.V.Abdullaev, E.R.Haydarov

Natural color for drinking waters 70

T.Sh.Amirova, M.O.Rasulova, G.A.Umarova, Sh.Sh.Shermatova, Z.B.Xoliqova

Farg'ona vodiysi chorva hayvonlari terisi maxsulotlarining mineral tarkibining qiyosiy tahlili 73

I.J.Karimov

Tabiiy biologik oziq – ovqat qo'shilmalaridan suvni haydash orqali quruq moddaning foiz ulushini aniqlash 76

X.V.Qoraboyev, I.L.Xikmatullayev

Indigofera tinctoria o'simligi va tuproqdagi og'ir metallarning biogeokimyoviy xususiyatlari 79

G.K.Babojonova, F.A.Sobirova

Polivinilxlorid asosida olingan anion almashinuvchi materiallarning kimyoviy barqarorligi 85

I.L.Xikmatullayev

Physalis angulata o'simligi flavonoid tarkibini yussx usuli bilan aniqlash 88

D.Б.Баракаева, Н.И.Мукаррамов, С.Ф.Арипова

Определение вторичных метаболитов Смолы *ferula tadshikorum* методом высокоэффективной тонкослойной хроматографии 93

N.T.Xo'jaeva, B.Y.Abduganiev, U.V.Muqimjonova, V.U.Xo'jaev

Korolkovia severzovii o'simligi tarkibidagi flavonoidlar tahlili 99

I.R.Askarov, M.A.Marupova, Y.Kh.Nazarova

Chemical composition "of juglans regia l" plant and significance in folk medicine 103

**ARUNDO DONAX L. O'SIMLIGI BISINDOL
ALKALOIDLARINING YaMR 1D, 2D EKSPERIMENTLARI TAHLILI**

**АНАЛИЗ СПЕКТРОВ ЯМР БИСИНДОЛЬНЫХ АЛКАЛОИДОВ ARUNDO DONAX L. С
ЭКСПЕРИМЕНТАМИ 1D, 2D.**

**ANALYSIS OF NMR SPECTRA OF BISINDEOLE ALKALOIDS ARUNDO DONAX L. WITH
EXPERIMENTS 1D, 2D.**

Jalolov Iqboljon Jamolovich¹

¹Farg'ona davlat universiteti kimyo kafedrasи dosenti, k.f.n.

Ibragimov Alidjan Avinovich²

²Farg'ona davlat universiteti kimyo kafedrasи professori, k.f.d.

Annotatsiya

A. donax L. o'simligi ildiz qismi alkaloidlar yig'indisidan yangi bisindol alkaloidlari - arundinin, arundavin, arundamin, arundanin, arundasin, arundarin, arundafin - ajratib olinib, ularning tuzilishi kimyoviy va uskunaviy usullarda isbotlangan. Maqolada ushbu moddalarning YaMR ¹H va ¹³C yadrolarida olingan spektr ma'lumotlari, shu jumladan 1D, 2D eksperimentlari gomo- va geteroyadroviy rejimlari ma'lumotlari umumlashtirilgan xolda keltirilgan va tahlil qilingan. Olingan ma'lumotlar asosida alkaloidlarning nafis strukturasi muxokama etilgan.

Annotatsiya

Из суммы алкалоидов корневой части A. donax L. были выделены новые бисиндолльные алкалоиды - арунданин, арундафин, арундамин, арундацин, арундарин, арундафин. Строение доказано химическими и инструментальными методами. В статье приведён обобщённый материал по спектроскопии ЯМР на ядрах ¹H и ¹³C, включая данные гомо- и гетероядерных экспериментов в режимах 1D, 2D. На основании полученных данных обсуждена тонкая пространственная структура соединений.

Abstract

New bisindole alkaloids were isolated from the alkaloids of the root part of A. donax L. - arundinin, arundavin, arundamine, arundanin, arundacin, arundarin, and arundafin. Their structures were elucidated based on data chemical and spectral methods. In the article NMR spectroscopy of ¹H and ¹³C nuclei, including data from homo- and heteronuclear modes of 1D, 2D experiments and chemical transformation (Hess methylation).

Kalit so'zlar: Arundo donax, alkaloid, YaMR¹H va ¹³C, 1D, 2D.

Ключевые слова: Arundo donax, алкалоиды, УФ, ИК, масс-спектрометрия, ЯМР ¹H и ¹³C, 1D, 2D.

Key words: Arundo donax, alkaloids, UV, IR, mass spectrometry, ¹H and ¹³C NMR, 1D, 2D.

KIRISH

Arundo donax L. qamish [1], yoki Gigant qamish (lot. *Arundo donax*) – arundo turkumi, (*Poaceae*) oilasiga mansub gulli o'simliklar turkumiga kiradi. Bo'yи 6 m gacha bo'lgan ko'p yillik o'simlik. Poyasi to'g'ri, diametri 1-3,5 sm. Bo'g'in oraliqlari qalinlashgan. O'simlik qalin, yog'ochli ildizpoyalarni hosil qiladi. Har bir barg asosiy tomir bilan aniq ikkita chiziqli qismga bo'linadi. Barglari chiziqsimon-lansetsimon, 30-60 sm, kengligi 1-8 sm. Qoida tariqasida, ular internodlardan uzunroqdir va bargning uzun xanjar shaklidagi uchida oz sonli tuklar bundan mustasno, tuklar emas. Ligula 0,7-1,5 mm. A. donax L. o'simligi sterin va triterpenlar, fenol moddalar, karotinoidlar, selluloza, oqsillar, yog'lar, lignin uglevodorodlar va alkaloidlarga boy qimmatbaho manbai hisoblanadi [2]. A. donax L. poyasida selluloza 44% gacha, sulfatli pishirish usulida unumi 62-65% ni tashkil qiladi. A. donax L., tarkibida eng yuqori selluloza miqdori poyaning pastki qismida joylashgan.

MATERIAL VA METODLAR

Moddalarning UB spektrlari Hitachi kompaniyasining Lambda-16 spektrofotometrida (Perkin Elmer, AQSH) spirtli eritmada qayd etilgan. IQ spektrlari Perkin-Elmer 2000 FT IQ tizimi Fourier transform IQ spektrometrida KBr tabletkalari (yoki pylonka)da qayd etilgan.

