

## جداسازی ترکیبات فلوونوئیدها از گیاه شاه‌تره

معصومه حسین زاده<sup>۱،۲\*</sup>، علی گنجیان خناری<sup>۲،۳</sup>

۱- استادیار گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد قائم شهر، ایران

۲- گروه پژوهشی شیلات و آلاینده های آبی دریای خزر (کاسپین)، وزارت علوم، تحقیقات و فناوری، ساری، ایران

۳- پژوهشکده اکولوژی دریای خزر، موسسه تحقیقاتی علوم شیلاتی کشور، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی،

ساری، ایران

[Ma\\_hosseinzadeh@yahoo.com](mailto:Ma_hosseinzadeh@yahoo.com)

## چکیده

دو ترکیب فلوونوئید از عصاره متانولی اندام هوایی گیاه شاه تره جدا شده است. این ترکیبات به نام های ۱-Onysilin (+) یا 2S- و

2-pinostrobin (+) یا 5-hydroxy - 6, 7-dimethoxy-2-phenyl chroman-4H-one و 3- (S)-5-hydroxy - 7-

(dimethoxy-2-phenyl chroman-4H-one). ساختار این ترکیبات بوسیله تکنولوژی دستگاہ 1D و NMR2D

شناسایی شده‌اند.

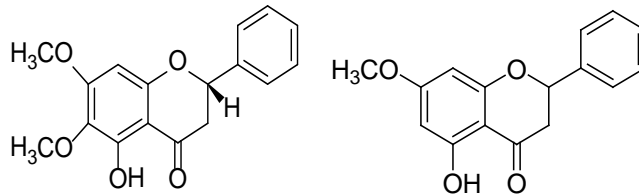
کلمات کلیدی: فلوونوئید، Onysilin (+)، pinostrobin (+) و NMR

## مقدمه

گیاه شاه‌تره به نام علمی *Fumaria* (Fumariaceae) شامل ۴۶ گونه در سراسر جهان می‌باشد (Suau *et al.*, 2002). و نام عمومی آن در جهان *Fumitory* است. گونه اول که گیاه اصلی دارویی آن است بومی اروپا و آسیاست. شاه‌تره، گیاهی است علفی و یکساله با برگ‌های دارای بریدگی‌های بسیار؛ گل‌آذین در این گیاه، خوشه یا گرزَن است که شامل دو کاسبرگ زود افت و چهار گلبرگ جدا به رنگ‌های سفید تا صورتی یا ارغوانی می‌باشد که یکی از دو گلبرگ بیرونی، به مهمیز تبدیل شده‌است. شاه‌تره برای درمان التهابات پوستی بسیار موثر می‌باشد علاوه بر این، خواص دیگری نیز دارد. این گیاه در آب و هوای معتدل رشد می‌کند و دارای گل‌های رنگارنگ می‌باشد که برای باغ‌ها مناسب هستند و از قرن بیستم تا به حال در پزشکی سنتی استفاده می‌شده‌است. این گیاه در دوران باستان به‌عنوان یک قدرت جادویی در نظر گرفته می‌شده‌است. این گیاه را در آتش سوزاندند، زیرا معتقد بودند که دود این گیاه می‌تواند از جادو محافظت کند و ارواح شیطانی را دور کند و طبق یک افسانه باستانی، این گیاه حاصل از بذر نمی‌باشد بلکه از یک دود ناگهانی از زمین پدیدار شده‌است (De Bray, 1978). این گیاه در آغاز زمان گلدهی چیده می‌شود و در چای‌ها، قرص، کپسول، لوسیون‌های چشم و عصاره‌ها استفاده می‌شود. شاه‌تره دارای ترکیبات غیر آلكالوئیدی پنتاتریاکونتان، گلوکوزید، تانن، اسید فوماریک و آلكالوئید فومارین است. طبع شاه‌تره از نظر حکمای طب سنتی، مرکب القوی است یعنی در حرارت، معتدل و خیلی خشک است. برخی آن را گرم و خشک انگاشته‌اند، اما ابوعلی سینا آن را کمی سرد دانسته‌است.

