

UOT 547.314

H.Q.Məmmədova
Sumqayıt Dövlət Universiteti
husniya.mammadova@mail.ru

PHYSOSPERMUM (ŞİŞMEYVƏ) CORNUBIENSE (L.) DC. NÖVÜNÜN YERÜSTÜ HİSSƏSİNİN FİTOKİMYƏVİ TƏDQIQI

Açar sözlər: *Physospermum cornubiense*, *izopeusenidin*, *umbelliferon*, *sideretin*, *amiarin*

Physospermum cinsi *Umbelliferae* fəsiləsinə aiddir. Azərbaycan florasında *Physospermum* cinsinin bir növünə rast gəlinir: *Physospermum cornubiense* (L.) DC. (= *Danaa nudicaulis* (M.Bieb.) A.Grossh.) çoxillik bitkidir. Azərbaycanda *Physospermum cornubiense* fitokimyası ilə bağlı heç bir araşdırma aparılmamışdır. Məqalədə bitkinin kimyəvi tərkibi öyrənilmiş və strukturları aydınlaşdırılmışdır.

Ph.cornubiense, Al_2O_3 ilə doldurulmuş şüşə sütunda xromatoqrafiya olunmuş və cəmi 4 maddə alınmışdır: 1. *izopeusenidin* ($C_{21}H_{22}O_7$, ə.t 137,0-138,0 °C), 2. *umelliferon* ($C_9H_6O_3$, ə.t 233-234°C), 3. *sideretin* ($C_{10}H_6O_6$, ə.t 271-272 °C), 4. *amiarin* ($C_{30}H_{50}O$, ə.t 189-190 °C) əldə olunmuşdur. Maddələr *Ph.cornubiense*-nin yerüstü hissələrindən alınmış ekstraktlardan təcrid olunmuşdur.

Г.К.Мамедова

ФИТОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЧАСТИ ТИПА SPHYROSPERMUM CORNUBIENSIS (L.) DC.

Ключевые слова: *Physospermum cornubiense*, *изопеусенидин*, *умбеллиферон*, *сидеретин*, *амиарин*

Physospermum относится к роду *Umbelliferae*. Во флоре Азербайджана встречается один вид рода *Physospermum*: *Physospermum cornubiense* (L.) DC. (= *Danaa nudicaulis* (M.Bieb.) A.Grossh.) Многолетнее растение. Исследования фитохимии *Physospermum cornubiense* в Азербайджане не проводились. В статье исследуется химический состав растения и уточняется его строение.

Ph.cornubiense хроматографировали на стеклянной колонке, заполненной Al_2O_3 , и всего было получено 4 вещества: 1. *изопеусенидин* ($C_{21}H_{22}O_7$, т.пл. 137,0–138,0°C), 2. *умеллиферон* ($C_9H_6O_3$, т.пл. 233–2340 °C), 3. *сидеретин* ($C_{10}H_6O_6$, т.пл. 271–272 °C), 4. *амиарин* ($C_{30}H_{50}O$, т.пл.189- 190°C). Вещества были выделены из экстрактов с поверхностных частей *Ph. Cornubiense*.

PHYTOCHEMICAL STUDY OF THE SURFACE PART OF THE TYPE SPHYROSPERMUM CORNUBIENSIS (L.) DC.

Keywords: *Physospermum cornubiense*, isopeusenidine, umbelliferon, sideretin, amyarine

Physospermum belongs to the genus *Umbelliferae*. One species of the genus *Physospermum* is found in the flora of Azerbaijan: *Physospermum cornubiense* (L.) DC. (= *Danaa nudicaulis* (M.Bieb.) A.Grossh.) Is a perennial plant. No research has been conducted on the phytochemistry of *Physospermum cornubiense* in Azerbaijan. The article studies the chemical composition of the plant and clarifies its structures.

Ph.cornubiense was chromatographed in a glass column filled with Al_2O_3 and a total of 4 substances were obtained: 1. isopeusenidine ($C_{21}H_{22}O_7$, m.t. 137.0-138.0 °C), 2. umelliferone ($C_9H_6O_3$, m.t. 233-234°C), 3. sideretin ($C_{10}H_6O_6$, m.t. 271-272°C), 4. amyarine ($C_{30}H_{50}O$, m.t. 189-190°C) was obtained. The substances were isolated from extracts from the surface parts of *Ph.cornubiense*.

