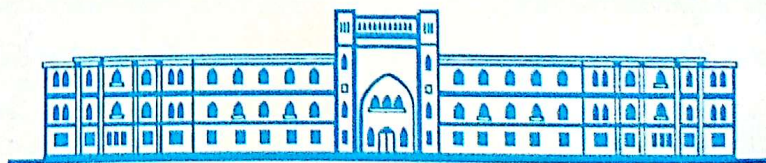


O'zbekiston
Fanlar akademiyasi

**O'zbekiston Respublikasi
Fanlar akademiyasining
MA'RUZALARI**

**ДОКЛАДЫ
Академии наук
Республики Узбекистан**

4-2022



УДК 547.944; 945

У.Х.Курбанов, Н.И.Мукаррамов, А.М.Нигматуллаев, К.С.Жауынбаева

DELPHINIUM PARADOXUN ЎСИМЛИГИ АЛКАЛОИДЛАРИ

(ЎЗР ФА академиги Ш.Ф.Намазов томонидан тавсия этилди)

Қирриш: *Delphinium* туркум ўсимликлари *Ranunculaceae* (айиқтовондошлар) оиласига мансуб бўлиб, дунё бўйича бу туркум тахминан 365 та турни ўз ичига қамраб олади. *Delphinium* туркум ўсимликларининг кўплаб вақллари салқин, нам шароитларда ўсишга мослашган. Дунёнинг шимолий муътадил минтақалари бўлган Осиё, Европа, Шимолий Америка, Шимолий Африкада бир нечта турлари ўсиши аниқланган. Дунёда энг кўп тарқалган турлари Хитой худудига тўғри келади ва 232 та турни ташкил этиб, шундан 200 таси эндемик турлар эканлиги аниқланган [1-2]. Мустақил Давлатлар Ҳамдўстлигида 81 та тур, Марказий Осиёда 60 та тур, Ўзбекистон Республикаси худудига эса 18 та тур ўсади [3-4]. Ўзбекистон флорасида тарқалган *Delphinium* туркум ўсимликлари тоғ олди, адирлик ва чўл зоналаридаги тупроқли ерларда ўсишга мослашган. *Delphinium paradoxun* ўсимлиги Навоий ва Бухоро вилоятларининг чўл зоналарида, қум-тупроқли ерларида, саксавулзорлар орасида кенг тарқалган. Бутун дунё олимлари томонидан *Delphinium* туркум ўсимликлари устида илмий изланишлар олиб борилмоқда. Адабиёт маълумотларига кўра бу туркум ўсимликларининг илдизи, пояси, гули, барғи, меваси таркибида алкалоидлар, флавоноидлар, глюкозидлар, стероидлар ва фенол бирикмалар учрайди [1].

D. paradoxun ўсимлигининг кимёвий таркиби ҳақида адабиётларда маълумотлар учрамайди. Олдинги ишларимизда ушбу ўсимликдан дитерпен алкалоидлар – аяконин ва 14-дигидроделькозинлар ажратилиб, тузилиши рентген тузилиш таҳлили ёрдамида аниқланганлиги тўғрисида маълумот келтирилган [14].

Дитерпен алкалоидлари антиаритмик, курари, нейротоксик, антидот (аконитинга қарши), ўсмага қарши, антидепрессант, яллиғланишга қарши, спазмолитик, аритмоген, маҳаллий оғриқ қолдирувчи, психостимулятор ва бошқа фаолликларга эгадир [5-13].

Ишнинг мақсади: Республикамиз худудига ўсадиган *D. paradoxun* ўсимлигини кимёвий таркибини ўрганишдан иборат.

Натижаларни муҳокама қилиш. Республикамизнинг Навоий ва Бухоро вилоятларида ўсадиган *D. paradoxun* ўсимлиги этанолли ва сувли экстракцияларининг кимёвий таркиби ўрганилди.

Ажратиб олинган 1 ва 2 алкалоидларнинг ИҚ, ^1H ва ^{13}C ЯМР спектрлари ҳамда РТТ ёрдамида тузилишлари аниқланди [14-15]. 3, 4 ва 5 моддаларнинг тузилишини эса ИҚ, ^1H ва ^{13}C ЯМР спектр маълумотлари, шунингдек ДЕРТ тажрибасини таҳлил қилиш асосида аниқланди.

