

ДО ХЕМОТАКСОНОМІЇ ВИДІВ GALIUM L. (СЕКЦІЇ PLATYGALIA DC., KOLGYDA DUM., PSEUDOAPARINE LANGE.)

©Т. В. Ільїна

Національний фармацевтичний університет, Харків

Резюме: наведено дані результатів критичного аналізу першоджерел та результатів власних досліджень представників секцій *Platygalia DC.*, *Kolgyda Dum.*, *Pseudoaparine Lange*. родини *Rubiaceae*. Виявлено, що фенольні комплекси видів секцій представлені фенолкарбонowymi кислотами – хлорогеновою, яка є типовою для всіх секцій, 3p- та 5p-кумароїлхініними кислотами, галовою та ваніліновою кислотами, кумаринами – скополетином та умбеліфероном, які зустрічаються у видах двох секцій; флавонолами – кемпферолом і кверцетином та їх глікозидами; антрахінонами – алізарином, рубіадином, луцидином, їх примверозидами та псевдопурпурином. Встановлено типові сполуки та сполуки-маркери для видів досліджуваних секцій.

Ключові слова: підмаренники, фенольні сполуки, хемотаксономія.

Вступ. Представники роду *Galium L.* родини *Rubiaceae* привертають до себе увагу дослідників багатьох країн [6, 10, 11]. Проте питання систематики роду до кінця не вирішені [8]. Продовжуючи тему хемотаксономії роду *Galium L.* [2], ми приводимо морфологічну та хімічну (за складом фенольних сполук) характеристику секцій *Platygalia DC.*, *Kolgyda Dum.*, *Pseudoaparine Lange*.

Методи дослідження. Дослідження фенольних сполук проводили методом високо-ефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ). Дослідження проводили на хроматографі фірми *Agilent Technologies* (модель 1100) з хроматографічною колонкою розміром 2,1 × 150 мм, заповненою октадецилсилільним сорбентом, зернистістю 3,5 мкм, «ZORBAX-SB C-18». Умови хроматографування: швидкість подання рухомої фази 0,25 мл/хв; робочий тиск елюенту 240–300 кПа; температура термостату колонки 32 °С; об'єм проби 5 мкл. Параметри детектування: масштаб вимірювань 1,0; час сканування 0,5 с; параметри знімання спектру – кожен пік 190–600 нм.

Визначення фенолкарбонowych кислот проводили хромато-мас-спектрометричним методом на хроматографі *Agilent Technology 6890N* з мас-спектрометричним детектором 5973N. Попередньо проводили метилування кислот 14 % розчином BCl_3 в абсолютному метанолі з метою отримання легких похідних з низькою температурою кипіння. Умови аналізу: хроматографічна колонка капілярна DB-5 (для визначення компонентів до метилування) та INNOWAX (для визначення компонентів після метилування) довжиною 30 м і внутрішнім діаметром 0,25 мм. Газ-носії – гелій. Температура термостату 50 °С з програмуванням 4 °/хв до 320 °С.

Секція 5. *Platygalia DC.* об'єднує багаторічні лучні або лучно-степові трави з прямими, більш-менш міцними стеблами, не утворюють дернинки. Волоті верхівкові, багатоквіткові; квітки двостатеві, з білим (жовтувато-білим) віночком; листки виключно по 4 в мутовці, з трьома основними виступаючими повздовжніми жилками, без загострення на верхівці; плоди голі або короткогачкувато-щетинисті. Голарктична секція, можливо, найстаріша в роді. Згідно з «Флорой ССРСР» (1958) до секції належить 11 видів, у «Флорі УРСР» (1961) описано 9 видів, з них – 6, які не входили до «Флоры ССРСР». У «Флоре Европейской части ССРСР» (1978) наведено 8 видів.

