

სუთიაშვილი მარინა

**ბიოლოგიურად აქტიური ნივთიერებები და ქიმიური კომპონენტები  
საქართველოს ფლორის ზოგიერთ სახეობაში**

თბილისი

2018

რედაქტორი: თსსუ იოველ ქუთათელაძის ფარმაკოქიმიის ინსტიტუტის დირექტორი,  
პროფესორი ნანა გორგასლიძე

რეცენზენტები: ფიტოქიმიის დეპარტამენტის ლიპიდების და ანტრაქინონების  
მიმართულების მთავარი მეცნიერ თანამშრომელი, ფარმაციის აკადემიური  
დოქტორი ბელა კიკალიშვილი

ფარმაცევტული ანალიზისა და სტანდარტიზაციის მიმართულების  
მთავარი მეცნიერ თანამშრომელი, ფარმაციის აკადემიური  
დოქტორი მალხაზ გეთია

მადლობას ვუხდით ფიტოქიმიის დეპარტამენტის ფენოლური შენაერთების მიმართულების ხელმძღვანელს, ფარმაცევტულ მეცნიერებათა დოქტორს ქ-ნ მერი ალანიას და მიმართულების თანამშრომლებს: ბიოლოგიურ მეცნიერებათა აკადემიურ დოქტორს ქეთევან შალაშვილს, ფარმაციის აკადემიურ დოქტორს თამარ საღარეიშვილს და ფარმაციის აკადემიურ დოქტორს ნანა ქავთარაძეს თანამშრომლობისათვის.

## რედაქტორისაგან

ბუნებრივი ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთებით მდიდარი მცენარეების ძიება, გამოვლენა და კვლევა ურთულეს პროცესებთანაა დაკავშირებული, რაც დიდ დროს და რესურსებს მოითხოვს. დიდ საქმეს დიდი ძალა სჭირდება და ამ დიდი საქმის ერთ-ერთი წარმომადგენელია მეცნიერი თანამშრომელი მარინა სუთიაშვილი.

დაიბადა 1955 წლის 14 სექტემბერს ხაშურის რაიონის სოფ. ქვიშხეთში. 1972 წელს თბილისის 147-ე სკოლის დამთავრების შემდეგ წარჩინებით დაამთავრა მე-3 სამედიცინო სასწავლებლის ფარმაცევტული ფაკულტეტი.

სწრაფვა განათლებისადმი იმდენად დიდი იყო, რომ 1977 წელს ჩაირიცხა საქართველოს პოლიტექნიკურ ინსტიტუტში და 1983 წელს დაამთავრა ქიმიური ტექნოლოგიის და ავტომატიკის ფაკულტეტის არაორგანულ ნივთიერებათა ტექნოლოგიის სპეციალობით.

1975 წელს განაწილებით (იმ დროისათვის საქართველოში აუცილებელი ფორმა იყო) დაიწყო მუშაობა იოველ ქუთათელაძის ფარმაცოქიმიის ინსტიტუტში. იმ პერიოდში ინსტიტუტის მაღალინტელექტუალურ კოლექტივში დამკვიდრებისათვის საქმიანობა დაიწყო პრეპარატორიდან, დაუდასვად, უხმაუროდ შრომობს მეცნიერ თანამშრომლამდე.

ინსტიტუტში ინტენსიურ სამეცნიერო მუშაობაში აქტიურად ჩაერთო ფენოლური შენაერთების ლაბორატორიაში 1975-1986 წლებში. 2005 წლიდან იწყებს აქტიურ კვლევით საქმიანობას. მ. სუთიაშვილის შრომის მოყვარეობის, მიზანსწრაფულობის შედეგია საქართველოში გავრცელებული 7 სხვასხვა გვარის: *Melilotus officinalis*, *Akebia quinata*, *Koelreuteria paniculata*, *Verbascum laxum*, *Sisymbrium officinalis*, *Phellodendron lavalleyi*, *Astragalus*-ის და 8 სახეობის მცენარის: *Melilotus officinalis*, *Akebia quinata*, *Koelreuteria paniculata*, *Verbascum laxum*, *Sisymbrium officinalis*, *Phellodendron lavalleyi*, *Astragalus galegiformis* და *Astragalus falcatus*-ის ქიმიური შესწავლა. გამოყოფილი და იდენტიფიცირებული აქვს 32 ინდივიდი, მათ შორის 25 სხვადასხვა ქიმიური შემადგენლობის ნაერთი, როგორცაა: ფლავონოიდები, ტრიტერპენები, ფენოლური მჟავები, კაროტინები, ციკლოარტანები.

მეცნიერის მნიშვნელოვან წარმატებად უნდა ჩაითვალოს ისიც, რომ 5 სტრუქტურულად ახალ ნაერთს წარმოადგენს. ამ სახეობებში : *Melilotus officinalis*, *Akebia quinata*, *Koelreuteria paniculata*, *Verbascum laxum*, *Sisymbrium officinalis*, *Phellodendron lavalleyi*, *Astragalus galegiformis* და *Astragalus falcatus*-ში ყველა შესწავლილი ნივთიერება პირველადაა აღწერილი.

მ.სუთიაშვილი კვლევას აგრძელებს ასტრაგალების მიწისზედა ნაწილების მინერალური შემადგენლობის დადგენის მიმართულებით და შედეგიც წარმოდგენილი აქვს რკინის და კალიუმის მაღალი შემცველობის შესახებ.

მეტად ნაყოფიერია მ.სუთიაშვილის თემატიური გეგმით გათვალისწინებული კვლევითი საქმიანობის შედეგებიც. გამოკვლეული აქვს ექსპედიციის მასალების 370 მცენარის 1168 ობიექტი.

ყურადღებას იმსახურებს მის მიერ გამოქვეყნებული 76 ნაშრომი, მათ შორის 13 იმპაქტ-ფაქტორიან და 25 რეფერირებად ჟურნალებში. აქტიურად მონაწილეობს ადგილობრივ და საერთაშორისო სამეცნიერო ფორუმებში.

მის მიერ თანაავტორებთან ერთად შემუშავებულია დროებითი ფარმაკოპეის სტატია № 921-04 ყოჩივარდინის ფხვნილზე, ასევე პატენტი U 1352 „ცხვირის დანამატების და ყურის წიაღების ანთების საწინააღმდეგო მოქმედების ტრიტერპენული საპონინების მიღების ხერხი“.

დღესაც ჩვეული მონდომებით აგრძელებს კვლევებს, დიდი პასუხისმგებლობით და სიყვარულით ასრულებს მასზე დაკისრებულ მოვალეობას, რასაც მოწმობს არა მარტო ფენოლური შენაერთების მიმართულების, არამედ ინსტიტუტის თანამშრომლების დამოკიდებულება მ.სუთიაშვილისადმი.

მონოგრაფიაში წარმოდგენილია გავრცელებული 7 სხვადასხვა გვარის და 8 სახეობის 32 ინდივიდი, 25 სხვადასხვა ქიმიური შემადგენლობის ნაერთი, სტრუქტურის თავისებურებები, აღნაგობის დადგენასთან დაკავშირებული პრობლემები, ექსპერიმენტული ნაწილი, თავმოყრილია 40 წლის კვლევითი მასალა ლიტერატურით, ცხრილებით, სურათებით.

## ავტობიოგრაფია

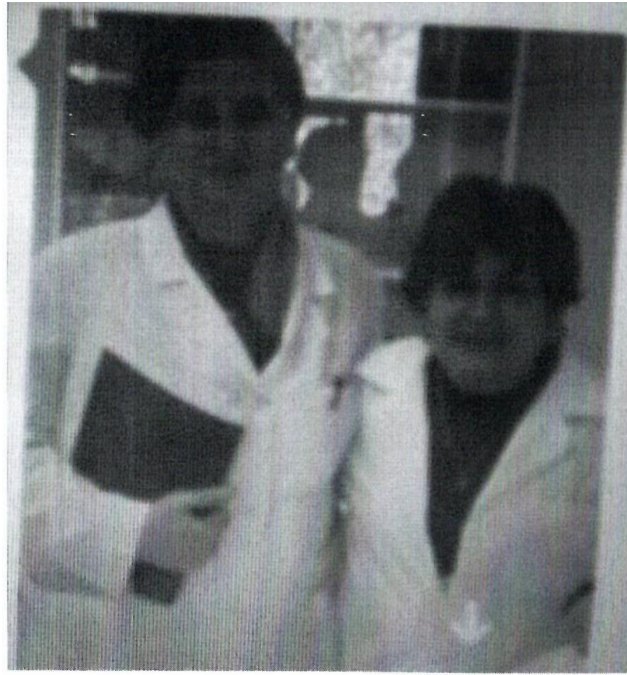
დაიბადა 1955 წლის 14 სექტემბერს ხაშურის რაიონის სოფ. ქვიშხეთში. 1972 წელს დაამთავრა თბილისის 147-ე სკოლა, 1975 წელს წარჩინებით დაამთავრა მე-3 სამედიცინო სასწავლებლის ფარმაცევტული ფაკულტეტი, 1977 წელს ჩაირიცხა საქართველოს პოლიტექნიკურ ინსტიტუტში და 1983 წელს დაამთავრა ქიმიური ტექნოლოგიისა და ავტომატიკის ფაკულტეტი არაორგანულ ნივთიერებათა ტექნოლოგიის სპეციალობით. განაწილებით 1975 წელს დაიწყო მუშაობა იოველ ქუთათელაძის ფარმაკოქიმიის ინსტიტუტში პრეპარატორიდან მეცნიერ თანამშრომლამდე. ფენოლური შენაერთების ლაბორატორიაში მუშაობდა 1976 წლიდან 1986 წლამდე და 2005 წლიდან დღემდე.



ინსტიტუტში მუშაობისას გამოირჩეოდა შრომისმოყვარეობით, მიზანსწრაფულობით, მონაწილეობდა საქართველოში გავრცელებული 7 სხვადასხვა გვარის: *Melilotus officinalis*, *Akebia quinata*, *Koelreuteria paniculata*, *Verbascum laxum*, *Sisymbrium officinalis*, *Phellodendron lavalleyi*, *Astragalus*-ის და 8 სახეობის მცენარის: *Melilotus officinalis*, *Akebia quinata*, *Koelreuteria paniculata*, *Verbascum laxum*, *Sisymbrium officinalis*, *Phellodendron lavalleyi*, *Astragalus galegiformis* და *Astragalus falcatus*-ის ქიმიურ შესწავლაში.



გამოყოფილი და იდენტიფიცირებული აქვს 32 ინდივიდი, მათ შორის 25 სხვადასხვა ქიმიური აღნაგობის ნაერთი, რომლებიც მიეკუთვნებიან ფლავონოიდებს, ტრიტერპენებს, ფენოლურ მჟავებს, კაროტინებს, ციკლოარტანებს, მათ შორის 5 სტრუქტურულად ახალ ნაერთს წარმოადგენს. ყველა ნივთიერება პირველადაა შესწავლილი და აღწერილი ამ სახეობებში: *Melilotus officinalis*, *Akebia quinata*, *Koelreuteria paniculata*, *Verbascum laxum*, *Sisymbrium officinalis*, *Phellodendron lavalleyi*, *Astragalus galegiformis* და *Astragalus falcatus*.



გარდა ბუნებრივი ნაერთებისა შესწავლილი აქვს ასტრაგალების მიწისზედა ნაწილების მინერალური შედგენილობა, დადგენილია მათში კალიუმისა და რკინის მაღალი შემცველობა.





ამ წლებში გამოკვლეული აქვს ექსპედიციის მასალების 370 მცენარის 1168 ობიექტი. მან მონაწილეობა მიიღო მიმართულების თემატიური გეგმით გათვალისწინებულ და გეგმის გარეშე სამუშაოების შესრულებაში.



გამოქვეყნებული აქვს 76 ნაშრომი, იმპაქტ-ფაქტორიან ჟურნალში 13, რეფერირებადში - 25, პატენტი - 1, ფარმსტატია - 1.

მიღებული აქვს მონაწილეობა დროებით ფარმაკოპეის სტატიის №921-04 შედგენაში ყოჩივარდინის ფხვნილზე, ასევე პატენტი U 1352 - ცხვირის დანამატის და ყურის წიაღების ანთების საწინააღმდეგო მოქმედების ტრიტერპენული საპონინების მიღების ხერხი.

## ВВЕДЕНИЕ

Среди растительных вторичных метаболитов – фенольных соединений, особое место занимают флавоноиды, которые широко распространены в растительном мире.

Флавоноидоносные растения проявляют разностороннюю биологическую активность, издавна применяются в лечебных целях. Флавоноиды проявляют радиопротекторное, анаболическое, гонадотропное антикоагулянтное, лейкоциркулирующее [1], капилляроукрепляющее, противовоспалительное, желчегонное, антисклеротическое, противоопухолевое, антиязвенное, пищевое, в качестве красителей [2].

В группе флавоноидов входят: Флавоны, флавонолы, изофлавоны, флаваноны, которые встречаются в корнях и древесинах растения, флаванолы(дигидрофлаванолы); две последние содержат два асимметрических атома углерода (С-2 и С-3); углеводные фрагменты чаще находятся в 3-положении, окси- и метокси группы – в 7, 5, 3',4'- положениях [2].

Флаваны – незамещенные в пирановом кольце, описаны в надземной части 11 семейств растений, больше всего замещенные структуры встречаются 5, 7, 4' – положениях [ 2 ].

Флаван-3-олы (катехины) - содержатся во многих съедобных плодах и ягодах, древесных растениях и др. Их отличает наличие двух асимметрических атомов углерода С-2 и С-3, поэтому каждый катехин существует в виде четырех изомеров и двух рацематов. R и S формы катехинов имеют транс-расположенные кольца В и С3-ОН группы, а цис-расположение колец обуславливает существование R и S– эпиформ катехинов [2].

Лейкоантоцианидины – флаван – 3, 4- диолы, антоцианидины и их гликозиды - антоцианы – основные красящие вещества растений [ 2 ].

Ауроны – они локализируются в цветках, реже в коре, древесине и листьях. Халконы - открытоцепные флавоноиды широко распространены во всех органах растений в виде агликонов и гликозидов. Кольцо "В" бывает замещенный и незамещенный [ 2 ].

Флавоноиды чаще извлекаются из воздушно-сухое растения спиртами и их водными растворами, реже из обезжиренного сырья и отделением терпеноидов, липидов, экстракцией

гексаном, петролейным эфиром. Из полученного экстракта спирт отгоняют, водный остаток очищают хлороформом и из очищенной водной фазы в дальнейшем флавоноиды извлекают последовательно этилацетатом, этилацетат-этанолом и н-бутанолом; органический растворитель отгоняют. Получают фракций агликонов, моно- ди- и тридесмозиды, а сильнополярные вещества остаются в водной фазе.

Разделение обогащенных фракции на отдельные компоненты осуществляют колоночным хроматографированием на силикагеле, полиамидном сорбенте, сефадекс LH-20. Суммарные фракции рехроматографируют. Разделение на отдельные соединения также достигаются с использованием метода высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), который позволяет осуществить также качественный и количественный анализ всех флавоноидов.

Качественные реакции: 1. Цианидиновая проба (реакция *Shinoda*). конц. соляная кислота и порошок магния дает от оранжевого до красного цвета: Флавоны, флавонолы, флавонононы ; изофлавоны, халконы и ауруны цианидиновую реакцию не дают.

2. 1-3% раствор  $AlCl_3$  в спирте - желтый цвет дают флавоны, флавонолы, халконы, ауруны; в УФ-свете при 254 нм дают коричнево-желтый цвет; изофлавоны - оранжевый.

3. Диазотированная сульфаниловая кислота – желтый, коричневый или красный – флавоноиды и большинство фенольных соединений.

4. Реакция *Bryant* [13] (Модифицированная реакция *Shinoda* [12] ) - конц. соляная кислота, порошок магния, октанол дает возможность дифференцировать флавоноидные агликоны и гликозиды [1].

При анализе флавоноидов главным моментом является выделение агликона и определение природы углеводной части, для этой цели применяют кислотный, щелочной и ферментативный гидролиз гликозидов [2].

Идентификация флавоноидов и установление структуры осуществляется классическими химическими методами – температуры плавления, определением элементного состава, характерными качественными реакциями, хроматографическим анализом (бумажная и тонкослойная) и с применением современных спектральных методов.

УФ-спектроскопия позволяет выявить положение функциональных групп, заместителей и их относительное расположение.

ИК-спектроскопия дает возможность идентифицировать функциональные группы, степень замещенности кольца С, тип связи с агликоном; точные результаты по структуре флавоноидов получаются - данными современными прогрессивными спектральными методами -  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР, DEPT, 1D-TOCSY, COSY, HSQC, HMBC [1].

Циклоартаны представляют особую группу тритерпен-стероидов. В основе их строения лежит система циклопентанопергидрофенантрена, имеющее 9,19-циклопропановое кольцо и являются 9,19-цикло-5 $\alpha$ -3 $\beta$ -ланостаном. Аналогично тритерпеноидам, их молекула состоит из 30 атомов углерода, но они отличаются друг от друга расположением углеродов в молекуле, количеством и функции кислородных атомов.

Циклоартаны происходят из сквалена, который переходит в циклическую форму, в нем в кольце А имеются метильные группы и положение двойной связи в боковой цепи. Выделяют монометил, 4,4-диметил и 4-дезметил производные, а в зависимости от положения двойной связи в боковой цепи, различают 5 типов соединений [ 2, 55 ].

Циклоартаны широко распространены в природе. Экстрагентом их выделения являются спирты различной крепости, после сгущения водную фазу очищают хлороформом. Из хлороформной фазы хлороформ удаляют, остаток переосаждают из горячей воды, осадок отделяют фильтрованием, фильтрат сгущают и очищают на небольшой слой окиси алюминия; тритерпены элюируют водным метанолом, которого в дальнейшем подвергают колоночному хроматографированию.

Специфические цветные реакции для идентификации циклоартановых тритерпеноидов не существует. Отнесение соединений к ряду циклоартанов проводится на основании спектральных данных. Характерный структурный элемент этих соединений 9,19 трехчленный цикл. Важную информацию о строении циклоартанов дают ИК, ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектроскопия, особенности этих спектров являются резонансные сигналы протонов циклопропанового метилена, они резонируют в области сильного поля от 0.2 до 0.6 м.д. в виде двух однопротонных дублетов с КССВ 4 Гц.

Дополнительные информации о строении циклоартанов дают  $^{13}\text{C}$  ЯМР и масс-спектрометрии [91].

Флавоноиды, циклоартаны, иридоиды и др. природные соединения являются вторичными метаболитами растения. Они почти нетоксичные и проявляют близких друг - друга биологическую активность, какими являются гипохолестеринемическое, кардиотоническое, стимулирующее кровотока, противовоспалительный, противораковый, гипотензивный, диуретический, иммуномодулирующий и др. эффекты [2].

Ниже приводятся результаты исследования 8 растений, которые осуществлены в соавторстве сотрудников лабораторий фенольных соединений Института фармакохимии.

## Флавоноиды *Melilotus officinalis* (L.) Pall.



*Melilotus officinalis* ( L.) Pall. – Донник лекарственный (сем. *Fabaceae* L .– Бобовые), двухлетнее, травянистое растение.

Встречается по всей Европейской части России, кроме крайнего Севера, растет повсеместно на лугах, по лесным опушкам, реже как сорное в посевах и полях. Содержит кумарины, флавоноиды (робинин, фламин, кемпферол и др.).

Так как флавоноид робинин является субстанцией гипозотемического средства “фларонин”, нами проведена работы по выделению гликозида.

Нами исследован флавоноидный состав донника лекарственного, произрастающей в Грузии. Из водно-спиртового экстракта 1 кг воздушно-сухих листьев и цветков растения, после отгонки спирта, очищения хлороформом водного остатка и хроматографированием на колонке полиамида, получен сумма флавоноидов, из которого выделен два индивидуальных флавоноида: вещества 1 и 2.

Вещество 1 – т. пл. 187-189° С;  $[\alpha]_{D^{20}} -83,5^{\circ}$  (с 0,1; этанол: ДМФА, 99:1) . М. м. 740 (спектрометрически), кислотой расщепляется получением 33% кемпферола, D- галактозу и L-рамнозу; с 0,5% раствором щелочи дает кемпферол-3-робинобиозид с т. Пл. 221-222°С;  $[\alpha]_{D^{20}} -17,3^{\circ}$  (с 0,345; этанол-вода (1:1) и L-рамнозу; а с  $\beta$ -гликозидазами расщепляется на робинобиозу и кемпферол-7-рамнозид с т. пл. 227-229° С;  $[\alpha]_{D^{20}} -128^{\circ}$  (с 0,1; абс. этанол) [4].

Вещество 2 – т. пл. 200-205°С. М. м. 870 (спектрометрически). В УФ спектре:  $\lambda_{max}$ , C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, нм: 352,270; +ацетат натрия 356, 275; + хлорид алюминия 360, 272; хлорид алюминия – соляная кислота

360, 256; + ацетат натрия-борная кислота 358, 272; + этилат натрия 430, 278. После кислотного гидролиза образуется 26% кемпферола, а в углеводной части обнаруживаются D-глюкоза, D-галактоза, L-арабиноза и L-рамноза.

На основании физико-химическим константам ИК- и УФ спектральных данных, хроматографическому поведению, а также отсутствию депрессии температуры плавления пробы смешения с аутентичными образцами вещество **1** идентифицирован как кемпферол-3- $\beta$ -D-робинобиозил-7-O- $\alpha$ -L-рамнопиранозид (робинин) [3-5], а вещество **2** - кемпферол - 3-O-[галакто- $\zeta$ -глюко- $\zeta$ -арабо- $\zeta$ -рамнозид], выделенные ранее из *Astragalus falcatus* Lam., *A. galegiformis* L. и *A. glycyphyllus* L. [6-7].

## Химические компоненты из семян

### *Koelreuteria paniculata* Laxm.



*Koelreuteria paniculata* Laxm. – Мыльное дерево (сем. *Sapindaceae* Juss), родом из Восточной Азии, культивируется как декоративное растение на Черноморском побережье Кавказа [8]. Дерево до 15 м высоты, вечнозеленое или с опадающими листьями.

Воздушно-сухое измельченное сырье предварительно форэкстрагировали петролейным эфиром, а затем исчерпывающе извлекали 70% этанолом, водную жидкость извлекали бутанолом, сгущали, остаток растворяли в небольшом количестве метанола и пересаждали из семикратного объема ацетона, осадок фильтровали, промывали ацетоном, высушивали под вакуумом, получили желтоватый аморфный порошок (выход 1, 56%). На ТСХ силикагеля (система: бутанол-этанол-25% аммиак 10:2:5; реактив: 25% раствор фосфорновольфрамовой кислоты в этаноле), в сумме обнаруживается два пятна тритерпеновых гликозидов и одно пятно флавоноидного характера.

В результате хроматографирования полученной суммы на колонке силикагеля системой хлороформ-метанол-вода (26:14:3), выделен доминирующее вещество ( $R_f$  0,34) в виде бесцветных кристаллов с т.пл. 193-194°C;  $[\alpha]_D^{20} - 21^\circ$  (с 1,0; MeOH). Дает реакции характерные для тритерпеновых гликозидов (вещество 1).

При гидролизе смесью *Kiliani H.* [9] вещество 1, получили агликон с т.пл. 269-271°C;  $[\alpha]_D^{20} + 89,1^\circ$  (с 1,39; этанол). ИК- спектр ( $I_{MAX}$ , KBr,  $cm^{-1}$ ): 3440 (ОН), 1725 (C=O), 1698 (СО-СООН). В системе бензол-ацетон (2:1) проявляется на уровне достоверного образца гипсогенина. В



углеводной части БХ И ТСХ обнаружили глюкуроновую кислоту, D- галактозу, L- арабинозу и L-рамнозу [10].

По физико-химическим данным выделенное соединение соответствует кольрейтерий сапонину В и имеет строение – O- $\alpha$ -рамнопиранозидо (1 $\rightarrow$ 3) - O- $\alpha$ -арабинопиранозидо(1 $\rightarrow$ 4)-O- $\beta$ -галактопиранозидо(1 $\rightarrow$ 3)- $\beta$ -глюкуроно-пиранозид-(1 $\rightarrow$ 3)-гипсогенину, выделенному из плодов того же растения, произрастающего в Молдавии [11].

Вещество 2 – желтоватого цвета кристаллы, состав которого C<sub>54</sub>H<sub>66</sub>O<sub>31</sub>, с т.пл. 210-214°C, дающий положительную реакцию *Shinoda* [12] и отрицательную реакцию *Bryant* [13]. ИК-спектр (KBr,  $\rho_{\max}$ , см<sup>-1</sup>): 3600 (ОН), 1650(C=O). УФ-спектр ( $\lambda_{\max}$ , нм): 360,255 (флавонол), 314 пл. (п-кумаровая кислота). Масс - спектр, m/z. 1209.3 [M - H]<sup>-</sup>; 1063 [M - 146 - H] (отщепление п-кумаровой кислоты); 1047 [M- 162 - H]<sup>-</sup>(отщепление D-глюкозы); 917 [M - (146 + 146) - H]<sup>-</sup>; 777[M-(286+146)-H]<sup>-</sup>; 739[M-(162x2)-146]<sup>-</sup>; 593 [M-(146x2)+(162x2)-H]<sup>-</sup>; 285[M-(146x3)+(162x3)-H]<sup>-</sup>; 147 (кумаровая кислота). Кислотным гидролизом Вещество 2 получен генин (20%) с т.пл. 280-282°C идентифицированный с кемпферолом [14]. В углеводной части гидролизата методом БХ и ВЖХ идентифицирован L-рамноза, D- глюкоза и п-кумаровая кислота в соотношении 2:3:1.

Согласно данным анализа спектров УФ-, ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C спектров в молекуле вещество 2 углеводные остатки находятся в положении C-3 и C-7 кемпферола. КССВ аномерных протонов указывали на пиранозную форму углеводных остатков: моносахариды D-ряда обладают <sup>4</sup>C<sub>1</sub>-конформацией и  $\beta$ -конфигурацией, а L-ряда – <sup>1</sup>C<sub>4</sub>-конформацией и  $\alpha$ -конфигурацией.

В спектре НМВС отметили корреляционные пики между сигналами аномерных протонов L-рамнозы с C-7 и C-3 генина. Таким образом остатки L-рамнозы являются терминальными, две молекулы D-глюкозы – концевыми, п-кумаровая кислота находится в цепи тетразы и присоединена к C-6 D-глюкозы связанной с C-3” L- рамнозы.

