

UOT 547.917+547.918

**SÜRÜNƏN DƏMİRTİKANIN AZ VƏ ORTA
POLYAR STEROİD QLİKOZİDLƏRİNİN KİMYƏVİ TƏDQIQI****Q.B.İskəndərov, K.F.Hüseynquliyeva**

Azərbaycan Tibb Universiteti, Ümumi və toksikoloji kimya kafedrası
AZ 1007 Bakı, Bakıxanov küçəsi, 23; e-mail: k-f-h-82@mail.ru

Məqalədə sürünən dəmirtikan Tribulus terrestris L. bitkisindən alınan az və orta polyarlığa malik fərdi steroid qlikozidlərinin kimyəvi quruluşlarının müəyyən edilməsinə həsr olunmuş eksperiment tədqiqatların nəticələri şərh edilir. Bu qlikozidlər şərti olaraq A, B və C qlikozidləri kimi adlandırılmışdır. Kimyəvi tədqiqat üsulları, İQ-spektroskopiya və nazik təbəqə üzərində xromatoqrafiya analiz metodlarından istifadə etməklə A, B və C qlikozidlərinin kimyəvi quruluşları müəyyən olunub. A qlikozidi monoizid olub, 3-O-β-D-qlükopiranozid diosgenin quruluşuna malikdir. B qlikozidi də monoiziddir və 3-O-α-L-ramnopiranozid ruskogenin kimi müəyyən olundu. C qlikozidi trioziddir, quruluşu 3-O-α-L-ramnopiranozil (1→4) – [α-L-ramnopiranozil-(1→2)] – β-D-qlükopiranozid diosgenin kimi təqdim edildi.

Açar sözlər: sürünən dəmirtikan, steroid qlikozidlər, diosgenin, ruskogenin.

Sürünən dəmirtikan *Tribulus terrestris* L. bitkisinin tibbi və toksikoloji əhəmiyyəti, həmçinin onun bioloji fəal maddələri olan steroid saponinlərin tədqiqi perspektivləri haqqında ilkin məlumatları təqdim etmişik [1]. Sonrakı eksperiment tədqiqatlarımız nəticəsində [2] bitki xammalının tərkibində 6 steroid saponin olduğu müəyyən edilmiş və həmin maddələr xammaldan fraksiyalı ekstraksiya üsulu ilə təcrid edilmişdir. Beləliklə, xammaldan 3 saponinli fraksiya əldə olunmuşdur:

1) xammaldan 1 hissə xloroform və 9 hissə 95%-li etanol qarışığı ilə ekstraksiya edilən az polyarlığa malik steroid saponin fraksiyası – 2 maddədən ibarət olub şərti olaraq A və B qlikozidləri kimi qəbul edilmişdir. Adsorbsiyalı boru xromatoqrafiya üsulundan

istifadə etməklə A və B qlikozidləri fərdi şəkildə alınmışdır [2].

2) xammaldan 95%-li etanolla ekstraksiya edilən orta polyarlığa malik steroid saponin fraksiyası, yalnız 1 maddədən – C qlikozidindən ibarətdir.

3) xammaldan 50%-li etanolla ekstraksiya edilən daha polyar steroid saponin fraksiyası – D, E və F qlikozidləri olmaqla 3 maddədən ibarətdir.

Biz az və orta polyarlığa malik fərdi qlikozidlərin kimyəvi cəhətdən tədqiq etməyi qarşımıza məqsəd qoyduq. Steroid qlikozidlərin kimyəvi cəhətdən tədqiq edilməsinə həsr edilmiş eksperimentlərin nəticələri bu məqalədə təqdim edilir.

MATERIAL VƏ METODLAR

Eksperiment tədqiqatlar aparmaq üçün sürünən dəmirtikan bitkisindən alınmış az və orta polyarlığa malik fərdi A, B və C qlikozidləri istifadə olundu [2]. Maddələrin fərdiliyi və saflığı nazik təbəqəli xromatoqrafiya üsulu ilə yoxlanıldı. Hərəkətsiz faza kimi silufol (Çexiya) və sorbfil (Rusiya)

lövhləri istifadə olundu. Hərəkətli faza kimi müxtəlif həlledici qarışıqları götürüldü: I sistem – xloroform-metanol-su (65:35:10); II sistem – 10%-li sirkə turşusu ilə doymuş n-butanol; III sistem – xloroform-metanol-etanol (4:1:1); IV sistem – xloroform-petroleyn efiri-aseton (20:20:5); V sistem – etilasetat-izopropanol-su

(65:23:12); VI sistem – benzol-metanol-sirkə turşusu (1:3:1); VII sistem – toluol-etanol (10:1); VIII sistem – benzol-aseton (3:1).

