

44888

T.C.
İstanbul Üniversitesi
Sağlık Bilimleri Enstitüsü
Temel Eczacılık Bilimleri Bölümü
Analitik Kimya Anabilim Dalı
Genel Kimya Bilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Sevil ÖKSÜZ

CENTAUREA PTOSIMOPAPPOIDES
WAGENITZ BİTKİSİNİN
FİTOKİMYASAL İNCELENMESİ

M.Sc. Kim. Müh. Sema SERİN

DOKTORA TEZİ

İSTANBUL-1995

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
GİRİŞ ve ÇALIŞMANIN AMACI.....	1
1. TEORİK BÖLÜM.....	2
1.1. BİTKİNİN TANIMI VE YAYILIŞI.....	2
1.1.1. COMPOSITAE FAMILYASI.....	2
1.1.2. CENTAUREA CİNSİ.....	2
1.1.3. CENTAUREA PTOSİMOPAPPOIDES.....	3
1.2. CENTAUREA TÜRLERİNİN HALK ARASINDA KULLANILIŞI.....	4
1.3. GENEL BİLGİLER.....	5
1.3.1. TERPENÖİT BİLEŞİKLER.....	5
1.3.1.1. SESKİTERPEN LAKTONLAR.....	7
1.3.1.2. TRİTERPENLER	12
1.3.2. STEROİTLER	19
1.3.3. GLİKOZİTLER.....	22
1.3.4. KUMARİNLER.....	29
2. BULGULAR.....	31
2.1. TERPENÖİT BİLEŞİKLER	31
2.1.1. SESKİTERPEN LAKTONLAR	31
2.1.1.1. CP ₁ BİLEŞİĞİ: Cynaropicrin.....	31
2.1.1.2. CP ₂ BİLEŞİĞİ: 11,13-dihidrodessasil- cynaropicrin.....	35
2.1.2. TRİTERPENLER.....	39
2.1.2.1. CP ₃ BİLEŞİĞİ: 3β-asetoksihop-17(21)-en.....	39

2.1.2.2. CP ₄ BİLEŞİĞİ: 17 β , 21 β -epoksihopan-3 β -ol....	48
2.1.2.3. CP ₅ BİLEŞİĞİ: 17 β , 21 β -epoksi-16 α - etoksihopan-3 β -ol.....	56
2.1.2.4. CP ₆ BİLEŞİĞİ: 3 β -asetoksibakaran-15,21 - olide.....	69
2.1.2.5. CP ₇ BİLEŞİĞİ: 3 β -asetoksi-16,24- dioksobakaran.....	78
2.1.2.6. CP ₈ BİLEŞİĞİ: 3 β -asetoksierithrodiol.....	89
2.1.2.7. CP ₉ BİLEŞİĞİ: α -amyrin.....	94
2.2. STEROİTLER.....	97
2.2.1. CP ₁₀ BİLEŞİĞİ: Stigmasterol.....	97
2.2.2. CP ₁₁ BİLEŞİĞİ: β -sitosterol.....	101
2.3. GLİKOZİTLER.....	104
2.3.1. CP ₁₂ BİLEŞİĞİ: l-etoksiglukoz.....	104
2.3.2. CP ₁₃ BİLEŞİĞİ (1- β -D-glukopiranosil)-5-hidroksi- 2-metoksipentan-4E,2-dien.....	113
2.4. KUMARİNLER.....	125
2.4.1 CP ₁₄ BİLEŞİĞİ: Scopoletin.....	125
3. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	128
4. DENEYSEL BÖLÜM.....	131
4.1. GENEL TEKNİKLER.....	131
4.1.1. KROMATOĞRAFİ.....	131
4.1.1.1. SÜTUN KROMATOĞRAFİSİ.....	131
4.1.1.2. İNCE TABAKA KROMATOĞRAFİSİ.....	131

4.1.2. SPEKTROFOTOMETRELER.....	131
4.1.2.1. ULTRAVİYOLE SPEKTROFOTOMETRESİ.....	131
4.1.2.2. İNFRARED SPEKTROFOTOMETRESİ.....	132
4.1.2.3. ¹ H NMR ve ¹³ C NMR SPEKTROFOTOMETRESİ..	132
4.1.2.4. KÜTLE SPEKTROFOTOMETRESİ.....	132
4.1.3. BELİRTEÇLER.....	132
4.1.3.1. RENKLENDİRME BELİRTECİ.....	132
4.1.3.2. ŞEKER BELİRTECİ.....	132
4.1.4. ÇÖZÜCÜLER.....	132
4.2. YAPILAN İŞLEMLER.....	133
4.2.1. BİTKİNİN TÜKETİLMESİ.....	133
4.2.2. KROMATOĞRAFİK YÖNTEMLER.....	133
4.2.3. KİMYASAL REAKSİYONLAR.....	135
4.2.3.1. ASETİLLEME REAKSİYONU.....	135
4.2.3.2. LİEBERMANN-BURCHARD REAKSİYONU.....	135
4.2.3.3. HİDROLİZ REAKSİYONU.....	135
4.3. ELDE EDİLEN BİLEŞİKLERİN FİZİKSEL VE SPEKTRAL ÖZELLİKLERİ.....	136
4.3.1. TERPENOİT BİLEŞİKLER.....	136
4.3.1.1. SESKİTERPEN LAKTONLAR.....	136
4.3.1.2. TRİTERPENLER.....	138
4.3.2. STEROİTLER.....	144
4.3.3. GLİKOZİTLER.....	144
4.3.4. KUMARİNLER.....	147
5. ÖZET.....	148
6. SUMMARY.....	149
7. LİTERATÜR.....	150

TEŞEKKÜR

Çalışmamı titizlikle yönlendiren, bilgileriyle bana daima yardımcı olan hocam sayın Prof.Dr. Sevil ÖKSÜZ'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarına bilgi ve deneyimleriyle her zaman destek olan hocam sayın Prof.Dr. Ayhan ULUBELEN'e, bitkimin tanınmasına yardımcı olan sayın Doç.Dr. Kerim ALPINAR'a teşekkür ederim.

GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI

Centaurea L. cinsinin oldukça yaygın bir bitki topluluğu oluşturması ve terpenoit bileşikler bakımından zengin bir kaynak olması nedeniyle kimyasal ve biyolojik bakımdan incelenmeleri, ülkemizde ve dünyada giderek artan sayıda bilimsel araştırmalara konu olmaktadır.

Halk arasında, ishal kesici, iştah açıcı (1) olarak kullanılmaları ayrıca özellikle sitotoksik, antitümör, antienflamatuar, diüretik, antibakteriyal etkileri olması *Centaurea* türlerinde bulunan triterpen, steroid, seskiterpen lakton ve glikozit tipi bileşiklerin tedavi amacı ile kullanılabilirliklerini düşündürmektedir.

Bu çalışmada şimdiye kadar kimyasal bakımdan incelenmemiş ve endemik bir tür olan *Centaurea ptosimopappoides* Wagenitz türünün kimyasal bakımdan incelenmesi ve içerdiği bileşiklerin yapılarının aydınlatılması amaçlanmıştır.

1. TEORİK BÖLÜM

1.1. BOTANİK BÖLÜM

1.1.1. COMPOSITAE FAMILYASI

Compositae (*Asteraceae*) familyası, çiçekli bitkiler arasında tür sayısı bakımından en zengin olması ve bu türlerin değişik sekonder metabolitler taşıması ile önem kazanmıştır.

Yaklaşık 900 cins ve 20.000 türden oluşmaktadır (2). Ülkemizde 130 cins ve 1156 tür bulunmaktadır, bu türlerin 430 u endemiktir (% 38 endemizm oranı) (3).

Bu familyadaki bitkiler genellikle otsu, nadiren çalı veya ağaç tipinde, bazen yumru köklü daha çok kazık köklüdürler. Yapraklar genel olarak alternan, bazen opposittir. En belirgin özelliği, çiçeklerin kapitulum durumunda olmasıdır. Çiçeklerin tabanında braktelerden oluşmuş involukrum vardır. Çiçekler erdişi veya tek eşeyli, ayrıca aktinomorf veya zigomorf olabilir (4).

1.1.2. CENTAUREA L. CİNSİ

Bir, iki veya çok yıllık otsu bitkilerdir. Nadiren dikenli dallı küçük çalılar veya yaprak dökmeyen çalılardır. Yapraklar alternan, bazen hepsi tabanda toplanmıştır. Kapitulum heterogam, disciform veya radyanttır. Involukrum ovoid, küremsi, silindirik, oblong veya iğ şeklindedir. Involukruma ait brakteler çok sıralı, imbrikat, az çok dik, hemen her zaman

zarımsı, değişik Őekilli ekler içerir. Reseptakulum pürüzsüz, sert tüylüdür. Çiçekler pembe, mor, mavi, sarı veya beyazımsı renkte olabilir (5). Kapitulumun dıŐındakiler nötral, ortasındakiler erdiŐidir. Aken tipi meyvalar çoğunlukla çıplak, kenarlardan basık, tepeleri yuvarlak veya küttür. Papus bir kaç sıralı, farklı uzunlukta, üzeri pürüzlü veya plumoz tüylerden ibarettir (6, s.461).

1.1.3. *CENTAUREA PTOSİMOPAPPOİDES* Wagenitz

Bitki yarı alımsı, gövde yaklaşık 35 cm boyundadır. Az sayıda uzun dallı veya basit, dik veya yükselici gövdeli alımsı bitkilerdir. Yapraklar lansolat, lam kenarlı, kenarlar hafifçe tomentoz, lamina her iki yüzde çıplak, sert ve yan damarlar hafifçe belirgin; tabandaki ve gövdenin alt kısmındaki yapraklar saplı, 10-13 X 1-2 cm (yaprak sapı dahil), üstteki yapraklar ise sapsız ve daha küçüktür. İnvolutrum 18-22 X 9-11 mm boyutlarında, dar ovoiddir. Braktelerin ekleri 0.5-1.5 mm boyunda kısa bir diŐ Őeklinindedir. Çiçekler sarı renklidir, kapitulumun dıŐındakiler radyant değildir. Akenler 5-5.5 mm; papus 1.5 mm, iç sırası belirgin değildir. Bitkinin ieklenme zamanı Haziran ve Temmuz aylarıdır. am ormanlarında, yaklaşık 1000 m yükseklikte bulunur. Türkiye'ye endemik bir bitki türüdür (5,s.541)

1.2. CENTAUREA TÜRLERİNİN HALK ARASINDA KULLANILIŞI

Centaurea türleri özellikle sitotoksik aktiviteleri bakımından dikkat çekmişlerdir. Bazı *Centaurea* türlerinden elde edilen cynaropicrin ve benzeri yapıda seskiterpen laktonların antitümör aktivite gösterdikleri literatürde kayıtlıdır (7).

Centaurea cyanus L. ishal kesici, iştah açıcı ve ekspektoran etkileri nedeniyle infüzyon halinde (% 5) dahilen kullanılmaktadır. Haricen saç kepeklenmesine ve göz hastalıklarına karşı kullanılmaktadır (infüzyon ile baş yıkanır ve gözler banyo yapılır).

Centaurea behen L. bitkisinin çiçekleri midevi ve adet getirici olarak , *C.calcitrapa* L. bitkisi infüzyon halinde (% 2-6) dahilen ateş düşürücü olarak ve *C.jacea* L. ateş düşürücü, adet getirici, kabız ve iştah açıcı olarak kullanılmaktadır (1).

1.3. GENEL BİLGİLER

1.3.1. TERPENOİT BİLEŞİKLER

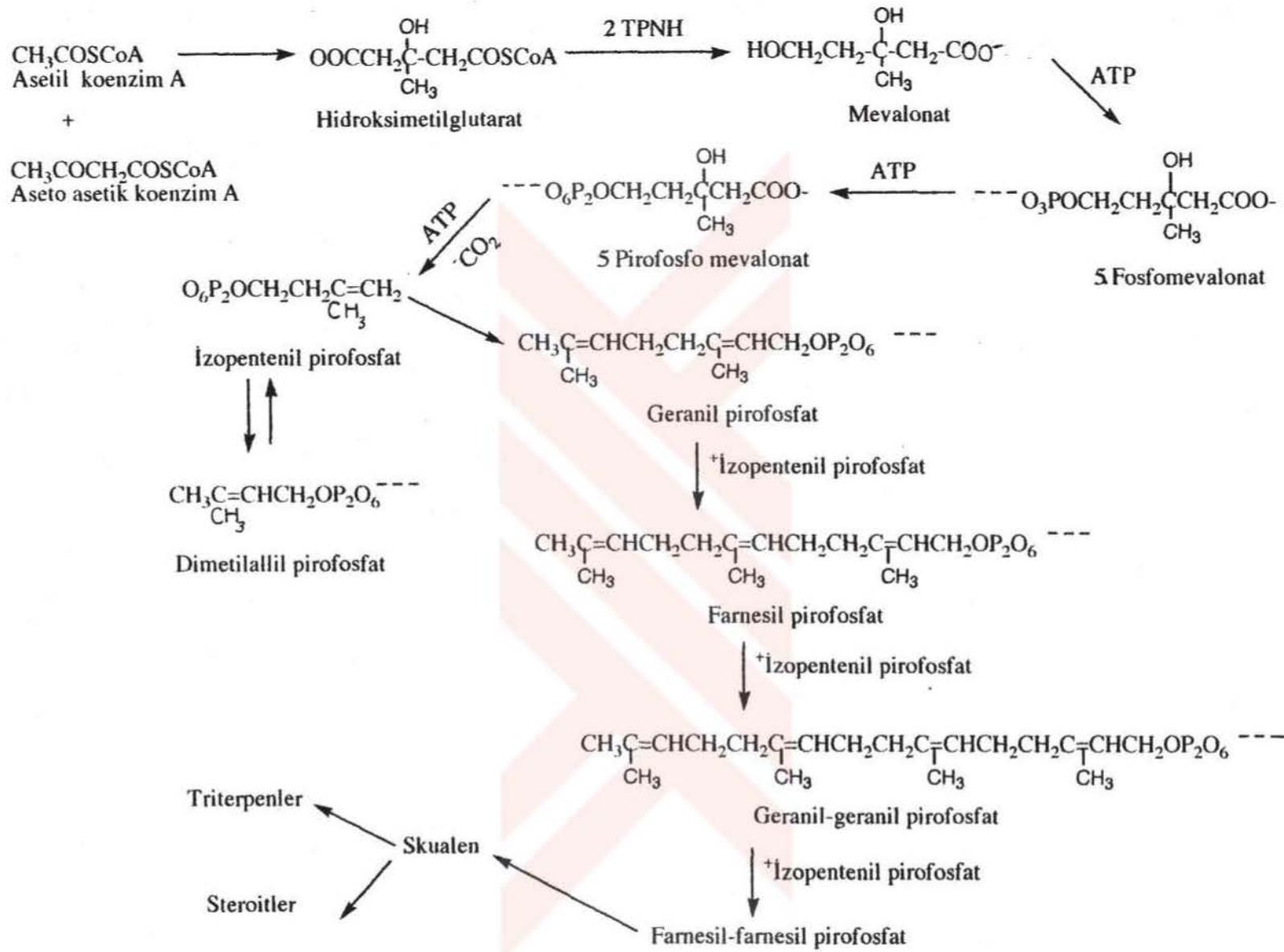
İzopren iskelet birimleri $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ içeren bileşiklere terpenler adı verilmiştir. İzoprenle ilişkilerini belirtmek amacıyla izoprenoidler ismiyle de bilinmektedir.

Terpen biyosentezinin ilk basamağı, asetil koenzim A daki asetil kısmının enzimatik ester kondensasyonudur. Buradaki ara ürünler mevalonik asidin pirofosfatları (difosfatlar) ve bir izopentil alkol çiftidir (8).

İzopentenil, geranil ve farnesil pirofosfat moleküllerinin birbirleriyle değişik kondensasyonları sonucu daha yüksek yapıli terpenoidler oluşmaktadır. Geranil-pirofosfat monoterpenleri, farnesil-pirofosfat seskiterpenleri, geranil-geranil pirofosfat diterpenleri, farnesil-farnesil pirofosfat triterpenleri vermektedir. (Şekil 1) (9).

Terpenler Ruzicka tarafından ortaya atılmış olan "izopren kuralı" na göre taşıdıkları izopren biriminin sayısına göre sınıflandırılırlar (8,s.899).

Hemiterpenler	: 1 izopren birimi (5 karbon)
Monoterpenler	: 2 izopren birimi (10 karbon)
Seskiterpenler	: 3 izopren birimi (15 karbon)
Diterpenler	: 4 izopren birimi (20 karbon)
Sesterpenler	: 5 izopren birimi (25 karbon)
Triterpenler	: 6 izopren birimi (30 karbon)
Tetraterpenler	: 8 izopren birimi (40 karbon) (Karotenoidler)
Politerpenler	: n izopren birimi (5 karbon) _n



Şekil 1. İzoprenoit bileşiklerin biyosentezi

Uçucu yağlar bitkilerin kokulu bileşikleri olup, diğer bitki bileşiklerinden su buharı distilasyonu ile ayrılırlar. Bunlar monoterpenler ve küçük moleküllü seskiterpenlerdir. Tüm bitki organlarından elde edilen pek çok uçucu yağ parfüm sanayiinde ve tedavi amacıyla kullanılmaktadır.

Uçucu olmayan terpenler; büyük moleküllü seskiterpenler, triterpenler ve politerpenlerdir. Bu tip bileşikler ekstraksiyon yöntemleri ile ayrılabilirler.

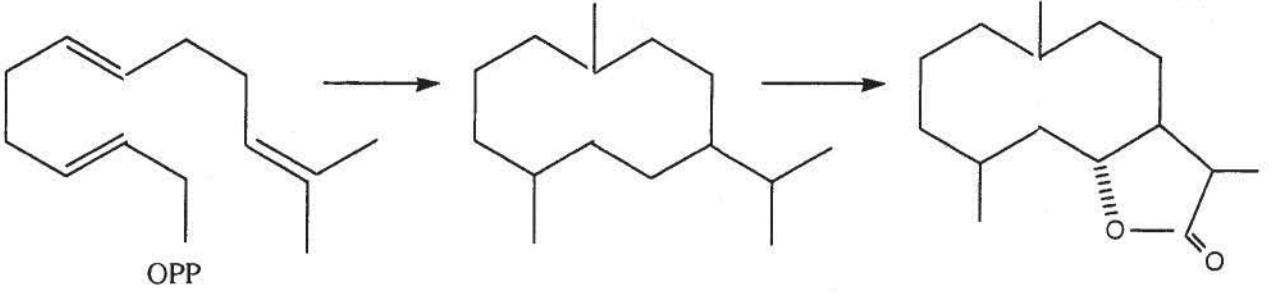
Terpenler, bitkisel materyalden giderek artan polaritedeki organik çözücüler ve karışımları ile tüketilerek elde edilirler, kromatografik ve kimyasal yöntemlerle saflaştırılırlar. Genel olarak apolar çözücüler kullanılır, ancak terpenin çok sayıda hidroksil, karboksil ve benzeri gruplar taşıması halinde polar çözücüler kullanılır. Saflaştırmada kullanılan kromatografik yöntemler sütun ve preparatif ince tabaka kromatografisi ile jel filtrasyon yöntemidir. Ayrıca kristallendirme ve türev hazırlama yöntemleri ile de saflaştırılırlar.

Uçucu olan ya da uçucu türevleri haline getirilebilen ve miktarı az olan terpenlerin tanınmalarında gaz kromatografisi ve yüksek basınçlı sıvı kromatografisi yöntemleri kullanılmaktadır.

Yapı tayinlerinde ise kromatografik bilgiler, spektroskopik yöntemler (UV, IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, Kütle) ve kimyasal reaksiyonlardan yararlanılır.

1.3.1.1. SESKİTERPEN LAKTONLAR

Seskiterpen laktonlar *Compositae* familyasının karakteristik sekonder metabolitlerindendir. 15 karbonlu bileşiklerdir. Farnesil pirofosfatın izopropil yan zinciri karboksilik aside dönüşmüştür. Halkaya OH grubunun girmesi ile lakton halkası oluşur (Şekil 2) (10, s.282).



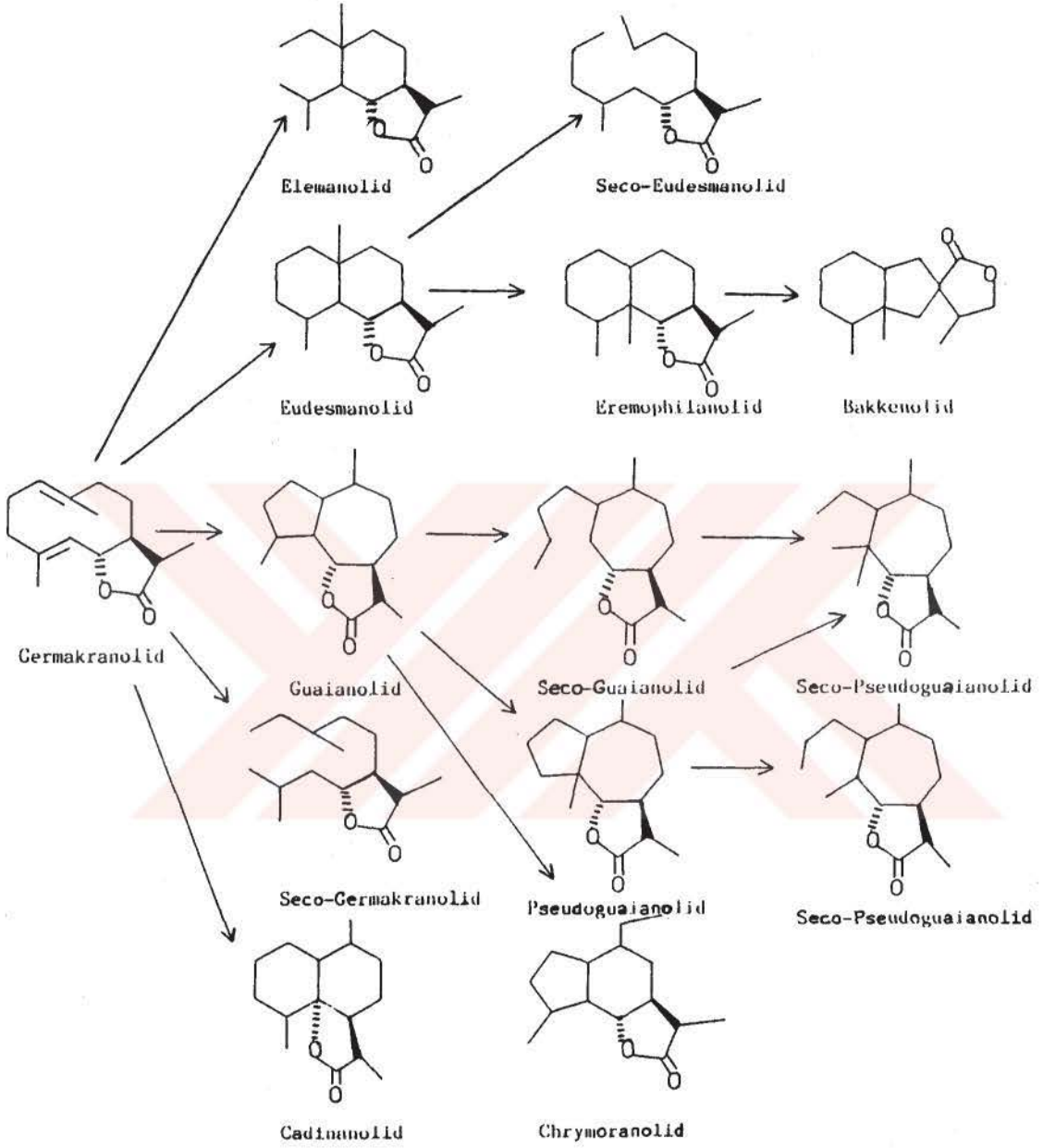
Şekil 2. Basit lakton iskeletinin oluşumu

Lakton halkası C-6 ya da C-8 den kapanabilir. Ayrıca biyogenetik olarak C-7 den β bağlandığı bilinmektedir (11).

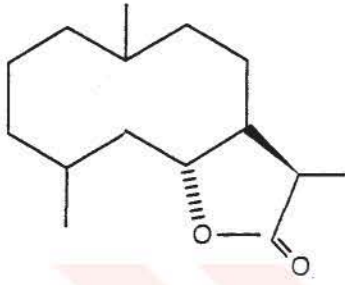
Trans-trans farnesil pirofosfatın siklizasyonu *trans,trans*-germakradien ara ürününü oluşturur. Seskiterpen laktonların büyük kısmı yapısal olarak germakradienden türemişlerdir. Bu bileşiklerin iskelet yapıları şekil 3 de gösterilmektedir (12, s.52).

İzopren moleküllerinin birleşmeleri sonucu oluşan bütün iskelet yapılarında C-4, C-10 ve C-11 de metil grupları bulunur. Bu gruplar $-\text{CH}_2\text{OH}$, $=\text{CH}_2$, $-\text{CHO}$ ve $\text{C}=\text{O}$ gruplarına okside olabilirler. Seskiterpen laktonlar 4 ana gruba ayrılırlar (Şekil 4). *Germacranolidler*, C_4 - C_5 ve C_1 - C_{10} pozisyonlarında bir *trans,-trans* dien sistemi içeren siklodekadien halkasından oluşmuşlardır, bir onlu bir beşli halka taşırlar. *Eudesmanolidler*, iki altılı bir beşli halka taşıyan eudesman iskeletinden, *guaianolidler* ise iki beşli bir yedili guaian iskeletinden meydana gelmişlerdir. Daha geniş seskiterpen lakton grubu olan *pseudoguaianolidler* de ise C-4 yerine C-5 te metil grubu bulunur. Bir metil grubu eksik ise nor-pseudoguaianolid olarak isimlendirilirler.

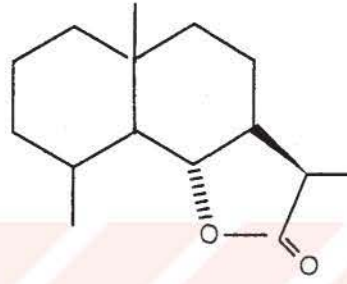
Özellikle C-11/C-13 arasında ekzosiklik metilen grubu (α,β -doymamış- γ -lakton halkası) taşıyan seskiterpen laktonların biyolojik aktivite



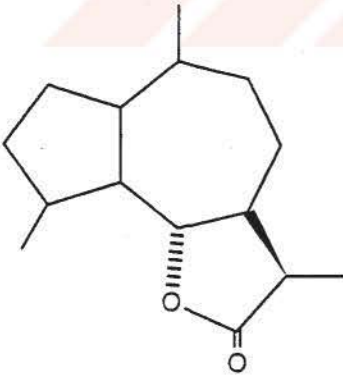
Şekil 3. Seskiterpen laktonların farklı iskeletlerinin oluşumu



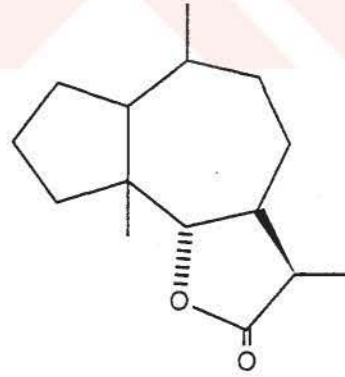
Germakranolid



Eudesmanolid



Guaianolid



Pseudoguaianolid

Şekil 4. Seskiterpen laktonlar

gösterdikleri ve α,β -doymamış- γ -lakton yapısının antitümör, sitostatik, antimikrobial ve sitotoksik aktiviteler için gerekli olduğu literatürlerde kayıtlıdır. Örneğin cynaropicrin antitümör aktivite göstermektedir. Ayrıca 50 yi aşkın seskiterpen laktonun birçok tümör çeşidine karşı inhibitör etki gösterdiği bildirilmiştir (7).

Seskiterpen laktonlar insanlarda deri alerjisine sebep olmaları, böcek beslenmesini engelleyici özellikleri ve çiftlik hayvanlarını zehirleyici olmaları özellikleriyle de bilinirler (13, 14,s.162).

Optikçe aktif, renksiz, lipofilik ve çoğu kristal yapıdadır. Genel olarak yüksek bitkilerin yaprak, kök, çiçek ve meyvalarında daha çok salgı tüylerinde bulunurlar.

Seskiterpen laktonların yapı tayininde UV, IR, NMR ve MS spektroskopik yöntemlerinden yararlanılır.

UV spektrumunda; γ -lakton halkasına konjuge çifte bağ halka içindeyse absorpsiyon 220 nm civarında, halka dışında ise 205-210 nm dedir.

IR spektrumunda 3400 cm^{-1} de serbest veya hidrojen bağı yapan hidroksil grupları, $1760-1780\text{ cm}^{-1}$ aralığında lakton karbonili, $1705-1740\text{ cm}^{-1}$ aralığında keton grupları, $1730-1735\text{ cm}^{-1}$ ve $1200-1270\text{ cm}^{-1}$ aralığında ester fonksiyonel grupları, $1640-1670\text{ cm}^{-1}$ aralığında çifte bağlar, $800-900\text{ cm}^{-1}$ aralığında substitüe *cis* ve *trans* çifte bağlar görülür (15,s.30).

^1H NMR spektrumunda metil grupları 0-2.00 ppm aralığında izlenirler. 5.50-6.40 ppm aralığında görülen α,β -doymamış- γ -lakton halkasının halka dışı metilen grubuna ait bir çift duplet son derece karakteristiktir. Vinilik protonlar 4.5-6.5 ppm aralığında, halka dışı metilen protonları 4.7-5.5 ppm, hidroksile komşu protonlar 3.5-4.5 ppm, epoksi protonları ise 2.5-3.0 ppm aralığında gözlenirler (12).

^{13}C NMR spektrumunda lakton karbonili 174-164 ppm aralığında, lakton protonunun bağlı olduğu karbon 73-84 ppm aralığında gözlenirler.

1.3.1.2. TRİTERPENLER

Triterpenler 6 izopren biriminin birleşmesi ile oluşmuş otuz karbonlu halkalı yapılardır. Bitkilerde çok rastlanan bileşiklerdir. İki farnesol molekülünün kondensasyonundan oluşan skualen çeşitli reaksiyonlarla diğer triterpen gruplarına dönüşür (Şekil 5) (16,s.282).

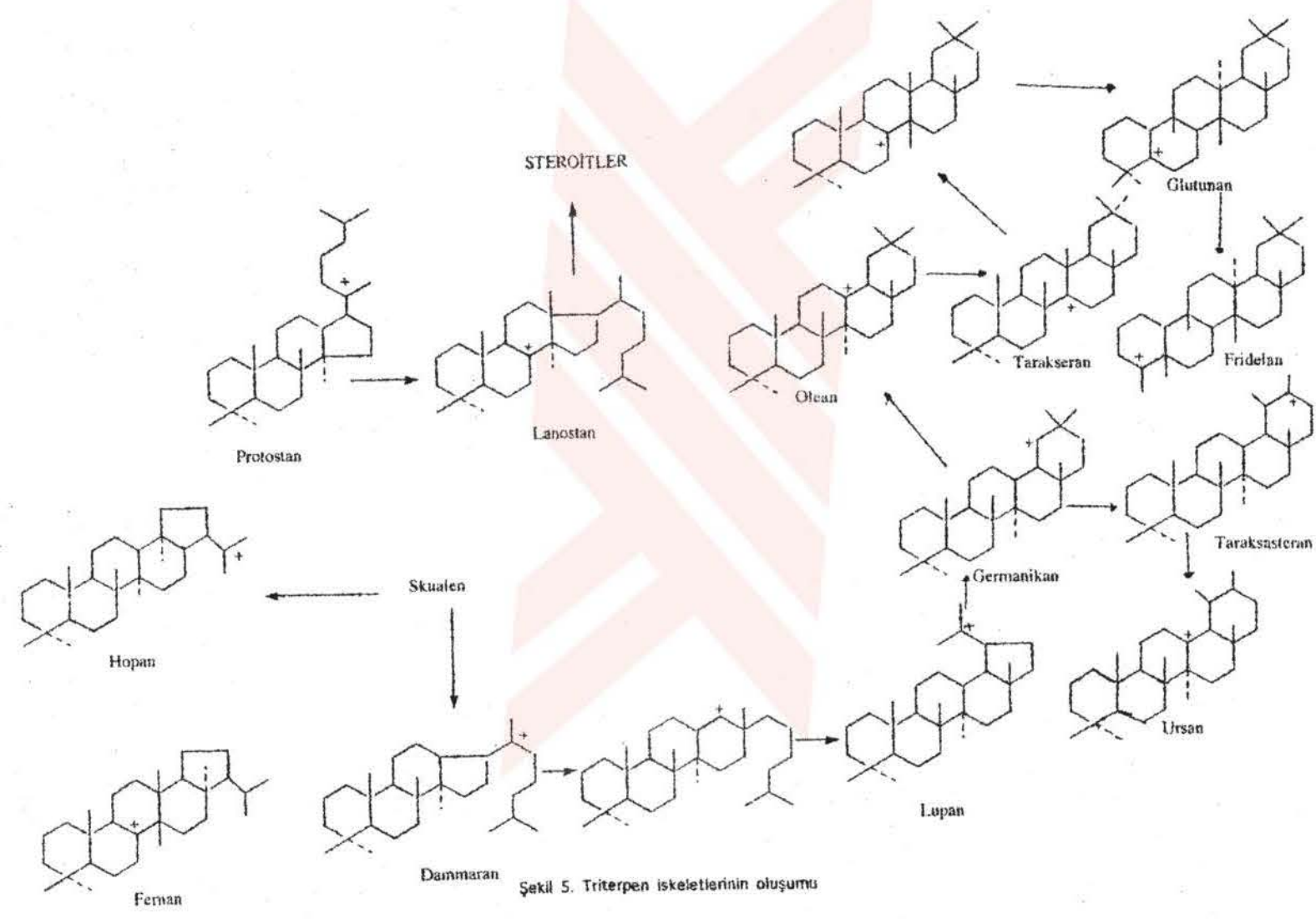
Triterpenler taşıdıkları halka sayısına göre trisiklik, tetrasiklik ve pentasiklik olmak üzere üç grupta toplanırlar (Şekil 6). Ayrıca taşıdıkları çifte bağların, metil gruplarının buldukları yerlere göre de sınıflandırılırlar (Şekil 7).

Triterpenler biyogenetik olarak genellikle C-3 de hidroksil grubu taşımaktadırlar. İskelette bir karbon eksik ise (29 karbon) nor-triterpen olarak isimlendirilirler. Son yıllarda yeni iskeletlere sahip triterpenler elde edilmiştir. Şekil 8 de bazı örnekler gösterilmektedir (17).

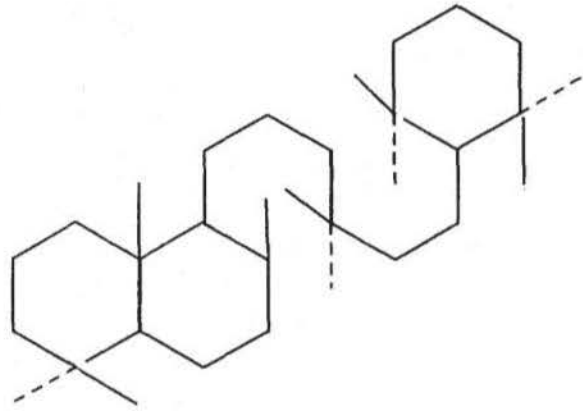
Triterpenlerin , sitotoksik, sitostatik, antiinflamatuvar, antifungal, antibakteriyal, antiplatelet, antiviral aktiviteler göstermeleri biyolojik önemlerini vurgulamaktadır.

Hop-17(21)-en bileşiği ile hopan türevlerinin antitümör aktivite gösterdikleri belirtilmiştir (18). Olean tipi terpenoidlerin tümör geliştirici özellikleri 12-O-tetradecanoylphorbol 13-asetat (TPA) a karşı incelenmiştir. C_{17} de bir CH_2OH grubu olan 18 α -olean türevleri glycyrrhetic asitten daha etkili bulunmuştur. Iguesterin ve ilgili bileşiklerin kuvvetli sitostatik aktivite gösterdiği belirtilmiştir (17).

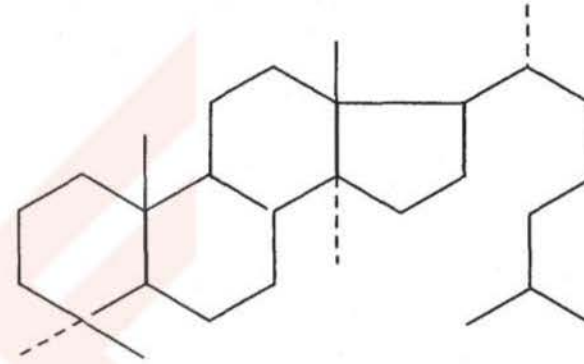
Çok yaygın bulunan bir triterpen asit olan ursolic asit sitotoksik aktivite gösterdiği (19), Sophoradiol ($3\beta,22\beta$ -dihidroksiolean-12-en) ME-180 e karşı aktivite gösterdiği, Δ^{12} -olean bileşiklerde C-16 da α - hidroksi grubu bulunmasının sitotoksik aktivite için önemli olduğu, glycyrrhetic



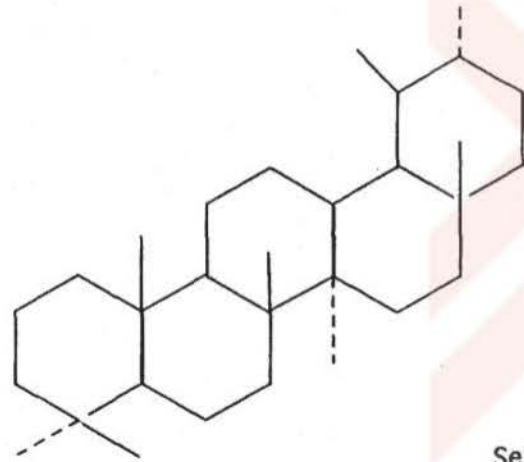
Şekil 5. Triterpen iskeletlerinin oluşumu



Ambran (Trisiklik)

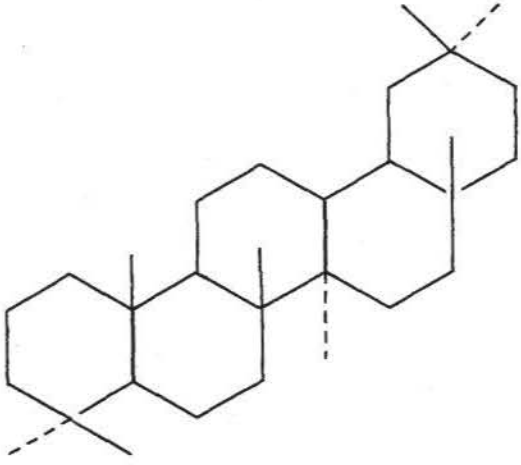


Lanostan (Trisiklik)

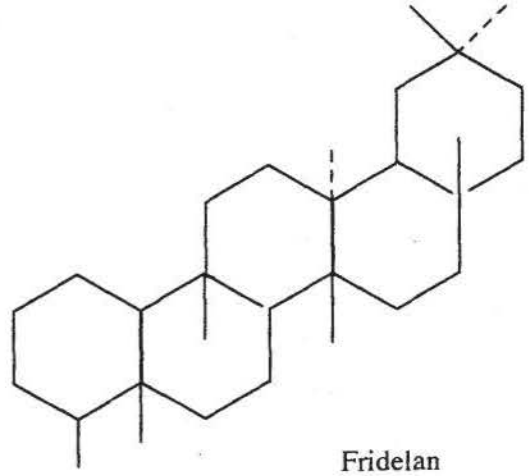


Ursan (Pentasiklik)

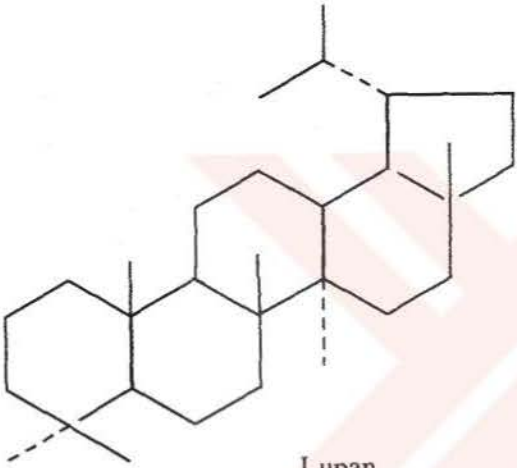
Şekil 6. Triterpenler



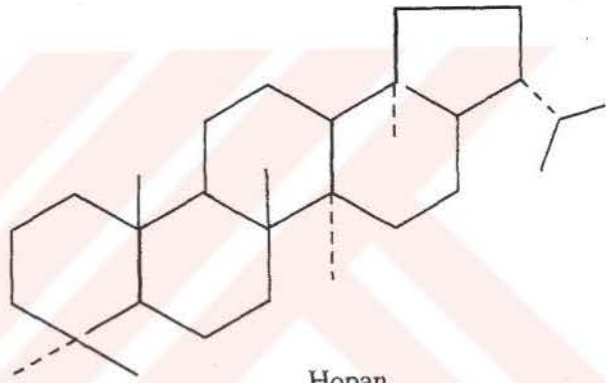
Olean



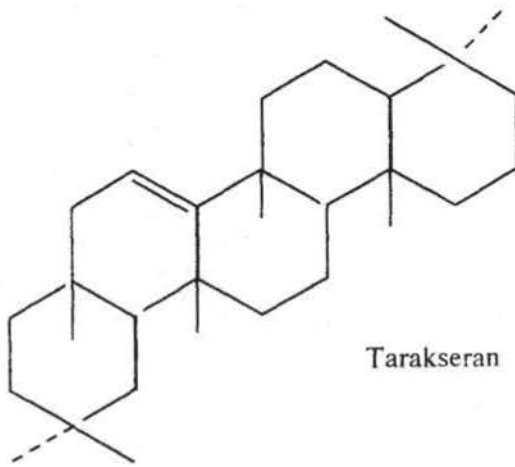
Fridelan



Lupan

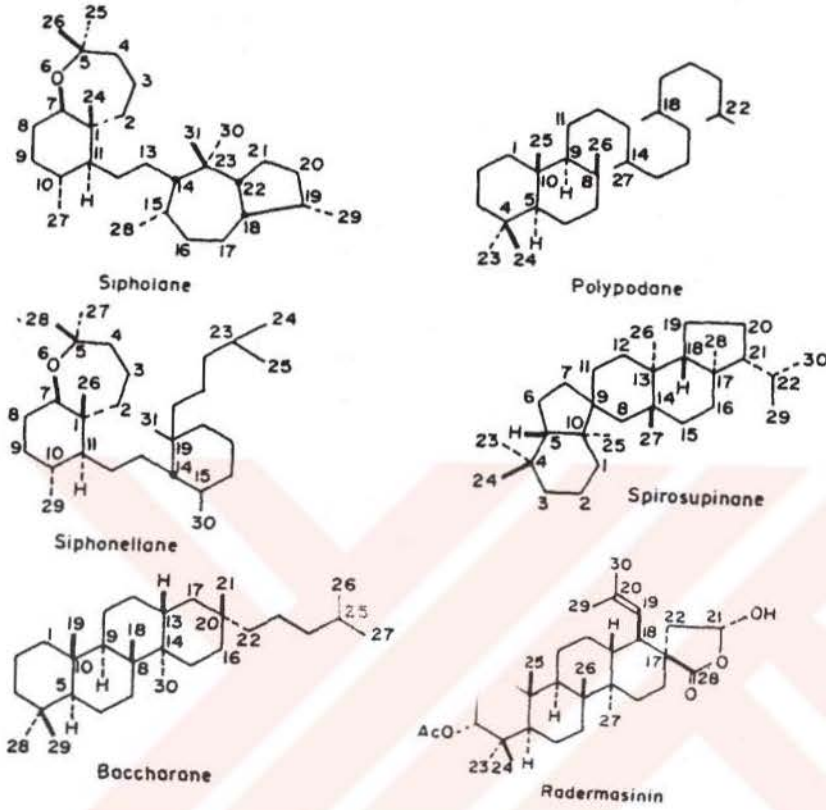


Hopan



Tarakseran

Şekil 7. Triterpenler



Şekil 8. Yeni triterpen iskeletleri

asit ve 11-oxo- β -amyrinin ise serbest 3β -hidroksil grup ile aktivite gösterdiği literatürlerde kayıtlıdır (17).

Yine olean tipi terpenoidlerden 3β , 22α -dihidroksiolean-12-en-29-oic asit antiinflamatuvar aktivite, olean-12-en- 3β , 30-diol ise tavşanlarda antiülser, antiinflamatuvar ve antiallerjik aktivite göstermişlerdir (20, 21).

Dillenic asit A, Dillenic asit B, Dillenic asit C, 3-oxoolean-1,12-dien-30-oic asit bileşiklerinin antibakteriyal, hopan tipi triterpenlerden mollugogenol A bileşiğinin antifungal aktivite gösterdiği belirtilmiştir (22, 23).

16α -hidroksi-3-ketoisomultifloren ve 3β -hidroksi-16-ketoisomultifloren diüretik aktivite göstermiştir (24).

Hemen her bitkide bulunan α -amyrin ve β -amyrinin antiartritik (25,26) ve antilipoksinas etkileri bilinmektedir (27).

Betulinic asit ve $2\alpha,3\alpha$ -dihidroksiurs-12-en-28-oic asit bileşiklerinin antiviral aktivite gösterdikleri literatürde kayıtlıdır (28). Biyolojik aktivite gösteren triterpen iskeletleri Şekil 9 da gösterilmektedir.

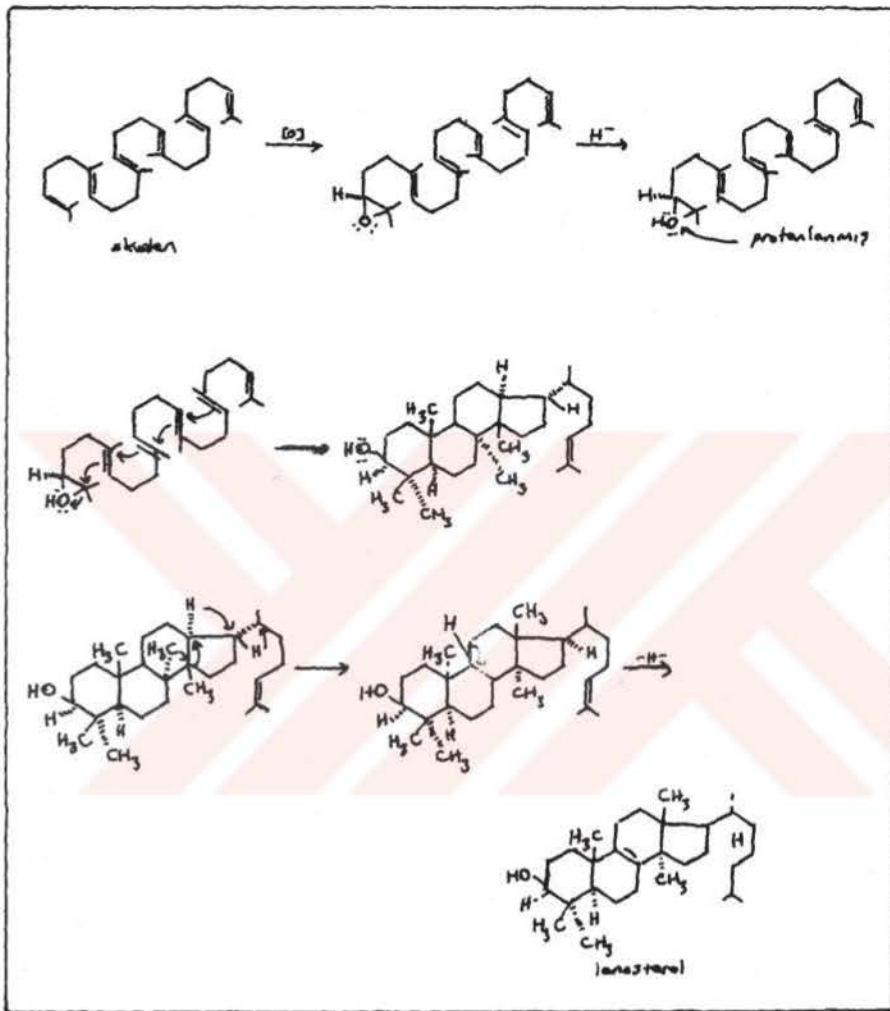
Terpenoid bileşiklerin tanınmalarında Liebermann-Burchard deneyi yararlanılan önemli bir renk reaksiyonudur. H_2SO_4 ile oluşan mavi-yeşil renk triterpenlerin varlığını gösterir.

Triterpenlerin büyük çoğunluğu konjuge çifte bağa ve oksokrom gruplarına sahip olmadıklarından UV alanda absorpsiyon göstermezler.

IR spektrumu, yapıdaki fonksiyonel gruplar hakkında bilgi verir.

1H NMR spektrumunda karakteristik metilen zarfının sivri olması triterpen olduğunu düşündürür. Ayrıca metil gruplarının kimyasal kaymaları ve yarıma durumları iskelet hakkında fikir verir.

Spin-decoupling deneyleri ile protonların birbirleri ile etkileşimleri anlaşılır.

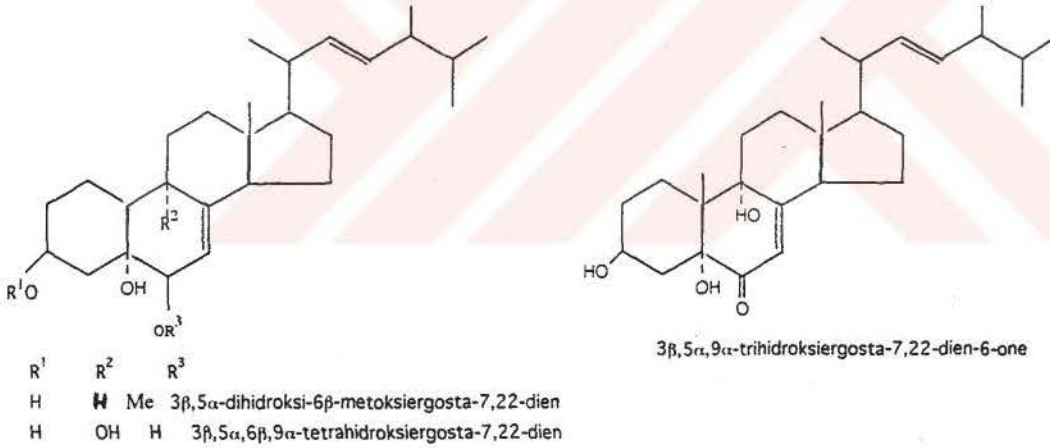


Şekil 10. Lanosterol oluşumu

Steroidler bitkilerde sık rastlanan bileşiklerdir. Bitki veya hayvan kökenli olabilirler. Bitkisel kökenli steroidlere fitosteroller, hayvansal kökenli olanlara zoosteroller denir. Stigmasterol bir fitosteroldür.

Yeni steroidlerin bulunması, yapı tayinleri, biyolojik ve klinik bakımdan incelenmeleri önemli çalışma konularından biridir. Steroidlerin vücut için yabancı maddeler olmayışı ve uygun dozda kullanıldığı zaman diğer bir çok ilaca oranla daha az komplikasyon göstermeleri önemlerini artırmaktadır. Steroid iskeletinde fonksiyonel grupların yerini değiştirerek daha az fizyolojik komplikasyona yol açan veya yepyeni fizyolojik etkiler gösteren steroid sentezleri de yapmak mümkün olmaktadır.