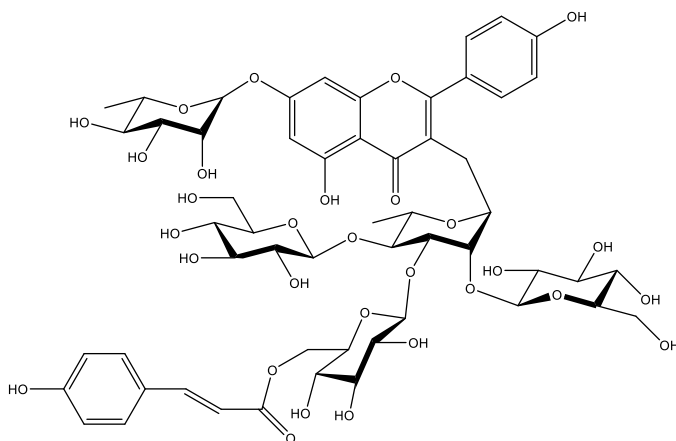
Таблица 1. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н гликозида 1 (400 МГц, CD<sub>3</sub>OD, δ, м.д., J/Гц

Атом С	δ <sub>c</sub>	δ <sub>н</sub>	Атом С	δ <sub>c</sub>	δ <sub>н</sub>
Агликон			Глюкоза 2		
2	158.7		Glc-1'''' 3''-		
3	135.3		1cccc	105.0	4.79(1H, д, J =8.0)
4	179.0		2cccc	74.8	
5	162.0		3cccc	77.7	
6	100.8	6.44 (1H, д, J = 1.9)	4cccc	72.3	
7	163.3		5cccc	75.8	
8	95.5	6.57 (1H, д, J = 1.7)	6cccc	65.4	
9	157.5		Глюкоза 3		
10	107.3		Glc-1'''''' 4''-		
1c	122.2		1cccc	103.6	4.71 (1H, д, J =8.0)
2c,6c	131.9	7.78(2H, д, J = 8.6)	2cccc	75.4	
3c,5c	116.7	7.04 (2H, д, J = 8.6)	3cccc	78.2	
4c	161.2		4cccc	70.7	
Рамноза 1'' по С-3			5cccc	77.3	
1cc	100.8	5.72(1H, уш.с.)	6cccc	62.4	
2cc	80.8		Рамноза 2 при С-7		
3cc	80.2		1	99.5	5.61 (1H, уш.с.)
4cc	78.1		2	71.4	4.12
5cc	70.9		3	71.7	3.92 (Д.Д. J = 9.5;3.7)
6cc	17.8	0.98 (3H, д, J = 6.2)	4	73.3	3.54
Глюкоза 1			5	71.0	3.70
Glc-1'''' 2''- Rha 6			6	18.0	1.31(3h, д, J=6.0)
1ccc	105.7	4.55(1H, д, J=8.0)	п-кумаровая кислота кумароил-9cccc		
2ccc	74.8		6cccc-Glc		
3ccc	77.3		1cccc	126.0	
4ccc	71.4		2cccc,6cccc	130.3	7.01 (2H, д, J = 8.5)
5ccc	77.4		3cccc,5cccc	116.3	6.33(2H, д, J = 8.5)
6ccc	62.2		4cccc	160.2	
			7cccc	146.8	7.50(1H, д, J = 15.9)
			8cccc		6,21(1H, д, J
			9cccc	169.4	

Таблица 2. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  гликозида 2 (100 МГц,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta$ , м.д., j/Гц)

Атом С	$\delta_c$	$\delta_H$	Атом С	$\delta_c$	$\delta_H$
1	32.6		20	86.9	
2	29.6		21	28.8	
3	88.1	3.18(д.д, J = 8.5; 1.4)	22	34.7	
4	42.7		23	26.1	
5	53.8		24	85.0	3.90(дд. J = 9; 5)
6	68.4	3.45 (дд. J = 18.8)	25	70.1	
7	37.8		26	27.5	
8	46.3		27	28.1	
9	20.2		28	20.3	
10	29.6		29	29.2	
11	26.1		30	16.1	
12	33.7		$\text{CO-CH}_3$	170.0	
13	45.5		$\text{COCH}_3$	19.7	2.10 с
14	46.3		Ксилоза		
15	47.4		1c	104.8	4.19 (д, J = 7.5)
16	73.3	4.65(м, H-16, H-2')	2c	76.0	
17	58.8		3c	75.0	
18	21.6		4c	71.3	
19	30.2	0.38; 0.54 ( J = 4.1)	5c	66.6	

Сравнением полученных данных с данным литературы [15] вещество 2 идентифицировано как кемпферол-7-О- $\alpha$ -L-рамнопиранозил,3-О- $\alpha$ -L-[(2'' $\rightarrow$ 1''')-О- $\beta$ -D-глюкопиранозил),(3'' $\rightarrow$ 1''')-О- $\beta$ -D-(6'''' $\rightarrow$ 9''''')-п-кумароил-глюкопиранозил,(4'' $\rightarrow$ 1)- $\beta$ -D-глюкопиранозил]-рамнопиранозид [ 15а ].



Вещество 3 М.м 664 г/мол,  $C_{17}H_{26}O_{10}$ , т.пл. 225-227°C (из смеси хлороформ-метанол 1:1). ИК-спектр ( $KBr \nu_{max} \text{см}^{-1}$ ): 3363 (ОН), 3050 ( $\text{CH}_2$  –циклопропанового кольца), 1755, 1245 (сложноэфирная группа). Масс-спектр,  $m/z$  687 $[M+Na]$ ; 627  $[M+Na -60]$  (отщепление ацетильной группы); 495  $[M+Na-132]$  (отщепление D-ксилозы).

Кислотным гидролизом вещество 3 получено генин с т.пл. 196-197°C (из метанола). Раствор генина в ацетоне в присутствии серной кислоты не образовал моноацетонид, указывающий на отсутствие  $\alpha$ -диольной группировки в боковой цепи [16]. Вещество идентифицировали с циклогалегигенином [17], в углеводной части гидролизата БХ анализом установили наличие D-ксилозы. Вещество 3 с 0,5% раствором КОН при комнатной температуре дает гликозид с т.пл. 253-255° С, идентифицированный с циклогалегинозидом В [17], что указывает на присутствие ацетильной группы в молекуле исследуемого гликозида.

Исходя из результатов ЯМР  $^{13}\text{C}$  и НМВС спектрального анализа в гликозиде 3 углеводная часть находится при С-3 атоме генина. КССВ аномерного протона моносахарида указывает на  $\beta$ -конфигурацию и пиранозную форму D-ксилозы. Химический сдвиг С-2 D-ксилозы в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  также указывал на присоединение ацетильной группы в том же положении.

В результате анализа полученных данных гликозид 3 охарактеризован как 3-О- $\beta$ -D-(2'-О-ацетил) - ксилопиранозил-20S,24R-эпоксциклоартан-3 $\beta$ ,6 $\alpha$ , 16 $\beta$ ,25-тетраол (циклогалегинозид А [17])

Гликозиды 2 и 3 впервые выделены из *Koelreuteria paniculata* Laxm

## Тритерпеновые гликозиды и флавоноиды

### из листьев *Akebia quinata* Desne



*Akebia quinata* Desne. – Акебия пятерная (сем. *Lardizabalaceae* Desne.) вьющееся кустарниковое растение, высотой 3 м, с опадающими листьями, листья очередные, на листе 5 отдельных листочков, состоящие из 3-5 черешковых яйцевидных листков, кустарниковое, вечнозеленое лиана. Завезены и натурализованы в Северной Америке, Европе и Австралии, родом из Китая и Японии[18]. Разводиться по Черноморскому побережью Кавказа.

Из семян и стеблей Акебии пятерной изолированы тритерпеновые сапонины – производные хедерагенина, олеаноловой кислоты, норарьюноловой и арюноловой кислот [19-21].

В Китайской медицине галеновые препараты стеблей данного растения применяются в качестве мочегонного средства при заболеваниях почек, мочевого пузыря, используются также в дерматологии [18].

В 1913 году Акебия пятерная завезенная из Японии, интродуцирована в Батумском ботаническом саду. Растение хорошо акклиматизировалось во влажной субтропической зоне Грузии и легко размножается.

Исследовано состав тритерпеновых гликозидов и флавоноидов листьев Акебии пятерной, культивированной в Грузии. Воздушно-сухие измельченные листья

экстрагировано метиловым спиртом, водный остаток обработан последовательно хлороформом, этилацетатом и н-бутанолом. Из хлороформного экстракта получен остаток с выходом 0,5%, состоящий из 4 пятен флавоноидных гликозидов, н - бутанольной фракции проявились 7 тритерпеновых сапонинов и 4 флавоноида. После кислотного гидролиза суммы сапонинов 2N хлористоводородной кислотой в агликоновой части на ТСХ обнаружены олеаноловая кислота и гедерагенин.

Из бутанольной фракции в результате хроматографирования на колонке силикагеля с использованием в качестве подвижной фазы смеси: хлороформ-метанол-вода 26:14:3, изолированы 2 доминирующих гликозида в индивидуальном виде, белые, с кремоватым оттенком, аморфные порошки, первый из них с т.пл. 198-200° С, а второй 196-198° С.

Химические структуры указанных веществ установлены современными химическими и спектральными ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , COSY, HMBC, HMQC) методами, в сравнении с библиографическими данными [22,23].

В  $^{13}\text{C}$  спектре вещества 1 наблюдаются характерные сигналы 7 метиловых групп атомов углерода:  $\text{C}_{23}$ -28,6 м.д.,  $\text{C}_{24}$  – 17,1 м.д.,  $\text{C}_{25}$ - 16,2 м.д.,  $\text{C}_{26}$  – 17,8 м.д.,  $\text{C}_{27}$  – 26,3 м.д.,  $\text{C}_{29}$  – 33,5 м.д.,  $\text{C}_{30}$  – 24, 1 м.д., а также сигналы атомов  $\text{C}_{23}$  и  $\text{C}_{28}$  генинов (90,6 и 178,1 м.д.), указывающие на присутствие бисдесмозида олеаноловой кислоты [24, 25].

В спектрах  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  COSY гликозида зафиксированы химические сдвиги аномерных водородных атомов 5,35 м.д., 4,42 м.д., 4,86 м.д., 4,56 м.д. и 5,13 м.д. Сигналы от протонов данных сахаров полностью расшифрованы в 1D-TOCSY экспериментом, который свидетельствует о наличии двух остатков рамнозы и арабинозы в  $\alpha$ -конфигурации, а также 2 остатков глюкозы в  $\beta$ -конфигурации.

5 сигналов, характерных для атомов аномерного углерода 95.7 м.д., 104.3 м.д., 102.9 м.д., 104.9 м.д., 102.0 м.д., подтверждают присутствие в молекуле 5 моносахаридных остатков, перемещение химического сдвига С 2 атома арабинозы в область низкого поля (76.8 м.д.), а также выраженная корреляция в HMBC спектре химического сдвига атома С<sub>3</sub> генина (4.56 м.д.), указывает на присутствие фрагмента Rha-(1 → 2)- Ara при С-3 атоме генина.

Выявленная в НМВС спектре корреляция химического сдвига от С-28 атома генина (178.1 м.д.) с сигналом атома Н-1 D-глюкозы (5.35 м.д.), а также перемещение химического сдвига от С-6 атома присоединенной к генину D-глюкозы в область слабого поля (69.4 м.д.) в месте со сдвигом в область слабого поля химического сдвига от С-4 атома второй молекулы D-глюкозы (79.5 м.д.) свидетельствует о наличии фрагмента Glc-(6 → 1)-Glc (4 → 1)-Rha, присоединенного к генину в положении С-28 с помощью сложноэфирной связи.

Исходя из вышеуказанного гликозид 1 можно охарактеризовать как 3-O-( $\alpha$ -L-Rhap-(1→2)- $\alpha$ -L-Arap)-28-( $\alpha$ -L-Rhap-(1→4)- $\beta$ -D-Glcp(1→6)- $\beta$ -D-Glcp)-оксиолеанолат.

В  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектре гликозида 2 в агликоновой части обнаруживаются характерные для гедерагенина 6 метиловых групп: в положении C<sub>23</sub>, C<sub>25</sub>, C<sub>26</sub>, C<sub>27</sub>, C<sub>29</sub> и C<sub>30</sub> соответственно с химическими сдвигами 13.3 м.д., 16.6 м.д., 17.9 м.д., 26.4 м.д., 33.5 м.д., 24.1 м.д. Химические сдвиги С-3 и С-28 атомов генина 82.3 м.д., 178,1 м.д. указывают на их замещение углеводородными цепями в спектре  $^{13}\text{C}$  ЯМР углерода С5 сигналов 95.7 м.д., 104.9 м.д., 104.3 м.д., 102.9 м.д., 102.0 м.д. подтверждающие наличие в молекуле 5 моносахаридных остатков. Химические сдвиги  $^1\text{H}$  ЯМР аномерного водорода 5.35 м.д., 4.42 м.д., 4.86 м.д. и 5.13 м.д. свидетельствуют о наличии двух остатков L-рамнозы и L-арабинозы в  $\alpha$ -конфигурации, а также 2 остатков D-глюкозы в  $\beta$ -конфигурации.

На основании 1D-TOCSY, НМВС и COSY экспериментов доказано, что количество и последовательность сахаров присоединенных в положениях С-3 и С-28 гликозида аналогичны таковым в соединении 1.

Таким образом, гликозид 2 идентифицировано как: 3-O-( $\alpha$ -L-Rhap-(1→2)-O- $\alpha$ -L-Arap)-28-O-( $\alpha$ -L-Rhap-(1→4)-O- $\beta$ -D-Glcp-(1→6)-O- $\beta$ -Glcp) -оксигедерагенин.

Оба гликозида ранее были выделены из перикарпия *Akebia quinata* и они соответствуют изолированным из *Hedera helix* и *Hedera caucasigena* гликозидам гедерасапонины В и гедерасапонины С [26].

Из малополярной этилацетатной фракции хроматографированием на колонке силикагеля выделены 3 индивидуальных соединений.

Вещество 1 – состава  $C_{41}H_{66}O_{12}$ . В ЯМР  $^{13}C$  - спектре гликозида 1 в агликоновой части обнаруживались сигналы при 13.1, 15.9, 17.4, 26.1, 33.4, 23.6 м.д., характерные для 6 метильных групп гедерагенина; а именно в положении C-24, C-25, C-26, C-27, C-29 и C-30. Двойная связь C-12, C-13 регистрировалась при  $\delta$  123.0 и 144.9 м.д.; C-23, содержащий первичную гидроксильную группу, проявлялся при  $\delta$  64.2 м.д., сигнал с химическим сдвигом 81.7 м.д. указывал на гликозилирование гидроксила генина при C-3, а пик при  $\delta$  180.2 м.д. – на свободную карбоксильную группу при C-17.

В ЯМР  $^1H$ -спектре вещества 1 при  $\delta$  4.57 и 5.20 м.д. проявлялись сигналы, соответственно относящиеся к двум аномерным протонам L- арабинозы и L-рамнозы соответственно. Метильная группа L-рамнозы регистрировалась при  $\delta$  1.26 м.д. В области  $\delta$  3-4 м.д. проявлялись сигналы, интегральная интенсивность которых характерна для 9 протонов биозы. Сигнал C-2' L-арабинозы в ЯМР  $^{13}C$  наблюдался при  $\delta$  76.3 м.д. и указывал на присоединение рамнозы к этому сахару через гидроксил при C-2 [27].

На основании полученных результатов и данных литературы вещество 1 охарактеризовано как хедерагенин -3-O- $\alpha$ -L-Rhap-(1 $\rightarrow$ 2)-O- $\alpha$ -L-Arap, или  $\alpha$ -гедерин выделенный ранее из *Clematis species* Osbeck [28].

Вещество 2 состава  $C_{27}H_{30}O_{16}$ , т.пл. 201-204 $^{\circ}C$  и вещество 3 состава  $C_{27}H_{30}O_{15}$ , т.пл. 180-182 $^{\circ}C$ , гидролизовали ферментом рамнодиастазы с образованием рутинозы [12,13]. Агликон вещества 2 оказался кемпферолом, а вещество 3 – кверцетином. ЯМР  $^1H$ ,  $^{13}C$  спектральные данные и подвижность на ТСХ с заведомо известными образцами позволили идентифицировать вещество 2 с кемпферол- 3-O- $\beta$ -D-рутинозидом или никотифлорином [29], а вещество 3 - с кверцетин-3-O- $\beta$ -D-рутинозидом или рутин [30].

Из листьев *Akebia quinata* Desne. эти гликозиды выделены и описаны нами впервые.



## Иридоидные гликозиды из корней *Verbascum laxum* Filar.& Jav.



Растения рода *Verbascum* семейства *Scrophulariaceae* L. [31]. Двухлетнее, крупное, травянистое, высотой до 2 метров растение. Распространен почти повсюду в мире. Природный ареал – Евразия, занесен и натурализовался в Австралии и Новой Зеландии, в Северной и Южной Америке. Используется как декоративное и лекарственное растение, известные содержанием биологически активных веществ, в том числе иридоидов [32-36].

Экстрактивные вещества представителей данного рода проявляют диуретическую, гипотензивную, лактогенную, бронхоспазмолитическую и другие активности [37-39]. Произрастающий в Грузии *Verbascum laxum* химически не исследован.

Предварительным изучением вегетативных органов этого растения установлено содержание в его надземных частях в основном флавоноидов, а в подземных – иридоидов.

Из спирто-водного извлечения в/с корней изолированы четыре соединения, которые по качественным реакциям Б/Х и ТСХ методами отнесены к иридоидам [32-34]. Установлен строения двух веществ.

Вещество 1 – светло-коричневые кристаллы. В его масс-спектре проявляется пик молекулярного иона с  $m/z$  1010  $[M + H]^+$ , соответствующий формуле  $C_{50}H_{58}O_{22}$ . В УФ-спектре видны максимумы поглощения при 206, 218 пл., 225 пл., 290 нм, характерные для энол-эфирных систем иридоида и ароматической кислоты.

Таблица 3. Данные спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$  вещество I (500 МГц,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta$ , м.д., J/Гц)

Атом С	$\delta_c$	$\delta_H$	Атом С	$\delta_c$	$\delta_H$	Аукубигенин $\delta_H$ [26]
1	97.9	4.96(д, J=4,2)	1ccc	98.5	4,99 (д, J= 6,0)	4,82 (д, J = 1,9)
3	140.5	6.38 (д, J = 6,5)	3ccc	143.9	6,44 (д, J = 5,6)	5,84 уш.д.
4	103,9	5,16 (д, J =6,5)	4ccc	106.9	5,17 (д, J = 5,6)	4,92 (дд, J=6,0; 3,5)
5	71,9	-	5ccc	46.2	2,80 м	2,50
6	87.9	4.52 уш. с	6ccc	89.4	4.50 м	4.70
7	125.4	5.93 уш.с	7ccc	126.2	5.90 уш.с	5.84 уш.с
8	148.5	-	8ccc	149.9	-	-
9	46.7	2.96 (д, J = 4.2)	9ccc	47.2	2.98 (дд, J = 6.0, 7.2)	2.80
10a	60.7	4.22 (д, J = 14.0)	10cccc <sub>a</sub>	61.0	4.25 (д, J = 14.4)	4.25 уш.с
10b		4.40 (д, J = 14.0)	10cccc <sub>b</sub>		4.47(д, J = 14.4)	
1c	98.5	4.71 (д, J = 7.8)	1cccc	100.0	5.08 (д, J = 7.)	
2c	73.3	3.62 (дд, J = 9., 7.8)	2cccc	74.5	3.68 (дд, J = 9.0, 7.8)	
3c	76.2	3.42 (дд, J = 9.8, 3.4)	3cccc	77.7	3.48 (дд, J = 9.0, 9.0)	
4c	70.1	3.90 (дд, J = 3.4, 1.1)	4cccc	71.7	3.96(дд, = 9.0, 9.0)	
5c	76.5	3.50 м	5cccc	77.7	3.48 м	
6ca	62.7	3.68 (дд, J = 11.8, 5.9)	6cccc <sub>a</sub>	63.0	3.68 (дд, J = 12.0, 4.5)	
6cb		3.88 (дд, J = 11.8, 7.0)	6cccc <sub>b</sub>		3.71 (дд, J = 12.0, 2.0)	
1cc	127.6	-	1cccc	129.2	-	
2cc	130.0	7.60 (д, J = 8.4)	2cccc	131.5	7.30 (д, J = 8.4)	
3cc	114.0	6.99 (д, J = 8.4)	3cccc	115.5	6.81 (д, J = 8.4)	
4cc	162.0	-	4cccc	163.4	-	
5cc	130.0	6.99 (д, J = 8.4)	5cccc	115.5	6.81 (д, J = 8.4)	
6cc	113.9	7.60 (д, J = 8.4)	6cccc	131.3	7.30 (д, J = 8.4)	
8ca	145.6	6.46 (д, J = 16.0)	8cccc <sub>a</sub>	115.0	6.45 (д, J = 16.0)	
9cb		7.70 (д, J = 16.0)	9cccc <sub>b</sub>	146.1	7.62 (д, J = 16.0)	
10cc	168.7	-	10cccc	172.2	-	
7c- OCH <sub>3</sub>	55.9	3.83 с	7cccc- OCH <sub>3</sub>	55.6	3.86 с	

Из двух фрагментов иридоида 1 в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  один показывал характерные сигналы двух орто и одного олефинивого протона :  $\delta_{\text{H}} 6.38$  (д,  $J = 6.5$  Гцб Н-3) и  $5.16$  (д,  $J = 6.5$  Гц, Н-4),  $5.93$  (уш.с, Н-7), и протонов  $\delta_{\text{H}} 4.96$  (д.  $J = 4.2$  Гц, Н-1),  $4.52$  (уш. с, Н-6), указывающих на замещение в положении 1 и 6. Соответственно в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  DEPT видны шесть сигналов третичного углерода  $\delta 97.9$  (С-1),  $140.5$  (С-3),  $103.9$  (С-4),  $87.9$  (С-6),  $125.4$  (С-7),  $46.7$  (С-9) и один сигнал вторичного углерода  $\delta 60.7$  (С-10). Сигнал четвертичного углерода  $\delta_{\text{C}} 71.9$  указывал о присутствии гидроксильной группы при С-5 [40].

На основании спектральных данных и сведений литературы иридоид охарактеризован как 5-гидроксиаукубин [36,39,41], ацилирование которого при С-6 подтверждено величиной химического сдвига протона Н-6 ( $\delta_{\text{H}} 4.52$  в слабое) поле.

Второй фрагмент молекулы мало отличался от первого величинами химических сдвигов (табл. 1); единственное различие – присутствие в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  сигнала протона Н-5'' ( $\delta_{\text{H}} 2.80$  м).

Взаимосвязь идентифицированных структур (по две молекулы иридоида – транс-п-метоксикоричной кислоты (3) и углевода) установили с помощью эксперимента НМВС, наглядно показавшего корреляцию между  $\delta_{\text{H}} 4.52$  (Н-6) и  $\delta_{\text{C}} 168.7$  (С-10''),  $\delta_{\text{H}} 4.71$  (Gal Н-1') и  $\delta_{\text{C}} 97.9$  (С-1);  $\delta_{\text{H}} 4.96$  (Н-1) и  $\delta_{\text{C}} 98.5$  (С-1');  $\delta_{\text{H}} 4.50$  (Н-6''') и  $\delta_{\text{C}} 62.7$  (С-6'),  $\delta_{\text{H}} 4.99$  (Н-1''') и  $\delta_{\text{C}} 100.0$  (С-1''');  $\delta_{\text{H}} 3.68$  (Н-6''') и  $\delta_{\text{C}} 172.2$  (С-10''').

Спектральные данные подтвердились результатами химического превращения.

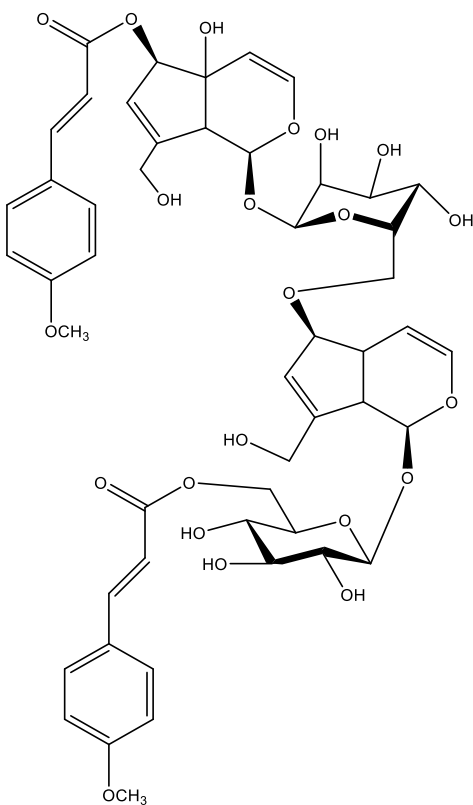
Кислотный гидролиз соединения 1 привел к получению D-галактозы, D-глюкозы и характерного для иридоидов коричневого цвета продукта [32-33].

При щелочном гидролизе 1 образовались транс-п-метоксикоричная кислота (3) и малополярный гликозид (2) кислотным гидролизом которого получили D-глюкозу и D-галактозу.

На основании полученных результатов и сравнением их литературными данными установили строение вещества 1 как 6'''-O-[6-O-(4''-транс-п-метоксициннамоил) - 5-гидрокси-аукубинин-(1→1')-O-β-D-галактопиранозил]-6''''-O-транс-п-

метоксициннамоил–аукубин. Соединение аналогичного строения среди иридоидов по международному каталогу не описано. Следовательно, оно является новым соединением и названо нами лаксозидом( I) [97].

**Вещество В (4).** В его масс-спектре проявлялся молекулярный ион массой  $m/z$  [495 + H]<sup>+</sup>, кислотным гидролизом которого получили D-глюкозу, а щелочным – п-кумаровую кислоту, а также известный иридоидный гликозид гарпагид (5) [32]. В результате качественными реакциями, изучением продуктов химического превращения, данными спектров ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C и сравнением полученных результатов со сведениями литературы соединение В идентифицировали как гарпагозид [40].



I

## Минеральный состав листьев некоторых видов семейства

### *Fabaceae* флоры Грузии

Микроэлементы имеют важное значение в жизнедеятельности растений. Образуют металлоэнзимные комплексы, они могут влиять на биохимические процессы. Биологическая активность некоторых видов сем. *Fabaceae* L., возможно обусловлена присутствием в них микроэлементов, особенно Co, Mn, Cu, Fe и др. [43-50]. Высокую биологическую активность (радиозащитную, капилляроукрепляющую, лейкопоэтическую, гипозотемическую) проявляет сумма экстрактивных веществ (полифенолов) растений родов *Astragalus* L., *Hedysarum* Sweetvetch., *Pueraria* L., *Onobrychis* Mill. [44, 48, 51-53]. Растения этих родов являются перспективным сырьем для получения ряда биологически активных веществ. Однако сведения о минеральном составе *Astragalus borissovae* Grossh., *Hedysarum caucasicum* L., *Pueraria hirsute* L., *Onobrychis kachetica* Boiss. et Bushe. и *Onobrychis cyri* Grossh. в литературе отсутствуют. В связи с этим целью нашей работы является определение содержания микро и макроэлементов в надземной части воздушно-сухом растительном сырье некоторых видов *Astragalus* и других растений, произрастающих в Восточной Грузии, а также в сумме экстрактивных веществ из листьев этих растений, собранных в фазе массового цветения 2006-2007 гг. Для выявления уровня накопления микроэлементов в листьях растений дополнительно определяли их содержание в почве в непосредственной близости от места произрастания растений.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Почву отбирали на глубине распространения корней растений (5-10 см). Сумму экстрактивных веществ получали извлечением из воздушно-сухого растительного сырья 80%-ным этанолом, отгонкой спирта, очисткой водной части экстрактов хлороформом и упариванием.

