

***Fraxinus excelsior* Meyvəsindən Yeni Steroid Birləşmə**

S.V. Sərkərov¹, E.H. Kərimli²

¹AMEA Botanika İnstitutu, Badamdar Şossesi, 40, Bakı AZ 1004, Azərbaycan; E-mail: s.serkerov@mail.ru

²Azərbaycan Tibb Universiteti, Bakıxanov küçəsi, 23, Bakı AZ 1022, Azərbaycan; E-mail: kelvin83@list.ru

Abşeron ərazisindən yığılmış *Fraxinus excelsior* L. meyvələrinin spirtli ekstraktından tərkibi C₂₉H₄₆O₃ ə.t. 232-234°C olan kristallik maddə alınmışdır. Kimyəvi və spektral (İQ-, ¹H NMR-, ¹³C və ¹³C NMR Dept 135 və Dept 90 spektrlərinin) nəticələr əsasında müəyyən olunub ki, tədqiq etdiyimiz fraksinosterin 24β-etilxolest-20-karboksi-6(7), 8(9)-dien-3β-ol quruluşu malikdir.

Açar sözlər: *Fraxinus excelsior*, meyvə, ekstraksiya, steroid, ¹H, ¹³C, Dept 90 və Dept 135 NMR spektrləri, asetilləşmə, kimyəvi sürüşmə

GİRİŞ

Fraxinus-göyrüş cinsi *Oleaceae*-Zeytun fəsiləsinə aid olub, 70-ə qədər növü vardır. Azərbaycan florasında göyrüşün 4-növünə rast gəlinir (Флора Азербайджана, 1952). Onlar geniş areala və kifayət qədər ehtiyata malik olmasına baxmayaraq, fitokimyəvi baxımdan tam öyrənilməmişdir.

Ədəbiyyat mənbələrindən (Растительные ресурсы СССР, 1988) məlumdur ki adi göyrüşün orqanlarından, müxtəlif qruplara aid (karbohidratlara, fenollara, kumarinlərə və d.) bioloji fəal maddələr alınmışdır (Дикорастущие полезные растения России, 2001).

Göyrüşün qabıqlarından eskulin alınır ki, bu da eskuvit preparatının tərkibinə daxildir. Bu da elmi təbabətdə müxtəlif mənşəli qanaxmalarda, hemarroyda, venaların varikoz genişlənməsində istifadə olunur (Стоянов, 1972).

Xalq təbabətində bişirməsi, dəmləməsi, tozu büzücü, tonuslandırıcı, yarasağaldıcılığı kimi istifadə olunur. Kumarinlərdən eskuletin, eskulin, fraksetin, əsasən də fraksinol spazmolitik təsir göstərir (Ходжай и др., 1966; Стоянов, 1972; Карпов и др., 1991).

Məqalədə nəticə olaraq *Fraxinus excelsior* L. meyvələrindən alınmış steroid birləşmənin strukturu öyrənilməsinə həsr olunmuşdur.

Fraxinus excelsior L. meyvələrinin ekstraktının sulu hissəsini heksanla, xloroformla işlədikdən, sonra xloroformlu qalığı aliminium oksidlə doldurulmuş şüşə sütununda xromatoqrafiyasından tərkibi C₂₉H₄₆O₃ və ə.t. 232-234°C olan kristallik maddə alınmışdır.

MATERIAL VƏ METODLAR

Tədqiqat obyektini kimi 2014-cü ilin oktyabr ayında Abşeron ərazisindən yığılmış *Fraxinus excelsior* növünün meyvələrindən istifadə edilmişdir.