$3\beta,5\alpha$ -dihidroksi- 6β -metoksiergosta-7,22 dien, $3\beta,5\alpha,6\beta,9\alpha$ -tetrahidroksi-ergosta-7,22-dien ve $3\beta,5\alpha,9\alpha$ -trihidroksi-ergosta-7,22-dien-6-one bileşikleri sitotoksik etki gösteren steroidlerdir (Şekil 11) (30).



Şekil 11. Aktif steroidler

Tanınmalarında Liebermann-Burchard reaksiyonundan yararlanılır, reaksiyonun yavaş yürümesi ve kıvılcak-kahve renk oluşması steroidlerin varlığını gösterir.

UV alanda 200-210 nm de uç absorpsiyon gösterirler.

IR spektrumunda hidroksil grupları $3000-3500\text{ cm}^{-1}$ de, alifatik C-H bağları $2850-2900\text{ cm}^{-1}$ de görülürler, parmak izi bölgesi hayli karışık ve karakteristiktir.

^1H NMR spektrumunda metil pikleri $0.0-1.5\text{ ppm}$, metilen bantları $1.5-2.5\text{ ppm}$ aralığında görülürler. Metilen bantlarının yaygın olması steroitleri triterpenlerden ayırıcı bir özelliktir.

^{13}C NMR, kütle spektroskopisi ve kimyasal reaksiyonlar yapının aydınlanmasına yardımcı olurlar.

1.3.3. GLİKOZİTLER

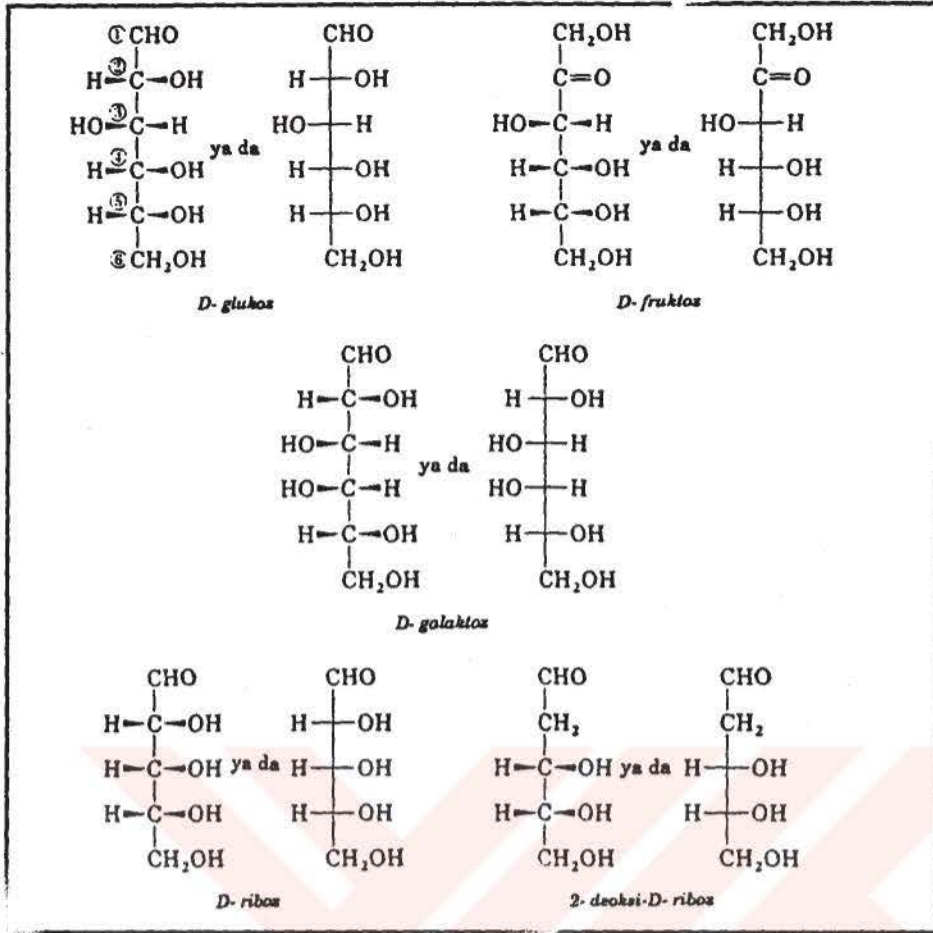
Glikozitler şeker eterleri olarak bilinirler. Karbonhidratlar sınıfındadırlar. Genel formulleri CH_2O dur. Monosakkaritler en basit karbonhidrat birimleridir. En önemli beş monosakkaritin yapısal formülü ve Fischer izdüşümleri aşağıda gösterilmiştir (Şekil 12).

Monosakkaritler dimer, trimer ve polimerler oluşturmak üzere birbirlerine bağlanabilirler. Dimerlere disakkaritler denir. Sakkaroz bir disakkarittir ve hidrolizlendiğinde glukoz ile fruktoza ayrılır. Mono ve disakkaritler suda çözünürler, genellikle tatlıdırlar.

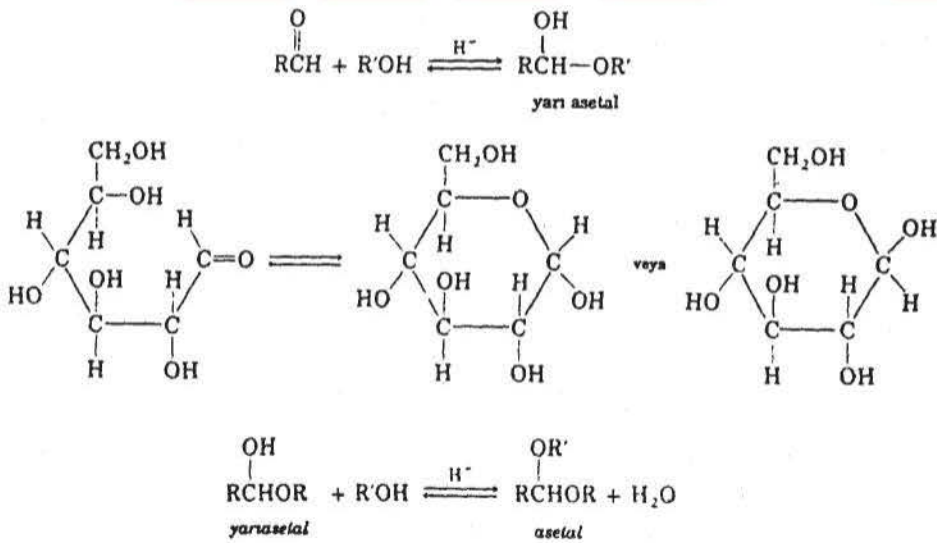
İkiden sekize kadar monosakkarit birimi içeren karbonhidratlar oligosakkaritler olarak tanımlanır. Sekizden fazla monosakkarit içerenler polisakkarittir. Nişasta ve selüloz polisakkaritlere örnektir.

Glukoz en önemli monosakkaritlerden biridir, kan şekeri, üzüm şekeri ya da dekstroz (polarize ışığı sağa çeviren) olarak adlandırılırlar.

Memeliler sakkaroz, laktoz (süt şekeri), maltoz ve nişastayı glukozla dönüştürülebilirler, daha sonra bunlar organizma tarafından enerji elde etmek için kullanılırlar ya da glikojen (polisakkarit) olarak depolanırlar. Organizmanın enerjiye ihtiyacı olduğunda, glikojen yeniden glukozla çevrilir.



Şekil 12. Monosakkaritler



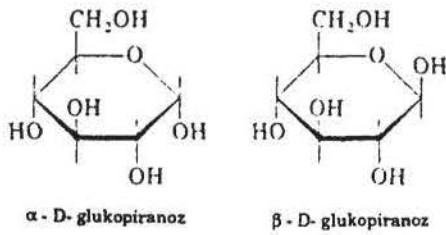
Şekil 13. Yarı asetal ve asetal oluşumu

Fruktoz en tatlı doğal şekerdir, meyvelerde ve balda bulunur ve polarize ışığı sola çeviren olduğu için levüloz olarak da isimlendirilir. Galaktoz, bir disakkarit olan laktozda glukozla bağlı olarak bulunur. Riboz ve deoksiriboz nükleik asitlerin polimerik yapılarının bir kısmını oluştururlar. Karbonhidratlar -oz eki ile sonlanmaktadır. Aldehit grubu içeren monosakkaritler "aldozlar" şeklinde tanımlanırlar (glukoz, galaktoz). Fruktoz gibi keton grubu içeren monosakkaritlere ise "ketozlar" denir (8,s.993).

Glikozidler; monosakkaritler, disakkaritler,....,polisakkaridler gibi şekerlerin asetalleridir.

Sulu çözültide glukoz, halkalı yarı asetal vermek üzere molekül içi reaksiyona girer (Şekil 13). Yarı asetal alkolle reaksiyona girdiğinde asetal oluşur.

Enzim (hidrolaz) veya seyreltik asit etkisiyle yapılan hidroliz sonunda glikozitler şeker ve şeker olmayan kısımlara (aglikon) ayrılırlar. Aglikon aromatik veya alifatik yapıda olabilir. Glikozitler α -ve β -anomer olarak tüm bitki organlarında bulunabilirler. β -glikozitler yaygın α -glikozitler daha az bulunurlar (Şekil 14).



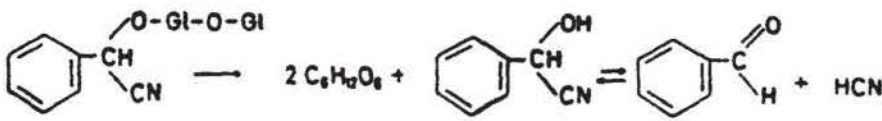
Şekil 14. α - ve β - glikozitler

Şeker ile aglikonu bağlayan atomun cinsine bağlı olarak glikozitler a) O-glikozitler b) C-glikozitler c) S-glikozitler d) N-glikozitler şeklinde sınıflandırılırlar. Enzimlerin etkileri spesifik olduğu için her bir enzim ancak bir tip glikoziti hidroliz edebilir. β -glikoz ile oluşmuş bir glikozit ancak β -glikozidas (emülsin) ile parçalanabilir, α -glikozidas (mal-taz) bu glikozite tesir etmez.

Glikozitler genel olarak katı, kristalize, renksiz ve acı lezzetli bileşiklerdir. Çok farklı yapılara sahip olduklarından stabiliteleri, çözünürlükleri ve polarize ışığa karşı olan etkileri değişiktir. Sudaki çözünürlük dereceleri değişik olmakla birlikte genellikle etanolde de çözünürler. Oksijensiz organik çözücülerdeki çözünürlükleri çok azdır.

O-GLİKOZİTLER; aglikonun hidroksil grubu ile şekerin redüktör grubunun bir molekül su kaybederek, birleşmesi sonucu oluşurlar. Doğada yaygın glikozitlerdir. Aglikonun cinsine göre sınıflandırılırlar.

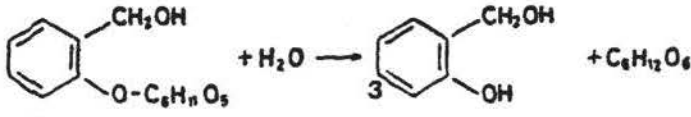
a) Alkol glikozitleri; Aglikonları alkol fonksiyonu taşıyan basit bileşiklerdir. Doğada az rastlanırlar. Tıbbi yönden önemli olanları siyanogenetik glikozitlerdir. Bu glikozitler hidroliz sonunda siyanhidrik asit verirler. Renksiz ve kristalize bileşiklerdir (Şekil 15).



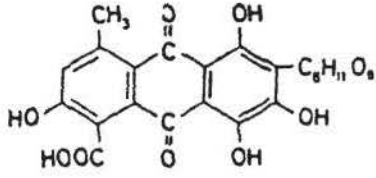
Siyanogenetik bir glikozitin hidrolizi
(Amygdalin, amydonitril, benzaldehit ve HCN)

Şekil15. Alkol glikozitleri

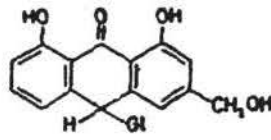
b) Fenol glikozitleri; Aglikon kısmı fenol grubu taşıyan glikozitlerdir. Doğada çok rastlanırlar. Önemli olanları; basit fenol glikozitleri, antra-sen glikozitleri, flavon glikozitleri, antocyanidin ve kumarin glikozitleridir.



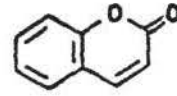
Bir fenol glikozitinin hidrolizi
(Salisin, salisilik alkol, glikoz)



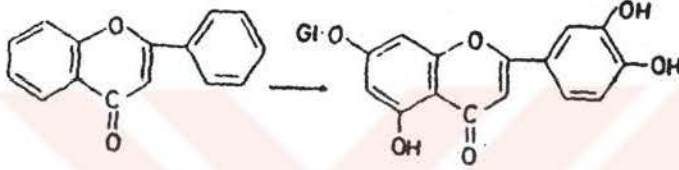
Karminik asit



Barbaloin (Aloin)

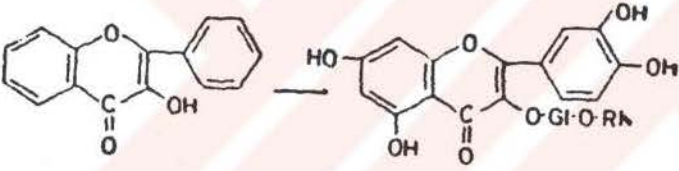


Benzo-α-piron
(kumarin)



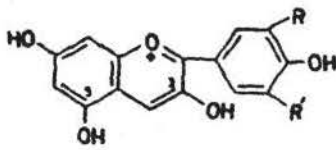
Flavon

Luteolin 7-glikozit

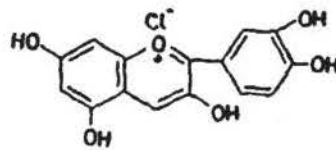


Flavonol

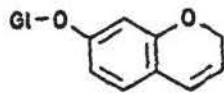
Rutin (3-ramnoglükozit)



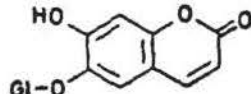
Antocyanidin nüvesi



Cyanidin klorür



Shikimmin
(7-hidroksi kumarin 7-glikozit)



Eskulin
(6,7-dihidroksi kumarin 6-glikozit)

Şekil 16. Fenol glikozitleri

Antrasen glikozitleri eczacılık yönünden önemli bileşiklerdir. Karminik asit boya maddesi, Barbaloin müshil etkiye sahip bileşiklerdir. Borntreger renk reaksiyonu ile tanınırlar.

Flavon glikozitleri eskiden kumaş boyası olarak kullanılırlardı. Son yıllarda tedavide idrar söktürücü ve vitamene benzer özellikleriyle çok kullanılmaktadırlar. Tanınmaları için sulu-etanollü çözeltilerine HCl'li ortamda magnezyum tozu ilave edilir. Flavonlar turuncu, flavonoller kiraz kırmızısı, flavononlar mor kırmızı renk verirler.

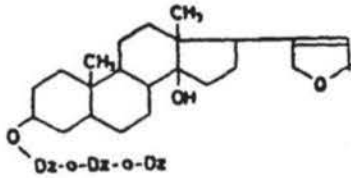
Antocyanidin glikozitleri ortamın pH'ına göre kırmızı veya mavi renklidirler. Kalevi ortamlarda renk mavi veya mavi-mor'a döner.

Kumarin glikozitleri oldukça yaygın bulunan, kokulu bileşiklerdir (Şekil 16).

c) Steroit glikozitler: En tanınmışları kalp glikozitleridir, Keller-Kliani deneyi ile tanınırlar.

Saponinler, su, etanol ve metanolde çözünen fakat oksijensiz çözücülerde çözünmeyen nötral veya hafif asit karakterli maddelerdir. Aglikonları steroid veya triterpen iskeletine sahiptirler.

Saponinlerin varlığı örnekten elde edilen infüzyonun çalkalanması sonucu oluşan köpük ile anlaşılır (Şekil 17).

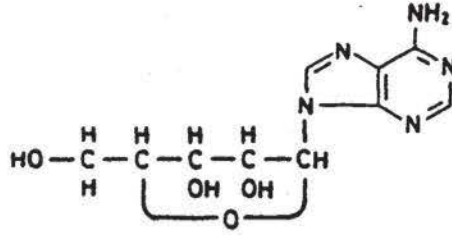


Digitoksin

Şekil 17. Steroit glikozit

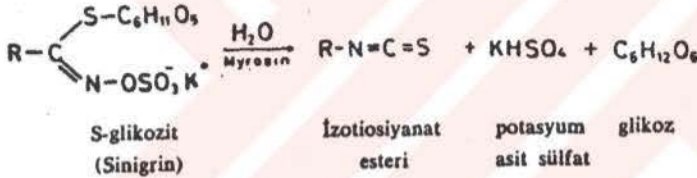
N-GLİKOZİTLERİ (Glikozil aminler) şekerin redüktör grubu ile aglikonun amin grubunun, bir molekül su kaybederek birleşmesi sonunda mey-

dana gelirler. Fosfat esterleri halinde nükleik asitlerde bulunmaktadır (Şekil 18).



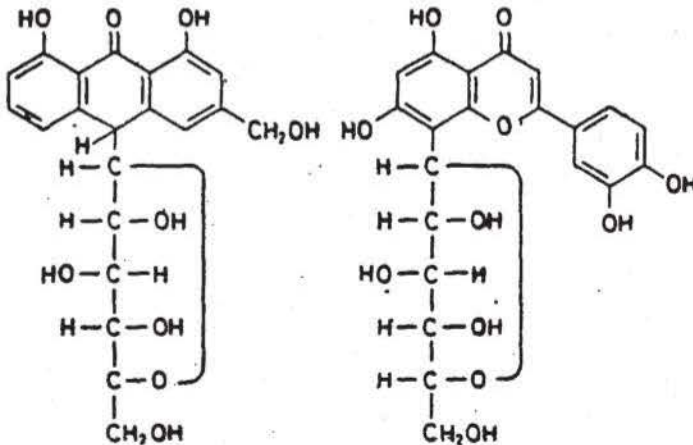
Şekil 18. N- glikozitler

S-GLİKOZİTLERİ (Tiyoglikozitler) şekerin redüktör grubu ile bir tiyolün su kaybederek birleşmesi sonucunda meydana gelmektedir. Bu tip glikozitler ancak mirosin isimli bir ferment ile hidrolize edilebilirler. Hidroliz sonunda oluşan izotiyosiyanat esterleri, tahriş edici ve uçucu bir sıvıdır. Bunlar hardal esansı ismini alırlar (Şekil 19).



Şekil 19. S- glikozitler

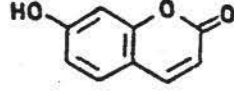
C-GLİKOZİTLER inde şeker ile aglikon arasında karbon-karbon bağı bulunmaktadır. C-glikozitlerin yapılarının aydınlatılmasında UV, IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR gibi spektroskopik yöntemlerden yararlanır. Asit yada bazlarla hidroliz olmazlar. FeCl_3 'le oksidasyon yönteminden yararlanılarak aglikon ve şeker kısımları teşhis edilir (31) (Şekil 20).



Şekil 20. C- glikozitler

1.3.4- KUMARİNLER

Kumarinler 5,6-benz-2-piron iskeleti taşırlar. Doğal kaynaklardan elde edilmiş kumarinlerde C-7 de oksijen atomu bulunur (Şekil 21).



Umbelliferon
(7-hidroksi kumarin)

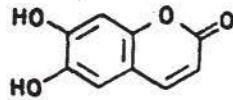
Şekil 21. Doğal kumarin

Kumarinler yapısal özellikleri bakımından 4 gruba ayrılırlar.

- Benzen halkasında substituent taşıyan kumarinler
- Furano kumarinler
- Pirano kumarinler
- Piron halkasında substituent taşıyan kumarinler

Doğal kumarinler bitkide serbest veya glikozitleri halinde bulunur. Serbest kumarinler petrol eteri, benzen, kloroform veya eter ile tüketilir. Glikozitleri halinde bulunan kumarinler ise metanol, etanol veya etanol-su karışımı ile ekstre edilerek elde edilirler.

Kumarin taşıyan drogların bir çoğu koku verici olarak kullanılmaktadır. Dikumarol antikoagulan bir ilaç olarak uygulanır. Eskuletal P vitamini aktivitesi gösterir. Furano kumarinler deride ışığa aşırı duyarlılık yaratmakta ve allerjik bir reaksiyon meydana getirmektedir (Şekil 22) (32).



Eskuletal
(6,7-dihidroksi kumarin)

Şekil 22. Eskuletal

Doğal kumarinlerin fiziksel özelliklerinden biri UV ışık (365 nm) altında floresans göstermeleridir. Çeşitli belirteçler yardımıyla yapı hakkında fikir edinilebilir (33,s.23)

UV spektroskopisi oldukça önemlidir. Çeşitli yapıların farklı çözücülerde karakteristik absorbanları vardır. (33,s.30)

IR spektroskopisi lakton fonksiyonunun tanınması açısından önemlidir. Kumarinler kromonlarla izomerdir, fakat iki sınıf IR spektroskopisinde farklıdır. Örneğin, kumarinlerde (α -pironlar) karbonil gerilim frekansı $1700-1750 \text{ cm}^{-1}$ de, oysa kromonlarda (γ -pironlar) 1650 cm^{-1} de gözlenir.

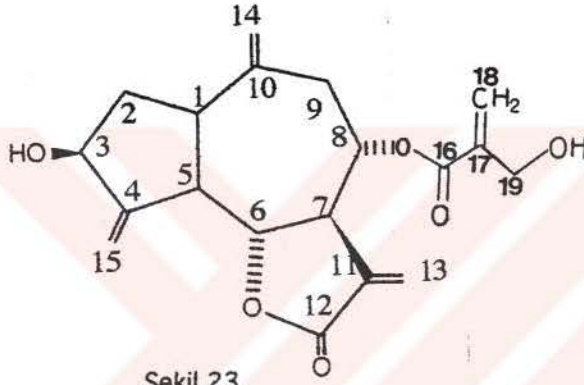
^1H NMR spektrumunda da farklı yapılar için karakteristik pikler vardır (34,s.36). Bunlardan bazıları; C-5 de oksijen bulunmuyorsa 6.1-6.4, 7.5-7.9 ppm alanlarında 9.5 Hz lik H-3 ve H-4'e ait iki duplet görülür. C-5 de oksijen fonksiyonu bulunması halinde ise 6.1-6.4, 7.9-8.2 ppm alanlarında 9.5 Hz lik H-3 ve H-4'e ait iki duplet oluşur. C-8 de fonksiyonel grup varsa 6.6-6.9, 7.1-7.5 ppm alanlarında 8.5 Hz lik iki duplet (H-3,4) gözlenmelidir.

2. BULGULAR

2.1. TERPENÖIT BİLEŞİKLER

2.1.1. SESKİTERPEN LAKTONLAR

2.1.1.1. CP₁ BİLEŞİĞİ: Cynaropicrin



UV ışık altında soluk görünmekte, serik sülfat belirteci ile 110°C de bir süre bekletildiğinde mavi-yeşil renk vermektedir.

IR spektrumunda (CHCl₃) (Şekil 24); 3400 cm⁻¹ de hidroksil grupları, 1750 cm⁻¹ de α,β-doymamış-γ-lakton karbonili, 1730 ve 1275 cm⁻¹ de ester fonksiyonu, 1645, 1600 ve 1580 cm⁻¹ lerde doymamışlık gözlenmektedir.

UV spektrumu (MeOH) (Şekil 25); 225 nm de maksimum absorpsiyon vererek molekülde doymamışlık olduğunu ancak konjugasyon bulunmadığını göstermiştir.

Bileşiğin ¹H NMR spektrumunda (CDCl₃) (Şekil 26); vinilik alanda yer alan sinyallerinden 5.49 ve 5.37 ppm lerde gözlenen tripletler (J=1 Hz) ile

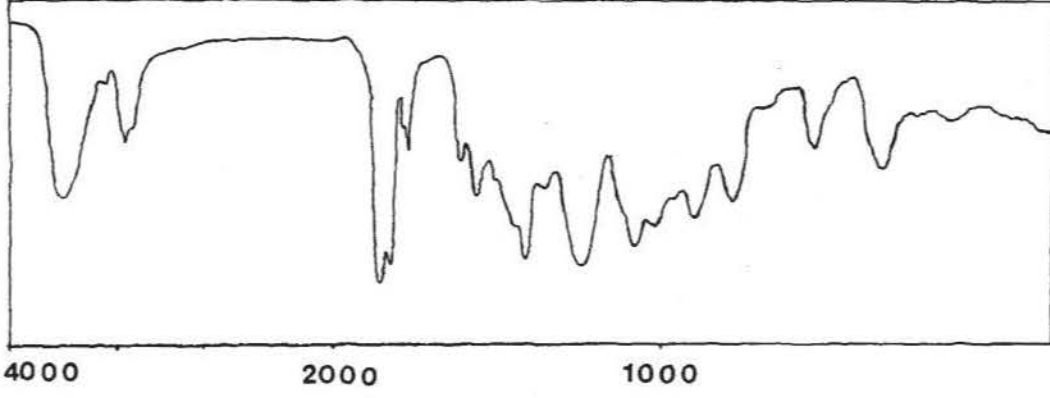
5.15 ve 4.95 ppm lerde gözlenen geniş singletler sırasıyla C-4 ve C-10 konumlarında halka dışı metilen grupları bulunduğunu göstermektedir. 6.23 ve 5.61 ppm lerde gözlenen bir çift duplet ($J=3$ Hz, H-13,H-13') ise laktona komşu halka dışı metilen grubu (α,β -doymamış lakton metileni) için karakteristiktir. 4.56 ppm deki triplet ($J=7$ Hz) kimyasal kayması ve etkileşme değerleri (coupling constant) ile oksijen fonksiyonuna komşu metin protonunu göstermektedir. Genellikle guaianolit tipi iskeletlerde C-3 de hidroksil grubu bulunmaktadır. 4.56 ppm de bulunan sinyalin kimyasal kayması ve bölünme değerleri dikkate alındığında C-3 ($J=7$ Hz) de bir hidroksil grubunun bulunduğu ve β -yönlendiği anlaşılmıştır (34).

5.15 ppm de duplet triplet ($J = 5,9$ Hz) şeklinde gözlenen sinyalin kimyasal kayması oksijen fonksiyonuna komşu metin protonu (H-8) olduğunu ve bu protonun bölünme değerlerinden hidrosimetilakrilik asit esterinin C-8' e α - bağlandığını göstermiştir (35).

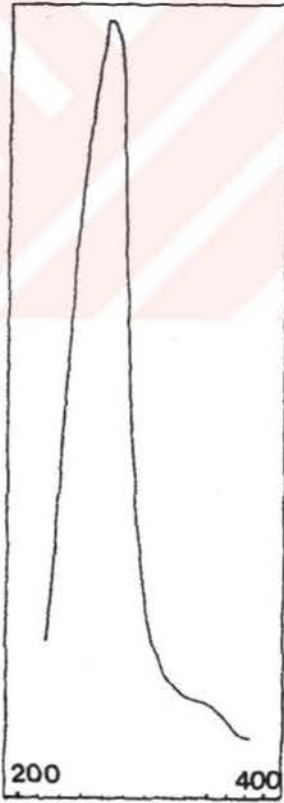
6.32 ve 5.94 ppm lerdeki geniş singletler (H-17) metilen protonlarını ve 4.38 ppm deki geniş singlet yan zincirde bulunan $-\text{CH}_2\text{O}-$ grubu protonlarını (H-19) belirtmektedir. Bu protonların kimyasal kaymaları incelendiğinde C-8'e α -bağlanmış hidrosimetilakrilik asit esterinde yer aldıkları anlaşılmıştır.

4.25 ppm de duplet duplet ($J =9,10$ Hz, H-6) olarak gözlenen lakton protonunun bölünme değerleri H-5 ve H-7 ile *trans*- diaksiyal pozisyonda olduğunu göstermektedir.

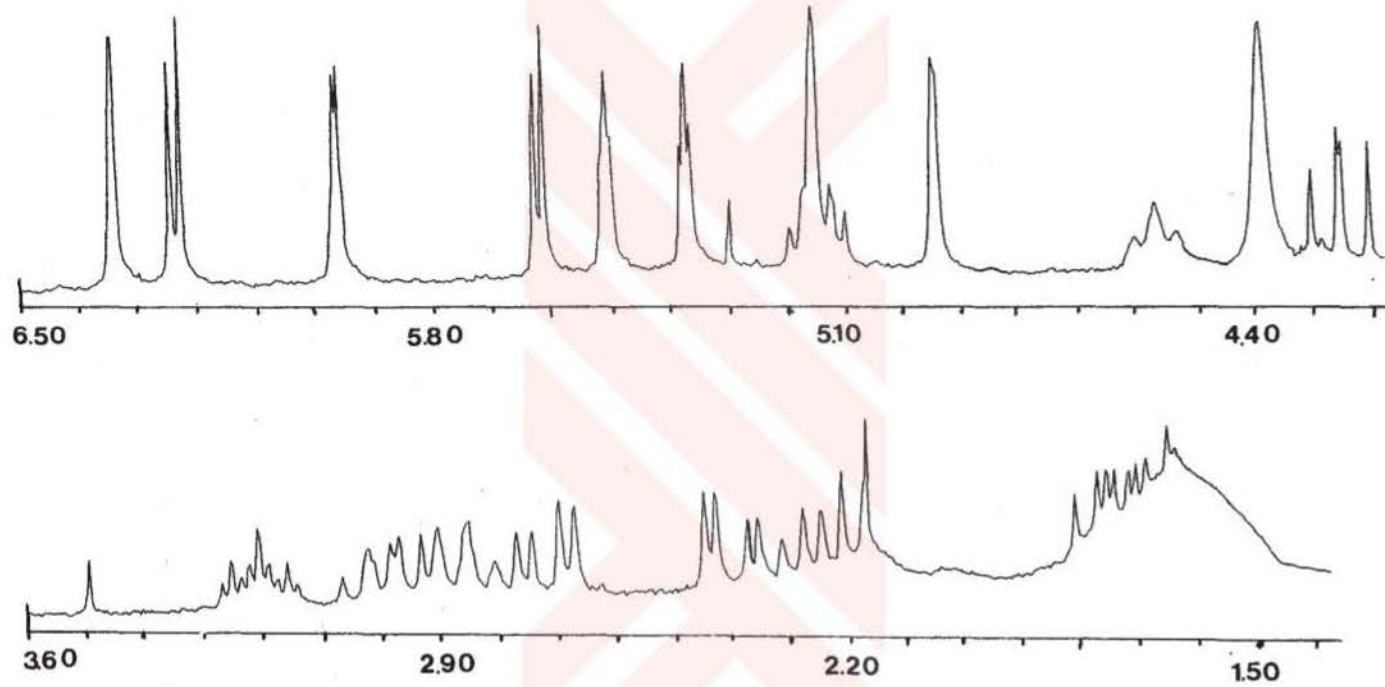
Spektroskopik, bilgiler ve literatür (36,37,38) çalışmaları ile bileşiğin *Centaurea* türlerinde sık rastlanan cynaropicrin bileşiği olduğu anlaşılmıştır. Daha önceki çalışmalarımızda elde etmiş olduğumuz cynaropicrin örnekleri ile çeşitli çözücü sistemlerinde yapılan ince tabaka kromatografisi ile bileşiğin cynaropicrin olduğu saptanmıştır.



Şekil 24. Cynaropicrin'in IR Spektrumu, cm^{-1}

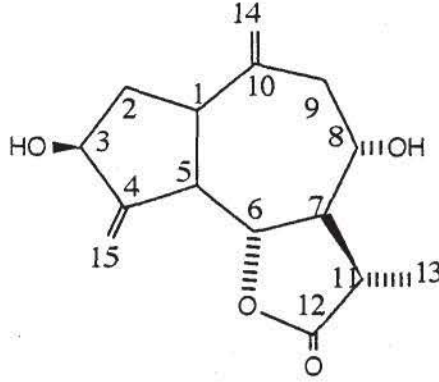


Şekil 25. Cynaropicrin'in UV Spektrumu, nm



Şekil 26. Cynaropicrin'in ¹H NMR Spektrumu, δ

2.1.1.2. CP₂ BİLEŞİĞİ: 11,13-dihidrodessasilcynaropicrin



Şekil 27.

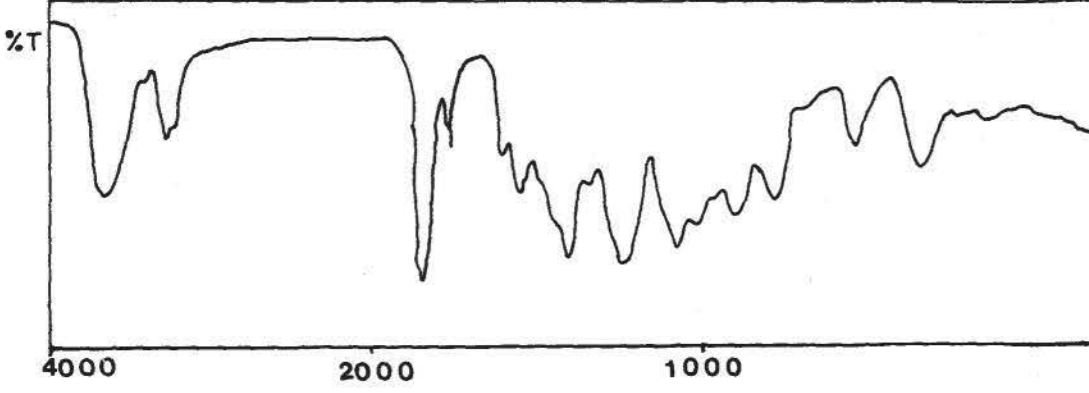
UV ışık altında soluk görünmekte, serik sülfat belirteci ile 110°C de bir süre bekletildiğinde yeşil renk vermektedir.

IR spektrumunda (CHCl₃) (Şekil 28); 3500 cm⁻¹ de hidroksil grupları, 1745 cm⁻¹ de lakton karbonili ve 1645 cm⁻¹ de doymamışlık gözlenmektedir.

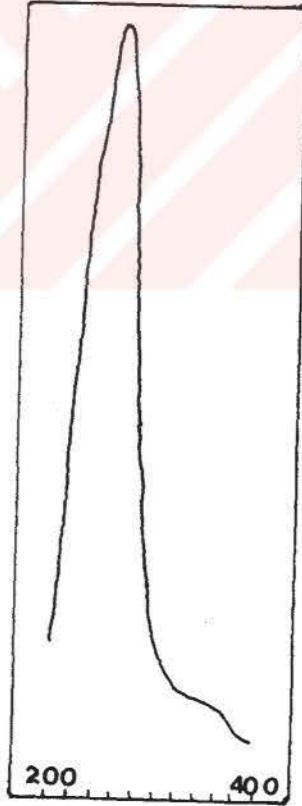
UV spektrumu (MeOH) (Şekil 29); 220 nm de maksimum absorpsiyon vererek bileşikte konjugasyon olmadığını belirtmiştir.

¹H NMR spektrumunda (CDCl₃) (Şekil 30); 5.09 ve 4.99 ppm lerde gözlenen geniş singletler ile 5.41 ve 5.31 ppm lerde gözlenen tripletler ($J = 1$ Hz) sırasıyla C-10 ve C-4 metilen protonlarını göstermektedir. Spekt rumda seskiterpen lakton iskeletinin α,β -doymamış- γ -lakton halkasına ait karakteristik dupletler gözlenmemekte, bunun yerine 1.42 ppm de bir duplet ($J = 7$ Hz, H-13) ile sekonder bir metil grubu bulunmaktadır. 2.55 ppm de gözlenen duplet duplet duplet ($J = 7, 4, 11$ Hz) şeklindeki sinyal H-11 metin protonunu göstermekte ve bölünme değerlerinden 1.42 ppm de sekonder metil grubunun C-11'e α -bağlandığını belirtmektedir (34,37). 3.75 ppm de duplet dupletin kimyasal kayması ve bölünme

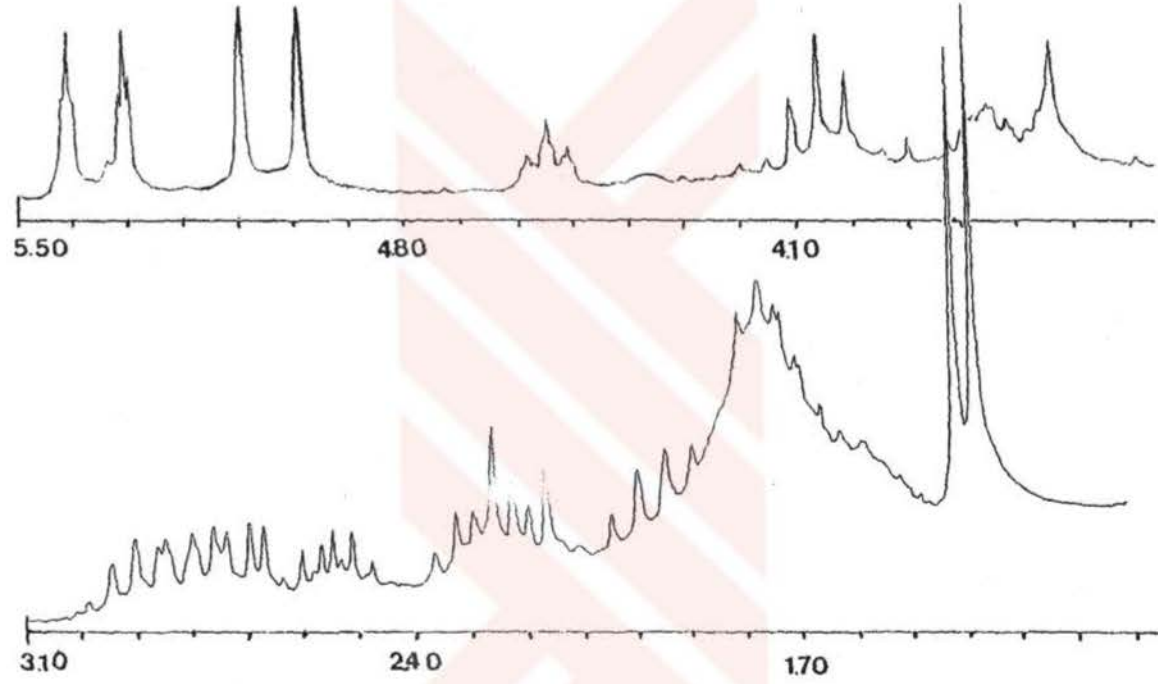
değerlerinden H-8 β metin protonu olduğu ve C-8 de α -yönlenmiş hidrok-sil grubu bulunduğunu göstermektedir. 4.55 ppm deki geniş triplet ($J=7$ Hz) oksijen fonksiyonuna komşu bir metin protonunu (H-3) göstermekte-dir. Kimyasal kayması ve bölünme değerinden C-3 te β -hidroksil grubu bağlı olduğu belirtilmiştir (34). 4.05 ppm de gözlenen triplet ($J=10$ Hz) H-6 lakton protonunu ve bölünme değeri de H-5 ve H-7 ile *trans*-diaksi-yal etkileştiğini göstermektedir. Bu bileşiğin özellikleri cynaropicrin'e oldukça benzemektedir. Bileşiğin 11,13-dihidrodesimalcynaropicrin ol-duğu, daha önce elde edilmiş olan örneği ile çeşitli çözücü sistemlerin-de ince tabaka kromatografisinde kıyaslama yolu ile anlaşılmıştır. Spektroskopik bulgular bileşiğin literatürde kayıtlı olan değerlerine ta-mamen uymaktadır (37).



Şekil 28. 11,13-dihydrodesasylcynaropicrin'in IR Spektrumu, cm^{-1}



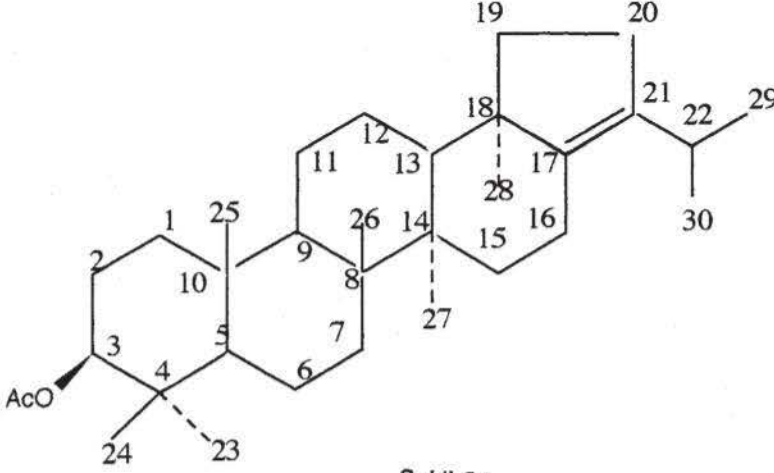
Şekil 29. 11,13-dihydrodesasylcynaropicrin'in UV Spektrumu, nm



Şekil 30. II,13-dihydrodesasilcynaropicrin'in ^1H NMR Spektrumu, δ

2.1.2. TRİTERPENLER

2.1.2.1 CP₃ BİLEŞİĞİ: 3β-Asetoksihop-17(21)-en



Şekil 31.

UV ışık altında görünmemekte, serik sülfat belirteci ile 110°C de bir süre bekletildiğinde pembe renk vermektedir.

IR spektrumu (CHCl₃) (Şekil 32); 2945 cm⁻¹ de alifatiklik, 1726 ve 1249 cm⁻¹ lerde ester fonksiyonel grubunu, 1442 ve 1374 cm⁻¹ lerde C-H gerilme bantlarını göstermekte, ayrıca 1374 cm⁻¹ bantının 1442 bantından uzun olması ester fonksiyonunun asetil grubu olduğunu belirtmektedir (39).

UV spektrumu (MeOH) (Şekil 33); 206 nm de uç absorpsiyon göstererek molekülde konjugasyon olmadığını belirtmiştir.

¹H NMR spektrumunda (CDCl₃) (Şekil 34); 0.88, 0.82, 0.83(X2), 0.90, 1.02 ppm'lerdeki singletlerle altı tersiyer metil grubu ve 0.92, 0.99 ppm'lerdeki dupletlerle ($J=7$ Hz) ile iki sekonder metil grubu gözlenmiştir. ¹H NMR spektrumunda sekiz metil sinyalinin bulunması, metilen zarfının sivri olması, UV spektrumunda konjugasyon gözlenmemesi ve UV ışık altında absorpsiyonu olmaması bileşiğin triterpen yapısında olduğunu

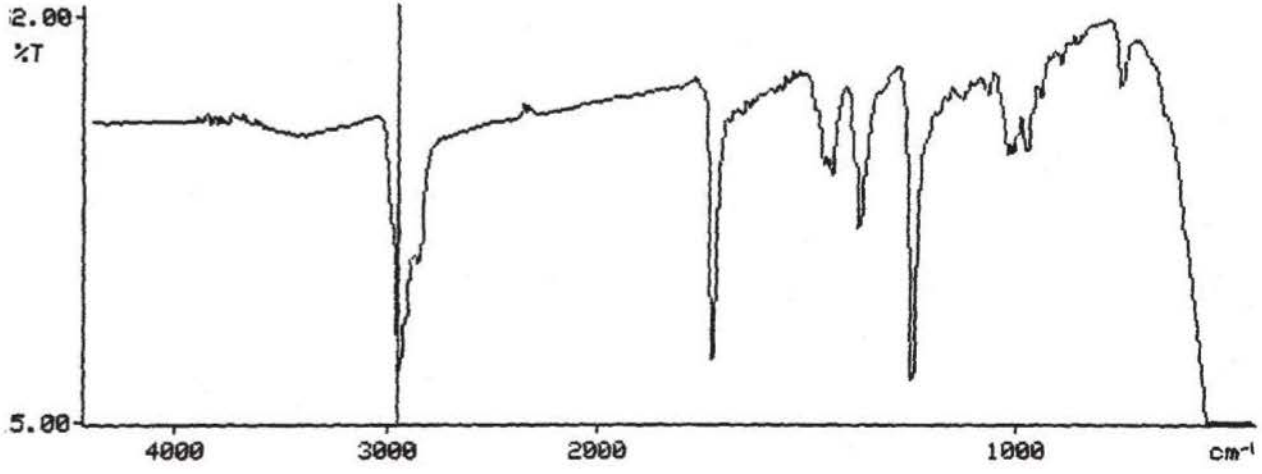
düşündürmüş ve Liebermann-Burchard reaksiyonunun pozitif sonuç vermesi bu düşünceyi doğrulamıştır.

^1H NMR spektrumunda 4.48 ppm de gözlenen dublet (J=10,6 Hz) oksijen fonksiyonuna komşu bir metin protonunu, 2.03 ppm de gözlenen singlet ise asetil metilini belirtmiştir. Biyogenetik olarak triterpen iskeletinde C-3 de hidroksil grubu bulunduğundan, 4.48 ppm deki dublet dubletin H-3 protonu olduğu ve bölünme değerinden C-3 de β -asetil grubu bulunduğu anlaşılmıştır. C-3 de β -ekvatoryal hidroksil grubu (veya ester) olduğunda H-3 α (aksiyal) proton H-2a ve H-2b ile yaklaşık 6 ve 11 Hz lik etkileşimler yapmaktadır (40). Spektrumda 2.64 ppm deki pentet (J=7 Hz) kimyasal kayması ve bölünme değeri dikkate alındığında izopropil grubunun metin protonu (H-22) olabileceğini ve bu nedenle bileşiğin hopan ya da lupan tipi triterpen olacağını düşündürdü (23).

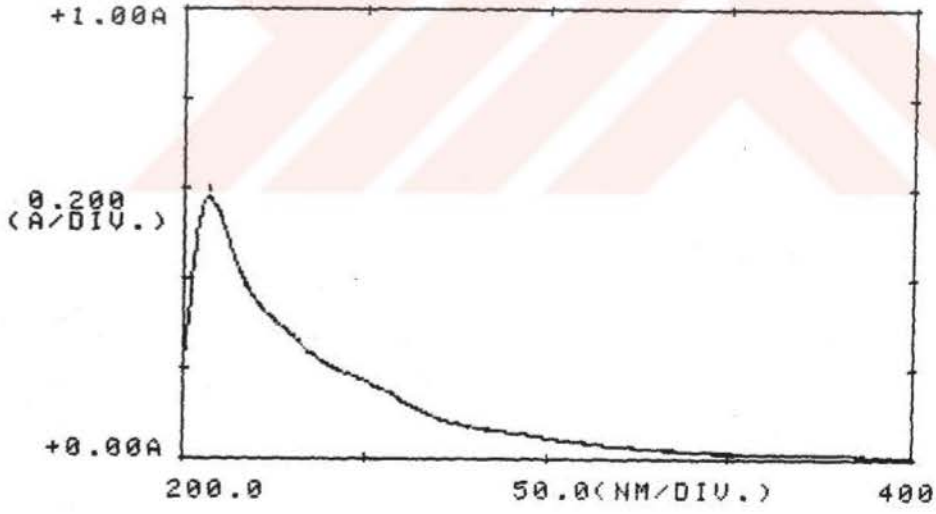
Spin-decoupling deneyi yapıldığında (Tablo 3) (Şekil 35); 2.64 ppm deki pentet (J=7 Hz, H-22) ışınlandığında δ 0.92 (Me-29) ve 0.99 (Me-30) dubletlerin (J=6.9 Hz) birer singlet haline dönüşmesi yapıda izopropil grubu olduğunu kesinleştirmiştir.

^{13}C NMR (APT) spektrumunda (CDCl_3) (Şekil 36); 28.0, 16.5, 16.3(x2), 15.0, 19.0, 21.3, 21.9 ppm lerde gözlenen sekiz metil singletinin kimyasal kaymaları bu bileşiğin iskelet yapısının hopan veya lupan tipinde olabileceği düşüncesini desteklemiştir, çok yaygın olan olean ve ursan tipi triterpenlerin metil sinyalleri daha aşağı alanda rezonans yaparlar. 55.3, 50.8, 49.3, 26.4 ppm lerde sırasıyla C-5, C-9, C-13, C-22 metin karbonlarının pikleri gözlenmiştir. Bu değerlerin hopan iskeleti için karakteristik olduğu literatürde kayıtlıdır (41-47). Ayrıca 80.9 ppm de C-3, 171.0 ppm de asetil karbonili, 21.3 ppm de asetil grubunun metil karbonu gözlenmiştir. Hopan ile lupan iskelet tiplerinin ayırdedici özellikleri ^{13}C NMR çalışmaları ile belirginleşmiştir.

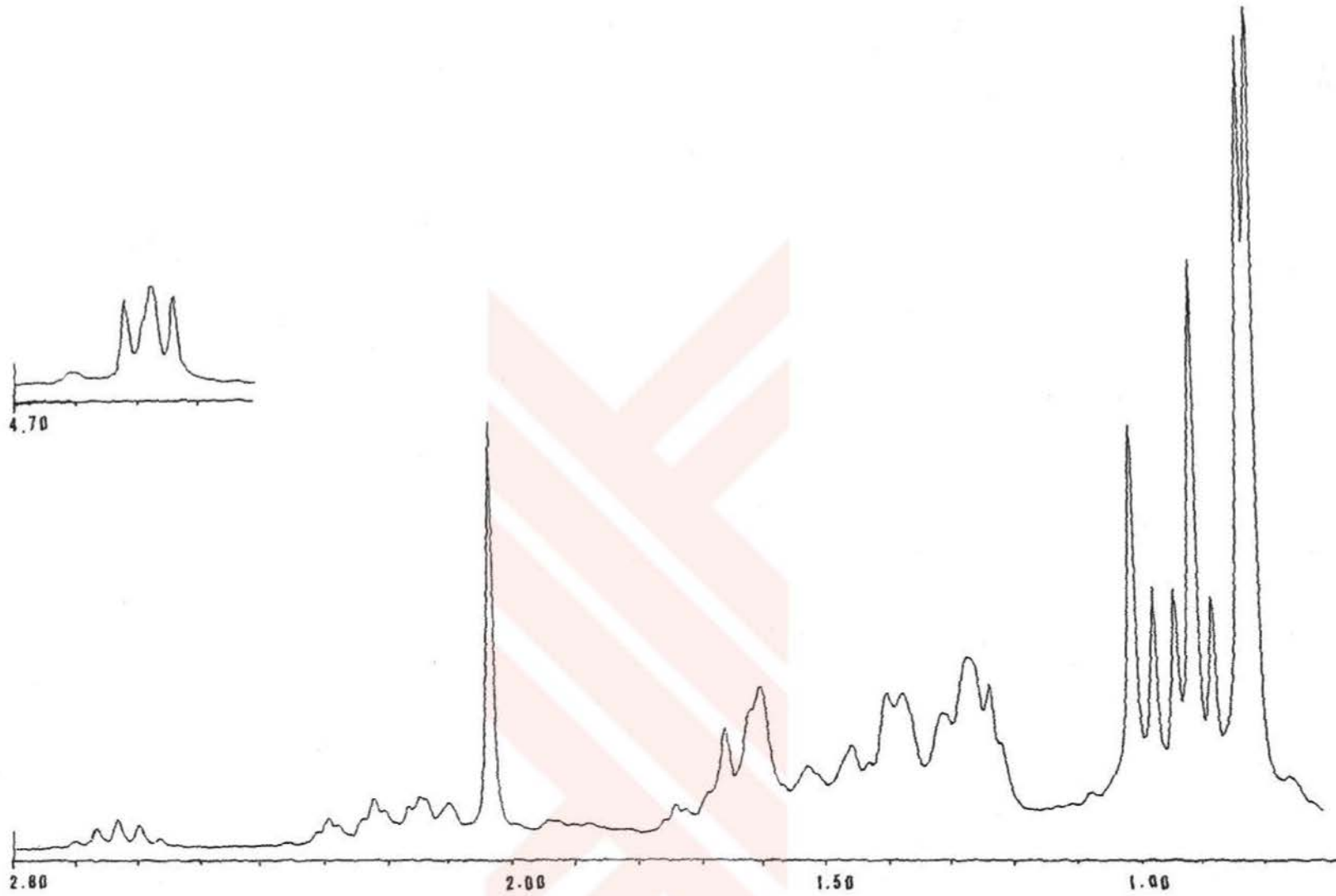
C-16, C-17, C-18, C-19, C-21 ve özellikle C-13 ün kimyasal kaymaları hopan iskeletini lupan iskeletinden ayırdedici bilgiler verir, genellikle C-13 hopan iskeletinde 48-49 ppm aralığında çıkarken, lupan iskeletinde 35-38 ppm aralığında rezonans yapar (41,48). Bileşikte C-13 49.3 ppm de çıktığından ve ayrıca diğer karbon rezonansları incelendiğinde hopan iskeleti olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca 136.0 ve 139.9 ppm lerde görülen katerner karbon sinyalleri molekülde bir çifte bağ olduğunu göstermektedir. Cl-kütle spektrumu (Şekil 37) moleküler iyon pikini m/z 468 de baz pik olarak vererek, $C_{32}H_{52}O_2$ moleküler formülünü göstermiştir. Ayrıca m/z 409 $[M-OAc]^+$ piki ile asetil grubu kopması izlenmiştir. m/z 425 $[M-43]^+$ izopropil grubu parçalanma piki ve m/z 191 parçalanma piki, hopan iskeletinin D veya E halkasında çifte bağ olduğunu göstermektedir (49-52) m/z 205 parçalanma piki ise pentasiklik triterpenler için karakteristiktir (53). Doymamışlık sinyalleri 1H NMR spektrumunda gözlenmediğinden tetrasubstitüe çifte bağ olmalıdır, bu bağ ancak C-13(18), C-17(18), C-17(21) karbonları arasında olabilir. C-13(18), C-17(18) arasında olması halinde diğer karbon rezonanslarına uymamakta ve Me-28'in yeri değişmektedir. Tetrasubstitüe çifte bağ C-13(18) de ise Me-28 C-17'de, çifte bağ C-17(18) de ise Me-28 C-13'te olmalıdır. Dolayısıyla çifte bağın bu konumlarda olması mümkün değildir. Tetrasubstitue bağın bulunabileceği tek yer 17(21) karbonları arasındadır. Bu durum e , e_1 , e_2 kütle bölünme piklerinden de anlaşılmaktadır (Şekil 38). Elde edilen spektroskopik bulgular ve literatür çalışmalarından (40,42,54) bileşiğin 3 β -Asetoksihop-17(21)-en olduğu anlaşılmıştır. *Centaurea* türlerinde hopan tipi triterpenler nadir bulunmaktadır. 3 β -Asetoksihop-17(21)-en bileşiği daha önce *Castonopsis hickelii* bitkisinden elde edilmiş olmakla beraber (55), bir *Centaurea* türünden ilk kez elde edilmektedir.