¹H YaMR spektrlari ish chastotasi 400 MGs (Varian, AQSh) bo'lgan UNITY 400 Plus spektrometrida qayd etilgan. GMDS ichki standarti. Kimyoviy siljishlar milliondagи ulushlarda (ppm) berilgan. Spin-spin o'zaro ta'sir konstantalari gertsda (Gs) keltirilgan. YaMR spektrlari JNM-ECZ600R spektrometrida (Jeol, Yaponiya) DMSO-d6 eritmasida (Cambridge Isotope Laboratories, Inc., AQSh) ¹H uchun 600 MGs va ¹³C uchun 150 MGs ish chastotasida qayd etildi. Ichki standart sifatida TMS (0

KIMYO

m.u.) ishlatalgan. ^{13}C YaMR spektrlarida erituvchining kimyoviy siljishi (DMSO-d6, TMSga nisbatan 39,52 m.u.) ichki standart sifatida ishlatalgan. YaMR spektrlari MestReNova 14.2.0 dasturi (Mestrelab Research S.L., Santyago de Compostela, Ispaniya) bilan qayta ishlandi.

Proantosianidinlarning optik faolligini aniqlash uchun Jasco J-20 qurilmasi ishlatalgan. Izolyatsiya qilingan birikmalarning erish nuqtalari shisha kapillyarlarda elektrotermik "MEL-TEMP®" qurilmasida (AQSh) aniqlangan.

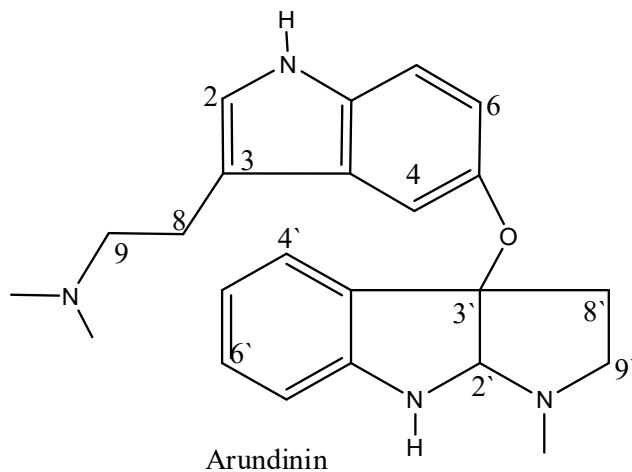
Mass-spektrlari 6420 Triple Quad LC/MS mass-spektrometrida (Agilent Technologies, AQSh) musbat ionlanish rejimida qayd etilgan. Mass-spektri quyidagi sharoitlarda qayd etilgan: 70,0 eV kuchlanishli fragmentlar tashuvchi gaz oqimi tezligi 12 l/min, gaz harorati 300°C, atomizator oxiridagi gaz bosimi 20 psi. va bug'lanish harorati 300° C.

NATIJALAR TAHLILI

Arundinin. *A.donax* L. o'simligining yer ustki qismidan oq kristall shaklida ajratib olingan, s.h. 148-150°C, $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}$ tarkibiga ega. Alkaloid xloroform, aseton, metanol, etanolda oson eriydi va etil asetat, benzol va efirda yomon eriydi [3]. PMR spektrida amin protonlari bo'yicha ikki o'lchamlik rezonanslar N1H hamda H2, H4 va H7 ($\approx 0,5$ Gs) protonlari bilan kichik SSTK, NI'H esa H2' (2,3 Gs), H4' ($\approx 0,5$ Gs) va H7' protoni bilan juda kichik SSTK ni namoyon etadi. Ikki o'lchamlik rezonanslarning differensial usullari bilan H2' protondan H6' proton signaliga va alkaloid yon zanjiridagi metilen juftligiga qarashli H8' protonlarining kichik SSTKlari ham aniqlandi. H2 metan protonini nurlantirishda yashirin SSTK aniqlanmadи, lekin ikkita zaif Overhauser effekti namoyon bo'ldi: H4 protonida 3,9% va dimerik alkaloidning ikkinchi yarmi H6 da 2,4%. Ya'ni, alkaloidning eritmadiagi fazoviy tuzilishi NH amin protonining va dimerning ikkinchi yarminoing benzol siklining juda yaqin joylashishiga imkon beradi.

Spektrning aromatik qismida sakkizta yaxshi aniqlikdagi signal mavjud. Gomokorrelatsion ikki o'lchovli tajriba (COSY-45) va uzoq amin protonlarining konstantalari to'g'risidagi ma'lumotlar ikkita alohida aromatik tizim va bitta H2' olefin protonining barcha spin - spin o'zaro ta'sir konstantalari (SSTK) ko'rsatilgan holda barcha signallarni to'liq tasniflash imkonini beradi. Ikkinchisi SSTK 2,28 Gs chastotali dublet sifatida namoyon bo'ldi. Bu yerda ^{13}C uglerod izotopidagi YaMR signallarining kimyoviy siljishlarining qiymatlari ham aniqlangan. Uglerod ^{13}C signallarining tasnifi yaqin (HMQC) va uzoq (HMBC) konstantalar bo'yicha ikki o'lchovli geterokorrelatsiya spektrlari asosida o'tkazilgan.

H2 protoning H4' va H6' protoniga kuchsiz Overhauser ta'sirining borligi, H2 protonining ko'rsatilgan H4' va H6' aromatik protonlaridan ma'lum bir "o'rta samarali" masofada ekanini ifoda etishi mumkin (1-jadval).



1-rasm: Arundinin alkaloidini tuzilishi

UB, IQ, mass-spektrometriya, ^1H va ^{13}C yadrolari bo'yicha YaMR ma'lumotlari, shu jumladan 1D, 2D eksperimentlari gomo- va geteroyadroviy rejimlari ma'lumotlariga ko'ra, arundinin tuzilishi 10'-metil-2',3'-pirrolidino-3'-oksa-[5-(3-N-dimetil-aminoetil)indol-diil]indol ekanligi aniqlandi [4,5] (1-rasm).