İQ-spektrlər Varian 640 FT İR-Furye spektrometrdə vazelin yağında; NMR ¹H və ¹³C spektrləri Bruker 300 spektrometrdə ¹H üçün 300 MHz, ¹³C izotopu üçün isə 75 MHz tezliyində DMSO-d₆ həll edicisində çəkilmişdir. Daxili standart TMS-O, kimyəvi sürüşmələr δ şkalasında verilmişdir. Kristallik maddələrin ərimə temperaturu (ə. t.) markası FP 90 Central Processor Mettler toleda cihazında, fərdiliyi isə nazik təbəqəli silufol UV 254 lövhələrdə müəyyən edilmişdir.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Fraksinosterinin alınması. 350 q xırdalanmış, qurudulmuş göyrüş meyvələri (*Fraxinus excelsior* L.) sutkada 3 dəfə hər dəfə 24 saat 2 l heksanla otaq temperaturunda ekstraksiya edilir. Ekstrakt süzülür və heksan qovulur. Sonra bitki xammalı 3 dəfə 70%-li spirtlə (1,5 litr) ekstraksiya olunur. Ekstrakt süzülür və spirt qovulur. Alınmış qalıq bölücü qıfla 2 l heksan ilə çalxalanmaqla ekstraksiya olunur. Üzvi hissəni ayıraraq, sulu hissəni 1 l xloroformla işlənilir. Xloroformusuz natrium sulfatla qurudulur, süzülür və xloroform qovulur. Qalıq 10q miqdarında aktivliyi Brokmuna görə, III-IV dərəcəli neytral aliminium oksid ilə doldurulmuş (h=30sm, d=3,5 sm) sütunla xromatoqrafiya edilir. Xromatoqrafiya sütunu etilasetatla spirtin (7:1) qarışığı ilə elyuasiya olunur. Hər fraksiyanın həcmi 50 ml. Elyuasiya olunmuş 2-ci fraksiya-dansulu etanoldan təkrar kristallaşdırıldıqdan sonra 0,05 q, element tərkibi C₂₉H₄₆O₃, ə.t. 232-234°C olan fərdi maddə alınmışdır.

Asetilləşmə. 0,1q maddəni 5 ml piridində həll edib üzünə 5ml sirkə anhidridi əlavə edilir. Su hamamında əks soyuducu vasitəsilə 6 saat müddətində qızdırılır. Reaksiya qarışığının üzünə 50ml destillə suyu əlavə edilir. Bu zaman ağ rəngli çöküntü əmələ gəlir. Çöküntü süzülür, distillə su ilə neytral reaksiya alınana qədər yuyulur və sulu etanoldan

təkrar kristallaşdırılır. Nəticədə 0,03 q, element tərkibi $C_{31}H_{48}O_4$, ə.t. 198-200°C olan monoasetil törəmə alınmışdır.

NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

Göyrüş meyvəsindən alınan sterinin analizi və quruluşunun təyin edilməsində üçün xromatoqrafik və spektral metodlardan istifadə olunmuşdur.

Öyrənilən maddənin İQ (Şəkil 1) spektrində hidrosil qrupuna (3432 sm^{-1}), karbonil qrupuna (1688 sm^{-1}) və ikiqat rabitəyə (1640 sm^{-1}) aid udulma zolaqlar aşkar edilmişdir. Maddənin İQ spektrində 3β-asetoksi-24α-metilxolest 20 (21)-enin, eukanbinin, artabrosterin B-nin İQ-spektrində aydınlaşan metilen ikiqat rabitəni xarakterizə edən udulma zolağı (892 sm^{-1}) yoxdur (Серкероv и Мустафаева, 2009; Серкероv и Мехтиева, 2009; Серкероv и Ибрагимова, 2014).

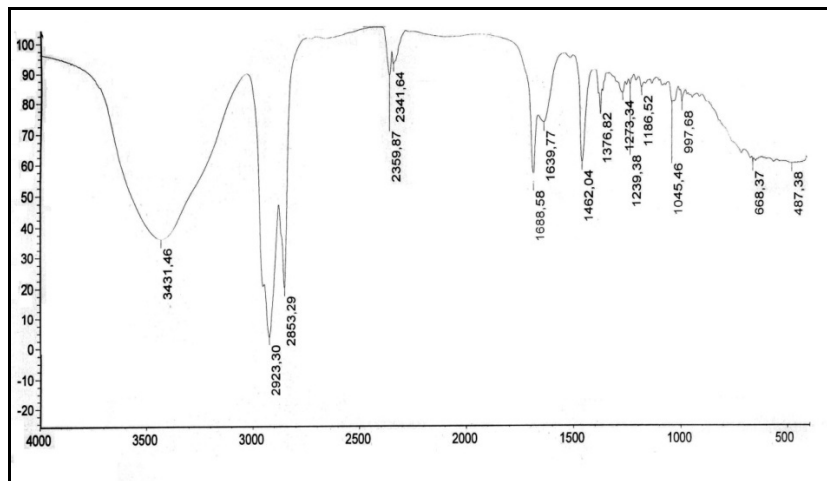
Maddənin ^1H spektrində (Şəkil 2) metil qrupları sahəsində (0,80-1,30 m.h) üst-üstə düşən siq-

nallar aşkar edilmişdir ki, bunlardan beşi metil qrupuna məxsusdur, o cümlədən 2-si anqulyar, biri etil, 2-si isə izopropil qrupunun metil qruplarına aiddir. Molekulda olan beş metil qrupun olmasını NMR ^{13}C spektrdə təsdiq olunur.

