

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ДИКОРАСТУЩИХ КАЗАХСТАНСКИХ ВИДОВ РАСТЕНИЙ POLYGONUM

Музычкина Р.А., Корулькин Д.Ю.

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, химический факультет
Казахстан, г.Алматы, rmuz@webmail.kz

Впервые проведено фитохимическое исследование состава 14 групп БАВ казахстанских видов горца джунгарского и горца змеинового. Сравнением со стандартными образцами идентифицировано 7 углеводов, 2 кумарина, 5 фенолов, 6 фенолокислот, 3 антрахинона, 6 флавоноидов, 13 аминокислот. Аминокислоты горцев изучены впервые. Методом ГХ впервые идентифицировано 12 жирных кислот.

Во флоре бывшего СССР описано 123 вида растений горцев, но только 4 вида из них внедрено и используется практической медициной /1, 2/.

Во флоре Казахстана произрастает 49 видов этих растений и по результатам наших исследований в медицину внедрено 8 видов (> 16%). Кроме того, оказалось, что по содержанию действующих веществ, в пересчете на сумму флавоноидов, казахстанские растения в 3-5 раз превосходят аналоги из других мест произрастания.

Общим для 4-х фармакопейных видов горцев является кровоостанавливающее (витамин К), противовоспалительное (флавоноиды), вяжущее действие (дубильные вещества, галловая и эллаговая кислоты), обволакивающее и тонизирующее (полисахариды) действие.

Вышесказанное свидетельствует о целесообразности изучения местных видов растений для сокращения импорта лекарственного сырья из стран ближнего и дальнего зарубежья.

К настоящему времени нами собран материал по химическому составу и биологической активности видов Polygonum мировой флоры. В составе горца джунгарского, произрастающего в других географических зонах установлено наличие алкалоидов (трава), дубильных веществ (трава – 2.4%; корни и корневища до – 20%), флавоноидов (стебли – 1.4%; листья – 9.5%; соцветия – 14.2%). В составе горца змеинового установлено наличие фенолокислот (трава, листья), флавоноидов (трава, стебли, листья, соцветия), кумаринов (стебли), дубильных веществ (листья – до 17.5%), витамина С (листья, цветки, плоды) /3-7/.

В изучаемых видах идентифицированы: флавоноиды - кемпферол, кверцетин, мирицетин (горец джунгарский); кислоты – протокатеховая, кофейная, синаповая, хлорогеновая; антоциан – цианидин; кумарин – умбеллиферон; флавоноиды – кверцетин, изорамнетин, кемпферол (горец змеиный).

Исследованиями последних лет показана зависимость химического состава горцев от мест их заготовок и фазы вегетации.

Объектом исследования явились надземная часть и корни горца джунгарского, заготовленного в Алматинской и Джамбулской областях в 4 фазы вегетации (16 образцов) и трава горца змеинового (Алматинская область) – 4 фазы вегетации.

В работе использованы капельный хроматографический (БХ, ГХ) методы анализа образцов сырья и экстрактов с использованием специфических реактивов и атомно-адсорбционный метод для определения элементов зольных остатков.

Все образцы сырья исследовались по единой схеме:

- подбор оптимального экстрагента по химическому средству, режиму экстракции и количеству экстрактивных веществ;
- определение влажности, золы общей, сульфатной и не растворимой в 10% кислоте хлороводородной, тяжелых металлов и состав элементов зольного остатка;
- изучение химического состава проведено хроматографическим методом

сравнением с метчиками и стандартными образцами различных групп соединений по цвету и хроматографической подвижности в различных системах растворителей;

- жирнокислотный состав всех образцов сырья изучен нами впервые.

Таблица 1 – Результаты товароведческого анализа образцов травы горца змеиногo (№1-4), горца джунгарского (№5-12), корней горца джунгарского (№13-20)

