

УДК: 547.314

НОВЫЕ КОМПОНЕНТЫ КОРНЕЙ *TELEKIA SPECIOSA* (SCHREB.) BAUMG.

© И.Р. Джахангирова¹, С.В. Серкерова^{2*}

¹Азербайджанский государственный медицинский университет,
ул. Бакиханова, 21, Баку, AZ1022 (Азербайджан)

²Институт Ботаники НАН, Бадамдарское шоссе, 40, Баку, AZ1073
(Азербайджан), e-mail: s.serkerov@mail.ru

Из ацетонового экстракта корней *Telekia speciosa* (Schreb.) Baumg. (Asteraceae), собранных в фазе массового цветения в заповеднике Гек-Гель Гекгельского района Азербайджанской Республики, методом колоночной хроматографии кроме изоалантолактона (C₁₅H₂₀O₂, т.пл. 117–119 °С) выделены два вещества (1) C₁₅H₂₂O₂, т.пл. 173–174 °С; (2) C₁₂H₁₄O₄, масло). На основании химических и спектральных (ИК, ¹H-, ¹³C-, ¹³C Dept 135 ЯМР) данных определены их строения, и вещества идентифицированы как дигидроизоалантолактон и диэтилфталат, соответственно.

Ключевые слова: *Telekia speciosa*, корни, сесквитерпеновые лактоны, эвдесманолид, спектроскопия, ИК, ¹H-, ¹³C-, ¹³C Dept 135 ЯМР-спектры.

Введение

Согласно данным литературы в мировой флоре род *Telekia* Baumg. (Asteraceae) представлен двумя видами (*T. salicifolia* L., *T. speciosa* (Schreb.) Baumg.), а во флоре Азербайджана – единственным видом Телекия прекрасная (*T. speciosa*) [1–3]. На территории Азербайджана данный вид распространен в западной и восточной частях Большого Кавказа и в центральной, северной частях Малого Кавказа [4, 5].

Представители семейства Asteraceae, Amaranthaceae, Lamiaceae, Magnoliaceae и другие характеризуются содержанием сесквитерпеновых лактонов, принадлежащих к различным группам (гвайанолиды, эвдесманолиды, гермакранолиды и др.) природных соединений [6]. Из *T. speciosa* ранее был выделен изоалантолактон [7].

Экспериментальная часть

В качестве материала для исследований использовали корни *T. speciosa*, собранные во время массового цветения в заповеднике Гек-Гель Азербайджана. Гербарные материалы были определены З.С. Алиевой и хранятся в коллекциях Института ботаники НАН Азербайджана (№24601). Сумму биологически активных веществ получили методом экстракции. Выделение веществ в индивидуальном состоянии проводили методом колоночной хроматографии. Индивидуальность полученных соединений определяли методом тонкослойной хроматографии на пластинках Silufol UV 254, температуру плавления кристаллических веществ – на столике Бозтиуса. ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20 в вазелиновом масле.

Спектры ¹H и ¹³C ЯМР снимали на спектрометре Bruker 300 с резонансной частотой 300 МГц для ¹H и 75 МГц для ядер ¹³C. Растворитель – CDCl₃. Химические сдвиги даны по δ-шкале. Внутренний стандарт ТМС.

Получение суммы экстрактивных веществ: 820 г мелкоизмельченных воздушно-сухих корней *T. speciosa* трехкратно экстрагировали ацетоном (каждый раз в течение 3 дней). Ацетон отфильтровали и отгоняли на водяной бане, используя роторный испаритель. Остаток – 25,0 г темно-коричневой смолы. Выход – 3,05%.

Джахангирова Ильгана Рафик кызы – доктор философии по биологии, e-mail: s.serkerov@mail.ru
Серкерова Сираджеддин Вели оглу – заслуженный деятель науки Азербайджана, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, e-mail: s.serkerov@mail.ru

* Автор, с которым следует вести переписку.

Выделение индивидуальных соединений: 20,0 г смолы растворяли в 50 мл бензола и хроматографировали на колонке ($h=90$ см, $d=3,5$ см), заполненной нейтральной окисью алюминия (III–IV степени активности). Объем каждой фракции – 100 мл. Хроматографическую колонку элюировали гексаном, смесью гексана и бензола в соотношении 2 : 1; 1 : 1; 1 : 2; бензолом, смесью бензола и хлороформа (1 : 1), хлороформом и смесью хлороформа и спирта (20 : 1).

