

УДК 547.918:543.422:582.5/.9

DOI 10.5281/ZENODO.20796049

ТРИТЕРПЕНОВЫЕ ГЛИКОЗИДЫ ARALIACEAE.

VII. ПОЛНЫЕ ОТНЕСЕНИЯ СИГНАЛОВ В ^1H - И ^{13}C -ЯМР СПЕКТРАХ АГЛИКОННЫХ ЧАСТЕЙ ГЛИКОЗИДОВ ОЛЕАНОЛОВОЙ, ЭХИНОЦИСТОВОЙ КИСЛОТ И ХЕДЕРАГЕНИНА

Гришковец В. И.

*Институт биохимических технологий, экологии и фармации (структурное подразделение)
ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет им. В. И. Вернадского», Симферополь, Россия
E-mail: vladgri56@yandex.ru*

В настоящей статье на основе использования одно- и двумерных вариантов спектроскопии ЯМР выполнены полные и однозначные отнесения сигналов ^1H - и ^{13}C -атомов в агликонных частях гликозидов β -амиринового ряда – олеаноловой, эхиноцистовой кислот и хедерагенина. Приведены усредненные данные по величинам химических сдвигов сигналов ^1H - и ^{13}C -атомов агликонных частей гликозидов олеаноловой, эхиноцистовой кислот и хедерагенина различного типа замещения.

Ключевые слова: Araliaceae, тритерпеновые гликозиды, гликозиды олеаноловой кислоты, гликозиды эхиноцистовой кислоты, гликозиды хедерагенина, спектроскопия ^1H - и ^{13}C -ЯМР.

ВВЕДЕНИЕ

В предыдущих статьях [1, 2] рассматривалось применение одно- и двумерных вариантов спектроскопии ^1H -ЯМР и ^{13}C -ЯМР в структурных исследованиях тритерпеновых гликозидов Аралиевых. В настоящей статье рассматриваются возможности использования одно- и двумерных вариантов спектроскопии ЯМР для полных и однозначных отнесений сигналов ^1H - и ^{13}C -атомов в агликонных частях гликозидов β -амиринового ряда, а именно олеаноловой, эхиноцистовой кислот и хедерагенина.

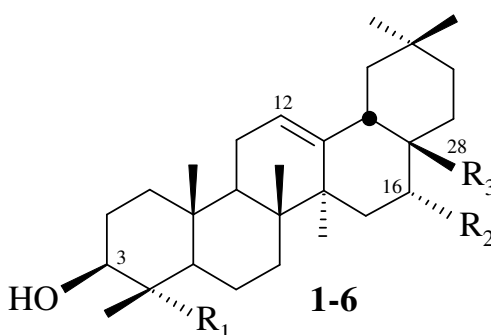
МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

ЯМР-спектры получены на приборах "Bruker" WM-250, "Varian" VXR-300, "Bruker" AM-300, "Bruker" AM-400, "Bruker" DRX-500. Для двумерных экспериментов использовались стандартные методики ^{13}C -ЯМР, ^{13}C -ЯМР-АПТ, HSQC, HMBC (пакет стандартных программ фирмы "Bruker"). Использовали растворы гликозидов в пиридине- d_5 с добавлением внутреннего эталона – тетраметилсилана.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

К настоящему времени из растений семейства Аралиевые (*Araliaceae* Juss.) выделено значительное количество гликозидов и установлены их полные структуры. Это гликозиды более чем 60 тритерпеновых агликонов и их число непрерывно возрастает. В изученных видах растений семейства обнаружены тритерпеновые гликозиды α -амиринового, β -амиринового, лупанового, циклоартанового и даммаранового рядов [3]. При этом в растениях семейства Аралиевые существенно преобладают гликозиды β -амиринового ряда и прежде всего гликозиды олеаноловой кислоты (**1**) и хедерагенина (**4**). В таблице 1 приведены структуры агликонов β -амиринового ряда в выделенных нами гликозидах аралиевых [4, 5]

