

УДК 577.127.4: 582.734.4

С. В. КОВАЛЬОВ

Національний фармацевтичний університет

ФЛАВОНОЇДИ ОЖИНИ ШИРОКОВОЛОТЕВИДНОЇ

Наведено результати досліджень флавоноїдного складу пагонів ожини широковолотевидної. Вперше виділено та встановлено будову 8 сполук флавоноїдної природи, які ідентифіковані як лютеолін, кемпферол, кверцетин, астрагалін, кемпферол-3-О-арабінозид, ізокверцитрин, гіперозид, рутин.

Ключові слова: пагони, ожина, флавоноїди.

ВСТУП

Фармакологічна дія фітохімічних препаратів у багатьох випадках зумовлена не однією речовиною, а комплексом різних природних сполук, увагу з яких заслуговують фенольні сполуки, що зумовлюють різноманітний спектр дії лікарських засобів. Нашу увагу привернули рослини роду *Rubus*, родини розових (*Rosaceae*). До цього роду відносять ожину, малину та кістянку [1, 2, 3]. На території України зустрічається 19 видів ожини, з яких найпоширеніші ожина шорстка (*Rubus hirtus* *Weldst et Kit*), о. сиза (*R. caesius* *L.*), о. анатолійська (*R. anatolicus* *Focke*), о. широковолотевидна (*R. eurythrsiger* *Juz.*), о. біляста (*R. candicans* *Weihe*) [3]. Види ожини широко застосовуються у народній медицині як в'яжучі, протизапальні, тонізуючі, сечогінні, кровоспинні, проносні та блювотні засоби [6].

У фітохімічному плані найбільш вивчена ожина сиза, в ній знайдені гідроксикоричні кислоти, галова, елагова кислоти, флавоноїди [6]. Хімічний склад ожини широковолотевидної, яка широко зустрічається у АР Крим і може бути використана як додаткове джерело лікарської сировини для одержання фітозасобів, практично не вивчений.

Метою даної роботи є вивчення флавоноїдного складу пагонів ожини широковолотевидної (*R. eurythrsiger* *Juz.*), яка була заготовлена в АР Крим у 2010-2011 роках.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

Для виділення суми фенольних сполук з пагонів ожини широковолотевидної брали 1,0 кг повітряно-сухої сировини, подрібненої до частинок 2-3 мм, екстрагували методом перколяції 70 % спиртом етиловим. Одержаний витяг (10,0 л)

випарювали під вакуумом до 1,0 л водного залишку, який залишали на 10 годин за температури 5–10 °С для висадження хлорофілу та смол. Темно-зелений смолистий осад відокремлювали від водного залишку фільтруванням. Осад заливали 0,5 л гарячої води і після охолодження фільтрували. Фільтрат з'єднували з водним розчином, випарювали до 0,8 л залишку і додавали 1,5 л спирту етилового з метою висадження речовин білкової та полісахаридної природи. Очищений водний залишок послідовно обробляли хлороформом, етилацетатом та н-бутанолом. Отримані фракції випарювали до повного видалення розчинника. Таким чином, було одержано хлороформний, етилацетатний та н-бутанольний витяги, а також водний залишок. Якісний склад кожної фракції аналізували за допомогою паперової хроматографії та хроматографії в тонкому шарі сорбенту з використанням хромогенних реактивів.

Для виділення індивідуальних компонентів використали хроматографію на колонках поліамідного сорбенту, силікагелю марки LS 100/250 та препаративну хроматографію на папері і в тонкому шарі сорбенту, рехроматографію, дробну кристалізацію. Для розділення етилацетатної фракції на індивідуальні компоненти використовували колонкову хроматографію на поліамідному сорбенті. Випарений етилацетатний витяг (20,0 г) наносили на колонку поліамідного сорбенту (d = 5 см, h = 90 см) та проводили елювання хлороформом та його сумішшю зі спиртом етиловим, збільшуючи концентрацію останнього. Якісний вміст фракцій контролювали хроматографією на папері в системах н-бутанол–оцтова кислота–вода (4:1:2), 15 % оцтова кислота, н-бензол–етилацетат–оцтова кислота–вода (50:50:1:1), формамід–етанол (1:3). Однотипні фракції з'єднували, випарювали до

© С. В. Ковальов, 2013

сухого залишку, розчиняли у мінімальній кількості 96 % спирту етилового або метанолу і залишали для кристалізації. Основні флавоноїди, які входили до складу фракцій, виділяли повторною хроматографією на колонці поліаміду, дробною кристалізацією і препаративною хроматографією на папері. В результаті було виділено 8 флавоноїдів, умовно позначених як речовини 1-8.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Виділені сполуки ідентифікували за допомогою фізико-хімічних (УФ-, ІЧ-, ПМР-спектроскопії), хімічних та біохімічних методів аналізу. Співставлення отриманих даних з літературними та з достовірними зразками дозволило ідентифікувати сполуку 1 з кемпферолом, 2 – з кверцетином, 3 – з астрагаліном, 4 – кемпферол-3-О-арабінозидом, 5 – з лютеоліном, 6 – з ізокверцитрином, 7 – з гіперозидом, 8 – з рутином [5-10].

