

ФИТОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ И ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ВИДОВ РОДА ГОЛОВЧАТКИ (CEPHALARIA SCHRAD.) СЕМЕЙСТВА ВОРСЯНКОВЫХ (DIPSACACEAE LINDL.), ПРОИЗРАСТАЮЩИХ ВО ФЛОРЕ АЗЕРБАЙДЖАНА

PHYTOCHEMICAL STUDY AND PRACTICAL SIGNIFICANCE OF SOME SPECIES OF THE GENUS CEPHALARIA SCHRAD. FROM THE FAMILY (DIPSACACEAE LINDL.) GROWING IN THE FLORA OF AZERBAIJAN

A. Aleskerova
F. Rasulov
I. Jahangirova
A. Guliyeva
I. Mustafayeva

Summary. The family Dipsacaceae includes 9 genera and about 250 species. In Azerbaijan, 5 genera are represented with approximately 30 species. The species of this family have valuable pharmacological properties and have long been used in folk medicine in the treatment of various diseases. The article presents the results of studying the phytochemical composition of aboveground and underground organs, the essential oil of flowers, and the fumigant activity of species of the genus *Cephalaria* Schrad. In the sum of saponins obtained from the roots and aerial parts of both species, cephalaroside A and cephalaroside C were isolated. Based on the results of UV, ¹H-, ¹³C-NMR and mass spectra, comparison of physicochemical constants with literature data, chemical (acid and alkaline hydrolysis, acetylation, methylation) transformations obtaining flavonoids were identified with apigenin, hyperoside, quercimerithrin, cynaroside and polustroside. It was found that the dominant components of the essential oil of *C. gigantea* are 1,8 — cineole and α — thujone. The deterrent effect of the essential oil of *C. gigantea* was established, which lasted for 5–6 hours. Because of this, *C. gigantea* essential oil has been recommended for use as a repellent.

Keywords: *Cephalaria* Schrad., chemical composition, fumigant action.

Алескерова Аделя Новруз гызы

Д.б.н., доцент, в.н.с., Институт ботаники
Национальной Академии Наук Азербайджана
adelyaaleskerova@mail.ru

Расулов Фаиз Али оглы

К.б.н., доцент, с.н.с., Институт ботаники
Национальной Академии Наук Азербайджана

Джахангирова Илхана Рафик гызы

К.м.н., старший преподаватель, Азербайджанский
Медицинский Университет

Гулиева Айшен Фарман гызы

М.н.с., Институт ботаники Национальной Академии
Наук Азербайджана

Мустафаева Имми-Гульсюм Абдулалли гызы

М.н.с., Институт ботаники Национальной Академии
Наук Азербайджана

Аннотация. Семейство Dipsacaceae включает 9 родов и около 250 видов. В Азербайджане представлено 5 родов приблизительно с 30 видами. Виды данного семейства обладают ценными фармакологическими свойствами и издавна применяются в народной медицине при лечении различных заболеваний. В статье приведены результаты изучения фитохимического состава надземных и подземных органов, эфирного масла цветков и фу-мигантной активности видов рода *Cephalaria* Schrad. В сумме сапонинов, полученных из корней и надземной части обоих видов, были выделены цефаларозид А и цефаларозид С. На основании результатов химических данных УФ-, ¹H-, ¹³C-ЯМР и масс-спектров, сравнением физико-химических констант с литературными сведениями, и результатов химических (кислотный и щелочной гидролиз, ацелирование, метилирование) превращений полученные флавоноиды идентифицированы с апигенином, гиперозидом, кверцимеритрином, цинарозидом и полюстрозидом. Было обнаружено, что доминирующими компонентами эфирного масла *C. gigantea* являются 1,8 — цинеол и α — туйон. Установлено отпугивающее действие эфирного масла *C. gigantea*, которое сохранялось в течение 5–6 часов. В связи с этим эфирное масло *C. gigantea* было рекомендовано для использования в качестве репеллента.

Ключевые слова: *Cephalaria* Schrad., химический состав, фу-мигантное действие.

Введение

Семейство *Dispacaceae* включает 9 родов и около 250 видов. В Азербайджане представлено 5 родов приблизительно с 30 видами. Ряд видов этого семейства издавна применяются в народной медицине при различных заболеваниях. Так, например, венчики цветков *C. gigantea* (Ledeb) Bobr. и *C. ensifolia* (Murr.) L.C. Rich. в виде чая применяются при простудных заболеваниях органов дыхания и печени, при кашле, при простудных заболеваниях как средство, стимулирующее сердечно-сосудистую систему, а также при кровохарканье. Экстракт соцветий *C. procera* Fisch. & Ave-Lall., *C. gigantea*, *C. armeniaca* E. Bordz. широко известны как потогонное и жаропонижающее средство. Цветки и корни *C. microdonta* Bobrov. широко используются в виде настоя против простудных заболеваний, внутреннего кровоизлияния, а также при сердечно-сосудистых, почечных и желудочно-кишечных заболеваниях. Кроме того, известны антимикробные свойства растения [1].

