УДК 547.97; 582.89

Кенешов Бакытбек Маматакимович,
химия илимдеринин кандидаты, химия жана химиялык технологиялар кафедрасынын доценти
Сарыбаева Анара,
магистр

FERULA CONOCAULA ӨСҮМДҮГҮНҮН ТЕРПЕНОИДДИК КУМАРИНДЕРИ

Кенешов Бакытбек Маматакимович,
кандидат химических наук,
доцент кафедры химии и химических технологий
Сарыбаева Анара,
магистр

ТЕРПЕНОИДНЫЕ КУМАРИНЫ FERULA CONOCAULA

Keneshov Bakytbek Mamatakimovich,
Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry and Chemical Technologies

Sarybaeva Anara,
Master

TERPENODS COUMARINES FERULA CONOCAULA

Ош мамлекеттик университети, Ош, Кыргыз Республикасы

Ошский государственный университет, Ош, Кыргызская Республика

Osh State University, Osh, Kyrgyz Republic

Аннотация. Макала Ош областынын жайлоолорунда өскөн Ferula Conocaula өсүмдүгүнүн терпеноиддик кумариндерин изилдөөнүн жыйынтыктарын камтыйт. Аталган өсүмдүк түрү Алай тоо кыркаларында кеңири таркалган. Байыртадан элдик медицинада: нерв, тери, тиш, аш казан ичеги оорууларын дарылоодо кеңири колдонулуп келген. Заманбап медицинада: бул өсүмдүктөн бөлүнүп алынган заттар жана порошок, эмульция, тундурмалары шамалдоодо, калтырап титирөөдө, нерв ооруларында, гинекологияда, какырык чыгаруучу ж.б. каражаттар катары колдонулат. Кыргызстанда өскөн Ferula Conocaula өсүмдүгүнүн химиялык курамын изилдөө боюнча маалыматтар жок. Ошондуктан биз Алай тоо кыркаларынын этегинде жайгашкан Ош областына караштуу Кара-Таш жайлоосунда өскөн бул өсүмдүктүн вегетациядан кийин казылып алынган тамырынын кумариндик курамын изилдөөнү баштаганбыз. Натыйжада терпеноиддик кумариндерге таандык төрт зат ажыратылып алынып, алардын биреөнүн физико-химиялык касиеттери изилденип, мурда тажикстандын флорасында өскөн ушул өсүмдүктөн бөлүнүп алынган **фероколин** заты менен идентификацияланды. Ferula Conocaula өсүмдүгүнүн химиялык курамын изилдөө улантылууда.

Ачкыч сөздөр: терпеноиддик кумариндер, экстракциялоо, фракциялоо, хроматография, химиялык модификации, оптикалык активдүүлүк, флюоресценция, идентификациялоо.

Аннотация. В статье приведены результаты исследования терпеноидных кумаринов растения Ferula Conocaula, произрастающего на пастбищах Ошской области. Этот вид растения широко распространен в Алайском хребте. С древних времен он широко используется в

народной медицине: для лечения нервных, кожных, стоматологических, желудочно-кишечных заболеваний. В современной медицине: выделенные из этого растения вещества и порошки, эмульсии, настойки применяются при метеоризме, треморе, нервных заболеваниях, гинекологии, в качестве отхаркивающих средств и т. д. Данные об изучении химического состава растения Ferula Conocaula, произрастающего в Кыргызстане, отсутствуют. Поэтому мы начали изучать кумариновый состав корней этого растения, произрастающего на пастбище Кара-Таш Ошской области, расположенном у подножия Алайского хребта, раскопанных после вегетативного периода. В результате выделены четыре вещества, относящиеся к терпеноидным кумаринам, изучены физико-химические свойства одного из них и он идентифицирован с веществом фероколином, ранее выделенным из этого растения, произрастающего во флоре Таджикистана. Изучение химического состава растения Ferula Conocaula продолжается.

Ключевые слова: терпеноидные кумарины, экстракция, фракционирование, хроматография, химическая модификация, оптическая активность, флуоресценция, идентификация.

Abstract. The article contains the results of the study of terpenoid coumarins of the Ferula Conocaula plant growing in the pastures of the Osh region. This plant species is widespread in the Alai mountain range. Since ancient times, it has been widely used in folk medicine: for the treatment of nervous, skin, dental, gastrointestinal diseases. In modern medicine: substances isolated from this plant and powders, emulsions, tinctures are used for flatulence, tremors, nervous diseases, gynecology, as expectorants, etc. There is no data on the study of the chemical composition of the Ferula Conocaula plant growing in Kyrgyzstan. Therefore, we began to study the coumarin composition of the roots of this plant grown in the Kara-Tash pasture of the Osh region, located at the foot of the Alai mountain range, excavated after vegetation. As a result, four substances belonging to terpenoid coumarins were isolated, the physicochemical properties of one of them were studied, and it was identified with the substance ferrocholine, previously isolated from this plant growing in the flora of Tajikistan. The study of the chemical composition of the plant Ferula Conocaula continues.