Steroid qlikozidlər, sapogeninlər və tam metilləşdirilmiş qlikozidə məxsus ləkələrin aşkar edilməsi Sanye reaktivi ilə aparıldı [2]. Monosaxaridlər isə qatı sulfat turşusu və ya o-toluidinsalisilat ilə aşkarlandı [3]. Axırncı halda monosaxaridlərə mənsub xromatoqram – lövhə quruducu şkafda 100-110°C temperaturda 3-5 dəqiqə qızdırıldı [4]. Maddələrin ərimə temperaturları Kofler qurğusunda, xüsusi fırlatma isə П-161 tipli polyarimetrlə təyin edildi. Xromatoqramların və maddələrin qurudulması xüsusi quruducu şkafda müvafiq temperatur rejiminə əməl etməklə aparıldı. İQ-spektrlərin çəkilməsi və həmçinin kimyəvi tədqiqatların bəzi fraqmentləri Rusiya Elmlər Akademiyasının A.N.Nesmeyanov adına Element Üzvi Birləşmələr İnstitutunda aparıldı.

A qlikozidinin turşu hidrolizi [3-5]. 0.2 qr A qlikozidi 10 ml 95 %-li etanolda həll edildi, üzərinə 50 ml 5%-li sulfat turşusu məhlulu əlavə olundu və qarışıq yumrudibli əks soyuducuya malik kolbada su hamamı üzərində qızdırıldı. Hər yarım saat keçdikdə hidroliz prosesinin gedişi nazik təbəqəli xromatoqrafiya üsulu ilə yoxlanıldı. Hidroliz prosesinə 2.5 saat vaxt sərf olundu. Proses tam axıra çatdıqda reaksiya mühitinə 200 ml su əlavə olundu və 1 saat sakit buraxıldı. Qarışıq kağız süzgəcdən süzüldü. A qlikozidinin karbohidrat tərkibini müəyyən etmək üçün filtrat saxlanıldı. Süzgəc üzərindəki çöküntü təmizlənmiş su ilə tam neytral reaksiya alınana qədər (universal indikator kağızına görə) yuyuldu. Çöküntü qıfla birlikdə quruducu şkafda 90° C temperaturda tam quruduldu. Quru qalıq 95 %-li etanol vasitəsilə kristallaşdırıldı. Ağ rəngli kristallik sapogenin alındı və fiziki-kimyəvi xassələri araşdırıldı. Nazik təbəqə üzərində xromatoqrafiya üsulu ilə IV həlledici qarışığı sistemində onun fərdi olduğu sübut edildi. R_f – 0.75-0.80. Məlum steroid sapogeninlərinin standart nümunələrindən diosgeninə tam müvafiq gəldi.

Hidrolizatın tədqiqatı. Sapogenini ayırdıqdan sonra turş reaksiyalı sulu filtrat təzə

çökdürülmüş barium karbonatla neytrallaşdırıldı. Barium sulfat çöküntüsü süzgəc kağızı vasitəsilə sulu məhluldan ayrıldı. Sulu məhlul şərbətəbənzər kütlə alınana qədər su hamamı üzərində buxarlandırıldı. Qalıq – V və VI həlledici qarışığı sistemlərində məlum monosaxarid nümunələri istifadə etməklə xromatoqrafik tədqiqata uğradıldı.

A qlikozidinin analitik hidrolizi [6]. Dəqiq kütləyə malik A qlikozidi 10 ml 95%-li etanolda həll edildi, məhlul üzərinə 50 ml 5%-li sulfat turşusu məhlulu əlavə olundu, yuxarıda göstərilən qayda üzrə hidrolizə uğradıldı. Müvafiq əməliyyatlardan sonra alınan təmiz sapogeninin dəqiq kütləsi analitik tərəzidə müəyyən olundu və 10 ml 95%-li etanolda həll edildi. Məhluldan 1 ml götürüldü və fotometrik üsulla sapogeninin miqdarı təyinatı aparıldı [7].

B qlikozidinin hidrolizi. A qlikozidinin hidrolizi aparıldığı şəraitdə yerinə yetirildi. Hidrolizin tam axıra çatması 3 saata başa gəldi. Alınan sapogeninin fiziki-kimyəvi göstəriciləri analoji şəraitdə təyin olundu. Nazik təbəqəli xromatoqrafiya üsulu ilə IV sistem istifadə etməklə məlum steroid sapogeninlərinin nümunələri iştirakında B qlikozidinin sapogenini paralel tədqiqata uğradıldı. Sapogeninin İQ-spektri də çəkildi və araşdırıldı. B qlikozidinin hidrolizatı da analoji şəraitdə işlənilirdi. Monosaxarid nümunələri istifadə etməklə nazik təbəqəli xromatoqrafiya üsulu əsasında V və VI sistemlərdə hidrolizat qalığı tədqiq olundu.

B qlikozidinin analitik hidrolizi. A qlikozidində olduğu kimi yerinə yetirildi. Hidroliz nəticəsində alınan sapogeninin miqdarı göstərdiyimiz üsullarla (çəki və fotometriya) təyin edildi.

C qlikozidinin turşu hidrolizi. Analoji qaydada aparıldı. Proses 7 saat ərzində başa çatdı. Hidrolizin gedişinə nəzarət, müvafiq əməliyyatlardan sonra əldə olunan sapogeninin tədqiqi və hidrolizatın monosaxarid tərkibinin araşdırılması əvvəl göstərdiyimiz qaydalar əsasında yerinə yetirildi. Tədqiq olunan hidrolizatla paralel aşkar edilən monosaxaridlərin müxtəlif ekvimolyar nisbətə

(1:1, 1:2, 1:3, 2:3 və s.) süni qarışıqları hazırlandı və analoji şəraitdə nazik təbəqəli xromatoqrafiya üsulu ilə V və VI sistemlərdə tədqiq edildi.

