

УДК 615.32 + 582.669.2

**К ХЕМОТАКСОНОМИЧЕСКОМУ ИЗУЧЕНИЮ НЕКОТОРЫХ РАСТЕНИЙ
СЕМЕЙСТВА ГВОЗДИЧНЫХ (CARYOPHYLLACEAE JUSS.)****Дармограй С.В., Ерофеева Н.С., Филиппова А.С., Дармограй В.Н.***ГБОУ ВПО Рязанский государственный медицинский университет им. акад. И.П. Павлова
Минздрава России, Рязань, e-mail: pharmacognosia_rzgmu@mail.ru*

Исследован качественный и количественный состав надземной части отдельных видов семейства гвоздичных методом ВЭЖХ на наличие в них полифенольных соединений и фитостероидов. В результате установлено содержание в них не менее 15 полифенольных и стероидных веществ, в числе которых экистероид полиподин В и полифенольное соединение вицинин. В данном сообщении приводится перечень обнаруженных соединений и результаты количественного определения двух очень важных в хемотаксономическом отношении веществ полиподина В и вицинина.

Ключевые слова: ВЭЖХ, полиподин В, вицинин, хемотаксономия, *Telephium orientale* Boiss., *Gastrolychnis triflora* (A.Br.) Tolm., *Tunica stricta* (Bunge) Fich., *Queria hispanica* L.

**CHEMICOTAXONOMICAL STUDY OF SOME PLANTS
OF THE CARYOPHYLLACEAE FAMILY****Darmogray S.V., Erofeeva N.S., Filippova A.S., Darmogray V.N.***I.P. Pavlov Ryazan State Medical University, Ryazan, e-mail: pharmacognosia_rzgmu@mail.ru*

In the article was studied qualitative and quantitative composition of the some species of the family Caryophyllaceae Juss. overground part using HPLC for the presence of polyphenolic compounds and phytoecdysteroids. In this species found more than fifteen polyphenolic and steroid compounds, in particular, ecdysteroid polypodine B and polyphenolic substance vicienin. Also the article provides information about the list of substances and results of quantitative determination of polypodine B and vicienin.

Keywords: HPLC, polypodine B, vicienin, chemotaxonomy, ВЭЖХ, полиподин В, вицинин, хемотаксономия, *Telephium orientale* Boiss., *Gastrolychnis triflora* (A.Br.) Tolm., *Tunica stricta* (Bunge) Fich., *Queria hispanica* L.

Представители крупного семейства гвоздичные (Caryophyllaceae Juss.) включающего более 100 родов и свыше 2500 видов широко распространены в зоне умеренного климата преимущественно северного полушария (Средиземноморья), Средней Азии, заходят в тропики, особенно в горные районы, некоторые встречаются и в Арктике [5]. Это однолетние, двулетние или многолетние травы, реже кустарнички. Первые виды семейства были описаны в работах ещё долиннеевских авторов (Турнефор, Буксбаум и др.). Однако основа научного подхода к изучению растений, в том числе и семейства гвоздичных, заложены в работах К. Линнея. Он распределил виды, относящиеся в настоящее время к семейству между несколькими классами своей системы. Описание таксона как семейства сделал А.Л. Жюсье в 1789 г. [7]. Со времён Линнея и до наших дней был накоплен значительный гербарный материал, который тщательно изучался и изучается многими крупнейшими систематиками мира. В настоящее время большинство из них принимает единое семейство Caryophyllaceae Juss., разделяя его на три подсемейства: алсиновые (Alsinoideae Vierh.), смолёвковые (Silenioideae A. Br.) и паронихиевые (Paronichioideae Vierh.) [7].

Химический состав семейства в целом и его отдельных подсемейств изучен недостаточно. Из видов подсемейств выделены и идентифицированы различные классы природных соединений, таких как: флавоноиды, среди которых производные флавонона (апигенин, лютеолин и их аналоги); флавонола (кверцетин, кемпферол, изорамнетин и их гликозиды); кумарины и оксикумарины (герниарин, умбеллиферон и др.); сапонины, агликонами которых являются гипсогенин, гипсогеновая и квилаевые кислоты и т.д.; оксикоричные кислоты (кофейная, н-оксикоричная и др.). Замечено, что подсемейства Alsinoideae и Silenioideae по составу флавоновых гликозидов и других фенольных соединений стоят ближе друг к другу, чем к подсемейству Paronichioideae, хотя многосемянные роды последнего (*Spergula* L., *Spergularia* (Pers.) J. et C. Presl, *Alsine* L., *Telephium* L., *Polycarpon* L.) также близки к подсемейству Alsinoideae. Только роды *Paronichia* Mill., *Herniaria* L. и, по видимому, *Pteranthus* Forssk. по химическому составу располагаются изолированно [4]. Особенно большое значение приобретают вещества стероидной природы экистероиды (рис. 1) – гормоны линьки насекомых, обладающие рядом ценнейших свойств [1,