Keywords: Terpenoid coumarins, extraction, fractionation, chromatography, chemical modification, optical activity, fluorescence, identification.

Киришүү

Республикабыз эгемендүүлүккө ээ болгондон кийинки мезгилде экономикада, өндүрүштө, айыл чарбасында, медицинада ж.б. көп көйгөйлөр жаралды. Айрыкча медицина тармагында дары-дармектерге муктаждыктар көбөйүп, бул жаатта башка мамлекеттерден көз карандылык күчөдү.

Эзелтеден бери элдик медицинада (табыптар) көпчүлүк ооруларды дары өсүмдүктөр менен эле дабалап келишкен. Мындай өсүмдүктөр биздин флорада жетишерлик санда кездешишет. Бирок алардын биологиясы, жаратылыштык запасы, экологиясы, химиялык курамы жеткиликтүү изилденбей келүүдө. Бул жаатта башка өнүккөн мамлекеттер, биздин эле коңшу республикалар (Казакстан, Өзбекстан, Тажикстан) бир топ алдыга кетишкен.

Заманбап медицинада өсүмдүктөрдөн алынган дары каражаттарына болгон муктаждыктар жогорулап барууда. Бүткүл дүйнөлүк саламаттыкты сактоо уюмунун маалыматтары боюнча, азыркы дүйнө калкынын 80% ти дары өсүмдүктөрдөн алынган дары каражаттарын пайдаланууга кызыктар экендиги белгиленген. Себеби, өсүмдүктөрдө синтезделген заттар адам баласынын организмине жакын келип, кошумча терс таасири аз экендиги далилденген. Ушул багытта Республикабыздын флорасында кеңири таркалган, аз изилденген өсүмдүктөрдү химиялык жактан изилдөө, курамынан заттарды ажыратып алуу, алардын физикалык, химиялык касиеттерин үйрөнүү, биологиялык активдүүлүктөрүн аныктоо, аларды сарамжалдуулук менен адамзаттын туруктуу өнүгүүсүнө пайдалануу учурдагы актуалдуу маселелелердин бири катары саналат.

Кыргызстандын флорасы курамында түрдүү дарылык касиеттерге ээ болгон заттарды кармаган, элдик жана заманбап медицинада кеңири колдонулуп келе жаткан өсүмдүк түрлөрүнө өтө бай. Мисалы Р.В. Камелиндин (2002-ж) изилдөөлөрү боюнча флорабыз 140 тан ашуун уруунун 870-875

тукумун, 4100дөн ашуун түрүн камтыйт. Ошолордун ичинен 600 дөн ашууну дарылык касиетке ээ болуп, 62 түрү элдик медицинада же заманбап медицинада дары дармектерди алуу үчүн сырьё катары колдонулуп келүүдө [1]. Алардын ичинен чыгыш медицинасында өзгөчө орунду ээлеген, чатыр гүлдүүлөр уруусуна кирген, элдик медицинада байыртадан бери тиш, тери (витилиго же "ала" оорусунда), нерв, залалдуу шишиктерге каршы, өт, боор оруларында ж.б. колдонулуп келген ферула тукумундагы өсүмдүк түрлөрүнүн илимий жана практикалык мааниси чоң.

Заманбап медицинада ферула тукумундагы өсүмдүктөрдөн алынган кумарин жана анын туундуларын кармаган бир нече препараттар белгилүү: "Эскузан", "Эскузан ликвидум", "Эфлазид" (Германия), "Бероксан", "Аммифурин", "Псоберан", "Фловерин", "Сафинор", "Ферополол" ж.б.

Ферула тукумундагы түрлөрдүн химиялык курамын изилдөө боюнча, Өзбекстан Республикаынын илимден академиясына караштуу С.Ю. Юнусов атындагы Өсүмдүк заттарынын химиясы институнун окумуштуулары менен биргеликте ОшМУнун жана ОшГПУнун окумуштуулары (Кенешов Б.М., Бабеков А.У.) тарабынан илимий изилдөөлөр жүргүзүлүп келүүдө. Натыйжада 15тен ашуун түрүнүн химиялык курамы изилденип, Эл аралык жана жергиликтүү басылмаларда бир нече макалалар жарык көргөн [2-10]. Бул макалада ошол изилдөөлөрдүн уландысы катары Кыргызстандын флорасында кеңири кездешкен Ferula Conocaula (Ферула конусостебельный, конус сабактуу чайыр) түрүнүн химиялык курамын изилдөөнүн жыйынтыктары берилген.