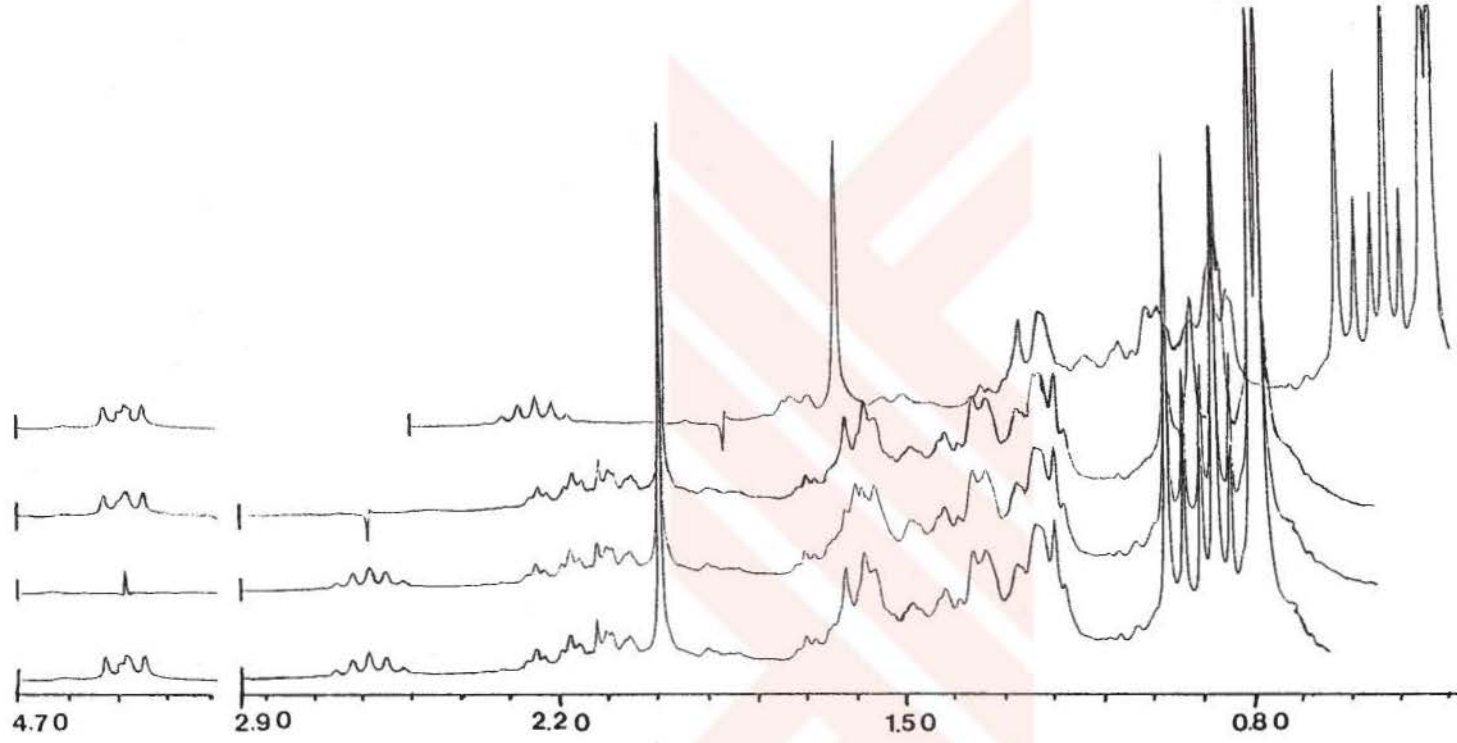
Şekil 32. 3β-Asetoksihop-17(21)-en'in IR spektrumu, cm^{-1}



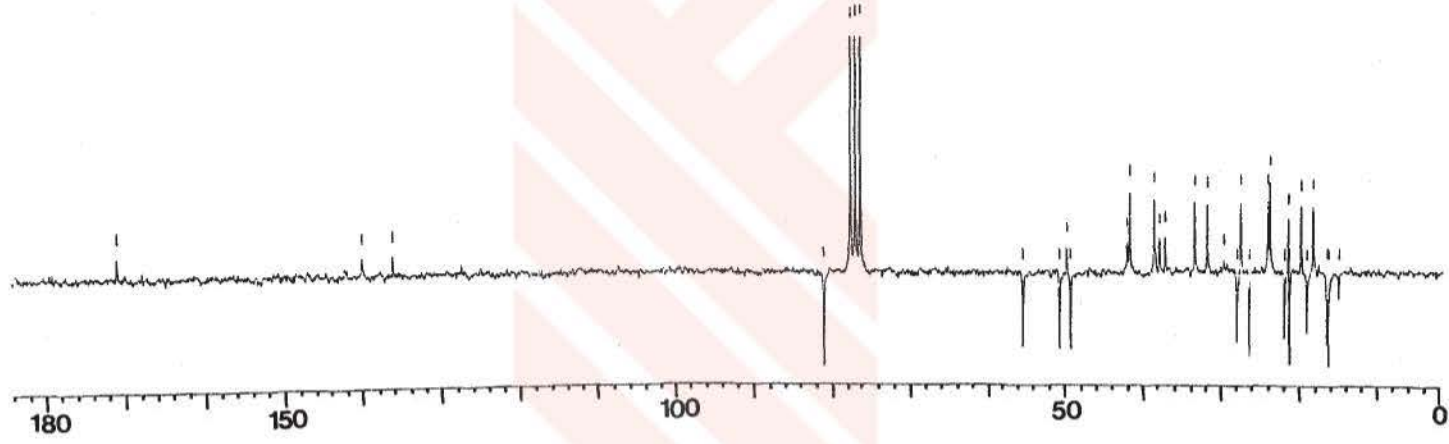
Şekil 33. 3β-Asetoksihop-17(21)-en'in UV spektrumu, nm



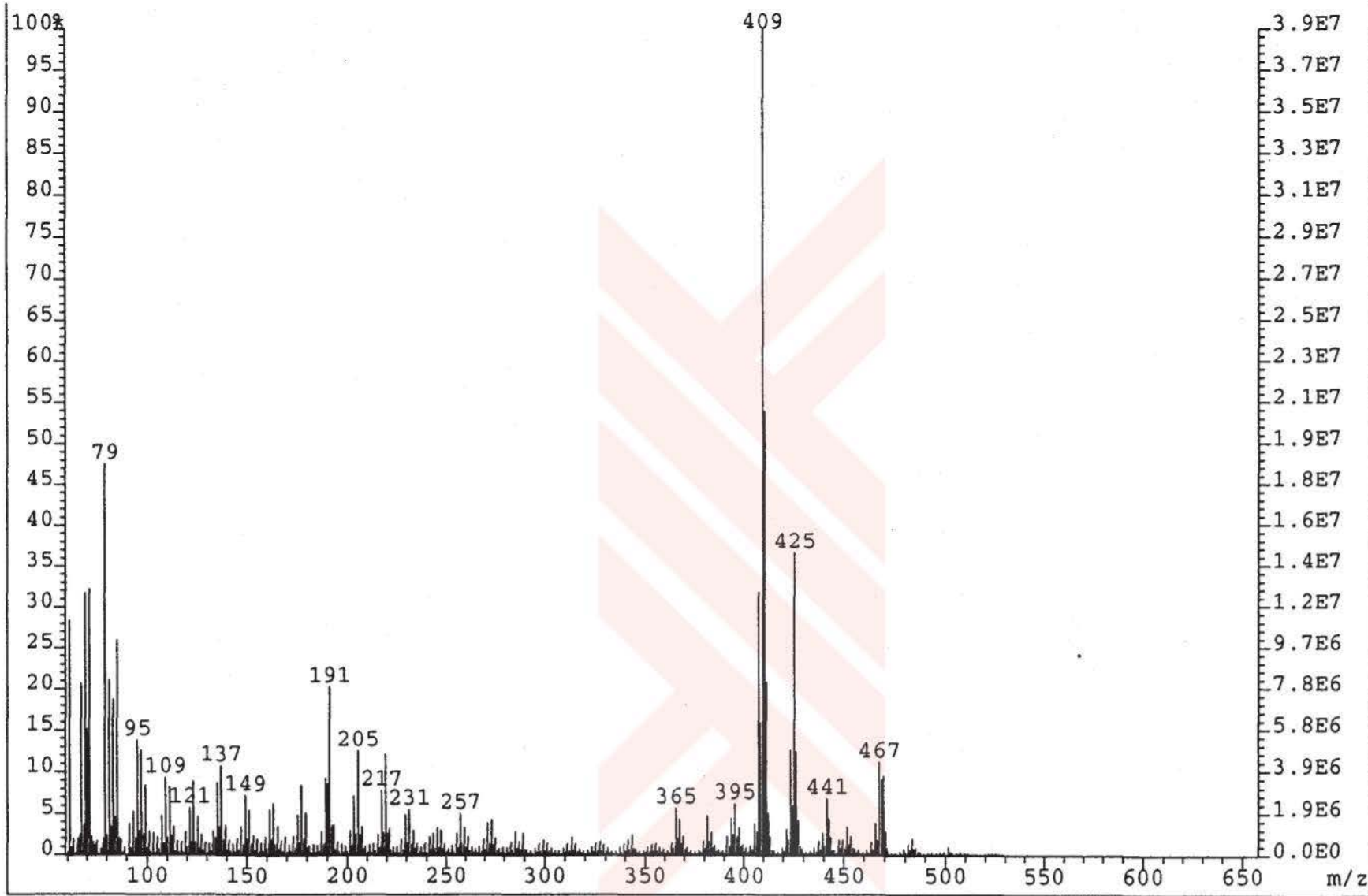
Şekil 34. 3 β -Asetoksihop-17(21)-en'in ^1H NMR spektrumu, δ



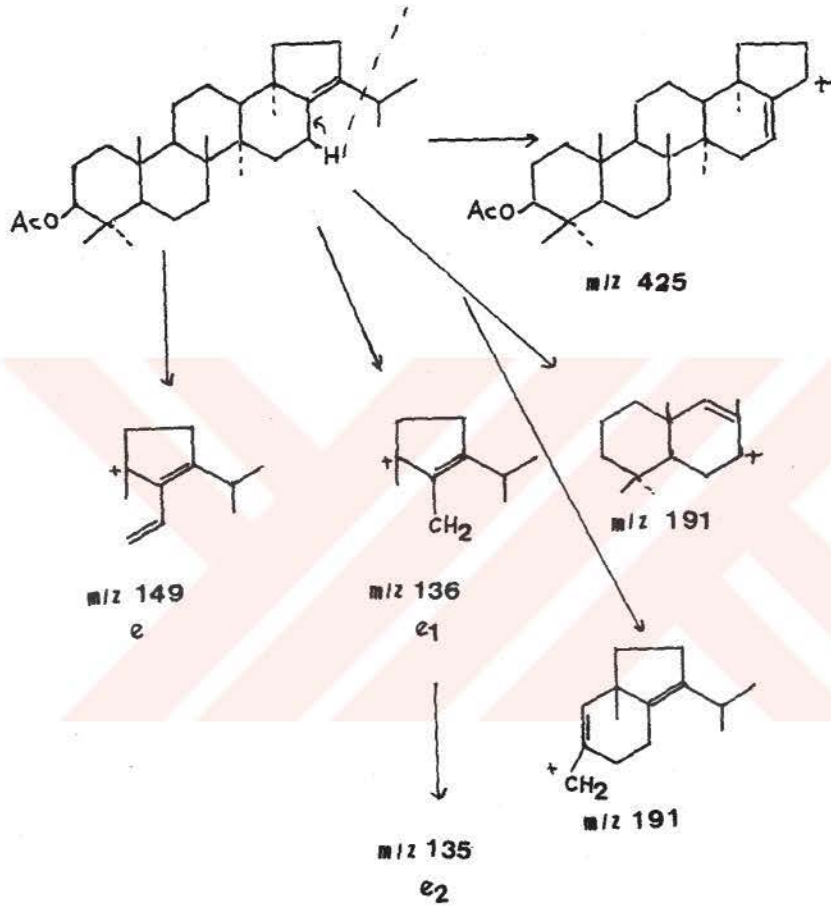
Şekil 35. 3β-Asetoksihop-17(21)-en'in Spin-decoupling spektrumu, δ



Şekil 36. 3β-Asetoksihop-17(21)-en'in ^{13}C NMR (APT) spektrumu, δ

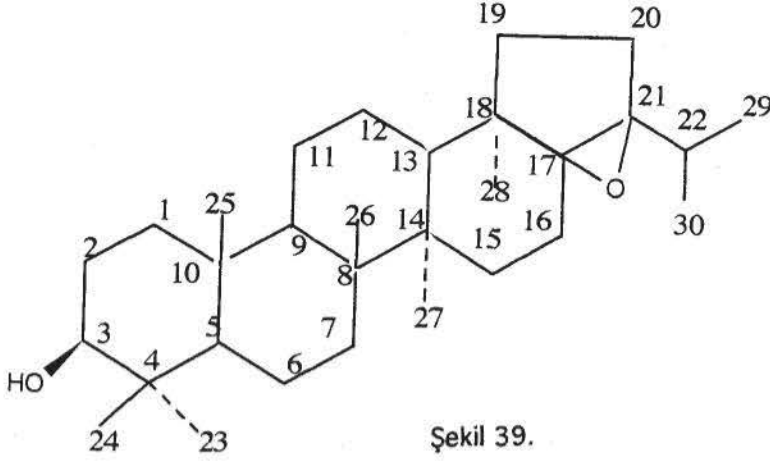


Şekil 37. 3β-Asetoksihop-17(21)-en'in C-I kütle spektrumu, δ



Şekil 38. 3β-Asetoksihop-17(21)-en'in kütle bölünmeleri

2.1.2.2. CP₄ BİLEŞİĞİ: 17β, 21β-Epoksihopan-3β-ol



UV ışık altında görünmemekte, serik sülfat belirteci ile 110°C de bir süre bekletildiğinde parlak pembe-kırmızı renk oluşmaktadır.

IR spektrumu (CHCl₃) (Şekil 40); 3500 cm⁻¹ de hidroksil grubunu, 2944, 2870 cm⁻¹ lerde alifatiklik bantlarını, 1045, 1011 cm⁻¹ lerde C-O bantlarını göstermektedir.

UV spektrumu (MeOH) (Şekil 41); 207 nm de uç absorpsiyon göstererek bileşikte konjugasyon olmadığını belirtmiştir.

¹H NMR spektrumu (CDCl₃) (Şekil 42); 0.76, 0.82(x2), 0.97, 1.02, 1.04 ppm lerde gözlenen singletlerle altı tersiyer metil grubunu, 1.06 ve 0.94 ppm lerde gözlenen dupletlerle (*J* = 7Hz) iki sekonder metil grubunu göstermiştir.

Liebermann-Burchard reaksiyonunun pozitif sonuç vermesi ve metil gruplarının kimyasal kaymaları ile UV spektroskopisi bilgileri bileşiğin triterpen olduğunu belirtmiştir.

¹H NMR spektrumunda, 3.20 ppm de gözlenen duplet duplet (*J* = 5.5, 10 Hz) oksijen fonksiyonuna komşu bir metin (H-3α) protonunu göstermektedir.

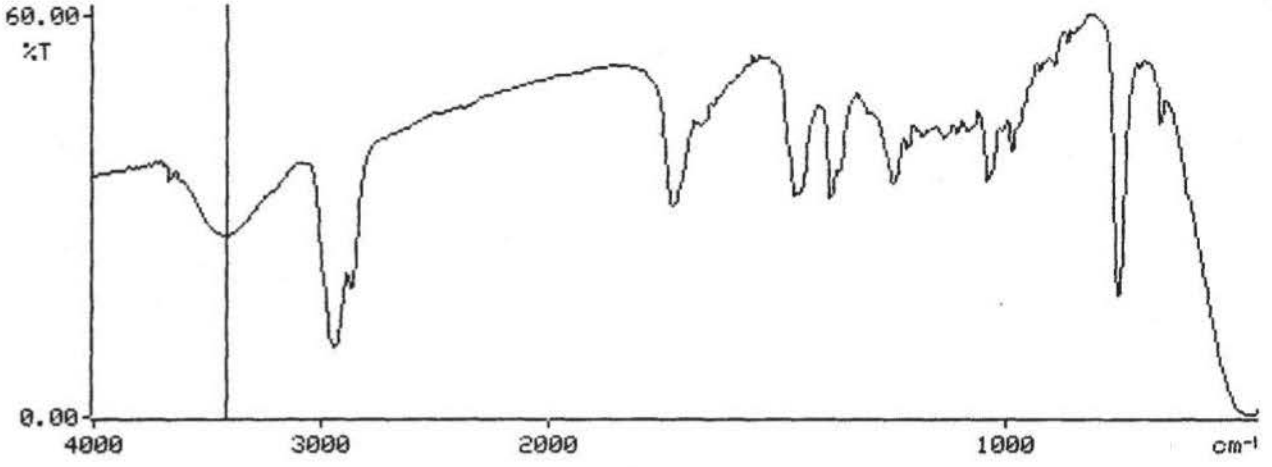
Bileşğin asetil türevi hazırlanmış ve ^1H NMR (CDCl_3) spektrumu alınmıştır (Şekil 43). 3.20 ppm deki (dd, $J = 5.5, 10$ Hz) 4.48 ppm e kaymış (dd, $J = 6, 10$ Hz), ayrıca 2.05 ppm de bir asetil metil grubu gözlenmiştir. Böylece C-3 de β -hidroksil grubunun bulunduğu anlaşılmıştır (40).

^{13}C NMR (APT) spektrumunda (CDCl_3) (Şekil 44); 15.3, 15.9(x2), 16.5, 17.9, 18.4, 19.1, 28.0 ppm lerde sekiz metil grubu sinyali gözlenmektedir. 79.0 ppm deki sinyal oksijen fonksiyonuna komşu metin karbonu (C-3) için karakteristiktir. 55.1, 50.4, 43.2, 28.5 ppm lerde sırasıyla C-5, C-9, C-13, C-22 metin karbonları gözlenmektedir. 75.8 (C-21) ve 76.4 (C-17) ppm'lerde iki oksijen fonksiyonuna komşu katerner karbon gözlenmektedir. Bileşikte sadece bir hidroksil grubu (C-3) bulunduğundan, C-17(21) karbonlarında bir epoksi grubu olduğu anlaşılmıştır. Bütün karbon atomlarının kimyasal kaymaları hopan iskeleti için literatürde verilen değerlere tam uygunluk göstermektedir.

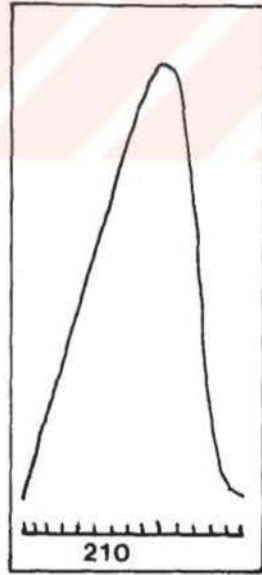
Cl-kütle spektrumu (Şekil 45) moleküler iyon pikini m/z 442 de baz pik olarak vererek, $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_2$ moleküler formülünü belirtmiştir. m/z 424 $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$ su ayrılmasını, m/z 427 $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ metil grubu kopmasını, m/z 409 $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3]^+$ su + metil grubu kopmasını göstermişlerdir.

Bölünme piklerinden (Şekil 46) epoksi grubunun C-17 β (21 β) da olduğu anlaşılmıştır. Özellikle m/z 138 parçalanma piki epoksi grubunun E halkasında olduğunu vurgulamıştır.

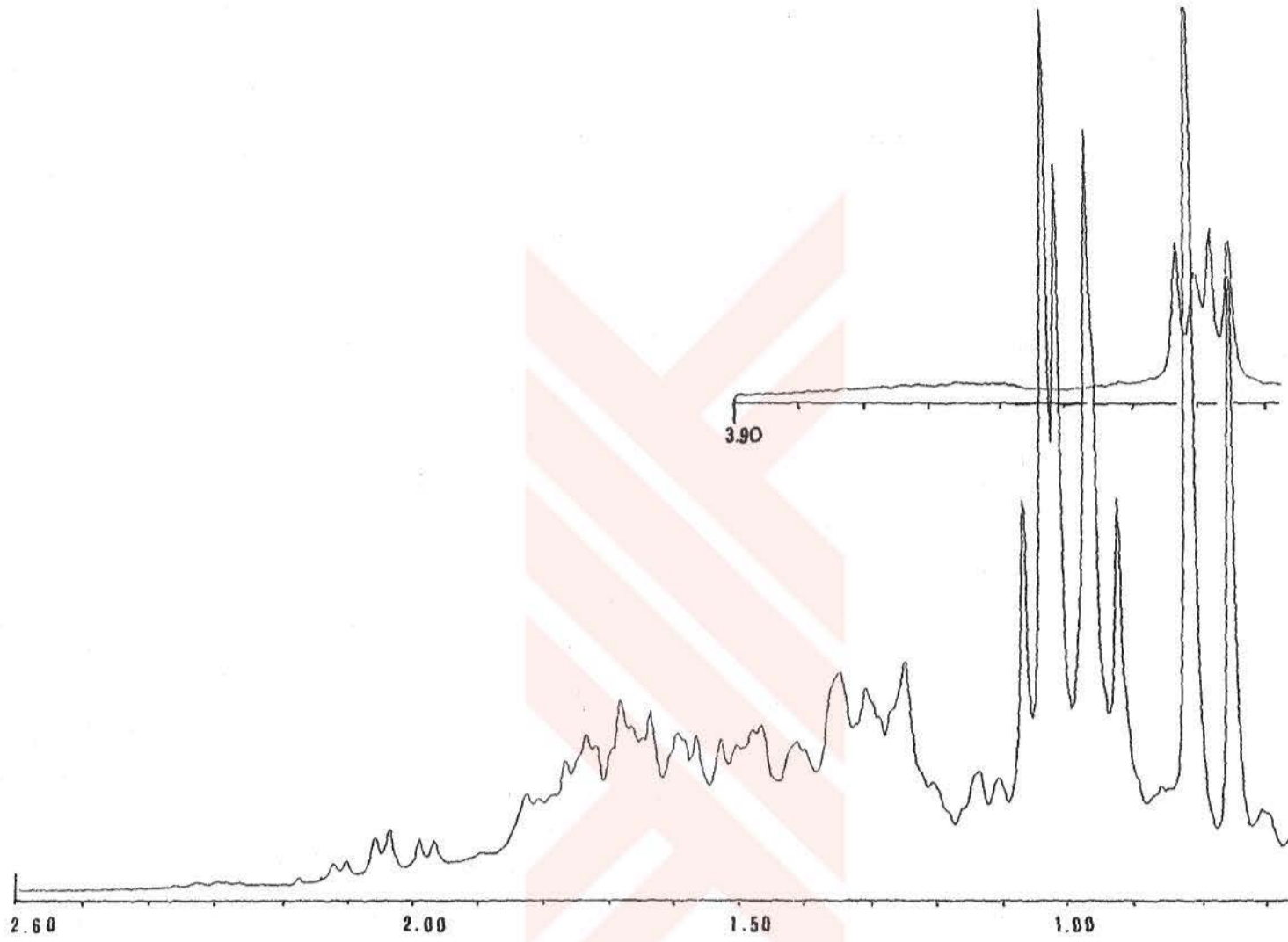
Tüm spektroskopik bulgular bileşğin 17 β ,21 β -epoksihopan-3 β -ol olduğunu belirtmiştir. Bu bileşik daha önce *Euphorbia supina* 'dan elde edilmiştir (40). Bu madde ilk defa bir *Centaurea* türünden elde edilmektedir.



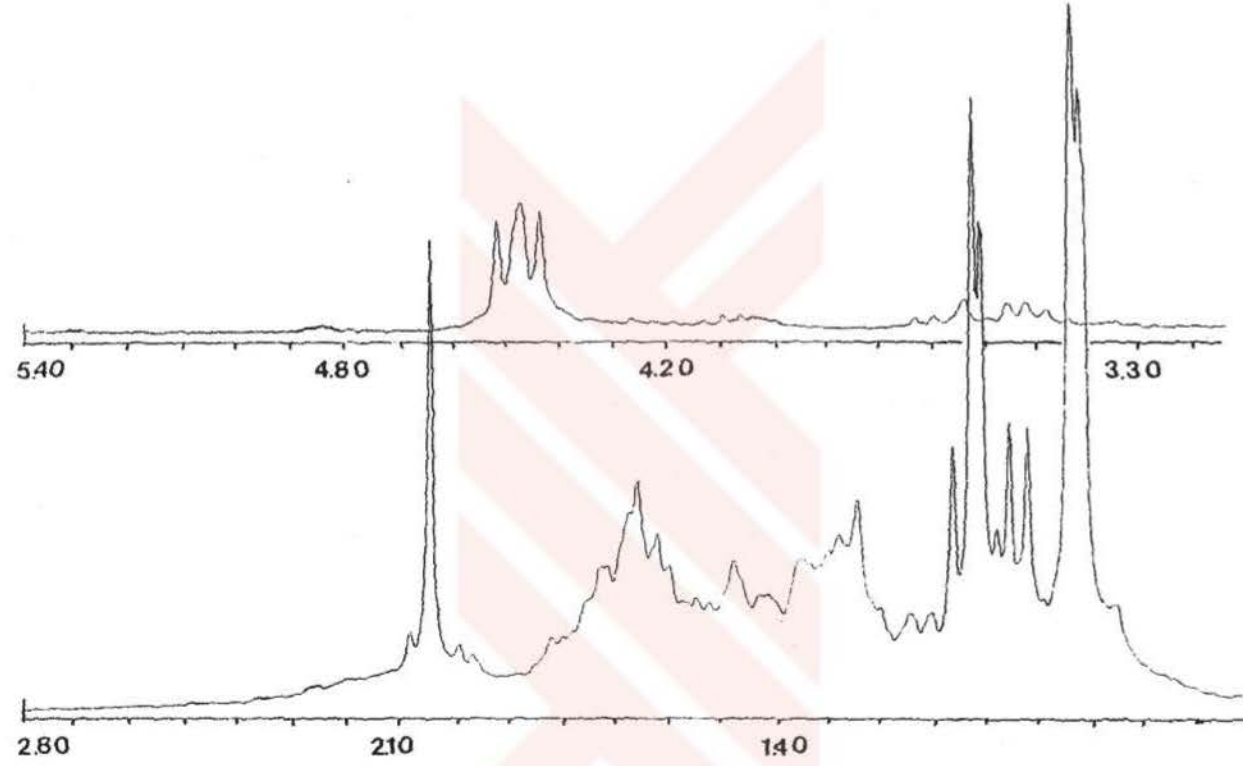
Şekil 40. 17β,2β-Epoxihopan-3β-ol'ün IR spektrumu, cm⁻¹



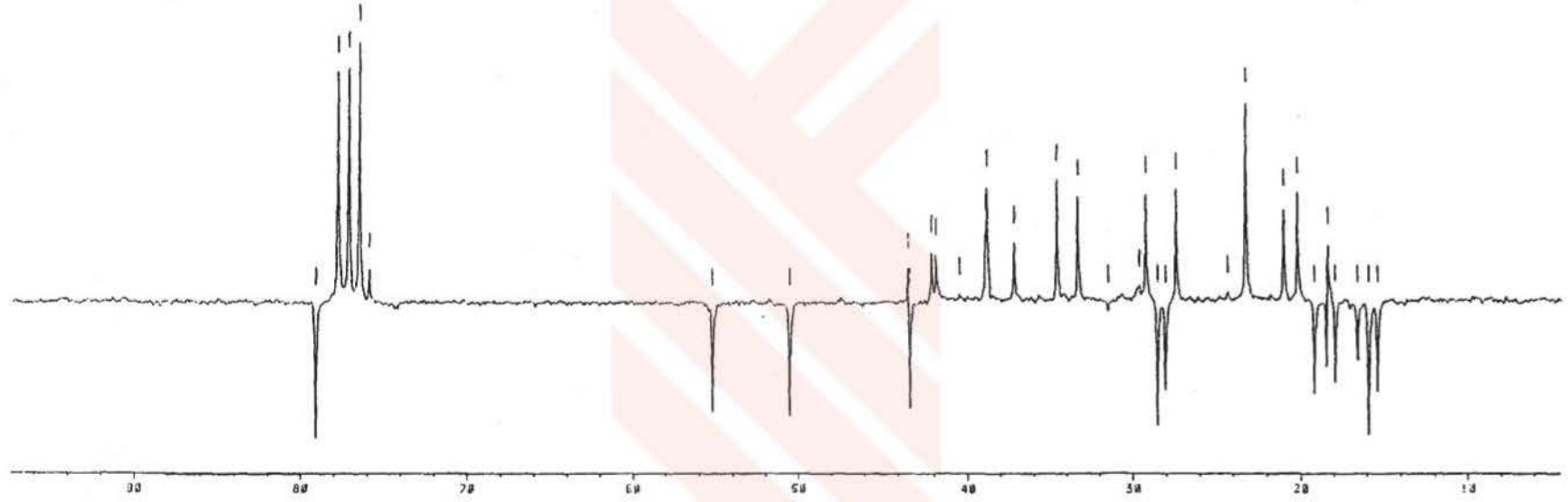
Şekil 41.17β,2β-Epoxihopan-3β-ol'ün UV spektrumu, nm



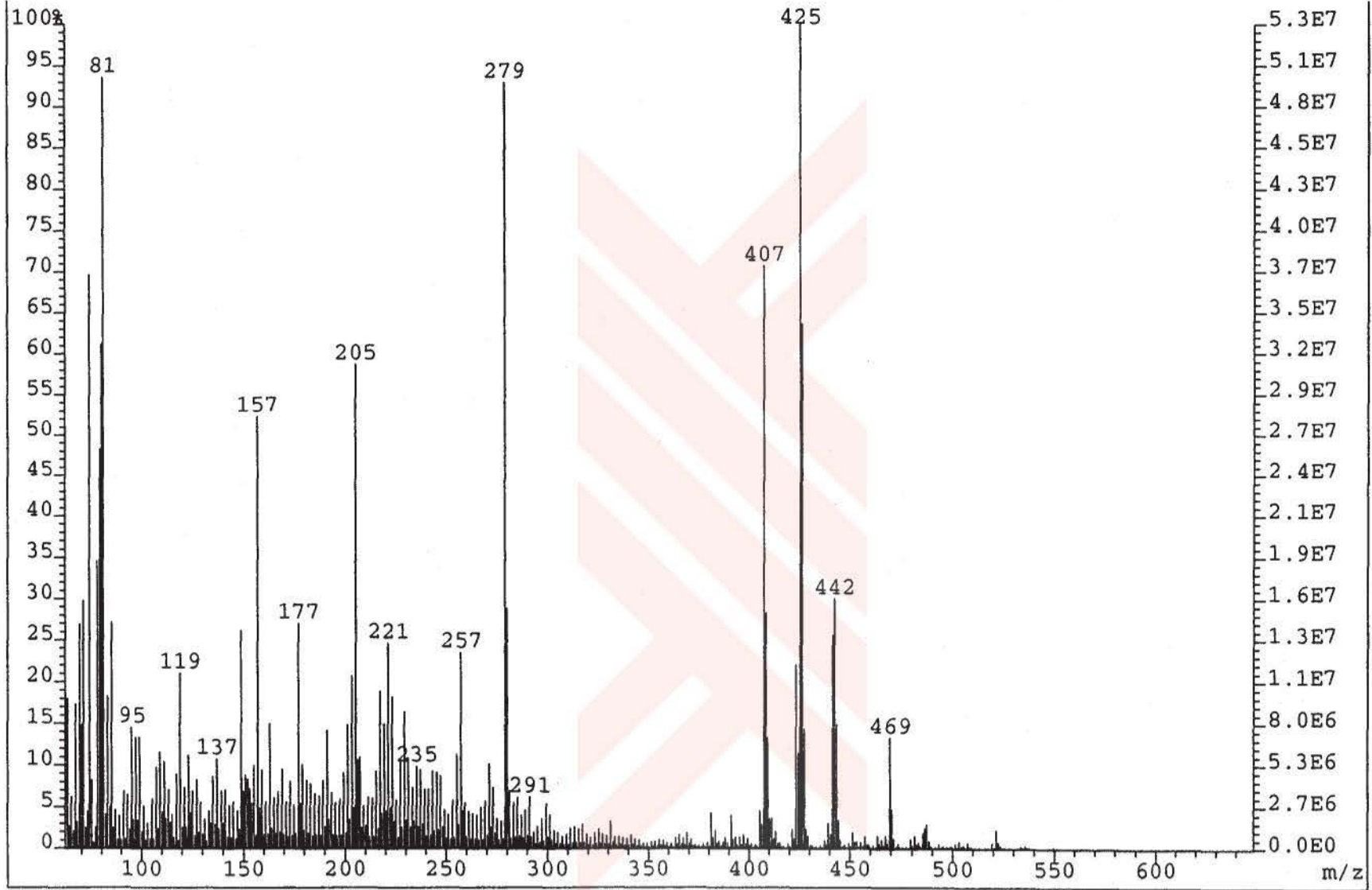
Şekil 42.17 $2\beta,3\beta$ -Epoksihopan-3 β -ol'ün ^1H NMR spektrumu, δ



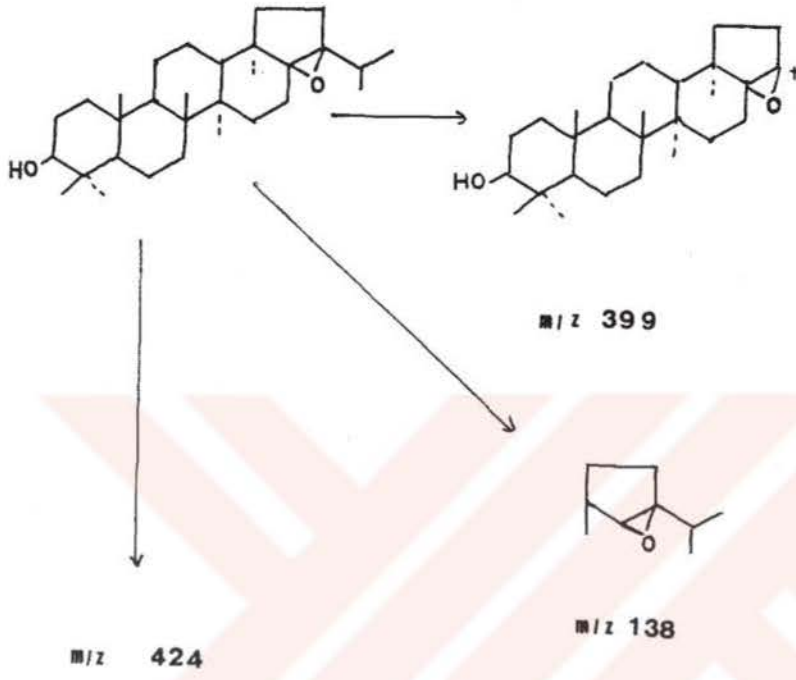
Şekil 43.17 β ,20-Epoksihopan-3 β -ol'ün asetil türevinin ¹H NMR spektrumu, δ



Şekil 44. 17β,2β-Epoxihopan-3β-ol'ün ¹³C NMR (APT) spektrumu, δ

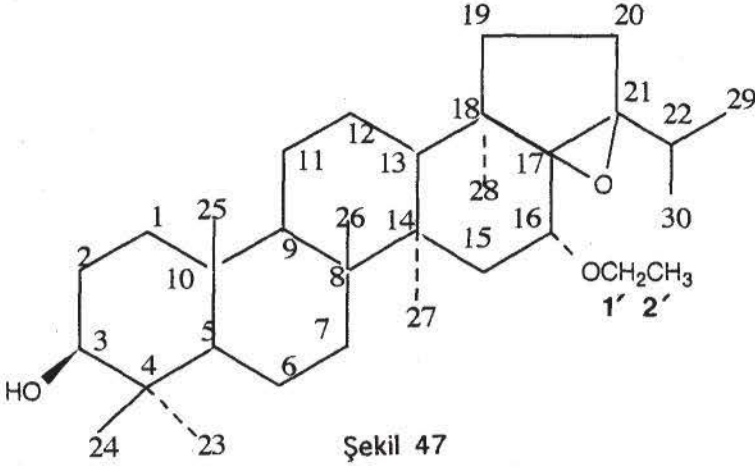


Şekil 45. 17β,2β-Epoksihopan-3β-ol'ün Cl-Kütle spektrumu



Şekil 46.17β,2β-Epoksihopan-3β-ol'ün kütle bölünmeleri

2.1.2.3. CP₅ BİLEŞİĞİ :17β, 21β-Epoksi-16α-etoksihopan-3β-ol



UV ışık altında görünmemekte, serik sülfat belirteci ile 110°C de bir süre bekletildiğinde pembe renk oluşmaktadır.

IR spektrumu (CHCl₃) (Şekil 48); 3462 cm⁻¹ de hidroksil grubunu, 2944, 2870 cm⁻¹ lerde alifatiklik bantlarını, 1090, 1042, 1011cm⁻¹ lerde C-O bantlarını göstermektedir.

UV spektrumu (MeOH) (Şekil 49); 208 nm de uç absorbans göstererek bileşikte konjugasyon olmadığını belirtmiştir.

Liebermann-Burchard reaksiyonunun pozitif sonuç vermesi bileşiğin triterpen yapısında olduğu düşündürmüştür.

¹H NMR spektrumu (CDCl₃) (Şekil 50); 0.75, 0.81, 0.96(x2), 1.0, 1.26 ppm lerde gözlenen singletlerle altı tersiyer metil grubunu, 1.02 ve 1.05 ppm lerde gözlenen dupletlerle ($J = 7\text{Hz}$) iki sekonder metil grubunu göstermiştir. Spektrumda ayrıca 3.20 ppm'de bir duplet duplet ($J = 6,10\text{ Hz}$) 3.27 ve 3.50 ppm lerde bir çift duplet kuartet, 3.48 ppm'de bir geniş singlet ve 1.12 ppm de bir triplet ($J = 7\text{ Hz}$) gözlenmiştir. CDCl₃ da alınan spektrumda bir çok sinyal üst üste çıktığından protonları daha iyi izleyebilmek için bileşiğin C₆D₆ da ¹H NMR spektrumu (Şekil 51) alınmıştır. Bu spektrumda rezolüsyon daha iyidir. δ 3.02 de bir duplet duplet

($J = 6,9$ Hz), 3.15 ve 3.34 de bir çift duplet kuartet ($J = 9,7,1.5$ Hz) ve 3.52 de bir duplet duplet ($J = 2,4$ Hz) ve 1.13 ppm de iç içe geçmiş iki duplet ($J = 7$ Hz) belirgin bir şekilde gözlenmiştir. 3.02 ppm'de gözlenen duplet duplet ($J = 6,9$ Hz) kimyasal kayması ve bölünme değeri nedeni ile H-3 α aksiyal metin protonunu göstermektedir. 3.15 ve 3.34 ppm'lerde gözlenen simetrik duplet kuartetler ($J = 1.5, 7,9$ Hz) kimyasal kaymaları ve bölünme değerleri dikkate alındığında bir $-\text{CH}_2\text{O}-$ grubuna ait olmalıdır. 3.52 ppm de görülen dar duplet duplet ($J = 2,4$ Hz) ise kimyasal kayması ve etkileşim değeri nedeniyle oksijen fonksiyonuna komşu β -bağlanmış bir metin protonu olacağını belirtmiştir (56).

Spin-decoupling deneyi ile (Tablo 4) (Şekil 52) bu sinyallerin birbirleri ile etkileşimleri kolayca izlendi. 3.15 ppm'deki duplet kuartet ($J = 1.5, 7,9$ Hz) ışınlandığında 1.13 ppm de gözlenen metil duplet dupleti visinal etkileşimli bir duplete ($J = 7$ Hz) dönüştü. 3.34 ppm deki duplet kuartet ışınlandığında 1.13 ppm deki metil sinyali yine visinal etkileşimli bir duplete dönüştü. Bu işlemin tersi yapıldığında ise 1.13 ppm deki metil duplet dupleti ışınlandığında 3.15 ve 3.34 ppm lerde gözlenen duplet kuartetler geminal etkileşimli dupletlere ($J = 9$ Hz) dönüştüler. Böylece hem bu protonların birbirlerine komşu olduğu hem de bileşikte bir etoksi grubunun bulunduğu anlaşıldı.

Bileşikte bulunan hidroksil grubu sayısını saptayabilmek amacıyla asetil türevi hazırlanmış ve CDCl_3 de ^1H NMR spektrumu alınmıştır (Şekil 53). 3.20 ppm deki dd ($J = 6,10$ Hz) 4.48 ppm'e kaymış ve 2.03 ppm'de bir asetil grubu sinyali gözlenmiştir. Bu bulgular H-3 α metin protonunu göstermiş ve böylece C-3 de β -hidroksil grubunun olduğunu belirtmiştir. Ayrıca 3.27 ve 3.50 ppm deki ($J = 1.5,7,9$ Hz) duplet kuartetler kayma göstermediğinden 3.48 ppm de ki geniş singlet ve bu protonların, kimyasal kaymaları da dikkate alındığında, oksijen fonksiyonuna komşu metin protonları

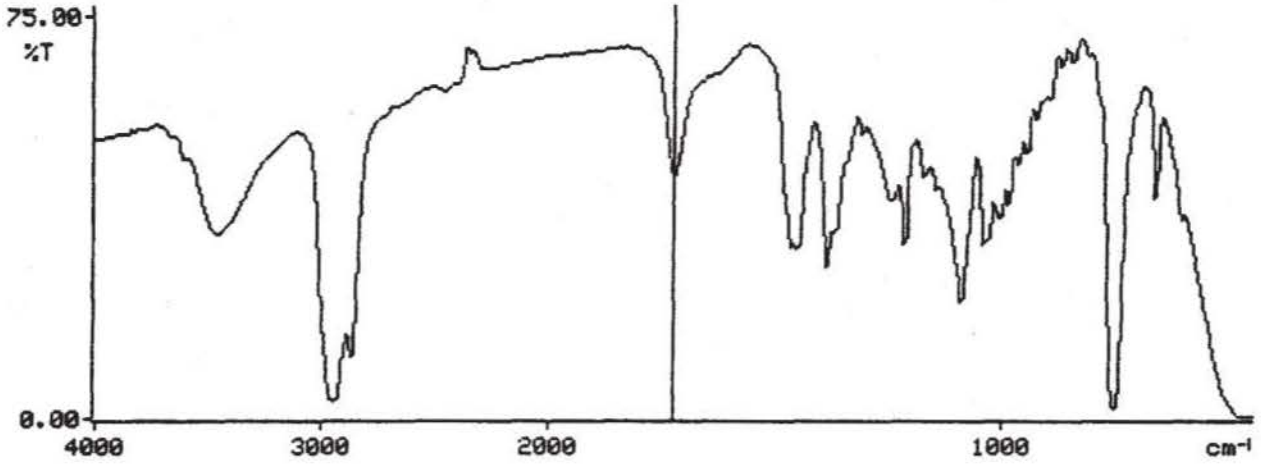
olduğu ve molekülde bir adet hidroksil grubu bulunduğu (C-3) ve dolayısıyla bu sinyallerin bir $-OCH_2CH_3$ grubuna ait olduğu anlaşılmıştır. 1H NMR spektrumunda (C_6D_6) 3.52 ppm deki sinyalin bölünme değerleri ($J = 2,4$ Hz) bu protonun β - bağlandığını göstermektedir.

^{13}C NMR (APT) spektrumunda (C_6D_6) (Şekil 54), 28.3, 19.1, 18.9, 17.5, 16.9, 16.5, 16.1, 15.9 ppm'lerde sekiz metil grubu, 15.9 ppm de etoksi metil grubu görölmektedir. 78.5 ppm de gözlenen sinyal, hidroksil grubuna komđu C-3 metin karbonu için karakteristiktir. 55.8, 49.8, 43.9, 28.5 ppm'lerde sırasıyla C-5, C-9, C-13, C-22 metin karbonlarının pikleri gözlenmiştir. Hopan tipi triterpen iskeletlerinde karakteristik olarak 48-50 ppm'lerde gözlenen C-13 metin karbonu C-16, C-17, C-21 de bulunan substitüentlere bağlı olarak üst alana kayma göstermektedir (40, 42, 51). 75.6 ve 73.4 ppm lerde gözlenen iki oksijen fonksiyonuna komđu katerner karbon sinyalleri diğer karbon rezonansları incelendiğinde 17(21) karbonlarına ait olmalıdır. Bileşikte C-3 dışında hidroksil grubu olmadığından bu sinyallerin eter oksijenine bağlı karbonlar oldukları düşünölmüş ve kimyasal kaymalarından $17\beta(21\beta)$ epoksi grubu olduğu anlaşılmıştır. 64.2 ppm de gözlenen metilen (CH_2O) grubu sinyali etoksi grubuna aittir. Ayrıca 77.8 ppm deki sinyal etoksi grubunun bağlı olduğu metin karbonunu göstermektedir. 1H NMR spektrumunda 3.52 ppm de duplet duplet ($J = 2,4$ Hz) şeklinde gözlenen etoksi grubuna komđu protonun kimyasal kayması ve bölünme değerleri dikkate alındığında C-1, C-7 veya C-16 da bulunabileceği anlaşılmıştır. ^{13}C NMR spektrumunda C-1 ve C-7 metilen karbonlarının karakteristik sinyalleri görölmektedir. Bu nedenle C-16 da etoksi grubu bulunduğu ve α -aksiyal yönlendiği de H-16 nın bölünme değerlerinden anlaşılmıştır (57).

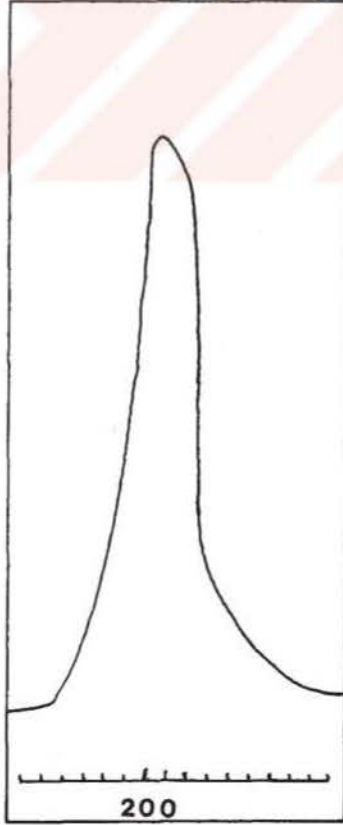
El- kütle spektrumu (Şekil 55) moleküler iyon pikini m/z 486 da baz pik olarak vererek, moleküler formülün $C_{32}H_{54}O_3$ olduğunu belirtmiştir. m/z 471 $[M-CH_3]^+$ metil grubu kopmasını, m/z 443 $[M-C_3H_7]^+$ izopropil grubu kopmasını, m/z 441 $[M-OC_2H_5]^+$ etoksi grubu kopmasını, m/z 425 $[M-H_2O-C_3H_7]^+$ su + izopropil grubu kopmasını göstermişlerdir. m/z 189 ve 191 parçalanma pikleri de hopan iskelet yapısının karakteristik parçalanma pikleridir. Ayrıca m/z 196 parçalanma piki C-17(21) epoksi ve C-16 etoksi gruplarının D ve E halkalarında olduğunu açıklamıştır.

Şekil 56 Bölünmeleri göstermektedir.

