

ДО ХЕМОТАКСОНОМІЇ ВИДІВ *GALIUM L.* (СЕКЦІЇ *APARINOIDES* (JORD.) GREIN., *ASPERULOIDES* POBED., *LEPTOGALIUM* LANGE.).
ПОВІДОМЛЕННЯ III

Національний фармацевтичний університет, м. Харків

Вступ. Представники роду *Galium L.* родини маренові *Rubiaceae* є одними з найпоширеніших у флорі України. Проте, питання систематики роду до кінця не вирішені.

Мета. Подальше хемотаксономічне дослідження видів роду *Galium L.*

Результати. Приведено дані результатів критичного аналізу першоджерел та результатів власних досліджень представників секцій *Aparinoides* (Jord.) Grein., *Asperuloides* Pobed., *Leptogalium* Lange. родини *Rubiaceae*.

Висновки. Виявлено основні типи компонентів фенольних комплексів: фенолкарбонових кислот – хлорогенова, ізохлорогенова, 3p- та 5p-кумароїлхінна; кумаринів – умбеліферон; флавонів – лютеолін, діосметин та їх глікозиди; флавонолів – кемпферол і кверцетин та їх глікозиди; антрахінонів – пурпурин, рубіадин, луцидин та їх примверозиди. Встановлено найбільш типові сполуки та сполуки-маркери для видів досліджуваних секцій.

Ключові слова: підмаренники, фенольні сполуки, хемотаксономія.

ВСТУП

Представники роду *Galium L.* родини маренові *Rubiaceae* є одними з найпоширеніших у флорі України. Раніше нами досліджувались біологічно активні сполуки окремих видів [1-3, 5-6].

Мета роботи - подальше хемотаксономічне дослідження видів роду *Galium L.* [2]. На основі результатів власних досліджень та аналізу наукових першоджерел ми приводимо морфологічну та хімічну (за складом фенольних сполук) характеристику секцій *Aparinoides* (Jord.) Grein., *Asperuloides* Pobed., *Leptogalium* Lange. [1, 3-6].

Експериментальна частина

Секція 8. *Aparinoides* (Jord.) Grein. Голарктична секція. Багаторічні або однорічні трави з дуже слабкими, зворотньошорсткими стеблами, не утворюють дерновинки. Волоті рихлі, лежать навхрест на кінцівках стебел і гілочок; віночок білий; плоди голі, з зернистою поверхнею; листки по 4-6 в мутовці, з 1 жилкою, тупі. До секції належать види: *G. palustre* L. (*G. incarnatum* Gilib.), *G. satureifolium* Trev., *G. uliginosum* L., *G. elongatum* C. Presl (*G. krymense*, *G. debile*), *G. maximum* G. Moris (*G. elongatum*), *G. Ruprechtii* Pobed. (*G. trifidum*).

Фенолкарбонові кислоти та кумарини досліджувались у видах: *G. palustre*, *G. Ruprechtii*, *G. maximum*, *G. uliginosum* (рис. 1). Хлорогенова кислота міститься у чотирьох видах, 3-p-кумароїлхінна, 5-p-кумароїлхінна та ізохлорогенові (а,в,с) кислоти – у двох. Умбеліферон знайдено у чотирьох видах, скополетин – у двох.

