

**AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI
BOTANİKA İNSTİTUTU**

Əlyazması hüququnda

FLORA QƏŞƏM QIZI QURBANOVA

***HERACLEUM TRANSCAUCASICUM* MANDEN. EX GROSSH. VƏ
SESELI TRANSCAUCASICUM (SCHISCHK.) M.PIMEN. ET SDOBN.
(*APIACEAE*) NÖVLƏRİNİN KUMARİN TÖRƏMƏLƏRİNİN TƏDQIQI**

İxtisas: 2406.02 – Biokimya

biologiya elmləri üzrə fəlsəfə doktoru alimlik dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

A V T O R E F E R A T I

Bakı – 2013

Dissertasiya işi Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Botanika İnstitutunun Bitki ehtiyatları şöbəsində yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbər: Azərbaycan Respublikasının Əməkdar elm xadimi, kimya elmləri doktoru, professor
S.V. SƏRKƏROV

Rəsmi opponentlər: 1. Biologiya elmləri doktoru, dosent
Z.M.MƏMMƏDOV
2. Əczaçılıq elmləri doktoru, professor
İ.S.MÖVSÜMOV

Aparıcı təşkilat: Azərbaycan Texnologiya Universitetinin Qida məhsullarının texnologiyası kafedrası

Dissertasiyanın müdafiəsi «27_» 09_ 2013-cü il saat ____-da AMEA Botanika İnstitutunun D.01.061 Dissertasiya Şurasının yığıncağında keçiriləcəkdir.

Ünvan: Bakı, AZ1073, Badamdar şossesi, 40

Dissertasiya işi ilə AMEA Botanika İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat «____» _____ 2013-cü il tarixdə paylanıb.

*Dissertasiya Şurasının
elmi katibi, b.e.d., professor*

S.C.İbadullayeva

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı. Bioloji fəal maddələrin tükənməz mənbəyi olan bitkilərin axtarışı, onların ehtiyatlarının və kimyəvi tərkiblərinin müəyyən edilməsi, bu bitki ehtiyatlarından əhalinin sağlamlığının qorunması və xalq təsərrüfatının ehtiyacları üçün istifadə imkanlarının işlənilib hazırlanması müasir dövrdə bitkişünaslıq, tibb və s. elm sahələrinin aktual elmi istiqamətlərindəndir (Əliyev və b., 2008; Kərimov və b., 2009; Коноплева, 2007 və s.).

Bioloji fəal maddələrlə zəngin olan *Apiaceae* fəsiləsi bitkilərinin tərkibindəki müxtəlif birləşmələr arasında 2-n-benzopiran-2-on (kumarinlər, furokumarinlər, pironokumarinlər, izokumarinlər və kumarin əsaslı başqa maddələr) törəmələri mühüm yer tutur. Bitki mənşəli birləşmələr – alkaloidlər və qlikozidlər, amin turşuları və zülallar, vitaminlər və antibiotiklər, karbohidratlar və terpenoidlər, kumarinlər və onların törəmələri bizi əhatə edən bitkilər aləminin töhfəleridir. Bitkilərin əksəriyyəti bütövlükdə və ya ayrı-ayrı hissələri müxtəlif dərman preparatları (dəmləmə, ekstraktlar başqa qalın preparatları və s.) almaq üçün istifadə olunurlar (Sərkərov, 1980-2012; Головкин и др., 2001, 2002; Morison, 2004; Kitamura et al., 2005; Hearn et al., 2008 və s.).

Lakin, tibbi nöqteyi-nəzərdən qiymətli bioloji xüsusiyyətlərə malik bir sıra ağır xəstəliklərin müalicəsi məqsədilə tibbi praktikada geniş istifadə olunan fərdi bitki mənşəli maddələrin alınmasında müasir fitokimyayın nailiyyətləri böyük əhəmiyyət kəsb edir (Абышев и др., 2003; Santana et al., 2004; Curini et al., 2006).

Bu birləşmələrə tədqiqatçıların marağı hər şeydən əvvəl əksər kumarin törəmələrinin ağrıkəsicisi, hipotenziv, antileukodermik, bəd xassəli şişlərə qarşı, adrenolitik və s. xüsusiyyətlərə malik olması və müəyyən tibbi əhəmiyyət kəsb etməsi ilə əlaqədardır. Ürək-damar çatışmazlığı və başqa xəstəliklərin müalicəsində müvəffəqiyyətlə istifadə edilən kumarinlər qrupundan olan bir sıra preparatlar tibbi praktikada müalicə məqsədləri ilə tətbiq edilir (Дьячук и др., 1983; Yarnell and Abascal, 2009).

Beləliklə, yuxarıda qeyd olunanlara nəzərən kumarin törəmələrinin bitkilərdə axtarışları, fərdi şəkildə alınması və tətbiqi aktual məsələlərdəndir.

Tədqiqatın məqsədi və vəzifələri. Tədqiqat işinin əsas məqsədi Zaqafqaziya baldırğanı (*Heracleum transcaucasicum* Manden ex Grossh.) və Zaqafqaziya incəçətiri (*Seseli transcaucasicum* (Schischk.) M.Pimen.) növlərinin biokimyəvi tədqiqi, tərkiblərindəki bioloji fəal maddələrin fərdi şəkildə alınması, məlum maddələrin eyniləşdirilməsi, elm üçün yeni maddələrin quruluş formulalarının tədqiqi və müəyyən edilməsi, onların tətbiq sahələrinin araşdırılmasından ibarətdir.

Bunlara nail olmaq üçün aşağıdakı vəzifələrin yerinə yetirilməsi nəzərdə tutulmuşdur:

– Ekstraksiya metodundan istifadə edərək Zaqafqaziya baldırğanı və Za-

- qafqaziya incəçətiri bitkilərinin yeraltı və yerüstü hissələrinin maddələr cəmini almaq;
- Sütunlu xromatoqrafiya metodundan istifadə edərək alınmış ekstraktiv maddələr cəmindən kumarin törəmələrini fərdi şəkildə almaq;
 - Kimyəvi və spektral (İQ, NMR ^1H , ^{13}C , Dept 90, Dept 135) metodlardan istifadə edərək, həmçinin kimyəvi tədqiqatların nəticələri əsasında alınan maddələri eyniləşdirmək;
 - İQ, NMR ^1H , ^{13}C , Dept 90, Dept 135 spektrlərinin araşdırılmasından alınan nəticələr əsasında və kimyəvi tədqiqatların köməyi ilə elm üçün yeni birləşmələrin – kumarinlərin quruluş formulalarını təyin etmək;
 - Alınmış kumarinlərin biogenetik qohumluq əlaqələrini və mümkün biosintez yollarını araşdırmaq.

İşin elmi yeniliyi və praktiki əhəmiyyəti. Azərbaycan florasının tərkibindəki *Apiaceae* fəsiləsinin *Heracleum* L. və *Seseli* L. cinslərinə aid 2 növ (*Heracleum transcaucasicum*, *Seseli transcaucasicum*) fitokimyəvi cəhətdən ilk dəfə olaraq hərtərəfli tədqiq edilmişdir. *H. transcaucasicum* növünün köklərindən 5 maddə, yetişmiş meyvələrindən 6 maddə, *S. transcaucasicum* növünün köklərindən dihidrofurokumarinlər qrupuna aid 4 birləşmə, çiçəklərindən 3 kumarin törəməsi fərdi şəkildə alınmışdır.

Müasir metodların (kimyəvi və spektral - NMR ^1H , ^{13}C , Dept 135, Dept 90) köməyi ilə kumarinlər qrupuna aid 11 maddə eyniləşdirilmiş, bir yeni furokumarinin quruluş formulu təyin edilmişdir.

Dissertasiya işinin tədqiqat obyektlərindən alınan berqapten, ksantotoksin, pimpinellin, izopimpinellin və s. kumarin törəmələri effektiv fotosensibilizəedici fəallığa malik olub praktiki tibbdə geniş istifadə edilən Psoralen, Beroksan, Meladanin, Ammifurin və s. kimi preparatların tərkib hissəsidir, ostol isə qan təzyiqini aşağı salan, tənəffüsü tənzimləyən, ürəyin tac damarlarının effektiv genişləndirən, antibakterial, antikanserogen fəallığa malik maddədir.

İşin aprobasiyası. Elmi-tədqiqat zamanı əldə edilmiş əsas nəticələr AMEA Botanika İnstitutunun elmi əsərlərində (2010, 2012), AMEA Gəncə regional Elm Mərkəzinin «Xəbərələr məcmuəsi»ndə (2010), Azərbaycan Əczaçılıq və Farmakologiya jurnalında (2011), «Растительные ресурсы» jurnalında (Sankt-Peterburq, 2012), «Химия растительного сырья» jurnalında (Moskva, 2012), «Химия природных соединений» jurnalında (Daşkənd, 2012), «Faydalı bitkilərin istifadəsinin aktual problemləri» mövzusunda Beynəlxalq elmi-praktiki konfransın toplusunda (Bakı, 2011), «Rusiya və qonşu ölkələrin dərman bitkilərinin genetik ehtiyatları» mövzusunda beynəlxalq elmi-praktiki konfransın (Moskva, 2012) və «Bitki xammalının kimyası və kimyəvi texnologiyasında yeni uğurlar» mövzusunda beynəlxalq iştirak ilə V Ümumrusiya konfransının materiallarında (Barnaul, 2012) öz əksini tapmışdır.