Кверцетин: $C_{15}H_{10}O_7$; т. пл. 310-312°C (метанол); УФ (λ_{max} , нм): 256, 370; ІЧ-спектр (КВр, ν_{max} , cm^{-1}): 1665 (C=O), 3385, 3300 (ОН), 1612, 1650, 1518 (C=C). Спектр ЯМР¹H (DMSO-d₆, 100 МГц, δ , м. ч., J/Гц): 7,68, 7,58 (д. 2,5) (Н-2', Н-6), 6,80 (д. 8,0) (Н-3', Н-5'), 6,43 (д. 2,5) (Н-8), 6,10 (д. 2,5) (Н-6).

Лютеолін: $C_{15}H_{10}O_6$; т. пл. 327-329°C (метанол); УФ (λ_{max} , нм): 256, 352; ІЧ-спектр (КВр, ν_{max} , cm^{-1}): 1660 (C=O), 3410 (ОН), 1610, 1580, 1510, 1440 (C=C). Спектр ЯМР¹H (DMSO-d₆, 100 МГц, δ , м. ч., J/Гц): 7,32 м. (Н-2', Н-6'), 6,82 (д. 8) (Н-3', Н-5'), 6,38 с. (Н-3), 6,24 (д. 2,5) (Н-8), 6,16 (д. 2,5) (Н-6).

Кемпферол: $C_{15}H_{10}O_6$; т. пл. 274-276 °С (метанол); УФ (λ_{max} , нм): 368, 266; ІЧ-спектр (КВр, ν_{max} , cm^{-1}): 1659 (C=O), 3370, 3200 (ОН, -ОСН₃*), 1615, 1600, 1568, 1510 (C=C). Спектр ЯМР¹H (DMSO-d₆, 100 МГц, δ , м. ч., J/Гц): 7,90 (д. 8,0) (Н-2', Н-6'), 6,8 (д. 8,0) (Н-3', Н-5'), 6,24 (д. 2,5) (Н-8), 6,11 (д. 2,5) (Н-6).

Астрагалін: $C_{21}H_{20}O_{11}$; т. пл. 178-180 °С (метанол), -69,0; УФ (λ_{max} , нм): 375, 270; ІЧ-спектр (КВр, ν_{max} , cm^{-1}): 1660 (C=O), 3400, 3200 (ОН), 1610, 1575, 1510, 1450 (C=C). Спектр ЯМР¹H (DMSO-d₆, 100 МГц, δ , м. ч., J/Гц): 8, 03 (д. 8,5) (Н-2', Н-6'), 6,97 (д. 8,5) (Н-3', Н-5'), 6,55 (д. 2,5) (Н-8), 6,25 (д. 2,5) (Н-6), 5,97 (д. 7,0) (Н-1 вуглеводної частини), 4,0-3,0 м (вуглеводна частина).

Кемпферол-3-О-арабінозид: $C_{15}H_{10}O_6$; т. пл. 227-229 °С (метанол), УФ (λ_{max} , нм): 354, 270; ІЧ-спектр (КВр, ν_{max} , cm^{-1}): 1675 (C=O), 3360, 3300 (ОН), 1610, 1520 (C=C).

Ізокверцитрин: $C_{21}H_{20}O_{12}$; т. пл. 238-241 °С (метанол), -33,0; УФ (λ_{max} , нм): 360, 265, 255;

ІЧ-спектр (КВр, ν_{max} , cm^{-1}): 1670 (C=O), 3400, 3200 (ОН), 1612, 1565, 1500, 1450 (C=C). Спектр ЯМР¹H (DMSO-d₆, 100 МГц, δ , м. ч., J/Гц): 7,31 (д. 2,5) 7,82 (д. 2,5) (Н-2', Н-6'), 6,74 (д. 9,0) (Н-3', Н-5'), 6,26 (д. 2,5) (Н-8), 6,12 (д. 2,5) (Н-6), 5,97 (д. 7,0) (Н-1 вуглеводної частини), 3,8-3,1м (вуглеводна частина).