Изилдөө обьектиси. Квалификациялык жумуштун изилдөө обьектиси катары Ош областына караштуу Кара – Таш жайлоосунан вегетациялык мезгили аяктап калган кезде казылып алынган конус сабактуу ферула (Ferula conocaula) **өсүмдүгүнүн тамыры алынды. Бул өсүмдүк Кыргызстандын флорасында кеңири кездешип,** адабияттык маалыматтарды анализдегенде химиялык курамын изилдөө боюнча материалдар жок болуп чыкты. Ошондуктан биз жогоруда аталган өсүмдүктүн тамырынын кумариндик курамын изилдөөнү максат кылып алдык.

Колдонулган методдор. Өсүмдүктүн тамырынан кумариндердин суммасын ажыратып алууда экстракциялоо методу колдонулуп, экстрагент катары 75%түү этанол пайдаланылды.

Экстракттын курамы татаал болгондуктан кумариндердин суммасы уюлдуулугу түрдүүчө болгон органикалык эриткичтерде (диэтил эфирде, этилацетатта, Н-бутанолдо) фракциялоо методу менен ажыратылды.

Фракциялардан индивидуалдык кумариндерди ажыратып алууда колонкалуу храматография (КХ) методу колдонулуп, адсорбент катары "КСК" маркасындагы силикагель пайдаланылды.

Алынган заттардын тазалыгы жана Rf чоңдугу «Silufol UV-254» пластинкасындагы жука катмарлуу хроматография (ЖКХ) методу менен аныкталды.

Бөлүңүп алынган заттардын кумариндерге таандык экендиги: хроматограммалары УФ- жарыгында флуоресценцияланышы, кумариндерге тиешелүү сапаттык реакциялар аркылуу аныкталды.

Физикалык касиеттерин аныктоодо традициялык визуалдык методдор колдонулуп: түсү, жыты, даамы, криссталдык абалы, эригичтүүлүгү, эрүү температуралары, оптикалык активдүүлүгү аныкталды.

Химиялык касиеттерин текшерүүдө сапаттык реакциялардан: чөктүрүү, кистоталык гидролиз, щелочтык ажыратуу, метилдөө, ацетилдөө кычкылдандыруу-калыбына келтирүү реакциялары жүргүзүлдү.

Бөлүнүп алынган заттардын оптикалык активдүүлүгү Polomat A поляриметринде аныкталды.

Бөлүнүп алынган заттарды идентификациялоо мурда башка өсүмдүктөрдөн алынган таза заттардын үлгүлөрүнө, физико-химиялык турактуулуктарына салыштыруу аркылуу жүргүзүлдү.

Эксперименталдык жумуштар

1. **Өсүмдүк тамырынан кумариндердин суммасын бөлүп алуу**

Изилдөөгө даярдалган сырьёдон 350 грамм алып, жарык өткөрбөгөн айнек идиште 75%түү этанолдо экстракцияланды. Пайда болгон экстракт сүзүү жолу менен бөлүнүп алынып, 60-70^{0}C температурада ротордук бууландырып айдоочу аппаратта экстрагенти буулдандырылып, коймолжун масса

алынды. Экстракт 1:1 катышта суу менен суюлтулуп, уюлдуулугуна карай органикалык эриткичтерде: диэтил эфирде, этилацетатта жана Н-бутанолдо фракцияларга ажыратылды. ЖКХ методу менен текшергенде кумариндер этилацетат фракциясында байкалгандыктан ушул фракция колонкалуу хроматография методу менен бөлүштүрүлдү (1-схема).

1. **Этилацетат фракциясынан кумариндерди ажыратып алуу**

Этилацетат фракциясынан 3г алып, 3г силикагелге сиңирип кургатылды. Таза заттарды ажыратып алуу үчүн хроматографиялык колонкага (d=3см; h =100см; m(силикагель) = 100г.)) жайгаштырылып, петролейн эфир – хлороформ (2:1)системасы менен колонканы жууганда 8-14-элюаттардан хроматограммалары УФ-жарыгында көгүш түстө флюоресценцияланган кумариндерге мүнөздүү окшош заттар алынды. Бул затты идентификациялаганга чейин **FC-1** (**Ferula Conocaula -1**) деп атап турдук (1-схема).