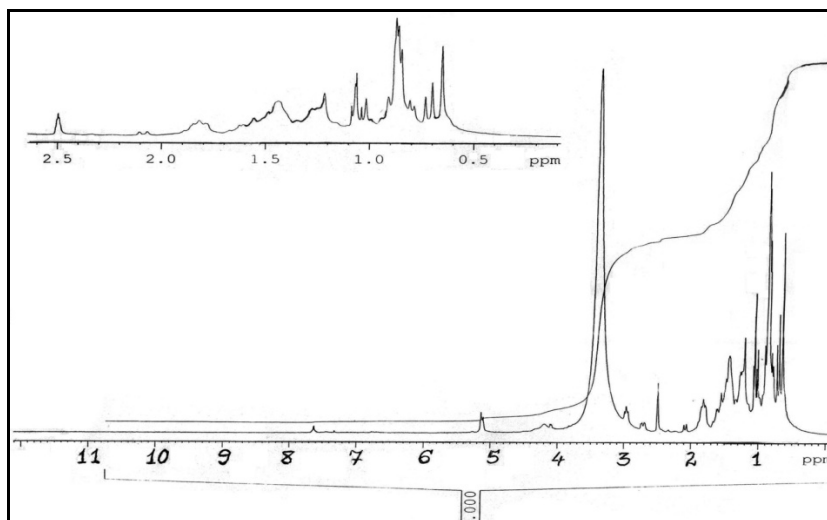
Maddənin karbon atomların protonlarla spin-spin qarşılıqlı təsirini tamamilə dəf edərək çəkilmiş ^{13}C NMR-spektrində birləşmənin element tərkibində olan karbon atomlarının sayını göstərən 29 sinqlet siqnal aydınlaşmışdır (Şəkil 3).

Alınmış spektral məlumatları ədəbiyyat məlumatları ilə tutuşduraraq tədqiq etdiyimiz maddənin elm üçün yeni olduğunu müəyyən edilmiş və fraksinosterin adlandırılmışdır.

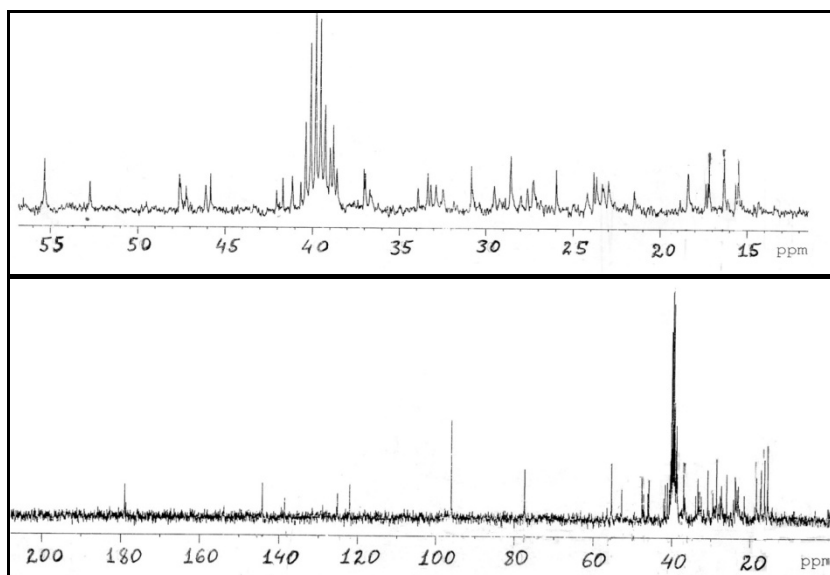
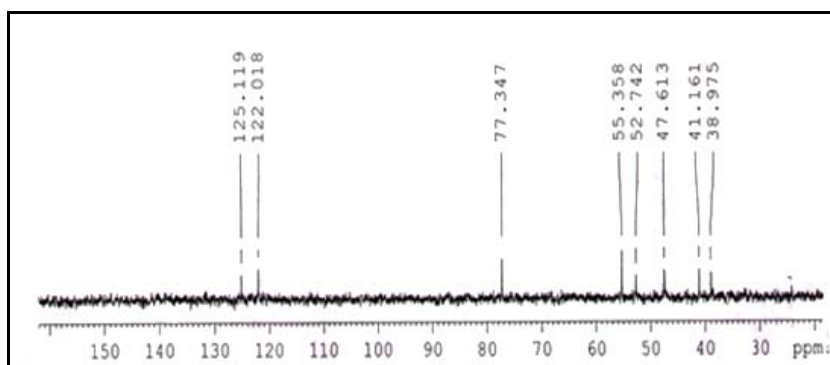
Fraksinosterinin ^{13}C NMR Dept 135 spektrində 24 protonlaşmış karbon atomlarına aid 24 siqnal aydınlaşmışdır. Onlardan 5 siqnal metil qruplarına (15,50; 15,62; 17,25; 17,55; m.h.) 10 metilen qruplarına (18,00; 23,00; 24,00; 27,50; 28,00; 32,98; 34,00; 37,00; 38,00; 46,00 m.h.) və 9 metin qruplarına (28,50; 38,97; 41,16; 47,61; 52,74; 55,35; 77,34; 122,02; 125,11 m.h.) aid edilmişdir.