З урахуванням робіт різних систематиків до секції належать: *G. articulatum Lam.* (*G. dasypodium Klok.*), *G. rubioides L.*, *G. physocarpum Ledeb.* (*G. salicifolium Klok.*), *G. volgense Pobed.*, *G. exoletum Klok.*, *G. boreale L.*, *G. praeboreale Klok.*, *G. pseudoboreale Klok.*, *G. pseudorubioides Klok.*, *G. rotundifolium L.* (*G. scabrum L.*), *G. mugodsharicum Pobed.*, *G. septentrionale Roem. et Schult.*, *G. valantioides M. B.*, *G. turkestanicum Pobed.*, *G. ussuriense Pobed.*, *G. amurense Pobed.*, *G. amblyophyllum Schrenk.*

Фітохіміки на сьогодні досліджено 12 видів секції 5. *Platygalia DC.*: *G. articulatum*, *G. dasypodium*, *G. physocarpum*, *G. salicifolium*, *G. rubioides*, *G. ussuriense*, *G. turkestanicum*, *G. praeboreale*, *G. septentrionale*, *G. exoletum*, *G. boreale*, *G. Valantioides* [4,5].

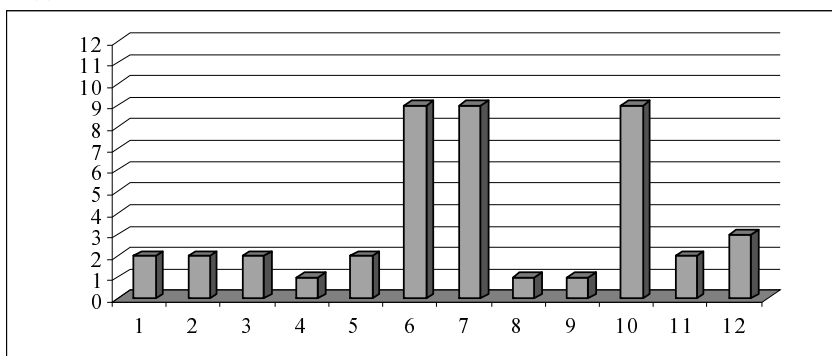
Серед фенольних сполук у видах секції виявлено фенолкарбонowi та гідроксикоричні кислоти, кумарини, флавоноїди та антраценпохідні. Серед фенолкарбонowych кислот хлорогенову, 3p- та 5p-кумароїлхініну кислоти знайдено у де-

в'яти видах, галову, 3 α - та 5 α -феруїлхіну кислоти знайдено в одному виді. Скополетин встановлено у чотирьох видах, умбеліферон – у трьох (рис. 1). Методом ВЕРХ в траві *G. dasypodium* виявлено похідні кофейної та p -кумарової кислот, рутин, кемпферол-3-рутинозид, астрагалін, підтверджено присутність хлорогенової кислоти; в траві *G. salicifolium* виявлено похідні p -кумарової кислоти, кверцетин та його глікозиди, кверцетрин, рутин, кемпферол-3-рутинозид,

встановлено присутність хлорогенової кислоти та похідних p -кумарової кислоти [1,3]. Методом хромато-мас-спектрометрії в траві *G. dasypodium* та *G. salicifolium* визначено бензойну, фенілоцтову, саліцилову, ванілінову кислоти.

Серед флавоноїдів ізорутин та гіперозид встановлено в десяти видах; астрагалін та рутин – у чотирьох, кемпферол-3-рутинозид – в трьох; апігенін та кверцетин – в одному виді (рис. 2).

Кількість видів



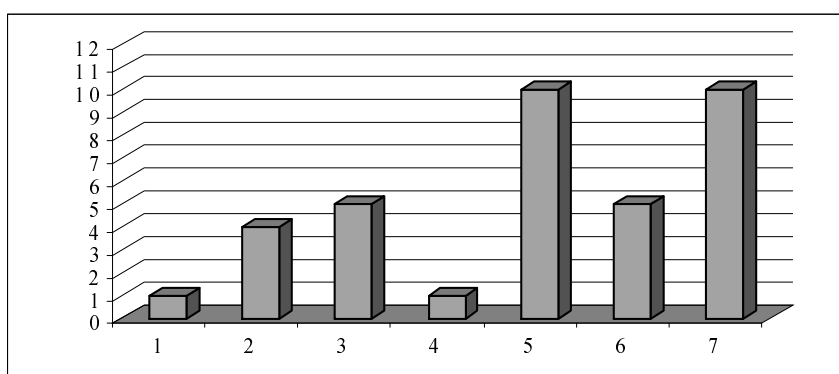
Сполуки

Примітки:

- | | |
|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 1. Бензойна кислота | 7. 5 α -Кумароїлхіну кислота |
| 2. Фенілоцтова кислота | 8. 3 α -Феруїлхіну кислота |
| 3. Саліцилова кислота | 9. 5 α -Феруїлхіну кислота |
| 4. Галова кислота | 10. Хлорогенова кислота |
| 5. Ванілінова кислота | 11. Умбеліферон |
| 6. 3 α -Кумароїлхіну кислота | 12. Скополетин |

Рис. 1. Зустрічальність фенолкарбонових кислот та кумаринів серед видів секції 5. *Platygalia* DC.

Кількість видів



Сполуки

- | | |
|---------------------------|------------------|
| 1. Кверцетин | 4. Ізокверцетрин |
| 2. Астрагалін | 5. Гіперозид |
| 3. Кемпферолу-3-рутинозид | 6. Рутин |
| | 7. Ізорутин |

Рис. 2. Зустрічальність флавоноїдів серед видів секції 5. *Platygalia* DC.

Антрахінони досліджували в п'яти видах секції: *G. articulatum*, *G. physocarpum*, *G. rubioides*, *G. turkestanicum*, *G. boreale* (рис. 3). Серед антрахінонів алізарин, луцидин-3-О- β -примверозид встановлено в п'яти видах; рубіретринову кислоту, рубіадин-3-О- β -примверозид, псевдопурпурин – в чотирьох; пурпурин, рубіадин, луцидин – в трьох; пурпурин-3-карбонову кислоту – в двох; хризофанол, гіперіцин, лангіфлоризид, 1-метилрубіадин, 1,3-дигідрокси-2-етоксиметилантрахінон – в одному з досліджуваних видів.

У результаті досліджень встановлено, що характерними для секції 5. *Platygalia DC.* є гідроксикоричні кислоти: хлорогенова, 3р- та 5р-кумароїлхіні; флавоноїди: гіперозид, ізорутин; антрахінони: алізарин, рубіретринова кислота, псевдопурпурин, луцидин-3-О- β -примверозид, рубіадин-3-О- β -примверозид.

Секція 6. *Kolgyda Dum.* Однорічні, часто чіпкі трави із кволими, видовженими, полеглими або лазячими стеблами, вкритими по ребрах шипуватими, вниз оберненими щетинками. Півзонтики виключно пазушні, 3–5 квіткові, рідше редуковані до однієї квітки, на довгих квітконосах; квітки полігамні, двостатеві й чоловічі, з білуватим віночком; листки по 6–12 в кільці, всі однакові, довгасто- або лінійно-ланцетні, з однією жилкою і загостреною верхівкою; плоди голі або вкриті гачкувато загнутими на кінці щетинками, гладенькі або з горбочками, стирчать вверх або

зігнуті вниз, не заховані під листя. Нараховує види: *G. tricornutum Dandy (G. tricornes Stokes)*, *G. aparine L.*, *G. spurium L. (G. vaillantii DC.)*. Біологічно активні речовини (БАР) досліджували у видах: *G. tricornutum*, *G. aparine*, *G. aparine var. tenerum*, *G. spurium*, *G. Vaillantii* [6,10-12]. В чотирьох видах міститься хлорогенова кислота, у двох – галова кислота, решта фенолкарбонових кислот виявлені лише у одному з досліджуваних видів. Умбеліферон знайдено у трьох видах, скополетин – у двох (рис. 4).

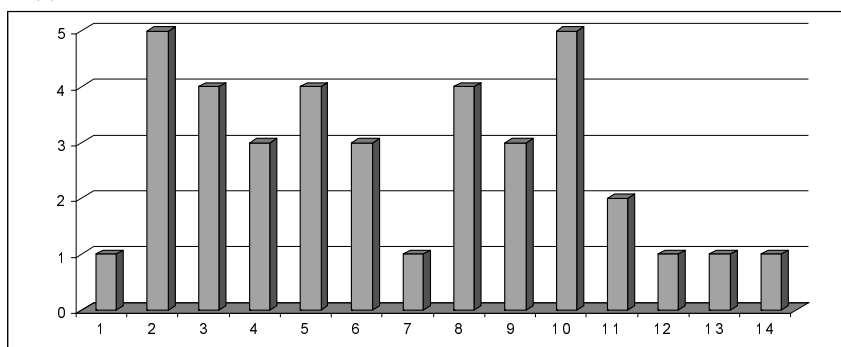
Серед флавоноїдів ізорутин виявлено у чотирьох видах, гіперозид – у двох, решта сполук – тільки в одному з досліджуваних видів (рис. 5).

