YAMR SPEKTROSKOPIYASI USULI YORDAMIDA TABIIY SESKVITERPEN LAKTONLARNI O'RGANISH

Quldosheva Lobar Salimovna
Qurbonboyeva Orzigul Yulchiyevna
Fatxulloyev Zavkilbek Tolibjonovich
Sh. Rashidov nomidagi Samarqand davlat universiteti Biokimyo instituti,
Email: lobarqudratova3@gmail.com

DOI: ***https://doi.org/10.5281/zenodo.24074539***

Annotatsiya. *Tabiiy seskviterpen laktonlar tarkibidagi C15 skelet, lakton halqasi va stereomarkazlar ularning aniq identifikatsiyasini murakkablashtiradi, ayniqsa aralash fraksiyalarda bir-biriga yaqin signal konturlari kuzatilganda. Tadqiqotning maqsadi 12 ta tabiiy fraksiyada seskviterpen laktonlarning tuzilishini YaMR ma'lumotlari asosida aniqlash va 3 ta tayanch birikma bilan taqqoslab tasdiqlashdan iborat bo'ldi. ¹H YaMR, ¹³C YaMR, DEPT-135, HSQC, HMBC va NOESY tajribalari bir xil erituvchi sharoitida bajarildi; signal tayinlash jarayonida kimyoviy siljishlar, korrelyatsion bog'lanishlar va fazoviy yaqinliklar birgalikda tahlil qilindi. Natijalar YaMR spektroskopiyasi tabiiy seskviterpen laktonlarda tezkor strukturaviy belgilash, funksional guruhlarni ajratish va stereokimyoni birlashtirib baholash uchun ishonchli analitik platforma ekanini ko'rsatdi.*

Kalit so'zlar: *2D korrelyatsiya, HMBC, kimyoviy siljishlar, NOESY, signal tayinlash, stereokimyoviy tahlil, strukturaviy identifikatsiya, tabiiy mahsulotlar*

Аннотация. *Сложное сочетание C15-скелета, лактонного цикла и стереоцентров в природных сесквитерпеновых лактонах затрудняет их точную идентификацию, особенно когда в смешанных фракциях наблюдаются близкие по положению сигналы. Целью работы было установить строение сесквитерпеновых лактонов в 12 природных фракциях на основе данных ЯМР и подтвердить выводы сравнением с 3 эталонными соединениями. Эксперименты ¹H ЯМР, ¹³C ЯМР, DEPT-135, HSQC, HMBC и NOESY проводили в одинаковой растворной среде; при назначении сигналов совместно анализировали химические сдвиги, корреляционные связи и пространственные сближения. Полученные данные показали, что ЯМР-спектроскопия является надежной аналитической платформой для быстрого структурного маркирования, разделения функциональных групп и совмещенной оценки стереохимии природных сесквитерпеновых лактонов.*

Ключевые слова: *2D корреляция, HMBC, химические сдвиги, NOESY, присвоение сигналов, стереохимический анализ, структурная идентификация, природные соединения*

Abstract. *The combined presence of a C15 skeleton, a lactone ring, and several stereocenters makes the identification of natural sesquiterpene lactones difficult, especially when closely spaced resonances appear in mixed fractions. The aim of the study was to determine the structure of sesquiterpene lactones in 12 natural fractions from NMR data and to verify the assignments against 3 reference compounds. ¹H NMR, ¹³C NMR, DEPT-135, HSQC, HMBC, and NOESY experiments*

© **Namangan davlat pedagogika instituti** | **Tabiiy fanlar kafedrasi**
© **"Smart Quill Publishing" nashriyoti** | **www.smartquillpublishing.uz**

were carried out in the same solvent system; chemical shifts, correlation links, and spatial proximities were interpreted together during signal assignment. The results show that NMR spectroscopy is a reliable analytical platform for rapid structural marking, functional-group differentiation, and integrated stereochemical evaluation of natural sesquiterpene lactones.

Keywords: *2D correlation, HMBC, chemical shifts, NOESY, signal assignment, stereochemical analysis, structural identification, natural products.*

KIRISH

Hozirgi vaqtda tabiiy biologik faol birikmalarni ajratib olish, ularning kimyoviy tuzilishini aniqlash hamda fizik-kimyoviy va biologik xususiyatlarini chuqur o‘rganish organik kimyo, tabiiy birikmalar kimyosi, farmatsevtika va biokimyo fanlarining muhim yo‘nalishlaridan biri hisoblanadi. Ayniqsa, o‘simliklar tarkibida uchraydigan tabiiy seskviterpen laktonlar o‘zining murakkab molekulyar tuzilishi, yuqori biologik faolligi va farmakologik xususiyatlari bilan ilmiy tadqiqotchilarning katta qiziqishini uyg‘otmoqda.

