

**УДК 547.918:543.42:615.074**

## **ТРИТЕРПЕНОВЫЕ САПОНИНЫ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ БРОНХИПРЕТ® СИРОП И ГЕРБИОН® СИРОП ПЛЮЩА**

**Яковишин Л. А.<sup>1</sup>, Ратников В. Д.<sup>1</sup>, Бажан П. И.<sup>1</sup>, Гришковец В. И.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет», Севастополь,  
Республика Крым, Россия

<sup>2</sup>Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет им. В. И. Вернадского», Симферополь, Республика Крым, Россия  
E-mail: chemsevntu@rambler.ru

Из лекарственных препаратов Гербион® сироп плюща и Бронхипрет® сироп выделены суммы тритерпеновых сапонинов и методом ТСХ определен их состав. При этом показано, что в них содержатся гликозиды олеаноловой кислоты и хедерагенина. Преобладают гликозиды, имеющие агликон хедерагенин. Наибольшее содержание установлено для 3-*O*- $\alpha$ -L-рамнопиранозил-(1→2)-*O*- $\alpha$ -L-арабинопиранозил-28-*O*- $\alpha$ -L-рамнопиранозил-(1→4)-*O*- $\beta$ -D-глокопиранозил-(1→6)-*O*- $\beta$ -D-глокопиранозилового эфира хедерагенина (хедерасапонина С). Выявлены некоторые отличия в гликозидном составе препаратов.

**Ключевые слова:** тритерпеновые сапонины, плющ обыкновенный, Гербион® сироп плюща, Бронхипрет® сироп,  $\alpha$ -хедерин, хедерасапонин С, хедерасапонин F, ТСХ, ИК-Фурье-спектроскопия.

### **ВВЕДЕНИЕ**

В России и за рубежом лекарственные препараты на основе листьев плюща обыкновенного *Hedera helix* L. (семейство Araliaceae Juss.) являются одними из наиболее популярных при лечении кашля [1–4]. Листья плюща обыкновенного содержат тритерпеновые гликозиды [4]. Наличие данных биологически активных веществ объясняет фармакологическую активность средств на основе плюща [4, 5]. В Государственный реестр лекарственных средств РФ входят такие препараты плюща, как Гербион® сироп плюща и Бронхипрет® сироп [6]. По объему продаж в России среди препаратов плюща Гербион® сироп плюща уступает только Геделиксу® и Проспану® (по итогам 7 месяцев 2018 г.) [2].

Активным компонентом средства Гербион® сироп плюща является сухой экстракт листьев плюща обыкновенного. Экстрагент – 30 % этанол. Препарат также включает ряд вспомогательных веществ: сорбит (E420), глицерин (E422), бензоат натрия (E211), лимонной кислоты моногидрат (E330), бальзам ароматический (пропиленгликоль (E1520), этанол (E1510), масло цитронеллы, цитраль из *Litsea cubeba*, масло лимона, масло кориандра) и очищенную воду [7].

Комбинированный лекарственный препарат Бронхипрет® сироп содержит в качестве активных компонентов экстракты листьев плюща (экстрагент – 70 % этанол) и травы тимьяна *Thymus vulgaris*. Вспомогательными веществами являются

очищенная вода, мальтитный сироп, сорбат калия и лимонной кислоты моногидрат [8]. Также выпускается препарат Бронхипрет® ТП таблетки, который не содержит экстракт плюща [8].

Ранее было проведено исследование тритерпеновых сапонинов ряда лекарственных средств на основе листьев плюща [9, 10]. Об особенностях состава сапонинов сиропов Гербион® и Бронхипрет® ранее не сообщалось. Настоящая статья посвящена выделению суммы тритерпеновых сапонинов из данных лекарственных препаратов и их анализу методом ТСХ.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Использовали образцы лекарственных препаратов Бронхипрет® сироп (производитель Бионорика СЕ, Германия; регистрационное удостоверение № ЛС-000181) и Гербион® сироп плюща (АО «КРКА, д.д., Ново место», Словения; регистрационное удостоверение № ЛП-002031).