فلاونوئیدها رنگدانه‌های گیاهی است که باعث ایجاد رنگ‌های متنوع در میوه‌ها و سبزی‌ها می‌شود (Tork *et al.*, 1971). فلاونوئیدها مقاومت گیاه به عوامل بیماری‌زا را افزایش می‌دهد. مصرف غذاهای سرشار از فلاونوئیدها می‌تواند روشی برای پرهیز از ابتلا به بیماری‌های مرگباری مانند سرطان و بیماری قلبی باشد. به گفته پژوهشگران استرالیایی، در مطالعه‌ای، شرکت‌کنندگانی که کمترین میزان خطر مرگ مرتبط با سرطان یا بیماری قلبی را داشتند افرادی بودند که روزانه حدود ۵۰۰ میلی‌گرم از فلاونوئیدها را از منابع مختلف دریافت می‌کردند (Gilani *et al.*, 2005).

فلاونوئیدها ترکیبات پلی‌فنلی هستند که به طور عمده در گیاهان یافت می‌شوند و به عنوان ترکیبات آنتی‌اکسیدان و ضد رادیکال قوی ظاهر می‌شوند (Cheah *et al.*, 1996). قدرت آنتی‌اکسیدانی این ترکیبات وابسته به موقعیت گروه‌های هیدروکسیل بر روی اسکلت فلاونوئید است و عوامل متفاوتی بر روی خاصیت آنتی‌اکسیدانی آنها موثر است عوامل موثر تعداد گروه‌های هیدروکسیل و حضور پیوند دو گانه ۲ و ۳ و ساختار ارتودی فنلیک می‌باشد که خصوصیت آنتی‌اکسیدانی و ضد رادیکالی را افزایش می‌دهد. گلیکوزیلاسیون در موقعیت کربن ۳ حلقه C و نیز حضور گروه‌های متوکسی بر روی کربن B که سبب کاهش خصوصیت آنتی‌اکسیدانی این ترکیبات می‌شوند (Orhan *et al.*, 1996; Gilani & Shoaib Akhtar, 2004). به سبب اینکه بسیاری از بیماری‌ها از جمله سرطان به سبب وجود رادیکال‌های آزاد ایجاد می‌شود و نقش مهمی که فلاونوئیدها در خنثی کردن رادیکال‌های آزاد دارند لذا بررسی اثر عوامل مختلف و مطالعه ساختار فلاونوئیدها بر روی خاصیت آنتی‌اکسیدانی آنها مهم می‌باشد (Ranilla *et al.*, 2010).



شکل ۱. ساختار ترکیبات فلوونوئیدها

## مواد و روش‌ها

### جمع‌آوری و آماده‌سازی نمونه:

گیاه شاه‌تره از کوه‌های دماوند در جاده هراز جمع‌آوری شده‌است. قسمت اندام هوایی این گیاه در حدود ۲ کیلوگرم جمع‌آوری و خشک‌شده. گیاه جمع‌آوری شده پودر گردید و به مدت ۷۲ ساعت در حلال (۳ لیتر) متانول خوابانیده شده‌است. بعد از این مدت صاف شده و با دستگاه روتاری حلال پراکنی می‌کنیم و حدود ۵۰۰ میلی‌گرم عصاره بدست می‌آید.

### استخراج و جداسازی ترکیبات:

عصاره بدست آمده را وارد ستون کروماتوگرافی می‌کنیم حلال‌های مورد استفاده اتیل استات و متانول می‌باشد. اول از ۱۰۰ درصد اتیل استات استفاده می‌کنیم و کم‌کم متانول اضافه می‌کنیم به نسبت‌های زیر ( ۱۰۰ اتیل استات-۹۰ اتیل استات و ۱۰ متانول- ۸۰ اتیل استات و ۲۰ متانول- ۷۰ اتیل استات و ۳۰ متانول و..... تا ۱۰۰ متانول) و بعد فراکشن‌ها رو جدا می‌کنیم و تی ال سی می‌زنیم ( TLC ). در فرکشن ۸۰-۲۰ اتیل استات و متانول ترکیب Onysilin (+) و در فرکشن ۷۰-۳۰ اتیل استات و متانول ترکیب دوم -pinostrobin (+) جدا شده نمونه‌ها بعد از خالص‌سازی طیف گرفته شده و تفسیر شده و ساختار ترکیبات شناسایی شده‌است.