Giriş

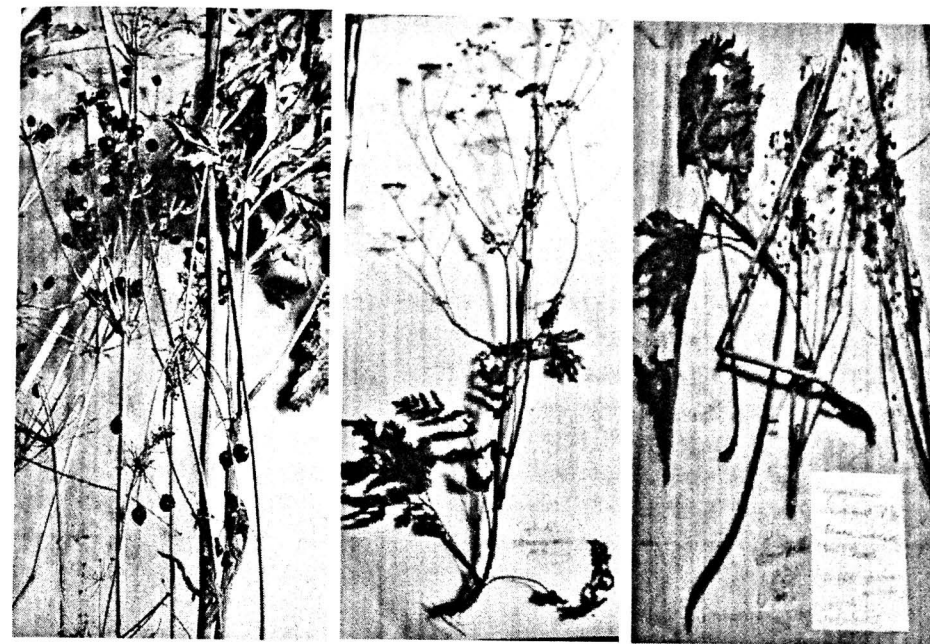
Physospermum (Şişmeyvə) cinsi *Apiaceae* fəsiləsinə aiddir. *Physospermum* cinsinin dünyada 16 növü yayılmışdır [4,5].

Azərbaycan florasında isə bu cinsin 1 növünə rast gəlinir: *Physospermum cornubiense* (L.)DC. (= *Danaa nudicaulis* (M.Bieb.)A.Grossh) Çılpaqqövədə şişmeyvə [1, 2].

Ph.cornubiense növü (*D.nudicaulis*) 21.07.2019-cu ildə Gədəbəy rayonunun Kiçik Qaramurad kəndi ətrafından, tala adlanan sahədən toplanmışdır. Bitki toxum əmələgətirmə fazasında yığılmışdır.

Ph.cornubiense (*D.nudicaulis*) növü çoxillik bitkidir. Bitkinin yerüstü hissəsinin hündürlüyü 70-80 sm-dir. Uzun saplaqlı ümumi yarpaqları 2-3 ədəd olub kökətrafında yerləşir və lələkvaridir. Gövdəsi çılpaqdır. Çiçəkləri ağ rənglidir. Yeni əmələ gəlmiş meyvələri zeytunu yaşıl rəngdə, yetişmə dövründə isə tünd şabalıdı rəngdə olur. Toxum saplağı 1sm-dir. Saplaq üzərində iki ədəd toxum yetişir. Bu toxumlar bir-birinə (basıq hissədən) bitişmiş vəziyyətdə olur. Toxumun digər tərəfi şişkindir. Yetişmiş toxumlara toxunan zaman bir-birindən ayrılaraq ətrafa səpələnir [3, s.248-250].

Ədəbiyyat məlumatlarına əsasən bitkinin toxumlarından şirniyyat məhsullarının hazırlanmasında ləzzətverici dad məqsədilə istifadə olunur [6, s.57].



Şəkil 1. *Physospermum cornubiense*

Azərbaycanda *Ph.cornubiense* (*D.nudicaulis*) növünün fitokimyəvi araşdırması mövcud deyil. İlk dəfə bizim tərəfimizdən bitkinin bioloji fəal maddələri öyrənilmişdir.

Material və metodlar

Bitki materialı

Ph.cornubiense növünün yerüstü hissələri Kiçik Qafqazın orta dağ qurşağından, Kiçik Qaramurad kənd ətrafında yerləşən tala adlanan sahədən, seyrək koluqlu çəmənlikdən (21.07.2019-cu il) yığılmışdır. Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası Botanika İnstitutunun herbari fondunda olan herbarilərlə eyniləşdirilmiş (Zəngilan rayonundan 24.08.1987, Qusar rayonundan 13.07.2006 yığılmış herbarilər əsasında) və təyin olunmuşdur. Bundan sonra iş laboratoriya şəraitində həyata keçirilmişdir.