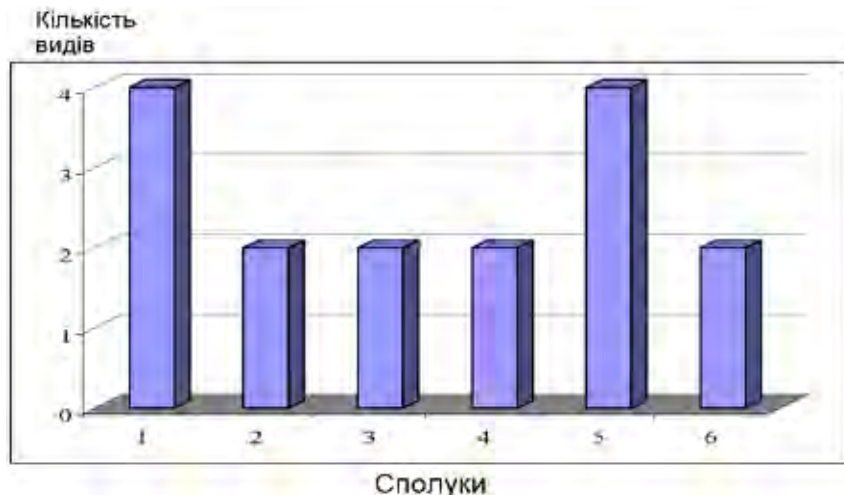


Рис. 1. Зустрічаємість фенолкарбонових кислот та кумаринів серед видів секції 8. *Aparinoides* (Jord.) Gren

Примітка: 1. Хлорогенова кислота, 2. Ізохлорогенові (а,в,с) кислоти, 3. 3-р-Кумароїлхінна кислота, 4. 5-р-Кумароїлхінна кислота, 5. Умбеліферон, 6. Скополетин.

Флавоноїди досліджувались у видах: *G. palustre*, *G. krymense*, *G. Ruprechtii*, *G. maximum*, *G. uliginosum* (рис.2.). Серед флавоноїдів у п'яти видах виявлено ізорутин, у двох – рутин, гіперозид, ізоройфолін, діосметин-7-ксилозилглюкозид, палюстрозид, у одному – космосіїн, астрагалін, цинарозид, ізокверцитрин, кемпферол-3-рутинозид, лютеолін-7-арабінозилглюкозид, лютеолін-7-арабінозилглюкозидо-4'-глюкозид.

Вміст антрахінонів досліджувався у двох видах секції – *G. palustre* та *G. uliginosum* (рис.3).

Встановлено, що пурпурин, рубіадин та пурпурин-3-карбонова кислота містяться в обох досліджуваних видах. Решту сполук виявлено лише в одному з досліджуваних видів.

Секція 9. *Asperuloides* Pobed. Віночок короткодзвоникovidний, білий, з лопастями, коротшими за трубочку, рильце кулясте; плоди голі, гладкі або зморшкуваті; листки нитковидні, лінійні, або яйцевидно-ланцетні; середні стеблові по 6-10 в мутовці. Нараховує 8 видів: *G. rivale* (Sibth. Et Smith) Griseb. (Asp.), *G. biebersteinii* Ehrend. (Asp. galioides, *G. galioides*), *G. campanulatum* Vill. (Asp., *G. glaucum*), *G. octonarium* (Klok.) Soy, *G. volhynicum* Pobed., *G. xeroticum* (Klok.) Soy, *G. tinctorum* (L.) Scop., *G. pseudorivale* Tzvelev.

Вміст біологічно активних речовин (БАР) досліджувався у видах: *G. tinctorum*, *G. biebersteinii*, *G. volhynicum*, *G. campanulatum*, *G. rivale*, *G. Pseudorivale* (рис. 4).

