

Rus Dağçətiri Növünün Yerüstü Hissələrinin Kumarin Törəmələrinin Tədqiqi

G.Q. Qasımova, S.V. Sərkərov*

AMEA Botanika İnstitutu, Badamdar şossesi, 40, Bakı AZ1073, Azərbaycan;

*E-mail: s.serkerov@mail.ru

Azərbaycan Respublikasının Gədəbəydən Şəmkir rayonuna gedən yolun Yasamal aşırımından çiçəkləmə-meyvələmə fazasında yığılmış *Peucedanum ruthenicum* M.B. (Rus dağçətiri) bitkisinin yerüstü hissələrindən asetonla ekstraksiya edərək alınmış maddələr cəmindən xromatoqrafiya metodu ilə 3 fərdi kumarin törəməsi alınmışdır: I) $C_{16}H_{14}O_4$, ə.t. 108-109°C; II) $C_{15}H_{14}O_4$, ə.t. 109-110°C; III) $C_{19}H_{22}O_3$, ə.t. 117-118°C. İQ-, NMR-spektrlərinin aşkarlanmasından alınan nəticələr əsasında alınmış kumarin törəmələri uyğun olaraq izoimperatorin, peysedanin və ostrutin quruluş formulları ilə eyni quruluşa malik olduqları sübut edilmişdir.

Açar sözlər: *Peucedanum*, kumarin törəmələri, İQ-, 1H NMR-spektr, kimyəvi sürüşmə, spin-spin qarşılıqlı təsiri, xromatoqrafiya

GİRİŞ

Peucedanum ruthenicum M.B. bitkisinin kumarin tərkibi haqqında ədəbiyyat məlumatları olduqca azdır. Sərəncamımızda olan ədəbiyyatda yer alan yeganə məlumata (Никонов, 1959) görə bu bitki növünün Qroznı vilayətindən və Krasnodar ölkəsindən yığılmış bitkinin köklərindən xərçəng əleyhinə fəallığa malik furokumarin – peysedanin alınmışdır. Peysedanin ilk dəfə 1933-cü ildə *Peucedanum officinale* L. (*Apiaceae*) köklərindən alınmışdır.

Peysedanin kumarin törəməsi *Peucedanum* cinsindən olan başqa növlərin (*P. morissoni* Bess., *P. calcareum* Alb. və *P. tauricum* M.B.) köklərindən də alınmışdır (Никонов, 1959; Кузнецова, 1967).

Peysedaninin bioloji xüsusiyyətlərini tədqiq edən Y.M.Vermel və S.A.Kruqlyakin peysedaninin xərçəng əleyhinə fəallığa malik olmasını eksperimental (*in vitro*, *in vivo*) tədqiqatlarla sübut etmişlər (Никонов, 1959).

MATERIAL VƏ METODLAR

Tədqiqat materialı kimi Şəmkir rayonundan Gədəbəy rayonuna gedən yolun Yasamal aşırımının yol kənarından kütləvi çiçəkləmə fazasında yığılmış *P. ruthenicum* M.B. bitkisinin yerüstü hissələrindən istifadə olunmuşdur. Ekstraktiv maddələr cəmi ekstraksiya metodu ilə alınmışdır. Maddələr fərdi şəkildə sütunlu xromatoqrafiya metodundan istifadə edərək alınmışdır. Alınmış maddələrin fərdiliyi Silufof UV 254 lövhələrdə nazik təbəqəli xromatoqrafiya metodu ilə, kristallik maddələrin ərimə temperaturu Boetius masasında təyin edilmişdir.

İQ-spektrlər UR-20 spektrofotometrində vazelin yağında çəkilmişdir.

1H və ^{13}C NMR-spektrləri Bruker 300 MHz spektrometrində, 1H NMR-spektri 300 MHz, ^{13}C NMR-spektri 75 MHz tezliyində çəkilmişdir. Həllədiçi DMSO- d_6 , daxili standart – TMS, kimyəvi sürüşmələr δ -şkalada verilmişdir.

