

-
2. Olga P. Serdyuk, Lidiya D. Smolygina, Elena P. Ivanova, Aleksey P. Firsov and Peter V. Pogrebnoi. 4-Hydroxyphenethyl alcohol—a new cytokinin-like substance isolated from phototrophic bacterium *Rhodospirillum rubrum*. Exhibition of activity on plants and transformed mammalian cells. 2000, Process Biochemistry, 36(5): 475-479.
 3. Иванова Е.П., Кириллова Л.Л., Сердюк О.П., Смолыгина Л.Д. Применение перспективного природного стимулятора роста 4-гидроксифенэтилового спирта для улучшения качества посевного материала и продуктивности растений амаранта. 2011, Сельскохозяйственная биология, 5: 118-122.
 4. Wilson, D J; Patton, S; Florova, G; Hale, V; Reynolds, K A. The shikimic acid pathway and polyketide biosynthesis. 1998, Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology, 20(5): 299–303.
 5. H. Holländer-Czytko, N. Amrhein. Subcellular compartment of shikimic acid and phenylalanine in buck wheat cell suspension cultures grown in the presence of shikimat pathway inhibitors. 1983, Plant Science Letters, 29(1): 89-96.
-

УДК547.631.4:543.42:582.572.7

ФЕНОЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КОРНЕВИЩ *IRIS* *CARTHALINIAE*

Исаев Д.И.¹, Гурбанов Г.М.¹, Михайленко О.А.², Ковалев В.Н.²

¹Азербайджанский Медицинский Университет, Баку, Азербайджан, provanalitik@mail.ru

²Национальный фармацевтический университет, Харьков, Украина, gnosy@ukrfa.kharkov.ua, тел.: 8(057)67-92-08, z_ola07@mail.ru, тел. +3(8050)9277385

Введение. В состав рода *Iris* L. (ирис, петушки) семейства *Iridaceae* входит около 200 видов ирисов (Тахтаджян, 1977; Родионенко, 1961, 2002) [1], распространенных в умеренных и отчасти в субтропических широтах всех континентов северного полушария. Ирисы произрастают на открытых, солнечных местах, лишь небольшая часть видов – это растения теневых и даже заболоченных местообитаний. Они известны как декоративные многолетние травянистые растения, которые широко культивируются. Многие дикорастущие ирисы проявляют лекарственные свойства и столетиями используются в традиционной Европейской народной медицине. Ирисы проявляют противоопухолевое, противовоспалительное, отхаркивающее [2, 3]; анаболизирующие, адаптогенное [4] и антибактериальное действие [3, 5].

Ирис карталинский (*Iris carthaliniae* Fomin)- многолетнее растение с толстым и горизонтальным корневищем. Относится к подроду *Xyridion*. Встречается на пойменных сырых лугах среднего и верхнего течения р. Куры и ее притоков, а также в некоторых регионах Азербайджана (Ленкорань, Массаллы, Агдаш, Тертер) [6]. В литературе есть данные относительно изучения химического состава корневищ *Iris carthaliniae* в Египте, Иране. Однако данные далеко не полные.

Целью работы было выделение и идентификация фенольных соединений корневищ *Iris carthaliniae*, распространенного по территории Азербайджана.

Объектом изучения были высушенные корневища *Iris carthaliniae*, заготовленные в Масаллинском районе Азербайджана во время цветения в июне 2014 г.

Материалы и методы.

Экстракция сырья. 1,0 кг измельченного сырья экстрагировали 80% метанолом (1:5) при комнатной температуре в течение 24 часов. Процесс экстракции повторяли трижды в тех же условиях. Спирто-водные извлечения объединяли, фильтровали и упаривали на роторно-выпарительном аппарате до 500 мл водного остатка. Полученный остаток последовательно обрабатывали в делительной воронке гексаном, хлороформом, этилацетатом и *n*-бутанолом. Полученные фракции упаривали.

Хроматографирование этилацетатной фракции проводили методом ТСХ, в системе растворителей *n*-бутанол – уксусная кислота – вода (БУВ) (4:1:2). После прохождения хроматограмму высушивали и просматривали в УФ-свете. Было отмечено 2 пятна с темной флуоресценцией.

Колоночную хроматографию этилацетатной фракции проводили на силикагеле марки SilicaGel 100 – 200 (75 – 150 мкм) (США), с последовательным пропусканием растворителя: хлороформ, хлороформ-метанол (8:2), хлороформ-метанол (5:4), хлороформ-метанол (1:1), хлороформ-метанол (1:5) и метанол. Фракции собирали по 100 мл. Всего было получено около 40 фракций. Вещество **1** обнаружено во фракциях, элюированных смесью хлороформ-метанол (8:2), а вещество **2** – хлороформ-метанол (1:1). Было получено по 80 и 100 мг веществ **1** и **2**. Индивидуальность полученных веществ контролировали ТСХ в системе БУВ (4:1:2). В УФ-свете вещества имели темное окрашивание, после проявления парами аммиака пятна темнели. Перекристаллизацию выделенных веществ проводили в 96% этаноле с добавлением 2-3 капель воды. Вещества высушивали

под вакуумом (10^{-2} мм.рт.ст.) над P_2O_5 при температуре (110 – 115)°С в течение 5 ч.

