

УДК 547.918

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТРИТЕРПЕНОВЫХ ГЛИКОЗИДОВ ПО ОРГАНАМ КУССОНИИ МЕТЕЛЬЧАТОЙ *CUSSONIA PANICULATA*

Довгий И.И.¹, Гришкова В.И.²

¹*Севастопольский национальный университет ядерной энергии и промышленности,
Севастополь, Украина*

²*Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Украина
E-mail: dovgy@ukr.net*

Рассмотрено распределение тритерпеновых гликозидов в различных органах кущонии метельчатой *Cussonia paniculata* Eckl. et Zeih. Показано качественное и количественное различие гликозидных составов листьев, стеблей и цветочных бутонов *Cussonia paniculata*, в частности, высокое содержание ацетилированных тритерпеновых гликозидов в листьях и цветочных бутонах *Cussonia paniculata* и их отсутствие в стеблях.

Ключевые слова. тритерпеновые гликозиды, кущония метельчатая *Cussonia paniculata* Eckl. et Zeih.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее нами сообщалось о выделении и установлении строения тритерпеновых гликозидов из различных органов кущонии метельчатой и изучении их биологической активности [1-7].

Проведенные исследования показали, что содержание тритерпеновых гликозидов в стеблях и бутонах меньше, чем в листьях. При этом в стеблях *Cussonia paniculata* не обнаружено ацетилированных гликозидов. В бутонах, как и в листьях, преобладают ацетилированные гликозиды, но не выделены кислые гликозиды, наличие следов которых было определено по ТСХ. Содержание гликозидов в изученных органах приведено в Табл. 1.

В листьях близко содержание гликозидов олеаноловой кислоты и хедерагенина. В бутонах преобладающими являются гликозиды олеаноловой кислоты. В стеблях – гликозиды хедерагенина, олеаноловая кислота входит в состав двух кислых гликозидов. Также в стеблях не обнаружены гликозиды урсоловой и 23-гидроксибетулиновой кислоты, обнаруженные в листьях и бутонах. В целом необходимо отметить, что агликоны, входящие в состав гликозидов, весьма разнообразны по своему строению. В качестве агликонов обнаружены тритерпеноиды β-амиринового ряда – олеаноловая кислота и хедерагенин; α-амиринового ряда – урсоловая и 23-гидроксиурсоловая кислоты; лупанового ряда – 23-гидроксибетулиновая кислота. В большинство гликозидов входят агликоны β-амиринового ряда. Основным гликозидом в листьях и бутонах является – 28-O-α-L-рамнопиранозил-(1→4)-O-β-D-глюкопиранозил-(1→6)-O-β-D-глюкопиранозид 23-

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТРИТЕРПЕНОВЫХ ГЛИКОЗИДОВ ПО ОРГАНАМ

гидроксиурсоловой кислоты (**10**), однако в стеблях с ним по содержанию сравним 3-О- α -L-арабинопиранозил-28-О- α -L-рамнопиранозил-(1 \rightarrow 4)-О- β -D-глюкопиранозил-(1 \rightarrow 6)-О- β -D-глюкопиранозид хедерагенина (**6**). 23-Гидроксигетулиновая кислота входит в состав лишь двух ацилированных гликозидов, выделенных из листьев и цветочных бутонов (**13a** и **13b**).

