

ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ХАЛҚ ТАЪЛИМИ ВАЗИРЛИГИ
ҚЎҚОН ДАВЛАТ ПЕДАГОГИКА ИНСТИТУТИ

Қўлёзма ҳукукида

Валиев Неъматжон Валижон ўғли

Алкалоидлар тузилишини ўрганишда
масс-спектрометрия усулининг
қўлланилиши ва аҳамияти

5А 140301 – Кимё мутахассислиги бўйича
магистр академик даражасини олиш учун

МАГИСТРЛИК
ДИССЕРТАЦИЯСИ

Илмий раҳбар:
кимё фанлари доктори
проф. А.А.Ибрагимов

Қўқон – 2012

МУНДАРИЖА

Кириш	3
I. боб. Адабиётлар таҳлили	5
1.1. Масс–спектрометрия усулига умумий тавсиф	5
1.2. Масс–спектрометрлар ва уларнинг ишлаш принципи	9
1.3. Тадқиқотнинг физикавий усуллари қаторида масс- спектрометриянинг ўрни	12
1.4. <i>Arundo donax</i> L. алкалоидлари масс-спектрометрияси	17
1.4.1. <i>Arundo donax</i> L. нинг мономер алкалоидлари масс-спектромет- рик фрагментланиши	17
1.4.2. <i>Arundo donax</i> L. нинг димер алкалоидлари масс-спектромет- рик фрагментацияси	22
1.5. Тетрагидроберберин алкалоидлари масс-спектрометрияси	32
II. боб. Олинган натижалар таҳлили	34
2.1. Спиропиперидин алкалоидларнинг масс-спектрометрик фрагментацияси	34
2.1.1. Фенилнитрабирин	34
2.1.2. Сибиринин	40
III. боб. Тажриба қисм	42
3.1. Нитрабирин ва фенилнитрабирин алкалоидлари масс-спектрлари чизмалари билан ишлаш	42
Хулоса	44
Иловалар	45
Фойдаланилган адабиётлар рўйхати	53

Кириш.

XIX асрдан бошлаб кимёгарлар органик моддаларнинг молекуляр массасини аниқлаш мақсадида турли тадқиқот усулларида: масалан, моддани ёндириб, ажралиб чиққан ёниш маҳсулотларини элемент таркибини ўрганиш; модданинг буғлари зичлигини аниқлаб, шунга кўра унинг молекуляр оғирлигини аниқлаш каби ўта мураккаб, кўп вақт талаб қиладиган ва хатолик фоизлари баланд бўлган усуллардан фойдаланардилар. Органик моддаларнинг тузилишини аниқлаш эса ундан ҳам мураккаб тадқиқотларни талаб қиларди. Бу мақсадда тадқиқотнинг функционал анализ, деструктив оксидланиш, физик-кимёвий ва физикавий усуллари (термокимёвий ва кинетик усуллар) ишлаб чиқилган [1].

Масс-спектрометрик усулнинг яратилиши кимёгарлар учун XX асрнинг ажойиб янгиликларидан бири бўлди. Ҳозирги кунда бутун дунё бўйича ишлаб чиқарилаётган масс-спектрометрларнинг $\frac{3}{4}$ қисми органик-кимёгарлар учун мўлжалган бўлиб, шу қаторда бу усулдан алкалоидлар молекуляр массасини аниқлаш ва тузилишни ўрганишда ҳам самарали фойдаланиб келинмоқда.

Академик С.Ю.Юнусов асос солган алкалоидшунослик мактаби бутун дунё олимлари томонидан тан олинган ва эътироф этилган илм маркази бўлиб, бу ерда ўтказилган тадқиқотлар натижалари, шу жумладан, алкалоидларнинг масс-спектрометрик фрагментациясини таҳлил қилиш натижасида олинган маълумотлар фундаментал манбааларга айланиб улгурган ва кўпчилик тадқиқотчилар учун илмий таянч бўлиб хизмат қилиб келмоқда [2].

Мавзунинг долзарблиги. Алкалоидлар физиологик фаол табиий бирикмалар бўлиб, уларнинг қўлланилиш кўлами жуда кенг. Алкалоидлар тузилишининг хилма-хиллиги олимларга турли содда тузилишли кучли таъсирли ноёб дорилар учун битмас-туганмас илмий ғоялар манбаи бўлиб келмоқда. Шундай экан, алкалоидларни ўсимликлардан ажратиб олиш,

тузилишини ўрганиш ва улар тўғрисидаги маълумотларни тўплаш долзарб бўлиб, бу борада масс-спектрометрия усулининг аҳамияти катта бўлади.

Ишнинг мақсад ва вазифалари. Масс-спектрометрия усулини алкалоидларга нисбатан қўлланилиши юқори самара беришини кўрсатиш, масс-спектрлардан жуда чуқур илмий маълумотлар олиш мумкинлигини кўрсатиш ва олинган натижаларга асосланган ҳолда тавсиялар ишлаб чиқиш ишдан кўзланган асосий мақсаддир.

Тадқиқот объекти сифатида Nitraria дан ажратиб олинган спиропиперидин гуруҳига кирувчи фенилнитрабирин ва сибиридин алкалоидларининг масс-спектрлари танлаб олинган.

Ишнинг илмий янгилиги шундан иборатки, спиропиперидин туридаги моддаларнинг бир гуруҳи масс-спектрометрик фрагментланишини чуқур таҳлил қилиниб, уларни нафис тузилишини ўрганишда маълум имкониятларнинг мавжудлиги кўрсатилади. Натижада фенилнитрабирин алкалоидининг аниқ кимёвий тузилиши тақлиф этилди.

Амалий аҳамиятини қуйидагилар белгилайди. Олинган натижалар, турли моддаларнинг масс-спектрометрик фрагментланиш схемалари ҚДПИ кимё кафедрасининг ўқув жараёнига бевосита жорий қилиниши мумкин. Масалан, бакалавриятнинг Органик кимё курсида, айниқса, магистратуранинг Органик кимёнинг назарий асослари, Тадқиқотнинг физик усуллари ва Модда тузилишининг муҳим масалалари фанларини ўқитилишида олинган натижалардан фойдаланиш мумкин.

Ишнинг тузилиши ва таркиби. Диссертация кириш, учта боб, хулосалар, 43 номдаги фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат бўлиб, умумий ҳажми 56 бет, 10 та схема, 3 та расм ва 4 та жадвалдан иборат.

Диссертация мавзуси материаллари кафедра илмий-услубий семинарларида, илмий анжуманларида муҳокама қилинган ҳамда 1 илмий мақола ва 1 та тезис чоп этилган.

1-боб. Адабиётлар таҳлили.

1.1. Масс–спектрометрия усулига умумий тавсиф.

Органик бирикмаларнинг тузилишини ўрганишда қўлланиладиган муҳим физикавий усуллардан бири масс-спектрометриядир. Бу усул оптик ва радиоспектроскопик усуллардан тубдан фарқ қилади. Масс-спектрометрия газ ҳолатидаги моддани масс-спектрометр деб аталадиган асбобда чуқур вакуумда (10^{-7} , 10^{-9} мм сим. уст.) электронлар оқими билан бомбардимон қилиб парчалаш ва ҳосил бўлган ионларни – “бўлак”ларни анализ қилишга асосланган. Органик моддалар электронлар оқими билан бомбардимон қилинишидан олдин буғ ҳолатига ўтказилади, чунки буғ ҳолатида модданинг электронлар оқими билан тўқнашиши тезроқ содир бўлади.

Органик бирикмаларни анализда ишлатиладиган бошқа асосий УБ–, ИҚ–, ЯМР–спектроскопия усуллардан фарқли ўлароқ масс-спектрометрия молекуляр масса ва молекуляр формулани юқори аниқлик билан топиш имкониятига эга. Бу эса кам миқдордаги моддани тузилишини ўрганишда муҳим аҳамият касб этади.

Одатда, электронлар оқими энергияси 60-40 эВ атрофида бўлади. Бу энергия ионланиш энергиясидан ва молекуладаги боғларни узиш учун керакли энергиядан анча кўп. Бомбардимон қилинаётган электронлар таъсирида моддадан дастлаб битта электрон ажралиб чиқади ва молекуляр ион деб аталувчи катион (M^+) ҳосил бўлади. Ҳосил бўлган ион (M^+) нинг молекуляр массаси дастлабки органик моддаларнинг массаси билан бир хил бўлиши ўз-ўзидан тушунарли. Сўнгра ҳосил бўлган ион (M^+) нинг бир қисми, баъзан ҳаммаси парчаланади. Бунда ҳосил бўлган фрагментлар, асосан мусбат зарядланган ионлар, айрим ҳолларда ҳолларда эса радикаллар ёки нейтрал молекулалар бўлиши мумкин. Молекулаларнинг фрагментларга парчаланиши у ёки бу боғнинг қай даражада мустаҳкамлигига, яъни модданинг тузилишига боғлиқ. Шунинг учун масс-спектр бўйича

ўрганилаётган модда молекуласидан қандай ва қанча миқдорда фрагментлар ҳосил бўлишини аниқлаб, модда тузилиши ҳақида хулоса чиқариш мумкин. Органик моддалар чуқур вакуумда бомбардимон қилинганлиги учун ионлар кам миқдорда ҳосил бўлади. Бу эса, ўз навбатида, спектрнинг мураккаблашиб кетмаслигини таъминлайди.

Одатда текширилаётган модда масс-спектрининг сезгирлиги юқори бўлган осциллографлар ёрдамида фотоқоғоз ленталарга туширилади. Фотоплёнкаларга туширилагин масс-спектр чизиқларининг ҳар бири маълум массани билдириб, бу катталиқ m/z – массанинг зарядга нисбати сифатида қабул қилинган. Бу қиймат ионнинг спектрда қайси нуқтада жойлашганлигини белгилайди. Масалан, этиламин $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—NH}_2$ нинг спектридаги M^+ 45 m/z , унинг фрагмент ионлари эса 44 m/z , 30 m/z қийматларда кўринади.

Масс-спектрни стандарт кўринишга келтириш учун спектрдаги энг юқори чўққини 100% – асосий сигнал деб қабул қилиб олинган, қолган чўққиларни эса шунга нисбатан ҳисобланади. Расм кўринишида олиш учун абсцисс ўқига m/z қийматларни ошиб бориши, ордината ўқига эса параллел равишда тегишли ионлар баландлигининг (заряд қувватининг %) қийматлари чизиб чиқилади.

Дастлаб масс-спектрометрия элементларнинг изотопларини текшириш билан шуғулланган, кейинчалик унинг текшириладига соҳаси кенгайиб, ҳозирги пайтда тадбиқи физика, кимё, биология, тиббиёт, геология ва техникада асосий аналитик усуллардан бири ҳисобланади. Жисм таркибидаги модда массасини аниқлашнинг ҳар хил усуллари бор. Масалан, дублет усули билан дисперсион чизиқлар орасидаги масофа аниқланади ва шу масофа бўйича масслар фарқи топилади. Ионлар токини ўлчаш бўйича моддалар массаси аниқланади.

Газ таркибини аниқлаш учун ҳам масс-спектрометриядан фойдаланилади. Газлар тўлиқ буғлатиш, изотопга ажратиш, вакуумда

учқунлатиш ва ионлар билан бомбардимон қилиш усуллари орқали текширилади. Маълум миқдордаги моддани масс-спектрометрия билан текшириб, ундаги элементлар миқдори – газ аралашмаларидаги компонентлари миқдори назорат қилинади ва аниқланади, изотоплари олинади. Кимё саноатида масс-спектрометрия билан технологик жараёнлар бошқарилади, атом юқори қатламининг таркиби ўрганилади, зарядли зарраларнинг тўқнашишидаги жараёнлар кузатилади, кимёвий реакцияларнинг кинетикаси текширилади. Масс-спектрометрия кўп соҳаларда ягона усул ҳисобланади.

Масс-спектрометрия модданинг молекуляр массасини аниқлашга, изотоплар сақлаган аралашмаларни анализ қилишга, иккита модданинг бир хиллигини исботлашга, моддаларнинг тузилиши ҳақида хулоса чиқаришга имкон беради.

Органик кимёда масс-спектрометр биринчи марта 1930 йилда қўлланилган. Бунда Эйзенхут ва Конрад метан, эта, этилен ва ацетилен молекулаларини разряд трубада парчаланишини кузата туриб, бу жараёнда барча бўлиши мумкин бўлган ионларни, шу қаторда эркин ҳолатда умуман учрамайдиган углеводородлар ионларининг ҳам ҳосил бўлишини кузатдилар. Худди шу йили Конрад органик молекулаларнинг кўп зарядли бўлаклари борлигини кашф қилди. Органик молекулаларнинг тўлиқ масс-спектрини биринчи бўлиб Тейлор 1935 йилда дастлабки молекулани ҳар қил энергияга эга бўлган электронлар бйлан бомбардимон қилиб олди.

Масс-спектрометрлар органик анализда фақатгина 1940 йиллардан қўлланила бошланди. Масс-спектрометрияни биринчи марта кенг равишда нефтни қайта ишлаш саноатида қўлланила бошланди. Масс-спектрометр газсимон моддалар аралашмаларининг компонентларини миқдорий аниқлашда қўлланилар эди. Асосий масала тузилиши номаълум бўлган бирикмаларнинг тузилишини ўрганиш эмас эди: аралашманинг барча компонентлари бошқа усуллар билан идентификацияланган ва уларнинг

миқдори етарлича аниқлик билан бошқа усуллар ёрдамида аниқланган. Масс–спектрометрдан фойдаланиш энг аввало, бошқа усуллар билан таққосланганда юқори аниқлик ва катта тезлик билан ишлашига қаратилган эди [9].

Углеводородлар аралашмаларига доир биринчи илмий иш Гувер ва Уошберн томонидан эълон қилинган. Улар 1943 йилда 9 компонентдан иборат бўлган пентанлар ва нонанлар аралашмасини 4 соат 15 минут вақт ичида анализ қилишга муваффақ бўлдилар; худди шу намунани ўша даврда анализнинг тезкор усули деб ҳисобланган ректификацион усулда тадқиқ қилиш учун 240 соат вақт талаб қилинган. Гувер ва Уошберн ишларида масс–спектрни қайд этилишига 45 минут вақт етарли бўлган холос.

Ҳисоблаш техникаси ва электрон ҳисоблаш машиналари тараққиётининг юксалиши бу соҳани ҳам четлаб ўтмади ва натижада ЭҲМ ларнинг масс–спектрометрларга бевосита боғланиши бу усулнинг имкониятларини янада кенгайтирди ҳамда олинган спектрал маълумотларнинг қайта ишлашга сарфланадиган вақтни анчага қисқартирди.

Кимёгар–органиклар лабораторияларида масс–спектрометрия нафақат углеводороларни анализ қилиш усули, балки, структур анализнинг кучли воситаси сифатида қарала бошлангандан кейингина керакли ускунага айланиб қолди.

1.2. Масс-спектрометрларнинг тузилиши ва уларнинг ишлаш принципи.

Модданинг ионлашган зарралари (молекула, атомлари)ни массалари бўйича аниқлайдиган (ажратадиган) асбоблар. Масс-спектрометрларнинг яратилиши магнит ва электр майдонларининг вакуумдаги ионлар дастасига кўрсатадиган таъсирга асосланган. Ишлаш принцинга кўра статик ва динамик масс-спектрометрлар бўлади. Статик масс-спектрометрлар ишлаш принципи ўзгармас магнит ва электр майдонидаги ионларни траекторияси m/z нисбатига боғлиқ (m – ион массаси, z – заряд). Динамик масс-спектрометрлар эса, асосан ионларнинг манбаадан коллекторгача бўлган масофани ўтиш вақтига ёки ёки ўзгарувчан электр ва магнит майдонлардаги тебраниш даврига асосланади. Қайд қилиш услубига кўра масс-спектрометрлар ионлар дастасини фотографик қайд қилувчи масс-спектрографларга ва ион токини электр асбоблар билан қайд қилувчи масс-спектрометрларга бўлинади.

Юксак частоталар техникасининг тараққиёти туфайли динамик масс-спектрометрлар конструкцияси содда, ихчам, параметрлари эса кўпгина амалий масалаларни ечишга қулай қилиб ишлаб чиқарилмоқда.

Масс-спектрометрнинг асосий қисмлари:

1) Ион манбаалари. Бунда текширилатган модда ионлашиб, маълум йўналишда ион дастаси ҳосил қилинади;

2) Анализатор. Асосан, ион манбаидан чиқаётган ион дастасини ионларнинг массаси, зарядига қараб бир неча ион дастасига ажратади. Масс-спектрометрдаги анализатор ионоптик (электр ва магнит майдонидан иборат)дир. Анализаторда ионлар йўналиши ёки тезлиги (энергияси) фукусланади;

3) Қабул қилгич қурилмаси. Бу қурилма масс-спектрографларда фотопластинка, масс-спектрометрларда эса бир ёки бир неча махсус

электродлар – ион коллектордир. Ион коллекторлари ион токи кучайтиргичларига ва ҳисоблаш асбобларига уланади.

Масс-спектрометрларда шунингдек текширилаётган газсимон моддани ион манбаига ўтказувчи қурилма, вакуум манометрлар системаси, ион тутқичлар, ион манбаи ва 10^{-7} , 10^{-9} мм сим. уст. босимини вужудга келтирувчи вакуум насослар бўлади. Масс-спектрометрларнинг ион манбаи, анализатор ва ион токи кучайтиргичлари турғун ток манбаига уланади.