При установлении структуры использовали физические и физико-химические методы анализа (УФ-, ИК-, 1H ЯМР-спектроскопию, масс-спектрометрию, хроматографию в тонком слое сорбента (пластинки Silufof UV-254), колоночная хроматография на силикагеле марки SilicaGel 100 – 200 (75 – 150 мкм) (США)). Силикагель предварительно очищали от ионов металлов 0,5% раствором хлорной кислоты, высушивали при комнатной температуре, а затем активировали при температуре 130 – 140 °С в течение 2 часов в сушильном шкафу. Температуру плавления ($t_{пл}$) определяли на блоке Кофлера (Franz Kusternqch K:G:Dresden; N.K.70/3314k).

УФ-спектры поглощения и оптическую плотность снимали на спектрофотометре CarlZeiss (Германия) в кюветках с толщиной слоя 10 мм. ИК-спектры регистрировали на приборе Tensor 27, UR-20 (ГДР) в таблетках калия бромида при соотношении вещество и наполнитель 1:200 – 1:400. Спектры 1H ЯМР снимали на приборе Varian Mercury-VX-200 (200 MHz) (США), растворитель $DMSO-D_6$ (внутренний стандарт TMS). Химические сдвиги приведены в шкале δ (м.д.). Масс-спектры измерены на приборе Varian 1200 L (США) (температура ионизационной камеры 150 – 300 °С, ионизирующее напряжение 70 эВ, 40 – 600 m/z).

Результаты и обсуждение. Вещество **1** – порошок желтого цвета, растворимый в метаноле, этаноле, хлороформе, $t_{пл}=230 – 231^\circ C$. Молекулярная формула $C_{16}H_{12}O_6$ отвечает масс-спектру, m/z : 300 (M+). При хроматографическом анализе ТСХ в системе *n*-бутанол – уксусная кислота – вода (БУВ) (4:1:2), (R_f 0,9) вещество **1** проявляется в виде пятна с темной флуоресценцией, которая усиливается под действием паров аммиака.

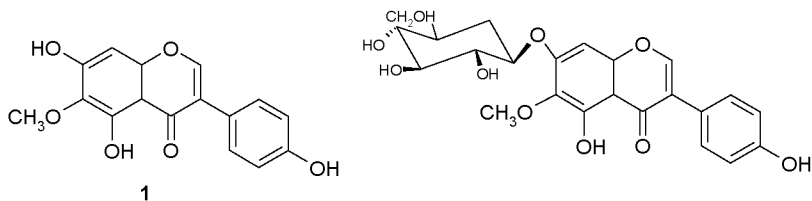


Рис. 1. Текторигенин **1**, текторидин **2**.

Изофлавоноидная природа вещества **1** подтверждена УФ-спектром, где наблюдаются максимумы поглощения при 270 и 335

нм, а также наличием сигнала протона при С-2 изофлавонового скелета, который находится при δ 8,25 м.д., что подтверждает природу цикла [7]. В ИК-спектре отмечено полосы поглощения при 3478 см^{-1} (–ОН), 1640 см^{-1} (С=О), 1610 , 1512 см^{-1} (С=C), 1063 см^{-1} (–ОСН₃).

В ¹Н-ЯМР-спектре (200 МНз, DMSO-*D*₆) вещества **1** отмечаются синглетные сигналы протонов при δ 13,05 м.д., δ 10,75 м.д. и 9,55 м.д., которые отвечают трем гидроксильным группам при С-5, С-6 и С-4', соответственно. Сигналы ароматических протонов зарегистрированы при δ 7,35 (2Н, д, *J*=8 Гц, Н-2',6') и 6,82 (2Н, д, *J*=7,5 Гц, Н-3',5'). Сигнал протона С-8 проявляется в виде синглета при 6,45 м.д. (с, 1Н). Сигнал при 3,75 м.д. (с, 3Н) характеризует наличие метоксильной группы при С-6 изофлавонового скелета. ЯМР спектр не противоречит приведенной структуре вещества **1** (рис. 1). На основании спектрального анализа, а также данных литературы, строение вещества **1** охарактеризовано как 5,7,4'-тригидрокси-6-метоксиизофлавонон или текторигенин.

