

УДК 581.19

FİŞER GÜLƏVƏRİ (*CENTAUREA FISCHERI* SCHLECHT.) NÖVÜNÜN KİMYƏVİ TƏDQIQI

Rəsulov F.Ə.¹, Hüseynova A.M.²
AMEA Botanika İnstitutu
AMEA Mərkəzi Nəbatat Bağı

Fişer güləvəri növünün yerüstü hissəsindən 5 fərdi maddə alınmışdır: β-sitosterin, p-oksibenzoy turşusu, qermakran tipli seskviterpen laktonu – knitsin, qvayan tipli seskviterpen laktonu – repin və oksi-kumarin birləşmələrə aid olan – skopoletin.

Açar sözlər: *Centaurea fischeri*, β-sitosterin, p-oksibenzoy turşusu, knitsin, repin, skopoletin.

Azərbaycan florası bioloji fəal maddələr ilə zəngin olan müxtəlif bitki növlərinə malikdir. Bitki aləmində çoxluq təşkil edən və geniş yayılan mürəkkəbçiçəklilər (Asteraceae) fəsiləsidir. Bu fəsiləyə aid olan güləvər (*Centaurea* L.) cinsi özünəməxsus yer tutur və kimyəvi cəhətdən olduqca az öyrənilmişdir.

Ədəbiyyat məlumatlarına görə, güləvər cinsi növlərində müxtəlif sinif birləşmələrinə aid bioloji fəal maddələr, xüsusilə seskviterpen laktonları [22,32] və kumarinlər aşkar edilmişdir [5].

Seskviterpen laktonları geniş spektrli bioloji fəal aktivliyə malikdirlər: antiprotozo, antihelmit, kardiotonik, iltihaba və yanğıya qarşı, bəd xassəli şişlərə qarşı, malyariyaya və leykomiyyaya qarşı, spazmolitik və s. [7,16,17].

Seskviterpen laktonları – psilostaxin və dihidropartenolid sitotoksik aktivliyə malikdir [6].

Centaurea cyanus və *C. incana* bitkilərin çiçəkləri qədim dövrdən öd və sidikqovucu kimi istifadə edilir [11]. *C. repens* əsəb xəstəliklərində istifadə edilir, yumşaq beyin toxumalarının bərpasına kömək edir.

Bitki mənşəli bioloji fəal maddələr sırasında kumarin birləşmələri mühüm yer tutur. Bu qrup birləşmələrin nümayəndələri müxtəlif istiqamətli bioloji fəallığa malikdirlər: Praktiki təbabətin vacib hesab olunan fəallıqları: ağrıkəsici, antikoagulyant, kapilyar damarlarını möhkəmləndirən, fitosensibilizəedici, hipotenziv, iltihab əleyhinə, öd qovucu, bəd xassəli şişlərə qarşı, aritmiyaya qarşı, hepatoprotektor və s. [3,11,21,23].

Bu qrup birləşmələrdən furokumarinlərə aid birləşmələr – berqapten, ksantotoksin və psoralenin əsasında yaradılmış ammifuran, psoralen, beroksan, meladinin, metoksalin preparatları leykodermiyanın müalicəsində müvəffəqiyyətlə istifadə olunur. Visnadin, dihidrosamidin, atamantin və pteriksinin əsasında ağrıkəsici preparatlar, 4-oksikumarinin əsasında antikoagulyant fəallığı dikumarol, pelentan və s. preparatların əsas komponentləri olan kumarin törəmələrinin mənbəyi yabani halda bitən və ya becərilən bitkilərdir [2,14]. Ümumiyyətlə kumarin birləşmələri əsasında müxtəlif xəstəliklərin müalicəsində, tibbi praktikada geniş istifadə olunan 40-dan artıq effektiv preparatlar yaradılmışdır [2].

Bitki mənşəli birləşmələrin, xüsusilə seskviterpen laktonların və kumarinlərin fəallığı molekulada olan funksional qrupların ikiqat rabitələrinin xarakterindən, yerindən və həmçinin molekulanın karbon skeletindən sıx sürətdə asılıdır.

Yuxarıda qeyd olunanları nəzərə alaraq, Azərbaycan florasında geniş yayılmış və kimyəvi cəhətdən öyrənilməmiş güləvər cinsi nümayəndələrin kimyəvi tədqiqini məqsədə uyğun hesab etdik. Fişer güləvəri Azərbaycanda Kiçik və Böyük Qafqazın subalp və alp qurşağında, yuxarı dağ çəmənələrində, qayalıqlarda və daşlı töküntülərdə geniş yayılmışdır.