İşin dərci. Dissertasiya işinə dair alınmış nəticələr 10 elmi əsərdə çap olunmuşdur.

Dissertasiyanın həcmi və quruluşu. Dissertasiya işi girişdən, 5 fəsildən, nəticələrdən ibarət olmaqla kompüterdə yazılmış 159 səhifə təşkil edir. İş 10 cədvəl və 32 şəkillə illüstrasiya edilmişdir. Dissertasiyanın yazılmasında 265 ədəbiyyat mənbəyindən istifadə olunub ki, bunun 5-i Azərbaycan, 111-i rus, 149-u isə digər xarici dillərdədir.

I FƏSİL. ƏDƏBİYYAT İCMALI

Ədəbiyyat icmalında *Apiaceae* fəsiləsinə aid *Heracleum* və *Seseli* cinslərinə daxil olan bitkilərdə tapılan kumarin törəmələrinin tipləri, kimyəvi quruluşları, qarşılıqlı çevrilmələri, bəzi xassələri və təcrübi əhəmiyyəti haqqında məlumatlar verilir.

II FƏSİL. TƏDQIQATIN MATERIAL VƏ METODİKASI

Tədqiqat obyektləri olan Zaqafqaziya baldırğanı (*Heracleum transcaucasicum* Manden ex Grossh.) növünün kökləri kütləvi meyvələmə zamanı 2008-ci ilin avqust, yetişmiş meyvələri 2010-cu ilin avqust ayında Daşkəsən rayonunun Molla Həsənli kəndindən, Zaqafqaziya incəçətiri (*Seseli transcaucasicum* (Schischk.) M.Pimen.) növünün kökləri kütləvi çiçəkləmə fazasında 2009-cu ildə, çiçəkləri isə 2010-cu ilin avqust ayında Göy-göl rayonunun Toğana kəndi ərazisindən Küürəkçay boyu Çaykəndə gedən yolun kənarlarından yığılmışdır.

Qeyd etdiyimiz bitki növlərindən bioloji fəal maddələr cəminin alınması ekstraksiya metodundan, ekstraktın maddələrin fərdi şəkildə alınması və fərdiliyinin yoxlanılması üçün xromatoqrafiya (sütunlu və nazik təbəqəli) metodundan istifadə edilmişdir. Sorbent kimi neytral Al_2O_3 , elyuent kimi isə heksan, benzol, xloroform, aseton və onların müxtəlif nisbətlərdə qarışığından, alınmış fərdi maddələrin öyrənilməsi (məlum maddələrin eyniləşdirilməsi, elm üçün yeni birləşmələrin quruluş formulalarının müəyyənləşdirilməsi) İQ-, NMR- (1H , ^{13}C , Dept 135, Dept 90) spektroskopiyaya metodlarından istifadə edərək aparılmışdır. Birləşmələrin quruluşundakı funksional qrupların xarakteri klassik kimyəvi metodların (asetilləşmə, oksidləşmə, reduksiya) köməyi ilə müəyyən edilmişdir.

TƏDQIQATIN NƏTİCƏLƏRİ VƏ MÜZAKİRƏSİ

Dissertasiyanın bu hissəsində işin bir-biri ilə üzvi surətdə bağlı olan III (Bitki xammalından təbii birləşmələrin fərdi şəkildə alınması) və IV (Eksperimental nəticələrin müzakirəsi) fəsilləri birləşdirilərək verilmişdir.

1. Zaqafqaziya baldırğanı (*Heracleum transcaucasicum* Manden ex

Grossh.) növünün köklərinin tədqiqi. Azərbaycan alimlərindən S.V.Sərkərov (2005), X.Q.Quliyeva və b. (1970), X.Q.Quliyeva (1975), S.C.İbadullayeva (1994, 2003) öz tədqiqat işlərini *Heracleum* L. cinsi nümayəndələrinin öyrənilməsinə həsr etmişlər.

Zaqafqaziya baldırğanı bitkisinin köklərindən alınmış ekstraktiv maddələr cəmindən xromatoqrafiya metodundan istifadə edərək fərdi şəkildə 5 kumarin törəməsi alınmışdır.

Cədvəl 1. Zaqafqaziya baldırğanı növünün köklərindən alınmış kumarinlər

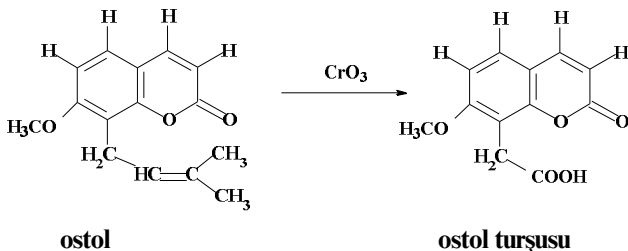
№	Birləşmənin adı	Element tərkibi	Ərimə temperaturu, °C	İQ-spektrdə xarakterik udulma zolaqları, v, sm ⁻¹
1	Maddə A	C ₁₅ H ₁₆ O ₃	83-84	1728, 1600, 1500
2	Maddə B	C ₁₂ H ₈ O ₄	189-191	1730, 1620, 1580
3	Maddə C	C ₁₂ H ₈ O ₄	223-225	1760, 1640, 1620, 1525
4	Maddə D	C ₁₃ H ₁₀ O ₅	116-118	1760, 1628, 1580, 1545
5	Maddə E	C ₁₃ H ₁₀ O ₅	118-120	1755, 1720, 1660, 1558

1.1. Alınmış fərdi kumarin törəmələrinin tədqiqi.

Maddə A. Element tərkibinin C₁₅H₁₆O₃, ə.t. 83-84°C olduğu müəyyən edilmişdir. İQ-spektrdə xarakterik udulma zolaqları sahəsində δ-lakton tsiklinin karbonilini (C=O, 1728 sm⁻¹) və aromatik sistemi (1600, 1500 sm⁻¹) xarakterizə edən udulma zolaqları vardır.

Maddəni xrom anhidridi ilə oksidləşdirəndə aseton və element tərkibi C₁₂H₁₀O₅, ə.t. 253-254°C olan birləşmə əmələ gətirir. Alınmış törəmənin İQ-spektrində 1705, 1720 sm⁻¹ (δ-laktonun karbonili və karboksil qrupu) və 1580, 1600 sm⁻¹ (aromatik sistemin C=C rabitələri) olan udulma zolaqları müəyyən edilmişdir. Törəmənin İQ-spektri ostol turşusunun İQ-spektri ilə eyniyyət təşkil edir.

Birləşmənin ¹H NMR-spektrində aydınlaşan siqnallar: 1,60 (s., 3H, CH₃-C=), 1,80 (s., 3H, CH₃-C=) 3,40 (d., J=4,5 Hz, 2H, -CH₂-), 5,11 (t., J=4,5 Hz, 1H, -CH=), 3,89 (s., 3H, CH₃O-), 6,20 (d., J=9,65 Hz, 1H), 7,91 (d., J=9,65 Hz, 1H), 7,00 (d., J=9,10 Hz, 1H) və 7,50 m.h. (d., J=9,1 Hz, 1H) tədqiq etdiyimiz maddənin quruluşunun ostolun quruluş formulu ilə eyni olduğunu sübut edir.



Maddə A-nın İQ- və NMR-spektrinin bilavasitə ostolun İQ- və NMR-spektrləri ilə müqayisəsi tədqiq etdiyimiz birləşməni ostol ilə eyniləşdirməyə imkan vermişdir.

Maddə B. Element tərkibi $C_{12}H_8O_4$, ə.t. 189-191°C. İQ-spektrdə xarakterik udulma zolaqları sahəsində δ -lakton tsiklinin karbonilini ($C=O$, 1730 cm^{-1}) və aromatik sistemi (1620, 1580 cm^{-1}) xarakterizə edən udulma zolaqları mövcuddur.

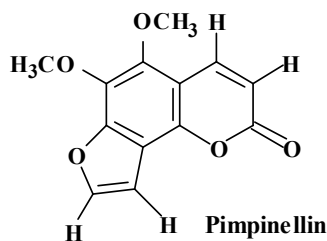
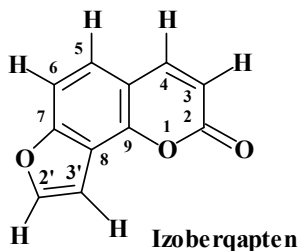
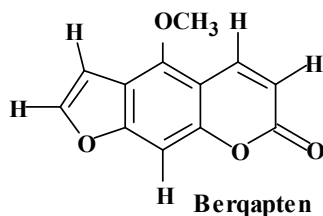
Maddənin 1H NMR-spektrində olan siq-nallar: 4,22 (s., 3H, CH_3O-), 6,30 (d., $J=9,65$ Hz, 1H), 8,20 (d., $J=9,65$ Hz, 1H), 7,30 (1H), 7,40 (1H) və 8,00 m.h. (1H) birləşmənin berqaptenlə eyni quruluşa malik olmasını göstərir.