Подготовку к химическому анализу почвы и растений проводили методом кислотного разложения и сухим озолением [47]. Для разложения 0,2-0,5 г сухого измельченного растительного материала использовали смесь 0,5 мл серной, 1 мл хлорной и 5 мл азотной кислот. Охлажденный раствор переносили в мерную колбу на 50 мл и объем доводили до метки водой.

Сухое озоление проводили следующим образом: 0,5 г измельченного образца в платиновой чашке помещали в муфель и в течение 3 ч вели озоление при температуре 450° С.

Остаток растворяли в хлорной кислоте с добавлением нескольких капель азотной кислоты и выпаривали досуха. Остаток растворяли в 5 мл хлорной кислоты, нагревали, фильтровали в мерную колбу на 50 мл и разбавляли водой до метки. В подготовленных растворах содержание элементов определяли на атомно-адсорбционном однолучевом спектрофотометре в 3-кратной повторности [54]. Результаты анализов приведены в таблице 4 .

Как видно из полученных данных в исследуемых видах астрагалов ряд элементов содержится в значительном количестве. Наиболее высокое количество макроэлемента К отмечается у *Astragalus brachycarpus*, *Astragalus borissovae*, *Astragalus cicer*, *Astragalus cornutus*, *Astragalus falcatus*, *Astragalus galegiformis*, *Astragalus glycyphyllos*, *Astragalus glycyphylloides* и *Astragalus kadshorensis*. Сравнительно высоко содержание Fe в следующих видах (%): *Asytagalus brachycarpus* (0.48), *Astragalus brachyceras* (2.5), *Astragalus brachytropis* (0.34), *Astragalus calycinus* (0.22), *Astragalus falcatus* (0.13), *Astragalus galegiformis* (0.35), *Astragalus glycyphyllos* (0.35) и *Astragalus oreades* (0.15). Содержание других элементов в исследуемых видах варьирует в следующих пределах (%): Na - 0.01-0.10, Li- 0.0001-0.0007, Rb - 0.009 - 0.013, Cu - 0.001 – 0.006, Zn - 0.002 – 0.004, Mn - 0.003 – 0.018. Содержание Pb, Cd, Ni и Co в надземной части исследуемых видов ниже чувствительности определения. Полученные нами результаты согласуются с литературными данными [43, 50].

*Astragalus borissovae* и *Astragalus kadshorensis* по габитусу по анатомо-морфологическому строению, содержание флавоноидов, циклоартанов, аминокислот являются идентичными [45]. Как видно из данных таблицы, эти виды близки и по содержанию макро- и микроэлементов.

Таблица 4. Содержание микро- и макроэлементов в надземной части  
некоторых видов семейства *Fabaceae* флоры Грузии

Вид	Место сбора	Элемент %							
		K	Na	Li	Rb	Cu	Zn	Mn	Fe
<i>A.borissovae</i> Grossh.	Тбилиси, территория Института Фармакохимии,	4.20	0.10	0.000 1	0.00 8	0.00 2	0.00 4	0.02 0	0.12
<i>A.brachycarpus</i> Bieb.	Окр.г.Тбилиси,с.К оджори	2.15	0.03	0.000 5	0.00 7	0.00 6	0.00 2	0.01 8	0.48
<i>A.brachyceras</i> Ledeb.	Тбилиси,территор ияИн- тафармакохимии	0.13	0.05	0.000 5	0.01 3	0.00 2	0.00 5	0.01 6	2.45
<i>A.brachytropis</i> (Stev) C.A.Mey.	Окрр-наМарнеули	0.6	0.03	-	0.04	0.00 2	0.00 4	0.01 5	0.34
<i>A.calycinus</i> Bieb.	Окр. Г. Тбилиси, о-вЛиси	0.11	0.02	0.000 1	0.00 7	0.00 3	0.00 4	0.00 9	0.22
<i>A.cicer</i> L.	Окр. г. Тбилиси, с. Ахалдаба	5.00	0.02	0.000 2	0.00 5	0.00 1	0.00 2	0.00 4	0.13
<i>A.cornutus</i> Pall.	Окр. г. Тбилиси, с. Багеби	1.60	0.02	0.000 5	0.00 3	0.00 2	0.00 2	0.00 9	0.13
<i>A.fabaceus</i> Bieb.	Окр. г. Тбилиси, с. Лиси	0.95	0.05	-	0.03 2	0.00 3	0.00 4	0.00 3	0.04
<i>A.falcatus</i> Lam.	Окр. г. Тбилиси, с. Ахалдаба	3.05	0.02	0.000 2	0.00 4	0.00 4	0.00 3	0.12	0.13
<i>A.fragrans</i> Willd.	Тоже	0.11	0.01	-	0.00 8	0.00 1	0.00 2	0.00 4	0.05
<i>A.galegiformis</i> L.	„ -----“	2.15	0.01	0.000 2	0.00 6	0.00 4	0.00 2	0.00 7	0.35
<i>A.glycyphylloides</i> DC.	„ -----“	3.25	0.02	0.000 2	0.01 0	0.00 4	0.00 2	0.00 4	0.02
<i>A.glycyphyllos</i> L.	„ -----“	2.35	0.01	0.000 2	0.00 4	0.00 4	0.00 2	0.01	0.35
<i>A.kadshorensis</i> Bunge.	Окр. г. Тбилиси, с. Коджори	4.00	0.12	0.000 2	0.00 4	0.00 4	0.00 4	0.01	0.06
<i>A.oreades</i> C.A/Mey.	Окр. г. Тбилиси, с.Пантиани	0.06	0.04	0.000 1	0.00 7	0.00 4	0.00 3	0.00 6	0.15
<i>A.troizkii</i> Grossh.	Окр. Сагареджо	0.20	0.02	0.007 1	0.00 6	0.00 4	0.00 3	0.00 3	0.07

<i>Onobrychis kachetica</i> Boiss.	Участок Ин-та Фармакохимии, г. Тбилиси	1.6	0.04	0.000 2	0.01	0.00 1	0.00 15	0.00 75	0.056
<i>O.cyri</i> Grossh.	То же	2.5	0.02 5	0.000 2	0.00 15	0.00 35	0.00 17	0.00 65	0.042
<i>Hedysarum caucasicum</i> L.	„ -----“	1.8	0.02 3	0.000 3	0.00 84	0.00 35	0.00 3	0.00 75	0.07
Сумма экстрактивных веществ из листьев <i>A. borissovae</i> Grossh.(бориссо-зид)	„ -----“	7.3	0.05	0.000 2	0.01 76	0.00 57	0.00 95	-	0.014 0
Сумма экстрактивных веществ из листьев <i>Pueraria hirsute</i> L.	Ботанически сад, г. Батуми	0.123	0.00 8	0.000 5	-	0.00 09	0.00 03	0.00 13	0.000 55

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В исследованной почве доминируют кислоторастворимые формы следующих металлов: железо – 21000, марганец – 1170, калий – 275, натрий – 500 и цинк – 105 мг/кг. Содержание кислоторастворимых форм меди, рубидия и лития было намного ниже и составляло 65, 39 и 19 мг/кг соответственно. Концентрация кобальта, никеля, свинца и кадмия оказались ниже предела их обнаружения (< 0,0001 мг/кг).

Произрастающие на этой почве *Hedysarum caucasicum*, *Onobrychis Kachetica*, *Onobrychis cyri* и *Astragalus borissovae* в разных количествах аккумулируют содержащиеся в почве металлы (см. таблицу). Наибольшей аккумулирующей способностью характеризуется *A. borissovae*, суммарное содержание элементов в листьях которого превышает 44 500 мг/кг. Два родственных вида *O. kachetica* и *O. cyri* резко различаются по содержанию большинства макро- и микроэлементов (Fe, K, Na, Rb, Cu). Листья первого вида аккумулируют в 13 раз больше железа, чем листья *O. cyri*. Соотношение различных элементов в них составляет: калий - 16:25, натрий – 4:2:5, рубидий – 103:15 соответственно. Листья *H. caucasicum* по суммарному содержанию исследуемых элементов занимают промежуточное положение между *A. borissovae* и *O. cyri*. Интервалы концентраций ряда металлов в растительном сырье исследуемых видов достаточно широки и составляют: калий – 16 000 – 42 000 натрий – 230 – 1000, рубидий – 15-105, железо – 42-1200 мг/кг соответственно (см. таблицу). Для других



микроэлементов пределы содержания в листьях некоторых растений отличаются узостью диапазона и составляют соответственно: литий - 1-3, медь – 10-35, цинк – 15-40, марганец – 65-200 мг/кг. Содержание свинца, кадмия, никеля и кобальта во всех анализируемых образцах растений и биологически активных субстанций ниже чувствительности метода определения (<0.001 мг/кг). Следует отметить, что практически во всех случаях содержание элемента в растительном сырье было больше, чем концентрация его кислоторастворимых форм в почве, за исключением калия и рубидия. Уровень накопления последнего в большинстве случаев был выше, чем его содержания в почве. Содержание калия в листьях растений исследуемых видов в 60-150 раз было больше, чем содержание его кислоторастворимых форм в почве, что свидетельствует о чрезвычайно высокой аккумулярующей способности указанных видов растений. Сравнение полученных результатов с литературными сведениями показывает, что для растений рода *Astragalus* характерным является высокое содержание калия, натрия и железа [43, 47, 29, 55].

Минеральный состав суммы экстрактивных веществ из листьев указанных выше видов принципиально различается. Наименьшим суммарным содержанием всех макро- и микроэлементов отличается сумма экстрактивных веществ из листьев *Pueraria hirsuta* (см. таблицу 4). В этой субстанции также определено содержание кальция, магния и хрома, составляющее соответственно 3360, 244 и 4 мг/кг. Сумма экстрактивных веществ (бориссозид) из листьев *Astragalus borissovae* существенно обогащена рубидием, медью, цинком по сравнению с исходным растительным сырьем, но в ней отсутствует марганец, а содержание железа снижено почти в 10 раз (см. таблицу 4). В процессе получения бориссозида концентрация калия увеличивается в 1.7 раза по отношению к его содержанию в листьях *A. borissovae*.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение микро - и макроэлементного состава листьев растений *Onobrychis carchetica* Boiss. et Bushe, *Onobrychis cyri* Grossh., *Hedysarum caucasicum* L., *Astragalus borissovae* Bunge, а также суммы экстрактивных веществ, полученных из листьев *A. borissovae*, *Pueraria hirsuta* L., выявило значительную вариабельность минерального состава в зависимости от видовой принадлежности растений. Практически во всех исследуемых образцах наибольшие концентрации имеют калий и железо; содержание остальных элементов снижается в ряду Na > Mn > Rb > Zn > Cu > Li. Содержание свинца, кадмия, никеля и кобальта во всех исследованных пробах находится ниже предела их обнаружения.

Флавоноидные гликозиды цветков *Sisymbrium officinale* Scop.  
и *Diplotaxis muralis* (L.)DC., произрастающих в Грузии



*Sisymbrium officinale* Scop. [семейство – *Brassicaceae* (*Cruciferae* Juss.)] – Гулявник лекарственный, двулетнее сорное растение высотой 50см, с ветвистым стеблем, мелким желтым цветком. Растет по камнистым склонам, степям, полям. Распространен в Южной Америке, Южной Африке, на территориях бывшей СССР, 25 видов произрастает по всей территории Грузии, растение обладает противовоспалительными, мочегонными, вяжущими свойствами, растение содержит флавоноиды, карденолиды, каротин, многие виды вредные и ядовитые растения, т. к. семена содержат гликозиды, типа синигрина, образующие при расщеплении горчичные масла с острым запахом и жгучим вкусом, обильно цветет и плодоносит, цветки растения богаты флавоноидами [54а].

После соответствующей обработки [29] 80% спиртового извлечения цветков растения и экстракцией этилацетатом в водной жидкости выпали желтые игольчатые кристаллы – вещество 1 (2.1%). Оставшийся после отделения кристаллов маточник подвергали фракционированию на колонке полиамидного сорбента, полученную при этом обогащенную фракцию (6.9% от исходного сырья) разделяли колоночной хроматографией на силикагеле (d 2 x h 65 см), элюировали смесью хлороформ-спирт с нарастающей концентрацией последнего, в результате изолировали еще два соединения флавоноидной природы – вещество 2 и 3.

**Вещество 1.**  $C_{27}H_{30}O_{16}$ , M. 610.33(масс-спектрометрия), т.пл. 189-192°C, растворим в водном спирте, трудно в концентрированном; не растворяется в воде, ацетоне, хлороформе. Реакция по *Bryant* [13] отрицательна. УФ-спектр (EtOH),  $\lambda_{max}$ , нм: 360, 340 пл., 250; –

CH<sub>3</sub>COONa – 360, 260; +AlCl<sub>3</sub> – 430, 360 пл., 270; - AlCl<sub>3</sub> – HCl - 400, 270. ИК- спектр (KBr, ν<sub>max</sub> см<sup>-1</sup>): 3425 (OH), 1658, 1604(> C=O γ- пирона); 1496 (-CH<sub>3</sub> -).

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц CDCl<sub>3</sub>-CD<sub>3</sub>OD), δ, м.д., J /Гц): 6,48 (1H, д, J = 2..2, H-6), 6.74 (1H, д, J = 2.05, H-8), 7.83 (1H, д, J = 2.1, H-2'), 7.65 (1H, д, J = 8.2, H-6'), 6.91 (1H, с, H-5'), 5.04 (1H, д, J = 7.6, H-1''), 3.82 (1H, уш.д, J = 9.4; H-2''), 3.56 (1H, дд, J = 9.4; 3.8, H-3''), 3.80 (1H, дд, J = 10.0; 9.0, H-4''), 3.70 (1H, м, H-5''), 3.54 (1H, дд, J = 12.1; 5.2 (H-6''), 3.72 (1H, дд, J = 12,1; 2.2, H-6''); 5.56 (1H, д, j = 2.0; H-1'''); 4.15 (1H, дд, J = 2.0; 3.0, H-2'''); 3.98 (1H, дд, J = 3.1; 10.0, H-3'''), 3.8 – 3.5 (2H, м, H-4''', H-5'''); 1.22 (3H, д, J = 6, CH<sub>3</sub>L-рамнозы).

Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>-CD<sub>3</sub>OD 1:1, δ, м.д.): 156.60 (C-2), 133.20 (C-3), 177.30 (C-4), 161.20 (C-5), 97.55 (C-6), 162.79 (C-7), 93.01 (C-8), 157.30 (C-9), 105.67 (C-10), 121.10 (C-1'), 115.20 (C-2'), 144.70 (C-3'), 148.65 (C-4'), 116.45 (C-5'), 121.62 (C-6'), 104.6 (C-1''), 73.60 (C-2''), 76.12 (C-3''), 69.35 (C-4''), 65.80 (C-5''), 60.82 (C-6''), 99.6 (C-1'''), 71.80 (C-2'''), 72.10 (C-3'''), 73.62 (C-4'''), 68.70 (C-5'''), 17.86 (C-6'''). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z (%): 609 (M, 100), 446 (8.6), 463 (2), 301 (9) [56].

Гликозид **1** гидролизуется 2% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на агликон - кверцетин [57]; состава C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub> с т.пл. 316-318° С; М. м. 302; в углеводной части гидролизата обнаружены D-глюкоза и L-рамноза.

Щелочным гидролизом вещества **1** получили L-рамнозу и монозид с т.пл. 221-223° С, кислотным гидролизом расщепляющийся на D-глюкозу и кверцетин. Монозид идентифицировали как кверцетин-3-О-β-D-глюкопиранозид (изокверцитрин) [58,59].

Ферментативным гидролизом рамнодиастазой вещество **1** дало D- глюкозу и монозид с т.пл. 263-266° С, охарактеризованный как кверцетин-7-О-α-L-рамнопиранозид [60].

В результате проведенных исследований гликозид **1** отождествили с кверцетин-3-О-β-D-глюкопиранозил-7-О-α-L-рамнопиранозидом [61].

**Вещество 2** – кристаллы желтого цвета, М.756 (масс-спектрометрия), C<sub>33</sub>H<sub>40</sub>O<sub>20</sub>, т. пл. 219-222°С; реакция по *Bryant* отрицательна УФ-спектр (EtOH, λ<sub>max</sub>,нм): 365, 309 пл., 255; +CH<sub>3</sub>COONa – 360, 285 пл., 260; +CH<sub>3</sub>COONa + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>– 360, 295, 260; + AlCl<sub>3</sub> - 400, 303 пл ; + AlCl<sub>3</sub>+ HCl – 360, 305 пл., 250; + CH<sub>3</sub>ONa – 410, 310 пл., 275.

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, CD<sub>3</sub>OD, δ, м.д., J/ Гц): 6.0 (1H, д, J = 2.2, H-6), 6.42 (1H, д, J = 2.1, H-8), 7.90 (1H, д, J = 2.3, H-2'), 6.91 (1H, д, J = 8.3, H-5'), 7.63 (1H, дд, J = 2.1, 8.4, H-6'), 3.81 (3H, с. ОСН<sub>3</sub>), 4.90 (1H, д, J = 7.6, H-1'' D-галактозы), 5.62 (1H, д, J = 2.0, H-1''' L-рамнозы), 4.62 (1H, д, J = 7.0, H-1'''' D-ксилозы), 4.0 – 3.0 (протоны сахарных остатков), 1.24 (3H, д, J = 6.0, CH<sub>3</sub> L-рамнозы). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>-CD<sub>3</sub>OD 1:1, δ, м.д.): 157.72 (C-2), 133.10 (C-3), 177.13 (C-4), 161.08 (C-5), 97.0 (C-6), 161.45 (C-7), 93.02 (C-8), 156.07 (C-9), 105.68 (C-10),

121.10(C-1'), 114.02 (C-2'), 149.40 (C-3'), 149.55 (C-4'), 115.08 (C-5'), 122.30 (C-6'), 55.60 (-OCH<sub>3</sub>), 102.9 (C-1''-D-галактозы), 73.72 (C-2''), 74.75 (C-3''), 66.92(C-4''), 75.80 (C-5''), 66.80 (C-6''), 100.2 (C-1'''-L-рамнозы), 79.32 (C-2'''), 76.0 (C-3'''), 69.95 (C-4'''), 67.90 (C-5'''), 15.35(C-6'''), 105.60 (C-1''''-D-ксилозы), 75.50 (C-2'''), 77.62 (C-3'''), 72.60 (C-4'''), 65.72 (C-5'''). Флавоноид **2** гидролизовали 2% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с образованием агликона с т. пл. 300-304°C D-ксилозы, D- галактозы и L- рамнозы. Агликон идентифицировали как 3,5,7,4'-тетрагидрокси-3'-метоксифлавоон, или изорамнетин [29].

Сравнительный анализ данных УФ-спектров гликозида и агликона, снятых с добавлением диагностических реагентов, показал, что углеводные остатки находятся при C-3 и C-7.

Ферментативный гидролиз вещества **2** рамнодиастазой дал D-галактозу и биозид, кислотой расщепляющийся на изорамнетин, D-ксилозу и L-рамнозу. Следовательно, биозид представляет собой изорамнетин-7-O-ксилозидо-рамнозид. В спектре ЯМР <sup>1</sup>H сигнал протона H-1 α-L-рамнозы проявлялся при 5.60 м.д., что указывало на его нахождение при C-7 агликона, а х.с. H-1 D-ксилозы – 4.68 (J = 7.0 м.д.) указывал на его связь с рамнозой при C-2, так как в спектре ЯМР <sup>13</sup>C эффект замещения претерпевал C-2 L-рамнозы (δ 79.32). Сигнал H-1 D-галактозы при 4.90 м.д., д, J = 7,6 и результат ферментативного гидролиза показывали его присоединение по C-3 агликону.

Исходя из полученных результатов можно заключить, что флавоноид **2** представляет собой изорамнетин-3-O-β-D-галактопиранозил,7-O-α-L-рамнопиранозил-(2→1)-β-D-ксилопиранозид [98].

**Вещество 3** - желтые игольчатые кристаллы, C<sub>32</sub>H<sub>38</sub>O<sub>20</sub>, М.м. 742 (масс-спектрометрия). УФ-спектр (EtOH, λ<sub>max</sub>, нм): 350, 300 пл., 260; + AlCl<sub>3</sub>- 420, 270; + AlCl<sub>3</sub>-HCl – 400, 350 пл., 270; + CH<sub>3</sub>COONa – 350, 260; +CH<sub>3</sub>COONa + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> – 370, 260; + CH<sub>3</sub>ONa – 390. ИК-спектр (KBr, ν<sub>max</sub>, см<sup>-1</sup>): 3435 (-OH), 1660, 1610 (> C=O γ-пирона): 1493 (-CH-).

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, CDCl<sub>3</sub> - CD<sub>3</sub>OD 1:1, δ, м.д., J/Гц): 7.80(1H, д, J = 2.1, H-2'), 7.65 (1H, д, J = 8.2, H-6'), 6.79 (1H, д, J = 8.2, H-5'), 6.49 (1H, д, J = 2, H-6), 6.28 (1H, д, J = 2.2, H-8), 5.20 (1H, д, J = 8, H-1'' D-галактозы). 5.52 (1H, д, J = 2.2, H-1''' L-рамнозы), 4.60 (1H, д, J = 7.0, H-1'''' D-ксилозы), 4.0-3.0(протоны сахарных остатков), 1.25 (3H, д, J = 6.1, CH<sub>3</sub> L-рамнозы). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>-CD<sub>3</sub>OD 1:1, δ, м.д.): 156.60(C-2), 133.20 (C-3), 177.30 (C-4), 161.20(C-5), 97.55(C-6), 162.79 (C-7), 93.01 (C-8), 157.30 (C-9), 105.67 (C-10), 121.10 (C-1'), 115.20(C-2'), 144.70 (C-3'), 148.65 (C-4'), 116.45(C-5'), 121.62 (C-6'), 103.5(C-1''), 73.60(C-2''), 74.72(C-3''), 66.86 (C-4''), 75.80 (C-5''), 66.79 (C-6''), 100.4 (C-1'''), 79.32 (C-2'''), 75.70 (C-3'''), 69.90 (C-4'''), 67.90 (C-5'''), 15.30 (C-6'''); 105.62 (C-4'''),75.49 (C-2'''), 77.63 (C-3'''), 72.55 (C-4'''), 65.56 (C-5''').

При кислотном гидролизе гликозида **3** получили кверцетин, D-галактозу, D-ксилозу и L-рамнозу. Сравнением данных УФ-спектров вещества **3** и его агликона углеводные остатки замещены по C-3 и C-7. Продуктами ферментативного гидролиза вещества **3** являются D-галактоза и биозид, который кислотой расщепляется на кверцетин, D-ксилозу и L-рамнозу.

Сравнительный анализ спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  углеводной части гликозидов **3** и **2** указывал на их идентичность. Следовательно продукт ферментативного гидролиза представляет собой кверцетин-7-O- $\alpha$ -L-рамнопиранозил-(2 $\rightarrow$ 1)- $\beta$ -D-ксилопиранозид.

Исходя из полученных результатов вещество **3** имеет строение кверцетин-3-O- $\beta$ -D-галактопиранозил,7-O- $\alpha$ -L-рамнопиранозил-(2 $\rightarrow$ 1)-O- $\beta$ -D-ксилопиранозид.

Из цветков *Diplotaxis muralis* (L.) DC, описанных выше способом, выделили кристаллический осадок желтого цвета, состоящий из двух веществ, после разделения которых получили соединения, идентичные веществам **2** и **3**.

Изoramнетин-3-O- $\beta$ -D-галактопиранозил,7-O- $\alpha$ -L-рамнопиранозил-(2 $\rightarrow$ 1)- $\beta$ -D-ксилопиранозид (**2**) и кверцетин-3-O- $\beta$ -D-галактопиранозил,7-O- $\alpha$ -L-рамнопиранозил-(2 $\rightarrow$ 1)-O- $\beta$ -D-ксилопиранозид (**3**), являются соединениями, не описанными в литературе.

Флаваноловые гликозиды листьев *Phellodendron lavalleyi* Dode.,  
интродуцированной в Грузии



*Phellodendron lavalleyi* Dode. (сем. Rutaceae L.) – пробковое дерево, растет на высоте 400-500 м в приморском поясе, Западного Средиземноморья, известен содержанием биологически активных соединений разных групп, как алкалоиды, берберин,

полисахариды, фенолкарбоновые кислоты, сапонны, дубильные в-ва, витамины С и Р, кумарины, флавоноиды - фелавин, который обладает противовирусной активностью при вирусе герпес, пневмонии, туберкулезе легких, плеврите, экземе, гепатите и др. [62-64]. Растение, интродуцированное на черноморском побережье Грузии, химически (на содержание фенольных соединений) и фармакологически не изучено. При предварительном химическом анализе листьев установлено содержание значительного количества алкалоидов, фенольных соединений и полисахаридов [66].

Из водного извлечения в/с листьев изолировали очищенную сумму полисахаридов (выход 18%), а из водно-спиртового экстракта - сумму фенольных соединений (выход 5 % от в/с сырья). Колоночным хроматографированием последнего выделены доминирующие в нем гликозиды **1**, **2**, гиперин и трифолин [70].

Вещество **1** желтого цвета кристаллы, дающее положительную цианидиновую реакцию по *Bryant* [13]. Молекулярная формула  $C_{31}H_{38}O_{15}$  установлена методом HR-TOF-MS ( $m/z$  651  $[M+H]^+$ ); максимумы поглощения в УФ спектре при 328, 285 нм и значение химических сдвигов сигналов протонов Н-2 (5.00 м.д.,  $J = 11.5$  Гц) и Н-3 (4.59 м.д.,  $J = 11.5$  Гц)

в ЯМР  $^1\text{H}$  спектре подтверждают принадлежность данного соединения к группе флаванонола [67].