Аяконин (1), молекуляр формуласи $\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{NO}_7$, MC m/z : 451.2568 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Суюқ. ҳар. 175-177°C (метанол). С20-дитерпен алкалоидларининг аяконин типига мансуб, ^1H ЯМР спектри таҳлилига кўра, кучли майдон 0.69 м.у. (3H, с, H-18) соҳасида синглет кўринишидаги метил гуруҳи резонанслашади. 4.96 ва 5.07 м.у. (2 H, дд, $J=1.08, 2.14$ Гц, = CH_2) метилен гуруҳига хос иккита протон дублет-дублет кўринишидаги сигналларни намоён этади.

ИК спектрида (KBr, ν_{\max} , cm^{-1}): 3285, 3368 cm^{-1} сохадаги ютилиш чизиклари бирикма таркибида гидроксил гуруҳи, 1660, 935 ($=\text{CH}_2$), 1112, 1104, 1082 (C-O эфир) гуруҳлари борлигини кўрсатади [18].

Бу модданинг монокрисалли олинди ва РТТ ёрдамида таҳлил қилинди.

14-Дигидроделькозин (2), молекуляр формуласи $\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{NO}_7$, МС m/z : 451.2568 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Суюқ. ҳар. 210-212°C (метанол). С19-нордистерпен алкалоидларининг ликоктонин типига мансуб, ^1H ЯМР спектри таҳлиliga кўра, N-этил гуруҳига хос бўлган, кучли майдон соҳасида 1.06 м.у. (3H, т, $J=7.2$ Гц, H-21) триплет кўринишидаги асосий метил гуруҳи резонанслашади. 3.27, 3.28 ва 3.29 м.у. (9H, с, 3xOCH₃) соҳада тўққизта синглет кўринишидаги протон сигналлари бўлиб, бу метоки гуруҳига хос эканлигини кўрсатади.

ИК спектрда (KBr, ν_{\max} , cm^{-1}): 3457, 3268 (OH), 1462, 1443, 1401 (CH₂), 1360 (C-N), 1174, 1134, 1082 (C-O) гуруҳларига хос ютилиш чизиклари борлигини кўриш мумкин [19].

14-Дигидроделькозин алкалоидининг монокрисалли олинди ва РТТ ёрдамида таҳлил қилинди.

Неолин (3), молекуляр формуласи $\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{NO}_6$, МС m/z : 437.2776 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Суюқ. ҳар. 164-166°C. С19-нордистерпен алкалоидларининг аконитин типига мансуб бўлиб, ^1H ЯМР спектрида N-этил гуруҳига хос бўлган 1.13 м.у. (3H, т, $J=7.2$ Гц, H-21) кучли майдон соҳасида триплет кўринишидаги метил гуруҳи ва 3.32, 3.34 ва 3.35 м.у. (9H, с, 3xOCH₃) соҳада метоки гуруҳига хос тўққизта протон синглет кўринишида резонанслашади.

^{13}C ЯМР спектрида 24 та углерод сигналларини, Метокси гуруҳига хос бўлган 56.46, 58.03, 59.35 м.у. углерод сигналлари кузатилади. DEPT тажрибаси таҳлиliga кўра, 10 та CH, 7 та CH₂, 4 та CH₃ сигналларини кўриш мумкин.

ИК спектр (KBr, ν_{\max} , cm^{-1}): 3572, 3533, 3300 (OH), 1492, 1452, 1401 (CH₂), 1364 (C-N), 1112, 1104, 1082 (C-O) хос ютилиш чизиклари мавжуд [19].

Номинин (4), молекуляр формуласи $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{NO}$, МС m/z : 297.2093 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Суюқ. ҳар. 258-260°C (этанол). С20-дистерпен алкалоидларининг гетизин типига мансуб, унинг ^1H ЯМР спектрида 0.99 м.у. (3H, с, H-18) кучли майдонида битта метил гуруҳига, 2.24, 3.25, 3.97 м.у. (3H, с, H-20, H-6, H-15) да протонларига, 4.92, 4.96 м.у. (2H, с, H-17) кучсиз майдон соҳаси томонга метенга хос синглет сигнал чизикларини кўриш мумкин. Метоки ва ацетокси гуруҳига хос чизиклар кузатилмайди.