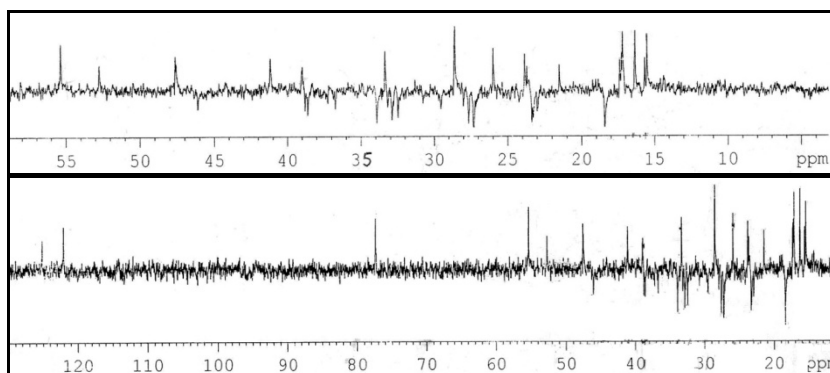
Şəkil 1. Maddənin İQ spektri.



Şəkil 2. Maddənin ^1H spektri.

Şəkil 3. Maddənin ^{13}C spektri.

Şəkil 4. Maddənin Dept 90 spektri.



Şəkil 5. Maddənin Dept 135 spektri

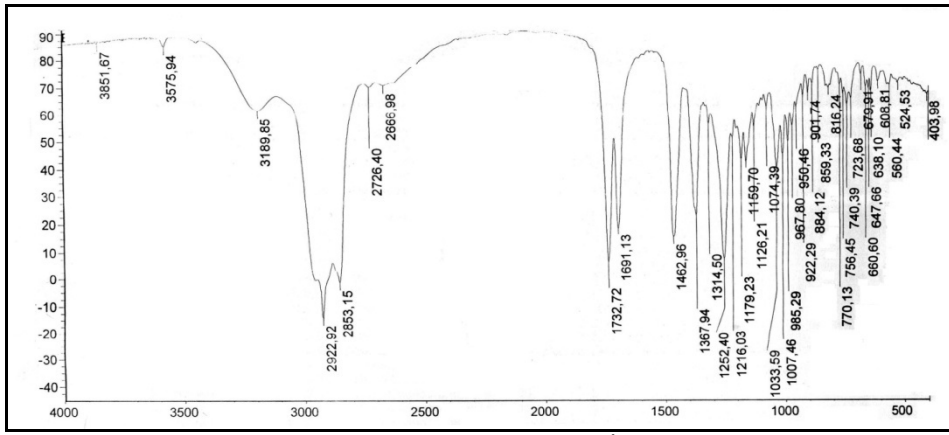
Birləşmənin ^{13}C NMR spektrdə aydınlaşan, ^{13}C NMR Dept 135 spektrdə aydınlaşmamış, protonlaşmamış karbon atomlarına aid siqnallar 24,50; 26,00 (2-C-); 138,00 və 144,20 (2>C=) 178,00 m.h. (-C=O) müəyyən olunmuşdur.