Ekstraktiv maddələr cəminin alınması. 470 q xırda-xırda doğranmış, quru *P. ruthenicum* bitkisinin yerüstü hissələrinin 3 dəfə (hər dəfə 2 gün) asetonla çıxarış aparılmış, aseton süzülərək həllədiçi qaynar su hamarı üzərində rotor buxarlandırıcısından istifadə edilməklə qovulmuşdur. Asetonu qovarkən qaynar aseton məhlulundan çoxlu miqdarda sarı kristallik maddə çöküntü şəklində ayrılır. Kristalları süzüb ayırdıqdan sonra 33,0 q tünd qəhvəyi rəngli qətran alınmışdır. Qətranın çıxımı 7,02%-dir.

Kumarin törəmələrinin fərdi şəkildə alınması. 10,0 q ekstraktiv maddələr cəmini 35-40 ml xloroformda həll edib neytral (III-IV dərəcə fəallığa malik) Al_2O_3 ilə doldurulmuş şüşə sütununda ($h=30$ sm, $d=2,5$ sm) xromatoqrafiya edilmişdir. Hər fraksiyanın həcmi 50 ml.

Xromatoqrafik sütun heksanla, heksan+benzolun müxtəlif nisbətlərdə (8:2, 6:4, 1:1, 1:2 və s.) qarışığı ilə, benzolla, benzol+xloroformun müxtəlif nisbətlərdə (2:1, 1:1, 1:2 və s.) qarışığı ilə və xloroformla elyuasiya edilmişdir.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

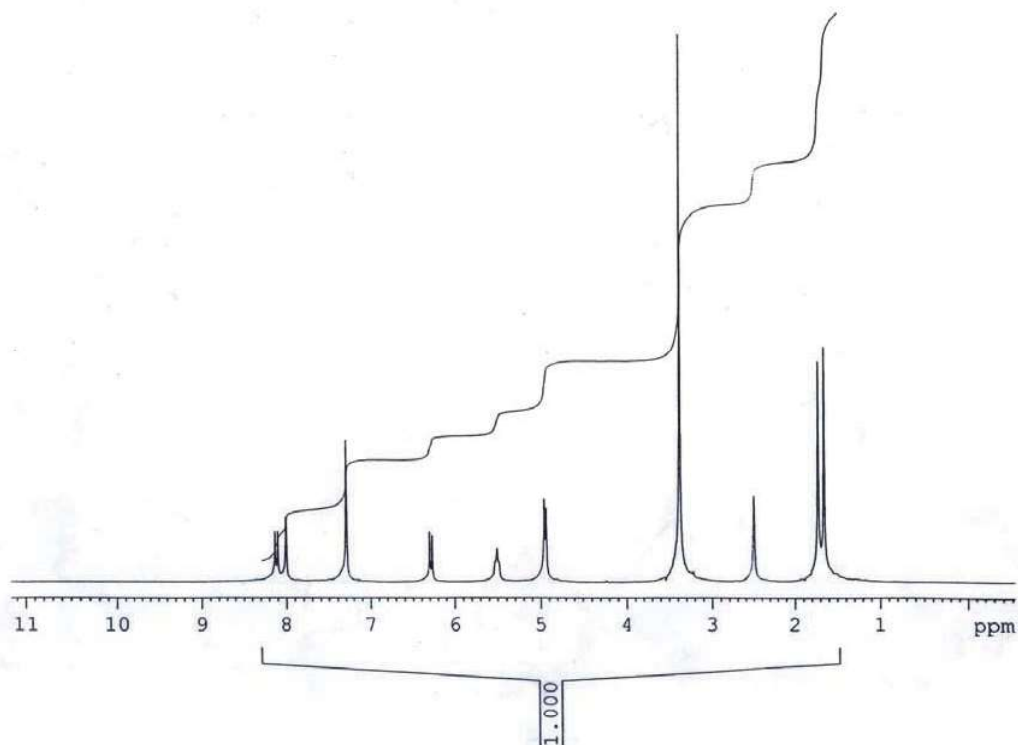
Azərbaycan florasında yayılmış bitki növlərinin bioloji fəal maddələrinin öyrənilməsi üzrə kimyəvi pasportlaşdırmanı davam etdirərək *Peucedanum ruthenicum* M.B. (*Apiaceae*) bitkisinin kumarin törəmələri tədqiq edilmişdir.