C qlikozidinin analitik hidrolizi. A qlikozidində olduğu kimi aparıldı. Ayrılan sapogeninin miqdarı çəki və fotometriya üsulları əsasında müəyyən olundu.

C qlikozidinin mülayim şəraitdə qismən hidrolizi [3, 8]. 0.1 qr C qlikozidinin 10 ml 95%-li etanolda məhlulu üzərinə 40 ml 0.5%-li sulfat turşusu məhlulu əlavə edildi və əks soyuducuya malik yumrudibli kolbada su hamamı üzərində 2 saat hidroliz edildi. Reaksiya mühiti 100 ml su ilə duruldu, tam soyuduqdan sonra 100 ml n-butanolla ekstraksiya olundu. n-Butanollu məhlul vakuum altında tam quruduldu. Alınan qalıq 10 ml 95%-li etanolda həll edildi və I-III sistemlər istifadə edilməklə nazik təbəqəli xromatoqrafiya üsulu ilə tədqiq olundu. n-Butanollu çıxarışı ayırdıqdan sonra sulu faza su hamamı üzərində şərbətəbənzər kütlə alınana qədər buxarlandırıldı və V, VI sistemlərdə nazik təbəqəli xromatoqrafiya üsulu ilə tədqiq edildi.

C qlikozidinin tam metilləşdirilməsi (Hakomori üsulu) [3, 8]. 0.1 qr C qlikozidinin 8 ml dimetilsulfoksiddə məhlulu üzərinə 30

dəqiqə müntəzəm qarışdırmaq şərtilə az-az paylarla 100 mq natrium-hidrid, sonra isə 10 ml metil-yodid əlavə edildi. Reaksiya mühiti yenidən 4 saat qarışdırıldı və 75 ml natrium-tiosulfatın doymuş sulu məhlulu üzərinə əlavə edildi. Sulu məhlul 5 dəfə hər dəfə 15 ml xloroformla ekstraksiya edildi. Xloroformlu çıxarışlar birləşdirildi, bərabər həcm su ilə 2 dəfə yuyuldu. Xloroformlu çıxarışdan üzvi həlledici tam qovuldu. Qalıq nazik təbəqəli xromatoqrafiya üsulu ilə VII və VIII sistemlərdə araşdırıldı. Metilləşmə prosesi tam axıra çatmadığı üçün bu proses yenidən təkrar olundu. C qlikozidinin tam metilləşməsi xromatoqrafiya üsulu ilə sübut edildikdən sonra hidroliz aparıldı.

Tam metilləşdirilmiş C qlikozidinin hidrolizi. Tam metilləşmiş C qlikozidi üzərinə 30 ml 5%-li sulfat turşusu əlavə olundu və əks soyuducuya malik yumrudibli kolbada su hamamı üzərində 3 saat qızdırıldı. Sonra qarışıq bərabər həcmli su ilə duruldu, sapogenin süzəgcdən ayrıldı. Filtrat barium-karbonatla tam neytrallaşdırıldıqdan sonra, su hamamı üzərində şərbətəbənzər kütlə alınana kimi qatılaşdırıldı, VIII həlledici qarışıqları sistemində nazik təbəqəli xromatoqrafiya üsulu ilə tədqiqata uğradıldı.

NƏTİCƏLƏR VƏ MÜZAKİRƏLƏR

Sürünən dəmirtikan bitkisindən əvəllər əldə etdiyimiz [2] az və orta polyarlıq dərəcəsinə malik steroid qlikozidlərin nazik təbəqəli xromatoqrafiya üsulu ilə I, II və III sistemlərdə tədqiq edilməsi sübut edir ki, A, B və C qlikozidləri saf və fərdi maddələrdir. A qlikozidi $C_{33}H_{52}O_8$, molekul kütləsi 576, ərimə temperaturu $260-262^{\circ}C$, $[\alpha]_D^{20} - 102^{\circ}$ (c 0.08; 95%-li etanol); B qlikozidi $C_{33}H_{52}O_8$, molekul kütləsi 576, ərimə temperaturu $272-274^{\circ}C$, $[\alpha]_D^{20} - 108^{\circ}$ (c 0.05; 95%-li etanol); C qlikozidi $C_{45}H_{72}O_{16}$, molekul kütləsi 868, ərimə temperaturu $298-300^{\circ}C$, $[\alpha]_D^{20} - 101^{\circ}$ (c 0.21; 95%-li etanol).