Кількість видів

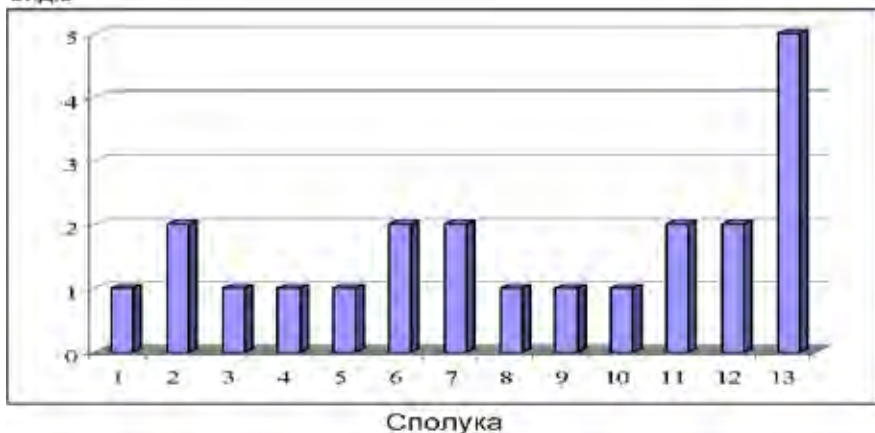


Рис. 2. Зустрічаємість флавоноїдів серед видів секції 8. *Aparinoides* (Jord.) Gren
Примітка: 1. Космосїн, 2. Ізоройфолін, 3. Цинарозид, 4. Лютеолін-7-арабінозилглюкозид, 5. Лютеолін-7-арабінозилглюкозидо-4'-глюкозид, 6. Палюстрозид, 7. Діосметин-7-кислизилглюкозид, 8. Астрагалін, 9. Кемпферолу-3-рутинозид, 10. Ізокверцитрин, 11. Гіперозид, 12. Рутин, 13. Ізорутин.

Кількість видів

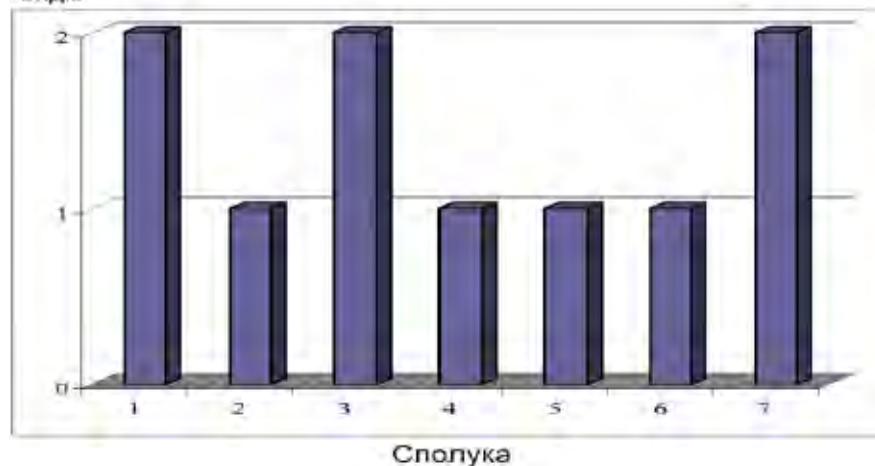


Рис. 3. Зустрічаємість антрахінонів серед видів секції 8. *Aparinoides* (Jord.) Gren
Примітка: 1. Пурпурин, 2. Псевдопурпурин, 3. Рубіадин, 4. Рубіадин-3-О-в-примверозид, 5. Луцидин, 6. Луцидин-3-О-β-примверозид, 7. Пурпурин-3-карбонова кислота.

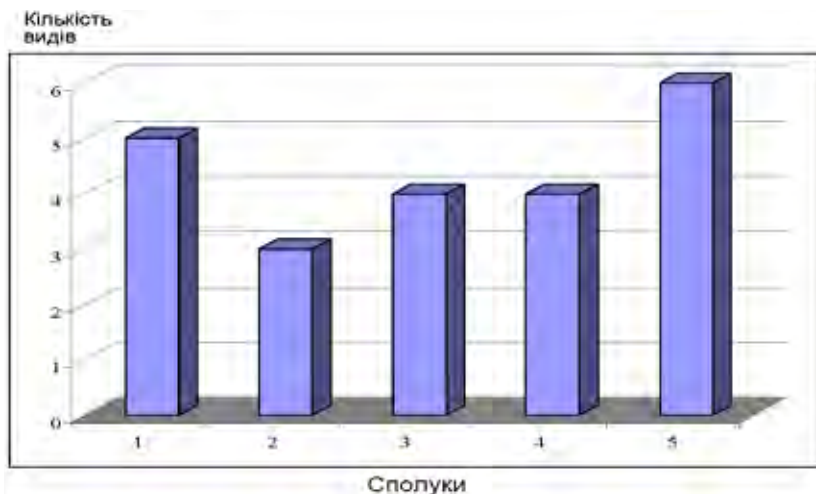


Рис. 4. Зустрічаємість фенолкарбонових кислот та кумаринів серед видів секції 9. *Asperuloides* Poved

Примітка: 1. Хлорогенова кислота, 2. Ізохлорогенові (а,в,с) кислоти, 3. 3-р-Кума-роїлхінна кислота, 4. 5-р-Кумароїлхінна кислота, 5. Умбеліферон.