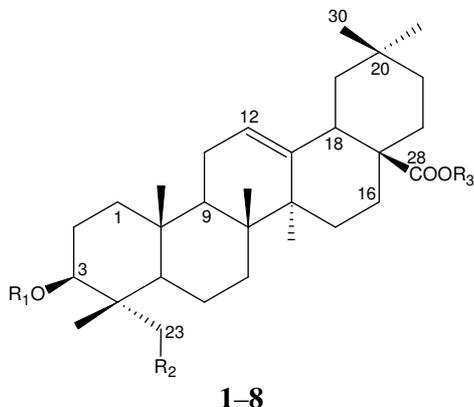
*Получение и ТСХ-анализ суммы тритерпеновых сапонинов.* К 1 мл средства приливали 1 мл *n*-бутанола, предварительно насыщенного водой. Смесь перемешивали в течение 15 мин и оставляли для расслоения жидкостей. Экстракцию проводили при 40 °С. Верхний (водно-спиртовый) слой отделяли и далее анализировали на наличие сапонинов методом восходящей ТСХ.

Вещества в экстрактах идентифицировали с заведомыми образцами тритерпеновых гликозидов известного строения, выделенных нами ранее из листьев плющей канарского *Hedera canariensis* Willd. [11], крымского *Hedera taurica* Carr. [12] и обыкновенного *Hedera helix* L. [13, 14] (рис. 1): 3-*O*- $\alpha$ -*L*-арабинопиранозид олеаноловой кислоты (1), 3-*O*- $\alpha$ -*L*-арабинопиранозид хедерагенина (2), 3-*O*-сульфат олеаноловой кислоты (3), 3-*O*- $\alpha$ -*L*-рамнопиранозил-(1 $\rightarrow$ 2)-*O*- $\alpha$ -*L*-арабинопиранозид олеаноловой кислоты (4), 3-*O*- $\alpha$ -*L*-рамнопиранозил-(1 $\rightarrow$ 2)-*O*- $\alpha$ -*L*-арабинопиранозид хедерагенина (5), 3-*O*-сульфат-28-*O*- $\alpha$ -*L*-рамнопиранозил-(1 $\rightarrow$ 4)-*O*- $\beta$ -*D*-глюкопиранозил-(1 $\rightarrow$ 6)-*O*- $\beta$ -*D*-глюкопиранозид олеаноловой кислоты (6), 3-*O*- $\alpha$ -*L*-рамнопиранозил-(1 $\rightarrow$ 2)-*O*- $\alpha$ -*L*-арабинопиранозил-28-*O*- $\alpha$ -*L*-рамнопиранозил-(1 $\rightarrow$ 4)-*O*- $\beta$ -*D*-глюкопиранозил-(1 $\rightarrow$ 6)-*O*- $\beta$ -*D*-глюкопиранозид олеаноловой кислоты (7) и 3-*O*- $\alpha$ -*L*-рамнопиранозил-(1 $\rightarrow$ 2)-*O*- $\alpha$ -*L*-арабинопиранозил-28-*O*- $\alpha$ -*L*-рамнопиранозил-(1 $\rightarrow$ 4)-*O*- $\beta$ -*D*-глюкопиранозил-(1 $\rightarrow$ 6)-*O*- $\beta$ -*D*-глюкопиранозид хедерагенина (8).

ТСХ проводили на высокоэффективных пластинках «Sorbfil» марки ПТСХ-П-В-УФ-254 с размером частиц силикагеля 8–12 мкм (тип сорбента СТХ-1ВЭ) и аналитических пластинках «Sorbfil» марки ПТСХ-П-А с размером частиц силикагеля 5–17 мкм (тип сорбента СТХ-1А, толщина слоя 90–120 мкм) («Сорбполимер», Россия). Длина пластинок 10 см. На пластинки наносили по 0,02 мл водно-бутанольного экстракта. Экстракты суммы гликозидов препаратов и образцы гликозидов известного строения наносили на одну и ту же пластинку для ТСХ. Для элюирования использовали систему растворителей  $\text{CHCl}_3$ – $\text{CH}_3\text{OH}$ –25 % водный  $\text{NH}_3$  (100:40:4 по объему).

Детектирование тритерпеновых гликозидов на пластинках осуществляли 0,2 % раствором *пара*-оксибензальдегида в 1 М растворе серной кислоты [15].