^{13}C ЯМР спектрида 20 та углерод сигналларини, DEPT тажрибаси таҳлиliga кўра, 7 та CH, 8 та CH₂, 1 та CH₃ сигналларини кўриш мумкин.

ИК спектр (KBr, ν_{\max} , cm^{-1}): 3150 (OH), 1468, 1440 (CH₂), 1380 (C-N), 884 ($=\text{CH}_2$) хос ютилиш чизиклари мавжуд [19].

14-О-бензоилдиктиокарпин (5), молекуляр формуласи $\text{C}_{33}\text{H}_{43}\text{NO}_9$, МС m/z : 597.2938 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Суюқ. ҳар. 145-147°C (ацетон). С19-нордистерпен алкалоидларининг ликоктонин типига мансуб.

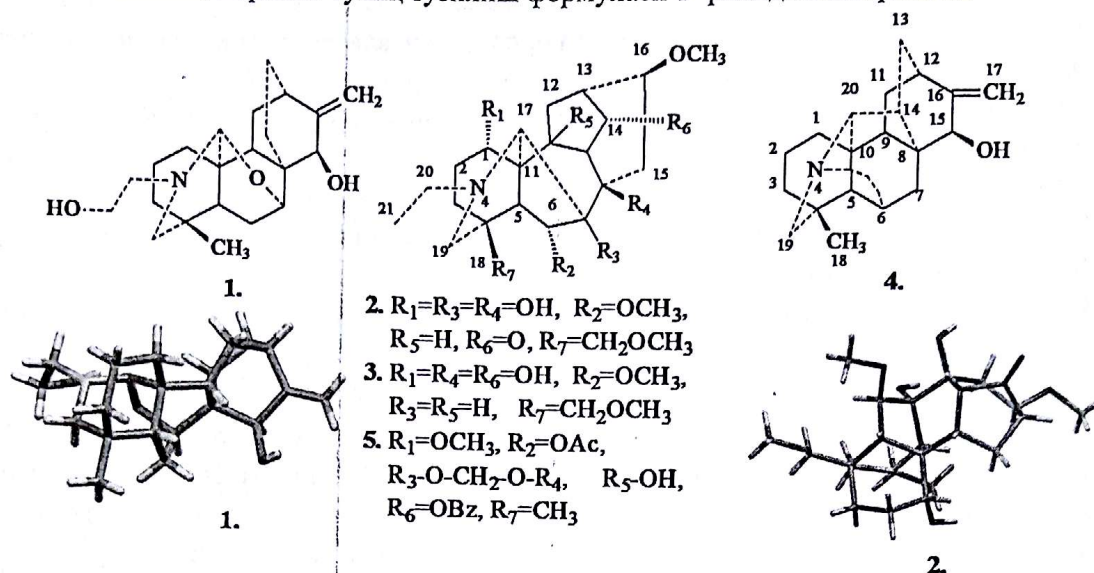
^1H ЯМР спектрининг кучли майдон соҳасида 0.89 м.у. (3H, с, H-18) ва 1.61 м.у. (3H, т, $J=7.12$ Гц, H-21) да метил гуруҳининг синглет ҳамда триплет кўринишида сигналлари, 2.04 м.у. (3H, с, OAc) да ацетил гуруҳига хос синглет сигнали, 3.27 ва 3.29 м.у. (6H, с, 2xOCH₃) соҳада метоки гуруҳига хос олти протон синглет резонанс чизиклари мавжуд. Модданинг кучсиз майдон соҳасида 4.85, 4.86 м.у. (2H, с, CH₂O₂) метелиндиокси гуруҳига хос 2 та синглет протон сигналларини кўриш мумкин.

^{13}C ЯМР спектрида 33 та углерод сигналлари мавжуд бўлиб, ароматик ҳалқага хос бўлган 128.42 м.у. (C-3', C-5'), 130.01 м.у. (C-2', C-6'), 130.84 м.у. (C-1'), 132.78 м.у. (C-4'),

166.87 м.у. (Ar-C=O), 170.23 м.у. (OC=O) ва 55.63 м.у., 56.12 м.у. да C-1, ҳамда C-16 метокси гуруҳига хос бўлган сигналларини кузатиш мумкин.