2, 6, 8, 9]. Эти соединения очень характерны для семейства гвоздичных, равно как и флавоноид виценин (рис. 3) (6,8-С-β-D-диглюкопиранозид апигенина) и антоцианы (рис. 2), которые наряду с другими веществами (сапонины) могут свидетельствовать о принадлежности исследуемых видов растений к семейству гвоздичных [4].

Цель исследования – проанализировать химический состав некоторых видов растений семейства гвоздичные методом ВЭЖХ.

Материалы и методы исследования

При изучении растений использовали гербарный материал, полученный нами из различных Гербариев стран СНГ. Химическое изучение растений проводили с помощью ВЭЖХ-спектрометрии, используя хроматограф фирмы «Gilston», модель 305, Франция; инжектор ручной, модель «Rheodine» 7125, США, с последующей компьютерной обработкой материалов исследования с помощью программы «Мультихром» для «Windows». Подвижная фаза – ацетонитрил:вода:кислота фосфорная (200:300:0,5); неподвижная фаза – металлическая колонка, размером 4,6×250 мм, Kromasil C 18, размер частиц 5 микрон; температура комнатная; скорость подачи элюанта 0,5 мл/мин.; продолжительность анализа 60 мин. Детектирование проводили с помощью УФ-детектора «Gilston» UV/VIS, модель 151, при длине волны 245 нм.

Для исследования брали около 1,5 г сырья изучаемых нами растений, в колбе на 150 мл извлекали БАВ 20 мл спирта этилового 70%-ного на водяной бане с обратным холодильником в течение 1 часа. Смесь филь-

тровали в мерную колбу на 25 мл и доводили объём до метки 70%-ным спиртом этиловым (исследуемый раствор А). Параллельно готовили серию 0,05%-ных растворов сравнения в 70%-ном спирте этиловом: 25 индивидуальных фенольных соединений, а также экидистероидов, экидистерона и полиподина В. По 20 мкл исследуемых растворов и растворов сравнения вводили в хроматограф и хроматографировали в вышеприведённых условиях. Для количественного определения очень важных в химическом и таксономическом отношении соединений виценина и полиподина В параллельно готовили растворы стандартного образца (PCO) виценина и полиподина В в 70%-ном спирте этиловом. Для этого около 0,020 г (точная навеска) виценина и полиподина В помещали в мерную колбу на 25 мл, прибавляли 20 мл спирта этилового 70%-ного, перемешивали до растворения и доводили объём до метки тем же растворителем (PCO). По 20 мкл исследуемого раствора и растворов PCO вводили в хроматограф и хроматографировали по приведённой выше методике. Расчёт количественного содержания виценина и полиподина В производили методом абсолютной калибровки с помощью компьютерной программы «Мультихром» для «Windows» и формулы:

$$X\% = \frac{S_{ис} \times C \times V \times 100 \times 100 \times P}{S_{ст} \times a \times (100 - W) \times 100}$$

где $S_{ис}$ – площадь пика виценина или полиподина В в исследуемом растворе; $S_{ст}$ – площадь пика стандартного раствора (PCO) виценина или полиподина В; $X\%$ – концентрация виценина или полиподина В в%; C – концентрация PCO виценина или полиподина В в г/мл; a – навеска исследуемого образца; W – потери в массе при высушивании в%; P – чистота стандартов виценина или полиподина В.