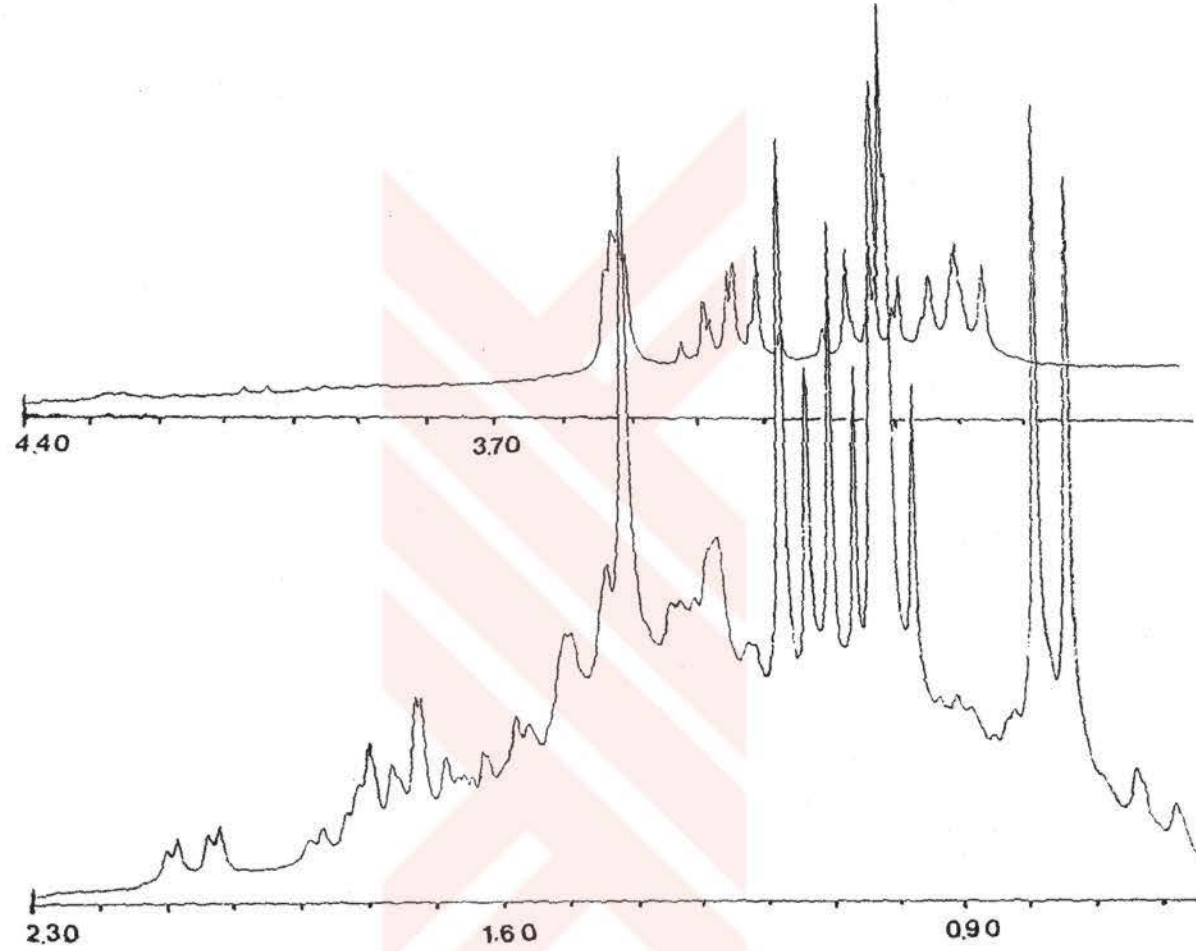
Asetil türevinin El-kütle (Şekil 57) spektrumu, moleküler iyon pikini m/z 529 $[M+1]^+$ de, bölünmeleri m/z 429 $[M-OAc]^+$, m/z 483 $[M-OC_2H_5]^+$ de göstererek bileşiğin yapısını desteklemiştir. Tüm spektroskopik bulgular ve literatür çalışmaları yardımı ile bileşiğin yapısı $17\beta,21\beta$ -epoksi- 16α -etoksihopan- 3β -ol olarak açıklanmıştır. Bu bileşik doğadan ilk kez tarafımızdan elde edilmiştir.



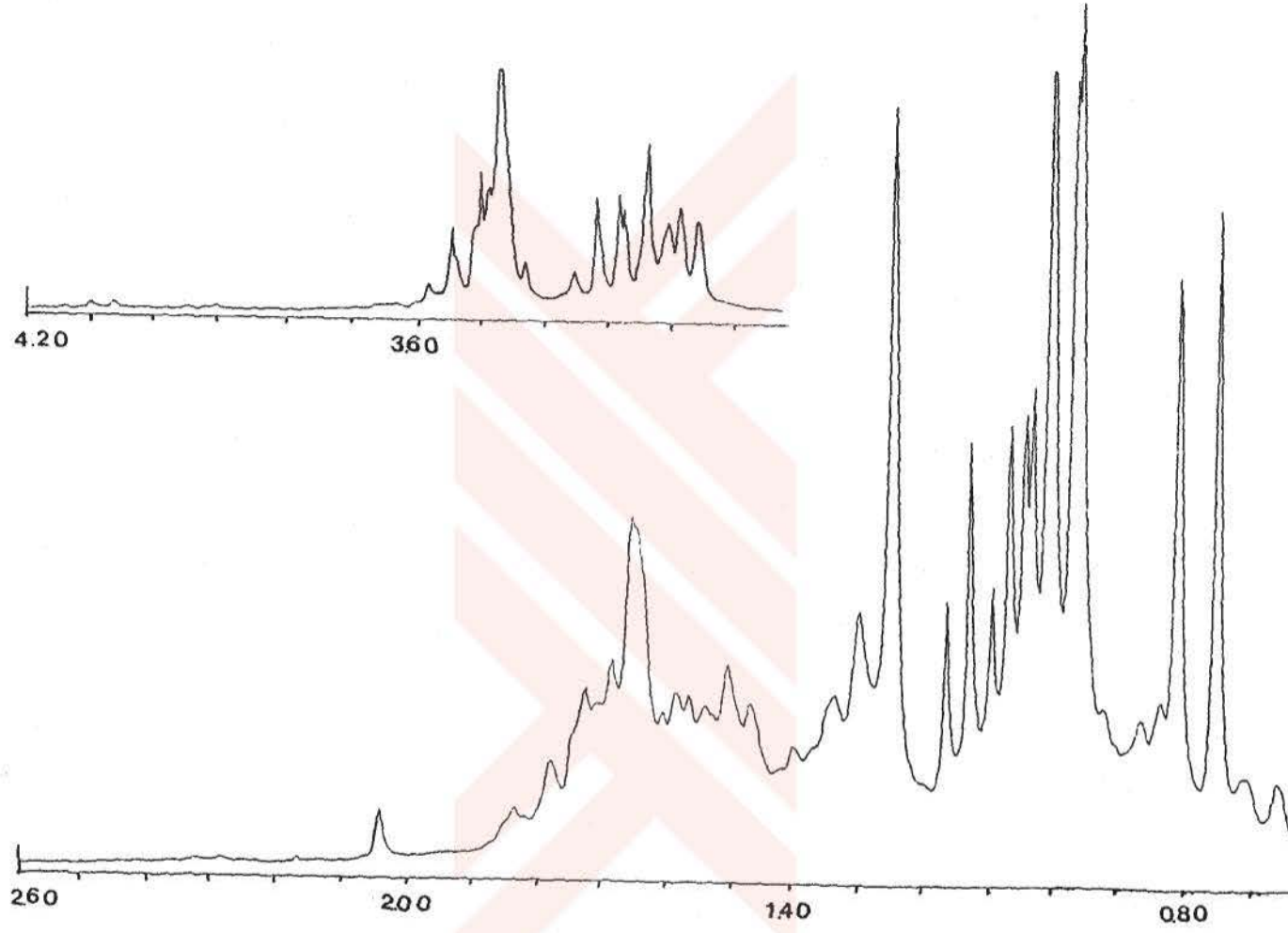
Şekil 48. 17β, 2β-Epoksi-16α-etoksihopan-3β-ol'ün IR spektrumu, cm^{-1}



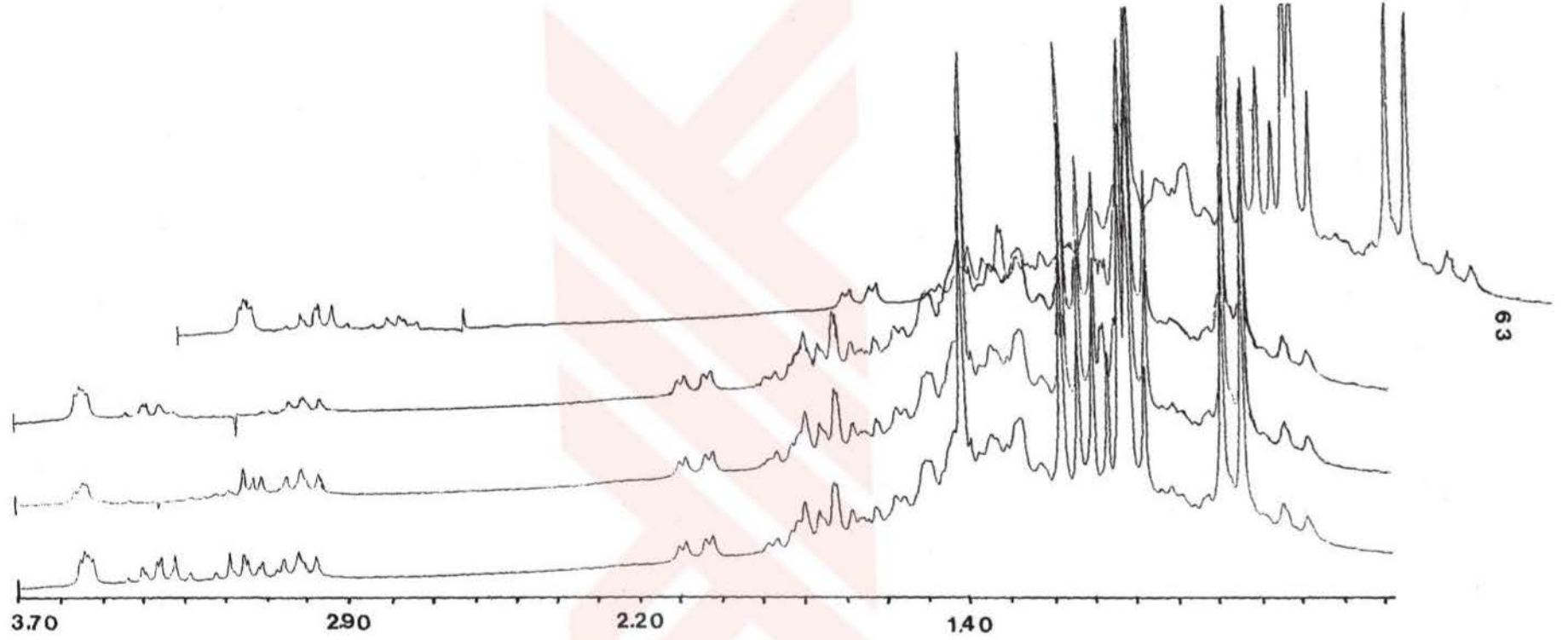
Şekil 49. 17β, 2β-Epoksi-16α-etoksihopan-3β-ol'ün UV spektrumu, nm



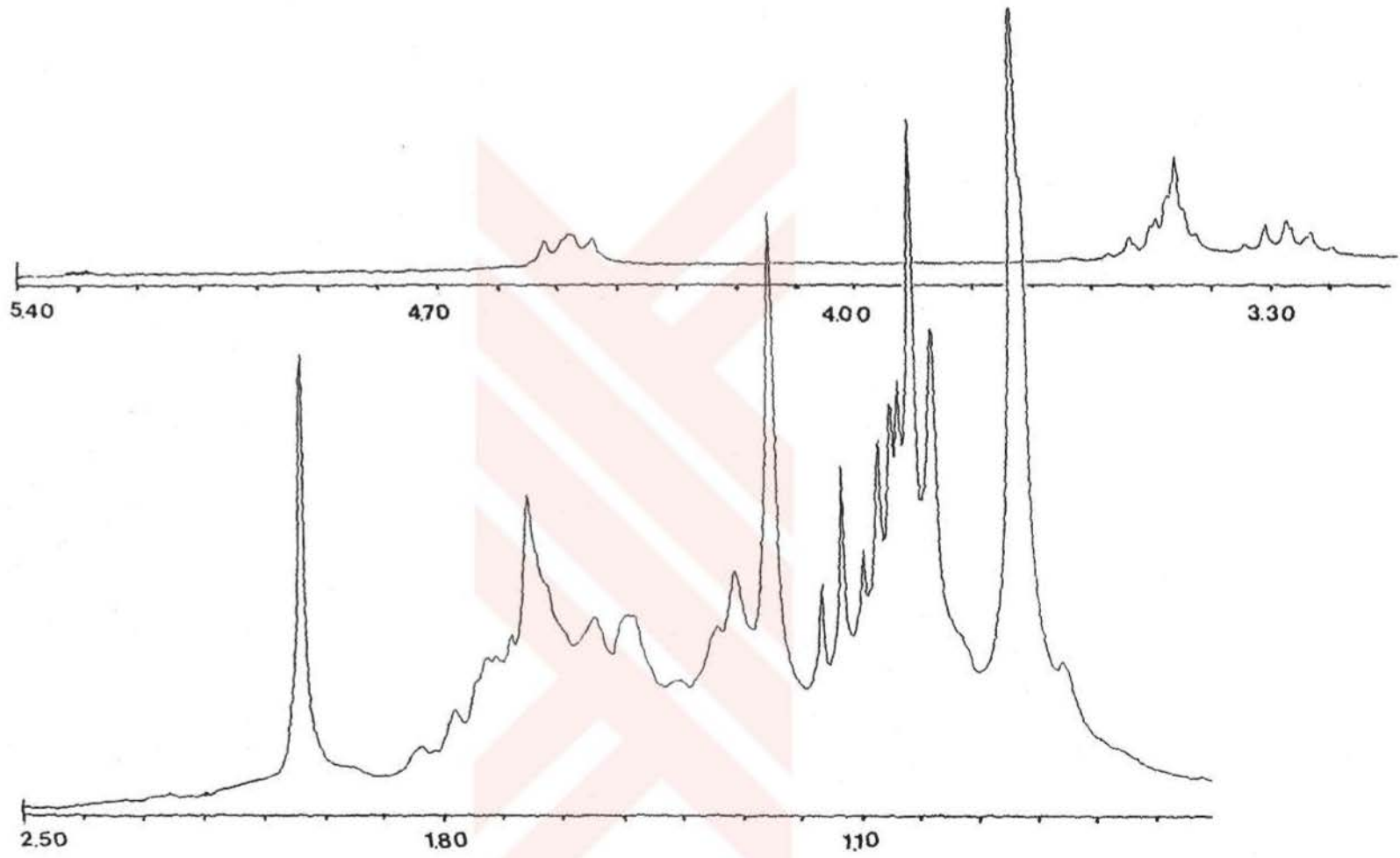
Şekil 50. 17β,2β-Epoksi-16α-etoksihopan-3β-ol'ün ¹H NMR spektrumu, δ



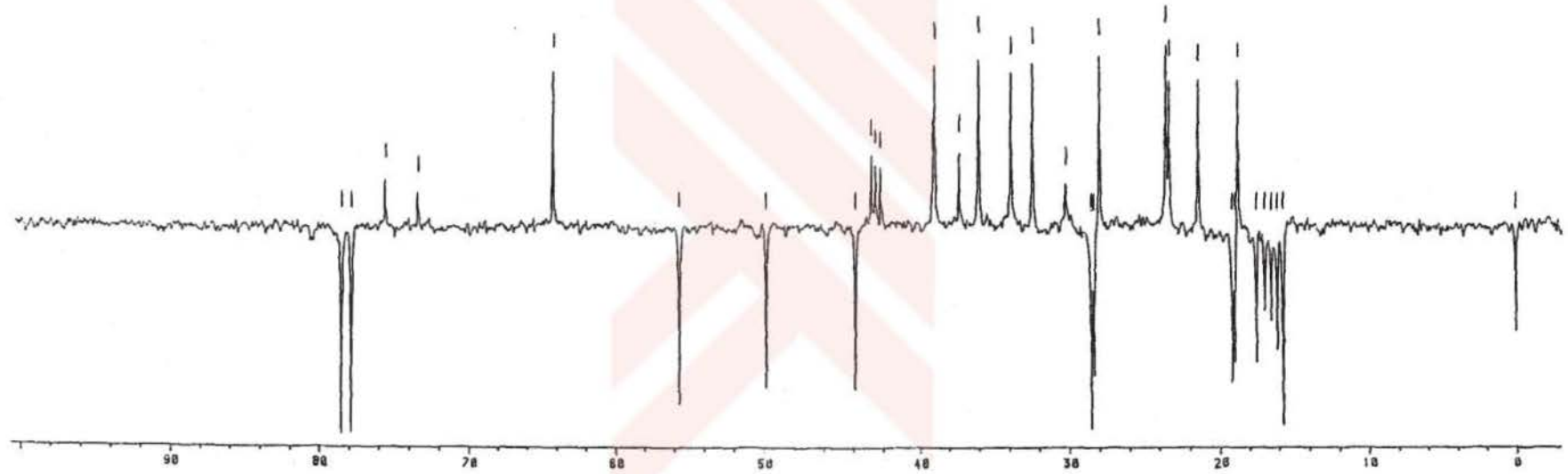
Şekil 51. 17β,2β-Epoksi-16α-etoksihopan-3β-ol'ün ¹H NMR spektrumu, δ



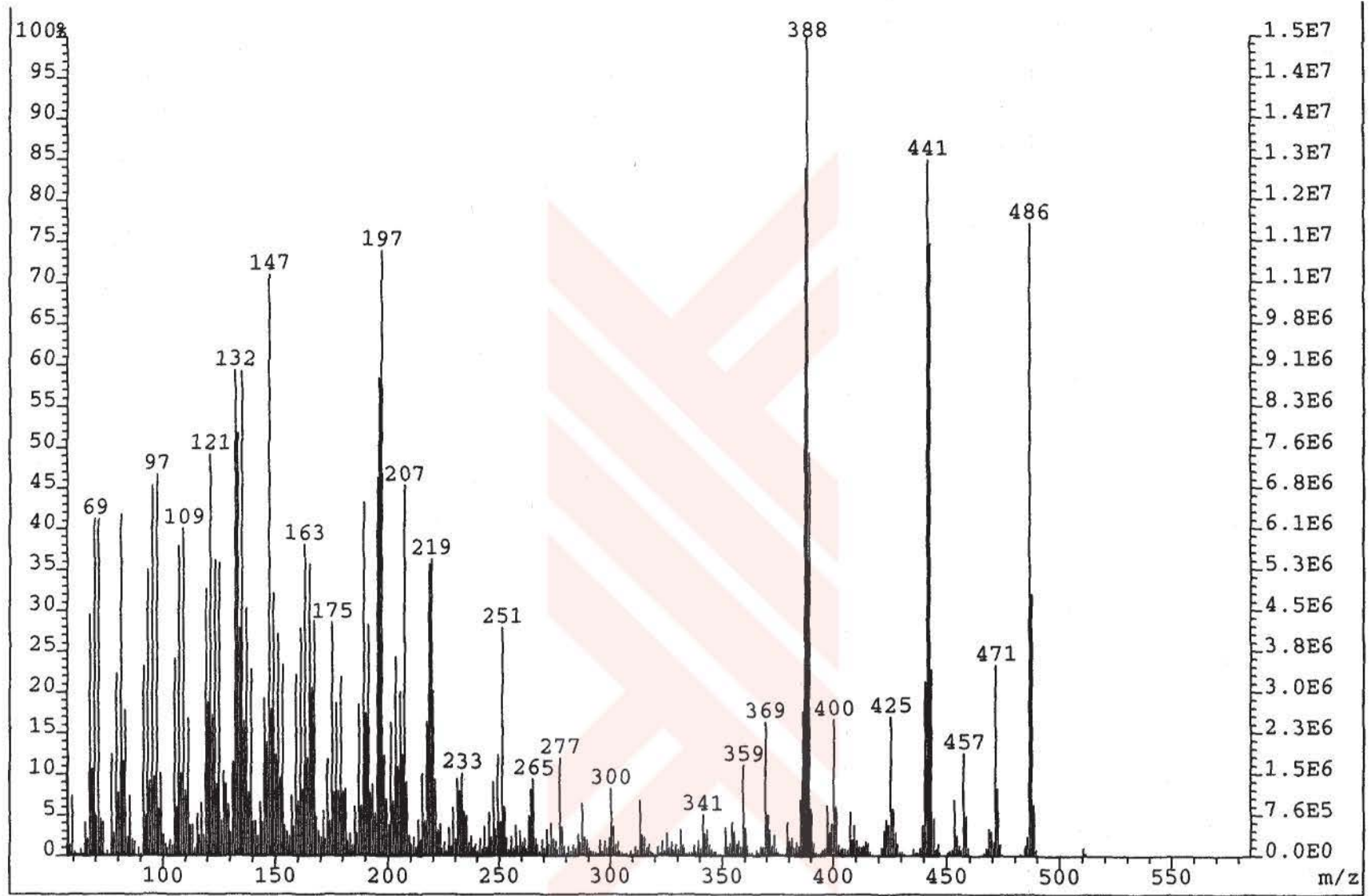
Şekil 52. 17 β ,2 β -Epoksi-16 α -etoksihopan-3 β -ol'ün spin-decoupling spektrumu, δ



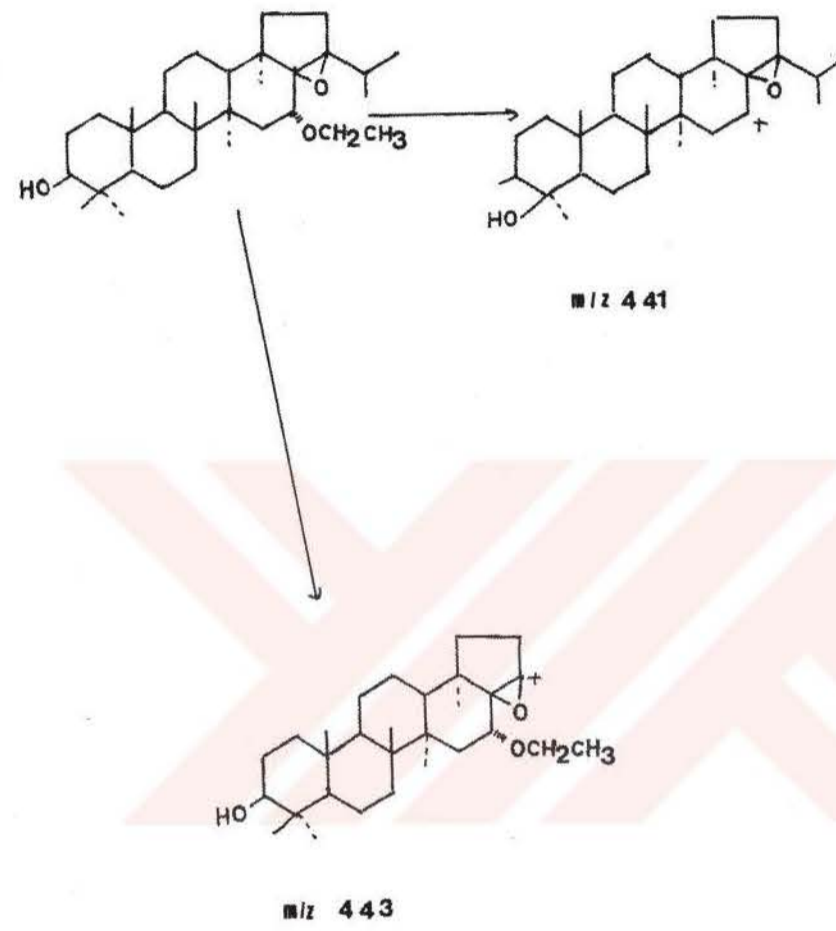
Şekil 53. 17 β ,2 β -Epoksi-16 α -etoksihopan-3 β -ol'ün asetil türevinin ^1H NMR spektrumu, δ



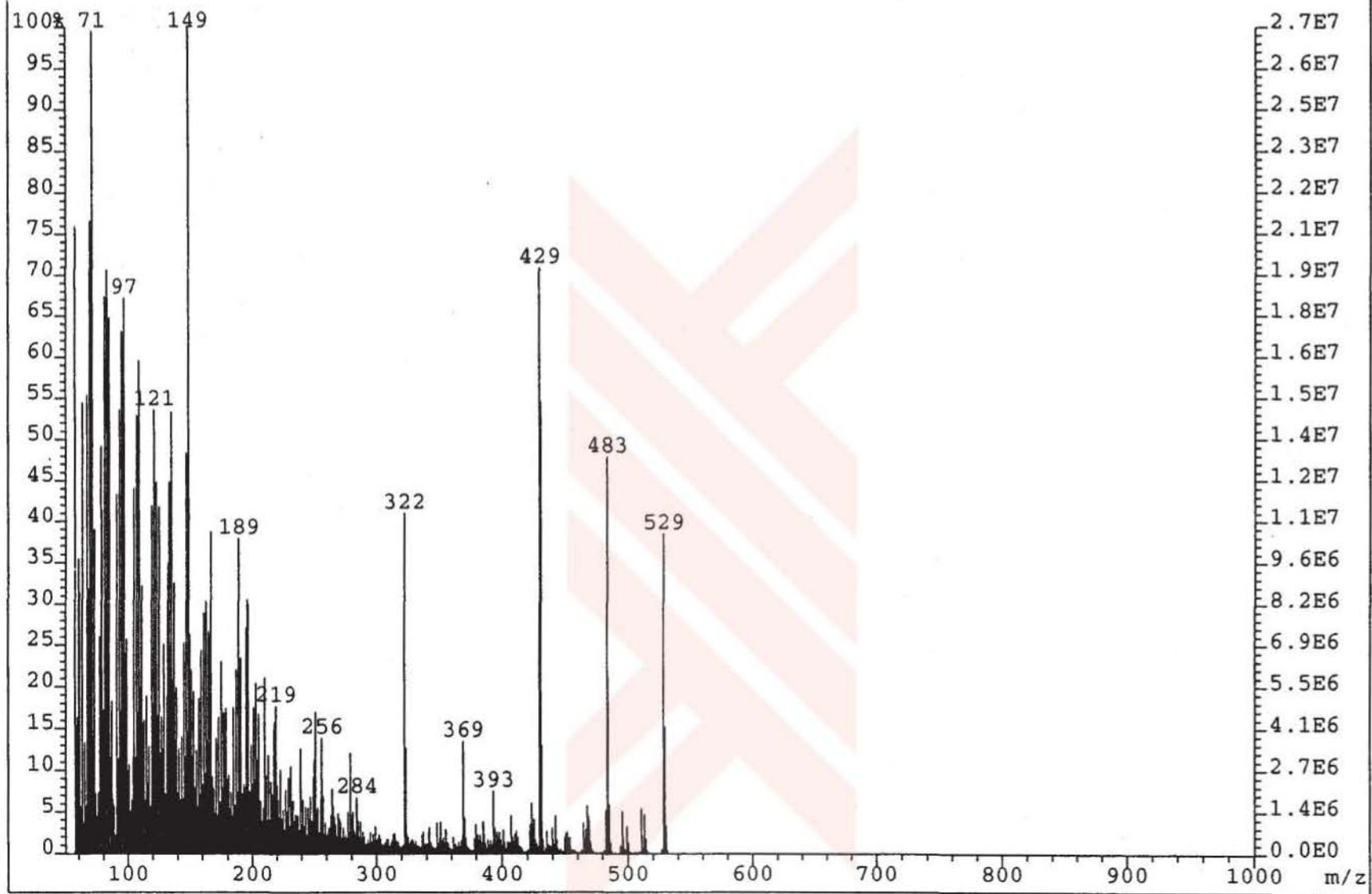
Şekil 54.17 $17\beta,2\beta$ -Epoksi-16 α -etoksihopan-3 β -ol'ün ^{13}C NMR (APT) spektrumu, δ



Şekil 55. 17 β ,2 β -Epoksi-16 α -etoksihopan-3 β -ol'ün EI-Kütle spektrumu

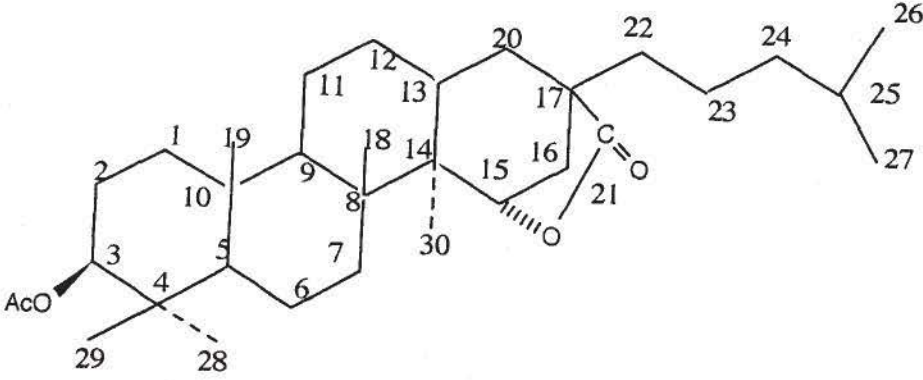


Şekil 56. 17β,2β-Epoksi-16α-etoksihopan-3β-ol'ün kütle bölünmeleri



Şekil 57. 17β,2β-Epoksi-16α-etoksihopan-3β-ol'ün asetil türevinin EI-Kütle spektrumu

2.1.2.4. CP₆ BİLEŞİĞİ: 3β-Asetoksibakaran-15,21 -olide



Şekil 58.

UV ışık altında görünmemekte, serik sülfat belirteci ile 110°C de bir süre bekletildiğinde açık yeşil renk almaktadır.

IR spektrumu (CHCl₃) (Şekil 59); 3528 cm⁻¹ de hidroksil grubunu, 2948 cm⁻¹ de alifatiklik bantlarını, 1731 ve 1247 cm⁻¹ de ester grubunu, 1717 cm⁻¹ de lakton karbonilini göstermektedir, 1376 cm⁻¹ de gözlenen C-H gerilme bantının 1464 cm⁻¹ de gözlenenden uzun olması asetil grubunu belirtmektedir. 1075, 1029 cm⁻¹ de C-O bantları gözlenmektedir.

UV spektrumunda (MeOH) (Şekil 60); 208 nm de uç absorpsiyon göstererek konjugasyon olmadığını belirtmiştir.

¹H NMR spektrumunda (CDCl₃) (Şekil 61); 0.80, 0.81, 0.82, 0.97, 1.32 ppm lerde beş tane tersiyer metil singleti, 1.05 ppm lerde (J = 7 Hz) iki tane sekonder metil dupleti gözlenmiştir.

Liebermann-Burchard reaksiyonu pozitif sonuçlandığından bileşiğin tri-terpen yapısında olduğu anlaşılmıştır.

¹H NMR spektrumunda 4.47 ppm de gözlenen duplet duplet (J = 6,11 Hz) oksijen fonksiyonuna komşu (H-3α) protonunu, 2.03 ppm de gözlenen singlet asetil grubunu, 3.96 ppm de gözlenen dar duplet duplet (J = 2,4 Hz)

oksijen fonksiyonuna komşu bir metin protonunu göstermektedir.

Bileşiğin asetil türevi hazırlanmış ve ^1H NMR spektrumu alınmıştır. (Şekil 62); Bu spektrumda bir değişiklik gözlenmemiştir, hiç bir sinyalde kayma olmamış ayrıca ilave asetil pikleri oluşmamıştır. Bu durum bileşikte serbest hidroksil grubu bulunmadığının kanıtıdır. Bu nedenle 3.96 da gözlenen pik ya bir eter oksijenine yada lakton oksijenine komşu olmalıdır. 3.96 ppm eter oksijenine komşu bir proton için çok aşağı bir alandır. Dolayısıyla bu proton bir lakton oksijenine komşu olmalıdır.

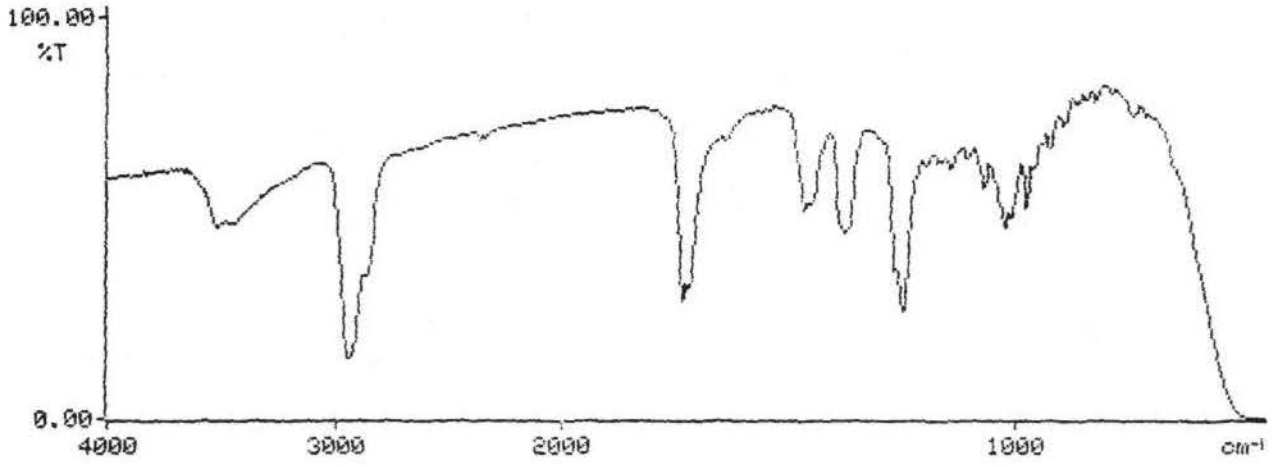
^{13}C NMR (APT) spektrumunda (CDCl_3) (Şekil 63); 27.9, 19.7, 18.5, 17.7, 17.2, 16.5, 15.9 yedi metil singleti, 171.0 ppm de asetil grubu karbonili ile 21.3 ppm de asetil metili ve 80.9 ppm de C-3 metin karbonu gözlenmiştir. 55.2, 49.2, 43.1 ve 27.9 ppm lerde gözlenen metin karbonları sırasıyla C-5, C-9, C-13, C-25 ları belirtmektedir. 200 ppm civarında hiç pik gözlenmemesi molekülde keton olmadığını belirtmiş dolayısıyla IR spektrumunda 1717 gözlenen şiddetli pikin lakton karbonili olduğunu açıklamıştır. 170.9 ppm'de görülen pik ise düşüncemizi doğrulamıştır.

Metil karbonlarının ve özellikle halka arası metin karbonlarının rezonansları incelendiğinde iskelet yapısının hopan yerine bakaran tipine daha uygun olduğu belirlenmiştir (58,59). Hopan iskeletinde lakton grubunun C-13 ün 43.1 ppm de rezonansından dolayı ancak E halkasına bağlanması gereklidir. C-17, C-21 bağlanırsa bir metin karbonu, C-19, C-20 ye bağlanırsa üç metin karbonu eksik kalmakta, Me-18 e bağlanırsa iki metin karbonu eksik kalmakta diğer karbon rezonanslarında uymamaktadır. Me-29 veya Me-30'a bağlanırsa C-22 nin alt alana kayması gerekmekte yine diğer rezonanslar uymamaktadır. Oysa hopan iskeletinin türevi olan bakaran yapısı karbon rezonansları ve molekül ağırlığı olarak tam uyum sağlamaktadır. ^1H NMR spektrumunda 3.96 ppm de gözlenen sinyalin bölünme değerlerinden ($J = 2,4 \text{ Hz}$) α -bağlı bir oksijen fonksiyonuna komşu

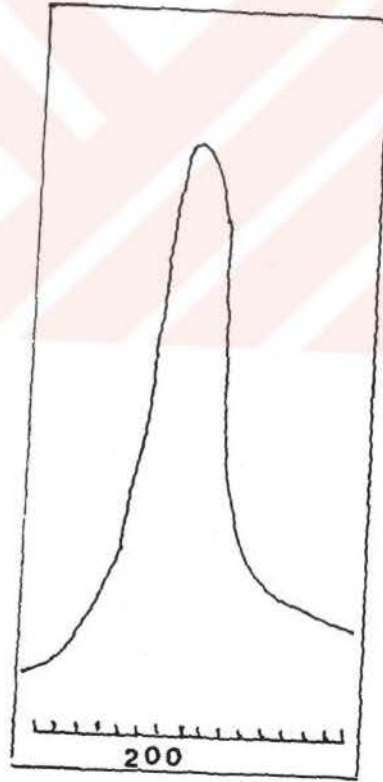
bir proton olduğu anlaşılmaktadır. Bütün karbonların rezonansları detaylı olarak incelendiğinde ve literatür değerleri ile karşılaştırıldığında C-15/C-17 arasında bir laktonlaşma olduğu anlaşılmıştır. C-17 metil grubu C-15 da bulunan bir hidroksil grubu ile laktonlaşmıştır.

Bileşiğin EI-kütle spektrumu (Şekil 64) moleküler iyon pikini m/z 500 de baz pik olarak vererek moleküler formülün $C_{32}H_{52}O_4$ olduğunu belirtmiştir. m/z 189, 257 ve 271 bölünme pikleri de yapının bakaran tipi triterpen olduğunu, m/z 85 bölünme piki lakton grubunun yan zincirde yer almadığını açıklamıştır. m/z 482 $[M-H_2O]^+$ su molekülünün kopmasını, m/z 457 $[M-C_3H_7]^+$ izopropil grubu kopmasını, m/z 440 $[M-C_2H_3O_2]^+$ asetil grubu kopmasını, m/z 425 $[M-C_2H_3O_2-CH_3]^+$ asetil grubu ve takiben metil grubu kopmasını göstermektedir (Şekil 65).

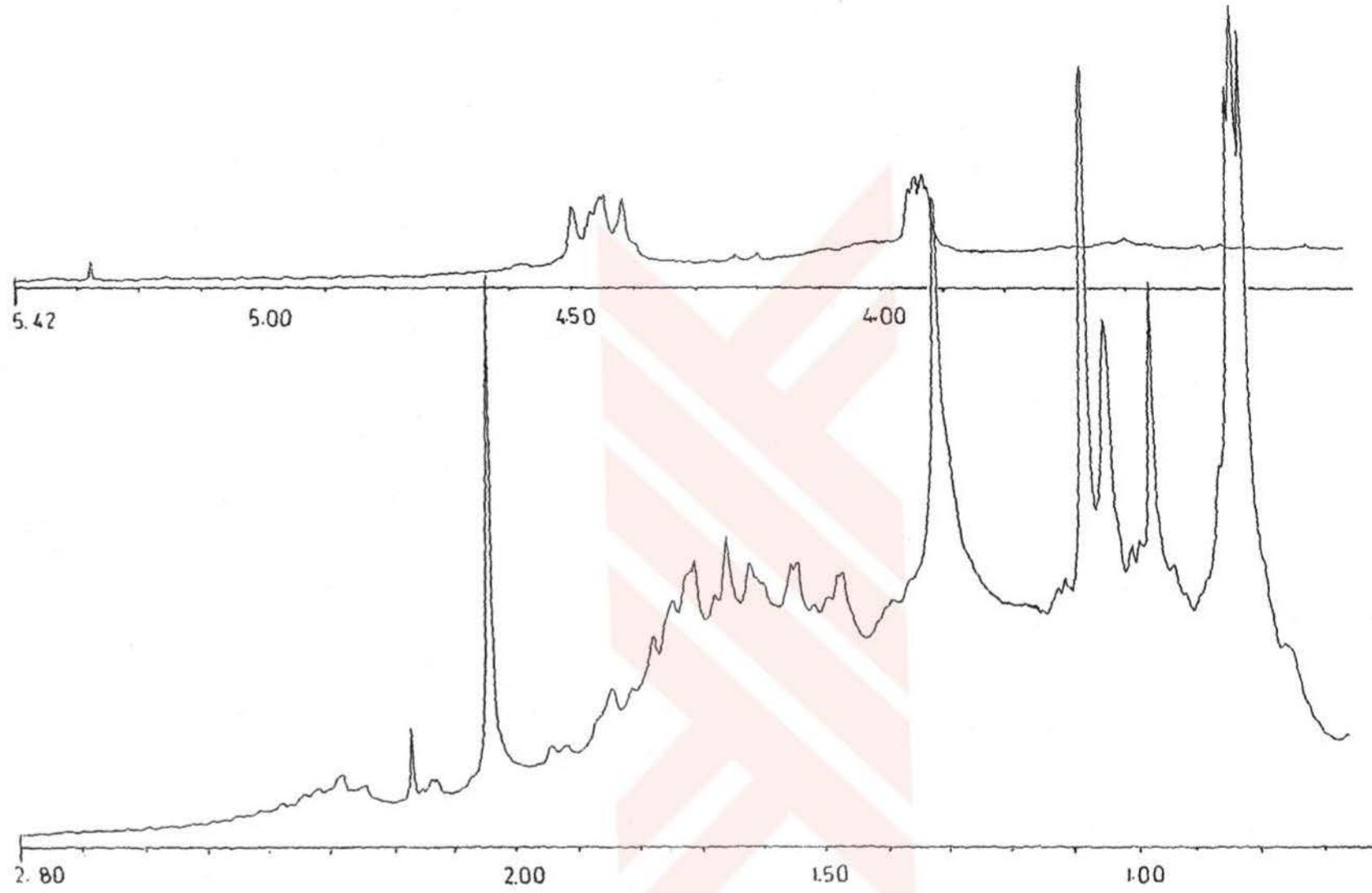
Bütün spektroskopik bulgular değerlendirilerek bileşiğin yapısı 3 β -asetoksibakaran-15,21-olide olarak açıklanmıştır. Bu bileşik doğadan ilk kez elde edilmiştir.



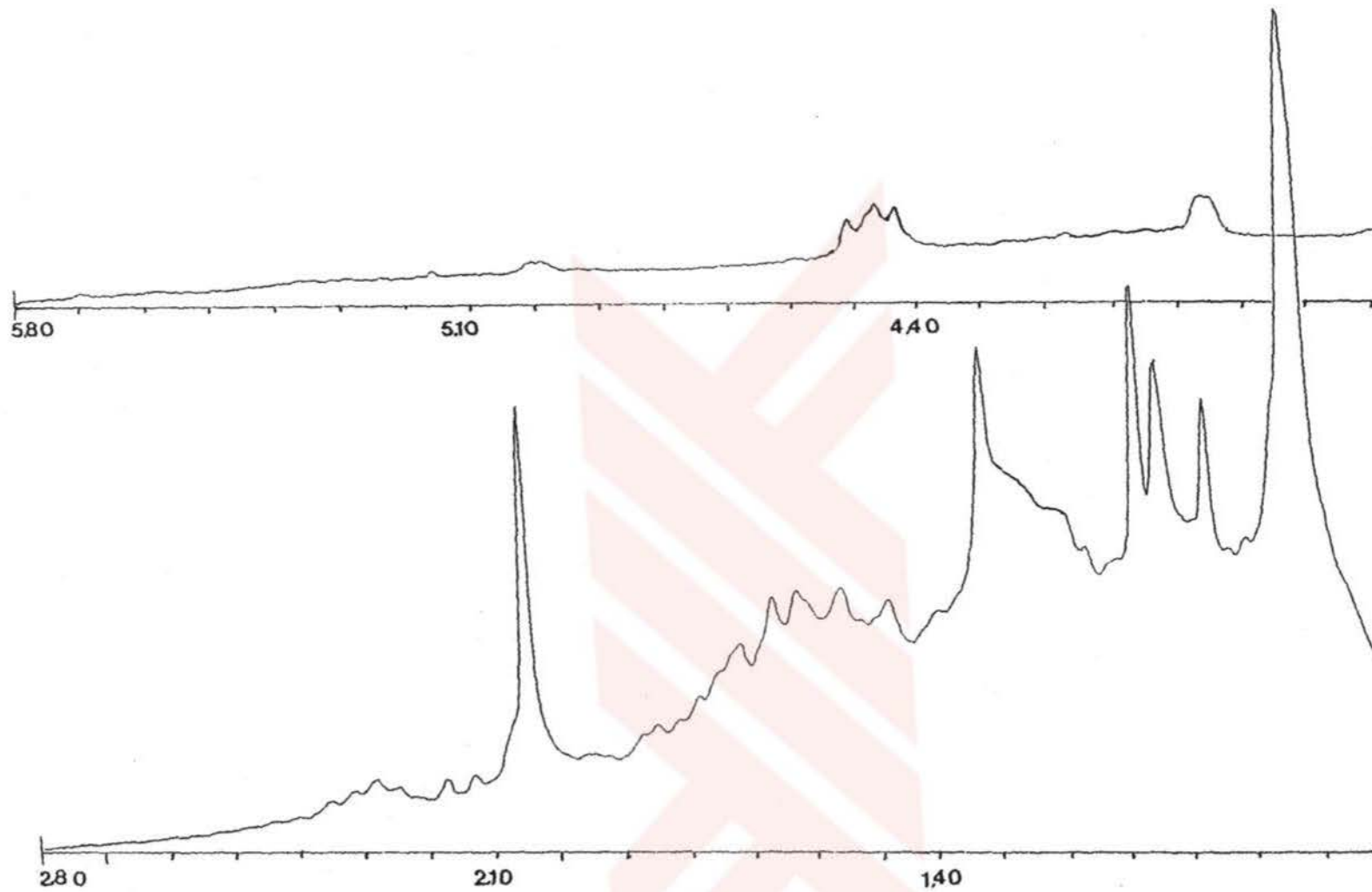
Şekil 59. 3β-Asetoksibakaran-15,21-olide'nin IR spektrumu, cm^{-1}



Şekil 60. 3β-Asetoksibakaran-15,21-olide'nin UV spektrumu, nm

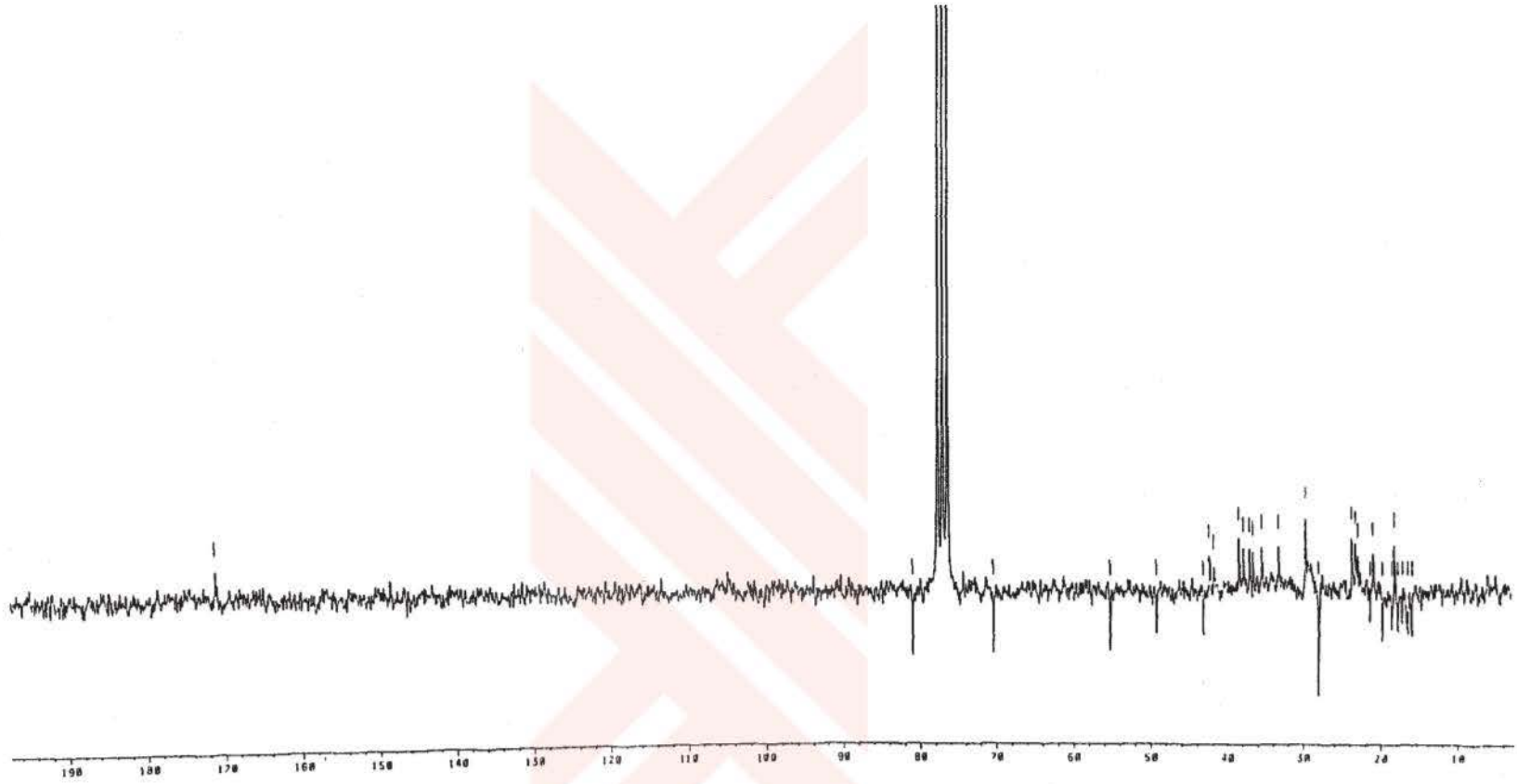


Şekil 61. 3β-Asetoksibakaran-15,21-olide'nin ¹H NMR spektrumu, δ

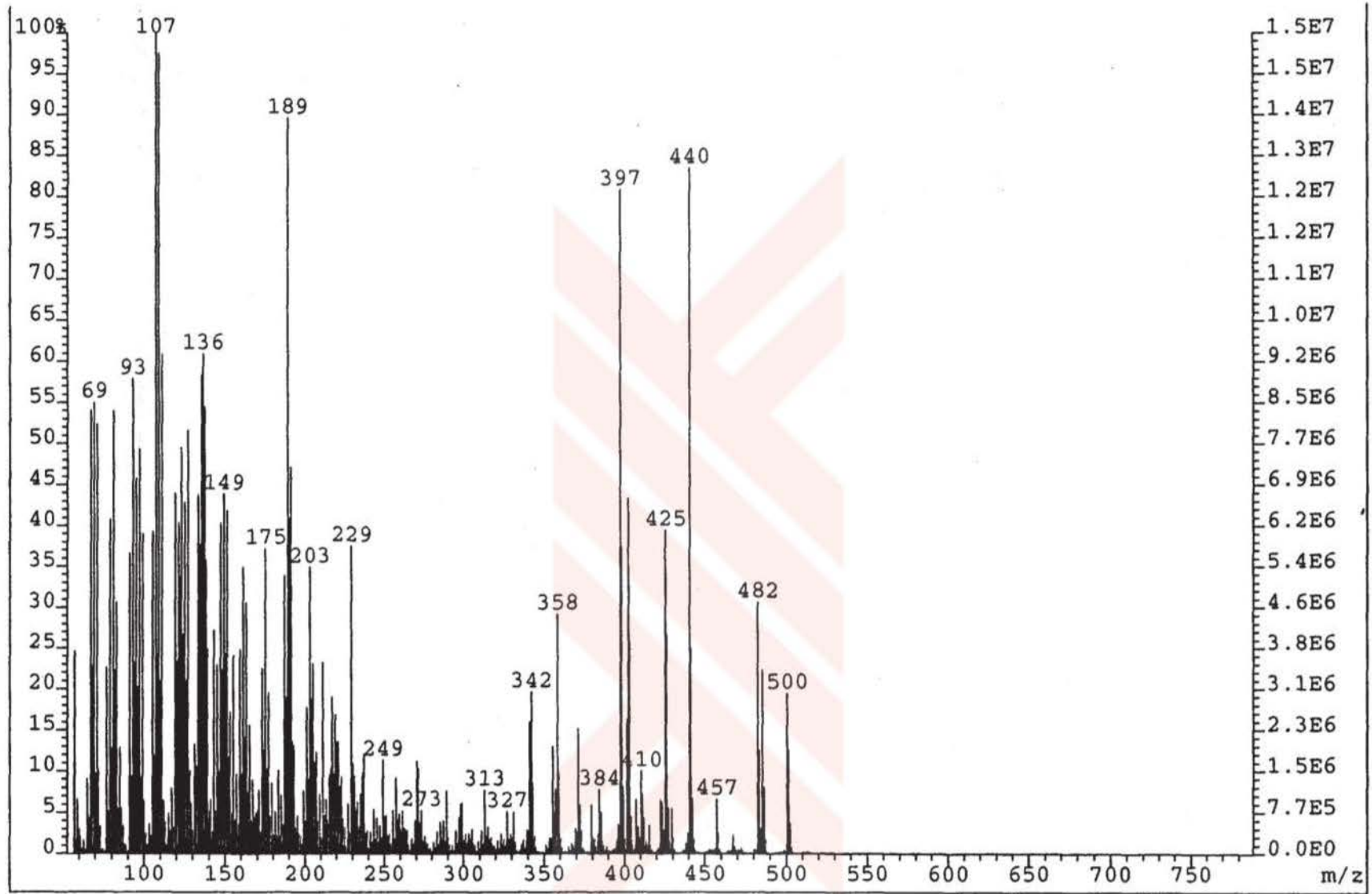


74

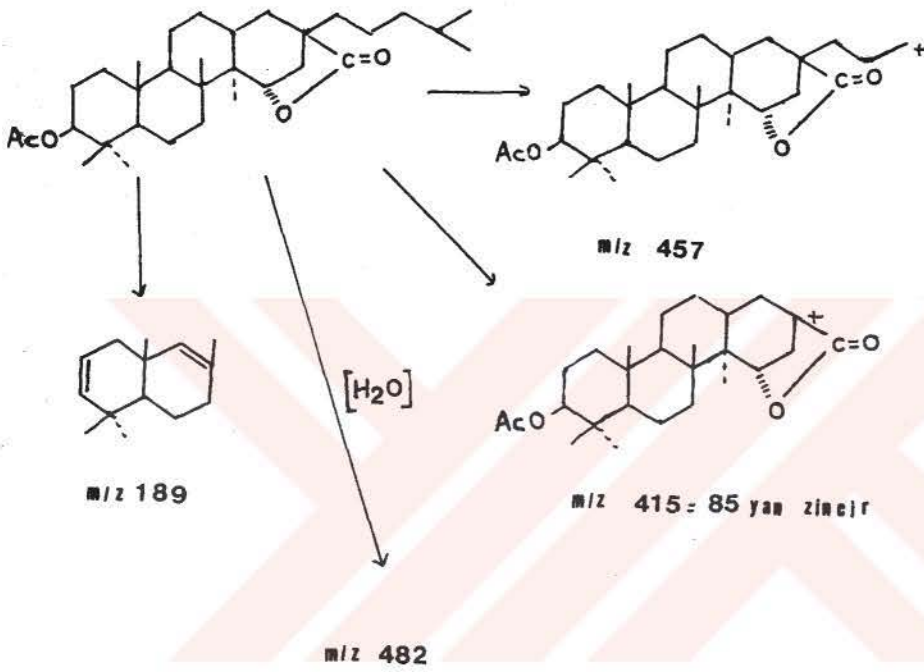
Şekil 62. 3β-Asetoksibakaran-15,21-olide'nin asetil türevinin ¹H NMR spektrumu, δ



Şekil 63. 3 β -Asetoksibakaran-15,21-olide'nin ^{13}C NMR spektrumu, δ

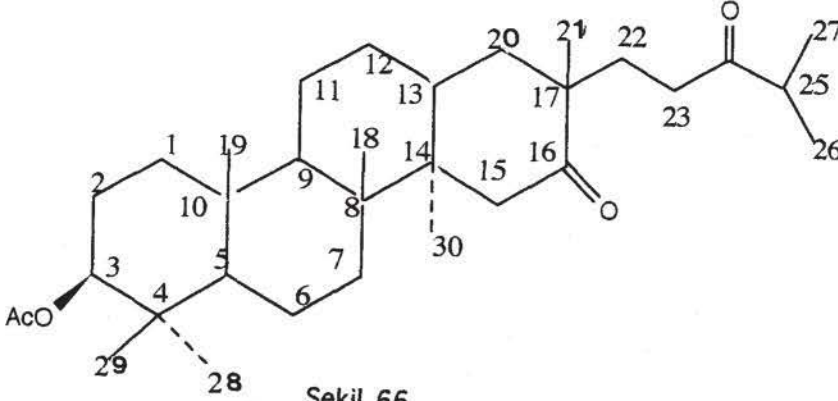


Şekil 64. 3β-Asetoksibakaran-15,21-olide'nin EI-Kütle spektrumu.