Таблица 1

Структуры агликонов β -амиринового ряда

Соединение	R ₁	R ₂	R ₃	Тривиальное название
1	-CH ₃	-H	-COOH	олеаноловая кислота
2	-CH ₃	-OH	-COOH	эхиноцистовая кислота
3	-CH ₃	-H	-CH ₂ OH	эритродиол
4	-CH ₂ OH	-H	-COOH	хедерагенин
5	-CH ₂ OH	-OH	-COOH	каулофиллогенин
6	-CHO	-H	-COOH	гипсогенин

Отнесения сигналов в спектрах ¹³C-ЯМР олеаноловой (**1**), эхиноцистовой (**2**) кислот и хедерагенина (**4**) хорошо известны, начиная с первой работы по полным, (но для ряда атомов не однозначным) отнесениям сигналов углеродных атомов в

производных олеан-12-ена [6]. На основе этой работы для гликозидов олеаноловой кислоты и хедерагенина даются отнесения сигналов в подавляющем большинстве статей, цитированных, например, в [3]. Однако гликозиды эхиноцистовой кислоты редко встречаются в аралиевых, и ее идентификацию мы проводили путем сопоставления химических сдвигов атомов ^{13}C с достаточно новыми и надежными литературными данными для гликозидов эхиноцистовой кислоты, выделенных из видов семейства сложноцветных (*Compositae*), например [7].

Следует отметить, что "полные" отнесения, приведенные у разных авторов, часто значительно расходятся, особенно в отношении близкорасположенных сигналов С-атомов (атомы 17 и 19, 7, 22 и 29, 15 и 23, 2 и 27, 11, 16 и 30 для олеаноловой кислоты; 5 и 9, 11 и 19, 14 и 18, 7, 22 и 29, 2 и 27, 11, 16 и 30 для хедерагенина; 9, 17 и 19, 14 и 18, 1, 4 и 8, 15 и 21, 7 и 29 для эхиноцистовой кислоты). Значительная часть расхождений была устранена нами при использовании спектров ^{13}C -ЯМР с АРТ-редактированием. С использованием методик COSY, TOCSY, HSQC, HMBC и ROESY мы выполнили действительно полные и однозначные отнесения, как в углеродных, так и в протонных (^1H -ЯМР), спектрах агликонных частей гликозидов олеаноловой, эхиноцистовой кислот и хедерагенина различного типа замещения (Табл. 2–5). Для агликонных частей гликозидов в спектрах ^1H -ЯМР ранее в литературных источниках даны отнесения сигналов лишь для разэкранированных протонов (винильных, аллильных, у углеродов с гетероатомами) и изредка – для протонов метильных групп. В ходе работы удалось выполнить отнесения сигналов и всех остальных скелетных протонов агликонных остатков гликозидов. В таблицах 2–5 приведены усредненные значения химических сдвигов сигналов, прежде всего атомов ^{13}C . Усреднения проводились как по собственным данным, так и по многочисленным литературным источникам. При этом отклонения от усредненных значений хим. сдвигов атомов ^{13}C обычно не превышают $\pm 0,1\text{--}0,2$ м.д.

Таблица 2

Усредненные химические сдвиги (δ , м.д., $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) атомов ^{13}C и ^1H агликонных частей гликозидов олеаноловой кислоты разного типа замещения

№ атома	$\text{H} \rightarrow ^3\text{Agl}^{28} \leftarrow \text{H}$	$\text{O}_3\text{S} \rightarrow ^3\text{Agl}^{28} \leftarrow \text{H}$	$\text{R} \rightarrow ^3\text{Agl}^{28} \leftarrow \text{H}$	$\text{O}_3\text{S} \rightarrow ^3\text{Agl}^{28} \leftarrow \text{R}$	$\text{R} \rightarrow ^3\text{Agl}^{28} \leftarrow \text{R}$	$\text{R} \rightarrow ^3\text{Agl}^{28} \leftarrow \text{R}$
1	39,0	38,8	38,8	38,8	38,8	1,47 0,89
2	28,1	25,1	26,5	25,0	26,5	2,09 1,83
3	78,1	84,9	88,7	85,2	88,7	3,34
4	39,4	39,0	39,5	39,0	39,5	–
5	55,9	56,4	56,0	56,4	55,9	0,78
6	18,8	18,8	18,5	18,8	18,5	1,47 1,28