### بحث و نتیجه گیری

ترکیب ۱ به نام Onysilin (+): به رنگ زرد روشن حدود ۰/۵ میلی گرم

The  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400  $\text{MHz}$ );

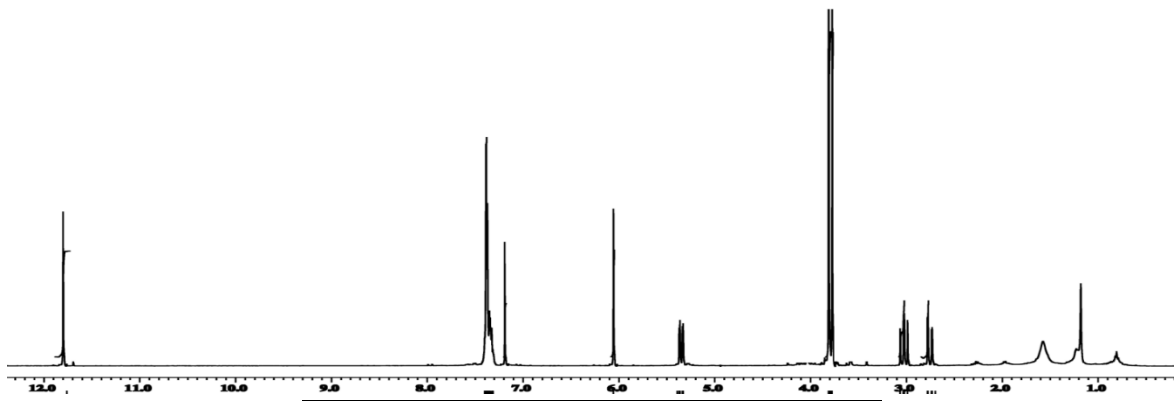
سینگلت روی کربن ۶ و ۰.۷ در روی کربن ۸ یک سینگلت در ناحیه 3.83 و 3.87 دو گروه متوکسی در ناحیه مشاهده شده‌است. گروه متین کربن ۲ دابلت و دابلت در ناحیه ۵.۴۱ مشاهده شده‌است. دو تا سیگنال 6.02 دابلت و دابلت متعلق به گروه متیلن در ناحیه ۲.۸۳ و ۳.۱۹ که مربوط به هیدروژن‌های آلفا و بتا مشاهده شده‌است. یک سیگنال مربوط به گروه هیدروکسی در ناحیه ۱۱.۷۶ مشاهده شده‌است. ناحیه آروماتیک مولتی پلیت در ناحیه ۷.۳۱ و ۷.۴۴ نشان‌دهنده وجود حلقه آروماتیک می‌باشد.

