

O`ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIY VA O`RTA MAXSUS

TA`LIM VAZIRLIGI

TERMIZ DAVLAT UNIVERSITETI

TEXNIKA FAKULTETI

“KIMYO” KAFEDRASI

XIDIROVA FERUZA KOMIL QIZI

“OZBEKISTON SHAROITIDA IQLIMLASHTIRILGAN LOLA DARAXTI
ALKALOIDLARINI TADQIQ ETISH” МАВЗУСИДАГИ

5140500-kimyo ta`lim yo`nalishi bo`yicha bakalavr darajasini olish uchun

BITIRUV MALAKAVIY ISHI

“Himoyaga tavsiya etiladi”

Kimyo kafedrası mudiri

_____dost Aliqulov R.V.

2017 y “_____” _____

ILMIY RAHBAR:

_____kfn Allaberdiyev F.H.

2017y ”__” _____

TERMIZ-2017 Y

MUNDARIJA

Kirish.....	3
I. Adabiyotlar tahlili.....	5
1.1. Alkaloidlar tasnifi.....	5
1.2. Aporfin alkaloidlari va ularning hosilalari.....	15
1.3. Aporfin alkaloidlarining tuzilishini aniqlashning klassik usullari.....	26
II. Tanlangan ob`ektlar va tadqiqot metodlari.....	35
2.1. Alkaloidlarni analiz qilish usullari.....	35
2.2. Liriodendron tulipifera alkaloidlari analizi.....	41
2.3. Liriodendron tulipifera o`simligi alkaloidlar yig`indisini bo`lish va ajratish.....	42
III. Olingan natijalarning umumlashtirilgan muhokamasi.....	45
3.1. Liriodendron tulipifera o`simligi alkaloidlari	45
3.2. Liriodendron tulipifera o`simligi alkaloidlari tuzilishini aniqlash. Lirinidinning tuzilishi.....	49
Xulosa va takliflar.....	53
Foydalanilgan adabiyotlar ro`yxati.....	54

KIRISH

Tadqiqotning dolzarbligi.

Quyi molekulali biologik faol birikmalar qatorida alkaloidlar muhim o`rinni egallaydi. Boshqa tabiiy birikmalar sinfidan farqli ravishda, bu guruh birikmalari tuzilishi jihatidan chegaralanmagan va asosiy azot atomi saqlashi bilan umumiylik kasb etadi. Bu esa ko`p sonli, turli xil alkaloidlar va ularning organik kimyoga, shuningdek, ularning amaliy va ilmiy tibbiyotda o`ziga xos ahamiyatli o`rin kasb etishidan iborat.

Adabiyot ma`lumotlaridan ma`lumki alkaloidlar kimyosida, ayniqsa, aporfin alkaloidlari boshqa tur vakillari ichida o`ziga xos muhim o`rin egallaydi. Buni biz glausin, liriodenin, remerin va boshqa aporfin alkaloidlari misolida ko`rishimiz mumkin.

Ma`lumki, biz o`rganayotgan Liriodendron tulipfira – Lola daraxti o`simligi aynan aporfin guruhiga mansub alkaloidlariga boydir.

Yuqorida keltirilgan ma`lumotlar Liriodendron tulipfira o`simligi alkaloidlarini o`rganish hozirgi kunda dolzarb tadqiqotlardan biri ekanligin ko`rsatadi.

Tadqiqotning maqsad va vazifalari.

Tadqiqotning maqsad va vazifalari quyidagilardan iborat:

- Liriodendron tulipfira o`simligining o`ziga xos xususiyatlarga ega alkaloidlarini sof toza holda ajratib olish;
- Ularning fizi-kimyoviy xossalarini, hamda spektr ma`lumotlarini o`rganish;
- Ajratib olingan ma`lum alkaloidlarni identifikatsiyalash;
- Ayrim alkaloidlarni fizik-kimyoviy usullar asosida tuzilishini aniqlash.

Tadqiqotning amaliy ahamiyati.

Liriodendron tulipifera o`simligi o`zida tropan qatori alkaloidlarini saqlaydi. Ular tibbiyotda turli kasalliklarni davolashda keng qo`llaniladi. Masalan, bu o`simlikdan ajratib olingan bir qator alkaloidlar glautsin, liriodenin, remerin va boshqalar keng ta`sir doirali fiziologik faol birikmalardir. Bu esa Liriodendron tulipifera o`simligining alkaloidlarini o`rganish nazariy va amaliy ahamiyatga ega ekanligini ko`rsatadi.

I. ADABIYOTLAR TAHLILI

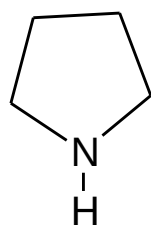
1.1. Alkaloidlar tasnifi

Tarkibida alkaloidlar boʻlgan oʻsimliklarni sinflarga boʻlishda ular tarkibidagi alkaloidlarning uglerod-azotli skeletining tuzilishi asos qilib olingan. Shunga koʻra dorivor vosita sifatida ishlatiladigan alkaloidlar va ularni oʻz tarkibida saqlovchi dorivor mahsulotlar quyidagi sinflarga boʻlinadi [1,2,3]:

1. Ochiq zanjirli (atsiklik) va azot yon zanjirda boʻlgan alkaloidlar.

Atsiklik alkaloidlarga sferofizin, azot yon zanjirda boʻlgan alkaloidlarga efedrin, kapsaitsin, kolxitsin va boshqa alkaloidlar kiradi.

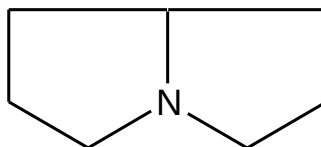
2. Pirrolidin unumlari boʻlgan alkaloidlar.



Pirrolidin

Pirrolidinning oddiy unumlariga gigrin, kuskgigrin, karpain va boshqa alkaloidlar kiradi.

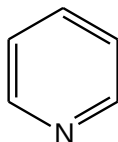
3. Pirrolizidin – geliotridin (pirrollidinning ikki molekulasini azot orqali jipslangan birikmasi) unumlari boʻlgan alkaloidlar.



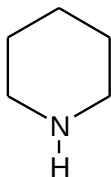
Pirrolizidin

Pirrolizidin unumlariga platifillin, sarratsin, trixodesmin, inkanin va boshqa alkaloidlar kiradi.

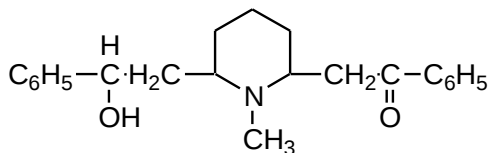
4. Piridin va piperidin unumlari bo`lgan alkaloidlar.



Piridin



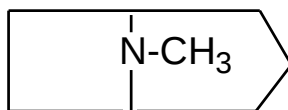
Piperidin



Lobelin

Piridin va piperidin unumlariga konini, lobelin, nikotin, anabazin, pelterin va boshqa alkaloidlar kiradi.

5. Tropan (piperidin bilan pirrolidinni azot orqali jipslangan birikmasi) unumlari bo`lgan alkaloidlar.

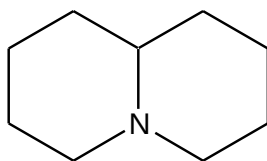


Tropan

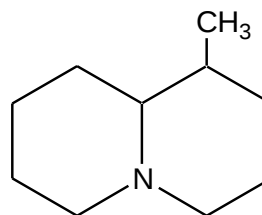
Tropan unumlariga atropin, giostsiamin, skopolamin, kokain va boshqa alkaloidlar kiradi.

Sekurinin alkaloidi ham piperidin bilan pirrolidinni jipslangan birikmasining unumiga (lekin tropan unumi emas) kiradi.

6. Xinolizidin (piperidinni ikki molekulasini yoki piperidin va piridinni azot orqali jipslangan birikmasi) unumlari bo`lgan alkaloidlar.



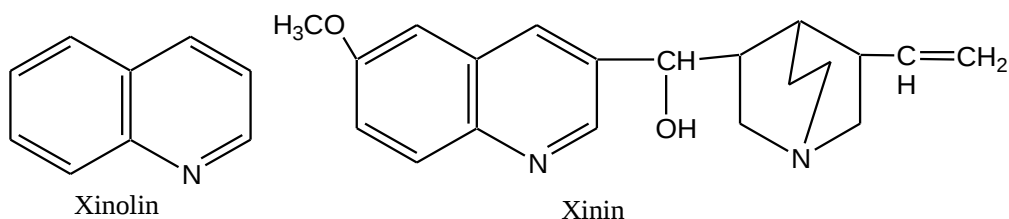
Xinolizidin



Lupinan

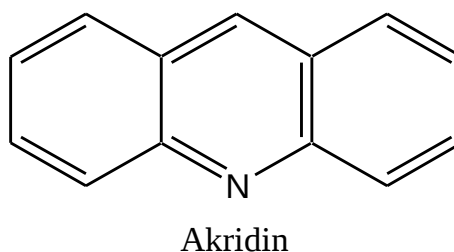
Xinolizidin unumlariga paxikarpin, tsitizin, termopsin, nufaridin va boshqa lupinan alkaloidlari kiradi.

7. Xinolin unumlari bo`lgan alkaloidlar.



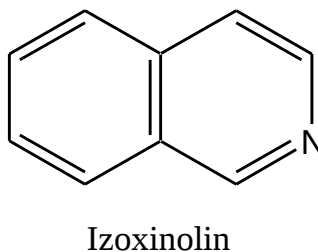
Xinolin unumlariga xinin, tsinxoxin, exinopsin va boshqa alkaloidlar kiradi.

8. Akridin unumlari bo`lgan alkaloidlar:



Akridin unumlariga rutadoshlar oilasiga mansub ba`zi tropic o`simliklarning alkaloidlari kiradi. Bu guruh alkaloidlar tabiatda kam tarqalgan.

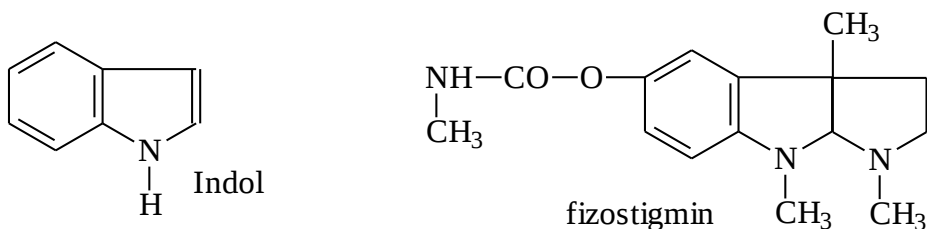
9. Izoxinolin unumlari bo`lgan alkaloidlar:



Bu guruh alkaloidlar o`simliklar dunyosida keng tarqalgan. Ularga izoxinolinni oddiy unumlari (salsolin, salsolidin va boshqalar), benzilizoxinolin (papaverin, narkotin va boshqalar), fenantrenizoxinolin (morfin, kodein, tebain va

boshqalar), fenantridinizoxinolin (galantamin va boqalar) hamda izoxinolinning ikki molekulasini birlashgan birikmasi – diizoxinolin (berberin tipidagi alkaloidlar) unumlari boʻlgan alkaloidlar kiradi.

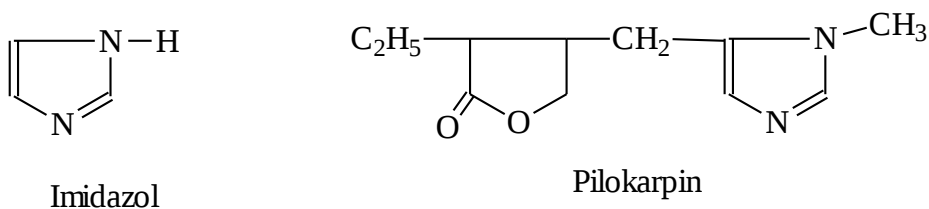
10. Indol unumlari boʻlgan alkaloidlar:



Indol unumlariga Strixnin, brutsin, rezerpin, aymalin, serpentin, fizostigmin, garmin, brevikollin, vinkamin, vinblastin, shoxkuya oʻsimligining alkaloidlari va boshqa alkaloidlar kiradi.

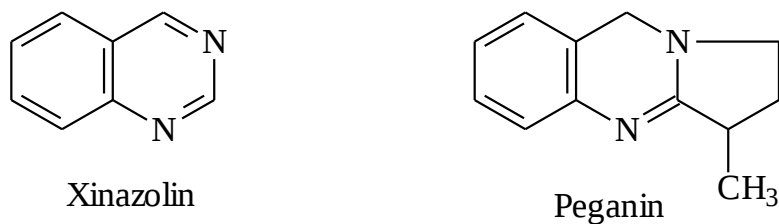
Bu guruh alkaloidlari ham oʻsimliklar dunyosida ancha keng tarqalgan.

11. Imidazol unumlari boʻlgan alkaloidlar:



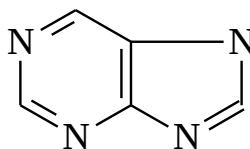
Imidazol unumlariga pilokarpin va boshqa alkaloidlar kiradi.

12. Xinazolin unumlari boʻlgan alkaloidlar:



Xinazolin unumlariga febrifugin, izofebrifugin, peganin va boshqa alkaloidlar kiradi.

13. Purin unumlari bo`lgan alkaloidlar:



Purin

Purin unumlariga kofein, teobromin, teofillin va boshqa alkaloidlar kiradi.

14. Diterpin unumlari bo`lgan alkaloidlar.

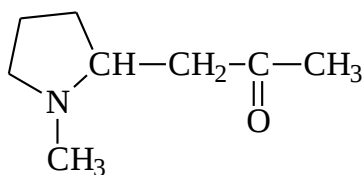
Diterpin unumlariga elatin, delsemin, metillikakonitin, akonitin, zongorin va boshqa alkaloidlar kiradi.

15. Tsiklopentanopergidrofenantren unumlari bo`lgan alkaloidlar (steroid alkaloidlar).

Steroid alkaloidlarga solasonin, solanin, chakonin, psevdoiervin, veratrozin va boshqalar kiradi.

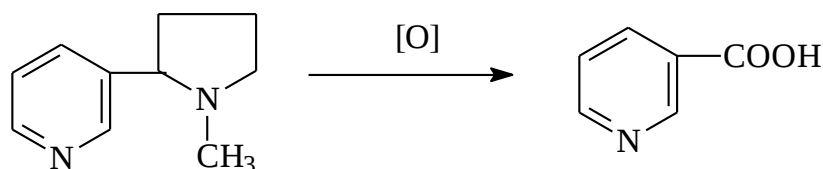
1. Pirrolidin, piperidin va piridin qatori alkaloidlari.

Gigrin. Janubiy Amerikada o`sadigan koka (Erythroxylon coca) o`simligi barglaridan ajratib olingan, umumiy stimullovchi ta`sirga ega:



Gigrin

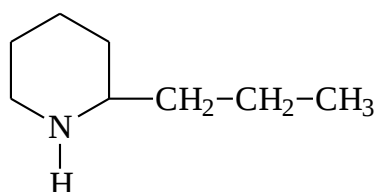
Nikotin. Tamaki barglarida 8% gacha boʻladi. Kuchli zaharli modda boʻlib, uning bir necha milligrammi ogʻir zaharlanishga olib keladi. 40 mg I odamni halokatga olib keladi. Qishloq xoʻjaligida insektisid sifatida ishlatiladi. U qattiq sharoida oksidlanganda nikotin kislotasi hosil boʻladi.



Nikotin

Nikotin kislotasi

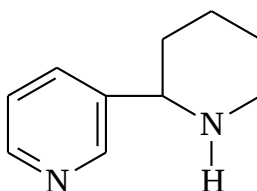
Koniin. Conium maculatum oʻsimligidan ajratib olingan oʻtkir hidli, kuchli zaharli modda boʻlib harakatlantiruvchi nervlarning uchlariga taʼsir etib shol boʻlishiga olib keladi.



Koniin

Anabazin. U qirqboʻgʻin (*Anabasis aphylla*) oʻsimligidan ajratib olingan. Qishloq xoʻjaligida kontaktli insektisid sifatida ishlatiladi. Uning asosida dorivor vositalar ham sintezlangan. Masalan, anabazin gidrohlordi nikotinizmga qarshi (chekuvchilarga) qarshi ishlatiladi.

Lobilen va unga oʻxshash alkaloidlar nafas olishni stimullashda ishlatiladi.

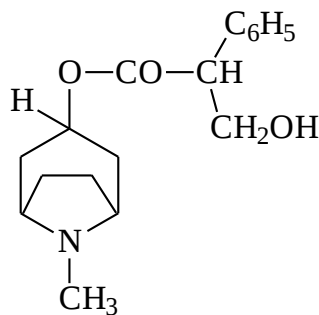


Anabazin

2. Tropan qatori alkaloidlari

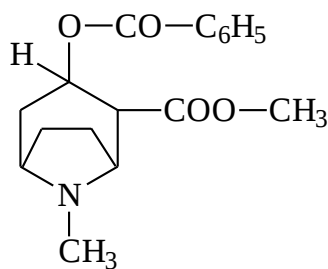
Tropan qatori alkaloidlarining eng muhim vakillaridan atropine va kokainlarni misol qilish mumkin.