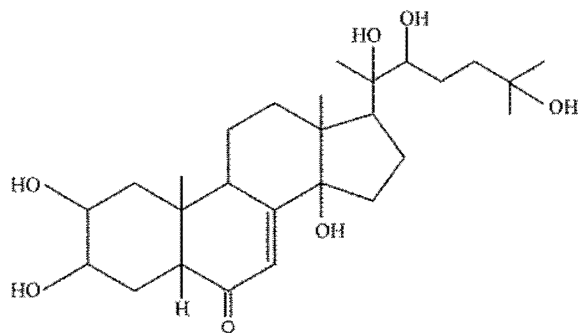


Рис. 1. Структура полиподин В

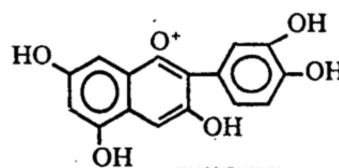


Рис. 2. Структура цианидина

Таблица 1

Растение	Навеска, г	Объём извлечения А, мл	Объём извлечения для введения в хроматограф	Найдено в%	
				виценин	полиподин В
гастролихнис трёхцветковый <i>Gastrolychnis triflora</i> (A.Br.) Tolm.	0,320	25	1 мл А до 5 мл подвижной фазой	-	0,240
туника прямая <i>Tunica stricta</i> (Bunge) Fich.	0,350	25	1 мл А до 5 мл подвижной фазой	0,560	0,300
кверия испанская <i>Queria hispanica</i> L.	0,263	25	1 мл А до 5 мл подвижной фазой	0,460	0,510
телефиум восточный <i>Telephium orientale</i> Boiss.	0,443	25	1 мл А до 2 мл подвижной фазой	0,480	0,023

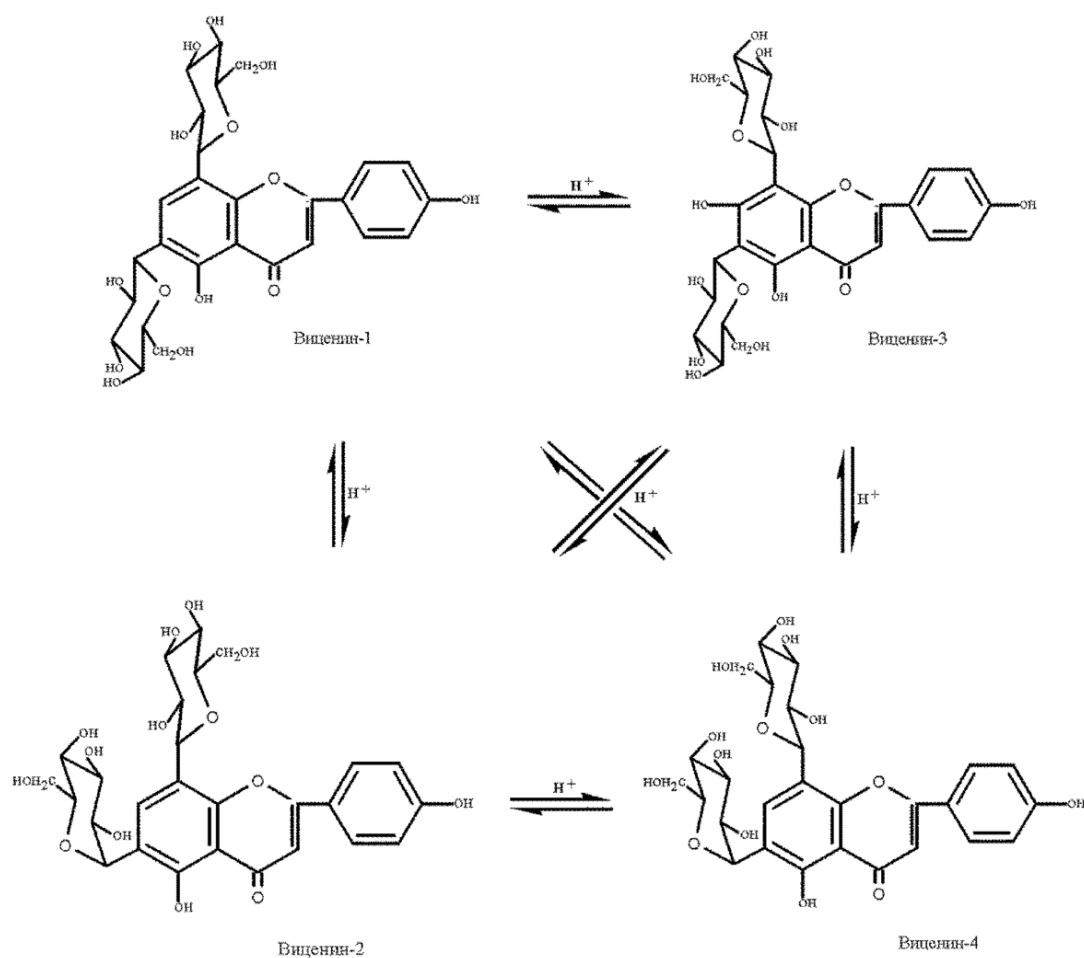


Рис. 3. Ротационная изомеризация С-дигликозидов апигенина (виценина)
(получены при обработке виценина слабым раствором кислоты хлористоводородной)