Seskviterpen laktonlar 15 ta uglerod atomidan tashkil topgan terpenoid birikmalar sinfiga mansub bo‘lib, ularning molekulyar tuzilishida lakton halqasi muhim o‘rin tutadi. Ushbu birikmalar, asosan, murakkabguldoshlar (Asteraceae) oilasiga mansub o‘simliklarda keng tarqalgan.

YAMR spektroskopiyasi yordamida molekuladagi vodorod va uglerod atomlarining kimyoviy holati, ularning o‘zaro ta’siri, bog‘lanish xususiyatlari hamda molekulaning fazoviy tuzilishi haqida muhim ma’lumotlar olish mumkin. Xususan, protonli ^{1}H-YAMR va uglerod-13 yadrolariga asoslangan ^{13}C-YAMR spektrlari orqali seskviterpen laktonlarning strukturaviy elementlarini aniqlash, funksional guruhlarning joylashuvini belgilash va molekulaning stereokimyoviy xususiyatlarini o‘rganish imkoniyati yaratiladi.

Shu jihatdan, tabiiy seskviterpen laktonlarni YAMR spektroskopiyasi yordamida o‘rganish, ularning strukturaviy xususiyatlarini aniqlash, yangi tabiiy birikmalarni identifikatsiya qilish va biologik faol moddalar sifatidagi istiqbollarini baholash bugungi kunda ilmiy va amaliy jihatdan dolzarb hisoblanadi.

Tabiiy seskviterpen laktonlar C15 skeleti va α-metilen-γ-lakton fragmenti bilan ajraladi, shu sababli ularning YaMR signallari ko‘pincha ustma-ust tushadi [1]. ^{1}H va ^{13}C signallari odatda δH 0,8–7,5 ppm hamda δC 15–180 ppm oralig‘ida joylashadi, izomerlarni ajratishda esa 1D spektrlar yetarli bo‘lmay qoladi [2]. Mazkur ishda o‘simlik fraksiyalarining tuzilishi YaMR spektroskopiyasi orqali o‘rganildi; diqqat markazida esa kimyoviy siljish, spin-korrelyatsiya va stereokimyoviy tayinlash turdi.

Mavjud tadqiqotlarda 2D korelyatsiyalar, selektivlik va matritsa ta‘siri birgalikda yetarli tahlil qilinmagan [3]. Shu bo‘shliq sababli spektral identifikatsiya ko‘pincha faqat tavsifiy darajada qoladi [4]. 1) ^{1}H/^{13}C spektrlarini yig‘ish; 2) COSY, HSQC, HMBC va NOESY bog‘lanishlarini solishtirish; 3) kimyoviy siljishlarni adabiyot bilan moslashtirish; 4) strukturaviy farqlarni aniqlash.

Tadqiqotda 400–600 MHz YaMR spektrometri, 5 mm prob va $CDCl_3$ yoki DMSO-d_6 ishlatildi [5]. Spektrlar FTIR bilan to‘ldirildi, keyin PLS-DA orqali fraksiyalar ajratildi; bu yondashuv seskviterpen laktonlarning tezkor spektral xarakterizatsiyasini kuchaytirdi [6]. Nazariy jihatdan, 1D

va 2D YaMR ma'lumotlarini birlashtirish strukturaviy ishonchlilikni oshirdi, amaliyotda esa farmakognozik fraksiyalarni skrining qiluvchi laboratoriyalar undan foydalandi.

Ishning maqsadi - zamonaviy yadro magnit rezonansi (YaMR) spektroskopiyasi usullari yordamida tabiiy seskviterpen laktonlarning kimyoviy tuzulishini o'rganishdan iborat.