Хроматограммы после обработки реагентом нагревали до 100 °С при помощи нагревательного устройства для сушки пластин УСП-1М («Имид», Россия). Величины  $R_f$  сапонинов приведены в табл. 1 (для трех параллельных экспериментов; погрешность определения  $R_f$  составляет  $\pm 0,01-0,03$ ).



Гликозид	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
<b>1</b>	Агарα→	H	H
<b>2</b>	Агарα→	ОН	H
<b>3</b>	О <sub>3</sub> S→	H	H
<b>4</b>	Rhαρ-(1→2)-Агарα→	H	H
<b>5</b>	Rhαρ-(1→2)-Агарα→	ОН	H
<b>6</b>	О <sub>3</sub> S→	H	←βGlcр-(6←1)-βGlcр-(4←1)-αRhαρ
<b>7</b>	Rhαρ-(1→2)-Агарα→	H	←βGlcр-(6←1)-βGlcр-(4←1)-αRhαρ
<b>8</b>	Rhαρ-(1→2)-Агарα→	ОН	←βGlcр-(6←1)-βGlcр-(4←1)-αRhαρ

Рис. 1. Структура тритерпеновых гликозидов.

*ИК-Фурье-спектроскопия лекарственных препаратов.* Лекарственные средства для съемки спектров использовали без предварительной подготовки. ИК-спектры получены на ИК-Фурье-спектрометре ФТ-801 (СИМЕКС, Россия). Для работы с ИК-спектрометром ФТ-801 использовали программу ZaIR 3.5 (СИМЕКС, Россия). Съемку спектров осуществляли в специальной жидкостной кювете с регулируемой толщиной слоя исследуемой жидкости (СИМЕКС, Россия). Спектры получены в области 4000–550 см<sup>-1</sup> (спектральное разрешение 4 см<sup>-1</sup>; 50 сканов).

*ИК-спектр препарата Гербион® сироп плюща* ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3407 (ОН), 2976 (СН), 2941 (СН), 2892 (СН), 1643 (Н–О–Н, С=О, С=C), 1509 (С=C<sub>Ar</sub>), 1410 (СН), 1338 (СН), 1315 (СН), 1133 (С–О–С, С–ОН), 1081 (С–О–С, С–ОН), 1043 (С–О–С, С–ОН), 924 (моносахаридное кольцо), 882 (СН), 682 (Н–О–Н, ОН), 675 (Н–О–Н, ОН), 650 (ОН), 600 (СН<sub>Ar</sub>).

ИК-спектр препарата Бронхипрет® сироп ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3417 (ОН), 2986 (СН), 2941 (СН), 2903 (СН), 1651 (Н–О–Н, С=О, С=C), 1454 (СН), 1150 (С–О–С, С–ОН), 1080 (С–О–С, С–ОН), 1043 (С–О–С, С–ОН), 924 (моносахаридное кольцо), 878 (СН), 752 (моносахаридное кольцо), 696 (Н–О–Н, ОН).

Таблица 1  
Величины  $R_f$  сапонинов, содержащихся в лекарственных препаратах Гербион® сироп плюща и Бронхипрет® сироп

Сапонин	Тип пластинки для ТСХ	Величины $R_f$ сапонинов			
		Гербион®	Бронхипрет®	Гербион®	Бронхипрет®
		Элюирование			
		Однократное	Однократное	Двукратное	Двукратное
1	ПТСХ-П-В-УФ-254	0,65	0,65	0,81	0,81
2		0,60	0,60	0,75	0,75
3		0,57	0,57	0,74	0,74
4		–	–	0,61	–
5		0,38	0,37	0,59	0,59
6		0,16	0,15	0,19	0,20
7		0,11	0,11	0,12	0,11
8		0,10	0,07	0,10	0,09
1	ПТСХ-П-А	0,86	0,86	0,93	0,93
2		0,81	0,81	0,91	0,91
3		0,80	0,80	0,85	0,84
4		–	–	0,82	–
5		0,57	0,56	0,80	0,81
6		0,21	0,21	0,57	0,60
7		0,13	0,12	0,30	0,31
8		0,07	0,07	0,27	0,29

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

*Хроматографический анализ.* Сапонины из сиропов извлекали н-бутанолом, насыщенным водой. Полученные экстракты по данным ТСХ содержат несколько тритерпеновых гликозидов, обозначенных цифрами 1–8 (рис. 1).