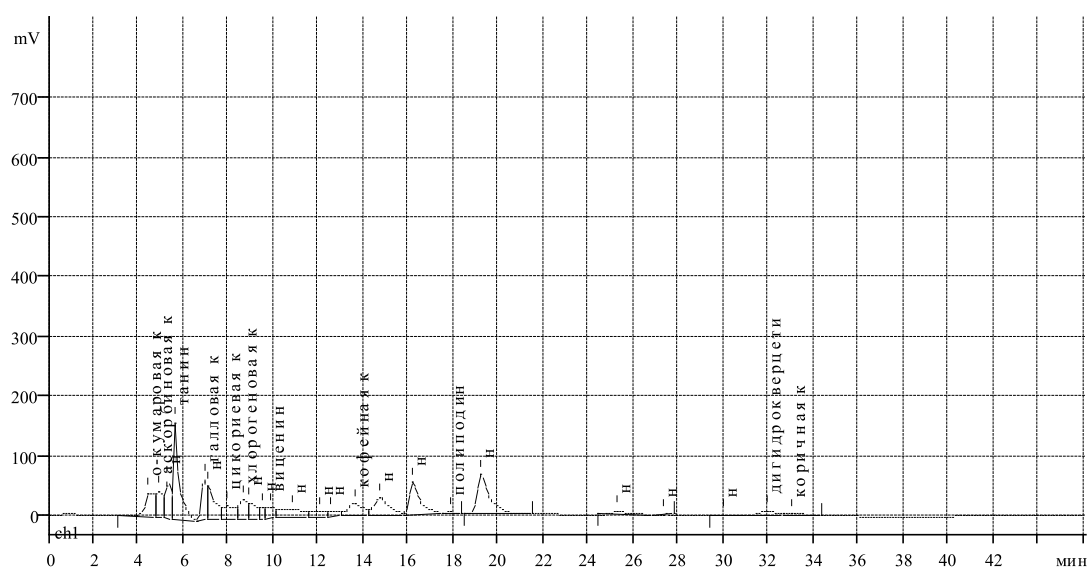


Рис. 4. Хроматограмма ВЭЖХ водно-спиртового извлечения из травы телефеиума восточного
(детектирование при длине волны 245 нм)

Результаты исследования и их обсуждение

В результате проведённых исследований растений нами изучен химический состав некоторых полифенольных и стероидных соединений, данные приведены в табл. 1, 2, 3; на рис. 4.

Для примера приводим хроматограмму ВЭЖХ водно-спиртового извлечения из травы телефеиума восточного (рис. 4).

Ряд пиков остался неидентифицированным, что даёт повод продолжить изучение качественного состава травы изучаемых растений.

Таблица 2

Результаты идентификации некоторых полифенольных и стероидных соединений телефеиума восточного (водно-спиртового извлечение, детектирование при длине волны 245 нм)

№ п/п	Время, мин	Высота, mV	Площадь, mV*сек	ФО	Конц., %	Название соединения
1	4.429	42.29	1182.36	1.000	5.53	о-кумаровая кислота
2	4.839	45.37	1132.84	1.000	5.29	аскорбиновая кислота
3	5.27	65.82	1149.65	1.000	5.37	неидентифицированное соединение
4	5.588	164.61	2342.84	1.000	10.95	танин
5	6.856	71.26	1009.06	1.000	4.72	галловая кислота
6	7.056	58.66	1419.65	1.000	6.64	неидентифицированное соединение
7	7.871	22.35	849.43	1.000	3.97	цикориевая кислота
8	8.608	31.57	839.38	1.000	3.92	хлорогеновая кислота
9	8.92	27.86	652.06	1.000	3.05	неидентифицированное соединение
10	9.451	18.71	354.12	1.000	1.66	неидентифицированное соединение
11	9.763	18.91	444.69	1.000	2.08	виценин
12	10.79	13.31	1197.44	1.000	5.60	неидентифицированное соединение
13	12.03	10.57	467.62	1.000	2.19	неидентифицированное соединение
14	12.54	9.94	368.46	1.000	1.72	неидентифицированное соединение
15	13.53	21.77	980.12	1.000	4.58	кофейная кислота
16	14.71	30.58	1437.15	1.000	6.72	неидентифицированное соединение
17	16.16	53.49	1816.36	1.000	8.49	неидентифицированное соединение
18	17.77	2.38	71.95	1.000	0.34	полиподин В
19	19.2	66.41	2534.65	1.000	11.85	неидентифицированное соединение
20	25.28	7.52	362.38	1.000	1.69	неидентифицированное соединение
21	27.34	1.06	28.01	1.000	0.13	неидентифицированное соединение
22	29.95	1.56	75.16	1.000	0.35	неидентифицированное соединение
23	31.85	8.36	451.19	1.000	2.11	дигидрокверцетин
24	33.03	4.03	228.40	1.000	1.07	коричная кислота
25	46.1	798.41	21395.00	0,250	100.00	

