

УДК 615.322

DOI: 10.18101/2306-1995-2019-4-37-40

**ВЫДЕЛЕНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ  $\gamma$ -ПИРОНОВЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ ГОРЕЧАВНИКА БОРОДАТОГО  
*GENTIANOPSIS BARBATA (FROEL.) MA.***

© **Николаева Ирина Геннадьевна**

Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН

Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6,

Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова

Россия, 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а

© **Николаева Галина Григорьевна**

доктор фармацевтических наук, профессор,

ведущий научный сотрудник

Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН

Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6

профессор

Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова

Россия, 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а

E-mail: g-g-nik@mail.ru

© **Кириллина Татьяна Цыреновна**

преподаватель

Северо-Восточный федеральный университет имени М. К. Аммосова

Россия, 677009, г. Якутск, ул. Строителей, 8а

E-mail: takirillina@mail.ru

Из надземной части горечавника бородатого *Gentianopsis barbata (Froel.) Ma* (сем. *Gentianaceae*) выделены и идентифицированы  $\gamma$ -пироновые соединения (флавоноиды и ксантоны), обладающие желчегонной и противовоспалительной активностью.

**Ключевые слова:** горечавник бородатый; ксантоны; флавоноиды; тритерпеноиды; гликозиды.

**Для цитирования**

Николаева И. Г., Николаева Г. Г., Кириллина Т. Ц. Выделение и идентификация  $\gamma$ -пироновых соединений горечавника бородатого *Gentianopsis Barbata (Froel.) ma.* // Вестник Бурятского государственного университета. Медицина и фармация. 2019. Вып. 4. С. 37–40.

Виды семейства горечавковые (*Gentianaceae*) характеризуются способностью к биосинтезу и накоплению  $\gamma$ -пироновых соединений. Горечавник бородатый — *Gentianopsis barbata (Froel.) Ma* — это однолетнее травянистое растение высотой 10–60 см, произрастает на лесных лугах, луговых склонах, по лесным опушкам, солонцеватым берегам рек в европейской части России, Западной Сибири, Восточной Сибири, Дальнем Востоке, на субальпийских и альпийских лугах Средней Азии [4]. В народной медицине настоей травы горечавника бородатого

го применяется в качестве средства, возбуждающего аппетит и улучшающего пищеварение, а также при расстройствах желудочно-кишечного тракта. В тибетской медицине горечавник бородатый применяется под названием «*тиг-да*» [2].

Из данных литературы известно, что трава в составе горечавника бородатого содержит  $\gamma$ -пироновые соединения, алкалоиды (0,17%), из которых идентифицирован генцианин, а также обнаружены дубильные вещества (следы) и горечи [1].

Фармакологические исследования показали выраженное желчегонное и умеренное противовоспалительное действие извлечений из горечавника бородатого [5, 6, 7].

Для выделения индивидуальных веществ горечавника бородатого использовали прием последовательной экстракции травы растворителями с изменением их полярности. Около 1,00 кг измельченного воздушно-сухого сырья травы горечавника бородатого экстрагировали 70%-ным спиртом в соотношении сырья и экстрагента 1:10. Объединенные экстракты концентрировали в вакууме до водного остатка, который последовательно обрабатывали в делительной воронке гексаном, хлороформом, этилацетатом и н-бутанолом.

Хлороформное извлечение горечавника бородатого упаривали на ротационном испарителе. Сухой остаток растворяли в минимальном количестве хлороформа, смешивали с силикагелем и наносили на колонку, заполненную силикагелем. Элюирование проводили хлороформом, а затем смесью хлороформа и спирта этилового и далее с постепенным увеличением концентрации последнего. Первые фракции содержали ксантоновый агликон — *соединение 1* (1,8-диокси-3,7-диметоксиксантон — сверциаперенин). Из последующих фракций было выделено *соединение 2* (1-окси-3,7,8-триметоксиксантон — декуссатин), *соединение 3* (1,7,8-триокси-3-метоксиксантон — гентиакохианин) и *4* (1,7-диокси-3,8-диметоксиксантон — гентикаулеин).

Упаренное этилацетатное извлечение смешивали с силикагелем и наносили на колонку, заполненную силикагелем. Элюирование проводили хлороформом и смесью хлороформа и метанола. При элюировании 5 %-ным раствором метанола в хлороформе было выделено *вещество 5* (1-О- $\beta$ -D-гликозид 3,7,8-триметоксиксантон) и *вещество 6* (1-О- $\beta$ -D-гликозид 3-метокси-7,8-диметоксиксантон). Увеличением концентрации метанола в элюирующей смеси до 10%, после отгонки растворителя и перекристаллизации, получено *соединение 7* (5,7,4\*-триоксифлавоны — апигенин); *соединение 8* (5,7,3\*,4\*-тетраоксифлавоны — лютеолин), и *соединение 9* (5,7,4\* -триокси-3\*-метоксифлавоны — хризоериол). 15 %-ной смесью метанола в хлороформе элюированием получены фракции, из которых после отгонки растворителя из небольшого объема выпали желтые кристаллы *вещества 10* (5,4\*-диокси-7-метоксифлавоны — генкванин). После отделения осадка и дальнейшей очистки на колонке силикагеля элюированием 20 %-ным метанолом в хлороформе получили *соединение 11* (7-О- $\beta$ -D-глюкопиранозил-5-,3\*,4\* триоксифлавоны — цинарозид).