Антрахінони досліджували у видах: *G. tricornutum*, *G. aparine*, *G. spurium* (рис.6). У трьох видах виявлено рубіадин, у двох – алізарин, 1-метилалізарин, пурпурин, псевдопурпурин, ксантопурпурин, луцидин, луцидин-3-О- β -примверозид, пурпурин-3-карбонову кислоту. Решту сполук виявлено тільки в одному виді.

Таким чином, типовими для секції 6. *Kolgyda Dum.* є хлорогенова кислота, ізорутин, рубіадин.

Секція 7. *Pseudoaparine Lange.* Середземноморська секція. Однорічні рослини з підведеними до прямостоячих невисокими стеблами; стебла чотиригранні, по реберцях вкриті шипками; півзонтики пазушні, квітки жовтуваті або

Кількість
видів



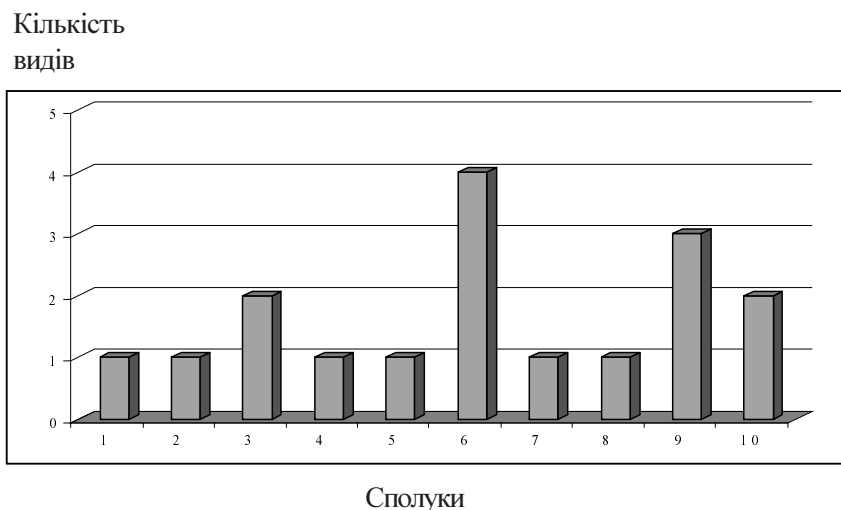
Сполуки

Примітки:

- 1,3-Дигідрокси-2-етоксиметилантрахінон
- Алізарин
- Рубіретринова кислота
- Пурпурин
- Псевдопурпурин
- Рубіадин
- 1-Метилрубіадин

8. Рубіадин-3-О- β -примверозид
9. Луцидин
10. Луцидин-3-О- β -примверозид
11. Пурпурин-3-карбонова кислота
12. Гіперіцин
13. Лангіфлоризид
14. Хризофанол

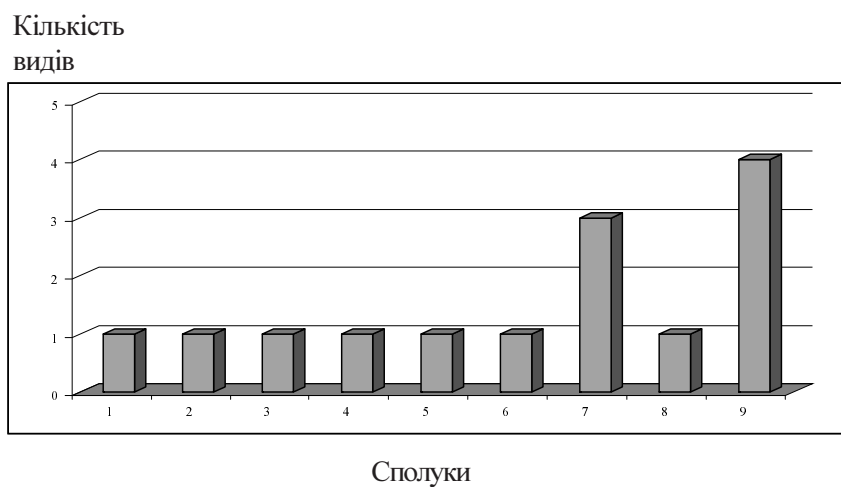
Рис. 3. Зустрічальність антрахінонів серед видів секції 5. *Platygalia DC.*