Xromatoqrafiya sütunu heksan+benzol (2:1) qarışığı ilə elyuasiya olunan 25-28-ci fraksiyalardan alınan kristallik maddənin (I) element tərkibi $C_{16}H_{14}O_4$, ə.t. 108-109°C olmuşdur. Maddə I-in İQ-spektrinin xarakterik udulma zolaqları sahəsində δ -lakton tsiklinin $>C=O$ qrupunu (1730 cm^{-1}), aromatik sistemin ikiqat rabitələrini ($1630, 1615, 1580, 1550\text{ cm}^{-1}$) xarakterizə edən zolaqlar mövcuddur.

Tədqiq etdiyimiz birləşmənin 1H NMR-spektrində (şəkil 1) aydınlaşan hər birinin sahəsi 3 proton vahidinə (3H) bərabər olan 2 sinqlet signal (1,65 və 1,75 m.h.), sahəsi 2H olan dublet (4,95 m.h., $J=6,10\text{ Hz}$) və sahəsi 1 H olan triplet (5,50 m.h., $J=6,10\text{ Hz}$)

uyğun olaraq molekulada 2 vinil metil qrupunun ($2CH_3-C=$), oksigenlə rabitədə olan metilen qrupunun ($-O-CH_2-$) və olefin qrupunun ($-CH=$) birləşməsindən ibarət sadə efir qrupunun ($-O-CH_2-CH=C(CH_3)_2$) olmasını sübut edir.

1H NMR-spektrin zəif maqnit sahəsində aydınlaşan 2 dublet (6,30, 1H, $J=9,65\text{ Hz}$ və 8,15 m.h., 1H, $J=9,65\text{ Hz}$), sinqlet (7,35 m.h., 1H), dubletlər (8,00, $J=2,10\text{ Hz}$, 1H və 7,60 m.h., $J=2,10\text{ Hz}$, 1H) uyğun olaraq birləşmənin quruluşunda H-4, H-3, H-2'' və H-3' vəziyyətlərdəki protonlara aid edilmişdir.



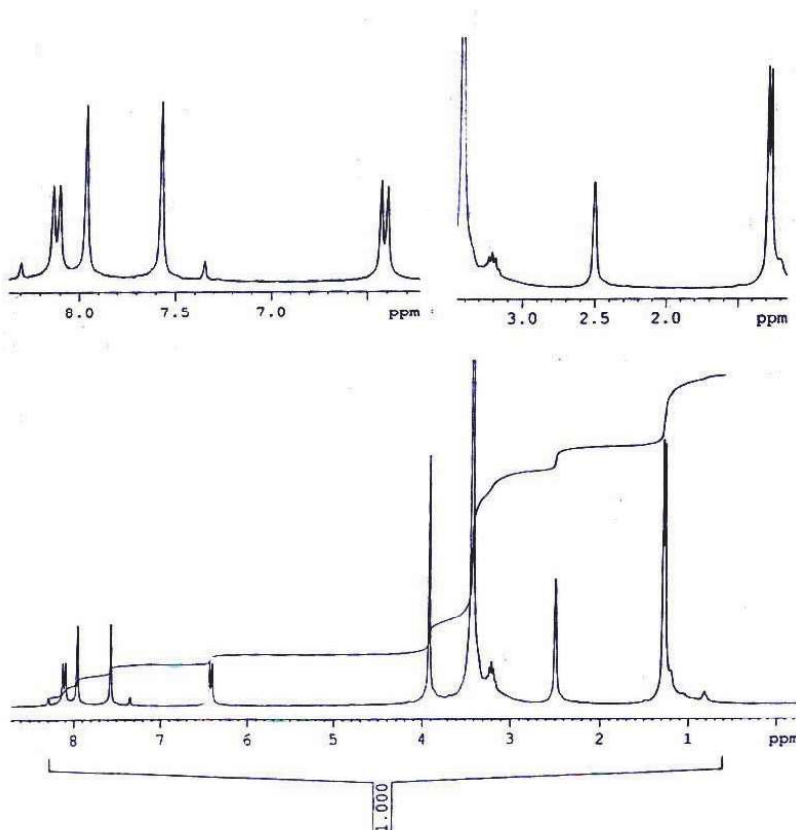
Şəkil 1. Maddə I-in 1H NMR-spektri.