Tədqiq olunan maddənin İQ- və NMR-spektrlərini bilavasitə berqaptenin İQ- və NMR-spektrləri ilə müqayisə edərək **Maddə B** berqaptenlə eyniləşdirilmişdir. Birləşmənin berqapten nümunəsi ilə qarışığı depressiya vermədən əriyir. Bu da onun berqaptenlə eyni olduğunu bir daha sübut edir.

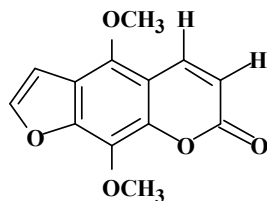
Maddə C. Element tərkibi $C_{12}H_8O_4$, ə.t. 223-225°C. İQ-spektrdə δ -lakton tsiklinin $C=O$ qrupunu (1760 cm^{-1}) və aromatik sistemi (1640, 1620, 1525 cm^{-1}) səciyyələndirən udulma zolaqları vardır. Tədqiq olunan kumarin törəməsinin İQ- və NMR-spektrlərini (s., 3,95, 3H, CH_3O- ; d., 6,36, $J=9,65$ Hz, H-3; d., 8,20, $J=9,65$ Hz, H-4; s., 7,20, H-6; 7,10, H-2'; 7,90 m.h., H-3') izoberqaptenin uyğun spektrləri ilə bilavasitə müqayisə etməklə maddə izoberqaptenlə eyniləşdirilmişdir.

Maddə D. Element tərkibi $C_{13}H_{10}O_5$, ə.t. 116-118°C. İQ-spektrdəki udulma zolaqları 1760 cm^{-1} (δ -lakton tsiklinin $C=O$ qrupu) və 1628, 1580, 1545 cm^{-1} (aromatik sistemin $C=C$ rabitələri) birləşməni psoralen qrupundan olan furokumarinlər qrupuna aid etməyə əsas verir. Maddənin İQ- və NMR-spektrləri (s., 3,95, CH_3O- ; s., 4,10, CH_3O- ; d., 6,45, $J=11,00$ Hz, H-3; d., 8,15, $J=11,00$ Hz, H-4; d., 7,25, $J=2,30$ Hz, H-2'; d., 8,15 m.h., $J=2,30$ Hz, H-3') pimpinellinin uyğun spektrləri ilə eynidir. Buna görə də tədqiq etdiyimiz birləşmə pimpinellin ilə eynidir (Серкерова, Алескерова, 2006).

Maddə E. Element tərkibi $C_{13}H_{10}O_5$, ə.t. 118-120°C. İQ-spektrdə müəyyən olunmuş udulma zolaqlarından 1755 və 1720 cm^{-1} δ -laktonun karbonilini ($>C=O$), 1660, 1558 cm^{-1} isə aromatik sistemin ikiqat rabitələrini xa-



rakterizə edir. Birləşmənin İQ- və NMR-spektrlərini (s., 4,05, CH₃O-; s., 4,15, CH₃O-; d., 6,35, J=10,11 Hz, H-3; d., 8,20, J=10,11 Hz, H-4; d., 7,40, J=2,30 Hz, H-3'; d., 8,10 m.h., J=2,30 Hz, H-2') izopimpinellinin İQ- və NMR-spektrləri ilə müqayisə edərək tədqiq etdiyimiz birləşmə (maddə E) izopimpinellin ilə eyniləşdirilmişdir (Серкерова, Алескерова, 2006).



Izopimpinellin

2. Zaqafqaziya baldırğanı növünün yetişmiş meyvələrinin kumarin tərkibinin tədqiqi. Zaqafqaziya baldırğanı bitkisinin yetişmiş meyvələrindən alınmış ekstraktiv maddələr cəmini Al₂O₃ (neytral, III-IV dərəcəli fəallığa malik) ilə doldurulmuş şüşə sütununda xromatoqrafiya metodundan istifadə edərək fərdi şəkildə 6 kumarin törəməsi alınmışdır.

Cədvəl 2. Zaqafqaziya baldırğanı növünün yetişmiş meyvələrindən alınmış kumarinlər

№	Birləşmənin adı	Element tərkibi	Ərimə temperaturu, °C	İQ-spektrdə xarakterik udulma zolaqları, v, sm ⁻¹
1	Maddə I	C ₁₅ H ₁₆ O ₃	84-85	1730, 1610, 1560
2	Maddə II	C ₁₂ H ₈ O ₄	188-191	1705, 1610, 1565
3	Maddə III	C ₁₂ H ₈ O ₄	145-146	1730, 1625, 1600, 1560
4	Maddə IV	C ₁₃ H ₁₀ O ₅	117-119	1740, 1630, 1585, 1550
5	Maddə V	C ₁₃ H ₁₀ O ₅	148-151	1752, 1725, 1605, 1555
6	Maddə VI	C ₁₂ H ₈ O ₄	180-182	1710, 1600

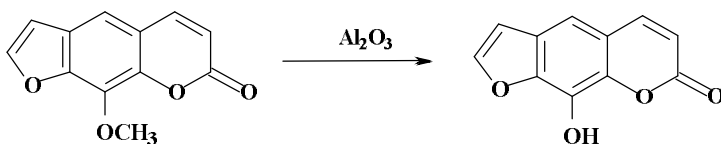
2.1. Məlum kumarinlərin eyniləşdirilməsi.

Maddə I. Element tərkibi C₁₅H₁₆O₃, ə.t. 84-85°C. İQ-spektrdə xarakterik udulma zolaqları sahəsində δ-lakton tsiklinin karbonil qrupunu (1730 sm⁻¹) və aromatik sistemini (1610, 1560 sm⁻¹) səciyyələndirən udulma zolaqları müəyyən edilmişdir. Tədqiq etdiyimiz birləşmənin İQ-spektrini məlum kumarin törəməsi ostolun İQ-spektri ilə bilavasitə müqayisə edərək maddə I ostolla eyniləşdirilmişdir. Müəyyən olunan maddələrin (maddə I və ostol) İQ- və NMR-spektrləri tamamilə üst-üstə düşür. Ostol baldırğan cinsi növlərindən *Heracleum cyclocarpum* C.Koch növündə tapılmışdır (Серкерова, Алескерова, 2006).

Maddə II. Element tərkibi C₁₂H₈O₄, ə.t. 188-191°C. İQ-spektrdə δ-lakton tsiklinə (1705 sm⁻¹) və aromatik sistemə (1610, 1565 sm⁻¹) aid udulma zolaqları aşkarlanmışdır. Tədqiq etdiyimiz törəmənin İQ- və NMR-spektrləri furokumarin törəməsi olan berqaptenin İQ- və NMR-spektrləri ilə eyniyyət təşkil edir (Серкерова, Алескерова, 2006). Deməli maddə II berqaptenlə eynidir. Berqapten bitkilərdə, xüsusilə *Apiaceae* fəsiləsi növlərində geniş yayılmışdır. Təkcə *Heracleum* cinsinə aid 16 növdən berqapten alınmışdır.

Maddə III. Element tərkibi C₁₂H₈O₄, ə.t. 145-146°C. İQ-spektrdə altıüzv-

lu lakton tsiklinin karbonilini (1730 sm^{-1}) və metoksifurokumarin sistemini ($1625, 1600, 1560\text{ sm}^{-1}$) səciyyələndirən udulma zolaqları aşkarlanmışdır. Tədqiq etdiyimiz birləşmə alüminium xloridlə (hələdici-siz) işləndikdə element tərkibi $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_4$, ə.t. $248\text{-}251^\circ\text{C}$ (əfirdən kristallaşdırdıqda) maddə alınmışdır. Alınan maddənin İQ-spektrində maddə III-ün İQ-spektrində olmayan və hidroksil qrupunu (OH) səciyyələndirən 3350 sm^{-1} udulma zolağı aşkarlanmışdır. Reaksiya nəticəsində alınmış törəmənin İQ-spektrini ədəbiyyatda məlum furokumarin ksantotoksolun İQ-spektri ilə müqayisə edərək reaksiyadan alınmış törəmə ksantotoksolla eyniləşdirilmişdir. Maddə III-ün İQ- və NMR-spektrlərinin (d., $6,30, J=9,65\text{ Hz}$, H-3; d., $7,73, J=9,65\text{ Hz}$, H-4; s., $7,32$, H-5; d., $6,80, J=2,00\text{ Hz}$, H-2'; d., $7,60, J=2,00\text{ Hz}$, H-3'; s., $4,26\text{ m.h.}$, CH_3O) ksantotoksinin İQ- və NMR-spektrləri ilə eyni olması və həmçinin reaksiyanın nəticəsində ksantotoksola çevrilməsi tədqiq etdiyimiz birləşmənin ksantotoksinlə eyni olmasını sübut edir.



Maddə IV. Element tərkibi $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_5$, ə.t. $117\text{-}119^\circ\text{C}$. İQ-spektrdə altüzvlü lakton tsiklinin karbonilinə (1740 sm^{-1}) və aromatik sistemə ($1630, 1585, 1550\text{ sm}^{-1}$) aid udulma zolaqları müəyyən olunmuşdur. Tədqiq olunan kumarin törəməsinin İQ- və NMR-spektrlərini məlum kumarin pimpinellinin İQ- və NMR-spektrləri ilə müqayisə edərək maddə IV pimpinellinlə eyniləşdirilmişdir.