Arundavin o'simlikni ildiz qismidan ajratib olingan, oq kristal, s.h. 150-152 °C, $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_2$ tarkibiga ega [6].

DMSO-d6 dagi arundavin PMR spektrlari xarakterli signallarning ikki guruhi bilan ifodalananadi: aromatik atomlar δ 6.65- 7.30 m. u. va alifatik protonlar δ 2.20 - 3.00 m. u.. Bundan tashqari, ular

uchun odatiy bo'limgan holatlarda yana ikkita bitta protonli signal paydo bo'ldi: dublet ($J= 7.9$ Gs) δ 5.71 m.u. da va singlet δ 4.56 m. u. da. COSY spektridan, 5,71 m u.da signalni o'z ichiga olgan protonlar guruhining tasnifi va barcha sheriqlari osongina aniqlanadi - bu Orto-al mashgan benzol siklining to'rtta aromatik protoni: H4 - H7. δ 5.71 m. u. da H7 protonning signalga ishora qiladi va uning g'ayrioddiy katta kuchli qutbli siljishi N1 atomidagi o'rinnbosarning xususiyatlari bilan izohlanishi mumkin. Bunday holda, dimerning ikkinchi yarmining aromatik tizimi bu H4 - H7 protonlarining aromatik sikliga yuqori burchak ostida joylashgan va H7 protoniga 1,0 m.u. dan ortiq kuchli musbat induksiyon siljishini ta'minlaydi. Spektrning aromatik qismida H4 - H6 proton signallaridan tashqari, H7' va H6 protonlarining aromatik juftligiga tegishli bo'lgan bir-biri bilan o'zaro ta'sir qiluvchi ikkita dublet ($J=8.6$ Gs δ 7.24 va δ 6.78 m.u.) ham kuzatiladi. δ 7.06 m. u. da past aniqlikdagi H2' proton dubleti ham mavjud ($J= 2.0$ Gs). Past aniqlikdagi SSTK, shubhasiz, N1' - H protoniga ishora qiladi [7].

Aniq va tabiiy fanlar

KIMYO

1-Jadval

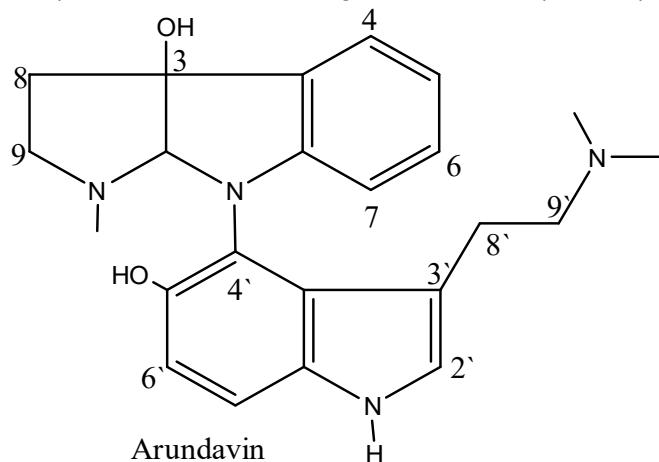
**A. donax L.o'simligidan sof holda ajratib olingan 7ta bimolekulyar indol alkaloidlарининг
YaMR spektraskopiya ma'lumotlari**

atom	Arundafin		Arundavin		Arundamin		Arundanin		Arundarin		Arundinin		Arundasin			
	¹³ C	¹ H														
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	180,38	-	97,37	4,55	129,03	7,38	129,03	7,08	128,35	7,12	122,2	6,9	29,19	7,4	129	7,35
3	75,2	-	88,13	-	114,15	-	114,15	-	112,4	-	114,16	-	113,26	-	113,26	-
3a	130,88	-	131,05	-	117,1	-	117,1	-	127,2	-	127,52	-	133,16	-	133,16	-
4	124,24	7,45	123,71	7,31	111,66	7,76	111,66	7,68	110,65	6,74	11,16	6,82	111,87	7,91	111,67	7,75
5	124,94	7,15	117,05	6,66	119,25	7,21	119,25	7,15	118,3	7,05	147,55	-	119,39	7,2	118,94	7,25
6	130,17	7,21	129,16	6,95	122,01	7,21	122,01	6,99	120,9	7	116,78	6,69	122,28	7,32	122,13	7,21
7	110,74	6,44	106,11	5,71	119,41	7,33	119,41	7,15	118,25	7,59	109,03	7,07	119,61	7,37	119,44	7,37
7a	144,06	-	149,7	-	139,58	-	139,58	-	138,1	-	132,29	-	139,64	-	139,64	-
8	35,93	2,54	38,19	2,52	26,19	3,02	26,19	2,74	22,7	2,93	60	2,73	23,84	3,09	24,72	3,01
9	47,77	2,3	53,36	2,95	52,9	3,02	52,9	3,03	59,7	2,66	23,52	2,44	48,8	3,81	51,57	3,56
10	36,25	2,29	42,46	2,46	36,45	2,44	36,45	2,35	44,9	2,3	45,34	2,29	36,35	2,84	33,13	3,06
1`	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2`	124	6,95	124,24	7,06	125,29	7,35	125,29	6,97	134,15	-	84,59	4,93	125,41	7,36	125,3	7,36
3`	111,47	-	108,93	-	113,28	-	113,28	-	104,5	-	96,69	-	112,28	-	112,28	-
3a`	124,55	-	124,48	-	133,13	-	133,13	-	125,5	-	130,41	-	117,08	-	116,98	-
4`	109,94	-	116,35	-	128,84	-	128,84	-	114,9	-	124,89	7,3	128,79	-	128,4	-
5`	148,07	-	149,35	-	149,04	-	149,04	-	146,4	-	119,28	6,77	149,05	-	149,05	-
6`	112,7	6,89	112,85	7,23	113,09	7,38	113,09	7,34	110,6	6,78	129,63	7,11	113,11	7,37	113,11	7,37
7`	113,98	7,34	111,96	6,77	113,14	7,64	113,14	6,98	111,3	7,2	110,3	6,62	113,11	7,64	113	7,62
7a`	133,1	-	132,02	-	126,81	-	126,81	-	130,75	-	151,01	-	126,81	-	126,81	-
8`	25,14	2,52	22,05	2,65	24,1	2,42	24,1	2,12	20,95	1,84	50,87	2,89	23,79	2,26	23,68	2,26
9`	60,61	2,13	58,17	2,77	61,35	2,2	61,35	1,93	52,4	2,23	40,87	2,76	61,22	2,15	61,22	2,15
10`	44,37	1,88	42,46	2,25	45,12	1,46	45,12	1,8	52,1(11 C)	2,24	37,47	2,47	45,07	1,9	45,05	1,89

