

**DAĞINIQ GÜLƏVƏRİ (*Centaurea squarrosa* Willd.)
NÖVÜNÜN KİMYƏVİ TƏDQIQI**

¹Rəsulov F.Ə., ²Mustafayeva L.F.

¹AMEA Botanika İnstitutu, AZ 1004, Bakı, Badamdar yolu, 40,

²AMEA Mərkəzi Nəbatat Bağı, AZ 1004, Bakı, Badamdar yolu, 40

Dağınıq güləvəri növünün yerüstü hissəsindən sütunlu xromatoqrafiya üsulu ilə fərdi şəkildə 4 maddə alınmışdır və onların fiziki-kimyəvi xassələri öyrənilmişdir. Maddələrin üçü qvayan tipli seskviterpen laktonlarına aiddir; qrossqemin, artilezin və akroptilin, biri isə furokumarinlərə-berqapten.

Alınan maddələr Azərbaycanda bitən dağınıq güləvəri növü üçün yenidir.

Açar sözlər: *Centaurea squarrosa*, qrossqemin, artilerin, akroptilin, berqapten, sütunlu xromatoqrafiya, İQ-spektr

Təbii ehtiyatların kompleks öyrənilməsi və səmərəli surətdə istifadə edilməsi iqtisadi inkişafın əsas amillərindən birini təşkil edir. Bu baxımdan bioloji fəal maddələr ilə zəngin olan bitki növlərin kimyəvi cəhətdən öyrənilməsi məqsəduyğundur və alınan nəticələrin xalq təsərrüfatına xeyli fayda verə bilər.

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

Ədəbiyyat məlumatlarına görə güləvər cinsi növlərində müxtəlif sinif birləşmələrinə aid bioloji fəal maddələr, xüsusilə seskviterpen laktonları [10-13] və kumarinlər aşkar edilmişdir [3, 7].

Seskviterpen laktonları geniş spektrli bioloji aktivliyə malikdirlər: antiprotozozy , antihelmint, kardiotonik, iltihaba və yanğıya qarşı, bəd xassəli şişlərə qarşı, malyariyaya və leykomiyaaya qarşı, spazmolitik və s. [7,8].

Azərbaycan MEA Botanika İnstitutunun və Azərbaycan Tibb Universitetinin əməkdaşlarının birgə tədqiqatları nəticəsində *Ambrosia artemisiifolia* (yovşan yarpaqlı amboziya) bitkisindən alınan seskviterpen laktonları-psilostaxin və dihidropartenolid sitotoksik aktivliyə malikdir [3].

Cenataurea cyanus və *C.incana* bitkilərin çiçəkləri qədim dövrdən öd və sidik qovucu kimi istifadə edilir [5].

C.repens əsəb xəstəliklərində əsəb xəstəliklərində istifadə edilir, yumşaq beyin toxumalarının bərpasına kömək edir [19].

Bitki mənşəli bioloji fəal maddələr sırasında kumarin törəmələri mühüm yer tutur. Bu qrup birləşmələrin nümayəndələri müxtəlif istiqamətli fizioloji fəallığa malikdirlər. Praktiki təbabətin vacib hesab olunan fəallıq ağrıkəsici, antikoagulyant, kapillyar damarlarını möhkəmləndirən , fotosensibilizəedici, hipoteziv, iltihab əleyhinə, öd qovucu , bəd xassəli şişlərə qarşı, aritmiyaya qarşı və başqa fəallıqlardır [14,15,18]

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 dukumarol, pelentan və s. preparatların əsas komponentləri olan kumarin törəmələrinin mənbəyi yabani halda bitən və ya becərilən bitkilərdir [1].

Ümumiyyətlə kumarin birləşmələri əsasında müxtəlif xəstəliklərin müalicəsində, tibbi praktikada geniş istifadə olunan 40 dan artıq effektiv preparatlar yaradılmışdır [1].

Bitki birləşmələrin, xüsusilə seskviterpen laktonların və kumarinlərin fəallığı molekulda olan funksional qrupların ikiqat rabitələrin xarakterindən, yerindən və həmçinin molekulların karbon skeletindən six surətdə asılıdır.

Yuxarıda qeyd etdikləri nəzərə alaraq Azərbaycan florasında geniş yayılmış və kimyəvi cəhətdən öyrənilməmiş güləvər cinsi nümayəndələrin kimyəvi tədqiqini məqsədə uyğun hesab etdik.

Material və metodlar

Dağınq güləvər (*Centaurea squarrosa* Willd.) növü Qobustan rayonu, Pirəküskül kəndin şimalından 2016-cı il iyun ayında çiçəkləmə fazasında yığılmışdır.

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

Absorbsiya olunmuş maddələr əvvəlcə petroleyn efiri ilə, sonra petroleyn efiri+xloroform, xloroform+spirtlə elyuasiya edilmişdir. Yığılan fraksiyaların həcmi 100ml.