№	Влажность, %	Общая зола, %	Зола, не растворимая в 10% HCl	Содержание экстрактивных веществ, %			
				вода	20% спирт	40% спирт	70% спирт
1	12.19	12.06	1.22	39.65	27.17	19.92	33.19
2	11.92	11.73	1.10	39.33	27.00	19.64	33.04
3	9.16	8.13	0.29	27.90	26.11	11.19	29.16
4	9.31	8.22	0.33	27.66	25.79	11.00	29.11
5	10.17	9.07	0.20	28.18	21.62	16.88	31.17
6	10.22	9.21	0.18	28.32	21.43	17.14	31.24
7	13.08	7.61	1.82	27.96	11.19	13.80	26.60
8	12.84	7.39	1.77	28.19	11.28	13.73	27.02
9	9.81	6.64	0.29	27.13	10.65	15.12	30.14
10	9.19	6.52	0.27	27.00	10.41	15.18	30.09
11	10.06	6.19	0.36	25.62	10.13	9.90	27.90
12	10.23	6.30	0.40	26.00	9.96	10.08	27.84
13	12.64	9.84	1.61	18.40	15.16	19.13	20.26
14	12.42	9.65	1.38	18.17	15.48	19.00	20.39
15	10.03	8.94	0.27	16.92	13.19	14.26	19.82
16	9.90	8.78	0.30	17.13	13.02	15.04	20.04
17	9.80	7.99	0.41	18.54	9.76	14.42	21.64
18	9.67	8.16	0.36	18.27	10.00	15.00	21.98
19	7.30	6.90	0.71	15.36	14.10	16.10	13.70
20	6.54	8.19	0.68	21.17	17.00	13.41	17.06

Образцы заготовленного сырья высушивали, измельчали до размера частиц 3-7 мм и использовали для экстракции индивидуальными и смешанными экстрагентами.

Как видно из таблицы, по всем показателям наблюдаются отличия в зависимости от мест заготовки образцов сырья и фаз развития растений.

Из 4 экстрагентов максимальное содержание экстрактивных веществ в образцах травы горца джунгарского наблюдалось в воде, 40 и 70% спирте, а в траве горца змеиногo – в воде и 70% спирте в фазы бутонизации и цветения. Для корней лучшее извлечение проходит 70% спиртом.

Для выбора оптимального экстрагента проведено сравнительное извлечение веществ из одинаковых навесок сырья разнополярными растворителями при нагревании их в течение 3 часов в соотношении сырье:экстрагент 1:10. Полученные при этом данные сведены в таблицу 2.

Как видно, оптимальными могут быть 50% спиртовый и 50% ацетоновый экстракты.

Фитохимическое изучение БАВ в 20 образцах горцев проводилось с использованием водно-спиртовых (50%) извлечений методами капельного и хроматографического (одномерное) методов в присутствии веществ-стандартов.

В таблице 3 представлены данные по идентификации веществ 40% спиртового извлечения (фаза цветения) методом БХ в присутствии веществ-стандартов (СО).

Таблица 2 – Результаты определения экстрактивных веществ разнополярными экстрагентами (1 – трава горца змеиноного; 2 – корни; 3- трава горца джунгарского)

Экстрагент	Образцы сырья		
	1	2	3
вода	18.69	29.40	19.11
10% спирт	21.03	37.20	23.41
30% спирт	21.23	27.94	22.88
50% спирт	25.64	31.90	26.21
70% спирт	18.65	24.70	21.66
96% спирт	16.36	19.36	17.84
ацетон	9.32	13.40	10.61
50% ацетон	28.04	30.73	26.14
бензол	2.35	5.17	4.31
этилацетат	4.67	8.26	6.54
хлороформ	11.70	16.96	14.82

Таблица 3 – Идентифицированные вещества 40% водно-спиртового извлечения в траве и корнях горцев

Вещества, СО	Горец джунгарский, трава	Горец джунгарский, корни	Горец змеиный, трава
1	2	3	4
Углеводы			
Глюкоза	+	+	+
Арабиноза	+	+	+
Галактоза	+	+	-
Фруктоза	+	-	-
Ксилоза	-	+	-
Рамноза	+	+	+
Сахароза	+	+	+
Мальтоза	-	-	-
Кумарины			
Умбеллиферон	+	+	+
Скополетин	-	+	-
Фенолы			
Пирокатехин	-	+	-
Пирогаллол	+	+	+
Резорцин	+	+	+
Гидрохинон	+	+	+
Флороглюцин	+	+	+
Фенолокислоты			
Галловая	-	+	-
Протокатеховая	+	+	+
Кофейная	-	+	+
Сиреневая	+	+	+
Коричная	+	+	-
п-оксибензойная	+	+	+
Антраценовые			
Хризофанол	+	+	+
4-глюкозид хризофанола	+	+	-
Антрагаллол	+	+	+

Флавоноиды			
Кверцетин	+	+	+
Мирицетин	-	+	-
Рутин	+	+	+
Изорамнетин	+	+	+
Авикулярин	-	+	+
Югланин	+	+	+
Аминокислоты			
Лейцин	+	+	+
Аспарагиновая кислота	+	-	-
Метионин	-	+	+
Изолейцин	+	+	+
Триптофан	+	+	+
Глицин	-	+	+
Аланин	-	+	+
Глутаминовая кислота	+	-	+
Лизин	-	+	+
Валин	-	+	-
Фенилаланин	+	+	-
Аргинин	+	+	+
Пролин	+	+	+

Как видно из таблицы, горцы богаты биологически активными веществами различной природы.