δ 4,56 m. u. dagi singlet signal, ikkita azot va C3 to'rtlamchi uglerod o'rtasida joylashgan H2 protoniga tegishli bo'lishi mumkin. H2 proton va to'rtlamchi uglerod C3 ning geminal joylashuvi ikki o'lchovli HMBC spektridagi javob bilan tasdiqlanadi. H2 protonining HMBC natijalari uning C3a, C7a, C9 uglerodlari va N10-H bilan bog'lanishini ham ko'rsatadi.

Spektrning alifatik qismida eng diqqatga sazovor tomoni shundaki, ikkita N10' metal guruhining signal shakli buzilgan. Ko'rinib turibdiki, eritmada, molekulaning kristall shaklida bo'lgani kabi, N-metil guruhlarini gidroksillar bilan tutib turuvchi azot atomining ikkita vodorod bog'i saqlanib qolgan. Ammo, agar N10 metil uchun bu sezilarli ta'sirga olib kelmasa (signal tor singlet bo'lib ko'rindi), N10' uchun esa signalning sezilarli darajada kengayishi kuzatiladi. Ko'rinib turibdiki, ikkita metil guruhi to'liq ekvivalentga aylanmaydi, ularning signali shu sababli kengayadi va 6 protondan olingan signalning umumiy amplitudasi N1-O-CH₃ 3 proton singletidan 1,5 baravar kichik bo'ladi.

Spektrning alifatik qismining qolgan signallari kuchli bog'langan to'rt spinli tizimlarga xos bo'lgan past aniqlikdagi SSTK li murakkab multiplettardir. Ularning qiymatlari COSY, HSQC va HMBC kabi ikki o'lchovli korrelyatsion YaMR spektrlarini tahlil qilish asosida o'rnatildi. Barcha spectral ma'lumotlarga asoslanib Arundavin tuzilishi 10-methyl-2,3-pirrolidino-3-gidroksi-1-[4'(3'-N-dimethyl-aminoethyl-5'-gidroksi)indol-triil]indol ekanligi aniqlandi [8] (2-rasm).



2-rasm: Arundavin alkaloidini tuzilishi

Arundamin C₂₃H₂₈N₄O tarkibli oq kristall, s.h. 104-105 °C, metanol, etanolda, yaxshi eriydi aseton, benzol, va xloroformda o'rtacha [9].

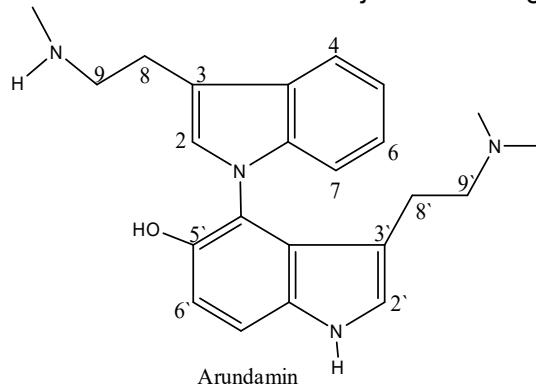
Sezilarli katta ma'lumotni arundaminning PMR spektri beradi, unda aromatik va alifatik qismlar farqlanadi. Arundamin alkaloidining PMR spektrida spektrning aromatik qismining eng muhim ko'rsatgichi sifatida H6 protonidan dubletning qo'shimcha bo'linishi ($J=1,0$ Gs) hisoblanadi. Bu bo'linish aromatik proton H6 ning gidroksil proton bilan o'zaro ta'siridan kelib chiqadi va gidroksil protonning "muzlashini" ko'rsatadi. Ya'ni, bu bo'linish gidroksil protonlarining molekulalararo vodorod almashinuvini taqiqlovchi, molekula ichidagi vodorod bog' mavjudligini tasdiqlaydi. NH protonidan shunga o'xshash bo'linish N(10')-CH₃ proton signalida ham kuzatiladi: $J=2,0$ Gs 2,29 m. u. da.

Buning sababi, ehtimol, biriktirilgan suv molekulasi bilan vodorod bog'i mavjudlidir. H8', H9' yon zanjiridan metilen protonlarining signallari zaif maydonga 0,8÷1,0 m.u. gacha siljiydi, bu vodorod bog'lari va biriktirilgan suv molekulasi bilan qo'shimcha sikl hosil bo'layotganiga mos keladi. Qo'shilgan suvning proton signali δ 2.96 m. u. da rezonanslashadi va H9 va H8' ikki metilen guruhining proton signallari bilan ustma-ust tushadi. H7' protonning signali d.d.d. uchlik dubleti sifatida ifodalanadi (7,33 m.u., $J=12,0, 6,0, 3,0$). 12 Gs ga teng konstanta aromatik protonlarga mutlaqo xos kelmaydi. Ko'rinib turibdiki, bu signalni bir-biriga nisbatan 12 Gs ga siljigan ikkita signal (dd) deb hisoblash kerak, ya'ni arundamin molekulasi H7' protoniga ko'ra bir-biridan farq qiladigan va molekulaning qolgan qismida bir xil bo'lgan eritmada ikkita yetarlicha barqaror konformeriga ega bo'lishi kerak [10].

N10 (-CH₃)₂ - protonlar (δ 1.85 m.u.) signalining yuqori maydon qiymati g'ayritabiyy ko'rindi. Bu taxminan 1 m.u. oddiy N-CH₃ protonlari uchun kutilganidan yuqori qiymat hisoblanadi.