Şekil 65. 3β-Asetoksibakaran-15,21-olide'nin Kütle bölünmeleri

2.1.2.5. CP₇ BİLEŞİĞİ= 3β-Asetoksi-16,24-dioksobakaran



UV ışık altında görünmemekte, serik sülfat belirteci ile 110°C de bir süre bekletildiğinde yeşil renk almaktadır.

IR spektrumunda (CHCl₃) (Şekil 67); 2928 cm⁻¹ de alifatiklik bantı, 1732 ve 1245 cm⁻¹ lerde ester karbonili, 1706 cm⁻¹ de keton grubu görülmektedir. 1368 C-H gerilme bantının 1465 cm⁻¹ C-H gerilme bantından daha şiddetli olması ester grubunun asetil olduğunu açıklamaktadır.

UV spektrumu (MeOH) (Şekil 68); 221.8 ve 203.4 nm lerde absorpsiyon göstererek doymamışlık olabileceğini ancak konjugasyon olmadığını belirtmiştir.

¹H NMR spektrumunda (CDCl₃) (Şekil 69); 0.81, 0.82, 0.86, 1.0, 1.01, 1.03 ppm'lerde altı tersiyer metil singleti ve 1.06, 1.07 ppm lerde iki duplet ($J = 7\text{Hz}$) ile iki sekonder metil grubu gözlenmiştir. Bileşikte sekiz metil grubu bulunması, Liebermann-Burchard testinin pozitif sonuç vermesi bileşiğin triterpen olduğunu gösterdi. Bu bileşikte de diğerlerine benzer tarzda 4.47 ppm de gözlenen duplet duplet ($J = 6,10\text{ Hz}$) C-3 deki metin protonunu göstermiş ve ayrıca 2.03 ppm de gözlenen singlet ile C-3 de asetil grubunun varlığı anlaşılmıştır. Etkileşim değeri ise H-3 α aksiyal olduğunu belirtmiştir.

Ayrıca 2.59 ppm de gözlenen pentet ($J = 7$ Hz) kimyasal kayması ve bölünme değeri ile bir izopropil grubunun varlığını belirterek, yapının hopan, lupan veya türevi bir triterpen olabileceği düşünülmüştür. Spektrumda ayrıca 2.30 ppm de bir duplet duplet ($J = 6,10$ Hz), 2.40 ppm de duplet kuartetler ($J = 6,8,2$ Hz) ve 2.20 ppm de bir multiyet gözlenmiştir. Kimyasal kaymaları ve bölünme değerlerinden keton grubuna komşu metilen protonları oldukları anlaşılmıştır.

^{13}C NMR (APT) spektrumunda (CDCl_3) (Şekil 70); 217.4 ve 214.7 ppm'lerde gözlenen iki keton grubu, 27.9, 19.8, 18.3(x 2), 16.7, 16.5, 16.3, 16.2 ppm lerde gözlenen sekiz metil grubunun kimyasal kaymaları bu bileşiğin yapısının CP_6 bileşiminde olduğu gibi hopan iskeletinin türevi olan bakaran tipi triterpen olacağını göstermiştir. Ayrıca 171.0 ppm de asetil karbonili ve 21.3 ppm de asetil grubu metil karbonu, 80.7 ppm de (C-3) metin karbonunun karakteristik sinyalleri gözlenmiştir. 55.4, 50.7, 44.4, 40.9 ppm lerde gözlenen sinyaller sırasıyla C-5, C-9, C-13, C-25 karbonlarını göstererek özellikle bakaran iskelet yapısını karakterize etmektedirler.

Spin-decoupling deneyinde (CDCl_3) (Tablo 5) (Şekil 71); 2.59 ppm de gözlenen pentet ($J = 7\text{Hz}$) ışınlandığında 1.06 ve 1.07 ppm de gözlenen dupletler ($J = 7\text{Hz}$) singletlere dönüşmüş, dupletler ışınlandığında ise 2.59 ppm de gözlenen pentet singlete dönüşmüştür. Böylece bileşikte bir izopropil grubu bulunduğu ve keton gruplarından birinin izopropil grubuna komşu (C-24) olduğu anlaşılmıştır. İkinci keton grubunun yeri ^{13}C NMR spektrumunun çok ayrıntılı incelenmesi ile C-16 olarak saptanmıştır. Spektrumda bütün metilen karbonlara ait sinyaller gözlenirken C-16 sinyali gözlenememektedir.

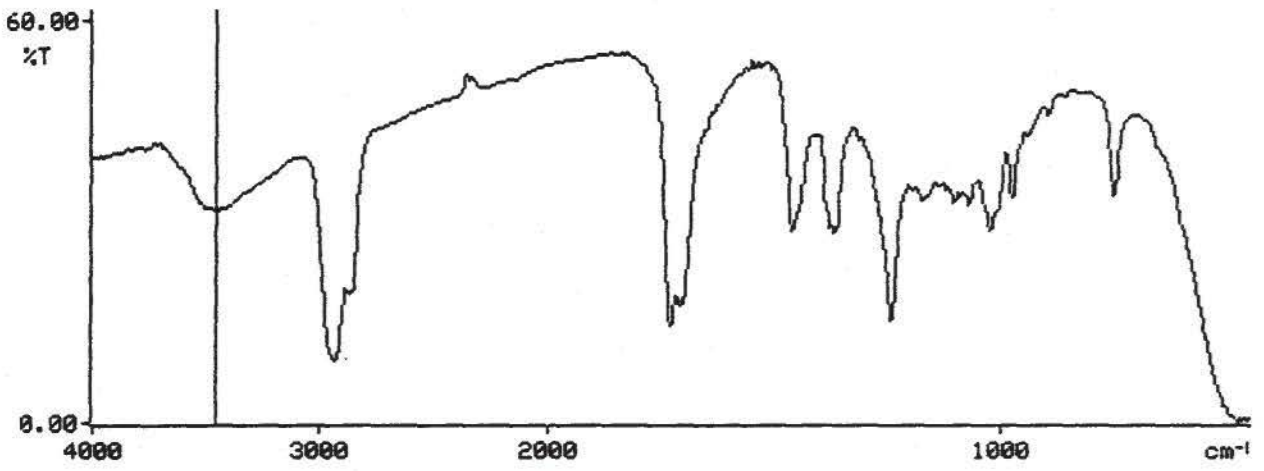
Bileşğin HETCOR (^1H NMR- ^{13}C NMR) COSY spektrumu (Şekil 72); bütün proton ve karbonların karşılıklı etkileşimlerini göstermiştir.

El-kütle spektrumu (Şekil 73); moleküler iyon pikini m/z 500 de baz pik olarak vererek, moleküler formülün $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}_4$ olduğunu göstermiştir. Ayrıca m/z 440 $[\text{M-OAc}]^+$ piki ile asetil grubu kopması izlenmiştir. m/z 482 $[\text{M-H}_2\text{O}]^+$ su ayrılması, m/z 467 $[\text{M-H}_2\text{O-CH}_3]^+$ su ve metil grubu kopması, m/z 425 $[\text{M-OAc-CH}_3]^+$ asetil ve metil grupları ayrılması, m/z 401 $[\text{M-C}_6\text{H}_{11}\text{O}]$ yan zincir ayrılması, m/z 84 $[\text{M-C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_3]^+$ ayrılması ve diğer bölünmeler yapıyı desteklemiştir (Şekil 74).

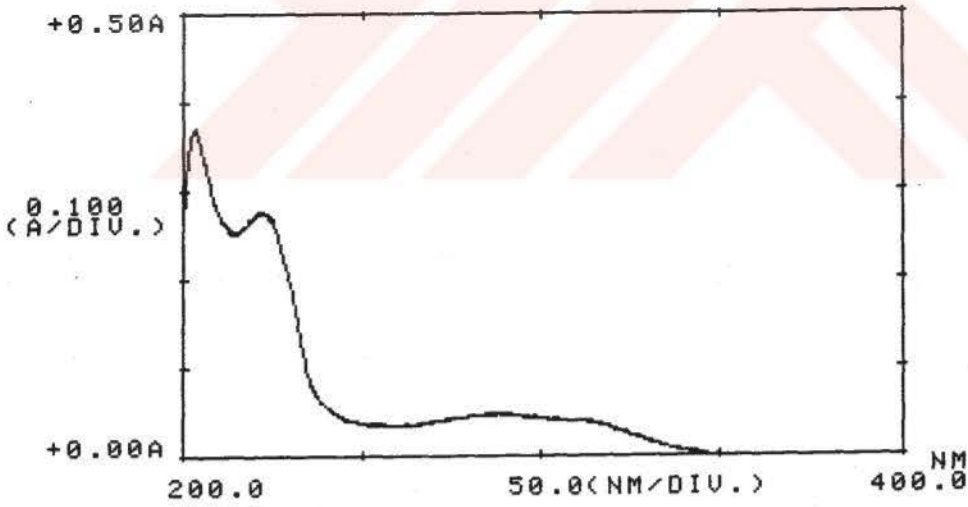
HRMS Spektrumu (Şekil 75); 500.386561 (hesaplanan değer 500.3865356) vererek bileşğin yapısını doğrulamıştır.

Spektroskopik bulgular ve literatür çalışmaları (59-62) yardımıyla bileşğin yapısının 3 β -Asetoksi-16,24-dioksobakaran olduğu açıklanmıştır.

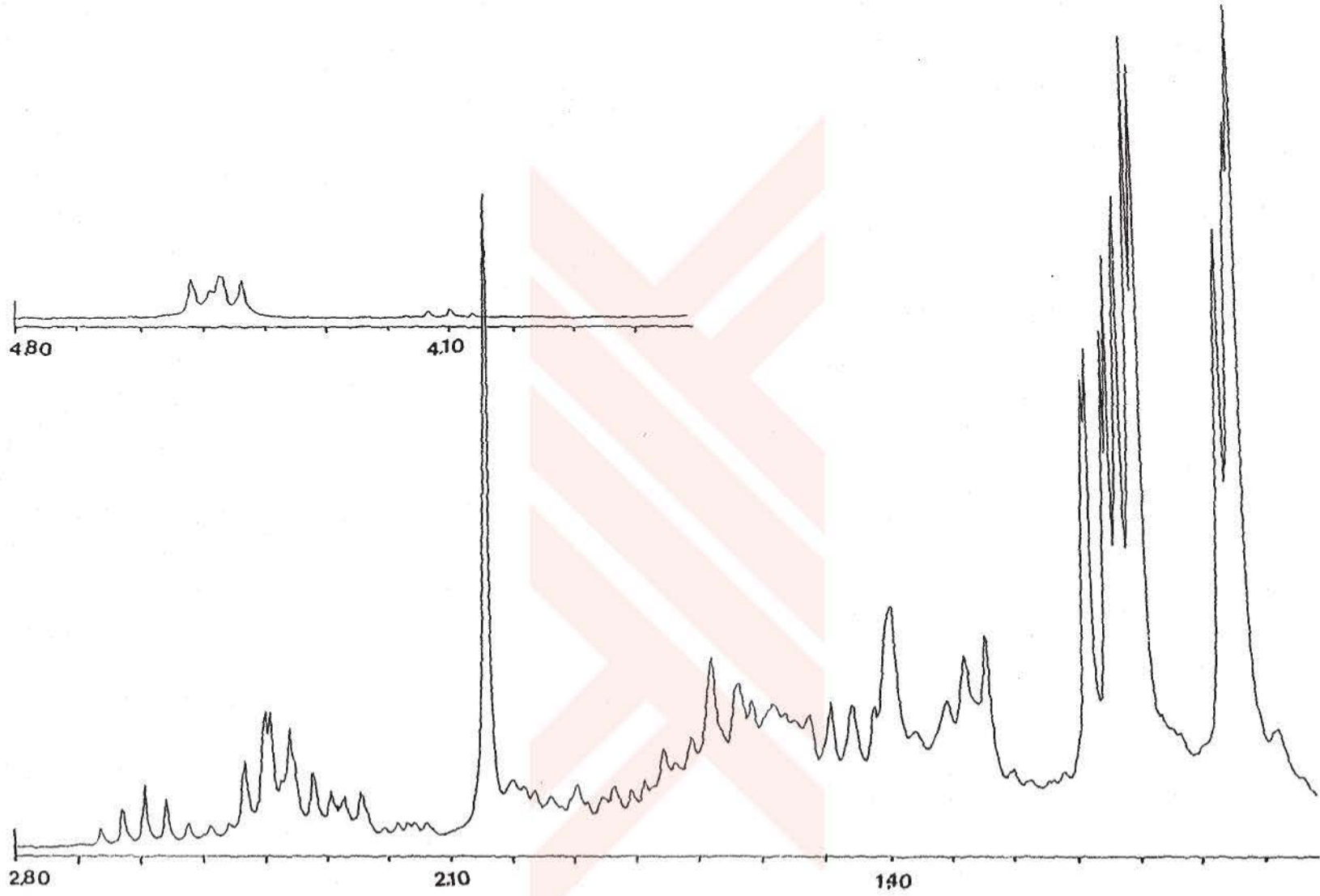
Bu bileşik doğadan ilk kez elde edilmektedir.



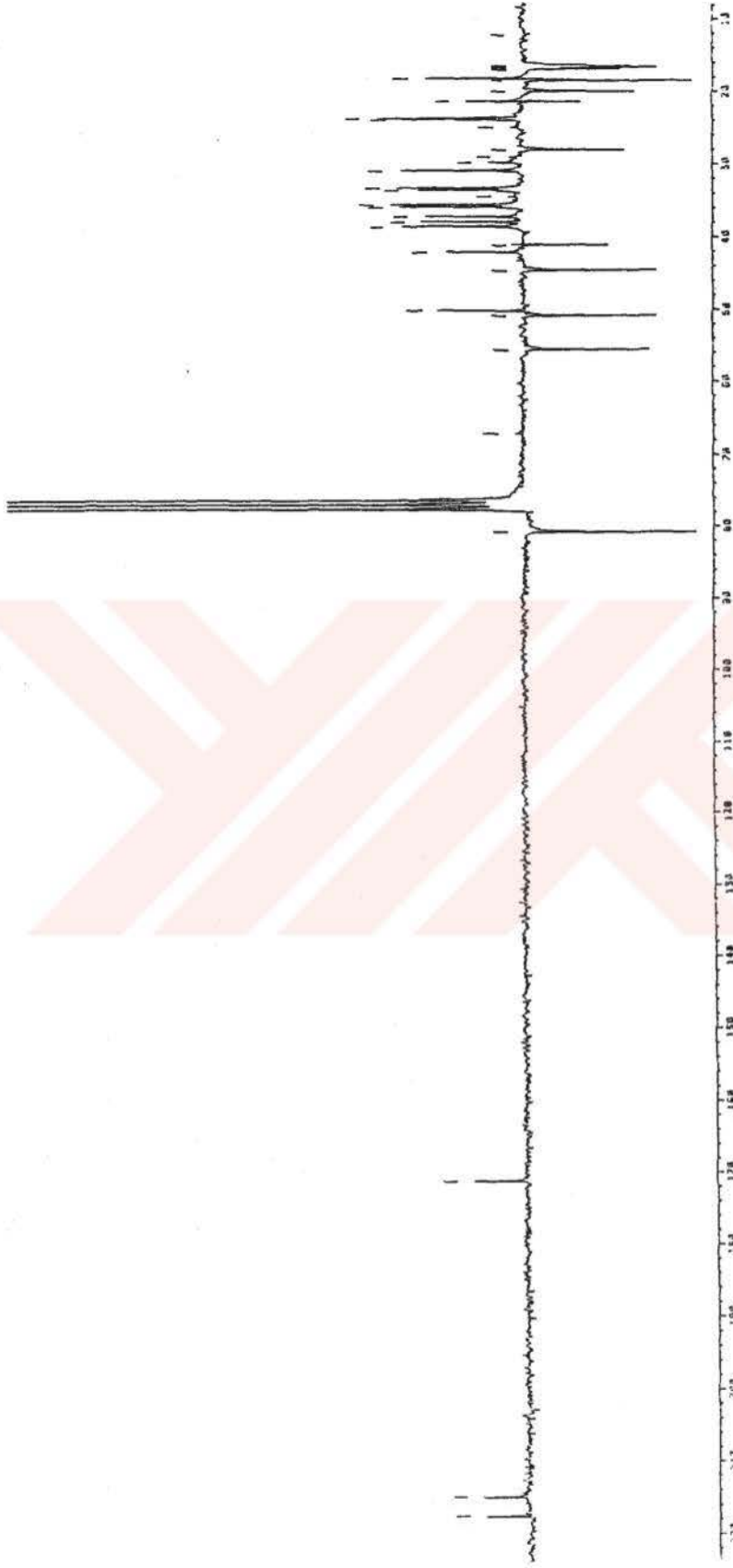
Şekil 67. 3β-Asetoksi-16,24-dioksobakaran'ın IR spektrumu, cm^{-1}



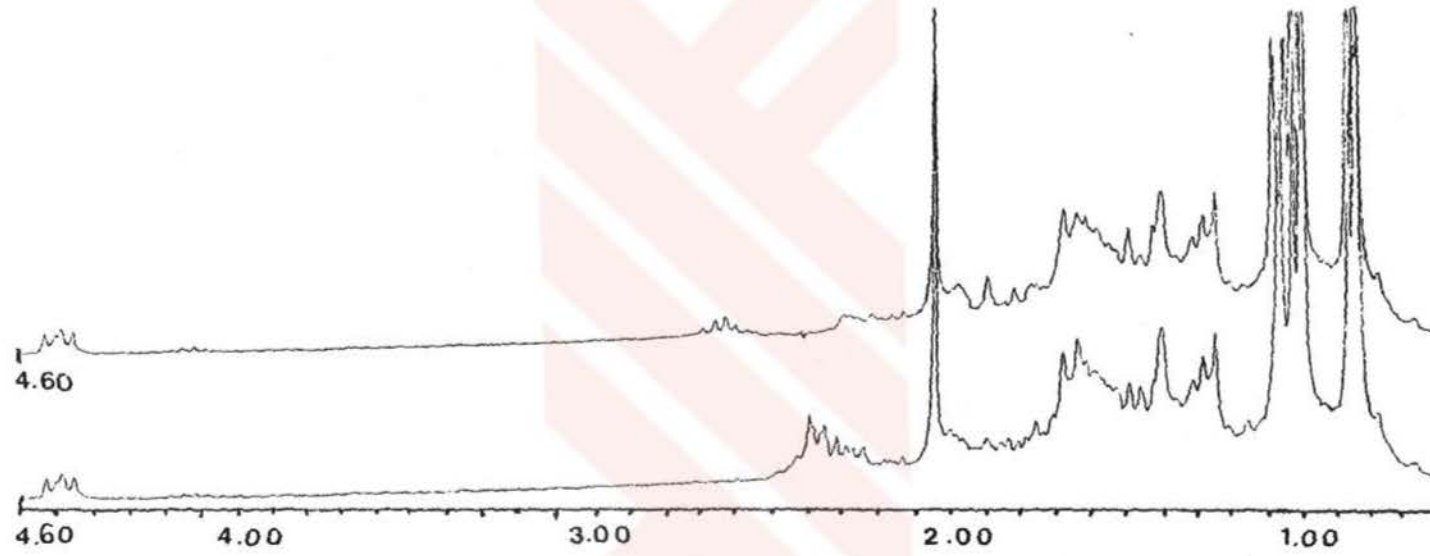
Şekil 68. 3β-Asetoksi-16,24-dioksobakaran'ın UV spektrumu, nm



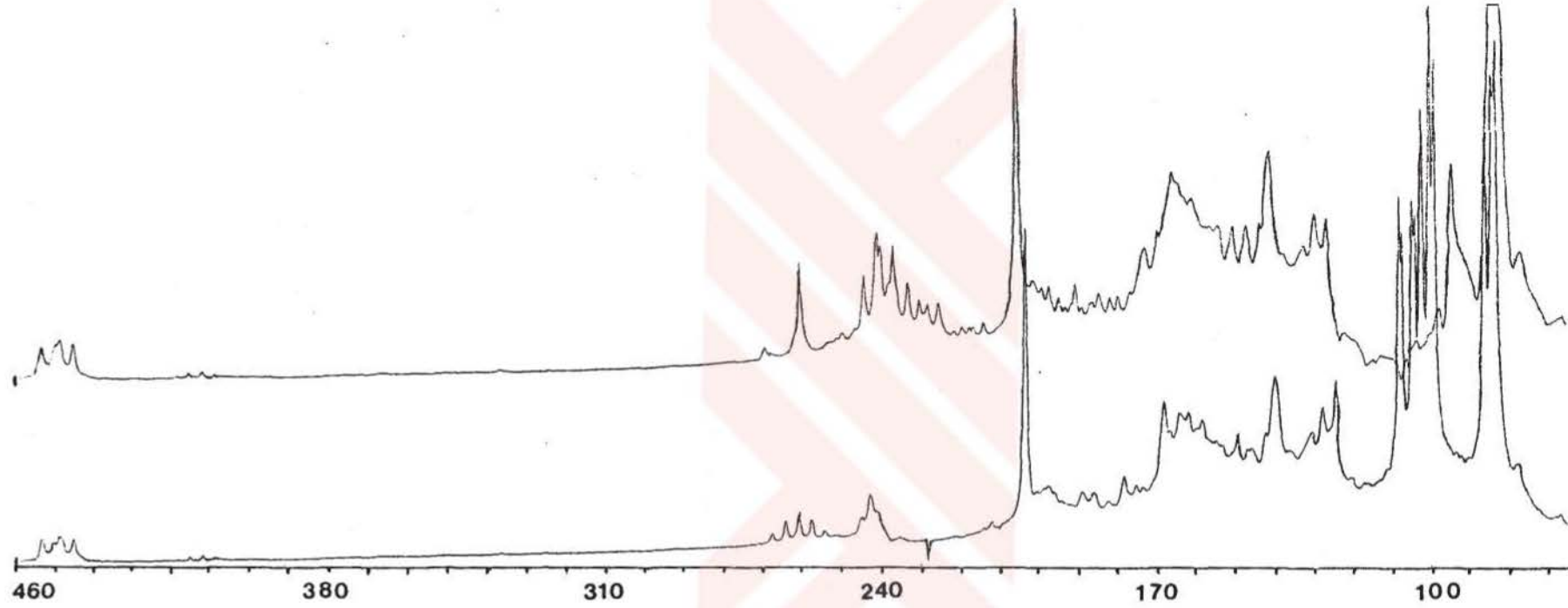
Şekil 69. 3 β -Asetoksi-16,24-dioksobakaran'ın ^1H NMR spektrumu, δ



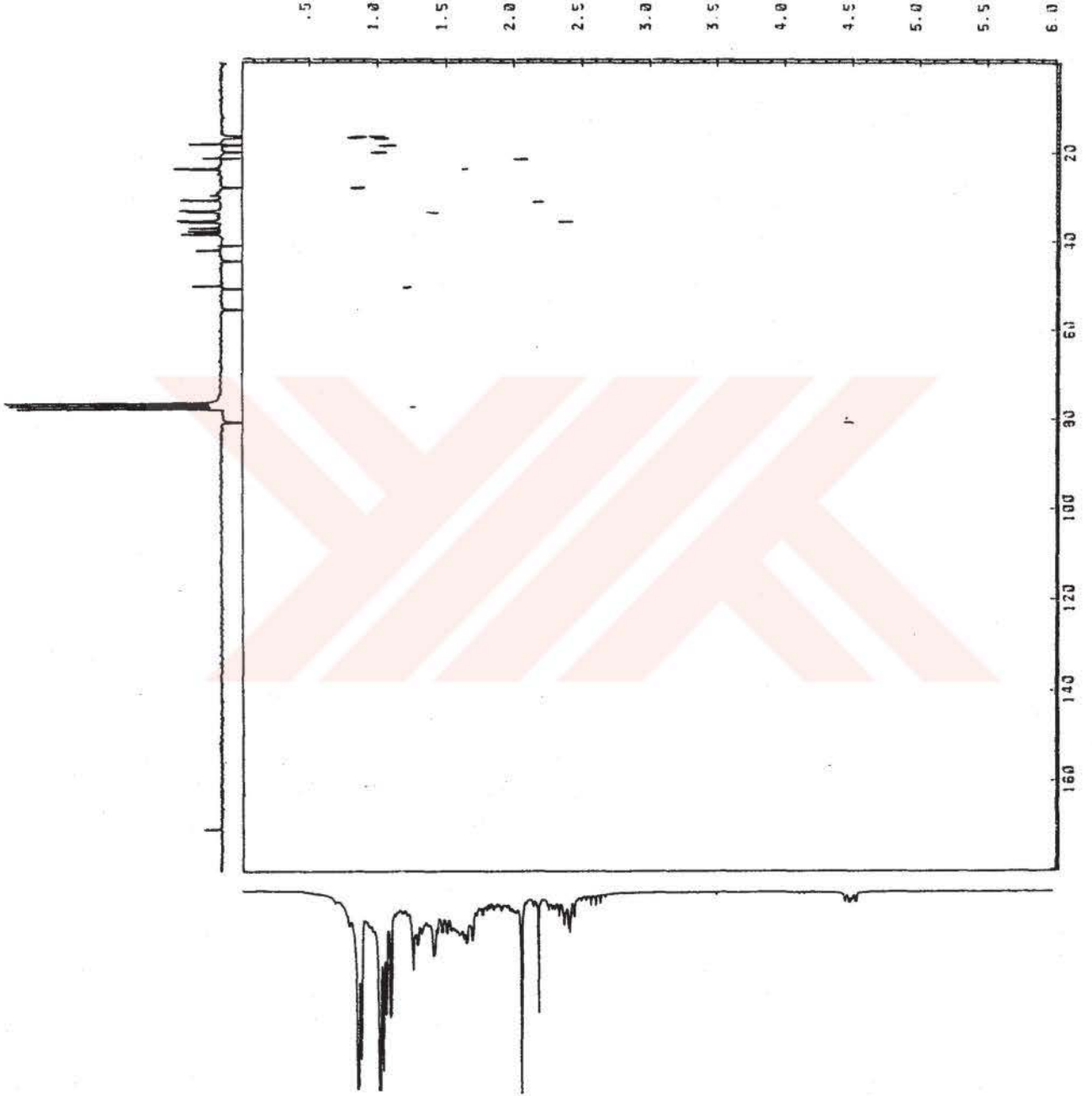
Şekil 70. 3β-Asetoksi-16,24-dioxobakaran'ın ^{13}C NMR (APT) spektrumu, δ



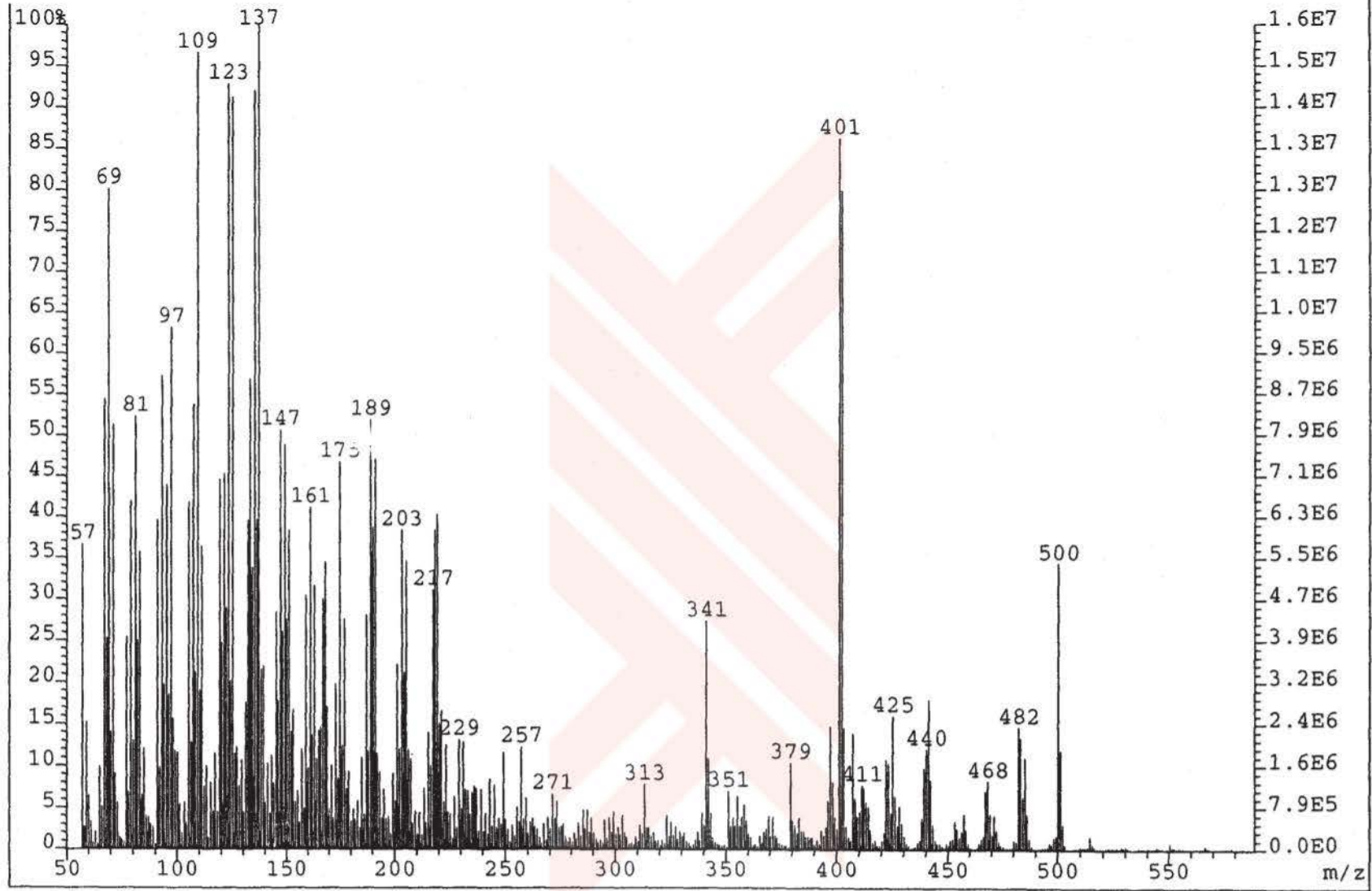
Şekil 71. 3β-Asetoksi-16,24-dioksobakaran'ın Spin-decoupling spektrumu, δ



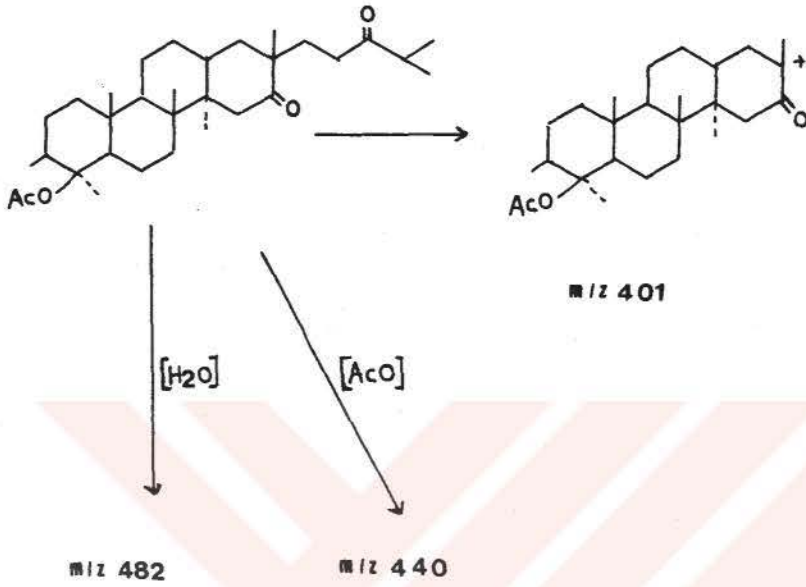
Şekil 71. 3β-Asetoksi-16,24-dioksobakaran'ın Spin-decoupling spektrumu, δ



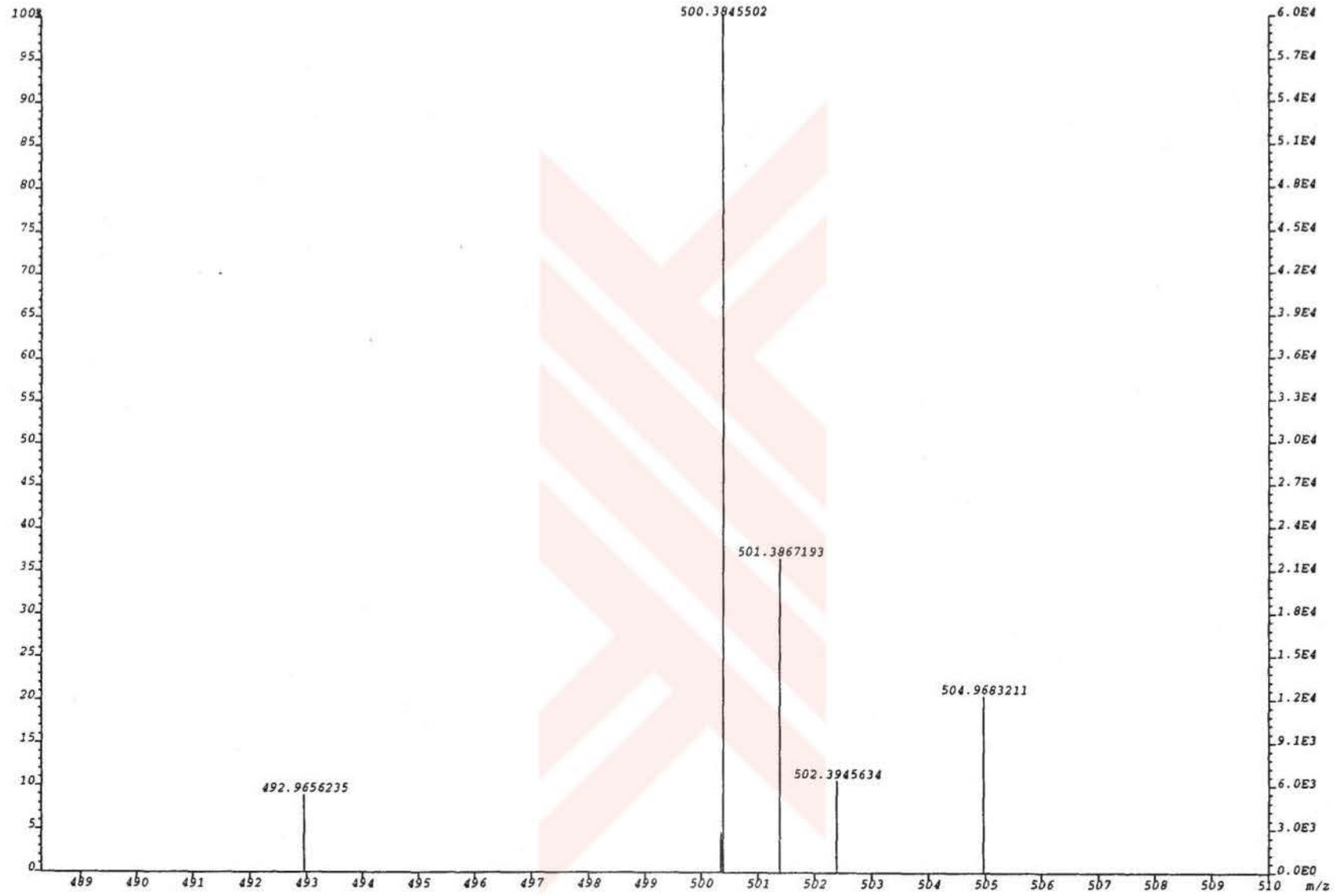
Şekil 72. 3β -Asetoksi-16,24-dioksobakaran'ın Hetcor (Cosy) spektrumu, δ



Şekil 73. 3β-Asetoksi-16,24-dioksobakaran'ın EI-Kütle spektrumu, δ

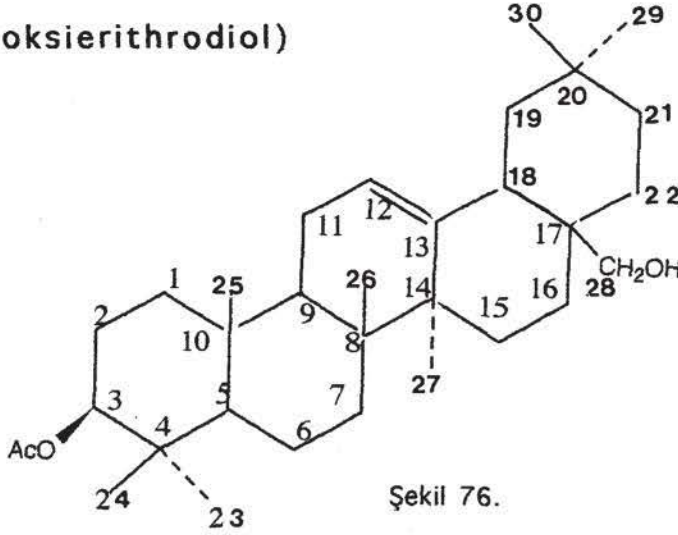


Şekil 74. 3β-Asetoksi-16,24-dioksobakaran'ın Kütle bölünmeleri



Şekil 75. 3β-Asetoksi-16,24-dioksobakaran'ın HRMS spektrumu, δ

2.1.2.6. CP₈ BİLEŞİĞİ: 3β-Asetoksi-28-hidroksiolean-12-en
(3β-Asetoksierithrodiol)



UV ışık altında görünmemekte, serik sülfat belirteci ile 110°C de bir süre bekletildiğinde kırmızımsı-pembe renk vermektedir.

CHCl₃ da alınan IR spektrumunda (Şekil 77), 3436 cm⁻¹ de hidrosil grubu 1720 ve 1248cm⁻¹ lerde ester grubu, 1654, 1639 cm⁻¹ lerde doymamışlık bantları görülmektedir. 1370 CH gerilme bantının 1456 C-H gerilme bantından uzun olması bileşikte asetil grubunun bulunduğunu belirtmektedir (39).

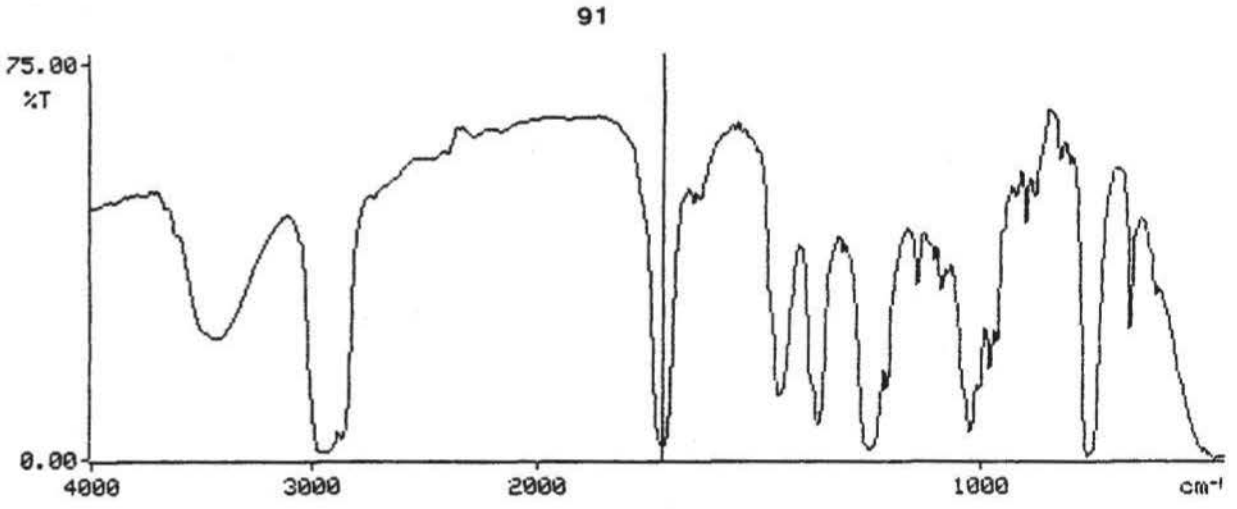
UV spektrumu (MeOH) (Şekil 78); 208 nm de uç absorpsiyon vermekte, konjugasyon göstermemektedir.

¹H NMR spektrumunda (CDCl₃) (Şekil 79); üst alanda izlenen 0.82, 0.92, 0.95, 0.96, 0.97, 1.06 ve 1.12 ppm lerdaki yedi metil singleti, bileşiğin triterpen yapısında olması ihtimalini belirtti. Liebermann-Burchard reaksiyonunun pozitif sonuç vermesi bu düşüncüyü doğruladı. Metil gruplarının kimyasal kaymaları çok yaygın olan olean tipi triterpen iskelet yapısına uygunluk göstermektedir. Spektrumda 4.48 ppm de gözlenen duplet duplet (*J* = 6,9 Hz) oksijen fonksiyonuna komşu bir metin protonunu, 2.02 ppm de gözlenen singlet ise asetil grubunu göstermektedir. 3.18 ve 3.51

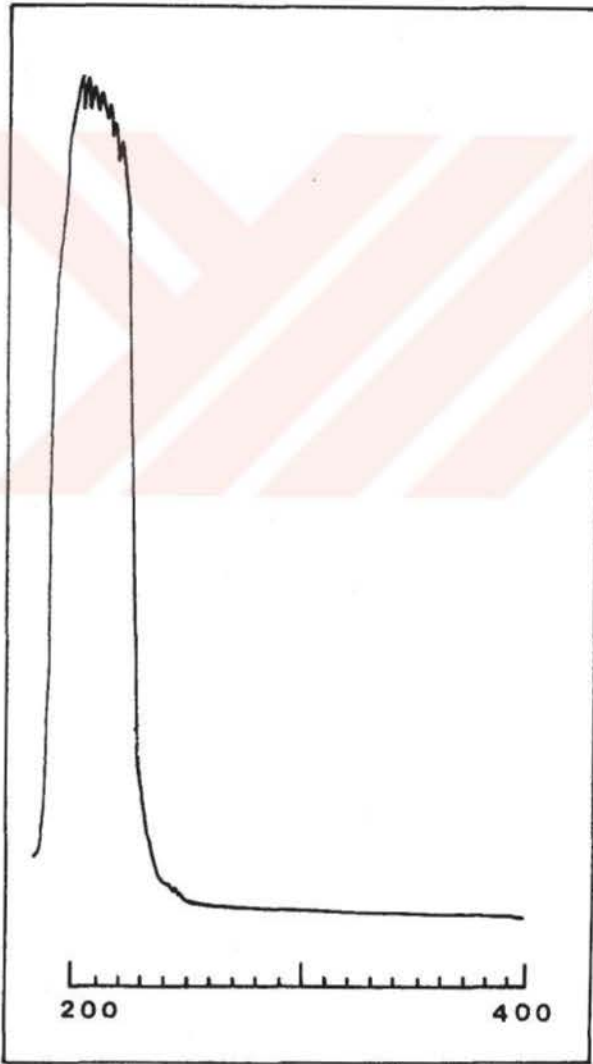
ppm'lerdeki dupletler ($J=11$ Hz) $-\text{CH}_2\text{O}-$ grubunun metilen protonlarını göstermekte, 5.12 ppm deki triplet ($J=3$ Hz) ise bileşikte vinilik proton olduğunu belirtmektedir.

Bileşiğin piridin ve asetik anhidrit ile hazırlanan asetil türevinin ^1H NMR spektrumunda (CDCl_3) (Şekil 80) ; 2.02 ve 2.03 ppm lerde iki asetil grubu singleti ortaya çıkmıştır. 4.48 ppm de gözlenen sinyal ($\text{dd}, J=6,9$ Hz) kimyasal kayması ve bölünme değeriyle asetil gruplarından birinin C-3 de olduğunu açıklamış, ayrıca bileşiğin ^1H NMR spektrumunda 3.18 ve 3.51 ppm de gözlenen dupletlerin ($J=11$ Hz) asetil türevinin ^1H NMR spektrumunda 3.61 ve 4.06 ppm lere kayması molekülde bir CH_2OH grubunun bulunduğunu göstermiştir. Dolayısıyla ikinci asetil sinyali CH_2OAc den kaynaklanmaktadır. Bileşikte bulunan metil gruplarının kimyasal kaymaları gözönüne alınarak CH_2OH grubunun C-28 de yer aldığı anlaşılmıştır. Vinilik proton ise kimyasal kayması, bölünme şekli ve değeri ile H-12 yi göstermektedir.