Продолжение таблицы 2

7	33,3	33,1	33,3	33,2	33,1	1,46 1,34
8	39,8	39,8	39,8	39,9	39,9	–
9	48,2	48,0	48,0	48,0	48,0	1,61
10	37,4	37,3	37,0	37,2	36,9	–
11	23,8	23,8	23,8	23,8	23,7	1,90 1,90
12	122,5	122,5	122,5	122,9	122,6	5,43
13	144,9	144,8	144,8	144,3	144,1	–
14	42,2	42,2	42,2	42,2	42,1	–
15	28,4	28,3	28,3	28,3	28,2	2,27 1,19
16	23,8	23,8	23,8	23,5	23,4	2,11 1,96
17	46,7	46,7	46,7	47,1	47,0	–
18	42,1	42,0	42,0	41,7	41,8	3,17
19	46,6	46,6	46,6	46,3	46,3	1,77 1,23
20	31,0	31,0	30,9	30,8	30,8	–
21	34,3	34,3	34,3	34,1	34,0	1,37 1,12
22	33,3	33,3	33,3	32,6	32,7	1,86 1,76
23	28,8	28,9	28,2	28,9	28,2	1,28
24	16,5	17,3	17,0	17,2	16,9	1,00
25	15,5	15,6	15,5	15,6	15,5	0,86
26	17,4	17,3	17,4	17,5	17,5	1,07
27	26,2	26,3	26,3	26,2	26,1	1,27
28	180,2	180,1	180,1	176,8	176,5	–
29	33,3	33,3	33,3	33,2	33,1	0,93
30	23,8	23,8	23,8	23,8	23,7	0,90

Таблица 3

Усредненные химические сдвиги (δ , м.д., C_5D_5N) атомов ^{13}C и 1H агликонных частей гликозидов эхиноцистовой кислоты разного типа замещения

№ атома	$H \rightarrow ^3Ag1^{28} \leftarrow H$	$O_3S \rightarrow ^3Ag1^{28} \leftarrow H$	$R \rightarrow ^3Ag1^{28} \leftarrow H$	$O_3S \rightarrow ^3Ag1^{28} \leftarrow R$	$R \rightarrow ^3Ag1^{28} \leftarrow R$	$R \rightarrow ^3Ag1^{28} \leftarrow R$
1	38,9	38,8	38,9	38,9	39,0	1,55 0,97
2	28,0	25,1	26,4	25,0	26,5	2,06 1,83
3	78,0	84,8	88,9	84,9	89,0	3,30
4	39,3	38,8	39,3	38,9	39,4	–
5	55,8	56,4	56,2	56,4	56,2	0,78
6	18,8	18,7	18,6	18,7	18,5	1,44 1,28
7	33,5	33,3	33,4	33,4	33,4	1,56 1,38
8	39,8	39,8	39,8	39,9	40,0	–
9	47,2	47,1	47,2	47,1	47,2	1,74
10	37,3	37,2	37,1	37,2	37,0	–
11	23,7	23,8	23,8	23,8	23,8	1,96 1,96
12	122,4	122,5	122,6	122,7	122,9	5,55
13	144,9	144,8	144,7	144,5	144,6	–
14	42,0	41,9	42,1	42,0	42,0	–
15	36,0	36,1	36,1	36,0	36,0	2,43 1,72
16	74,6	74,7	74,8	74,3	74,4	5,20
17	48,8	48,8	48,9	49,1	49,1	–
18	41,3	41,3	41,3	41,2	41,2	3,45
19	47,2	47,2	47,2	47,1	47,0	2,71 1,32
20	30,9	30,9	30,9	30,8	30,7	–
21	36,0	36,0	36,1	35,9	35,9	2,37 1,28
22	32,7	32,6	32,5	32,2	32,1	2,35 2,10
23	28,7	28,8	28,1	28,7	28,0	1,22
24	16,5	17,2	16,9	17,1	16,9	0,99

