



Н.В. Сидора¹, А.М. Ковальова¹, А.М. Комісаренко¹, М.Ф. Гончаров²

Хромато-мас-спектрометричне дослідження ліпофільних сполук глідів представників секції *Tenuifoliae* Sarg.

¹Національний фармацевтичний університет, м. Харків, Україна,

²Курський медичний університет, Російська Федерація

Ключові слова: глід, квітки, ліпофільні сполуки.

Ключевые слова: боярышник, цветки, липофильные вещества.

Key words: hawthorn, flours, lipophilic compounds.

Хромато-мас-спектрометричним методом вперше здійснено порівняльне дослідження ліпофільних сполук квіток *C. densiflora* Sarg., *C. festiva* Sarg. і *C. flabellata* (Bosc) C. Koch. секції *Tenuifoliae* Sarg. У результаті в сировині ідентифіковано 51 сполуку різної хімічної будови: терпеноїди, вищі вуглеводні та спирти, похідні амінокислот, альдегіди, вищі жирні кислоти. Встановлено, що в квітках *C. densiflora* терпеноїди складають 8,9% від суміші, домінуючими сполуками є ліналоол (21,6%), α -терпенеол (20,2%) та гераніол (19,7%); у *C. festiva* Sarg. – (12,7%), мажорна сполука – сквален (70,6%); у *C. flabellata* (Bosc) C. Koch – (6,6%), мажорні сполуки – сквален (95,9%) та гексагідрофарнезиллацетон (9,8%). Оригінальними сполуками для *C. densiflora* є 2-гексеналь (0,3%), дигідрометилжасмонат (0,4%) та фітол (0,3%); для *C. festiva* Sarg. – фарнезол (8,4%); для *C. flabellata* (Bosc) C. Koch – *n*-цимен-8-ол (1,8%) та *cis*-ліналоолоксид (1,3%).

Хромато-мас-спектрометрическим методом впервые проведено сравнительное исследование липофильных веществ цветков *C. densiflora* Sarg., *C. festiva* Sarg. и *C. flabellata* (Bosc) C. Koch. секции *Tenuifoliae* Sarg. В результате в сырье идентифицировано 51 вещество различного химического строения: терпеноиды, высшие углеводороды и спирты, производные аминокислот, альдегиды, высшие жирные кислоты. Установлено, что в цветках *C. densiflora* терпеноиды составляют 8,9% от смеси, доминирующими соединениями являются линалоол (21,6%), α -терпинеол (20,2%) и гераниол (19,7%); в *C. festiva* Sarg. – 12,7%, мажорное соединение – сквален (70,6%); в *C. flabellata* (Bosc) C. Koch – 8,4%, доминирующие – сквален (95,9%) и гексагидрофарнезиллацетон (9,8%). Оригинальными соединениями для *C. densiflora* являются 2-гексеналь (0,3%), дигидрометилжасмонат (0,4%) и фитол (0,3%); для *C. festiva* Sarg. – фарнезол (8,4%); для *C. flabellata* (Bosc) C. Koch – *n*-цимен-8-ол (1,8%) и *cis*-линалоолоксид (1,3%).

For the first time in a comparative investigation of lipophilic compounds of flowers *C. densiflora* Sarg., *C. festiva* Sarg. and *C. flabellata* (Bosc) C. Koch. *Tenuifoliae* Sarg. section by Gas chromatography–mass spectrometry were carried out. In results in plant raw material 51 compounds of different chemical structure were identify: terpenoids, higher hydrocarbons and spirits, amino acids derivatives, aldehydes, higher fatty acids. It was found that in flowers of *C. densiflora* Sarg. terpenoids content is 8,9% from mixture, domination are linalool (21,6%), α -terpineole (20,2%) and geraniol (19,7%); *C. festiva* Sarg. – (12,7%), domination *squalene* (70,6%); *C. flabellata* (Bosc) C. Koch – (8,4%), the dominant compounds *squalene* (95,9%) and hexahydro farnesyl acetone (9,8%). Character compounds of *C. densiflora* are 2 – hexenal (0,3%), *methyl dehydro-jasmonate* (0,4%) and *phytol*. (0,3%); *C. festiva* Sarg. – *farnesol* (8,4%); *C. flabellata* (Bosc) C. Koch - *p*-cymene-8-ol (1,8%) and *cis*-linalool oxide (1,3%).

