

УДК 547.942

Н.А. СУЛТАНОВА

## ГИДРОЛИЗУЕМЫЕ ДУБИЛЬНЫЕ И РОДСТВЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РАСТЕНИЙ РОДА *TAMARIX*

Из отечественных видов растений рода *Tamarix* с использованием хроматографических методов выделены гидролизуемые дубильные и родственные соединения, структуры которых охарактеризованы химическими и спектральными методами анализа.

Растения являются источниками многих биологически активных соединений различной природы. Дубильные вещества являются одними из распространенных во многих растениях. Так, представители семейств *Combretaceae*, *Phisophoraceae*, *Leguminaceae*, *Euphorbiaceae*, *Rosaceae* богаты содержанием танинов. Данные соединения широко используется в медицине как антимикробные, противоопухолевые, кровоостанавливающие средства [1]. Ведущее место в исследовании дубильных веществ принадлежит европейским ученым – Фрейденбергу, Хасламу, Шмидту, Майеру [2]. В последние десятилетия японскими исследователями проведен систематический анализ более 300 лекарственных растений, установлено около 100 новых структур дубильных веществ [3]. Значительный вклад в химию гидролизуемых дубильных веществ в Казахстане внесла научная школа заслуженного деятеля науки, д.х.н., проф. Т.К. Чумбалова.

Существуют сведения, что растения семейства *Tamaricaceae* (*Tamarix*, *Reamuria*, *Miricaria*) также богаты содержанием дубильных веществ гидролизуемого типа. Так, зарубежными исследователями из растений *Tamarix aphylla*, *Tamarix nilotica*, *Tamarix pakistanica*, *Reamuria hirtella* выделены мономерные и димерные производные галло- и эллаготанинов: хиртеллин A, B, C; тамариксин A, B, C, T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>; гемин Д и лигланин с применением высокоэффективной жидкостной хроматографии [4]. Поэтому исследование танинов гидролизуемого типа отечественных видов растений рода *Tamarix* представляет научный и практический интерес.

Объектом данного исследования являются *Tamarix ramosissima*, *Tamarix hispida*, *Tamarix laxa*, *Tamarix elongata*, произрастающие на территории Алматинской области.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Исследование качественного состава экстрактов.** Использованы методы бумажной хроматографии – БХ (бумага марки Watman S2, Германия), колоночной хроматографии – полимерид, сефадекс LH-20. Системы растворителей БХ: н-бутиловый спирт – уксусная кислота – вода (40:12,5:29) – I, 6%-ная уксусная кислота – II; растворители для элюирования: вода, этиловый спирт, ацетон в различных соотношениях. Для проявления хроматограмм применены следующие реагенты: УФ-свет, 1%-ный раствор ЖАК (железоаммониевые квасцы), 5%-ный раствор NaNO<sub>2</sub> в 2%-ной CH<sub>3</sub>COOH.

**Выделение и разделение веществ из растительного сырья.** Измельченное воздушно-сухое сырье (3 кг) проэкстрагировали этиловым спиртом (3:7, по объему) методом настаивания при комнатной температуре в течение 72 часов. Водно-спиртовые экстракты отфильтровали и сконцентрировали в мягких условиях (вакуум водоструйного насоса, температура водяной бани не более 45°C), затем использовали фракционную экстракцию хлороформом, этилацетатом. В результате получили хлороформенный, этилацетатный экстракты и водные остатки. Методом двумерной БХ в системах (I-II) в этилацетатных экстрактах и водных остатках обнаружили дубильные вещества. Для разделения веществ использовали адсорбционно-распределительную и гель-хроматографии.

**Кислотный гидролиз** проводили 0,2–5% HCl при нагревании на кипящей водяной бане, при стадийном кислотном гидролизе проводили отбор проб в интервале времени. Продукты гидролиза идентифицировали по т. пл., БХ в соответствующих системах растворителей с аутентичными образцами.

Таблица 1. Количественное содержание гидролизуемых дубильных веществ растений рода *Tamarix*, произрастающих в Алматинском регионе

Растение	Влажность, %	% содержание (в пересчете на абсолютно сухое сырье)
<i>Tamarix ramosissima</i>	8,92	9,93
<i>Tamarix hispida</i>	10,50	6,00
<i>Tamarix laxa</i>	7,43	7,63
<i>Tamarix elongata</i>	8,47	12,08

**Приборы:** Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  записаны на приборах Brucker AM 300,400 FT NMR; ЯМР  $^{13}\text{C}$  – Brucker AM 300,400 FT 125 МГц.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом двумерной БХ с применением специфических проявителей в этилацетатных экстрактах и водных остатках обнаружены вещества, которые предварительно отнесены к гидролизуемым дубильным веществам. Вещества представлены галло- и эллаготанинами, из которых мономерные эллаготанины обнаружены в этилацетатных; ди-, тримерные эллаготанины, а также моно-, дигаллотанины в водных остатках. Количественное содержание дубильных веществ определено комплексонометрическим методом [5]. Данные приведены в таблице 1.

