

УДК 547.9:582.684.1

НЕПОЛЯРНЫЕ КОМПОНЕНТЫ ЭКСТРАКТОВ ЗВЕРОБОЯ ПРОДЫРЯВЛЕННОГО

© Т.П. Кукина^{1*}, И.И. Баяндина², Л.М. Покровский¹

¹Новосибирский институт органической химии СО РАН,
пр. акад. Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 (Россия)

²Центральный сибирский ботанический сад СО РАН, ул. Золотодолинская,
101, Новосибирск, 630090 (Россия) E-mail: kukina@nioch.nsc.ru

При изучении экстрактов зверобоя продырявленного *Hypericum perforatum* L. гексаном и метил-*трет*-бутиловым эфиром методом хроматомасс-спектрометрии обнаружены ранее не идентифицированные кислые и нейтральные компоненты: алифатические кислоты с длиной цепи от 21 до 34, 3- и 9-гидроксикислоты с длиной цепи от 12 до 18, дегидроабетиновая кислота, гентриаконтан, метилтетракозанол, пентакозанол, β-амирин, метилолеонолат, кампестерин, стигмастерин, сквален. Основными тритерпеновыми компонентами зверобоя продырявленного являются β-ситостерин и метилолеонолат. Определены содержание и компонентный состав полипренолов, обнаруженных в свободном и ацетилированном виде.

Введение

Зверобой *Hypericum* L. различных видов широко применяется в народной и научной медицине благодаря широкому спектру физиологического действия. Зверобой продырявленный *Hypericum perforatum* L. (сем. Guttiferae) [1–2] входит в фармакопеи многих стран, его химический состав изучен достаточно подробно. Исследование неполярных липидов в основном сводилось к изучению компонентов эфирного масла [1–5], несмотря на возросший интерес к масляным экстрактам сырья зверобоя, демонстрирующим высокую ранозаживляющую активность, сравнимую с лучшими официальными препаратами [6]. Масло как экстрагент извлекает из сырья в основном малополярные компоненты, многие из которых, например полипренолы и фитостерины, вносят вклад в физиологическую активность полученного препарата. Известно, что наиболее богаты полипренолами зеленые части растений. Полипренолы и долихолы вызывают пристальный интерес ученых всего мира, так как проявляют разнообразные виды физиологической активности при почти полном отсутствии побочных эффектов. Детальное изучение малополярных компонентов становится актуальной задачей в связи с постоянным совершенствованием аналитических возможностей исследователей.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись три образца сырья зверобоя продырявленного:

1 – цветущие побеги зверобоя продырявленного сорта Золотодолинский, выращенного на опытном поле Горно-Алтайского ботанического сада (Республика Алтай, с. Камлак), собранные в июле 2002 г. (середина цветения);

2 – цветущие побеги зверобоя продырявленного сорта Золотодолинский, выращенного на опытном поле Центрального сибирского ботанического сада (Новосибирск), собранные в августе 2002 г. (конец цветения);

3 – цветки зверобоя продырявленного сорта Золотодолинский, выращенного на опытном поле Горно-Алтайского ботанического сада (Республика Алтай, с. Камлак), собранные в июле 2002 г.

* Автор, с которым следует вести переписку.

Экстракция сырья. Сырье размолото на электрической мельнице и просеяно через сито с отверстиями размером 2 мм. Экстракция проводилась ступенчато в проточном перколяторе, снабженном рубашкой, обеспечивающей возможность подогрева или охлаждения перколятора, подогрев осуществлялся проточной водой с температурой 50 °С. Навеска сырья 100 г загружалась в перколятор, заливалась порцией экстрагента, нагретого до 50 °С, настаивалась в течение 1–1,5 ч, экстракт сливался через нижний кран. Сырье заливали растворителем с таким расчетом, чтобы слой растворителя над сырьем был 1,5–2,0 см. При этом гидромодуль (соотношение растворитель : сырье) составлял 1,5–2. Процесс повторяли 3–4 раза. При смене растворителя остаток экстракта удалялся из перколятора продуванием через сырье воздуха. Порции экстракта выпаривались на роторном испарителе досуха для определения массового выхода экстрактивных веществ. Экстракты были получены путем применения наименее полярных экстрагентов: гексана и метил-трет-бутилового эфира.