Тритерпеновые сапонины **2**, **5** и **8** идентичны по своей хроматографической подвижности и сине-фиолетовому цвету зон после обработки пластин детектирующим реагентом, соответственно, 3-*O*- $\alpha$ -*L*-арабинопиранозиду, 3-*O*- $\alpha$ -*L*-рамнопиранозил-(1→2)-*O*- $\alpha$ -*L*-арабинопиранозиду и 3-*O*- $\alpha$ -*L*-рамнопиранозил-(1→2)-*O*- $\alpha$ -*L*-арабинопиранозил-28-*O*- $\alpha$ -*L*-рамнопиранозил-(1→4)-*O*- $\beta$ -*D*-глюкопиранозил-(1→6)-*O*- $\beta$ -*D*-глюкопиранозиду хедерагенина.

При нагревании ТСХ-пластинок, предварительно обработанных реагентом [15], сульфатированные соединения **3** и **6** проявляются в первую очередь в виде пятен ярко-розового цвета, что позволяет отличать их от зон других гликозидов. Среди сульфатов преобладает гликозид **6**, представляющий собой 3-*O*-сульфат-28-*O*- $\alpha$ -*L*-

рамнопиранозил-(1→4)-*O*-β-*D*-глюкопиранозил-(1→6)-*O*-β-*D*-глюкопиранозильный эфир олеаноловой кислоты (хедерасопонин F).

Тритерпеновые гликозиды **1**, **4** и **7** были идентифицированы, соответственно, с образцами 3-*O*-α-*L*-арабинопиранозида, 3-*O*-α-*L*-рамнопиранозил-(1→2)-*O*-α-*L*-арабинопиранозида и 3-*O*-α-*L*-рамнопиранозил-(1→2)-*O*-α-*L*-арабинопиранозил-28-*O*-α-*L*-рамнопиранозил-(1→4)-*O*-β-*D*-глюкопиранозил-(1→6)-*O*-β-*D*-глюкопиранозида олеаноловой кислоты. Зоны гликозидов олеаноловой кислоты на хроматограммах имеют розовый цвет.

В сиропе Бронхипрет® в основном присутствуют гликозиды **6** и **8**. Причем он отличается малым содержанием сапонина **5**. Гликозид **4** в составе препарата идентифицировать не удалось. В Гербионе® преобладают гликозиды **5** и **8**. Также найдены производные олеаноловой кислоты – сульфатированные соединения **3** и **6**, а также гликозиды **1**, **4** и **7**. Двукратное элюирование позволило выявить в составе препарата Гербион® сапонин **4**. В обоих препаратах доминирует гликозид **8**. Пятна этого гликозида на хроматограммах имели наибольшую площадь, что указывает на его преобладание в составе анализируемых сиропов. В ранее изученных немецких лекарственных препаратах Проспан® сироп [9] и Геделикс® капли [10] гликозид **8** так же имел наибольшее содержание.