Таблица 1

Гликозидный состав листьев, бутонов и стеблей куссонии метельчатой

Гликозид	Заместитель у С-3 атома агликона	Агликон	Заместитель у С-28 атома агликона	Содержание, %		
				Листья	Бутоны	Стебли
2a	Ara \rightarrow	³ (OleanA) ²⁸	\leftarrow H	1,2	4,2	-
2b	Ara \rightarrow	³ (UrsA) ²⁸	\leftarrow H	0,8	2,8	-
3	Ara \rightarrow	³ (Hed) ²⁸	\leftarrow H	5,3	2,6	8,3
4a	Ara \rightarrow	³ (OleanA) ²⁸	\leftarrow Glc ⁶ \leftarrow Glc ⁴ \leftarrow Rha	3,2	7,3	-
4b	Ara \rightarrow	³ (UrsA) ²⁸	\leftarrow Glc ⁶ \leftarrow Glc ⁴ \leftarrow Rha	2,1	4,8	-
5	Ara \rightarrow	³ (Hed) ²⁸	\leftarrow Glc ⁶ \leftarrow Glc	-	-	6,0
6	Ara \rightarrow	³ (Hed) ²⁸	\leftarrow Glc ⁶ \leftarrow Glc ⁴ \leftarrow Rha	7,9	4,5	19,0
7	Ara \rightarrow	³ (Hed) ²⁸	\leftarrow Glc ⁶ \leftarrow Glc ⁴ \leftarrow Rha ⁴ \leftarrow OAc	0,4	-	-
8a	Ara \rightarrow	³ (Hed) ²⁸	\leftarrow Glc ⁶ \leftarrow Glc ⁴ \leftarrow Rha ² \leftarrow OAc	8,4	4,7	-
8b	Ara \rightarrow	³ (Hed) ²⁸	\leftarrow Glc ⁶ \leftarrow Glc ⁴ \leftarrow Rha ³ \leftarrow OAc	8,4	4,7	-
9a	Ara \rightarrow	³ (OleanA) ²⁸	\leftarrow Glc ⁶ \leftarrow Glc ⁴ \leftarrow Rha ² \leftarrow OAc	2,4	6,4	-
9b	Ara \rightarrow	³ (OleanA) ²⁸	\leftarrow Glc ⁶ \leftarrow Glc ⁴ \leftarrow Rha ³ \leftarrow OAc	2,4	6,4	-
9c	Ara \rightarrow	³ (UrsA) ²⁸	\leftarrow Glc ⁶ \leftarrow Glc ⁴ \leftarrow Rha ² \leftarrow OAc	0,1	1,6	-
9d	Ara \rightarrow	³ (UrsA) ²⁸	\leftarrow Glc ⁶ \leftarrow Glc ⁴ \leftarrow Rha ³ \leftarrow OAc	0,1	1,6	-
10	H \rightarrow	³ (23-OH-UrsA) ²⁸	\leftarrow Glc ⁶ \leftarrow Glc ⁴ \leftarrow Rha	17,3	15,3	18,6
10a	H \rightarrow	³ (Hed) ²⁸	\leftarrow Glc ⁶ \leftarrow Glc ⁴ \leftarrow Rha	-	-	9,3
11	H \rightarrow	³ (23-OH-UrsA) ²⁸	\leftarrow Glc	-	-	4,6
12	H \rightarrow	³ (23-OH-UrsA) ²⁸	\leftarrow Glc ⁶ \leftarrow Glc	-	-	5,6
13a	H \rightarrow	³ (23-OH-BetA) ²⁸	\leftarrow Glc ⁶ \leftarrow Glc ⁴ \leftarrow Rha ² \leftarrow OAc	2,4	1,6	-
13b	H \rightarrow	³ (23-OH-BetA) ²⁸	\leftarrow Glc ⁶ \leftarrow Glc ⁴ \leftarrow Rha ³ \leftarrow OAc	2,4	1,6	-
14a	H \rightarrow	³ (Hed) ²⁸	\leftarrow Glc ⁶ \leftarrow Glc ⁴ \leftarrow Rha ² \leftarrow OAc	2,5	1,8	-
14b	H \rightarrow	³ (Hed) ²⁸	\leftarrow Glc ⁶ \leftarrow Glc ⁴ \leftarrow Rha ³ \leftarrow OAc	2,5	1,8	-
15	Glc \rightarrow ² Ara \rightarrow	³ (OleanA) ²⁸	\leftarrow H	3,1	6,5	-
16	Glc \rightarrow ² Ara \rightarrow	³ (OleanA) ²⁸	\leftarrow Glc ⁶ \leftarrow Glc ⁴ \leftarrow Rha	3,2	9,8	-
17	Glc \rightarrow ² Ara \rightarrow	³ (Hed) ²⁸	\leftarrow Glc ⁶ \leftarrow Glc ⁴ \leftarrow Rha	1,4	-	5
18a	Glc \rightarrow ² Ara \rightarrow	³ (OleanA) ²⁸	\leftarrow Glc ⁶ \leftarrow Glc ⁴ \leftarrow Rha ² \leftarrow OAc	2,9	4,2	-
18b	Glc \rightarrow ² Ara \rightarrow	³ (OleanA) ²⁸	\leftarrow Glc ⁶ \leftarrow Glc ⁴ \leftarrow Rha ³ \leftarrow OAc	2,9	4,2	-
19a	Glc \rightarrow ² Ara \rightarrow	³ (Hed) ²⁸	\leftarrow Glc ⁶ \leftarrow Glc ⁴ \leftarrow Rha ² \leftarrow OAc	0,9	-	-
19b	Glc \rightarrow ² Ara \rightarrow	³ (Hed) ²⁸	\leftarrow Glc ⁶ \leftarrow Glc ⁴ \leftarrow Rha ³ \leftarrow OAc	0,9	-	-
20	GlcUA \rightarrow	³ (OleanA) ²⁸	\leftarrow H	6,7	-	7,4
21	GlcUA \rightarrow	³ (Hed) ²⁸	\leftarrow H	-	-	8,1
22	GlcUA \rightarrow	³ (Hed) ²⁸	\leftarrow Glc	1,4	-	-
23	Glc \rightarrow ² GlcUA \rightarrow	³ (OleanA) ²⁸	\leftarrow Glc	2,1	-	7

