Рекомендована д.ф.н., професором А.Г.Сербіним

УДК 582.972:581.192

ДО ХЕМОТАКСОНОМІЇ ВИДІВ РОДУ *GALIUM* L. (СЕКЦІЇ *DEPAUPERATA* POBED., *HYALEA* (GRISEB.) EHREND., *CYMOGALIA* POBED., *BRACHYANTHA* (BOISS.) POBED.). ПОВІДОМЛЕННЯ І

Т.В.Ільїна

Національний фармацевтичний університет

Наведені дані результатів критичного аналізу першоджерел та результатів власних досліджень представників секцій *Depauperata* Pobed., *Hyalea* (Griseb.) Ehrend., *Cymogalia* Pobed. та *Brachyantha* (Boiss.) Pobed. Виявлені основні типи компонентів фенольних комплексів: фенолкарбонових кислот – хлорогенова та ізохлорогенові, 3*p*- та 5*p*-кумароїлхінна; гідроксикумаринів – умбеліферон, скополетин; флавонів – апігенін, лютеолін, діосметин та їх глікозиди; флавонолів – кемпферол і кверцетин та їх глікозиди; антрахінонів – алізарин, рубіадин, луцидин, пурпурин та їх глікозиди. Встановлені найбільш типові сполуки та сполуки-маркери для видів досліджуваних секцій.

Рід підмаренник *Galium* L. родини маренові *Rubiaceae* належить до одного з найбільш розповсюджених у помірному географічному поясі. Представники роду широко використовуються в народній медицині різних країн, проте не є офіцинальними видами.

Рід нараховує у світовій флорі понад 400 видів, поширених у позатропічній частині Євразії, в Північній та Південній Африці і Північній Америці. Для території колишнього СРСР Є.Г.Побєдимова (1958 р.) наводить 93 види, які поділяються на 11 секцій, у тому числі для України 32 види. У «Флорі УРСР» (під ред. М.І.Котова, 1961 р.) наведено 51 вид рослин, які згруповані у 8 секцій. Пізніше таксони роду було критично переглянуто, у роботі «Флора Европейской части СССР» (Є.Г.Побєдімова та С.К.Черепанов, 1978 р.) рід поділений на 13 секцій, що містять 47 видів. З часом С.К.Черепанов у роботі «Сосудистые растения России и сопредельных государств» (1995 р.) наводить 124 види, з них 34, що описані у «Флорі України».

У складі роду досить яскраво виражений ендемізм. За матеріалами «Флоры СССР» 31 вид з 93 наведених є ендемами (33,33%), «Флоры УРСР» – 20 з 51 (41,18%), «Флоры Европейской части СССР» – 7 з 47 (рис. 1).

Підмаренники – це багаторічні, рідше однорічні трави з розгалуженим стеблом. Листки разом з прилистками розташовані в кільцях по 4-16. Квітки у верхівковому волотистому суцвітті або виключно в пазушних півзонтиках. Край чашечки без зубців, непомітний. Віночок колесоподібний з короткодзвоникоподібною або вузькокільцеподібною трубочкою і чотирироздільним, рідко трироздільним відгином білий або жовтий, рідше червоний. Тичинок 4 (рідко 3) між лопатями віночка, вони коротші за лопаті; 2 стовпчики, вони вільні або при основі з'єднані. Плід – сухий горішок, двійчастий, голий або нерідко щетинистий.

Роботи по систематиці роду ведуться з середини XX ст. і на сьогоднішній день не завершені [2, 9, 11, 13-15]. Труднощі при систематизації підмаренників зумовлені поліморфністю багатьох видів, їх перехресним запиленням, досить високим рівнем міжвидової гібридизації. Тому, починаючи з робіт М.І.Борисова (1975 р.) і до сучасних досліджень, у роботах із систематизації роду все частіше використовують дані хімічного складу рослин [10, 12].

Виходячи з проблем систематизації роду *Galium,* доцільним є проведення хемосистематизації та хемотаксономії підмаренників з метою вирішення спірних питань ієрархії роду, виявлення типових сполук та встановлення сполук-маркерів для виявлення перспективних видів як джерел біологічно активних речовин (БАР).

Експериментальна частина

У результаті фітохімічного вивчення окремих видів роду *Galium*: *G. verum* L., *G. Schultesii* Vest., *G. erectum* Huds., *G. humifusum* Bieb., *G. hercynicum* Weigel., *G. carpaticum* Klok., *G. fagetorum* Klok., *G. odoratum* (L.) Scop., *G. dasypodum* Klok., *G. salicifolium* Klok., *Galium cruciata* (L.) Scop., *Galium vernum* Scop. нами виявлено та виділено ряд БАР, зокрема гідроксикоричні кислоти, кумарини, флавоноїди, антраценпохідні [1, 3, 4, 5, 6, 7].