Atropin dorivor belladonna va bangidevona o'simliklaridan ajratib olingan. Belladonna ekstrakti ko'z qorachig'ini kattalashtirish xossasiga ega. Shu ekstrakt tarkibida ko'zning qorachig'ini kattalashtiradigan modda atropine alkaloidi ekanligi aniqlangan.



Atropin

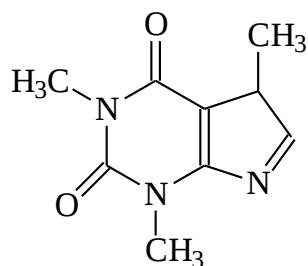
Kokain. Janubiy Amerikada o'sadigan koka daraxtidan ajratib olingan va og'riqni qoldiruvchi vosita sifatida operatsiyalarda ishlatiladi va narkotik xususiyatga ega. Shu sababli unga kishi tez o'rganib qoladi (kokainizm).



Kokain

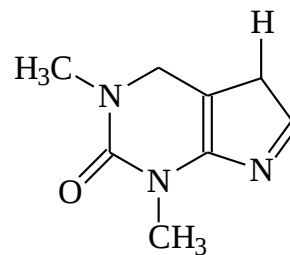
3. Purin qatori alkaloidlari.

Purin qatori alkaloidlariga ksantinining metillangan hosilalari kiradi. Ular choy barglari, kofe va kakaodan olinadi:



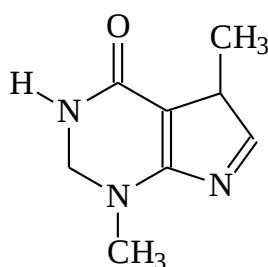
Kofein

(1,3,7-trimetilksantin)



Teofillin

(1,3-dimetilksantin)



Teobromin

(1,7-dimetilksantin)

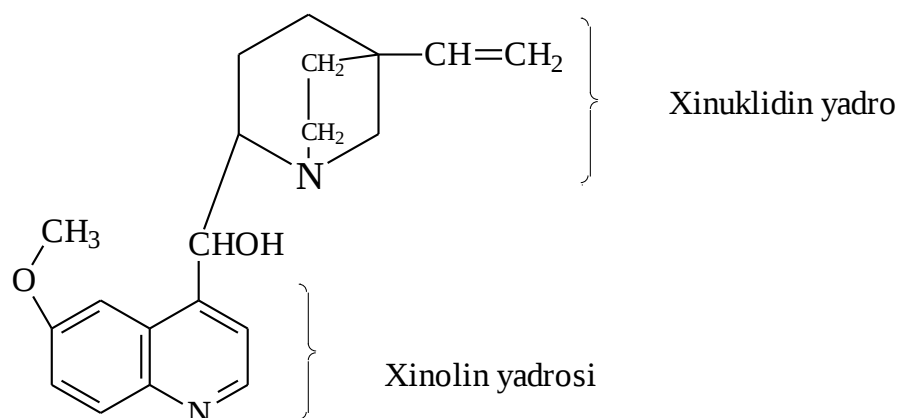
Kofein, teofillin va teobromin ksantinining metillanishidan hosil bo`ladi.

Kofein markaziy nerv sistemasini qo`zg`atuvchi va yurak ishini stimullovchi vosita sifatida ishlatiladi.

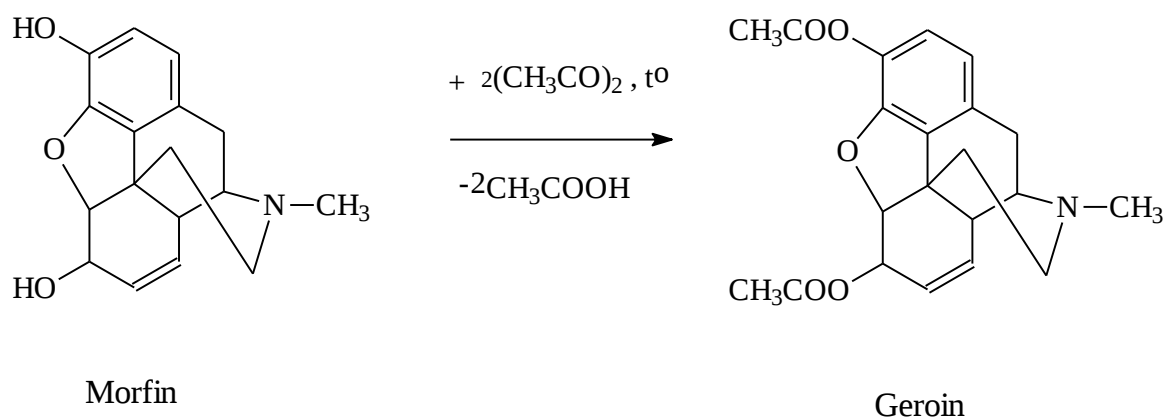
Teofillin va teobrominlarning bunday ta`siri ancha kuchsiz namayon bo`ladi, lekin ular etarli darajada siydik haydash hossasiga ega bo`lib diuretiklar hisoblanadi.

4. Xinolin va izoxinolin qatori alkaloidlari.

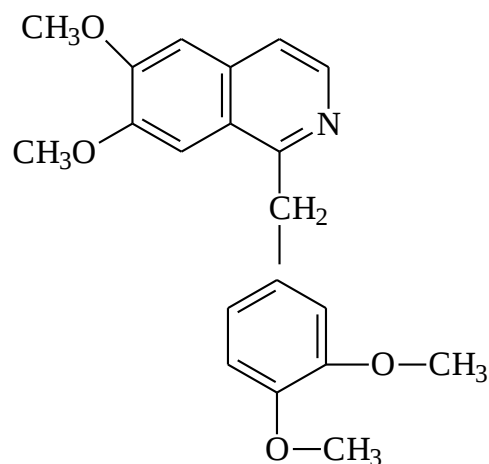
Xinolin qatori alkaloidlarga xinna daraxti po`stlog`idan ajratib olinga va hozirgacha malyariga qarshi qo`llaniladigan eng effektiv vositalardan biri bo`lgan xinin kiradi. U xinolin va xinuklidin geterosiklik sistemalardan tashkil topgan.



Xinolin va izoxinolin geteroasoslari yadrosi ko`knori alkaloidlari tarkibiga ham kiradi. Morfin kuchli og`riqni qoldiruvchi vosita bo`lib, uni ichgan odam tez o`rganib qoladi, uning diatsetil hosilasi heroin morfinga qaraganda ham kuchliroq ta`sirga ega. Lekin odam unga yanada tezroq o`rganadi:



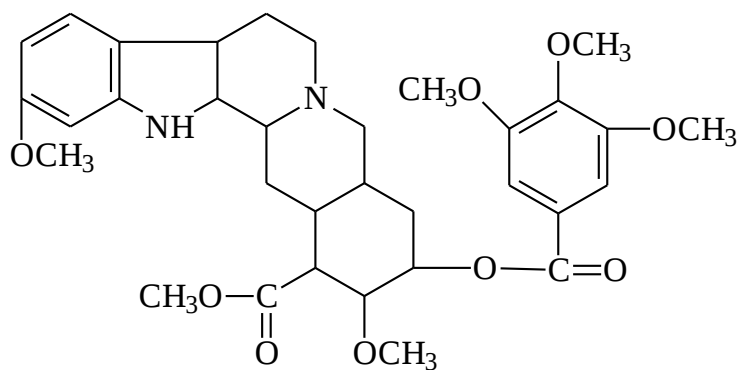
Izoxinolin qatri alkaloidlariga papaverin misol bo`la oladi. Papaverin ham ko`knoridan olingan. Uning xlorid kislota bilan tuzi sanchiqlar, gipertoniya va stenokardiyada spazmatik vosita sifatida ishlatiladi.



Papaverin

5. Indol va imidazol qatori alkalodlari.

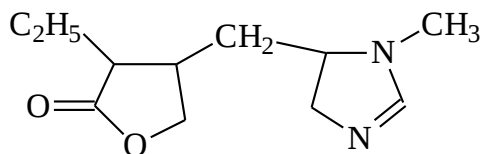
Indol yadrosi ko'pchilik alkaloidlarning tarkibiga kiradi. Misol uchun rauvolfiya o'simliklarining har xil turlarida uchraydigan rezerpin va chilibuxi o'simligidan (qusturuvchi yong'oq) olingan strixninlar tarkibiga kiradi.



Rezerpin

Rezerpin yaqqol gipotenziv (qon bosimini tushuruvchi) faollikka ega bo'lgan dorivor modda sifatida meditsinada keng qo'llaniladi.

Strixnin esa kuchli zahar, lekin kam miqdorda qo`zg`otuvchi xususiyatga ega, shu sababli u organism faoliyatini normallashtirishda ishlatiladi. Imidazol halqasini tutgan alkaloidlar kam uchraydi. Ularga misol qilib pilokarpinni ko`rsatish mumkin.



Pilokarpin

Pilokarpin ko`z kasalliklarini davolashda keng qo`llaniladi.

1.2. Aporfin alkaloidlar va ularning hosilalari

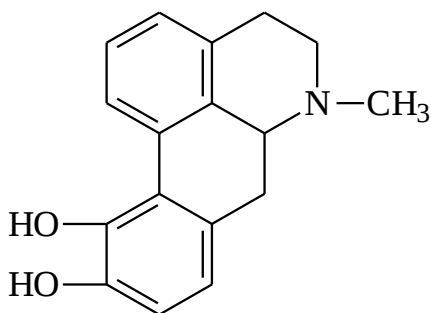
Glaucium turkumiga mansub o`simliklar alkaloidlari tarkibi Chexoslovakiya, Bolgariya, Ispaniya, Eron kabi davlatlarda, shuningdek ba`zi turlari Ozbekistonda ham o`rganilgan.

1901 yilda Fisher tomonidan Gluteum o`simligidan ajratib olingan dastlabki glausin [1] alkaloidi, 1911 yilga kelib Gadamer tomonidan uning tuzilishi isbotlangan [2].

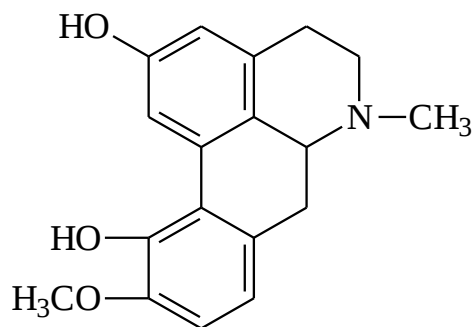
Glaucium turkumi o`simliklarining alkaloidlar tarkibini alkaloidlar kimyosini rivojlantirgan kimyogar olimlar A.P. Orexov, R.A. Konovalov, S.Yu. Yunusov tomonidan o`rganildi [1].

Glaucium turkumi o`simliklaridan topilgan izoxinolin alkaloidlarining asosiy qismini aporfinlar o`z ichiga oladi. Masalan, G. fimbrilligerumdan ajratib olingan alkaloidlarning deyarli barchasi aporfin guruhiga mansub. Shuning uchun biz aporfin guruhi alkaloidlari bilan tanishib chiqamiz.

Aporfin alkaloidlarining birinchi vakili aporfin (1) va morfotebainlar (2) ko`knori (*Papaversomniferum*) o`simligining asosiy alkaloidlari morfin va tebainlarning tuzilishini o`rganish jarayonida laboratoriya sharoitida sintez qilingan [2].

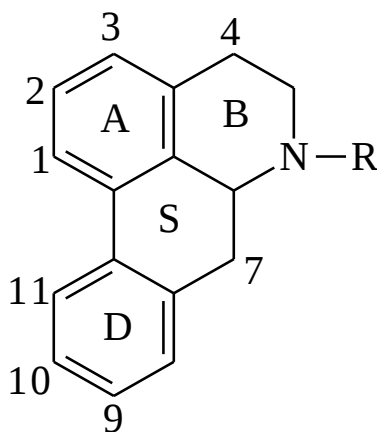


(1)



(2)

Bu birikmalar molekulasida aporfin nomini olgan quyidagi (3) skelet yotadi .

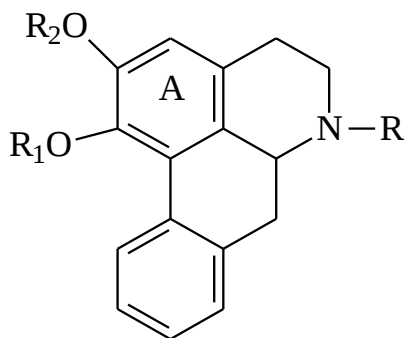


(1)

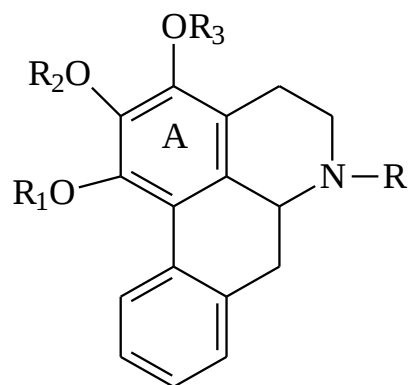
Aporfin alkaloidlarining tuzilishi tahlili shuni ko`rsatadiki, shu guruhga mansub alkaloidlarning asosiy qismi di-, tri-, tetra- va pentagidroksi aporfinlarning hosilalari hisoblanib, ulardagi fenol gidroksil guruhi qisman yoki to`liq metoksil ($-OCH_3$), metilendioksi ($-OCH_2O-$) va boshqa guruhlarga almashgan bo`ladi va ular asosan A,B, va D halqalarda joylashadi. Barcha aporfinlarda metilendioksi guruhi A yoki D halqalarda bo`lishi mumkin [3].

O`rinbosar guruhlarning soni va ularning molekulasida joylanish o`rniga qarab aporfin alkaloidlarini asosan quyidagi besh guruhga bo`lish mumkin:

1. Faqat A halqada o`rinbosar guruhlar bo`lgan aporfinlar.

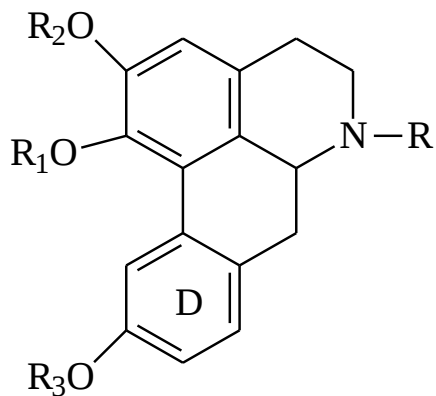


(3)

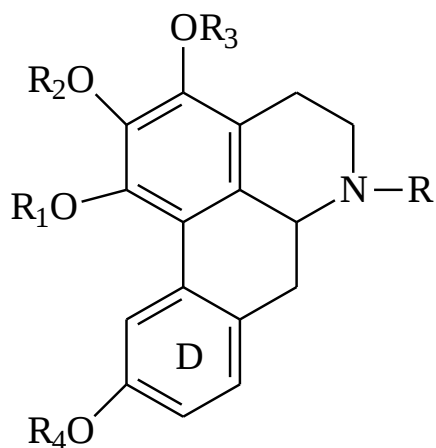


(4)

2. D halqada bitta o`rinbosar guruhi bo`lgan aporfinlar.

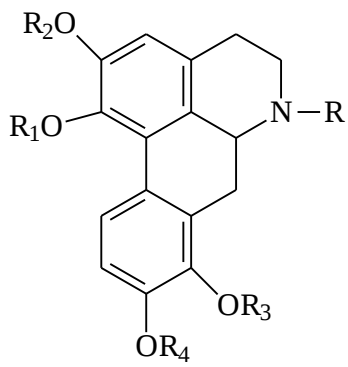


(5)

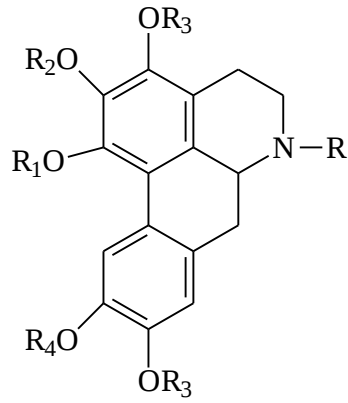


(6)

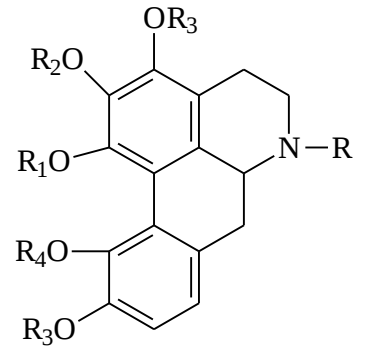
3. To`rtta o`rinbosar guruhlar C-1, C-2, C-3 (yoki C-10), C-9 (yoki C-11) holatda joylashgan aporfinlar.