При влажности 7,43-10,50% содержание дубильных веществ составляет от 6,00 до 12,08%, что свидетельствует о значительном присутствии в исследуемых образцах.

Используя адсорбционно-распределительную и гель-хроматографию в индивидуальном состоянии, выделили 4 соединения.

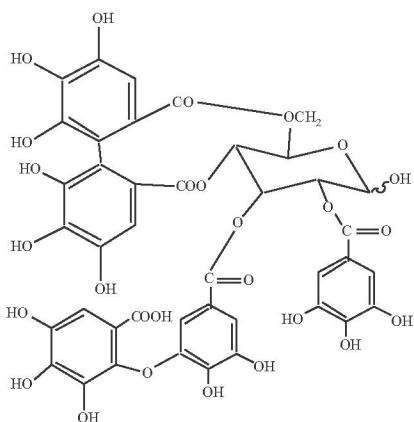
Вещества 1 и 2 выделены из этилацетатных экстрактов, образуют красное окрашивание с  $\text{NaNO}_2$  в присутствии  $\text{HOAc}$ , что характерно для эллаготанинов. В продуктах полного кислотного гидролиза вещества идентифицировали глюкозу, дегидродигалловую (ДГДГ), эллаговую, а для вещества 1 также галловую кислоты. Из продуктов стадийного кислотного гидролиза выделили вещество, совпадающее по физико-химическим характеристикам с моногаллоилглюкозой. Появление эллаговой кислоты в течении первых 15 минут стадийного гидролиза веществ 1 и 2 свидетельствует о том, что она в виде гексагидроксицифеновой кислоты (ГГДФ) этерифицирует C-4 и C-6 положения глюкозы, так как из литературных данных известно, что 4,6-гексагидрокси-

дифеноилглюкоза гидролизуется до эллаговой кислоты и глюкозы в течение 15 минут [6]. В ЯМР  $^1\text{H}$ -спектре веществ 2 наблюдали протоны ДГДГ, ГГДФ кислот и глюкозы, а для вещества 1 наряду с перечисленными обнаружены протоны галловой кислоты. Раздвоение сигналов ароматических и некоторых протонов глюкозы указывает, что положение C-1 глюкозы в соединениях свободно, это подтверждается проявлением пиков аномерных протонов б- и в-форм глюкозы. В соответствии с ЯМР  $^1\text{H}$ -спектром находятся данные ЯМР  $^{13}\text{C}$ -спектроскопии (таблица 2). Места присоединения ацильных остатков к глюкозе подтвердили методом двумерной гетероядерной корреляционной спектроскопии – HMBC. На основании данных кислотного гидролиза и ЯМР спектров для соединения 1 установили строение 2-O-галлоил-3-O-(1-дегидродигаллоил)-4,6-гексагидроксицифеноилглюкопиранозы; соединения 2 – 3-O-(1-дегидродигаллоил)-4,6-гексагидроксицифеноилглюкопиранозы.

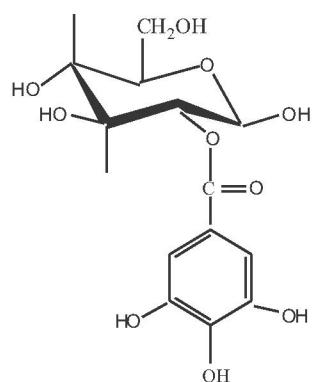
Вещества 3 и 4 выделили из водных остатков, которые относятся к галлотанинам, о чем свидетельствует отсутствие красного окрашивания с  $\text{NaNO}_2$  в присутствии  $\text{HOAc}$ , но есть появление синего окрашивания с ЖАК. Это подтверждено результатами полного кислотного гидролиза (обнаружили галловую кислоту и глюкозу).

По положению на хроматограмме вещество 3 отнесли к моногаллоилглюкозе, что подтвердили данными кислотного гидролиза и ЯМР спектроскопией. Для соединения 3 получен перацетат с т. пл. 125-126°C. На основании физико-химических констант и в сравнении с описанными в литературе известными моногаллоилглюкозами [7] вещество 3 идентифицировали как 2-моногаллоилглюкозу.