Аналіз першоджерел з фітохімічного дослідження роду *Galium* [8] та результатів власних досліджень 12 видів підмаренників дозволив виявити ряд специфічних та характерних для роду фенольних сполук серед фенолкарбонових кислот, кумаринів, флавоноїдів та антрахінонів.

Серед фенолкарбонових кислот найчастіше зустрічаються хлорогенова – містять до 85% видів досліджуваного континууму, 3*p*- та 5*p*-кумароїлхінна – до 70,00%, ізохлорогенові (*а,в,с*) кислоти – до 40%. Серед кумаринів ідентифіковано умбеліферон – до

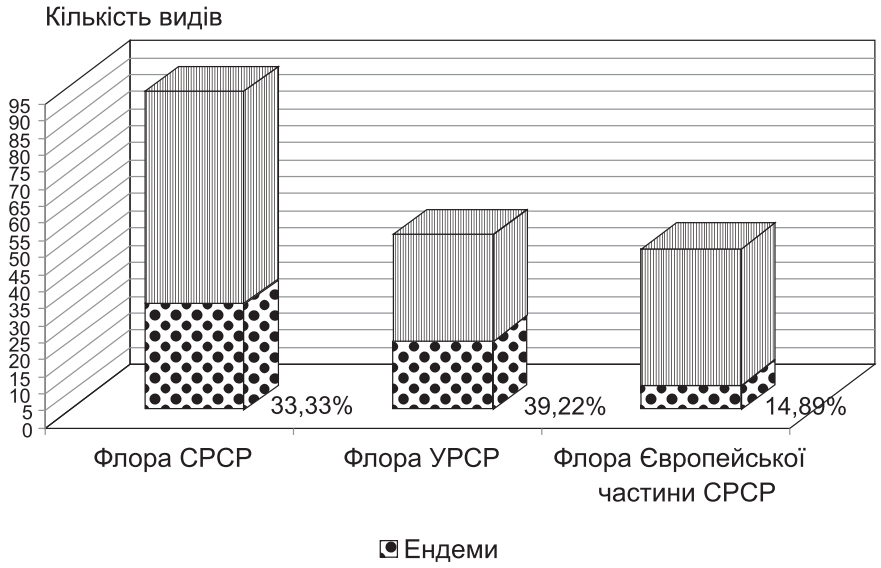

Рис. 1. Ендемізм серед представників роду Підмаренник.

35% видів та скополетин – до 32% досліджуваного континууму.

Найпоширенішими серед флавоноїдів є: ізорутин, який зустрічається у 90% з 66 досліджуваних видів роду; гіперозид – у 60%; ізоройфолін – понад 40%; палюстрозид, лютеолін-7-арабінозилглюкозид, цинарозид та діосметин-7-ксилозилглюкозид – 35%; лютеолін-7-арабінозилглюкозидо-4'-глюкозид, кемпферолу-3-рутинозид, космосіїн, діосметину-7-глюкозид та рутин – понад 25% (рис. 2). Аглікони апігенін, лютеолін, діосметин та кемпферол у підмаренниках зустрічаються рідко, частіше за все вони глікозидуються цукрами: *D*-глюкозою, *L*-рамнозою, *D*-ксилозою та *L*-арабінозою.

Типовими для підземних органів підмаренників є антрахінони групи алізарину. З 29 досліджуваних на вміст антрахінонів видів підмаренника луцидин містять до 75% видів, рубіадин – до 70%; луцидин-3-О-β-примверозид та алізарин – близько 65%; пурпурин, псевдопурпурин, рубіадин-3-О-β-примверозид та рубіретринову кислоту – близько 50%; пурпурин-3-карбонову кислоту – понад 30% (рис. 3).

Антраценпохідні містяться як у формі агліконів, так і глікозидів. Цукрова частина останніх найчастіше представлена *D*-глюкозою та *D*-ксилозою. Специфічною біозою для флавоноїдних та антрахінонових глікозидів є примвероза – ксилозилглюкоза.

У даній роботі представлено характеристику морфологічних ознак та фенольних сполук: фенолкарбонових та гідроксикоричних кислот, кумаринів, флавоноїдів, антраценпохідних 4 секцій – *Depauperata* Pobed., *Hyalea* (Griseb.) Ehrend., *Cymogalia* Pobed. та *Brachyantha* (Boiss.) Pobed.