(7)

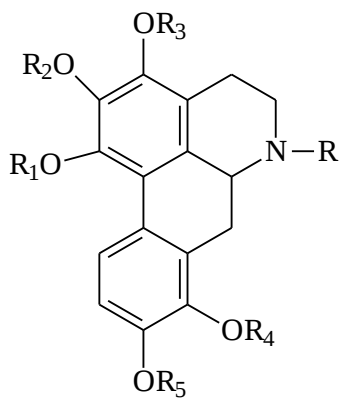


(8)

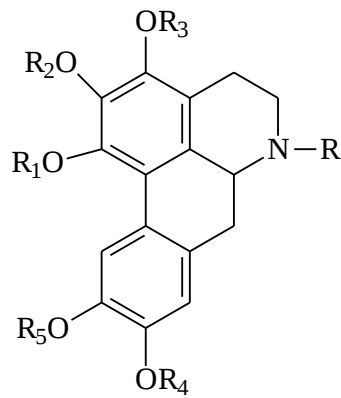


(9)

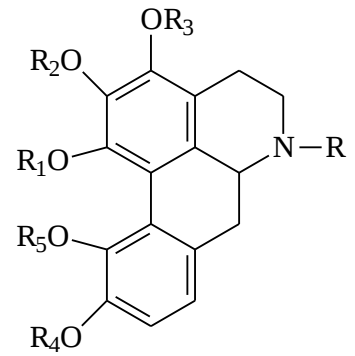
4. Beshta o`rinbosar guruhlar tutgan aporfinlar.



(10)



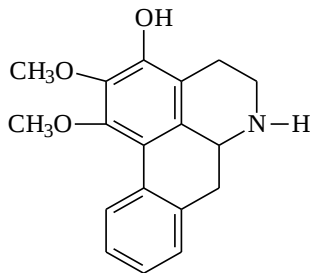
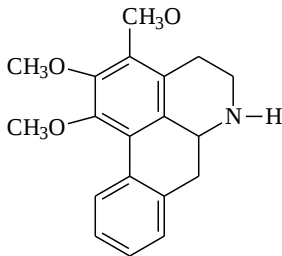
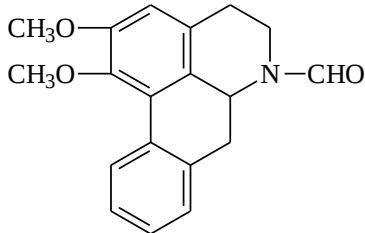
(11)

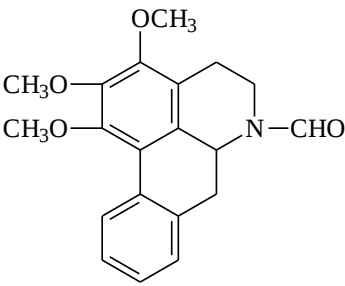
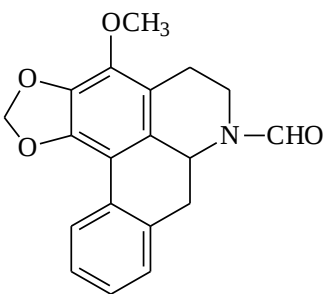
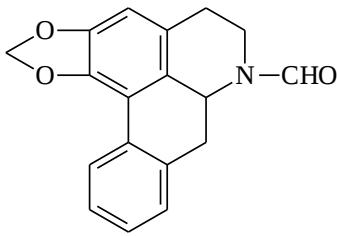
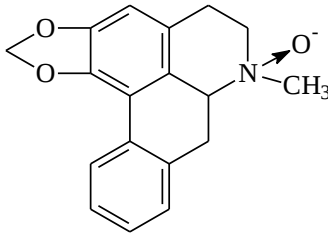


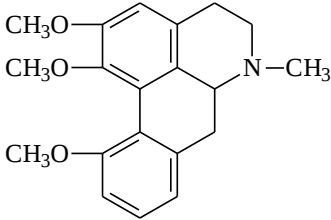
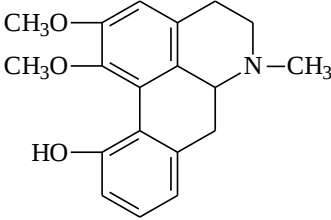
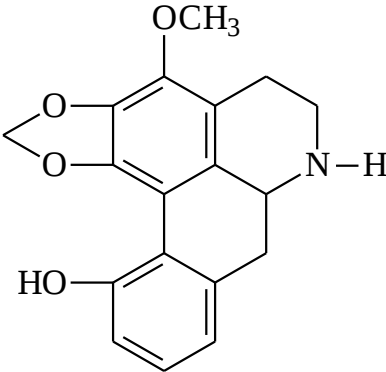
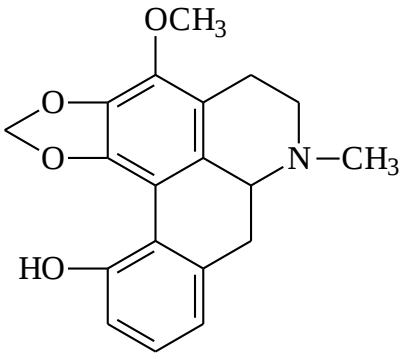
(12)

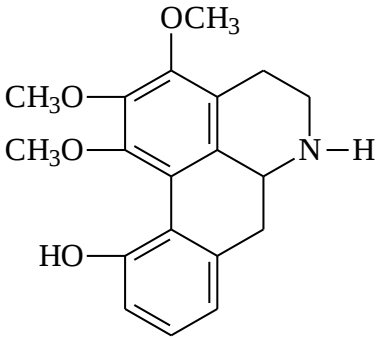
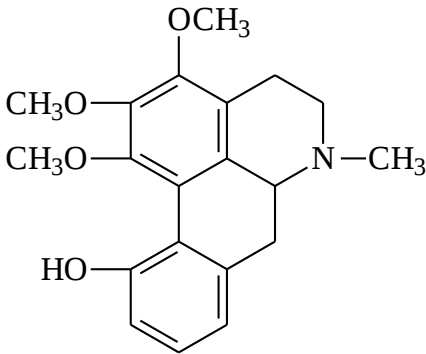
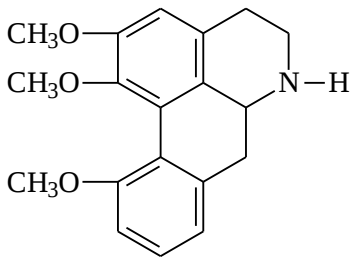
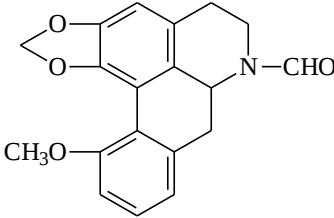
Ikkilamchi gidroksil (-OH) guruhi tutgan aporfinlar. Bu guruh alkaloidlarda gidroksil guruhi C-4 yoki C-7 holatlarda joylashgan bo`ladi. Keyingi yillarda bunday alkaloidlarning o`simlik olamida ko`plab uchrashi aniqlandi (1-jadval).

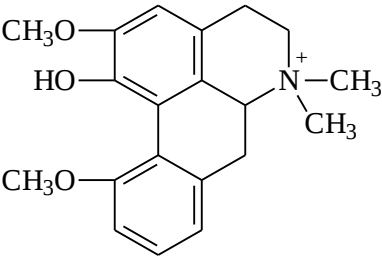
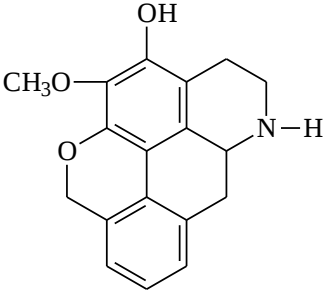
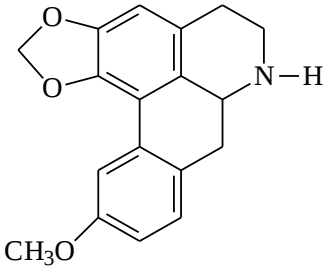
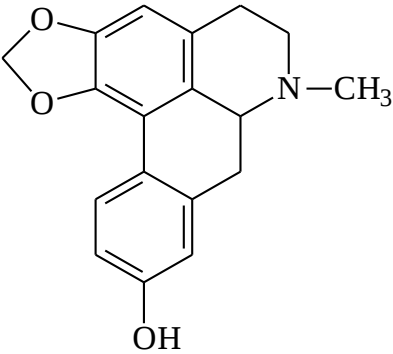
1-Jadval. Aporfin alkaloidlari

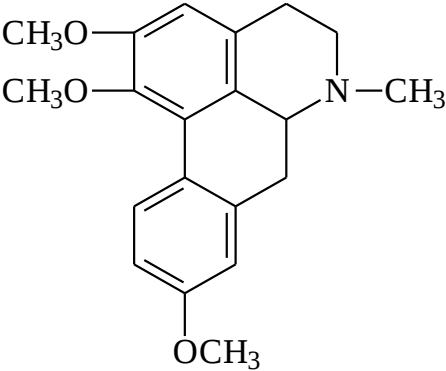
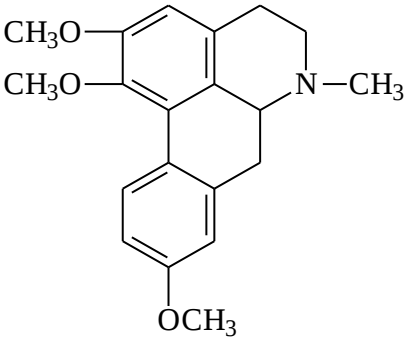
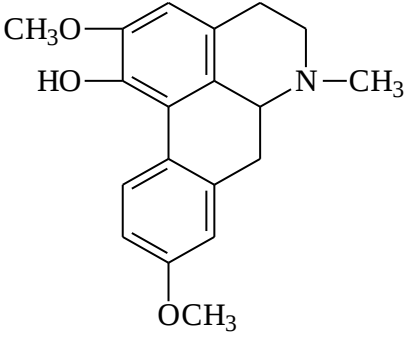
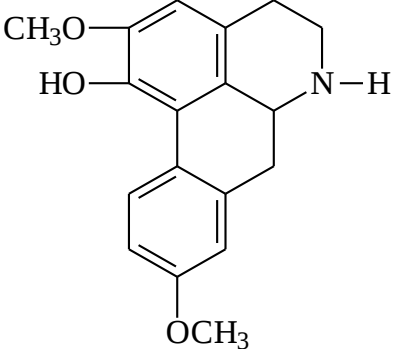
№	Alkaloidning nomi	Tuzilishi	Tabiiy manbai
1	2	3	4
1	(-)-3-gidroksi nornusiferin		Guatteria ouregou [7,9]
2	(-)-O-metilizopilin		Guatteria agotiana[7,9]
3	(-)-N-formilnornu- Siferin		Guatteria ouregou [7]
4	(-)-formouregin		Guatteria ouregou [7]

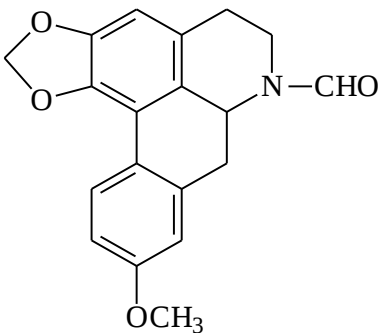
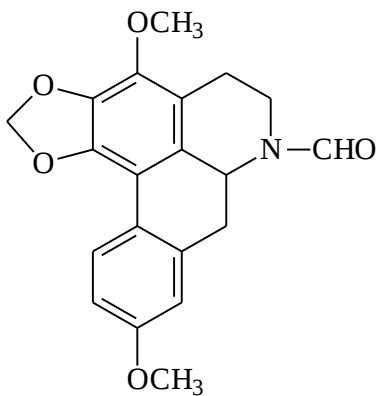
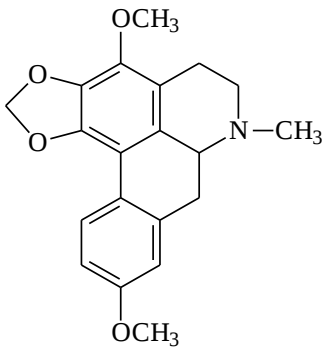
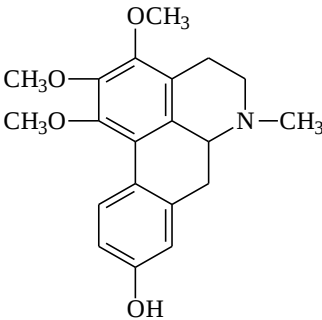
			
5	(-)-Norstefalagin		Artabotrus maingagi[10]
6	(-)-Formilanonain		Rollinia mucosa[13]
7	(+)-Remerin N-oksidi		Liriodendron tulipifera L.[14]
8	(+)-O-metilizotebain		Papaver orientale[15]

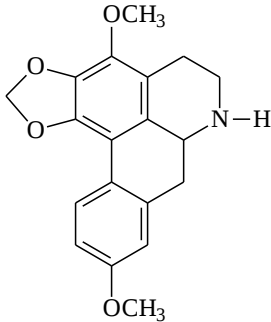
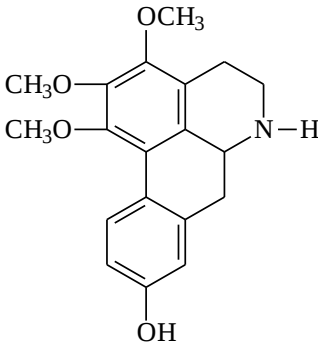
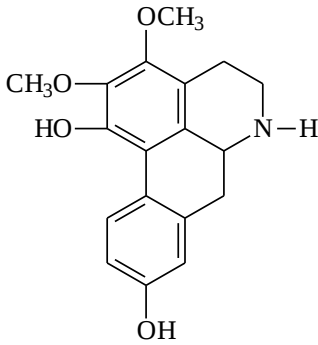
			
9	(+)-O-metilizotebaidin		Discaria serratifolia[16]
10	(-)-Elmerrillisin		Guatteria sagotiana[8]
11	(-)-N-metilelmerrillisin		Guatteria sagotiana[8]
12	(-)-Stenanterin		Neostenanthera gabonensis[17]

			
13	(-)-N-Metilstenanterin		Neostenanthera gabonensis[17]
14	(+)-O-Metilnorizotebain		Discaria chacage[12]
15	(-)-N-Formilputerin		Guatteria schomburgkiana[19]
16	(+)-N-metilizotebain		Papaver bruceatum[20,21]

			
17	(-)-Pentouregin		Guatteria ouregou [7]
18	(-)-Norlaurelin		Guatteria sagoteana[8]
19	(+)-Remerolin		Papaver fugax[5,6]
20	(-)-Remerolin		Stepania sasakii[16]

			
21	(+)-Opientin		Papaver orientale[15]
22	(+)-Orientinin		Papaver orientale[11]
23	(+)-1-gidroksi-2,9-dimetoksinoraporfin		Ocotea caesia[15]

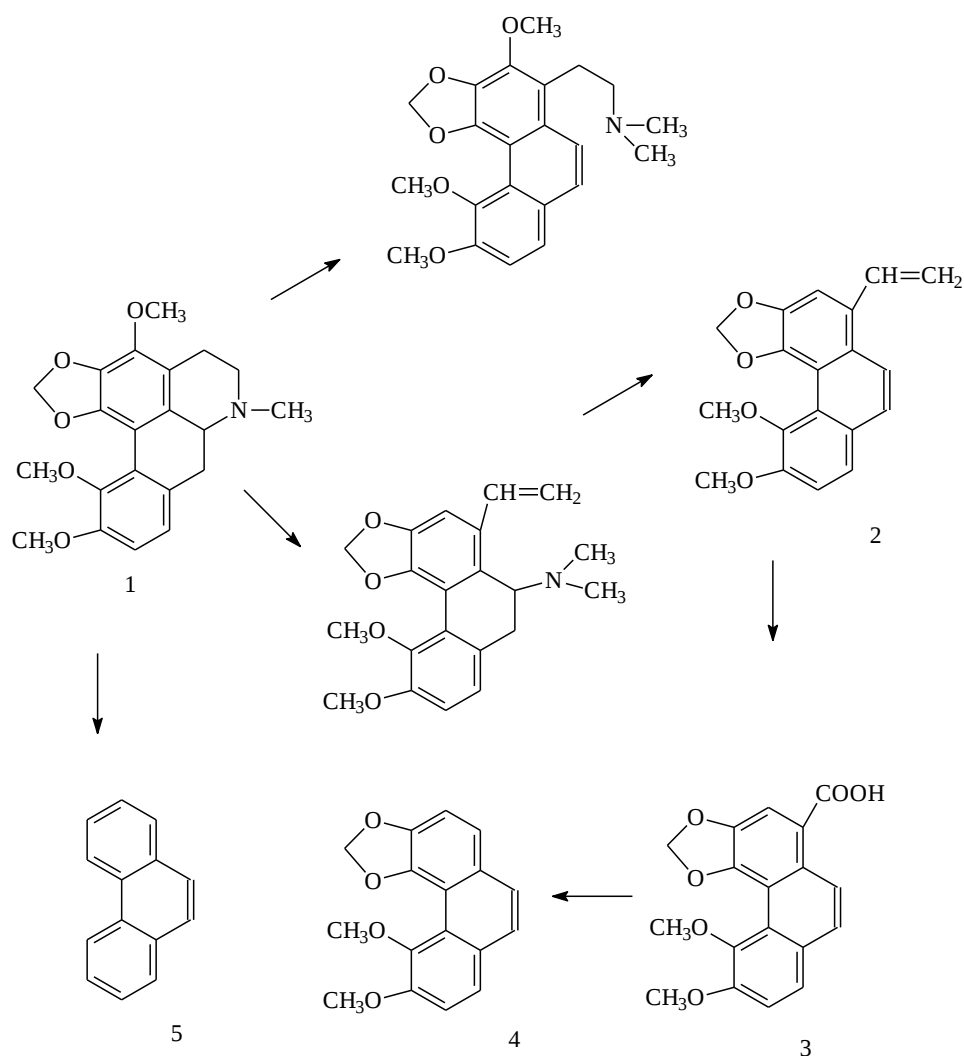
24	(-)-N-Formilksilopin		Duguetia obovata[16]
25	(-)-N-formilbuksifolin		Duguetia obovata[17]
26	(-)-N-metilbuksifolin		Duguetia obovata[18]
27	(-)-Uregattin		Guatteria ouregou [7]

28	(-)-Bukifolin		Xylopiadaniyella[12]
29	(-)-Oyreguattin		Guatteria ouregou [7]
30	(-)-Ouregattidin		Guatteria ouregou [7]

1.3. Aporfin alkaloidlarining tuzilishini aniqlashning klassik usullari

Boshqa guruh alkaloidlari kabi aporfinlarning tuzilishini aniqlashda umumiy mumtoz usullar Gofman bo'yicha parchalanish, oksidlanish, qaytarilish reaksiyalari va ularning sintezi katta ahamiyat kasb etadi.