Фракции 30–38, элюируемые смесью гексана с бензолом (2 : 1), состоящие из смеси двух веществ (R_f 0,35 и R_f 0,47; растворитель – бензол, Silufol UV 254), рехроматографировали известным способом ($h=45$ см, $d=1,5$ см) [5]. Элюирование проводили смесью гексана с бензолом (2:1). Объем каждой фракции 50 мл. Из фракций 3–5 выделили вещество состава $C_{15}H_{22}O_2$, т.пл. 173–174 °С (I, из водного этанола), R_f 0,35 (растворитель – бензол, Silufol UV 254) и R_f 0,42 (растворитель – смесь бензола с хлороформом – 3 : 1, Silufol UV 254). Пластинки проявляли в камере с йодом. Из фракций 7–9, элюируемых смесью бензола и хлороформа (1 : 1), выделили изоалантолактон.

Фракции 122–123, полученные элюированием хроматографической колонки смесью гексана с бензолом (1 : 1), содержали вещество (R_f 0,32, растворитель – бензол, Silufol UV 254) с незначительной примесью. С целью очистки фракции 122–123 объединили и рехроматографировали на колонке ($h=25$ см, $d=1,5$ см), заполненной нейтральной окисью алюминия (III–IV ст. акт.). Объем каждой фракции – 50 мл. Элюировали гексаном, смесью гексана и бензола (2 : 1; 1 : 1). Фракции, элюируемые смесью гексана с бензолом в соотношении 1 : 1, представляли собой индивидуальное маслообразное вещество состава $C_{12}H_{14}O_4$ (II), R_f 0,56 (растворитель – смесь гексана и хлороформа – 2 : 1, Silufol UV 254), R_f 0,32 (растворитель – смесь гексана с бензолом – 1 : 1, Silufol UV 254). Пластинки проявляли в камере с йодом.

Получение 11,13-дигидроизоалантолактона: 0,1 г изоалантолактона растворяли в 30 мл метанола и к раствору добавляли небольшими порциями 0,15 г натрия бодидрид, оставляли при комнатной температуре в течение 2 ч. Реакционную смесь обработали известным способом [8]. Получили кристаллическое вещество, которое после перекристаллизации имело состав $C_{15}H_{22}O_2$ и т.пл. 173–174 °С (из водного этанола).

Обсуждение результатов

Вещество, полученное рехроматографированием фракций 30–48, имеет состав $C_{15}H_{22}O_2$ и т.пл. 173–174 °С. В области характеристических частот ИК-спектра найдены полосы поглощения γ -лактонного цикла (1770 см^{-1}) и двойной связи (1650 см^{-1}).

В ^1H ЯМР-спектре вещества в области метильных групп обнаружены сигналы ангулярной (с., 0,80 м.д., 3H) и вторичной (д., 1,20 м.д., $J=6$ Гц, $\text{CH}_3\text{--CH<}$) метильных групп. Имеющиеся в спектре два сигнала с площадью 2 и 1 протонных единиц соответственно вызваны наложением лактонного протона (H-8), одного протона экзометиленовой группы при C-4 (4,50 м.д., 2H) и вторым протоном метиленовой двойной связи (с., 4,80 м.д., 1H).

Для определения числа атомов углерода молекулы исследуемого соединения, а также метильных, метиленовых, метиновых и непротонированных атомов углерода были сняты спектры ЯМР ^{13}C , ^{13}C Dept 135 и Dept 90.

В ^{13}C ЯМР-спектре вещества обнаружены 15 синглетных сигналов, соответствующих 15 атомам углерода в элементном составе вещества. Из них сигналы 10,0 и 18,0 м.д. принадлежат двум метильным группам, а сигналы 21,5; 23,0; 37,0; 41,5; 32,0 и 106,5 м.д. – 6 атомам углерода метиленовых групп. Четыре метиновые группы в спектре проявляются при 40,0; 41,0; 46,0 и 78,0 м.д.

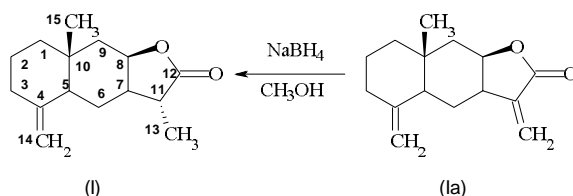
В ^{13}C ЯМР Dept 135 спектре соединения проявляются сигналы только протонированных атомов углерода. Так, спектр обнаруживает 12 сигналов 12 протонированных атомов углерода. Сигналы непротонированных атомов углерода, имеющие в ^{13}C ЯМР-спектре при 34,5 (C-10), 150,0 (C-4) и 179,0 м.д. (C-12) в ^{13}C ЯМР Dept 135 спектре не проявляются, а проявляются сигналы атомов углерода 2 метильных, 5 циклических метиленовых, 1 экзоциклической метиленовой и 4 метиновых групп (табл.).