İQ-spektrlər UR-20 spektrometrində vazelin yağında çəkilməmiş, ərimə temperaturu isə Kofler blokunda müəyyən edilmişdir. Alınan maddələrin fərdliliyi müxtəlif həlledicilərdə (petroleyn efiri, xloroform, etilasetat, spirt və s.) həll edilməklə "silufol" lövhəciklər üzərində yoxlanılmışdır.

Dağınq güləvər bitkisinin yerüstü hissəsindən 4 fərdi maddə alınmışdır və onların fiziki-kimyəvi xassələri öyrənilmişdir.

Nəticələr və onların müzakirəsi

Petroleyn efiri ilə xloroformun (4:1) nisbətində olan qarışığı ilə elyuasiya etdikdə 14-21-ci fraksiyalarda bir maddə aşkar olundu. Fraksiyaları birləşdirib 75 ml həcmə qədər qovub üstünə petroleyn efiri əlavə edib soyuducuya yerləşdirdik. 1 saat keçdikdən sonra maddə ağ kristallar şəklində çökdü. Məhlulu kağız filtdən süzüb, kristalları ayırdıq və eksikatora qurutduq.

Maddənin İQ spektrində 3480 sm^{-1} (OH-grupu), 1743 sm^{-1} (CO- γ -lakton və tsiklopentanon), və ikiqat rabitələrə (1650, 1632, 1580 sm^{-1}) aid olan zolaqlar müşahidə olunur. Maddənin İQ –spektri Qrossheyminin İQ –spektri ilə üst-üstə düşür [9]. Qrossheyminin ərimə temperaturu 199-200; element tərkibi $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_4$. Qrossheymin qvayan tipli seskviterpen laktonlarına aiddir.

Petroleyn efiri ilə xloroformun (2:1) nisbətində olan qarışığı ilə elyuasiya zamanı 32-37 fraksiyalarda maddələr qarışığı müşahidə olundu. Fraksiyalar birləşdirildi, 50 ml-ə çatana qədər qovuldu və alüminium oksidi ilə doldurulmuş şüşə sütununa (h=40, d=2 sm) keçirilib xromatoqrafiya edildi. Heksan ilə xloroformun (1:1) nisbəti ilə elyuasiya etdikdə 7-10 fraksiyalarda (fraksiyaların həcmi 50 ml) bir maddə aşkar olundu. Fraksiyaları qovub, heksan ilə kristallaşdırdıq, kağız filtdən süzüb eksikatora qurutduq. Maddənin İQ-spektrində 1780 (CO- γ -lakton tsikli) 1710, 1250 (mürəkkəb efir qrupu), 1680, 1640, 1620 sm^{-1} (tsiklonentadienon) zolaqları müşahidə edildi. Maddənin İQ-spektri artilezinin İQ spektri ilə eynidir. Artilezinin ərimə temperaturu 183-185; element tərkibi $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_5$. Artilezin qvayan tipli seskviterpen laktonlarına aiddir.

Petroleyn efiri ilə xloroformun (1:3) nisbətində olan qarışığı ilə elyuasiya etdikdə 48-53 fraksiyalarda yeni bir maddə aşkar olundu. Maddənin İQ spektrində 3470 (OH qrupu), enni zolaq 1740 (lakton tsikli CO- γ -qrupu və mürəkkəb efir qrupu) və ikiqat rabitələrə aid (1665, 1650, 1630 sm^{-1}) zolaqlara rast rast gəlinir. Maddənin İQ spektri akroptilinin (xlorqissopifolin) İQ spektri ilə eynidir. Akroptilinin ərimə temperaturu 196-198°, element tərkibi - $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{O}_7\text{Cl}$. Akroptilin *Centaurea hyssopifolia* Vahl. və *Centaurea hircanica* Bornm. növlərindəndə alınıb [16]. Akroptilin qvayan tipli seskviterpen laktonlarına aiddir.

Təmiz xloroform ilə elyuasiya zamanı 62-65 fraksiyalarda yeni bir maddə aşkar olundu. Maddənin fərdliliyini sübut etdikdən sonra İQ spektrini çəkdik. Maddənin İQ spektrində CO- δ -laktona (1700) və karbonun ikiqat rabitələrinə aid (C=C) (1622, 1579 sm^{-1}) zolaqlar müşahidə

edildi. Maddənin İQ spektri berqaptenin İQ spektri ilə üst-üstə düşür. Berqaptenin ərimə temperaturu 188-191°, element tərkibi C₁₂H₈O₄. Berqapten xətti furokumarin quruluşuna malikdir.

Alınan maddələr dağınıq güləvəri növü üçün yenidir.

Qvayanolid qrossheymin yüksək sitotoksik [13] və antiprotoroy aktivliyə malikdir [6]. Qrossheymin və atsetil qrossheyminin antiprotozooy aktivliyi kumarinlərdən 8 dəfə yüksəkdir [8].

İki növ patogen bəsitlərə qarşı (*Entamoeba histolytica* və *Trichomonas vaginalis*) akroptilin nəzərə çarpan dərəcədə antiprotozooy aktivliyi göstərir [6].