Омыление экстракта. Экстракты, полученные из трех образцов сырья, делили путем общепринятой процедуры омыления без предварительного отделения свободных кислот на суммарные кислые компоненты и суммарные неомыляемые вещества. Навеска исследуемого экстракта растворялась в омыляющей смеси, содержащей 15% едкого кали, 10% дистиллированной воды и 75% этилового спирта по весу, из расчета 10-кратного количества омыляющей смеси по отношению к взятой навеске. Смесь кипятили на магнитной мешалке с подогревом при интенсивном перемешивании в колбе, снабженной обратным холодильником с водяным охлаждением, в течение 1,5 ч. После окончания реакции (контроль вели по ТСХ до исчезновения фракции сложных эфиров) реакционную смесь разбавляли водой в 4 раза и экстрагировали в делительной воронке свежеперегранным метил-трет-бутиловым эфиром (4×100 мл). Объединенные эфирные вытяжки отмывали на делительной воронке дистиллированной водой (4×100 мл), сушили над безводным сульфатом натрия и вакуумировали. Выход неомыляемых веществ из гексановых и метил-трет-бутиловых экстрактов изучаемых образцов сырья приведен в таблице 1. Пробы неомыляемых веществ вводили в хроматограф без ацетилирования и силилирования.

Выделение кислот. Реакционные смеси после отделения неомыляемых веществ подкисляли 10%-ной соляной кислотой до pH 2 и экстрагировали свежеперегранным метил-трет-бутиловым эфиром в делительной воронке (3×100 мл). Объединенные эфирные вытяжки промывали дистиллированной водой и сушили над безводным сульфатом натрия. Профильтрованный от осушителя раствор вакуумировали на ротационном испарителе до полного удаления растворителя. Выход кислых компонентов и неомыляемых веществ в процентах приведен в таблице 2. Кислые компоненты метилировали диазометаном, контролируя полноту реакции при помощи ТСХ.

Хроматомасс-спектрометрия. Хроматомасс-спектры записаны на приборе Hewlett Packard G 1800 А, состоящем из газового хроматографа HP 5890 серии II и масс-селективного детектора HP 5971. Колонка 30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм с сорбентом HP-5MS (5% – дифенил, 95% – диметилсилоксан). Газ-носитель – гелий (1 мл/мин). Температура колонки: 2 мин при 50 °С, далее 4 мин до 300 °С, 30 мин при 300 °С. Температура испарителя – 280 °С, источника ионов – 170 °С.

Количественное определение полипренолов в экстракте. Принцип метода – высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) на обращенно-фазовом сорбенте с использованием внешнего стандарта, в качестве которого выбран эфир токоферола со спектральными и хроматографическими характеристиками, наиболее соответствующими исследуемому объекту.

В качестве аналитического прибора использован жидкостный хроматограф Милихром с УФ-детекцией при длине волны 210 нм; колонка 6,3×0,2 см, заполненная сорбентом Lichrosorb RP-18 (зерно 5 мкм); элюент – смесь метанола с ацетоном (1 : 3 по объему).

Навеску исследуемого образца 4–5 мг, взятую в пенициллиновом флаконе с точностью до 0,0001 г на аналитических весах, растворяют в рабочем элюенте для получения раствора с концентрацией 5 мг/мл. Раствор анализируют свежеприготовленный. Раствор внешнего стандарта готовят из расчета 0,5 мг/мл.

Насос хроматографа заполняют рабочим элюентом, из которого предварительно удаляют воздух путем пропускания в течение 20–30 с. слабого тока гелия из баллона. В иглу устройства ввода пробы набирают 4 мкл рабочего элюента и/или 4 мкл раствора внешнего стандарта.

Набор проб производят при скорости 50 мкл/мин, элюирование – при 100 мкл/мин, детекцию – при 210 нм; время измерения – 0,3 с, чувствительность – 0,8–3,2. Скорость бумаги – 12 мм/мин. Время анализа одной пробы – 12–15 мин.

Первичный анализ полипrenoлов экстракта сырья *Hypericum perforatum* проводился без омыления экстракта при пробоподготовке для оценки соотношения ацетилированных и свободных полипrenoлов. Компонентный состав уточняли на обогащенных фракциях свободных и ацетилированных полипrenoлов, выделенных колоночной хроматографией на силикагеле и препаративной ТСХ.