Бутанольное извлечение упаривали на ротационном испарителе до минимального объема смешивали с полиамидом и высушивали. Полученную смесь наносили на колонку, заполненную полиамидом. Водно-спиртовые фракции объединяли, упаривали до минимального объема и рехроматографировали. Элюирование проводили смесью хлороформ — этанол с возрастающей концентрацией

последнего. выделено *соединение 12* (7-О- $\beta$ -D-глюкопиранозил-5-,3\*,\* триоксифлавоны — цинарозид; *соединение 11* (7-О- $\beta$ -D-глюкопиранозил-5-4\*-диметоксифлавоны — тилианин). Увеличением концентрации этанола в элюирующей смеси были получены фракции, содержащие смесь веществ, которые после рехроматографирования содержали *вещество 13* (7-О- $\beta$ -D-глюкопиранозил -5 -, 4\* диоксифлавоны — космосин) и *соединение 14* (7-О- $\beta$ -D-глюкопиранозил-5,3\*-диокси-4\*-метоксифлавоны — диосметин — 7-О-гликозид).

Выделенные вещества горечавника бородатого по качественным реакциям и характеру поведения на хроматограммах отнесены к  $\gamma$ -пиронам (ксантонам и флавонам). Отнесение веществ к конкретной группе проводили на основании результатов УФ-спектроскопии.

Кроме  $\gamma$ -пироновых соединений из наземной части горечавника бородатого выделены тритерпеноиды — олеаноловая кислота, оксикоричные кислоты и секоиридоидные гликозиды — свертиамарин и гентиопикрозид [3]. Химическое строение ксантонов и флавонов устанавливали с помощью качественных реакций, температуры плавления, элементного анализа, получения производных, УФ-, ПМР-, ЯМР- и ИС- и масс-спектров. Выделенные флавоны и мангиферин (который выделен методом препаративной хроматографии) непосредственно сравнивали с аутентичными образцами. В гликозидированных соединениях углеводные фрагменты определяли после кислотного и ферментативного гидролиза методом хроматографии на бумаге в системах н-бутанол — пиридин-вода (6:4:3) в сравнении со стандартными образцами. О конфигурации гликозидной связи и величине окисленного цикла сахаров исследуемых гликозидов судили по данным кислотного и ферментного гидролиза, ПМР- и ЯМР ИС-спектроскопии. Положение углеводных заместителей определяли УФ- с добавками, ПМР- и ЯМР ИС-спектроскопией.

Таким образом, выделены и идентифицированы  $\gamma$ -пироновые соединения — ксантоны, флавоноиды; тритерпеноиды; оксикоричные кислоты и секоиридоидные гликозиды горечавника бородатого.

#### *Литература*

1. Блинова К. Ф., Куваев Б. В. Лекарственные растения тибетской медицины Забайкалья // Вопросы фармакогнозии: тр. / ЛХФИ. 1965. Т. 19. Вып. 3. С. 163–178.
2. Гаммерман А. Ф., Семичов Б. В. Словарь тибетско-латинско-русских названий лекарственного растительного сырья, применяемого в тибетской медицине. Улан-Удэ, 1963. 180 л.
3. Глызин В. И., Николаева Г. Г., Даргаева Т. Д. Природные ксантоны. Новосибирск: Наука, 1986. 176 с.
4. Малышев Л. И., Пешкова Г. А. Флора Центральной Сибири. Новосибирск: Наука, 1979. Т. 2. С. 709–718.
5. Николаев С. М. Желчегонное действие экстракта горечавки бородатой (*Gentiana barbata Froel.*) // Фармация. 1985. № 3. С. 16–19.
6. Способ получения гентиокаулеина, обладающего желчегонным и гепатопротекторным действием: патент № 2000114525 /14(015237) от 06.06.2000 / Г. Г. Николаева [и др.].
7. Выделение из горечавки бородатого гентиабаварозидов и изучение его иммуномодулирующей активности / С. М. Николаев [и др.] // Химико-фармацевтический журнал. 2004. Т. 38. № 1. С. 25–27.

ISOLATION AND IDENTIFICATION OF  $\gamma$ -PYRONE COMPOUNDS  
OF GENTIAN BEARDED GENTIANOPSIS BARBATA (FROEL.) MA.

*Galina G. Nikolaeva*

Doctor of Pharmaceutical Sciences, Professor, Leading Researcher,  
Institute of General and Experimental Biology, Siberian Branch of the Russian Academy  
of Sciences, Professor, Department of Pharmacy, Moscow State University,  
6, Sakhyanova St., Ulan-Ude 670047, Russia  
E-mail: g-g-nik@mail.ru

*Irina G. Nikolaeva*

Doctor of Pharmaceutical Sciences, Senior Researcher,  
Institute of General and Experimental Biology SB RAS, Associate Professor, Department  
of Pharmacy, Moscow State University  
6, Sakhyanova St., Ulan-Ude 670047, Russia  
E-mail: i-nik@mail.ru

*Tatyana Ts. Kirillina*

Teacher of Special Disciplines,  
North-Eastern Federal University named after MK Ammosov Federal State Autonomous  
Educational Institution of Higher Education,  
8a Stroitelei St., Yakutsk 677009, Yakutsk  
E-mail: takirillina@mail.ru

From the aerial part of the gentian bearded *Gentianopsis barbata* (Froel.) Ma (family Gen-  
tianaceae),  $\gamma$ -pyron compounds (flavonoids and xanthenes) with choleric and anti-  
inflammatory activity were isolated and identified.

*Keywords:* bearded gentian, xanthenes, flavonoids.