Ədəbiyyat mənbələrində Cənubi Qafqazda subalp çəmənliyindən, çiçəkləmə dövründə toplanmış fişer güləvərinin tərkibində (mütləq quru maddədə) 12,3% protein, 3,2% yağ, 26,7%

sellüloza olduğu göstərilir. Bu bitkinin iri buynuzlu heyvanlar və qoyunlar tərəfindən yaxşı yeyildiyi müşahidə edilmişdir. Daşkəsən rayonunun Xoşbulaq yaylağından dəniz səviyyəsindən 1850 m yüksəklikdə, bitkinin çiçəkləmə dövründə toplanmış nümunələrin təkimində (quru maddəyə görə) 8,3 mq% “E” vitamini və 3,7 % yağ olduğu müəyyən edilmişdir. Bunlar bu bitkinin yaxşı yem bitkisi olduğunu göstərir. Tibbi əhəmiyyətə malikdir. Xalq arasında bu bitkiyə ət gətirən bitki də deyilir [1]. İyun-avqust aylarında çiçəkləyir, iyul-sentyabr aylarında toxum verir.

Material və metodlar

Fişer güləvəri növü (*C. fischeri* Schlecht.) Xızı rayonunun Altağac kəndinə çatmamış, meşəlikdə çiçəkləmə fazasında (7 iyun 2015-ci il tarixində) yığılmışdır.

Bitki materialın yerüstü hissəsindən 500 qr (havada quru çəkisi) götürülmüşdür və 3 gün otaq şəraitində asetonla 3 dəfə ekstraksiya edilmiş, ekstraktiv məhlul kağız filtdən süzölmüş və qovulmuşdur. Alınan ekstraktiv maddələr cəmi 50 ml-ə çatana qədər qatılaşdırıldıqdan sonra III-IV fəallığa malik aluminium oksidi (Al_2O_3) ilə doldurulmuş şüşə sütununa ($h=120$, $d=4$ sm) keçirilmiş və xromatoqrafiya yolu ilə bölünmə aparılmışdır.

Adsorbsiya olunmuş maddələr əvvəlcə petroleyn efiri ilə, sonra petroleyn efiri ilə xloroform (4:1, 3:1, 2:1, 1:9) nisbətində, daha sonra təmiz xloroform ilə elyasiya edilmişdir. Yığılan fraksiyaların həcmi 100 ml-dir.

Maddələrin fərdiliyinin tədqiqi Silufol UV-254 lövhələrdə nazik təbəqəli xromatoqrafiya üsulu ilə aparılmışdır. Məlum maddələrin identifikasiyası ərimə temperaturu və İQ-spektroskopiya metodların köməyi ilə aparılmışdır.

Fişer güləvəri bitkisinin yerüstü hissəsindən 5 fərdi maddə alınmışdır və onların fiziki-kimyəvi xassələri öyrənilmişdir.

Nəticələr və onların müzakirəsi

Petroleyn efiri ilə xloroformun (3:1) nisbətində olan qarışığı ilə elyuasiya etdikdə (22-28 fraksiyalarda) ağ kristallik maddə əldə olundu. Maddənin İQ-spektrində OH qrupu ($3300-3430\text{ sm}^{-1}$), metil radikalı (1380 sm^{-1}) və başqa funksional qruplar müşahidə olunur. Maddə diqitonin ilə çöküntü verir, Liberman-Burxard və Salkovski reaksiyasında iştirak edir, bu da maddənin steroid birləşmələrinə aid olduğunu göstərir. Aldığımız maddənin İQ-spektri β -sitosterinin İQ-spektri ilə eynidir. Maddənin element tərkibi $C_{29}H_{50}O$, ərimə temperaturu $136-137^\circ\text{C}$ -dir. β -sitosterin (bitki yağlarının tərkibində çox olur) xolesterin mübadiləsini normallaşdırır. Xolesterin ilə β -sitosterin həll olmayan komplekslər əmələ gətirir, onlarda xolesterinin mədə-bağırsaq traktında mənimsəməsinə mane olur, bu da qanda xolesterinin səviyyəsini aşağı salır [19].

Petroleyn efiri ilə xloroformun 2:1 nisbətində olan qarışığı ilə elyuasiya etdikdə (34-38 fraksiyalarda) yenə bir maddə əldə etdik. Maddənin İQ-spektrində OH qrupuna (3400 sm^{-1}), CO-karboksil qrupuna (1620 sm^{-1}) və benzol tsiklə aid zolaqlar müşahidə olunur. İQ-spektrdə rast gəlinən intensiv zolaqlar ($865, 840, 770\text{ sm}^{-1}$) benzol tsiklinin para-əvəzedilməsini göstərir [4].

Alınan maddənin İQ spektri və ərimə temperaturu p-oksibenzoy turşusu ilə eynidir. P-oksibenzoy turşusunun element tərkibi $C_7H_6O_3$, ərimə temperaturu $211-213^\circ\text{C}$.