Продолжение таблицы 3

25	15,6	15,6	15,5	15,7	15,7	0,91
26	17,4	17,2	17,4	17,5	17,5	1,07
27	27,1	27,2	27,2	27,2	27,1	1,69
28	179,8	180,0	180,3	176,1	176,2	–
29	33,3	33,3	33,2	33,2	33,1	0,93
30	24,7	24,6	24,6	24,6	24,6	0,99

Таблица 4

Усредненные химические сдвиги (δ , м.д., C_5D_5N) атомов ^{13}C и 1H
агликонных частей гликозидов хедерагенина разного типа замещения (часть 1)

№ атома	$H \rightarrow ^3AgI^{28} \leftarrow H$	$R \rightarrow ^3AgI^{28} \leftarrow H$	$H \rightarrow ^3AgI^{28} \leftarrow R$	$R \rightarrow ^3AgI^{28} \leftarrow R$	$R \rightarrow ^3AgI^{28} \leftarrow R$
1	38,8	38,9	38,8	38,9	1,56 1,04
2	27,7	26,0	27,6	26,0	2,20 1,98
3	73,6	82,0	73,6	82,1	4,25
4	42,9	43,5	42,9	43,5	–
5	48,8	47,8	48,6	47,7	1,70
6	18,5	18,3	18,6	18,3	1,66 1,30
7	33,0	33,0	32,8	32,9	1,60 1,28
8	39,8	39,8	39,9	40,0	–
9	48,2	48,2	48,1	48,3	1,74
10	37,3	36,9	37,3	37,0	–
11	23,7	23,8	23,8	23,9	1,92
12	122,4	122,6	122,8	122,9	5,40
13	144,8	144,8	144,2	144,2	–
14	42,2	42,1	42,2	42,2	–
15	28,4	28,3	28,3	28,4	2,25 1,08
16	23,7	23,8	23,4	23,5	2,03 1,90
17	46,6	46,7	47,1	47,1	–

Продолжение таблицы 4

18	42,0	42,0	41,7	41,8	3,15
19	46,5	46,5	46,3	46,3	1,70 1,20
20	30,9	30,9	30,7	30,8	–
21	34,3	34,3	34,0	34,1	1,31 1,11
22	33,3	33,2	32,5	32,6	1,85 1,72
23	68,3	64,4	67,9	64,6	4,20 3,80
24	13,1	13,7	13,0	13,8	1,00
25	16,0	16,1	16,1	16,3	0,96
26	17,3	17,4	17,6	17,6	1,08
27	26,1	26,2	26,1	26,2	1,18
28	180,1	180,2	176,7	176,6	–
29	33,3	33,2	33,1	33,2	0,87
30	23,7	23,8	23,7	23,8	0,90

Таблица 5

Усредненные химические сдвиги (δ , м.д., C_5D_5N) атомов ^{13}C и 1H агликонных частей гликозидов хедерагенина разного типа замещения (часть 2)

№ атома	$R \rightarrow ^{23}AgI^{28} \leftarrow H$	$R \rightarrow ^{23}AgI^{28} \leftarrow R$	$R \rightarrow ^{23}AgI^{28} \leftarrow R$
1	38.8	38,7	1,50 0,91
2	27.1	27,1	1,93 1,88
3	72.1	72,1	4,22
4	43.0	43,0	–
5	48.4	48,4	1,49
6	18.6	18,6	1,68 1,31
7	32.9	32,9	1,65 1,35
8	39.9	39,9	–
9	48.2	48,1	1,68
10	37.2	37,2	–