ИҚ спектр (KBr, ν_{\max} , cm^{-1}): 3510 (OH), 1742, 1722, 1605, 1540 (CH_2), 1380, 1285 (C-N), 1250, 1090 ($=\text{CH}_2$) хос ютилиш чизиқлари мавжуд [19].

Алкалоидларнинг тулик тузилиш формуласи 1- расмда келтирилган.



1-Расм. Алкалоидларнинг кимёвий тузилиши

Тадқиқот учун материаллар ва иш услублари. ИҚ спектрлари System 2000 IR Fier (Perkin-Elmer) спектрометрда KBr таблеткасида олинди. Масс спектрлари Waters ACQUITY® QDa™ спектрометрда қайд этилди. ЯМР спектри JNM-ECZ400R (Jeol, Япония) приборида, 400 МГц частотада олинди. ^1H ЯМР спектрларида ички стандарт сифатида ГМДС (0 м.д.) ишлатилган. ^{13}C ЯМР спектрида эритувчининг кимёвий силжиши (CDCl_3) ва ($\text{CDCl}_3+\text{CD}_3\text{OD}$). Алкалоидлар йиғиндисини ажратиш ва тозалаш L 100/160 μkm , KSK 70-100 маркали силикагель ҳамда алюминий оксидли сорбентлар билан тўлдирилган шиша колонкаларда амалга оширилди. Юпқа қатламли хроматография учун Sigma-Aldrich, silufol L/W 10×20см, 254 нм (Германия) пластинкаси ва хлороформ-метанол (аммиак) 5:1, 9:1, 15:1 системалари қўлланилди. Очилтириш учун йодли камера ва Драгендорф реактивидан фойдаланилди.

Ўсимлик хом ашёси Ўзбекистон худудида ёввойи ҳолда ўсадиган, бир йиллик *Delphinium* туркум ўсимлиги ҳисобланади. У Устюрт, Қизилқум, Тянь-Шанда кенг тарқалган бўлиб, кимёвий таркиби ўрганилмаган. Биз Ўзбекистон Республикасининг Навоий вилоятидан гуллаш даври, апрел-май ойларида (29.04.2017 йил) терилган 0,935 кг *D. paradoxum* ўсимлигининг ер устки қисмини этанол ва сувда экстракциялари амалга оширилди. Ўсимликнинг қуруқ массасига нисбатан 2.876 г (0.31%) хлороформли алкалоидлар йиғиндиси ва 49 г (5.24%) полисахаридлар олинди. Ўсимликдан хлороформли алкалоидлар йиғиндисини ажратиш схемаси 2-расмда келтирилган.

Хлороформли алкалоидлар йиғиндисини метанол эритмаси билан ишлов берилганда аяконин (1) [14-15] кристалл ҳолда ажратилган. Қолган алкалоидлар йиғиндиси кўп фазали рехроматографик усулда силикагелли колонкада 200:1 дан 1:1 гача хлороформ-метанол эритувчилар аралашмасида фракцияларга ажратилди. Ажратилган фракциялар алюминий оксидли ва силикагелли колонкаларда (1:30 дан 1:60 нисбатларда) қайта хроматографиялаш