KIMYO

Biroq, arundamin molekulasining geometriyasi shundayki, N (10) (-CH₃)₂ protonlar fazoda 4÷6 Å masofada, aniq 2', 7'-4' aromatik tizim ustida joylashgan. Bu metil protonlar signallarini kuchli maydonga siljishi benzol xalqasi tomonidan ekranlanish natijasida diamagnit siljishga olib keladi.

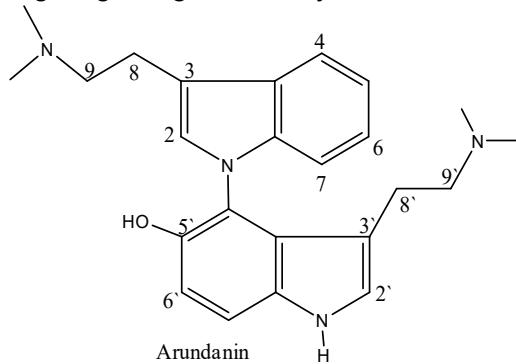


3-rasm: Arundamin alkaloidini tuzilishi

Arundaminning tuzilishi IQ, massa, YaMR spektrlar ma'lumotlariga asosan 3'-(N-dimethylaminoethyl)-5'-gidroksi-4'-[3-(N)-methylaminoethyl]-indol-1-il]-indol ekanligi aniqlandi (3-rasm).

Arundanin s.h. 198-199°C, alkaloidning kimyoiy tarkibi C₂₄H₃₀N₄O metanol, etanolda yaxshi, xloroform, etilasetat, benzol, asetonda kam eriydi. Alkaloid *A. donax L.* o'simligini ildizidan ajratilgan [11].

CDCl₃ da Arundanin PMR spektri ikkita xarakterli signal guruhi bilan ifodalanadi: δ 6.95-7.70 m. u. dagi aromatic protonlar va δ 1.80-3.05 m.u. oralig'idagi alifatik protonlar signallari. Arundamin PMR spektrlarini tahlil qilishda aromatik protonlar guruhida xarakterli signallar tasvirlangan va ko'rsatib o'tilgan. H6 va H7 protonlari mos ravishda δ 7.34 va δ 6.98 m.u. da J=8.7 Gs bo'lgan AB-Spin tizimining ikkita dubleti bilan namoyon bo'ladi. H2 va H2' indol yadrolarining besh a'zoli sikllarining protonlari mos ravishda δ 6.97 va δ 7.08 m.u. da ikkita signal sifatida rezonanslashadi. To'rt spinli H4'-H7' tizimi uchta signal bilan ifodalanadi. Ularni arundaminning PMR spektriga nisbatan va ushbu signallarning shaklini tahlil qilingani kabi tasniflash mumkin. Arundaminda bo'lgani kabi, biroz kengaygan chiziqlari bo'lgan eng chap bir protonli dublet H4' protoniga (J=6.0 Gs, δ 7.68 m. u.), δ 7.15 m. u. (J=6.0 Gs) da kengaygan ikki protonli dublet H5' va H7' protonlariga tegishli bo'lishi kerak. Agar H7' va H6' protonlardan signallar bir-biriga to'g'ri kelsa, bu signalning dublet bo'linishi magnit ekvivalent yadrolar kabi birlashishi kerak edi. Shuning uchun ushbu to'rt spinli H 6' tizimining so'nggi protonidan olingan signal δ 6.99 m. u. da boshqa ikkita signal bilan bir-biriga mos keladigan past aniqlikdagi tripletga tegishli bo'lishi kerak. PMR spektrining quyi qutblisi qismida (δ 8.24 m.u.) NH-protonning singlet signalini namoyon bo'ladi.



4-rasm: Arundanin alkaloidini tuzilishi

Spektrning alifatik qismi metil guruhlarining ikkita singletlari (N10 Me – δ 1.80 va N10' – δ 2.35 m.u.) va yon o'rinnbosarlarning geminal juft protonlaridan to'rtta multiplet bilan ifodalanadi. Arundaminda bo'lgani kabi, C8 - N10 yon zanjiri dimer molekulasining ikkinchi yarmining aromatik tizimidan induktsiyalangan magnit maydon ta'sirini kuzatiladi. Ushbu yon zanjirning metilen protonlari signallari kuchli maydonga siljiydi va aks sado beradi: H8 – δ 2.12 m. u.; H9 – δ 1.93 m.

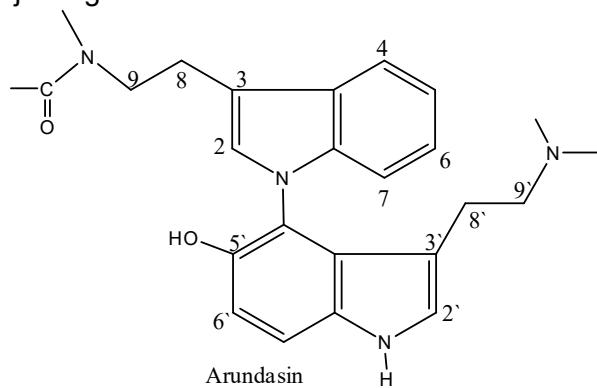
u. H8' va H9' metilen protonlarining signallari mos ravishda δ 2.74 va δ 3.03 m.u. da past aniqlikda multipletlar ko'rinishida namoyon bo'ladi.

Arundaninning tuzilishi IQ, mass, YaMR spektrlar ma'lumotlariga asosan 3'-(N-dimetilaminoetil)-5'-gidroksi-4'-[3-(N)-dimetilaminoetil]-indol-1-il]indol ekanligini aniqlandi (4-rasm) [11,12].

Arundasin s.h. 192-193 °C, alkaloidning kimyoviy tarkibi $C_{25}H_{31}N_4O_3$ metanol, etanol, xloroformda yaxshi, etilasetat, benzol, asetonda kam eriydi. Alkaloid A. *donax*L. o'simligini ildizidan ajratilgan [13].