Продолжение таблицы 5

11	24.0	24,2	1,95 1,92
12	122.6	122,9	5,37
13	144.9	144,5	–
14	42.2	42,2	–
15	28.4	28,4	2,22 1,19
16	23.7	23,3	2,05 1,95
17	46.7	47,2	–
18	42.0	41,8	3,16
19	46.5	46,4	1,73 1,24
20	30.9	30,8	–
21	34.3	34,1	1,35 1,13
22	33.2	32,5	1,87 1,75
23	74.6	74,5	4,01 3,95
24	13.2	13,3	0,98
25	16.2	16,2	0,96
26	17.5	17,6	1,10
27	26.3	26,3	1,19
28	180.2	177,0	–
29	33.2	33,2	0,92
30	23.8	23,9	0,93

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основе использования одно- и двумерных вариантов спектроскопии ЯМР выполнены полные и однозначные отнесения сигналов ^1H - и ^{13}C -атомов в агликонных частях гликозидов β -амиринового ряда – олеаноловой, эхиноцистовой кислот и хедерагенина.
2. Приведены усредненные данные по величинам химических сдвигов сигналов ^1H - и ^{13}C -атомов агликонных частей гликозидов олеаноловой, эхиноцистовой кислот и хедерагенина различного типа замещения.

Список литературы

1. Гришковец В. И. Тритерпеновые гликозиды Araliaceae. V. Методы ЯМР-спектроскопии в установлении структуры тритерпеновых гликозидов аралиевых. Одно- и двумерная спектроскопия ^1H -ЯМР / В. И. Гришковец // Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского. Биология. Химия. – 2026. – Т. 12 (78), № 1. – С. 292–304.
2. Гришковец В. И. Тритерпеновые гликозиды Araliaceae. VI. Методы ЯМР-спектроскопии в установлении структуры тритерпеновых гликозидов Аралиевых. Одно- и двумерная спектроскопия ^{13}C -ЯМР / В. И. Гришковец // Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского. Биология. Химия. – 2026. – Т. 12 (78), № 2. – С. 341–356.
3. Hostettmann K. Saponins / K. Hostettmann, A. Marston. – Cambridge: Cambridge University Press, 1995. – 548 p.
4. Гришковец В. И. Тритерпеновые гликозиды аралиевых: выделение, установление строения, биологическая активность и хемотаксономическое значение : Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. / В. И. Гришковец. – Одесса, 2004. – 36 с.
5. Гришковец В. И. Тритерпеновые гликозиды Аралиевых: структуры выделенных тритерпеновых гликозидов / В. И. Гришковец, В. Я. Чирва, В. В. Качала [и др.] // Труды Никитского ботанического сада. – 2007. – Т. 128. – С. 90–102.
6. Tori K. Carbon-13 NMR spectra of olean-12-enes. Full signal assignments including quaternary carbon signals assigned by use of indirect ^{13}C , ^1H spin couplings / K. Tori, S. Seo, A. Shimaoka, [и др.] // Tetrahedron Lett. – 1974. – № 48. – P. 4227–4230.
7. Nagao T. Studies on the constituents of Aster scaber Thunb. II. Structures of echinocystic acid glycosides isolated from the root / T. Nagao, R. Tanaka, H. Shimokawa [и др.] // Chem. Pharm. Bull. – 1991. – Vol. 39, № 7. – P. 1719–1725.

TRITERPENE GLUCOSIDES OF ARALIACEAE. VII. COMPLETE ASSIGNMENTS OF ^1H - AND ^{13}C -NMR SPECTRA OF AGLICONE PARTS OF GLYCOSIDES OF OLEANOLIC, ECHINOCYSTIC ACIDS AND HEDERAGENIN

Grishkovets V. I.