FC-1 заты: бираз саргыч түстөгү, даамы ачуу, жаңы орулган чөп жыттанган майда кристалдык порошок. Сууда, спиртте эрибейт, хлороформдо, этилацетатта, ацетондо жакшы эрийт. Эрүү температурасы: Тэ (FC-1) **= 120-121^{0}C,** оптикалык активдүүлүгү $[\alpha]^{22}_D$ (FC-1) = -20; флуоресценциясы жана Rf чоңдугу: (ЖКХ методу, «Silufol UV-254» пластинкасында) Rf(FC-1)=0,42 болгон, УФ-жарыгында көгүш түстө флюоресценцияланган зат.

4. FC-1 затынын **химиялык касиеттери**

Бөлүнүп алынган FC-1 затынын кумариндерге тиешелүү экендигин аныктоо үчүн, кумариндерге мүнөздүү болгон бир нече сапаттык реакциялар жүргүзүлдү:

Щелочтук реакция. 50мл түбү томпок колбага заттын хлороформдогу эритмесинен 4-5-тамчы *алып, үстүнө натрийдин гидроксидинин NaOH 10%түү эритмесинен 4-5 тамчы кошуп суу банясында ысытылды. Эритменин сары түскө өтүшү бул заттын кумариндерге таандык экендигин билдирди.*

Кислоталык гидролиздөө. Жогорудагы щелочтык гидролиздөөдөн алынган сары түстөгү эритмени муздатып, үстүнө суюлтулган HCl эритмесинен тамчылатканда, эритменин чаңгылттанып кетиши, FC-1 затынын кумариндерге тиешелүү экендигин дагы бир жолу далилдеди.

Диазоттоштуруу реакциясы. FC-1 затынын этанолдук эритмесинен 1,0мл алып, *үстүнө натрий гидроксидинин NaOH 0,1 молярдуу эритмесинен кошуп, суу банясында 10 минута жай ысытылды. Аралашма муздагандан кийин үстүнө сульфанил кислотасынын жаңы даярдалаган диазоттолгон эритмесинен тамчылатканда кумариндерге мүнөздүү ток кызыл түскө өттү.*

Жогоруда эксперименттик алынган жыйынтыктардын баары алынган заттын кумариндерге таандык экендигин далилдейт.

1-схема

Ferula Conocaula өсүмдүгүнүн тамырынан кумариндерди бөлүп алуунун схемасы

Алынган сумманы суюлтуу 1:1

3. FC-1 затынын физикалык касиеттери

5. FC-1 затын **химиялык деструкциялоо.**

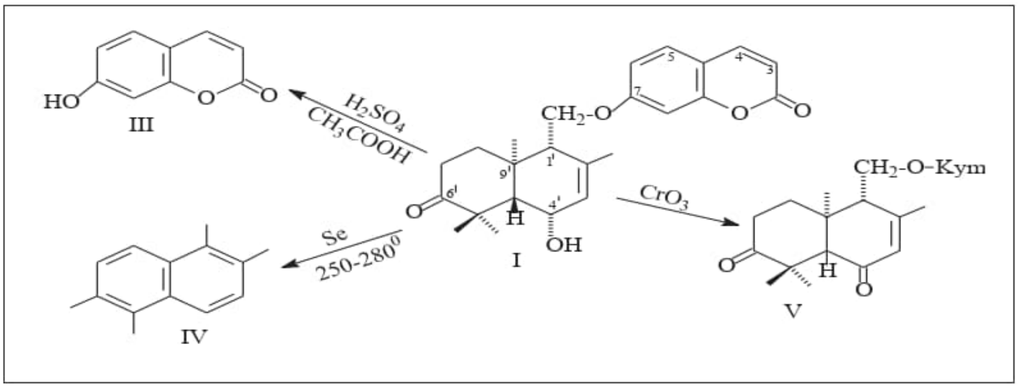
Кислоталык гидролиздөө. FC-1 затынан 0,01гр алып, оозу шлифтенген 50мл түбү тоголок колбага салынып, 2мл уксуз кислотасында эритилди. Анын үстүнө 2-3 мл конц. H_2SO_4 кошуп, 30минутага калтырылды. Алынган аралашма 1:1 катышка чейин суу менен суюлтурулду. Бөлгүч воронкага куюп, чайкоо менен 5,0 мл диэтиэфиринде фракцияланды. Фракция ажыратылып, 5%түү жегич калийдин эритмеси менен нейтралдаштырылды. Натыйжада щелочко эрип чыккан бөлүгүнөн Тэ=230-232^{0}C болгон умбеллиферон (III) заты алынды (2-схема).