Масс-спектрометрларнинг асосий характеристикаси: D_M – массалар дисперсияси, яъни

$$D_M = M \frac{\Delta x}{\Delta M}.$$

D_M , асосан, 1 мм масофада ионлар дастаси массасининг 1 % ўзгариши ($M/\Delta M$)ни аниқлайди. A – масс-спектрометрнинг ажрата олиш кучи. Бу катталик массалари M_1 ва M_2 деярли тенг (минимал масса фарқи ΔM) тенг бўлган ионлар бирдек қайд қилинмаслигини билдиради, яъни

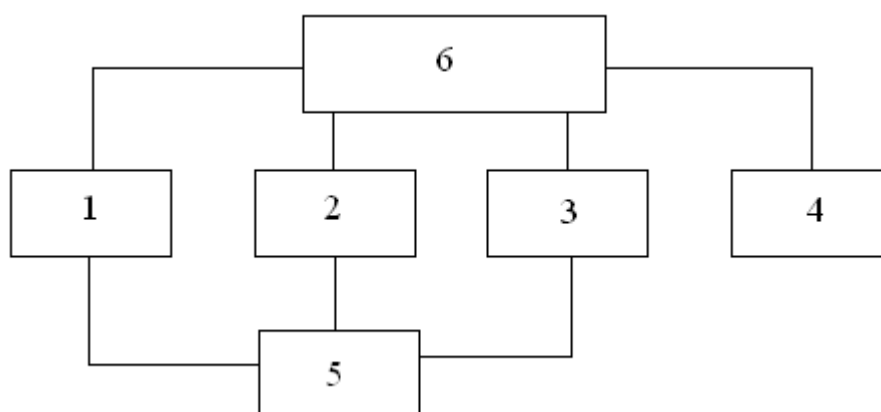
$$A = M_0 / M_1 - M_2 = \frac{M_0}{\Delta M}$$

(M_0 – доимий катталик). Масс-спектрометрнинг сезиш қобилияти, яъни масс-спектрометрда қайд қилинадиган изотопнинг минимал миқдори ҳам муҳим характеристика ҳисобланади.

Масс-спектрометр ўта мураккаб ускуна ҳисобланиб, уни ҳатто кимёгар–органиклар учун мўлжалланган битта монография доирасида таърифлашнинг ҳам имкони йўқ. Бошқа томондан олганда, ускунани ёки ион ҳосил қилиш усулини тўғри танлаш қўйилган муаммони ечишни осонлаштиради. Шунинг учун, ускунанинг асосий параметрларини қисқа қилиб тушунтириш ва молекуляр анализ учун ишлатилиш эҳтимоллиги нуқтаи назаридан улар (асосий параметрлар) нинг ривожланиш тенденцияларига кўпроқ тўхталиш мақсадга мувофиқ бўлади.

Анализнинг масс-спектрал усули шундан иборатки, кириш системаси 1 (1.1–расм) ёрдамида ускунага берилаётган модда намунаси ион манбаи 2 да

қисман ионланади, сўнгра ионлар масс–анализатор 3 да массалари ва ҳар ҳил массага эга бўлган ионлар тоқларининг нисбий қийматлари қайд этиш қурилмаси 4 ёрдамида ўлчанади. Ҳосил бўлаётган ионлар сочилиб, молекулаларга айланишини таъминловчи ускунадаги юқори вакуумни ҳосил қилиш ҳайдаш қурилмаси 5 ёрдамида таъминлаб турилади. Ускуна ион тоқларни кучайтириш ва ўлчаш учун мўлжалланган электрон аппаратура, масс–анализатор таъминоти ва ион манбаи 6 ни ўз ичига олади.



1.1–расм. Масс–спектрометрнинг блок схемаси.

1.3. Тадқиқотнинг физик усуллари қаторида масс-спектрометриянинг ўрни.

Замонавий органик кимё фани бирикмаларни идентификация қилишда, сифат ва миқдор анализларида кўплаб воситали усуллардан жуда кенг равишда фойдаланади. Самарали усуллар қаторига ИҚ– (инфрақизил), УБ– (ультрабинафша), ЯМР– (ядро магнит резонанс), масс-спектрометрия ва хроматография каби усуллар киради.

Маълумки, оптик спектроскопия усуллари молекулаларни тўлқин ёрдамида (ИҚ–) ёки электрон (УБ–) қўзғатишдан фойдаланиб, атомлар орасидаги боғни характерлашга ва молекулада у ёки бу атомлар гуруҳланишлари мавжудлиги ҳақида хулосалар чиқаришга имкон беради. Агар, нурланишнинг ютилиш миқдори ва эритманинг концентрацияси орасидаги боғлиқлик маълум бўлса, у ҳолда текширилаётган модданинг концентрациясини аниқлаш мумкин.

ЯМР–спектрскопия тегишли тартибдаги магнит ядроларни (асосан протонларни) ва улар жойлашган муҳит таъсирида характерининг ўзгаришини қайд этади. Ушбу ўзгаришларнинг қайд этилиши оптик усуллар билан таққосланганда молекуладаги кетма-кет боғланишларни юқори ишонч билан аниқлашга имкон беради. Миқдор анализи учун берилган частотада резонансланувчи, чўққи ҳажми ва ядролар сони орасидаги пропорционалликдан фойдаланилади.

Масс–спектрометрия қисқа вақт ичида текширилаётган бирикманинг етарлича энергияга бой бўлган таркибий қисмлари ёки майдонлари таъсирига учраб, молекуладаги деярли барча боғлар (ёки боғларнинг кўпчилиги) нинг узилишидан ҳосил бўлувчи таркибий қисмларни олиш ва ўрганишга имкон беради. Олинган таркибий қисмлар юқори аниқлик билан “оғирлиги ўлчаниб”, уларнинг атом таркиби аниқланади. У ёки бу таркибий қисмнинг ҳосил бўлиш эҳтимоллиги дастлабки молекуладаги узилувчи боғларнинг

мустаҳкамлиги билан корреляцияланади. Молекуляр оғирликни юқори аниқликда топиш юқорида берилган маълумотлар билан биргаликда молекуладаги алоҳида гуруҳланишлар, шунингдек, улардаги кетма-кет боғланишларни ишончли тарзда аниқлашга имкон беради.

Юқорида кўрсатилган усуллар билан таққосланганда бирикманинг масс–спектри чизиқлар сонининг кўплиги билан характерланади. Бензолнинг масс–спектри 49 та чўққига эга бўлса, ИҚ–спектрда – 35 та полоса, УБ–спектрда – 3 та ютилиш полосаси, ЯМР–спектр ва хроматограммада – 1 та чўққи бўлади. Молекуляр оғирликнинг ортиши билан масс-спектрдаги чўққилар сони, ИҚ–спектрдаги чизиқлар сонидан кўра тезроқ кўпаяди.

Амалда ҳар бир спектрал сигнал тадқиқ этилаётган молекула ҳақида алоҳида бир маълумотни беради, спектрдаги жуда кўп сонли чизиқлар усулнинг имкониятлари анча катта эканлигидан далолат беради, айниқса, ионлаштирувчи электронлар энергиясини пасайтириш билан (электрон зарбли масс–спектрометрларда), ёки ион ҳосил қилишнинг “юмшоқ” усуллари (фотонлар, манфий ионлар, майдондаги ионизация) ни қўллаб масс–спектрдаги чизиқлар сонини камайтириш мумкин ва бунинг натижасида кам чизиқли спектрлар олинади.

Молекуляр ион парчаланишининг навбатдаги босқичларида ҳосил бўлувчи ионлар, аксарият ҳолларда қайта гуруҳланувчи бирламчи ионларнинг ҳосил бўлиш механизмини аниқлашга имкон беради.

Масс–спектрдаги исталган чўққининг интенсивлиги ва берилган молекуланинг концентрацияси орасидаги пропорционаллик масс–спектрометрни органик бирикмаларни микдорий анализ қилишда кенг қўлланилишига имкон беради. Индивидуал таркибнинг микдорий анализида масс–спектрдаги кўп сонли чўққилар, изоляцияланган ёки камроқ таъсирга учратилган чўққилардан фойдаланган ҳолда энг яхши ечимларни олиш мумкин; бундан ташқари, чизиқли тенгламаларнинг бир неча системаларини қўллаш ва таққослаш имконияти доимо мавжуд. УБ–, ИҚ–, ЯМР–

спектроскопия усулларида фарқли ўлароқ, масс–спектрометрия, мана бир неча ўн йилдирки, органик бирикмаларнинг кўп компонентли аралашмаларини миқдорий анализ қилишнинг энг асосий усули сифатида қўлланиб келинмоқда ва ҳозиргача ҳам бу усулга рақобатчи усул йўқ.

Юқорида номлари саналган усулларнинг қўлланилиш соҳаларини таққослаб шуни айтиш мумкинки, масс-спектрометрия кам сонли чегараланишлар билан ажралиб туради. Шундай қилиб, ИҚ–спектроскопия кўп компонентли аралашмаларнинг индивидуал миқдорий анализида амалда умуман қўлланилмайди, структур–гуруҳ таркибини тадқиқ қилишда эса фақатгина “ўртачаланган молекулалар”нинг молекуляр массаси ва функционал гуруҳлари бўйича характерлашга имкон беради холос. УБ–спектроскопияни нурланишнинг тадқиқот соҳаси тиниқ бўлган ёки характерли электрон спектрларни бермайдиган кўплаб органик бирикмаларнинг синфлари анализида қўллаб бўлмайди. ЯМР–спектроскопия миқдорий анализ учун кам компонентли аралашмалар билан чегараланади; юқори ажратувчи ЯМР–спектроскопияни структур анализда қўлланиладиган бўлинса, унда фақатгина ёпишқоқлиги кам бўлган эритмаларгагина қўллаш мумкин холос. Хроматография номаълум бирикманинг тузилишини ўрганишда қўлланилмайди.

Масс–спектрометрик структур тадқиқотлар органик бирикмаларнинг исталган синфида ва исталган агрегат ҳолатда ўтказилиши мумкин. Аралашмаларнинг индивидуал таркибини миқдорий аниқлаш компонентлар сони бўйича чегараланиши табиий ҳол албатта. Бироқ, умуман олганда, бошқа усуллардан кўра масс-спектрометрияда бу чегараланишлар кейинроқ юзага чиқади. Миқдорий анализ концентрациянинг жуда кенг диапазонида қўлланилиши мумкин.

Масс–спектрометрияни мураккаб органик аралашмалари структур–гуруҳ таркибини аниқлашда фойдаланилганда, тўйинмаганлик даражаси, цикллار сони ва молекуладаги ҳар ҳил гетероатомлар сони бўйича

фарқланувчи алоҳида гуруҳларнинг концентратсиялари ҳақида умумий ҳолда миқдорий маълумотларни олиш мумкин. Бундай аниқ ва алоҳида-адлҳида қимматли маълумотларни олиш имкониятлари мураккаб органик бирикмаларни тадқиқ қилишда масс-спектрометрияни тенги йўқ усулга айлантиради.

Ҳам структур, ҳам миқдорий анализларда масс-спектрометрик тадқиқотлар учун, одатда, бошқа усуллардагига қараганда анча кам миқдордаги модда талаб қилинади. Масс-спектр учун миқдорий аниқлашнинг бошланғич (бўсағавий) сезувчанлиги оптик асбоблар ва ЯМР-спектрометр бўсағавий сезувчанлигидан анча юқори, ва шунинг билан бирга сезгирлик энг яхши хроматографик характеристикалар қаторида туради. Шунинг учун масс-спектрометрни микроқўшимчаларни миқдорини аниқлашда қўллаш истикболлидир.

Масс-спектрометрик усулнинг чекланишлари ҳақида гапирилганда, энг аввало ускунавий омиллар таъсирига тўхталиш керак. Хар ҳил асбобларда олинган масс-спектрлар ўртача 3–5% га интенсивлиги бўйича фарқ қилади, алоҳида чўққилар эса, масалан молекуляр чўққиларда янада каттарок фарқлар кузатилади. нисбий сезгирлик коэффициентларидаги катталикларда тебранишлар шунчалик каттаки, индивидуал таркиб устида миқдорий анализ ўтказишда, одатда ускунани калибровка қилиш (ростлаш) талаб этилади. Масс-спектрометрик тадқиқотларда анализ қилинаётган намуна бутунлай йўқолиб кетади. Лекин анализ учун тадқиқ этилатётган модданинг жуда кам миқдори ишлатилиши кўрсатилган камчилик катта эмаслигини исботлайди.

Сўз якунида шуни айтиш керакки, органик бирикмалар структуралари тўғрисидаги янада ишончлироқ маълумотларни юқорида муҳокама этилган барча усулларни биргаликда қўллашдан олиш мумкин. Мураккаб аралашмаларни тадқиқ қилишда масс-спектрометрга бевосита боғланган хроматографдан фойдаланиш энг яхши йўл бўлади.

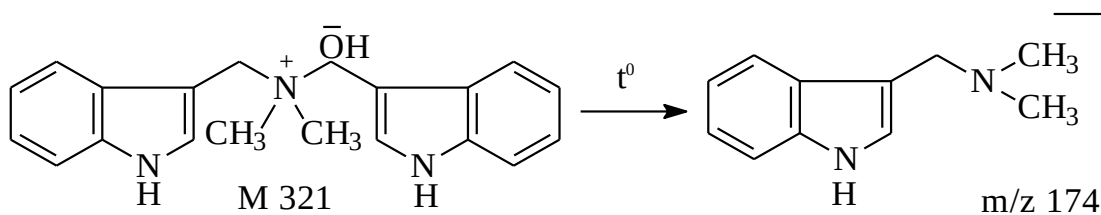
1.4. *Arundo donax* L. алкалоидлари.

1.4.1. *Arundo donax* L. нинг мономер алкалоидлари масс-спектрометрик фрагментланиши.

Маълумки, табиий органик бирикмаларнинг тузилишини ўрганиш, қайси синф ва типга мансублигини аниқлашда физикавий усуллар орасида масс-спектрометрия алоҳида аҳамият касб этади. Юқори ечимдаги таҳлиллар ва метастабил ионларнинг қайд этиб борилиши ушбу усулдан мақсадли фойдаланишда унинг аҳамиятини янада мустаҳкамлайди.

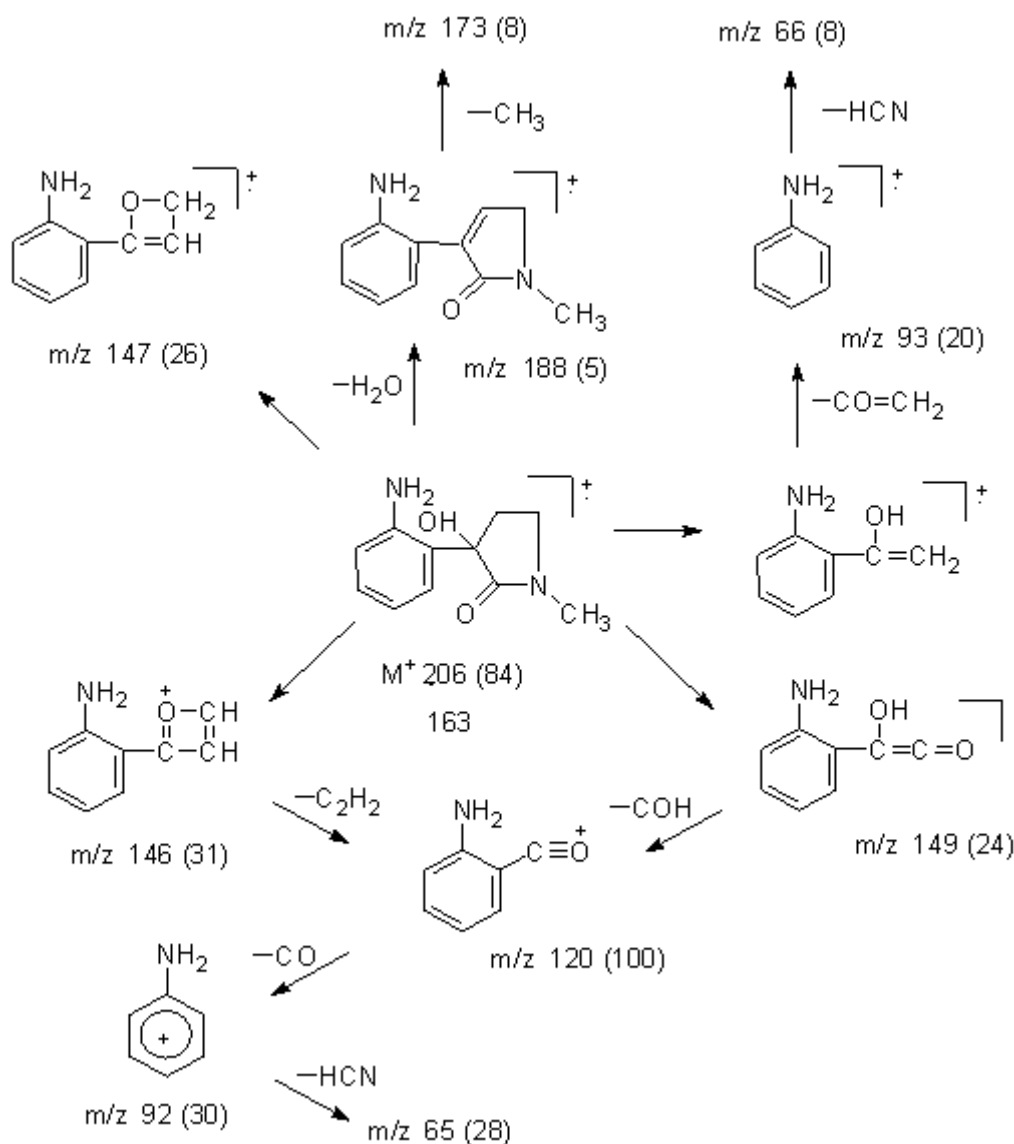
Юқорида келтирилганларга асосланган ҳолда *Arundo donax* L. ўсимлигидан ажратиб олинган [8] янги мономер алкалоидларнинг масс-спектрометрик анализ қилиш натижалари таҳлил қилинди. Маълумотларга қараганда, A.donax дан ажратиб олинган янги мономер алкалоидлар асосан индол, бензоксазин ва N–метил пирролидон ҳосилалари ҳисобланади. Таҳлил қилинаётган донаксин, донаксарин ва донаксаридин алкалоидлари индол типига мансуб. Табиийки, донаксин спектри учун ҳам барча индол алкалоидларига хос бўлган M^+ ионининг интенсив чўққиси ва 174, 130, 102, 44 m/z бўлган чўққилари билан характерланади.

Ионларнинг шунга ўхшаш интенсив чўққиларини 3.3'–бисиндолметил–аммоний гидроксид спектрида ҳам кузатиш мумкин. Бу ҳолатда ионизацион камерадаги термик парчаланиш натижасида тўртламчи асосли молекула 174 m/z бўлган ионга айланади.