Fraksinosterinin quruluşunda 2 ikiqat rabitə mövcuddur. Onlardan biri etilen, digəri isə dörd-əvəzlənmiş ikiqat rabitə olub C₈-C₉ karbon atomlarındadır. Onu ^{13}C NMR-spektrdəki 122,01 və 125,11 (-CH-) 138,00 və 144,20 m.h. (-C-) və ^{13}C Dept 135 spektrdəki 122,02 və 125.11 m.h.

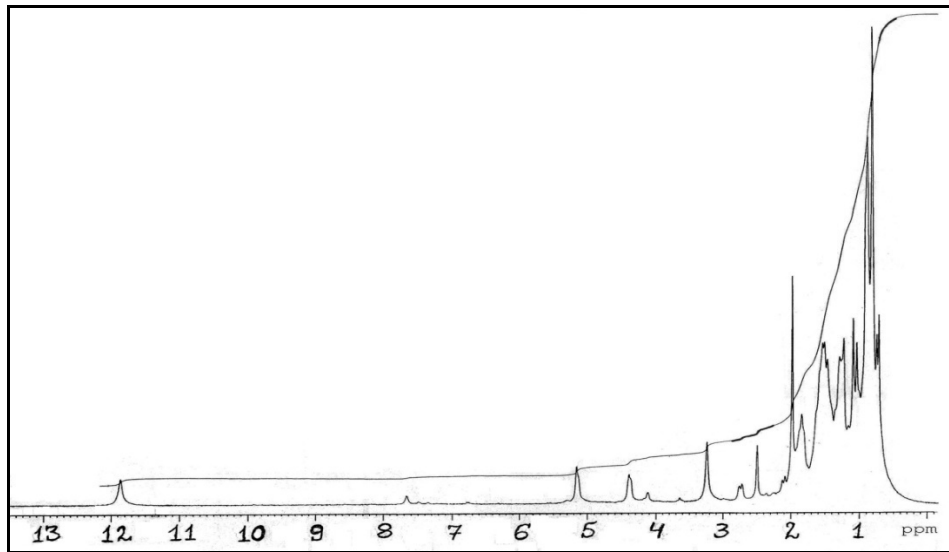
siqnallar sübut edir (Şəkil 4, 5).

Etilen ikiqat rabitə C₁-C₂, C₆-C₇, C₁₁-C₁₂, C₁₅-C₁₆ və C₂₂-C₂₃ vəziyyətlərdən birində ola bilər. Lakin UB-spektrdəki maksimum 206 nm molekulda konyuqasiyada olan ikiqat rabitələrin olduğunu göstərir. Buna görə də ikiqat rabitələr C₆-C₇ və C₈-C₉ və ya C₈-C₉ və C₁₁-C₁₂-də ola bilər.

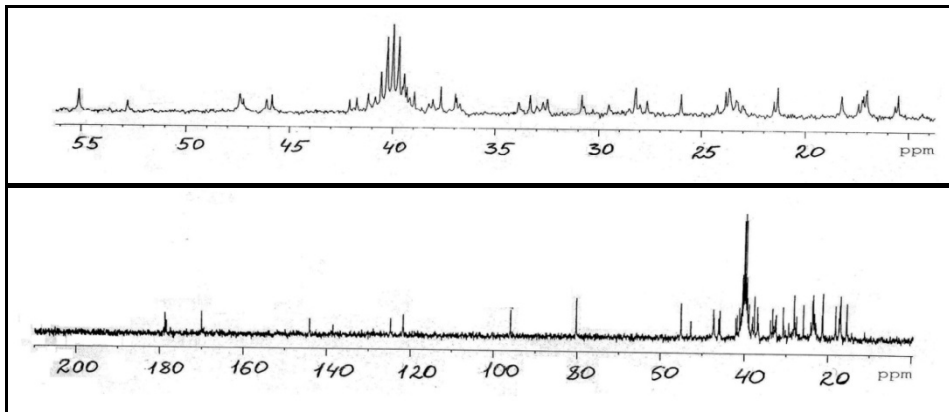
İQ-spektrdəki 1688 cm^{-1} intensiv udulma zolağı və NMR-spektrdəki 11,85 m.h. siqnal tədqiq etdiyimiz maddənin molekulunda karboksil (-COOH) qrupunun olduğunu göstərir (Şəkil 6).