Beləliklə, yuxarıda qeyd etdiyimiz İQ- və 1H NMR-spektrlərin aşkarlanmasından alınan nəticələr birləşmənin quruluş formulunun izoimperatorinin (Перельсон и др., 1975) quruluş formulu ilə eyni quruluş formulu malik olmasını sübut edir.

Tədqiq etdiyimiz kumarin törəməsinin İQ- və 1H NMR-spektrlərin izoimperatorinin İQ- və 1H NMR-spektrləri ilə bilavasitə müqayisəsi bir daha birləşmənin quruluş formulunun izoimperatorinin quruluş formulu ilə eyni olmasını göstərir (Кузнецова, 1967; Перельсон и др., 1975; Серкерова и Алескерова, 2006).

Maddə II (element tərkibi $C_{15}H_{14}O_4$, ə.t. 109-110°C) xromatoqrafiya sütununun heksan+benzol qarışığı ilə elyuasiya olunan 35-42-ci fraksiyalarından alınmışdır. Maddənin İQ-spektrində 6-üzvlü (δ) lakton tsiklinin karbonil ($>C=O$) qrupunun (1761 cm^{-1}) və benzol tsiklinin ikiqat ($-C=C-$) rabitələrinin ($1648, 1582, 1458\text{ cm}^{-1}$) udulma zolaqları aşkarlanmışdır.

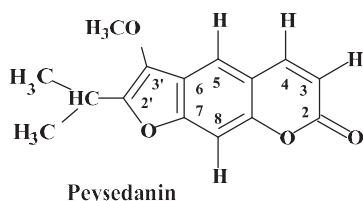
Tədqiq etdiyimiz maddənin 1H NMR-spektrində (şəkil 2) birləşmədə iki metil qrupunun olduğunu göstərən sahəsi 6H olan dublet (1,25 m.h., $J=7,0\text{ Hz}$) və sahəsi 1H olan multiplet (3,20 m.h.) molekulda izopropil qrupuna ($(CH_3)_2-CH-$) aid edilmişdir.



Şəkil 2. Maddə II-nin ^1H NMR-spektri.

Spektrdə aydınlaşan sahəsi 3H-a bərabər olan sinqlet (3,90 m.h.) molekulda metoksi (CH_3O -) qrupunun olmasını sübut edir. ^1H NMR-spektrin zəif maqnit sahəsində aydınlaşan iki dublet (6,40, $J=9,65$ Hz, 1H və 8,10 m.h., $J=9,65$ Hz, 1H) və iki sinqlet (7,60, 1H və 7,95 m.h., 1H) uyğun olaraq tədqiq etdiyimiz birləşmənin quruluşunda olan aromatik tsiklin protonlarına (H-4, H-3, H-8 və H-5) aid edilmişdir.