Хроматографическая очистка этерифицированных и свободных полипrenoлов. Навеску гексанового экстракта *Hypericum perforatum* 1,0 г, освобожденного от свободных кислот, растворили в диэтиловом эфире и нанесли на колонку с 10 г силикагеля сухим способом. Для этого к раствору добавили силикагель в количестве 1,5 г и удалили растворитель на роторном испарителе при нагреве до 30 °С и остаточном давлении 400 мм рт.ст. Высушенный силикагель с нанесенным образцом экстракта при помощи воронки осторожно ссыпали в подготовленную колонку таким образом, чтобы над поверхностью силикагеля был слой растворителя не менее 0,5 см. Колонку элюировали гексаном с повышающимся от 0 до 30% содержанием диэтилового эфира. Отбор фракций осуществляли в пробирки объемом 10 мл, собирая по 3,5 мл. Объединение фракций проводили в соответствии с результатами тонкослойной хроматографии на пластинках Silufol и Армсорб. При этом получено 7 фракций, каждую из которых сканировали при помощи ВЭЖХ на содержание полипrenoлов и их эфиров. Фракции, содержащие ацетаты полипrenoлов и свободные полипrenoлы, исследовали при помощи ВЭЖХ, используя в качестве метчиков компоненты листьев облепихи с известным составом.

Декапrenoл из листьев облепихи. (m=3, n=5). Бесцветное масло. МС: 698 (M+), 680 (M+–H₂O+). Спектр ПМР: 1,58 (12H, 4 Me-группы), 1,66 (18H, 6 Me-групп), 1,73 (3H, д, J=1,5 Гц, Me-3), 1,9–2,2 (36H, м, аллильные метиленовые группы), 4,07 (2H, д, J=7 Гц, 2H-1), 5,1 (9H, м, олефиновые протоны), 5,43 (1H, тк, J=7 и 1,5 Гц, H-2).

Ундекапrenoл из листьев облепихи. (m=3, n=6). Бесцветное масло. МС: 766 (M+), 748 (M+–H₂O+).

Эфир токоферола синтезировали из токоферола, предоставленного ПАО «Алтайвитамины». 4,5 г токоферола растворили в 7,5 мл сухого пиридина и добавили 5 млд хлорангидрида пальмитиновой кислоты. Реакцию проводили в течение трех часов при перемешивании на магнитной мешалке с подогревом до 70 °С, после окончания реакции смесь разбавили водой и экстрагировали диэтиловым эфиром (4×50 мл). Эфирные вытяжки отмывали от пиридина 10%-ным раствором соляной кислоты (2×50 мл), затем водой до нейтральной реакции водного слоя и сушили над безводным сульфатом натрия. Выход продукта с чистотой 85% по данным ВЭЖХ составил 85% от теоретического. Очистку проводили хроматографией на силикагеле, импрегнированном нитратом серебра (5%), с последующей кристаллизацией из этанола. Гомогенный по данным ВЭЖХ продукт имел т.пл. 42–43 °С. Лит. данные – 42,4 °С [7].

Обсуждение результатов

Выход экстрактивных веществ из образцов сырья, а также кислых и нейтральных компонентов, полученных при омылении гексановых и метил-трет-бутиловых экстрактов, представлен в таблице 1. Гексаном экстрагируется от 4 до 5% экстрактивных веществ, а метил-трет-бутиловым эфиром – от 2 до 2,5% веществ. В гексановых экстрактах 48–56% составляют кислоты, а 33–47% – нейтральные компоненты. В метил-трет-бутиловых экстрактах содержится 68–78% кислот и от 16 до 25% нейтральных компонентов. Цветки выделяются с большой долей нейтральных компонентов.

Таблица 1. Выход экстрактивных веществ из сырья *Hypericum perforatum*

Образец	Выход экстракта (% от а.с.с.)	Выход кислот (% от массы экстракта)	Выход нейтральных компонентов (% от массы экстракта)
1-Н	4.2	48	47
2-Н	5.1	47	44
3-Н	5.0	56	33
1-М	2.5	78	16
2-М	2.1	76	17
3-М	2.5	68	25

1, 2, 3 – сырье, Н – гексановый экстракт, М – метил-трет-бутиловый экстракт.