Химические сдвиги атомов углерода, м.д. (данные ^{13}C ЯМР Dept 135 спектров исследуемого соединения)

| CH_3 | $\text{--CH}_2\text{--}$ циклические | $\text{CH}_2=$ экзоциклические | --CH-- |
|---------------|--------------------------------------|--------------------------------|------------------------|
| 10,0; 18,0 | 21,5; 23,0; 37,0; 41,5; 42,0 | 106,5 | 40,0; 41,0; 46,0; 78,0 |

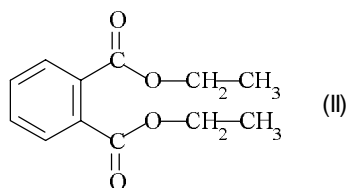
Проявленные в ^1H ЯМР-спектре синглет при 0,80 м.д. (3H) и дублет 1,20 м.д. (3H) принадлежат аугулярной и вторичной метильным группам соответственно и указывают на принадлежность исследуемого соединения к группе лактонов с эвдесмановым углеродным скелетом. Синглетные сигналы с площадью 1H каждый (4,50 и 4,73 м.д.) свидетельствуют о присутствии в молекуле метиленовой двойной связи.

Таким образом, анализ данных, полученных при расшифровке ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{13}C ЯМР Dept 135 спектров, позволяют приписать исследуемому лактону строение эвдесм-4(15)-ен-8,12-олида, идентичное 11,13-дигидроизоалантолактону (I). Идентичность этих соединений подтверждается получением последнего путем восстановления изоалантолактона (Ia) натрий боргидридом в метаноле. При этом образуется эвдесм-4(15)-ен-8,12-олид (11,13-дигидроизоалантолактон), идентичный природному лактону (I)



Вещество II, полученное рехроматографированием фракций 122–123 ($\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$, масло), в области характеристических частот ИК-спектра имеет полосы СО-сложноэфирных групп (1720 см^{-1}), орто-замещенного бензольного цикла ($1600, 1580, 1465, 1180, 1045, 750\text{ см}^{-1}$) и С–О–С-связей ($1280, 1130\text{ см}^{-1}$) [9, 10].

Путем непосредственного сравнения ИК-спектра исследуемого соединения с таковым диэтилового эфира фталевой кислоты вещество II идентифицировано как диэтиловый эфир фталевой кислоты (II):



Выводы

1. Из корней *Telekia speciosa* (Schreb.) Baumg. впервые выделены сесквитерпеновый лактон с эвдесмановым углеродным скелетом $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (т.пл. $173\text{--}174\text{ }^\circ\text{C}$) и ароматический сложный эфир $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$, масло.
2. На основании химических и спектральных (ИК-, ^1H , ^{13}C ЯМР, ^{13}C ЯМР Dept 135) данных доказано, что сесквитерпеновый лактон имеет строение, идентичное 11,13-дигидроизоалантолактону.
3. Ароматический сложный эфир идентифицирован как диэтиловый эфир фталевой кислоты.

Список литературы

1. Ахундов Г.Ф. Род *Telekia* Baumg // Флора Азербайджана. 1961. Т. 8. С. 236.
2. Рустамбеков Р.Б., Гаджиева Т.Г., Мамедов С.Ш. Компоненты *Telekia speciosa* // Химия природных соединений. 1988. №5. С. 766–767.
3. Рустамбеков Р.Б., Мамедов С.Ш., Валиев М.А. Состав жирных кислот *Telekia speciosa* // Химия природных соединений. 1995. №2. С. 291–292.
4. Рустамбеков Р.Б. Биологические, фитоценологические и фитохимические исследования некоторых видов родов Девясил (*Inula* L.) и Телекия (*Telekia* Baumg.) : автореф. дис. ... канд. биол. наук. Баку, 1995. 24 с.
5. Джахангирова И.Р. Изучение биологически активных веществ видов *Ambrosia artemisiifolia* L. и *Telekia speciosa* (Schreb.) Baumg. (*Asteraceae*) : автореф. дис. ... доктора философии по специальности биология. Баку, 2010. 22 с.
6. Рыбалко К.С. Природные сесквитерпеновые лактоны. М., 1978. 319 с.
7. Venešova V., Herout V. On plant substances. XII. Neutral substances from *Telekia speciosa* (Schreb.) Baumg. // Coll. Czech. Chem. Comm. 1961. Vol. 26. Pp. 2916–2920.
8. Серкерев С.В. Терпеноиды и фенолпроизводные растений *Asteraceae* и *Apiaceae*. Баку, 2004. 312 с.
9. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963. 590 с.
10. Наканаси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., 1965. 216 с.