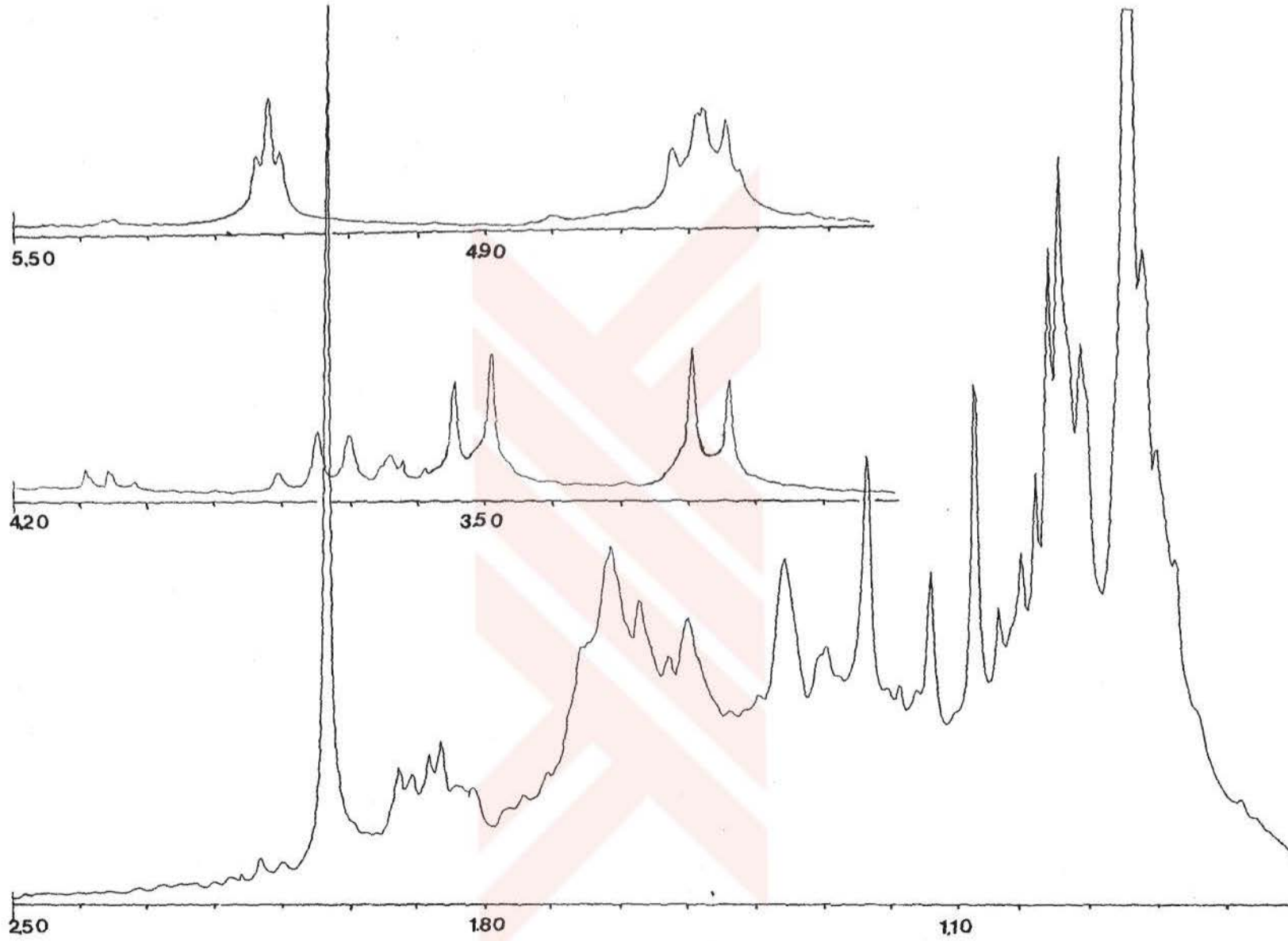
Literatür çalışmaları (49) ve spektroskopik bilgiler yardımıyla bileşiğin 3β -asetoksierithrodiol olduğu anlaşılmıştır



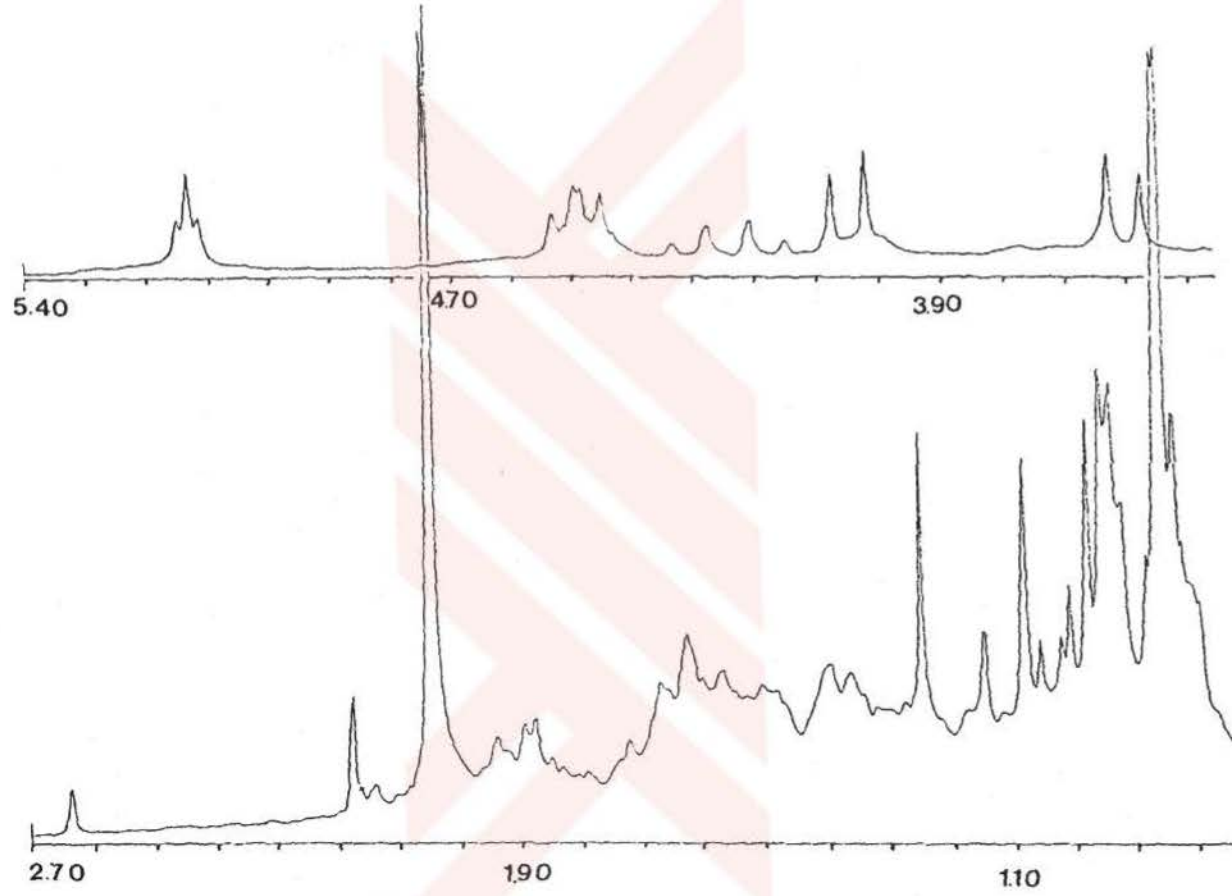
Şekil 77. 3β-Asetoksierithrodial'ün IR spektrumu, cm⁻¹



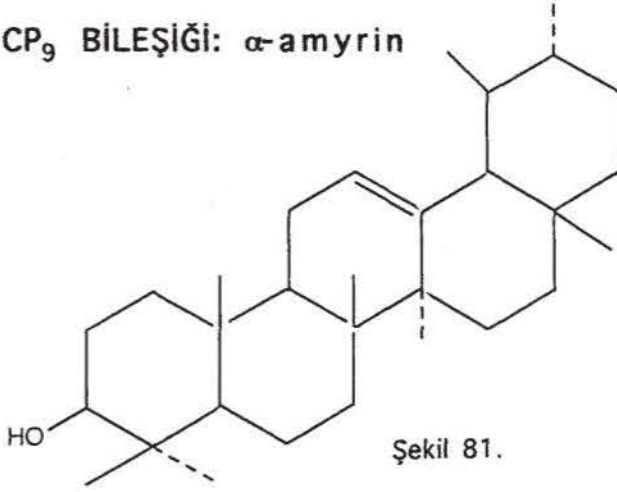
Şekil 78. 3β-Asetoksierithrodial'ün UV spektrumu, nm



Şekil 79. 3 β -Asetoksierithrodiool'ün ^1H NMR spektrumu, δ



Şekil 80. 3 β -Asetoksierithrodiole'nün asetil türevinin ^1H NMR spektrumu, δ

2.1.2.7. CP₉ BİLEŞİĞİ: α -amyrin

Şekil 81.

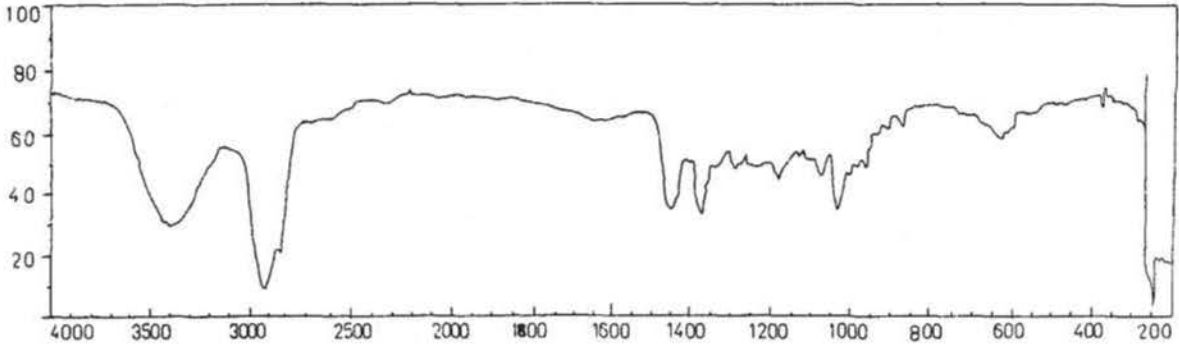
UV ışık altında görünmemekte, serik sülfat belirteci ile 110°C de bir süre bekletildiğinde erguvan renk almaktadır.

IR spektrumu (CHCl₃) (Şekil 82); 3400 cm⁻¹ de hidroksil grubunu ve 1650 cm⁻¹ de doymamışlık pikini göstermektedir. 1455 cm⁻¹ de metil gruplarının gerilim titreşimleri, 1380 ve 1360 cm⁻¹ de belirgin şekilde yarılmış pikler bir gem-dimetil grubunun varlığını ortaya koymuştur.

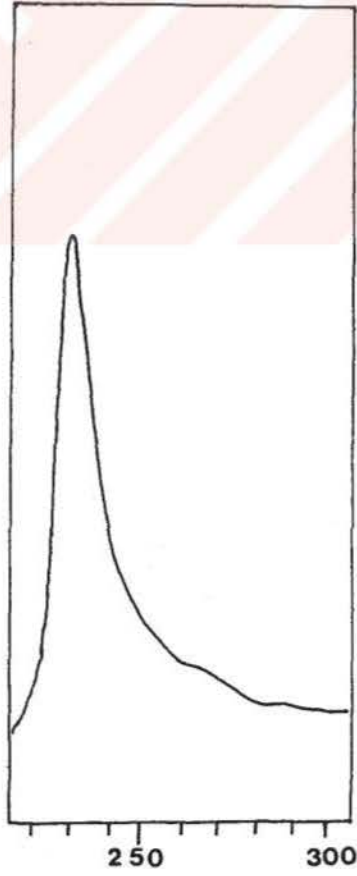
UV spektrumunda (MeOH) (Şekil 83); 210 nm de bir uç absorpsiyon göstermektedir.

¹H NMR spektrumunda (CDCl₃) (Şekil 84); üst alanda izlenen metil pikleri, UV'de absorpsiyon göstermemesi ile bileşiğin triterpen yapısında olduğu belirlenmiştir. 0.85, 0.96, 0.79, 0.87, 1.04, 1.06 ppm lerde singletler ile tersiyer metil grupları gözlenmiş, 1.00 ve 1.02 ppm lerde dupletler ($J = 6.5$ Hz) şeklindeki sekonder metil grupları bileşiğin ursan tipi triterpen olduğunu göstermiştir. 3.24 ppm de duplet duplet ($J = 5, 10$ Hz) oksijen fonksiyonuna komşu metin protonunu (H-3 α), 4.61 ppm deki triplet ($J = 2.5$ Hz) ise bir vinilik protonu (H-12) göstermektedir.

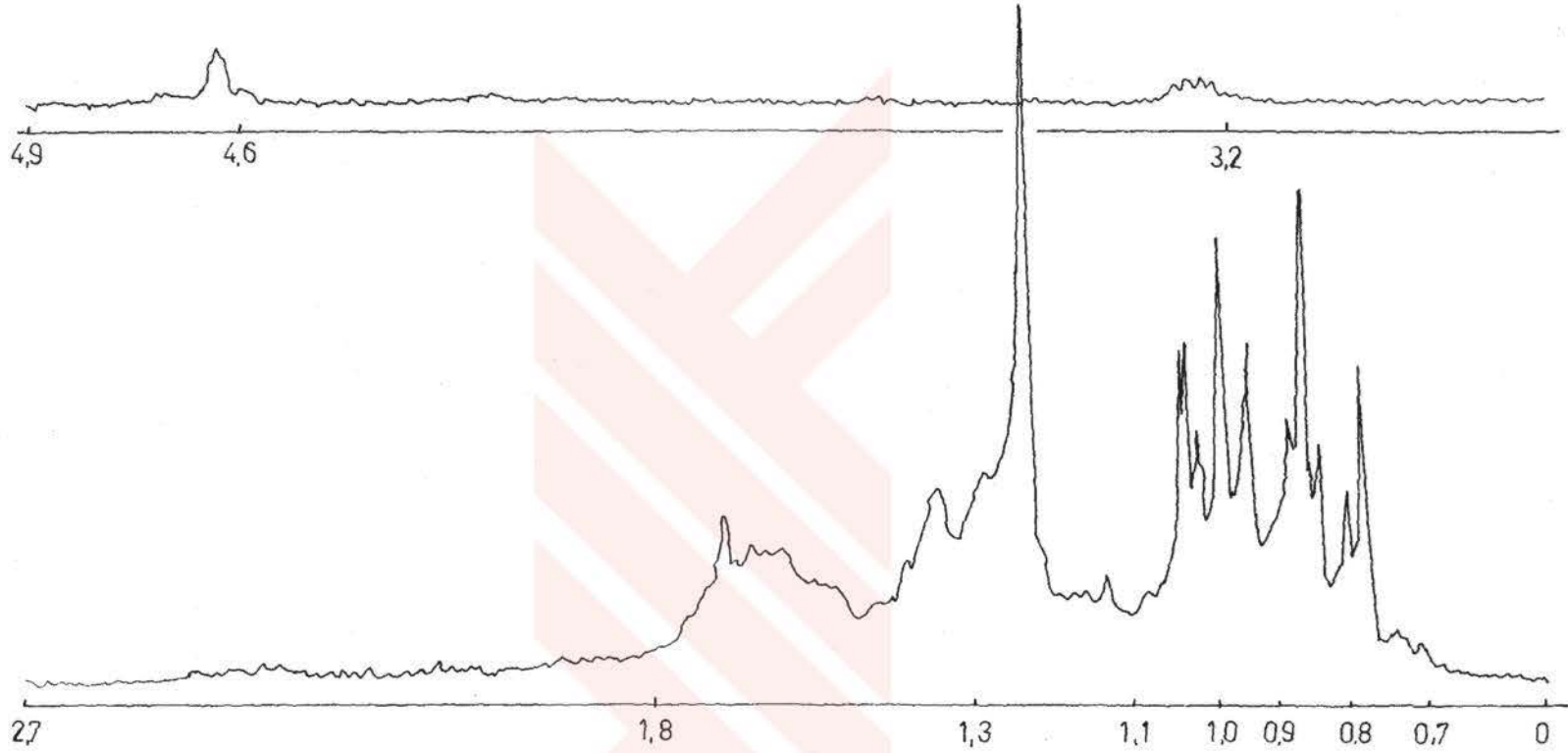
Bileşik Δ^{12} ursan yapısındadır. Bitkilerde çok sık rastlanan bir triterpen olan α -amyrin olduğu standart madde ile çeşitli çözücü sistemlerinde ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek anlaşılmıştır.



Şekil 82. α -amyrin'in IR Spektrumu, cm^{-1}



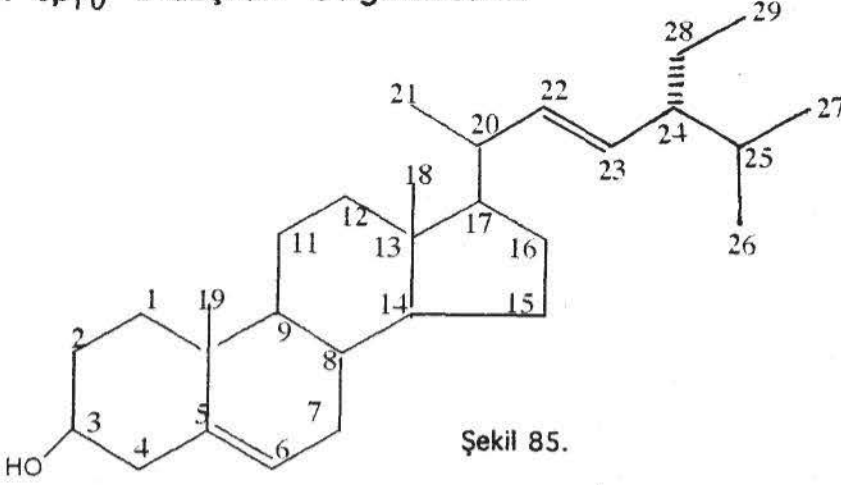
Şekil 83. α -amyrin'in UV Spektrumu, nm



Şekil 84. α -amyrin'in ^1H NMR Spektrumu, δ

2.2. STEROİTLER

2.2.1. Cp₁₀ BİLEŞİĞİ: Stigmasterol



UV ışık altında görünmemekte, serik sülfat belirteci ile 110°C de bir süre bekletildiğinde erguvan renk almaktadır.

IR spektrumu (CHCl₃) (Şekil 86); 3422 cm⁻¹ de hidrosil grubu, 1654 cm⁻¹ de doymamışlık bantlarını göstermektedir.

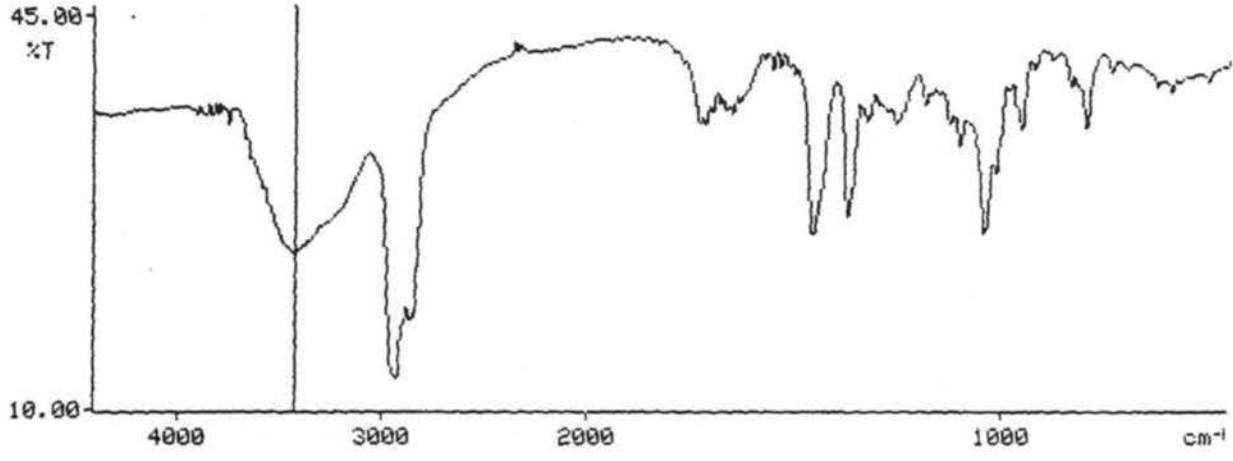
UV spektrumu (MeOH) (Şekil 87); 208 nm de uç absorpsiyon vermektedir.

¹H NMR spektrumu (CD₃COCD₃) (Şekil 88); 0.71, 1.01 ppm lerede gözlenen singletler iki tersiyer metil grubunu, 0.95, 0.83, 0.82 ppm lerede gözlenen dupletler ($J = 7$ Hz) üç sekonder metil grubunu ve 0.97 ppm de gözlenen triplet ($J = 7$ Hz) ile primer metil grubunu göstermektedir. Metil gruplarının kimyasal kaymaları, bölünme değerleri ve Liebermann-Burchard reaksiyonunun negatif sonuç vermesi bileşiğin steroid yapısında olduğunu göstermiştir.

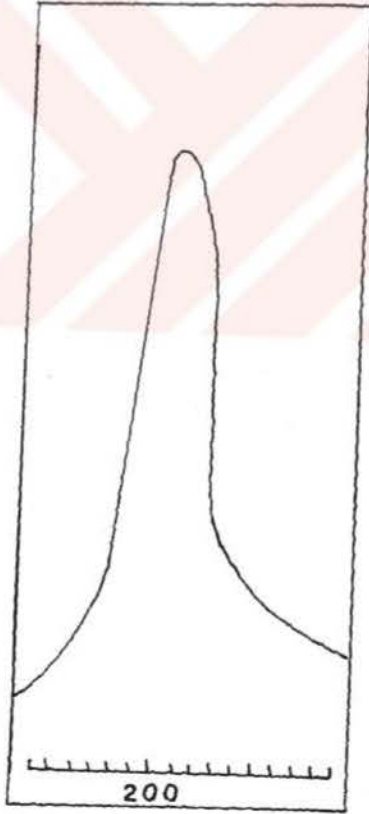
3.40 ppm deki multipler ile oksijene komşu bir metin protonu görülmektedir. Steroit iskeletinde C-3 de biyogenetik olarak hidrosil grubu bulunduğundan, δ 3.40 sinyali kimyasal kayması ile H-3 protonunu belirtmektedir.

5.30 ppm de ki geniş duplet ($J = 5$ Hz, H-6)şeklinde gözlenen olefinik proton, Δ^5 steroidler için karakteristiktir. 5.00 (H-22) ve 5.21 (H-23) ppm de gözlenen duplet dupletlerin ($J = 8,14$ Hz) birbirine komşu ve 14 Hz lik geminal etkileşim nedeniyle *trans* olefinik protonlar olduğu anlaşılmıştır. Spektroskopik bulgular ve standart madde ile çeşitli çözücü sistemlerinde ince tabaka kromatografisi ile kıyaslanarak bileşiğin stigmasterol (24α -Ethylcholesta-5,22-dienol) olduğu anlaşılmıştır (63,64).

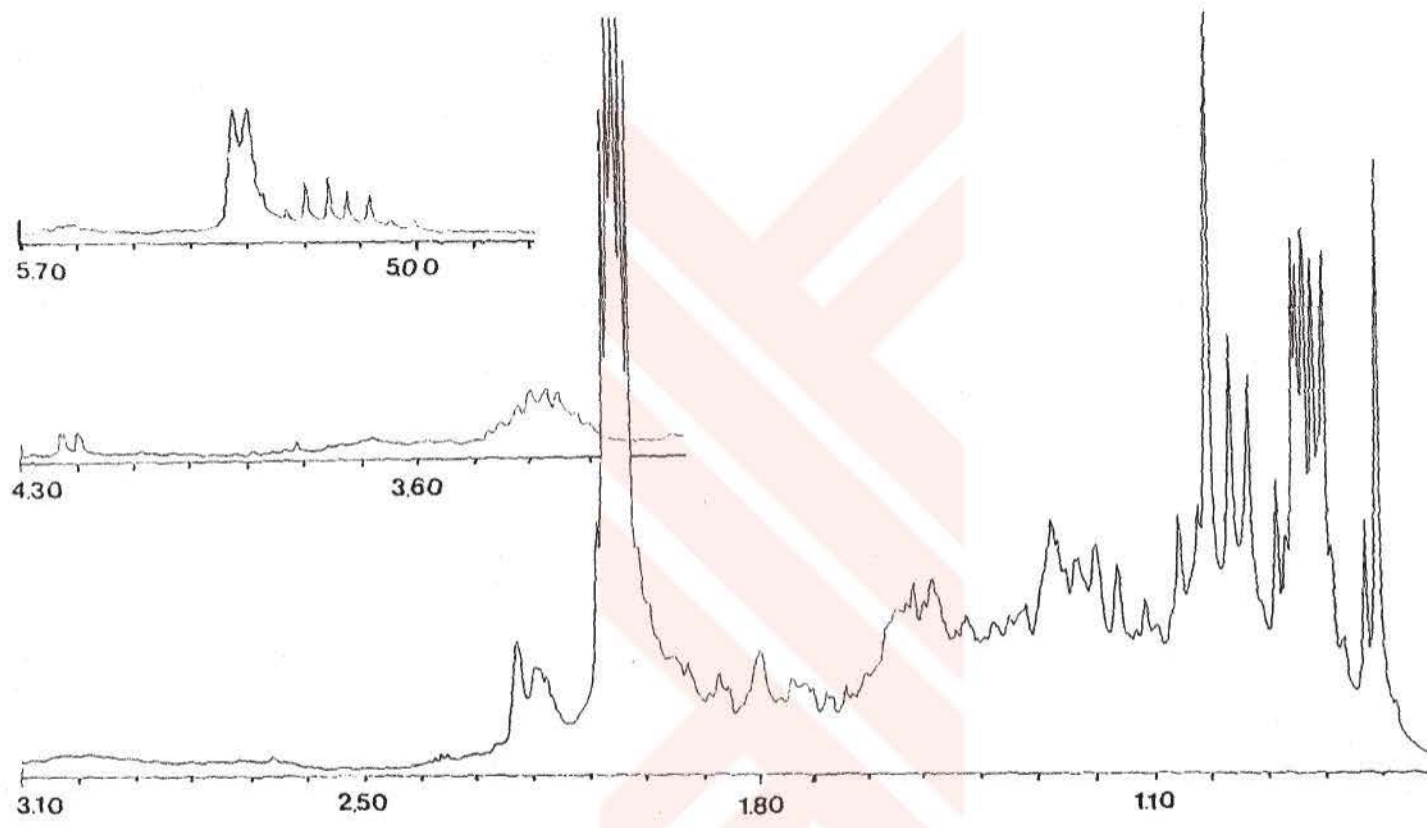




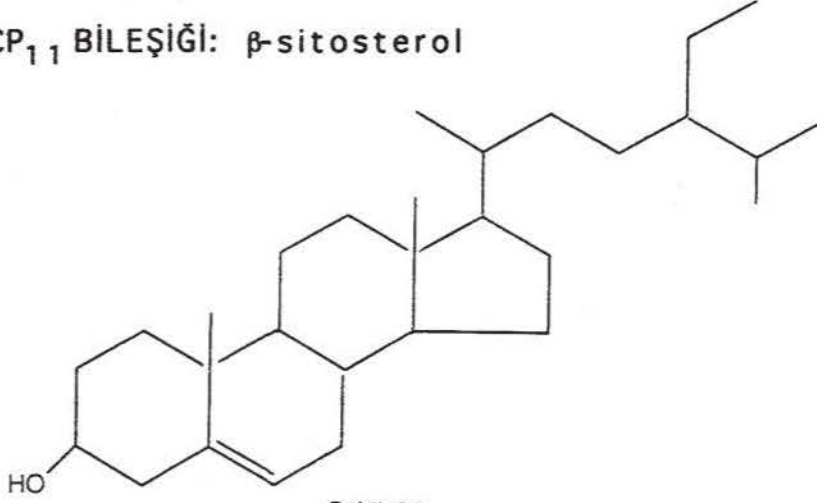
Şekil 86. Stigmasterol'ün IR Spektrumu, cm^{-1}



Şekil 87. Stigmasterol'ün UV Spektrumu, nm



Şekil 88. Stigmasterol'ün ^1H NMR Spektrumu, δ

2.2.2. CP₁₁ BİLEŞİĞİ: β -sitosterol

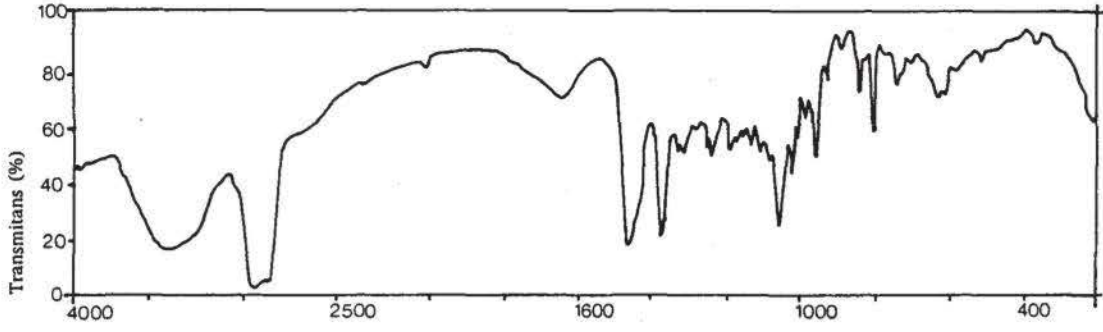
Şekil 89.

UV ışık altında görünmemekte serik sülfat belirteci ile 110°C de bir süre bekletildiğinde maviden zamanla koyu mora dönüşmektedir.

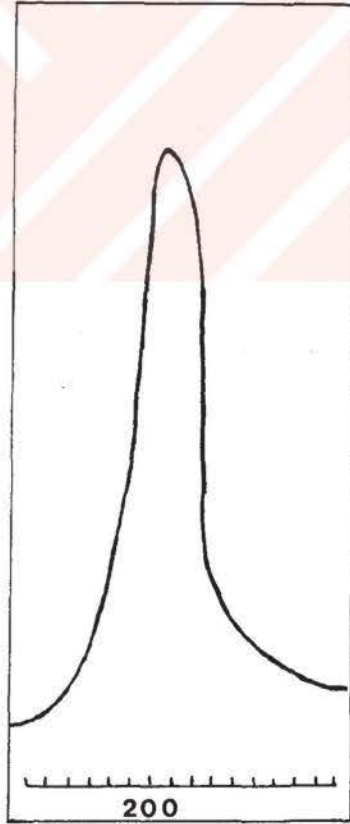
IR spektrumu (CHCl_3) (Şekil 90); 3400 cm^{-1} de hidrosil grubunu, 1650 cm^{-1} de doymamışlık, 1375 cm^{-1} de gem-dimetil gruplarını göstermektedir.

UV spektrumunda (MeOH) (Şekil 91); 205 nm de uç absorbans vermektedir.

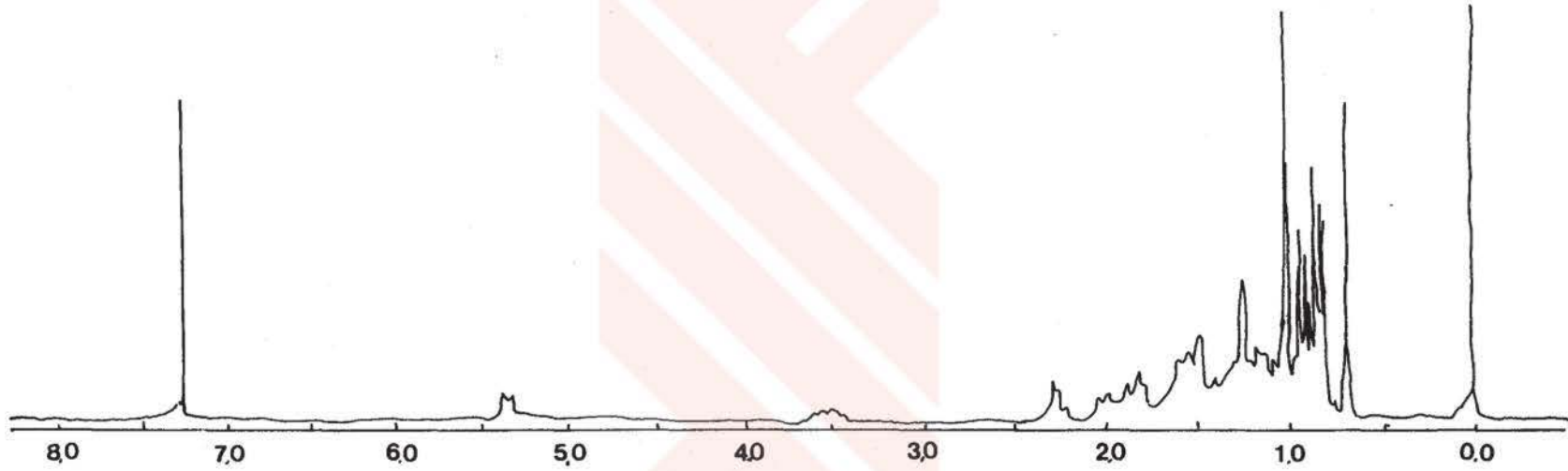
^1H NMR spektrumu (CDCl_3) (Şekil 92); 0.67 ppm de tripletler ($J = 7\text{ Hz}$) ile sekonder metil grupları ve $0.7\text{-}1.00\text{ ppm}$ arasında diğer metil gruplarını göstermiştir. 3.52 ppm de gözlenen multipler hidrosile komşu protonu (H-3), 5.37 ppm de gözlenen duplet ($J = 5\text{ Hz}$) ile H-6 vinilik protonu göstermektedir. Bileşiğin bitkilerde çok yaygın bulunan β -sitosterol olduğu düşünülmüş, standart madde ile çeşitli çözücü sistemlerinde yapılan ince tabaka kromatografisi ile β -sitosterol olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 90. β -sitosterol 'ün IR Spektrumu, cm^{-1}



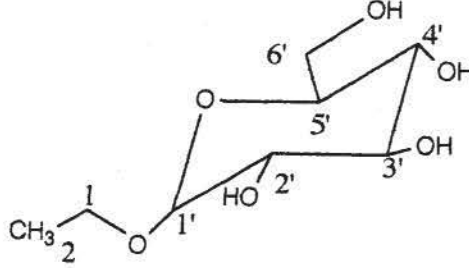
Şekil 91. β -sitosterol 'ün UV Spektrumu, nm



Şekil 92. β -sitosterol 'ün ^1H NMR Spektrumu, δ

2.3. GLİKOZİTLER

2.3.1. CP₁₂ BİLEŞİĞİ: 1-Etoksiglukoz



Şekil 93.

UV ışık altında görünmemekte, serik sülfat belirteci ile 110°C de bir süre bekletildiğinde yeşil renk almaktadır.

IR spektrumu (KBr tabletleri) (Şekil 94); 3400 cm⁻¹ de hidrosil grubunu, 2850 cm⁻¹ de karakteristik alifatiklik bantlarını vermektedir.

UV spektrumu (MeOH) (Şekil 95); 205 nm de uç absorpsiyon göstermiştir.

CP₁₂ polar bir bileşiktir. Lipofilik çözücülerde çözünmemektedir. CD₃OD içinde alınan ¹H NMR spektrumunda (Şekil 96); 1.28 ppm de gözlenen duplet triplet ($J=8,1$ Hz) metilen protonuna komşu bir metil grubunu göstermektedir. 3.96 ve 3.50 ppm lerde gözlenen simetrik duplet kuartetlerin ($J=2,7,10$ Hz) kimyasal kayması dikkate alındığında -CH₂O- grubunun metilen protonları olduğu anlaşılmıştır. 4.25 ppm de gözlenen duplet ($J=7$ Hz) şeker molekülünün H-1' anomerik protonunu, 3-4 ppm aralığında gözlenen geniş multipllet ise şeker molekülünün nonanomerik protonlarını göstermektedir.

Bileşikteki hidrosil gruplarının sayısını anlayabilmek ve çözünürlüğü artırmak için asetil türevi hazırlanmıştır. Asetil türevinin CDCl₃ de alınan ¹H NMR spektrumunda (Tablo 7) (Şekil 97); 1.21 ppm'deki triplet ($J=7$ Hz) etoksi grubunun metil grubunu ve 3.58 ile 3.90 ppm'lerdeki dup-

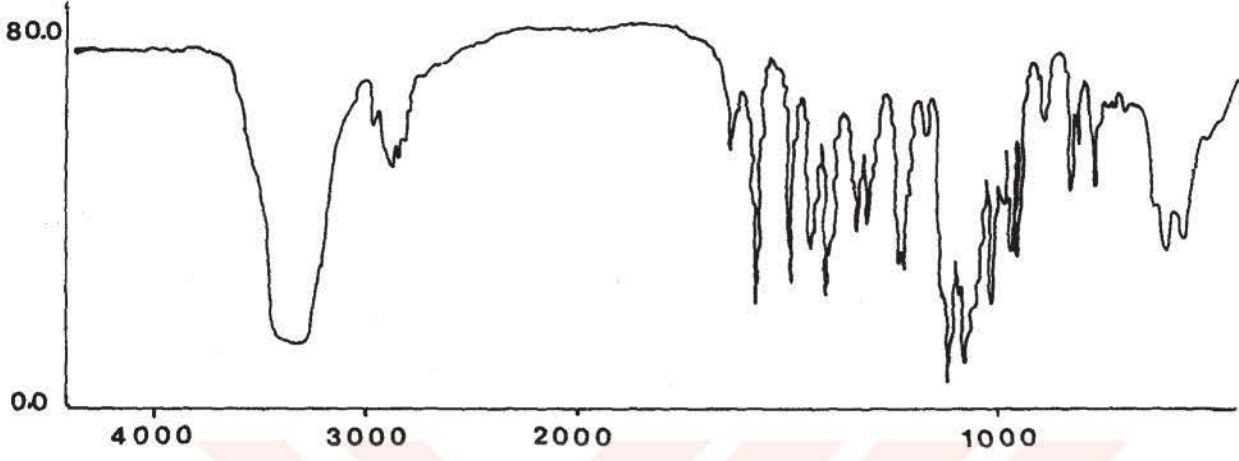
let kuartetler ($J=7,2,10$ Hz) etoksi grubunun metilen protonlarını göstermektedir. Bu spektrumda şeker grubu protonları daha iyi gözlenebilmiştir. 4.50 ppm de ($d, J=8$ Hz) şeker molekülünün H-1' anomerik protonunu, 4.97 ppm de ($dd, J=8,9$ Hz) H-2', 5.08 ppm de ($t, J=9$ Hz) H-4', 5.20 ppm de ($t, J=9$ Hz) H-3', 3.70 ppm'de ($ddd, J=2.5,5,9$ Hz) H-5', 4.13 ppm'de ($dd, J=12,2.5$ Hz) H-6a' ve 4.26 ppm'de ($dd, J=12,5$ Hz) H-6b' nonanomerik protonları gözlenmektedir. Spektrumda 1.98, 2.00, 2.01, 2.04 ppm'lerde 4 adet asetil metil singleti mevcuttur.

Asetil türevinin spin-decoupling deneyi ile bütün protonlar kolayca yorumlanmıştır. ($CDCl_3$) (Tablo 6) (Şekil 98); 4.50 ppm'deki duplet ($J=8$ Hz, H-1') ışınılandığında 4.97 ppm de duplet duplet ($J=8,9$ Hz) duplete ($J=9$ Hz) dönüşerek H-2' protonu olduğunu göstermiştir. 3.70 ppm de gözlenen duplet duplet duplet ($J=2.5,5,9$ Hz, H-5') ışınılandığında 4.26 ppm deki duplet duplet ($J=12,5$ Hz) ile 4.13 ppm deki duplet duplet ($J=12,2.5$ Hz) 12 Hz lik bir çift duplete dönüşerek sırasıyla H-6b' ve H-6a' protonlarını göstermiştir. Ayrıca 5.08 ppm deki triplet de ($J=9$ Hz) duplete dönüşerek H-4' protonunu belirtmiştir. 1.21 ppm'deki triplet ($J=7$ Hz, H-2) ışınılandığında 3.58 ve 3.90 ppm lere gözlenen duplet kuartetler ($J=7,2,10$ Hz), $J=10$ Hz lik dubletlere dönüşerek bu sinyallerin H-1 metilen protonlarına ait olduğunu belirtmiştir.

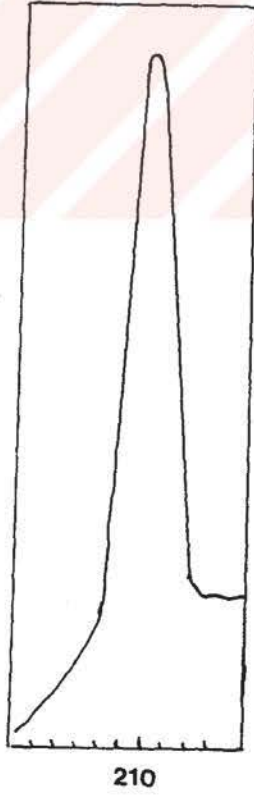
Asetil türevinin ^{13}C NMR (APT) spektrumunda ($CDCl_3$) (Tablo 7) (Şekil 99); 100.6 ppm şeker molekülünün C-1' anomerik metin karbonunu, 68.5 ppm de C-2', 71.4 ppm de C-3', 71.8 ppm de C-4', 72.9 ppm de C-5' metin karbonlarını ve 62.0 ppm C-6' metilen karbonunu göstermektedir. Bunlara ilaveten 65.7 ppm de C-1 metilen karbonunu ve 15.0 ppm de C-2 metil karbonu görülmektedir. 170.7, 170.3, 169.4(x2) ppm lere asetil karbonilleri ve 20.6 ppm de asetil gruplarının metil pikleri gözlenmektedir.

Bileşğin asetil türevinin EI-kütle spektrumu (Şekil 100) moleküler iyon pikini m/z 376 da baz pik olarak vererek $C_{16}H_{24}O_{10}$ kapalı formülünü göstermiştir. Dolayısıyla bileşğin moleküler formülü $C_8H_{16}O_6$ olmalıdır. Bütün spektroskopik bulgular değerlendirildiğinde CP_{12} bileşğinin 1-Etoksiglukoz yapısında olduğu belirlenmiştir.

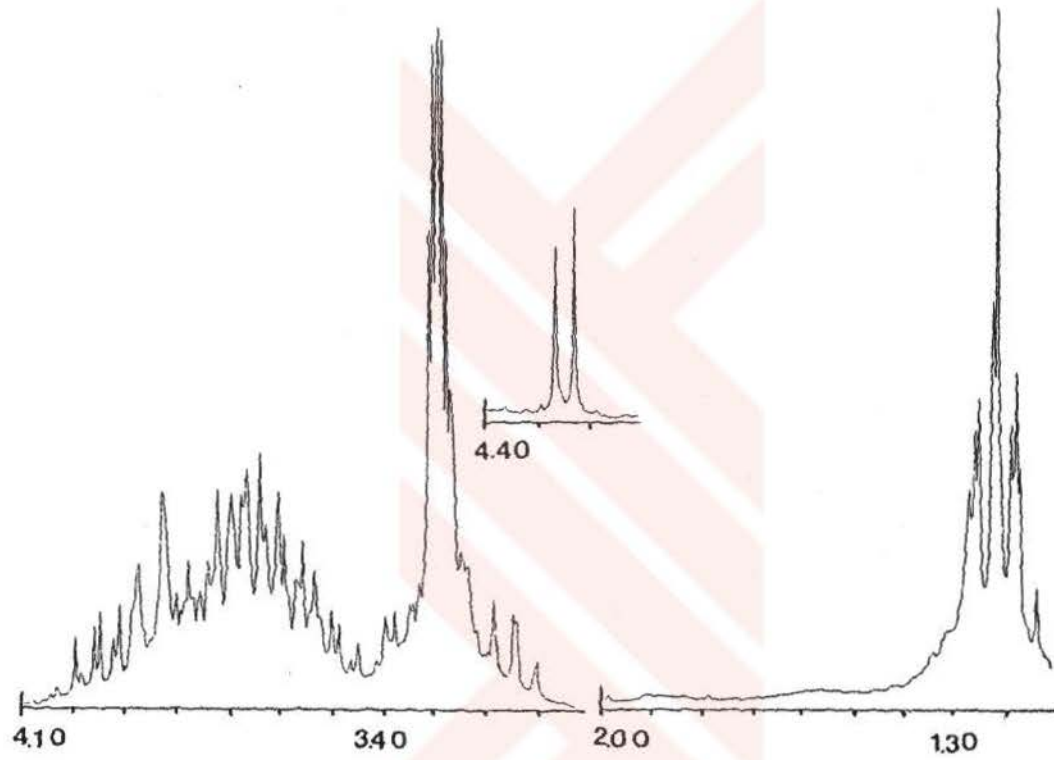




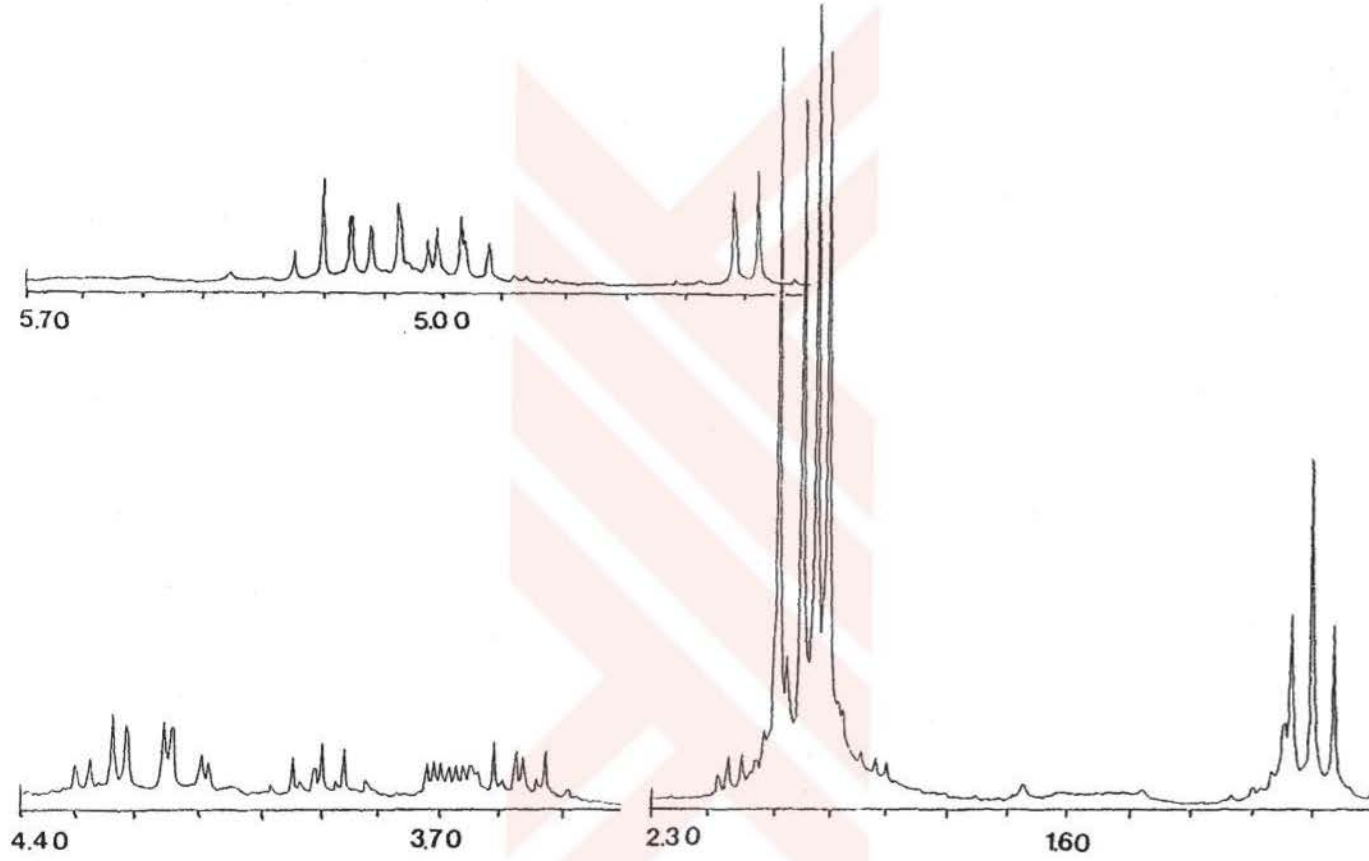
Şekil 94. 1-etoksiglukoz'un IR Spektrumu, cm^{-1}



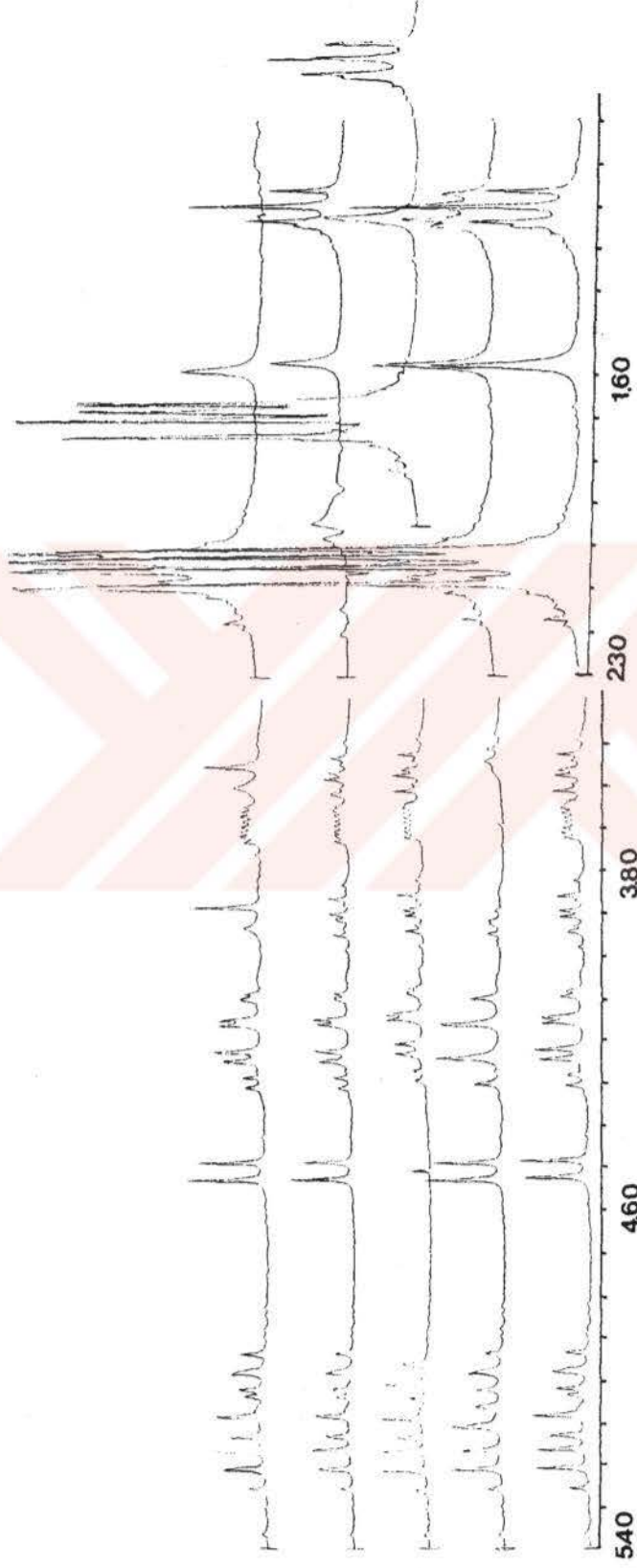
Şekil 95. 1-etoksiglukoz'un UV Spektrumu, nm



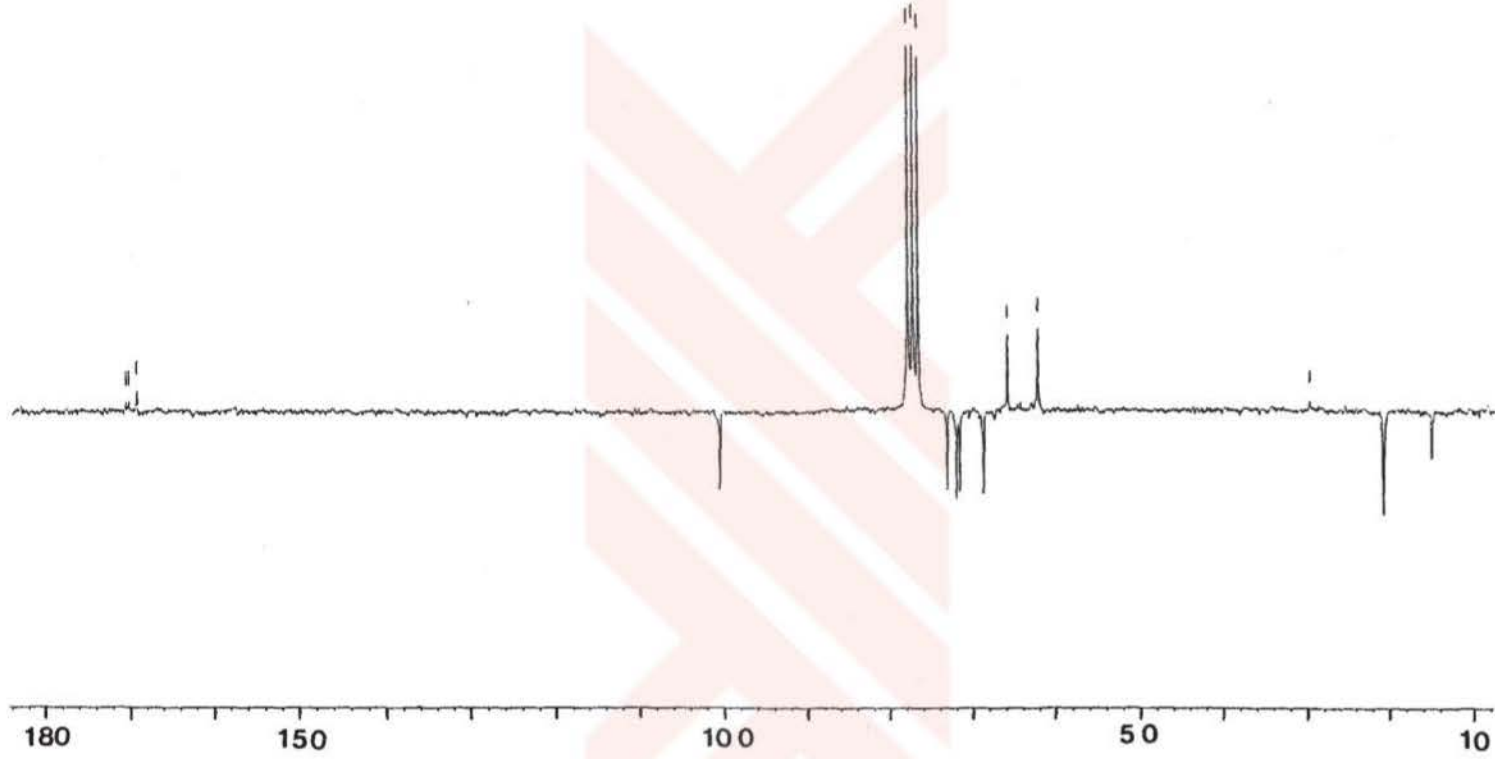
Şekil 96. 1-etoksiglukoz'un ^1H NMR Spektrumu, δ



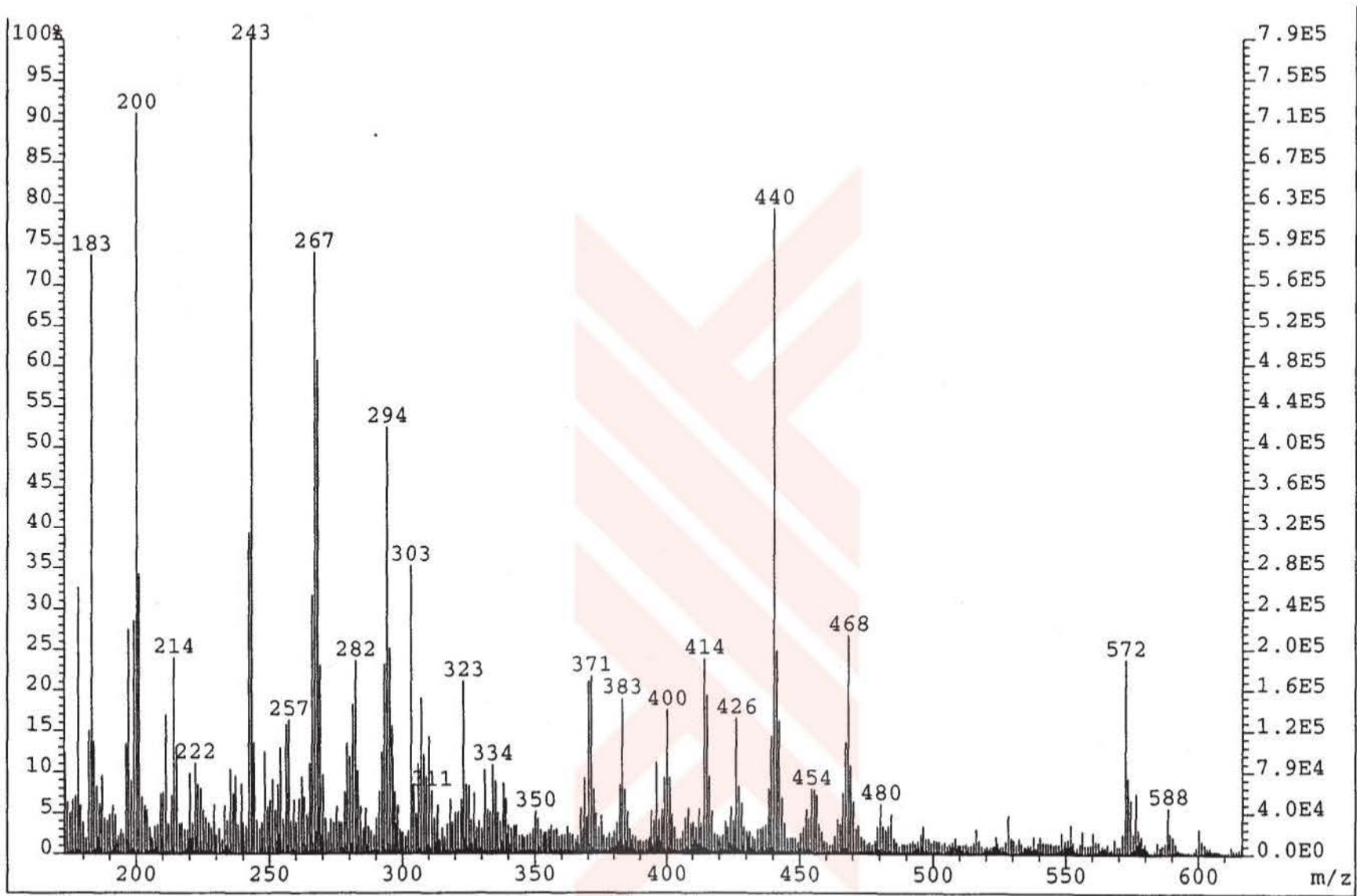
Şekil 97. 1-etoksiglukoz'un asetil türevinin ^1H NMR Spektrumu, δ



Şekil 98. 1-etoksiglukoz'un asetil türevinin Spin-decoupling Spektrumu, δ

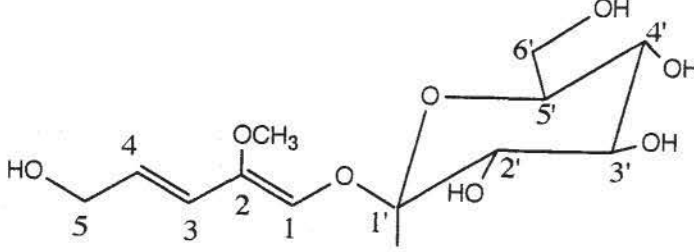


Şekil 99. 1-etoksiglukoz'un asetil türevinin ^{13}C NMR (APT) Spektrumu, δ



Şekil 100. 1-etoksiglukoz'un asetil türevinin EI-kütle Spektrumu

2.3.2. CP₁₃ BİLEŞİĞİ: (1-β-D-glukopiranosil)-5-hidroksi-2-metoksipentan-4E,2-dien



Şekil 101.