Секція 1. *Depauperata* Pobed. Напівзонтики пазушні, рідко верхівкові, редуковані до однієї квітки або 2-3-квіткові, на довгих квітконосах. Листки розташовані по 4 в мутовках, неоднакові – два дрібніші за 2 інших, які лежать навхрест, середні стеблові – до шести, однакові з однією жилкою, коротко загострені. Плоди вкриті довгими гачкоподібними волосками.

До секції відносять *G. triflorum* Michx., *G. trifloriforme* Kom. і *G. soongoricum* Schrenk., які на території України не зустрічаються. В *G. soongoricum* виявлено хлорогенову, 3-*p*-кумароїлхінну та 5-*p*-кума-

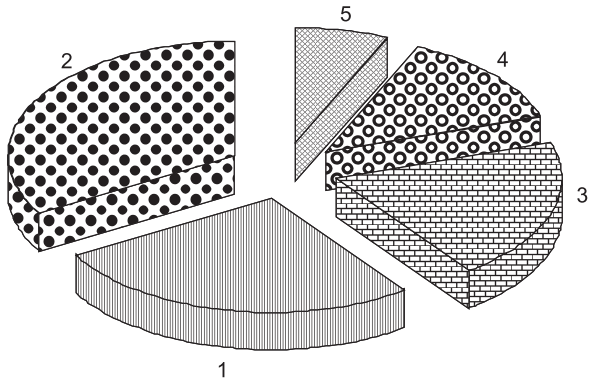

Рис. 2. Поширеність флавоноїдів серед видів роду Підмаренник. Примітка: 1. Ізорутин; 2. Гіперозид; 3. Ізоройфолін; 4. Палюстрозид, лютеолін-7-арабінозилглюкозид, цинарозид, діосметин-7-ксилозилглюкозид; 5. Лютеолін-7-арабінозилглюкозидо-4'-глюкозид, кемпферолу-3-рутинозид, космосіїн, діосметину-7-глюкозид, рутин.

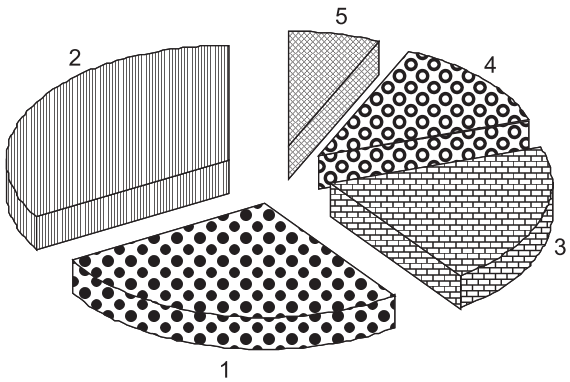

Рис. 3. Поширеність антрахінонів у підземних органах видів роду Підмаренник. Примітка: 1. Луцидин; 2. Рубіадин; 3. Луцидин-3-О-β-примверозид, алізарин; 4. Пурпурин, псевдопурпурин, рубіадин-3-О-примверозид, рубіретринова кислота; 5. Пурпурин-3-карбонова кислота.

роїлхінну кислоти, кумарини, умбеліферон і скополетин; флавоноїди не досліджувались. В *G. triflorum* знайдено ванілінову та *p*-кумарову кислоти, флавоноїд палюстрозид. Антрахінони в даних видах не досліджувались.

Секція 2. *Hyalea* (Griseb.) Ehrend. Суцвіття верхівкове з 3 простими, вилчасто або трійчасто розгалуженими напівзонтиками; віночок білий лійкоподібний, з 4 продовгуватими тупими лопатями; плоди вкриті густими, блискучими, гачкоподібними волосками; листки розташовані по 6-10 в мутовці.

Секція монотипна. До неї відносять *G. odoratum* (L.) Scop., широко розповсюджений на території України. Виявлено фенолкарбонові кислоти: галову, протокатехову, 3-*p*- та 5-*p*-кумароїлхінні, хлорогенову, ізохлорогенову; кумарин, скополетин; флавоноїд рутин. Методом хромато-мас-спектрометрії ми визначили бензойну, фенілоцтову, саліцилову, ванілінову на ферулову кислоти. В підземних органах виявлено антрахінони: 2-метилантрахінон, 1-метокси-2-метилантрахінон, алізарин, 1-метил- та 2-метилалізарин, пурпурин, псевдопурпурин, ксантопурпурин, рубіадин, луцидин; 4-метоксинафтол-1.