Таблица 5. Данные ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  веществ **1**, **3** и **2** ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , d, м.д., J/Гц)

Атомы	1		3		2	
	dс	dн	dс	dн	dс	dн
2	84.5	5.00, д, J= 11.5	84.5	5.0, д, J= 11.5	84.6	4.99, д, J= 11.5
3	73.3	4.59, д, J= 11.5	73.3	4.59, д, J= 11.5	73.7	4.58, д, J= 11.5
4	199.5	-	199.6	-	199.3	-
5	162.4	-	162.4	-	162.6	-
6	95.8	6.33, с	96.1	6.35, с	96.4	6.34, с
7	164.4	-	164.5	-	164.5	-
8	110.7	-	110.6	-	111.0	-
9	160.2	-	160.1	-	160.1	-
10	102.8	-	102.8	-	103.0	-
1с	129.0	-	129.0	-	129.0	-
2с, 6с	130.1	7.40, д, J=8.5	130.1	7.39, д, J=8.5	130.0	7.35, д, J= 8.5
3с, 5с	115.8	6.86, д, J=8.5	115.7	6.86, д, J=8.5	115.8	6.82, д, J= 8.5
4с	159.1	-	159.1	-	158.9	-
1сс	22.2	3.34, дд, J=14.2,7.2 3.18, дд, J=14.2,7.2	22.2	3.34, дд, J=14.2, 7.2 3.18, дд, J=14.2, 7.2	22.3	3.31, дд, J=14.2, 7.2 3.16, дд, J=14.2, 7.2
2сс	123.5	5.19, уш.т., J= 7.0	123.5	5.19, уш.т., J= 7.0	123.3	5.16, уш. т., J=7.0
3сс	131.1	-	131.1	-	131.7	-
4сс	17.9	1.54, с	17.5	1.54, с	17.9	1.52, с
5сс	25.6	1.62, с	25.6	1.62, с	25.9	1.60, с
Glcр						
1ccc	100.8	5.05, д, J= 8.0	101.1	5.03, д, J= 7.8	101.4	5.03, д, J= 8.0
2ccc	74.6	3.40, дд, J=7.8, 9.0	74.5	3.52, дд, J=7.8, 9.0	74.6	3.50, дд, J=8.0, 9.0
3ccc	87.1	3.52, дд, J=9.0, 9.0	78.0	3.47, дд, J=9.0, 9.0	78.2	3.49, дд, J=9.0, 9.0
4ccc	69.3	3.42, дд, J=9.0, 9.0	71.6	3.43, дд, J=9.0, 9.0	71.8	3.42, дд, J=9.0, 9.0
5ccc	77.8	3.37, м	78.0	3.50, м	77.9	3.47, м
6ccc	62.0	3.84, дд, J=10.2, 2.0 3.65, дд, J=10.2, 5.4	61.8	3.92, дд, J=12.2, 2.1 3.74, дд, J=10.1, 2.1	62.1	3.90, дд, J=12.0; 2.2 3.72, дд, J=12.0; 5.3

Хулр						
1 <sup>cccc</sup>	104.8	4.72, д, J=7.8				
2 <sup>cccc</sup>	75.0	3.29, дд, J=7.8, 9.0				
3 <sup>cccc</sup>	77.2	3.36, дд, J=9.0, 9.0				
4 <sup>cccc</sup>	71.2	3.52, м				
5 <sup>cccc</sup>	66.4	3.95, дд, J= 10.5, 5.0 3.27, т, J=10.5				

Полное отнесение сигналов спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  (табл.1) в сопоставлении с данными 2М ЯМР экспериментов, в молекуле **1**-го показали присутствие изопренильной цепи состоящий из 5 углеродных атомов со значениями х.с.  $\delta$  17.9, 22.2, 25.6, 123.5, 131.1 м.д. В молекуле **1**-го на присутствие двух молекул углевода указывали сигналы при  $\delta$  5.05 м.д. (д, J=8.0 Гц) и  $\delta$  4.72 м.д. (д, J=7.8 Гц). Значение химического сдвига C-3<sup>cccc</sup> $\beta$ -D- глюкозы при  $\delta$  87.1 м.д. является признаком его замещения.

Спектральные данные подтвердились результатами химического превращения. Кислотный гидролиз гликозида **1** приводит к получению вещества **3** (рис. 1), D-глюкозы и D-ксилозы. Выход агликона 49% подтверждает биозидную природу гликозида. Ступенчатый гидролиз **1**-го дает D-ксилозу и монозид **4**, который по хроматографическим поведением оказался идентичным вещества **2**. Следовательно, D-ксилоза является терминальным сахаром, а D-глюкоза непосредственно связана с агликоном.

Для выяснения строения соединения **1** провели сравнительный анализ гликозида **2** и продукта ступенчатого кислотного гидролиза **1**-го (**4**). Кислотным гидролизом **4** и соединения **2** в обоих случаях получают сахара (D-глюкоза) и генины (**3** и **5**), которые по химическим реакциям и по подвижности на БХ и ТСХ в разных системах растворителей оказались идентичными. Однако, продукт гидролиза вещества **4** является желтым (**3**), а – **2**-го белым (**5**).

В дальнейшем проводили окисление и дезалкилирование агликонов **3** и **5** контролируя их изменение в реакционной смеси. После соответствующей обработки окисленных продуктов (**6**) выпавший желтого цвета осадок (**7**) отделили. Вещество **7** с т. пл. 275–280 °С, имеет состав  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$ ; в его УФ-спектре свободные гидроксилы обнаруживаются



при C-3, C-5, C-7 и C-4<sup>c</sup> положениях в отличие от скутелляреина и лютеолина, имеющие идентичный кемпферолу атомный состав. Оно идентифицировано как кемпферол (7) [2];

Полученные продукты гидрирования агликонов 3 и 5 щелочным расщеплением дают изовалериановую кислоту (8). С этим дополнительно подтверждаются данные ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C спектров о присутствии изопренильной цепи в молекулах изучаемых гликозидов. Резонансный сигнал в ЯМР <sup>13</sup>C спектре при  $\delta$  110.7 м.д. указывает о ее нахождении при C-8 молекулы в обоих флаваноловах, а не в положении C-6 (х.с.  $\delta$  =104 м.д.) [64].

Взаимосвязь атомов в исследуемом гликозиде 1 установили с помощью спектров COSY, HSQC и HMBC корреляциями (рис. 2). HMBC спектр показывает корреляцию между аномерным протоном при  $\delta$  5.05(H-1 D-Glc) и углеродом с х.с.  $\delta$  164.4, относящиеся к C-7 агликона. Следовательно, углеводные компоненты повсей вероятности находятся при C-7 положении генина 3.

Корреляция между H-1 D-ксилозы с углеродным атомом C-3 D-глюкозы является доказательством связи D-ксилоза-(1 $\rightarrow$ 3)-D-глюкоза.

По данным литературы флаванолы имеющие 2S, 3S - *trans* конфигурацию в основном имеют желтый, а флаваноны с 2R, 3R - *trans* конфигурацией белый цвет [68,69]. В соответствии с этим, мы провели выбор между двумя конформациями в соответствии данными литературы.

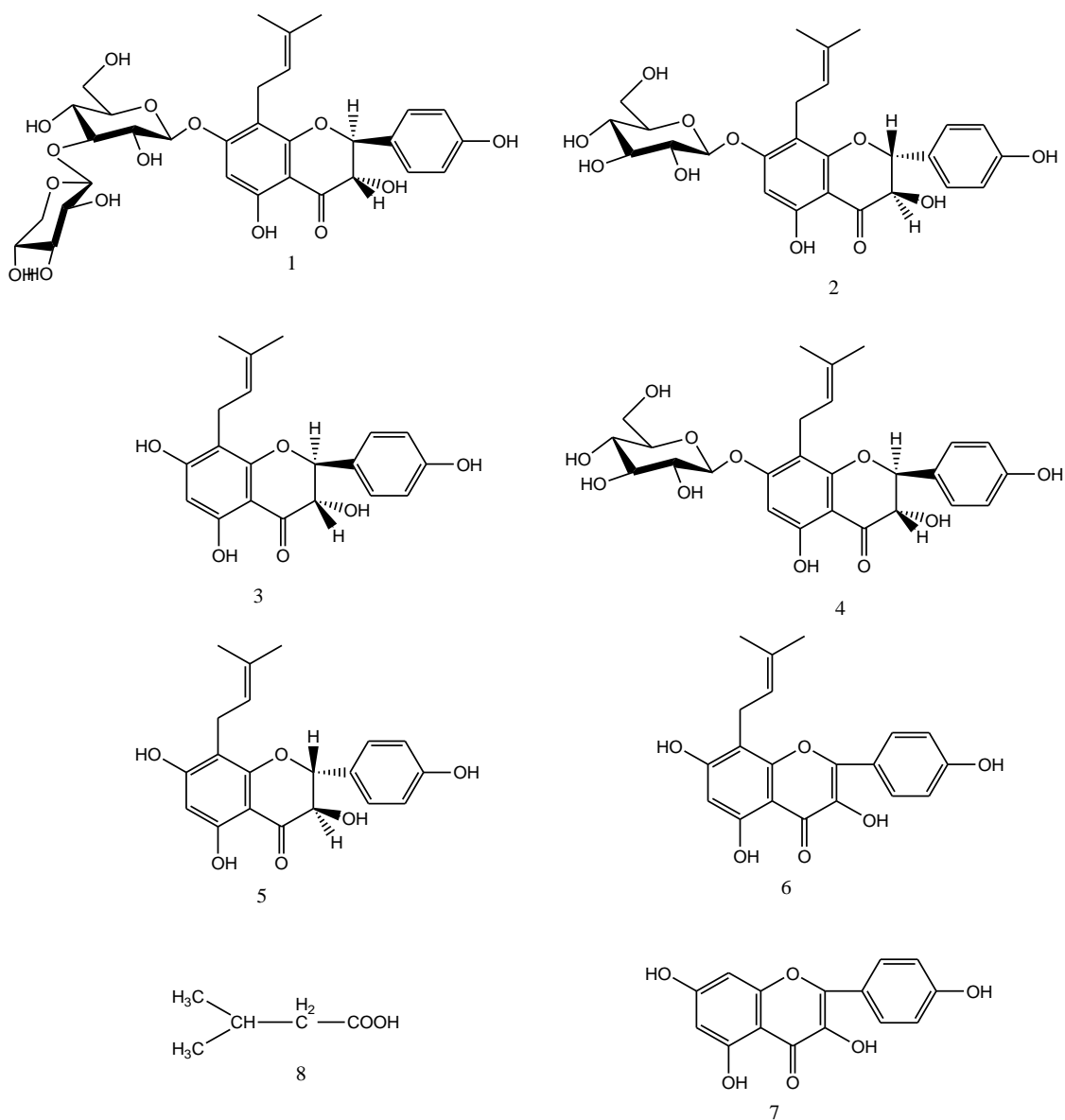


Рис. 1. Лавалозид и продукты его химического превращения

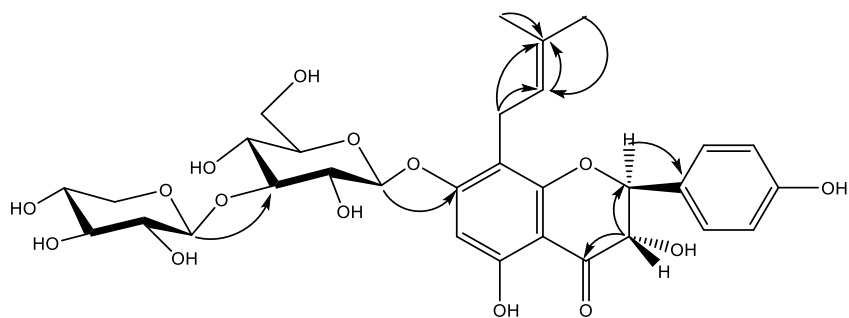


Рис. 2. НМВС корреляция вещества 1

Анализом полученных результатов и сравнением их с литературными сведениями, вещество **1** охарактеризовано как 2S,3S-*транс*-3,5-дигидрокси-2-(4 $\beta$ -гидроксифенил) - 8-(3-метилбут-2-ен-1-ил) - 4-оксо-3,4-дигидро-2H-хромен-7-ил- $\beta$ -D-глюкопиранозил-(3 $\beta$ 1)-ксилопиранозид. В литературе нет данных о веществе с аналогичным строением, следовательно, он является новым и назван лавалозидом.

Вещество **2** белого цвета кристаллы, дающие положительную цианидиновую реакцию по *Bryant* [13]. В масс-спектре  $m/z$  518  $[M+H]^+$  соответствует формуле  $C_{26}H_{29}O_{11}$ . Максимумы поглощения 345, 290 нм в УФ спектре и значения химических сдвигов сигналов протонов H-2 и H-3 в ЯМР  $^1H$  спектре подтверждают его принадлежность к группе флаванонола [67].

Вещество **2** в кислой среде расщепляется с образованием агликона **5** и D-глюкозы. В соответствии с этим ЯМР  $^1H$  спектре имеется сигнал одного аномерного протона при 5.03 м.д. в виде дублета с КССВ 8.0 Гц, а в области 3.42-3.90 м.д. проявляются сигналы остальных протонов D-глюкозы (табл. 5).

В слабopольной части спектра видны сигналы (системы AA $\beta$  BB $\beta$ ) протонов 2 $\beta$ , 6 $\beta$  и 3 $\beta$ , 5 $\beta$  с КССВ 8.5 Гц при 7.35 и 6.82 м.д. соответственно и однопротонный сигнал протона H-6 при  $\delta$  6.35 м.д. Резонансные поглощения протонов H-2 и H-3 при 4.99 и 4.58 м.д. проявляются в виде сигналов характерных для системы AB и подтверждается двойным резонансом со значением КССВ 11.5 Гц, что свидетельствует о 2R,3R-*транс* - конфигурации [64].

Вещество **2** на основании анализа полученных данных идентифицировано как 2R, 3R - *транс* - 3,5-дигидрокси-2-(4 $\beta$ -гидрокси-фенил) - 8 - (3-метилбут-2-ен-1-ил) -4-оксо-3,4-дигидро-2H-хромен-7-ил  $\beta$ -D-глюкопиранозид (фелламурин).

Вещество **3** - желтые кристаллы с т. пл. 234-236 $^{\circ}$ C,  $\lambda_{max}$  360, 260 нм, идентифицировано как 5,7,3', 4'-тетраоксифлаван-3-O- $\beta$ -D-галактопиранозид или гиперин [70].

Вещество **4** - бледно-желтый порошок с т. пл. 226-227 $^{\circ}$  C,  $\lambda_{max}$  354, 267 нм, который представляет собой 5,7,4'-триоксифлаван-3-O- $\beta$ -D-галактопиранозид или трифолин [70].

## Гидрофобные изопреноиды стеблей *Astragalus galegiformis* L. флоры Грузии



*Astragalus galegiformis* L. (сем. *Leguminosae* L.) - Астрагал галеговидный, травянистое растение, содержит полисахариды, гликозиды, флавоноиды, ситостерол. Встречается на территориях в Средней Азии, России, Ранее из надземных частей растения были выделены флавоноиды и циклоартаны [57,71,72]. В листьях и цветках данного растения содержатся флавоноиды, являющиеся олигозидами кемпферола, кверцетина и изорамнетина [57];

в стеблях доминируют циклоартаны- производные циклогалегигенина (выход 0.35-0.5 % от в/с сырья). Они проявляют кардиотоническую и гипохолестеринемическую активность [2].

Мы изучили вещества, извлекаемые хлороформом из водно-спиртового экстракта. В/с измельченные стебли (0.326 кг) собранные в фазе полного цветения в окрестностях г. Тбилиси (Грузия), исчерпывающе экстрагировали 75% этанолом. После упаривания спирта остаток извлекали хлороформом (4 x 200 мл). Хлороформ отгоняли и остаток (120 г) растворяли в малом количестве метанола, переосаждали горячей водой. После охлаждения жидкость фильтровали, фильтрат сгущали до сухого остатка. Хроматографированием на тонком слое силикагеля в нем обнаружили 6 соединений изопреноидного характера с двумя доминирующими пятнами. Сухой остаток хроматографировали на колонке силикагеля марки КСК, элюируя вещества хлороформом и смесью хлороформ-метанол (10:1), с постепенным увеличением содержания метанола. Многократное рехроматографирование

фракций, содержащих изопреноиды, привело к выделению пяти индивидуальных соединений: 1 (15 мг, 0.005 %), 2 (31 мг, 0.009 %), 3 (35 мг, 0.011 %), 4 (11 мг, 0.003 %), 5 (12 мг, 0.0036 %) которых на основании спектров ИК, ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , а также непосредственным сравнением с известными образцами идентифицировали соответственно, как циклогалегигенин [71],  $\beta$ -ситостерин [73],  $\beta$ -D-глюкоприанозид –  $\beta$ -ситостерина (даукостерол) [74], Циклоцефалогенин [75] и Олеаноловую кислоту [76,77].

ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  данные были подтверждены корреляционными спектрами НМВС, HSQC, COSY и DEPT.

Циклогалегигенин (1) - т. пл. 195-197 °C (из метанола);  $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_5$ ; спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (600 МГц,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , *d*, м.д., J/Гц): 3.55 (1H, кв,  $^3J=4.8, 11.2$ , H-3); 3.69 (1H, м,  $^3J = 3.6, 9.6, 9.6$ , H-6); 4.72, (1H, м,  $S^3J = 21$ , H-16); 0.22; 0.50 (2H, д,  $^2J = 4.1$ , CH<sub>2</sub>-19); 3.83 (1H, т,  $S^3J= 15$ , H-24); 0.85, 1.15, 1.23, 1.24, 1.0, 1.57, 1.78 (7 x CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (600 МГц,  $\text{CD}_3\text{Cl}_3$ , *d*, м.д.): 32.00 (C-1), 31.46 (C-2), 78.30 (C-3), 42.46 (C-4), 54.00 (C-5), 68.40 (C-6), 38.85 (C-7), 47.30 (C-8), 20.90 (C-8), 29.90 (C-9), 29.85 (C-10), 26.30 (C-11), 33.40 (C-12), 44.90 (C-13), 46.19 (C-14), 46.85 (C-15), 72.85 (C-16), 58.40 (C-17), 21.60 (C-18), 31.02 (C-19), 86.70 (C-20), 18.55 (C-21), 34.95 (C-22), 26.10 (C-23), 85.02 (C-24), 70.31 (C-25), 27.17 (C-26), 28.21 (C-27), 20.25 (C-28), 23.40 (C-29), 16.05 (C-30).

$\beta$ -ситостерин (2) - т. пл. 130-133 °C (из метанола);  $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}$ ; спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (600 МГц,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , *d*, м.д., J/Гц): 0.68 (3H, с, М CH<sub>3</sub>-18), 0.80 и 0.84 (6H, д,  $^3J = 6.8$ , CH<sub>3</sub>-26 и CH<sub>3</sub>-27); 0.85 (3H, т,  $^3J = 7.6$ , CH<sub>3</sub>-29); 0.92 (3H, д,  $^3J = 6.6$ , CH<sub>3</sub>-21); 1.00 (3H, с, CH<sub>3</sub>-19); 2.28, 2.23 (2H, м, H-4); 3.52 (1H, м, H-3); 5.35 (1H, уш.д, H-6). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (600 МГц,  $\text{CD}_3\text{Cl}_3$ , *d*, м.д.): 37.4 (C-1), 31.8 (C-2), 71.93 (C-3), 42.5 (C-4), 142.3 (C-5), 121.8 (C-6), 32.0 (C-7), 32.0 (C-8), 50.3 (C-9), 36.70 (C-10), 21.2 (C-11), 39.9 (C-12), 42.5 (C-13), 56.9 (C-14), 24.4 (C-15), 28.4 (C-16), 56.2 (C-17), 12.1 (C-18), 19.5 (C-19), 36.3 (C-20), 18.9 (C-21), 34.1 (C-22), 26.2 (C-23), 46.0 (C-24), 29.3 (C-25), 19.9 (C-26), 19.2 (C-27), 23.2 (C-28), 12.1 (C-29).

Даукостерол (3) - т. пл. 278-281 °C (из метанола);  $\text{C}_{35}\text{H}_{60}\text{O}_6$ ; спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (600 МГц,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , *d*, м.д., J/Гц): 0.69 (3H, с, CH<sub>3</sub>-18), 0.88 и 0.90 (6H, д,  $^3J = 6.8$ , CH<sub>3</sub>-26 и CH<sub>3</sub>-27); 0.85 (3H, м, CH<sub>3</sub>-29); 0.93 (3H, д,  $J=6.4$ , CH<sub>3</sub>-21); 0.95 (3H, с, CH<sub>3</sub>-19); 2.72 и 2.23 (2H, м, H-4); 3.16 (1H, дд,  $^3J_1 = 9, ^3J_2 = 7.8$ , H-2 D-глюкозы); 3.36 (1H, дд,  $J = 9$ , H-3 D-глюкозы); 3.28 (1H, м, H-4

D-глюкозы); 3.27 (1H, м, H-5 D-глюкозы); 3.66, (1H, дд, J = 10.0, 5.0, H<sub>a</sub>-6 D -глюкозы), 3.86 (1H, д, J= 10.0, H<sub>b</sub>-6 D-глюкозы), 4.39 (1H, дд, J = 7.8, H-1 D-глюкозы); 5.38 (1H, м, H-6). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD, d, м.д.): 37.60 (C-1); 30.4 (C-2); 78.51 (C-3); 39.46 (C-4); 141.04 (C-5); 121.97 (C-6); 32.27 (C-7); 32.18 (C-8); 50.48 (C-9); 37.06 (C-10); 21.38 (C-11); 40.8 (C-12); 42.60 (C-13); 56.95 (C-14); 24.60 (C-15); 26.60 (C-16); 56.38 (C-17); 12.25 (C-18); 20.04 (C-19); 35.47 (C-20); 19.51 (C-21); 31.34 (C-22); 26.58 (C-23); 47.19 (C-24); 29.63 (C-25); 19.11 (C-26); 19.33 (C-27); 23.52 (C-28); 12.07 (C-29); 101.1 (C-1c); 74.3 (C-2c); 76.9 (C-3c); 71.0 (C-4c); 77.3 (C-5c); 62.4 (C-6c).

Циклоцефалогенин (4) - т. пл. 132-134 °C (из метанола), C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O<sub>5</sub>; спектр ЯМР <sup>1</sup>H (600 МГц, CD<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>/ацетон D<sub>6</sub>, d, м.д., J/Гц): 1.20, 1.58 (2H, м, H-1); 1.74, 1.59 (2H, м, H-2); 3.24 (1H, дд, J = 11.7, 4.4, H-3); 1.34 (1H, д, J = 8.6, H-5); 3.44 (1H, тд, H-6); 1.34, 1.44 (2H, м, H-7); 1.80 (1H, м, H-8); 1.16, 2.03 (2H, м, H-11); 1.68, 1.87 (2H, т, H-12); 1.47, 1.99 (2H, м, H-15); 4.62 (1H, м, H-16); 1.95 (1H, д, J = 7.5, H-17); 1.45 (3H, с, CH<sub>3</sub>-18); 0.39, 0.53 (2H, дд, J = 4, 4, CH<sub>2</sub>-19); 1.51 (3H, с, CH<sub>3</sub>-21); 2.63, 1.16 (2H, тд, J = 13.9, 5, H-22); 1.72, 2.17 (1H, м, H-23); 3.49 (1H, дд, J = 3.5, 2, H-24); 1.28 (3H, с, CH<sub>3</sub>-26); 1.20 (3H, с, CH<sub>3</sub>-27); 0.93 (3H, с, CH<sub>3</sub>-28); 1.23 (3H, с, CH<sub>3</sub>-29); 0.95 (3H, с, CH<sub>3</sub>-30). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (600 MHz, CD<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>/ацетон D<sub>6</sub>, d, м.д.): 32.20 (C-1); 29.7 (C-2); 78.0 (C-3); 41.3 (C-4); 53.1 (C-5); 68.7 (C-6); 37.7 (C-7); 47.2 (C-8); 20.6 (C-9); 29.5 (C-10); 26.0 (C-11); 33.6 (C-12); 46.8 (C-13); 45.7 (C-14); 47.3 (C-15); 73.9 (C-16); 60.2 (C-17); 20.6 (C-18); 31.6 (C-19); 79.3 (C-20); 27.5 (C-21); 25.6 (C-22); 22.8 (C-23); 68.7 (C-24); 75.2 (C-25); 27.4 (C-26); 27.3 (C-27); 19.9 (C-28); 27.7 (C-29); 14.8 (C-30).

Олеаноловая кислота (5) - т. пл. 297-299 °C (из метанола), C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub>; ИК-спектр, KBr, ν<sub>max</sub>, см<sup>-1</sup>: 3350 (ОН), 1687 (C=O), 1387 (олефиновая группа), 1456 (CH<sub>3</sub> и CH<sub>2</sub>), 2937 (алканы). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (600 МГц, DMSO, d, м.д., J/Гц): 1.02 (1H<sub>a</sub>, м, H-1); 1.57 (1H<sub>β</sub>, м, H-1); 1.82 (2H, м, H-2); 3.44 (1H<sub>a</sub>, дд, J = 8, H-3); 0.88 (1H<sub>a</sub>, д, H-5); 1.58 (1H, м, H-6), 1.39 (1H<sub>β,м</sub>, H-6); 1.53 (1H<sub>a</sub>, м, H-7), 1.36 (1H<sub>β</sub>, м, H-7); 1.71 (1H<sub>a</sub>, м, H-9); 1.96 (2H, м, H-11); 5.99 (1H, с, H-12); 1.22 (1H<sub>a</sub>, м, H-15), 2.19 (1H<sub>β</sub>, м, H-15); 2.12 (1H<sub>a</sub>, т, H-16), 1.96 (1H<sub>β</sub>, т, H-16); 3.30 (1H<sub>β</sub>, м, H-18); 1.83 (1H<sub>a</sub>, м, H-19); 1.32 (1H<sub>β</sub>, м, H-19); 1.46 (1H<sub>a</sub>, кв, H-21), 1.23 (1H<sub>β</sub>, кв, H-21); 1.82 (1H<sub>a</sub>, м, H-22), 2.04 (1H<sub>β</sub>, м, H-22); 1.24 (3H<sub>a</sub>, с, CH<sub>3</sub>-23); 1.02 (3H<sub>β</sub>, с, CH<sub>3</sub>-24); 0.93 (3H<sub>β</sub>, с, CH<sub>3</sub>-25); 1.04

( $^3\text{H}_\beta$ , с,  $\text{CH}_3$ -26); 1.30 ( $^3\text{H}_\alpha$ , с,  $\text{CH}_3$ -27); 0.97 ( $^3\text{H}_\alpha$ , с,  $\text{CH}_3$ -29); 1.02 ( $^3\text{H}_\beta$ , с,  $\text{CH}_3$ -30). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (600 MHz, DMSO, d, м.д.): 39.0 (C-1); 28.2 (C-2); 78.2 (C-3); 39.4 (C-4); 56.0 (C-5); 18.9 (C-6); 33.4 (C-7); 39.9 (C-8); 48.3 (C-9); 37.5 (C-10); 28.8 (C-11); 122.6 (C-12); 144.8 (C-13); 42.4 (C-14); 28.3 (C-15); 23.9 (C-16); 47.0 (C-17); 42.2 (C-18); 46.8 (C-19); 31.1 (C-20); 34.3 (C-21); 33.3 (C-22); 28.7 (C-23); 16.1 (C-24); 15.5 (C-25); 17.6 (C-26); 26.5 (C-27); 180.0 (C-28); 33.5 (C-29); 24.0 (C-30).

Сравнение на ТСХ с достоверным образцом олеаноловой кислоты показало их идентичность. Исходя из данных химического и спектрального анализа вещество 5 идентифицировано как олеаноловая кислота [76,77].

Все выделенные соединения из стеблей *Astragalus galegiformis* L. охарактеризованы впервые.  $\beta$ -Ситостерин и даукостерол описаны в *A. hoantchi* Franch. [74], *A. altaicus* Bunge. [78], *A. chrysopteris* Bunge. [79], *A. falcatus* Lam. [80] и др. Присутствие этих соединений в липофильных фракциях некоторых видов астрагалов, может стать таксономическим признаком для рода.