UV ışık altında mor görünmekte, serik sülfat belirtci ile 110°C de bir süre bekletildiğinde zaman içinde kahveye dönen lacivert renk vermektedir.

IR spektrumu (KBr Tabletleri) (Şekil 102); 3563 cm⁻¹ de hidroksil gruplarını, 1647, 1588, 1509 cm⁻¹ler de doymamışlık bantlarını, 1230, 1120, 1065 cm⁻¹de (C-O) bantlarını göstermektedir.

UV spektrumu (MeOH) (Şekil 103); 265.4, 221.2 nm lerde 2 maksimum absorbans vererek bileşikte konjugasyon, çifte bağ olduğunu belirtmiştir.

CP₁₃ oldukça polar bir bileşiktir. Kloroform, eter gibi organik çözücülerde çözünürlüğü çok azdır. Etanolde kolay çözünmektedir. Bu nedenle ¹H NMR spektrumu CDCl₃/CD₃OD karışımında alınmıştır (Şekil 104). 6.68 ppm de bir singlet (H-1), 6.55 ppm de bir dublet (J=16 Hz, H-3) ve 6.29 ppm de bir dublet triplet (J=5,16 Hz, H-4) ile olefinik protonları göstermiştir. Ayrıca 4.28 ppm de iki protonluk bir dublet (J = 5 Hz) ile H-5 ve 3.88 ppm de bir metoksi grubu singleti gözlenmiştir. 4.68 ppm de gözlenen duplet (J =7 Hz) şeker molekülünün H-1' anomerik protonunu göstermektedir. Spektrumda ayrıca 3.30-3.40, 3.50-3.60, 3.80-3.90 ppm ler arasında birbiri üzerinden aşmış multipler gözlenmiştir.

^1H NMR spektrumundan bileşiğin glikozit yapısında olduğu anlaşılmıştır. ^{13}C NMR spektrumu (CD_3OD) (Şekil 105) şeker molekülüne ait karbon sinyallerini 105.4 (C-1'), 71.3 (C-2'), 75.7 (C-3'), 77.8 (C-4'), 78.3 (C-5'), 62.5 (C-6') ppm lerde göstererek glikozit yapısını doğrulamıştır. Spekt rumda aglikon kısmına ait karbon sinyalleri gözlenmiştir. Kimyasal kay ma ve karbon hibritleri dikkate alındığında aglikon kısmında 1 kuarterner (δ 154.3), 3 tersiyer (δ 131.3, 130.0, 105.4), bir sekonder (δ 65.5) ve bir metoksi (δ 56.9) karbonu bulunduğu anlaşılmıştır.

Bileşiğin piridin ve asetik anhidrit ile asetil türevi hazırlanmıştır. Ase til türevinin CDCl_3 de alınan ^1H NMR spektrumunda (Tablo 8) (Şekil 106) 5 asetil metil singletinin olduğu ve şeker molekülüne ait olan proton ların paramagnetik kayma yaptığı açıkça görülmüştür. Ayrıca 4.28 ppm deki duplet δ 4.73'e kayarak molekülde terminal bir $-\text{CH}_2\text{OH}$ grubunun var lığını göstermiştir. H-1' anomerik protonu 5.08 ppm de çıkarken, nonano merik protonlar bir geniş multipler halinde 5.30 ppm de gözlenmiştir. Nonanomerik protonları daha iyi izleyebilmek için asetil türevinin CD_3COCD_3 de ^1H NMR spektrumu alınmıştır (Şekil 107). Bu spektrumda rezolüsyon daha iyidir ve şeker protonuna ait sinyaller tek tek görülmek tedir.

Spin-decoupling deneyi ile bütün protonlar açıkça belirlenmiştir (Tablo 9) (Şekil 108). 4.73 ppm deki duplet ışınılandığında 6.22 ppm deki duplet triplet ($J = 5,16$ Hz) bir duplete ($J = 16$ Hz) dönüşmüştür. 6.58 ($J = 16$ Hz) deki duplet ışınılandığında, 6.22 ppm deki duplet triplet bir triplete ($J = 5$ Hz) dönüşmüştür. δ 6.22 ışınılandığında ise 6.58 deki duplet bir singlete dönüşerek bu üç protonun birbirlerine komşu olduğunu göstermiştir. Ayırı ca şeker molekül protonları da kolayca izlenmiştir. 3.70 ppm deki H-5' protonu ışınılandığında 4.12 ve 4.26 ppm deki duplet dupletler birer dup-

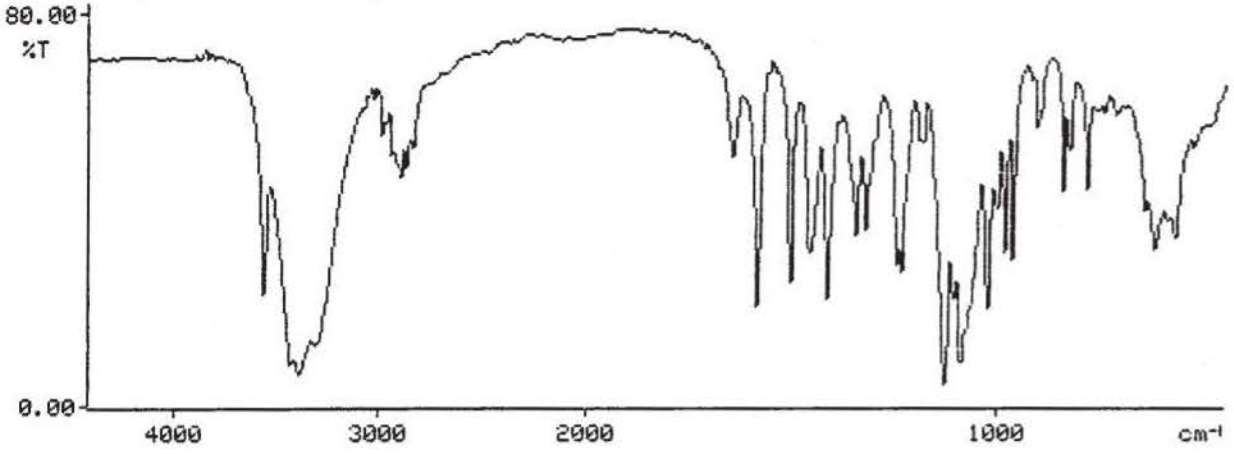
lete ($J = 12$ Hz, H-6b' ve H-6a') dönüşmüş ve 5.30 ppm deki multiplet sadeleşmiştir (H-4'). Anomerik protonun etkileşme değeri ($J = 8$ Hz) şekerin β - bağlı olduğunu belirtmektedir(64, s.70).

Asetil türevinin ^{13}C NMR spektrumunda (Tablo 8) (Şekil 109) diğer karbon sinyallerine ilaveten 5 asetil karbonil karbonu ve 20.7 de asetil metil sinyallerinin olduğu gözlenmiştir. Ayrıca CDCl_3 de alınan ^{13}C NMR spektrumunda üst üste çıkan H-1' ve H-1 karbonları bu spektrumda ayrılarak sırasıyla δ 101.2 ve 104.0 de rezonans yapmışlardır. Bileşiğin ^1H - ^{13}C COSY (HETCOR) spektrumda (Şekil 110) bütün karbon-hidrojen etkileşimleri açıkça görülmüştür (Tablo 8). Özellikle 101.2 ppm deki sinyalin şeker molekülünün H-1' protonu ile ve 104.0 ppm deki sinyalinde 6.68 ppm deki olefinik protonla etkileşimi teklif edilen yapının doğruluğunu göstermektedir.

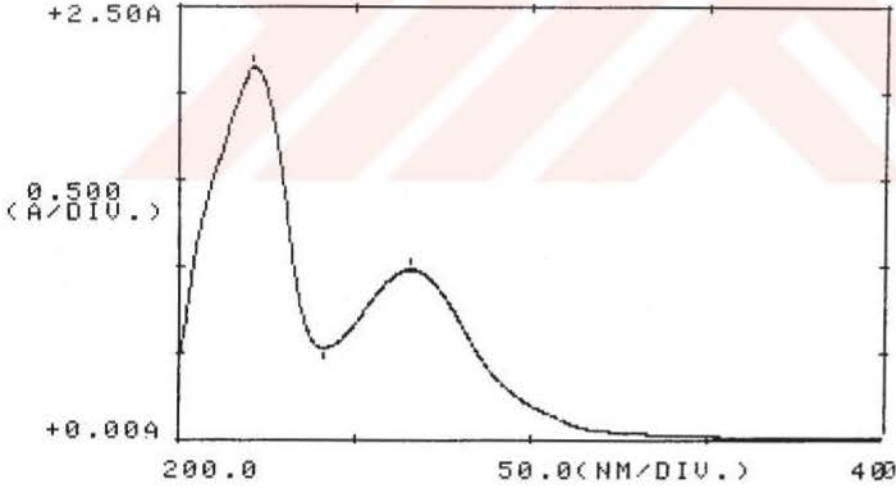
El-kütle spektrumu (Şekil 111) moleküler iyon pikini m/z 292'de göstererek $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_8$ kapalı formülünü vermiştir.

Şeker molekülünün glukoz olduğu bileşiğin 2 M HCl ile hidrolizinden sonra sulu kısmın çeşitli şeker örnekleri ile ince tabaka kromatografisinde kıyaslanması sonucu anlaşılmıştır. Bir kaç çözücü sisteminde yapılan kıyaslamalarda her defasında şeker kısmı glukoz olarak tesbit edilmiştir.

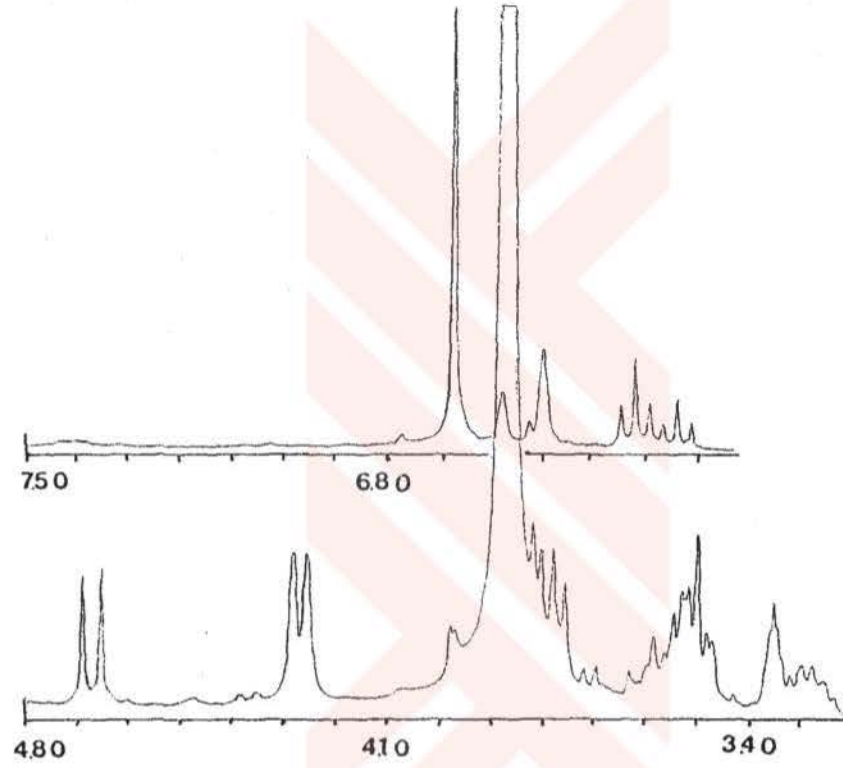
Bütün bilgilerin ışığında CP_{13} bileşiğinin (1- β -D-glukopiranosil)-5-hidroksi,2-metoksipentan-4E,2-dien olduğu bulunmuştur. Bu bileşik doğal olarak ilk kez elde edilmiştir.



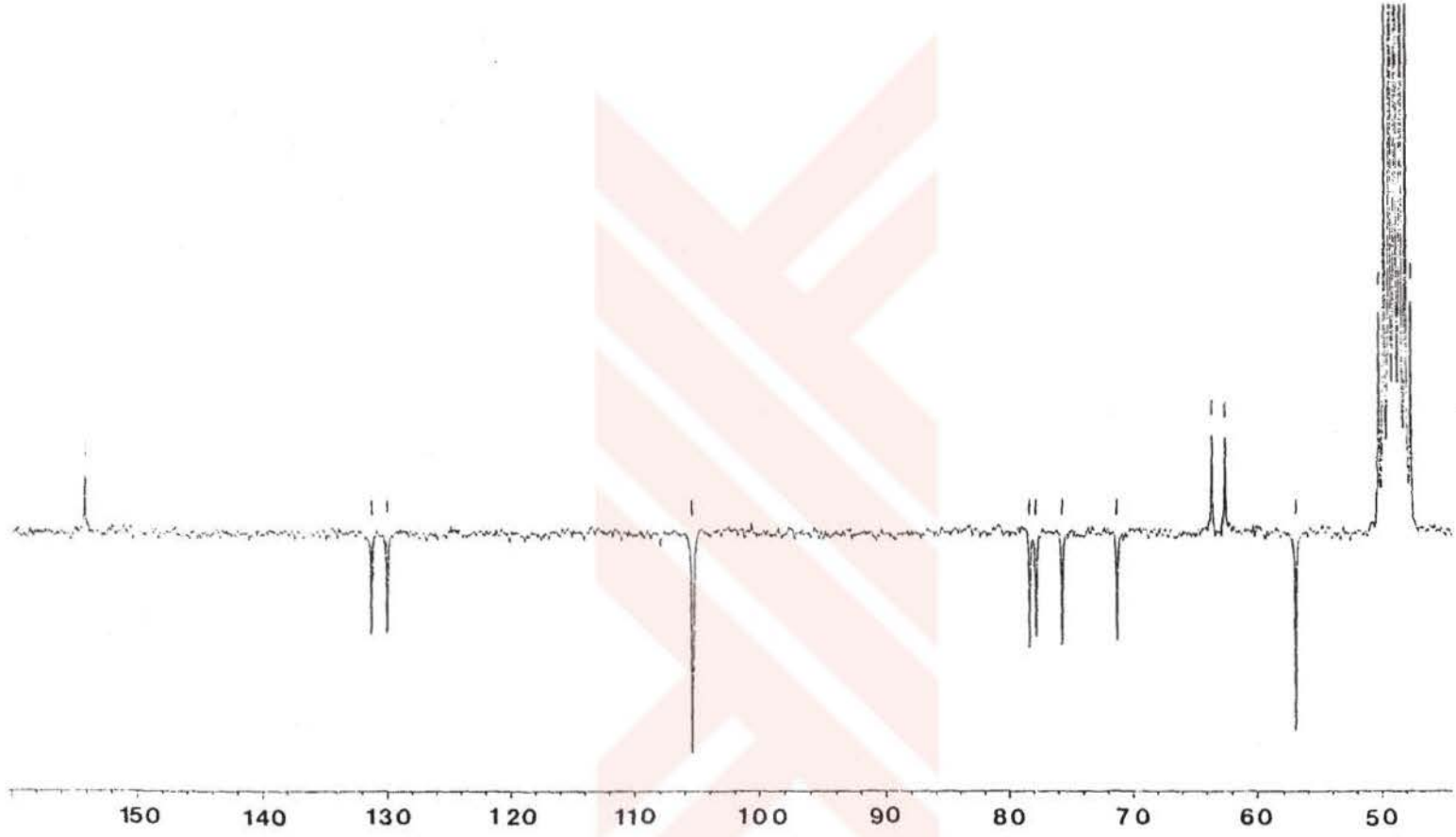
Şekil 102. (1-β-D-glukopiranosil)-5-hidroksi-2-metoksipentan-4E,2-dien'in IR Spektrumu, cm^{-1}



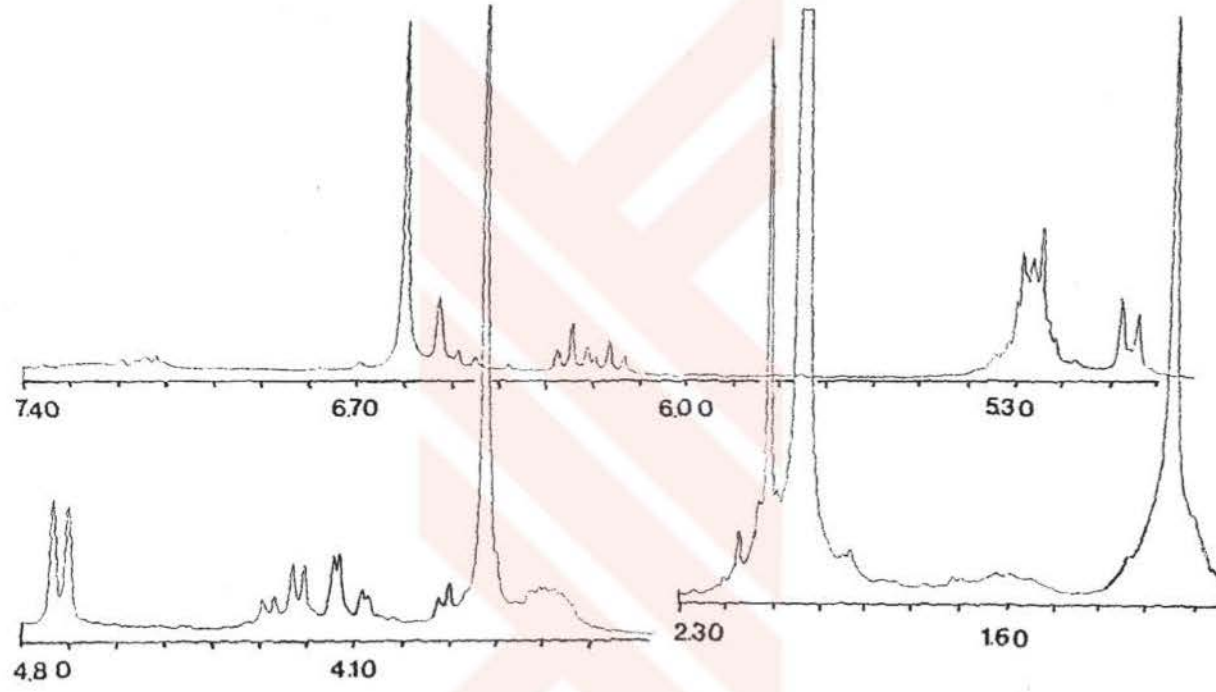
Şekil 103. (1-β-D-glukopiranosil)-5-hidroksi-2-metoksipentan-4E,2-dien'in UV Spektrumu, nm



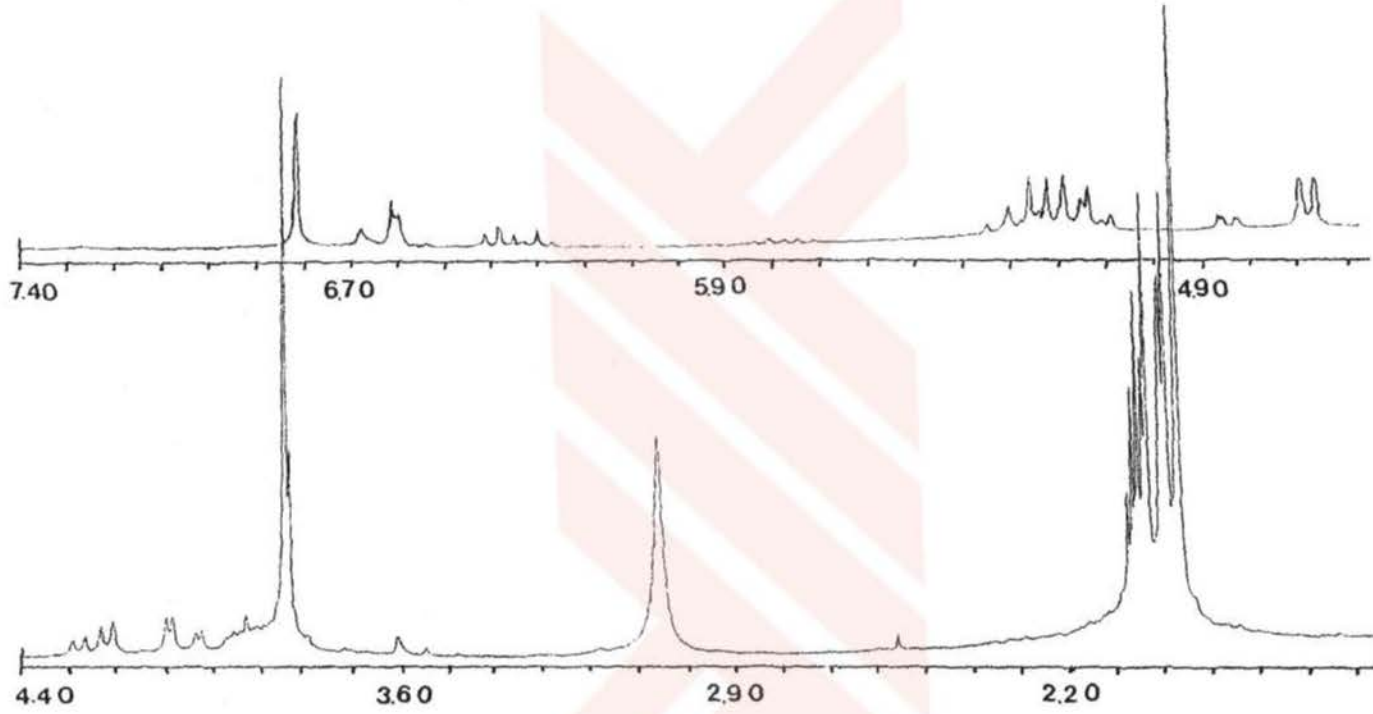
Şekil 104. (1- β -D-glukopiranosil)-5-hidroksi-2-metoksipentan-4E,2-dien'in ^1H NMR Spektrumu, δ



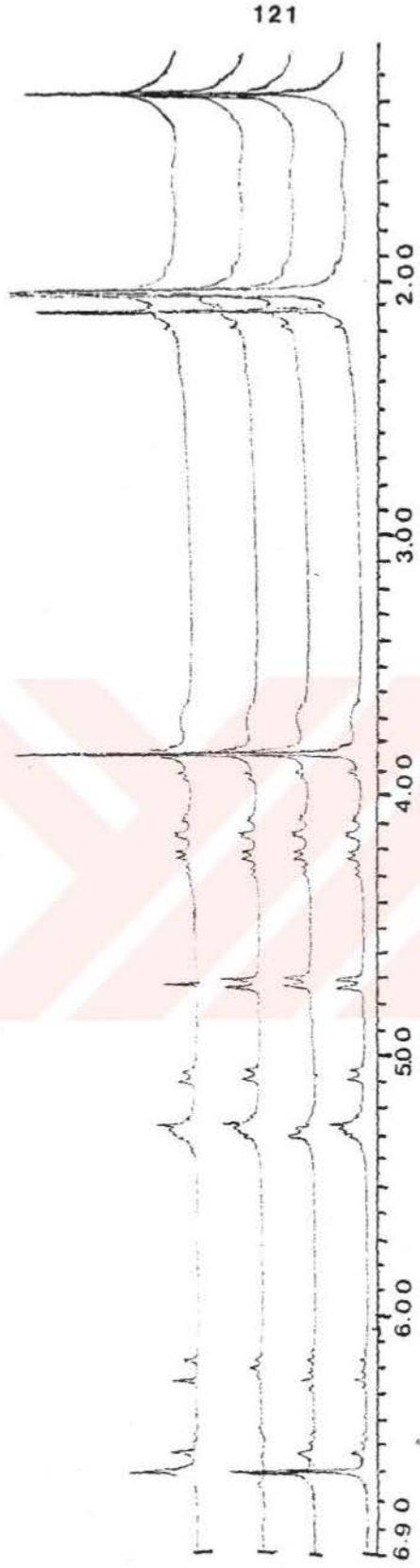
Şekil 105. (1-β-D-glukopiranosil)-5-hidroksi-2-metoksipentan-4E,2-dien'in ¹³C NMR (APT) Spektrumu, δ



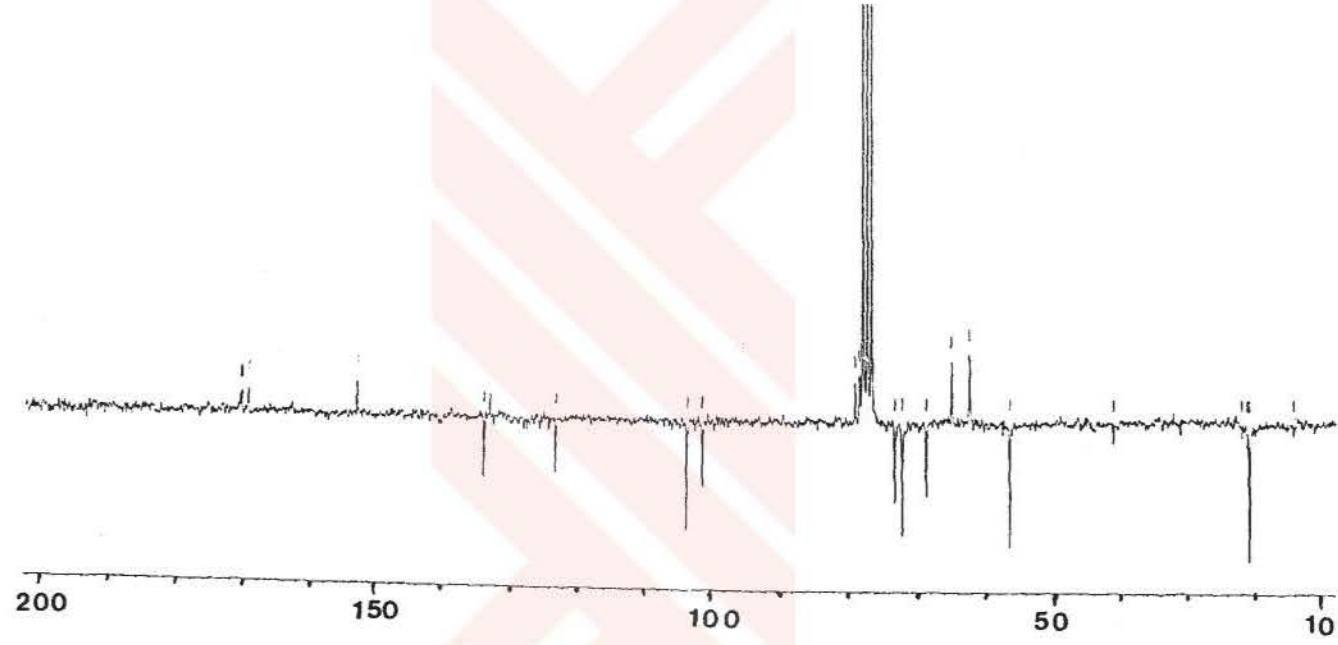
Şekil 106. (1-β-D-glukopiranosil)-5-hidroksi-2-metoksipentan-4E,2-dien'in asetil türevinin ^1H NMR Spektrumu, δ



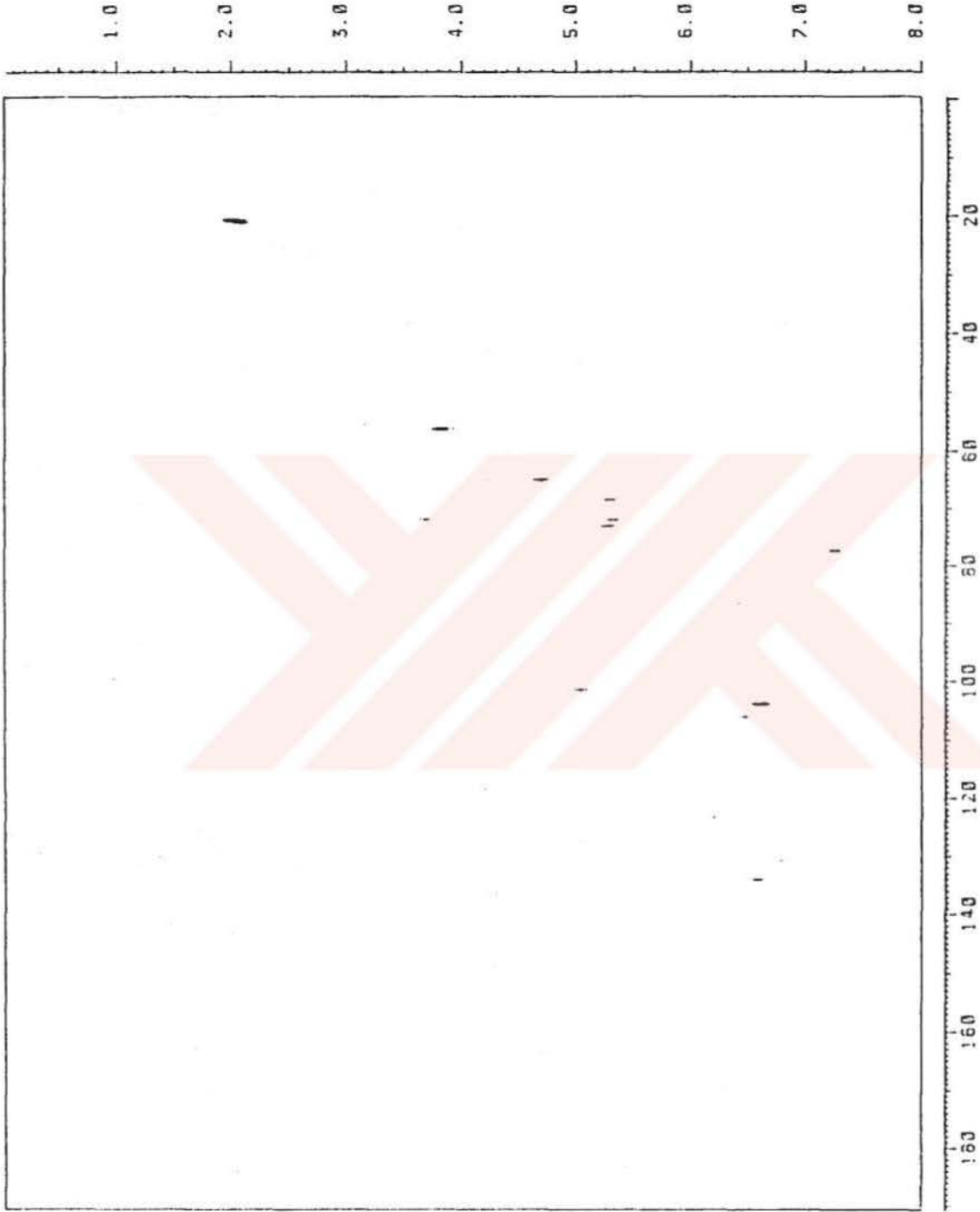
Şekil 107. (1- β -D-glukopiranosil)-5-hidroksi-2-metoksipentan-4E,2-dien'in asetil türevinin ^1H NMR Spektrumu, δ



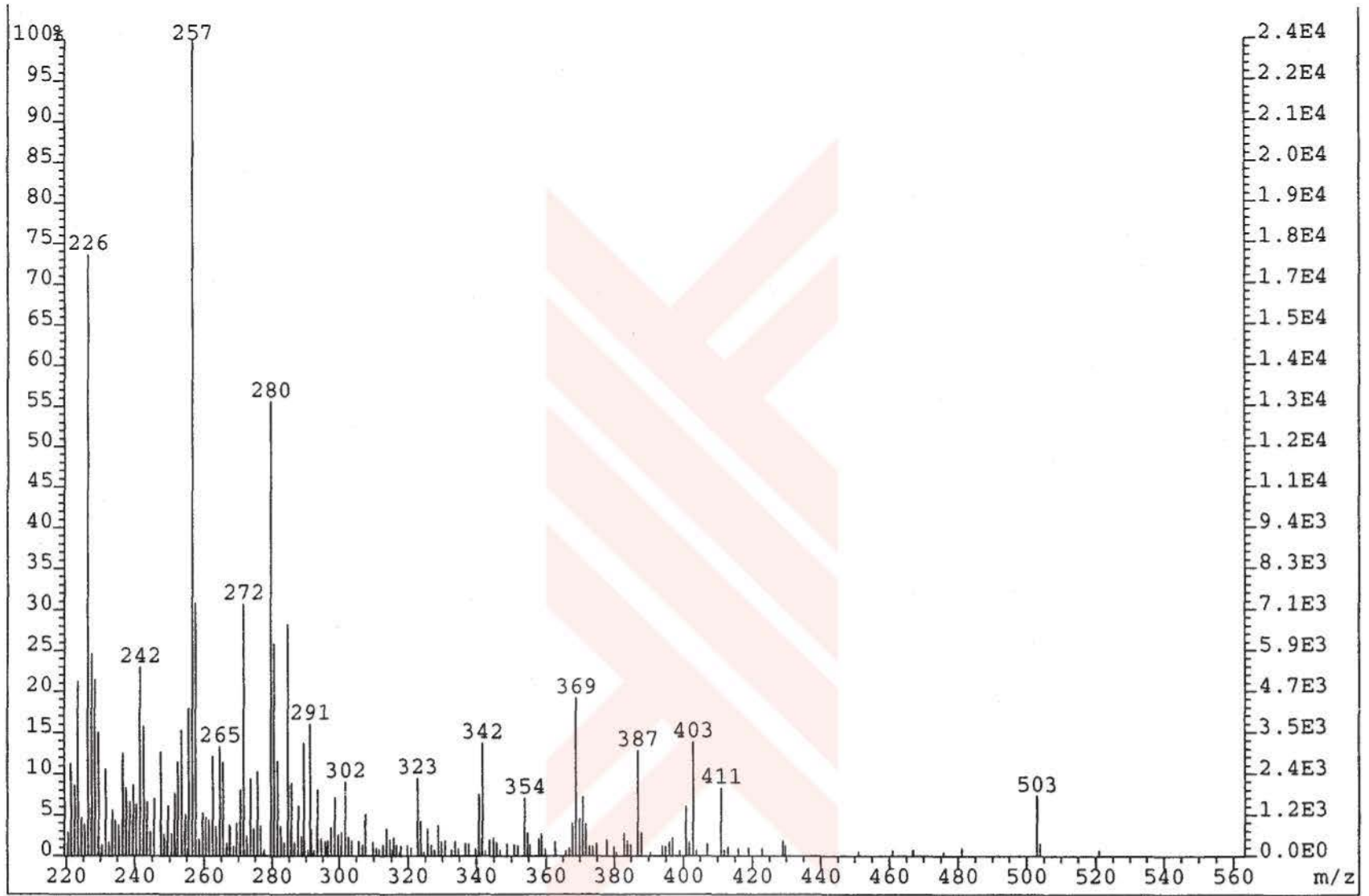
Şekil 108. (1- β -D-glukopiranosil)-5-hidroksi-2-metoksipentan-4E, 2-dien'in
asetil türevinin Spin-decoupling Spektrumu, δ



Şekil 109. (1-β-D-glukopiranosil)-5-hidroksi-2-metoksipentan-4E,2-dien'in asetil türevinin ^{13}C NMR (APT) Spektrumu, δ



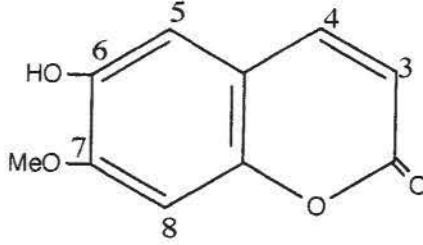
Şekil 110. (1-β-D-glukopiranosil)-5-hidroksi-2-metoksipentan-4E, 2-dien'in
asetil türevinin HETCOR (COSY) Spektrumu, δ



Şekil 111. (1-β-D-glukopiranosil)-5-hidroksi-2-metoksipentan-4E,2-dien'in
El-kütle Spektrumu,

2.4. KUMARİNLER

2.4.1. CP₁₄ BİLEŞİĞİ: Scopoletin



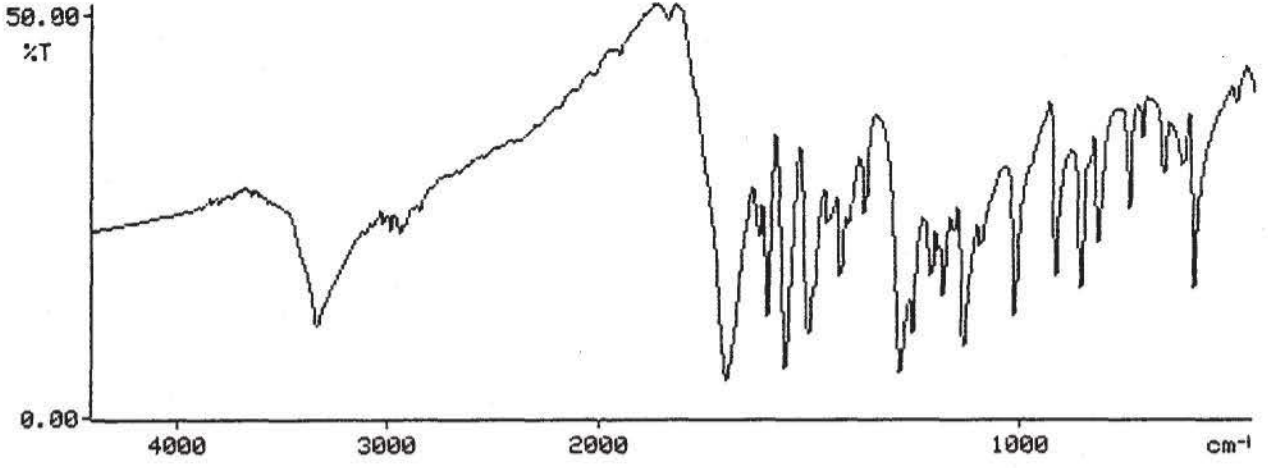
Şekil 112.

UV ışık altında parlak mavi floresans, serik sülfat belirteci ile 110°C de bir süre bekletildiğinde soluk sarı renk alması bileşiğin kumarin olabileceğini düşündürmüştür.

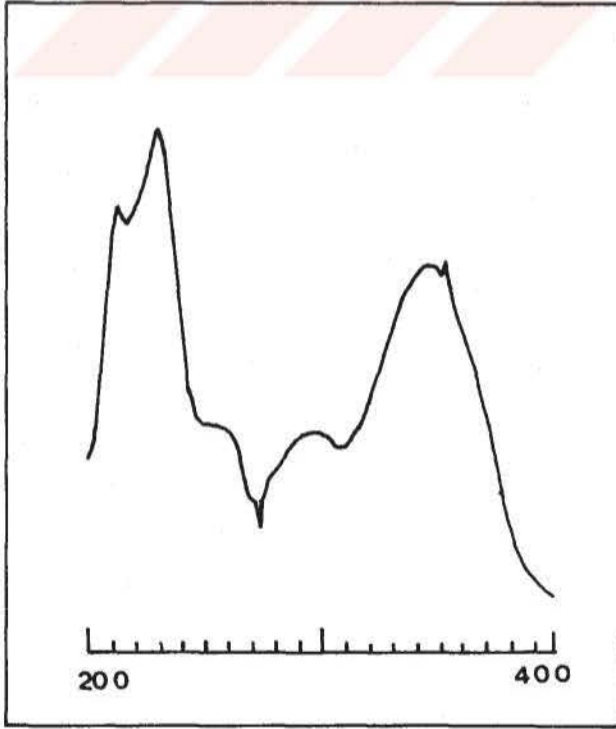
IR spektrumu (CHCl₃) (Şekil 113); 3788, 3404 cm⁻¹ bantları ile hidroksil gruplarını, 1722 cm⁻¹ de bir karbonil grubunu, 1611 cm⁻¹ de doymamışlık bantlarını göstermektedir.

UV spektrumu (MeOH) (Şekil 114), 343, 309, 287, 270, 208 nm kumarin halkasının karakteristik absorbanlarını vermiştir.

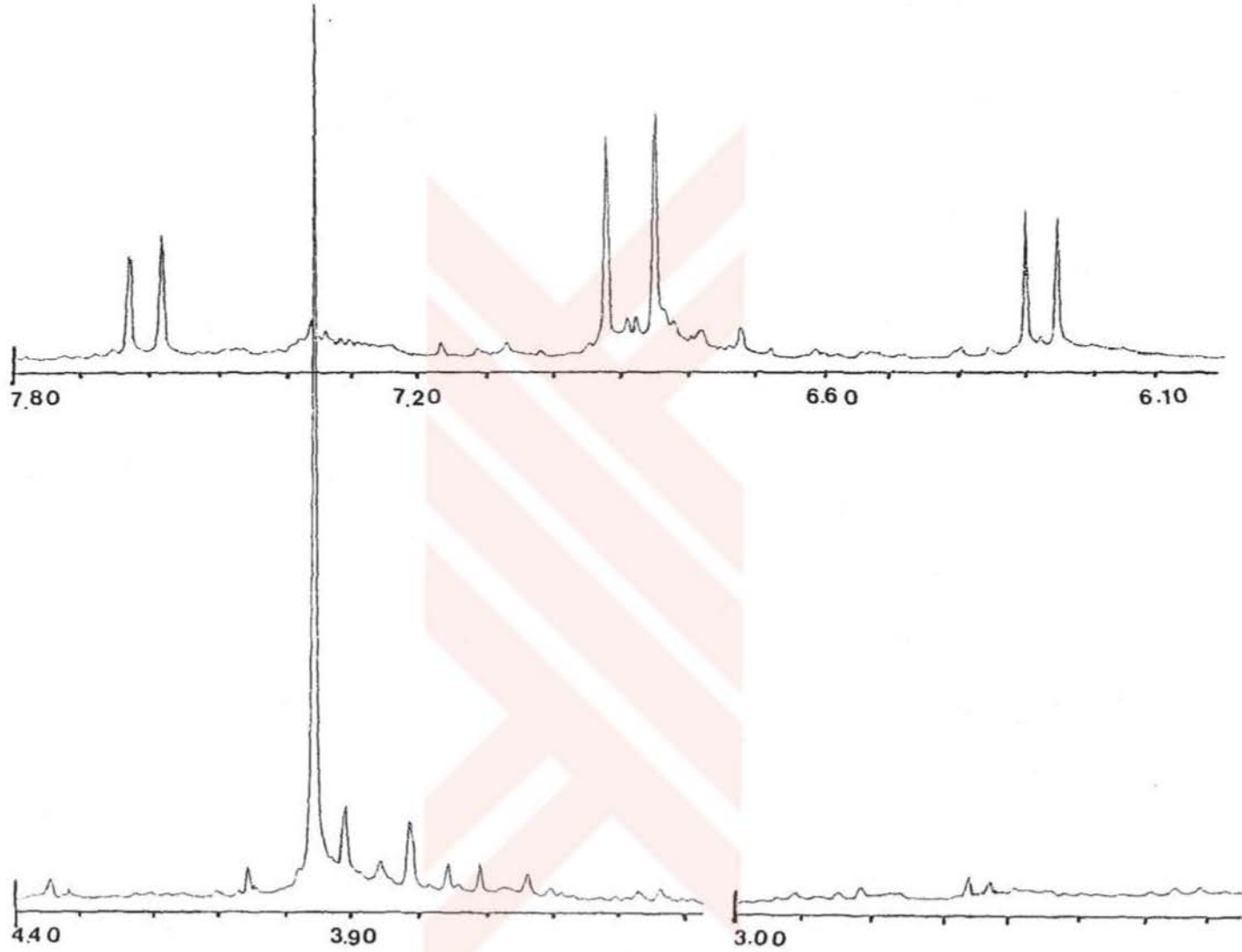
¹H NMR spektrumu (CDCl₃) (Şekil 115); 7.60 ppm ve 6.27 ppm lerde birer duplet ($J=10$ Hz) ile bileşiğin C-5'te oksijen fonksiyonu taşımadığını göstermektedir. 6.92 ve 6.85 ppm'lerde gözlenen iki singlet C-6 ve C-7 nin fonksiyonel grup taşıdığını ve bu singletlerin H-5 ve H-8'e ait olduklarını belirtmektedir. 3.96 ppm deki singlet metoksi grubunu göstererek, C-6 veya C-7 nin metoksi substitüe olabileceğini düşündürmüştür. Bütün bulgular scopoletin bileşiğinin spektroskopik özelliklerine tam olarak uymaktadır (66). Çeşitli çözücü sistemlerinde yapılan ince tabaka kromatografisi ile bileşiğin scopoletin olduğu kesinlik kazanmıştır.



Şekil 113. Scopoletin'in IR Spektrumu, cm^{-1}



Şekil 114. Scopoletin'in UV Spektrumu, nm



Şekil 115. Scopoletin'in ^1H NMR Spektrumu, δ

3. SONUÇ ve TARTIŞMA

Centaurea ptosimopappoides Wagenitz bitkisinden iki seskiterpen lakton, yedi triterpen, iki steroid, iki glikozit ve bir kumarin olmak üzere toplam on dört bileşik izole edilmiştir. Bitkinin kök ve toprak üstü kısımları ayrı ayrı çalışılmıştır. Bitkinin kökünden 3 β -asetoksihop-17(21)-en (CP₃), 17 β ,21 β -epoksihopan-3 β -ol (CP₄), 17 β ,21 β -epoksi-16 α -etoksihopan-3 β -ol (CP₅), 3 β -asetoksibakaran-15,21 -olide (CP₆), 3 β -asetoksi-16,24-dioksobakaran (CP₇), 3 β -asetoksierithrodiol (CP₈), α -amyrin (CP₉) olmak üzere yedi triterpen bileşikleri, β -sitosterol (CP₁₁) steroid bileşiği ve CP₁₄ kumarin tipi bileşik elde edilirken, toprak üstünden cynaropicrin (CP₁) ve 11,13-dihidrodesasilcynaropicrin (CP₂) seskiterpen lakton bileşikleri, stigmasterol (CP₁₀) steroid bileşiği, 1-etoksiglukoz (CP₁₂) ve (1 β -D-glukopiranosil)-5-hidroksi-2-metoksipentan-4E,2.-dien (CP₁₃) glikozit bileşikleri ve scopoletin (CP₁₄) kumarin tipi bileşik elde edilmiştir. Elde edilen triterpenler farklı iskelet yapılarına sahiptirler. Olean, ursan, hopan, bakaran iskeletleri ¹H NMR, ¹³C NMR (APT) spektrofotometreleri ve özellikle Kütle spektrometresinden elde edilen bulgularla saptanmışlardır. Spin-decoupling deneyi protonların birbirleri ile ilişkilerini görmek açısından yararlı olmuştur. Kimyasal reaksiyonlardan,

asetilasyon, hidroliz gibi yapı açıklanmasında yararlanılmıştır. α -amyrin (CP₉) bitkilerde oldukça yaygın olan Δ^{12} -ursan tipi bir bileşiktir. Spektroskopik bilgilerle ve standart madde ile çeşitli çözücü sistemlerinde ince tabaka kromatografisinde kıyaslama yolu ile açıklanmıştır. 3 β -Asetoksierithrodiol (CP₈) ise Δ^{12} olean tipinde bilinen bir bileşiktir. UV, IR, ¹H NMR ve asetil türevinin ¹H NMR spektrofotometreleri yardımıyla aydınlatılmıştır.