Секція 3. *Cymogalia* Pobed. Напівзонтики верхівкові, триквіткові; віночок білий з продовгувато-еліптичними тупими частками; плоди опушені довгими, щетинистими, густими, гачкоподібними волосками; листки розташовані по 2-4 в мутовці з 1-3 жилками. До секції входить *G. paradoxum* Maxim., азіатський вид, хімічний склад якого не досліджувався.

Секція 4. *Brachyantha* (Boiss.) Pobed. Віночок зелено-жовтий або жовтий короткодзвоникоподібний або лійкоподібний з продовгуватими загостреними лопатями; плоди голі або розсіяно опушені; листки, особливо на гілочках, дрібні; гілочки довгі, майже горизонтально відігнуті з великою кількістю квіток у пазухах листків. До секції входять *G. cincinnatum* (Klok.) Ostapko, *G. pseudohumifusum* (Klok.) Ostapko та *G. humifusum* Bieb. В останньому виявлено хлорогенову, неохлорогенову, ізохлорогенові, 3-*p*- та 5-*p*-кумароїлхінні кислоти; кумарин, умбеліферон; флавоноїди: лютеолін, космосіїн, цинарозид, лютеолін-7-арабінозилглюкозид, лютеолін-7-арабінозилглюкозидо-4'-глюкозид, лютеолін-7-О-галактозид, палюстрозид, рутин та ізорутин. Методом ВЕРХ нами підтверджено присутність хлорогенової, ізохлорогенових (3,5- та 4,5-дикофеїлхінних) кислот, лютеоліну, цинарозиду та виявлено лютеолін-7-О-галактозид. Методом хромато-мас-спектрометрії нами визначено бензойну, *p*-гідроксибензойну, фенілоцтову, саліцилову, ванілінову, 4-гідроксіацето-3-метоксикоричну, *p*-кумарову та ферулову кислоти. В підземних органах містяться антрахінони: рубіретринова кислота, рубіадин-3-О-β-примверозид, 1-метилрубіадин-3-О-β-примверозид, рубіадин-3-О-β-D-глюкопіранозид, луцидин-3-О-β-примверозид, луцидин-3-О-β-глюкопіранозид.

Отже, у видах секцій *Depauperata, Hyalea, Brachyantha* міститься хлорогенова, 3*p*- та 5*p*-кумароїлхінні кислоти; у представниках секцій *Hyalea* та *Brachyantha* – ізохлорогенові, ферулова, бензойна, фенілоцтова, саліцилова, ванілінова кислоти; у видах секції *Depauperata* та *Brachyantha* – *p*-кумарова кислота, умбеліферон. Скополетин знайдено у видах секцій *Depauperata, Hyalea*.

Флавоноїди досліджуваних секцій представлені глікозидами апігеніну, лютеоліну, діосметину, кемпферолу та кверцетину. До складу їх цукрової частини окрім широко розповсюджених глюкози, рамнози та галактози входить також арабіноза.

Антрахінони містяться лише в підземних органах і представлені алізарином, рубіадином, луцидином та глікозидовані примверозою і глюкозою.

ВИСНОВКИ

В результаті дослідження виявлені основні типи компонентів фенольних комплексів видів секцій 1-4 *Depauperata* Pobed., *Hyalea* (Griseb.) Ehrend., *Cymogalia* Pobed. та *Brachyantha* (Boiss.) Pobed.:

- фенолкарбонові кислоти – хлорогенова та ізохлорогенові, 3*p*- та 5*p*-кумароїлхінна;
- гідроксикумарини – умбеліферон, скополетин;
- флавони – апігенін, лютеолін, діосметин та їх глікозиди;
- флавоноли – кемпферол і кверцетин та їх глікозиди;
- антрахінони – алізарин, рубіадин, луцидин, пурпурин та їх глікозиди.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Горяча О.В., Власенко М.О., Кочубей Ю.І. та ін. / Актуальні питання створення нових лікарських засобів: тези доп. всеукр. наук.-практ. конф. студентів та молодих учених (21-22 квітня 2010 р.). – Х.: Вид-во НФаУ, 2010. – С. 44.*
2. *Еленевский А.Г., Куранова Н.Г., Пятунина С.К. / Междунар. науч. конф. по систематике высших растений, посвященная 70-летию со дня рождения проф. В.Н.Тихомирова, 28-31 янв. 2002 г. – М., 2002. – С. 41-42.*
3. *Журавлев Н.С., Штефан Л.М., Лучкина Т.В. / II респ. конф. по мед. ботанике: Тез. докл. – К., 1988. – С. 237-238.*
4. *Ильина Т.В., Ковалева А.М., Горячая О.В. / VII междунар. симпоз. по фенольным соединениям: фундаментальные и прикладные аспекты: Матер. докл., 19-23 октября 2009 г. – М.: Институт физиологии растений им. К.А.Тимирязева РАН, 2009. – С. 105-107.*
5. *Ільїна Т.В., Ковальова А.М., Горяча О.В., Гриценко О.М. / Зб. праць НМАПО. – 2010. – Вип. 19, кн. 3. – С. 624-631.*