Примітки:

- | | |
|-----------------------------------|------------------------|
| 1. Протокатехова кислота | 6. Хлорогенова кислота |
| 2. 4-Гідрокситруксилілова кислота | 7. Кофейна кислота |
| 3. Галова кислота | 8. Ферулова кислота |
| 4. Ванілінова кислота | 9. Умбеліферон |
| 5. <i>p</i> -Кумарова кислота | 10. Скополетин |

Рис. 4. Зустрічальність фенолкарбонових кислот та кумаринів серед видів секції 6. *Kolgyda Dum.*



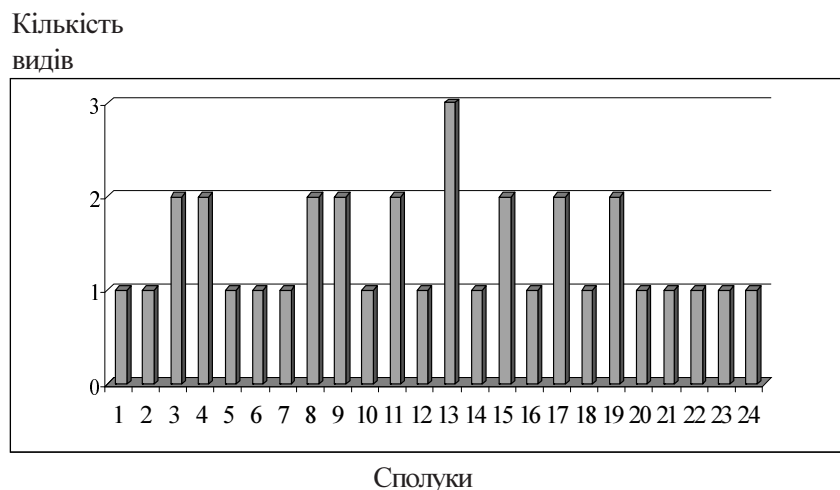
Примітки:

- | | |
|-------------------------------|------------------|
| 1. 1-(4-гідроксифеніл)-етанон | 5. Кверцетин |
| 2. Апігенін | 6. Ізокверцитрин |
| 3. Лютеолін | 7. Гіперозид |
| 4. Кемпферол | 8. Рутин |
| | 9. Ізорутин |

Рис. 5. Зустрічальність флавоноїдів серед видів секції 6. *Kolgyda Dum.*

червонуваті; листки по 6–8 в кільці, часто неоднакові, дуже вузькі, лінійні, з однією жилкою, загострені на верхівці; плоди голі, горбкуваті. Нараховує 1 вид – *G. tenuissimum* Vieb. [4], який належить до ряду *Tenuissima* Pobed., зустрічається в Криму. В ньому виявлено фенолкарбонові

кислоти – хлорогенову, 3*r*- та 5*r*-кумароїлхіну. З флавоноїдів ідентифіковано гіперозид та ізорутин; серед антрахінонів – алізарин, рубіретринову кислоту, псевдопурпурин, луцидин, луцидин-3-*O*- β -примверозид; виявлено кумарини.