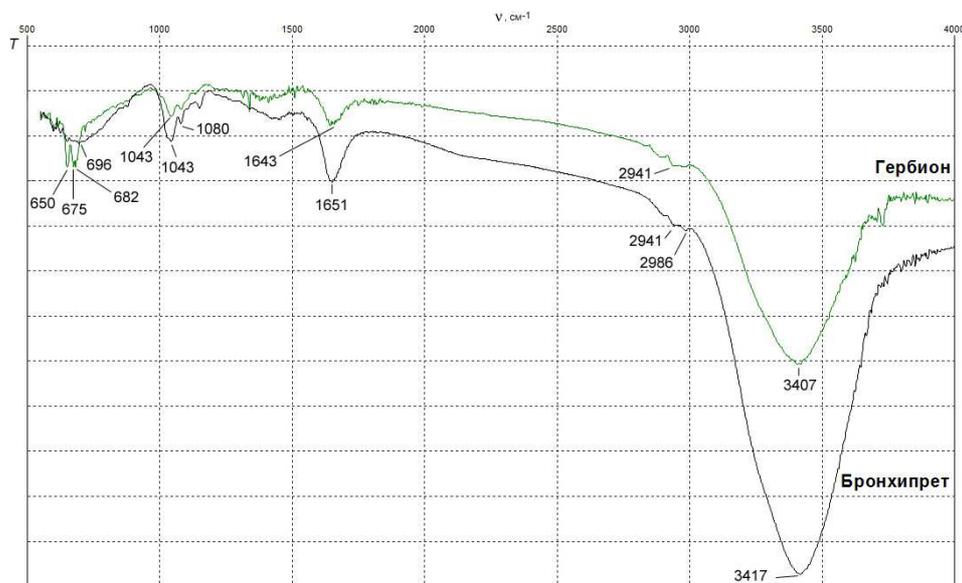


Рис. 2. ИК-спектры лекарственных препаратов Гербион® сироп плюща и Бронхипрет® сироп.

*ИК-спектроскопический анализ препаратов.* Многоатомные спирты, вода, тритерпеновые сапонины и прочие компоненты, входящие в состав сиропов плюща, объясняют вид их ИК-спектров. В ИК-спектре сиропов (рис. 2) присутствуют широкие интенсивные полосы валентных колебаний ассоциированных ОН-связей

при 3407 см<sup>-1</sup> (у Гербиона®) и 3417 см<sup>-1</sup> (у Бронхипрета®). Полосы валентных колебаний связей СН наблюдаются при 2976, 2941 и 2892 см<sup>-1</sup> (Гербион®), а в спектре Бронхипрета® – при 2986, 2941 и 2903 см<sup>-1</sup>. Полосы поглощения деформационных колебаний СН-связей найдены при 1410, 1338 и 1315 см<sup>-1</sup> (Гербион®) и 1454 см<sup>-1</sup> (Бронхипрет®).

Полосы поглощения валентных колебаний связей С–О в группах С–ОН и С–О–С обнаружены при 1133, 1081, 1043 см<sup>-1</sup> (Гербион®) и 1150, 1080, 1043 см<sup>-1</sup> (Бронхипрет®). Полоса 1043 см<sup>-1</sup> имеет большую интенсивность, что ранее так же наблюдалось в ИК-спектрах лекарственных препаратов на основе плюща, таких как Геделикс, Пектолван и Гедерин [16]. Полоса поглощения малой интенсивности при 924 см<sup>-1</sup> вызвана колебаниями моносахаридных колец гликозидов.

Полосы поглощения 1643 (Гербион®) и 1651 см<sup>-1</sup> (Бронхипрет®) отнесены к деформационным колебаниям молекул воды и валентным колебаниям связей С=О и С=C. Поглощение в области 700 см<sup>-1</sup> вызвано неплоскими деформационными колебаниями ассоциированных связей О–Н органических составляющих сиропов и вращательными колебаниями воды.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Из лекарственных препаратов Гербион® сироп плюща и Бронхипрет® сироп выделены суммы тритерпеновых сапонинов. Методом ТСХ идентифицированы основные сапонины препаратов.
2. В обоих сиропях наибольшее содержание отмечено для гликозида **8** (3-*O*- $\alpha$ -*L*-рамнопиранозил-(1→2)-*O*- $\alpha$ -*L*-арабинопиранозил-28-*O*- $\alpha$ -*L*-рамнопиранозил-(1→4)-*O*- $\beta$ -*D*-глюкопиранозил-(1→6)-*O*- $\beta$ -*D*-глюкопиранозилового эфира хедерагенина, хедерасапонины С).
3. В ИК-спектрах сиропов наиболее интенсивные полосы поглощения вызваны валентными колебаниями ассоциированных связей О–Н.