Виявлено, що хлорогенова кислота міститься у п'яти видах; у чотирьох виявлено 3-р-кумароїлхінну та 5-р-кумароїлхінну кислоти, у трьох – ізохлорогенові кислоти; умбеліферон знайдено у шести видах, скополетин відсутній.

Серед флавоноїдів ізорутин виявлено у п'яти видах, ізоройфолін – у чотирьох, лише у двох видах знайдено цинарозид, лютеолін-7-арабінозилглюкозидо-4'-глюкозид, кемпферолу 3-рутинозид та гіперозид. Решта сполук є специфічними і зустрічаються лише в одному з шести досліджуваних видів (рис.5).

Антрахінони досліджувались в 3-х видах: *G. tinctorum*, *G. biebersteinii*,

G. campulatum (рис.б). При цьому у всіх видах знайдено луцидин-3-О-в-примверозид, у 2-х видах виявлено руберитринову кислоту та луцидин, решта сполук – тільки в одному з 3-х досліджуваних видів.

Секція 10. *Leptogalum* Lange. Багаторічні трави з низькими, гладкими, рідше зворотно шорсткуватими, прямими або лежачими стеблами, які утворюють дернинки. Напівзонтики стоячі, рихлі або зібрані в зонтиковидні волоті; квітки двостатеві; листки по 6-8 в мутовці, з 1 жилкою, загострені на верхівці; плоди прямі, голі, мають зернисту поверхню. До секції відносяться *G. herscynicum* Weig. (*G. saxatile*), *G. bellatulum* Klok. (*G. pawlowskii* Kusowa, *G. anysophyllon*), *G. pumilum* Murr.

Фенолкарбонові кислоти, кумарини та флавоноїди досліджувались у видах *G. herscynicum* та *G. bellatulum*. Встановлено, що у обох видах міститься хлорогенова кислота (рис.7). Решта фенолкарбонових кислот та кумарини зустрічаються тільки у одному з досліджуваних видів.

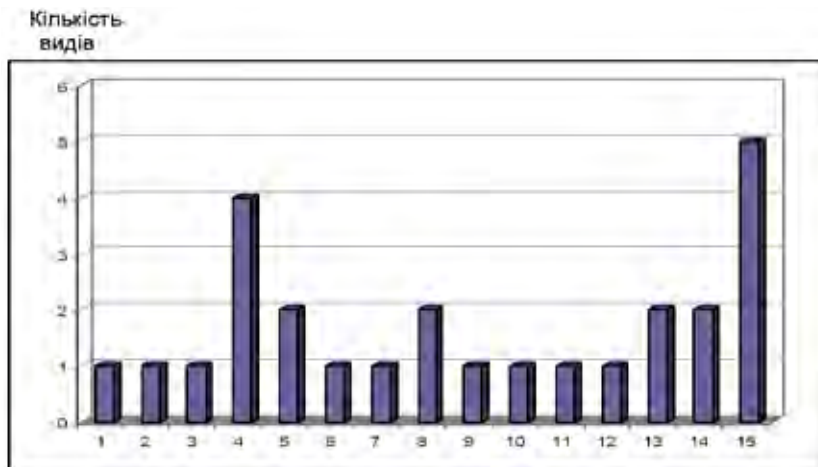


Рис. 5. Зустрічаємість флавоноїдів серед видів секції 9. *Asperuloides* Pobed
Примітка: 1. Кемпферол, 2. Кверцетин, 3. Космосіїн, 4. Ізоройфолін, 5. Цинарозид, 6. Лютеолін-7-арабінозилглюкозид, 7. Лютеолін-7-глюкозоарабінозид, 8. Лютеолін-7-арабінозилглюкозидо-4'-глюкозид, 9. Діосметин-7-О-β-D-глюкозид, 10. Палюстрозид, 11. Діосметин-7-О-ксилоглюкозид, 12. Кемпферолу глюкозид, 13. Кемпферолу 3-рутинозид, 14. Гіперозид, 15 Ізорутин.