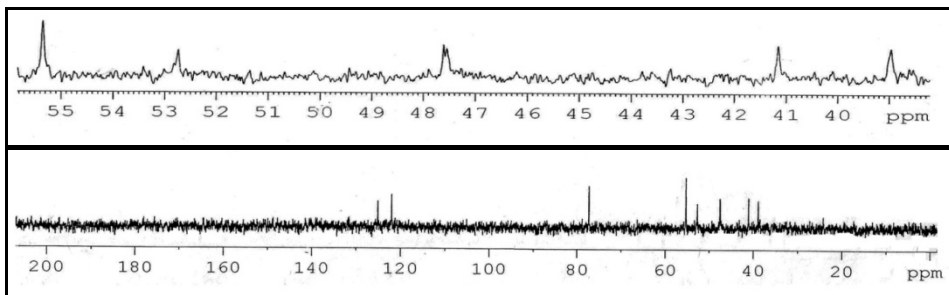
Şəkil 6. Maddənin monoasetil törəməsinin İQ-spektri



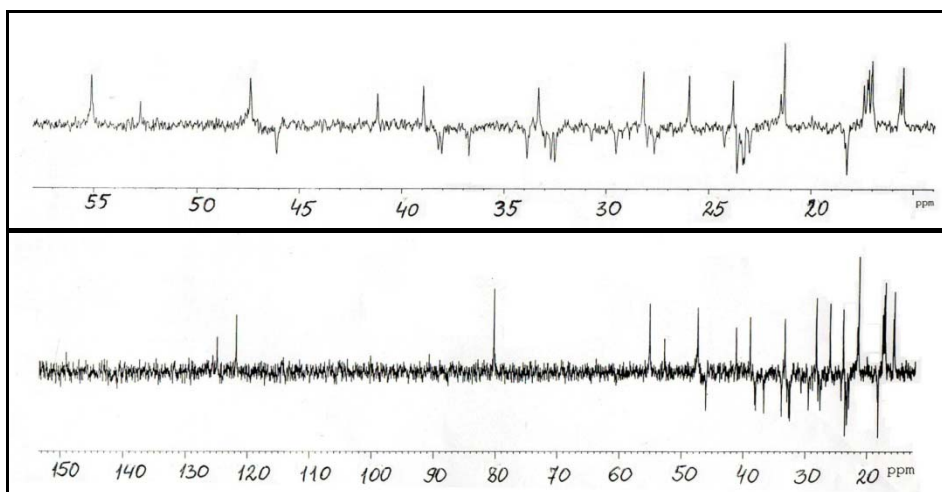
Şəkil 7. Maddənin monoasetil törəməsinin ¹H spektri



Şəkil 8. Maddənin monoasetil törəməsinin ¹³C spektri



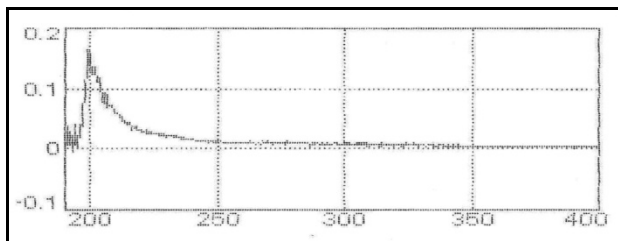
Şəkil 9. Maddənin monoasetil törəməsinin Dept 90 spektri



Şəkil 10. Maddənin monoasetil törəməsinin Dept 135 spektri.