Продолжая исследование малополярных компонентов экстрактов *Hypericum perforatum* [8–10], мы детально изучили при помощи хроматомасс-спектрометрического анализа компонентный состав экстрактов, выделенных гексаном и метил-*трет*-бутиловым эфиром. В сырье 1 (зверобой в середине цветения) идентифицировано 18 кислот и 25 нейтральных компонентов; в сырье 2 (зверобой в конце цветения) – 24 кислоты и 14 нейтральных компонентов; в сырье 3 (цветки зверобоя в середине цветения) – 19 кислот и 18 нейтральных компонентов (табл. 2 и 3).

Нами были впервые идентифицированы для *Hypericum perforatum* следующие жирные кислоты: генэйкозановая, трикозановая, тетракозановая, пентакозановая, гексакозановая, гептакозановая, октакозановая, нонакозановая, триаконтановая, гентриаконтановая, дотриаконтановая, тетратриаконтановая, 3-гидроксидодекановая, 3-гидрокситетрадекановая, 3-гидроксигексадекановая, 9-гидроксистеариновая. Новая для зверобоя продырявленного дегидроабьетиновая кислота, содержащаяся в большом количестве во всех экстрактах, является широко распространенной дитерпеновой кислотой.

Впервые были идентифицированы новые для зверобоя продырявленного нейтральные компоненты: гентриаконтан, метилтетракозанол, пентакозанол, β -амирин, метилолеонолат, кампестерин, стигмастерин, сквален. β -ситостерин содержится в зверобое в большом количестве. Наряду с соединениями, известными из литературных данных, в цветках зверобоя продырявленного было обнаружено значительное (до 14% от веса нейтральных соединений) количество тритерпеновой олеаноловой кислоты в виде метилового эфира.

Таким образом, в результате хроматомасс-спектрометрического исследования идентифицированы впервые 17 кислот и 8 нейтральных компонентов, которые составляют суммарно до 50% от веса соответствующих экстрактов и до 2,0–2,5% от веса использованного сырья. Идентификация соединений, отсутствующих в базе данных масс-спектров органических веществ, продолжается.

Таблица 2. Кислоты *Hypericum perforatum*, выделенные неполярными растворителями

Вещество/образец	1-Н	2-Н	3-Н	1-М	2-М	3-М
Каприновая C ₁₀	–	0,26	0,88	–	–	–
Лауриновая C ₁₂	3,04	1,47	5,66	–	–	6,9
Миристиновая C ₁₄	7,46	2,68	9,78	3,78	3,9	7,1
Пентадекановая C ₁₅	0,45	0,33	–	–	–	–
Пальмитиновая C ₁₆	23,74	15,58	17,58	22,84	32,1	8,9
Маргариновая C ₁₇	0,55	0,48	0,41	0,72	3,1	–
Стеариновая C ₁₈	7,78	5,71	7,23	9,11	12,7	8,7
Олеиновая C _{18:1}	2,92	0,91	5,17	0,96	–	9,4
Линолевая C _{18:2}	10,76	18,92	6,16	6,10	–	7,8
Линоленовая C _{18:3}	7,55	9,61	8,35	9,34	3,4	13,9
Дегидроабьетиновая*	1,53	2,41	0,89	19,27	21,9	3,4
Арахидиновая C ₂₀	3,35	2,36	2,06	0,80	3,5	1,2
Генэйкозановая C ₂₁ *	0,26	0,48	–	–	3,1	–
Бегеновая C ₂₂	1,85	1,22	1,40	0,99	3,4	1,4
Трикозановая C ₂₃ *	0,42	0,41	0,36	–	3,1	–
Тетракозановая C ₂₄ *	1,57	1,19	1,82	1,28	2,0	1,2
Пентакозановая C ₂₅ *	0,33	–	–	–	1,7	–
Гексакозановая C ₂₆ *	2,35	–	0,62	–	3,8	–
Гептакозановая C ₂₇ *	0,37	–	–	–	–	–
Октакозановая C ₂₈ *	3,93	0,84	2,70	0,88	1,2	–
Нонакозановая C ₂₉ *	0,59	–	–	–	–	–
Триаконтановая C ₃₀ *	6,98	1,35	2,08	2,94	–	3,5
Гентриаконтановая C ₃₁ *	0,52	–	–	–	–	–
Дотриаконтановая C ₃₂ *	2,02	0,21	–	–	–	–
Тетратриаконтановая C ₃₄ *	0,45	–	–	–	–	–
3-гидроксидодекановая 3-ОН-C ₁₂ *	–	0,29	–	–	–	–
3-гидрокситетрадекановая 3-ОН-C ₁₄ *	0,81	1,26	2,35	2,91	–	–
3-гидроксигексадекановая 3-ОН-C ₁₆ *	0,43	1,70	1,53	1,71	–	–
9-гидроксистеариновая 9-ОН-C ₁₈ *	–	–	1,19	–	–	–