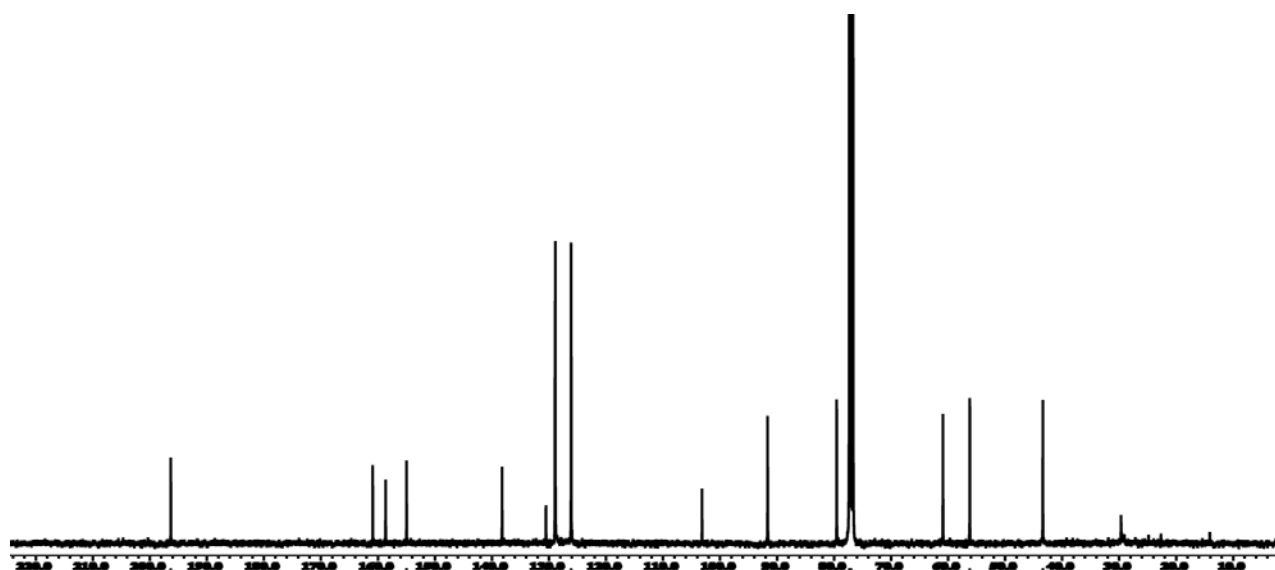
The  $^{13}\text{C NMR}$  spectrums:

طیف کربن وجود ۱۷ کربن را نشان می‌دهد دو گروه متوکسی در ناحیه ۶۱.۹ و ۵۶.۱ و گروه متیلن در ناحیه ۴۳.۳ و ۷ کربن متین در ناحیه ۷۹.۵ و ۹۱.۶ و ۱۲۶.۹ و ۱۲۸.۹ و هفت کربن نوع چهارم در ناحیه ۱۹۶.۳ و ۱۵۴.۹ و ۱۰۳.۱ و ۱۵۰.۴ و ۱۳۰.۵ و ۱۶۰.۹ و ۱۳۸.۲ نشان داده شده‌است.

جدول ۱.  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz) و  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz) ترکیب Onysilin (+)

Position	$^1\text{H}$ -NMR ( $\delta$ , J in Hz)	$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\delta$ )
1	-	-
2	5.41 (1H, dd, 13.4, 3.5)	79.5
3	2.83 (1H, dd, 17.3, 3.1, H <sub>a</sub> -3) 3.19 (1H, dd, 17.3, 13.5, H <sub>b</sub> -3)	43.3
4	-	196.3
4a	-	103.1
5	-	158.6
6	-	130.5
7	-	160.9

شکل ۲. طیف  $^1\text{H}$  NMR Onysilin (+)



شکل ۳: طیف  $^{13}\text{C}$  NMR (+)-Onysilin

ترکیب ۲: (+)-pinostrobin به رنگ زرد روشن حدود ۰/۳ میلی گرم

The  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400  $\text{MHz}$ );