Cədvəl. Fraksinosterin asetatın NMR ^{13}C Dept 135 spektrdə siqnalları

Maddə	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}-; -\text{CH}=\text{}$	$-\text{C}-; >\text{C}=\text{}$	$-\text{C}=\text{O}$
Fraksinosterinin asetati	15.53	18.30	28.50	24.60	170.00
	15.67	23.00	38.71	26.00	178.00
	17.05	24.00	41.14	138.00	
	17.22	28.00	47.60	144.00	
	17.75	29.00	52.73		
	21.36	33.00	55.34		
		34.00	80.00		
		37.00	121.86		
		38.00	124.93		
		46.00			



Şəkil 11. Maddənin UB-spektri

Fraksinosteroidin molekulundakı hidroksil qrup ikili olub steroidlərin quruluşunda tradision C_3 -də β -orientasiyadadır (3β -ol). Hidroksil qrupunun C_3 -da β -stereovəziyyətdə olmasını ^1H NMR spektrdəki gem-hidroksil proton siqnalının triplet şəklində (t., 4,20 m.h. $J=11,0$ Hz) və spin-spin qarşılıqlı təsir konstantının 11Hz olması sübut edir. Fraksinosterinin molekulunda hidroksil qrupun olmasını onun asetil törəmənin ($\text{C}_{31}\text{H}_{48}\text{O}_4$, ə.t. 198-200°C) alınması ilə sübut edilmişdir.

Asetil törəmənin İQ-spektrində (Şəkil 6) asetil və karboksil qrupların 1732 cm^{-1} və ikiqat rabitəni xarakterizə edən udulma (1691 cm^{-1}) vardır. Hidroksil qrupunun udulma zolağı spektrdə yoxdur.

Asetil törəmənin ^1H NMR spektrində (Şəkil 7) əlavə metil qrupun sinqleti (2,00 m.h., 3H) aydınlaşmışdır.

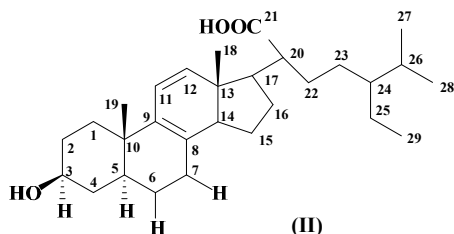
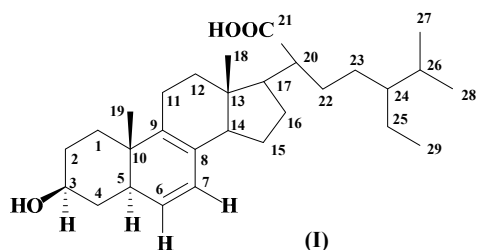
Monoasetil törəmənin alınmasını ^{13}C NMR Dept 135 spektrdə sübut edir. Sonuncunun spektrində metilen, metin və b. siqnallarla yanaşı 6 metil qrupun karbon atomlarının siqnalları müəyyən olunmuşdur (cədvəl).

Fraksinosterinin əsasında güman ki, β -sitos-terinin karbon skeleti durur. Fraksinosterinin və onun asetatın ^1H NMR-spektrlərində olan metil qrupa aid triplet siqnallar (uyğun olaraq 0,70 m.h, $J=7,00$ Hz və 0,70 m.h, $J=7,00$ Hz) birləşmənin yan zəncirində CH_3-CH_2- qrupun olmasını göstərir. Asetil törəmənin (Şəkil 8) ^{13}C NMR; (Şəkil 9) ^{13}C Dept 90 və (Şəkil 10) ^{13}C Dept135 spektrləri göstərilmişdir.

Karboksil ($-\text{COOH}$) qrupunun tədqiq olunan maddənin molekulunda yerini müzakirə edərək qeyd edək ki, $-\text{COOH}$ qrup C-20-karbon atomuna birləşmişdir. Hər hansı başqa vəziyyətdə metil, metilen, metin və protonlaşmamış karbon atomlarını xarakterizə edən siqnalların sayı fərqli olacaq. Məsələn, əgər $-\text{COOH}$ qrupu C-26 olarsa, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$, $>\text{C}<$ atomların sayı uyğun olaraq 6, 10, 8, 6, C-20 isə, 5, 10, 9 və 5COOH- qrupun visinal və allil vəziyyətdə olan C-20 (55,34 m.h.) və C-19 (52,73 m.h.) siqnalların paramaqnit sürüşməsi yuxarıda irəli sürülən məntiqə uyğundur.

Beləliklə, İQ-, UB-, ^1H , ^{13}C NMR, ^{13}C Dept135 və ^{13}C Dept90 spektrlərin aşkarlanmasından alınan məlumatlara əsaslanaraq fraksinosterinə 24β-etilxolest-20-karboksi-6(7),8(9)-dien-3β-ol(I), və ya 24β-etilxolest-20-karboksi-8(9),11(12)-dien-3β-ol (II) quruluş formulu təklif oluna bilər.