6. *Ковальова А.М., Ільїна Т.В., Лебедин А.М., Андрусенко О.В. / Фармакогнозія XXI століття. Досягнення та перспективи: Тези доп. ювілейної наук.-практ. конф. за міжнар. участю (м. Харків, 26 березня 2009 р.). – Х., 2009. – С. 102.*
7. *Лебедин А.М., Ільїна Т.В. Актуальні питання створення нових лікарських засобів: Матер. всеукр. наук.-практ. конф. студентів та молодих учених. – Харків, 16-17 квітня 2008 р. – Х., 2008. – С. 68.*
8. *Растительные ресурсы СССР: Цветковые растения, их химический состав, использование; Семейства Caprifoliaceae-Plantaginaceae. – Л.: Наука, 1990. – 326 с.*
9. *Abdel Khalik K.N., El-Ghani M., El Kordy A. // Phytol. Balcanica. – 2008. – Vol. 14 (2). – P. 245-253.*
10. *Elkordy A. Biosystematic Studies of the Genus Galium L. (Rubiaceae) in Egypt: Taxonomy of Galium L. (Rubiaceae) in Egypt: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012. – 248 p.*
11. *Mitova M.Iv., Anchevb M.E., Handjievaa N.V. et al. // Z. Naturforsch. [C]. – 2002. – №57 (3-4). – P. 226-234.*
12. *Mongrand S., Badoc A., Patouille Br. et al. // Phytochemistry. – 2005. – №66. – P. 549-559.*
13. *Soza V.L., Olmstead R.G. // Amer. J. of Botany 2010. – Vol. 97 (10). – P. 1630-1646.*
14. *Tao Ch., Ehrendorfer F. Rubiaceae. In: Z.Y.Wu, P.H.Raven, D.Y.Hong (Eds.), Flora of China: Science Press/ Missouri Botanical Garden Press, Beijing/St. Louis Missouri, USA, 2011. – Vol. 19. – P. 104-141.*
15. *Torres N., Saez L., Mus M. et al. // Botan. J. of the Linnean Soc. – 2001. – Vol. 136. – P. 313-322.*

УДК 582.972:581.192

К ХЕМОТАКСОНОМИИ ВИДОВ РОДА *GALIUM* L. (СЕКЦИИ *DEPAUPERATA* POBED., *HYALEA* (GRISEB.) EHREND., *CYMOGALIA* POBED., *BRACHYANTHA* (BOISS.) POBED.). СООБЩЕНИЕ I

Т.В.Ильина

Приведены данные результатов критического анализа первоисточников и результатов собственных исследований представителей секций *Depauperata* Pobed., *Hyalea* (Griseb.) Ehrend., *Cymogalia* Pobed. и *Brachyantha* (Boiss.) Pobed. Выявлены основные типы компонентов фенольных комплексов: фенолкарбоновых кислот – хлорогеновая и изохлорогеновая, 3*p*- и 5*p*-кумароилхинные; гидроксикумаринов – умбелиферон, скополетин; флавонов – апигенин, лютеолин, диосметин и их гликозиды; флавонолы – кемпферол, кверцетин и их гликозиды; антрахиноны – ализарин, рубиадин, луцидин, пурпурин и их гликозиды. Установлены наиболее типичные соединения и вещества-маркеры для видов исследуемых секций.

UDC 582.972:581.192

TO CHEMOTAXONOMY OF *GALIUM GENUS SPECIES* (SECTIONS OF *DEPAUPERATA* POBED., *HYALEA* (GRISEB.) EHREND., *CYMOGALIA* POBED., *BRACHYANTHA* (BOISS.) POBED.). REPORT I

T.V.Ilyina

The results of critical analysis of original sources and the data of our own research of the representatives of sections *Depauperata* Pobed., *Hyalea* (Griseb.) Ehrend., *Cymogalia* Pobed. and *Brachyantha* (Boiss.) Pobed. are presented. The main types of components of phenolic complexes have been revealed; they are phenolcarbonic acids – chlorogenic and isochlorogenic, 3*p*- and 5*p*-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 typical components and substances-markers of the species studied have been determined.