Beləliklə ^1H NMR-spektrin aşkarlanmasından alınan nəticələr tədqiq etdiyimiz maddənin peysedaninlə eyni quruluş formuluna malik olmasını sübut edir. Maddənin İQ- və NMR-spektrlərini peysedaninin ədəbiyyatda (Кузнецова, 1967; Перельсон и др., 1975; Серкерова и Алескерова, 2006) olan eyni parametrlərlə bilavasitə müqayisəsi Maddə II-nin peysedaninlə eyni olmasına şübhə yeri qoymur.



Xromatoqrafik sütunun benzolla elyuasiya olunan 61-63-cü fraksiyalarından alınan kristallik fərdi maddənin (Maddə III) element tərkibi $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_3$, ə.t. 117-118°C kimi təyin edilmişdir.

Maddə III-ün İQ-spektrinin xarakterik udulma zolaqları sahəsində hidroksil qrupun (3200 cm^{-1}), altüzlü (δ -) lakton tsiklinin $-\text{CO}$ qrupunu (1705 cm^{-1}) və aromatik sistemin ikiqat rabitələrini ($1630, 1509\text{ cm}^{-1}$) xarakterizə edən udulma zolaqları aydınlaşmışdır.

Tədqiq etdiyimiz maddənin (maddə III) molekulunda olan karbon atomlarının sayını, metin və aromatik karbon atomlarının sayını təyin etmək üçün protonların karbon atomları ilə spin-spin qarşılıqlı təsirini tamamilə dəf edərək onun ^{13}C NMR-spektri çəkilmişdir.

^{13}C NMR-spektrdə molekulun 19 karbon atomunu xarakterizə edən 19 sinqlet siqnal (16,0; 18,0; 26,0; 26,5; 28,0; 40,0; 102,0; 111,5; 112,0; 122,0; 124,0; 125,0; 128,0; 131,0; 135,0; 144,0; 154,0; 160,0; 161,0 m.h.) aydınlaşmışdır ki, bu da maddənin quruluşunda 19 karbon atomunun olmasını sübut edir.

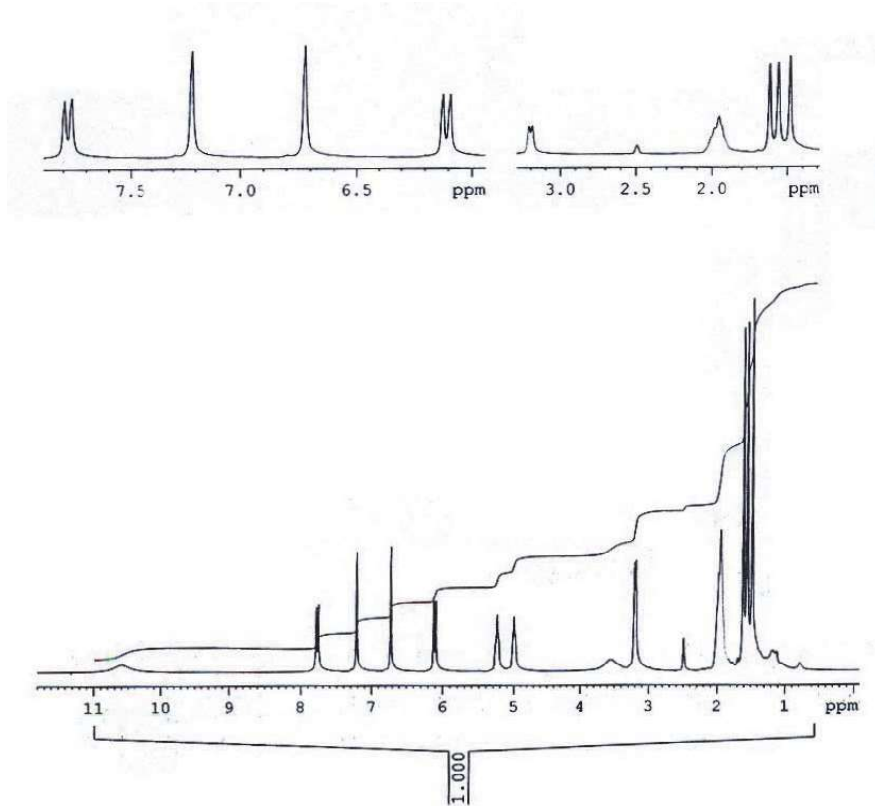
^{13}C NMR Dept 135 spektrin aşkarlanması maddənin quruluşunda 3 metil (16,0; 18,0; 26,0 m.h.), 3 metilen (25,5; 28,0; 40,0 m.h.) və 6 $-\text{CH}=\text{$