Signallarning asosiy guruhlari va ularning joylashuvi bo'yicha arundasin PMR spektri arundamin spektriga juda o'xshash. Aromatik yadrolarning protonlari bir-biriga o'xshash signallar guruhini δ 7.2-7.9 m. u. da hosil qiladi. Ushbu farqlarni tahlil qilish 8'H va 9'H proton signallari va ikki o'lchovli YaMR spektrlari shaklida amalga oshirilishi mumkin. YaMR signallarini c-, t - konformerlarga ajratish va ularga tegishli protonlarni kiritish uchun eng informatsiyaga boy sifatida NOESY spektri qaraladi.

Arundamin PMR spektrlarida δ 2.04 va δ 2.13 m.u. da kuzatilmaydigan ikkita aniq acetil guruxning metil protonlari singletlari NOESY spektrida o'zlarining o'zaro ta'sir sheriklariga turli xil javoblarni hosil qiladi. δ 2.04 m. u. dagi Ac guruhning signali δ 2.84 m. u. da 10'NMe guruhiga fazodan ta'sir etadi. Shubhasiz, bu c-konformer signalidir. δ 2.13 m. u. da Ac guruh signali δ 3.58 m. u. da metilen protonlarining multipletlaridan biriga javob beradi. Shubhasiz, bu multiplet 9'H protonlarga, t-konformatsiyasiga mos keladigan signallardir. 8'H va 9'H metilen protonlarining to'rtta multipleti orasidagi o'zaro cho'qqilar juda xarakterlidir: δ 3.03, 3.12, 3.58 va 3.83 m. u.. 2D signallari shaklida ushbu o'zaro ta'sirlarning har birida ikkita NOE javoblari aniq namoyon bo'ladi: δ 3.83/3.12 va 3.58/3.03 m. u.. Bu esa shuni ko'rsatadiki, nomlangan multipletlarning har biri bir oz boshqacha kimyoviy siljish qiymatlariga ega bo'lgan ikkita signal orqali hosil bo'ladi. Shunday qilib, ikkita konformatsiyada 4 proton uchun sakkizta kimyoviy siljish qiyatlari o'rnatiladi. Ac-t signali δ 3.58 m. u. da faqat bitta multipletga NOE javobini ko'rsatganligi sababli, 9'H-t geminal juftligining ikkala signali ham ushbu multipletga tegishli bo'lishi kerak. Ushbu geminal juftlik bilan fazoviy ta'sir o'tkazish bo'yicha ikkita sherik (8'H-t protonlar) bu holda δ 3.03 m. u. da multipletda rezonanslashadi. Demak, 9'H – t protonlarining geminal juftlarini δ 3.83 m. u. da multipletga, 8'H esa δ 3.12 m. u. da aniq bo'ladi.. Buni 10'NMe-C guruh (δ 2.84 m.u.) va protonlarning 9'H - c multipleti (δ 3.83 m. u.) o'rtasidagi zaif NOE ko'rsatgichi ham tasdiqlaydi. 10'NMe - guruh va 9'H-c protonlarning geminal juftligi o'rtasida yaxshi javoblarning yo'qligi ularning 9'C-10'N aloqasi yaqinidagi asosiy trans yo'nalishini ko'rsatadi. 8'H va 9'H metilen protonlarining tavsiya etilgan tasnifi COSY spektri bilan ham tasdiqlanadi - muhokama qilingan multipletlar orasida faqat ikkita xoch cho'qqisi kuzatiladi: 8'H - s / 9'H - s (δ 3.83 / 3.12 m. u.) va 8'H-t / 9'H - t (δ 3.58 / 3.03 m. u.). To'rtta nomlangan multipletlarning alohida geminal proton juftlari tomonidan hosil bo'lishi HSQC ning 2D geterokorelatsiya spektri bilan ham tasdiqlanadi. Tegishli CH_2 uglerodlarining signallari nomlangan multipletlarda bitta javobga birlashadi.



5-rasm: Arundasin alkaloidini tuzilishi

Arundasining ikkinchi yon o'rinosari ($8C\text{-}9C - 10N(Me)_2$) spektrdagи signallarni joylashtirish bo'yicha arundamin spektriga juda o'xshash va NOE ko'rsatgichlari bilan ham aniqlanadi. $10N(Me)_2$ -guruh (δ 1.89 va 1.90 m. u.) δ 2.27 m. u. da multipletga yaxshi javoban ta'sir va δ 2.16 va 2.38 m. u. da multipletlarga ikkita zaif javoban ta'sir hosil qiladi. Shubhasiz, bu

KIMYO

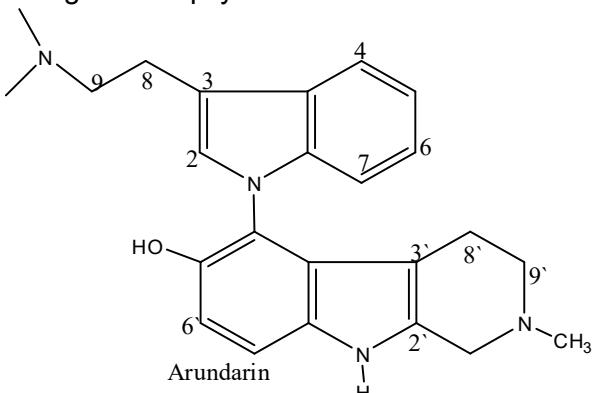
(arundaminda bo'lgani kabi) 8H va 9H metilen protonlari signallarining lokallanishidir. Ushbu uchta multiplet uchun COSY spektri barcha signallarning bir-biri bilan o'zaro ta'sirini ko'rsatadi. HSQC spektri ushbu multipletlarning shakllanish sxemasini ochib beradi: δ 2.38 m.u. – 8H, δ 2.72 m.u. - 8H + 9H, δ 2.16 m.u. - 9H protonlar. Markaziy multiplet mos ravishda ikki baravar integral intensivlikka ega. Ushbu signallarning murakkab ustma-ust tushishi, UMR spektridagi C9 uglerod YaMR signalida c-t-bo'linishining yo'qligi va uglerod 8C signalida juda kichik bo'linish tufayli 8H va 9H signallarini c-va t-konformerlarga tasniflash mumkin emas.