## Предварительное исследование некоторых растений, произрастающих в Грузии, на содержание флавоноидов и тритерпеноидов

Продолжая изучение растений флоры Грузии на содержание биологически активных соединений, нами было проанализировано растительный материал, собранный в 2014-2015 гг целевыми фармакоботаническими экспедициями сотрудников института фармакохимии. Систематизация собранных видов было проведено в отделе фармакоботаники ведущим научным сотрудником с Дж.Анели.

Из воздушно сухих растительных объектов готовили водно-спиртовые экстракты, которых исследовали на содержание флавоноидов и тритерпеноидов [81]. Для предварительного анализа флавоноидов использовали цианидиновую реакцию. Интенсивность реакции на флавоноиды и тритерпеноиды выражали знаком «+» по пятибальной системе. Для определения качественного состава флавоноидов в исследуемых образцах применяли Б/Х анализ в системе н-бутанол - уксусная кислота - вода (4:1:2) [13,82]. Тритерпеновые соединения обнаруживали с помощью ТСХ в системе хлороформ-метанол (10:1). Хроматограммы проявляли 25%-ным метанольным раствором фосфорно-вольфрамовой кислоты [2].

Всего было проанализировано 174 образцов 63 вида, относящиеся к 48 родам и 22 семействам.

Результаты анализа приведены в таблице 6.



Таблица 6. Результаты предварительного анализа некоторых растений флоры Грузии на содержание флавоноидов и тритерпеноидов

N	Семейство, род, вид	Место и время сбора	Исследованная часть	Тритерпеноиды	Флавоноиды		
				Реакция с 25% метанольным раствором фосфорной кислоты	Цианидиновая реакция по Bryant	Количество пятен	Значения R <sub>f</sub> интенсивных пятен
1	2	3	4	5	6	7	8
1	<i>Asteraceae</i> <i>Artemisia absinthium</i> L.	Окр. г. Гори, с. Свенети	Листья	+?	++	7	0.41; 0.79
			Стебли	+?	+	6	0.54; 0.89
2	<i>Bidens cernua</i> L.	Кобулет, территория Магнетита	Листья	-	++++	11	0.45; 0.58; 0.69; 0.81
			Цветки	++	+++	9	0.43; 0.56; 0.65; 0.81
			Стебли	+	+?	5	0.45; 0.61; 0.81
			Корни	+	+?	2	-
3	<i>Cichorium intybus</i> L.	Окр. г. Гори, с. Хидистави	Стебли	++	+++	5	0.32; 0.64; 0.86
4	<i>Cirsium obvallatum</i> (M.B.)	Борджомский р-н, с. Бакуриани	Листья	++	+++++	9	0.36; 0.46; 0.54; 0.67; 0.85
			Цветки	+	+++++	7	0.30; 0.40; 0.66; 0.85;

			Стебли	+	+	4	0.90 0.19; 0.28; 0.33
5	<i>Grossheimia macrocephala</i> (Muss-Puschk) Sosn. et Takht.	Р-н Тетрицкаро, окр. с. Мохиси	Листья	++	++	3	0.08
			Цветки	+	+	8	0.11; 0.16
			Стебли	++	++	4	0.80
			Корни	-	-	-	-
6	<i>Pyrola media</i> Swartz.	Окр. с. Коджори	Листья	+	+++	9	0.20; 0.31; 0.53; 0.86
			Стебли	++	++	5	0.19; 0.26
7	<i>Senetio othonnae</i> M.B.	Борджомски й р-н, с. Бакуриани	Листья	+	+++++	6	0.20; 0.36; 0.69; 0.77
			Цветки	+++	++++	5	0.39; 0.47; 0.57; 0.74
			Стебли	+++	+++	4	0.36; 0.77
8	<i>Tanacetum vulgare</i> L.	Окр. оз. Паравани	Листья	-	+++	8	0.23; 0.31; 0.35; 0.43; 0.65; 0.79
			Цветки	+++	+++++	8	0.22; 0.30; 0.35; 0.40; 0.48
			Стебли	+	+++	8	0.27; 0.32; 0.49; 0.60
9	<i>Tussilago farfara</i> L.	Ущ. Атени	Листья	++	+++	9	0.36; 0.46; 0.60 0.73; 0.81
10	<b><u>Cariophyllaceae</u></b> <i>Melandrium boissieriana</i> Schischk.	Тбилиси, Вашлиджвар и	Листья	+	++	4	0.21; 0.29; 0.36; 0.45
			Цветки	+	+++	4	0.27; 0.43; 0.49; 0.59
			Стебли	+++	+++	4	0.25; 0.42; 0.48
			Корни	+	-	2	-
	<b><u>Cruciferae</u></b>						

11	<i>Lepidium latifolium</i> L.	Окр. г. Тбилиси, с. Дигоми	Листья Цветки Стебли	++ ++ ++	+++++ +++++ +++	4 2 5	0.39; 0.56; 0.66; 0.76 0.56; 0.76 -
12	<b><i>Dipsacaceae</i></b> <i>Dipsacus laciniatus</i> L.	Чиатурский р-н, с. Сакурце	Соцветие Стебли	- -	- -	2 -	- -
13	<b><i>Ericaceae</i></b> <i>Rhododendron caucasicum</i> Pall.	Хевсурети, окр. с. Рошка	Листья Бутоны Стебли	+++ +++ +++	+++++ +++++ +++	6 5 4	0.43; 0.64; 0.75; 0.84 0.43; 0.64; 0.75; 0.84 0.45; 0.55; 0.73
14	<i>Rh. luteum</i> Sweet.	Хевсурети, окр. с. Рошка	Листья Цветки Стебли	++ ++ +++	++ +++ ++	5 5 6	0.67; 0.75; 0.85 0.66; 0.71; 0.78 0.65; 0.72; 0.78
15	<i>Rh. ponticum</i> Pall.	Хевсурети, окр. с. Рошка	Листья Цветки	++ ++	+++++ +++++	7 5	0.41; 0.65; 0.77; 0.82 0.40; 0.65; 0.78; 0.83
16	<b><i>Fabaceae</i></b> <b>(<i>Leguminosae</i>)</b> <i>Alhagi pseudoalhagi</i> (M.B.) Desf.	Гардабанский р-н, окр. Гачиани	Стебли Корни	- -	+++ +++	3 -	0.57 -
17	<i>Amorpha fruticosa</i> L.	Окр. Тбилисского моря	Листья Плоды Стебли	+ + ++	+++++ +++++ ++	9 7 8	0.47; 0.65; 0.75 0.24; 0.42; 0.53; 0.75 0.45; 0.59; 0.71

18	<i>Astragalus brachyceras</i> Ledeb.	Окр. Тбилисского моря	Листья Стебли Плоды Корни	+ ++ ++ +++	+++ + + +?	7 5 7 2	0.39;0.66; 0.78 0.78 0.43;0.54; 0.66; 0.72 0.82
19	<i>A. cicer</i> L.	Р-н Тетрицкаро, окр. с. Мохиси	Листья Стебли Плоды Корни	+++ +++ ++ +++	+++ ++ ++ -	9 5 6 -	0.29; 0.34 0.19; 0.30 0.31; 0.57; 0.68 -
20	<i>A. galegiformis</i> L.	Окр. с. Коджори, гора Удзо	Стебли	+++	+	-	-
21	<i>A. galegiformis</i> L.	Окр. г. Тбилиси, с. Ахалдаба	Стебли	+++	+	-	-
22	<i>A. maximus</i> Willd.	Цивгомборский хребет	Листья Цветки Стебли Усики	+ ++ + +	+++++ +++ ++ +++	6 4 8 4	0.35; 0.50;0.67 0.57; 0.70 0.22; 0.73; 0.81 0.10; 0.21
23	<i>A. schischkini</i> Grossh.	Р-н Тетрицкаро, с. Пантиани	Листья Стебли Корни	++ ++ ++	+ + -	4 2 2	0.19; 0.25;0.33; 0.37 0.37 -
24	<i>Balota nigra</i> L.	Тбилиси, окр. Вашлиджвар	Листья Стебли	+ +	- -	- -	- -

		и					
25	<i>Doronicum orientale</i> Hoffm.	Мцхетский р-н, с. Сагурамо	Листья	-	+	5	0.77; 0.87
			Цветки	+++	+++	10	0.54; 0.66; 0.72; 0.83
			Стебли	+++	++	6	0.68; 0.76; 0.87
26	<i>Lathyrus roseum</i> Stev.	Окр. г. Тбилиси, Цхнети	Листья	-	+++	5	0.34; 0.41; 0.52
			Плоды	+++	+++	7	0.36; 0.38; 0.43; 0.48
			Стебли	+++	++	5	0.36; 0.38; 0.43; 0.49
27	<i>Melilotus officinalis</i> (L.) Pall.	Окр. Каспи	Листья, Стебли	++	+++++	5	0.53; 0.68; 0.88
			Цветки	++	+++++	8	0.40; 0.51; 0.66
			Корни	+	-	-	-
28	<i>Pueraria hirsuta</i> Matsum.	Кобулетский р-н, с. Шрома	Листья	-	+++	4	0.16; 0.42
			Цветки	+	+++	3	-
			Стебли	++	+	5	0.08; 0.42
29	<i>Trifolium alpestre</i> L.	Борджомский р-н, с. Бакуриани	Листья, Стебли	+	+++	4	-
			Цветки	+	++++	6	0.90
			Корни	+	-	-	-
30	<i>T. alpestre</i> L.	Тбилиси, окр. Цавкиси	Листья	++	+++++	5	0.35; 0.41; 0.66; 0.82
			Стебли	+++	+++	7	0.28; 0.62; 0.70
			Цветки	+++	+++++	6	0.66; 0.82
31	<i>T. canescens</i> Willd.	с. Бетания	Листья	++	+++	9	0.35; 0.42; 0.50; 0.65
			Цветки	+	+++++	6	0.36; 0.57

			Стебли	++	+++	4	0.32; 0.57
32	<i>T. fragiferum</i> L.	с. Бетания	Листья	+	++++	8	0.38;0.41;0.56; 0.65; 0.80
			Цветки	+	++++	9	0.28; 0.35; 0.43; 0.52; 0.65
			Стебли	++	+	6	0.42; 0.63
33	<i>T. pratense</i> L.	с. Бетания	Надзем- ная часть	+	+++	9	0.62; 0.68; 0.80
34	<b><i>Gentianaceae</i></b> <i>Gentiana gelida</i> M. B.	Р-н Тетрицкаро окр. с. Мохиси	Листья	-	+++	4	0.13; 0.51
			Цветки	+++	+++++	3	0.22; 0.45
			Стебли	++	++	4	0.50
			Корни	-	+++	-	-
35	<i>Gentiana schistocalyx</i> K. Koch.	Окр. Борджоми	Листья	+	+++++	11	0.04;0.19;0.23; 0.29;0.34;0.47; 0.55; 0.90;0.95
			Цветки	+++	+++++	3	0.22; 0.48; 0.64
			Стебли	+++	++	3	0.50;0. 92
36	<b><i>Lamiaceae</i></b> <i>Betonica officinalis</i> L.	Окр. Тетрицкаро	Цветки	++	++++	5	0.26; 0.30; 0.45; 0.63; 0.86
			Листья	-	++	1	-
37	<i>Lamium album</i> L.	Окр. г. Гори, с. Хидистави	Цветки	-	++	2	-
			Стебли	+	+	2	-
			Листья	+++	+++++	7	0.20; 0.27; 0.52; 0.69; 0.77
38	<i>Mentha</i>	Окр. Степанцмин	Листья	+++	+++++	7	0.20; 0.27; 0.52; 0.69; 0.77

	<i>arvensis</i> L.	да (Казбеги)	Цветки	+++	+++++	7	0.23;0.30;0.52; 0.69; 0.77
			Стебли	+++	++	5	0.20: 0.30; 0.55
39	<i>Phlomis pungens</i> Willd.	Окр. Тбилисског о моря	Листья	+	++++	12	0.30;0.44;0.50; 0.58; 0.65
			Цветки	+	++++	10	0.39; 0.52; 0.68; 0.75; 0.85
			Стебли	+	++	6	0.42; 0.62; 0.75
40	<i>Salvia tescuicola</i> Klok.	Р-н Сагареджо, окр. с. Гиоргицмин-да	Листья	+++	+++++	7	0.14; 0.29; 0.36; 0.44; 0.55
			Цветки	+++	+++++	6	0.22; 0.28; 0.33; 0.40; 0.66
			Стебли	+++	++++	6	0.11; 0.30
			Корни	++	-	5	0.23
41	<i>Teucrium multinodum</i> (Bordz.) Juc.	Окр. с. Цавкиси	Листья	++	+++++	4	0.39; 0.45;0.53
			Цветки	++	+++++	4	0.33; 0.38; 0.53
			Стебли	-	++++	7	0.14; 0.30;0.44
42	<i>T. orientale</i> L.	Окр. с. Манглиси	Листья, цветки	+	++++	6	0.23;0.28;0.37; 0.76
			Стебли	+++	++++	5	0.15; 0.25; 0.38
			Корни	+?	-	3	-
43	<i>Ziziphora serpyllaceae</i> M.B.	Окр. с. Цавкиси	Листья	+++	+	7	0.31; 0.37
			Цветки	+++	+	9	0.28; 0.37
44	<i>Z. serpyllaceae</i>	Окр. с. Коджори	Надз. часть	+++	++++	5	0.82

	М.В.		Корни	+?	-	2	-
45	<b><i>Liliaceae</i></b> <i>Convallaria transcaucasica</i> Utkin. A. Los.	Окр. с. Норио	Листья Стебли	+ +	+++ +	10 -	0.36; 0.43; 0.57; 0.64; 0.71 -
46	<b><i>Myrtaceae</i></b> <i>Vaccinium arctostaphylos</i> L.	Окр. Степанцмин да (Казбеги), с. Гвелети	Листья	+	++++	6	0.65; 0.78
47	<b><i>Onagraceae</i></b> <i>Chamaenerium angustifolium</i> (L.) Scop.	Окр. оз. Паравани	Листья Цветки	+++ ++	+++++ +++++	7 5	0.19;0.46;0.61; 0.77; 0.86; 0.96 0.18; 0.63; 0.82; 0.91; 0.98
48	<b><i>Polygonaceae</i></b> <i>Polygonatum glaberrimum</i> C. Koch.	Окр. г. Гори	Надз. часть	+	++++	10	0.40; 0.60; 0.68; 0.72
49	<b><i>Polypodiaceae</i></b> <i>Phyllitis scolopendrium</i> L. Newn.	Чиатурский р-н, с. Сакурце	Листья Корни	+ +	+++ -	2 -	0.43; 0.72 -
50	<b><i>Primulaceae</i></b> <i>Anagalis coerulea</i> Schreb.	Окр. Тбилиси, с. Ахалдаба	Листья Плоды Стебли	+ + +	++ +++ +	6 3 5	0.50; 0.68;0.73 - 0.50; 0.68; 0.73



			Корни	-	-	-	-
51	<i>Primula macrocalyx</i> Vge.	Окр. Тбилиси, Глдани	Листья, стебли	+	+++	10	0.26; 0.29; 0.35; 0.41; 0.67
			Цветки	+	++++	10	0.17; 0.26; 0.32; 0.41; 0.49; 0.67
52	<i>P. macrocalyx</i> Vge.	Мцхетский р-н, с. Сагурамо, хребет Иално	Листья, стебли	+	++++	4	0.23; 0.29; 0.35
			Цветки	+++	+++++	7	0.17; 0.21; 0.26; 0.32
			Корни	+	-	2	0.21
53	<i>P. woronovii</i>	Мцхетский р-н, с. Сагурамо, хребет Иално	Листья, стебли	+	+++	5	0.24; 0.33; 0.41; 0.55; 0.64
			Цветки	-	+	2	0.42
			Корни	+?	-	-	-
54	<b><i>Ranunculaceae</i></b> <i>Pulsatilla georgica</i> Rupr.	Окр. с. Коджори	Листья	+	+++	7	0.28; 0.30; 0.58
			Цветки	+	+++	5	0.62; 0.72
			Стебли	+++	+	6	-
55	<i>Pulsatilla georgica</i> Rupr.	Окр. Тбилиси, с. Цавкиси	Листья	-	+	1	0.24
			Стебли	+	+	4	0.56
			Корни	++	-	3	-
56	<b><i>Rosaceae</i></b> <i>Agrimonia eupatoria</i> L.	Окр. Тбилиси, с. Цавкиси	Листья	+	+++++	9	0.13; 0.19; 0.28; 0.36; 0.44; 0.73; 0.92
			Стебли	+?	++	5	0.13; 0.16; 0.21; 0.27; 0.78

57	<i>Filipendula hexapetala</i> Gilib.	Окр. с. Коджори	Листья Цветки Стебли Корни	++ +++ ++ +++	+++ +++++ ++ -	7 14 7 3	0.14; 0.20; 0.29; 0.39; 0.62; 0.84 0.10; 0.16; 0.23; 0.26; 0.30; 0.39 0.46; 0.58; 0.67; 0.78; 0.87; 0.91 0.14; 0.30; 0.40; 0.77 0.13; 0.16
58	<i>Pyracantha coccinea</i> Roem.	Чиатурский р-н, с. Сакурце	Листья Плоды Стебли	- - -	+++ ++++ +++	5 3 3	0.26; 0.59; 0.65 0.13; 0.28; 0.56 0.13; 0.34; 0.62
59	<i>Potentilla supina</i> L.	Окр. Тбилисского моря	Корни	+++	-	-	-
60	<b><i>Rubiaceae</i></b> <i>Galium grusinum</i> Trautv.	Окр. Тбилисского моря	Листья Стебли	+++ +++	+++++ +++	10 10	0.31; 0.34; 0.50; 0.60 0.42; 0.49; 0.60
61	<i>Rubia iberica</i> (Fisch. ex DC.) C. Koch.	Гори, с. Хидистави	Корневища	++	+?	6	0.43; 0.93
62	<b><i>Rutaceae</i></b> <i>Ruta graveolens</i> L.	Тбилиси, территория ин-та фармакохимии	Листья Стебли	+++ +++	+++ ++	7 6	0.22; 0.28; 0.56; 0.91 0.25; 0.32; 0.56; 0.90

			Корни	+++	-	-	-
63	<i>Saxifraga cymbalaria</i> L.	Окр. Тбилиси, Цкнети	Листья	+++	++	4	0.74; 0.83
			Стебли	+	-	2	0.30; 0.38
			Корни	+++	+?	8	0.38
64	<i>Linarea caucasigena</i> Kem. Nath.	Окр. Тбилиси, с. Цавкиси	Листья	+	++	2	-
			Цветки	+++	++	6	0.02; 0.06; 0.12; 0.17; 0.24; 0.55
			Стебли	+++	++	1	0.25
65	<i>Solanum dulcamara</i> L.	Кобулет, вдоль Черного моря	Листья	+?	++++	5	0.25; 0.30; 0.56
			Плоды	++	-	7	-
			Стебли	+	-	3	-
66	<i>Vitex rotundifolius</i> Lin.	Кобулет, окр. Магнетити	Листья	+	+++	4	0.48; 0.64; 0.79
			Плоды	+	+++	7	0.55; 0.70; 0.87
			Стебли	+	+	3	0.68; 0.83

Среди исследованных растений виды *Astragalus schischkini*, *Betonica officinalis*, *Bidens cernua*, *Cichorium intybus*, *Doronicum orientale*, *Filipendula hexapetala*, *Grossheimia macrocephala*, *Lathyrus roseus*, *Lepidium latifolium*, *Melandrium boissieriana*, *Mentha arvensis*, *Primula macrocalyx*, *Primula woronovii*, *Pulsatilla georgica*, *Potentilla supina*, *Pyellitis scolopendrium*, *Ruta graveolens*, *Salvia tesuicola*, *Solanum dulcamara*, *Tanacetum vulgare*,

*Teucrium multinodum*, *Vitex rotundifolius*, *Ziziphora serpyllaceae* ранее не были подвергнуты фитохимическому анализу (табл. 6).

В результате значительным содержанием флавоноидов отличаются следующие растения: *Betonica officinalis*, *Bidens cernua*, *Lathyrus roseus*, *Lepidium latifolium*, *Primula georgica*, *Primula woronovii*, *Solanum dulcamara*, *Teucrium multinodum*, *Vitex rotundifolius*. По содержанию тритерпеноидов можно выделить *Filipendula hexapetala*, *Melandrium boissieriana*, *Mentha arvensis*, *Primula macrocalyx*, *Pulsatilla georgica*, *Ruta graveolens*, *Salvia tesuicola*, *Ziziphora serpyllaceae* (табл. 6)

Среди исследованных растений значительным содержанием флавоноидов выделяются *Betonica officinalis*, *Lepidium latifolium*, *Sophora japonica*. Кроме того, они известны целебными свойствами. Выявлены интересные биологические эффекты: диуретическая, антиоксидантная, антибактериальная, фунгицидная и др. Употребляются при болезнях кожи, ранах, при болях в суставах, а также при расстройстве нервной и пищеварительной системы. В народной медицине употребляются как гипотензивное, ранозаживляющее, седативное, отхаркивающее, противовоспалительное средства [83-85]. В связи с этим сочли целесообразным изучить доминирующие вещества.

Относительно остальных видов, они по содержанию биологически активных соединений (БАВ) разных классов, могут стать интересными и перспективными объектами для дальнейшего изучения.

Выделение сумм БАВ из в/с цветков *Betonica officinalis* (Бетоника лекарственная) и из цветков и листьев *Lepidium latifolium* (клоповник широколистный), а также их разделение на индивидуальные компоненты осуществляли классическими методами [86].

Для идентификации выделенных веществ использовали цветные реакции, физико-химические константы как самих веществ, так и продуктов их кислотного и щелочного гидролиза, данные ИК, УФ,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопий.

Из суммы биологически активных веществ *Betonica officinalis* выделили вещества 1 и 2, а из *Lepidium latifolium* вещества 3,4. Выделенные соединения отнесены к флавонам и флавонолам.

Вещество 1 состава  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{11}$  желтые кристаллы, т. пл. 255-257 °С (из метанола),  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$  - 52, 0 ° (с 0.52; метанол-пиридин, 3:2); УФ-спектр  $\lambda_{\text{max}}$ , метанол, нм: 353, 268; ИК-спектр,  $\nu_{\text{max}}$ , KBr,  $\text{cm}^{-1}$ : 3460 (-OH), 1660 (C=O), 1580, 1500, 1480 (C=C). Кислотным гидролизом образует агликон с т. пл. 327-329 °С, который по своим физико-химическим свойствам, продуктам ацетилирования и щелочной деструкции при параллельных опытах достоверными образцами идентичен лютеолину [1].

В углеводной части вещества 1 Б/Х анализом было доказано наличие D - глюкозы.

На основании полученных данных вещество 1 идентифицировали как лютеолин-7-O- $\beta$ -D - глюкозид или цинарозид [1, 87].

Вещество 2 – состава  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7$ , желтого цвета кристаллы, т.пл. 312-314 °С; УФ спектре  $\lambda_{\text{max}}$ , нм, в метаноле 372 и 257; в ИК спектре  $\nu_{\text{max}}$  KBr,  $\text{cm}^{-1}$ : имеются полосы поглощения при 3385, 3300 (-OH), 1665 (C=O), 1565 и 1516 (C=C). Дает положительную цианидиновую реакцию по *Bryant* [13].

Продукты, полученные путем ацетилирования и щелочным сплавлением оказались идентичными продуктам полученным аналогичными методами из аутентичного кверцетина.

На основании анализа химических и спектральных данных вещество 2 охарактеризовано как 3,5,7,3 $\zeta$ ,4 $\zeta$  – пентаокси-флавоон или кверцетин [1].

Вещество 3 - выделенное из *Lepidium latifolium L.* оказался идентичным веществу 2, выделенному из *Betonica officinalis*.

Вещество 4 состава C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>12</sub> темно - желтого цвета кристаллы, т.пл. 227 - 229°С, [a]<sub>D</sub><sup>20</sup> - 80° (с 0.1; диметилформамид); в УФ спектре  $\lambda_{\max}$  нм, в метаноле: 362 и 255; в ИК-спектре  $\nu_{\max}$ , КBr, см<sup>-1</sup>: 3400(-ОН), 1670 (C=O), 1600,1580,1520 (C=C).

При кислотном гидролизе образуется агликон желтого цвета в виде игольчатых кристаллов с т. пл. 314-316°С, состава C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>, идентичный кверцетину. В углеводной части БХ анализом доказано наличие D-глюкозы.

На основании полученных данных вещество 4 охарактеризовано как 5, 7, 3 $\zeta$ , 4 $\zeta$  – тетраокси -3-О- $\beta$ -D - глюкопиранозил-флавоон или изокверцитрин [1].

Вещества 1, 2 из *Betonica officinalis* и в-ва 3, 4 из *Lepidium latifolium L.* флоры Грузии выделены впервые.

*Artemisia absinthium* L. – *Полынь горькая*



Родина Европа, Северная Африка и запад Азии. Распространена от Европейской части России, натурализована в Северной Америке. Широко культивируется в Южной Европе, в России, Северной Африке и США. Объект для анализа собрано окр. Гори, с. Свенети, исследован на флавоноиды и тритерпеноиды.

*Bidens cernua* L. – *Черда поникшая*



Широко распространённое в Северном полушарии в Евразии, встречается от Скандинавии до Средиземноморья и Гималае, в Северной Америке. Черда поникшая включена в список исчезающих растений Швейцарии. Растение для анализа собрано в Кобулету, листья богаты флавоноидами.

*Cirsium obvallatum* (M.B.) – *Бодяк окутанный*



Распространен в Европе, Передней Азии и Северной Африке. Как заносное растение встречается в Сибири, Центральной Азии, на юге России, Дальнего Востока, в Северной Америке. Растет на Северном Кавказе, по югу Западной и Центральной Сибири. Растение собрано в Боржомском р-не с. Бакуриани растение богато флавоноидами.

*Cichorium intybus* L. – **Цикорий обыкновенный**



Встречается умеренном и тропическом климате Евразии, от Скандинавии до Средиземно-морья Восточной Сибири, произрастает на Севере Африки. Как занесенное встречается в Южной Африке, Северной и Южной Америке, Австралии и Новой Зеландии. Растение токсично для внутренних паразитов, цветки в Германии используют для лечения гастроэнтеритов. Растение собрано в Гори, богат флавоноидами.

*Grossheimia macrocephala* (Muss – Puschk.) Sosn. et Takht. seu *Centaurea macrocephala* -  
**Василек крупноголовый**



Встречается по всюду в Европе на Кавказе. Применяют как приправа в кулинарии, медоносное, декоративное растение.

Растение для анализа собирали в Тетрицкаройском р-не, исследовано флавоноидный и тритерпеновый состав. В результате растение не является перспективным по отношению искоемых веществ.

*Pyrola media* Swartz. - **Грушанка средняя**



Широко распространен в Армении, мы изучали растение из окр. Коджори. Листья растения содержат флавоноиды.

*Senecio othonnae* M.B. - Крестовник отонны



Распространен в горах Кавказа. Нами проанализировано растение из Боржомского р-на, с. Бакуриани. Все части растения богаты флавоноидами и тритерпеноидами.

*Tanacetum vulgare* L. - Пижма обыкновенная



Распространен во всей Европе и Азии, место сбора растения, которого мы изучали, окр. Паравани. Флавоноидами и тритерпеноидами богаты цветки растения.