Экстракты, полученные из цветков и корней *C. microdonta* Bobrov., широко распространенного в Азербайджане, в виде отвара широко используются при простудных заболеваниях, болезнях сердечно-сосудистой и мочеполовой системы. Экстракты цветков также успешно используются против патогенных бактерий и при отравлении ядовитыми грибами [2, 3]. Некоторые виды *Cephalaria* используются как декоративные, красящие, инсектицидные, а также используются в пчеловодстве.

Виды *Cephalaria* являются богатыми источниками алкалоидов, тритерпеновых сапонинов, иридоидных гликозидов, флавоноидов и других биологически активных веществ [4, 6, 7]. Из цветков *C. gigantea* выделены и идентифицированы лютеолин (5,7,3',4'-тетрагидроксифлавонон), кверцетин (3,5,7,3',4'-пентагидроксифлавонон), цинарозид (лютеолин-7-O-β-D-глюкопиранозид), кверцимеритрин (кверцетин-7-O-β-D-гоюкопиранозид) и гигантозид А — кверцетин-7-O-[α-L-арабинопиранозил(1→6)]-β-D-глюкопиранозид [4, 9].

Из *C. gigantea* в индивидуальном виде выделен основной алкалоид-генцианин. Получены также другие алкалоиды близкие к генцианину — генцианаин и генцианадин. Из хлороформного извлечения после очистки на Al_2O_3 и перекристаллизации получили олеиновую кислоту $C_{30}H_{18}O_3$, т. пл. 305–306 °С. Из водного этанола получен апигенин $C_{15}H_{10}O_5$, т. пл. 324–343 °С. Из цветков получен гиперозид $C_{12}H_{20}O_{12}$, т. пл. 230–232 °С. При кислотном гидролизе гиперозид расщепляется на кверцетин и D-глюкозу. Получен также кверцимеритрин $C_{21}H_{20}O_{12}$, т. пл. 250–252 °С. При экстракции водным этанолом получен цинарозид $C_{21}H_{20}O_{11}$, т. пл. 230–232 °С. Из водного эта-

нола получен также полюстрозид $C_{27}H_{30}O_{15}$, т. пл. 172–173 полюстрозид [1]. Корни *C. kotschy* и *C. nachiczewanica* богаты алкалоидами и тритерпеновыми гликозидами. В индивидуальном состоянии из этих объектов получены цефаларозиды С, D, Е. Цефаларозиды С, D, Е являются триозидами хедерагенина [6]. В надземной части *C. gigantea* найдены фенолкарбоновые кислоты: кофейная и хлорогеновые. В корнях *C. kotschy* и *C. nachiczewanica* найдены сахароза, глюкоза и β-ситостерин. Из цветков *C. kotschy* получены препараты, оказывающие антивирусную активность против энтеровирусов. Эти препараты одновременно снижают температуру и используются при болезнях мочеполовой системы. Из этого растения получены следующие гликозиды: логанин и гентиопикрин. На основе видов *Cephalaria* созданы препараты против воспаления дыхательных органов, печени и потогонные средства [7].

Принимая во внимание богатство видов *Cephalaria* биологически активными веществами, мы исследовали химический состав и фумигантную активность *C. gigantea* и *C. velutina*.

Материалы и методы исследования

Растения были собраны в период массового цветения в конце июня месяца 2020 года в Ленкоранском районе.

Исследование сапонинов

Измельченные корни и надземная часть обоих видов были высушены до воздушно-сухого веса (500 г). Упаренные досуха метанольные экстракты цветов и корней каждого вида в отдельности растворяли в воде, раствор промывали хлороформом, этилацетатом и затем экстрагировали н-бутанолом. Сгущенный бутанольный экстракт очищали хроматографированием на силикагеле КСК в системе бутанол-метанол (3:1) [10].

Исследование флавоноидов

Сухие цветки *C. velutina* (1 кг) экстрагировали 96% этанолом в течение суток. Экстракты декантировали и экстракцию повторили еще 2 раза. Экстракты объединили, упарили на ротормном испарителе (фракция 1). В четвертый раз экстрагировали 80% этанолом в соотношении 1:8 в течени суток, отфильтровали, упарили до водного остатка (фракция 2). К фракции прибавили 150 мл воды, взболтали и последовательно экстрагировали хлороформом, смесью этилацетат-гексан и (3:1) [11].

Исследование фумигантной активности

Эфирное масло *C. gigantea* выделено методом гидродистилляции в течение 6 часов. Компонентный со-

Таблица. Компонентный состав эфирного масла *C. gigantea*.