За морфолого-анатомічними ознаками рід *Crataegus* L. поділяється на 25 секцій, що належать до різних географічних груп: східно-азійської (*Henryanae* Sarg., *Pinnatifidae* Zbl., *Cuneatae* Rehd., *Azaroli* Loud.); східно-азійської та східноєвропейської (*Sanguinea* Zbl., *Pentagyna* C.K.Schneid.), західноєвропейської (*Oxyacantha* Loud.); північноамериканської (*Douglasii* Lindl., *Molles* Sarg., *Tenuifoliae* Sarg., *Rotundifoliae* Ettl., *Virides* Sarg., *Cruss-Galli* Loud., *Punctatae* Loud., *Parvifoliae* Loud., *Flavae* Loud., *Macracanthae* Loud., *Dilatatae* Sarg., *Coccinea* Loud., *Pruinosae* Sarg., *Intricatae* Sarg., *Brevispinae* Beadle., *Microcarpa* Loud., *Cordatae* Beadle); південноамериканської (*Mexicanae* Loud.); південноєвропейської (*Azaroli* Loud.) [3]. Для фітохімічного дослідження обрано 12 видів глідів, що належали до різних ботанічних секцій та розповсюджені

на території України як у дикому вигляді, так і в культурі [4]. Одним із таких видів став глід віялоподібний – *Crataegus flabellata* (Bosc) C. Koch. Це представник секції *Tenuifoliae* Sarg. північноамериканської групи [7]. При фітохімічному дослідженні в листях і плодах цього виду встановлено не менше 40 сполук переважно фенольної природи, серед яких ідентифіковано флавоноїди, гідроксикоричні кислоти та кумарин [1,2]. Проте склад інших класів біологічно активних речовин (БАР) гліду віялоподібного вивчено недостатньо.

Мета роботи

Для розширення відомостей щодо хімічного складу *C. flabellata* здійснити дослідження ліпофільних сполук квіток. Поряд с глідом віялоподібним досліджували інші представники секції *Tenuifoliae* Sarg. *C. festiva* Sarg. та *C. densiflora* Sarg.

Матеріали і методи дослідження

Для дослідження використовували сухі квітки глодів, зібрані в ботанічному саду Національного університету ім. В.Н. Каразіна у травні 2011 р. За допомогою старшого наукового співробітника В.І. Шатровської проводили визначення видів на належність. Якісний склад і кількісний вміст ліпофільних компонентів квіток визначали хромато-мас-спектрометричним методом [5,6]. Наважку (0,5–5 г) поміщували у віалу на 20 мл та додавали внутрішній стандарт – тридекан, з подальшим розрахунком отриманої концентрації внутрішнього стандарту, яку використовували для розрахунків. Дослідження проводили на хроматографі Agilent Technology HP6890 GC з мас-спектрометричним детектором 5973N. Умови аналізу: хроматографічна колонка кварцова, капілярна HP-5MS. Довжина колонки – 30 м, внутрішній діаметр – 0,25 мм. Газ-носії – гелій. Швидкість руху газу-носія – 1 мл/1 хв.

Об'єм проби – 2 мкл. Введення проби splitless, тобто без розділення потоку. Швидкість введення проби – 1,2 мл/1 хв протягом 0,2 хв. Температура термостату – 50°C з програмуванням 4°/хв до 220°C. Температура детектора і випарювача – 250°C.