*Tussilago farfara* L. - Мать-и-мачеха



Распространен в Европе, Азии, в Северной Африке. Объект собрано в Гори, ущ. Атени, изучали листья, которые не очень богаты флавоноидами и тритерпеноидами.



*Melandrium boissieriana* Schischk. s. *Silene latifolia* – Дрема белая



Встречается в большинстве областей СССР, растет по опушкам леса. Растение собирали в Тбилиси, Вашлиджвари. Водный настой применяют при бессоннице, коликах желудка и других внутренних органов. Растение не очень богато флавоноидами, а в стеблях обнаружено значительное количество тритерпеноидов.

*Lepidium latifolium* L. - Клоповник широколистный



Растет во всей Америке, Мексике и в Австралии. Растение собрано в Тбилиси, окр. с. Дигоми. Листья и цветки богаты флавоноидами.

*Dipsacus laciniatus* L. - Ворсянка разрезная



Растение является родным для Европы и Азии, присутствует в Северной Америке, как внедренный вид. Наш объект собран в Чиатурском р-не, с. Сакурце, растение не содержит флавоноидов и не тритерпеноидов.

***Rhododendron caucasicum* Pall.** - Рододендрон кавказский



Родиной растения является восточная Азия, распространен в Южном Китае, Гималаях, Японии. Расположенный целиком на территории России, растет на Кавказе, вечно зеленый кустарник, декоративное, садовое растение, наш объект собран в Хевсурети. Листья, бутоны и стебли богаты флавоноидами и тритерпеноидами.

***Rhododendron luteum* Sweet.** - Рододендрон желтый



Ареал вида Восточная и Юго-Восточная Европа, Малая Азия и Закавказье, растет в лесах. Декоративен в период цветения и также осенью, собрано в Хевсурети. Растение содержит флавоноиды и тритерпеноиды.

***Rhododendron ponticum* Pall.** - Рододендрон понтийский



Встречается в Восточной и Юго-Восточной Европы, Малой Азии и Закавказье, произрастает в Приамурье, Приморье, на Охотском побережье и Камчатке. Растение собрано в Хевсурети, богат флавоноидами.

*Alhagi pseudoalhagi (M.B.) Desf.* – Верблюжья колючка



Распространен в Европе, Юго-Западной Азии.  
Растение собрано в Гардабанском р-не, окр.  
Гачиани, содержит флавоноиды.

*Amorpha fruticosa L.* – Аморфа кустарниковая



Ареал рода практически охватывает южные р-ны Канады, всю территорию США. Растение собрано окр. Тбилисского моря. Богат флавоноидами.

*Astragalus brachyceras Ledeb.* – Астрагал короткорогий



Многолетнее, травянистое растение. Произрастает в Европе и Азии, распространен в Предкавказье. Растение собрано в окр. Тбилисского моря. Содержит флавоноиды и тритерпеноиды.

***Astragalus cicer L.*** - Астрагал нутовый



Многолетнее растение, произрастает в Восточной Европе, транспортируемый в р-ны Южной Европы, Северной и Южной Америки. Цветки имеют бледножелтый оттенок. Растение собрано в р-не Тетрицкаро, окр. с Мохиси, богат по содержанию тритерпеноидами.

***Astragalus galegiformis L.*** - Астрагал галеговидный



Эндемик Кавказа. Общее распространение: Средняя Европа, средиземноморье, Средняя Азия. Растение собрано в окр. Коджори. Стебли богаты тритерпеноидами.

***Astragalus maximus Willd.*** - Астрагал наибольший



В диком виде произрастает Приднепровья, Волжско-Донского бассейна и Причерноморья, в Воронеже, Курске, Ставрополе, Украине, Молдавии. Растение иммуно-стимулирующий, кардиотонический, гепатопротекторный, противо-опухолевый, гипотонический, антиоксидантный. Растение собрано для анализа на Цивгомборском хребте, листья богаты флавоноидами.

*Balota nigra L.* - Белокудренник черный



Распространен в Северной Америке. Завезена в Европу в 1928 году. Растение собрано для анализа в Тбилиси, окр. Вашлиджвари, не содержит флавоноидов.

*Doronicum orientale Hoffm.* – Дороникум восточный



Кустообразное, распространено в Евразии, на Кавказе, Юго-Восточной Европе. Для анализа растение собрано в Мцхетском р-не, с. Сагурамо. Флавоноидами богаты цветки растения, а тритерпеноидами – цветки и стебли.

*Lathyrus roseus Stev.* - Чина розовая



Многолетнее травянистое растение 80-150 см высоты, распространено на Кавказе, Турции. Наш объект собран в окр. Тбилиси, Цхнети, богат флавоноидами и тритерпеноидами.

***Melilotus officinalis* L.** - Донник лекарственный



Двухлетнее травянистое растение. встречается практически во всех р-нах Европейской России, а также на юге Сибири. В качестве лекарственного сырья используют цветущие верхушки травы. Содержит кумарин, гликозид п-кумаровой кислоты – метилотозид. Растение для анализа собрано в окр. Каспи. Богат флавоноидами.

***Pueraria hirsuta* Matsum.** – Пуэрария волосистая



Произрастает в Китае, на острове Японии. После успешной акклиматизации в России, встречается на Черноморском побережье Кавказа, является сорняком, вьющаяся лиана. Применяют против алкогольной и никотиновой зависимости при интоксикации, заболеваниях печени. Растение собрано в Кобулетском р-не с. Шрома. Содержит флавоноидов, а стебли тритерпеноидов.

***Trifolium alpestre* L.** - Клевер альпийский



Многолетнее травянистое растение. Распространен в Южной Европе, в Альпах, нами было собрано в Боржомском р-не, с. Бакуриани и в Тбилиси, окр. Цавкиси. Они богаты флавоноидами и растение из Цавкиси тритерпеноидами.



*Trifolium pratense L.* - Клевер луговой



Произрастает по всей территории Европы, в Северной Африке, Западной и Средней Азии, на территории России в Европейской части, Сибири, в Дальнем Востоке и Камчатке. Растение для анализа собрано в с. Бетании, богат флавоноидами.

*Trifolium canescens Willd.* – Клевер седоватый



Многолетнее, травянистое растение. Распространен в Иране, Турции, Армении, в Азербайджане, на Кавказе. Растение для анализа собрано в с. Бетания, богат флавоноидами и тритерпеноидами.

*Trifolium fragiferum L.* - Клевер земляничный



Произрастает по всей Европе, в Северной Африке, России, Сибири, Растение собрано в с. Бетании, богат флавоноидами, стебли - тритерпеноидами.

***Gentiana gelida* M.B.**- Горечавка холодостойкая



Распространен на Кавказе, Западной Сибири. Многолетнее, травянистое растение, для анализа объект собран в р-н Тетрицкаро, богат и флавоноидами и тритерпеноидами.

***Gentiana schistocalyx* K.Koch.**- Горечавка раздельночашечковая



Распространен на Кавказе, Западной Сибири. Многолетнее, травянистое растение, растение собран в окр. Боржоми, богат флавоноидами и тритерпеноидами.

***Betonica officinalis* L.**- Буквица лекарственная



Распространен на Кавказе, в Западной Сибири и Урале. В Германии и Франции растение официально считается лекарственным сырьем для лечения сердечных заболеваний, в особенности неврозов. Растение было собрано в окр. Тетрицкаро. Содержит флавоноидов в значительном количестве.



***Lamium album L.*** - Глухая крапива



Многолетнее, травянистое растение, распространен в Европейской части России, Сибирь, Дальний Восток. Цветки содержат дубильные в-ва, сапонины, эфирное масло, следы алкалоидов. Растение собирали в окр. Гори, с. Хидистави. Не содержит тритерпеноидов, а флавоноидов в малом количестве.

***Mentha arvensis L.*** - Мята полевая



Многолетнее, травянистое, душистое растение, встречается на Северном Кавказе, Западном и Восточном Сибири, культивируется в Бразилии, Китае, Японии, США. Применяется при аллергии, при гиперацидном гастрите. Растение собрано в окр. Степанцминда, надземная часть применяют как противокашлевое, а также при тахикардии, мигрени, невралгии, богат флавоноидами и тритерпеноидами.

***Phlomis pungens Willd.*** - Зопник калючий



Встречается в Африке, Азиатских странах, юге России, на Украине. Применяется при бронхите, туберкулезе, язве желудка, анемии, малярии, для повышения иммунитета. Содержит иридоиды, флавоноиды, алкалоиды, стероиды. Растение собрано в окр. Тбилисского моря, богат флавоноидами.

*Salvia tesquicola* Klok.- Шальфей остепненный



Полукустарник, встречается в Восточной и Южной Европе, Турции, Иране, на Кавказе, на территории России, в Западной Сибири. Растение собрано в Сагареджо, окр. с. Гиоргицминда. Богат флавоноидами и тритерпеноидами.

*Teucrium multinodum* (Bordz.) Juc. - Дубровник многоузловой



Распространен в Аджарии, Картли, Хевсурети, в Месхети, растение собрано в окр. Цавкиси, богат флавоноидами и тритерпеноидами.

*Teucrium orientale* L. – Дубровник восточный



Произрастает в Абхазии, растение собран в окр. Манглиси, богат флавоноидами и тритерпеноидами.

*Ziziphora serpyllaceae* M.B. -Зизифора тимьянниковая



Распространен от Европы до Центральной Азии, ароматичное, содержит эфирное масло. Используют в парфюмерии, в народной медицине при болезнях желудка и горла. Для анализа растение собрано окр. Цавкиси и окр. Коджори. Из Коджори надземная часть растений богат флавоноидами и тритерпеноидами,

*Convallaria transcaucasica* Utkin.A.Los.– Ландыш Закавказский



Произрастает Предкавказье и Закавказье. Растение собрано в окр. Норио, содержит флавоноиды и тритерпеноиды в малом количестве.

*Vaccinium arctostaphylos* L.– Черника кавказская



Встречается в Северной Европе в Азии, в зоне тайги. Растение собрано в окр. Степанцминда. Листья богаты флавоноидами.

*Chamaenerium angustifolium* (L.) Scop. – Иван-чай узколистый



Многолетнее, травянистое растение, распространен по всей Западной Европеб Гималаях, Центральной и Восточной Азии, Северной Америке, Греландии, в России и на Кавказе. Растение для анализа собрано в окр. озеро Паравани, богат по содержанию флавоноидов и тритерпеноидов.

*Phyllitis scolopendrium* L.Newn.seu Asplenium scolopendrium - Костенец сколопендровый



Встречается в Австралии, Южной Америке, в Европе, Азии, в России. Содержит алкалоиды, дубильные в-ва, сапонины. Наш объект был собран в Чиатурском р-не, с. Сакурце. Листья содержат флавоноиды.

*Anagalis coerulea* Schreb..– Очный цвет полевой



Растение ядовито. Родина Средиземноморья. Растение для анализа собрано в окр. Тбилиси, с. Ахалдаба. Растение исследован на содержание флавоноидов и тритерпеноидов (содержит в малом количестве).

*Primula macrocalyx* Bge. *seu Primula woronovii* – Примула крупночашечковая



Многолетнее, травянистое растение. Встречается по всей Европе. Название происходит от латынского слова Primus (очень раннее цветение), Растение собрано окр. Глдани и Мцхетском р-не, с. Сагурамо, хребет Иално. Богат по содержанию флавоноидов и тритерпеноидов.

*Pulsatilla georgica* Rupr. *seu Pulsatilla violacea* – Прострел фиолетовый



Эндем в Грузии. Растёт по сухим склонам на западе европейской части стран СНГ, в Сибири, распространён в Прибайкалье, Забайкалье, на Дальнем Востоке. Растение для анализа собрано в окр. Коджори.

*Agrimonia eupatoria* L. – Репешок обыкновенный



Встречается по всех областях Центральной России, на Кавказе. Регулирует функцию печени, противовоспалительное. Растение собраны в окр. Тбилиси, с. Цавкиси. Исследован содержание тритерпеноидов и флавоноидов, листья богаты флавоноидами.



***Filipendula hexapetala* Gillib.**– Лабазник шестилепестный



Ареал Европа, Турция, Сирия, на территории России, произрастает на Урале, на Камчатке, содержит флавоноиды, дубильные в-ва, каротин. Растение собрано в окр. Коджори. Цветки богаты флавоноидами, а корни - тритерпеноидами.

***Pyracantha coccinea* Roem.**– Пираканта ярко-красная



Вечно зеленый кустарник, декоративное. Распространен в Юго-Восточной Азии и на юге Европы. Содержит витамины и микроэлементы. Растение для анализа собрано в Чиатурском р-не, с. Сакурце, растение богато флавоноидами.

***Potentilla supina* L.** – Лапчатка низкая



Распространен в Европе, Азии, на Кавказе. Содержит тритерпеноиды, кристаллический эфир торменто, фенолокарбоновые кислоты, флавоноиды, кровоостанавливающее, бактериоцидное, желчегонное. Растение собрано в окр. Тбилисского моря. Исследован корни растения, который богат тритерпеноидами.

***Galium grusinum* Trautv.** – Подмаренник грузинский



Многолетний медовик. Произрастает в Евразии, в Северной Америке, встречается в Северной Африке, Восточной Сибири. Применяют в гинекологии и онкологии, очищает лимфатические системы. Растение собрано в окр. Тбилисского моря, богато флавоноидами и тритерпеноидами.

***Rubia iberica* (Fisch. ex DC.)**– Марена Грузинская



Травянистое растение с горизонтальными корневищами, введена в культуру для промышленных целей. Распространено в средиземноморской флоре, в Малой Азии, Восточной Европе, на Восточном Кавказе, в Азербайджане, на Украине, применяется как средство при болезнях почек, печени, селезенки, туберкулезе. Исследованы корневища растения, собранные в Гори, с. Хидистави.

***Ruta graveolens* L.**– Рута душистая



Культивируется как декоративное растение на Кавказе, Турции, Румынии, распространено в Китае, Японии, содержит алкалоиды. Растение собрано в Тбилиси, богато флавоноидами и тритерпеноидами.

***Saxifraga cymbalaria* L.** – Камнеломка кимвальная



Многолетнее, травянистое растение, растет горным областям Северной и Южной Америки, для анализа растение собрано в окр. Тбилиси, Цкнети, богат тритерпеноидами.

***Linaria caucasigena* Kem.Nath.**– Лянянка грузинская



Встречается по всей Европейской части России, в Сибири, Урале, на Кавказе. Растение собрано в окр. Тбилиси, с. Цавкиси, богат тритерпеноидами.

***Solanum dulcamara* L.**– Паслен сладко-горький



Длиннокорневищный лиановидный полукустарник. Завезен в Северную Америку, распространен в Европейской части России, на Кавказе, лекарственное, ядовитое растение, ядовитое название связано с его плодами, применяют настойка при диатезе, содержит стероиды, сапонины, алкалоиды, терпны и таниды, изучали надземную часть растения, собранные в Кобулет. Листья богаты флавоноидами.



*Vitex rotundifolius* Lin. – Прутняк круглолистный



Ареал распространения Центральная и южная Европа, Средиземноморье и Передняя Азия, растение для анализа собрано в Кобулету, богат флавоноидами.

Химические компоненты *Astragalus falcatus* Lam.,  
произрастающей в Грузии



*Astragalus falcatus* Lam. (сем. *Leguminosae* L.) многолетнее, травянистое растение, высотой 100 см, стебли прямостоячие, листья длиной 10-16 см, кормовое растение. Из водной части спирто-водного извлечения листьев и цветков астрагала серпоплодного, оставшегося после отгонки спирта и очистки хлороформом от липофильных веществ [2,29,88,89], выделенные соединения идентифицированы как алифатический спирт – дульцит; флавоноиды -

астрагалин, никотифлорин, робинин, фалкозиды А - Е; циклоартаны – циклогалегигенин и его гликозиды циклогалегинозиды А и В. Однако химический состав данного растения этим не ограничивался. Для детального исследования других компонентов, нами была проанализирована неполярная фракция экстракта.

В сообщении приводятся данные о химическом составе хлороформного извлечения из водно-спиртового экстракта, полученного переработкой 1 кг листьев и цветков А. серпоплодного. Установили, что хлороформом извлекаются вещества из разных групп биологически активных соединений. После удаления хлороформа густой остаток (180 г) фракционировали на колонке силикагеля. Фракцию, которая содержала комплекс

соединений, сгущали (2 г) и делили многократным рехроматографированием на колонке того же сорбента. Элюирование проводили хлороформом и смесью хлороформа и метанола с нарастающей концентрацией последнего. В результате выделили 6 соединений: **1** (0.1 г), **2** (0.64 г), **3** (0.05 г), **4** (0.06 г), **5** (0.035 г), **6** (0.053 г). Последний в значительном количестве присутствовал и в водной части очищенного экстракта, из которого было изолировано около 0.25 г.

Структуры выделенных соединений установлены методами химического анализа, а также данными УФ-, ИК-, ЯМР ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , HSQC, COSY, HMBC) спектров.

Вещество **1** – белый кристаллический порошок, т. пл.  $290^\circ\text{C}$ ; М. м. 576.86 (масс-спектрометрически), соответствует формуле  $\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{O}_6$ , ИК-спектр,  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{KBr}, \text{cm}^{-1}$ : 3425 (-OH), 2960 (-CH<sub>3</sub>), 1460, 1075, 1020 (CH-CH). ЯМР  $^1\text{H}$  (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD, d, м. д., J/Hz): 0.74 (3H, с, CH<sub>3</sub>-18,); 0.84 (3H, д,  $J = 6.8$ , CH<sub>3</sub>-27); 0.87 (3H, д,  $J = 5.5$ , CH<sub>3</sub>-26); 0.88 (3H, т,  $J = 7.4$ , CH<sub>3</sub>-29); 0.95 (3H, д,  $J = 5.1$ , CH<sub>3</sub>-21); 0.93 (1H, м, H-24,); 0.96 (1H, м, H-9); 1.02 (1H, м, H<sub>a</sub>-11); 1.03 (1H, м, H-14); 1.05 (3H, с, CH<sub>3</sub>-19); 1.09 (1H, м, H<sub>a</sub>-1); 1.12 (1H, м, H<sub>a</sub>-15); 1.14 (1H, м, H-17); 1.19 (1H, м, H<sub>a</sub>-12); 1.22 (2H, м, H-23); 1.28 (2H, м, H-28); 1.33 (1H, м, H<sub>a</sub>-16); 1.32 (1H, м, H<sub>a</sub>-22); 1.40 (1H, м, H-20); 1.45 (2H, м, H<sub>b</sub>-11,); 1.48 (1H, м, H-8); 1.55 (1H, м, H<sub>a</sub>-7); 1.55 (1H, м, H<sub>b</sub>-22); 1.61 (1H, м, H<sub>b</sub>-15); 1.63 (1H, м, H<sub>a</sub>-2); 1.69 (1H, м, H-25); 1.88 (1H, м, H<sub>b</sub>-16); 1.89 (1H, м, H<sub>b</sub>-1); 1.93 (1H, м, H<sub>b</sub>-2); 1.99 (1H, м, H<sub>b</sub>-7); 2.05 (1H, м, H<sub>b</sub>-12); 2.27 (1H, уш.т.  $J = 10.0$ , H<sub>a</sub>-4); 2.43 (1H, м, H<sub>b</sub>-4), 3.16 (1H, дд,  $J = 7.8$ ; 9.0, H-2 $\zeta$ ); 3.27 (1H, м, H-5 $\zeta$ ); 3.28 (1H, м, H-4 $\zeta$ ); 3.36 (1H, дд,  $J = 9.0$ ; 9.0, H-3 $\zeta$ ); 3.59 (1H, м, H-3); 3.66 (1H, дд,  $J = 4.7$ ; 12.0, H<sub>a</sub>-6 $\zeta$ ); 3.90 (1H, дд,  $J = 1.7$ ; 12.0, H<sub>b</sub>-6 $\zeta$ ); 4.39 (1H, дд,  $J = 7.8$ , H-1 $\zeta$ ); 5.38 (1H, д,  $J = 5.0$ , H-6). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD): 38.2 (C-1); 30.4 (C-2); 79.7 (C-3); 39.4 (C-4); 141.8 (C-5); 122.5 (C-6); 32.7 (C-7); 33.0 (C-8); 51.4 (C-9); 37.6 (C-10); 21.8 (C-11); 40.8 (C-12); 43.4 (C-13); 57.8 (C-14); 25.3 (C-15); 29.0 (C-16); 57.1 (C-17); 12.0 (C-18); 19.7 (C-19); 37.1 (C-20); 19.1 (C-21); 32.8 (C-22); 27.0 (C-23); 47.1 (C-24); 30.0 (C-25); 19.6 (C-26); 19.6 (C-27); 23.9 (C-28); 12.0 (C-29); 102.1 (C-1 $\zeta$ ); 74.8 (C-2 $\zeta$ ); 77.9 (C-3 $\zeta$ ); 71.4 (C-4 $\zeta$ ); 77.7 (C-5 $\zeta$ ); 62.7 (C-6 $\zeta$ ).

В ЯМР  $^{13}\text{Si}$   $^1\text{H}$  спектрах проявляются сигналы при  $\delta$  141.8, 122.5 и  $\delta$  5.38, соответственно, указывает на присутствие двойной связи в тетрациклической части

молекулы. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  в области  $\delta$  0.74–1.05 резонируют сигналы протонов 6 метильных групп. Одна из них ( $\delta$  0.88) связана с  $\text{CH}_2$  группой ( $\delta$  1.28 (2H) и 23.9) при C-24 боковой цепи (табл.1). Химический сдвиг при  $\delta$  79.7 указывает о нахождении заместителя при C-3 генина. Соединение **1**, по всей вероятности, является гликозидом, о чем свидетельствуют резонансные сигналы аномерного протона и C-1 $^{\text{C}}$ D-глюкозы при  $\delta$  4.39 и 102.1 в ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектрах соответственно. Вещество гидролизуется 5 % раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с образованием D-глюкозы и генина с т. пл. 132 – 133 °C, оказавшегося идентичным  $\beta$ -ситостерина [73]. На основании анализа полученных данных и сравнения их со сведениями литературы, вещество **1** идентифицировано как даукостерол или 3-O- $\beta$ -D-глюкопиранозид- $\beta$ -ситостерин [90].

Вещество **2** – бледно-желтого цвета кристаллы, дающие положительную реакцию *Bryant* [7]; т. пл. 145 – 150 °C; УФ-спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , нм: 255, 310 пл., 364; + NaOAc – 256, 310 пл., 370; +  $\text{AlCl}_3$  – 268, 300 пл., 452; + NaOMe – 256, 405. Отсутствие батохромного сдвига в присутствии ацетата натрия указывает на замещение гидроксильной группы при C-7 флавоноида, а значительный батохромный сдвиг (88 нм) добавлением  $\text{AlCl}_3$  означает присутствие свободного гидроксила при C-3 и C-5 того же агликона.

Вещество **2** гидролизуется 5 % раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  образуя агликон с т. пл. 275 – 278 °C, идентичный кемпферолу [2,29] и L-рамнозу. Подтверждением этого в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ) наблюдаются сигналы при  $\delta$  5.20 и 1.13, относящиеся соответственно к аномерному протону и протонам метила L-рамнозы. Кроме того, в спектре присутствуют резонансные линии при  $\delta$  8.09, 6.91, 6.72 и 6.45 протонов H-2 $^{\text{c}}$ , 6 $^{\text{c}}$ ; H-3 $^{\text{c}}$ , 5 $^{\text{c}}$ ; H-8 и H-6. Сравнительным анализом данных спектра ЯМР  $^1\text{H}$  с данными литературы, а также продуктами химического превращения, вещество **2** охарактеризовано как кемпферол -7-O- $\alpha$ -L-рамнопиранозид [91].

Вещество **3** – белые пластинки с т. пл. 52-53 °C, нерастворимые в воде, растворимые в хлороформе, бензоле. На ТСХ в системе петролейный эфир-диэтиловый эфир-уксусная кислота (84:14:1) с реактивами йода и 20 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в метаноле проявляется на уровне

достоверного образца пальмитиновой кислоты. ЯМР  $^1\text{H}$  спектр соответствует таковому пальмитиновой кислоты [92]. Вещество **3** охарактеризовано как пальмитиновая кислота.

Вещество **4** - также белые воскообразные пластинки, т. пл. 54-56 °С. Проба смешения с аутентичным образцом стеариновой кислоты депрессии т. пл. не показывает, дает аналогичные веществу **3** реакции с йодом и 20 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в метаноле. ЯМР  $^1\text{H}$  спектр соответствует таковому стеариновой кислоты [93]. Вещество **4** охарактеризовано как стеариновая кислота.

Вещество **5** - темно-красного цвета кристаллы, т. пл. 288-290 °С; М. м. 564.8 (масс-спектрометрически), соответствует формуле  $\text{C}_{40}\text{H}_{52}\text{O}_2$ . УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , нм: 462. ИК спектр,  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1600, 1500 ( $\text{C}=\text{O}$ , ароматического кольца), 800-700 ( $-\text{CH}-$ ). Дает характерные цветные реакции: добавлением эфирного раствора вещества над конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  образуется сине-фиолетовый цвет. Полиеновый характер пигмента подтверждается получением синей окраски с реагентом трихлорида сурьмы [94]. Исходя из полученных результатов, вещество **5** охарактеризовано как окисленный -  $\beta$ -каротин или кантаксантин [95].

Вещество **6** белый порошок, т. пл. 211-212 °С. М.м. 137.9 (масс-спектрометрически), соответствует формуле  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ . УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , нм: 256. С  $\text{FeCl}_3$  дает желтый осадок. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ) наблюдаются присутствие двух дублетов при 7.85 (2H, д,  $J=8.6$ ) и 6.80 (2H, д,  $J=8.6$ ) м. д., относящиеся к эквивалентным протонам Н-2, Н-6 и Н-3, Н-5 соответственно [96]. Анализом полученных данных и их сравнением с таковыми литературы, вещество **6** идентифицировано как п-гидрокси-бензойная кислота. Изучение других компонентов растения продолжается.