Maddə V. Element tərkibi $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_5$, ə.t. $148\text{-}151^\circ\text{C}$. İQ-spektrin xarakterik udulma zolaqları sahəsində $1752, 1725$ (δ -lakton tsiklinin CO-qrupu) və $1605, 1555\text{ sm}^{-1}$ (aromatik sistemin $\text{C}=\text{C}$ rabitələri) udulma zolaqları aşkarlanmışdır. Maddənin İQ- və NMR-spektrləri izopimpinellinin İQ- və NMR-spektrləri ilə tamamilə eynidir ki, bu da tədqiq olunan kumarinin izopimpinellin olmasını sübut edir.

2.2. Yeni metoksifurokumarinin (maddə VI) tədqiqi.

Element tərkibi $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4$, ə.t. $180\text{-}182^\circ\text{C}$. İQ-spektrin δ -lakton tsiklinin karbonil ($\text{C}=\text{O}$) qrupunu (1710 sm^{-1}) və aromatik sistemin $\text{C}=\text{C}$ rabitələrini xarakterizə edən udulma zolaqları müəyyən edilmişdir. Maddənin karbon atomları ilə hidrogenlərin qarşılıqlı təsirini dəf edərək çəkilmiş ^{13}C NMR-spektrində molekulada olan 12 karbon atomunu səciyyələndirən 12 sinqlet siqnal ($60,0; 93,5; 106,0; 112,0; 140,0; 144,5; 146,0; 148,5; 150,0; 152,0; 158,0; 160,0\text{ m.h.}$) aşkarlanmışdır. Onlardan ^{13}C NMR Dept 90 spektrə görə 6 siqnal 6 protonlaşmış karbon atomlarına, o cümlədən 1 metil ($60,0\text{ m.h.}$) və 5

olefin karbon atomuna (93,5; 106,0; 112,0; 140,0; 146,0 m.h.) aiddir. ^{13}C NMR spektrdə aşkarlanmış qalan 6 siqnal (144,0; 148,5; 150,0; 152,0; 158,0; 160,0 m.h.) molekulada olan protonlaşmamış karbon atomlarına aiddir.

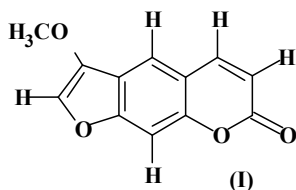
Yuxarıda qeyd etdiyimiz spektral məlumatlar məlum furokumarinlərin analoji parametrləri ilə müqayisə edərək müəyyən edilmişdir ki, tədqiq etdiyimiz maddə yeni metoksifurokumarindir. Ona furometoksiheraklin adı verilmişdir.

Furometoksiheraklinin ^1H NMR-spektrində monometoksifurokumarinlərin, xüsusilə psoralen qrupu kumarinlərin siqnallarına xarakterik siqnallar aşkarlanmışdır. Belə ki, ^1H NMR spektrdə metoksi qrupa (s., 4,25, 3H, $\text{CH}_3\text{O}-$) və hər birinin sahəsi 1 proton vahidinə bərabər olan 5 siqnal: 6,30 (d., 1H, $J=10$ Hz, H-3), 8,15 (d., 1H, $J=10$ Hz, H-4), 7,30 (s., 1H, H-5), 7,40 (s., 1H, H-8), 8,00 (s., 1H, H-2) aşkarlanmışdır. NMR-spektrdəki siqnalların multiqletliyi tədqiq olunan birləşmənin psoralen qrupu kumarinlərə aid olmasını sübut edir.

Furometoksiheraklinin İQ- və NMR-spektrləri psoralen qrupu furokumarinlərin spektrlərindən fərqlidir (Перельсон и др., 1975).

Metoksi qrupun molekulun quruluşunda yerini təyin etmək istiqamətində tədqiqat işlərini nəzərdən keçirərək qeyd etmək lazımdır ki, metoksi qrup C-5 karbona birləşdiyi zənn edildiyi halda furometoksiheraklin berqaptenlə, C-8 karbonun yanında olarsa – ksantotoksinlə eyni olmalıdır. Amma furometoksiheraklinin İQ- və NMR spektrləri müqayisə olunan furokumarinlərin (berqapten və ksantotoksin) analoji parametrlərindən fərqlənirlər. Digər tərəfdən tədqiq etdiyimiz maddənin ^1H NMR-spektrinin zəif maqnit sahəsində bir proton vahidi sahəyə malik 3 sinqletin (7,30; 7,40; 8,00 m.h.) və iki dubletin (6,30, 1H, $J=10$ Hz; 18,15 m.h., 1H, $J=10$ Hz) olması maddənin berqapten və ya ksantotoksinlə eyni olmasını inkar edir. Məlum olduğu kimi (Перельсон и др., 1975) istər berqaptenin, istərsə də ksantotoksinin ^1H NMR-spektrində H-3, H-4, H-8 (berqaptenə), H-3, H-5 (ksantotoksində) protonların uyğun siqnallarından başqa furan tsiklinin protonlarını xarakterizə edən iki dublet (d., 7,02 m.h., $J=2,3$ Hz, 1H; d., 7,58 m.h., $J=2,3$ Hz, 1H və d., 6,82 m.h., $J=2,3$ Hz, 1H; d., 7,64 m.h., $J=2,3$ Hz, 1H) aşkarlanmışdır.

Furometoksiheraklinin ^1H NMR-spektrində berqapten və ksantotoksinin ^1H NMR-spektrindən fərqli olaraq furan tsiklinin iki protonunu səciyyələndirən 2 dubletin əvəzinə 1 sinqlet siqnal aşkarlanmışdır. Bu isə furan tsiklində ancaq 1 protonun olduğuna və visinal vəziyyətlə protonun olmadığına dəlalət edir, bu səbəbdən isə həmin protona məxsus siqnal sinqlet şəklində aşkarlanır. Metoksil qrupu furan tsiklində C-2' və ya C-3' vəziyyətdə ola bilər. Metoksi qrupun C-2' vəziyyətdə olması istisnadır, çünki C-2' vəziyyətdə hər hansı qrupla əvəzlənmiş kumarin törəməsinə



rast gəlinməmişdir. Əvəzlənmənin izopropil qrupu vasitəsilə həyata keçməsi halları haqqında məlumatlar ədəbiyyatda kifayət qədərdir (Абышев и др., 2003).

Bələliklə, metoksi qrup furan tsiklinin ancaq C-3' vəziyyətində ola bilər. Məhz bu səbəbdən furometoksiheraklinin quruluş formulası I kimi müəyyən edilmişdir:

3. *Seseli transcaucasicum* (Schischk.) M.Pimen. et Sdobn. növünün öyrənilməsi. Azərbaycanda yayılmış *Seseli transcaucasicum* – Zaqafqaziya incəçətiri növü kimyəvi cəhətdən öyrənilməmişdir. Tədqiqat üçün Göygöl rayonu Toğana kəndindən Çaykəndə gedən yolun kənarından kütləvi çiçəkləmə fazasında yığılmış bitkinin köklərindən və çiçəklərindən istifadə olunmuşdur.

3.1. Zaqafqaziya incəçətiri növünün köklərinin bioloji fəal maddələrinin tədqiqi. Bitkinin köklərindən alınmış ekstraktiv maddələr cəmini silikagellə doldurulmuş şüşə sütununda xromatoqrafiya edərək fərdi şəkildə 4 dihidrofurokumarin törəməsi alınmışdır (cədvəl 3).

Cədvəl 3. Zaqafqaziya incəçətiri bitkisinin köklərindən alınmış dihidrofurokumarinlər

№	Birləşmənin adı	Element tərkibi	Ərimə temperaturu, °C	İQ-spektrdə xarakterik udulma zolaqları, v, sm ⁻¹
1	Sz-1	C ₂₄ H ₂₆ O ₇	102-103	1750-1715, 1600, 1630, 1500
2	Sz-2	C ₂₁ H ₂₂ O ₇	161-162	1740, 1640, 1590, 1485
3	Sz-3	C ₂₁ H ₂₂ O ₇	139-141	1738, 1635, 1587
4	Sz-4	C ₂₁ H ₂₂ O ₇	126-127	1754, 1720, 1648, 1581