### Список литературы

1. Розничный рынок препаратов для устранения симптомов простуды и кашля (R05) в России и странах СНГ // Ремедиум. – 2007. – № 8. – С. 62–64.
2. Прожерина Ю. Место современных фитопрепаратов в терапии кашля / Ю. Прожерина // Ремедиум. – 2018. – № 10. – С. 17–19.
3. Луценко Ю. О. Маркетингове та фармакоеконOMICHE дослiдження ринку лікарських засобів України на основі плюща звичайного / Ю. О. Луценко, Г. Д. Гасюк, Р. Є. Дармограй // Клініч. фармац., фармакотер. та мед. стандартиз. – 2009. – № 1–2. – С. 170–174.
4. Hostettmann K. Saponins / K. Hostettmann, A. Marston. – Cambridge: Cambridge University Press, 1995. – 548 p.
5.  $\alpha$ -Hederin, but not hederacoside C and hederagenin from *Hedera helix*, affects the binding behavior, dynamics, and regulation of  $\beta_2$ -adrenergic receptors / A. Sieben, L. Prenner, T. Sorkalla [et al.] // Biochemistry. – 2009. – Vol. 48, № 15. – P. 3477–3482.
6. Государственный реестр лекарственных средств [Электронный ресурс]. URL: <http://grls.rosminzdrav.ru/grls.aspx> (дата обращения: 16.02.2020).
7. Инструкция по медицинскому применению лекарственного препарата Гербион® сироп плюща Herbion® Hederasyrup [Электронный ресурс]. URL: <https://www.gerbion.com.ru/ru/lechenie-kaslia-s>

- gerbion/leceniie-vlaznogo-kaslia-s-gerbion/gerbion-sirop-plusca/instrukciia (дата обращения: 16.02.2020).
8. Бронхипрет®. Инструкция по применению [Электронный ресурс]. URL: <https://www.bionorica.ru/respiratornye-zabolevaniya/bronkhipret/instruktsiya-po-primeneniyu> (дата обращения: 16.02.2020).
  9. Исследование тритерпеновых гликозидов лекарственного препарата проспан® / Л. А. Яковишин, М. А. Вожжова, А. Л. Кузнецова, В. И. Гришкoveц // Журн. орг. и фарм. химии. – 2005. – Т. 3, вып. 1 (9). – С. 57–59.
  10. Яковишин Л. А. Комплекс тритерпеновых гликозидов лекарственного препарата Hedelix® / Л. А. Яковишин, В. И. Гришкoveц // Химия природ. соедин. – 2003. – № 5. – С. 417–418.
  11. Тритерпеновые гликозиды *Hedera canariensis* I. Строение гликозидов L-A, L-B<sub>1</sub>, L-B<sub>2</sub>, L-C, L-D, L-E<sub>1</sub>, L-G<sub>1</sub>, L-G<sub>2</sub>, L-G<sub>3</sub>, L-G<sub>4</sub>, L-H<sub>1</sub>, L-H<sub>2</sub> и L-I<sub>1</sub> из листьев *Hedera canariensis* / В. И. Гришкoveц, Д. Ю. Сидоров, Л. А. Яковишин [и др.] // Химия природ. соедин. – 1996. – № 3. – С. 377–383.
  12. Тритерпеновые гликозиды *Hedera taurica* I. Строение таурозида E из листьев *Hedera taurica* / А. С. Шашков, В. И. Гришкoveц, А. А. Лолойко [и др.] // Химия природ. соедин. – 1987. – № 3. – С. 363–366.
  13. Тритерпеновые гликозиды *Hedera helix* I. Строение гликозидов L-1, L-2a, L-2b, L-3, L-4a, L-4b, L-6a, L-6b, L-6c, L-7a и L-7b из листьев плюща обыкновенного / В. И. Гришкoveц, А. Е. Кондратенко, Н. В. Толкачева [и др.] // Химия природ. соедин. – 1994. – № 6. – С. 742–746.
  14. Тритерпеновые гликозиды *Hedera helix* III. Строение тритерпеновых сульфатов и их гликозидов / В. И. Гришкoveц, А. Е. Кондратенко, А. С. Шашков, В. Я. Чирва // Химия природ. соедин. – 1999. – № 1. – С. 87–90.
  15. Яковишин Л. А. Детектирующие реагенты для ТСХ тритерпеновых гликозидов / Л. А. Яковишин // Химия природ. соедин. – 2003. – № 5. – С. 419–420.
  16. Яковишин Л. А. Лекарственные препараты на основе плюща: ИК-Фурье-спектроскопический анализ / Яковишин Л. А., Бажан П. И., Ратников В. Д., Гришкoveц В. И. // Ученые записки Крымского федерального университета им. В.И. Вернадского. Биология. Химия. – 2019. – Т. 5 (71), № 3. – С. 259–267.