(102,0; 111,5; 122,0; 124,0; 128,0; 135,0 m.h.) qruplarının olduğunu sübut etməyə imkan vermişdir.

¹³C NMR Dept 90 spektrdə aydınlaşan 6 siqnal (102,0; 111,5; 122,0; 124,0; 128,0; 135,0 m.h.) molekulda 2 olefin (–CH=) və 4 aromatik –CH= qruplarının olmasını göstərir.

¹H NMR-spektrdə (şəkil 3) müəyyən olunmuş hər birinin sahəsi 3 proton vahidinə bərabər olan 3 sinqlet (1,50; 1,60; 1,70 m.h.) tədqiq etdiyimiz

birləşmənin quruluşunda 3 vinil metil qrupun (CH₃–C=) olmasını göstərir. Spektrdəki sahəsi uyğun olaraq 4 və 2 proton vahidinə bərabər olan iki siqnal (2,0 və 3,2 m.h.) molekulda olan 3 metilen qruplarını xarakterizə edir. Hər birinin sahəsi bir proton vahidinə (1H) bərabər olan 2 siqnal (5,0 və 5,2 m.h.) birləşmənin quruluşunda olan 2 ikiqat rabitənin (–CH=) olefin protonlarına aid edilmişdir.



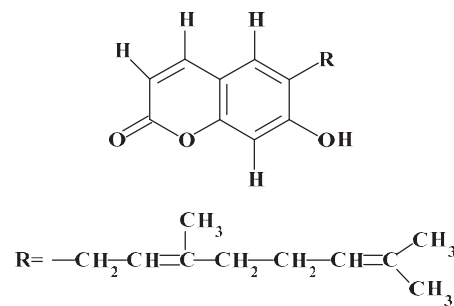
Şəkil 3. Maddə III-ün ¹H NMR-spektri.

Yuxarıda qeyd etdiyimiz ¹³C və ¹H NMR-spektrlərin aşkarlanmasından alınan nəticələrin analizi tədqiq etdiyimiz birləşmədə 10 karbon atomundan ibarət yan zəncirin (–CH₂–CH=C(CH₃)–CH₂–CH₂–CH=C(CH₃)₂) olmasını sübut etməyə əsas verir.

¹H NMR-spektrin zəif maqnit sahəsində birləşmənin kumarin hissəsinə aid olan protonların siqnalları aşkarlanmışdır. Belə ki, spektrdəki dublet siqnallar: 6,10 (J=10,0 Hz, 1H), 7,80 m.h. (J=10,0 Hz, 1H); sinqlet siqnallar: 6,7 (1H), 7,20 m.h. (1H) uyğun olaraq H-3, H-4, H-5 və H-8 protonlara aid edilmişdir. Spektrdə aydınlaşan 10,06 m.h. (1H) siqnal tədqiq etdiyimiz maddənin quruluşunda fenol hidroksil qrupunun olmasını sübut edir.

Beləliklə, İQ-, ¹³C-, ¹³C Dept 135, Dept 90 və ¹H NMR-spektrlərin aşkarlanmasından alınan nəticələr

maddənin ostrutinlə eyni quruluş formuluna malik olduğunu təsdiq edir.