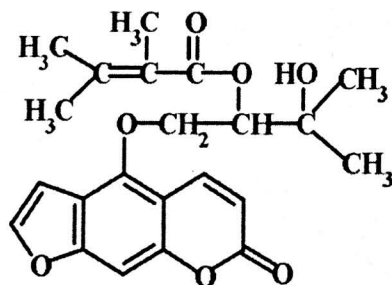
Ph.cornubiense növünün (1 kq) yerüstü hissələrini üç dəfə (hər dəfə üç gün saxlamaqla) asetonla ekstraksiya edərək ekstraktiv maddələr cəmi alınmışdır. Qalıq tünd yaşıl rəngdə qətranabənzər bioloji fəal maddələr cəmindən ibarət idi. Çıxım-28q (məhsuldarlıq≈5,6%) olmuşdur. Qətran 10 q $CHCl_3$ (50 mL.) həll edildi və Al_2O_3 ilə (neytral, III-IV dərəcə fəallığa malik) doldurulmuş şüşə sütun üzərində xromatoqrafiya edildi. Xromatoqrafiya sütununda maddələr müxtəlif üzvi həlledicilərlə (heksan, benzol, xloroform,

spirt) elyuasiya edilmişdir. Hər fraksiyanın həcmi 100 mL olmuşdur. Elyuent kimi heksandan, heksan+benzol (2:1; 1:1; 3:1; 10 fraksiya), benzol (14 fraksiya), xloroform+ benzol (1:1; 8 fraksiya), xloroform (12 fraksiya), xloroform+ spirt (99:1, 95:5 20 fraksiya) istifadə olunmuşdur.

Nəticələr və onların müzakirəsi

Physospermum cornubiense (L.)DC. bitkisinin asetonla ekstraktından alınmış ekstraktiv maddələr cəminin xromatoqrafiyası zamanı 4 maddə alınmışdır. Maddələri fərdi şəkildə almaq üçün sütunlu xromatoqrafiya metodundan istifadə olunmuşdur. Kimyəvi və spektral nəticələrə əsasən maddələrin quruluşu müəyyən edilmişdir.

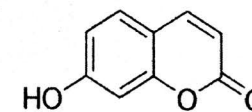
Maddə-1. Sütunlu xromatoqrafiya üsulu ilə maddə birin fərdi şəkildə alınması və eyniləşdirilməsi. Xromatoqrafiya sütununun xloroform+ benzolla elyuasiya edilmiş 23-24-cü fraksiyalardan fərdi şəkildə kristal maddə *izopeusenidin* alınmışdır. Maddəni sulu etanolda kristallaşdırdıqdan sonra element tərkibi $C_{21}H_{22}O_7$, ə.t. 137,0-138,0°C olmuşdur. Tətqiq etdiyimiz molekulun (*izopeusenidin*) İQ-spektdə hidroksil qrupa (3486 cm^{-1}), δ -lakton tsiklinin və mürəkkəb efir qrupunun C=O qruplarına (1717 cm^{-1}), sadə efirlərin və aromatik sistemin ikiqat rabitələrinə (1645, 1624, 1604, 1579, 1545 cm^{-1}) aid udulma zolaqları vardır.



(1). *izopeusenidin*

Maddənin fiziki-kimyəvi xassələrini və İQ-spektirini məlum xətti furokumarinlər sinfindən olan *izopeusenidin-nin* parametrləri ilə müqayisə edərək maddə *izopeusenidin* kimi eyniləşdirilmişdir. Birləşmənin 1H NMR-spektrində olan furokumarin əsasının siqnalları: 6,17 (d., $J=10,00$ Hz, H-3), 8,00 (d., $J=10,00$ Hz, H-4), 6,95 (d., $J=2,50$ Hz, 1H, H-3'), 7,57 (d., $J=2,50$ Hz, 1H, H-2), 6,98m.h. (s., 1H, -CH=, H-8) müəyyən edilmişdir. İQ və 1H NMR -spektirinin eyniləşdirilməsindən alınan nəticələr əsasında, tətqiq etdiyimiz maddənin quruluş formulu *izopeusenidin-nin* quruluş formulu ilə eyni olması müəyyən edilmişdir [4 s.165].