Компонент эфирного масла	Содержание (в %)
α-пинен	следы
Камфен	следы
П-цимол	1,8
1,8 — цинеол	29
Камфора	6,3
β — пинен	следы
Сабинен	следы
Мирцен	следы
Лимонен	следы
β — фелландрен	следы
γ — терпинен	следы
терпинолен	следы
борнеол	следы
гераниол	следы
крезол	следы
валериановая кислота	следы
кадинен	следы
α — туйон	21,3
β — цитрал	12, 8
α — цитраль	следы
β — цитраль	следы

став эфирного масла определяли газожидкостной хроматографией при помощи хромато-масс-спектрометра Agilent Technologies (5975 C). Были взяты 2 настольные клетки размером 30x30x30 см одна для контроля, другая опытная. В каждую клетку впускались 50 комаров женского пола "*Culex pipenes molestus*". В течение дня опыты повторялись через каждые 2 ч. с 15-минутным помещением рук в клетки. Часть целлофановых перчаток, куда вдевались пальцы, вырезалась и пальцы в опытном варианте натирались эфирным маслом. Пальцы рук обрабатывались единожды в начале каждого эксперимента. Каждый раз использовалась свежая группа комаров [2, 5, 8]. Для идентификации компонентов пользовались стандартными масс-спектрометрическими библиотеками NIST и Wiley.

Результаты и их обсуждение

Исследование сапонинов

Сумму сапонинов гидролизовали 5%-ной серной кислотой. Выпавший осадок состоял из 2 веществ. После разделения осадка на колонке силикагелем (1:100) в системе бензол: эфир (6:1) выделили олеановую кислоту с.т. пл. 305–306⁰ С (метанол) и хедерагенин с.т. пл. 328–331⁰ С (метанол), совпадающие по всем химико-физическим свойствам с подлинными образцами. Следовательно, все цефаларозиды являются гликозидами хедерагенина и олеановой кислоты. Хроматографией суммы сапонинов на колонке с силикагелем в системе хлороформ — метанол — вода (60:30:10) получили це-

фефаларозид А. с.т. пл. 207–209⁰. В результате гидролиза цефаларозид А 5%-ной серной кислотой выделили хедерагенин, а в очищенном карбонатом бария гидролизате ТСХ в системе бутанол-метанол-вода (5:3:1) на импрегнированных 0,3 м раствором NaH_2PO_4 пластинках с силикагелем обнаружили D-глюкозу, L-рамнозу и L-арабинозу. Щелочное омыление цефаларозид А 10% КОН в водно-метанольном (1:1) растворе дало прогенин, который после кислотного гидролиза показал лишь присутствие L-рамнозы и L-арабинозы. Следовательно, цефаларозид А является бисгликозидом хедерагенина с двумя сахарными цепями.

Цефаларозид в составе $\text{C}_{17}\text{H}_{75}\text{O}_{17}$ представляет собой гликозид хедерагенина с двумя сахарными цепями, а цефаларозид С-ацилозид хедерагенина т. пл. 192–196.

Исследование флавоноидов

Из хлороформного извлечения после очистки на Al_2O_3 и перекристаллизация получили олеиновую кислоту $\text{C}_{30}\text{H}_{58}\text{O}_2$, т. пл. 305–306⁰С (из этанола). Кристаллы белого цвета, растворимые в спиртах, хлороформе, пиридине, не растворимы в воде. Извлечение смесью этилацетат-гексан после упаривания и перекристаллизации из водного этанола получили апигенин $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5$, т. пл. 342–343⁰С. Светло-желтые кристаллы растворимые в спиртах, не растворимые в воде.

Этилацетатное извлечение обезвоживали Na_2SO_4 , упаривали досуха. Остаток растворили в 50 мл метанола и оставили при комнатной температуре на 2 суток. Затем выпавшие кристаллы отфильтровали, перекристаллизовали из метанола, получили гиперозид $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$, т. пл. 230–232⁰С. Светло-желтый кристаллический порошок, растворим в спиртах, не растворим в хлороформе. При кислотном гидролизе расщепляется на кверцетин (64%) и D-глюкозу.

Маточный раствор упарили до сухого остатка и перекристаллизовали из ацетона, получили кверцимеритрин $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$, т. пл. 250–252⁰С. При кислотном гидролизе расщеплялся на кверцетин (65%) и D-глюкозу. Ацетоновый раствор упарили до сухого остатка и перекристаллизацией из водного этанола получили цинарозид $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{11}$, т. пл. 230–232⁰С. При кислотном гидролизе получили лютеолин (66%) и D-глюкозу. Выпавший из фракции 2 осадок

через сутки упарили до небольшого объема и извлекли n-бутанолом. Извлечение отогнали и перекристаллизовали из водного этанола. Получили полюстроид $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_{15}$, т. пл. 172–173⁰С, растворим в диметилформалиде, водных спиртах, плохо в этаноле, не растворим в этилацетате. К идентификации выделенных соединений привлечены аутентичные образцы, а также спектры ЯМР ¹H и ¹³C, полученные на спектрометре Briker AM-300.