Все вещества из *A. falcatus* Lam. выделены и охарактеризованы впервые.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кемертелидзе Э.П., Алания М.Д., Шалашвили К.Г., Сагареишвили Т.Г., Кавтарадзе Н.Ш. Оригинальные лекарственные препараты флавоноидоносных растений Грузии. Тбилиси. изво «Национальная Академия наук Грузии,» 2016, 119с.
2. Алания Мери Дуруевна. Успехи химии вторичных метаболитов (Флавоноидов и циклоартанов) Астрагалов Флоры Грузии. Тбилиси. “Самшобло”, 2016, 349с.
3. Алания М.Д., Комиссаренко И.Ф., Кемертелидзе Э., П.Флавоноиды *Astragalus falcatus*. Сообщ. АН ГССР, т. 68, № 2, с. 357-360 (1972).
4. Алания М.Д., Шалашвили К.Г., Киколадзе В.С. Структура и биологическая активность некоторых триозидов кемпферола, *Растительные ресурсы*, Т. 24, вып. 1, с.13 (1988).
5. Шалашвили К.Г. Флавоноилы из *Trifolium hybridum* и *T. Ambiguum*, *Химия природ. соедин.*, № 5, с. 666 (1974).
6. Алания М.Д., Флавоноиды и циклоартаны астрагалов флоры Грузии, автореф. докт. дис., (1990), 42с.
7. Nukolov S.D., Elenge P.A., Panova D., Polyphenols lournées internationals. *Detude international conference Resumes*. Plovdiv, Bulgaria, A-29, (1981).
8. Качалов. А.А. Деревья и кустарники. *Лесная пром-сть*, Москва, (1970), 407с.
9. Kiliani H..Arch. d. *Pharmazie*, v.233, s.311, 1895 (Цит: Макаревич И.Ф, Кемертелидзе Э.П, Кисличенко С.Г, Затула В.В, Резниченко А.А, Колесников Д.Г, Ковалев И.П. Карденолиды и буфадиенолиды, Тбилиси, „*Мецниереба*“, (1975), 228с.
10. Сутиашвили М. Г. Кольрейтерий сапонин В из семян *Koelreuteria paniculata*. *Химия природ. соедин.*, № 1, с. 77( 2000).
11. Чирва В.Я., Кинтя П.К., Сосновский В.А. Тритерпеновые гликозилы *Koelreuteria paniculata*. Структура кольрейтерий сапонин А и В. *Химия природ. соедин.*, № 3,с.328 (1970).
12. Shinoda I. Uber die bei der reduction von Pflancentarbstotte entsprechenden farbreaction. *J.Pharm.Soc.Japan*, V. 48, p. 214 (1928).

- 13 Bryant E.F. A note on the differentiation between flavonoid glycosides and their aglycones. *J.Am.Pharm.Ass.Sci.*, V. 39, N 8, p. 480-482 (1950).
14. Сутиашвили М.Г, Алания М.Д. Флавоноиды *Melilotus officinalis*, *Химия природ. соедин.*, № 5, с. 673 (1999).
15. Afsar Rhan, Viqar U.Ahmad, Umar Farooq. Two New Acylated Flavonol Glycosides from the Roots of *Otostegia limbata*. *Hel.Chim.Acta*, V. 92, p. 731 (2009).
- 15a. Sutiashvili M.G, Alania M.D, Mshvildadze V.D, Skhirtladze A.V, Pichette A, and Lavoie S. Flavonoid and cycloartane glycosides from seeds of *Koeleria paniculata*. *Chemistry of Natural Compounds*, Vol. 49, № 2, pp. 395-397 (2013).
16. Алания М.Д, Гигошвили Т.И, Кавтарадзе Н.Ш, Lavoie Serge, Pichette Andre, Мшвилдадзе В.Д. Циклоцефалогенин и циклогалегигенин из *Astragalus caucasicus*. *Химия природ.соедин.* № 3, с. 299-300 (2007).
17. Алания М.Д, Исаев М.И, Горовиц М.Б, Кемертелидзе Э.П. Абубакиров Н.К. Тритерпеновые гликозиды *Astragalus* и их генины. *Химия природ.соедин.*, № 4, с. 477 (1984).
18. Ибрагимов Ф.И, Ибрагимова В.С. Основные лекарственные средства Китайской медицины. М. из-во «Медгиз», с. 53-54 (1960).
19. Higuchi R, Miyahara K, Kawasaki T. Seeds saponins of *Akebia quinata*. I. Hederagenin 3-O-glycosides. *Chem.Pharm.Bull.*, V.20, N 9, p. 1935-1939 (1972).
20. Fujita M., Itokawa H., Kumekawa Y. Constituents of Clematis and *Akebia subspecies*. II. Saponins isolated from the stem of *Akebia quinata*. Tokyo, Japan. *Yakugaku Zasshi*, V. 84, N 2, p. 194-198 (1974).
21. Higuchi R, Kawasaki T. Pericarp saponins of *Akebia quinata* Decne. II. Arjunolic and norarjunolic acids and their glycosides. *Chem.Pharm.Bull.*, V.24, N 6, p. 1314-23 (1976).
22. Мшвилдадзе В.Д, Деканосидзе Г.Е, Кемертелидзе Э.П, Шашков А.С. Минорные гликозиды *Hedera colchica*. Строение гедераколхизидов А и С. *Биоорганическая химия*, т.19, № 10, с.1001-1007 (1993).
23. Mshvildadze V, Kunert O, Dekanosidze G, Kemertelidze, E, Haslinger.E. Arjunolic acid derivative glycoside from the stems of *Hedera colchica*. NMR and LC-MS chara. *Химия природ. соедин.* № 6, p. 361-363 (2004).

24. Martinet A, Ndjoko K, Terreaux C, Martson A, Hostettman K, Schuz Y. NMR and LC-MS characterization of two minor saponins from *Ilex paraguariensis*. *Phytochemical Analysis*. pp. 1248-52 (2001).
25. Srivastava S., Gupta M. M, Verma R. K, Singh S. C, Kumar S. A. New oleanolic acid saponin from *Achyranthus aspera*. *J.Indian Chem. Soc.*, V.79, N 3, p. 286-288 (2002).
26. Tschesche R, Smidt W, Wulff G. Reindarstellung und structuremittlung der saponine des E feus (*hedera helix* L.) *Z. Naturforsch.*, 20, p. 708 (1965).
27. Каримов Р.Ж, Умарова Р.У, Саатов З, Левкович М.Г, Абдуллаев. Н.Д. Тритерпеновые гликозиды *Tragacantha* и их генины. Циклостипулозиды А и В из *Tragacantha stipulosa*. *Химия природ.соедин.*, № 5, с. 670 (1998).
28. Kizu H, Tomimori T. Studies on the Constituents of *Clematis* Species. III. On the Saponins of the Root of *Clematis chinensis* OSBECK. (3). *Chem.Pharm.Bull.*, 28C, p. 3555 (1980).
29. Алания М, Кемертелидзе Э, Комиссаренко Н. Флавоноиды рода *Astragalus* L. Флора Грузии, Мецниереба, Тбилиси , 52 с, (2002).
30. Алания М.Д, Комиссаренко Н.Ф, Кемертелидзе Э.П. Рутин из *Hedera colchica*, *Химия природ. соедин.*, № 4, 531 (1971).
31. Флора Грузии, т.12, *Мецниереба*, Тбилиси, (1999), 398с.
32. Agababyan E.Yu, Arutyunyan L.S, Mnatsakanyan V.A, Gach-Baitt E, Radich L. Iridoids of *Verbascum georgicum*. *Chem. Nat. Compd.*, V.18, p. 412 (1982).
33. Agababyan E.Yu, Arutyunyan L.S, Mnatsakanyan V.A. Iridoid glycosides of *Verbascum laxum*. *Chem. Nat.Comp.*, N 2, p. 75 (1987)
34. Лубсандоржиева П. Б. Химия растительного сырья. с. 101 (2008).
35. Gvazava L. N, Kikoladze V. S. Orobanchoside and flavonoids from *Verbascum phlomoides* and *V. densiflorum*. *Chem. Nat. Compd.*, V. 47, p. 991 (2012).
36. Irem I. Tatli, Ikhlas A. Khan, Zeliha S. Akdemi. Acylated Iridoid Glycosides from the Flowers of *Verbascum lasianthum* Boiss. ex Benth. *Z. Naturforsch.*,V. 61, p. 1183 (2006).
37. Tuzlaci E, Erol M.K. Turkish folk medicinal plants. Part II: Eğirdir (Isparta). *Fitoterapia*. N 70, p. 593 (1999).



38. Bianco A, Guiso M, Iavarone C, Passacantill P, Trogolo C. Iridoids XXIX – Sinuatol (6-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-aucubin) from *Verbascum Sinuatum*. *Planta Med.*, V. 41, p. 75-79 (1981).
39. Bianco A, Guiso M, Iavarone C, Passacantill P, Trogolo C. Isolation of Aucubigenin and its Acid-catalyzed Rearrangemet. *Tetrahedron*, V. 33, № 8, p. 847 (1977).
40. Trian Jinfeng, Yi Xiaoli, Yanhong Shang, Yafei De, Kai He, Xuegang Li, Preparative isolation and purification of harpagoside and angroside C from the root of *Scrophularia ningpoensis* Hemsley. by high-speed counter-current chromatography. *J. Sep. Sci*, V. 35, p. 2659 (2012).
41. Ultriike W. Arnold, Zidort Christian, Ernsi P, Ellmerer, Stuppner Hermann. Iridoid and Phenolic Glycosides from *Wulfenia carinthiaca*. *Z. Naturforsch.*, V. 57, p. 969 (2002).
42. Komissarenko N.F, Sheremet I.P. Derkach A.I, Pakaln D.A. Stachyflaside from *Stachys inflata* and *St. atherocalyx*. *Chem. Nat. Compd*, N. 12, p. 88 (1976).
43. Донев И.И., Маричкова Л.М., Пасков Д.С., Нинова П.И. Количество наелементине Se, Cr, Rb, Fe, Cj, Br, Na иК. Във вида *Astragalus alopecuroides* L. (класицевидно клинавче) от сем. Leguminosae, определени по недоструктивния метод на неутронно-активациония анализ *Фармация*. Т. 26, № 6. с. 34-36 (1976).
44. Алания М.Д., Кемертелидзе Э.П., Моисцрапишвили М.Г., Гедеванишвили М.Д., Сихарулидзе И.С. Способ получения средств, стимулирующих лейкопоз: А.с.1367195 СССР. (1987).
45. Алания М.Д., Анели Дж.Н. Химический анализ некоторых видов рода астрагала флоры Грузии. *Изв. АНГрузии. Сер. Биол.* (приложение). с. 213-219 (1988).
46. Spallholz J.E. On the nature of selenium toxicity and carcinostatic activity . *J. Art. Rew. Acad. Free Radic. Biol. Med.* Vol. 17, N 1. p. 45-64 (1994).
47. Алания М.Д., Сутиашвили М.Г., Мачавариани М.Ш., Меунаргия Н.В., Гвахария В.Г. Элементный состав надземной части некоторых видов *Astragalus* L. Флоры Грузии // *Раст. Ресурсы*. Т. 37. Вып. 4, с. 89-92 (2001).
48. Кемертелидзе Э. П., Сыров В. Н., Алания М. Д., Кавтарадзе Н. Ш., Хушбаткова З. А. Химический состав и фармакологическая активность листьев *Pueraria hirsuta* L., произрастающей в Грузии // *Хим. Фармац. Журн.* № 6, с. 28-31 (2008).
49. Гринкевич И.И. Биологическая роль микроэлементов // *Фармация*. № 1, с. 83-87(1967).

50. Маричкова Л.М., Донев И.И., Пасков Д.С., Нинова П.И. Количество на элементине Se, Cr, Rb, Fe, Co, Br, Na и K във вида *Astragalus alopecuroides* L.(класицевидно клинавче) от семейство Leguminosae, определени по неструктивния метод на неутронно-активационния анализ // *Фармация*. Т. XXVI, № 6, с. 34-36(1976).
51. Мониава И.И., Кемертелидзе Э.П., Микаберидзе К.Г., Чхеидзе А.Н., Асатиани В.С., Бокучава М.А. Способ получения фенольных соединений: А. С. № 305890. Бюл. № 17. (1971).
52. Мониава И.И. Фитохимическое исследование представителей рода *Onobrychis Adans.* флоры Грузии: Автореф. Дис. Канд. Фарм. Наук. Тбилиси (1975).
53. Алания М.Д. Флавоноиды *Hedysarum caucasicum* и *H. sericeum* // *Химия природ. Соедин*, № 5. с. 646 (1983).
54. Прайс В. Аналитическая атомно-адсорбционная спектроскопия. М. : “Мир“ (1976).
- 54а. Гречный И.А.”Полный справочник лекарственных трав и целительных сборов”, Харьков, Клуб семейного досуга, 78 с. (2013).
55. Мамедова Р.П., Исаев М.И. Тритерпеноиды растений *Astragalus* // *Химия природ. соедин*, № 4, с. 257-293 (2004).
56. Harborne J.B, Mabry T.J, Mabry H. The flavonoids. London, New-York, Chapman and Halle, (1975), 1204p.
57. Алания М.Д, Кавтарадзе Н.Ш, Бассарело К, Схиртладзе А.В, Пицца К. Флавоноидные гликозиды *Astragalus galegiformis*. *Химия природ. соедин*, № 6, с. 681-685 (2006).
58. Краснов Е.А, Ралдугин В.А, Шилова И.В, Авдеева Е.Ю. Phenolic compounds from *Filipendula ulmaria*. *Химия природ. соедин*, N 2, с. 122 (2006).
59. Chaurasia N, Wichil., M. Flavonol glykoside aus *Urtica dioica*. *Planta Med.*, V. 53, № 5, pp. 432-434 (1987).
60. Зайцев В.Г, Фурса Н.С, Беляева Л.Е. Оксикумарины и флавоноловые 7-монорамнозиды *Sedum caucasicum*, *Химия природ. соедин*, № 4, с. 527 (1983).
61. EllNain-Wojtaszek M, Kowalewski Zgzislaw. *Dissert. Pharm. Pharmac.* V. 23, N 6, p. 585 (1971).

62. *Rastitelnie resursi* [in Russian], V. 4, Leningrad, «Nauka», (1988), 357 pp.
63. Chien-Hsing Leu, Chia-Ying Li, Xinsheng Yao, Tian-Shung Wu. Constituents from the Leaves of *Phellodendron amurense* and Their Antioxidant Activity *Chem. Pharm. Bull.*, V. 54, N 9, p. 1308-1311 (2006).
64. Chiu Chih-Yang, Li Chia-Ying, Chiu Chao-Chen, Niwa Masatake, Kitanaka Susumu, Gangaiah Damu Amooru, Lee E-Jian, Wu Tian-Shung. Constituents of Leaves of *Phellodendron japonicum Maxim.* and Their Antioxidant Activity *Chem. Pharm. Bull.*, V. 53, N 9, pp. 1118-1121 (2005).
65. Wu Tian-Shung, Hsu Meei-Yu, Kuo Ping-Chung, Sreenivasulu B, Damu A. G, Su Chung-Ren, Li Chia-Ying, Chang Hsien-Chang. Constituents from the Leaves of *Phellodendron amurense* var. *wilsonii* and Their Bioactivity. *J. Nat. Prod.*, V. 66, pp. 1207-1211 (2003).
66. Alania M. D, Shalashvili K. G., Bakuridze A. J, Sutiashvili M. G. in: *Study of biologically active compounds from plant and mineral raw materials of Georgia. Collection of scientific works*, [in Georgian], Tbilisi, V. 2, N 17, p. 14 (2010).
67. Mabry T. J, Markham K. R, Thomas M. B. *The systematic identification of flavonoids*, "Springer-Verlag», Berlin-Heidelberg-New-York (1970), 354 p.
68. Sagareishvili T. G, Tsitsishvili V.G. Enantiomer of micranthoside. *Chemistry of Nat. comp.*, V. 42, N 4, p. 419 – 421 (2006).
69. Ji Ma, Shannon H. Jones, Sidney M. Hecht, A Dihydroflavonol Glucoside from *Commiphora Africana* that Mediates DNA Strand Scission. *Chem. of Nat. Prod.*, V. 68, p. 115-117 (2005).
70. Бандюкова В. А. Распространение флавоноидов в некоторых семействах высших растений. *Растит. ресурсы*, сообщ. 4, сем. *Rutaceae*, вып. 6, № 1-2, с. 284 (1970).
- 71 Alaniya M. D., Isaev M. I, Gorovits M. B, Abdullaev N. D, Kemertelidze É. P, Abubakirov N. K. Triterpene glycosides of *Astragalus* and their genins. XVI. Cyclogaleginosides A and B from *Astragalus galegiformis*. *Chemistry of Nat. Comp.*, V. 20, N 4, p. 451-454 (1984).
72. Alaniya M. D, Gigoshvili T. I, Kavtaradze N. Sh. Cyclogaleginoside D from *Astragalus galegiformis* stems. *Chemistry of Nat. Comp.*, V. 42, N 3, p. 310-312 (2006).

73. Isaev I. M, Mamedova R. P, Agzamova M. A., Isaev M. I. Triterpene glycosides from *Astragalus* and their genins. LXXV. Sterols and triterpenoids from *Astragalus orbiculatus*. *Chemistry of Nat. Comp*, V. 43, N 3, p. 358-359 (2007).
74. Agraval P. K, Rastogi R. P.  $^{13}\text{C}$  NMR Spectroscopy of Flavonoids. *Heterocycles*, V. 16, N 12, p. 2181-2236 (1981).
75. Alaniya M. D, Kavtaradze N. Sh, Faure R, Debrauwer L. Cycloascauloside b from *Astragalus caucasicus*. *Chemistry of Nat. comp.*, V. 44, № 3, p. 324-326 (2008).
76. Onoja E, Ndukwe I. G. Isolation of oleanolic acid from chloroform extract of *Borreria stachydea* [(DC) Hutch. and Dalziel] *J. Nat. Prod. Plant Resour.* V.3, N 2, p. 57-60 (2013).
77. Seebacher W, Simic N. Weis R, Saf R, Kunert O. Complete assignments of  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR resonances of oleanolic acid,  $18\alpha$ -oleanolic acid, ursolic acid and their 11-oxo derivatives. *Magn. Reson. Chem.*, N 41, p. 636-638 (2003).
78. Svechnikova A. N, Umarova R. U, Abdullaev N. D, Gorovits M. B, Gorovits T. T, Abubakirov N. K. Triterpene glycosides of *Astragalus* and their genins. XIII. The structure of cycloversioside H — A triglycoside from *Astragalus sieversianus*. *Chemistry of Nat. Comp.*, V.19, N 4, p. 432-434 (1983).
79. Jinlan Wang, Hongmei Xu, Li Weihong, Hua Zhun, Zhan Shujun., Studies on chemical constituents of *Astragalus dahuricus*. *Zhongguo Zhongyao Zazhi*, V. 33, N 4, p. 414-416 (2008).
80. Алания М. Д, Сутиашвили М. Г, Кавтарадзе Н. Ш, Схиртладзе.А. В. Химические компоненты *Astragalus falcatus* Lam., произрастающей в Грузии. *Химия природ. соедин*, N 6, с. 1018-1019 (2017).
81. Алания М. Д, Кавтарадзе Н. Ш, Шалашвили К. Г, Сагареишвили Т. Г, Анели Дж. Н, Сутиашвили М.Г, Чурадзе М.Б. Предварительное исследование некоторых растений, произрастающих в Грузии на содержание биологически активных соединений. *Сб. научных трудов института фармакохимии: изучение биологически активных соединений из растительного и минерального сырья Грузии*, Тбилиси, «Басиани», вып. 1, № 17, с. 45-57 (2009).
82. Шалашвили К. Г, Сутиашвили М. Г, Сагареишвили Т. Г, Кавтарадзе Н. Ш, Анели Дж. Н, Чурадзе М. Б, Алания М. Д. Предварительное исследование некоторых растений, произрастающих в Грузии на содержание биологически активных соединений. *Вестник национальной академии наук Грузии, сер. химическая*, т. 40, № 2-3, с. 202-207 (2014).

83. Растительные ресурсы СССР. Цветковые растения, их химический состав, использование. Санкт-Петербург, «Наука», 1991, 197с.
84. Navarro E, Alonso S, Rodrigues R, Trujillo S, Boada S. Diuretic action of an aqueous extract of *Lepidium latifolium* L. *Journal of Ethnopharmacolog.* V. 41, N 1-2, p. 65-69 (1994).
85. Kaur Tarandeep, Hussain Khadim, Koul Sushma, Vishwakarma Ram, Vyas Dhiraj. Evaluation of nutritional and antioxidant status of *Lepidium latifolium* Linn.: f novel phytofood from ladakh. *Plos One Thenth Anniversary*, 2013 <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0069112>.
86. Шалашвили К. Г, Кемертелидзе Э. П. Флавоноиды клеверов – *Trifolium* L. флоры Грузии. *Изв. АН ГССР*, N 6, с. 388-392 (1985).
87. Baczek K, Kosakowska O, Prybyl J, Weglarz. Z. Accumulation of phenolic compounds in the purple Betony herb (*Stachys officinalis* L.) originated from cultivation. *Herba Polonica*, V. 62, N 2, p. 7-15 (2016).
88. Гигошвили Т. И, Алания М. Д. Флавоноиды и циклоартаны в остатках прерапата фларонина. (на грузинском языке). *Известия АН Грузии, серия химическая*, V. 22, N 1-4, с. 176-178 (1996).
89. Алания М. Д. Циклогалегинозид А из *Astragalus falcatus* // *Изв. АН ГССР, серия химическая*, Т. 14, № 1, с. 73-74 (1988).
90. Mouffok S., Haba H, Lavaud C, Long C, Benklhaled M. Chemical constituents of *Centaurea omphalotricha* Coss. & Durieu ex Batt. & Trab. *Rec. Nat. Prod.*, V. 6, N 3, p. 292-295 (2012).
91. Алания М. Д. Спектральный анализ флавоноидов и циклоартанов (на грузинском языке), Тбилиси, «Кори» (2005), 207 с.
92. Biological magnetic resonance data bank, bmse000590
93. Biological magnetic resonance data bank, bmse000485
94. Saperstein S, Starr M. P. The ketonic carotenoid canthaxanthin isolated from a colour cutant of *Corynebacterium michiganese*. *Biochem. Journal*, V. 57, N 2, p. 273-275 (1954).
95. Czygan F. C. Canthaxanthin als Sekundar-Carotinoid einiger Grunalgen. *Experientia*, V. 20, N 10, pp. 573-574 (1964).

96. Cho J. Y, Moon J. H, Seong K. Y, Park K. H. Antimicrobial Activity of 4-Hydroxybenzoic Acid and *trans* 4-Hydroxycinnamic Acid Isolated and Identified from Rice Hull. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* V. 62, N 11, p. 2273-2276 (1998).

97. Алания М.Д, Сутиашвили М.Г, Шалашвили К.Г, Схиртладзе А.В, Мшвилдадзе В.Д, Pichette A. Иридоидные гликозиды из клрней *Verbascum laxum*. *Химия природ. соедин*, № 5, с. 731-733 (2014).

98. Алания М. Д, Кавтарадзе Н. Ш, Схиртладзе А. В, Сутиашвили М. Г, Кемертелидзе Э. П. Флавоноидные гликозиды цветков *Sisymbrium officinale* и *Diplotaxis muralis*, произрастающих в Грузии. *Химия природ. соедин.*, № 2, с. 281-282 (2012).

მარინა სუთიაშვილის შრომების სია

1. Алания М.Д., Деканосидзе Г.Е., Турабелидзе Д.Г., Сутиашвили М.Г., Анели Дж.Н., Кемертелидзе Э.П. „Предварительный фитохимический анализ растений флоры Грузии на содержание некоторых биологически активных соединений“. *Сборник трудов „Биологически активные вещества флоры Грузии“*. выпуск 16. Мецниереба, Тбилиси, с. 10-51 (1987).
2. Сутиашвили М.Г. “Исследование тритерпеновых гликозидов Центеллы азиатской и щитолистника ветвеветкового”. *Тезисы докладов XXXII научной конференции*. “Мецниереба”, Тбилиси, с. 13-14 (1989).
3. სუთიაშვილი მ.გ. აზიური ცენტელას და დატოტვილყვავილოვანი ჰიდროკოტილეს ტრიტერპენული გლიკოზიდების გამოკვლევა. *ახალგაზრდა ქიმიკოსთა რესპუბლიკური კონფერენცია*. თბილისი, „მეცნიერება“, გვ. 119 (1989).
4. Сутиашвили М.Г. “Исследование тритерпенового состава *Plex colchica*” – *X молодежная конференция по синтетическим и природным фармакологически активным соединениям*. Тезисы докладов. Изд. АН Арм. ССР. Ереван, с. 83 (1990).
5. სუთიაშვილი მ.გ. ”*Melilotus officinalis* და *Koelreuteria paniculata* -ს ფლავონოიდები “. *XXXVIII სამეცნიერო კონფერენცია*. „მეცნიერება“, თბილისი, გვ. 7-8 (1999).
6. Сутиашвили М.Г., Алания М.Д. “Флавоноиды *Melilotus officinalis*”. *Химия природ. соедин*, № 5, с. 673-674 (1999).
7. Сутиашвили М.Г. “Кольрейтерий сапонин В из семян *Koelreuteria paniculata*”. *Химия природ. соедин*, № 1, с. 77 (2000).

8. Алания М.Д., Сутиашвили М.Г., Мачавариани М.М., Меунаргия Н.В., Гвахария В.Г. Элементный состав надземной части некоторых видов *Astragalus* l. флоры Грузии. *Растительные ресурсы*, вып. 4, с. 89-92 (2001).
  
9. Mshvildadze V., Elias R., Faure R., Sutiashvili M., Dekanosidze G., Balansard G. Chemical constituents of Possible Antihelmintic Preparation from the leaves of *Hedera colchica*. *Bulletin the Georgian Academy of Sciences*. 165, №1, pp. 68-69 (2002).
  
10. Alania M.D., Kavtaradze N.Sh., Kobakhidze K.B., Gigoshvili T.I., Sutiashvili M.G., Iarosh E.A., Kemertelidze E.P. "Polyphenol compounds of some plants of Georgian flora". // *XXI International conference on Polyphenols (JIEP)*, Maroco, Semilalia, 9-12 september (2002).
  
11. Tabidze B., Tabatadze N., Mshvildadze V., Sutiashvili M., Elias R., Canlet C., Dekanosidze G., Balansard. A Triterpenoid glycoside from the tubers of *Cyclamen adzhaticum* Pobed. *Georgian chemical journal*, 4(2), pp. 157-160 (2004).
  
12. ტაბიძე ბ, სულაქველიძე ც, ზვიადაძე ლ, სუთიაშვილი მ. „*Cyclamen adzhaticum* Pobed-ის ტრიტერპენული საპონინები“. *XXXXI სამეცნიერო კონფერენციის თეზისები. ი.ქუთათელაძის სახ.ფარმაკოქიმიის ინსტიტუტი*. თბილისი, გვ. 13-14 (2004).
  
13. Tabidze B, Tabatadze N, Zviadadze L, Sutiashvili M, Elias R, Faure L .Balansard G, Kemertelidze E. New triterpene glycoside from the tubers of *Cyclamen adzhaticum* Pobed. *Georgian chemical journal*. V.5, N 4, pp. 381-385 (2005).
  
14. სხირტლაძე ა, სუთიაშვილი მ, ბოსტოლანაშვილი მ, დეკანოსიძე გ. „ყოჩივარდას ტუბერების, ჩაის და ცხენის წაბლის თესლების კანის ფენოლური შენაერთები“. *საქართველოს ქიმიური ჟურნალი*. ტ. 6, № 3, გვ.319-322 (2006).