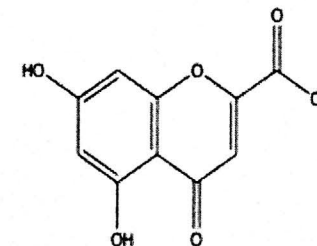
Maddə-2. Xromatoqrafiya sütununun elyuasiyası zamanı xloroformun+spirt 95:5 nisbətində qarışığı ilə elyuasiya edilmiş, 59-60 fraksiyalardan ikinci kristal maddə alınmışdır. Maddənin element tərkibi $C_9H_6O_3$, ə.t.233-234°C-dir. İQ – spektr ν_{max} 1713, 1688 (CO- δ - lakton), 1622, 1613,1575, 1512 cm^{-1} C=C aromatik tsiklini səciyələndirən udulma zolaqları vardır. Tətqiq etdiyimiz maddənin-spektri umbelliferonun (7-oksikumarin) İQ spektirləri ilə oxşar olduğu üçün eyniləşdirilmişdir [7 s 248].



(2). *Umbelliferon*

Tətqiq etdiyimiz maddənin molekulunda olan karbon atomlarının sayı müəyyən edilmişdir. ^{13}C NMR-spektrində 9 karbon atomuna xas 9 sinqlet siqnal müşahidə olunmuşdur. UB-ışıqda isə λ_{max} 216 (lge 4,08), 244 (lge 3,45), 254 (lge 3,35), 300 (lge 3,90) 324 (4,16) müşahidə olunmuşdur.

Maddə-3. Tətqiq olunan maddənin element tərkibi $C_{10}H_6O_6$, ə.t. 271-272°C olmuşdur. Əldə olunan maddə açıq sarı rəngli toz halında çöküntüdən ibarət olmuşdur. Tətqiq olunan birləşmənin karbon atomlarının protonları spin-spin qarşılıqlı təsirini tamamilə dəf etmişdir. Çəkilməmiş ^{13}C NMR-spektrdə öyrəndiyimiz birləşmənin molekulunda 10 karbon atomunun olduğunu göstərən 10 sinqlet siqnal aydınlaşmışdır. ^{13}C -NMR C_2 -160.87; C_3 -108.62; C_4 -183.74; C_5 - 161.86; C_6 - 99.14; C_7 - 164.94; C_8 - 94.50; C_9 -158.12; C_{10} -104.88. Birləşmənin 1H NMR-spektirlərində sahəsi bir proton (1H) vahidinə bərabər olan (300MHz, DMSO- d_6 , J/Hz δ -ppm, J/Hz); 6.16 (1H, s, H6), 6.46 (1H, s, H8); 6.51(1H,s, H3); 12.9 (OH5,s), 11.10 (OH7, s) siqnal müəyyən olunmuşdur. Tətqiq etdiyimiz maddənin İQ-spektrinin *sideretin-nin* İQ-spektri ilə eyni olmasına görə birləşmə *sideretin* (5,7,8-trihidroksi-6-metoksikumarin) ilə eyniləşdirilmişdir [8, s. 223-225].



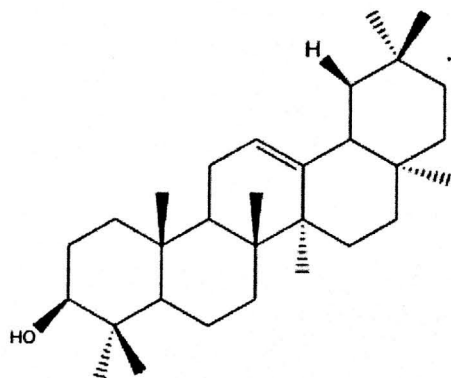
(3). *Sideretin* (5,7,8-trihidroksi-6-metoksikumarin)

Yuxarıda qeyd etdiyimiz ^1H , ^{13}C NMR- spektirlərin aşkarlanmasından alınan nəticələri analiz edərək tətqiq etdiyimiz maddə (3) kumarinlərə aiddir.

Maddə-4. *Tətqiq etdiyimiz maddənin alınması və eyniləşdirilməsi.* Element tərkibi $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$, ə.t.189-190°C. İQ-spektrində hidroksil qrupa ($3449\text{-}3343\text{ sm}^{-1}$) və ikiqat rabitəyə ($1670\text{-}1568\text{ sm}^{-1}$) aid udulma zolaqları mövcuddur. Maddənin hidroksil qrupu ikilidir.