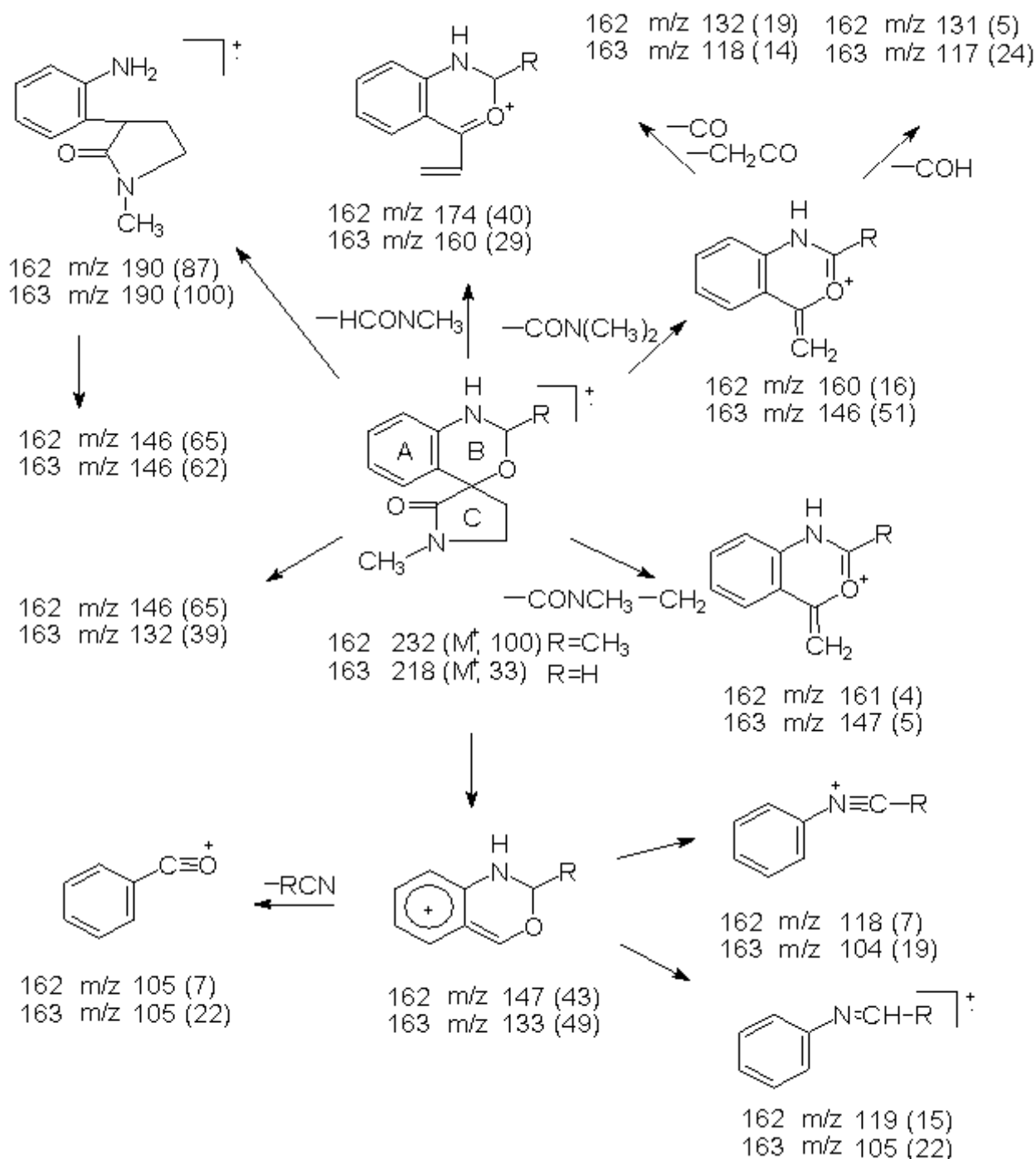
Донаксаридинда 148 m/z бўлган ионнинг чўққиси интенсив фрагментлардан бири бўлиши керак. Чунки, бир томондан –ОН гуруҳи, бошқа томондан молекуланинг ароматик системаси бундай бўлиши учун қулайлик яратади. Бу билан бир қаторда, 130 m/z бўлган ион донаксин қўшимчаси фрагменти бўлиши керак.

Донаксаридин алкалоиди учун келтирилаётган схемадан кўринадики (1.1-схема), N-метил-пирролидин циклининг парчаланиши ҳар хил йўналишлар бўйича бориб, бу йўналишларда аминифенил группировкаларини сақловчи фрагментар ионлар ҳосил бўлади.



1.1-схема. Донаксаридиннинг масс-спектрометрик фрагментацияси (164)

Донаксарин структурасида спиро-бириккан ҳалқанинг намоён бўлиши бу бирикманинг донаксаридин спектри билан таққослаб кўрилганда фрагментацияси йўналишини ўзгартиради. 1.2-схемада донаксарин масс-спектридаги асосий ионларнинг ҳосил бўлиш йўли кўрсатилган.



1.2-схема. Донаксарин (162) ва донаксанин (163) ларнинг масс-спектрометрик фрагментацияси.

Донаксарин фрагментациясининг муҳим жиҳати 190 m/z бўлган ионнинг ҳосил бўлишидир. Ушб ион В ҳалқа элементларидан кетен молекуласининг чиқариб ташланиши билан ҳосил бўлади. Шунга кўра, спектрларда C_8H_8N ва C_8H_9N таркибда 118 ва 119 m/z бўлган ионларнинг ҳосил бўлиши фақатгина юқорида кўрсатилган алкалоидларнинг тузатилган структураларидан келтириб чиқариш мумкин.

1.1-жадвал

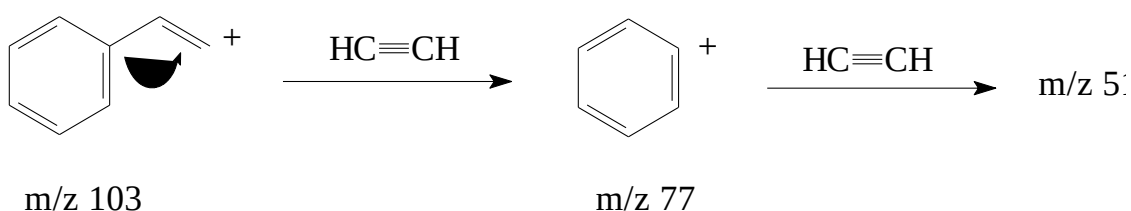
A.donax L. нинг мономер алкалоидларидаги ионларнинг элемент таркибини ўлчаш натижалари.

Алкалоид	Ионлар m/z лари		Аниқ массаси	таркиби
Донаксарин	M ⁺	232	232.1211	C ₁₃ H ₁₆ N ₂ O ₂
		190	190.1030	C ₁₁ H ₁₄ N ₂ O
		174	174.0918	C ₁₁ H ₁₂ NO
		160	160.0761	C ₁₀ H ₁₀ NO
		147	147.0684	C ₉ H ₉ NO
		146	146.0605	C ₉ H ₈ NO
		119	119.0734	C ₈ H ₉ N
		118	118.0656	C ₈ H ₈ N
		105	105.0340	C ₇ H ₅ O
Донаксанин	M ⁺	218	218.1054	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O ₂
		190	190.1106	C ₁₁ H ₁₄ N ₂ O
		160	160.0763	C ₁₀ H ₁₀ NO
		146	146.0606	C ₉ H ₈ NO
		133	133.0522	C ₈ H ₇ NO
		105	105.0577	C ₇ H ₇ N (2)
			105.0335	C ₇ H ₅ O (1)
		104	104.0498	C ₇ H ₆ N
Донаксаридин	M ⁺	206	206.1054	C ₁₁ H ₁₄ N ₂ O ₂
		149	149.0475	C ₈ H ₇ NO ₂
		147	147.0684	C ₉ H ₉ NO
		135	135.0683	C ₈ H ₉ NO
		120	120.0448	C ₇ H ₆ NO

Донаксанин алкалоиди масс-спектри 1.2-схемада кўрсатилгани каби, донаксарин спектри билан бутунлай параллел тушиши билан характерланади. Бироқ, 190 m/z ли ионларнинг ҳосил бўлиши жараёнида иккала спироҳалқаларнинг ҳам иштирок этиши мумкин. Шу билан бир қаторда, 119 m/z ли ионнинг гомологик фрагменти [C_7H_5O ва C_7H_7N] дублет таркибида 105 m/z да кузатилади. Иккала бирикманинг масс-спектрларини бундай ўхшашлигидан донаксарин алкалоиди учун спиро-[N-метилпирролидин-2-он)-3,4'-(бензоксазин-3',1')] тузилишини келтириб чиқариш имконияти туғилади ва бу ПМР-спектр ҳамда синтез йўли билан тасдиқланган.

1.4.2. *Arundo donax* L. нинг димер алкалоидлари масс-спектрометрик фрагментацияси.

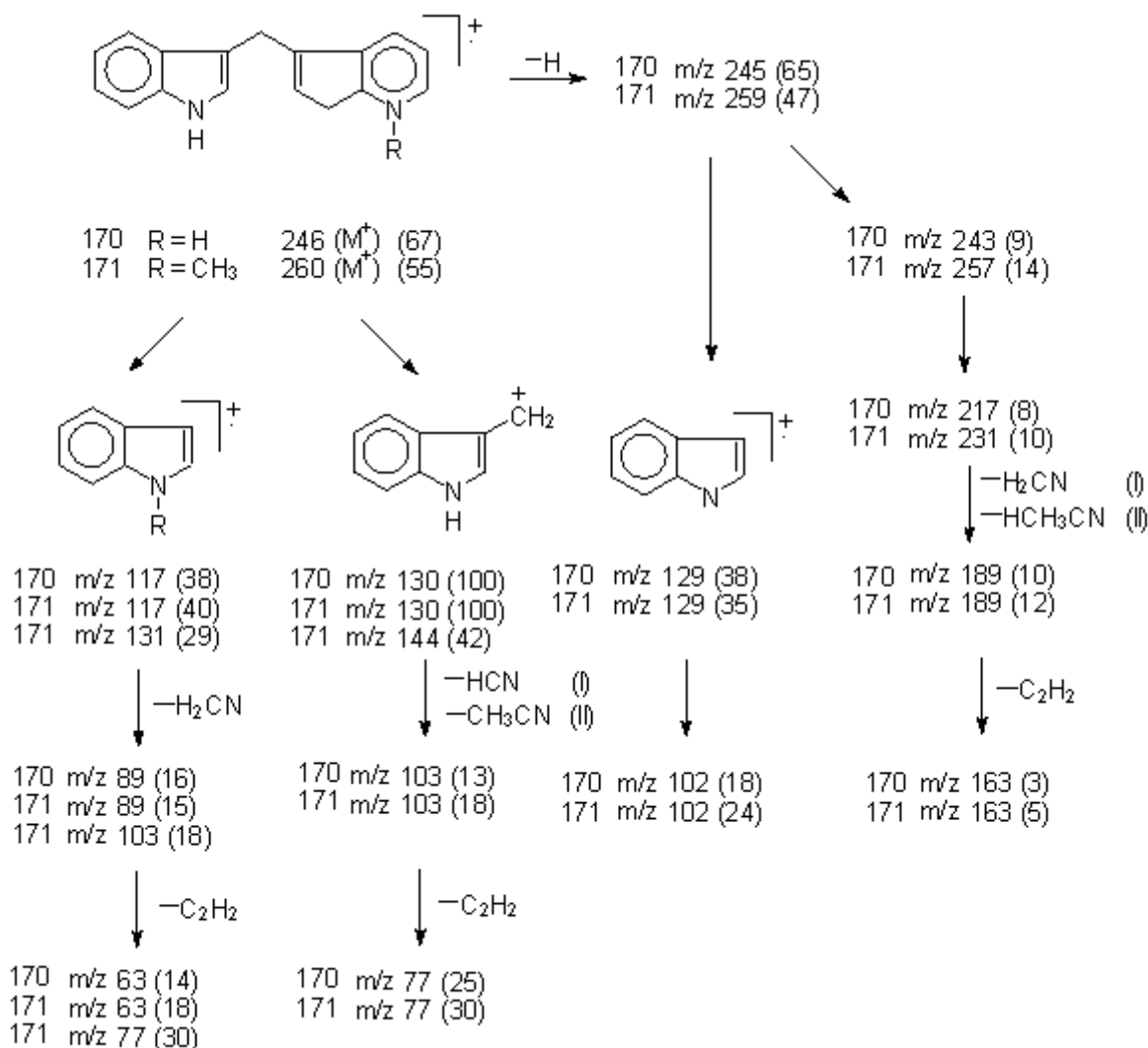
Индол масс-спектри конъюгацияланган ҳалқали структура билан боғлиқ бўлган молекуляр ионнинг максимал чўққиси билан, ҳамда водород цианид элиминациясига мос келувчи $(M-27)^+$ иони чўққиси билан характерланади. Узун ён занжирли алкилиндоллар учун оддий β -узилиш характерлидир. Спектрда стирол иони тузилишига эга бўлган 103 m/z ли ионлар чўққиларининг мавжудлиги кузатилади. Ацетиленнинг навбатдаги йўқотилишидан 77 m/z бўлган фенил иони ва m/z 51 ли фрагмент ҳосил бўлади.



Барча индолларнинг спектрлари учун характерли бўлган яна бир чўққи 115 m/z иони чўққиси бўлиб, бу чўққининг интенсивлиги спектрдаги максимал чўққининг интенсивлигидан 10 % ни ташкил этади. Шу чўққи билан бир қаторда 116 ва 119 m/z ли чўққилар ҳам мавжуд бўлиб, унинг интенсивлигидан ~33 % ни ташкил қилади. Бу ионларнинг ҳосил бўлиш механизми номаълум, аммо улар, юқорида келтирилган 103 массали ион каби индолларни идентификация қилиш учун жуда муҳим бўлиб, улар номаълум бирикманинг масс-спектридаги шундай чўққиларнинг мавжудлигига кўра уни индол қаторига киритишга имкон беради. Номаълум модданинг қуйи аҳамиятли массалар соҳасида масс-спектр анализи, янада аниқроқ қилиб айтиладиган бўлса, бензол ҳосилалари учун хос бўлган 77, 63, 52, 51, 50 ва 39 массали ионлар қаторининг мавжудлиги берилган бирикмани индол ҳосилаларига қўшишга имкон беради. Арундин ва ардин димер алкалоидлари масс-спектрлари учун ҳам юқорида келтирилган индол фрагментлари

характерли бўлиб, фақатгина 44 m/z бўлган ион чўққиси спектрда мавжуд бўлмайди. 1.3-схемада асосий фрагмент ионлар ҳосил бўлишининг йўллари кўрсатилган.

Шу ўринда айтиш керакки, $(M-1)^+$ ионлар чўққилари интенсивлигига кўра M^+ иони чўққилари билан бир ҳилда аҳамиятлидир, ардиу алкалоида эса молекуланинг битта ярмида қўшимча метил гуруҳининг мавжудлигидан индол қолдиқ ионлари ҳосил бўлишида параллелик ҳолати кузатилади. 1.2-жадвалда асосий ионларнинг элемент таркибини ўрганиш натижалари келтирилган.

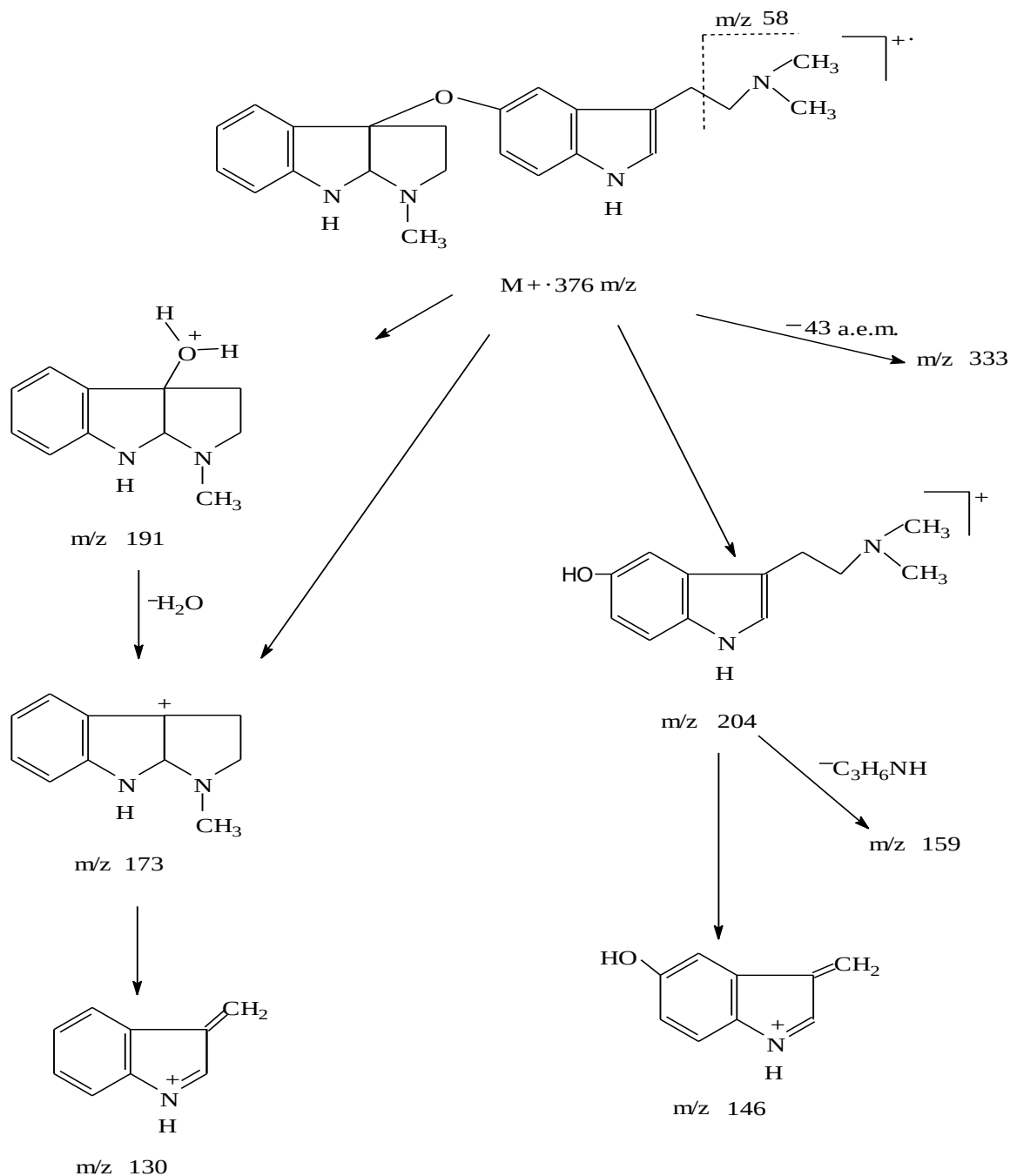


1.3-схема. Арундин ва ардин алкалоидлари
масс-спектрометрик фрагментациялари

A.donax L. нинг димер алкалоидларидаги ионларнинг элемент таркибини ўлчаш натижалари.