ƏDƏBİYYAT

1. **Абышев А.З., Агаев Э.М., Керимов Ю.Б.** Химия и фармакология природных кумаринов, Баку, 2003, 112 с.
2. **Бубенчикова В.Н.** Кумарины рода *Centaurea*, ХПС, 1990, №6, с.822-830.
3. **Джангирова И.Р., Серкеров С.В.** Перспективы исследования *Ambrosia artemisiifolia*, содержащего сесквитерпеновые лактоны с цитотоксической активностью. Азерб. Фармацев. и фармакотерапев. ж., 2007, с.34-37.
4. **Кузнецова Г.А.** Природные кумарины и фурукумарины. Л., «Наука», 1967, 248 с.
5. **Машковский М. Д.** Лекарственные средства. "Гамта", Вильнюс, 1994, 2Т, 170 с.
6. **Рубинчик М.А., Рыбалко К. С., Евстратова Р.И., Коновалова О.А.** Сесквитерпеновые лактоны высших растений как возможный источник новых антипротозойных препаратов. Раст. ресурсы, 1976, т.12, вып.2, с.170-181.
7. **Рыбалко К. С.** Природные сесквитерпеновые лактоны. М. "Медицина", 1978, 320 с.
8. **Серкеров С. В.** Терпеноиды и фенолпроизводные растений семейств *Asteraceae* и *Ariaceae*. 2005, 311 с.
9. **Серкеров С. В., Алескерова А. Н.** Инфракрасные спектры и строение сесквитерпеновые лактонов и кумаринов. Баку, 2006, 223 с.
10. **Чекмен И. С., Липкан Г.Н.** Растительные лекарственные средства "Колос", Киев 1993, 332 с.
11. **Abdolhossein Rustaiyan, Akram Niknejad, Christa Zdero and Ferdinand Bohlmann.** A guianolides from *Centaurea behen*. Phytochemistry, 1981, №10 p.2427-2429.
12. **Antonio G.Gonzales, Jaime Bermejo Barrera, Tomas Zaragoza Garcia and Fransisco Esteves Rosas.** Sesquiterpene lactones from *Centaurea* species. Phytochemistry, 1984, №9, p.2071-2072
13. **Barbett P., Fardella G., Ghiappini I., Scarcia V., Furlani C.A.** New cytotoxic Guianolides and derivatives from *Grosshemiamacrocephala*. "Farmacol ed Sci", 1985, 40, №10, 755 p.
14. **Hearn R.M.R., Kerr A. C., Rahim K.F. et al.** Incidence of skin cancers in 3867 patients treated with narrow-band ultraviolet B phototherapy. British Journal of Dermatology, 2008, v.159, №4, p. 931-933
15. **Kang T.J., Lee S.Y., Singh R.P. et al.** Anti-tumor activity of oxypeucedanium from *ostericumkoreanum* against human prostate carcinoma DU 145 cells. Acta Oncol., 2009, v.48, №6, p. 895-900.
16. **Maurizio Bruno, Jesus G. Diar and Werner Hezz.** Guainolides and lignans from *Centaurea solstitialis* ssubsp Schouwii. Phytochemistry, 1991, 30, №12, p.4165-4166.
17. **Maria Tereza Picher, Elisco Seoane and Amraro Tortajada.** Flavones, sesquiterpene lactones and glycosides isolated from *Centaurea aspera* var. *Stenophylla*. Phytochemistry, 1984, 23, №9, p. 1995-1998.
18. **Okamoto T., Koboyashi 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
19. **Stevens K.L.** Sesquiterpen lactones from *Centaurea repens*. Phytochemistry, 1982, №5, p.1093-1098.

Расулов Ф.А., Мустафаева Л.Ф.

**ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВАСИЛЬКА РАСТОПЫРЕННОГО
(*Centaurea squarrosa* Willd.)**

Впервые исследован сесквитерпеновый и кумариновый состав василька растопыренного, произрастающего в Азербайджане.

Методом колоночной хроматографии из надземной части василька растопыренного в индивидуальном виде получены 4 вещества. На основании физико-химических и спектральных анализов выделенные соединения идентифицированы как сесквитерпеновые лактоны гвайанового типа –гроссгемин, артилезин, акроптилин и фурокумарин-бергаптен.

Ключевые слова: *Centaurea squarrosa*, гроссгемин, артилезин, акроптилин, бергаптен, колоночная хроматография, ИК-спектр

Rasulov F.A., Mustaphaeva L.F.

CHEMICAL STUDY OF *Centaurea squarrosa* Willd.

For the first time the sesquiterpene and coumarin structure of cornflower squarrosa growing in Azerbaijan were investigated.

By column chromatography from elevated part of cornflower squarrosa 4 substance were obtained individually. On the basis of physic-chemical and spectral analyses the isolated compounds have been identified as seskviterpene lactones –grossqemin, artilezin, akroptilin and furokumarin –berqapten.

Key words: *Centaurea squarrosa*, grossqemin, artilezin, akroptilin, berqapten, column chromatography, IR-spektr

Redaksiyaya daxil olma tarixi: 17.VI.2017