Maddənin xloroformda məhluluna sirkə anhidridi və iki damcı sulfat turşusu əlavə etdikdə tədricən göy-yaşıl rəngin əmələ gəlməsi reaksiyada birləşmənin sterinlər qrupuna aid olmasının göstəricisidir (Libermann-Barhard: 2020, səh 223-225). ^{13}C NMR spektrində 30 karbon atomuna xas otuz sinqlet siqnal müşahidə olunur. Belə ki, $\text{C}_1\text{-}38.75$; $\text{C}_2\text{-}26.22$; $\text{C}_3\text{-}79.00$; $\text{C}_4\text{-}37.57$; $\text{C}_5\text{-}54.15$; $\text{C}_6\text{-}18.36$; $\text{C}_7\text{-}31.44$; $\text{C}_8\text{-}39.77$; $\text{C}_9\text{-}46.61$; $\text{C}_{10}\text{-}35.92$; $\text{C}_{11}\text{-}122.70$; $\text{C}_{12}\text{-}121.70$; $\text{C}_{13}\text{-}143.15$; $\text{C}_{14}\text{-}41.70$; $\text{C}_{15}\text{-}25.92$; $\text{C}_{16}\text{-}25.14$; $\text{C}_{17}\text{-}32.63$; $\text{C}_{18}\text{-}46.21$; $\text{C}_{19}\text{-}46.81$; $\text{C}_{20}\text{-}31.06$; $\text{C}_{21}\text{-}33.72$; $\text{C}_{22}\text{-}36.13$; $\text{C}_{23}\text{-}27.09$; $\text{C}_{24}\text{-}15.49$; $\text{C}_{25}\text{-}15.58$; $\text{C}_{26}\text{-}17.80$; $\text{C}_{27}\text{-}26.59$; $\text{C}_{28}\text{-}27.39$; $\text{C}_{29}\text{-}33.34$; $\text{C}_{30}\text{-}23.68$

Maddənin ^1H NMR spektrində (1H,dd, J=10.8, 4.4, H3) 0.74 (1H,d, J=11.4, H5), 5.18 (1H,s, H12), 1.76 (2H, td, J=13.8, 4.2, H16), 2.00 (1H,m, H19), 0.79 (3H, s, H25), 0.83 (3H,s, H 23), 0.87 (3H,s H29), 0.87 (3H, s, H30), 0.93 (3H,s, H24), 0.96 (3H,s, H 26), 0.99 (3H,s, H 28), 1.13 (3H, s, H27). Maddənin fiziki-kimyəvi (element tərkibi, rəngli reaksiya verməsi) xassələri onun bitkilərdə çox yayılmış β amyarinlə eyniləşdirməyə imkan verir [9,10].



(4). Amyrin

Beləliklə, yuxarıda qeyd etdiyimiz bioloji fəal maddələrin ^1H , ^{13}C NMR-spektrlərinin aşkarlanmasından alınan nəticələr əsasında analiz edərək tətqiq etdiyimiz maddənin sterinlər qrupuna (β amyarinə) ehtimal olunan quruluş formulu (4) vermək olar.

Ph.cornubiense növünün yerüstü hissələrindən əldə edilmiş bioloji fəal maddələrin, dərman məqsədlərlə istifadəsini tövsiyə etməyə imkan verir.

ƏDƏBİYYAT

1. Əsgərov A.M. Azərbaycanın ali bitkiləri. Azərbaycan florasının konspekti, II cild, Bakı, Elm, 2006, 179 s.
2. Флора Азербайджана, т.VI, Баку, Изд. АН Азерб. ССР. 1955, с.407-408
3. Məmmədova H.Q. Physospermum (Şişmeyvə) Cornubiense növünün bio-ekoloji xüsusiyyətləri. "Ekologiya və həyat fəaliyyətinin mühafizəsi", Respublika Elmi konfrans, Sumqayıt, 2020, səh. 248-250
4. Serkerov S.V., Aleskerova A.N. Инфракрасные спектры и строение сесквитерпеновых лактонов и кумаринов. Баку-2006, 165с.
5. Quezel P, Santa S. Nouvelle flore de l'Algérie et des régions desertiques et meridionales, Tome II, éditions CNRS, Paris, 1963; 675
6. Quezel P. Contribution à l'étude des forêts de chênes à feuilles caduque d'Algérie. Bull Soc Hist Nat Afrique. 1956; 1: 57
7. Кузнецова Г.А. Природные кумарины и фурукумарины Л. «Наука», 1967, 248 с.
8. Liang H, Zhao YY, Cui YJ, Liu QX. Flavonoids from the roots of Bupleurum chinense DC. J Beijing Med Universitet 2000, 32: 223-225.
9. Quanbo Xiong, William K. Wilson, Jihai Pang. Burchard Reaction: Sulfonation, Desaturation, and Rearrangment of Cholesterol in Acid. Lipids (2007) 42:87-96.
10. Vazquez LH, Palazon J, Navarro-Ocana A. The pentacyclic triterpenes α , β -amyryns: A review of sources and biological activities. In: Phytochemicals: A global perspective of their role in nutrition and health. Rao V (ed). Croatia, Intech, 2012.

Redaksiyaya daxil olub 06.06.2021