Olingen barcha tajribalar bizga arundasin uchun 3-(N-dimetilaminoetil)-5-gidroksi-4-(3'-N'-asetil-N'-metilaminetil-indol-1'-il) indolning tuzilishini taklif qilish imkonini berdi (5-rasm) [14].

Arundarin s.h. 250-252°C, alkaloidning kimyoviy tarkibi $C_{24}H_{28}N_4O$, metanol, xloroformda yaxshi, etilasetat, benzolda kam eriydi. Alkaloid *A. donax L.* o'simligini ildizidan ajratilgan [13].

Signallarni PMR va UMR spektrlari sifatida tasniflash ikki o'lchovli gomo - va geteronuklear YaMR spektroskopiyasining zamonaviy usullari asosida bajarilgan: COSY, NOESY, HSQC va HMBC. Molekulaning to'yingan qismining COSY va HSQC spektrlarini tahlil qilish molekulaning alifatik qismi signallarining aniq tasnifini beradi.

PMR spektridagi ikki protonli δ 3.42 m.u. dagi singlet δ 52.1 m.u. dagi uglerod signaliga tutash-cho'qqini namoyon qiladi. Bu faqat izolyatsiya qilingan va boshqa protonlar bilan SSTK yo'q C1-ugleroddagi metilen guruhiha mos kelishi mumkin. δ 2.93 va 2.66 m.u. da ikkita ikki protonli multipletlar COSY spektrida yopiq, Spin-bog'langan tizimni ko'rsatadi, bu juftliklarning har birida deyarli ekvivalent geminal protonlar mavjud. HSQC spektri, shuningdek, ushbu metilen juftlaridagi gemiapol protonlarining ekvivalentligini tasdiqlaydi.



6-rasm: Arundarin alkaloidini tuzilishi

Ikkinchchi etil zanjirida (H_3' va $H4$) barcha to'rtta proton ekvivalent emas va mos ravishda to'rtta mustaqil signal hosil qiladi: bir juft δ 2.23 va δ 2.30 m.u. da, ikkinchisi δ 1.35 va 1.84 m.u. da. Bu HSQC spektridagi qo'sh proton tegishli uglerod signallariga korrelatsiyasidan kelib chiqadi. Tasniflash yana UMR spektridagi XC asosida amalga oshirilishi mumkin: birinchi uchun C3 – δ 52.4 m.u. va ikkinchi metilen guruhi uchun C4 – δ 20.95 m.u.

HSQC spektri bo'yicha N-metil guruuh signallarining tayinlanishi spektr signallarining 1 C uchun δ 2.27 m.u. da ikki tomonlama Kross-cho'qqidir.

UMR spektrining aromatik qismida NH-proton (δ 10.66 m.u.), OH - proton (δ 8.73 m.u.) va C2' uglerodda olefin proton δ 7.12 m.u. dagi singlet. Qolgan signallardan δ 6.78 va δ 7.20 m.u. da H7 va H8 protonlarining ikkita dublet signallari aniq ajraladi. Shu bilan bir qatorda H7/H8 tasnifi C5 α , C5, C6, C8 to'rtlamchi uglerodlari bilan o'zaro ta'sir qilish uchun HMBC spektri asosida amalga oshiriladi.

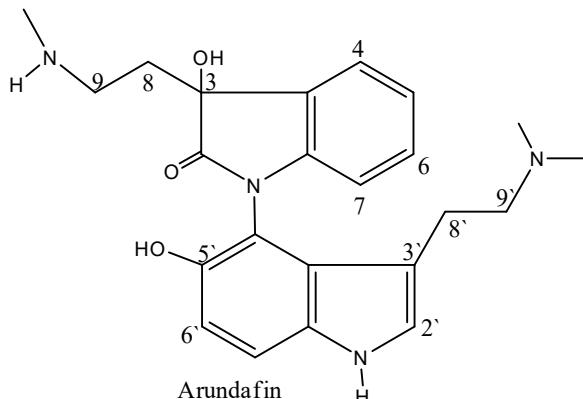
PMR va UMR spektrlari, ikki o'lchovli gomo - va geteronuklear YaMR spektroskopiyasining zamonaviy: COSY, NOESY, HSQC va HMBC ma'lumotlarini tahlil qilish natijasida arundarin uchun 5-(3'-N-dimetilaminoetil-indol-1-il)-6-gidroksi-N-metiltetragidro- β -karbolin tuzilish taklif qilindi (6-rasm)[15].

Arundafin s.h. 205-207 °C, alkaloidning kimyoviy tarkibi $C_{23}H_{28}N_4O_3$ metanol, xloroformda yaxshi, etilasetat, benzolda kam eriydi. Alkaloid *A. donax L.* o'simligini ildizidan ajratilgan [16].

Ushbu signallarni dekodlash YaMR ning gomo-va getero korrelyatsion 2D spektrlari bo'yicha amalga oshirildi. Molekula tuzilishining stereokimyoviy kuchlanishidan biroz ozod bo'lish

N10' azotida metil guruhlarining zaif noekvivalentligini olib tashlashga olib keldi: bu guruhning signali N10 azotidagi yagona metil guruhining signalidan ikki baravar katta amplituda intensivlikdagi oddiy tor singletga aylandi. Biroq, N10' – C₃OH vodorod bog'i eritmada saqlanadi. Bu N - metil guruhni signalining kuchli maydonga (1.88 m.u.) g'ayritabiyl katta siljishi bilan tasdiqlanadi, ya'ni C8'-C9'-N10' erkin yon zanjiri fazoga yo'naltirilgan va arundafin dimerining birinchi yarmining tekisligi ustida ushlab turiladi.

Uglerod spektrining eng muhim o'zgarishi C2 karbonil uglerod signalingini δ 180.38 m. u. da paydo bo'lishidir. Boshqa barcha signallarning holati arundavinning PMR spektriga yaxshi mos keladi.



7-rasm: Arundafin alkaloidini tuzilishi

¹H va ¹³C yadrolari bo'yicha YaMR ma'lumotlari, shu jumladan 1D, 2D eksperimentlari gomo- va geteroyadroviy rejimlari ma'lumotlariga ko'ra, arundafin1-[3-(2-dimethylaminoetil)-5-hydroksi-1H-4-indoly]-3-hydroksi-3-(2-methyl-aminoetil)-2-indolinon (7-rasm) ekanligi aniqlandi [12, 14-17].