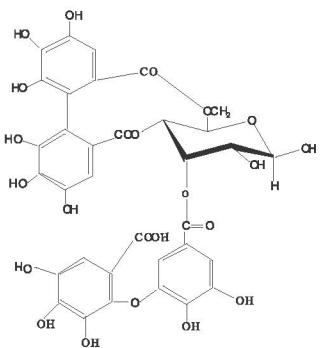
Из продуктов стадийного кислотного гидролиза вещества 4 идентифицировали вещество 3 и промежуточное 4a. В  $^1\text{H}$  ЯМР спектре веще-



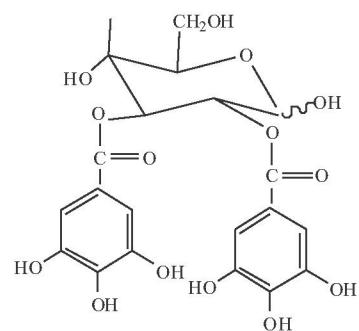
2-O-галлоил-3-O- (1-дегидродигаллоил)-4,6-гексагидрокси-  
дифеноилглюкопираноза (1)



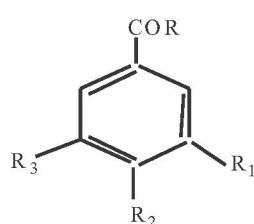
2-галлоилглюкоза (3)



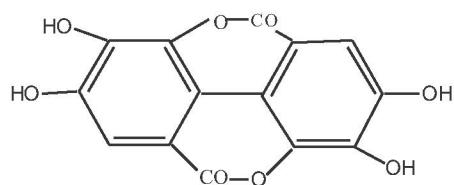
3-O-(1-дегидродигаллоил)-4,6-гексагидрокси-  
дифеноилглюкопираноза (2)



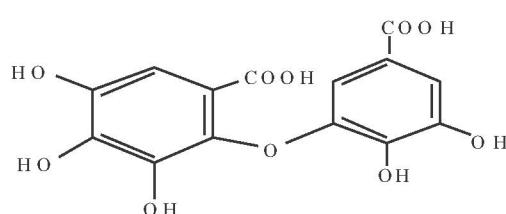
2, 3-дигаллоилглюкопираноза (4)



R=R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=R<sub>3</sub>=OH галловая кислота (5);  
 R<sub>3</sub>=H; R=R<sub>2</sub>=OH; R<sub>1</sub>=OH метиловый эфир галловой кислоты (6);  
 R<sub>3</sub>=H; R=R<sub>2</sub>=OCH<sub>3</sub>; R<sub>1</sub>=OH метиловый эфир 4-метокси галловой кислоты (7)



Эллаговая кислота (8)



Дегидродигалловая кислота (9)

Рис. 1. Структуры гидролизуемых дубильных и родственных соединений, выделенных из отечественных видов растений рода *Tamarix*.

Таблица 2. Физико-химические характеристики дубильных веществ, выделенных из растений рода *Tamarix*