Алкалоидлар	Ионлар m/z лари	Аниқ масса	Таркиб
1	2	3	4
Арундин	M ⁺ 246	246.1157	C ₁₇ H ₁₄ N ₂
	245	245.1078	C ₁₇ H ₁₃ N ₂
	130	130.0656	C ₉ H ₈ N
	129	129.0576	C ₉ H ₇ N
	117	117.0577	C ₈ H ₇ N
	102	102.0469	C ₈ H ₆
Ардин	M ⁺ 260	260.1312	C ₁₈ H ₁₆ N ₂
	259	259.1232	C ₁₈ H ₁₅ N ₂
	144	144.0813	C ₁₀ H ₁₀ N
	131	131.0744	C ₉ H ₉ N
	130	130.0655	C ₉ H ₈ N
	129	129.0577	C ₉ H ₇ N
	117	117.0576	C ₈ H ₇ N
	102	102.0468	C ₈ H ₆
Донин	M ⁺ 342	342.1605	C ₁₉ H ₂₂ N ₂ O ₄
	313	313.1189	C ₁₇ H ₁₇ N ₂ O ₄
	296	296.1162	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₃
	267	267.0774	C ₁₅ H ₁₁ N ₂ O ₃
	250	250.0748	C ₁₅ H ₁₀ N ₂ O ₂
	223	223.0905	C ₁₄ H ₁₁ N ₂ O
	221	221.0726	C ₁₄ H ₉ N ₂ O
	132	132.0445	C ₈ H ₆ NO
Арундинин	M ⁺ 376	376.2273	C ₂₃ H ₂₈ N ₄ O
	333	333.2822	C ₂₁ H ₂₃ N ₃ O
	204	204.1274	C ₁₂ H ₁₆ N ₂ O
	191	191.1192	C ₁₁ H ₁₅ N ₂ O
	190	190.1116	C ₁₁ H ₁₄ N ₂ O
	173	173.1080	C ₁₁ H ₁₃ N ₂
	159	159.0689	C ₁₀ H ₉ NO
	146	146.0603	C ₉ H ₈ NO

Арундамин алкалоидининг масс-спектрометрик фрагментациясида молекуляр ионнинг эфир кўприкчасида икки қисмга ажралиши асосий йўналиш бўлади (1.4-схема). Бунда алкил–индол қисмдан 204 m/z бўлган ион ҳосил бўлади, қолган трициклик ярми эса спектрда 191 ва 173 m/z бўлган интенсив фрагментларнинг ҳосил бўлишига олиб келади. 204 ва 173 m/z ли ионлар M^+ ионининг тўғридан-тўғри ташкил этувчиси бўлади.



1.4-схема. Арундинининг масс-спектрометрик фрагментацияси (155)

191 m/z ли ион эфир кўприкчасидаги кислородни ўз таркибига олади. Охирги ионнинг ҳосил бўлиши мураккаб қайта гуруҳланувчи механизм бўйича борса-да, бу ерда унинг соддалаштирилган, H_2O молекуласини чиқариб юбориб, 173 m/z ли ионга айланувчи структураси келтирилган. Юқорида келтирилган фрагментларнинг кейинги парчаланиши бошқа адабиётларда келтирилган индол ионлари учун характерли бўлган йўналишлар бўйича боради. Шу ўринда бир нарса аниқ бўладики, куйи массали соҳаларда 58 m/z ли ион чўққиси N–алкил занжирчаси учун характерлидир.

Arundo donax L. алкалоидлари суммасидан ажратиб олиш ва бўлиш жараёнлари давом эттирилиб, колонкали хроматография ва рехроматография усуллари ёрдамида алкалоидлар суммасининг кутбли фракциясидан иккита димер индол асослар ажратиб олинган. Улардан бири – арундамин учун ИҚ–, УБ–, масс–, ЯМР–спектрлар ҳамда унинг монокристаллини рентгенструктур анализ қилиш натижасида шу нарса аниқ бўладики, у N,N–диметиламиноэтил–5–гидрокси–4–(3'–N'–метил–аминоэтилиндол–1'–ил) индол тузилишига эга [22, 23].

Ушбу ўсимликнинг иккинчи димер алкалоиди – арунданин арундаминнинг N–метил ҳосиласи ҳисобланади.

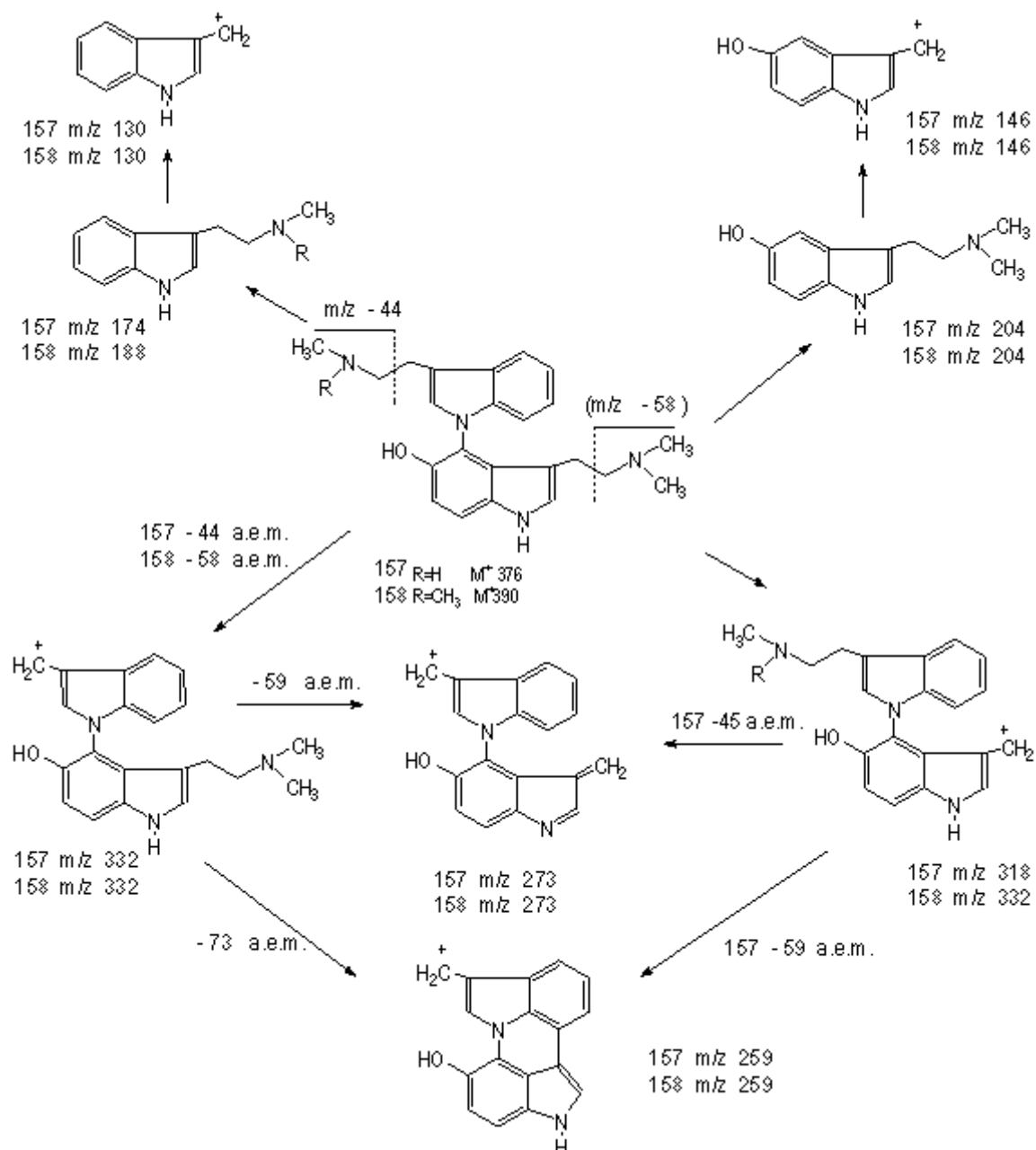
Номлари юқорида келтирилган алкалоидлар учун аниқланган структураларга асосланган ҳолда бу асосларнинг масс-спектрометрик фрагментациялари ўрганилди (1.5-схема).

Арундамин масс-спектрида молекуляр ион 376 м.а.б.¹ даги интенсивлиги паст бўлган чўққи кўринишида намоён бўлади. Бир вақтнинг ўзида 390 m/z ли арунданин иони M^+ чўққиси сифатида юқори интенсивликка эга бўлади.

Кўриб чиқиладиган иккала бирикмалар молекуляр массаси бўйича 14 м.а.б. (битта метил гуруҳи)га фарқ қилиб, уларнинг фрагментацияларида тўлалигича параллеллик кузатилади.

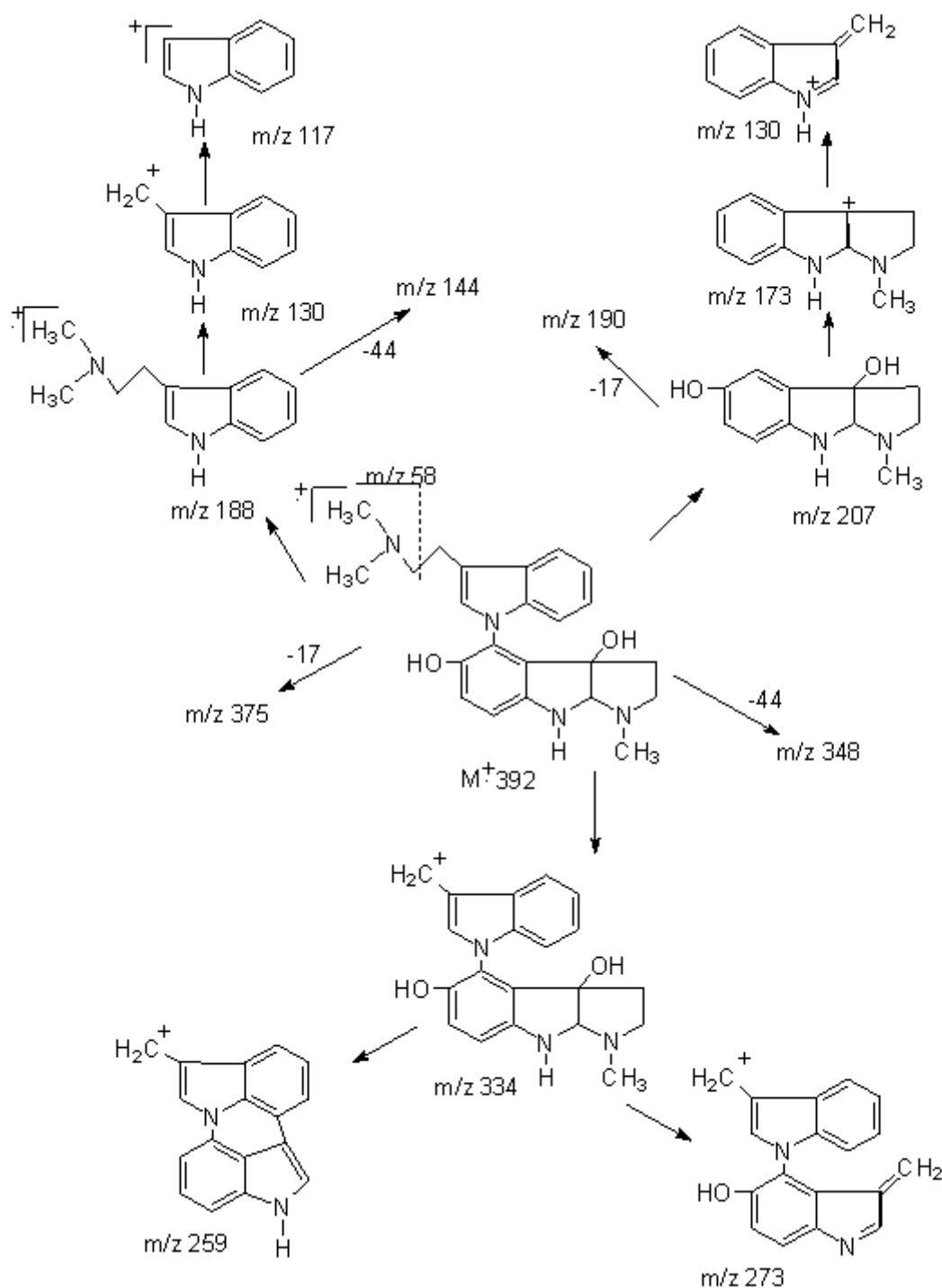
¹ м.а.б. – массанинг атомлар бирлиги.

Шундай қилиб, арундамин алкалоида C_2H_6N таркиб (44 м.а.б.) ёнаки гуруҳчалари элиминацияси қолдиғи бўлиб, 332 m/z ли ион интенсив чўққини ўзида намоён этади, арунданинда эса -346 m/z ли ион бўлиб, у ҳам спектрнинг интенсив ионларидан бири ҳисобланади. C_3H_8N (58 м.а.б.) таркибли қолдиқнинг чиқариб ташланиши ўз навбатида, шунга мос келган ҳолда 318 (167) ва 332 (168) m/z ли ионлар ҳосил бўлишига олиб келади.



1.5-схема. Арундамин (157) ва арунданин (158) нинг масс-спектрометрик фрагментацияси

Иккала алкалоидлар молекулаларида ҳам ёнаки ўрин олувчиларнинг ажралишидан 273 ва 259 m/z ли ионлар ҳосил бўлади. Охиргиси, ўз навбатида, 28 м.а.б. массали қолдиқни чиқариб ташлаб, 245 ва 231 m/z ли ионлар ҳолатига ўтади.



1.6-схема. Арундавиннинг масс-спектрометрик фрагментацияси

Шу ўринда қайд этиш керакки, M^+ фрагментациясининг асосий йўналишларидан бири ионлар – 174 m/z (диптерин), 188 (N–метилтриптамин) ва 204 m/z (буфотенин) ионлардан айрим мономер молекулалар ҳосил бўлиши ҳисобланади. Ушбу мономерларнинг яна ҳосил бўлган молекуляр ионлари кейинги босқичларда индол ҳосилалари фрагментациялари бўйича парчаланиб, натижада 146, 131, 130 m/z ли ва бошқа ионлар ҳосил бўлади. Эслатиб ўтиш жоизки, 44, 58 ва 73 m/z ионлар ёнаки занжирларнинг фрагментларидан ҳосил бўлади.

Арундавин масс-спектрида 392 m/z ион характерлидир ҳамда 334, 273, 259, 207, 188, 173, 130, 117, 58, 44 m/z фрагмент ионлар ҳам мавжуд бўлади. Масс-спектрда 173, 130 m/z фрагмент ионларнинг мавжудлиги 3–алкилиндол ҳосилалари учун характерлидир.

Арундавин молекуляр иони масс-спектрометриясининг асосий фрагментацияси икки йўналиш бўйича бориб, бу йўналишлар: ёнаки занжирнинг узилиши ва иккита мономерга ажралишидир. Бунда алкилиндол қисмдан 188 m/z ли фрагментар ион, трициклик қисмдан 206, 173 m/z фрагмент ионлар ҳосил бўлади. Ўз навбатида, 206, 173 m/z фрагмент ионлар парчаланишидан 191, 144, 130, 117 m/z фрагмент ионлар ҳосил бўлади (1.6-схема.) [23].

Arundo donax L. дан ажратиб олинган яна бошқа бир алкалоид – дониннинг масс-спектрометрик фрагментацияси таҳлил қилинди. Ушбу алкалоид димер бирикма тузилишини намоён қилиб, метилен кўприкчаси орқали боғланган иккита п–аминобензой кислотанинг этил эфири қолдиқларидан таркиб топган.

Ҳақиқатда, олинган масс-спектрометрик натижа молекуляр массанинг деярли икки марта катталашганлигини кўрсатди, молекуляр ионнинг элемент таркибини ўлчаш натижалари эса азот ва кислород атомлари миқдорининг икки марта ортганлигини кўрсатади (1.2–жадвал).

Бунинг натижасида ҳар бир ион устида элемент анализи ўтказилди. Шундай қилиб, M^+ иони фрагментациясининг биринчи босқичи 313 ва 296 m/z ҳосил бўлиши билан C_2H_5 қолдиғи ва C_2H_5OH молекулаларининг чиқариб ташланиши ҳисобланади. Жараённинг қизиқарли жиҳати шундаки, юқорида айтилган фрагментларнинг чиқариб ташланиши 296 m/z ли ионда ҳам қайтарилади ва 267, 250 m/z ли ионларнинг ҳосил бўлишига олиб келади.