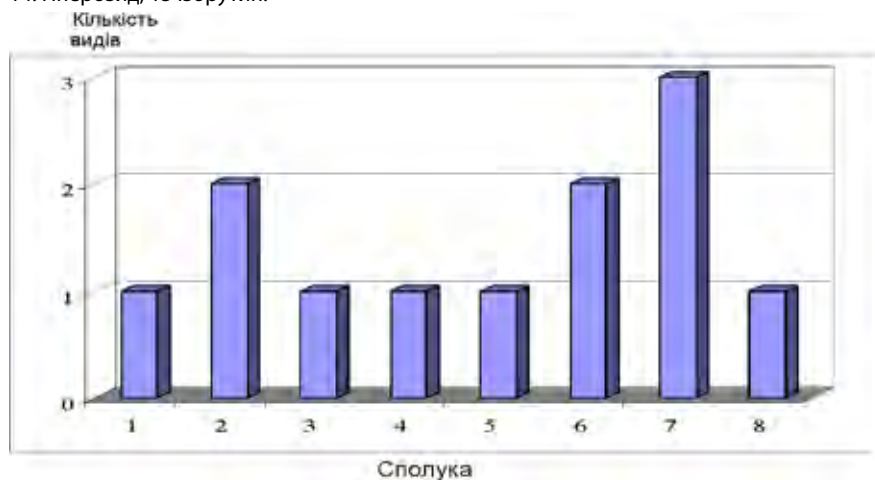


Рис. 6. Зустрічаємість антрахінонів серед видів секції 9. *Asperuloides* Pobed
Примітка: 1. Алізарин, 2. Руберитринова кислота, 3. Рубіадин, 4. Рубіадин-3-О-β-примверозид, 5. 1-Метилрубіадин-3-О-β-примверозид, 6. Луцидин, 7. Луцидин-3-О-β-примверозид, 8. Пурпурин-3-карбонової кислоти 1-О-β-примверозид.

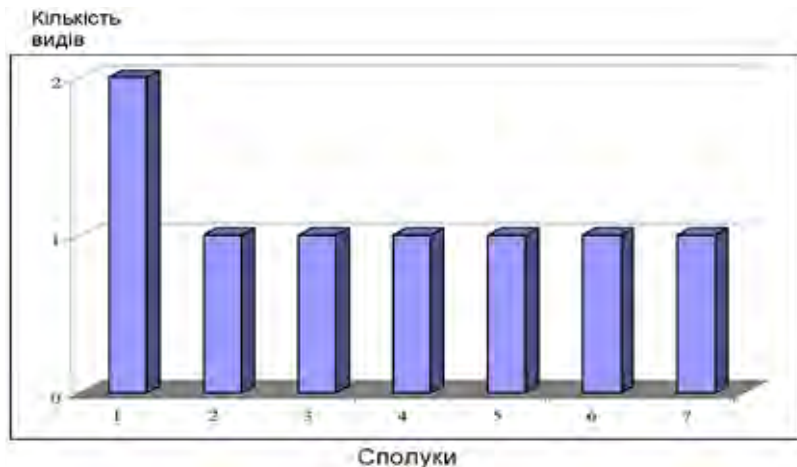


Рис. 7. Зустрічаємість фенолкарбонових кислот та кумаринів серед видів секції 10. *Leptogalium* Lange.

Примітка: 1. Хлорогенова кислота, 2. Неохлорогенова кислота, 3. Ізохлорогенові (а,в,с) кислоти, 4. 3-р-Кумароїлхінна кислота, 5. 5-р-Кумароїлхінна кислота, 6. Умбеліферон, 7. Скополетин.