15. Сутиашвили М, Ярош Э, Лавуа С, Пишет А, Мшвилдадзе В. “Тритерпеновые гликозиды листьев *Akebia quinata* Despe., культивируемой в Грузии”. *Химический журнал Грузии*, т. 6, № 5, с. 546-547 (2006).
16. ხოსიტაშვილი ვ, ხოსიტაშვილი ლ, მინდიაშვილი ნ, ჩახუნაშვილი გ, სუთიაშვილი მ. რადიოპროტექტორული თვისებების მქონე ფენოლური ნაერთებით მდიდარი მცენარეების შერჩევა და მათი გამოყენება პარასამკურნალო პრეპარატების მისაღებად. *საქართველოს სოფლის მეურნეობის მეცნიერებათა აკადემიის მოამბე*. N 21, გვ. 250-253 (2007).
17. Алания М.Д, Кавтарадзе Н.Ш, Гигошвили Т.И, Кобахидзе К.Б, Сутиашвили М.Г, Кемертелидзе Э.П. “Полифенолы и циклоартаны некоторых растений флоры Грузии”. *II международная научная конференция “Химия, технология и медицинские аспекты природных соединений”*. Казахский национальный университет им. Аль-фараби АО “научно-производственный центр фитохимия”. Алматы, Казахстан, 10-13 октября, с. 189 (2007).
18. Сутиашвили М.Г, Алания М.Д, Схиртладзе А.В, Кемертелидзе Э.П. Тритерпеновый гликозид и флавоноиды из листьев *Akebia quinata*. *Химия.природ. соедин*, № 3, с. 321 (2008).
19. ხოსიტაშვილი ვ, ხოსიტაშვილი ლ, მინდიაშვილი ნ, ჩახუნაშვილი გ, სუთიაშვილი მ. ანტიოქსიდანტური აქტივობის მქონე მცენარეთა ნაკრების ქიმიური შესწავლა. *საქართველოს ქიმიური ჟურნალი*. თბილისი, ტ. 8, № 2, გვ. 184-185 (2008).
20. Явич П.А, Хоситашвили В.Л, Чурадзе Л.И, Рухадзе Т.А, Кахетелидзе М.Б, Маградзе К.В, Хоситашвили Л.В, Сутиашвили М.Г, Гетия М.З. К дефициту железа и иода в организме человека. *Радиологические и агроэкологические исследования*. т. VI, Тбилиси, с. 210-216 (2009).
21. ალანია მ, შალაშვილი ქ, სუთიაშვილი მ. კორპის ხის ქიმიური შესწავლა. *XLIII სამეცნიერო კონფერენცია*, თბილისი (2009).

22. Алания М.Д, Кавтарадзе Н.Ш, Шалашвили К.Г, Сагареишвили Т.Г, Анели Дж.Н, Сутиашвили М.Г, Чурадзе М.В. Предварительное исследование некоторых растений, произрастающих в Грузии на содержание биологически активных соединений. *Сборник научных трудов института фармакохимии*, Тбилиси, Национальная Академия Наук Грузии, выпуск 1(17), с. 45-57 (2009).
23. Хоситашвили В.Л, Абзианидзе Д.А, Хоситашвили Л.В, Сутиашвили М.Г. “Разработка технологии комплексной экстракции коры и древесины дуба обыкновенного”. *Сборник научных трудов института фармакохимии*, выпуск 1(17), с. 96-100 (2009).
24. Бакуридзе А. Д, Алания М. Д, Шалашвили К. Г, Сутиашвили. М. Г. Биологически активные соединения *Phellodendron Lavalleyi* и *Akebia quinata*, произрастающих в Грузии. Ташкент, *Конференция „Актуальные проблемы химии природных соединений Узбекистан* (2009).
25. ალანია მ, ანელი ჯ, შალაშვილი კ, სუთიაშვილი მ, ქავთარაძე ნ. საქართველოში მოზარდი შავი თუთის ფოთლების წინასწარი ფიტოქიმიური ანალიზი. *საერთაშორისო სამეცნიერო ტექნიკური კონფერენცია. გარემოს დაცვა და მდგრადი განვითარება, ტექნიკური უნივერსიტეტი*. გვ. 302-304 (2010).
26. სიჭინავა მ., სუთიაშვილი მ.ფშნის ეკალის ფესვების მეორეული მეტაბოლიტები. *ი.ქუთათელაძის ფარმაცოქიმიის ინსტიტუტი, ახალგაზრდა მეცნიერ თანამშრომელთა კონფერენცია*. თბილისი, გვ. 7-9 (2010).
27. Алания М.Д, Сагареишвили Т.Г, Кавтарадзе Н.Ш, Шалашвили К.Г, Сутиашвили М.Г, Гвазава Л.Н, Дадешидзе И.А, Кемертелидзе Э.П. Биологически активные вторичные метаболиты растений флоры Грузии. *VIII Всероссийская конференция с международным участием*. Уфа, Россия, 6-8 апреля, с. 93-94 (2010).

28. Сутиашвили М, Алания М.Д, Кавтарадзе Н.Ш. Минеральный состав листьев некоторых видов семейства *Fabaceae* флоры Грузии. *Растительные ресурсы*, Санкт-Петербург, Наука, вып. 3, с. 86-90 (2010).
29. Сичинава М.Б, Алания М.Д, Сутиашвил М.Г, Анели Дж.Н.  $\alpha$ -оноцерин из корней *Opopis argensis*, произрастающей в Грузии. *Сборник научных трудов института фармакохимии*. Тбилиси, Национальная Академия Наук Грузии. вып. 2(17), с. 7-9 (2010).
30. ალანია მ, შალაშვილი ქ, ბაკურიძე ა, სუთიაშვილი მ. კორპის ხის – *Phellodendron lavalleyi* Dode. - ფოთლების წინასწარი ქიმიური გამოკვლევა. *ფარმაკოქიმიის ინსტიტუტის შრომათა კრებული*, გვ. 14-18 (2010).
31. ღვალაძე გ, კანდელაკი ა, ალანია მ. შალაშვილი ქ, ქავთარაძე ნ, საღარეიშვილი თ, სუთიაშვილი მ. რეჰანის (*Ocimum basilicum* L.) ნედლეულისა და კვების მრეწველობის საღებავის ტექნოქიმიური კონტროლი, ფიტოქიმიური და ფარმაკოლოგიური კვლევის შედეგები. *ნოვაცია, პერიოდული სამეცნიერო ჟურნალი*, N 7. ქუთაისი, გვ. 75-80 (2010).
32. ალანია მ.დ, შალაშვილი ქ.გ, ქავთარაძე ნ.შ, საღარეიშვილი თ.გ, სუთიაშვილი მ.გ. ბიოლოგიურად აქტიური ნივთიერებები საქართველოს ფლორის ზოგიერთ სახეობებში. *V რესპუბლიკური კონფერენცია “ბუნებრივი და სინთეზური ბიოლოგიურად აქტიური ნივთიერებები”*, 30 მარტი, თბილისი, გვ.49-50 (2010).
33. Алания М.Д, Кавтарадзе Н.Ш, Шалашвили К, Сагареишвили Т.Г, Сутиашвили М.Г, Алания М.Д. Антиоксидантная активность фенольных соединений видов флоры Грузии. *Международная конференция „Биоантиоксиданты“*, Москва, с. 14-15 (2010).
34. Alania M.D, Kavtaradze N.Sh, Shalashvili K.G, Sagareishvili T.G, Sichinava M.B, Apakidze Z.Z, Sutiashvili M.G. Study of some plants for containing biologically active compounds of Georgian flora. *1th I International symposium on secondary metabolites: Chemical, Biological and Biotechnological properties*. Pamukkale University Departments of Biology . 12-15 September, Denizli. Turkiye (2011).

35. Alania M.D, Kavtaradze N.Sh, Shalashvili K.G, Sagareishvili T.G, Sichinava M.B, Apakidze Z.Z, Sutiashvili M.G. Biologically active compounds from some plants of Georgian flora. *9<sup>th</sup> International symposium on the chemistry of natural compounds*. Urumqi Xinjiang China. October 16-19, pp. 30-31 (2011).
36. Sutiashvili M, Alania M, Skhirtladze A, Mshvildadze V, Kemertelidze E. The chemical structure of triterpene glycosides from *Akebia quinata* introduced in Georgia. *2<sup>nd</sup> International conference on organic chemistry "Advances in Heterocyclic Chemistry"*, September 25-27, Tbilisi, Georgia, p.196 (2011).
37. Алания М.Д, Кавтарадзе Н.Ш, Схиртладзе А.В, Сутиашвили М.Г. Флавоноидные олигозиды *Astragalus falcatus* флоры Грузии. *Химия природ. соедин*, № 3, с. 337-341 (2011).
38. Алания М.Д, Кавтарадзе Н.Ш, Схиртладзе А.В, Сутиашвили М.Г, Кемертелидзе Э.П. Флавоноидные гликозиды цветков *Sisymbrium officinale* и *Diplotaxis muralis*, произрастающих в Грузии. *Химия природ. соедин*, №2, с. 281-282 (2012).
39. ალანია მ., შალაშვილი კ., საღარეიშვილი თ., სუთიაშვილი მ. სიჭინავა მ.საქართველოს ფლორის პარკოსანთა ოჯახის ზოგიერთი სახეობის ფენოლური ნაეთები. *თბილისის სახელმწიფო სამედიცინო უნივერსიტეტის და იოველ ქუთათელაძის ფარმაცოქიმიის ინსტიტუტის სამეცნიერო შრომათა კრებული*, XLVI, თბილისი, გვ.121-124 (2012).
40. Алания М, Шалашвили К.Г, Кавтарадзе Н.Ш, Сагареишвили Т.Г, Сутиашвили М.Г. Фенольные соединения некоторых расткеий флоры Грузии: структура, физико-химические свойства, биологическая активность. *VIII Международный симпозиум „Фенольные соединения : Фундаментальные и прикладные аспекты“*. Москва (2012).

41. Сичинава М.В., Сутиашвили М.Г., Алания М.Д. Химический состав *Ononis arvensis* флоры Грузии. II Международная Научно-практическая конференция „Актуальные Вопросы Медицины“. Баку, Азербайджан, с. 120-121 (2013).
42. Апакидзе З.З., Кавтарадзе Н.Ш., Сутиашвили М.Г., Алания М.Д. Химический состав и биологическая активность *Astragalus bungeanus* Boriss. II Международная Научно-практическая конференция „Актуальные Вопросы Медицины“, Баку (2013).
43. Сутиашвили М.Г., Алания М.Д., Мшвилдадзе В.Д., Схиртладзе А.В., Pichette A., Lavoie S. Флавоноидные и циклоартановые гликозиды семян *Koelreuteria paniculata*. Химия природ.соедин. 2013, № 2, с. 333-334. (Chemistry of Natural compounds. Springer, vol. 49, N 2, May, pp. 395-397) (2013).
44. Алания М.Д., Шалашвили К.Г., Сагареишвили Т.Г., Кавтарадзе Н.Ш., Сутиашвили М.Г. Изучение антиоксидантной активности фенольных соединений некоторых видов флоры Грузии. *Georgian Medical News*, Tbilisi State Medical University, Tbilisi-New-York, № 9 (222), pp. 69 – 72 (2013).
45. Алания М.Д., Шалашвили К.Г., Кавтарадзе Н.Ш., Сагареишвили Т.Г., Сутиашвили М.Г., Малания М.А. Изучение антиоксидантной активности фенольных соединений в некоторых видах растений флоры Грузии. Международная Научно-практическая конференция “Свободные радикалы и антиоксиданты в жимии, биологии и медицине”, Новосибирск (2013).
46. Alania M.D, Shalashvili K.G, Sagareishvili T.G, Kavtaradze N.Sh, Sutiashvili M.G. The vegetation of Georgia – A potential source of therapeutic drugs. X International Symposium on the chemistry of Natural Compounds, November 21-23, Tashkent-Bukhara. p.260 (2013).
47. Алания М.Д., Шалашвили К.Г., Кавтарадзе Н.Ш., Сагареишвили Т.Г., Сутиашвили М.Г., Кемертелидзе Э.П. Лечебные препараты фенольных соединений растений флоры Грузии. Международная конференция „Пути развития биотехнологии в Туркменистане“, 20-21 ноября, Ашхабад (2013).

48. Сутиашვიდი М.Г, Алания М.Д, Шалашვილი К.Г, Мшვილდაძე В.Д, Схирტლადзе. А.В. Химические компоненты семян *Koelreuteria paniculata* Laxm. მეორე სამეცნიერო კონფერენცია “ბუნებრივი და სინთეზური ბიოლოგიურად აქტიური ნივთიერებები. 25-26 ნოემბერი, გვ. 127, თბილისი, (2013).
49. Сичинава М, Апакидзе З, Сутиашვილი М. Химические компоненты *Ononis arvensis* и *Astragalus bungeanus* флоры Грузии. მეორე სამეცნიერო კონფერენცია “ბუნებრივი და სინთეზური ბიოლოგიურად აქტიური ნივთიერებები. 25-26 ნოემბერი, თბილისი, გვ. 130 (2013).
50. ალანია მ.დ, შალაშვილი ქ.გ, საღარეიშვილი თ.გ, ქავთარაძე ნ.შ, სუთიაშვილი მ.გ, ანელი ჯ.ნ. ფენოლური ნაერთების გავრცელების თავისებურება საქართველოს ფლორის მცენარეებში. *ექსპერიმენტული და კლინიკური მედიცინა*, № 3, გვ. 89-92 (2014).
51. ალანია მ., შალაშვილი ქ., საღარეიშვილი თ., ქავთარაძე ნ., სუთიაშვილი მ. საქართველოს ფლორის ზოგიერთი სახეობის მეორეული მეტაბოლიტები: ფუნდამენტური და გამოყენებითი ასპექტები. *სახელმწიფო სამედიცინო უნივერსიტეტის სამეცნიერო შრომათა კრებული*, გვ. 58-62 (2014).
52. .Сичинава М.Б, Сутиашვილი М.Г, Алания М.Д, В. Май- Ледлет, Оливье Э. Химические компоненты надземных частей *Ononis arvensis* флоры Грузии. *Известия национальной Академии Наук Грузии. серия химическая.* том.40, №1, Тбилиси, с. 68-70 (2014).
53. Шалашვილი К.Г, Сутиашვილი М.Г, Сагарეიшვილი Т.Г, Кавთარაძე Н.Ш, Дж.Н.Анели, Чураძე М.Г. Предварительное исследование некоторых растений, произрастающих в Грузии, на содержание биологически активных соединений. *Известия национальной Академии Наук Грузии. серия химическая.* т. 40, №2- 3, с. 202-207 (2014).

54. Алания М.Д., Сутиашвили М.Г., Шалашвили К.Г., Схиртладзе А.В., Мшвилдадзе В.Д., Pichette A. Иридоидные гликозиды из корней *Verbascum laxum*. *Химия. природ. соедин.* №5, с. 731-733 (2014).
55. Алания М.Д., Сагареишвили Т.Г. Шалашвили., К.Г. Кавтаралзе. Н.Ш. Сутиашвили М.Г., Кемертелидзе Э.П. Лечебные и профилактические препараты на основе фенольных соединений из растений флоры Грузии. *III International Scientific and Practical Conference "Topical Issues in Medicine, Modern aspects of fundamental medicine". Медицинский журнал Западного Казахстана.* № 1(41) (2014).
56. Shalashvili K, Sutiashvili M, Alania M. Flavonoids from the leaves of *Phellodenron Lavallei Dode*, Introduced in Georgia. *The 3-rd International Conference of Organic Chemistry(ICOC-2014)"Organic Synthesis-Driving Force of Life Development".* Tbilisi, Georgia, September 25-28, p. 134 (2014).
57. Kavtaradze N, Alania M, Shalashvili K, Sagareishvili T, Sutiashvili M. Structure-activity Relationships in some oxygen - containing Heterocycles. *8-th Eurasian Meeting on Heterocyclic chemistry (EAMHC-2014),* September 20-24, Tbilisi, Georgia, pp. 76-78.
58. Alania M, Shalashvili K, Sagareishvili T, Sutiashvili M, Kavtaradze N. Plants of the Family Leguminosae of Georgian Flora as Potential sources of Biologically Active Flavonoids. *3-rd International Conference on Pharmaceutical sciences.* May 29-31, Tbilisi, Georgia, pp. 140-141 (2015).
59. Апакидзе З.З, Сутиашвили М.Г, Анели Дж.Н, Моисцрапишвили М.Г, Пиаченте С, Масуло М, Алания М.Д. Сравнительный анализ *Astragalus bungeanus Boriss.* и *Astragalus Kadshorensis Bunge* флоры Грузии. *Известия национальной Академии Наук, серия химическая,* т. 41, №1-2, с. 104-108 (2015).
60. Алания М, Шалашвили К.Г, Сагареишвили Т.Г, Сутиашвили М.Г, Кавтарадзе Н.Ш. Растения семейства Leguminosae L. флоры Грузии - Потенциальные источники

- биологически активных флавоноидов. *Известия национальной Академии Наук Грузии. серия химическая*, т. 41, № 3, Тбилиси, с. 244-247 (2015).
61. Сичинава М.Б, Сутиашвили М.Г, Алания М.Д. Флавонолы надземных частей *Opopis argvensis L*, произрастающей в Грузии. *Известия национальной Академии Наук Грузии. серия химическая*, т. 42. № 2, Тбилиси, с. 173-174 (2016).
62. Шалашвили К.Г, Кавтарадзе Н.Ш, Сутиашвили, М.Г, Алания М.Д. Изофлавоноиды из некоторых растений семейства *Fabaceae* флоры Грузии. *Известия национальной Академии наук Грузии. серия химическая*, т.42, №2, Тбилиси, с.167-172 (2016).
63. Alania M, Shalashvili K, Sagareishvili T, Kavtaradze N, Sutiashvili M, Kobakhidze K, Gigoshvili T. Fundamental Research of chemical components of vegetation of Georgia flora. *The conference is dedicated to the 60 th anniversary of R.Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry International Scientific Conferense*, September 21-23, Urek, Georgia (2016).
64. Шалашвили К.Г, Кавтарадзе Н.Ш, Сутиашвили М.Г, Алания М.Д. Биологически активные изофлавоноиды некоторых растений флоры Грузии. *Sizth International Scientific practical internet-Conferense, Kutaisi*, pp. 30-33 (2016).
65. Шалашвили К.Г, Сутиашвили М.Г, Схиртладзе А.В, Алания М.Д. Лаксозид - новый иридоидный гликозид из подземных частей *Verbascum laxum*. *მესამე სამეცნიერო კონფერენცია „ბუნებრივი და სინთეზური ბიოლოგიურად აქტიური ნივთიერებები*, თბილისი, გვ. 136-137 (2016).
66. Alania M.D, Shalashvili K.G, Sagareishvili T.G, Kavtaradze N.Sh, Sutiashvili M.G, Kemertelidze, E.P. *Symposium on the Chemistry of Natural Compounds*, September 7-8, Tashkent, Uzbekistan, p. 359 (2017).



67. Novikova Zh., Sulakvelidze M., Alania M., Sichinava M., Sutiashvili M. Phenolic compounds of *Ononis arvensis* – Prospective Gastroprotectors. *International Scientific Conference Future Technologies and Quality of Life*. 29 September-1 October, Batumi, Georgia (2017).
68. Alania M., Shalashvili K., Kavtaradze N., Sutiashvili. Georgian flora - a rich source of Medicinal substances. *International scientific Conference. Future Technologies and Quality of Life*. 29 september-1 October, Batumi, Georgia (2017).
69. Alania M, Shalashvili K, Kavtaradze N, Sagareishvili T. and Sutiashvili M. Pharmacologically active compounds from some plants of Georgian flora. *World congress on pharmacology and Chemistry of Natural Compounds. Innovinc*. Tbilisi State Medical University. Tbilisi, Georgia, October 9-11, p. 6 (2017).
70. Shalashvili K, Sagareishvili T, Kavtaradze N, Sutiashvili M, Alania M, Kobakhidze K, Gigoshvili T. Fundamental research into Chemical components of Georgian flora. *Chemical problems*, № 2, pp.162-166 (2017).
71. Alania M.D, Sutiashvili M.G, Kavtaradze N.Sh. and Skhirtladze A.V. Chemical constituents of *Astragalus falcatus*. *Chemistry of Natural compounds*, Vol. 53, № 6, November, pp. 1202-1203 (2017).
72. Шалашвили К.Г, Алания М.Д, Сутиашвили М.Г, Кавтарадзе Н.Ш, Анели Дж.Н. Предварительное исследование на содержание флавоноидов и тритерпеноидов некоторых растений, произрастающих в Грузии. *Известия национальной Академии Наук Грузии, серия химическая*, Тбилиси, том 4, № 3-4, с. 346-353 (2017).
73. Shalashvili K.G, Sutiashvili M.G, Alania M.D, N.Sh.Kavtaradze, Skhirtladze A.V. Flavanonol glycosides from leaves of *Phellodendron Lavalleyi* introduced in Georgia. *Chemistry of Natural Compounds*. vol.54, № 2, March (2018).

74. Alania M.D. and Sutiashvili M.G. Hydrophobic isoprenoids from stems of *Astragalus galegiformis* from the flora of Georgia. *Chemistry of Natural Compounds*, Vol. 54, №2, March (2018).
75. Алания М.Д., Шалашвили К.Г., Сагарейшвили Т.Г., Кавтарадзе Н.Ш., Сутиашвили М.Г. Флавоновые соединения некоторых растений произрастающих в Грузии. *VII Ежегодная Международная Научно- практическая Конференция “Актуальные Вопросы Медицины”*, 2-3 мая, Баку, Азербайджан, с. 42-43 (2018).
76. Алания М.Д., Шалашвили К.Г., Кавтарадзе Н.Ш., Сутиашвили М.Г. Роль фенольных соединений в физиологии некоторых растений флоры Грузии. *X международный симпозиум “Фенольные соединения: фундаментальные и прикладные аспекты*, Москва, 14-19 мая (2018).
77. Шалашвили К.Г., Сутиашвили М.Г., Сагарейшвили Т.Г., Анели Дж.Н., Алания М.Д. Результаты предварительного исследования растений флоры Грузии на содержание флавоноидов и тритерпеноидов. № 9(294), с. 171-181 (2019), *Медицинские Новости Грузии*, Тбилиси –Нью-Йорк.
78. M.Alania, K.Shalashvili, T.Sagareishvili, L.Tsiklauri, N.Kavtaradze, E.Kemertelidze and M.Sutiashvili. Plants Species from the Georgian Flora as Sources of Medicinal Remedies. 2<sup>nd</sup> In-ternational Conference on Medicinal Chemistry & Drug Design, 2<sup>dn</sup> International Conference on Bio Equivalence & Bio Availability. August 19-20, 2019 at Barcelona, Spain.
79. Alania M., Kavtaradze N., Sutiashvili M. Biologically active compounds of *Astragalus falcatus* Lam. International Scientific Conference Green Medications – By Green Technologies – For Healthy Life. 27-28 September, Tbilisi State Medical University, Tbilisi, Georgia. (2019).
80. M.Alania, K.Shalashvili, N.Kavtaradze, M.Sutiashvili, T.Sagareishvili, N.Gogitidze, N.Mushkiashvili. Biological activity extracts of some plants from Georgian flora.XIII International Symposium on the Chemistry of Natural Compounds. Shanghai. October 16-19, p.58 (2019).

81. Шалашвили К., Сутиашвили М., Сагареишвили Т., Кавтарадзе Н., Алания М. Флавоноиды некоторых растений, произрастающих в Грузии. The IX Annual International Scientific-Practical Conference “Medicine Pressing Questions”. May 6-8, Baku, Azerbaijan, p.32,(2020)
82. Алания М.Д., Сутиашвили М.Г., Схиртладзе А.В., Гегия М.З.Химические компоненты стеблей *Astragalus falcatus* Lam., произрастающего в Грузии. Медицинские Новости Грузии, № 3 (312), Март, Тбилиси- New York, стр. 180-183 (2021).
83. დროებითი ფარმაცოპეის სტატია ყოჩივარდინის ფხვნილზე № 921-04. 11.03.2004 წ - დან.
84. პატენტი U 1352 ცხვირის დანამატების და ყურის წიაღების ანთების საწინააღმდეგო მოქმედების ტრიტერპენული საპონინების მიღების ხერხი. 2005 04 07 -დან.

ს ა ქ ა რ თ ვ ე ლ ო

ინტელექტუალური საკუთრების ეროვნული ცენტრი

ს ა ქ პ ა ტ ე ნ ტ ი

პ ა ტ ე ნ ტ ი

U 1352

სასარგებლო მოდელი:

ცხვირის დანამატის და ყურის წიაღების ანთების

საწინააღმდეგო მოქმედების ტრიტერპენული

საპონინების მიღების ხერხი

პატენტმფლობელი :

ი.ქუთათელაძის სახ. ფარმაცოქიმიის ინსტიტუტი

ავტორი:

ეთერ ქემერტელიძე, გენრი დეკანოსიძე

ბადრი ტაბიძე, მიხეილ გედევანიშვილი,

ლილი ზვიადაძე, მარინა სუთიაშვილი

ძალაშია:

2005 04 07

ხელმოწერილია

გენერალური დირექტორი

დავით გაბუნია

საქართველოს შრომის, ჯანმრთელობისა და სოციალური დაცვის  
სამინისტრო

ფარმაცოპეის კომიტეტი

ვ ა მ ტ კ ი ც ე ბ

კომიტეტის თავმჯდომარე

ხელმოწერილია ბეჭედი თ.ჭუმბურიძე

11.03.2004წ

დროებითი ფარმაცოპეის სტატია № 921-04

---

**Pulvis Kochivardini**

**დ ფ ს**

ყოჩივარდინის ფხვნილი

შემოსულია პირველად

---

მოქმედებაში შედის

„11.“03.2004 წ.

მოქმედების ვადა

„11.“03.2006 წ.

## სარჩევი

1.რედაქტორისაგან.....	4
2.ავტობიოგრაფია.....	6
3.შესავალი.....	10
4.ფლავონოიდები <i>Melilotus officinalis</i> -დან.....	14
5.ქიმიური კომპონენტები <i>Koelreuteria paniculata</i> -დან .....	16
6.ტრიტერპენული გლიკოზიდები და ფლავონოიდები <i>Akebia quinata</i> - დან .....	21
7.ირიდოიდული გლიკოზიდები - <i>Verbascum</i> <i>laxum</i> დან.....	25
8. ოჯახი <i>Fabaceae</i> - ზოგიერთი სახეობის ფოთლების მინერალური შემადგენლობა .....	29
9. ფლავონოიდური გლიკოზიდები <i>Sisymbrium officinale</i> და <i>Diploaxis muralis</i> -დან .....	34
10. ფლავონოიდური გლიკოზიდები <i>Phellodendron</i> <i>lavallei</i> - დან .....	38
9.ჰიდროფობური იზოპრენოიდები <i>Astragalus</i> <i>galegiformis</i> -იდან .....	44
10. ფლავონოიდების და ტრიტერპენოიდების წინასწარი შესწავლა საქართველო სფლორის ზოგიერთი მცენარიდან.....	48
11. <i>Astragalus falcatus</i> -ის ქიმიური კომპონენტები.....	82
12.ლიტერატურა.....	86
13.გამოქვეყნებული შრომების სია.....	95
14. პატენტი U 1352 ცხვირის დანამატის და ყურის წიაღების	

ანთების საწინააღმდეგო მოქმედების ტრიტერპენული	
საპონინების მიღების ხერხი.....	107
15. დროებითი ფარმაკოპეის სტატია ყოჩივარდინის ფხვნილზე	
№ 921-04.....	108
16.სარჩევი.....	109