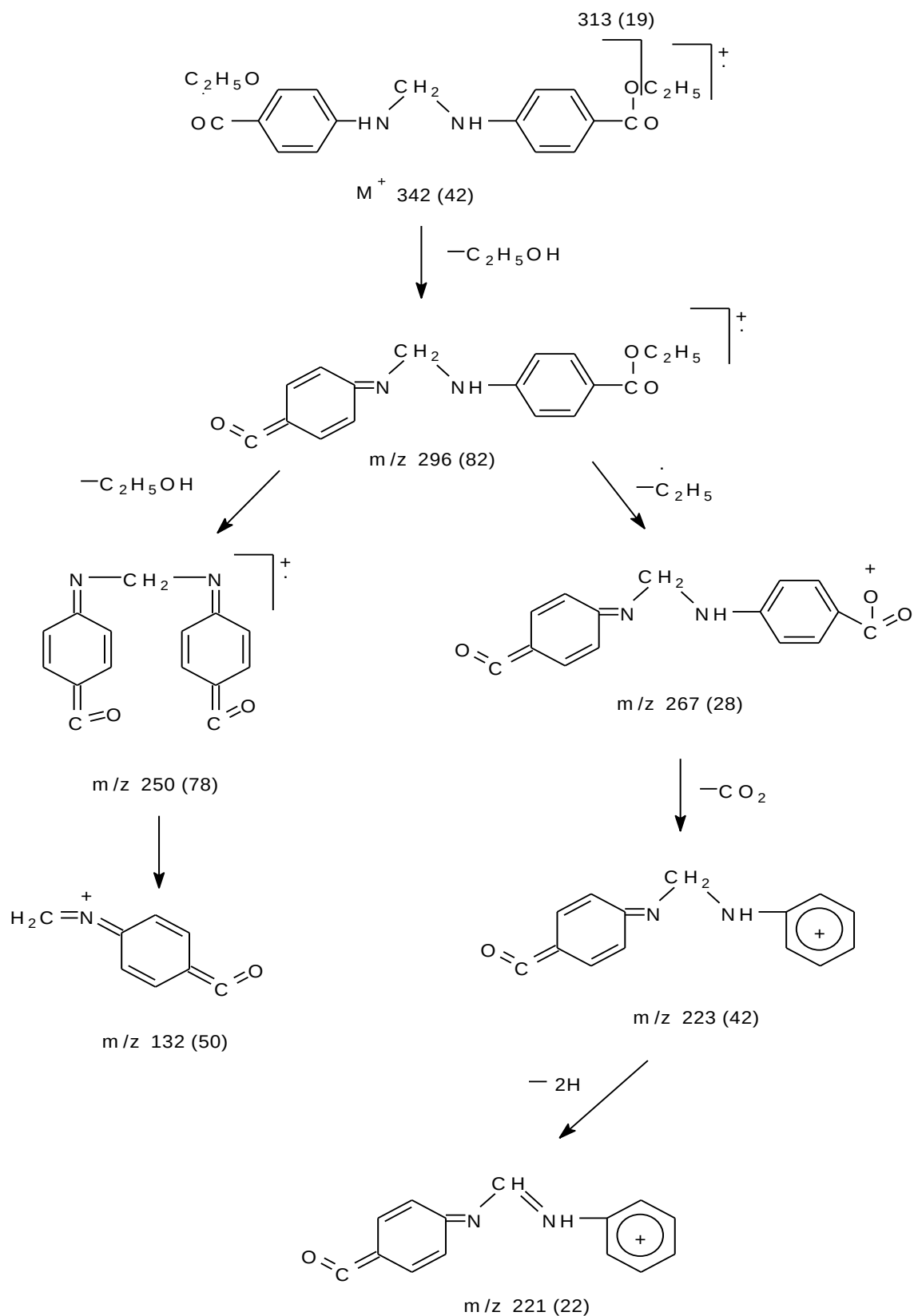
Дониннинг дейтерийланган аналоги спектрида M^+ чўққининг 2 м.а.б. га силжиши кузатилиб, $(M-C_2H_5OH)^+$ иони чўққиси ҳолатида силжиш 1 м.а.б. ни ташкил қилади. Айни шу вақтда $(M-C_2H_5O)^+$ иони чўққиси силжишга учрамайди. Бу маълумотлар C_2H_5OH молекулаларининг навбатдаги элиминациясида иккала фаол водород атомларининг ҳам иштирок этишидан далолат беради.

Эслатиб ўтамизки, иккала ҳолатда ҳам этоксигруппировкаларнинг элиминацияси водороднинг этокси–гуруҳга кўчиб ўтиши билан боради, $(M-45)^+$ ва $(M-46-45)^+$ аҳамиятли интенсивлик эса ўзаро мос келган ҳолда 296 ва 250 m/z ли ионларнинг изотоп чўққиси интенсивлигига тўғри келади (1.7-схемага қаранг).

2–метилпиррол–3–карбон ва 3–метилпиррол–2–карбон кислоталарнинг этил эфирлари масс-спектрларида водород атомининг этоксил гуруҳи томонига кўчиб ўтиши шундай қулай бир ҳолатни келтириб чиқарадики, бунда $(M-C_2H_5O)^+$ ионининг интенсив чўққиси кузатилади. 2–метил–4–этоксикарбонил–пиррол изомери ҳолатида $(M-C_2H_5O)^+$ иони чўққиси интенсив бўлади. $(M-C_2H_5O)$ ионларнинг ҳосил бўлишидан олинган қиёсий маълумотлар шундан далолат берадики, донин моддаси ҳам орто– ҳам пара–аминобензой кислота ҳосиласи бўла олиши мумкин.

Бироқ, ПМР–спектрда алмашинган бензол адросидаги протонлар сигналлари ўринбосарларнинг пара–жойлашув характерида эканлигидан далолат беради. M^+ дан C_2H_5OH молекуласининг чиқариб ташланиши шундай бир ҳолатга тегишлики, бунда 2.10–схемада келтирилган донин

фрагментациясида кўрсатилганидек, спонтан тартибда пара-хиноид шаклига ўтувчи ароматик ядро ҳолати вазифасини бажариши мумкинлиги эҳтимол.



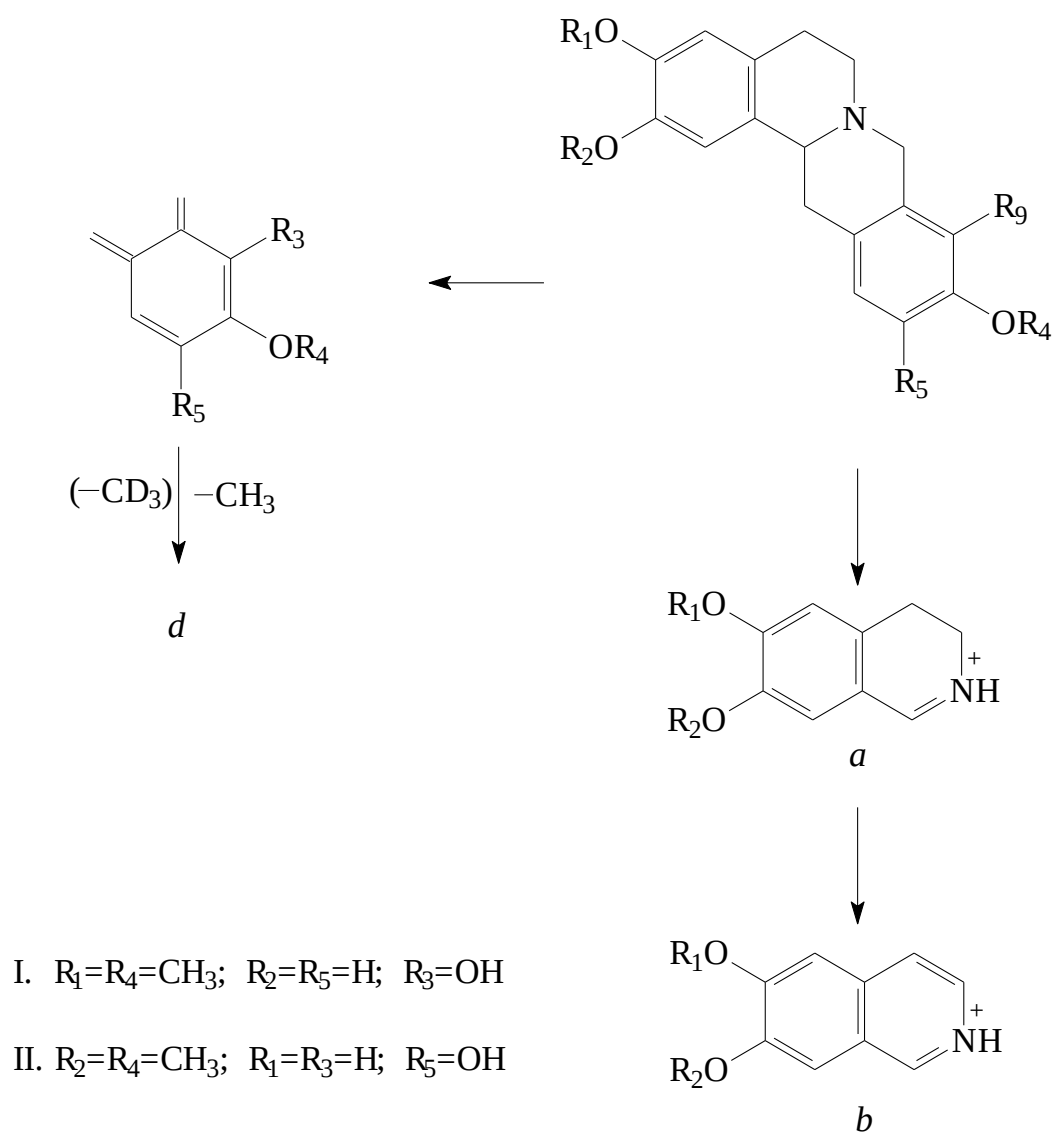
1.7-схема. Дониннинг масс-спектрометрик фрагментацияси.

1.5. Тетрагидроберберин алкалоидлари масс-спектрометрияси.

Тетрагидроберберин қатори алкалоидлари масс-спектрометрияси аввалдан таҳлил қилинган бўлиб, унга кўра D ҳалқадаги гидроксил гуруҳининг мавжудлиги спектрларда a иони интенсив чўққини намоён қилади [34]. Бу илмий иш муаллифларининг тушунтиришларича, a ионининг ҳосил бўлиши учун зарур бўлган водород атоми C ёки D ҳалқадан ўтади.

Бироқ, С.Ю.Юнусов раҳбарлигида ўтказилган тадқиқот натижаларини эълон қилинганда, бу – гидроксил гуруҳнинг водороди бўлиши кўпроқ эҳтимолий эканлиги ҳақида сўз юритилади. Ушбу фикрларнинг исботи учун скулерин (I) ва корамин (II) гидроксил гуруҳлари бўйича дейтерийланган масс-спектрлари олинган. Олинган спектрлар натижалари шуни кўрсатадики, ион a тўлалигича гидроксил гуруҳдан водород атомининг миграциясидан ҳосил бўлади.

D ҳалқадаги оксигуруҳнинг ҳолати, кўринишидан, ҳеч қандай аҳамиятга эга эмас. 9, 10 ва 10, 11 диметокси ҳосилаларда қизиқ бир қонуният кузатилади. a ва b ионларнинг суммар интенсивлиги иккинчи ҳолатдан кўра, биринчи ҳолатда бир неча марта каттадир. Шу ионларнинг ҳосил бўлиш имконияти ҳосилаларнинг 9–10–алмашинган ҳолати C–9 бўйича водороднинг метоксил гуруҳидан миграцияси инкор этилади ва бу CD_3J нинг ишқорий муҳитда метиллаб олинган, скулериннинг диметил эфирини масс-спектрометрик ўрганиш натижасида қайд этилган. Кўринишидан, бу ҳолатларда водород атоми D ароматик ҳалқадан кўчади. Айнан шу спектр таҳлилидан кўринадики, C ионидан метил радикалининг йўқотилиши C–9 даги метоксил гуруҳидан эканлиги қулайроқдир (1.8-схема).



1.8-схема. Скулерин диметил эфиринаинг
масс-спектрометрик фрагментланиши.

2-боб. Олинган натижалар таҳлили.

2.1. Спиропиперидин алкалоидларнинг масс-спектрометрик фрагментацияси тўғрисида.

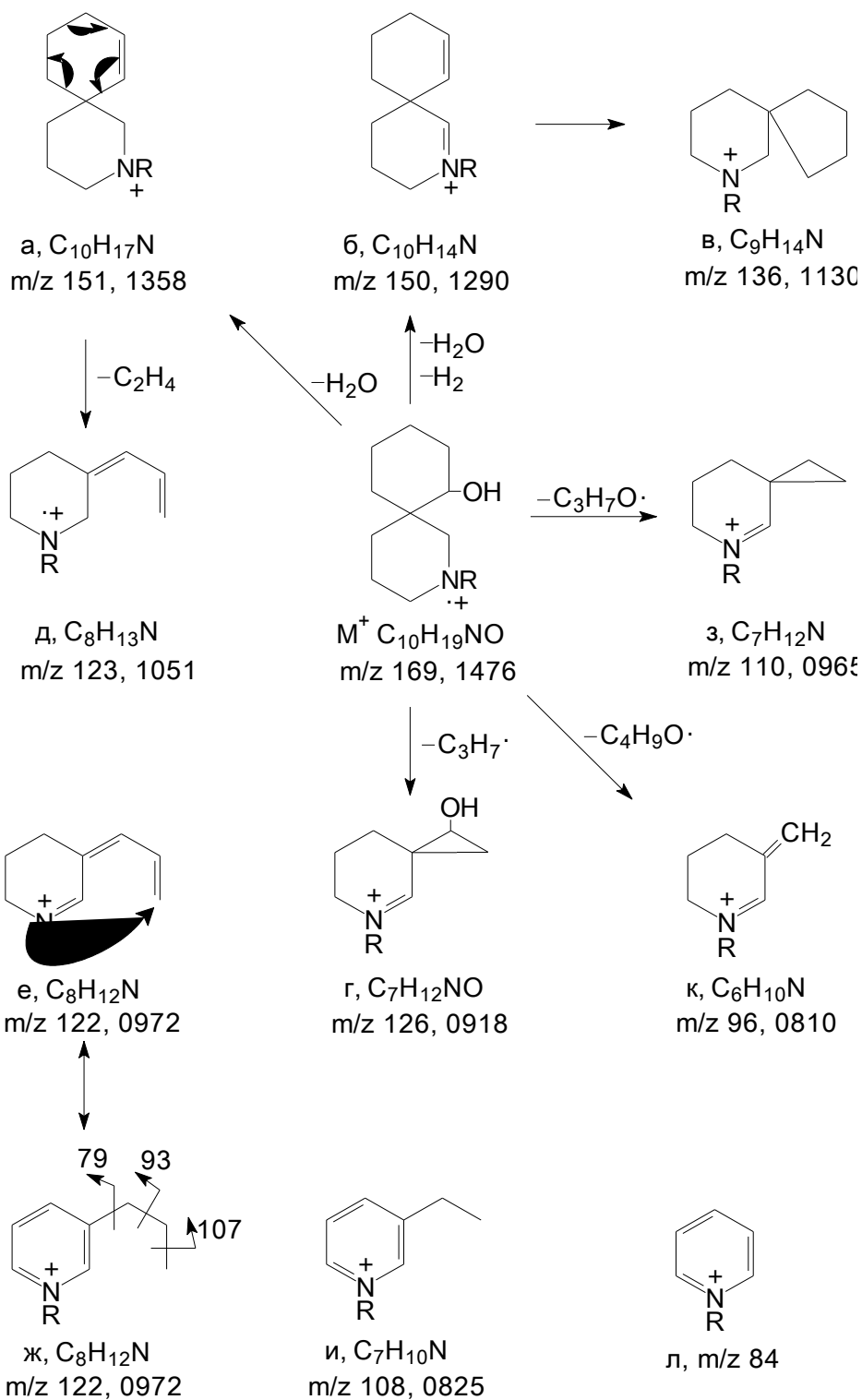
2.1.1. Фенилнитрабирин.

Кўриб чиқиладиган қатордаги алкалоидлар фрагментацияси билан ўзларида декагидрохинолин ёки хинолидин ядросини тутувчи бирикмалар ўртасида анчагина умумийлик мавжуд. Бундай умумийликнинг мавжуд бўлиши албатта табиий ҳолдир, чунки таққосланаётган системаларнинг фрагментациялари пиперидин тутувчи фрагментларнинг ҳосил бўлиши билан боғлиқ ва бу ўз навбатида асосий йўналиш ҳамдир. Қуйида келтириладиган анализ натижалари шуни кўрсатадики, спиропиперидин алкалоидларининг масс-спектрларида уларнинг бир-биридан ажратиб турувчи фарқли жиҳатлари ҳам мавжуд экан.

2.1–жадвалда нитрамин, изонитрамин, сибирин (N–метилизонитрамин энантиомери) алкалоидлари ва ҳосилалар: N–метилнитрамин, 7–дегидронитрамин, 7–дегидроизонитраминларнинг спектрларида асосий ионларнинг интенсивлик чўққилари келтирилган. 2.1–схемада изонитраминдаги асосий фрагмент ионларнинг эҳтимолӣ структуралари, уларнинг аниқ массалари ва таркиби, яна улардан айримларини ҳосил бўлишининг тахминий йўналишлари келтирилган. Спектрлар анализи шуни кўрсатадики, асослар фрагментацияси жуда мураккаб ва улар бирқанча мустақил йўналишларга эга. Бу ерда фақатгина емирилишнинг асосий йўналиши ва спектрларда юқори интенсивлик кўрсаткичига эга бўлган фрагмент ионларнинг ҳосил бўлиши кўриб чиқилади.

I ва II диастереомерлар спектрларида (13–жадвал) молекуляр ион чўққиси максимал ҳисобланади. I ва II фрагментацияларда асосий эътибор сувнинг ҳамда сув ва молекуляр иондаги C–1 дан протоннинг йўқолишига қаратилган (а, б ионлар ўзаро мос, 2.1–схема) M^+ , а ва б ионларнинг кейинги

емирилиши I ва II молекулалар фрагментациясининг бир бутунлигини характерлайди. а (ва қисман б да ҳам) иондаги гомоциклнинг парчаланиши д, е, ж ҳамда в фрагмент ионларнинг ҳосил бўлишига олиб келади. Иккала изо-



2.1-схема. Изонитрамин фрагментациясининг эҳтимолий схемаси (R=H).

Нитрамин, изонитрамин, сибирин, N–метилнитрамин, 7–дегидронитрамин,
7–дегидроизонитрамин спектрларида асосий ионлар чўққиларининг
нисбий интенсивлиги.

Ионлар		Моддалар					
		I	II	XII	N–Me I	XV	VIII
M ⁺		100	100	37	69	76	40
(M–I) ⁺		7	16	15	40	8	15
а		87	91	45	5		
б		36	52	22	4		
в		18	34	20	41	(M–CO) ⁺ : 12 (M–HCO) ⁺ : 22	10 17
г		11	31	15	43	17	22
д		44	81	87	7	12	12
е, ж		49	97	75	9	17	15
з		11	28	20	7	42	80
и		24	53	45	11	8	15
m/z:	121			15	2		
	107	9	25	37	5	4	12
	98	11	16	100	37	17	8
	96	29	69	92	26	27	21
	93	16	37	70	21	8	6
	84	42	97	50	26	12	10
	79	16	44	20	9	5	3
	57	47	91	100	100	100	100

мерларнинг спектрларида ўзаро мос келувчи чўққиларнинг интенсивлиги сезиларлидир. Қайта гуруҳловчи ион ж 108 m/z (ион и), 107, 93, 79 бўлган фрагментларнинг манбаи ҳам бўлиши мумкин (9-схема). Кўринишидан, M^+ , а ва б ионлар пиперидин қисмидан этилен молекуласининг йўқотилиши билан ҳам емирилиши мумкин. 122 m/z ионнинг юқори интенсивлиги (спектр II да 97%; муқобил йўналиш: $M^+ - H - C_2H_4 - H_2O$) унинг ҳосил бўлиш йўналишлари кўплигини кўрсатади.