A qlikozidinin kimyəvi tərkibini araşdırmaq, sapogenin və karbohidrat zəncirini təmsil edən monosaxarid qalığını müəyyən etmək üçün onu turş mühitdə hidroliz etməli olduq. Müvafiq əməliyyatlardan sonra əldə olunan sapogenin $C_{27}H_{42}O_3$, nazik təbəqə üzərində xromatoqrafiya üsulu ilə diosgenin kimi identifikasiya edildi, ərimə temperaturu $202-204^{\circ}C$, $[\alpha]_D^{20} - 120^{\circ}$ (c 0.1; xloroform). İQ-spektri diosgeninin İQ-spektrinə tam uyğun gəlir. İQ-spektrdə $850, 900, 920, 980\text{ sm}^{-1}$ udma zolaqları spirostan sıralı steroid sapogenlərə məxsusdur, həmçinin 900 sm^{-1} -dəki zolağın 920 sm^{-1} -dəki zolağa nisbətən intensivliyin bir neçə dəfə çox olması maddənin izo-sapogeninlərə, yəni 25R – sıraya mənsub olduğunu bir daha

sübut edir [9,10]. İQ-spektrdə müşahidə olunan 3300-3400 sm^{-1} -dəki enli udma zolağı hidroksil qrupunun valent titrəyişinə müvafiqdir. Beləliklə, aparılan tədqiqatlar əsasında A qlikozidi sapogeninin diosgenin olması sübut olundu.

A qlikozidinin hidrolizati müvafiq əməliyyatlardan sonra xromatoqrafiya üsulu ilə araşdırıldı. Nazik təbəqə üzərində xromatoqrafiya üsulu ilə A qlikozidinin hidrolizatında yalnız bir monosaxarid D-qlükoza aşkar edildi. V həlledici qarışığı sistemində R_f 0.21, VI sistemdə isə R_f 0.65 müəyyən olundu. Deməli, A qlikozidinin karbohidrat zəncirinin tərkibinə daxil olan monosaxarid yalnız D-qlükozadan ibarətdir.

A qlikozidinin karbohidrat zəncirinin tərkibinə daxil olan D-qlükoza molekullarının sayını ekvimolyar nisbətlər qaydası əsasında müəyyən etmək qeyri-mümkün olduğu üçün digər tədqiqat üsullarına müraciət etməli olduq. Belə ki, A qlikozidinin karbohidrat zəncirinin tərkibinə daxil olan D-qlükoza molekullarının sayını müəyyən etmək üçün qlikozidin molekul kütləsini təyin etmək lazım gəlir. Bunu isə qlikozidi analitik şəraitdə hidroliz etməklə müəyyən etməli olduq. Hidroliz nəticəsində alınan diosgeninin miqdarı təyini qravimetriya(çəki) və fotometriya üsulları əsasında yerinə yetirildi. Sapogeninin çıxım miqdarına görə qlikozidin molekul kütləsi hesablandı. Eksperiment tədqiqatların nəticələri 1 saylı cədvəldə təqdim edilir.

Cədvəl 1. Qlikozidlərin analitik hidrolizinin nəticələri

Qlikozidlər	Qlikozidin kütləsi, qr	Sapogeninin kütləsi, qr		Qlikozidin molekul kütləsi	Qlikozidin kimyəvi tərkibi	Monosaxarid tərkibi
		Çəki üsulu	Fotometriya üsulu			
A	0.1521	0.1084	0.1093	576	$C_{33}H_{52}O_8$	1 mol D-qlükoza
A	0.2013	0.1443	0.1447	576	$C_{33}H_{52}O_8$	
A	0.2488	0.1786	0.1788	576	$C_{33}H_{52}O_8$	
B	0.1226	0.0912	0.0915	576	$C_{33}H_{52}O_8$	1 mol L-ramnoza
B	0.1848	0.1377	0.1380	576	$C_{33}H_{52}O_8$	
B	0.2114	0.1576	0.1578	576	$C_{33}H_{52}O_8$	
C	0.2018	0.0961	0.0963	868	$C_{45}H_{72}O_{16}$	1 mol D-qlükoza, 2 mol L-ramnoza
C	0.2464	0.1172	0.1175	868	$C_{45}H_{72}O_{16}$	
C	0.2642	0.1258	0.1260	868	$C_{45}H_{72}O_{16}$	

Cədvəldən göründüyü kimi A qlikozidinin karbohidrat zəncirinin tərkibi yalnız bir molekul D-qlükoza ilə təmsil olunur. Deməli A qlikozidi diosgeninin monozididir. A qlikozidi molekulundakı qlikozid rabitəsinin konfigurasiyasını təyin etməklə onun tam kimyəvi quruluşunu müəyyən etmək mümkün olar.

B qlikozidinin kimyəvi quruluşunu müəyyən etmək üçün turşu hidrolizi aparıldı və

alınan məhsullar tədqiq edildi. B qlikozidinin sapogenini $C_{27}H_{42}O_4$, ərimə temperaturu 202-203°C, xüsusi fırlatma $[\alpha]_D^{20} - 117^\circ$ (c 0,1; xloroform). İQ-spektrində steroid sapogeninlərin spiroketal nüvəsi (850, 900-920, 970 sm^{-1}) və hidroksil qrupları (3300-3400 sm^{-1}) üçün xas olan daha enli udma zolağı aşkar edilir və standart ruskogenin nümunəsinin İQ-spektri ilə tam üst-üstə düşür. Nazik təbəqəli xromatoqrafiya üsulu ilə IV sistemdə

araşdırılması da həmin sapogeninin ruskogenin olduğunu bir daha sübut edir (R_f 0.16-0.20).