Ostrutin *Peucedanum ruthenicum* M.B. bitkisinin yerüstü hissələrindən ilk dəfə bizim tərəfimizdən alınmışdır.

Ostrutin *P. ostrutium* (L.) C.Koch və *Luvunga eleutheranda* Dalz (*Rutaceae*), *Seseli macronatum*

(Schrenk) M.Pimen. et Sdobina, *S. krylovii* (V.Tichomirov) M.Pimen. et Sdobina, *S. nemorosum* (Korov.) M.Pimen., ostrutin *P. rutenicum* növünün köklərindən (Qasimova, 2014), *P. ostrutium* (L.) C.Koch., *Luvunga eleutheranda* (Кузнецова, 1967), *Seseli micronatum*, *S. krylovii* və *S. nemorosum* növlərindən də alınmışdır (Абышев, 2003).

ƏDƏBİYYAT

Qasimova G.Q. (2014) *Heracleum pastinacifolium* C.Koch. və *Peucedanum ruthenicum* M.B. (*Apiaceae*) növlərinin kumarin törəmələrinin tədqiqi. Bakı: 23 s.

Абышев А.З., Агаев Э.М., Керимов Ю.Б. (2003) Химия и фармакология природных кумаринов. Баку: 112 с.

Кузнецова Г.А. (1967) Природные кумарины и фурукумарины. Л.: Наука, 248 с.

Никонов Г.К. (1959) Фурукумарины как группа веществ растительного происхождения с противораковой активностью. *Труды Всесоюзного Научно-Исследовательского Института Лекарственных и Ароматических Растений (Москва)*, вып. XI: 180-201

Перельсон М.Е., Шейнкер Ю.Н., Савина А.А. (1975) Спектры и строение кумаринов, хромонов и ксантононов. М.: 232 с.

Серкерев С.А., Алескерова А.Н. (2006) Инфракрасные спектры и строение сесквитерпеновых лактонов и кумаринов. Баку: CBS Polygraphic Production, 223 с.

Исследование Кумарин Производных Надземной Части *Peucedanum ruthenicum*

Г.К. Касумова, С.В. Серкерев

Институт ботаники НАНА

Из надземной части *Peucedanum ruthenicum* M.B., собранных на Ясамальском перевале Шемкирского района Азербайджана в индивидуальном состоянии выделено 3 кумарина: I) $C_{16}H_{14}O_4$, т.пл. 108-109°C; II) $C_{15}H_{14}O_4$, т.пл. 109-110°C; III) $C_{19}H_{22}O_3$, т.пл. 117-118°C, которые на основании данных ИК- и ЯМР- (1H , ^{13}C , ^{13}C Dept 135, Dept 90) спектров идентифицированы как изоимператорин, пейседанин и острутин, соответственно.

Ключевые слова: *Peucedanum*, производные кумарина, ИК-, 1H ЯМР-спектры, химический сдвиг, спин-спиновое взаимодействие, хроматография

Investigation Of The Coumarin Derivatives Of Aerial Parts Of *Peucedanum ruthenicum*

G.K. Gasimova, S.V. Serkerov

Institute of Botany, ANAS

Three coumarin derivatives: I) $C_{16}H_{14}O_4$, m.p. 108-109°C; II) $C_{15}H_{14}O_4$, m.p. 109-110°C; III) $C_{19}H_{22}O_3$, m.p. 117-118°C have been isolated using chromatography of obtained compounds after extraction from the aerial parts of *Peucedanum ruthenicum* M.B., collected from Yasamal passage of Shamkir region of the Azerbaijan Republic. On the base of IR- and NMR- (1H , ^{13}C , ^{13}C Dept 135, Dept 90) spectral data they have been identified as isoimperatorin, peucedanin and ostrutin respectively.

Key words: *Peucedanum*, coumarin derivatives, IR-, 1H NMR-spektra, chemical shift, spin-spin interaction, chromatography