В таблице 4 представлены результаты определения состава жирных кислот методом ГХ.

Таблица 4 – Состав жирных кислот травы горцев (в % к сумме жирных кислот)

№	Идентифицированные кислоты	обозначения	% содержание	
			змеиный	джунгарский
1	Лауриновая	C _{12:0}	1.17	0.91
2	Миристиновая	C _{14:0}	2.94	3.41
3	Пальмитиновая	C _{16:0}	19.44	21.48
4	Гексадецено-11-овая	C _{16:1}	0.26	0.93
5	Стеариновая	C _{18:0}	3.17	4.41
6	Олеиновая	C _{18:1}	16.49	22.19
7	Линолевая	C _{18:2}	9.00	12.44
8	Линоленовая	C _{18:3}	3.11	2.48
9	Эйкозановая	C _{20:0}	1.10	0.84
10	Эруковая	C _{22:1}	-	0.62
11	Бегеновая	C _{22:0}	1.19	1.28
12	Нервоновая	C _{24:1}	1.61	1.00

В образцах травы идентифицировано по 12 жирных кислот; доминируют 3 кислоты: C₁₆ – пальмитиновая (насыщенная), олеиновая и линолевая состава C₁₈ с одной и двумя С=C связями; в сравнимых количествах присутствуют насыщенные C₁₂, C₁₄, C₁₈ и ненасыщенная C₁₈ с тремя С=C связями.

В таблице 5 представлены результаты определения элементного состава в образцах горцев (фаза цветения, %)

Таблица 5 – Содержание элементов в образцах горцев (Алматинская область), в % (фаза цветения)

Образцы	Ca	K	Na	Mg	P	S	Cl	Si	Pb	Fe	Zn
1	0.33	0.45	0.34	0.22	0.06	0.60	0.19	0.13		0.06	0.24
2	0.92	0.60	0.58	0.28	0.53	0.41	.28	0.29	0.97	0.84	0.39
3	0.84	0.44	0.31	0.19	0.73	0.37	0.46	0.18	0.42	0.33	0.36

1– трава горца змеиноного; 2– трава горца джунгарского; 3– корни горца джунгарского

Как видно из таблицы, в корнях накапливается большее содержание элементов по сравнению с образцами травы. Трава горца джунгарского отличается от травы горца змеиноного большим содержанием Ca, P, Cl, Pb, Zn, что может быть признаком вида.

Получение фитопрепаратов и их групповой химический состав. Для изучения биоактивности проводилась наработка комплексных фитопрепаратов. Для этого измельченное сырье экстрагировали водой, 50% водным спиртом и 50% водным ацетоном, отобранными в эксперименте (табл.2). Для наработки препаратов отрабатывались следующие технологические параметры:

- Соотношение сырье:экстрагент – 1:5, 1:7, 1:10
- Время экстракции – 3, 5, 7, 10 часов
- Температура – 50⁰С и температура кипения экстракта
- Условия концентрирования – в вакууме водоструйного насоса и при температуре кипения.

При использовании в качестве экстрагента воды при 50⁰С выход экстрактивных веществ был в пределах 13.5%, при температуре кипения максимальный выход получен при соотношении сырье:растворитель 1:10 в течение 12 часов, но при этом нагревание было прерывным, что неприемлемо как технологический параметр.

Использование 50% водного ацетона во всех вариантах экстракции по количеству экстрактивных веществ превышало 50% спирт на 2-7.5%.

Концентрирование экстрактов без изменения цвета проходило только в вакууме. При нагревании до температур кипения водных извлечений и 50% спиртовых, наблюдалось углубление цвета, а водные концентраты не высыхали полностью и представляли собой тягучую темно-коричневую массу.

В результате, по отработанной технологической схеме, в оптимальных условиях были наработаны и переданы для изучения их активности 2 фитопрепарата.