Виявлені флавоноїди зустрічаються також лише в одному з досліджуваних видів (рис.8).

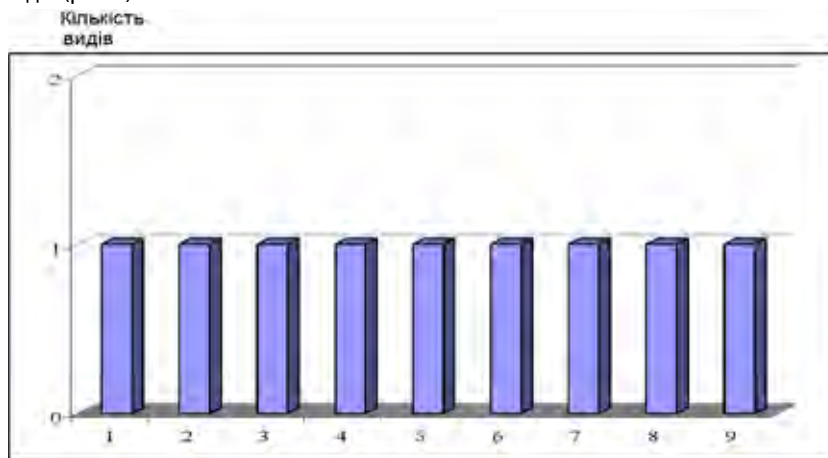


Рис.8. Зустрічаємість флавоноїдів серед видів секції 10. *Leptogalium* Lange

Примітка: 1. Лютеолін, 2. Цинарозид, 3. Лютеолін-7-О-диглюкозид, 4. Лютеолін-7-О-галактозид, 5. Астрагалін, 6. Кемпферолу 3-рутинозид, 7. Ізокверцитрин, 8. Гіперозид, 9. Ізорутин.

Антрахінони досліджувались у видах *G. hersyunicum* та *G. pumilum*. У одному виді зустрічаються 1-метокси-2-метилантрахінон, ксантопурпурин, (рис.9). Решта сполук виявлені у обох видах.

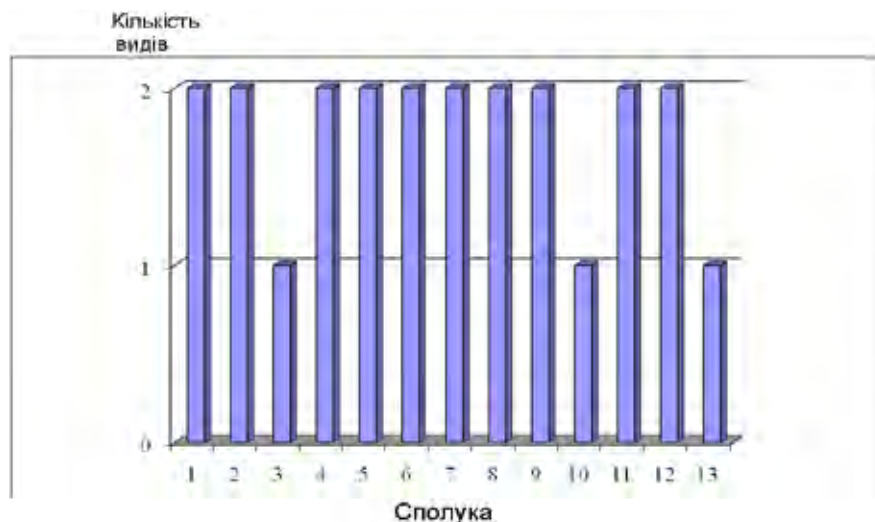


Рис.9. Зустрічаємість антрахінонів серед видів секції 10. *Leptogalium* Lange
Примітка: 1. 2-Гідроксиантрахінон, 2. 1-Гідрокси-2-метилантрахінон, 3. 1-Метокси-2-метилантрахінон, 4. Алізарин, 5. 1-Метилалізарин, 6. 2-Метилалізарин, 7. Пурпурин, 8. Псевдопурпурин, 9. Ксантопурпурин, 10. Диметилксантопурпурин, 11. Рубіадин, 12. Луцидин, 13. Пурпурин-3-карбонова кислота.