## TRITERPENE SAPONINS OF DRUGS BRONCHIPRET® SYRUP AND HERBION® HEDERA SYRUP

*Yakovishin L. A.<sup>1</sup>, Ratnikov V. D.<sup>1</sup>, Bazhan P. I.<sup>1</sup>, Grishkovets V. I.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Sevastopol State University, Sevastopol, Crimea, Russia

<sup>2</sup>V. I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Russia

E-mail: chemseventu@rambler.ru

In Russia and abroad drugs based on common ivy leaves *Hedera helix* L. (Araliaceae Juss.) are among the most popular in the treatment of cough. Ivy contains triterpene saponins. Triterpene glycosides explain the pharmacological effect of ivy and drugs based on its.

The State Register of Drugs of the Russian Federation includes ivy preparations Herbion® Hedera syrup and Bronchipret® syrup. The active ingredient of Herbion® Hedera syrup is a dry extract of common ivy leaves. The combined drug Bronchipret® syrup contains extracts of ivy and thyme herbs *Thymus vulgaris* as active ingredients.

Triterpene saponins extracted from syrups with water-saturated *n*-butanol. The *n*-butanol extracts were analyzed by TLC. According to TLC, it contained several groups of

saponins. The saponins of Herbion<sup>®</sup> and Bronchipret<sup>®</sup> syrups were identified using authentic specimens of triterpene glycosides of known structure that we isolated from leaves of Canary ivy *Hedera canariensis* Willd., common ivy *Hedera helix* L. and Crimean ivy *Hedera taurica* Carr.

By TLC analysis, were identified oleanolic acid 3-*O*-sulfate (for Herbion<sup>®</sup> and Bronchipret<sup>®</sup>), 3-*O*-sulfate-28-*O*- $\alpha$ -*L*-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside (hederasaponin F; for Herbion<sup>®</sup> and Bronchipret<sup>®</sup>), 3-*O*- $\alpha$ -*L*-arabinopyranoside (for Herbion<sup>®</sup> and Bronchipret<sup>®</sup>), 3-*O*- $\alpha$ -*L*-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-*O*- $\alpha$ -*L*-arabinopyranoside (for Herbion<sup>®</sup>), and 3-*O*- $\alpha$ -*L*-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-*O*- $\alpha$ -*L*-arabinopyranosyl-28-*O*- $\alpha$ -*L*-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside (for Herbion<sup>®</sup> and Bronchipret<sup>®</sup>), as well as hederagenin 3-*O*- $\alpha$ -*L*-arabinopyranoside (for Herbion<sup>®</sup> and Bronchipret<sup>®</sup>), 3-*O*- $\alpha$ -*L*-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-*O*- $\alpha$ -*L*-arabinopyranoside ( $\alpha$ -hederin; for Herbion<sup>®</sup> and Bronchipret<sup>®</sup>), and 3-*O*- $\alpha$ -*L*-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-*O*- $\alpha$ -*L*-arabinopyranosyl-28-*O*- $\alpha$ -*L*-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside (hederasaponin C; for Herbion<sup>®</sup> and Bronchipret<sup>®</sup>). In the syrups are dominated hederagenin glycosides. The highest content in Herbion<sup>®</sup> and Bronchipret<sup>®</sup> syrups was observed for hederasaponin C.

In the IR spectra of Herbion<sup>®</sup> and Bronchipret<sup>®</sup> syrups, the most intense absorption bands of associated O–H bonds stretching vibrations are at 3407 cm<sup>-1</sup> (for Herbion<sup>®</sup>) and 3417 cm<sup>-1</sup> (for Bronchipret<sup>®</sup>).

**Keywords:** triterpene saponins, common ivy, Herbion<sup>®</sup> Hedera syrup, Bronchipret<sup>®</sup> syrup,  $\alpha$ -hederin, hederasaponin C, hederasaponin F, TLC, FT-IR spectroscopy.