литературы

1. Флора СССР.- под ред. Комарова В.А. - М: АН СССР, 1936.- т.5.- С. 602-701
2. Флора Казахстана.- под ред. Павлова Н.В. - Алма-Ата: АН КазССР, 1960.- т.3.- С.147-176
3. Растительные ресурсы СССР.- под ред. Федорова А.А.- Л.: АН СССР, 1985.- т.5.- С.255-271
4. Кукенов М.К. Атлас ареалов ресурсов лекарственных растений Казахстана.- Алматы: Ылым, 1994. – С. 19-22
5. Турова А.Д., Сапожникова Э.Н. Лекарственные растения СССР и их применение. - Москва, 1984. – С.166
6. Ареалы лекарственных и родственных им растений СССР. - Л., 1990.- С. 42-44
7. Ушбаев К.У., Курамысова И.И. Целебные травы. - Алма-Ата: Кайнар, 1976.- С. 77-80

STUDYING OF A CHEMICAL COMPOSITION OF POLYGONUM WILD-GROWING KAZAKHSTANI PLANTS

Muzychkina R.A., Korulkin D.Yu.

Al-Farabi Kazakh national university, chemical faculty,
Kazakhstan, Almaty rmuz@webmail.kz

For the first time there has been performed phytochemical investigation of Kazakhstani Polygonum plants for the 14 BAS groups. Comparison with authentically samples identifies 7 carbohydrates, 2 coumarins, 5 phenols, 6 phenolic acids, 3 anthraquinones, 6 flavonoids, 13 amino acids. Amino acids of the Polugonum plants are studied for the first time. For the first time the 12 fat acids has been identified.

POLYGONUM ӨСІМДІКТЕРІНІҢ ҚАЗАҚСТАНДЫҚ ЖАБАЙЫ ӨСЕТІН ТҮРЛЕРІНІҢ ХИМИЯЛЫҚ ҚҰРАМЫН ЗЕРТТЕУ

Р.А. Музычкина, Д.Ю. Корулькин

Әл-Фараби атындағы қазақ ұлттық университеті, химия факультеті
Қазақстан, Алматы, rmuz@webmail.kz

Жунгар таулығы қазақстандық түрлерінің ББЗ 14 топ алғашқы рет құрам зерттеу фитохимиялық өткізілген және жылан таулықтың. 13 амин-, 6 фенол- 12 семіз қышқылдардың, 6 флавоноидтар, 3 антрахинондар, 5 фенолдар. Амин- және таулықтардың семіз қышқылдары алғашқы рет зерттелген. ББЗ негізгі топтарының бөліну схемасы өңделген, 12 құрылымдарды бөлінген және теңестірілген жаңалардың үшін заттардың оқылатын үй іштері.

УДК 547.7/.8

СИНТЕЗ ТИОАМИДОВ НА ОСНОВЕ БИОГЕННЫХ АМИНОВ, АРОМАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ И СЕРЫ

Ж.С. Ахметкаримова, Д.Р. Жиенбаева, С.Д. Фазылов, О.А. Нуркенов

Институт органического синтеза и углехимии РК,

Взаимодействием аралальдегидов с вторичными аминами (морфолином, 1-бензилпиперазином) и серой в условиях реакции Вильгеродта-Киндлера и в условиях микроволновой активации получены N-замещенные тиоамиды бензойных кислот.

Вещества, содержащие морфолиновый и пиперазиновый фрагменты, интересны как потенциально биологически активные соединения. Многие производные морфолина и пиперазина обладают широким спектром фармакологической активности (например, анальгетическим, противосудорожным и другими свойствами). В медицинской практике широко используются лекарственные препараты, содержащие морфолиновый и пиперазиновый фрагменты /1/. В плане поиска новых биоактивных соединений представляет интерес получение их тиоамидных производных. Благодаря многообразию свойств тиоамиды являются реакционноспособными соединениями и с успехом используются в органическом синтезе, в частности, в синтезе мезоинных бетаинов /2/, производных тиазола /3,4/ и других гетероциклов /5,6/, в качестве тиоацилирующих реагентов /7/.

Известны различные методы получения тиоамидов. В основном они базируются на реакциях нитрилов, амидоксимов, иминоэфиров, имидоилхлоридов с сероводородом или другими производными серы /8,9/. Одним из наиболее распространенных методов синтеза тиоамидов является реакция Вильгеродта-Киндлера.