Qeyd etmək lazımdır ki, UB-spektrdə müəyyən edilmiş maksimum 206 nm eyni tsikldə olan sis-konyuqasiyada olan ikiqat rabitələri homonulyar dien xarakterizə edir (Šuchy et al., 1964). (Şəkil 11).



Bu səbəbdən fraksinosterin üçün 24β-etilxolest-20-karboksi-6(7),8(9)-dien-3β-ol quruluş formulu (I) təyin edilmişdir.

NƏTİCƏ

Abşeron ərazisindən yığılmış *Fraxinus excelsior* L. meyvələrinin spirtli ekstraktından tərkibi $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{O}_3$ ə.t 232-234°C olan kristal maddə alın-

mışdır. Kimyəvi və spektral (^1H NMR, ^{13}C və ^{13}C NMR Dept135 və 90 spektrlərinin aşkarlanmasından alınan nəticələr əsasında tədqiq etdiyimiz fraksinosterin 24β-etilxolest-20-karboksi-6(7),8(9)-dien-3β-ol quruluşuna malikdir.

ƏDƏBİYYAT

- Дикорастущие полезные растения России (2001) Санкт-Петербург: с. 286-387.
- Каррыев М.О., Артемьева М.В., Баева Р.Т. Киселева В.В., Наби-заде Л.И., Оразмухамедова Н.О. (1991) Фармакохимия лекарственных растений Туркменистана. Ашхабад: Илым, 208 с.
- Растительные ресурсы СССР(1988) Ленинград: Наука, с. 191-194.
- Серкерев С.В., Мехтиева А.Н. (2009) Новый компонент *Eupatorium cannabinum*. *Химия природных соединений*, **3**: 318-320.
- Серкерев С.В., Мустафаева С.Дж. (2009) Новый компонент *Achillea filipendulina* Lam. *Химия растит. сырья*, **2**: 101-103.
- Серкерев С.В., Ибрагимова С.И. (2014) Новое стероидное соединение из *Artemisia abrotanum*. *Химия природных соединений*, **3**: 414-415.
- Стоянов Н.(1972) Нашите лекарственни растения. В 2-х томах. 2-ое изд. София, **ч. 1**: 344.
- Флора Азербайджана (1952) Баку: АН Аз.ССР, **Т. 7**: 76.
- Ходжай Я.И., Оболенцева Г.В., Прокопенко А.П. (1966) Токсикология. **2**: 156.
- Šuchy M., Herout V., Šorm F. (1964) On terpenes. CLXV. Proof of structure of guaianolides artabsin and arborescin. *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **29(8)**: 1829.

О Новом Стероидном Соединении Из Плодов *Fraxinus excelsior*

С.В. Серкерев¹, Э.Г. Керимли²

¹Институт ботаники НАНА

²Азербайджанский медицинский университет

Из спиртового экстракта плодов *Fraxinus excelsior* L., собранных на Апшероне выделено кристаллическое вещество состава $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{O}_3$ с т.пл. 232-234°C. На основании химических и спектральных (ИК-, ЯМР ^{13}C , Dept 135 и Dept 90) данных установлено, что фраксиностерин имеет строение 24β-этилхолеста-20-карбоксии-6(7),8(9)-диен-3β-ола.

Ключевые слова: *Fraxinus excelsior*, плоды, экстракция, стероид, ЯМР ^{13}C , Dept90, Dept 135, ацелирование, химсдвиг

A New Steroid Compound From The *Fraxinus excelsior* Fruit

S.V. Serkerov¹, E.H. Kerimli²

¹ *Institute of Botany, ANAS*

² *Azerbaijan Medical University*

From the alcoholic extract of *Fraxinus excelsior* L., collected in Absheron a crystalline compound with the elemental composition of C₂₉H₄₆O₃ and m.p. of 232-234°C was isolated. On the basis of chemical and spectral (IR, ¹³C NMR, Dept 90 and Dept135) data the structure of 24β-ethylcholesta-20-carboxy-6(7),8(9)-diene-3β-ol was proposed for the studied substance.

Key words: *Fraxinus excelsior*, fruit, extraction, steroid, ¹³C NMR, Dept90, Dept 135, acetylation, chemical shift