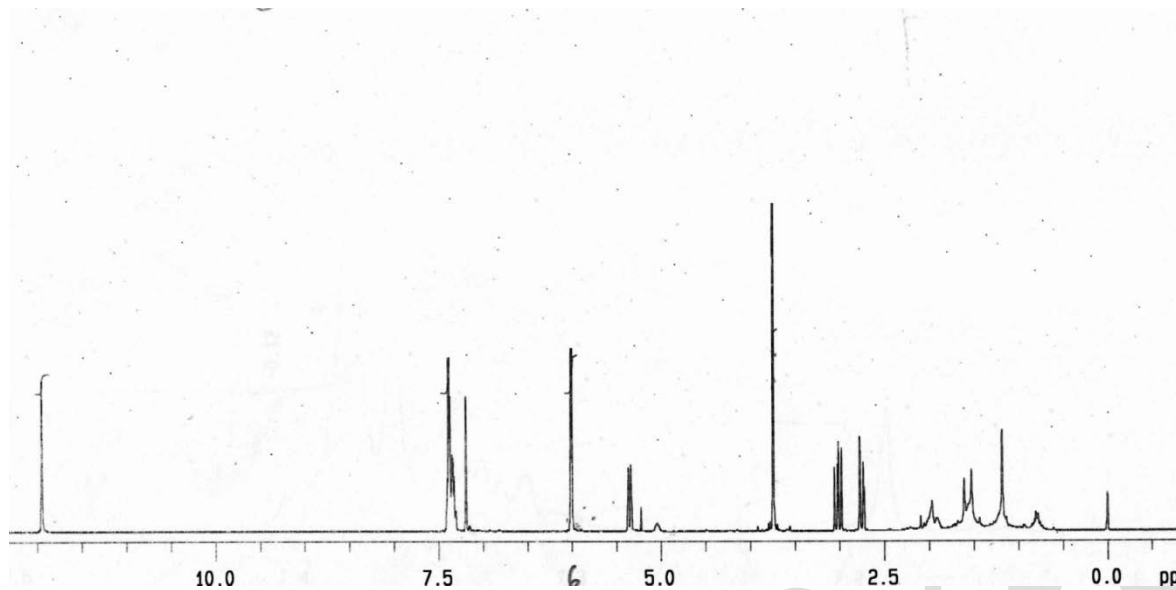
وجود گروه متوکسی در ناحیه ۳.۸۸ روی کربن ۷ نشان می‌دهد. دو پروتون سیگنال در ناحیه ۶.۱۵ هیدروژن‌های کربن ۶ و ۸ را نشان می‌دهد. یک سیگنال دابلت و دابلت در ناحیه ۲.۸۱ و ۳.۱۱ هیدروژن‌های آلفا و بتا گروه متیلن را نشان می‌دهد. یک سیگنال در ناحیه ۱۱.۶۸ گروه هیدروکسی را اثبات می‌کند. هیدروژن‌های آروماتیک مولتی پلیت بین ناحیه ۷.۳۸ و ۷.۴۹ نمایان شده‌است.

The  $^{13}\text{C}$  NMR :

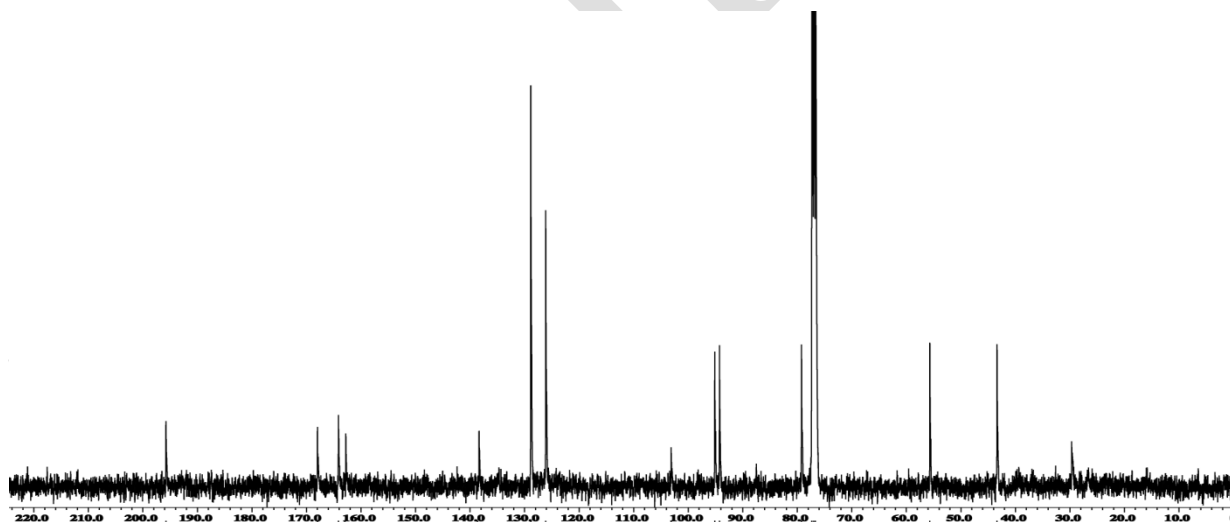
طیف کربن وجود ۱۶ کربن را نشان می‌دهد. گروه کربن متوکسی در ناحیه ۵۵.۷ و ۴۳.۴ نمایان شده است. ۸ کربن نتین در ناحیه ۷۹.۳ و ۹۴.۳ و ۹۵.۲ و ۱۲۶.۲ و ۱۲۸.۹ نشان داده شده‌است. و ۶ کربن نوع چهارم در ناحیه ۱۶۲.۹ و ۱۰۲.۱ و ۱۶۴.۲ و ۱۶۸ و ۱۳۸.۵ و ۱۶۵.۸ ساختار این ترکیب را اثبات می‌کند.