Вещество	Спектральные характеристики
<b>2-О-галлоил-3-О-(1-дегидродигаллоил)-4,6-гексагидроксидифеноилглюкопираноза (1)</b> C <sub>41</sub> H <sub>30</sub> O <sub>27</sub> светло-кремовое вещество с т.пл. 202-203°C (50%-ный водн.ацетон), R <sub>f</sub> 0.30 (I), 0.55 (II)	ЯМР <sup>1</sup> H (500 МГц, ацетон-вода, δ, м.д., J/Гц): ГГДФ: 7.02 и 7.05 (1H, с); ДГДГ: 7.22, 7.21, 6.60, 6.58 (1H, д, J=2.0), 7.08 и 7.07 (1H, с); Гал.: 7.08 и 7.07 (2H, с); α-глюкоза: 4.89 (1H, дд, J <sub>1</sub> =3.0 и J <sub>2</sub> =6.0, H-2'), 5.24 (1H, т, J=9.0, H-3'), от 4.2 до 3.5 (м, H-4', H-5', H-6'); β-глюкоза: 5.32 (1H, д, J=6.0, H-1'), 5.03 (1H, т, J=8.0, H-2'), 5.71 (1H, т, J=9.0, H-2'), от 4.2 до 3.5 (м, H-4', H-5', H-6'). ЯМР <sup>13</sup> C: Гал.: 120.03 C-1; 109.02 C-2; 109.11 C-6; 145.35 C-3; 139.16 C-4; 145.35 C-5; 163.23 C=O; ДГДГ: 120.39 C-1; 108.99 C-2; 146.65 C-3; 139.29 C-4; 146.83 C-4'; 108.94 C-8''; 138.78 C-4''; 139.49 C-5''; 142.14 (C-6''), 142.39 C-7''; 109.21 C-8; 113.24 C-8'; 166.57 COOH, 165.89 C=O; ГГДФ: 120.53 C-1; 106.39 C-2; 145.38 C-3; 137.84 C-4; 144.84 C-5; 113.09 C-6; 120.88 C-1'; 106.62 C-2'; 145.14 C-3'; 136.39 C-4'; 144.84 C-5'; 113.09 C-6'; 166.42 и 166.30 (C=O); α-глюкоза: 89.67 C-1; 76.25 C-2; 72.84 C-3; 71.65 C-4; 68.40 C-5; 61.17 C-6; β-глюкоза: 94.69 C-1; 76.28 C-2; 73.01 C-3; 72.08 C-4; 68.63 C-5; 61.21 C-6. ЯМР <sup>1</sup> H (500 МГц, DMSO-Д <sub>6</sub> , δ, м.д., J/Гц): ГГДФ: 6.84, 6.88 (1H, с); ДГДГ: 7.01, 6.40 (1H, д, J=2.0) и 6.90 (1H, с); Гал.: 6.90 и 6.94 (1H, с); 5.12 (1H, д, J=2.0, H-1'), α-глюкоза: 4.65 (1H, д, J=8.0, H-1); β-глюкоза: 4.8 (т, H-2), 5.50 (т, H-3), от 4.5 до 3.5 (H-4, H-5, H-6, H-6')
<b>3-О-(1-дегидродигаллоил)-4,6-гексагидроксидифеноилглюкопираноза (2)</b> C <sub>33</sub> H <sub>25</sub> O <sub>23</sub> кристаллический порошок коричневого цвета с т.пл. 120-124°C (из 50% водн. ацетона), R <sub>f</sub> 0.48 (I), 0.82 (II)	ЯМР <sup>1</sup> H (600 МГц, CD <sub>3</sub> OD-D <sub>2</sub> O, δ, м.д., J/Гц): ГГДФ: 7.02, 7.05 (1H, с); ДГДГ: 7.22, 7.21, 6.60, 6.58 (1H, д, J=2.0), 7.08 и 7.07 (1H, с); β-глюкоза: 4.89 (1H, д, J=2.0, H-1'), 3.50-4.20 (5H, м, H-2', H-3', H-4', H-5', H-6'), в-глюкоза: 5.32 (1H, д, J=6.0, H-1'), 3.50 - 4.20 (5H, м, H-2', H-3', H-4', H-5', H-6').
<b>2-О-галлоил-Д-глюкопираноза (3)</b> C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> O <sub>10</sub> светло-коричневые блестящие кристаллы с т.пл. 150-152°C (50%-ный водн.ацетон); R <sub>f</sub> 0.30 (I), 0.90 (II). <b>Перацетат</b> – бесцветное вещество т. пл. 125-126°C (50% водн.ацетон).	ЯМР <sup>1</sup> H (500 МГц, ацетон-вода, δ, м.д., J/Гц): Гал.: 7.12 7.11 (2H, с); α-глюкоза: 5.31 (1H, д, J=2.0, H-1'), 4.74 (1H, дд, J=8.0 и 2.5, H-2'), 4.84 (1H, т, H-3'), от 4.8 до 3.6 (м, H-4', H-5', H-6'); β-глюкоза: 5.25 (1H, д, J=6.0, H-1'), 5.12 (1H, т, J=9.0, H-2'), 5.38 (1H, т, H-3'), от 4.8 до 3.6 (м, H-4', H-5', H-6'). ЯМР <sup>13</sup> C: Гал.: 122.0 C-1; 104.30 C-2; 145.65 C-3 и C-5; 139.80 C-6; 109.90 C-7; 166.0 C=O; α-глюкоза: 93.50 C-1; 77.30 C-2; 72.68 C-3; 69.77 C-4; 65.00 C-5; 62.44 C-6; β-глюкоза: 97.76 C-1; 78.35 C-2; 74.16 C-3; 71.94 C-4; 67.43 C-5; 63.40 C-6
<b>2,3-дигаллоилглюкопираноза</b> (вещество 4) C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> O <sub>14</sub> аморфный порошок с т.разл. 240°C R <sub>f</sub> 0.50 (I), 0.75 (II)	ЯМР <sup>1</sup> H (500 МГц, DMSO, δ, м.д., J/Гц): Гал.: 7.08; 7.07 и 7.1.(2H, с); α-глюкоза: 5.47 (д, J=3, H-1), 4.92 (дд, J=9.6 и 3.3, H-2), 5.70 (дд, J=9.6 и 9.0, H-3), 3.6.-3.95 (м, H-4, H-6), 4.00-4.10 (м, H-5); β-глюкоза: 4.98 (д, J=7.5, H-1), 5.08 (дд, J=8.5 и 7.5, H-2), 5.41 (т, J=8.5, H-3), 3.6.-3.95 (м, H-4, H-6), 4.00-4.10 (м, H-5)