Beləliklə, B qlikozidinin sapogenini ərimə temperaturu, xüsusi fırlatma, xromatoqrafik tədqiqatlar əsasında və İQ-spektrə görə ruskogenin kimi müəyyən olundu.

B qlikozidinin hidrolizatının nazik təbəqə üzərində V və VI həlledici sistemlərində xromatoqrafik tədqiqi göstərir ki, onun karbohidrat zəncirinin tərkibində yalnız L-ramnoza vardır. Həmin sistemlərdə R_f -lərin ədədi qiymətləri müvafiq olaraq 0.65 və 0.71-ə bərabərdir. Karbohidrat zəncirinin tərkibinə daxil olan L-ramnoza molekullarının sayı B qlikozidinin analitik şəraitdə hidrolizinin nəticəsinə və onun molekul kütləsinə görə müəyyən olundu. 1 sayılı cədvəldən göründüyü kimi B qlikozidinin tərkibinə yalnız bir molekul L-ramnoza daxildir. Deməli, B qlikozidi də monoziddir.

C qlikozidinin molekulu təşkil edən geninin təbiətini və karbohidrat zəncirinin monosaxarid tərkibini müəyyən etmək üçün turşu hidrolizindən istifadə etdik. Müvafiq əməliyyatlardan sonra hidrolizatın bərk fazasından alınan genin bir çox fiziki-kimyəvi göstəriciləri – ərimə temperaturu, xüsusi fırlatma, İQ-spektr və həmçinin nazik təbəqəli xromatoqrafiya üsulu ilə IV sistem istifadə etməklə aparılan tədqiqatlar əsasında diosgenin kimi identifikasiya olundu. Yəni A qlikozidini təmsil edən geninlə eynidir. Hidrolizatın maye fazasını neytrallaşdırdıqdan sonra nazik təbəqəli xromatoqrafiya üsulu ilə V və VI sistemlərdə məlum monosaxarid nümunələri istifadə etməklə C qlikozidinin karbohidrat zəncirinin monosaxarid tərkibi kimi D-qlükoza və L-

ramnoza aşkar edildi. Göstərilən monosaxarid molekullarının sayını müəyyən etmək üçün ilkin sınaqlarda həmin monosaxaridlərin ekvimolyar nisbətdə hazırlanmış müxtəlif süni qarışıqları paralel olaraq göstərilən sistemlərdə xromatoqrafik tədqiqata uğradıldı. Bu ilkin tədqiqatlar C qlikozidinin karbohidrat zəncirində D-qlükoza və L-ramnoza monosaxaridlərinin molekullarının 1:2 nisbətində olduğunu güman etməyə əsas verdi. Bunu təsdiq etmək üçün C qlikozidinin molekul kütləsini müəyyən etmək lazım gəldi. Məqsədə nail olmaq üçün C qlikozidi analitik şəraitdə hidrolizə uğradıldı, alınan diosgeninin miqdarı təyini çəki və fotometriya üsulları əsasında müəyyən olundu. Diosgeninin miqdarına əsasən C qlikozidinin molekul kütləsi təyin edildi. Monosaxarid molekullarının sayı isə C qlikozidinin molekul kütləsinə əsasən aşkarlandı. Tədqiqatların nəticəsi 1 sayılı cədvəldə təqdim edilmişdir. Cədvəldən göründüyü kimi C qlikozidi trioqid olub, karbohidrat zəncirinin tərkibi 1 mol D-qlükoza və 2 mol L-ramnoza ilə təmsil olunur.

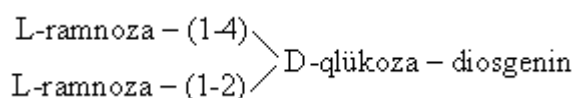
Növbəti tədqiqatlar bilavasitə diosgeninlə birləşən monosaxaridi müəyyən etmək istiqamətində aparıldı. Bunu həyata keçirmək üçün C qlikozidi mülayim şəraitdə qismən hidrolizə uğradıldı. Nazik təbəqəli xromatoqrafiya üsulu ilə hidrolizatın bərk fazasında üç maddə – A qlikozidi, C qlikozidinin progenini və C qlikozidinin bilavasitə özü, maye fazada isə yalnız L-ramnoza aşkar edildi. C qlikozidinin progenini dedikdə turşu təsirindən tərkibindən 1 mol monosaxarid ayrılmış C qlikozidi, yəni bioqid nəzərdə tutulur. Tədqiqatların nəticələri 2 sayılı cədvəldə təqdim edilir.

Cədvəl 2. C qlikozidinin qismən hidrolizi məhsullarının xromatoqrafik tədqiqi

Maddələr		Sistemlərdə R_f -lərin ədədi qiyməti				
		I	II	III	V	VI
Bərk faza	A qlikozidi	0.86	0.92	0.94		
	Progenin	0.80	0.82	0.87		
	C qlikozidi	0.75	0.78	0.80		
Maye faza	L-ramnoza				0.65	0.71

C qlikozidinin qismən hidrolizi nəticəsində A qlikozidinin alınması onu göstərir ki, bilavasitə diosgeninlə D-qlükoza birləşir. L-ramnoza molekullarından biri D-qlükoza ilə birləşir, digərinin isə karbohidrat zəncirinin sonunda yerləşdiyini güman etməyə zəmin yaranır. İkinci variant isə hər iki L-ramnoza molekulalarının bilavasitə D-qlükoza ilə birləşməsinə güman etməkdir. Hidrolizatda sərbəst L-ramnozanın aşkar edilməsi də bunları güman etməyə əsas verir.