Исследование эфирного масла.

Было исследовано эфирное масло *C. gigantea*. Качественный состав эфирного масла представлено в таблице 1.

Как видно из данных таблицы, доминирующими компонентами эфирного масла *C. gigantea* являются 1,8 — цинеол и α — туйон.

Нами также было изучено фумигантное действие эфирного масла *C. gigantea*. Фумигантная активность изучалась как в лабораторных условиях, так и на природе согласно методике, рекомендованной ВОЗ с некоторыми видоизменениями. Основываясь на материалах, опубликованных в Женеве в 1972 и Копенгагене в 2000 году [8]. Алиев М.И. [2] в связи с рекомендациями ВОЗ разработал и впервые применил собственную методику для изучения фумигантной активности эфирных масел, полученных из *Ziziphora serpullacea* M. B. и *Satureja mutica* Fisch. & C.A. Mey. семейства *Lamiaceae* Lindl. [5]. В нашем исследовании мы использовали данную методику для определения фумигантного действия эфирного масла *C. gigantea*.

Из контрольной клетки после 6 мин кровососания комаров рука вынималась. В опытных вариантах отпугивающее действие эфирного масла сохранялось в течение 5–6 часов. Поэтому эфирное масло *C. gigantea*, рекомендуем для использования в качестве репеллента. Это растение широко распространено в Азербайджане и цветет довольно обильно.

Подытоживая проведенные исследования, надо отметить богатство видов *Cephalaria* различными биологически активными веществами и возможность применения их как в медицине, так и в других областях народного хозяйства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алиев А.М., Мовсумов И.С. Химический состав и фармакологические свойства видов сем. Dipsacaceae // Растительные ресурсы. 1981. Вып. 4. С. 602–612.
2. ВОЗ серия технических докладов № 443. Резистентность к инсектицидам и борьба с переносчиками. Женева. 1972. С. 206–207.
3. Garaev E.E., Mahiou-Leddet V., Mabrouki F., Herbette G., Garaev E.A., Ollivie E. Chemical constituents from roots of *Cephalaria media* // Chemistry of Natural Compounds. 2014. Vol. 50, № 4. С. 652–653.

4. Звиададзе Л.Д., Деканосидзе Г.Е., Джикия О.Д. Тритерпеновые гликозиды *Serphalaria gigantea*. III Строения гигантозидов E и H // Химия природных соединений. 1983. № 1. С. 46–49.
5. Касумов Ф.Ю., Алиев М.И., Асбагиан Н.Ш., Гаджиев А.И. Изучение химического состава эфирных масел некоторых эфирномасличных растений семейства Lamiaceae флоры Ирана и их действие на комаров подвидов *Culex pipiens molestus*. Актуальные проблемы ботанического ресурсоведения // Материалы Международной научной конференции, Алма-Ата. 2010. С. 308–310.
6. Мустафаева Х., Элмас Р., Балансард Г., Сулейманов Т., Маю-Леде В., Керимов Ю. Иридоидные гликозиды из *Serphalaria kotschyi* // Химия природных соединений. 2008. № 2. С. 102.
7. Растительные ресурсы СССР: Цветковые растения, их химический состав, использования семейства Asteraceae. СПб. 1993. 350 с.
8. Chavasse C., Yар Н. Химические методы борьбы с переносчиками и паразитами, имеющие значение для здравоохранения. Комиссия ВОЗ по оценке пестицидов, Copenhagen. 2000. P. 96–99.
9. Мовсумов И.С., Юсифова Д.Ю. Компонентный состав и биологические свойства растений семейства Dipsacaceae (Ворсянковые). Proceedings biological and medical sciences. 2015. T. 70, № 2, с. 115–122.
10. Tava A., Pecetti L. Chemical Investigation of Saponins from Twelve Annual Medicago Species and their Bioassay with the Brine Shrimp *Artemia salina*. Natural Product Communications. 2012. Vol. 7, No. 7, p. 837–840.
11. Harborne J.B., Williams C.A. Advances in flavonoid research since. Phytochemistry. 1992. 55 (2000), pp. 481–504.

© Алескерова Аделя Новруз гызы (adelyaaleskerova@mail.ru), Расулов Фаиг Али оглы,
Джахангирова Илхама Рафик гызы, Гулиева Айшен Фарман гызы,
Мустафаева Имми-Гульсюм Абдулалли гызы.
Журнал «Современная наука: актуальные проблемы теории и практики»



Национальная Академия Наук Азербайджана