*V. I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Crimea, Russian Federation
E-mail: vladgri56@yandex.ru*

In the present article, based on the application of one- and two-dimensional NMR spectroscopy techniques, complete and unambiguous signal assignments have been performed for the ^1H and ^{13}C nuclei within the aglycone moieties of β -amyrin-series glycosides—specifically, oleanolic acid, echinocystic acid, and hederagenin. Averaged chemical shift data are presented for the ^1H and ^{13}C nuclei of the aglycone moieties of oleanolic acid, echinocystic acid, and hederagenin glycosides featuring various substitution patterns.

Signal assignments reported by various authors often differ significantly, particularly regarding closely spaced signals from carbon atoms (atoms 17 and 19; 7, 22, and 29; 15 and 23; 2 and 27; 11, 16, and 30 for oleanolic acid; 5 and 9; 11 and 19; 14 and 18; 7, 22,

and 29; 2 and 27; 11, 16, and 30 for hederagenin; and 9; 17 and 19; 14 and 18; 1, 4, and 8; 15 and 21; 7 and 29 for echinocystic acid). We resolved a significant portion of these discrepancies through the use of ^{13}C NMR spectra with APT editing.

Utilizing COSY, TOCSY, HSQC, HMBC, and ROESY techniques, we performed truly complete and unambiguous assignments in both the carbon and proton (^1H NMR) spectra of the aglycone moieties of glycosides of oleanolic acid, echinocystic acid, and hederagenin featuring various substitution patterns.

Tables present averaged chemical shift values, primarily for ^{13}C nuclei. These averages were derived from a combination of our own experimental data and numerous literature sources. In this context, deviations from the averaged ^{13}C chemical shift values typically do not exceed $\pm 0.1\text{--}0.2$ ppm.

Keywords: Araliaceae, triterpene glycosides, oleanolic acid glycosides, echinocystic acid glycosides, hederagenin glycosides, ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy.

References

1. Grishkovets V. I. Triterpene glycosides of Araliaceae. V. NMR Spectroscopic Methods in the Structural Elucidation of Araliaceae Triterpene Glycosides: One- and Two-Dimensional ^1H -NMR Spectroscopy, *Scientific notes of the Crimean Federal University named after V. I. Vernadsky. Biology. Chemistry*, **12** (1), 292 (2026). (in Russ.).
2. Grishkovets V. I. Triterpene glycosides of Araliaceae. VI. NMR Spectroscopic Methods in the Structural Elucidation of Araliaceae Triterpene Glycosides: One- and Two-Dimensional ^{13}C -NMR Spectroscopy, *Scientific notes of the Crimean Federal University named after V. I. Vernadsky. Biology. Chemistry*, **12** (2), 341 (2026). (in Russ.).
3. Hostettmann K., Marston A., *Saponins*, 548 p. (Cambridge University Press, Cambridge, 1995).
4. Grishkovets V. I. Triterpene glycosides of Araliaceae: isolation, structure determination, biological activity and chemotaxonomic significance, Author's abstract of dissertation for academic degree of doctor of chemical sciences, 36 p. (Odessa, 2004). (in Ukr.).
5. Grishkovets V. I., Chirva V. Ya., Kachala V. V., Shashkov A. S. Triterpene Glycosides of the Araliaceae: Structures of the Isolated Triterpene Glycosides, *Proceedings of the Nikitsky Botanical Garden*, **128**, 90 (2007). (in Russ.).
6. Tori K., Seo S., Shimaoka A., Tomita Y., Carbon-13 NMR spectra of olean-12-enes. Full signal assignments including quaternary carbon signals assigned by use of indirect ^{13}C , ^1H spin couplings, *Tetrahedron Lett.*, **48**, 4227 (1974).
7. Nagao T., Tanaka R., Shimokawa H., Okabe H., Studies on the constituents of Aster scaber Thunb. II. Structures of echinocystic acid glycosides isolated from the root, *Chem. Pharm. Bull.*, **39** (7), 1719 (1991).