Petroleyn efiri ilə xloroformun (1:1) nisbətində olan qarışığı ilə elyuasiya etdikdə 42-48 fraksiyalarda 2 maddə qarışığı aşkar olundu. Fraksiyalar birləşdirilib 10 ml həcmə qədər qovuldu və Al_2O_3 ilə doldurulmuş ($h=40$ sm, $d=1,5$ sm) şüşə sütunda heksan+etilasetat (1:3) qarışığı ilə xromatoqrafiya edildi. 5-9 fraksiyalarda (fraksiyaların həcmi 10 ml) bir maddə aşkar oldu. Maddənin fərdi olduğunu müəyyən etdikdən sonra onun İQ-spektrində OH qrupu (3370 sm^{-1}), CO- γ -lakton tsikli (1765 sm^{-1}), CO- α , β -doymamış mürəkkəb efir qrupu (1710 sm^{-1}), ikiqat rabitələrə ($1665, 1630\text{ sm}^{-1}$) aid zolaqlar müşahidə edildi. Maddənin İQ-spektri knitsinin İQ-spektri ilə eynidir. Maddənin element tərkibi $C_{20}H_{26}O_7$, ərimə temperaturu 143°C . Knitsin qermakran tipli seskviterpen laktonlarına aiddir.

Petroleyn efiri ilə xloroformun (1:4) nisbətində olan qarışığı ilə elyuasiya zamanı 50-54 fraksiyalarda maddələr qarışığı müşahidə olundu. Fraksiyalar birləşdirildi və 20 ml-ə qədər qovuldu və petroleyn efiri əlavə etməklə soyuducuya qoyuldu. 2 saatdan sonra maddə kristallaşdı və kağız süzəgəcdən keçirildi. Maddənin İQ-spektrində OH qrupuna (3480 sm^{-1}), γ -lakton (1770 sm^{-1}), C=O (1745 sm^{-1}) və benzol tsiklin ikiqat rabitələrinə ($1660, 1640\text{ sm}^{-1}$) aid zolaqlar aşkar olundu. Nazik təbəqəli aliminium oksidi üzərində xromatoqrafiya etdikdə maddənin Rf-i müxtəlif həlledicilərdə: benzol-metanol (9:1), petroleyn efiri – benzol – xloroform – metanol (5:4:2:1) repinin Rf-i ilə eynidir. Maddənin ərimə temperaturu $155-156^{\circ}\text{C}$, element tərkibi $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_7$. Repin qvayan tipli seskviterpen laktonlarına aiddir. Repin bakterisid və fungisid aktivliyə malikdir.

Təmiz xloroform ilə elyuasiya etdikdə 58-67 fraksiyalarda yeni bir maddə aşkar edildi. Fraksiyaları birləşdirib qovduqdan sonra maddənin fərdiliyi müəyyən edildi. Maddənin İQ-spektrində CO- δ -lakton tsiklə (1710 sm^{-1}) və aromatik tsiklin ikiqat rabitələrinə ($1630, 1615, 1570, 1520\text{ sm}^{-1}$) aid zolaqlar aşkar olundu. Bu maddənin oksikumarin olduğunu göstərir. Maddənin İQ-spektri skopoletin spektri ilə eynidir [14].

Skopoletin (6-metoksi-7 kumarin) element tərkibi $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$, ərimə temperaturu $204-205^{\circ}\text{C}$. *Skopoletin Verticillium dohlliae* göbələyinin melanin sintezini zəiflədir [20]. Müşahidə edilmişdir ki, göbələk xəstəliyinə tütün, günəbaxan və başqa bitkilər yoluxan zaman və stress faktorları nəticəsində bitkidə skopoletin miqdarı artır.

Bioüzvi kimyanın banilərindən biri olan akademik Sadıxov A.S. tərəfindən sübut olunmuşdur ki, ikinci mənşəli maddələr hüceyrə daxili makromolekulyar quruluşlarda bioloji funksiyaların təmin edilməsində iştirak edirlər.

Alınan maddələr Azərbaycanda bitən *Fişer* güləvəri üçün yenidir.