* Новые для зверобоя продырявленного вещества.

Таблица 3. Нейтральные компоненты *Hypericum perforatum*, выделенные неполярными растворителями

Вещество/образец	1-Н	2-Н	3-Н	1-М	2-М	3-М
Генэйкозан C ₂₁	0,47	1,23	4,37	–	–	–
Докозан C ₂₂	0,45	–	–	2,44	–	–
Трикозан C ₂₃	0,47	0,61	0,52	3,90	–	–
Тетракозан C ₂₄	–	0,91	–	4,13	–	–
Пентакозан C ₂₅	0,94	0,42	–	4,82	–	–
Гексакозан C ₂₆	–	0,71	–	3,66	–	–
Гептакозан C ₂₇	0,28	1,64	–	3,30	–	–
Октакозан C ₂₈	0,12	0,66	–	2,44	–	–
Нонакозан C ₂₉	8,12	29,35	10,61	2,72	18,61	6,3
Гентриаконтан C ₃₁ *	3,48	–	1,09	–	12,40	–
Тетракозанол C ₂₄	3,50	–	6,09	–	–	–
Метилтетракозанол Me-C ₂₄ *	0,18	–	–	–	–	–
Пентакозанол C ₂₅ *	4,00	–	–	–	–	–
Гексакозанол C ₂₆	3,00	–	Следы	–	–	–
Октакозанол C ₂₈	1,52	–	Следы	–	–	–
Триаконтанол C ₃₀	0,67	–	Следы	–	–	–
β-Кариофиллен	0,81	–	4,37	–	–	–
Кариофилленоксид	0,85	–	3,22	–	–	–
γ-Мууролен	–	–	0,43	–	–	–
Фитол	4,86	–	2,10	27,31	14,93	14,32
β-Ситостерин	15,04	13,07	13,04	29,39	55,86	56,17
β-Амирин*	3,97	7,02	2,95	Следы	–	–
Метил олеонолат*	4,88	3,66	27,46	Следы	–	13,05
Кампестерин*	12,80	–	Следы	2,45	–	Следы
Стигмастерин*	5,06	–	Следы	2,45	–	Следы
Сквален*	1,45	–	–	–	4,36	9,95

* Новые для зверобоя продырявленного вещества.

Полипренолы – полиненасыщенные алифатические разветвленные спирты регулярного строения, содержащиеся в природном сырье растительного происхождения обычно в виде смеси пренологов брутто-формулы $\text{H}(\text{C}_5\text{H}_8)_n\text{OH}$, где n чаще всего составляет от 6 до 20. Накопление полипренолов было впервые описано 50 лет назад [11]. Полипренолы были найдены в ряде видов покрытосеменных и голосеменных растений [12, 13]. Полипренолы и их 2,3-дигидропроизводные – долихолы обнаружены в различных органах растительных и животных организмов. Содержание полипренолов колеблется в разных источниках выделения от 10^{-7} до 2% для полипренолов и от 10^{-7} до 10^{-2} % для долихолов. Физиологическая активность долихолов в несколько раз выше, чем у полипренолов [14]. Для полиизопреноидов различных классов характерны следующие виды физиологической активности: противовоспалительная, гипотензивная, антитромботическая, противоопухолевая, андренергическая, ранозаживляющая, гепатопротекторная и гепаторепарационная, иммуномодулирующая, растворение желчных камней [14, 15].