Bu ziddiyyətli məqamlara aydınlıq gətirmək üçün C qlikozidi tam metilləşdirildi və metilləşmiş qlikozid hidrolizə uğradıldı. Hidrolizatın maye fazası müvafiq əməliyyatlardan sonra VIII sistemdə xromatoqrafiya üsulu ilə araşdırıldı. 2 metilləşmiş monosaxarid aşkar olundu: 3,6-di-O-metilləşmiş-D-qlükoza və 2,3,4-tri-O-metil-L-ramnoza. Hidrolizatda natamam metilləşmiş 3,6-di-O-metil-D-qlükozanın aşkar edilməsi L-ramnoza molekulalarının hər ikisinin D-qlükoza ilə birləşdiyini göstərir. Göründüyü kimi L-ramnoza molekullarından biri D-qlükozanın 2-ci vəziyyətindəki hidroksil qrupu ilə, digəri isə 4-cü vəziyyətdəki hidroksil qrupu ilə birləşmişdir. Bunu həmçinin yalnız bir tam metilləşmiş məhsul 2,3,4-tri-O-metil-L-ramnozanın aşkar edilməsi də bir daha sübut edir. Beləliklə, C qlikozidi diosgeninin triozidi olub, karbohidrat zəncirində monosaxaridlər arasındakı rabitə bu cür təmsil olunur:



Hər üç qlikoziddə (A, B, C) qlikozid rabitələrinin konfigurasiyası müəyyən olunarsa onların kimyəvi quruluşlarını tam təqdim etmək olar. Bunu Klayn tərəfindən təklif edilmiş üsul [11], yəni maddələrin molekulyar fırlatma göstəricilərinin müqayisə qaydası əsasında yerinə yetirdik. Bu araşdırmalar 3 sayılı cədvəldə təqdim edilir.

Cədvəldən (3 sayılı) göründüyü kimi, A qlikozidi ilə diosgeninin molekulyar fırlatma fərqi (-90.7^0) ədədi qiymətcə metil-β-D-qlükopiranozidin molekulyar fırlatmasına daha yaxın olduğu üçün A qlikozidində diosgenin D-qlükoza ilə β-qlikozid rabitəsi vasitəsilə birləşmişdir. B qlikozidində isə molekulyar fırlatma fərqi ədədi qiymətcə metil-α-L-ramnopiranozidin molekulyar fırlatması ilə üst-üstə düşdüyündən B qlikozidinin molekulunda α-qlikozid rabitəsi mövcuddur. Həmin qayda üzrə C qlikozidi molekulundakı qlikozid rabitələrinin xarakterini müəyyən etmək olar. Belə ki, C və A qlikozidlərinin molekulyar fırlatma fərqi ədədi qiymətcə -289.2^0 -yə bərabərdir. Bu kəmiyyət isə 2 mol metil-α-L-ramnopiranozidin molekulyar fırlatmalarının cəminə, yəni -222^0 -yə yaxındır. Deməli C qlikozidinin molekulunda L-ramnozalar öz aralarında, həmçinin D-qlükoza ilə α-qlikozid rabitələri ilə birləşmiş olur.

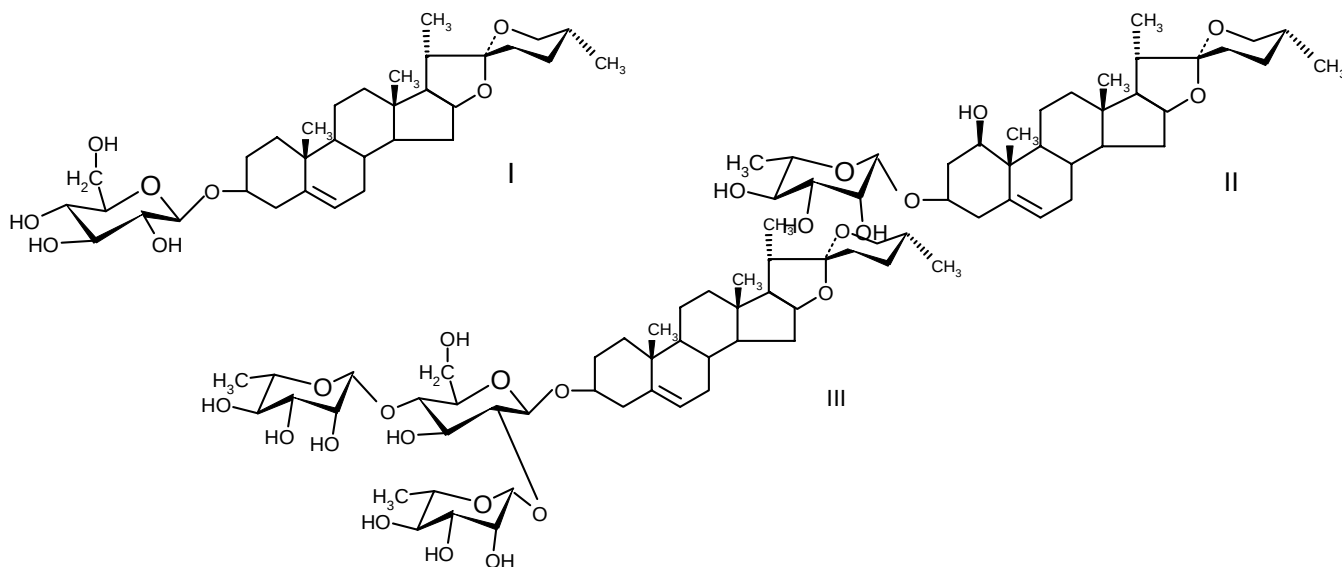
Cədvəl 3. Maddələrin molekulyar fırlatma göstəricilərinin müqayisəsi

