

Хімічне вивчення ліпофільних фракцій деяких видів роду *Hypericum L.*

В.П.Гапоненко, І.Г.Левашова, А.Г.Сербін

Національний фармацевтичний університет, кафедра ботаніки
Харків, Україна

У статті наведені результати вивчення ліпофільних фракцій, отриманих з трави п'яти видів роду *Hypericum L.*, визначено вихід ліпофільної фракції по відношенню до сировини, встановлено наявність у рослинній сировині хлорофілів, кумаринів, терпеноїдів, стеринів. Виділено та ідентифіковано 6 сполук.

Ключові слова: рід *Hypericum*, хлорофіли, кумарини, тритерпеноїди, стерини.

ВСТУП

Рослини роду *Hypericum* широко застосовуються в народній та науковій медицині багатьох країн світу [8]. Продовжуючи роботи по вивченню отриманих ліпофільних фракцій з трави деяких видів звіробою [1], нами була поставлена мета — виділити та встановити структуру виявлених речовин.

МАТЕРІАЛІ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Об'єктами наших досліджень була надземна частина п'яти видів роду *Hypericum L.* — звіробою звичайного, звіробою плямистого, звіробою жорстковолосого, звіробою стрункого та звіробою великого, зібраних в різні роки на території Харківської, Курської, Ярославської областей, Хабаровського краю, а також отриманих з Державної науково-дослідницької станції лікарських рослин (Крим).

Для одержання ліпофільної фракції подрібнену траву звіробою вичерпно екстрагували хлороформом. Отриманий хлороформний екстракт випарювали до видалення екстрагента та зважували. Після цього визначали відсотковий

вміст отриманих сумарних комплексів та органолептичні показники, наявність кумаринів, тритерпеноїдів, хлорофілів.

Сполуки хлороформної фракції розділяли на колонці силікагелю (співвідношення суміш — сорбент 1:50).

60,0 г хлороформної фракції змішували з 50,0 г силікагелю та наносили на колонку, яку промивали бензолом, сумішшю бензол-хлороформ (1:2), хлороформом. Розділення сполук контролювали хроматографічними методами в системах розчинників: хлороформ-етиловий спирт (9:1), хлороформ-етиловий ефір оцтової кислоти (4:1).

Хлорофіли. Виявлення даної групи речовин ґрунтується на спроможності хлорофілів створювати забарвлені комплекси з солями важких металів. В результаті реакції з 10% розчином сульфату міді темно-зелений бензолний шар розчинених у ньому хлорофілів забарвлювався у ярко-зелений колір. Присутність хлорофілів підтверджували також методом тонкошарової хроматографії у системах розчинників: хлороформ-етанол (4:1), толуол — етиловий ефір оцтової кислоти — мурашина кислота (5:4:1). Червона флуоресценція речовин в УФ-світлі, яка не зникає після висихання хроматограф, свідчить про наявність хлорофілів [5].

Кумарини. Бензолно-хлороформні елюати, які містили сполуки кумаринової природи, об'єднували, упарювали та кристалізували з 96% етилового спирту. Вивчення виділених сполук проводили за допомогою методів паперової та тонкошарової хроматографії у системах розчинників хлороформ, петролейний ефір — бензол (4:1). Інтенсивна блакитна флуоресценція речовин на хроматограмах в УФ-світлі посилювалася після обробки 5% розчином луґу. Це дозволило припустити в їх структурі вільну гідроксильну групу в положенні С-7 [2, 7].

Тритерпеноїди та стерини. Позитивна реакція Сальковського та Лібермана-Бурхар-

да свідчить про наявність терпеноїдів (червоно-фіолетове кільце на кордоні шарів та синій з переходом у зелений колір розчину над ним) свідчить про наявність терпеноїдів [6]. Їх присутність підтверджували також методом тонкошарової хроматографії в системах розчинників хлороформ — ацетон — метиловий спирт (15:4:1), хлороформ — етиловий ефір оцтової кислоти (1:1) з подальшою обробкою хроматограм розчином чотирьохлористої сурми та нагріванням їх до 105 (рожеве забарвлення), 1% розчином ваніліну в концентрованій хлористоводневій кислоті (фіолетове забарвлення).