Maddə Sz-1. Element tərkibi C₂₄H₂₆O₇, ə.t. 102-103°C. Maddənin İQ-spektri δ-lakton tsiklinin karbonilini (C=O) və iki α,β-doymamış mürəkkəb efir qruplarının karbonil qruplarını (1750-1715 sm⁻¹) və aromatik sistemini xarakterizə edən udulma zolaqları aşkarlamışdır. Molekulun karbon atomlarını ilə protonların spin-spin qarşılıqlı təsirini tamamilə dəf edərək çəkilmiş ¹³C NMR spektrində 24 karbon atomuna aid 24 sinqlet siqnal müəyyən edilmişdir. Onlardan ¹³C NMR Dept 135 spektrdə 14 karbon atomunu səciyyələndirən 14 sinqlet (14,7; 15,0; 19,0; 19,5; 22,0; 24,0; 68,0; 89,0; 107,0; 113,0; 132,0; 137,0; 138,0; 145,0 m.h.) siqnal aydınlaşmışdır. Tədqiq etdiyimiz maddə Sz-1-nin ¹H NMR spektrində hər birinin sahəsi 3 proton vahidinə bərabər olan 4 siqnal – 1,80 (d., J=1,5 Hz), 1,82 (k., J₁=8,5; J₂=1,5 Hz), 1,90 (d., J=1,5 Hz), 1,93 m.h. (k., J₁=8,5; J₂=1,5 Hz), sahəsi 2H olan mültipletrlərlə (iki mürəkkəb efir qrupunun 2 vinil protonu) (6,10 m.h.) yanaşı molekulada olan 2 angelik turşusu qalığında ibarət 2 mürəkkəb efir qrupunu səciyyələndirir. ¹H NMR spektrdə olan 2 metil (CH₃-) qrupuna aid 2 sinqlet (1,70; 1,77 m.h.) siqnal tədqiq olunan birləşmənin edultin, libanotin və b. tipli dihidrofurokumarinlər qrupuna aid olmasını göstərir. Spektrin zəif

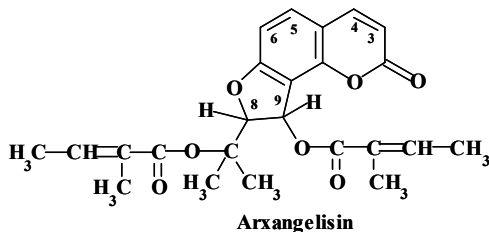
maqnit sahəsində aşkarlanan dublet siqnallar – 6,22 (d., J=9,65 Hz, 1H), 7,92 (d., J=9,65 Hz, 1H), 7,70 (d., J=8,27 Hz, 1H), 6,92 m.h. (d., J=8,27 Hz, 1H) uyğun olaraq kumarinin H-3, H-4, H-5, H-6 protonlarını xarakterizə edir.

Hər biri 1H vahidinə bərabər olan 2 dublet (5,40, 1H, J=6,89 Hz və 6,12 m.h., 1H, J=6,89 Hz) uyğun olaraq H-8 və H-9 gemangelisin protonlarına aiddir.

Bələliklə, yuxarıda qeyd etdiyimiz spektral məlumatları yekunlaşdıraraq tədqiq etdiyimiz birləşmənin dihidrofurokumarin quruluşuna malik arxangelisinlə eyni olması haqqında fikir yürütməyə imkan verir.

Ədəbiyyat məlumatlarına görə (Кузнецова, 1967; Абышев и др., 2003) *Seseli transcucasica* (= *Libanotis transcucasica* Schischk.) (Черепанов, 1995) bitkisinin köklərindən arxangelisin alınmamışdır. Adı çəkilən bitki xammalından A.P.Prokopenko iki dihidrofurokumarin almış və sübut etmişdir ki, hər iki kumarin törəməsi molekulunun hər birində angelik və sirkə turşu qalıqlarından ibarət iki mürəkkəb efir qrupu vardır. Bu kumarin törəmələri bir-birindən mürəkkəb efir qruplarının birləşdiyi yerə görə fərqlənirlər. Bundan başqa molekulda angelik turşusu qalığından ibarət olan ancaq bir mürəkkəb efir qrupu olduğundan ¹H NMR-spektrdə 2 vinil metil qruplarına aid siqnallardan başqa spektrin zəif maqnit sahəsində angelik turşusunun vinil protonunun həm kimyəvi sürüşmənin qiymətinə görə (~6,0 m.h.), həm də mültipletliyinə görə (multiplet) sahəsi 1 proton vahidinə bərabər olan siqnal mövcuddur.

Tədqiq etdiyimiz kumarin törəməsinin ¹H NMR-spektrində 2 mürəkkəb efir qrupunun hər birində 2 vinilmetil (CH₃-C=) və 1 vinil protonuna (CH=) aid multiplet siqnallar aydınlaşmışdır. Bu isə tədqiq etdiyimiz maddə Sz-1-də angelik turşusu qalığından ibarət 2 mürəkkəb efir qrupunun olduğunu sübut edir. Deməli, maddə Sz-1 arxangelisinlə eynidir.



Arxangelisin *Seseli transcucasica* bitkisindən ilk dəfə alınmışdır. Arxangelisin ilk dəfə Svendsen tərəfindən *Angelica archangelica* L. subsp. *norvegica* (Rupr.) Nordh. bitkisindən alınmış və ona səhv element tərkibi (C₁₆H₂₀O₄) təyin edilmişdir. Sonralar arxangelisini Nilson və Lemmix *Archangelica officinalis* (Moench.) Hoffm. [*Angelica archangelica* L. subsp. *littoralis* (Fr.) Tell.] bitkisindən alıb, onun quruluş formulasını təyin etmiş və Svendsenin aldığı arxangelisinlə eyniləşdirmişdir (Курбанова, Серкепов, 2011).

Maddə Sz-2. Element tərkibi C₂₁H₂₂O₇, ə.t. 161-162°C. Maddənin İQ-spektrində δ-lakton tsiklinin və mürəkkəb efir qruplarının karbonil (>C=O) qruplarını (1740 sm⁻¹) və aromatik sistemin -C=C- rabitələrini (1640, 1590,

1485 sm^{-1}) xarakterizə edən udulma zolaqları aşkarlanmışdır. Spekrtdə olan intensiv udulma zolaqları (1280, 1160 sm^{-1}) molekulada mürəkkəb efir qruplarının olmasını göstərir. Maddənin ^1H NMR spektrində izopropil qrupun ($\text{CH}_3\text{-CH-CH}_3$) metil qruplarına aid hər biri 3 proton vahidinə bərabər olan 2 sinqlet siqnal (s., 1,63 m.h., 3H, $\text{CH}_3\text{-C}<$; s., 1,70 m.h., 3H, $\text{CH}_3\text{-C}<$) aşkarlanmışdır. NMR spektrdə aydınlaşmış mürəkkəb efir qrupunun vinil metil qruplarına aid siqnalların 1,87 (d., $J=1,5$ Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{-C=}$), 1,99 (k., $J_1=8,5$ Hz, $J_2=1,5$ Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{-CH=}$), sahəsi 1H olan vinil protonunun (-CH=) mültipletin (6,06 m.h.) kimyəvi sürüşmələrinin qiymətlərini seskviterpen lakton bədxızınınin və dihidrofurokumarin arxangelisinin angelik turşusu qalığında ibarət mürəkkəb efir qrupunun eyni siqnalları ilə (uyğun olaraq: d., 1,95 m.h., $J=1,5$ Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{-C=}$; d., 2,05, $J=7,0$ Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{-CH=}$; m., 6,18 m.h., -CH= ; d., 1,90 m.h., $J=1,5$ Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{-C=}$; k., 1,93 m.h., $J_1=8,5$ Hz, $J_2=1,5$ Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{-CH=}$; m., 6,10 m.h., -CH=) müqayisəsi tədqiq olunan birləşmədə mürəkkəb efir qrupunun birinin angelik turşusu qalığında ibarət olduğunu sübut edir (Серкеров, 2005; Курбанова, Серкеров, 2011).

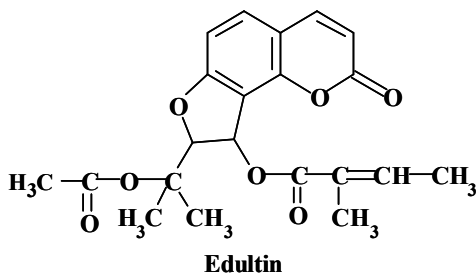
Beləliklə, öyrənilən birləşmədə mürəkkəb efir qruplarından biri angelik turşusu qalığında ibarətdir. ^1H NMR spektrdəki beşinci metil qrupuna aid sinqlet (2,05 m.h., 3H, $\text{CH}_3\text{-C=}$) molekulada olan ikinci mürəkkəb efir qrupunun sirkə turşusu qalığında ibarət olduğunu sübut edir.

Spekrtdəki sahəsi 1H olan 6 dublet siqnallar: 6,24 (d., $J=10,0$ Hz), 7,66 (d., $J=10,0$ Hz), 7,50 (d., $J=8,3$ Hz) və 6,88 m.h (d., $J=8,3$ Hz) uyğun olaraq kumarinin quruluşunun H-3, H-4, H-5 və H-6 atomlarını səciyyələndirir. Siqnalların dublet quruluşlu olması kumarin skeletinin 7 və 8 vəziyyətinin əvəzləndiyini göstərir. Birləşmənin element tərkibi və ^1H NMR spektrindəki metil qruplarını xarakterizə edən 5 siqnal tədqiq olunan maddənin dihidrofurokumarinlər qrupuna aid olmasını göstərir.

Bütövlükdə, ^1H NMR spektrin aşkarlanmasından alınan məlumatların arxangelisinin tədqiqi zamanı alınmış məlumatlarla müqayisəsi maddə Sz-2-nin quruluşunun edultinlə eyni olduğuna işarə edir. Maddə Sz-2-nin İQ-spektri edultinin İQ-spektri ilə üst-üstə düşür (Перельсон и др., 1975).