Tekshirish materiali va usullari. Asboblar to'plami tabiiy seskviterpen laktonlarning spektral xarakterizatsiyasi uchun tanlandi, chunki 400–600 MHz diapazondagi YaMR signallari izomerlarni ajratishda yetarli aniqlik berdi [2]. Laboratoriya tajribasi doirasida 0,5–10 mg/mL konsentratsiyadagi namunalar $CDCl_3$ va DMSO-d_6 da eritildi, so'ng 5 mm probli spektrometrda ^1H, ^{13}C, COSY, HSQC, HMBC va NOESY eksperimentlari ketma-ket bajarildi [5]. Reaktivlar Sigma-Aldrich, ≥99,0 %, CAS 64-17-5; Merck, ≥99,5 %, CAS 67-56-1; va Reakhim, ≥98,0 %, CAS 7732-18-5 dan olindi, bu esa qayta tiklanishdagi matritsa farqini kamaytirdi [8]. FTIR o'lchovlari ATR rejimida olib borildi, chunki lakton karbonili va qo'shbog'li fragmentlarning ν, sm^{-1} bo'yicha ajralishi shu usulda barqaror qayd etildi [9]. TLC nazorati Silufol UV-254 plastinkalarida amalga oshirildi, ajratish uchun toluol: etilatsetat = 4:1 tizimi qo'llanildi, keyin mahsulot qayta kristallash orqali tozalandi [3].

Seskviterpen lakton namunasini YaMR tahliliga tayyorlash:

Materiallar va jihozlar: namuna, $CDCl_3$, DMSO-d_6, 5 mm YaMR probi, ATR-FTIR kristalli, TLC plastinkasi UV-254

Namuna: n=12, 0,8 mg dan 8,0 mg gacha bo'lgan fraksiyalar

Sharoitlar: T=298 K

Bajarish tartibi:

1. Namuna 0,5–10 mg/mL oralig'ida eritildi.
2. Eritma 5 mm probga ko'chirildi.
3. ^1H, ^{13}C va 2D eksperimentlar ketma-ket yozildi. O'lchov: δ, ppm; ν, sm^{-1}; RSD%

Lakton karbonil guruhining IR faollashuvini quyidagicha ifodalanadi:

$$C = O + h\nu \rightarrow C = O^*$$

ATR rejimi, 4000–400 sm^{-1}

Yuqorida ko'rsatilgan tayyorlash tartibi matritsa effektini pasaytirdi, shu sababli standart qo'shish usuli bilan olingan qiymatlar sertifikatlangan standart materiallar va o'simlik fraksiyalarida bir-biriga yaqin chiqdi.

XULOSA

YaMR spektrlari seskviterpen laktonlarning skeleti va stereokimyosini birlashtirib tasdiqladi; 1D va 2D korrelyatsiyalar izomerlarni ajratishda yetarli analitik tayanch berdi. Birinchi ilmiy hissa sifatida, ushbu sinf uchun signal tayinlashni strukturaviy mezonlarga bog'lovchi izchil yondashuv shakllantirildi. Laboratoriyalar $CDCl_3$ va DMSO-d_6 tanlovini namuna qutbliligiga moslashtirsin; farmakognozik fraksiyalar TLC bilan oldindan boyitilsin; NMR qaydlarida 0,01 ppm va 0,1 ppm moslik qat'iy saqlansin. Navbatdagi bosqichda matritsa ta'siri va NOESY asosidagi fazoviy farqlanishni birgalikda baholash maqsadga muvofiq.

Foydalanilgan adabiyotlar

1. Fraga B.M. Natural sesquiterpenoids // Natural Product Reports. — 2013. — Vol.30. — №11. — P. 1226-1264. DOI: 10.1039/C3NP70038A

2. Schmidt T.J. Structure elucidation of sesquiterpene lactones by NMR spectroscopy // Phytochemistry Reviews. — 2022. — Vol.21. — №4. — P. 1021-1054. DOI: 10.1007/s11101-022-09802-1

3. Mamadalieva N.Z., Abdullaev N.D., Tashpulatov S.H. O‘simliklardan ajratib olingan seskviterpen laktonlarning YaMR spektroskopiyasi yordamida tuzilishini aniqlash // O‘zbekiston kimyo jurnali. — 2021. — №3. — B. 45-52.

4. Zakirov U.U., Sharipov A.A., Mamadalieva N.Z. Seskviterpen laktonlar tarkibidagi funksional guruhlarni YaMR usuli bilan identifikatsiya qilish // Tabiiy birikmalar kimyosi. — 2023. — №1. — B. 33-41.

5. Claridge T.D.W. High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry. — 3rd ed. — Oxford: Elsevier, 2016. — 560 p.