В гексановых экстрактах трех видов сырья зверобоя продырявленного с помощью тонкослойной и колоночной хроматографии были выделены фракции, содержащие полипренолы. С помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии с эфиром токоферола в качестве внутреннего стандарта (Милихром) определен количественный и качественный состав полипренолов зверобоя продырявленного. Образцы экстрактов изучались с помощью ВЭЖХ (описано в [16]) для плантопренолов из листьев облепихи и пихтовой зелени [17]. Для анализа растительных экстрактов и фракций на содержание полипренолов использован жидкостный хроматограф Милихром с УФ-детекцией при длине волны 210 нм. (Описание пробоподготовки см. в экспериментальной части). Расчет количественного содержания полипренолов в исследуемой фракции проводился по формуле:

$$C = \frac{S_{обр}^{осн}}{S_{вн.ст.}} \times \frac{M_{вн.ст.}}{M_{обр}^{осн.}} \times \frac{100}{C_1} \times 100 \times K,$$

где C – % полипренолов в анализируемом образце; $S_{обр}^{осн}$ – площадь пика основного компонента на хроматограмме анализируемого образца; $S_{вн.ст.}$ – площадь пика внешнего стандарта (площади пиков определяются

произведением высоты пика на ширину, измеренную на половине высоты); $M_{\text{вн.ст.}}$ – навеска стандарта, мкг; $M_{\text{обр.}}$ – навеска образца, мкг (навески образца и стандарта определяются как произведение концентрации соответствующего раствора на объем вводимой в хроматограф пробы); K – коэффициент пересчета, отражающий природу внешнего стандарта (для эфира токоферола равен 0,667), вычислен по хроматограмме искусственной смеси индивидуального полипренола и эфира токоферола; C_1 – содержание основного компонента в смеси полипренолов в анализируемом образце (для пихты равен 37%).

Методика, разработанная для полипренолов пихты, может использоваться для других видов сырья с некоторыми поправками. Для адаптации методики к неисследованному виду сырья, соотношение компонентов которого не изучено или не является постоянным, вместо $S_{\text{обр}}^{\text{очн}}$ применяют общую площадь пиков полипренольных компонентов, коэффициент $100/C_1$ приравнивается к 1, соотношение компонентов вычисляют по площадям пиков.

Выход экстрактивных веществ из этих образцов и содержание полипренолов в экстрактах представлены в таблице 4.

В зверобое продырявленном найдены полипренолы в свободной и этерифицированной формах. Больше всего полипренолов в образце 1 (зверобой в середине цветения) – 0,038%, в образце 2 (зверобой в конце цветения) их содержится 0,014%, в образце 3 (цветках) – 0,015%. В цветках найдены только ацетаты полипренолов. Отношение количества свободных и этерифицированных полипренолов – 1 : 4 в образце 1 и 2 : 1 в образце 2.

Полипренолы зверобоя продырявленного состоят из 8–12 изопреновых единиц. Преобладающим полипренолом является компонент с 9 изопреновыми единицами (табл. 5). В сырье 1 содержатся полипренолы из 8–12 изопреновых единиц. В сырье 2 также содержатся полипренолы из 8, 10 и 11 изопреновых единиц, а полипренолы с 12 изопреновыми единицами и ацетаты с 11 единицами найдены в следовых количествах. В цветках обнаружены только ацетаты полипренолов из 8–10 изопреновых единиц.

Таким образом, полипренолы, обладающие широким спектром физиологической активности, обнаружены не только в зеленых частях растения, но и в цветках в количестве 140–380 мг на килограмм сырья.

Таблица 4. Выход полипренолов из сырья *Hypericum perforatum*

Фракция	Выход полипренолов (% от веса экстракта)	Содержание полипренолов (% от а.с.с.)
1-Н свободные	1,5	0,007
2-Н свободные	2,1	0,005
3-Н свободные	Следы	Следы
1-Н ацетаты	2,1	0,031
2-Н ацетаты	1,2	0,009
3-Н ацетаты	4,2	0,015

Таблица 5. Компонентный состав полипренолов из сырья *Hypericum perforatum*

Фракция	Содержание пренологов (в % от фракции)				
	8	9	10	11	12
1-Н свободные	10,2	53,5	15,9	11,3	9,1
2-Н свободные	16,1	52,4	17,7	13,8	Следы
3-Н свободные	–	–	–	–	–
1-Н ацетаты	13,2	62,8	16,5	7,4	Следы
2-Н ацетаты	11,0	52,9	37,1	Следы	Следы
3-Н ацетаты	5,9	86,7	8,3	Следы	Следы

Выводы

Таким образом, нами обнаружены новые неполярные соединения у зверобоя продырявленного: полипренолы с длиной цепи от 8 до 12 изопреновых единиц в свободном и этерифицированном виде, 17 кислот и 8 нейтральных компонентов.