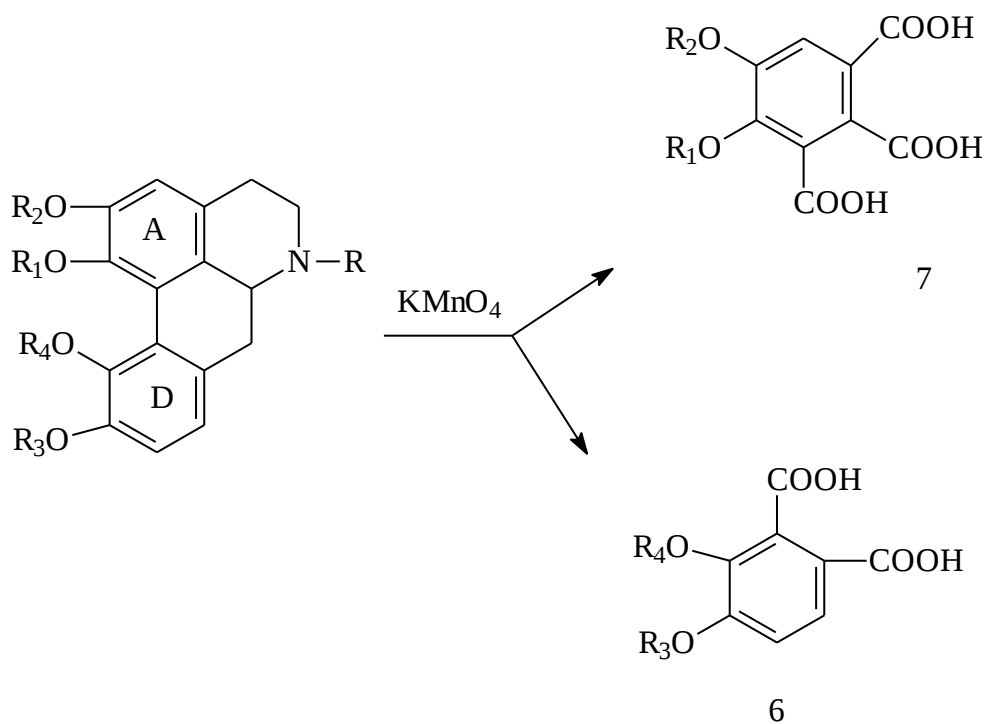
Gofman usuli bo'yicha aporfinlar masalan, O-metilbulbokapnin (1) ning ikki bosqichda parchalanishi natijasida tegishli o'rinbosar guruhlar bilan almashingan 8-vinilfenantren (2) hosil bo'ladi. 8-vinilfenantren (2) ni oksidlab tegishli fenantren karbon kislotalar (3), bu kislotalardan dekarboksillash reaksiyasi natijasida dastlabki aporfinlarning o'rinbosar guruglarining holatini aiqlashga imkon beruvchi fenantren hosilalari (4) olinadi [1,2]. Aporfin alkaloidlar rux kukuni bilan haydalganda tog'ridan to'g'ri fenantren (5) hosil bo'ladi (1-chizma).



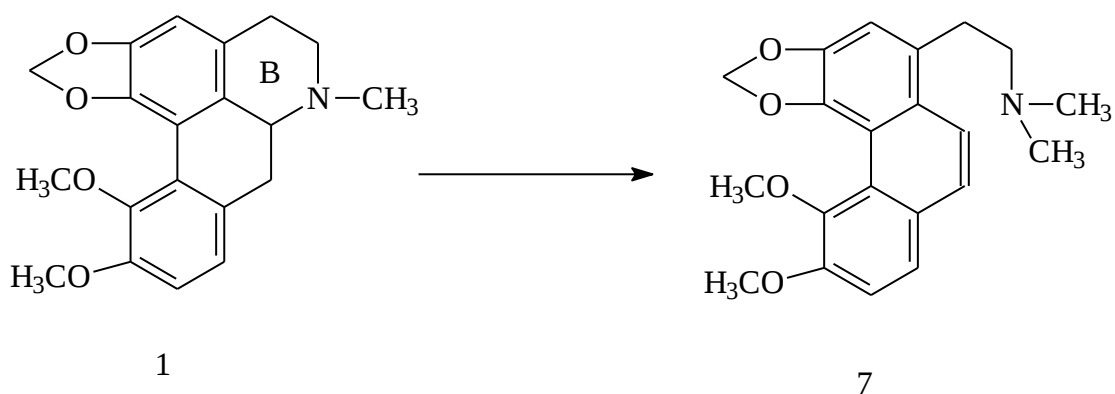
1-Chizma. O-metilbulbokapninning Gofman usuli bo'yicha parchalanishi.

Aporfinlar oksidlanganda oksidlovchining tabiati, kuchi, reaksiyaning sharoiti, hamda aporfinlar molekulasidagi o'rinbosar guruhlarning xarakteri va miqdoriga bog'liq holda turli oksidlanish mahsuloti hosil bo'ladi. Masalan, A va D

halqalarda o`rinbosarlar bo`lgan aporfinlar kaliy permanganate ta`sirida oksidlanganda benzoldi-(6), trikarbon (7) kislotalar hosil bo`ladi:



Aporfin alkaloidlar kislota xlorangidridlari va angidridlari (CH_3COCl , C_6H_5CJCl , $(CH_3CO)_2O$) ta`sirida molekuladagi pipiridin (B) halqasi oson uziladi, natijada optik faol emas, asos harakterga ega bo`lmagan fenantren (8) ning hosilasi hosil bo`ladi [1,2].



1948 yilda akademik S.Yu. Yunusov [1] aporfin alkaloidlar uchun xos bir qator quyidagi qonuniyatlarni yaratdi:

1. 1, 2, 9 va 1, 2, 9, 10 holatlarda o`rinbosar guruhlar bo`lgan aporfin alkaloidlarning solishtirma buruvchanligi $[\alpha]_D \sim 40-100^\circ$ oralig`ida bo`lib; 1, 2, 11 va 1, 2, 10, 11 holatlarda o`rinbosarlari bo`lgan aporfinlar esa ancha katta solishtirma buruvchanlikka ($[\alpha]_D \sim 200-300^\circ$) ega bo`ladi.

2. Optik faol emas aporfin des-asosi konsentrlangan nitrat kislota ta`sirida oksidlanganda mellofan (benzol 1, 2, 3, 4-tetrakarbon) kislotasi hosil bo`ladi. Agarda, aporfin alkaloidlarning A yoki D halqasida o`rinbosar guruhlar bo`lmasa, u holda mellofan kislota o`rniga benzol di- (A halqadan) yoki benzol trikarbon kislotalar (D halqadan) hosil bo`ladi.

3. Aporfin alkaloidlari molekulasidagi A yoki D halqalarning qaysi birida gidroksil guruh bo`lsa, oksidlanish birinchi shu gidroksil guruhi bo`lgan halqa hisobiga ketadi.

4. Metilendioksi guruhi tutgan aporfin alkaloidlarning deyarli ko`pchiligida bu guruh C-1 va C-2 holatda joylashadi.

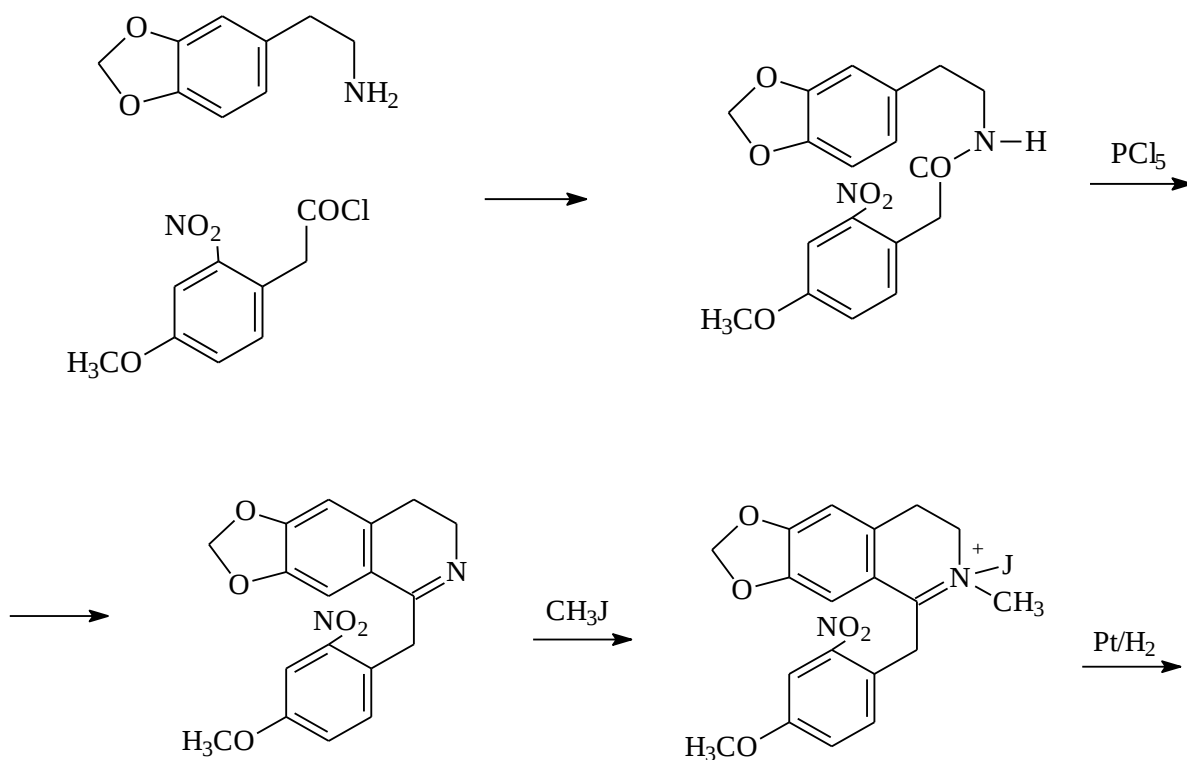
5. Aporfin skeletining C-1 holatida gidroksil guruhi tutgan alkaloidlar kuchsiz fenol hossasiga ega bo`lib, boshqa holatdagi $-OH$ guruhlarga qaraganda diazometan bilan qiyin metillanadi.

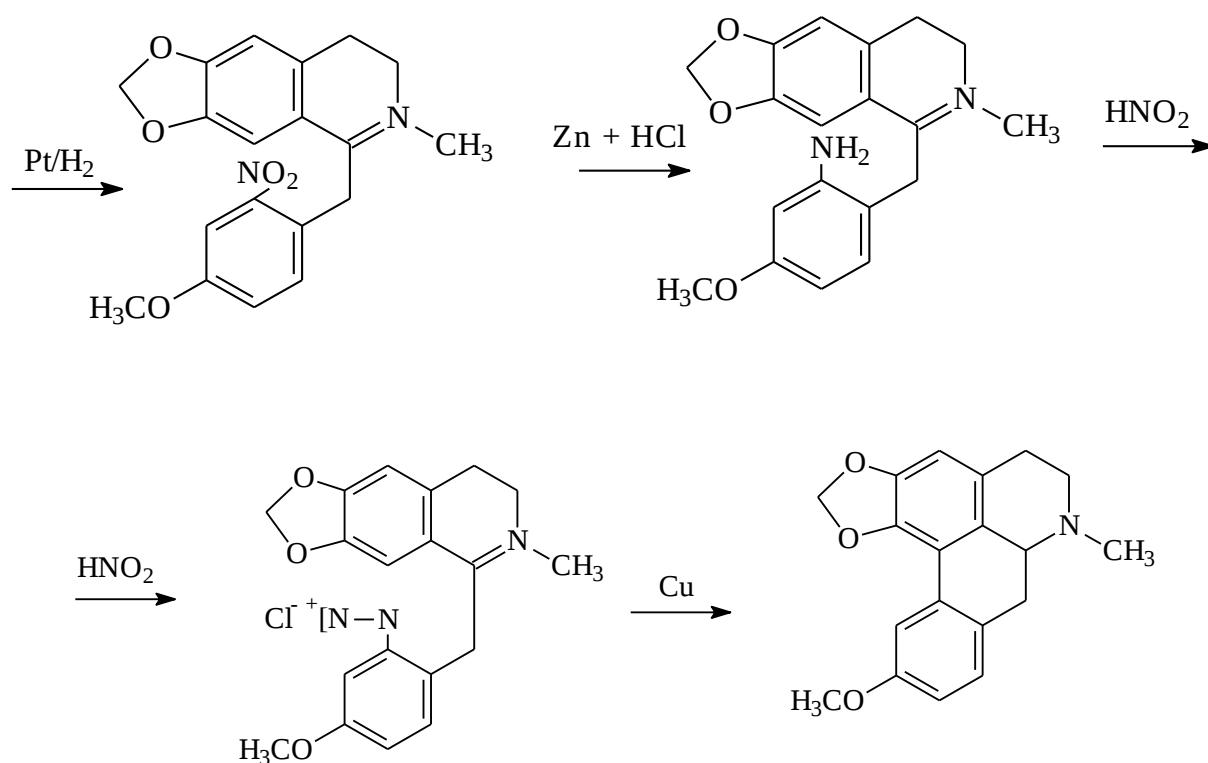
6. Aporfin molekulasining C-1 va C-11 holatida metoksil guruhi bo`lgan alkaloidlar natriyning suyuq ammiakdagi eritmasi ta`sirida gidrogenolizlanib o`zining metoksilini yo`qotadi [6, 111].

Yuqorida keltirilgan bu qonuniyatlar ko`p yillar davomida yangi aporfinlarning tuzilishi yoki aporfin molekulasidagi o`rinbosar guruhlarning joylanishini aniqlashda katta muvaffaqiyatlar bilan qo`llanilib kelindi va hozirda esa bu qonuniyatlar o`z ahamiyatini yo`qotmay yangidan-yangi dalillar bilan tasdiqlanib, boyib bormoqda.

Alkaloidlar tuzilishining aniqlashning eng oxirgi bosqichi ularning sintezidir. Aporfin alkaloidlarining to'liq mumtoz sintez usuli Bishler-Napiralskiy reaksiyasiga asoslangan.