XULOSA

A. donax L. o'simligi ildiz qismi alkaloidlar yig'indisidan olingan bisindol alkaloidlarining YaMR ¹H va ¹³C yadrolarida o'tkazilgan spektr ma'lumotlari, shu jumladan 1D, 2D eksperimentlari gomo- va geteroyadroviy rejimlari ma'lumotlariga hamda barcha umumlashtirilgan proton va uglerod signallari moddalarning fazoviy tuzilishi bilan bog'lagan holda tahlil qilindi. Mahsus fazoviy effektlar, anizotropiya masalalari, ekranlanish-dezekranlanish, diamagnet siljishlar hamda ular orqali aniqlangan alkaloidlarning nafis strukturalari bat afsil muhokama qilindi. *A. donax L.* o'simligi bisindol alkaloidlari faqat ildiz qismida mavjudligi, o'simlikning er ustki qismida ushbu alkaloidlar umuman mavjud emasligi aniqlandi.

ADABIYOTLAR RO'YXATI

- Werner Nachtigall: Bionik: Grundlagen und Beispiele für Ingenieure und Naturwissenschaftler. Springer, Berlin //Heidelberg 2002, ISBN 3-540-43660-X, S. 492.
- Shatalov AA, Pereira H. Arundo donax L. reed: new perspectives for pulping and bleaching. //Part 4. Peroxide bleaching of organosolv pulps. Bioresour Technol. 2005;96(8):865-72.
- Жалолов И.Ж., Хужаев В.У., Арипова С.Ф., Абдуллаев У.А. Масс-спектрометрическая фрагментация алкалоида арундинина //Химия природ, соедин. -1999. -№2. -С. 247-249.
- Jalolov I.J., Aripova S.F., Khujaev V.U., Tashkhodjaev B., Levkovich M.G., Abdullaev N.D. Alkaloids of Arundo donax L. Spectroscopic and X-ray structural investigation of arundinine-new dimeric alkaloid from areal parts of Arundo donax L. //Third Internatoinal Symposium on the Chemistry of Natural Compounds: -Bukhara-Uz., 1998. P. 20.
- Жалолов И.Ж., Хужаев В.У., Левкович М.Г., Ташходжаев Б., Абдуллаев Н.Д., Арипова С.Ф. Алкалоиды Arundo donax VII. Спектроскопическое и рентгеноструктурное исследование арундинина-нового димерного алкалоида надземной части Arundo donax //Химия природ, соедин. -1998. -№6. -С. 790-795
- Khujaev V.U., Alkaloids of Arundo donax L. Spectroscopic investigation of arundavine-new dimeric alkaloid from roots of Arundo donax L. //9th Internatoinal Symposium on Natural Product Chemistry: -Karachi-Pakistan., 2004. P. 225.
- Хужаев В.У. Arundo donax L.. алкалоидлари. Арундавин тузилиши. //ФарДУ хабарлари -2004. - №1. -С. 12-13.
- Хужаев В.У., Жалолов И.Ж., Тургунов К.К., Ташходжаев Б., Левкович М.Г., Арипова С.Ф., Шашков А.С. Алкалоиды Arundodonax. XVI. Строение нового димерного индольного алкалоида арундавина //Химия природ, соедин. -2004. -№3. -С. 220-224.

KIMYO

9. Zhalolov I.Zh., Khujaev V.U., Levkovich M.G. Aripova S.F., and. Shashkov A.S. Alkaloids of Arundo donax L. XI. NMR spectroscopic study of the structure of the dimeric alkaloid arundamine //Chemistry of Natural Compounds - 2002. - Vo1.38. - 3. -R. 276-279.
10. Жалолов И.Ж., Ташходжаев Б., Хужаев В.У., Арипова С.Ф., Лысенко К.А., Антиппин М.Ю. Алкалоиды из Arundo donax L. IX. Кристаллическая структура арундамина //Химия природ, соедин. -2002. -№1. -С. 67.
11. Khujaev V.U., Zhalolov I.Zh., Levkovich M.G. and Aripova S.F. Alkaloids of Arundo donax L. XIII The structure of a new dimeric indole alkaloid, arundanine. //Chemistry of Natural Compounds -2003. -Vo1.52. -№3. -P. 745-747.
12. Zhalolov I.Zh., Khujaev V.U., Aripova S.F., Levkovich M.G. Dimmer alkaloid arundamine from roots Arundo donax L //4th International Symposium on the Chemistry of Natural Compounds: -Egirdir (Isparta) -Tigkeu, 2001.R. 14
13. Арипова С.Ф., Хужаев В.У., Левкович М.Г., Жалолов И.Ж., Садиков А.З. Алкалоиды игантского злака arundo donax l. химия, структура, свойства, технология. Ташкент - 2017
14. Khujaev V.U., Zhalolov I.Zh., Levkovich M.G. Aripova S.F., and. Shashkov A.S. Alkaloids of Arundo donax L. XII. Structure of the new dimeric indole alkaloid arundacine // Chemistry of Natural Compouds. -2002.-V.38.-№3.-P. 280-283
15. Khujaev V.U., Jalolov I.J., Levkovich M.G., Aripova S.F., Shashkov A.S. Alkaloid Arundo donax L. XV. New dimerny indolny alkaloid arundarin iz corney Arundo donax // Известия РАН, химическая серия. -2004. - 8. -С. 1697-1699.
16. Хужаев В.У. Arundo donax L. алкалоидлари. Арундафин тузилиши. // Киме ва кимёвий технологиянинг замонавий муаммолари мавзу-сидаги III-илмий техникавий конференция материаллари: -ФарПИ, 2004. Б. 62.
17. Khujaev V.U., Jalolov I.J., Turgunov K.K., Tashkhodjaev B., Levkovich M.G., Aripova S.F., Shashkov A.S. Алкалоид ArundodonaxXVII. Строение димерного индолного алкалоида арундафина // Химия природ, соедин. - 2004. - 3. -С. 227-229.