Асосий жараёнга рақобатчи жараён ҳам бўлиб, кўринишидан, молекуляр иондаги ёки $(M - I)^+$ даги циклогексан ҳалқаси боғларининг узилиши билан бошланса, з, к, л ионлар ҳосил бўлади (9-схема). Равшанки, шунга ўхшаш жараён C(6)–C(11) боғнинг узилиши билан ҳам кетиши мумкин бўлиб, бу жараён кислород сақловчи фрагментлар, янада аниқроқ қилиб айтиладиган бўлса, ион г нинг ҳосил бўлишига олиб келади (2.1-схема, 2.1-жадвал). I ва II спектрларда яна 28, 29, 43 m/z бўлган ионларнинг интенсив чўққилари ҳам мавжуд бўлиб, булар ўзаро мос равишда этилен, этил ва пропил гуруҳларни характерлайди.

Сибирин ва N-метилнитрамин спектрларида а-л типдаги ўзаро мос келувчи ионлар (2.1-схема, $R=CH_3$) 14 м.а.б. га силжийди. Фрагментациянинг характери бирмунча ўзгаради: m/z 57 бўлган чўққилар максимал интенсивликка эга бўлади. Сибириннинг қолган фрагментацияси изонитрамин каби аналог бўлади. N-метилнитрамин спектрида I спектрига нисбатан сезиларли даражадаги фарқлар кўп учрайди. Бу ерда $(M-1)^+$ ион ҳамда кислород сақловчи г фрагмент чўққисининг интенсивлиги ортади. Сувни чиқариб юборувчи ионларга (а, б, 2.1-схема) аксинча, эътибор қаратилмайди. Асосий йўналиш бир бутунлигича $(M-1)^+$ иондаги аллил беқарор бўлган C(6)–C(11) ва C(6)–C(7) боғларнинг узилишига қаратилган.

Дегидроҳосилаларнинг спектрларида (13-жадвал) кутилганидек, C(6)–C(7) ва C(7)–C(8) боғларнинг узилиши кузатилиб, бунинг натижасида

карбонил чиқариб юборилади ва декагидрохинолин типигаги кислородсиз ионнинг емирилиши билан жараён давом этади.

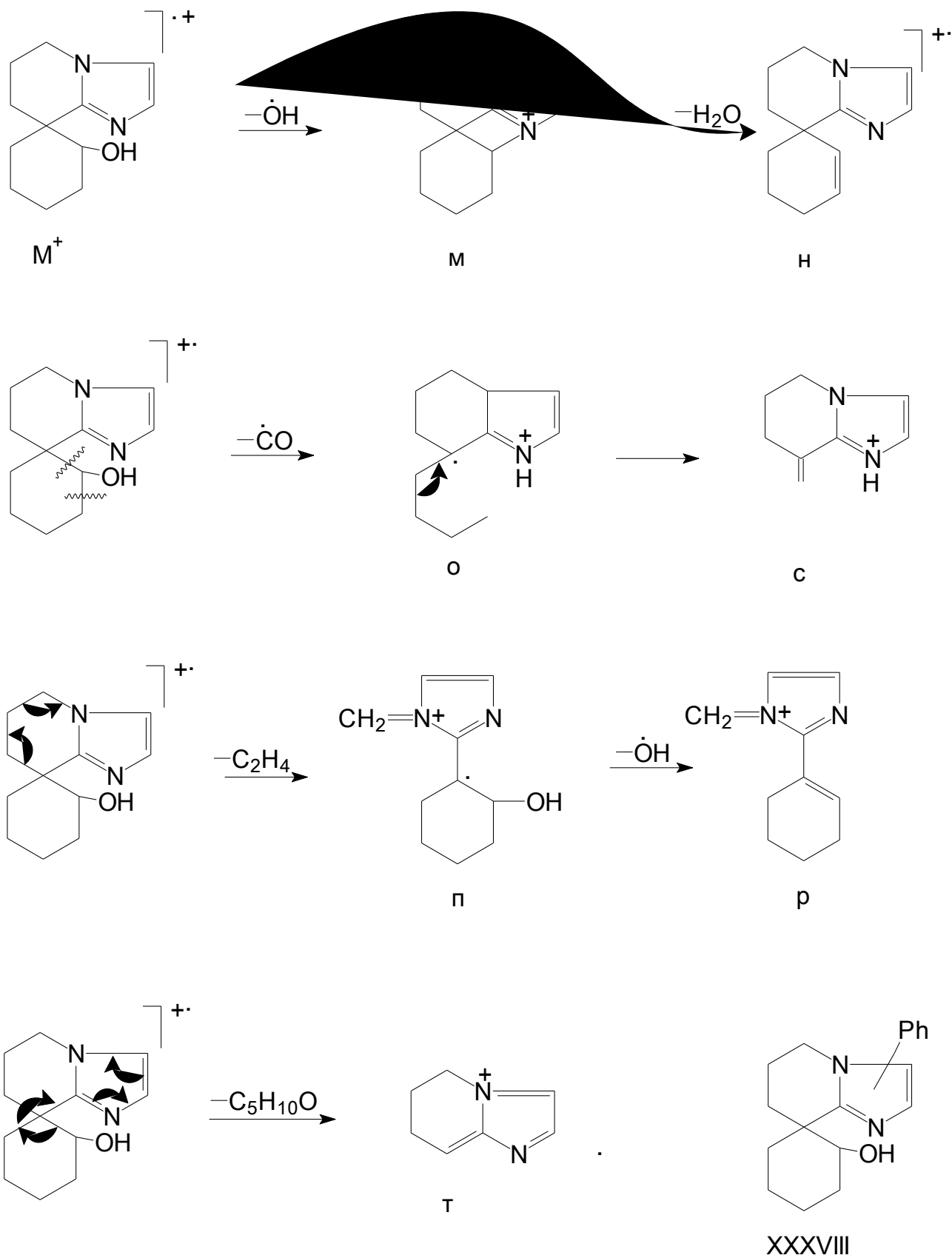
Сибиринаин алкалоидининг масс-спектрометрик фрагментацияси I ва II каби аналог бўлади (2.1–расм).

2.2–жадвалда нитрабирин алкалоиди (1–илова) ни масс-спектрометрик ўрганиш натижалари келтирилган. Маълумки, электрон зарба таъсири остида конденсирланган пиперидоимидазолларда имидазол циклига нисбатан β–боғларнинг узилиш жараёни содир бўлади. Шунга кўра, айрим фрагмент ионларнинг эҳтимолий структуралари 2.2–схемада ўз аксини топган. Уларнинг ҳосил бўлиш йўналишлари метастабил фокуссислаш усули бўйича тасдиқланган.

2.2-жадвал.

Нитрабиринни масс-спектрометрик ўрганиш натижасида
олинган маълумотлар

Ионлар	Таркиб	Масса		Интен-сивлик, %
		Топилган	Ҳисобланган	
M ⁺	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O	206, 1421	206, 1419	79
м	C ₁₂ H ₁₇ N ₂	189, 1402	189, 1392	16
н	C ₁₂ H ₁₆ N ₂	188, 1327	188, 1314	10
о	C ₁₁ H ₁₈ N ₂	178, 1469	178, 1470	15
п	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O	178, 1102	178, 1106	15
	C ₁₁ H ₁₇ N ₂	177, 1397	177, 1392	9
	C ₁₀ H ₁₃ N ₂ O	177, 1041	177, 1028	9
	C ₁₁ H ₁₅ N ₂	175, 1233	175, 1234	6
р	C ₁₀ H ₁₃ N ₂	151, 1072	161, 1079	21
	C ₁₀ H ₁₁ N ₂	159, 0918	159, 0922	7
	C ₈ H ₁₁ N ₂ O	151, 0867	151, 0872	22
	C ₉ H ₁₂ N ₂	148, 0989	148, 1001	12
	C ₉ H ₁₁ N ₂	147, 0927	147, 0922	15
с	C ₈ H ₁₁ N ₂	135, 0917	135, 0922	100
	C ₇ H ₁₀ N ₂	122, 0840	122, 0844	21
т	C ₇ H ₉ N ₂	121, 0765	121, 0766	24
	C ₇ H ₇ N ₂	119, 0612	119, 0609	15
	C ₆ H ₆ N ₂	106, 0528	106, 0531	7



2.2-схема. Нитрабирин фрагментациясининг тахминий схемаси.

2.1.2. Сибиринаин алкалоидининг масс-спектрометрик фрагментланиши.

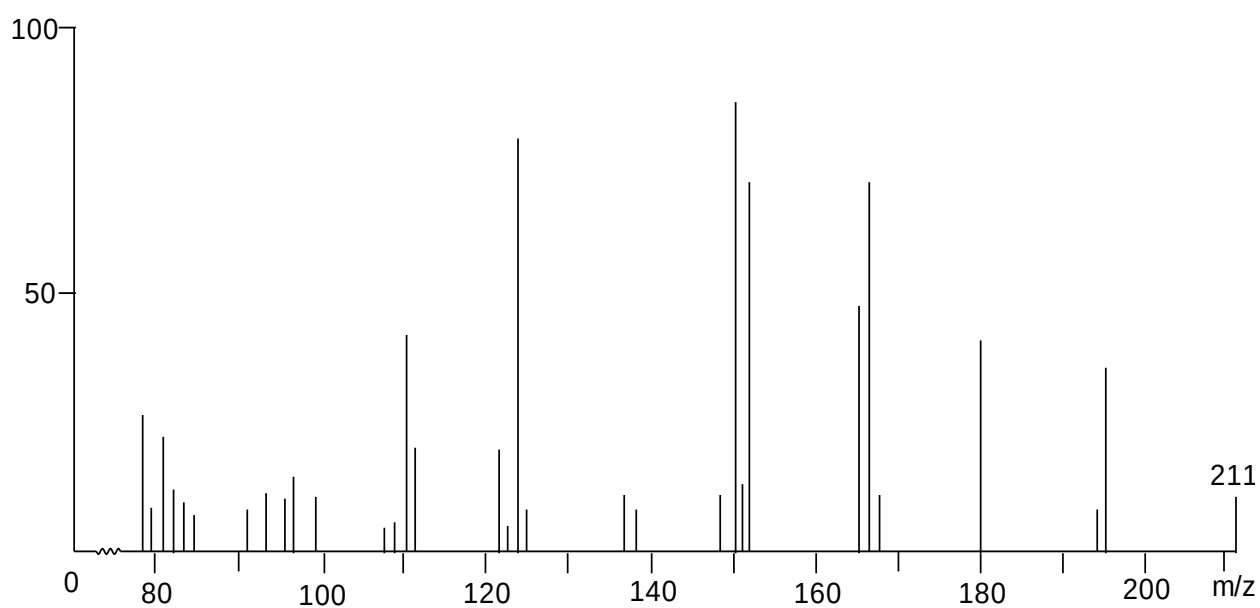
Тадқиқотчилар камроқ фойдаланадиган имкониятлардан бири $(M+1)^+$ массали ионнинг интенсивлигидир. Углеводородлар учун кўпинча ушбу чўққи молекула таркибидаги углерод атомлар сонини етарли даражада аниқ кўрсатгичи бўлади. Масалан, сибиринаин алкалоидининг масс-спектрида (1-расм) молекуляр ионга нисбатан тахминан 12% га тенг $M+1$ иони мавжуд. Демак, унинг таркибидаги углерод атомлари сони 12 га тенг бўлиши табиий хулоса бўлади.

Бундан ташқари, азот қоидасига асосланиб, молекуляр массаси ток сонлилигидан келиб чиқиб, сибиринаин таркибида бир азот атоми мавжудлиги иккинчи хулоса бўлади.

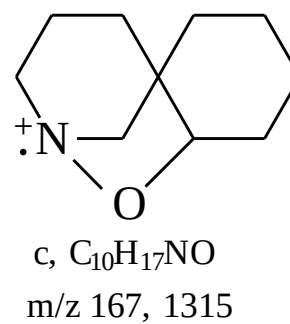
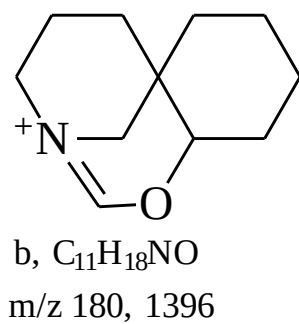
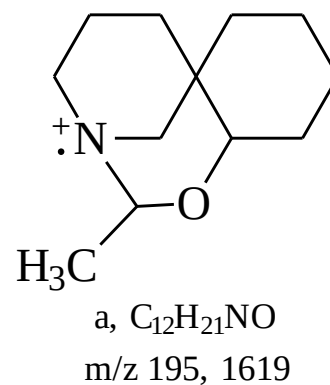
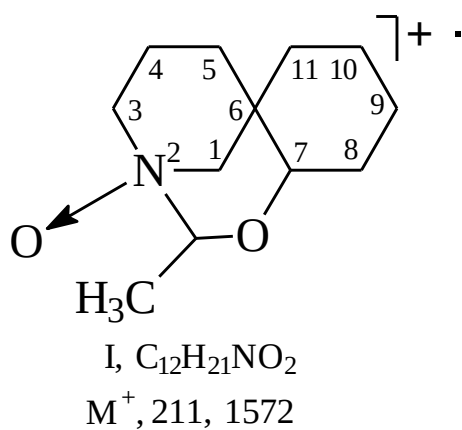
Учинчи хулосани тўйинмаганлик даражасини аниқловчи формуладан олиш мумкин: $R = X - \frac{1}{2}Y + \frac{1}{2}Z + 1$ ($C_xH_yN_zO_n$). Сибиринаин учун бу тенгламани ечими қўйидагича (2.3-расм): $R = 12 - \frac{1}{2}21 + \frac{1}{2} + 1 = 12 - 10,5 + 0,5 + 1 = 3$.

Бундан хулоса қилиб айтиш мумкинки, сибиринаиннинг тўйинмаганлик даражаси 3 га тенг. Биз тўплаган бошқа маълумотларга таяниб $C=C$ ёки $C=N$ қўшбоғ йўқлиги маълум бўлди, қўшбоғ функцияси ЯМР– ҳамда ИҚ–спектрларида ўзига хос чизиқлар билан ифода бўлиши маълум. Демак, учинчи аниқ хулоса сибиринаин структураси учта ҳалқадан иборатлигидир (2.3-расм).

Келтирилган таҳлил оддий ускунада ёзилган спектрдан максимал илмий ахборот олиш имкониятини ёритиш мақсадида баён қилинди. Сибиринаиннинг масс-спектри юқори ечимли ускунада олинганини ҳисобга олганда деярли барча маълумотлар бошиданок тадқиқотчини тассаруфидалигини таъкидлаш лозим бўлади. Унинг молекуляр массаси вергулдан сўнг тўртинчи рақамгача бўлган аниқлик билан топилиши молекулани элементар таркибини шубҳасиз тўғрилигини тасдиқлайди.



2.2-расм. Сибириинин масс-спектри



2.3-расм. Фрагмент ионларнинг тузилиши

Молекулани электрон зарба таъсирида парчаланиши натижасида кетма-кет кислород атоми (a иони, 2.3-расм), метил гурухи (b иони), C_2H_4 (c иони) фрагментларни молекуляр ионидан ажралиб чиқиши кузатилади. Кўрсатилган жараёнлардан кейинги фрагментланиш нитрамин ва изонитрамин алкалоидларига ўхшаш тарзда давом этади.

Сибиринаин алкалоидининг кимёвий тузилиши асосида янги 2-азаспиро [5.5] ундеканол системаси ётишини исботлайди. Сибиринаин таркибида N-оксид каби беқарор тузилмалар мавжудлиги молекуляр ионни интенсивлиги жуда пастлигига сабаб бўлади. Осон узиладиган боғлар N–O, C12–C13, N–C–O бўйлаб молекула парчаланганда, молекуляр массаси 150 m/z атрофидаги массали ионлар юқори интенсивликка эга бўлади, чунки қуруқ нитраминни скелети қолади. Жараён давомида тўйинган халқали скелет ҳам парчаланади. (2.2-расм; 140, 120, 110 m/z атрофидаги ионлар).

3-боб. Тажриба қисм.

3.1. Нитрабирин ва фенилнитрабирин алкалоидлари масс-спектрлари чизмалари билан ишлаш.

Масс-спектрлар намунани ион манбаига тўғридан-тўғри киритувчи системали МХ–1303 ва МХ–1310 ускуналарида ёрдамида қайд этилган. Ионларнинг массалари МХ–1310 ускунасида аниқланган, репер модда – перфторкеросин. Ионларнинг ҳосил бўлиш йўллари метастабил фокуссизлаш усули бўйича тасдиқланган.

Маълумки, $M+1$ чўққиси масс-спектрда табиий изотопларни нитрабирин молекуласида углероднинг табиий изотопи ^{13}C асосий ҳисса кўшади. $M+1$ ион интенсивлиги 13% ни ташкил қилиши нитрабирин таркибида 12 та углерод атоми борлигини кўрсатади: $13 : 1,11 \approx 12$. Фенил-нитрабириннинг $M+1$ сигналини эътиборга олсак, унинг интенсивлиги 20% ни ташкил этади. Бу эса ўз навбатида фенилнитрабирин молекуласи таркибида $20 : 1,11 \approx 18$ та углерод атоми борлигини кўрсатади.

Хулоса қилиб айтиш мумкинки, нитрабиринга нисбатан 6 та углерод кўпроқ сақловчи фенилнитрабирин молекуласида фенил гуруҳи мавжуд. Бу маълумотлар аввал олинган УБ–спектрлар асосида таҳлил қилинган эди.