Гіперозид: $C_{21}H_{20}O_{12}$; т. пл. 235-237 °С (метанол), -58,9; УФ (λ_{max} , нм): 365, 258; ІЧ-спектр (КВр, ν_{max} , cm^{-1}): 1665 (C=O), 3300 (ОН), 1608, 1565, 1507, 1450 (C=C). Спектр ЯМР¹H (DMSO-d₆, 100 МГц, δ , м. ч., J/Гц): 7,82; 7,31 (д. 2,5) (Н-2', Н-6'), 6,74 (д. 9,0) (Н-3', Н-5'), 6,26 (д. 2,5) (Н-8), 6,12 (д. 2,5) (Н-6), 5,53 (д. 7,0) (Н-1 вуглеводної частини), 3,93-3,0 м (вуглеводна частина).

Рутин: $C_{27}H_{30}O_{16}$; т.пл. 189-192°C (метанол), -32,0; УФ (λ_{max} , нм): 362, 264; ІЧ-спектр (КВр, ν_{max} , cm^{-1}): 1662 (C=O), 3440 (ОН), 1600, 1575, 1510, 1450 (C=C). Спектр ЯМР¹H (DMSO-d₆, 100 МГц, δ , м. ч., J/Гц): 7,32 м (Н-2', Н-6'), 6,75 (д. 8,0) (Н-3', Н-5'), 6,38 (д. 2,5) (Н-8), 6,08 (д. 2,5) (Н-6), 5,73 (д. 7,0), 4,2 (д. 2,0) (Н-1 вуглеводної частини), 4,0-3,0м (вуглеводна частина).

Сполуки 1-8 вперше виділені з пагонів ожини широковолатевидної.

ВИСНОВКИ

Вперше з пагонів ожини широковолатевидної виділено 8 речовин флавоноїдної природи, які ідентифіковані: лютеолін, кемпферол, кверцетин, астрагалін, кемпферол-3-О-арабінозид, ізокверцитрин, гіперозид, рутин.

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ

1. Волков В. А. Ожина / В. А. Волков, Н. В. Волкова // Агроогляд: овочі та фрукти. – 2006. – №12 – С. 9-12.
2. Гісцева О.А. Фармакогностичне вивчення пагонів ожини сизої та створення на її основі лікарських засобів : автореф. дис. ... канд. фарм. наук. – Х. : Б. в., 2005. – 20 с.
3. Ежевика // Надежда планеты. – 2006. – № 9. – С. 18-21.
4. Станков С. С. Определитель высших растений Европейской части СССР / С. С. Станков, В. И. Табиев. – М. : Советская наука, 1957. – С. 223.
5. Bushra S. Flavonols (kaempferol, quercetin, myricetin) contents of selected fruits, vegetables and medicinal plants / S. Bushra, A. Farooq // Food Chemistry. – 2008. – Vol. 108, № 3. – P. 879-884.
6. Composition and content of seed flavonoids in forage and grain legume crops / S. Prati, V. Baravelli, D. Fabbri [et al.] // J. Sep. Sci. – 2007. – Vol. 30 (4). – P. 491-501.

7. Flavonoids from *Gossypium hirsutum* flowers / T. Wu, R. Abdula, Y. Yang, H.A. Aisa // Chem. Nat. Comp. – 2008. – Vol. 44. – P. 370-371.
8. Flavonoids. Chemistry, Biochemistry and Application / ed. by Q. M. Andersen, K. R. Markham. – N.Y. : CRC Press, 2006. – 1197 p.
9. Reynauld J. The flavonoids of *Lotus corniculatus* / J. Reynauld, M. Lussignol // Lotus Newstetter. – 2005. – Vol. 35, № 1. – P. 75-82.
10. Sultan Bahang A. Flavonoids from *Dracocephalum moldavica* / A. Sultan Bahang, H.A. Asisa, K.A. Eshbakova // Chem. Nat. Comp. – 2008. – Vol. 44. – P. 336-337.

УДК 577.127.4: 582.734.4

С. В. Ковалев

ФЛАВОНОИДЫ ЕЖЕВИКИ ШИРОКОВОЛОТЕВИДНОЙ

Приведены результаты исследований флавоноидного состава побегов ежевики широковолатевидной. Впервые выделены и установлена структура 8 веществ флавоноидной природы, идентифицированных как лютеолин, кемпферол, кверцетин, астрагалин, кемпферол-3-О-арабинозид, изокверцитрин, гиперозид, рутин.

Ключевые слова: побеги, ежевика, флавоноиды.

UDK 577.127.4: 582.734.4

S. V. Kovalyov

FLAVONOIDS OF RUBUS EURYTHYSIGER

The results of studies of flavonoid of *Rubus eurythysiger* shoots. First isolated and established structure of the 8 nature flavonoid substances, identified as luteolin, kaempferol, quercetin, astragaline, kaempferol-3-O-arabinoside, isoquercitrin, hyperoside, rutin.

Key words: shoot, *Rubus eurythysiger*, flavonoids.

Адреса для листування:
Тел. (097) 659-96-31

Надійшла до редакції:
11.04.2013