АДАБИЁТЛАР

1. Tianpeng Yin, Le Cai, Zhongtao Ding, RSC Advances 2020, vol.10, pp.13669 - 13686.
2. LiL.Q., Yuichi K., Flora of China, 2001, vol. 6, pp. 149 - 222.
3. Флора СССР. - М.-Л.: АН СССР. 1937, Том VII, 101-183 с.
4. Флора УзССР. – Ташкент: АН УзССР. 1953. Том II, 449 - 459 с.
5. Юнусов М.С., Russian Chemical Bulletin, Intern. Ed. 2011, vol. 60, N.4, pp. 633 - 638.
6. Dzhakhangirov F.N., Sultankhodzhaev M.N., Tashkhodzhaev B., Salimov B.T., Chemistry of Natural Compounds. 1997, vol. 33, N.2, pp. 190-202.
7. Tursunkhodzhaeva F.M., Dzhakhangirov F.N., Salimov B.T., Chemistry of Natural Compounds. 2016, vol. 52, No. 5, pp. 849 - 852.
8. Dzhakhangirov F.N., Kasymova K.R., Sultankhodzhaev M.N., Salimov B.T., Usmonova S.K., Shakirov R.Sh., Chemistry of Natural Compounds. 2007, vol. 43, No. 5, pp. 581 - 589.
9. Bello-Ramirez A.M., Nava-Ocampo A.A., Fundamental & Clinical Pharmacology. 2004, vol. 18, pp. 157 - 161.
10. Wada K., Hazawa M., Takahashi K., Mori T., Kawahara N., Kashiwakura I., J.Nat.Med. 2011, vol. 65, pp. 43 - 49. Ines C.D., Reina M., Gavin J.A., Colama A.G., Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen. 2006, vol. 61, pp. 11 - 18.
11. Тураева С.М., Курбанов У.Х., Курбанова Э.Р., Аллакулова С.Б., Евразийский союз ученых (ЕСУ) Ежемесячный научный журнал. 2020, Том 2, № 10 (79), С. 71 - 74.
12. Курбанов У.Х., Тураева С.М., Mukarramov N.I., Ташходжаев Б., Mukarramov N.I., Нигматуллаев А.М., Химия природных соединений, 2021, №1, С. 166 - 167.
13. Kurbanov U.Kh., Mukarramov N.I., "International Conference on Chemical Engineering and Chemistry" December 7-8, Berlin, Germany, 2020.
14. Ahmad Sh., Ahmad H., Khan H.U. et al., Journal of Molecular Structure, 2016, vol. 1123, pp. 441 - 448. Salimov B.T., Yunusov M.S., Химия природных соединений, 1981, С. 530.
15. Эшбеков А.Э., Маликова М.Х., Рахманбердыева Р.К., Межлумян Л.Г., Хидоятова Ш.К., Гусокова С.Д., Химия природных соединений, 2021, №1, С. 5 - 9.
16. Pelletier S.W., Sawhney R.S., Desai H.K., Mody N.V., Journal of natural products, 1980, vol. 43(3), pp. 395 - 406.
17. Azimova Sh.S., Yunusov M.S., Natural Compounds, Alkaloids, Springer, 2013, pp. 155 - 250.

У.Х.Курбанов, Н.И.Мукаррамов, А.М.Нигматуллаев, К.С.Жауынбаева

Delphinium paradoxum ўсимлиги алкалоидлари

Навой вилоятидан гуллаш даврида терилган *Delphinium paradoxum*– ўсимлигининг ер устки қисми таркибидан 2.876 г (0.31%) алкалоидлар йиғиндиси ва 49 г (5.24%) полисахаридлар олинди. Олинган алкалоидлар йиғиндисини колонкада бўлиш орқали ушбу ўсимликдан биринчи марта аяконин, 14-дигидроделькозин, неолин, номинин ва 14-О-бензоилдиктиокарпин дитерпен алкалоидлари тоза ҳолатда ажратиб олинди ва тузилишлари аниқланди.

У.Х.Курбанов, Н.И.Мукаррамов, А.М.Нигматуллаев, К.С.Жауынбаева

Алкалоиды из растения *Delphinium paradoxum*

Из надземной части растения *Delphinium paradoxum* собранного в Навоинской области в период цветения получена сумма алкалоидов 2.876 г (0.31%) и 49 г (5.24%) полисахаридов. Разделив полученную сумму алкалоидов на колонке, выделили впервые дитерпеновые алкалоиды аяконин, 14-дигидроделькозин, неолин, номинин и 14-О-бензоилдиктиокарпин в индивидуальном виде и доказана их структура.

U.Kh.Kurbanov, N.I.Mukarramov, A.M.Nigmatullaev, K.S.Jaun'bayeva

Alkaloids of the plant *Delphinium paradoxum*

The sum of alkaloids 2.876 g (0.31%) and 49 g (5.24%) of polysaccharides was obtained from the aerial part of the *Delphinium paradoxum* plant, collected during flowering in the Navoi region. Dividing the resulting sum of alkaloids on a column, the diterpene alkaloids ajaconine, 14-dihydrodelcosine, neoline, nominine and 14-O-benzoyldictyocarpine were isolated for the first time individually and their structure was proved.

Ўзбекистон Республикаси Фанлар академияси
академиги С.Ю.Юнусов номидаги
Ўсимлик модалари кимёси институти

Қабул қилинди 22.06.2022