Отже, у видах секцій *Aparinoides*, *Asperuloides*, *Leptogalium* міститься хлорогенова, ізохлорогенові (а,в,с), 3р- і 5р-кумароїлхініні кислоти та умбеліферон. Скополетин не виявлено у видах секції *Asperuloides*.

Флавоноїди усіх досліджуваних секцій представлені глікозидами кверцетину, кемпферолу та лютеоліну. У видах всіх секцій міститься ізорутин. Для видів секцій *Aparinoides*, *Asperuloides* спільними є також глікозиди діосметину.

Антрахінони містяться лише в підземних органах, вони представлені рубіадином, луцидином, пурпурином та їх примверозидами.

ВИСНОВКИ

В результаті дослідження виявлено, що фенольні комплекси видів секцій 8-10 *Aparinoides* (Jord.) Gren., *Asperuloides* Pobed., *Leptogalium* Lange. представлені фенолкарбоновими кислотами – хлорогеновою, яка є типовою для всіх секцій, ізохлорогеновими (а,в,с), 3р- і 5р-кумароїлхінініми; кумаринами – умбеліфероном, який є типовим для представників всіх секцій, скополетин виявлено у видах секції *Aparinoides* та *Leptogalium*; флавоноїдами – кемпферолом, кверцетином і лютеоліном та їх глікозидами; антрахінонами – пурпурином, рубіадином, луцидином та їх примверозидами.

Література

1. Горяча О.В., Ільїна Т.В., Ковальова А.М. Фенольні сполуки *Galium hercynicum* Weigel. Актуальні питання створення нових лікарських засобів. Тези доповідей всеукраїнської науково-практичної конференції студентів та молодих вчених (21-22 квітня 2010 р.). Х.: Вид-во НФаУ. 2010.
2. Ільїна Т.В. До хемотаксономії видів роду *Galium* L. (секції *Depauperata* Pobed., *Hyalea* (Griseb.) Ehrend., *Sutogalia* Pobed., *Brachyantha* (Boiss.) Pobed.). Повідомлення I. Вісник фармації. 2012, 1: 47-50.
3. Ільїна Т.В., Горяча О.В., Ковальова А.М. Дослідження ефірної олії трави підмаренника герцинського. Фармація України. Погляд у майбутнє. Матеріали VII Нац. з'їзду фармацевтів України (Харків, 15–17 верес. 2010 р.). У 2 т. Х.: НФаУ. 2010, 1.
4. Растительные ресурсы СССР: Цветковые растения, их химический состав, использование; Семейства *Caprifoliaceae-Plantaginaceae*. Л.:Наука. 1990.
5. Ильина Т.В., Ковалева А.М., Горячая О.В., Комиссаренко А.Н. Терпеноиды и ароматические соединения эфирных масел травы *Galium hercynicum* Weigel. и травы *Galium humifusum* Vieb. Химия природных соединений. 2011, 1: 115-116.
6. Ковалева А.М., Сидора Н.В., Ильина Т.В., Комисаренко А.Н. Фенольные соединения нефармакопейных растений и перспективы их применения в медицине. Фенольные соединения: фундаментальные и прикладные аспекты. Институт физиологии растений им. К.А. Тимирязева РАН. Москва: Научный мир. 2010: 329-337.

Т.В. Ильина

К хемотаксономии видов рода *Galium* L. (секции *Aparinoides* (Jord.) Gren., *Asperuloides* Pobed., *Leptogalium* Lange).

Сообщение III

Национальный фармацевтический университет, Харьков

Вступление. Представители рода *Galium* L. семейства мареновые *Rubiaceae* одни из наиболее распространенных во флоре Украины. Однако, вопросы систематики рода до конца не выяснены.