Таблица 3

Результаты идентификации некоторых полифенольных и стероидных соединений в растениях (водно-спиртового извлечение, детектирование при длине волны 245 нм)

Растение	Идентифицированные соединения	Неидентифицированные соединения	Важнейшие идентифицированные полифенольные соединения	Идентифицированные экдистероиды
гастролихнис трёхцветковый <i>Gastrolychnis triflora</i> (A.Br.) Tolm.	15	7	виценин, изовитексин, дигидрокверцетин	полиподин В
туника прямая <i>Tunica stricta</i> (Bunge) Fich.	12	4	виценин, витексин	полиподин В
кверия испанская <i>Queria hispanica</i> L.	15	15	виценин, рутин	полиподин В
телефеиум восточный <i>Telephium orientale</i> Boiss.	11	13	виценин, дигидрокверцетин	полиподин В

Выводы

Таким образом, работа показала, что в растениях родов гастрелихнис, кверия, туника, телефиум присутствует фитостероид полипидин В, что не позволяет согласиться с мнением некоторых исследователей [3], что эти растения не содержат экдистероидов (равно как и многие другие виды гвоздичных). В телефиуме восточном экдистероиды найдены впервые из всего подсемейства паронихиевых семейства гвоздичных. Работа в этом направлении продолжается.

Список литературы

1. Дармограй В.Н. Качественное и количественное определение экдистероидов и полифенольных соединений травы ушанки мелкоцветковой (*Otites parviflorus* Grossh.) / В.Н. Дармограй, Н.С. Ерофеева, С.В. Дармограй, А.С. Филиппова, В.А. Морозова, Г.В. Дубоделова // Успехи современного естествознания. – 2015. – № 12. – С. 21-25; URL: <http://www.natural-sciences.ru/ru/article/view?id=35714> (дата обращения: 30.03.2016).
2. Дармограй В.Н. Фармакогностическое изучение некоторых видов семейства гвоздичных и перспективы их

использования в медицинской практике: дисс. в виде науч. докл. ... д-ра фармац. наук: 15.00.02/В.Н. Дармограй; РязГМУ им. Акад. И.П. Павлова. Рязань, 1996. – 92 с.

3. Зибарева Л.Н., Дайнен Л., Ерёмкина В.И. Скрининг видов семейства Caryophyllaceae на присутствие фитостероидов / Л.Н. Зибарева, Л. Дайнен, В.И. Ерёмкина // Растит. ресурсы. – 2007. – Т. 43, Вып. 4. – С. 66-74.

4. Зоз И.Г. К хемотаксономии семейства Caryophyllaceae Juss. / И.Г. Зоз, В.И. Литвиненко, В.Н. Дармограй // Тез. докл. V делегатского съезда Всесоюз. ботанического о-ва. – Киев, 1973. – С. 149-150.

5. Маевский П.Ф. Флора средней полосы Европейской части России. – 10-е изд. исправ. и доп. – М.: Товарищество научных изданий КМК, 2006. – 600 с., ил.

6. Михеев А.В., Игнатов И.С. Опыт применения экдистероидов в лечении нагноительных заболеваний лёгких и плевры / А.В. Михеев, И.С. Игнатов // Наука молодых (Eruditio Juvenium). – 2013. – № 3. – С. 27-33.

7. Тахтаджян А.Л. Система магнолиофитов. – Л.: Наука, 1987. – 439 с.

8. Фитостероиды / Под ред. В.В. Володина. – СПб.: Наука, 2003. – 293 с.

9. Шулькин А.В. Изучение антигипоксического и антиишемического эффектов фитостерона // Российский медико-биологический вестник имени академика И.П. Павлова. – 2011. – № 3. – С. 30-36.