Примечание. Гликозид **1** – 3-О- β -D-гликозид β -ситостерина. В данной таблице использованы условные обозначения: UrsA – урсоловая кислота; OleanA – олеаноловая кислота; BetA – бетулиновая кислота; Hed – хедерагенин.

Большинство гликозидов, выделенных из различных органов, являются бидесмозидными. В выделенных моносмозидных гликозидах углеводные цепи находятся как по С-3 атому агликона, так и в более необычном положении по С-28 атому агликони. Основными углеводными фрагментами по атому С-3 агликона в гликозидах являются α -L-арабинопиранозильный и β -D-глюкопиранозил-(1→2)-O- α -L-арабинопиранозильный фрагменты, а в кислых гликозидах – β -D-глюкуронопиранозильный и β -D-глюкопиранозил-(1→2)-O- β -D-глюкуронопиранозильный фрагменты. Углеводные фрагменты по С-28 атому агликона представлены большим разнообразием. В бидесмозидных гликозидах и моносмозидных гликозидах, не имеющих углеводной цепи по С-3 атому агликона, найден распространенный в гликозидах растений семейства аралиевых α -L-рамнопиранозил-(1→4)-O- β -D-глюкопиранозил-(1→6)-O- β -D-глюкопиранозильный фрагмент, а в минорных гликозидах – β -D-глюкопиранозил-(1→6)-O- β -D-глюкопиранозильный и β -D-глюкопиранозильный фрагменты. Другой особенностью гликозидного состава является наличие большого количества ацилированных гликозидов, в которых ацетатная группа находится по С-2, С-3 или С-4 остатка рамнозы в трисахаридном фрагменте Rha→⁴Glc→⁶Glc→²⁸. При этом все гликозиды ацилированные по С-2 и С-3 были выделены в виде смесей, в которых они находились в мольном отношении 1:1. Как было указано выше, ранее гликозиды с такими углеводными фрагментами были выделены лишь однажды [8]. Однако только из листьев был выделен единственный гликозид, ацилированный по атому С-4 остатка рамнозы (гликозид 7), насколько нам известно, ранее гликозиды с таким углеводным фрагментом не выделялись.