Цель. Дальнейшее хемотаксономическое изучение видов рода *Galium* L.

Результаты. Приведены данные результатов критического анализа первоисточников и результатов собственных исследований представителей секций *Aparinoides* (Jord.) Gren., *Asperuloides* Pobed., *Leptogalium* Lange. семейства *Rubiaceae*.

Выводы. Выявлены основные типы компонентов фенольных комплексов: фенолкарбоновых кислот – хлорогеновая и изохлорогеновые, 3r- и 5r-кумароилхинные; гидроксикумаринов – умбелиферон; флавонов – лютеолин, диосметин и их гликозиды; флавонолов – кемпферол, кверцетин и их гликозиды; антрахинонов – рубиадин, лудицин, пурпурин и их гликозиды. Установлены наиболее типичные соединения и вещества-маркеры для видов исследуемых секций.

Ключевые слова: подмаренники, фенольные соединения, хемотаксономия.

Revisited chemotaxonomy of Galium Genus species (sections of Aparinoides (Jord.) Gren., Asperuloides Pobed., Leptogalium Lange.). Report III

National Pharmaceutical University, Kharkiv

Introduction. The representatives of Galium L. genus of the Rubiaceae family are amongst the most widespread species in Ukraine's flora. However, the question of the genus taxonomy has not been completely resolved.

Aim. Further chemotaxonomical analysis of Galium L. genus species.

Results. Presented are the results of critical analysis of original sources and results of own studies of representatives of Aparinoides (Jord.) Gren., Asperuloides Pobed., Leptogalium Lange. sections of Rubiaceae family.

Conclusion. The main types of phenolic complexes' components have been identified: phenolcarbonic acids – chlorogenic and isochlorogenic, 3p- and 5p-coumaroylchinic; hydroxycoumarins – umbeliferone; flavones – luteolin, diosmetin and their glycosides; flavonols – campferol, quercetin and their glycosides; anthraquinones – rubiadin, lucidine, purpurine and their glycosides. The marker-substances as well as compounds most typical of the studied species have been established.

Key words: bedstraws, phenolic compounds, chemotaxonomy.

© КОЛЕКТИВ АВТОРІВ, 2013

С.Г. Ісаєв, Г.О. Єрьоміна, Н.Ю. Шевельова,

З.Г. Єрьоміна, І.А. Сокуренко

СИНТЕЗ, БУДОВА ТА БІОЛОГІЧНА АКТИВНІСТЬ 3-НІТРО-N-ФЕНІЛАНТРАНІЛАТІВ 9-АМІНО-2-МЕТОКСИ-5-НІТРОАКРИДИНІЮ

Національний фармацевтичний університет, м. Харків

Вступ. Попередні дослідження виявили біологічно активні речовини серед похідних 9-аміноакридину.

Мета. Синтез солей, які містять у своєму складі як катіонну частину – 9-аміно-2-метокси-5-нітроакридин, так і аніонну – заміщені 3-нітро-N-фенілантранілові кислоти.

Матеріали та методи. Синтез солей був здійснений на кафедрі медичної хімії НФаУ. Біологічний скринінг нових сполук проведений на кафедрі мікробіології, вірусології та імунології НФаУ.

Результати. Здійснено синтез 9-аміно-2-метокси-5-нітроакридинію 3-нітро-N-фенілантранілатів. Будову 10 синтезованих сполук підтверджено даними елементного аналізу та ІЧ-спектрів. Чистоту контролювали методом тонкошарової хроматографії. Встановлено, що синтезовані речовини проявляють бактеріостатичну, діуретичну, протизапальну та анальгетичну активність. За класифікацією К.К.Сидорова, синтезовані речовини при внутрішньошлунковому введенні належать до класу малотоксичних сполук ($DL_{50}=3000-6500$ мг/кг).

Висновок. Дослідження свідчать про перспективність пошуку біологічно активних речовин у даному ряду сполук.

Ключові слова: синтез, солі 9-аміноакридинію, фармакологічна активність.