جدول ۲.  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz) و  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz) ترکیب (+)-pinostrobin

Position	$^1\text{H}$ -NMR( $\delta$ , J in Hz)	$^{13}\text{C}$ -NMR $\delta\text{c}$
1	-	-
2	5.42 (1H, <i>dd</i> , 13, 3.2)	79.3
3	2.81 (2H, <i>dd</i> , 17.2, 3.4, H-3 $\alpha$ ) 3.11 (2H, <i>dd</i> , 17.4, 13, H-3 $\beta$ )	43.4
4	-	195.8
4a	-	102.8
5	-	164.2
6	6.15 (1H, <i>s</i> )	95.2
7	-	168.0
8	6.15 (1H, <i>s</i> )	94.3
8a	-	162.9
1 □	-	138.5
2 □, 6□	7.38, 7.49 (2H, <i>m</i> )	126.2
3 □, 4□,	7.38, 7.49 (3H, <i>m</i> )	128.9
7-OCH <sub>3</sub>	3.88 (3H, <i>s</i> )	55.7
OH	11.86 (1H, <i>s</i> )	-



شکل ۳.  $^1\text{H}$  NMR ترکیب (+)-pinostrobin



شکل ۴. طیف  $^{13}\text{C}$  NMR ترکیب (+)-pinostrobin

## منابع

- Suau R, Cabezudo B, Rico R, Nájera F, López-Romero JM. Direct determination of alkaloid contents in *Fumaria* species by GC-MS. *Phytochem Anal* 2002;13: 363–7.
- L. De Bray *The Wild Garden* Mayflower Books, New York (1978) p. 191.
- M. Tork, M. Pinkas, L. Bezanger-Beauquesne The flavone heterosides of the fumitory *Fumaria officinalis* L., *Fumariaceae Ann. Pharm. Fr.*, 29 (1971), p. 591
- A.H. Gilani, B. Samra, K.H. Janbaz, A. Khan. Pharmacological basis for the use of *Fumaria indica* in constipation and diarrhea, *J. Ethnopharma.*, 96 (2005), p. 585
- Cheah SC, Lee ST, Lam ML, et al. 2011. Panduratin A Inhibits. E. Taborska, H. Bochořáková, J. Soušek, P. Sedmera, V. Vavrečková, V. Šimánek, *Fumaria densiflora* D.C. Alkaloids, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 61 (1996) 1.
- H.A. Gilani, K.H. Janbaz, M. Shoaib Akhtar, Selective protective effect of an extract from *Fumaria parviflora* on paracetamol-induced hepatotoxicity, *Med. Sci. Monitor* 5 (1996) 1020.
- I. Orhan, B. Şener, M.I. Choudhary, A. Khalid. A cetylcholinesterase and tyrylcholinesterase inhibitory activity of some Turkish medicinal plants *J. Ethnopharma.*, 91 (2004), p. 57
- Ranilla, L. G., et al. 2010. *Bioresource technology*, 101(12), 4676-4689

## Separation of flavonoid compounds from herbaceous plant

### Abstract

The two flavonoid compounds are separated from the methanolic extract of the aerial part of the leek plant. These compounds are called 1-- (+) Onysilin or ([2S]-5-hydroxy-6,7-dimethoxy-2-phenyl chroman-4H-one) and 2 - (+) - pinostrobin or ([S]-5-hydroxy-7-dimethoxy-2-phenyl chroman-4H-one). The structure of these compounds has been identified by 1D and NMR2D device technology.

**Keywords:** Fluonoid (+) Onysilin ,, - (+) - pinostrobin and NMR