Как было показано при установлении строения многие гликозиды, выделенные из *Cussonia paniculata*, были выделены ранее из различных органов *Fatsia japonica*, что показывает близость этих растений по хемотаксономическому признаку.

ВЫВОД

Выявлено качественное и количественное различие гликозидных составов листьев, стеблей и цветочных бутонов *Cussonia paniculata*, в частности, высокое содержание ацилированных тритерпеновых гликозидов в листьях и цветочных бутонах *Cussonia paniculata* и их отсутствие в стеблях.

Список литературы

1. Довгий И.И. Тритерпеновые гликозиды листьев *Cussonia paniculata* / И.И. Довгий, В.И. Гришковец // Учёные записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология, химия». – 2005. – Т. 18(58), №2. – С. 38–42.
2. Тритерпеновые гликозиды *Cussonia paniculata*. I. Выделение и установление строения гликозидов А, В1, В2, С, D, G2, Н1 и Н2 / И.И. Довгий, В.И. Гришковец, В.В. Качала [и др] // Химия природ. соедин. – 2005. – № 2. – С. 160–163.
3. Тритерпеновые гликозиды *Cussonia paniculata*. II. Ацилированные гликозиды из листьев *Cussonia paniculata* / В.И. Гришковец, И.И. Довгий, В.В. Качала [и др] // Химия природ. соедин. – 2005. – № 4. – С. 351–356.

4. Тритерпеновые гликозиды *Cussonia paniculata*. III. Выделение и установление строения гликозидов I1, I2, J1a, J1b, J2, K, L1 и L2 из листьев *Cussonia paniculata* / И.И. Довгий, В.И. Гришковец, В.В. Качала [и др] // Химия природ. соедин. – 2006. – № 2. – С. 149–152.
5. Использование методов ЯМР-спектроскопии для установления строения тритерпеновых гликозидов *Cussonia paniculata* / И.И. Довгий, В.И. Гришковец, В.В. Качала [и др] // Учёные записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология, химия». – 2006. – Т.19(58), №1. – С. 141–146.
6. Моллюскоцидная активность тритерпеновых гликозидов, выделенных из куссонии метельчатой *Cussonia paniculata* / И.И. Довгий, В.И. Гришковец, Л.А. Яковишин [и др] // Учёные записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология, химия». – 2006. – Т.19(58), №3. – С. 131–134.
7. Тритерпеновые гликозиды цветочных бутонов и стеблей *Cussonia paniculata* / И.И. Довгий, В.И. Гришковец, В.В. Качала [и др] // Учёные записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология, химия». – 2006. – Т.19(58), №4. – С. 235–240.
8. Hiller K. Zur Struktur der bismosidischen Saponine von *Astrantia major* L. / K. Hiller, M. Leska, E. Grundemann // Pharmazie. – 1990. – Vol.45. – P. 615–617.

Довгий І.І. Розподіл ритерпенових глікозидів по органам кусонії волотистої *Cussonia paniculata* / І.І. Довгий, В.І Гришковець // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2010. – Т. 23 (62), № 3. – С. 240–243.

Виявлено якісну та кількісну різницю глікозидного складу листя, стебел та квіткових бутонів *Cussonia paniculata*, зокрема, високий вміст ацетильованих тритерпенових глікозидів у листях і квіткових бутонах та їх відсутність в стеблах.

Ключові слова. тритерпенові глікозиди, кусонія волотиста *Cussonia paniculata* Eckl. et Zeih.

Dovgyy I.I. The distribution of triterpene glycosides in the organs of *Cussonia paniculata*./ I.I. Dovgyy, V.I. Grishkovets // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2010. – Vol. 23 (62), No. 3. – P. 240–243.

The qualify and quantify differences in triterpene glycosides distribution are shown. Among other things high content of acetylated triterpene glycosides in the leaves and flowers and their absence in the stem bark were mentioned.

Keywords. triterpene glycosides, *Cussonia paniculata* Eckl. et Zeih.

Поступила в редакцію 20.09.2010 г.