Поступило в редакцию 1 июня 2013 г.

После переработки 11 ноября 2013 г.

Jahangirova I.R.¹, Serkerov S.V.^{2*} A NEW COMPONENTS OF ROOTS OF THE *TELEKIA SPECIOSA* (SCHREB.) BAUMG.

¹Azerbaijan State Medical University, Bakikhanov str. 21, Baku, AZ1022 (Azerbaijan),

²Institute of Botany of Azerbaijan NAS, Badamdar shosse, 40, Baku, AZ1073 (Azerbaijan), e-mail: s.serkerov@mail.ru

Besides izoalantolactone two new components (I, C₁₅H₂₂O₂, m.p. 173–174 °C; II, C₁₂H₁₄O₄, oily compound) have been isolated from roots of *Telekia speciosa* (Schreb.) Baumg. by column chromatography. On the basis of chemical and spectral data (IR-, ¹H-, ¹³C NMR, ¹³C Dept 135) it was ascertained that compound I have structure identific with 11,13-dihydroisoalantolactone, II - diethyl ester ftalic acid.

The 11,13-dihydroisoalantolactone and diethyl ester ftalic acid from *Telekia soeciosa* have been isolated first.

Keywords: *Telekia spesiosa*, roots, sesquiterpene lactones, IR-, ¹³C NMR, ¹³C Dept 135 spectroscopy.

References

1. Akhundov G.F. *Flora Azerbaidzhana*. [Flora of Azerbaijan]. 1961, vol. 8, p. 236. (in Russ.).
2. Rustambekov R.B., Gadzhieva T.G., Mamedov S.Sh. *Khimiia prirodnikh soedinenii*, 1988, no. 5, pp. 766–767. (in Russ.).
3. Rustambekov R.B., Mamedov S.Sh., Valiev M.A. *Khimiia prirodnikh soedinenii*, 1995, no. 2, pp. 291–292. (in Russ.).
4. Rustambekov R.B. *Biologicheskie, fitotsenologicheskie i fitokhimicheskie issledovaniia nekotorykh vidov rodov Deviasil (Inula L.) i Telekiia (Telekia Baumg.): avtoref. dis. ... kand. biol. nauk*. [Biological, phytocenological and phytochemical studies of some species of the genera *Inula (Inula L.)* and *Telecom (Telekia Baumg.)*: Abstract of the dissertation of the candidate of biological sciences]. Baku, 1995, 24 p. (in Russ.).
5. Dzhakhangirova I.R. *Izuchenie biologicheski aktivnykh veshchestv vidov Ambrosia artemisiifolia L. i Telekia speciosa (Schreb.) Baumg. (Asteraceae): avtoref. dis. ... doktora filosofii po spetsial'nosti biologii*. [A study of biologically active substances species *Ambrosia artemisiifolia L.* and *Telekia speciosa (Schreb.) Baumg. (Asteraceae)*: abstract of the dissertation of a Ph.D. in biology specialty.]. Baku, 2010, 22 p. (in Russ.).
6. Rybalko K.S. *Prirodnye seskviterpenovye laktony*. [Natural sesquiterpene lactones], Moscow, 1978, 319 p. (in Russ.).
7. Benešova V., Herout V. *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 1961, vol. 26, pp. 2916–2920.
8. Serkerov S.V. *Terpenoidy i fenolproizvodnye rastenii Asteraceae i Apiaceae*. [Terpenoids and fenolproizvodnyye plants *Asteraceae* and *Apiaceae*.]. Baku, 2004, 312 p. (in Russ.).
9. Bellami L. *Infrakrasnye spektry slozhnykh molekul*. [Infrared spectra of complex molecules]. Moscow, 1963, 590 p. (in Russ.).
10. Nakanasi K. *Infrakrasnye spektry i stroenie organicheskikh soedinenii*. [Infrared spectra and structure of organic compounds]. Moscow, 1965, 216 p. (in Russ.).

Received June 1, 2013

Revised November 11, 2013

* Corresponding author.