Dastlab turli o'rinbosarlarga ega bo'lgan fenilsirka kislotaning xlorangidridi bilan tegishli feniletil aminlarni kondensatsiya reaksiyalari natijasida hosil bo'lgan N-asetil- β -fenil amin fosfor (V)-xlorid ta'sirida halqalanib, degidroizoxinolin hosilasini hosil qiladi. So'ngra, yana bir necha bosqich reaksiyalardan keyin, hosil bo'lgan moddani Pshorre usuli bo'yicha qayta halqalantirish natijasida fenantren, ya'ni aporfin skeleti hosil qilinadi. Misol tariqasida, yuqorida bayon qilingan usul bo'yicha laurelin (8) ning sintezining chizmasini keltiramiz [1].

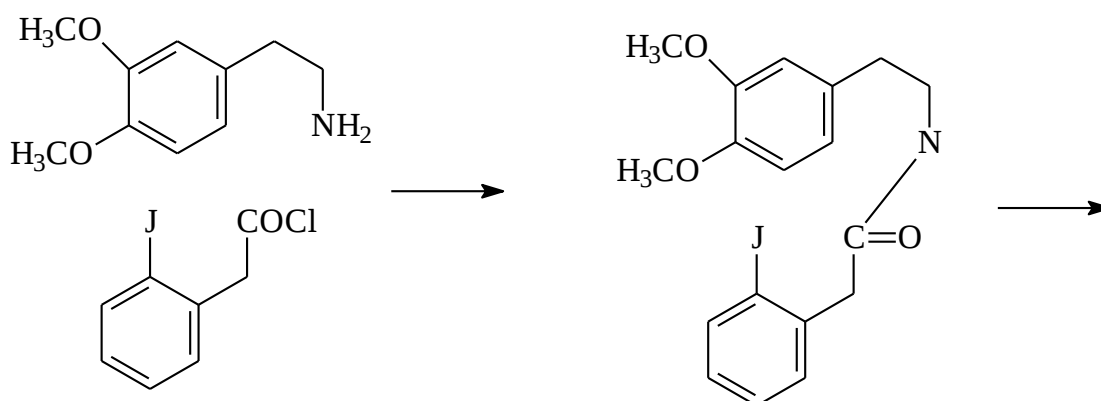


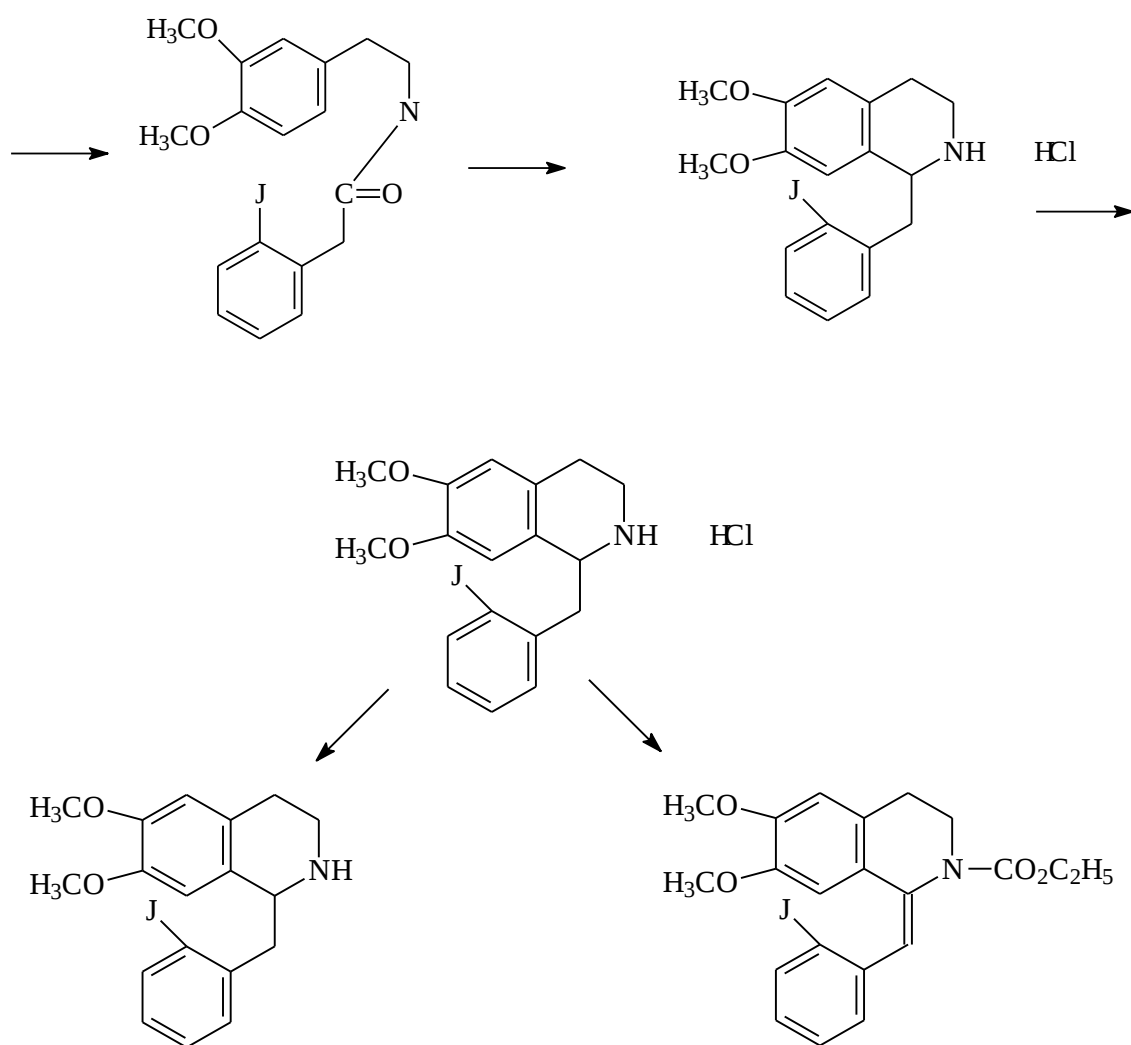


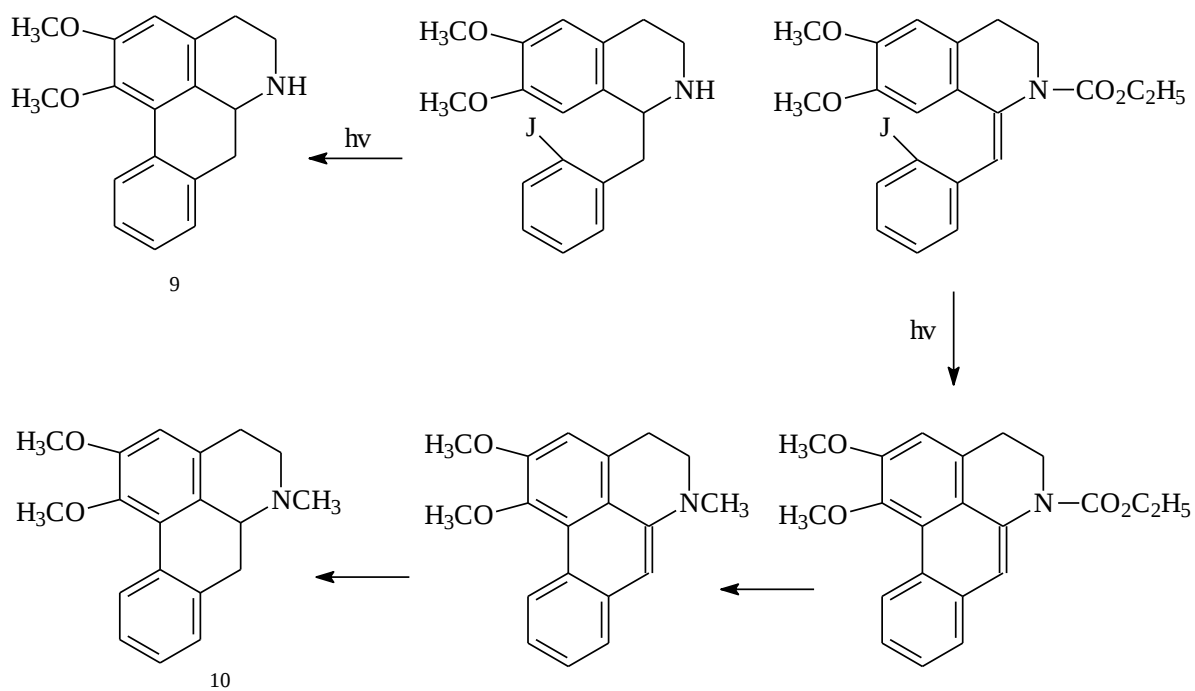
2-Chizma. Laurelinning sintezi.

Aporfin alkaloidlarining sintezini ikkinchi usuli yodli aromatik birikmalarning fototsikllanish reaksiyasiga asoslangan.

Bu usul bo'yicha bir necha aporfinlar, masalan $(\pm)$ -nornusiferin (9), $(\pm)$ -nusiferin (10), ning sintezi quyidagi chizma bo'yicha amalga oshiriladi.

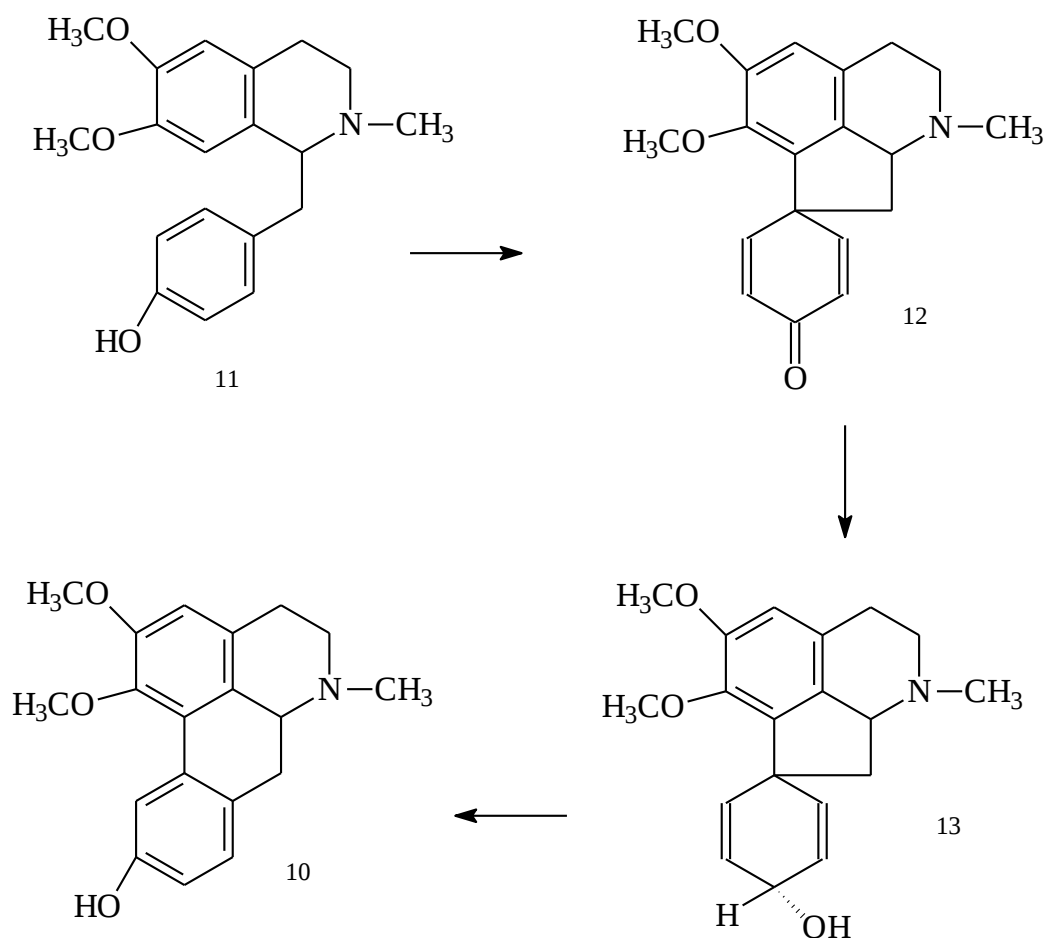






3-Chizma. Nusiferinning sintezi.

Benzilizoxinolin alkaloidlaridan aporfinlarga o'tish mumkin. Bu usul bo'yicha benziltetragidroizoxinolin asosidan (11) tegishli dienon (12), orqali beqaror dienol (13) ga, so'ngra aporfin (10)ga o'tiladi.



Okso-va degidroaporfinlardan Klemensen usuli bo'yicha qaytarilish natijasida aporfin alkaloidlariga o'tish mumkin.

Ko'pchilik alkaloidlarning yuqorida keltirilgan mumtoz usullari bo'yicha to'liq sintezi amalgam oshirilgan va tuzilishi isbotlangan. Dastlab sintez usulida olinib, so'ngra o'simliklardan topilgan aporfinlarning soni ham oz emas [5,105].

II. TANLANGAN OB`EKTLAR VA TADQIQOT METODLARI

2.1. Alkaloidlarni analiz qilish usullari [4].

I. Alkaloidlarga xos sifat reaksiyalar.

Alkaloidlarni aniqlash uchun o`tkaziladigan sifat reaksiyalarni ikkita katta huruhga bo`lish mumkin:

1. Umumiy - cho`ktiruvchi reaksiyalar.
2. Xususiy (ba`zi alkaloidlarga xos) – rang hosil qiluvchi reaksiyalar.

O`simliklarda alkaloidlar bor-yoqligi birinchi guruhga kiruvchi umumiy reaksiyalar yordamida aniqlanadi. Lekin bu reaksiyalar yordamida o`simlik tarkibida qanday alkaloid borligini aniqlabbo`lmaydi. Alkaloidlar bu reaksiyalarda reaktivlar ta`sirida cho`kma hosil qiladi. Buning uchun xloroform yoki efirda eritilgan asos holdagi alkaloid eritmasidan chinni yoki shisha plastinkachasi ustiga 1-2 tomchi tomizilib quritiladi, so`ngra unga bir tomchi 0.1-0.05 H xlorid yoki sulfat kislota qo`shib eritiladi. Agar eritma ustiga bir tomchi reaktiv qo`shilsa, cho`kma (yoki loyqa) hosil bo`ladi (reaktivdan ozgina qo`shish kerak, aks holda ba`zi alkaloidlar cho`kmasi ortiqcha qo`shilgan reaktivda erib ketishi mumkin).

Alkaloidlarni cho`ktiruvchi reaktiv sifatida kompleks yodidlar (Bushard, Vagner, Meyyer, Marme, Dragendorf reaktivlari), ba`zi kompleks kislotalar: fosfat-molibdat, fosfat-bolfram, silikat-volfram kislotalar (Zonenshteyn yoki Vriza, Sheybler, Bertran yoxud Godfrua reaktivlari), og`ir metal (simob, oltin, platina) tuzlari va ba`zi kislota xususiyatiga ega bo`lgan organik birikmalar (tannin, pikrin kislota) ning eritmaları ishlatiladi.

Yuqorida ko`rsatilgan reaktivlar bilan oqsil moddalar, ularning parchalanish mahsulotlari hamda ba`zi geterotsiklik birikmalar (antipirin va boshqalar) ham cho`kma berishi mumkin. Bundan tashqari, yuqorida ko`rsatilgan reaktivlar

ta'sirida har xil alkaloidlar turli darajada cho`kadi. Shuning uchun alkaloidlarning bor-yo`qligi aniqlanayotgan eritma ko`pgina reaktivlar (kamida 5-6 xil reaktiv) bilan cho`kma hosil qilsa, bu- alkaloid borligidan dalolat beradi, cho`kma hosil bo`lmasa, eritmada alkaloid yo`qligini ko`rsatadi.

Mahsulot tarkibida alkaloidlar bor-yo`qligini aniqlash uchun umumiy (cho`ktiruvchi) reaksiya quyidagicha bajariladi: 100 ml hajmli kolbaga maydalangan mahsulotdan 1g solib, uning ustiga xlorid kislotaning 1% li eritmasidan 25 ml quyiladi va suv hammomida 5 minut davomida qizdiriladi (alkaloidlar mahsulotdan tuz holiday ajralib chiqadi). Kolbadagi suyuqlik sovigandan so`ng filtrlanadi. Bir nechta chinni idishchaga bi necha tomchidan fitrat solib, unga yuqorida ko`rsatilgan umumiy cho`ktiruvchi reaktivlardan 1-2 tomchidan qo`shiladi. Agar ajralmada alkaloidlar bo`lsa, ular miqdoriga qarab tezda yoki bir ozdan so`ng loyqa, cho`kma hosil bo`ladi.

Mahsulot va eritmalarda qanday alkaloid borligini har bir alkaloidga xos rangli reaksiyalar bilan aniqlanadi. Bu reaksiya jarayonida alkaloid molekulasidan suv molekulasi ajralishi, alkaloid oksidlanishi yoki suv tortib oluvchi reaktivlar (kontsentrlangan sulfat kislota va boshqalar) ishtirokida aldegidlar bilan kondensatsiyaga kirishi mumkin. Natijada har bir alkaloidga xos turli rangdagi mahsulotlar hosil bo`ladi.