Нитрабирин спектридаги 136 m/z бўлган чўққининг келиб чиқиши қизиқарли ва мулоҳазали кўринади. У максимал интенсивликка эга бўлган с ионини (2.2–схема) манбаи сифатида кўрилиши тўғри бўлади ва с ионига нисбатан 1 та ортикча водород атомини тутган бўлиши лозим. Унинг нисбатан юқори интенсивлиги анча барқарорлигини кўрсатади. Фенилнитрабирин спектридаги бундай сигналлар (212, 211) ҳам юқорни интенсивликка эга.

Аввалги илмий изланишларда фенилнитрабирин учун 4' ёки 5'–фенилнитрабирин тузилиши таклиф этилган эди. Лекин, бензолҳалқасининг имидазол ҳалқасидаги ўрни аниқ кўрсатилмаган ва таҳлил қилинмаган.

Фикримизча, иккита мумкин бўлган ҳалқадан имидазолнинг 5'–ҳолати қулай, чунки, фазовий нуқтаи назардан бу ҳолатда қийинчиликлар кузатилмайди, аксинча, 4'–ҳолатда бензол ҳалқаси бирмунча гидроксил гуруҳига яқин жойлашишига кўра фазовий қийинчиликларга сабаб бўлади. Иккинчидан, 5'–ҳолатдаги бензол ҳалқа электронлар дастасини N2–C3 боғига йўналишига қисман экран ролини бажариши мумкин. Фенилнитрабирин спектрида юқорида кўрсатилган боғ узилиши натижасида ҳосил бўладиган 223 m/z (p ионининг аналоги, 2.2–схема) каби ионлар мутлақо кузатилмаслиги фикримизни тасдиқлайди.

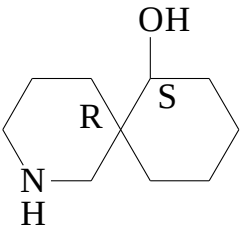
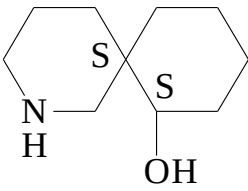
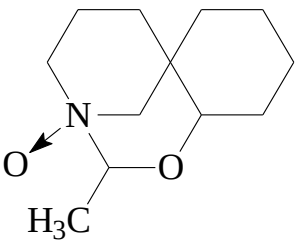
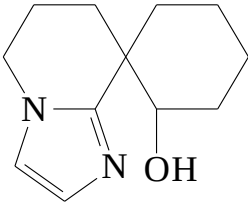
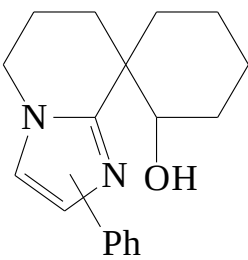
Хулоса.

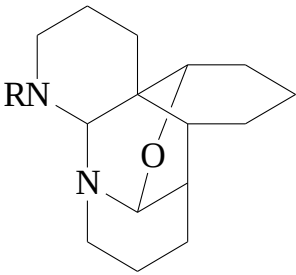
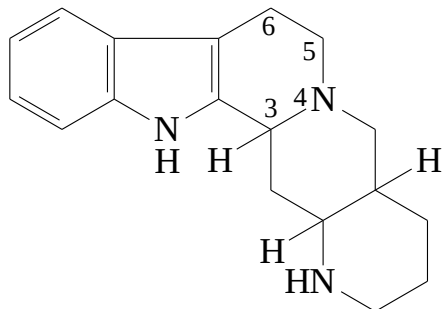
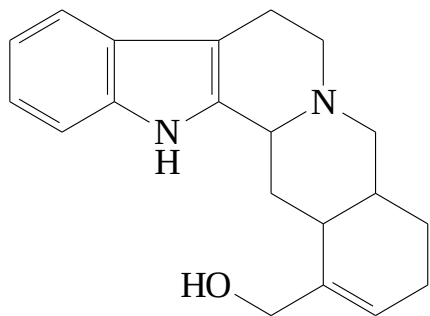
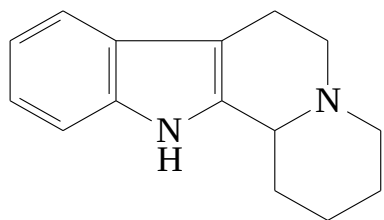
1. Масс–спектрометрия усулининг моҳияти адабиётларда келтирилган маълумотлар бўйича чуқур ўрганиб чиқилди, таҳлил қилинди ва ўзлаштирилди.
2. Масс–спектрометрия усули имкониятларидан алкалоидлар тузилишини ўрганишда тўлақонли фойдаланиш юқори самара бериши кўрсатилди.
3. Спиропиперидин тузилишига эга бўлган сибиринин алкалоидининг масс–спектрометрик фрагментацияси чуқур таҳлил қилинди ва фрагментланиш схемси тузилди.
4. Сибиринин алкалоиди масс–спектрининг $M^{+}+1$ иони интенсивлиги таҳлили натижасида молекула таркибида 12 углерод атоми мавжудлигини аниқлаш имконияти кўрсатилди.
5. Тўйинмаганлик даражасини аниқловчи тенглама асосида сибиринин молекуласи таркибида уч ҳалқа мавжудлиги кўрсатилди.
6. Фенилнитрабирин алкалоидининг масс–спектрометрик фрагментланиш схемаси ишлаб чиқилди ва таҳлил қилинди, фрагментланиш жараёни модда тузилиши билан боғланди. Натижада фенилнитрабириннинг аниқ тузилиши таклиф қилинди.
7. Олинган натижаларни ўқув жараёнида қўллаш учун тавсиялар ишлаб чиқилди.

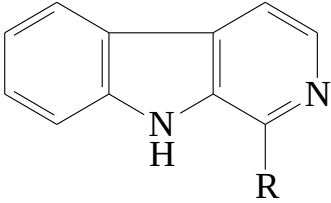
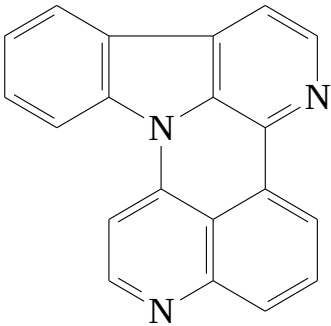
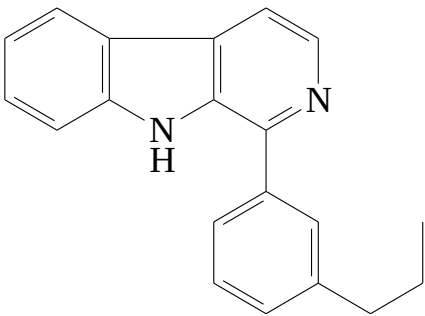
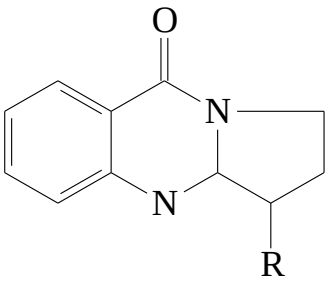
Иловалар.

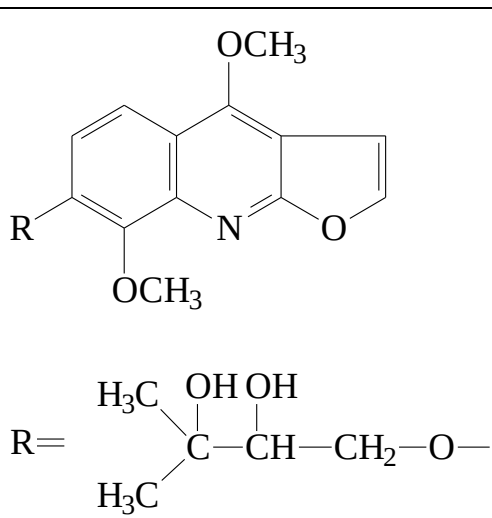
1-илова

Nitraria L. алкалоидлари [1].

№	Номланиши	Тузилиши
1	(+)-Нитрамин	
2	(±)-Нитрамин	
3	(-)-Изонитрамин	
4	(-)-Сибирин	N-метилизонитрамин антиподи
5	(-)-Сибиринин	
6	(±)-Нитрабирин	
7	(±)-Фенилнитрабирин	

8	(±)–Нитрарамин	 R=H
9	(±)–Нитрароксин	R=OH
10	(±)–Нитранин	
11	(±)–Изонитрарин	3–Эпинитрарин
12	(±)–Нитраминидин	3,4–Дегидронитрарин
13	(±)–Шобередин	3,4,5,6–Тетрагидронитрарин
14	(±)–Изошобередин	–//–
15	(±)–Нитрараин	
16	(±)–Дегидронитрараин	16,17–Дегидронитрараин
17	(–)–Тетраметилен– тетрагидро–β–карболин	

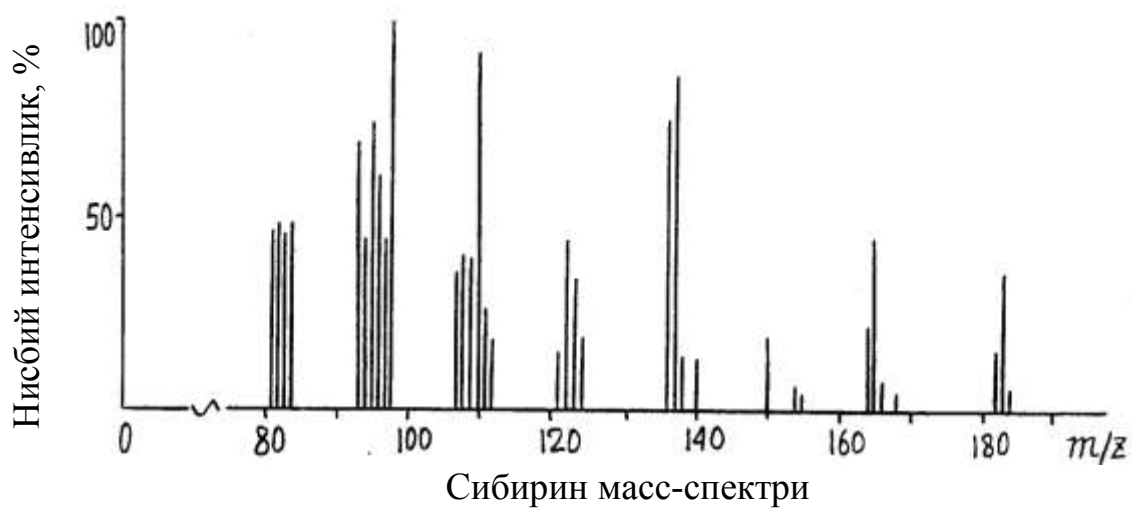
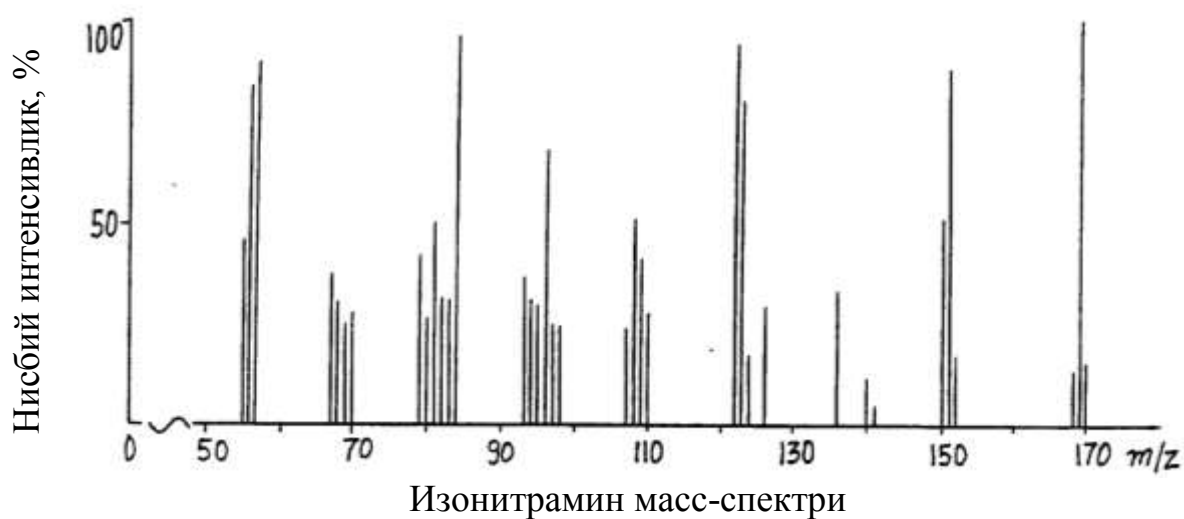
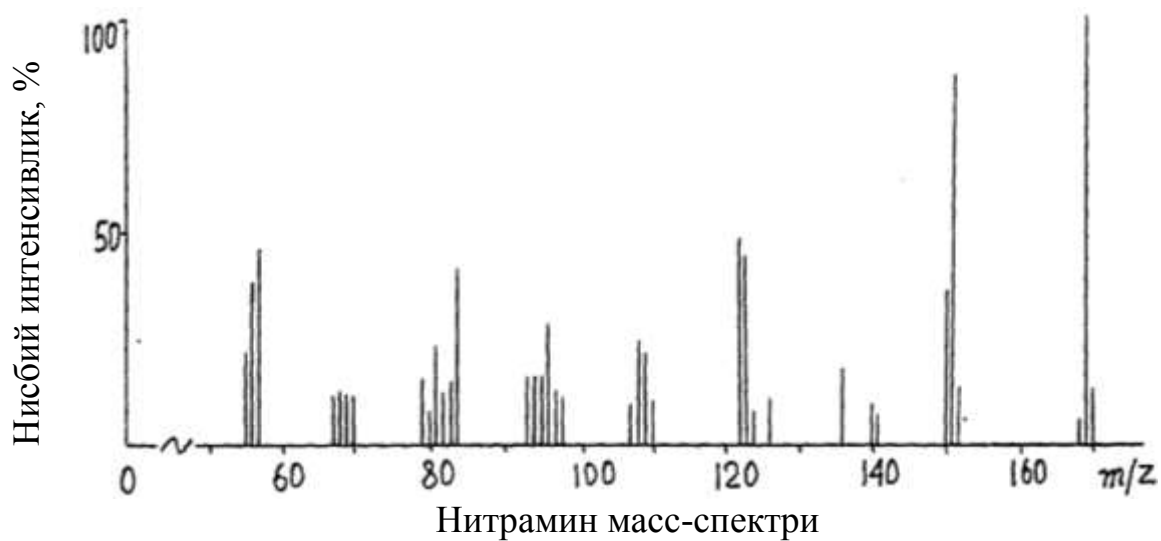
18	Комаровин	 R=хинолин-8-ил
19	Изокомаровин	R=хинолин-5-ил
20	Нитрамарин	R=хинолин-2-ил
21	Нитраридин	R=хинолин-4-ил
22	Комаровинин	R=хинолин-6-ил
23	Комаровидин	3,4-Дигидрокомаровин
24	(±)-Комаровицин	1,2,3,4-Тетрагидрокомаровин
25	Комаровидинин	
26	Комароин	
27	L-Вазацилон	

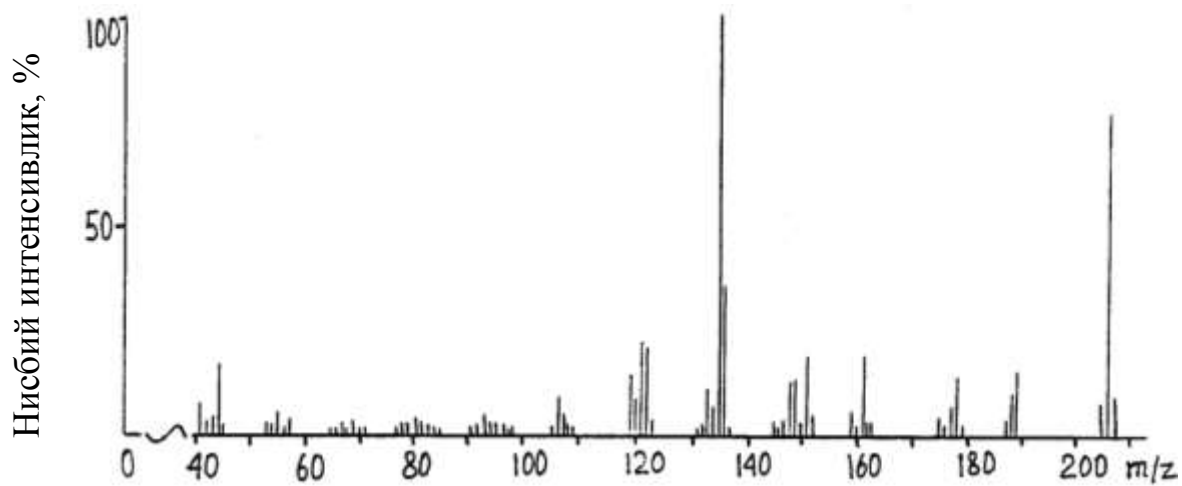
		R=OH
28	Дезоксиვაзицилон	R=H
29	Эвоксин	 $R = \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{C} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{O} - \\ \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$

Arundo donax L. дан ажратиб олинган алкалоидлар [2].