Beləliklə, maddə Sz-2 edultinlə eynidir.

Maddə Sz-3. Element tərkibi $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_7$, ə.t. 139-141°C. Maddənin İQ-spektrində δ -lakton tsiklinin, mürəkkəb efir qruplarının karbonillərinin ümumi udulma zolağı (1738 sm^{-1}) və aromatik sistemin udulma zolaqları (1635, 1587 sm^{-1}) mövcuddur. Sz-2 və Sz-3 maddələrinin İQ-spektrləri bir-birinə çox oxşayır.



Ancaq spektrlərin 1100-900 sm^{-1} sahəsində udulma zolaqlarının intensivliyinə görə fərqlənilir.

Ədəbiyyat mənbələrində belə birləşmələr məlumdur. Libanotini ilk dəfə *Libanotis transcaucasica* (*Seseli transcaucasica*) (Черепанов, 1995) bitkisindən alıb tədqiq edən P.Prokopenkonun məlumatlarına görə libanotinin quruluş formulası edultinin quruluşuna çox yaxındır. Belə ki, hər iki kumarin törəməsinin karbon skeleti eynidir, hər ikisi angelik və sirkə turşuları qalıqlarından ibarət iki mürəkkəb efir qrupu saxlayır.

Sabunlaşma reaksiyasında edultin ilk əvvəl furan tsiklinin ikili karbon atomunun yanındakı mürəkkəb efir qrupu hidrolizə uğrayaraq oroselolasetat əmələ gətirir, sonra isə izopropil qrupunun yanındakı mürəkkəb efir qrupu hidroliz edərək oroselol və ya eterifikasiya nəticəsində oroselolun metil efiri əmələ gəlir. Libanotində isə sabunlaşma reaksiyası edultindəki ardıcılıqla getmir.

Beləliklə, sabunlaşma reaksiyasının nəticəsini nəzərdən keçirərək Prokopenko (Прокопенко, 1965) belə qənaətə gəlmişdir ki, libanotin edultindən mürəkkəb efir qruplarının kumarin karbon skeletində yerinə görə fərqlənir. O, qeyd edir ki, libanotində angelik turşusu qalığı edultindən fərqli olaraq izopropil qrupunun üçlü karbon atomuna, sirkə turşusu qalığı isə furan tsiklinin ikili karbon atomuna birləşmişdir (edultində isə əksinə).

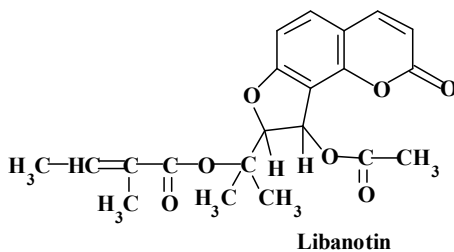
Qeyd etmək lazımdır ki, ədəbiyyatda libanotinlə edultinin eyniliyi haqqında məlumatlar da mövcuddur (Motl, Drozd, 1975; Абышев и др., 2003).

Lakin eyni iki birləşmənin eyni şəraitdə aparılan eyni reaksiya zamanı müxtəlif reaksiya məhsullarını əmələ gətirməsi müqayisə olunan iki dihidrofurokumarinin (libanotin və edultin) eyni olması ilə razılaşmaq mümkün deyildir.

Maddə Sz-4. Element tərkibi $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_7$, ə.t. 132-134°C. Maddənin İQ-spektrində δ -lakton tsiklinə, mürəkkəb efir qruplarına (1754, 1720 sm^{-1}) və benzol tsiklinin $-\text{C}=\text{C}-$ rabitələrinə (1648, 1581 sm^{-1}) aid udulma zolaqları müəyyən edilmişdir.

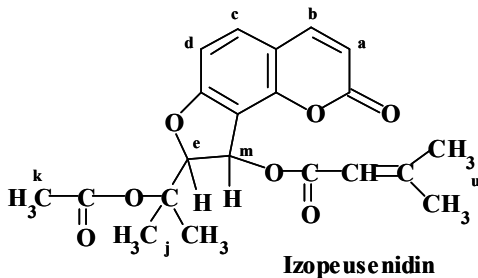
Maddənin karbon atomları ilə protonların spin-spin qarşılıqlı təsirini tamamilə dəf edərək çəkilmiş ^{13}C NMR spektrində 21 sinqlet siqnal aşkarlanmışdır. Bu da molekulanın element tərkibində olan karbon atomlarının sayının 21 olduğunu sübut edir.

Birləşmənin ^1H NMR spektrində metil qruplarını səciyyələndirən 5 sinqlet: 1,50 (s., 3H, $\text{CH}_3-\text{C}<$), 1,61 (s., 3H, $\text{CH}_3-\text{C}<$), 1,85 (s., 3H, $\text{CH}_3-\text{C}=>$), 1,90 (s., 3H, $\text{CH}_3-\text{C}=>$), 2,15 m.h. (s., 3H, $\text{CH}_3-\text{C}=>$) molekulada sənasion və sirkə turşu-



ları qalıqlarından ibarət iki mürəkkəb efir qrupunun olduğunu göstərir. Belə ki, onlardan birinci 2 sinqlet (1,50, 1,61 m.h.) dihidrofurokumarinin izopropil qrupunun metil qruplarını, sonrakı iki sinqlet (1,85; 1,90 m.h.) senesion turşu qalığından ibarət mürəkkəb efir qrupunun metil qruplarını, sonuncu sinqlet (2,15 m.h.) sirkə turşusu qalığından ibarət metil qrupunu səciyyəyləndirir. Spektirdə aydınlaşmış digər siqnallar – 6,29 (d., J=9,0 Hz, –CH=, a), 8,00 (d., J=9,0 Hz, –CH=, b), 7,75 (d., J=8,0 Hz, –CH=, c), 7,05 (d., J=8,0 Hz, –CH=, d), 6,86 (d., J=5,0 Hz, –CH–O, m) və 5,13 m.h. (d., J=5,0 Hz, –CH–O, m) kimi aşkarlanmışdır. Sübut edilmişdir ki, *Seseli transcaucasica* bitkisinin köklərində olan dihidrofurokumarinlərdə mürəkkəb efir qrupları libanotində və edultində angelik və sirkə turşuları qalıqlarından ibarət olduğu halda arxangelisində 2 mürəkkəb efir qruplarının hər ikisi angelik turşusu qalığından ibarətdir. Öyrəndiyimiz dihidrofurokumarin törəməsi molekulunda da 2 mürəkkəb efir qrupunu xarakterizə edən metil qrupları libanotin və edultində olduğu kimi 1 dublet və 2 sinqletdən deyil, 3 sinqletdən ibarət olması bir tərəfdən vinil protonu siqnalının müqayisə etdiyimiz dihidrofurokumarinlərin ¹H NMR-spektrlərində mültiplet şəklində olduqları halda tədqiq olunan kumarin törəməsinin spektrində sinqlet (s., 5,63 m.h., –CH=) kimi aydınlaşmışdır. ¹H NMR-spektrdəki 2 vinil metil qruplarına aid 2 sinqlet (s., 1,85; 1,90 m.h.) siqnallar mürəkkəb efir qruplarından birinin senesion turşusu qalığından ibarət olduğunu sübut edir. Ədəbiyyatda 2 anqulyar dihidrofurokumarin törəməsi – peusenidin və izopeusenidin məlumdur (Абышев и др., 2003). Bu iki kumarin törəməsi quruluşlarında olan mürəkkəb efir qruplarının yerinə görə fərqlənilir.

Qeyd etmək lazımdır ki, bitki xammalından (Zaqafqaziya incəçətiri bitkisinin köklərindən) alınmış edultin və arxangelisin molekullarında olan angelik turşusu qalığının yerinə uyğun və həmçinin hər bir bitki növünün ikinci sintez mənsəli maddələrin arasında biogenetik qohumluq əlaqələrinin mövcud olmasını nəzərə alaraq tədqiq etdiyimiz maddə Sz-4 dihidrofurokumarin - izopeusenidinlə eynidir.



İzopeusenidin Azərbaycanada bitən *S. transcaucasica* (Schischk.) M.Pimen növündən ilk dəfə alınmışdır.

4. Zaqafqaziya incəçətiri (*Seseli transcaucasica*) növü çiçəklərinin kumarin törəmələrinin tədqiqi. Zaqafqaziya incəçətiri bitkisinin çiçəklərinin asetonla ekstraksiyasından alınmış ekstraktiv maddələr cəmini neytral Al₂O₃ doldurulmuş şüşə sütununda xromatoqrafiya edərək fərdi şəkildə 3 kumarin törəməsi alınmışdır (cədvəl 4).