Alkaloidlarni aniqlashdagi rangli reaksiyalarda kontsentrlangan sulfat, nitrat, xlorid va boshqa kislotalar, formalin, turli oksidlovchi ($K_2Cr_2O_7$, $KClO_4$, H_2O_2), Ishqorlar va ularning aralashmalari hamda boshqa birikmalar reaktiv sifatida ishlatiladi.

Ayrim alkaloidlarga xos bo`lgan xususiy (rangli) reaksiyalar tarkibida shu alkaloidlar bo`lgan o`simliklarni tasvirlashda bayon etilgan.

Alkaloidlarning N- oksid formasi sof (asos) va tuz holiday formalaridek reaksiyaga kirishmaydi. Shuning uchun alkaloidlarning N- oksid formasi avval vodorod yordamida qaytarilib, so`ngra analiz qilinadi.

II. Alkaloidlarning xromatografik analizi .

Alkaloid saqlovchi o`simliklarning va alkaloidlarni analiz qilishda xromatografik usullarning hamma turlari (adsorbtsion, ion almashish, taqsimlanish, bo`linish va boshqalar) keng miqyosda qo`llaniladi. Bu usullardan alkaloidli ajratmada qancha va qanday birikmalar (chinligini aniqlashda, ya`ni identifikatsiya qilishda) borligi, alkaloidlar yig`indisidan ayrimlarini ajratib olishda hamda ularning miqdorini aniqlashda foydalaniladi.

O`simliklar tarkibida qancha (son jihatidan, miqdori emas) alkaloidlar borligi va ularni taxminiy chinligini aniqlashda (identifikatsiya qilishda) xromatografik analiz usullaridan qog`ozda va yupqa qavatda o`tkaziladigan taqsimlanish xromatografik usullari juda ham qo`l keladi.

Xromatografik analiz qilish uchun avvalo mahsulotdan tegishli ajratma tayyorlanadi. Buning uchun maydalangan mahsulotdan 1g olib, 100 ml hajmli kolbaga solinadi, ustiga xlorid kislotaning 1% li eritmasidan 25 ml quyib, vaqt-vaqtida chayqatib turgan holda bir soat davomida qo`yib qo`yiladi yoki qaynab turgan suv hammomi ustida 5 minut qizdiriladi, so`ngra uni sovitib, paxta orqali 100 ml li bo`luvchi voronkaga filtrlanadi. Filtratda alkaloidlar tuz holida bo`ladi. Keyin ajratma fenolftalein bo`yicha ishqorli sharoitga o`tguncha filtratga ammoniy gidroksidining kontsentrik eritmasidan tomchilab qo`shiladi va asos holiga o`tgan alkaloidlar 5 ml xloroform bilan chayqatib ajratib olinadi. Shu ajratma xromatografik analiz uchun ishlatiladi.

Alkaloidlarning qog`ozli xromatografik (QX yoki BX) analizi.

Xromatografik qog`ozning (uzunligi 30-40 sm, eni 12 sm) “start” chizig`iga (pastki chetidan 2-3 sm balandligida) kapillyar naycha yoki mahsus tomizg`ich yordamida tayyorlangan ajratmadan 0.1 ml hamda alkaloidlarning “guvoh” eritmalaridan bir-biridan 2 sm masofada tomiziladi (tomizilgan dog`ning diametri

5 mm dan katta bo'lmashligi kerak). Tomizilgan ajratma va "guvoh" eritmalar quriganidan so'ng xromatografik qog'oz bir sutka oldin H-butenol-sirka kislota-suv aralashmasi (5:1:4 nisbatda) qo'yib qo'yilgan xromatografik kameraga joylashtirib (qog'ozni pastki cheti 5 mm cha suyuqlikka tushib turishi kerak), 14-15 soat davomida xromatografiya o'tkaziladi (xromatografik kameraning qopqog'i yopiq holda bo'ladi). Ko'rsatilgan vaqt o'tgandan so'ng, xromatogramma kameradan olinadi, quritiladi va unga Dragendorf reaktivi purkaladi. Natijada ajratmadagi alkaloidlar va "guvoh" alkaloidlar sariq fondga zarg'aldoq (to'q sariq) dog'lar holda ko'rinadi. Dog'larning R_f aniqlanadi va ajratmadagi hamda "guvoh" Alkaloidlarning R_f ini solishtirib ko'rib, o'simlik ajratmasida qanday alkaloidlar borligi to'g'risida xulosa chiqariladi.

Alkaloidlarning Yupqa qavatli xromatografik (YuQX yoki TSX) analizi.

KSK markali silikagel yopishtirilgan 12×9 sm li oyna plastinkasi yoki "Silufol" plastinkasining "start" chizig'iga kapilyar naycha yoki maxsus tomg'ich yordamida o'simlikdan tayyorlangan ajratmadan hamda "guvoh" alkaloidlar eritmasidan bi-biridan 2 sm masofada 0.1 ml dan tomiziladi (tomizilgan dog'larning diametric 5 mm dan katta bo'lmashligi kerak). Dog'lar quriganidan so'ng plastinka oldindan xloroform-atseton-dietilamin (5:4:1 nisbatida) suyuqliklar aralashmasi (qo'zg'aluvchan sistema) qo'yib qo'yilgan xromatografik kamerasiga joylashtiriladi. Xromatografiya qilish vaqti (30-40 minut) o'tgandan so'ng plastinka kameradan olinadi, quritiladi va unga Dragendorf reaktivi purkaladi. Natijada o'simlikdan ajratib olingan va "guvoh" alkaloidlar sariq fonda zarg'aldoq (to'q sariq) dog'lar holda ko'rinadi. Dog'larning R_f lari hisoblanadi. So'ngra o'simlik ajratmasidagi va "guvoh" alkaloidlarning R_f larini solishtirib ko'rib, o'simlikda qanday alkaloid borligi aniqlanadi.

III. Alkaloidlar miqdorini aniqlash usullari.

Alkaloidlar miqdorini aniqlash usullari ko'p bo'lib, ular alkaloidlarni cho'ktirish, oksidlash, asos sifatida neytrallash hamda turlirangdagi birikmalar hosil qilishga asoslangan. Shu sababli aniqlash usullari ham turlicha. Mahsulot tarkibidagi alkaloidlar miqdorini aniqlash usullari asosan uch bosqichdan iborat:

1. Alkaloidlarni mahsulotdan erituvchilar yordamida ajratib olish.
2. Alkaloidlarni turli aralashmalardan tozalash.
3. Toza alkaloidlar miqdorini turli usullar bilan aniqlash.

Mahsulotdagi tropan guruhiga kiruvchi alkaloidlar miqdorini aniqlash (XI DF bo'yicha). Maydalangan (teshigining diametrik 1 mm bo'lgan elakdan o'tadigan) bargdan (belladonna, mingdevona yoki bangidevona) aniq 10 g tortib olib, 250 ml li shishaga solinadi, ustiga 150 ml efir va ammiakning kontsentrangan eritmasidan 7 ml qo'shib, bir soat davomida chayqatiladi. Bunda asos holiday erib, efirga o'tgan alkaloid eritmasini darrov 200 ml hajmdagi boshqa shishaga paxta orqali filtrlanadi, ustiga 5 ml distillangan suv qo'shib chayqatiladi va tinitish uchun biroz qo'yib qo'yiladi. Tinigan efirli ajratmadan 90 ml ni tsilindrda o'lchab (har 15 ml efirli ajratma 1g mahsulotga to'g'ri keladi), 200 ml lib o'luvchi voronkaga quyiladi. Tsilindrga ikki marta 10 ml dan efir solib chayiladi va uni voronkadagi efirli ajratmaga qo'shiladi.

Efirga o'tgan (Bo'luvchi voronka ichidagi) alkaloidlarni boshqa aralashmalardan tozalash uchun efirdagi alkaloidlar eritmasiga 20 ml 1% li xlorid kislota qo'shib, 3 minut chayqatiladi. Bunda alkaloid asos holidan tuzga aylanadi va suvda eriydi.

Alkaloidlar tuz holiday erib o'tgan 1% li hlorid kislota 200 ml li boqa bo'luvchi voronkaga diametric 5 sm lifiltr qog'oz orqali filtrlanadi. Kislota qismi ajratib olingandan so'ng efirli ajratmaga 15 ml 1% li xlorid kislota qo'shib, 3 minut davomida chayqatiladi. Shundan keyin kislota qismi ajratib olinib, oldingi kislotaqismiga (20 ml ga) qo'shiladi. Efirli ajratmaga oxirgi marta 1% li xlorid kislota 10 ml qo'shib, 3 minut davomida chayqatiladi va ajratib olingan kislota

qismi oldingi portsiyalarga qo`shiladi. Uch marta 1% li xlorid kislota qo`shib, chayqatib, kislota qismi ajratib olingan efirli ajratmada alkaloid qolmaydi (Meyyer reaktivi yordamida tekshirib ko`riladi). Alkaloidlar eritmasi filtrlangan filtr qog`oz 2 marta 5 ml dan 1% li xlorid kislota bilan chayiladi va shu voronkaga quyiladi.

Filtrat ammiak eritmasi yordamida ishqoriy holatga keltiriladi (fenolftalein bo`yicha) va asos holidagi alkaloid uch marta xloroform bilan (20 ml, 15 ml va 10 ml) 3 minutdan chayqatiladi. Alkaloidlarning xloroformdagi erit masi (har qaysi portsiyasi ayrim-ayrim holda) 4-5g yangi suvsizlantirilgannatriy sulfat solingan filtr qog`oz orqali 100 ml li kolbaga filtrlanadi. Filtr qog`oz 2 marta 5 ml dan xloroform bilanshu kolbaga yuviladi. Natijada asos holidagi alkaloidlarning hammasi erib, xloroformga butunlay o`tgan bo`lishi kerak (Meyyer reaktivi yordamida tekshirib ko`riladi). Filtratdan xloroform suv hammomi ustida haydaladi. Qolgan 1-2 ml xloroformli eritmaga sprintsovka bilan havo yuborib, xloroform butunlay uchirilsa, kolbada mahsulotdan ajratib olingan asos holidagi alkaloidlar yig`indisi qoladi. Bu yig`indi miqdorini aniqlash uchun kolbaga 15 ml 0.02 H xlorid kislota eritmasidan qo`shib, suv hammomi ustida biroz qizdiriladi (asos holidagi alkaloidlar kislota bilan tuz hosil qilib eriydi), so`ngra indicator (ikki tomchi metal-qizilni spirtli eritmasidan va bir tomchi metal-ko`k eritmasidan) qo`shib, reaksiyaga kirishmay qolgan, ortiqcha hlorid kislota natriy ishqorning 0.02 H eritmasi bilan kolbadagi aralashmayashil rangga kelgunga qadar titrlanadi. 1 ml 0.02 H li xlorid kislota eritmasi 0.00578 g alkaloidga (giostsiamin alkaloidi bo`yicha) to`g`ri keladi.

Absolyut quritilgan mahsulotdagi alkaloidlarning % miqdori quyidagi formula bilan hisoblanadi:

$$X = \frac{(a - b) \cdot 0,00578 \cdot 100 \cdot 100}{P \cdot (100 - W)}$$

Bunda X-mahsulot tarkibidagi alkaloidlarning % miqdori; a-asos holidagi alkaloidni eritish uchun olingan 0.02H xlorid kislota ml miqdori; b-reaksiyaga kirishmay qolgan 0.02 H xlorid kislota titrlash uchun ketgan 0.02 H natriy

ishqorining ml miqdori; P-hisoblash uchun olingan mahsulot og'irligi (alkaloidlar efirdagi boshlang'ich ajratmasining har 15 millilitri analiz uchun olingan mahsulotning bir gramiga to'g'ri kelishi hisobi bo'yicha); W-mahsulotni absolyut quritilganda yo'qotilgan namlik miqdori.

Hozirgi vaqtda alkaloidlarning chinligini aniqlash – identifikatsiya qilish hamda miqdoriy aniqlashda turli spectral (UF-, IQ-, PMR-, mass-spektr va boshqalar) usullardan juda keng ko'lamda foydalanilmoqda. Chunki alkaloidlarning spektrlarini to'g'ri “o'qish” (o'rganish) natijasida ular molekulasida to'yinmagan qo'shbo'g'lar, turli funktsional guruhlar (karbonil, karboksil, gidroksil, N-metil va boshqalar), aromatic halqa va boshqalarni bor-yoqligini hamda qayerda joylashganligini aniqlash mumkin.

Spektralanaliz usullari xromatografik usullar singari faqat alkaloidlar analizida emas, umuman o'simliklardan olinadigan hamma biologik faol moddalar analizida keng qo'llaniladi.

2.2. Liriodendron tulipifera alkaloidlari analizi

Ajratib olingan moddalarning UB-spektrlari Lambda-16 Perkin-Elmer spektrometrda spirtidagi eritmalarida, IQ-spektri FT-IR Sistem 2000 Perkin-Elmer spektrometrda kaliy bromid bilan preslash usulida, mass-spektri esa Ms-25 RF Kratos xromatomas-spektrometrida olingan.

Moddalarning PMR-spektrlari Bs 567 A/100 Mgs “Tesla” asbobida olingan bo'lib, ichki etalon sifatida Geksametilendiseloeksondan foydalanilgan va uning signali δ -shkala bo'yicha 0 deb qabul qilingan.

Moddaning suyuqlanish temperaturasi konsentrlangan sulfat kislotada solingan asbobda ingichka shisha kapilyar naychalarda va boshqa asboblardan foydalangan holda aniqlandi.

Ajratib olingan moddalarni identifikatsiyalash, tozaligini aniqlashda yupqa qatlamli xromatografiyadan (YuQX) foydalandik. YuQX uchun KSK va L 5/40 MkM (Chexiya) markali silikagellar, shuningdek Silufol UV-254 plastinkasidan va quyidagi eritmalar sistemalari ishlatildi:

- 1 Benzol-etanol (9:1); (4:1);
- 2 Butanol-sirka kislota-suv (9:1:5);
- 3 Etilasetat-etanol (9:1);
- 4 xloroform-etanol (9:1); (4:1);

Kolonkali xromatografiya uchun sorbent sifatida o'lchami 100-125 MkM bo'lgan KSK va alyuminiy oksiddan va rang hosil qiluvchi moddalar sifatida esa yod bug'lari va Dragendorf reaktividan foydalanildi.

2.3. Liriodendron tulipifera –Lola daraxti alkaloidlari yig'indisini bo'lish va ajratish.

O'zbekiston Respublikasi Fanlar Akademiyasi O'simlik moddalari kimyosi instituti bog'idan meva tugish davrida yig'ilgan (2kg) quyoshsiz joyda quritilgan va maydalangan lola daraxti barglarini 10 % li ammiak eritmasi (2 :1) bilan namlab, so'ngra 5 l hajmli idishga joylashtirib, ma'lum usulda xloroform bilan ekstraksiya qildik. Ekstraksiya natijasida 2.68 g efirli va 1.72 g xloroformli alkaloidlar aralashmasini ajratib oldik. Alkaloidlar aralashmasining umumiy miqdori 4.4 g bolib, bu quruq o'simlik massasiga nisbatan 0.22 % ni tashkil etadi.

Alkaloidlar aralashmasining efirli qismi benzol-etanol (4:1) erituvchilar sistemasi (sistema 1) va silikagelli yupqa qatlam plastinka (xromatogramma) da quyidagi taqsimlanish koeffitsientiga (R_f) ega bo'lgan 8 ta dog' hosil qiladi : 0.11 ; 0.14 ; 0.23 ; 0.43 ; 0.52 ; 0.62 ; 0.65 ; 0.70.

2.68 g efirli qism alkaloidlar aralashmasini silikagelli kalonkada xromatografiya usuli yordamida bo'lindi. Kolonkani dastlab toza benzol,

so`ngra quyidagi nisbatlarda benzol-metanol (99 :1) ; (98 :2) ; (95 :5) ; (90 :10) ; (1 :1) aralashmalari va nihoyat metanol bilan yuvdik.. Yuvilgan erituvchilar va erituvchilar aralashmasini (elyuatlarni) suv so`rg`ichi yordamida hosil qilingan past bosimda haydash natijasida 0.1 g benzol, 0.38 g (95 :5) ; 0.12 g –(90 :10) ; 0.11 g- (1 :1 ; ) va 0.26 g metanolli alkaloidlar aralashmasini bo`lib oldik.

Lirinidin. Benzol-metanol (99:1) fraksiyalardan erituvchilar uchirildi va qayta silikagelli kolonlada xromatografiya qilindi. Kolonka dastlab benzol, so`ngra benzol-metanol (99 :1) aralahmasi bilan har biri 10 ml elyuatdan iborat 15 ta fraksiyaga bo`lib yuvdik. 7-9 fraksiyalardan 0.085 g lirinidinni ajratib oldik. $R_f=0.52$ (YuQX sistema 1).