Результати та їх обговорення

Отримані спектри розглядали як на основі загальних закономірностей фрагментації молекул органічних сполук під дією електронного удару, так і порівнянням результатів з даними мас-спектральної бібліотеки NIST05 та WILEY 2007 з загальною кількістю спектрів понад 470 000 у поєднанні з програмами для ідентифікації AMDIS і NIST. У результаті у квітках *C. densiflora* встановлено 50 сполук, 40 з яких ідентифіковано; у квітках *C. festiva* виду встановлено 42 сполуки, 31 з яких ідентифіковано; у квітках *C. flabellata* встановлено 53 сполук, з яких ідентифіковано 45 (рис. 1,2,3; табл. 1).

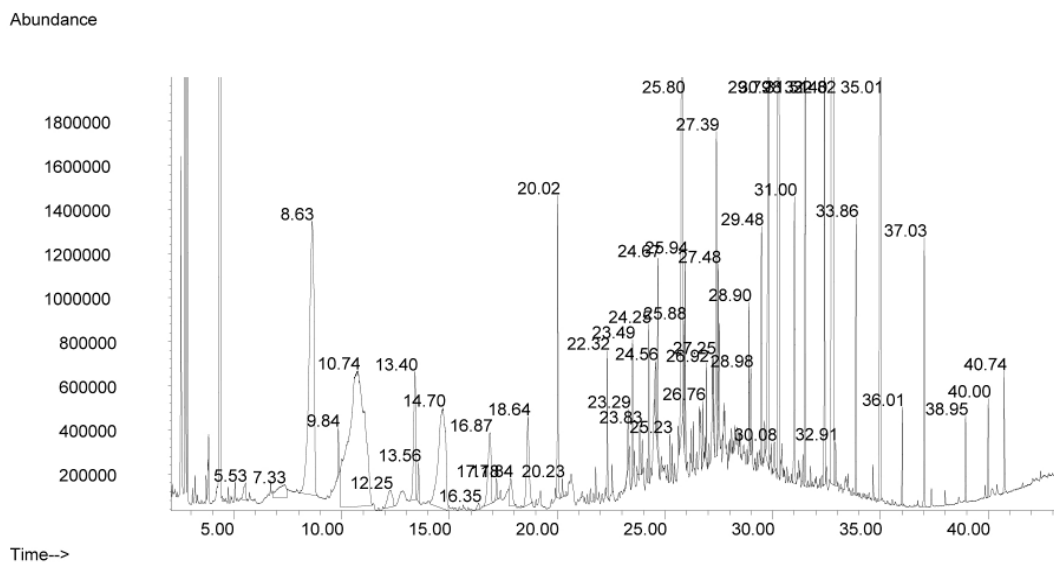


Рис. 1. Схема хроматограми ліпофільних сполук квіток *C. densiflora*.

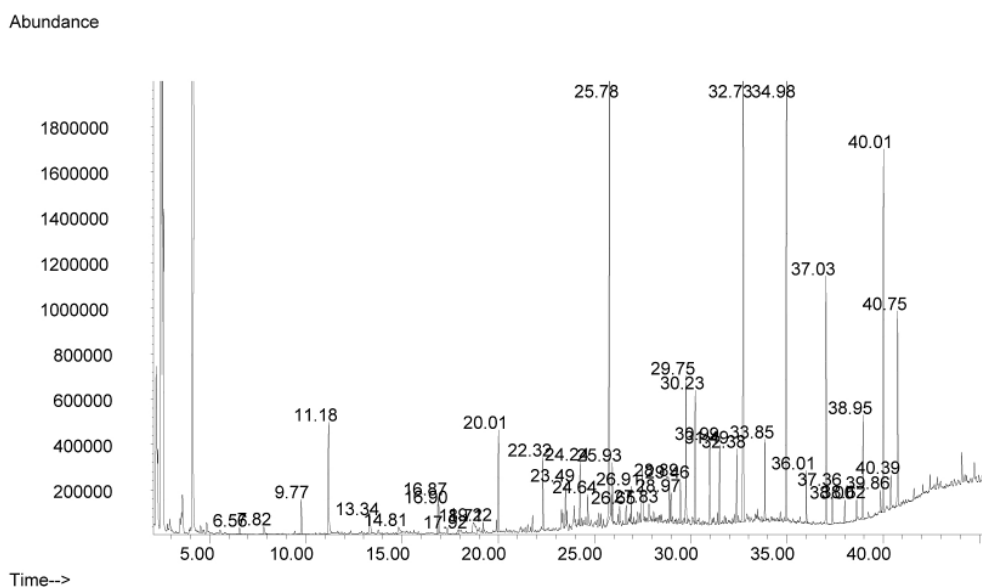


Рис. 2. Схема хроматограми ліпофільних сполук квіток *C. festiva*.