Для виділення тритерпеноїдів та стеринів хлороформні фракції упарювали до смолоподібного залишку, який розчиняли в етиловому спирті та змішували з силікагелем, висушували до усунення розчинника та наносили на колонку силікагелю в співвідношенні 1:15. Як елюент використовували петролейний ефір, суміш петролейний ефір — діетиловий ефір у співвідношенні 8:2 та діетиловий ефір. З ефірних елюатів перекристалізацією з 96% етилового спирту було виділено 2 речовини, які були віднесені до тритерпеноїдів. Ідентифікацію сполук проводили хроматографічно та отриманням їх похідних.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Одержані ліпофільні фракції з надземної частини звіробою звичайного, звіробою плямистого, звіробою жорстковолосого, звіробою стрункого та звіробою великого. Вихід склав 7,4%; 6,01%; 5,8%; 5,4%; 4,2% відповідно.

З метою стандартизації отриманих ліпофільних фракцій нами були вивчені органолептичні та деякі фізико-хімічні показники [4].

Одержаний ліпофільний екстракт являє собою густу однорідну масу темно-зеленого кольору зі специфічним ароматним запахом та своєрідним смаком, яка практично не розчиняється у воді, спирті, добре розчиняється у хлороформі.

В результаті проведеного вивчення ліпофільної фракції знайдено 11 речовин, 2 з яких нами були ідентифіковані як хлорофіл А та В відповідно. Наявність хлорофілів характерна для всіх досліджуваних видів.

З трави звіробою звичайного та звіробою плямистого виділено 2 речовини, які на підставі якісних реакцій та хроматографії на папері були віднесені до похідних кумарину. Кумаринова природа досліджуваних речовин підтверджена

також деструкцією їх йодистоводневою кислотою у середовищі фенолу та оцтового ангідриду до кумарина [3]. В ІЧ-спектрах речовин виявлені смуги поглинання при 1730-1725 cm^{-1} (карбонільна група лактонного кільця α -пірону), 1616-1610 cm^{-1} (коливання супряжених подвійних зв'язків), 3350-3240 cm^{-1} (вільна оксигрупа). На відміну від першої сполуки друга речовина має додатковий максимум поглинання в області 2985-2845 cm^{-1} , що вказує на присутність метокси-груп. Наявність в УФ-спектрах речовин максимумів 250, 254, 298, 343 та 345 нм також визначає їх оксикумаринову природу. На вільну оксигрупу при C-7 вказує батохромний зсув максимуму в довгохвильовій області при іонізації гідроксидом калію. Ці дані, а також значення R_f в системах органічних розчинників дозволили ідентифікувати виділені похідні кумарину як 7-оксикумарин (умбеліферон) та 6-метокси-7-гідроксикумарин (скополетин). Із звіробою плямистого скополетин виділений вперше.

У звіробої звичайному та звіробої жорстковолосому було виявлено не менш як шість речовин, чотири речовини — у звіробої плямистому та звіробої великому, які віднесені нами до тритерпеноїдів. Дані ІЧ-спектрів вказують на те, що досліджувані сполуки — ізомери і відрізняються різним розташуванням метильних груп у кільці Е. При ацетилюванні даних речовин були отримані ацетати, які не давали депресії температури топлення з ацетатами, одержаними з імовірними зразками урсолової та олеанолової кислот. При відновленні метилового ефіру однієї з речовин було виділено уваол, фізико-хімічні властивості якого співпадали з описаними в літературі [6]. Таким чином, на підставі проведених досліджень у звіробої звичайному, плямистому, жорстковолосому та великому були ідентифіковані урсолова та олеанолова кислоти.

У траві всіх досліджуваних видах роду *Nurperisum* L. хроматографічно встановлена присутність β -ситостерину.