Maddələr	$[M]_D$
A qlikozidi (M 576, $[\alpha]_D^{20} - 102^0$)	-587.5^0
Diosgenin (M 414, $[\alpha]_D^{20} - 120^0$)	-496.8^0
Metil – α – D – qlükopiranozid	$+307^0$
Metil – β – D – qlükopiranozid	-62^0
B qlikozidi (M 576, $[\alpha]_D^{20} - 108^0$)	-622^0
Ruskogenin (M 430, $[\alpha]_D^{20} - 117^0$)	-503^0

Metil – α – L – ramnopiranozid	-111^0
Metil – β – L – ramnopiranozid	$+17^0$
C qlikozidi (M 868, $[\alpha]_D^{20} - 101^0$)	-876.7^0

Beləliklə, apardığımız elmi araşdırmalar nəticəsində hər üç qlikozidin kimyəvi quruluşları tam müəyyən olundu. A qlikozidi (I) 3-O- β -D-qlükopiranozid diosgenin, B qlikozidi (II) 3-O- α -

L-ramnopiranozid ruskogenin, C qlikozidi (III) isə 3-O- α -L-ramnopiranozil-(1 $\rightarrow$ 4) – [α -L-ramnopiranozil-(1 $\rightarrow$ 2)] – β -D-qlükopiranozid diosgenin kimi xarakterizə edildi. Kimyəvi quruluşları aşağıdakı kimi təqdim olunur:



NƏTİCƏLƏR

1. Kimyəvi və fiziki-kimyəvi üsullar əsasında sürünən dəmirtikan bitkisinin az polyar A və B, orta polyar C steroid qlikozidlərinin kimyəvi quruluşları araşdırıldı.
2. A qlikozidi diosgeninin, B qlikozidi ruskogeninin monozidi, C qlikozidi isə diosgeninin triozididir.
3. Hər üç qlikozidin kimyəvi quruluşları tam müəyyən edildi.

ƏDƏBİYYAT

1. İskəndərov Q.B, Hüseynquliyeva K.F. Sürünən dəmirtikan *Tribulus terrestris* L. və onun tədqiqi perspektivləri. //Azər-

baycan Əczaçılıq və Farmakoterapiya jurnalı. 2011. № 2. s. 39-44.

// İskenderov G.B., Huseynquliyeva K.F. Surunen demirtikan *Tribulus terrestris* L. və