Lirinidin xloridрати. Lirinidin va vodorod xloridlarning spirtli eritmalarini efir ishtirokida qo`shish natijasida lirinidin xloridрати kristallarini hosil qildik. Spirtida qayta kristallantirilgan xloridratning suyuqlanish temperaturasi 237-238 °C.

UB-spektr ($\lambda_{\max}$, nm): 230, 271, 312 ($\lg \varepsilon$ 4.22; 4.12; 3.6 nm).

IQ-spektr ($\lambda_{\max}$, sm^{-1}): 755, 840, 1035, 1140, 1260, 1430, 1480, 1510, 1615, 3200-3400.

Mass-spektr, m/z (I_{nisbat} , %): 206 (M^+ , 100%), 280, 266, 264, 250, 238, 223, 221, 165, 152.

Aniqlandi % : C-67.70; H-5.93; N-4.33. $C_{18}H_{19}NO_2 \cdot HCl$ - hisoblandi %; C-68.03; H-6.30; N-4.41.

O-Asetillirinidin. 0.04 g lirinidinni 1.5 ml sirka ангидрида eritib, eritmaga 1 tomchi piridin tomizdik. Reaksion aralashmani xona temperaturasida 2 sutka saqladik. So`ngra aralashmadagi ortiqcha sirka ангидриди va piridinni vakuum ostida to`liq uchirib, qoldiqni silikagelli

kolonkada xromatografiyaladik. Benzol-metanol (99:1) elyuatdan yog`simon holatda O-asetillirinidinni ajratib oldik. $R_f=0.81$ (YuQX sistema 1).

Mass-spektr, m/z (I_{nisbat} , %): M^+ 323 (mass-spektroskopiya bo`yicha).

IQ-spektr (λ_{max} , sm^{-1}): 760, 905, 1025, 1110, 1205, 1320, 1370, 1600, 1755, (Ar-OCOC_3), 185.

d-Kaaverin. Benzol-metanol (98:2) elyuat qoldig`ini (0.32 g) Aseton bilan ishlash natijasida 0.20 g suyuqlanish temperaturasi 205-207 °C bo`lgan kristallarni ajratib oldik. Asetonda qayta kristallantirilgan asosning suyuqlanish temperaturasi 207-209 °C, $R_f=0.23$ (YuQX sistema 1).

UB-spektr (λ_{max} , nm): 273, 313 ($\lg \varepsilon$ 4.19; 3.70).

IQ-spektr (λ_{max} , sm^{-1}): 750, 780, 845, 990, 1130, 1126, 1385, 1505, 1610, 2845, 3310

Mass-spektr, m/z (I_{nisbat} , %): 267 (M^+ ,), 266(100), 252, 250, 238, 223, 207, 152.

Aniqlandi % : C-76.15; 76.05; H-5.91; 6.10; N-4.96; 5.04.

**d-Kaaverindan lirinidinga o`tish.** 25 ml sig`imli dumaloq shlifli kolbaga 0.03 g d-kaaverin, 2 ml 85 % li chumoli kislota va 2 ml formalin eritmasidan solib, kolbani teskari sovutgich bilan jihozladik va aralashmani qum hammomida 4 soat davomida qaynatdik. So`ngra reaksiya aralashmani sovutib, 3 ml suv qo`shib suyultirdik. Eritmani 25% li ammiak eritmasi bilan ishqorlab efir bilan ekstraksiyaladik. Suvsiz natriy sulfatda quritilgan efirni 4-5 ml qolguncha haydab, qoldiq eritmaga vodorod xloridni spirtli eritmasidan tomchilatib qo`shdik. Reaksiya natijasida hosil bo`lgan xloridrat kristallarini ajratib olib, asetonda qayta kristallantirdik. Suyuqlanish temperaturasi 237-239 °C, $R_f=0.52$ (sistema 1).

Hosil qilingan xloridratning suyuqlanish temperaturasi, R_f qiymati, IQ-spektri lirinidin xloridratiniki bilan bir xil ekanligini aniqladik.

III. OLINGAN NATIJALARNING UMUMLSHTIRILGAN MUHOKAMASI

3.1. Liriodendron tulipifera o`simligi alkaloidlari.

O`zbekiston Respublikasi Fanlar Akademiyasi O`simlik moddalari kimyosi instituti bog`idan meva tugish davrida yig`ilgan (2kg) quyoshsiz joyda quritilgan va maydalangan lola daraxti barglarini 10 % li ammiak eritmasi (2 :1) bilan namlab, so`ngra 5 l hajmli idishga joylashtirib, ma`lum usulda xloroform bilan ekstraksiya qildik. Erstraksiya natijasida 2.68 g efirli va 1.72 g xloroformli alkaloidlar aralashmasini ajratib oldik. Alkaloidlar aralashmasining umumiy miqdori 4.4 g bolib, bu quruq o`simlik massasiga nisbatan 0.22 % ni tashkil etadi.

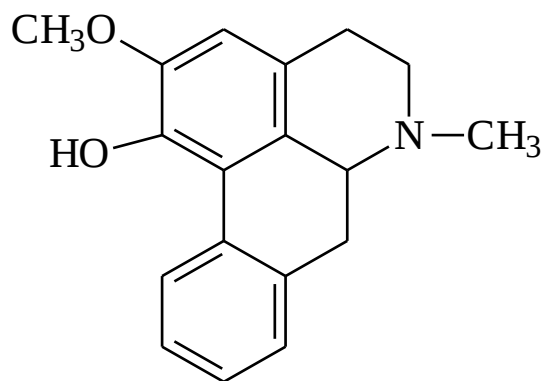
Efirli va xloroformli alkaloidlar aralashmasini slikagelli kalonkada xromatografiya usuli yordamida bo`lish natijasida 6 ta alkaloid (lirinidin, lirin, lirin N-oksidi, O-metillirin, lirinidin, kaaverin) ajratib olindi (1-jadval). Shulardan 5 ta alkaloid o`zining haqiqiy namunasi bilan identifikasiya qilindi. Lirinidinning tuzilishi fizik-kimyoviy usullar yordamida isbotlandi.

1-Jadval. Liriodendron tulipifera o`simligi alkaloidlari.

№	Alkaloidlarning nomlanishi	Kimyoviy tarkibi	Suyuqlanish temperaturasi °C
1	Lirinidin	$C_{18}H_{19}NO_2$	237-238
2	Lirin	$C_{19}H_{21}NO_3$	152-153
3	Lirin N-oksidi	$C_{19}H_{21}NO_4$	162-163
4	O-metillirin	$C_{20}H_{23}NO_3$	105-106
5	Lirinidin	$C_{19}H_{21}NO_3$	140-141
6	Kaaverin	$C_{17}H_{17}NO_2$	207-208

1. Lirinidin (1) Tarkibi- $C_{18}H_{19}NO_2$,
Suyuqlanish temperaturasi-237-238 $^{\circ}C$

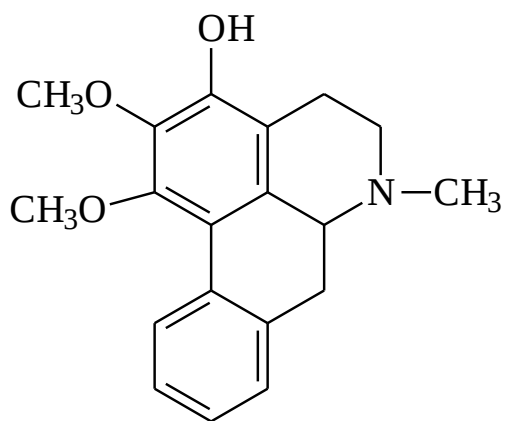
Tuzilishi:



(1)

2. Lirinin (2) Tarkibi- $C_{19}H_{21}NO_3$,
Suyuqlanish temperaturasi-152-153 $^{\circ}C$

Tuzilishi:

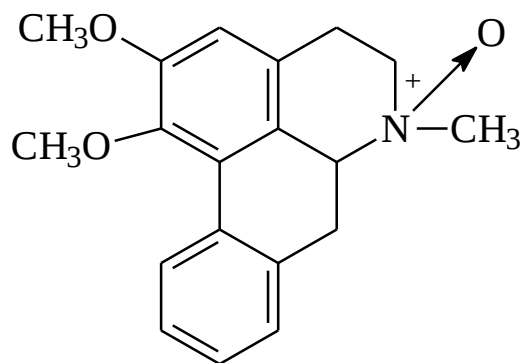


(2)

3. Lirinin N-oksidi (3) Tarkibi- $C_{19}H_{21}NO_4$,

Suyuqlanish temperaturasi-162-163 $^{\circ}C$

Tuzilishi:

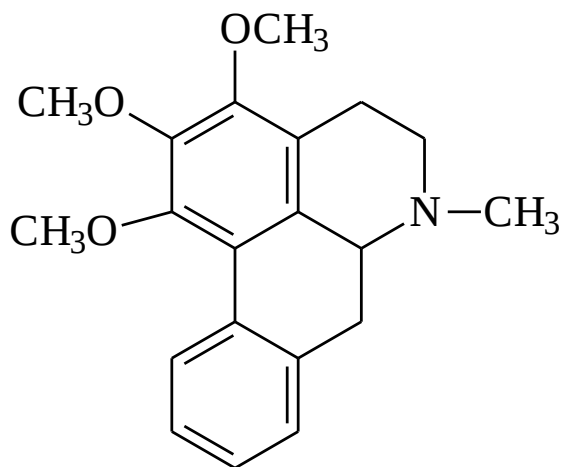


(3)

4. O-metillirinin (4) Tarkibi- $C_{20}H_{23}NO_3$,

Suyuqlanish temperaturasi-105-106 $^{\circ}C$

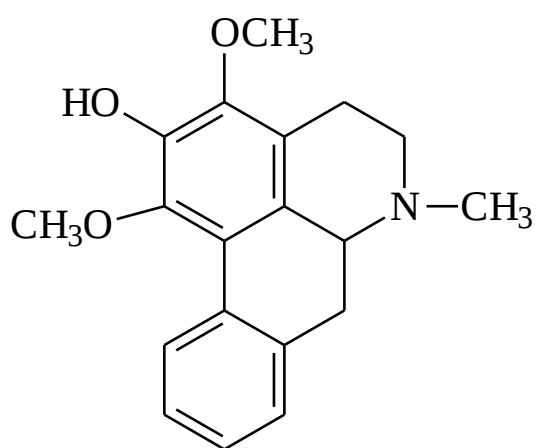
Tuzilishi:



(4)

5. Lirinidin (5) Tarkibi- $C_{19}H_{21}NO_3$,
Suyuqlanish temperaturasi-140-141 $^{\circ}C$

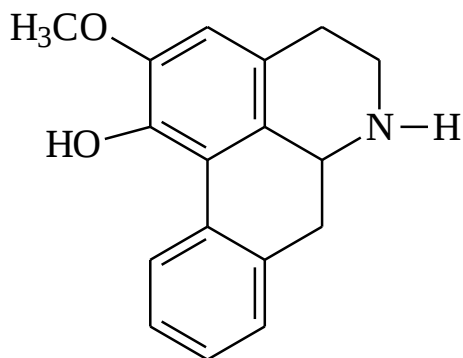
Tuzilishi:



(5)

6. Kaaverin (6) Tarkibi- $C_{17}H_{17}NO_2$,
Suyuqlanish temperaturasi-207-208 $^{\circ}C$

Tuzilishi:



(6)

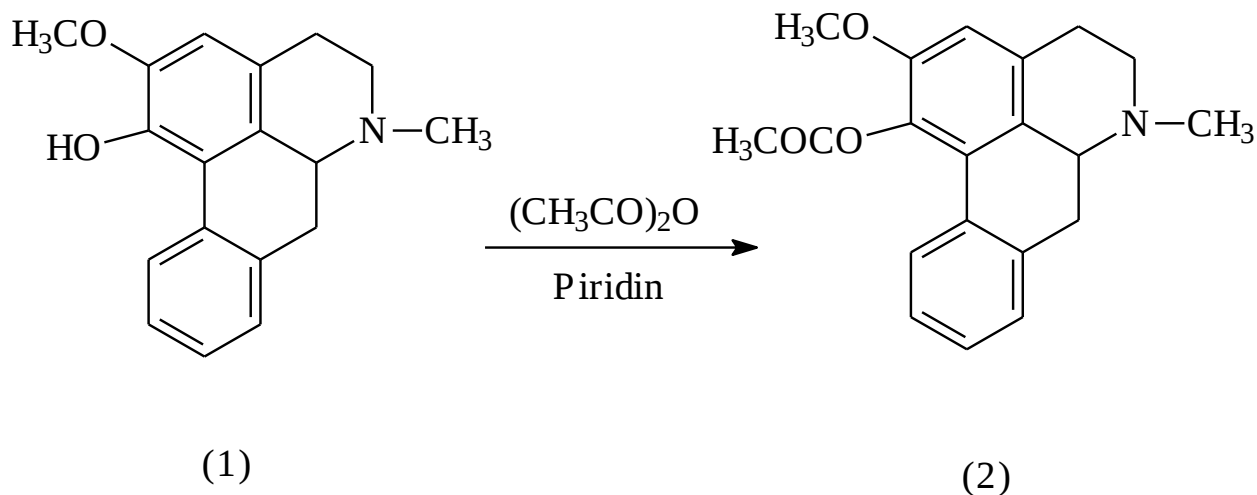
3.2. Liriodendron tulipifera alkaloidlari tuzilishini aniqlash.

Lirinidinning tuzilishi.

Lirinidin (1) kuchsiz fenol tabiatli, optik faol asos bo`lib, suyuqlanish temperaturasi 237-239 °C ga teng bo`lgan xloridrat hosil qiladi. Alkaloid metanol, etanol, asetonda yaxshi va benzolda esa yomon eriydi. Element tahlili va mass-spektroskopiya bo`yicha lirinidin xloridratining tarkibi $C_{18}H_{19}NO_2 \cdot HCl$ ekanligini aniqladik.

Asos (1)ning UB-spektrida C-1 va C-2 holatlarda ikkita o`rinbosar guruhlar bo`lgan aporfin alkaloidlar uchun harakterli bo`lgan ikkita maksimum [λ_{mak} 273, 313 nm ($\lg \epsilon$ 4.10 ; 3.70)] kuzatiladi.

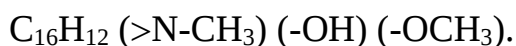
Lirinidinning IQ-spektrida gidroksil guruhiga hos ($3200-3400\text{ cm}^{-1}$) keng yutilish chizig'i mavjud bo'lib, bu alkaloidni piridin ishtirokida sirka anhidrid bilan asetillab O-asetillirinidinni (2) hosil qildik.



O-asetillirinidinning IQ-spektrida esa $-\text{OH}$ guruhiga hos yutilish maksimumi yo'qolib, 1770 cm^{-1} da $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$ guruhi uchun yangi maksimum hosil bo'ladi.

Lirinidinning PMR-spektrida $>\text{N}-\text{CH}_3$ (uch protonli singlet, 3.81 m.u.) guruhlarga hos signallar, spektrning kuchsiz maydonida esa bir protonli singlet (6.50 m.u.), bir protonli multiplet (8.23 m.u.) va uch protonli multipletlar (7.05-7.35 m.u.) kuzatiladi.