ВИСНОВКИ

1. Отримано ліпофільні фракції з надземної частини звіробою звичайного, звіробою плямистого, звіробою жорстковолосого, звіробою стрункого та звіробою великого. Вихід склав 7,4%; 6,01%; 5,8%; 5,4%; 4,2% відповідно.

2. З хлороформних фракцій п'яти видів роду *Nurperisum* L. виділено та ідентифіковано 6 сполук: оксикумарини (умбеліферон, скополетин),

2 терпеноїди (урсолова, олеанолова кислоти), β -ситостерин, хлорофіли А та В.

Вперше з трави звіробою плямистого одержано оксикумарин скополетин, а з трави звіробою жорстковолового та великого тритерпеноїди — урсолову та олеанолову кислоти відповідно.

ЛІТЕРАТУРА

1. Гапоненко В.П. Исследование липофильного комплекса звербоя продырявленного и четырехгранного / В.П.Гапоненко, И.Г.Левашова, А.Г.Сербин // Актуальні питання фармацевтичної та медичної науки та практики. — Збірник наукових статей. — Випуск XV. — Т. 1. — Запоріжжя: ЗДМУ, 2006 — С. 235.
2. Георгиевский В.П. Биологически активные вещества лекарственных растений / В.П.Георгиевский, Н.Ф.Комиссаренко, С.Е.Дмитрук. — Новосибирск: Наука, 1990. — 333 с.
3. Гиоргибиани Э.Д. Действие йодистоводородной и хлористоводородной кислот на природные кумарины / Э.Д.Гиоргибиани, Н.Ф.Комиссаренко // Собр. АН СССР. — 1969. — Т. 53. — № 2. — С. 255-268.
4. Державна Фармакопея України / Державне підприємство «Науково-експертний фармакопейний центр». — 1 вид. — Харків: РІГЕР, 2001. — 556 с.
5. Китанов Г.М. Современное состояние химического изучения видов рода *Hypericum L.* / Г.М.Китанов, К.Ф.Блинова // Химия природных соединений. — 1987. — № 2. — С. 185-190.
6. Михайлова Н.С. Химический состав *Ledum palustre* / Н.С.Михайлов, К.С.Рыбалко // Химия природных соединений. — 1980. — № 2. — С. 175.
7. Перельсон М.Е. Спектры и строение кумаринов, хромонов, ксантонов // М.Е.Перельсон, Ю.Н.Шейнкер., П.П.Савина. — М.: Медицина, 1975. — 232 с.
8. Носаль І.М. Від рослини — до людини: Розповіді про лікувальні та лікарські рослини України. / Іван Носаль. — К.: Веселка, 1995. — 606 с.

В.П.Гапоненко, И.Г.Левашова, А.Г.Сербин.
Химическое изучение липофильных фракций некоторых видов рода *Hypericum L.* Харьков, Украина.

Ключевые слова: род *Hypericum L.*, хлорофиллы, кумарины, тритерпеноиды, стерины.

В статье представлены результаты изучения липофильных фракций, полученных из пяти видов рода *Hypericum L.*, определено количественное содержание липофильных веществ в растительном сырье. С помощью хроматографических методов и качественных реакций установлено наличие хлорофиллов, кумаринов, терпеноидов, стеринов. Выделено и идентифицировано 6 соединений.

V.P.Gaponenko, I.G.Levashova, A.G.Serbin.
Chemical study of lipophilic fraction from some species of *Hypericum L.* genus. Kharkiv, Ukraine.

Key words: genus *Hypericum*, chlorophylls, coumarins, terpenoids, sterins.

Article presents the results of the study of lipophilic fraction from five species of *Hypericum L.* genus. The quantitative content of lipophilic fraction has been determined in the raw material. The presence of chlorophylls, coumarins, terpenoids and sterins has been defined by the qualitative reactions and methods of chromatography. Six compositions have been identified.

Надійшла до редакції 9.08.2009 р.