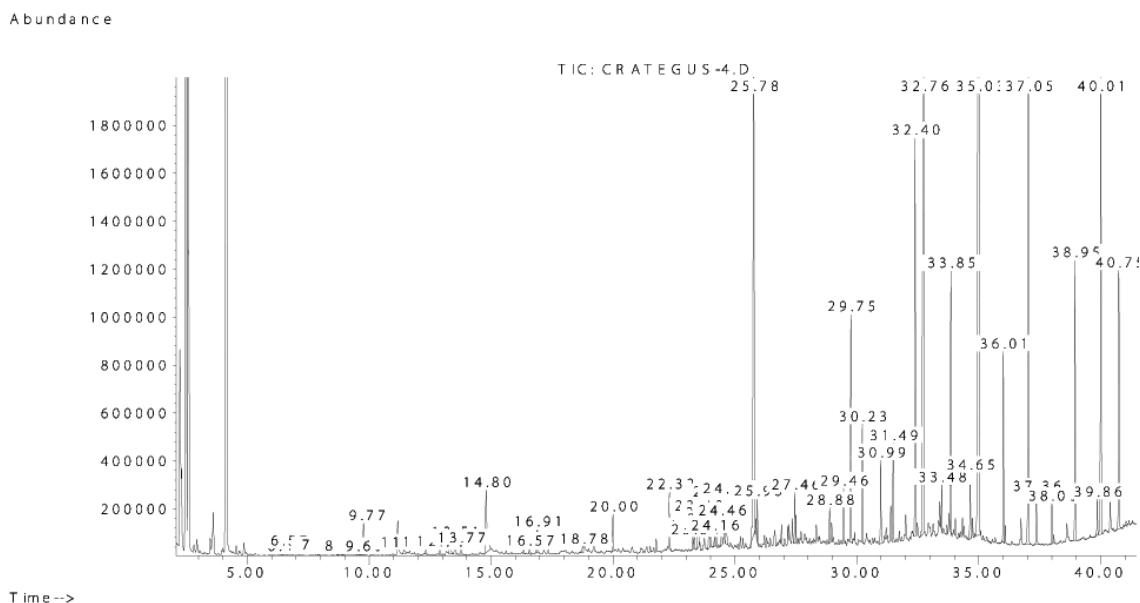


Рис. 3. Схема хроматограми ліпофільних сполук квіток *C. flabellata*.

Таблиця 1

Результати хромато-мас-спектрометричного дослідження квіток глідів

№	Назва сполуки	Час утримування	Кількісний вміст(мг/кг)		
			<i>C. densiflora</i> Sarg.	<i>C. festiva</i> Sarg.	<i>C. flabellata</i> (Bosc) C. Koch
Ароматичні сполуки					
1	бензальдегід	8,62-8,76	297,2		1,1
2	фенілацетальдегід	11,42			5,5
3	бензилціанід	14,69-14,8	160,5	11,4	83,1
Терпени і терпеноїди					
4	цис-ліналоолоксид	12,9			4,3
5	транс-ліналоолоксид	12,24-12,32	18,3		3,4
6	ліналоол	13,31-13,4	51,4		15,9
7	терпінен-4-ол	16,33-16,35	3,0		3,2
8	пара-цимен-8-ол	16,57			5,9
9	α-терпінеол	16,86-16,87	47,9	24,0	19,5
10	нерол	17,83-17,92	17,7	6,5	
11	гераніол	18,63-18,78	46,8	23,3	6,4
12	геранілацетон	23,28	8,8		10,8
13	фарнезол	27,82		18,8	
14	гексагідрофарнезилацетон	29,45-29,47	31,2	19,1	32,8
15	скален	39,99-40,01	12,5	157,8	319,8
Похідні амінокислот					
16	метилвалін	7,33-7,84	25,6	7,3	3,3
17	метилізолейцин	10,73-11,18	476,5	73,6	31,4
18	дигідрометилжасмонат	26,76	10,8		
Вуглеводні, жирні кислоти та їх ефіри. Інші сполуки					
19	транс-2-гексеналь	5,52	8,7		
20	нонан	6,55		4,4	5,3
21	декан	9,77-9,83	8,0		22,8
22	ундекан	13,34		20,7	
23	нонаналь	13,55	8,5		
24	2,6-диметилциклогексанол	13,76			7,4