ства **4** обнаружены протоны двух остатков галловой кислоты, аномерные и кольцевые глюкозы. На основании полученных данных кислотного гидролиза, ЯМР спектров и в сравнении с литературой вещество **4** идентифицировали как 2, 3-дигаллоилглюкопиранозу.

Кроме того, из исследуемых экстрактов в индивидуальном состоянии выделены и охарактеризованы родственные соединения, предшествующие синтезу различных танинов гидролизуемого типа: галловая (**5**), метиловый эфир галловая (**6**), метиловый эфир-4 метоксигалловая (**7**), эллаговая (**8**) и дегидродигалловая (**9**) кислоты.

Вещества **1, 2, 4-9** ранее выделены из других видов рода *Tamarix*, а вещество **3** – впервые [8].

Структуры гидролизуемых дубильных и родственных веществ, выделенных из исследуемых видов приведены на рисунке 1.

Выделенные соединения являются таксонами для исследуемых растений рода *Tamarix*. Следует отметить, что гидролизуемые дубильные вещества – лабильные, сложные по структуре соединения, поэтому выделение и очистка требуют специфических условий, а для установления их строения используются различные современные корреляционные спектры HMBC, HMQC, COSY.

Ранее выявлено, что очищенная сумма гидролизуемых дубильных веществ, выделенная из *Tamarix ramosissima*, проявила достаточно высокую антиоксидантную и антимикробную активность [9].

Выделение, идентификация и изучение биологической активности танинов гидролизуемого типа из растений рода *Tamarix* продолжается.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Запрометов М.Н. Фенольные соединения, распространение, метаболизм и функции в растениях. М.: Наука. 1993. 272с.
2. Harbone J.B., Dey P.M. Methods in plant biochemistry. Volume 1: Plant phenolics. - New York: Academic Press. 1989. 552p.
3. Yoshida T., Ahmed A., Okuda T. Tannins of Tamaricaceous Plants. New Dimeric Hydrolizable Tannins Reamuria hirtella. // Chem. Pharm.Bull. 1993. Vol. 41. №4. P.672-679.
4. Ahmed A., Memon V., Yoshida T., Okuda T. Tannins of Tamaricaceous Plants. For new trimeric hydrolizable tannins from Reamuria hirtella and Tamarix pakistanica. // Chem. Pharm. Bull. 1994. Vol. 42. № 2. P.254-264.
5. 178 АС СССР № 741149. Способ количественного определения танина. Опубл. 15.05.80.
6. Рахматиева С.Б. Гидролизуемые дубильные вещества растений рода *Euphorbia* L. и их биологическая активность. Астана: Елорда, 2000. 284с.
7. Saijo R., Nonaka G., Nishioka I. Gallic acids esters of bergenin and norbergenin from *Mallotus Japonicus*. // Phytochem. 1990. Vol.29. № 1. P.267-270.
8. Sharma S.K., Parmar V.S. Novel constituents of *Tamarix* species. // J. of Scien. and Indus Res. - 1998. - Vol. 57. - P.873-890.
9. Sultanova N., Makhmoor T., Abilov Zh.A., Omurkamzinova VB., Atta-ur-Rahman, M.Iqbal Choudhary. Antioxidant and antimicrobial activities of *Tamarix ramosissima*. // J. Of Ethnopharmacology. 2001. Vol. 78. P.201-205.

## Резюме

*Tamarix* туысы өсімдігінің отандық түрлерінен хроматографиялық әдістерді қолданып гидролизденетін таниндер және оның туынды қосылыстары бөлінді, олардың құрылыштары химиялық және спектралды әдістерімен дәлелденді.

Казахский Национальный  
университет им. аль-Фараби,  
г. Алматы

Поступила 9.02.2009 г.