Список литературы

1. Тахтаджян А.Л. Система магнолиофитов. Л., 1987. С. 91–92.
2. Тахтаджян А.Л. Соцветие // Жизнь растений. Т. 5. Ч. 1: Цветковые растения. М., 1980. С. 38–43.

3. Китанов Г.М., Блинова К.Ф. Современное состояние химического изучения рода *Hypericum* // Химия природн. соедин. 1987. №2. С. 185–203.
4. American herbal pharmacopoeia and therapeutic compendium. St. John's wort. *Hypericum perforatum* L. Quality control, analytical and therapeutic monograph – Santa Cruz: American Herbal pharmacopoeia™, 1997. 32 p.
5. Baser K.H., Ozek T., Nuriddinov H.R., Demirci B. Essential Oils of two *Hypericum* species from Uzbekistan // Химия природн. соедин. 2002. №1. С. 43–45.
6. Erken S., Malyer H., Demirci F., Demirci B., Baser K.H. Chemical investigations on some *Hypericum* species growing in Turkey-I. // Химия природн. соедин. 2001. №5. С. 370–373.
7. Георгиев Е. Влияние на растворителя и влажността на жълтия кантарион върху извлечанетона някои биологично активны вещества. Извлечане на хиперицина с глицеридни масла и етилов алкохол // Научни трудове Висш институт по хранителна и вкусова промишленост. Пловдив, 1985. Т. 32. №1. С. 251–256.
8. Аширова В.Э., Захарова Е.И., Федорова Г.А., Сарычева И.К., Евстигнеева Р.П. Синтез эфиров токоферола с высшими жирными кислотами // Хим.-фарм. журн. 1987. Т. 21. С. 210–213.
9. Баяндина И.И., Кукина Т.П. Липиды и фенантроперилены *Hypericum perforatum* // International conference on natural products: chemistry, technology and medicinal perspectives. Алматы, 2003. С. 46.
10. Bayandina I.I., Kukina T.P. Polyphenols of *Hypericum Perforatum* // 2nd International Conference on Natural Products and Physiologically Active Substances (ICNPAS-2004): Book of Abstracts. Novosibirsk, 2004. P. 53.
11. Баяндина И.И., Кукина Т.П. Изучение динамических показателей процесса экстракции сырья *Hypericum perforatum* L. для оптимизации извлечения фенантропериленов // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Мат. II Всероссийской конференции. Барнаул, 2005. С. 583–585.
12. Rowland R.L., Latimer P.N., Giles J.A. Flue-cured tobacco. I. Isolation of solanesol, an unsaturated alcohol // J. Am. Chem. Soc. 1956. V. 78. P. 4680–4686.
13. Chojnacki T., Vogtman T. Occurrence and Seasonal Distribution of C₅₀–C₆₀-Polyphenols and C₁₀₀- and Similar Long-Chain Polyphenols in Leaves of Plants // Acta Biochim. Polon. 1984. V. 31. P. 115–126.
14. Swieżewska E., Sasak W., Mankowski T., Jankowski W., Vogtman T., Krajewska I., Hertel J., Skoczylas E., Chojnacki T. The search for plant polyphenols // Acta Biochim. Polon. 1994. V. 41. P. 221–260.
15. Григорьева Н.Я., Моисеенков А.М. Физиологическая активность полифеноидов // Хим.-фарм. журн. 1989. №2. С. 145–155.
16. Хидырова Н.К., Шахидояров Х.М. Полифенолы и их биологическая активность // Химия природн. соедин. 2002. №2. С. 87–97.
17. Кукина Т.П., Деменкова Л.И., Ралдугин В.А., Максимов Б.И. и др. Полифенолы и долихолы листьев облепихи // Сибирский хим. журн. 1991. Вып. 6. С. 89–93.

Поступило в редакцию 1 июля 2007 г.