Примітки:

- | | |
|--|--|
| 1. 2-Метоксиантрахінон | 15. Луцидин |
| 2. 1-Гідрокси-2-метилантрахінон | 16. Луцидин- ω -метиловий ефір |
| 3. Алізарин | 17. Луцидин-3-О- β -примверозид |
| 4. 1-Метилалізарин | 18. 2,2-Диметилнафто[1,2- β]піран |
| 5. 2-Метилалізарин | 19. Пурпурин-3-карбонова кислота |
| 6. 6-Метилалізарин | 20. 8-Гідрокси-3-метокси-7-метил-1,2-метилендіокси-9,10-антрахінон |
| 7. Рубіретринова кислота | 21. 2,8-Дигідрокси-1,3-метокси-7-метил-9,10-антрахінон |
| 8. Пурпурин | 22. 2-Метокси-6-метил-1,3,5-тригідроксиантрахінон |
| 9. Псевдопурпурин | 23. 8-Гідрокси-3-метокси-7-метил-1,2-метилендіокси-9,10-антрахінон |
| 10. 1-Метилпурпурин | 24. 2,8-Дигідрокси-1,3-диметокси-7-метил-9,10-антрахінон |
| 11. Ксантопурпурин | |
| 12. Диметилксантопурпурин | |
| 13. Рубіадин | |
| 14. Рубіадин-3-О- β -примверозид | |

Рис. 6. Зустрічальність антрахінонів серед видів секції 6. *Kolgyda Dum.*

Отже, у видах секцій *Platygalia*, *Kolgyda* та *Pseudoaparine* міститься хлорогенова, кислота; у представниках секцій *Platygalia* та *Pseudoaparine* – 3 α - та 5 α -кумароїлхініні кислоти; для видів секції *Platygalia* та *Kolgyda* спільними є галола та ванілінова кислоти, скополетин та умбеліферон. Флавоноїди усіх досліджуваних секцій представлені глікозидами кверцетину. Для видів секцій *Platygalia* та *Kolgyda* спільними є також глікозиди кемпферолу. Антрахінони містяться лише в підземних органах, вони представлені алізарином, рубіадином, луцидином та їх примверозидами.

Висновки. В результаті дослідження виявлено, що фенольні комплекси видів секцій 5–7

Platygalia DC., *Kolgyda* Dum. та *Pseudoaparine* Lange. представлені:

- фенолкарбоновими кислотами – хлорогеновою, яка є типовою для всіх секцій, 3 α - та 5 α -кумароїлхінінініми кислотами, галолою та ваніліновою кислотами, які зустрічаються у видах двох секцій;
- кумаринами – скополетином та умбеліфероном, які виявлено у представниках секцій *Kolgyda* та *Platygalia*;
- флавонолами – кемпферолом і кверцетином та їх глікозидами;
- антрахінонами – алізарином, рубіадином, луцидином, їх примверозидами та псевдопурпурином.

Література

1. Дослідження етилацетатно-спиртових фракцій трави підмаренника пухнастоногого та підмаренника верболистого і встановлення їх протимікробної активності

/ О. В. Горяча, А. М. Ковальова, Т. В. Ільїна [та ін.] // 36. трудів НМАПО ім. П. Л. Шупика. – вип. 21, кн. 4. – 2012. – 672с. – С. 238-244.