Cədvəl 4. Zaqafqaziya incəçətəri bitkisinin çiçəklərindən alınmış kumarin törəmələri

№	Birləşmənin adı	Element tərkibi	Ərimə temperaturu, °C	İQ-spektrdə xarakterik udulma zolaqları, ν , sm^{-1}
1	Maddə Szc-1	$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3$	84-85	1730, 1610, 1560
2	Maddə Szc-2	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4$	145-146	1730, 1625, 1600, 1560
3	Maddə Szc-3	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4$	189-191	1730, 1620, 1580

4.1. Alınmış fərdi maddələrin öyrənilməsi.

Maddə Szc-1. Element tərkibi $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3$, ə.t. 84-85°C. Maddənin İQ-spektrinin xarakterik udulma zolaqları sahəsində δ -lakton tsiklinin (1730 sm^{-1}) və aromatik sistemin $-\text{C}=\text{C}-$ rabitələrini ($1610, 1560 \text{ sm}^{-1}$) xarakterizə edən udulma zolaqları aşkarlanmışdır. Öyrəndiyimiz kumarin törəməsinin İQ- və NMR-spektrlərini məlum kumarin ostolun İQ- və NMR-spektrləri ilə tutuşduraraq maddə Szc-1 ostolla eyniləşdirilmişdir (Серкеров, Алескерова, 2006).

Maddə Szc-2. Element tərkibi $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4$, ə.t. 145-146°C. Birləşmənin İQ-spektrində δ -lakton tsiklinin (1730 sm^{-1}) və aromatik sistemin $-\text{C}=\text{C}-$ rabitələrinin olduğunu göstərən udulma zolaqları aşkarlanmışdır. Tədqiq etdiyimiz birləşmənin İQ- və NMR-spektrlərini məlum metoksifurokumarin ksantotoksinin eyni parametrləri ilə tutuşduraraq maddə Szc-2 ksantotoksinlə eyniləşdirilmişdir.

Maddə Szc-3. Element tərkibi $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4$, ə.t. 189-191°C. Maddənin İQ-spektrinin xarakterik udulma zolaqları sahəsində δ -lakton tsiklinə (1730 sm^{-1}) və aromatik sistemin $-\text{C}=\text{C}-$ rabitələrinə ($1620, 1580 \text{ sm}^{-1}$) aid udulma zolaqları müəyyən olunmuşdur. Öyrəndiyimiz birləşmənin (Szc-3) İQ- və NMR-spektrlərini məlum kumarin törəməsinin İQ- və NMR-spektrləri ilə bilavasitə müqayisəsi ilə maddə Szc-3 monometoksifurokumarin törəməsi olan berqaptenlə eyniləşdirməyə imkan verir.

DİSSERTASIYA İŞİNİN PRAKTİKİ ƏHƏMİYYƏTİ

Kumarin törəmələrinin əksəriyyəti hipotermik, hipotenziv, antimikrob və antimitotik (şişlərə qarşı) və b. müalicəedici təsirlərə malik preparatlar kimi istifadə oluna bilər. Hazırda kumarin törəmələrinin əsasında müxtəlif xəstəliklərin müalicəsində tibbdə müvəffəqiyyətlə istifadə olunan 40-dan artıq dərman preparatı yaradılmışdır (Абышев и др., 2006). Belə preparatlardan bəziləri, məsələn, meledanin, beroksan, psoralen, psoboran və ammifurin preparatlarının tərkibinə *Herscleum* və *Seseli* cinsi növlərinin komponentləri olan furokumarinlər psoralen, angelisin, berqapten, ksantotoksin, imperatorin və b. daxildir.

Komponentlərdən bəziləri (berqapten, ksantotoksin, pimpinellin, izo-pimpinellin və b.) dissertasiya işinin tədqiqat obyektləri olan *Heracleum transcasicum* Manden. et Grossh. və *Seseli transcasicum* (Schischk.) M.Pimen növləri aid olan *Heracleum* və *Seseli* cinslərinin xarakterik kompo-

nentləridir.

Məsələn, «Psoralen» preparatı furokumarinlərdən psoralen və angeli-sindən, «Beroksan» - ksantotoksin və berqaptendən, «Meladanin» - ksanto-toksin və imperatorindən, «Ammifurin» - ksantotoksin və izopimpinellindən ibarətdir. Bu preparatların tərkibinə daxil olan təbii furokumarinlərin effek-tiv fotosensibilizəedici fəallığına görə Vitiligo (it leykodermiyası) xəstəliyinin müalicəsində geniş istifadə olunur.

Tədqiqat obyektlərindən alınmış ostol kumarin törəməsi qan təzyiqini aşağı salır, tənəffüsü tənzimləyir, antibakterial təsir göstərir, ürəyin tac da-marlarının effektiv genişləndirir, antikanserogen fəallığa malikdir (Кузнецова, 1967; Абышев и др., 2003)

NƏTİCƏLƏR

1. *Apiaceae* fəsiləsindən olan 2 cinsə aid 2 növ: *Heracleum transcaucasicum* Manden. et Grossh. (*Heracleum* cinsi) və *Seseli transcaucasicum* (Schischk.) M.Pimen et Sdobn. (*Seseli* cinsi) kimyəvi cəhətdən tədqiq edil-mişdir.

H. transcaucasicum növünün köklərindən 5 kumarin törəməsi: $C_{15}H_{16}O_3$, ə.t. 83-84°C, $C_{12}H_8O_4$, ə.t. 189-191°C, $C_{12}H_8O_4$, ə.t. 223-225°C, $C_{13}H_{10}O_5$, ə.t. 116-118°C, $C_{13}H_{10}O_5$, ə.t. 148-151°C, yetişmiş meyvələrindən 6 kumarin: $C_{15}H_{16}O_3$, ə.t. 84-85°C, $C_{12}H_8O_4$, ə.t. 188-191°C, $C_{12}H_8O_4$, ə.t. 145-146°C, $C_{13}H_{10}O_5$, ə.t. 117-119°C, $C_{13}H_{10}O_5$, ə.t. 148-151°C, $C_{12}H_8O_4$, ə.t. 180-182°C;

S. transcaucasicum növünün köklərindən 4 dihidrofurokumarin: $C_{24}H_{26}O_7$, ə.t. 102-103°C, $C_{21}H_{22}O_7$, ə.t. 161-162°C, $C_{21}H_{22}O_7$, ə.t. 139-141°C, $C_{21}H_{22}O_7$, ə.t. 132-134°C; çiçəklərindən 3 kumarin törəməsi: $C_{15}H_{16}O_3$, ə.t. 84-85°C, $C_{12}H_8O_4$, ə.t. 188-190°C, $C_{12}H_8O_4$, ə.t. 145-146°C – fərdi şəkildə alın-mışdır.

2. Fiziki-kimyəvi xassələrinin, İQ- və 1H NMR-spektrlərinin aşkarlanmasından alınan nəticələrin əsasında *H. transcaucasicum* bitkisinin köklərindən alınmış kumarin törəmələri uyğun olaraq ostol, berqapten, izoberqapten, pimpinellin, izopimpinellinlə; yetişmiş meyvələrindən alınmış kumarinlər isə berqapten, ksantotoksin, pimpinellin və izopimpinellinlə eyniləşdirilmişdir.

Elm üçün yeni metoksifurokumarin törəməsi metoksifuroheraklinin ($C_{12}H_8O_4$, ə.t. 180-182°C) quruluş formulası İQ-, 1H -, ^{13}C -NMR, ^{13}C NMR Dept 135, Dept 90 spektrlərinin aşkarlanmasından alınmış məlumatlar əsa-sında təyin edilmişdir.

3. *S. transcaucasicum* növünün köklərindən fərdi şəkildə alınmış dihidrofuroku-marin törəmələrinin fiziki-kimyəvi xüsusiyyətləri və İQ-, 1H -, ^{13}C NMR, ^{13}C NMR Dept 135-spektrləri əsasında quruluş formulları təyin edilmiş və onla-rın uyğun olaraq arxangelisin, edultin, libanotin və izopeusenidinin quruluş

formulları ilə eyni quruluş formullarına malik olması sübut edilmişdir.

S. transcaucasicum bitkisinin çiçəklərindən fərdi şəkildə alınmış 3 kumarin törəməsinin fiziki-kimyəvi xassələrinin və İQ-, ¹H NMR-spektrlərinin aşkarlanmasından alınmış nəticələr əsasında uyğun olaraq ostol, berqapten və ksantotoksinlə eyniləşdirilmişdir.

4. Dihidrofurokumarinlər – arxangelisin və izopeusenidin Azərbaycanda bitən *S. transcaucasicum* növünün köklərindən, ostol, berqapten və ksantotoksin çiçəklərindən ilk dəfə alınmışdır.