Строение вещества **2** устанавливали аналогично. При проведении кислотного гидролиза вещество **2** расщепляется на текторигенин и *D*-глюкозу, которые идентифицированы хроматографическим методом в сравнении с достоверным образцом. В ¹Н-ЯМР-спектре в отличие от спектров агликона текторигенина дополнительно отмечено наличие группы сигналов, которые отвечают наличию 6 протонов, что подтверждает монозидную природу данного гликозида. Сигнал аномерного протона *D*-глюкозы проявляется при 5,41 м.д. в виде дуплета с КССВ 7,2 Гц, что характеризует β-гликозидную связь и пиранозный окисный цикл углеводного скелета. На основании спектрального анализа, строение вещества **2** охарактеризовано как 4',5-дигидрокси-6-метокси-7-о-β-*D*-глюкозидизофлавонон или 7-глюкозид текторигенина, или текторидин (рис. 1).

Данные физико-химических методов анализа для соединений **1** и **2**.

Вещество **1** – С₁₆Н₁₂О₆, аморфный порошок желтого цвета, *t*_{пл} 230 – 231 °С. М 300 г/моль. Масс-спектр, *m/z* 300 (M⁺). УФ-спектр (СН₂ОН, λ_{max} , нм): 276, 338. ИК-спектр (КВр, см^{-1}): 3478 (–ОН), 1640 (С=О), 1610 (С=C), 1512 (С=C), 1063 (–ОСН₃). Спектр ЯМР ¹Н (DMSO-*d*₆, δ , м.д.): 13,05 (1Н, с, 5-ОН), 10,75 (1Н, с, 7-ОН), 9,55 (1Н, с, 4'-ОН), 8,25 (1Н, с, Н-2), 7,35 (2Н, д, *J* = 8 Гц, Н-2', 6'), 6,82 (2Н, д, *J* = 7,5 Гц, Н-3', 5'), 6,45 (1Н, с, Н-8), 3,75 (3Н, с, 6-ОСН₃). При сравнении с литературными данными вещество **1** идентифицировано, как текторигенин.

Вещество 2 – C₂₂H₂₂O₁₁, порошок желтого цвета, t_{пл} 273 – 274 °С. М 462 г/моль. Масс-спектр, m/z 300 (–C₆H₁₁O₅) (M⁺). УФ-спектр (CH₂OH, λ_{max}, нм): 267, 332. ИК (KBr, см⁻¹) ν: 3373 (–OH), 1658 (C=O), 1612 (C=C), 1510, 1089 (–OCH₃). Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆, δ, м.д): 12.91 (1H, с, 5-OH), 9.59 (1H, с, 4'-OH), 8.45 (1H, с, 2-H), 7.38 (2H, д, J = 10 Гц, H-2', 6'), 6.86 (1H, с, 8-H), 6.79 (2H, д, J = 10 Гц, H-3', 5'), 5.41 (1H, д, J = 7,2 Гц, 1''-H), 5.13 (2H, д, J = 7,2 Гц, 2''-CH₂OH), 3.75 (3H, с, 6-OCH₃), 3.68 – 3.65 (2H, м, 6''-H), 3.43 – 3.40 (1H, м, 5''-H), 3.28 – 3.24 (2H, м, 2'', 3''-H), 3.16 – 3.12 (1H, м, 4''-H). При сравнении с литературными данными вещество 2 идентифицировано, как текторидин.

Выводы: Из корневищ *Iris carthaliniae* выделены текторигенин и текторидин.

Список литературы:

1. Родионенко Г.И. Ирисы. М.: «Колос», 1981. 156 с.
2. Kassak P. Secondary metabolites of the choosen genus *Iris* spesies // Journal acta universitatis agriculturae et silviculturae mendelianae brunensis. 2012. Vol. LX, N 8. P. 269-280.
3. Khare C.P. Indian medicinal plants. Berlin, Heidelberg: Springer – Verlag, 2007. 836 p.
4. Хохлова Н.А., Деркач Н.В., Затыльников О.А., Ковалев В.Н., Волковой В.А. Фармакологическое изучение *Iris pseudacorus* // Украинский биофармацевтический журнал. 2012. № 1-2 (18-19). С. 42-45.
5. Затыльникова О.О., Осолодченко Т.П., Ковальов В.М. Антимікробна активність екстрактів з *Iris pseudacorus* L. // Аналі Мечниковського Інституту. 2010. № 4. С. 43-47.
6. Флора Азербайджана, в 8-х томах. Баку, 1952. Т. 2. С. 214-236.
7. Корулькин Д.Ю., Абилов Ж.А., Музычкина Р.А., Толстиков Г.А. Природные флавоноиды. Новосибирск: Гео, 2007. 229 с.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЛАВОНОИДА САЛВИГЕНИНА

Касенова Ш.Б.¹, Мукушева Г.К.², Касенов Б.К.¹, Сагинтаева Ж.И.¹, Жанымханова П.Ж.², Адекенов С.М.²

¹Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганда, Казахстан, kasenov1946@mail.ru

²АО «Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия», Караганда, Казахстан, e-mail: phyto_pio@mail.ru

Флавоноиды – наиболее многочисленный класс природных фенольных соединений, которым характерно структурное