2. Ільїна Т. В. До хемотаксономії видів роду *Galium* L. (секції *Depauperata* Pobed., *Hyalea* (Griseb.) Ehrend., *Cymogalia* Pobed., *Brachyantha* (Boiss.) Pobed.). Повідомлення I. / Т. В. Ільїна // Вісник фармації. – 2012. – № 1. – С. 47–50.
3. Ільїна Т. В. Дослідження фенолпропаноїдів трави *Galium dasyrodum* Klok. / Т. В. Ільїна, А. М. Ковальова, О. В. Горяча // All-Ukrainian Academic Union of specialists for professional assessment of scientific research and pedagogical activity; Organizing Committee: B. Zhytnigor (chairman), S. Godvint, L. Kupreichuk, A. Tim [et al.] – Odessa: InPress. – 2012. – 204 p. – P. 178–179.
4. Растительные ресурсы СССР: Цветковые растения, их химический состав, использование; Семейства Caprifoliaceae-Plantaginaceae. – Л.: Наука, 1990. – 326 с.
5. Фенольные соединения нефармакопейных растений и перспективы их применения в медицине / А. М. Ковалева, Н. В. Сидора, Т. В. Ильина [и др.] // Фенольные соединения: фундаментальные и прикладные аспекты // Кол-в авторов. – Отв. ред. Н. В. Загоскина, Е. Б. Бурлакова; Институт физиологии растений им. К. А. Тимирязева РАН. – Москва: Научный мир, 2010. – 400с. – С. 329-337.
6. Boon H. 55 most common medicinal herbs: the complete natural medicine guides. H. Boon, M. Smith / 2nd ed. Institute of Naturopathic Education and Research. Toronto: CCNM Press, 2009. – 413pp.
7. Koyama J. K. Anthraquinones of *Galium spurium* / J. Koyama, T. Ogura, K. Tagahara // *Phytochemistry*. – 1993. – Vol. 33, Issue 6. – P. 1540–1542.
8. Monographic and systematic studies in Rubiaceae / E. Robbrecht, P. De. Block, J. Degreef, P. Stoffelen // National Botanic Garden of Belgium. – 2007. <http://www.br.fgov.be/RESEARCH/PROJECTS/rubiaceae.php> (accessed 5.03.2012).
9. Phenolic compounds from *Galium aparine* var. *tenerum* / J. Yang, X. Cai, S. Mu, X. Yang // *Zhongguo Zhong Yao Za Zhi*. – 2009. – Vol;34(14). – P. 1802–1804.
10. Principles and Practices of Naturopathic Botanical Medicine, Advanced Botanical Medicine / A. Godfrey, P. Saunders, K. Barlow [et al.]. – Vol.3 – Toronto: CCNM Press, 2011.
11. Schonbeck-Temesy E. *Flora Iranica* / E. Schonbeck-Temesy, F. Ehrendorfer – 2005. – Vol. 176.
12. UPLC-TOF-MS analysis of *Galium spurium* towards its neuroprotective and anticonvulsant activities / N. Orhan, D. Deliorman Orhan, M. Aslan [et al.] // *J. Ethnopharmacol*. – 2012. – Vol. 141(1). – P. 220–227.

К ХЕМОТАКСОНОМИИ ВИДОВ РОДА *GALIAM* L. (СЕКЦИИ *PLATYGALIA* DC., *KOLGYDA* DUM., *PSEUDOAPARINE* LANGE.)

Т. В. Ильина

Национальный фармацевтический университет, Харьков

Резюме: приведены данные результатов критического анализа первоисточников и результатов собственных исследований представителей секций *Platygalia* DC., *Kolgyda* Dum., *Pseudoaparine* Lange. семейства *Rubiaceae*. Выявлено, что фенольные комплексы видов секций представлены: фенолкарбоновыми кислотами – хлорогеновой, которая является типичной для всех секций, 3p- и 5p-кумароилхинными кислотами, галовой и ванилиновой кислотами, кумаринами – умбеллифероном, скополетином, встречающимися в видах двух секций; флавонолами – кемпферолом, кверцетином и их гликозидами; антрахинонами – ализарином, рубиадином, лудицином, их примверозидами и ксантопурпурином. Установлены наиболее типичные соединения и вещества-маркеры для видов исследуемых секций.

Ключевые слова: подмаренники, фенольные соединения, хемотаксономия.

ON CHEMOTAXONOMY OF *GALIAM* GENUS SPECIES (SECTIONS *PLATYGALIA* DC., *KOLGYDA* DUM., *PSEUDOAPARINE* LANGE.)

T. V. Ilyina

National University of Pharmacy, Kharkiv

Summary: results of critical analysis of original sources and results of own studies of representatives of sections *Depauperata* Pobed., *Hyalea* (Griseb.) Ehrend., *Cymogalia* Pobed. and *Brachyantha* (Boiss.) Pobed. family *Rubiaceae* are represented. Main types of components of phenolic complexes were revealed: phenolcarbonic acids – chlorogenic and isochlorogenic, 3p- and 5p-coumaroylchinic; hydroxycoumarins – umbeliferone, scopoletin; flavones – apigenin, luteolin, diosmetin and their glycosides; flavonols – campferol, quercetin and their glycosides; anthraquinones – alizarin, rubiadin, lucidine, purpurine and their glycosides. The most specific components and substances-markers of studied species were established.

Key words: bedstraws, phenolic compounds, chemotaxonomy.