ƏDƏBİYYAT

1. **Xəlilov V.S.**, Kiçik Qafqazın “E” vitamini ilə zəngin olan yem bitkiləri. “Təhsil” EİM, Bakı, 2012, 135 s.
2. **Абышев А.З., Агаев Э.М., Керимов Ю.Б.** Химия и фармакология природных кумаринов. Баку, 2003, 112 с.
3. **Батиров Э.Х., Юлдашев М.П., Маликов В.М.** Кумарины, ХПС, 1990, №5, с. 577-592.
4. **Беллами Л.** Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963, 132 с.
5. **Бубенчикова В.Н.** Кумарины рода *Centaurea*. ХПС, 1990, №6, с. 822-830.
6. **Джангирова И.Р., Серкерев С.В.** Перспективы исследования *Ambrosia artemisiifolia*, содержащего сесквитерпеновые лактоны с цитотоксической активностью. Азерб. фармацевтический и фармакотерапевтический ж., 2007, с. 34-37.
7. **Касимов Ш.З.** Успехи химии сесквитерпеновых лактонов. ХПС, 1982, №5, с. 551-569.
8. **Максютина Н.П., Комиссаренко Н.Ф., Прокопенко А.Ф.** Растительные лекарственные средства. «Здоровье», Киев, 1985, 117 с.
9. **Машковский М.Д.** Лекарственные средства. «Гамта», Вильнюс, 1994, 2, 170 с.
10. **Перельсон М.Е., Шейнхер Ю.Н., Савина А.А.** Спектры и строение кумаринов, хромонов и ксантонов. М., 1975, 232 с.
11. **Рыбалко К.С.** Природные сесквитерпеновые лактоны. М. «Медицина», 1978, 320 с.
12. **Серкерев С.В.** Терпеноиды и фенолпроизводные растений семейств *Asteraceae* и *Ariaceae*. 2005, 311 с.
13. **Серкерев С.В., Алескерова А.Н.** Инфракрасные спектры и строение сесквитерпеновых лактонов и кумаринов. Баку, 2006, 223 с.
14. **Скурихин И.М., Шатерников В.А.** «Как правильно питаться». М. Агропромиздат, 1985, 237 с.
15. **Тен Л.Н., Степаненко Н.Н., Мухамеджанов С.З., Асланов Х.А.** Влияние кумаринов на биосинтез меланина гриба *Verticillium daheiae*. ХПС, 1976, №5, 2007, с. 772-773.
16. **Yili A., Xiao Z.P., Hang Ba, Aisa H.A.** Выделение эскулетина из *Cichorium glandulosum* высокоскоростной противоточной хроматографией. ХПС, 2007, №1, с.91.

17. **Чекмен И.С., Липкан Г.Н.** Растительные лекарственные средства. “Колос”, Киев, 1993, 332 с.
18. **Anand P., Singh B., Singh N.** A review on coumarins as acetylcholinesterase inhibitors for Alzheimers disease. “Biorg. And Med.Chem”, 2012, v.20, № 3, p.1175-1180.
19. **Feng L., Wang L., Jiang X.** Pharmacokinetics tissue distribution and excretion of coumarin components from *Psoralea corylifolia* L. Arch. Pharm. Res., 2010, v. 33, №2, p. 225-230.
20. **Hearn R.M.R., Kerr A.C., Rahim K.F. et al.** Incidence of skin cancers in 367 patients treated with narrow-band ultraviolet B phototherapy. British Journal of Dermatology, 2008, v.159, №4, p. 931-935.
21. **Kang T.J., Lee S.Y., Sing R. P. et al.** Anti-tumor activity of oxypeucedanin from *Ostericum koreanum* against human prostate carcinoma DU 145 cells. Acta Oncol. 2009, v.48, №6, p.895-900.
22. **Maurizo Bruno, Jesus G.** Diar and Werner Herr. Guaianolides and lignans from *Centaurea solstitialis* subsp. Schouwii. Phytochemistry, 1991, 30, №2, p. 4165-4166.
23. **Okamoto T., Kobayashi T., Yoshida S.** Chemical aspects of coumarin compounds for the prevention of hepatocellular carcinomas. Curr.Med.Chem. Anticancer Agents, 2005, v.5, №1, p.47-51.

Расулов Ф.А., Гусейнова А.М.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ВАСИЛЬКА ФИШЕРА (*CENTAUREA FISCHERI* SCHLECHT.)

Впервые изучен химический состав василька Фишера, произрастающего в Азербайджане.

Из надземной части василька Фишера в индивидуальном виде методом колоночной хроматографии получены 5 веществ. На основании физико-химических и спектральных анализов выделенные соединения идентифицированы как β -ситостерин, п-оксибензойная кислота, сесквитерпеновые лактоны – репин и кницин, оксикумарин – скополетин.

Ключевые слова: *Centaurea Fischeri*, β -ситостерин, п-оксибензойная кислота, кницин, репин, скополетин.

Rasulov F.A., Huseynova A.M.

CHEMICAL STUDY OF *CENTAUREA FISCHERI* SCHLECHT

For the first time chemical components of cornflower Fischeri, growing in Azerbaijan are investigated.

By column chromatography from elevated part of a cornflower Fischeri 5 substance are obtained individually. On the basis of physico-chemical and spectral analyses the isolated compounds have been identified as β -sitosterin, p-oksibenzoy acid, knitsin, repin, skopoletin.

Key words: *Centaurea Fischeri*, β -sitosterin, p-oksibenzoy acid, knitsin, repin, skopoletin.

Redaksiyaya daxil olma tarixi:25.IV.2016