Дегидрлөө. Жылуулукка чыдамдуу томпок түптүү колбага FC-1 затынын селен (Se) менен 1:1 катыштагы аралашмасын салып, алгач жай, кийин тез 250-260^{0}Ска чейин ысытылды. Алынган аралашма муздагандан кийин бөлгүч воронкада диэтил эфири менен экстрацияланды. Колонкада бөлүштүрүп, Тэ=112-113^{0}C болгон, 1,2,5,6 тетраметилнафталин (IV) алынды.

Хромдук кычкылдандыруу. FC-1 затынын хлороформдогу эритмесинен 4-5тамчы алып, үстүнө хром ангидридинен бираз салып ысытканда: химиялык курамы $C_{24}H_{26}O_5$, Тэ=150-152^{0}C, Мм= 394 болгон конфердион заты (V) алынды.

2-схема

FC-1 затын химиялык изилдөө схемасы



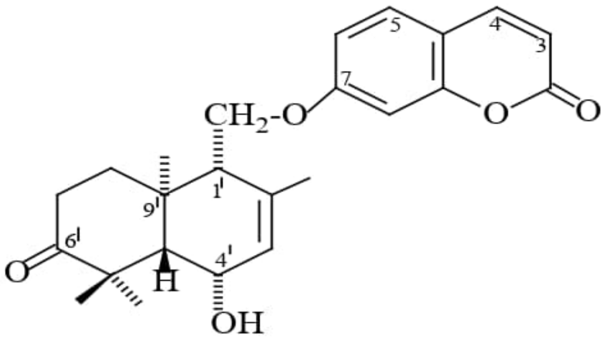
Жыйынтык

1. Ferula Conocaula **өсүмдүгүнүн тамырынан** FC-1 заты бөлүнүп алынды.

2. Ал заттын физикалык, химиялык касиеттери, физико-химиялык константалары (Тэ, Rf чоңдугу, оптикалык активдүүлүгү $[\propto]^{22}_{D}$) аныкталды.

3. Эксперименттик жыйынтыктар, адабияттык маалыматтарга салыштырылып, мурда Тажикстандын Могол-Тау капчыгайында өскөн ушул өсүмдүктөн бөлүнүп алынган химиялык курамы $C_{24}H_{28}O_5$ болгон **фероколин** заты менен идентификацияланды.

Фероколин затынын структуралык формуласы жана конфигурациясы



Колдонулган адабияттар:

1. Ботбаева М.М. Кыргызстандын өсүмдүктөр дүйнөсү (окуу китеп ЖОЖдор үчүн), -Б.:Айат,2011. -572б.

2. Бабеков А.У., Саидходжаев А.И., Кенешов Б.М. - Сложные эфиры Ferula kuhistanica. - химия природных соединений., 2000, №2, с. 174.

1. Бабеков А.У., Кенешов Б.М., Саидходжаев А.И. Терпеноиды Ferula Litwinowiana. Химия природн. соедин. №3, "ФАН". Ташкент, 1999. –С.405-406.

2. Бабеков А.У. Кенешов Б.М.Саидходжаев А.И. Терпеноидные кумарины Ferula Kokanica. Химия природн. соедин. №2, "ФАН". Ташкент, 2000. –С.175

3. Бабеков А.У. Кенешов Б.М.Саидходжаев А.И. Ferula Litwinowiana өсүмдүгүнүн кумариндерин изилдөө. Вестник ОшГУ 2001, серия Естественные науки №2, -С. 45-46

4. Бабеков А.У. Кенешов Б.М.Саидходжаев А.И. Строение кухферинина. Химия природн. соедин. №6, "ФАН". Ташкент, 2001. –С.502

5. Бабеков А.У., Кенешов Б.М.,Саидходжаев А.И. Строение феркухина. Химия природн. соедин. №2, "ФАН". Ташкент, 2001. –С.169

6. Бабеков А.У., Кенешов Б.М.,Саидходжаев А.И., Мурзубраимов Б.М.Терпеноидные кумарины двух видов рода Ferula L. Наука. Образования. Техника, Ош, 2001, №1. -С, 26-27.

7. Кенешов Б.М., Бабеков А.У., Маткасымова К. Терпеноидные кумарины Ferula Kokanica. Тезисы докладов студенческой научно-практической конференции "Молодёжь-за престижное и элитное образование в XXI веке".Ош, 2001. –С.47

8. Бабеков А.У.,Саидходжаев А.И., Мурзубраимов Б.М. Строение феркухинина. Химия природн. соедин. №3, "ФАН". Ташкент, 2001. –С.247

9. З.А. Кулиев, Т.Х.Хасанов. Строение фероколина, фероколинина, фероколидина и фероколицина. Химия природн. соедин. №3, "ФАН". Ташкент, 1978. –С.322-327