Продовження таблиці 1

25	додекан	16,9		16,3	16,2
26	деканаль	17,17	4,7		
27	додеканаль	20,23	3,4		
28	тетрадекан	22,31-22,32	20,5	33,1	32,6
29	додеканол	23,82	11,0		
30	β -іонон	23,93			19,8
31	β -іонон-5,6-епоксид	23,99			13,2
32	тридеканон-2	24,16			8,1
33	пентадекан	24,23-24,24	19,8	24,2	23,2
34	гептодекан	27,47	12,5		27,2
35	гексодекан	25,92-25,94	23,5	22,4	21,5
36	октодекан	28,89	18,7		17,4
37	нонадекан	30,22-30,28	218,6	53,6	62,0
38	фталат	29,75-31	45,2	66,3	55,3
39	ейкозан	31,49-31,51	64,6	33,4	53,8
40	хенейкозен-10	32,38-32,4	71,2	34,0	221,6
41	хенейкозан	32,73-32,81	591,4	443,6	1119,1
42	фітол	32,9	8,2		
43	етилліноленат	33,48			22,4
44	докозан	33,84-33,86	34,3	32,5	138,6
45	трикозен-9	34,64			46,6
46	трикозан	34,97-35,02	236,9	337,7	1637,0
47	тетракозан	36	12,2	21,2	104,0
48	пентакозан	37,03	35,4	105,0	440,6
49	гексакозан	38		10,3	22,4
50	гептокозан	38,94	10,8	46,8	158,7
51	нонакозан	40,74	15,9	92,4	152,6

Як видно з таблиці 1, у досліджуваних видах ідентифіковано 51 сполуку різної хімічної природи: у квітках *C. densiflora* Sarg. та *C. festiva* Sarg. – 37 сполук, у *C. flabellata* (Bosc) C.Koch. – 42 сполуки. Серед них ароматичні сполуки: бензальдегід, фенілацетальдегід, бензилціанід; терпеноїди і терпени: терпінен-4-ол, *n*-цимен-8-ол, α -терпінеол, ліналоол, цис-ліналоолоксид, транс-ліналоолоксид, транс-2-гексеналь, гераніол, геранілацетон, сквален, дигідрометилжасмонат, фарнезол, гексагідрофарнезилацетон, фітол; вищі вуглеводні та спирти; вищі жирні кислоти та їх ефіри: етиллінолеат; похідні амінокислот: метилвалін, метилізолейцин; альдегіди: деканаль, додеканаль, нонаналь.

У квітках *C. densiflora* Sarg. терпеноїдний вміст від суміші склав 8,9%, вищі вуглеводні та спирти – 58,8%, похідні амінокислот – 18,9%, альдегіди – 0,63%. Серед терпеноїдів за кількісним вмістом (від суми терпеноїдів) домінують ліналоол (21,6%), α -терпінеол (20,2%) та гераніол (19,7%). Оригінальними сполуками *C. densiflora* є транс-2-гексеналь (0,3%), дигідрометилжасмонат (0,4%) та фітол (0,3%).

У квітках *C. festiva* Sarg. терпеноїдний вміст від суміші склав 12,7%, вищі вуглеводні та спирти – 80,4%, похідні амінокислот – 4,6%, альдегіди – 1,2%. Серед терпеноїдів за кількісним вмістом домінують сквален (70,6%). Оригіналь-

ною сполукою *C. festiva* виявився фарнезол (8,4%).