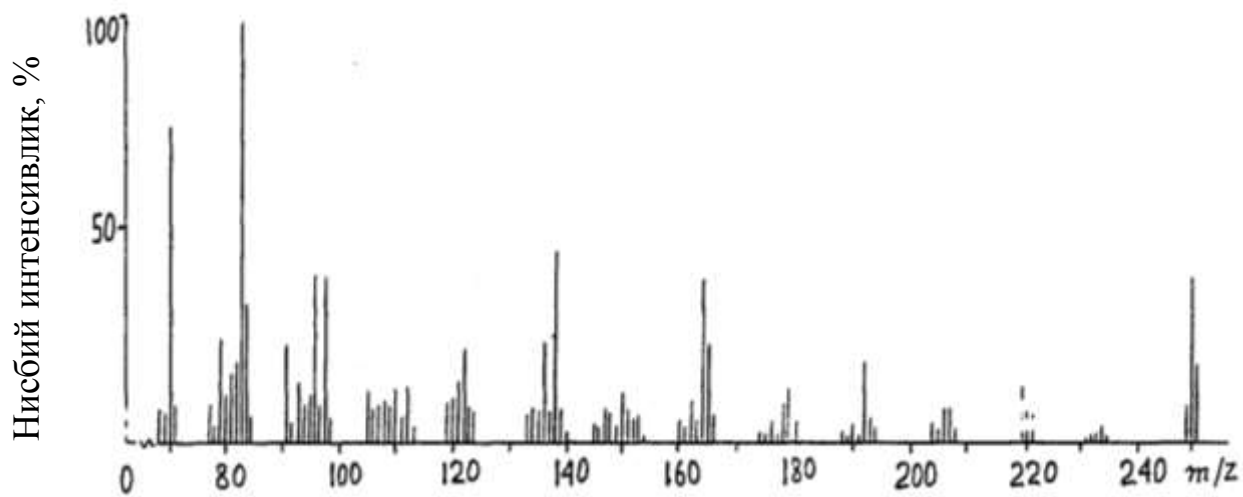
№	Номланиши	Таркиби	Суюкл. ҳар., °C
1	Донаксин	$C_{11}H_{14}N_2$	134–135
2	Дезоксивационон	$C_{11}H_{10}N_2$	110–112
3	Донаксин N–оксиди	$C_{11}H_{14}N_2O$	135–136
4	Фенил–β–нафтиламин	$C_{16}H_{13}N$	109–110
5	Буфотенин	$C_{12}H_{16}N_2O$	Аморф
6	N–метилтетрагидро–β–карболин	$C_{12}H_{14}N_2$	216–218
7	Донаксаридин	$C_{11}H_{14}N_2O_2$	178–180
8	Донаксарин	$C_{13}H_{16}N_2O_2$	218–220
9	Донаксанин	$C_{12}H_{14}N_2O_2$	162–164
10	Донаксамин	$C_{10}H_{12}N_2$	178–179
11	Арундин	$C_{17}H_{14}N_2$	165–166
12	Ардин	$C_{18}H_{16}N_2$	Аморф
13	Донин	$C_{19}H_{22}N_2O_4$	126–128
14	Арундинин	$C_{23}H_{28}N_4O$	148–149
15	Арундамин	$C_{23}H_{28}N_4O$	104–105
16	Арунданин	$C_{24}H_{30}N_4O$	198–199
17	Арундацин	$C_{25}H_{30}N_4O_2$	192–193
18	Арундарин	$C_{24}H_{28}N_4O_2$	250–252
19	Арундавин	$C_{23}H_{28}N_4O_2$	230–232
20	Арундафин	$C_{23}H_{28}N_4O_3$	205–207

Nitraria дан ажратиб олинган айрим алкалоидлари масс-спектрлари.

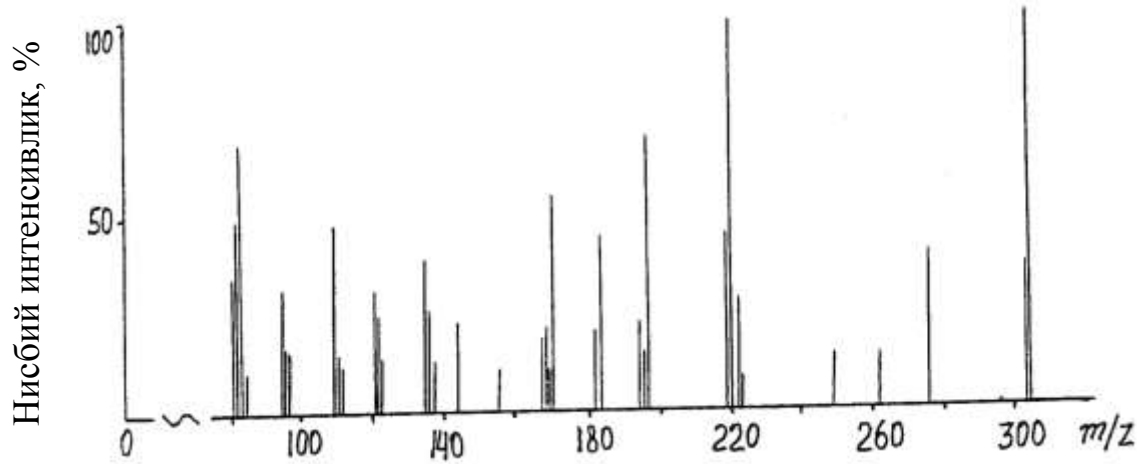




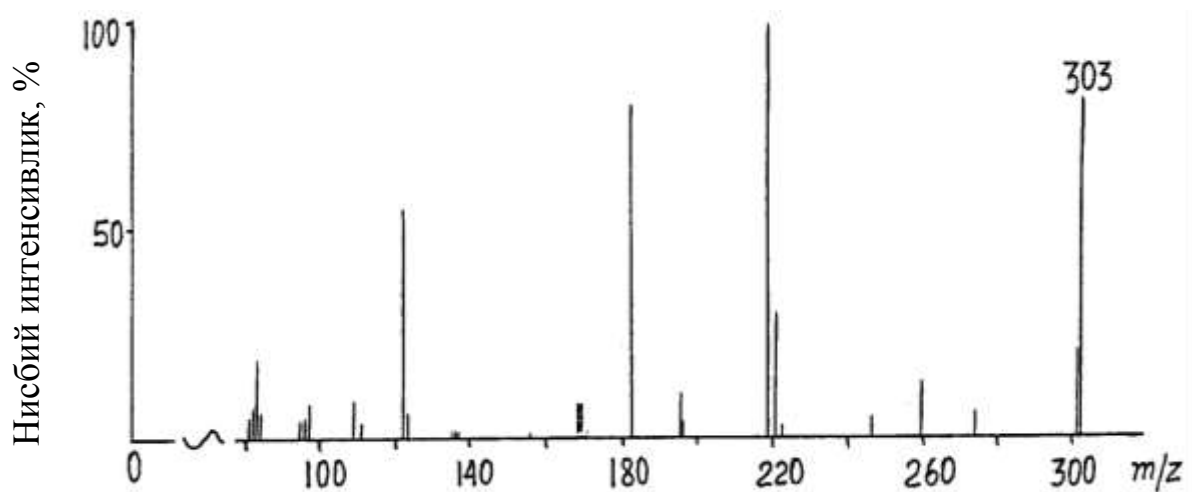
Нитрабинин масс-спектри



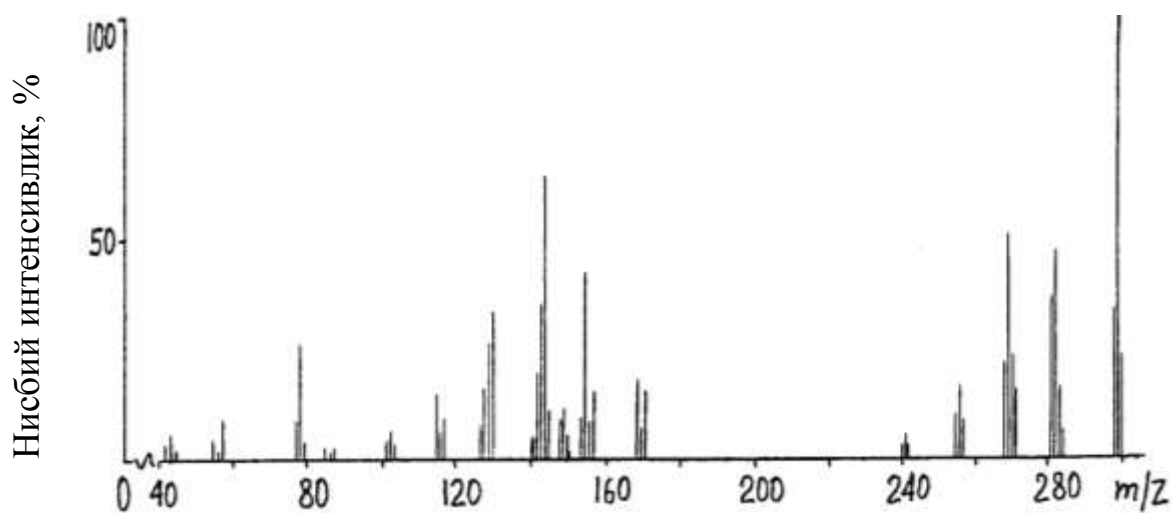
Дигидронитрамин масс-спектри



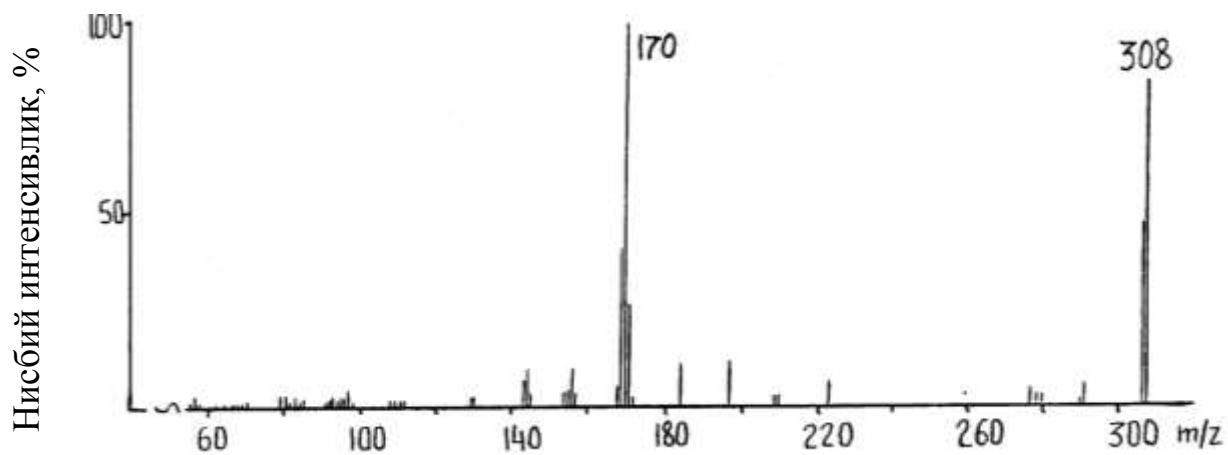
Нитрамидин масс-спектри



Шобердин масс-спектри



Комаровицин масс-спектри



Нитраин масс-спектри

Адабиётлар.

1. Быков Г. В., История органической химии. –М.: Изд. «Химия», 1976 г.
2. Юнусов С.Ю. Алкалоиды. Ташкент: ФАН, 1984.
3. Бейнон Дж. Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии. – М.: Мир, 1964.
4. Полякова А.А., Хмельницкий Р.А. Масс-спектрометрия в органической химии. Л., «Химия», 1972.
5. Полякова А.А., Хмельницкий Р.А., Введение в масс-спектрометрию органических соединений, Изд. «Химия», 1986.
6. Ибрагимов А.А., Химия алкалоидов *Nitraria*.: Дисс. 02.00.10 докт. хим. наук. – Ташкент, 1989.
7. Beynon J.H., Williams A.E., *Appl.Spectrosc.*, -1959. –V.13 10 (1959).
8. Хужаев В.У., Химия алкалоидов *Arundo donax* L., Дисс. 02.00.10 докт. хим. наук. – Ташкент, 2005.
9. Будзикевич Г., Джерасси К., Уильямс Д., Интерпритация масс-спектров органических соединений. –М.: АН., 1966. –С. 84–86
10. А.А.Полякова, Р.А.Хмельницкий, ЖПХ, 34, 1569 (1961)
11. Жалолов И.Ж., Хужаев В.У., Арипова С.Ф., Абдуллаев У.А. Масс-спектрометрическая фрагментация алкалоида арундинина // Химия природных соединений – 1999, №2, –С. 247–249.
12. Хужаев В.У., Абдуллаев У.А., Арипова С.Ф. Масс-спектрометрия алкалоидов *Arundo donax* // Химия природных соединений – 1996, №2, – С. 221–224.
13. Орехов А.П. Химия алкалоидов. Изд-во АН СССР –Москва: АН, 1955. - С. 22-28; 333-562.
14. Хужаев В.У. Алкалоиды *Arundo donax* L. X. Масс-спектрометрическая фрагментация арундамина и арунданина // Химия природных соединений – 2004, №2, –С. 166–167.

15. Hussain M., Robertson J.S., Watson T.R. The mass spectra of Hydroxyquinolizidines // *Org. mass Spectrom.* – 1970. – V. 4, Suppl. – P. 109-119.
16. Neuner-Jehle N., Schumann D., Spittler G. Schlüsselbruchstücke in den Massenspektren von Alkaloiden, 6. Mitt.: Hydroxy-derivate des Sparteins // *Monatsh. Chem.* – 1967. – Bd. 98, N 3. – S. 836-851.
17. Alkaloid Studies. XXXIII. Mass spectrometry in Structural and Stereochemical Problems. VI. Polyneuridine, A new Alkaloid from *Aspidosperma polyneuron* and Some Observations on Mass Spectra of Indole Alkaloids / Antonaccio L.D., Pereira N.A., Gilbert B. et al. // *Amer. Chem. Soc.* – 1962. – V. – 84, N 11. – P. 2161-2169.
18. Будзикевич Г., Джерасси К., Уильямс Д., Интерпритация масс-спектров органических соединений, Изд. «Мир», 1966.
19. Рафальсон А.Э., Шерешевский, Масс-спектрометрические приборы, Атомиздат, 1968.
20. А.А. Ибрагимов, З. Осмонов, Б. Ташходжаев, С.Ю. Юнусов. Строение нитрамина и изонитрамина – алкалоидов нового типа из растений рода нитрария. *Химия природ. соедин.*-1981, №5, с. 623-629.
21. Khujaev V.U., Zhalolov I, Aripova S.F., Mirzaev Yu.R., Kurmukov A.G. Chemistry, transformations, and pharmacological activity of *Arundo donax* L. alkaloids. // *Nitrogen-containing heterocycles and alkaloids.* -(Iridium Press). -Moscow. -2001. -V.1. -P. 311-313.
22. Жалолов И.Ж., Хужаев В.У., Арипова С.Ф., Шакиров Р.Ш. Производные на основе донаксина. // *Химия природ. соедин. спец. вып.*- 2002. -С. 29. *Arundo donax* L
23. Ботиров Р.А., Валиев Н.В. *Arundo donax* L нинг янги мономер алкалоидлари масс-спектрометрияси. // “Товарларни кимёвий таркибига кўра синфлаш ва сертификатлаш масалалари” конференция материаллари. Андижон, 20-21 май 2008 йил.

24. Хужаев В.У. Алкалоиды *Arundo donax* L. X. Масс-спектрометрическая фрагментация арундамина и арунданина // Химия природ. соедин. -2004. -№2. -С. 166-167.
25. Ибрагимов А.А., Юнусов С.Ю. Алкалоиды *Nitraria schoberi* // Химия природн. соедин. -1984, №2. -С. 261-262.
26. Хужаев В.У., Абдуллаев У.А., Арипова С.Ф. Масс-спектрометрия алкалоидов *Arundo donax* // Химия природ. соедин. -1996. -№2. -С. 217-220.
27. Убайдулаев К. А. Алкалоиды *Veratrum lobelianum* и *Arundo donax*: Дисс. ... канд. хим. наук. - Ташкент: АН, РУз. 1977. -С. 99
28. Chen C.Y., Maclean D.B.. *Can. J. Chem.*, 46, 2501 (1968)
29. Khuzhaev V.U., Zhalolov I.Zh., Levkovich M.G., Aripova S.F., and Shashkov A.S.. Alkaloids of *Arundo donax*. XII. Structure of the new dimeric indole alkaloid arundacine // *Chemistry of natural compounds*. -2002. -V.38. -№3. - P. 280-283
30. Dutta S.K., Ghosal S.K. Indole-3-alkylamines of *Arundo donax* L. // *Chem. Ind.* -1967. -V.48. -P. 2046-2047
31. Zhalolov I.Zh., Khuzhaev V.U., Levkovich M.G., Aripova S.F., and Shashkov A.S.. Alkaloids of *Arundo donax*. XI. NMR spectroscopic study of the structure of the dimeric alkaloid arundamine // *Chemistry of natural compounds*. -2002. -Vol.38. -№3. -P. 276-279
32. 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. // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* -2003. -Vol.52. -№3. -P. 745-747
33. Жалолов И.Ж., Ташходжаев Б., Хужаев В.У., Арипова С.Ф., Лысенко К.А., Антипин М.Ю. Алкалоиды из *Arundo donax* L. IX. Кристаллическая структура арундамина // Химия природ. соедин. -2002. -№1. -С. 67
34. Khujaev V.U. Alkaloids of *Arundo donax* L. Spectroscopic investigation of arundavine – New dimeric alkaloids from roots of *Arundo donax* L. // 9th

International Symposium on Natural Product Chemistry: -Karachi-Pakistan., 2004. P. 225

35. Jalolov I.J., Khujaev V.U., Aripova S.F., 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 aeral parts of *Arundo donax* L. // Third International Symposium on the Chemistry of Natural Compounds: -Bukhara –Uz., 1998. P. 20
36. Aripova S.F., Khujaev V.U. New dimer alkaloid arundinine from of *Arundo donax* // Second International Symposium on the Chemistry of Natural Compounds: -Eskişehir –Turkey, 1996. P.O 19
37. Жалолов И.Ж., Хужаев В.У., Тургунов К. К., Ташходжаев Б., Арипова С.Ф. Алкалоиды *Arundo donax*. XIV. Кристаллическая и молекулярная структура N-метилтетрагидро- β-карболина // Химия природ. соедин.- 2003. - №3. -С. 226-227
38. Ибрагимов А.А., Валиев Н.В. Сибиринин алкалоидининг масс-спектрометрик фрагментланиши тўғрисида. “Кимё ва кимё ўқитишнинг замонавий муаммолари” конференция материаллари. Тошкент 2007
39. Verpoorte R., Van Beek T.A., Riegman R.L.M., Hylands P.J. and Bisset N.G. Aromatic Chemical shifts in arhydroxy-and-methoxy-substituted indole alkaloids; Reference data and substituent-induced. Chemical shifts for ten different chromophoric groups // Organic Magnetic Resonance. –1984. -V.22. -№5. –P. 328-335
40. Шакиров Р.Ш., Тележнецкая М.В., Бессонова И.А., Арипова С.Ф., Виноградова В.И., Исраилов И.А., Султанходжаев М.Н., Ахмеджанова В.И., Туляганов Т.С., Салимов Б.Т. Алкалоиды. Растения, структура, свойства. // Химия природ.соедин. –1996. -№1. -С. 118-119.
41. <http://www.textronica.com>
42. <http://ru.wikipedia.org>
43. <http://www.chem.msu.ru>