Centaurea türlerinde yaygın olan seskiterpen laktonlardan iki bileşik izole edilmiştir. Cynaropicrin (CP₁) ve 11,13-dihidrodesasilcynaropicrin (CP₂) bileşikleri UV, IR, ¹H NMR spektroskopileri ve standart maddeler ile karşılaştırılarak aydınlatılmıştır. Ve yine literatürde kayıtlı olduğu gibi (37) cynaropicrin bileşiği, 11,13-dihidrodesasilcynaropicrin bileşiğine dönüşebilmektedir.

Stigmasterol (CP₁₀), β -sitosterol (CP₁₁) bileşikleri steroid tipi bileşiklerdir. UV, IR, ¹H NMR spektrofotometreleri ile standart maddelerle kıyaslama yoluyla yapıları açıklanmıştır.

Scopoletin (CP₁₄) yaygın bir kumarin tipidir. Özellikle UV spektroskopisinde görülen absorbansları karakteristiktir. ¹H NMR spektrumu bulgularından da yararlanarak bileşiğin yapısı aydınlatılmıştır.

3 β -Asetoksihop-17 (21)-en (CP₃), 17 β ,21 β -epoksihopan-3 β -ol (CP₄), 17 β , 21 β -epoksi-16 α -etoksihopan-3 β -ol (CP₅) bileşikleri *Centaurea* türlerinde nadir görülen hopan tipinde terpenoidlerdir. 17 β ,21 β -epoksi-16 α -etoksihopan-3 β -ol bileşiği doğadan ilk kez elde edilmiş yeni bir bileşiktir. 17 β , 21 β -epoksihopan-3 β -ol ve 3 β -Asetoksihop-17(21)-en *Centaurea* türlerinden ilk kez elde edilmişlerdir. Yapılardan anlaşılacağı gibi CP₃

bileşigindeki çiftte bağ, CP₄ ve CP₅ bileşiginde epoksiye dönüşmüştür. Hopan türevi bakaran iskelet tipinde olan CP₆ ve CP₇ bileşikleri ise yine doğadan ilk kez elde edilen 3β-Asetoksibakaran-15(21)-olide (CP₆) ve 3β-Asetoksi-16,24-dioksobakaran (CP₇) bileşikleridir.

Glikozit yapılarda ise şeker molekülünün β-D-glukoz tipinde olduğu anlaşılmıştır. 1-Etoksiglukoz (CP₁₂), (1-β-D-glukopiranosil)-5-hidroksi-2-metoksipentan-4E,2-dien (CP₁₃) bileşikleri UV, IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, Spin-decoupling spektrofotometreleri yardımıyla açıklanmıştır. CP₁₃ bileşigi doğadan ilk kez elde edilmiş bir glikozit bileşigidir.

Sonuç olarak, *C.ptosimopappoides* Wagenitz bitkisinden 14 bileşik izole edilmiştir. Bu bileşiklerden dördü doğadan ilk kez elde edilmiştir.

4. DENEYSEL BÖLÜM

4.1. GENEL TEKNİKLER

4.1.1. KROMATOGRAFI

4.1.1.1. SÜTUN KROMATOGRAFİSİ

Ekstrelerin fraksiyonlandırılarak ayrılması amacı ile kullanıldı. Adsorban olarak Merck firmasının, Kieselgel 100/0.063-0.200 mm, 70-230 mesh ASTM) kullanıldı. Adsorban, dibine az miktarda pamuk yerleştirilmiş cam sütunlara homojen bir şekilde yerleştirildi ve üst kısmına adsorbanla karıştırılmış ve çözücüsü tamamen uçurulmuş ekstre konuldu. Ekstrenin miktarına bağlı olarak farklı ebatlarda sütunlar kullanılmıştır.

4.1.1.2. İNCE TABAKA KROMATOGRAFİSİ

35 gr silikajel G (Kiesel G, E. Merck. Type 60) adsorbanın 70 ml distile su ile çalkalanıp CAMAG plak kaplama aletiyle 20x20 cm boyutlarındaki cam plakların 0.5 mm kalınlıkta kaplanması ve oda ısısında kurutulup 105°C de 1 saat aktive edilmesiyle hazırlanan plaklar preparatif amaçla kullanıldı.

4.1.2. SPEKTROFOTOMETRELER

4.1.2.1. ULTRAVİYOLE SPEKTROFOTOMETRESİ

Spektrumlar Varian Techtron 635 cihazında 1 cm'lik kuvars küvetlerde alındı. Ölçmeler bileşiklerin metanoldeki çözeltilerinde yapıldı.

4.1.2.2. INFRARED SPEKTROFOTOMETRESİ

IR spektrumları Cp_{12} ve Cp_{13} bileşikleri alkolde çözüldüğünden potasyum bromür (KBr) tabletleri halinde veya kloroform ($CHCl_3$) içinde Perkin Elmer FTR 1200 Spectrophotometer cihazında alındı.

4.1.2.3. 1H NMR ve ^{13}C NMR SPEKTROFOTOMETRELERİ

1H NMR spektrumları Bruker AC 200 MHz, ^{13}C NMR spektrumları Bruker AC 50.32 MHz aletlerinde alınmıştır. Referans olarak tetrametilsilan, çözücü olarak $CDCl_3$, CD_3OD , CD_3COCD_3 ve karışımları kullanılmıştır.

4.1.2.4. KÜTLE SPEKTROMETRESİ

El ve Cl kütle spektrumları VG Zapspec cihazıyla alınmıştır.

4.1.3. BELİRTEÇLER

4.1.3.1. RENKLENDİRME BELİRTECİ

Serik sülfat belirteci: 2 gr seryum(IV)sülfatın [$Ce(SO_4)_2$] 100 ml % 10 luk sülfürik asit (H_2SO_4) çözeltisinde çözülmesi ile hazırlandı. Belirteç püskürtüldükten sonra kromatografi plağı $100^{\circ}C$ de 5-10 dakika lekeler oluşuncaya kadar bekletildi.

4.1.3.2. ŞEKER (ANİLİN FTALAT) BELİRTECİ

1.66 gr ftalanhidrit ve 0.93 gr taze distillenmiş anilinin suyla doyurulmuş butanol ile 100 ml'e tamamlanmasıyla hazırlandı.

4.1.4. ÇÖZÜCÜLER

Ekstraksiyon işlemlerinde ve sütunda ön ayırma işlemlerinde organik teknik çözücüler (kloroform, eter, petrol eteri) distillenerek kullanılmış, maddelerin saflaştırılmasında merck organik çözücüler (toluen, eter), spektral analizler için dötoro çözücüler ($CDCl_3$, C_6D_6 , CD_3COCD_3 , CD_3OD , $CDCl_3/CD_3OD$) kullanılmıştır.

4.2. YAPILAN İŞLEMLER

4.2.1. BİTKİNİN TÜKETİLMESİ

C.ptosimopappoides Wagenitz 10 Temmuz 1991 tarihinde Adana (Karsantı) dan toplandı. Doç. Dr. Kerim Alpınar tarafından teşhis edildi (İSTE: 43290) 1 kg toprak üstü, 1 kg kök kurutulup ayrı ayrı toz haline getirildi. Petrol eter:eter:alkol (1:1:1) karışımı ile 24 saat maserasyona bırakıldı. Bu işlem iki kez daha tekrarlandı. Elde edilen ekstre vakumda 30-40°C de kuruluğa kadar distillendi. Az alkol ilavesi ile 30-40°C de su banyosunda ısıtılarak çözüldü ve 1 saat buzlukta bekletildi. Uzun zincirli, doymamış bileşikler çöktü ve süzülerek ayrıldı. Çökelti birkaç kez az miktarda soğuk alkolle yıkandı, alkollü kısımlar birleştirildi ve vakumda kuruluğa kadar uçuruldu, alkolü tamamen uzaklaştırmak için biraz benzen ilave edildi, tekrar uçuruldu ve bu işlem birkaç kez tekrarlandı. Hazırlanan ekstreler sütuna uygulandı.

4.2.2. KROMATOĞRAFİK YÖNTEMLER

18 gr toprak üstü ekstresi az miktarda petrol eter:eter karışımında çözüldü, az silikajel ilave edildi, çözücüsü uçuruldu. 5 cm çapında 87 cm boyunda, dip kısmına pamuk konmuş, içersine 60 cm boyunda silikajel G (0.063-0.2 mm, 70-230 mesh ASTM) dolgu maddesi ilave edilmiş sütuna önceden silikajel absorbe ettirilmiş ekstre eklendi. Sütun ayrımı işlemine hazır hale getirildi.

Elüsyona petrol eteri ile başlandı, giderek artan oranda eter ve sonunda alkol ilave edilerek yıkamaya devam edildi ve 200 ml lik 9 fraksiyon alındı.

% 100 Petrol eteri, % 5 eter, % 10 eter, % 25 eter, % 50 eter, % 75 eter, % 100 eter, % 5 Alkol, % 100 Alkol, % 5 Su

Elde edilen fraksiyonlar ultraviyole ışık altında ince tabaka kromatografisinde petrol eter, toluen, kloroform, alkol içeren çözücü sistemlerinde

incelendi. Benzer olan 2. fraksiyon ile 3. fraksiyon, 5. ile 6. fraksiyon ve 7. ile 8. fraksiyon birleştirildi. Tekrar ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildi.

Saflaştırma için madde miktarı, madde sayısı ve ince tabaka kromatografisindeki gözlemlere uyularak küçük boyutta silikajel sütun veya sefa-dex LH-20 adsorbanlı sütun kromatografisi ya da prearatif ince tabaka kromatografisi kullanıldı. İşlemler gerektiği kadar tekrarlandı.

Elde edilen tek maddeler 7. ile 8. fraksiyondan stigmasterol (CP₁₀), 9. fraksiyondan cynaropicrin (CP₁), 11,13-dihidrodessasilcynaropicrin (CP₂), scopoletin (CP₁₄), 10. fraksiyondan 1-etoksiglukozit (CP₁₂), (1-β-D-glukopiranosil)-5-hidroksi-2-metoksipentan-4E,2-dien (CP₁₃) izole edilmiştir. Bileşiklerin yapıları UV, IR, ¹H NMR, ¹³C NMR spektrofotometreleri, kütle spektroskopisi,..gibi spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı.

30 gr kök ekstresi az miktarda petrol eter:eter karışımında çözüldü, az silikajel ilave edildi, çözücüsü uçuruldu. 6x100 cm ebatlarında işleme hazır sütuna ilave edildi. Artan oranlarda petrol eteri, eter ve alkol toprak üstü ekstresinde yapıldığı gibi ilave edilerek elüsyon uygulandı ve 200 ml'lik 9 fraksiyon alındı.

UV ışık altında, ince tabaka kromatografisinde çeşitli çözücü sistemlerinde kontrol edilen benzer olan 1,2,3 fraksiyonları birleştirildi. Tüm fraksiyonlar toprak üstü ekstresinde olduğu gibi saflaştırma ve ayırma işlemleri için incelendi.

Elde edilen tek maddeler:

5. fraksiyondan 3β-asetoksihop-17(21)-en (CP₃), 9. fraksiyondan scopoletin (CP₁₄), 6. fraksiyondan 17β,21β-epoksihopan-3β-ol (CP₄), 17β,21β-epoksi-16α-etoksihopan-3β-ol (CP₅), 3β-asetoksibakaran-15,21 -olide

(CP₆), 3β-asetoksi-16,24-dioksobakaran (CP₇), 3β-asetoksierithrodiol (CP₈), α-amyrin (CP₉), β-sitosterol (CP₁₁) izole edildi.

Bileşikler, UV, IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, Kütle spektroskopisi yöntemleri, literatür çalışmaları ve önceden yapısı aydınlatılmış bileşiklerle çeşitli çözücü sistemlerinde İTK ile kıyaslama yöntemleri ile aydınlatıldı. Gerektiğinde bileşiklere asetilasyon ve Liebermann-Burchard reaksiyonları uygulandı.

4.2.3. KİMYASAL REAKSİYONLAR

4.2.3.1. ASETİLLEME REAKSİYONU:

Bileşiğe 1 ml asetanhidrit 1 ml piridin ilave edilir ve 3 saat geri çeviren soğutucuda ısıtılır. Sonra ince tabaka kromatografisi yöntemiyle standart madde ile kıyaslanarak kontrol edilir.

4.2.3.2. LİEBERMANN-BURCHARD REAKSİYONU:

Bileşiğin kloroformdaki çözeltisine bir kaç damla asetanhidrit ilave edilir, sonra der. H₂SO₄ ile iki tabaka oluşturulur. Triterpenlerde mavi-yeşil, kırmızı renkler , steroidlerde ise reaksiyon olmaz, kahve renkleri oluşur.

4.2.3.3. HİDROLİZ REAKSİYONU:

Bileşiğin etanoldeki çözeltisi 2 M HCl ile geri çeviren soğutucuda 2 saat ısıtılır. İnce tabaka kromatografisi yöntemiyle standart madde ile kontrol edilir.

4.3. ELDE EDİLEN BİLEŞİKLERİN FİZİKSEL VE SPEKTRAL ÖZELLİKLERİ

4.3.1. TERPENOİT BİLEŞİKLER

4.3.1.1. SESKİTERPEN LAKTONLAR

4.3.1.1.1. CP₁ BİLEŞİĞİ: Cynaropicrin

UV spektrumu λ ^{MeOH} nm, (Şekil 25): 225
max

IR spektrumu ν ^{CHCl₃} cm⁻¹(Şekil 24): 3400, 1750, 1730, 1645, 1600,
max 1580, 1275.

Tablo 1: ¹H NMR Değerleri (CDCl₃, δ , 200 MHz) (Şekil 26)

H-1	2.99 ddd	(J =7,8,3 Hz)
H-2a	2.25 dd	(J =13,7 Hz)
H-2b	1.73 ddd	(J =13,11,7 Hz)
H-3	4.56 t	(J =7 Hz)
H-5	2.85 brt	(J =10.5 Hz)
H-6	4.25 dd	(J =9,10 Hz)
H-7	3.20 tt	(J =3,6,9 Hz)
H-8	5.15 dt	(J =5,9 Hz)
H-9a	2.72 dd	(J =5,15 Hz)
H-9b	2.40 dd	(J =5,15 Hz)
H-13	6.23 d	(J =3 Hz)
H-13'	5.61 d	(J =3 Hz)
H-14	4.95 brs	
H-14'	5.15 brs	
H-15	5.49 t	(J =1 Hz)
H-15'	5.37 t	(J =1 Hz)
H-17	6.32 brs	
H-17'	5.94 brs	
H-19	4.38 brs	

4.3.1.1.2.CP₂ BİLEŞİĞİ : 11,13-dihidrodesasilcynaropicrin

UV spektrumu λ MeOH nm (Şekil 29): 220.
max

IR spektrumu ν CHCl₃ cm⁻¹ (Şekil 28): 3500, 1745, 1645.
max

Tablo 2: ¹H NMR Değerleri (CDCl₃, δ , 200 MHz) (Şekil 30):

H-1	2.80 ddd	(J = 7,9,3 Hz)
H-2a	2.31 dd	(J = 13,7 Hz)
H-2b	1.77 m	-
H-3	4.55 brt	(J = 7 Hz)
H-5	2.72 t	(J = 10 Hz)
H-6	4.05 t	(J = 10 Hz)
H-7	2.00 q	(J = 10 Hz)
H-8	3.75 dd	(J = 5,9 Hz)
H-9a	2.62 ddd	(J = 13,5,5 Hz)
H-9b	2.21 dd	(J = 13,7 Hz)
H-11	2.55 ddd	(J = 7,4,11 Hz)
H-13	1.42 d	(J = 7 Hz)
H-14	5.09 brs	
	4.99 brs	
H-15	5.41 t	(J = 1 Hz)
	5.31 t	(J = 1 Hz)

4.3.1.2. TRİTERPENLER

4.3.1.2.1. CP₃ BİLEŞİĞİ: 3β-Asetoksihopan-17(21)-en

UV spektrumu λ ^{MeOH} nm (Şekil 33): 206
max

IR spektrumu ν ^{CHCl₃} cm⁻¹ (Şekil 32): 2945, 1726, 1442, 1374, 1249.
max

¹H NMR spektrumu (CDCl₃, δ , 200 MHz) (Şekil 34): 4.48 (dd, $J = 10,6$ Hz, H-3 α), 2.03 (s, OAc), 2.64 (p, $J = 7$ Hz, H-22), 0.88 (s, Me-23), 0.82 (s, Me-24), 0.83 (s, Me-25, 28), 0.9 (s, Me-26), 1.02 (s, Me-27), 0.92 (d, $J = 6.9$ Hz, Me-29), 0.99 (d, $J = 6.9$ Hz, Me-30).

¹³C NMR spektrumu (CDCl₃, δ , 50.32 MHz) (Şekil 36): 38.5 (C-1), 23.8 (C-2), 80.9 (C-3), 37.8 (C-4), 55.3 (C-5), 18.3 (C-6), 33.4 (C-7), 42.0 (C-8), 50.8 (C-9), 37.1 (C-10), 21.4 (C-11), 24.0 (C-12), 49.3 (C-13), 41.6 (C-14), 31.8 (C-15), 19.8 (C-16), 136.1 (C-17), 49.8 (C-18), 41.6 (C-19), 27.5 (C-20), 139.9 (C-21), 26.4 (C-22), 28.0 (C-23), 16.5 (C-24), 16.3 (C-25, 26), 15.0 (C-27), 19.0 (C-28), 21.3 (C-29), 21.9 (C-30), 171.0 (OCOCH₃), 21.3 (OCOCH₃).

Tablo .3. SPİN-DECOUPLİNG SPEKTRUMU (Şekil 35)

Işınlanan proton	Değişen proton
2.64 (p, $J = 7$ Hz, H-22)	0.92 (d, $J = 6.9$ Hz, Me-29) \Rightarrow s
	0.99 (d, $J = 6.9$ Hz, Me-30) \Rightarrow s

Cl-Kütle Spektrumu (Şekil 37): m/z 468 [M]⁺, m/z 425 [M-43]⁺, m/z 409 [M-OAc]⁺, m/z 205, m/z 191.

4.3.1.2.4. CP₄ BİLEŞİĞİ: 17β,21β-Epoksihopan-3β-ol.

UV spektrumu λ ^{MeOH} nm (Şekil 41):207
max

IR spektrumu ν ^{CHCl₃} cm⁻¹(Şekil 40): 3500,2944,2870,1045,1011
max

¹H NMR Spektrumu (CDCl₃, δ , 200 MHz) (Şekil 42)=3.20 (dd,*J* =5.5,10Hz, H-3 α),0.97 (s,Me-23), 0.76 (s,Me-24), 0.82 (s,Me-25,28),1.02 (s,Me-26),1.04 (s,Me-27),0.94 (d,*J* =7Hz, Me-29), 1.06 (d,*J* =7Hz,Me-30)

Asetil türevinin ¹H NMR Spektrumu (CDCl₃, δ , 200 MHz) (Şekil 43): 4.48 (dd,*J* =6,10 Hz, H-3 α), 2.05 s (OAc).

¹³C NMR spektrumu (CDCl₃, δ , 50.32 MHz) (Şekil 44)= 38.1 (C-1), 27.4 (C-2), 79.0(C-3), 38.8(C-4),55.1(C-5),18.3(C-6), 33.2(C-7), 41.8(C-8), 50.4(C-9),37.1(C-10), 20.9(C-11), 23.2(C-12), 43.2(C-13), 42.0(C-14), 29.2(C-15), 20.1(C-16), 76.4(C-17), 43.3(C-18), 34.5(C-19), 23.2(C-20), 75.8(C-21), 28.5(C-22), 28.0(C-23), 15.3(C-24),15.9(C-25,27), 16.5(C-26), 17.9(C-28), 19.1(C-29), 18.4(C-30).

Cl-Kütle Spektrumu (Şekil 45): *m/z* 442 [M]⁺, *m/z* 427 [M-CH₃]⁺, *m/z* 424 [M-H₂O]⁺, *m/z* 409 [M-H₂O-CH₃]⁺, *m/z* 138.

4.3.1.2.3. CP₅ BİLEŞİĞİ: 17β(21β)-epoksi-16α-etoksihopan-3β-ol.

UV spektrumu λ MeOH nm (Şekil 49):208
max

IR spektrumu ν CHCl₃ cm⁻¹ (Şekil48):3462,2944,2870,1090,1042,1011
max

¹H NMR Spektrumu (CDCl₃, δ , 200 MHz) (Şekil 50)= 0.75 (s, H-24), 0.81 (s, H-25), 0.96 (s, H-23,26), 1.0 (s, H-27), 1.26 (s, H-28), 1.02 (d, J = 7 Hz, H-29), 1.05 (d, J = 7 Hz, H-30), 3.20 (dd, J = 6, 10 Hz, H-3 α), 3.27 (dq, J = 7, 9, 1.5 Hz, H-1a'), 3.50 (dq, J = 7, 9, 1.5 Hz, H-1b'), 3.48 (brs, H-16 β), 1.12 (t, J = 7 Hz, Me-2').

¹H NMR Spektrumu (C₆D₆, δ , 200 MHz) (Şekil 51)= 3.02 (dd, J = 6.9 Hz, H-3 α), 3.15 (dq, J = 1.5, 7, 9 Hz, H-1a'), 3.34 (dq, J = 1.5, 7, 9 Hz, H-1b'), 3.52 (dd, J = 2, 4 Hz, H-16 β), 1.0 (s, Me-23), 0.75 (s, Me-24), 0.79 (s, Me-25), 1.01 (s, Me-26), 1.04 (s, Me-27), 0.98 (d, Me-29), 1.18 (s, Me-28), 1.13 (dd, Me-2'), 1.04 (d, Me-30).

Tablo 4. Spin-decoupling Spektrumu (Şekil 52).

Işınlanan proton	Değişen proton
3.15 (dq, J = 1.5, 7, 9 Hz, H-1a')	1.13 (dd, J = 7 Hz, Me-2') \Rightarrow d (J = 7 Hz).
3.34 (dq, J = 1.5, 7, 9 Hz, H-1b')	1.13 (dd, J = 7 Hz, Me-2') \Rightarrow d (J = 7 Hz)
1.13 (dd, J = 7 Hz, Me-2')	3.15 (dq, J = 1.5, 7, 9 Hz, H-1a') \Rightarrow d (J = 9 Hz)
	3.34 (dq, J = 1.5, 7, 9 Hz, H-1b') \Rightarrow d (J = 9 Hz)

Asetil türevinin ¹H NMR Spektrumu (CDCl₃) (Şekil 53): 4.48 (dd, J = 6, 10 Hz, H-3 α), 2.03 (OAc).

^{13}C NMR (APT) spektrumu (C_6D_6 , δ , 50.32 MHz),(Şekil 54); 39.0 (C-1), 27.9 (C-2), 78.5(C-3), 39.0(C-4), 55.8 (C-5), 18.7(C-6), 33.8(C-7), 42.2(C-8), 49.8(C-9), 37.3(C-10), 21.4(C-11), 23.5(C-12), 43.9(C-13), 42.5(C-14), 32.4(C-15), 77.8(C-16), 75.6(C-17), 42.8(C-18), 36.0(C-19), 23.3(C-20), 73.4(C-21), 28.5(C-22), 28.3(C-23), 15.9(C-24), 16.1 (C-25), 16.5(C-26), 16.9(C-27), 17.5(C-28), 19.1(C-29), 18.9(C-30), 64.2(C-1'), 15.9(C-2').

El-kütle spektrumu (Şekil 55): m/z 486 $[\text{M}]^+$, m/z 471 $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, m/z 443 $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7]^+$, m/z 441 $[\text{M}-\text{OC}_2\text{H}_5]^+$, m/z 425 $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}-\text{C}_3\text{H}_7]^+$, m/z 196, m/z 191, m/z 189,

Asetil türevinin El-kütle spektrumu (Şekil 57): m/z 529 $[\text{M}+1]^+$, m/z 483 $[\text{M}-\text{OC}_2\text{H}_5]^+$, m/z 429 $[\text{M}-\text{OAc}]^+$.

4.3.1.2.5. CP_6 BİLEŞİĞİ: 3β -Asetoksibakaran-15,21 -olide.

UV spektrumu λ MeOH nm (Şekil 60): 208

IR spektrumu ν CHCl_3 cm^{-1} (Şekil 59): 3528, 2948, 1731, 1717, 1464, max 1376, 1247, 1075, 1029

^1H NMR Spektrumu (CDCl_3 , δ , 200 MHz)(Şekil 61) = 4.47 (dd, J = 6.11 Hz, H-3 α), 3.96 (dd, J = 2,4 Hz, H-15), 2.03 s (OAc), 0.8s (Me-18), 0.81 s (Me-19), 0.82s (Me-28), 0.97s (Me-29), 1.05 (d, J = 7 Hz, Me-26,27), 1.32 s (Me-30).

^{13}C NMR spektrumu ; (CDCl_3 , δ , 50.32 MHz)(Şekil 63): 38.3 (C-1), 23.6(C-2), 80.9(C-3), 37.0(C-4), 55.2(C-5), 18.2(C-6), 33.1(C-7), 41.7(C-8), 49.2(C-9), 37.8(C-10), 20.9(C-11), 23.1(C-12), 43.1(C-13), 42.3(C-14), 35.4 (C-16), 70.3 (C-15), 42.3(C-17), 17.2(C-18), 15.9(C-19), 37.0(C-20), 170.9 (OCOCH, H-21), 36.5 (C-22), 29.6(C-23), 22.8 (C-24), 27.9(C-25), 18.5(C-26), 19.7(C-27), 27.9 (C-28), 16.5 (C-29), 17.7 (C-30), 171.0 (OCOCH₃), 21.3 (OCOCH₃).

El-Kütle Spektrumu (Şekil 64): m/z 500 $[M]^+$, m/z 482 $[M-H_2O]^+$, m/z 457 $[M-C_3H_7]^+$, m/z 440 $[M-C_2H_3O_2]^+$, m/z 425 $[M-C_2H_3O_2-CH_3]^+$.

4.3.1.2.6. CP₇BİLEŞİĞİ: 3β-Asetoksi-16,24-dioksobakaran

UV spektrumu λ ^{MeOH} nm (Şekil 68):221.8, 203.4
max

IR spektrumu ν ^{CHCl₃} cm⁻¹(Şekil 67):2928,1732,1706,1245,1465,1368
max

¹H NMR Spektrumu (CDCl₃, δ , 200MHz)(Şekil 69)=4.47 (dd, J =6.10 Hz, H-3 α), 2.59 (p, J =7 Hz, H-25), 2.40 (dq, J =6,8,2 Hz,H-23), 2.30 (dd, J =6,10 Hz, H-22), 2.20m(H-), 0.86 (s,Me-28), 0.82 (s,Me-29), 0.81 (s,Me-19),1.0 (s,Me-18), 1.01 (s,Me-30), 1.03 (s,Me-21),1.06 (d, J =7Hz,Me-26), 1.07 (d, J =7Hz,Me-27).

Tablo 5. Spin-Decoupling Spektrumu (CDCl₃) (Şekil 71)

Işınlanan proton	Değişen proton
2.59 (p, J =7 Hz, H-25)	1.06 (d, J =7 Hz,Me-26) \Rightarrow s
	1.07 (d, J =7 Hz,Me-27) \Rightarrow s

¹³C NMR spektrumu (CDCl₃, δ , 50.32 MHz) (Şekil 70): 38.4 (C-1), 23.6(C-2), 80.7(C-3), 37.8(C-4),55.4(C-5),18.0(C-6), 33.1(C-7), 41.9(C-8), 50.7(C-9), 37.0 (C-10), 21.2 (C-11), 23.7 (C-12), 44.4 (C-13), 50.0 (C-14), 35.7 (C-15), 214.7 (C-16), 35.4 (C-17), 16.2 (C-18), 16.3 (C-19), 30.7(C-22), 50.0 (C-23), 217.4 (C-24), 40.9 (C-25),19.8 (C-26,), 18.3 (C-21, 27), 34.3 (C-20), 16.5 (C-29), 27.9 (C-28),16.7 (C-30).

El-kütle spektrumu (Şekil 73): m/z 500 $[M]^+$, m/z 482 $[M-H_2O]^+$, m/z 467 $[M-H_2O-CH_3]^+$, m/z 440 $[M-OAc]^+$, m/z 425 $[M-OAc-CH_3]^+$, m/z 401 $[M-C_6H_{11}O]^+$, m/z 84 $[M-C_{24}H_{38}O_3]^+$,

HRMS Spektrumu (Şekil 75): 500.386561 (hesaplanan değer 500.3865356).

4.3.1.2.2 CP₈ BİLEŞİĞİ: 3β-Asetoksierithrodiol

UV spektrumu λ MeOH nm (Şekil 78) : 208
max

IR spektrumu ν CHCl₃ cm⁻¹ (Şekil 77): 3436,1720,1248,1654,1639,
max 1456, 1370

¹H NMR Spektrumu (CDCl₃, δ , 200MHz)(Şekil 79)= 4.48 (dd, J =6.9 Hz, H-3), 5.12 (t, J =3Hz, H-12), 0.92 (s, H-23), 0.82 (s, H-24), 0.95 (s, H-25), 0.96 (s, H-26), 1.06 (s, H-27), 3.18 (d, J =11 Hz, H-28_a), 3.51 (d, J =11 Hz, H-28_b), 0.97 (s, H-29), 1.12 (s, H-30), 2.02 (s, OAc).

Asetil türevinin ¹H NMR spektrumu (CDCl₃, δ , 200 MHz) (Şekil 80): 4.48(dd, J =6,9 Hz, H-3 α), 3.61 (d, J =11Hz, H-28a), 4.06 (d, J =11 Hz, H-28b), 2.02 (s, OAc), 2.03 (s, OAc).

4.3.1.2.7. CP₉ BİLEŞİĞİ: α -Amyrin

UV spektrumu λ MeOH nm (Şekil 83):210
max

IR spektrumu ν CHCl₃ cm⁻¹ (Şekil 82): 3400,1650,1455,1380,1360
max

¹H NMR Spektrumu (CDCl₃, δ , 200 MHz) (Şekil 84)= 3.24 (dd, J =5,10Hz, H-3), 5.18 (t, J =2.5Hz, H-12), 1.00 (d, J =6.5Hz, H-29), 1.02 (d, J =6,5Hz, H-30), 0.85 (s, H-25), 1.04 (s, H-26), 1.06 (s, H-27), 0.96 (s, H-28), 0.87 (s, H-23), 0.79 (s, H-24)

4.3.2 STEROİDLER

4.3.2.1. CP₁₀ BİLEŞİĞİ: Stigmasterol

UV spektrumu λ MeOH nm (Şekil 87):208
max

IR spektrumu ν CHCl₃ cm⁻¹ (Şekil 86): 3422, 1654, 1455, 1380, 1360.
max

¹H NMR Spektrumu (CD₃COCD₃, δ , 200 MHz) (Şekil 88)=3.40 (m,H-3 α),
5.30 (d,J =5Hz,H-6), 0.71 (s,H-18), 1.01 (s,H-19), 0.95 (d,J =7Hz, H-21),
5.00 (dd, J= 8,14 Hz, H-22), 5.21 (dd,J= 8,14 Hz, H-23), 0.83 (d,J =7Hz,
H-27), 0.82 (d,J =7Hz, H-26), 0.97 (t,J =7Hz, H-29),

4.3.2.2. CP₁₁ BİLEŞİĞİ: β -sitosterol

UV spektrumu λ MeOH nm (Şekil 91):205
max

IR spektrumu ν CHCl₃ cm⁻¹ (Şekil 90):3400,1650,1375.
max

¹H NMR Spektrumu (CDCl₃, δ ,200 MHz) (Şekil 92)=3.52 (m, H-3),
5.37 (d,J =5Hz, H-6), 0.7 (s, Me-18),1.0 (s, Me-19), 0.67 (d,J =7 Hz,Me-
21, 26, 27), 0.80 (t,J = 7 Hz, Me-29).

4.3.3.GLİKOZİTLER

4.3.3.1. CP₁₂ BİLEŞİĞİ: 1-Etoksiglukoz

UV spektrumu λ MeOH nm (Şekil 95):205
max

IR spektrumu ν CHCl₃ cm⁻¹ (Şekil 94):3400,2850.
max

^1H NMR Spektrumu (CD_3OD , δ , 200 MHz) (Şekil 96): 4.25 (d, $J = 7$ Hz, H-1'), 3.50 (dq, $J = 7, 2, 10$ Hz, H-1a), 3.96 (dq, $J = 7, 2, 10$ Hz, H-1b), 1.28 (dt, $J = 8, 1$ Hz, Me-2).

Tablo 6. Spin-Decoupling Spektrumu (CDCl_3) (Şekil 98)

Işınlanan proton	Değişen proton
4.50 (d, $J = 8$ Hz, H-1')	4.97 (dd, $J = 8, 9$ Hz, H-2') \Rightarrow d ($J = 9$ Hz)
3.70 (ddd, $J = 2.5, 5, 9$ Hz, H-5')	4.26 (dd, $J = 12, 5$ Hz, H-6b') \Rightarrow d ($J = 12$ Hz)
	4.13 (dd, $J = 12, 2.5$ Hz, H-6a') \Rightarrow d ($J = 12$ Hz)
	5.08 (t, $J = 9$ Hz, H-4') \Rightarrow d ($J = 9$ Hz)
1.21 (t, $J = 7$ Hz, H-2)	3.58 (dq, $J = 7, 2, 10$ Hz, H-1a) \Rightarrow d ($J = 10$ Hz)
	3.90 (dq, $J = 7, 2, 10$ Hz, H-1b) \Rightarrow d ($J = 10$ Hz)

Tablo 7. Asetil türevinin ^1H NMR Spektrumu (CDCl_3 , δ , 200 MHz)

	^1H	^{13}C
1a	3.58 dq ($J = 7, 10, 2$ Hz)	65.7
1b	3.90 dq ($J = 7, 10, 2$ Hz)	
2	1.21 t ($J = 7$ Hz)	15.0
1'	4.50 d ($J = 8$ Hz)	100.6
2'	4.97 dd ($J = 8, 9$ Hz)	68.5
3'	5.20 t ($J = 9$ Hz)	71.4
4'	5.08 t ($J = 9$ Hz)	71.8
5'	3.70 ddd ($J = 2.5, 5, 9$ Hz)	72.9
6a'	4.13 dd ($J = 12, 2.5$ Hz)	62.0
6b'	4.26 dd ($J = 12, 5$ Hz)	
OCOCH_3	1.98	170.7
	2.00	170.3
	2.01	169.4
	2.04	169.4
OCOCH_3	20.6 (x4)	

Asetil türevinin EI-kütle spektrumu değerleri (Şekil 100): m/z 376 $[\text{M}]^+$

4.3.3.2. CP₁₃ BİLEŞİĞİ:(1-β-D-glukopiranosil)-5-hidroksi-2-metoksipentan-4E,2-dien

UV spektrumu λ ^{MeOH} nm (Şekil103): 265.4, 221.2.

IR spektrumu ν ^{max} Kbr tabletleri cm^{-1} (Şekil 102): 3563, 1647, 1588, 1509, 1230,1120,1065.

¹H NMR Spektrumu (CDCl₃/CD₃OD,δ,200 MHz) (Şekil 104): 6.68(s,H-1), 6.55(d, J =16 Hz, H-3), 6.29(dt, J =5,16 Hz, H-4), 4.28(d, J =5 Hz, H-5), 3.88(OMe), 4.68(d, J =7 Hz, H-1'),

Asetil türevinin ¹H NMR Spektrumu (CD₃COCD₃, δ,200 MHz)) (Şekil 107): 6.82(s, H-1), 6.65(d, J =15 Hz,H-3),6.35(dt, J =6,15Hz,H-4), 4.70(d, J =6Hz, H-5), 5.25(m,H-2',3',4'), 4.25(dd, J =12,5 Hz, H-6b'), 4.06(dd, J =12,2.5 Hz, H-6a'),1.98,2.0,2.01,2.03,2.05(OAc).

Tablo 8: CP₁₃ Bileşiğinin Asetil Türevinin HETCOR spektrumu (Şekil109)

	¹ H NMR	¹³ C NMR
1	6.68 s	104.0
2	-	154.3
3	6.58 d (J =16 Hz)	133.9
4	6.22 dt (J =5,16 Hz)	123.2
5	4.73 d (J =7 Hz)	64.9
OMe	3.82 s	56.3
1'	5.06 d (J =7 Hz)	101.2
2'	5.28 dd (J =6,7 Hz)	68.5
3'	5.29 t (J =7 Hz)	72.0
4'	5.28 t (J =9 Hz)	73.0
5'	3.68 ddd(J =2.5,5,9 Hz)	72.0
6a'	4.10 dd(J =12,2.5 Hz)	62.3
6b'	4.24 dd(J =12,5 Hz)	
OCOCH ₃		170.6
		170.4(x2)
		169.4(X2)
OCOCH ₃		20.7(X5)

Tablo 9. Spin-Decoupling Spektrumu (Şekil 108)

Işınlanan proton	Değişen Proton
3.70 ddd ($J = 2.5, 5, 9$ Hz) H-5'	4.12 dd ($J = 12, 2.5$ Hz) H-6a' \Rightarrow d ($J = 12$ Hz)
	4.26 dd ($J = 12, 5$ Hz) H-6b' \Rightarrow d ($J = 12$ Hz)
5.30 H-2', H-3', H-4'	5.06 d ($J = 7$ Hz) H-1' \Rightarrow s
5.06 d ($J = 7$ Hz) H-1'	5.30 H-2', H-3', H-4' \Rightarrow sadeleşti
4.73 d ($J = 7$ Hz) H-5	6.22 dt ($J = 5, 16$ Hz) H-4 \Rightarrow d ($J = 15$ Hz)
6.22 dt ($J = 5, 16$ Hz) H-4	6.58 d ($J = 16$ Hz) H-3 \Rightarrow s
6.22 dt ($J = 5, 16$ Hz) H-4	4.73 d ($J = 7$ Hz) H-5 \Rightarrow s
6.58 brd ($J = 16$ Hz) H-3	6.22 dt ($J = 5, 16$ Hz) H-4 \Rightarrow t ($J = 5$ Hz)

El-kütle spektrumu (Şekil 111): m/z 292 $[M]^+$

4.3.4. KUMARİNLER

4.3.4.1. CP₁₄ BİLEŞİĞİ: Scopoletin

UV spektrumu λ ^{MeOH} nm (Şekil 114): 343, 309, 287, 270, 208.

IR spektrumu ν ^{max} _{CHCl₃} cm⁻¹ (Şekil 113): 3788, 3404, 1722, 1611
max

¹H NMR (CDCl₃, δ , 200 MHz) (Şekil 115): 7.60 (d, $J = 10$ Hz, H-3),

6.27 (d, $J = 10$ Hz, H-4), 6.85 (s, H-5), 6.92 (s, H-8), 3.96 (s, OMe).

ÖZET

Bu çalışmada *Centaurea ptosimopappoides* Wagenitz bitkisi kimyasal bakımdan incelenmiştir. Bitkinin petrol eteri:eter:etanol (1:1:1) karışımı ile hazırlanan ekstresi sütun kromatografisinde fraksiyonlandırılmış ve ince tabaka kromatografisinde fraksiyonların içerdiği maddeler kontrol edilmiştir. Elde edilen maddelerin saflaştırılmasında da kromatografik yöntemlerden yararlanılmıştır.

Toplam 14 bileşik elde edilmiştir. Bileşiklerden ikisi seskiterpen lakton, yedisi triterpen, ikisi steroid, ikisi glikozit, biri kumarin olup yapıları açıklanmıştır. 3β -asetoksihop-17(21)-en, $17\beta,21\beta$ -epoksihopan- 3β -ol bileşikleri ilk kez *Centaurea*'dan elde edilmiştir. $17\beta,21\beta$ -epoksi- 16α -etoksihopan- 3β -ol, 3β -asetoksibakaran-15,21-olide, 3β -asetoksi-16,24-dioksobakaran triterpen bileşikleri ve (1 β -D-glukopiranosil)-5-hidroksi-2-metoksipentan-4E,2-dien glikozit bileşiği ilk kez elde edilmiş yeni bileşiklerdir. Diğer sekiz bileşik, α -amyrin, 3β -asetoksierithrodiol, β -sitosterol, stigmasterol, cynaropicrin, 11,13-dihidrodesasilcynaropicrin, 1-etoksiglukoz, scopoletin *Centaurea* türlerinde yaygın olarak bulunurlar. Yeni ve bilinen bileşiklerin yapı tayinleri IR, UV, ^1H NMR, ^{13}C NMR, Kütle spektroskopisi, Spin-decoupling ve Hetkor deneylerinden yararlanılarak yapılmıştır. Bazı bileşikler için kimyasal reaksiyonlardan da yararlanılmıştır. Bulgular ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

SUMMARY

In this study, *Centaurea ptosimopappoides* Wagenitz was chemically investigated. The petrol ether:ether:ethanol (1:1:1) extract of the plant was fractionated by column chromatography. The contents of the fractions were checked by thin layer chromatography under UV lights with/without spraying reagents. The single compounds were cleaned on preparative thin layer chromatography and column chromatography when necessary.

Totally 14 compounds were obtained. Two of them were sesquiterpen lactones, seven of them were triterpens, two of them were steroids, two of them were glucosides and one of them was coumarin. 3 β -acetoxyhop-17(21)-en, 17 β ,21 β -epoxyhopan-3 β -ol were obtained for the first time from *Centaurea ptosimopappoides*. 17 β ,21 β - epoxy-16 α -etoxyhopan-3 β -ol, 3 β -acetoxybaccharan-15,21-olide, 3 β - acetoxy-16,24-dioxobaccharan, (1- β -D-glukopyranosil)-5-hydroxy-2-methoxypentan-4E,2-dien were new compounds and isolated for the first time from *Centaurea ptosimopappoides* Wagenitz. The other 8 compounds are very common in *Centaurea* species. They were identified as α -amyrin, 3 β -acetoxyerithrodiol, β -sitosterol, stigmasterol, cynaropicrin, 11,13-dihydrodesasilcynaropicrin, 1-etoxyglukoside and scopoletin.

Structure determination of the new and known compounds were achieved by spectral methods such as IR, UV, ^1H NMR, ^{13}C NMR, Mass spectroscopy and Spin-decoupling and Hetcor experiments. Chemical reactions were also carried out for some compounds. The results were discussed.

7. LİTERATÜR

1. Baytop, T., *Türkiyede Bitkilerle Tedavi*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul (1984).
2. Hickey, M., King, C.J., *100 Families of Flowering Plants*, Cambridge University Press, Cambridge (1981).
3. Davis, P.H., *Flora of Turkey and the East Aegean Island*, 10, University Press, Edinburgh (1988).
4. Baytop, A., *Farmasötik Botanik*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul (1977).
5. Davis, P.H., *Flora of Turkey and the East Aegean Island*, 5, University Press, Edinburgh (1975).
6. Polunin, O., *Flowers of Europe. A field guide*. London Oxford University Press, New York, Toronto (1969).
7. Gonzalez, A.G., Darias, V., Alonso, G., Boada, J.N., Feria, M., *Planta Medica*, 33, 356 (1978).
8. Fessenden, R.J., Fessenden, J.S., *Organic Chemistry*, University of Montana, California (1990).
9. Trease, G.E., Evans, W.C., *Pharmacognosy*, Bailliere Tindall, London (1971).
10. Geissman, T.A., Crout, D.H.G., *Organic Chemistry of Secondary Plant Metabolism*, Freeman, Cooper and Company, California (1969).
11. Kupchan, S.M., Kelsey, J.E., Maniyama, M., Cassady, J.M., Hemingway, J.C., Sim, G.A., *Tetrahedron Letters*, 2863 (1967).
12. Fischer, N.H., Oliver, J.E., Fischer, H.O., *The Biogenesis and Chemistry of Sesquiterpene Lactones*, Springer-Verlag, Berlin (1979).
13. Rodriguez, E., Towers, G.H.N., Mitchell, J.C., *Phytochemistry*, 15, 1573 (1976).
14. Wagner, H., Wolff, P., *New Natural Products and Plant Drugs with Pharmacological, Biological or Therapeutical Activity*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, Münih (1977).
15. Szymanski, H.A., Erickson, R.E., *Infrared Band Handbook*, I.F.I./Plenum, New York-Washington-London, 2 (1970).

16. Devon, T.K., Scott, A.I., Handbook of Naturally Occuring Compounds, Terpenes, Academic Press, New York and London, 2 (1972).
17. Mahato, S.B., Nandy, A.K., Roy, G., Phytochemistry, 31, 2199 (1992).
18. Yamaguchi, H., Sugimoto, M., Asano, K., Murakami, T., Tanaka, N., Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 63, 150, 225; Chem. Abs. 110, 128645 w (1989).
19. Jolad, S.D., Wiedhopf, R.M., Cole, J.R., J. Pharm. Sci. 66, 889 (1977).
20. Kutney, J.P., Samija, M.D., Hewitt, G.M., Bugante, E.C., Gu, H., Plant Cell Rep. 12, 356 (1993); Chem. Abs. 119, 115396 b (1993).
21. Nizzola, R., Malandrino, S., Pifferi, G., Eur. Pat. Appl. EP 515, 159; Chem. Abs. 118, 102280 p (1993).
22. Nick, A., Wright, A.D., Sticher, O., J. Nat. Prod. 57, 1245 (1994).
23. Hamburger, M., Dudan, G., Nair, A.G.R., Jayaprakasam, R., Hostettmann, K., Phytochemistry, 28, 1767 (1989).
24. Rizvi, S.H., Shoeb, A., Kapil, R.S., Popli, S.P., Phytochemistry, 19, 2409 (1980).
25. Kweifio-Okai, G., Carroll, A.C., Recent Adv. Toxinol. Res., 3, 19 (1992); Chem. Abs. 118, 247151 g (1993).
26. Kweifio-Okai, G., PCT Int. Appl. WO 93 09, 129; Chem. Abs. 119, 174193 f (1993).
27. Kweifio-Okai, G., Macrides, T.A., Res. Commun. Chem. Pathol. Pharmacol. 78, 367 (1992); Chem. Abs. 118, 73335 c (1993).
28. Ryu, S.Y., Lee, C.K., Lee, C.O., Kim, H.S., Zee, O.P., Arch. Pharmacol. Res. 15, 242 (1992); Chem. Abs. 118, 230194 a (1993).
29. Cram, J.D., Hammond, S.G., Organic Chemistry, Mc. Graw-Hill Book Company, New York (1964).
30. Oskay, E., Organik Kimya, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara (1975).
31. Baytop, T., Farmakognozi, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul (1986).
32. Kawagishi, H., Katsumi, R., Sazawa, T., Mizuno, T., Hagiwara, T., Nakamura, T., Phytochemistry, 27, 2777 (1988).

33. Murray,R.D.H.,Mendez,J.,Brown,S.A., The Natural Coumarins, John Wiley & Sons Ltd.
34. Bohlmann,F.,Zdero,C., *Phytochemistry*, 21, 647 (1982).
35. Nkunja,M.H-H.,Weenen,H.,Koyl,N.J., *Phytochemistry*, 26, 2402 (1987).
36. Öksüz,S.,Serin,S.,Topçu,G., *Phytochemistry*, 35, 435 (1994).
37. Singhal,A.K.,Chowdhury,P.K.,Sharma,R.P., *Phytochemistry*, 21, 462 (1982).
38. Öksüz,S.,Pütün,E., *Phytochemistry*, 22, 2615 (1983).
39. Nakanishi,K.,*Infrared Absorption Spectroscopy-Practical* Holden-Day, Inc., San Francisco and Nankodo Company Limited, Tokyo (1962).
40. Kurimoto,M.,Tanaka,R.,Yoneda,M.,Matsunaga,S., *Phytochemistry*, 29, 2253 (1990).
41. Lopes,D.,Villela,C.T.,Kaplan,M.A.C.,Carauta,J.P.P., *Phytochemistry*, 34, 279 (1993).
42. Shiojima,K.,Ageta,H., *Chem. Pharm. Bull.* 38, 347 (1990).
43. Toyota,M.,Asakawa,Y., *Phytochemistry*, 32, 1235 (1993).
44. Tanaka,N.,Wada,H.,Dietz,V.,Eckhard,W., *Phytochemistry*, 31, 347 (1992).
45. Chakravarty,A.K.,Mukhopadhyay.S.,Das,B., *Phytochemistry*, 30, 4087 (1991).
46. Dutta,C.P.,Banerjee,J.,Datta,G.,Som,U.K.,Eguchi,T.,Murasaki,C.,Kakinuma,K.,Fujimoto,Y., *Phytochemistry*, 33, 240 (1993).
47. Eijk,G.W.,Roeijmans,H.J.,Seykens,D., *Tetrahedron letters*, 27, 2533 (1986).
48. Rowan,D.D.,Russell,G.B., *Phytochemistry*, 31, 702 (1992).
49. Budzikiewicz,H.,Wilson,J.M.,Djerassi,C., *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 3688 (1963).
50. Shiojima,K.,Arai,Y.,Masuda,K.,Takase,Y.,Ageta,T.,Ageta,H., *Chem. Pharm. Bull.* 40, 1683 (1992).
51. Bhan,S.,Kumar,R.,Kalla,A.K.,Dhar,K.L., *Phytochemistry*, 26, 3363 (1987).

52. Huneck, S., Preiss, A., Schmidt, J., Mendez, A.M., *Phytochemistry*, 22, 2027 (1983).
53. Ogunkaya, L., *Phytochemistry*, 20, 121 (1981).
54. Ageta, H., Shiojima, K., Arai, Y., *Chem Pharm. Bull.* 35, 2705 (1987).
55. Hui, W-H., Li, M-M., *Phytochemistry*, 15, 427 (1976).
56. Yamaguchi, K., *Spectral Data of Natural Products*, Elsevier Publishing Company, Tokyo, 1, (1970).
57. Cassidy, J.M., Hokanson, G.C., *Phytochemistry*, 17, 324 (1978).
58. Masuda, K., Shiojima, K., Ageta, H., *Chem. Pharm. Bull.* 31, 2530 (1983).
59. Fujioka, T., Iwamoto, M., Iwase, Y., Okabe, H., Mikashi, K., Yamauchi, J., *Chem. Pharm. Bull.* 36, 2772 (1988).
60. Xu, J-P., Xu, R-S., Li, X-Y., *Phytochemistry*, 31, 233 (1992).
61. Talapatra, B., Chaudhuri, P.K., Mallik, A.K., Talapatra, S.K., *Phytochemistry*, 22, 2559 (1983).
62. Xue, H-Z., Lu, Z-Z., Konno, C., Soejarto, D.D., Cordell, G.A., Fong, H.H.S., Hodgson, W., *Phytochemistry*, 27, 233 (1988).
63. Akihisa, T., Nishimura, Y., Nakamura, N., Ray, K., Ghosh, P., Thakur, S., Tamura, T., *Phytochemistry*, 31, 1765 (1992).
64. Barrero, A.F., Sanchez, J.F., Alvarez-Manzaneda, E.J., Dorado, M.M., Haidour, A., *Phytochemistry*, 32, 1261 (1993).
65. Harborne, J.B., Mabry, T.J. and Mabry, H., *The Flavonoids*, Chapman and Hall Ltd. London (1975).
66. Harkar, S., Waight, E.S., Razdan, T.K., Qadri, B., *Phytochemistry*, 26, 2063 (1987).