У квітках *C. flabellata* (Bosc) C.Koch терпеноїдний вміст від суміші склав 6,6%, вищі вуглеводні та спирти – 90,1%, похідні амінокислот – 0,7%, альдегіди – 0,5%. Серед терпеноїдів за кількісним вмістом від суміші домінують сквален (95,9%) та гексагідрофарнезилацетон (9,8%). Індивідуальними сполуками сировини *C. flabellata* є *n*-цимен-8-ол (1,8%) та цис-ліналоолоксид (1,3%).

Висновки

1. Вперше здійснено порівняльне хромато-мас-спектрометричне дослідження ліпофільних сполук *Crataegus densiflora* Sarg., *Crataegus festiva* Sarg. та *Crataegus flabellata* (Bosc) C.Koch. секції *Tenuifoliae* Sarg.

2. Ідентифіковано 51 сполуку різної хімічної будови: ароматичні сполуки, терпеноїди, вищі вуглеводні та спирти, вищі жирні кислоти та їх ефіри, похідні амінокислот, альдегіди.

3. Визначено терпеноїдний вміст квіток, що від суміші компонентів склав для видів: *C. densiflora* Sarg. – 8,9%; *C. festiva* Sarg. – 12,7%; *C. flabellata* (Bosc) C.Koch. – 6,6%.

4. Для досліджуваних видів встановлено оригінальні сполуки: *C. densiflora* Sarg. – транс-2-гексеналь (0,3%), дигідрометилжасмонат (0,4%) і фітол (0,3%); *C. festiva* Sarg. – фарнезол (8,4%); *C. flabellata* (Bosc) C.Koch – *n*-цимен-8-ол (1,8%) та цис-ліналоолоксид (1,3%).

Список літератури

1. Поліфеноли листя видів роду *Crataegus* L. / Ковальова А.М., Сидора Н.В., Комісаренко А.М., Гончаров М.Ф. // Медична хімія. – 2008. – №3. – С. 110–112.
 2. Гончаров Н.Ф. Фенольные соединения североамериканских видов рода боярышник / Гончаров Н.Ф., Сидора Н.В., Ковалева А.М., Комисаренко А.Н. // Российский медико-биологический вестник имени академика Павлова. – 2008. – №3. – С. 150–154.
 3. Деревья и кустарники СССР / Под ред. С.И. Соколов. – М., 1954. – Т. 3. – С. 873.
 4. Флора УРСР / Под ред. Д.К. Зеров. – К., 1954. – Т. 4. – С. 49–79.
 5. Development in lipid analysis: some new extraction techniques and in situ transesterification / A.I. Carrapiso, C. García // Lipids. – 2000. – №35 (11). – P. 1167–1177.
 6. Direct resistively heated column gas chromatography (Ultrafast module-GC) for high-speed analysis of essential oils of differing complexities / C. Bicchi, C. Brunelli, C. Cordero, P. Rubiolo and others // J. Chromatogr. A. – 2004. – V. 1024. – №1–2. – P. 195–207.
 7. Phipps J.B. Origin and evolution of subfam. *Maloideae* (*Rosaceae*) / J.B. Phipps, K.R. Robertson // Syst. Bot. – 1991. – Vol. 16, №4. – P. 303–332
-

Відомості про авторів:

Сидора Н.В., к. фарм. н., доцент каф. фармакогнозії НФаУ.

Ковальова А.М., д. фарм. н., професор каф. фармакогнозії НФаУ.

Комісаренко А.М., д. фарм. н., професор каф. хімії природних сполук НФаУ.

Гончаров М.Ф., к. фарм. н., доцент каф. фармакогнозії КМУ.

Адреса для листування:

Сидора Наталя В'ячеславівна. 61054, м. Харків, вул. Гвардійців Широнінців, 29 А, кв. 139.

E-mail: sidora2005@rambler.ru

Надійшла в редакцію 04.04.2012 р.