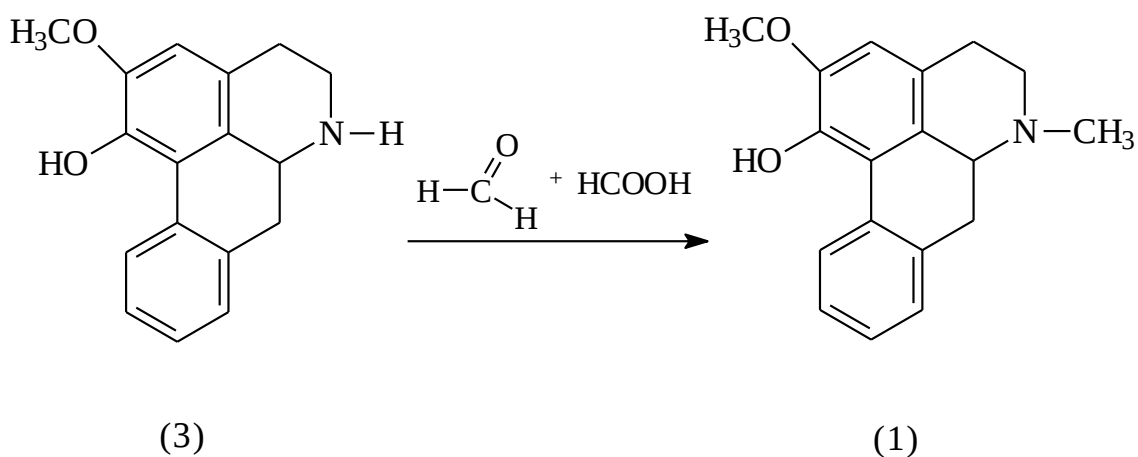
Yuqorida keltirilgan dalillar asosida lirinidin uchun quyidagi yoyiq foemulani yozishimiz mumkin :



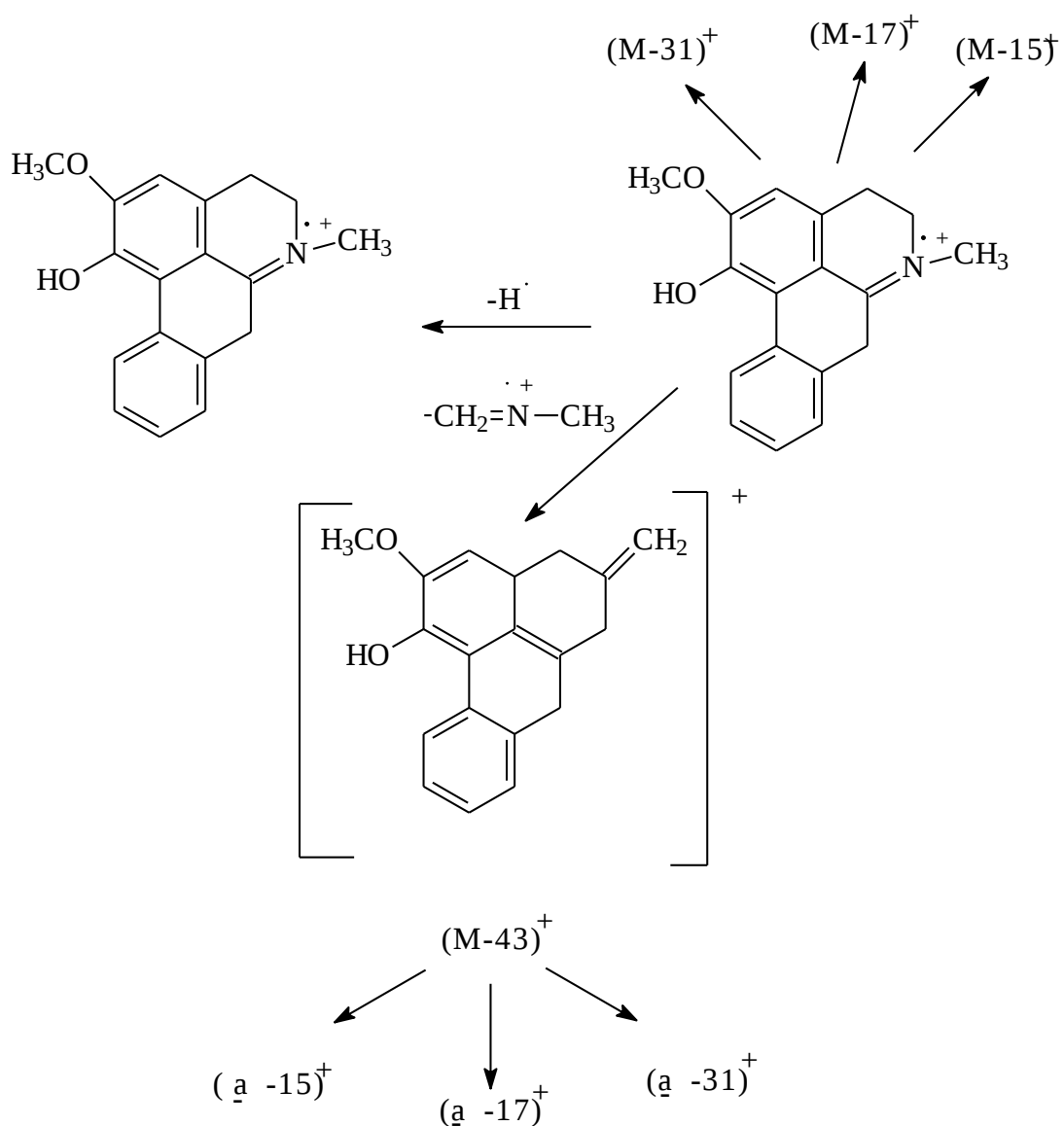
O-asetillirinidinning PMR-spektrida C-11 holatdagi aromatik protonga hos multiplet spektrining kuchsiz maydoni tomon (0.4 m.u. ga) sezilarli diamagnit siljishga ushraydi. Bu hodisani esa C-1 holatda joylashgan asetil guruhini ta'sir natijasi deb tushuntirish mumkin.

Lirinidinning UB-, PMR-spektrlari d-kaaverin spektrlari bilan o'xshash bo'lib, d-kaaverinning yoyiq formulasini $C_{16}H_{12}(>N-CH_3)$ (-OH) (-OCH₃) lirinidin bilan solishtirib, d-kaaverindan bitta ($>N-CH_3$) guruhi bilan farq qilishini osongina bilish mumkin.

Haqiqatdan ham, d-kaaverindan (3) Gess usuli bo'yicha metillash natijasida lirinidin hosil qilindi



Lirinidin (1) ning mass-spektri aporfin asoslari uchun xarakterli bo'lib, bu alkaloid uchun taklif etilgan tuzilish formulasini to'g'ri ekanligini yana bir bor isbotlaydi. Lirinidin (1) ning mass-spektrida m/z 281 (100%) bo'lgan molekulyar ionning maksimal cho'qqisi, hamda aporfin alkaloidlari uchun xarakterli $(M-1)^+$, $(M-43)^+$ ionlarining intensiv cho'qqilari kuzatiladi. Quyidagi m/z li intensiv ionlar 266 $(M-15)^+$, 264 $(M-17)^+$, 250 $(M-31)^+$ molekulyar iondan metil, gidroksil va metoksil guruhlarning uzilishi natijasida hosil bo'ladi. Molekulyar ionning α - va β -uzilishlari natijasida m/z 43 ga teng $-H_2C=N^+-CH_3$ fragment va ion a $(M-43)^+$ hosil bo'ladi. Ion a o'znavbatida metil, gidroksil va metoksil guruhlari yo'qotib, m/z 223, 221 va 207 ion cho'qqilarini hosil qiladi (1-chizma).



1-Chizma. Lirinidinning mass-spektroskopik fragmentlarga parchalanishi.

Shunday qilib, ajratib olingan alkaloid lirinidin -1-gidroksi-2-metoksiaporfin bo`lib, (1) tuzilishga ega ekanligi aniqlandi.

XULOSA VA TAKLIFLAR

1 Magnoliyadosh oilasiga mansub- Liriodendron tulipifera- Lola daraxti alkaloidlari o`rganildi va olingan alkaloidlar aporfin guruhiga mansubligi aniqlandi.

2. Liriodendron tulipifera- Lola daraxtidan lirin, lirin N-oksid, O-metillirin, lirinidin, kaaverin alkaloidlari ajratib olindi va ular o`zining haqiqiy namunasi bilan identifikatsiya qilindi.

3. Liriodendron tulipifera o`simligidan ajratib olingan lirinidinning kimyoviy tuzilishi spektr ma`lumotlari va kimyoviy o`zgarishlar asosida isbotlandi.

4. Tadqiqot natijasida Liriodendron tulipiferadan ajratib olingan alkaloidlar keng ta`sir doirali fiziologik faol birikmalar ekanligi aniqlandi.

Foydalanilgan adabiyotlar ro'yxati.

1. Genri T.A. Ximiya rastitelnix alkaloidov – M.: Gosximizdat – 1956.-C. 318-337
2. Orexov A.P. Ximiya alkaloidov – M.: AN SSSR. -1955. –C. 275-321; 327-374.
3. Yunusov S.Yu. Alkaloidi. T.: “Fan”, Izd. 2-ye.-1974.-C318-320; Alkaloidi. T.: “Fan”, Izd. 3-ye. -1981. –C.154-159.
4. Xolmatov X.X. Axmedov O`A. Farmakognoziya. T., “Ibn Sino”, 1995.
5. Yunusov S.Yu. Alkaloidi prilojeniye I (1980-1984)-T.: “Fan”-1984. –C.42-44; Alkaloidi. Prilojeniye. (1984-1988)-T.: “Fan”-1989.-C.40-45
6. Aporfinoviye alkaloidi. / Israilov I.A., Karimova C.U., Yunusov M.S., Yunusov S.Yu. // Ximiya prirod. Soedin. -1980 -№2. –C.279-296.
7. Alkaloides des annonacees 68. Alkalodes des feuilles de Guatteria ouregou // Cortes D. Hocquemiller R. Leboeuf M. Et al // J. Natur. Prod.-1986.-vol.49.-№5.-P.878-884.
8. Alkaloides des annonacees.LXXII. Alkaloides du Guatteria Sagotiana. // Rasamizafu S., Hosquemiller R., Cave A., Jacquemin H.// J. Natur.Prod.-1986.-v.49. №6.-P.1078-1085.
9. Kametani T., Honda T. Aporphine alkaloids/ The Alkaloids (Ed. A.Brossi)-1985.-vol.XXIY.-P.153-251. Akademic Press.-New-York.
10. Norstephalagine et atherospermidine deux aporphines d`Artabotrysmaingagi relaxantes du musclelisse./ Cortes D., Torreo M., D`Ocon M.P. et al // J.Natur. Prod. -1990.-vol.53.- №2.-P.503-508.
11. Achenbuch H.Renner C.Worth J., Addae-Mensah I. Inhaltsstoffe Westafrikanischer Arzneipflanzen VII. 3-Hydroxynornuciferin und 3-Hydroxy 6a,7-dehydronuciferin, Neben Alkaloide in Hexalobus crispiflorus.//Liebigs Ann. Chim. -1982.- №6. –P.1132-1141; RJX im-982; -22E98.

12. Hocquemiller R., Cave A., Raharisololalao A. Alkaloides des annonacees. XXX. Alkaloides de *Xylopia buxifolia* et de *Xylopia danguyella*.// J. Natur. Prod. - 1981.-vol.44.- №5. –P.551-556.
13. Caetano C., Dadoun H. Pallidine and aporphinoid alkaloids from *Rollinia mucosa*// J.Natur. Prod.-1987.-vol.50. №2.-P.330.
14. Alkaloidi *Liriodendron tulipifera* L.// Ziyayev R., Arslonova O. // *Ximiya prirod. Soedin.* -1980.- №2.-C.428-429.
15. Alkaloidi *Papaver orientale*/ Israilov I.A., Manushakyan M.A. // *Ximiya prirod. Soedin.* -1984.- №1.-C.81-83.
16. Riverra A., Ursua A., Torres R. 1,2-Dimethoxy-11-hydroxyaporphine from *Discaria serratifolia* var. *Montana*// J. Natur. Prod.-1984.-vol.47.- №6.- P.1040-1041.
17. Renner G., Achenbach H. Stenanthherine and N-methylstenanthherine new aporphines from *Neostenanthera gabonensis* // J. Natur. Prod-1988.-vol.51.- №5.- P.973-976.
18. Bentley K.W. β -Phenylethylamines and the Isoquinoline Alkaloids // *Natur. Prod. Rept*-1989. vol.6.- №4. –P. 405-432.
- 19 Sangster A.W., Stuart K.L., Ultraiolet spektra of alkaloides –*Chem.Rev*, 1965. PP.-130.
- 20 Shamma M. Slusarchum W.A.. The aporphine alkaloids-*Chem. Rev.* 1964.V 64, №1,-PP. 59-79.
- 21 Israilov I.A. Karimova S.Ch. Aporfinovie alkaloidi.-*Ximiya prirod. Soyedin*, 1980, №3, S. 279-312.
22. *Paul M Dewick. Medicinal Natural Products. A Biosynthetic Approach. Second Edition.* — Wiley, 2002. — C. 348—367. — 515 c. — ISBN 0471496405
- 23 *Manfred Hesse. Alkaloids. Nature's Curse or Blessing.* — Wiley-VCH, 2002. — C. 333—335. — 414 c. — ISBN 978-3-906390-24-6
24. ^{1 2} *Manfred Hesse. Alkaloids. Nature's Curse or Blessing.* — Wiley-VCH, 2002. — C. 316. — 414 c. — ISBN 978-3-906390-24-6

32. *Орехов А. П.* Химиуа алкалоидов. — Изд.2. — М.: АН СССР, 1955. — С. 616. — 859 с.

25. *Л. Элдерфилд.* Гетероциклические соединениуа. — М.: Издательство иностранной литературы, 1954. — Т. 3. — С. 5.

26. *Leland J. Cseke et al.* Natural Products from Plants. Second Edition. — CRC, 2006. — С. 30. — 569 с. — ISBN 0-8493-2976-0

27 *Hiromitsu Takayama.* Chemistry and Pharmacology of Analgesic Indole Alkaloids from the Rubiaceous Plant, Mitragyna speciosa // Chem. Pharm. Bull. — 2004. — Т. 52. — № 8. — С. 916—928.

28. *Блинова К. Ф. и др.* Ботанико-фармакогностический словарь: Справ. пособие / Под ред. К. Ф. Блиновой, Г. П. ЯАковлева. — М.: Высш. шк., 1990. — С. 10. — ISBN 5-06-000085-0

29. *Tadeusz Aniszewski.* Alkaloids — secrets of life. — Amsterdam: Elsevier, 2007. — С. 37—39. — 335 с. — ISBN 978-0-444-52736-3

30. *Michael E. Peterson, Patricia A. Talcott.* Small Animal Toxicology. — Saunders, 2005. — С. 1086. — 1190 с. — ISBN 0721606393

31. *Monika Waksmundzka-Hajnos, Joseph Sherma, Teresa Kowalska.* Thin layer chromatography in phytochemistry. — CRC Press, 2008. — С. 625. — 865 с. — ISBN 978-1-4200-4677-9

32. *Tadhg P. Begley.* Encyclopedia of Chemical Biology. — Wiley, 2009. — С. 5—7. — 3188 с. — ISBN 978-0-471-75477-0

33. *Paul M Dewick.* Medicinal Natural Products. A Biosynthetic Approach. Second Edition. — Wiley, 2002. — С. 356. — 515 с. — ISBN 0471496405

34. *Richard A. Glennon.* Strategies for the Development of Selective Serotonergic Agents // The Serotonin Receptors. From Molecular Pharmacology to Human Therapeutics. — Humana Press, 2006. — С. 96. — 618 с. — ISBN 1-58829-568-0

35. *Richard A. Glennon.* Neurobiology of Hallucinogens // The American Psychiatric Publishing textbook of substance abuse treatment. — American Psychiatric Publishing, 2008. — С. 183. — 616 с. — ISBN 978-1-58562-276-4

36. *Kenneth R. Alper.* Ibogaine: a Review // The Alkaloids. — Academic Press, 2001. — С. 8. — ISBN 0120532069

37. *Froldi Guglielmina; Silvestrin Barbara; Dorigo Paola; Caparrotta Laura. Gramine: A vasorelaxing alkaloid acting on 5-HT_{2A} receptors // *Planta medica*. — 2004. — T. 70. — № 4. — C. 373—375.*

38 *B. T. Larson et al. Ergovaline Binding and Activation of D2 Dopamine Receptors in GH₄ZR7 Cells // *J Anim Sci*. — 1995. — T. 73. — C. 1396—1400.*

39. *Bertram G. Katzung. Basic & clinical pharmacology. — McGraw-Hill Medical, 2009. — C. 272. — 1200 c. — ISBN 0071604057*

40. *Torsten Passie et al. The Pharmacology of Lysergic Acid Diethylamide: A Review // *CNS Neuroscience & Therapeutics*. 2008. — T. 14.— C. 295—314.*

41. ^{1 2 3} *Paul M Dewick. Medicinal Natural Products. A Biosynthetic Approach. Second Edition. — Wiley, 2002. — C. 353. — 515 c. — ISBN 0471496405*

42. *Kenneth R. Alper. Ibogaine: a Review // The Alkaloids. — Academic Press, 2001. — C. 2—19. — ISBN 0120532069*

43. *Jordi Riba et al. Human Pharmacology of Ayahuasca: Subjective and Cardiovascular Effects, Monoamine Metabolite Excretion, and Pharmacokinetics // *Journal of Pharmacology And Experimental Therapeutics*. — 2003. — T. 306. — № 1. — C. 73—83.*

44. *Weil AT, Davis W. Bufo alvarius: a potent hallucinogen of animal origin // *J Ethnopharmacol*. — 1994. — T. 41. — № 1—2. — C. 1—8.*

45. *Племенков В. В. Введение в химию природных соединений. — Казан, 2001. — 376 с.*

46. *Tadeusz Aniszewski. Alkaloids — secrets of life. — Amsterdam: Elsevier, 2007. — 335 c. — ISBN 978-0-444-52736-3*