#### References

1. The retail market for drugs to eliminate the symptoms of colds and cough (R05) in Russia and CIS countries, *Remedium*, 8, 62 (2007). (in Russ.).
2. Prozherina J., The role of modern herbal remedies in the management of cough, *Remedium*, 10, 17 (2018). (in Russ.).
3. Lutsenko Yu. O., Gasjuk A. D., Darmohray R. Ye., Marketing and pharmaco-economic investigations of the medicines, based on the *Hedera helix* content, in ukrainian market, *Clinic. Pharm., Pharmacother. & Med. Standardiz.*, 1–2, 170 (2009). (in Ukr.).
4. Hostettmann K., Marston A., *Saponins*, 548 p. (Cambridge University Press, Cambridge, 1995).
5. Sieben A., Prenner L., Sorkalla T., Wolf A., Jakobs D., Runkel F., Häberlein H.,  $\alpha$ -Hederin, but not hederacoside C and hederagenin from *Hedera helix*, affects the binding behavior, dynamics, and regulation of  $\beta_2$ -adrenergic receptors, *Biochemistry*, **48** (15), 3477 (2009).
6. State register of drugs, <http://grls.rosminzdrav.ru/grls.aspx> (Accessed February 16, 2020). (in Russ.).
7. Instructions for medicinal use of drug Herbion<sup>®</sup> Hedera syrup, <https://www.gerbion.com.ru/ru/lechenie-kaslia-s-gerbion/lechenie-vlaznogo-kaslia-s-gerbion/gerbion-sirop-plusca/instrukcia> (Accessed February 16, 2020). (in Russ.).
8. Bronchipret<sup>®</sup>. Instructions for use, <https://www.bionorica.ru/respiratornye-zabolevaniya/bronchipret/instruktsiya-po-primeneniyu> (Accessed February 16, 2020). (in Russ.).
9. Yakovishin L. A., Vozzhova M. A., Kuznetsova A. L., Grishkovets V. I., Study of triterpene glycosides of the drug prospan<sup>®</sup>, *Zhurn. Org. Farm. Khim.*, **3** (1), 57 (2005). (in Russ.).
10. Yakovishin L. A., Grishkovets V. I., Triterpene glycosides of the medicinal preparation Hedelix<sup>®</sup>, *Khim. Prirod. Soedin.*, **5**, 417 (2003). (in Russ.).
11. Grishkovets V. I., Sidorov D. Yu., Yakovishin L. A., Arnautov N. N., Shashkov A. S., Chirva V. Ya., Triterpene glycosides of *Hedera canariensis* I. Structures of glycosides L-A, L-B<sub>1</sub>, L-B<sub>2</sub>, L-C, L-D, L-E<sub>1</sub>,

- L-G<sub>1</sub>, L-G<sub>2</sub>, L-G<sub>3</sub>, L-G<sub>4</sub>, L-H<sub>1</sub>, L-H<sub>2</sub>, and L-I<sub>1</sub> from the leaves of *Hedera canariensis*, *Khim. Prirod. Soedin.*, 3, 377 (1996). (in Russ.).
12. Shashkov A. S., Grishkovets V. I., Loloyko A. A., Chirva V. Ya., Triterpene glycosides of *Hedera taurica* I. Structure of tauroside E from the leaves of *Hedera taurica*, *Khim. Prirod. Soedin.*, 3, 363 (1987). (in Russ.).
  13. Grishkovets V. I., Kondratenko A. E., Tolkacheva N. V., Shashkov A. S., Chirva V. Ya., Triterpene glycosides of *Hedera helix* I. The structures of glycosides L-1, L-2a, L-2b, L-3, L-4a, L-4b, L-6a, L-6b, L-6c, L-7a, and L-7b from the leaves of common ivy, *Khim. Prirod. Soedin.*, 6, 742 (1994). (in Russ.).
  14. Grishkovets V. I., Kondratenko A. E., Shashkov A. S., Chirva V. Ya., Triterpene glycosides of *Hedera helix* III. Structure of the triterpene sulfates and their glycosides, *Khim. Prirod. Soedin.*, 1, 87 (1999). (in Russ.).
  15. Yakovishin L. A., Developers for TLC of triterpene glycosides, *Khim. Prirod. Soedin.*, 5, 419 (2003). (in Russ.).
  16. Yakovishin L. A., Bazhan P. I., Ratnikov V. D., Grishkovets V. I., Ivy-containing drugs: FT-IR spectroscopy analysis, *Scientific Notes of V.I. Vernadsky Crimean Federal University. Biology. Chemistry*, 5 (3) 259 (2019). (in Russ.).