DISSERTASIYA MÖVZUSU ÜZRƏ ÇAP OLUNAN ƏSƏRLƏR

1. Qurbanova F.Q., Qasımova G.Q., Sərkərov S.V. *Heracleum* L. cinsinin taksonomiyası və kumarin tərkibi // AMEA Botanika İnstitutunun Elmi Əsərləri, 2010, XXX c., s. 214-224
2. Qurbanova F.Q., Sərkərov S.V. *Heracleum transcausicum* Manden ex Gross. növünün kumarin törəmələrinin öyrənilməsi // AMEA Gəncə Regional Elm Mərkəzinin «Xəbərlər» məcmuəsi, 2010, c. 40, s. 7-10
3. Qurbanova F.Q., Sərkərov S.V. *Seseli transcaucasica* (Schischk.) M.Pimen. et Sdobina növünün bəzi komponentləri haqqında // Azərbaycan Əczaçılıq və Farmakoterapiya jurnalı, 2011, №1, s. 31-33
4. Qurbanova F.Q., Sərkərov S.V. Zaqafqaziya incəçətiri növü köklərinin kumaron- α -pironları / «Faydalı bitkilərdən səmərəli istifadənin aktual problemləri» beynəlxalq konfransının materialları. Bakı: 2011, s. 295-297
5. Курабнова Ф.К., Серкерев С.В. Этерифицированные дигидрофурокумарины корней *Seseli transcaucasica* (*Apiaceae*) // Растительные ресурсы, 2012, т. 48, вып. 2, с. 228-233
6. Курабнова Ф.Г., Серкерев С.В. Архангелицин – новый компонент *Seseli transcaucasica* (Schischk.) M.Pimen. et Sdobn. // Химия растительного сырья, 2012, №2, с. 89-92
7. Курабнова Ф.Г., Серкерев С.В. Кумарины зрелых плодов *Heracleum transcausicum* Manden. ex Grossh. и цветочных зонтиков *Seseli transcaucasica* (Schischk.) M.Pimen. et Sdobn. / Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья. Материалы V Всероссийской конф. с международным участием. Барнаул: 2012, с. 282-284
8. Qurbanova F.Q., Sərkərov S.V. Bir daha *Seseli transcaucasica* (Schischk.) M.Pimen. et Sdobn. növünün kumarin tərkibi haqqında // AMEA Botanika İnstitutunun Elmi Əsərləri, 2012, XXXII c., s. 105-108
9. Курбанова Ф.Г., Серкерев С.В. Новый метоксифурокумарин псораленовой группы из плодов *Heracleum transcaucasica* // Химия природ. соедин., 2012, №3, с. 340-341
10. A new psoralenic methoxyfurocoumarin from fruit of *Heracleum transcausicum* // Chemistry of Natural Compound, 2012, v. 48, No 3, p. 374-375

ИЗУЧЕНИЕ КУМАРИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ВИДОВ
Heracleum transcaucasicum Manden ex Grossh. et Sdobn. И
Seseli transcaucasicum (Schischk.) M.Pimen. et Sdobn. (*Apiaceae*)

РЕЗЮМЕ

Диссертационная работа посвящена изучению кумариновых производных двух видов (*Heracleum transcaucasicum* и *Seseli transcaucasicum*) из семейства *Apiaceae*. Методом адсорбционной хроматографии из видов *H. transcaucasicum* и *S. transcaucasicum*, относящиеся к родам *Heracleum* и *Seseli*, соответственно, в индивидуальном состоянии выделено 17 кумариновых производных.

Из корней *H. transcaucasicum* выделено 5 кумариновых производных: $C_{15}H_{16}O_3$, т.пл. 83-84°C, $C_{12}H_8O_4$, т.пл. 189-191°C, $C_{12}H_8O_4$, т.пл. 223-225°C, $C_{13}H_{10}O_5$, т.пл. 116-118°C, $C_{13}H_{10}O_5$, т.пл. 148-151°C; из зрелых плодов 6 кумаринов: $C_{15}H_{16}O_3$, т.пл. 84-85°C, $C_{12}H_8O_4$, т.пл. 188-191°C, $C_{12}H_8O_4$, т.пл. 146-146°C, $C_{13}H_{10}O_5$, т.пл. 117-119°C, $C_{13}H_{10}O_5$, т.пл. 148-151°C; $C_{12}H_8O_4$, т.пл. 180-182°C. Путем сравнения физико-химических свойств, а также ИК-спектров достоверных образцов кумарины, выделенные из корней *H. transcaucasicum* идентифицированы с остолом, бергаптенем, изобергаптенем, пимпинеллином и изопимпинеллином, из зрелых плодов – остолом, бергаптенем, ксантотоксином, пимпинеллином и изопимпинеллином.

На основании данных ИК-, 1H -, ^{13}C -, ^{13}C Dept 135, Dept 90 ЯМР-спектров установлено строение нового метоксифурокумарина $C_{12}H_8O_4$ с т.пл. 180-182°C, выделенного из зрелых плодов *H. transcaucasicum*.

Из корней *S. transcaucasicum* в индивидуальном состоянии выделено 4 дигидрокумарина: $C_{24}H_{26}O_7$, т.пл. 102-103°C, $C_{21}H_{22}O_7$, т.пл. 161-162°C, $C_{21}H_{22}O_7$, т.пл. 139-141°C, $C_{21}H_{22}O_7$, т.пл. 126-127°C; а из плодов выделено 3 кумаринпроизводных: $C_{15}H_{16}O_3$, т.пл. 84-85°C, $C_{12}H_8O_4$, т.пл. 188-190°C, $C_{12}H_8O_4$, т.пл. 146-146°C. На основании данных расшифровки ИК-, 1H -, ^{13}C -, ^{13}C Dept 135 Dept-90 ЯМР-спектров установлено строение четырех дигидрофурокумаринов, выделенных из корней *S. Transcaucasicum*, идентичные архангелицину, эдультину, либанотину и пейценидину, соответственно. Кумарины, выделенные из цветков *S. transcaucasicum* путем сравнения физико-химических свойств, а также непосредственным сравнением их ИК-спектров с ИК-спектрами достоверных образцов идентифицированы с остолом, бергаптенем и ксантотоксином, соответственно.

**STUDYING OF COUMARIN DERIVATIVES OF THE
Heracleum transcaucasicum Manden ex Grossh. AND *Seseli
transcaucasicum* (Schischk.) M.Pimen. et Sdobn. (*Apiaceae*) SPECIES**

SUMMARY

Present dissertation is devoted to studying of coumarin derivatives of two species (*Heracleum transcaucasicum* and *Seseli transcaucasicum*) from family *Apiaceae*. By method of adsorption chromatography from species of *H. transcaucasicum* and *S. transcaucasicum*, concerning to genus's *Heracleum* and *Seseli*, accordingly, 17 coumarin derivatives in an individual state are isolated.

From roots of *H. transcaucasicum* are isolated 5 coumarin derivatives: $C_{15}H_{16}O_3$, m.p. 83-84°C, $C_{12}H_8O_4$, m.p. 189-191°C, $C_{12}H_8O_4$, m.p. 223-225°C, $C_{13}H_{10}O_5$, m.p. 116-118°C, $C_{13}H_{10}O_5$, m.p. 148-151°C; from mature fruits 6 coumarins: $C_{15}H_{16}O_3$, m.p. 84-85°C, $C_{12}H_8O_4$, m.p. 188-191°C, $C_{12}H_8O_4$, m.p. 146-146°C, $C_{13}H_{10}O_5$, m.p. 117-119°C, $C_{13}H_{10}O_5$, m.p. 148-151°C; $C_{12}H_8O_4$, m.p. 180-182°C. By comparison of physical and chemical properties, and also UR-spectra with UR-spectra of authentic samples coumarins isolated from roots of *H. transcaucasicum* are identified with ostchol, bergapten, isobergapten, pimpinellin and isopimpinellin, from mature fruits - ostchol, bergapten, xantoxine, pimpinellin and isopimpinellin.

On the basis of the data of IR-, 1H -, ^{13}C -, ^{13}C Dept 135, Dept 90 nuclear magnetic resonances-spectra (NMR) are established a structure of new metoxyaurocoumarin $C_{12}H_8O_4$ with m.p. 180-182°C, isolated from mature fruits of *H. transcaucasicum*.

From roots of *S. transcaucasicum* in an individual condition are isolated 4 dihydrocoumarins: $C_{24}H_{26}O_7$, m.p. 102-103°C, $C_{21}H_{22}O_7$, m.p. 161-162°C, $C_{21}H_{22}O_7$, m.p. 139-141°C, $C_{21}H_{22}O_7$, m.p. 126-127°C; and from fruits are allocated 3 coumarin derivatives: $C_{15}H_{16}O_3$, m.p. 84-85°C, $C_{12}H_8O_4$, m.p. 188-190°C, $C_{12}H_8O_4$, m.p. 146-146°C. On the basis of the decoding of IR-, 1H -, ^{13}C -, ^{13}C Dept 135 Dept 90 NMR-spectra data is established the structure of four dihydrofurocoumarins isolated from roots of the *S. transcaucasicum* as identical to archangelicin, edultine, libanotine and peucenidine, accordingly. Coumarins isolated from flowers of *S. transcaucasicum* by comparison of physical and chemical properties and also directly by comparison of their IR-spectra with IR-spectra of authentic samples are identified with ostchol, ber-

gapten and xantotoxine, accordingly.

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА
ИНСТИТУТ БОТАНИКИ**

На правах рукописи

КУРБАНОВА ФЛОРА КАШАМ КЫЗЫ

**ИЗУЧЕНИЕ КУМАРИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ВИДОВ
Heracleum transcaucasicum Manden ex Grossh. et Sdobn. И
Seseli transcaucasicum (Schischk.) M.Pimen. et Sdobn. (*Apiaceae*)**

Специальность: 2406.02 – Биохимия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации, представленной на соискание
ученой степени доктора философии по специальности биология

Баку – 2013