- onun tədqiqi perspektivləri. //Azerbaycan Eczachılıq və Farmakoterapiya jurnalı. 2011. № 2. s. 39-44.
2. İskəndərov Q.B., Hüseynquliyeva K.F. *Tribulus terrestris* L. bitkisinin fərdi saponinlərinin alınması. //Azərbaycan Metabolizm Jurnalı. 2012. № 1. s. 24-30.
// İskenderov G.B., Huseynquliyeva K.F. *Tribulus terrestris* L. bitkisinin fərdi saponinlərinin alınması. //Azerbaycan Metabolizm Jurnalı. 2012. № 1. s. 24-30.
 3. Патхуллаева М., Мжельская Л.Г., Абубакиров Н.К. Тритерпеновые гликозиды *Ladyginia bucharica* П. Строение ладыгинозидов А и В. //Химия природных соединений. 1972. № 4. с. 466-471.
// Патхуллаева М., Мжельская Л.Г., Абубакиров Н.К. Тритерпеновые гликозиды *Ladyginia bucharica* П. Строение ладыгинозидов А и В. //Химия природных соединений. 1972. № 4. с. 466-471.
 4. Агзамов М.А., Исаев М.И., Горовиц М.Б., Абубакиров Н.К. Тритерпеновые гликозиды *Astragalus* и их генины XXII. Циклоорбикозид А из *Astragalus orbiculatus*. //Химия природных соединений. 1986. № 6. с. 719.
// Агзамов М.А., Исаев М.И., Горовиц М.Б., Абубакиров Н.К. Тритерпеновые гликозиды *Astragalus* и их генины XXII. Циклоорбикозид А из *Astragalus orbiculatus*. //Химия природных соединений. 1986. № 6. с. 719.
 5. Толкачева Н.В., Шашков А.С., Чирва В.Я. Стероидные гликозиды лукович *Allium cyrillu*. //Химия природных соединений. 2012. № 2. с. 243-246.
// Толкачева Н.В., Шашков А.С., Чирва В.Я. Стероидные гликозиды лукович *Allium cyrillu*. //Химия природных соединений. 2012. № 2. с. 243-246.
 6. İskəndərov Q.B., Musayeva S.. Adı daşsarmaşığı meyvələrinin az polyar saponinlərinin kimyəvi tədqiqi. //Journal of Qafqaz University – Chemistry and Biology. 2013. № 1. p. 83-88.
// İskenderov G.B., Musayeva S. Adı daşsarmaşığı meyvələrinin az polyar saponinlərinin kimyəvi tədqiqi. //Journal of Qafqaz University – Chemistry and Biology. 2013. № 1. p. 83-88.
 7. Искендеров Г.Б., Мамедов Э.Ф. Хроматофотометрический метод определения метаболитов диосгенина в моче животных. //Azərbaycan Əczaçılıq Jurnalı. 2001. № 1-2. s. 31-33.
// Искендеров Г.Б., Мамедов Э.Ф. Хроматофотометрический метод определения метаболитов диосгенина в моче животных. //Azerbaycan Eczachilig Jurnalı. 2001. № 1-2. s. 31-33.
 8. Ходаков Г.В. Тритерпеновые и стероидные гликозиды рода *Melilotus* и их генины VI. Мелилотозид А₂ и адзукисапонин V из корней *Melilotus tauricus*. //Химия природных соединений. 2012. № 6. с. 906-907.
// Ходаков Г.В. Тритерпеновые и стероидные гликозиды рода *Melilotus* и их генины VI. Мелилотозид А₂ и адзукисапонин V из корней *Melilotus tauricus*. //Химия природных соединений. 2012. № 6. с. 906-907.
 9. Гвазава Л.Н., Киколадзе В.С. Стероидные сапогенины *Polygonatum polyanthemum* и *P. Glaberrimum*. //Химия природных соединений. 2012. № 5. с.811-812.
// Гвазава Л.Н., Киколадзе В.С. Стероидные сапогенины *Polygonatum polyanthemum* и *P. Glaberrimum*. //Химия природных соединений. 2012. № 5. с.811-812.
 10. Бенидзе М.М., Схиртладзе А.В., Кемертелидзе Э.П. Стероидные соединения стеблей *Yucca gloriosa*. // Химия природных соединений. 2012. № 3. с. 464-465.
// Бенидзе М.М., Схиртладзе А.В., Кемертелидзе Э.П. Стероидные соединения стеблей *Yucca gloriosa*. // Химия природных соединений. 2012. № 3. с. 464-465.

11. Klyne W. Optical Rotation "Determination of Organical structures by physical methods".
// Acad. Press., 1955. № 7. 98.

ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МАЛО- И СРЕДНЕПОЛЯРНЫХ СТЕРОИДНЫХ ГЛИКОЗИДОВ ЯКОРЦЕВ СТЕЛЮЩИХСЯ

Г.Б.Искендеров, К.Ф.Гусейнгулиева

В работе приводятся результаты экспериментальных исследований по установлению химического строения мало- и среднеполярных индивидуальных стероидных гликозидов, выделенных из растения якорцев стелющихся – Tribulus terrestris L. и условно обозначенных нами гликозидами А, В и С. С помощью химических методов исследования, ИК-спектроскопии и тонкослойной хроматографии установлено химическое строение гликозидов А, В и С. Гликозид А представляет собой монозид и имеет строение 3-О-β-D-глюкопиранозид диосгенина, гликозид В также является монозидом и охарактеризован как 3-О-α-L-рамнопиранозид рускогенина. Гликозид С – триозид и имеет строение 3-О-α-L-рамнопиранозил-(1→4)-[α-L-рамнопиранозил-(1→2)]-β-D-глюкопиранозид диосгенина.

Ключевые слова: якорцы стелющиеся, стероидные гликозиды, диосгенин, рускогенин.

CHEMICAL RESEARCH INTO OF LOW AND MEDIUM-POLAR STEROIDAL GLYCOSIDES OF TRIBULUS TERRESTRIS

G.B.Iskenderov, K.F.Huseyngulieva

The work provides results of experimental studies on the establishment of chemical structures of low and medium-polar individual steroid glycosides isolated from the plant Tribulus terrestris L. and conventionally defined by us as glycosides A, B and C. With the help of chemical methods of research, infrared spectroscopy and thin-layer chromatography, we established chemical structure of glycosides A, B and C. Glycosid A is a monozid with 3-O-β-D-glucopyranoside structure of diosgenin. Note that glycoside B is also monozid and characterized as 3-O-α-L-ramnopyranoside of ruskogenin. Glycosid C is triozid with 3-O-α-L-ramnopyranosil-(1→4)-[α-L-ramnopyranosil-(1→2)]-β-D-qlucopyranosid structure of diosgenin.

Keywords: Tribulus terrestris, steroid glycosides, diosgenin, ruskoge.

Redaksiyaya daxil olub 26.05.2014.