

© Д. А. Коновалов, 2014

Д. А. Коновалов

## ПОЛИАЦЕТИЛЕНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РАСТЕНИЙ СЕМЕЙСТВА *ASTERACEAE* (ОБЗОР)

Пятигорский медико-фармацевтический институт — филиал ГБОУ ВПО ВолгГМУ Минздрава России, Пятигорск, Россия

Природными полиацетиленами принято называть соединения, содержащие в своей структуре 2 или более тройные связи. Более 1100 различных ацетиленов и биогенетически связанных веществ идентифицированы в растениях семейства *Asteraceae*. Некоторые трибы этого семейства отличаются своим индивидуальным набором ацетиленовых метаболитов, что позволяет рассматривать эти соединения в качестве важных хемотаксономических маркеров. У полиацетиленовых соединений семейства *Asteraceae* обнаружены цитотоксическая, антимикробная, противовоспалительная, нейротоксическая, фототоксическая и некоторые другие виды активности. Информация об этом классе природных соединений особенно в отечественной научной литературе ограничена. Восполнить этот пробел в отношении полиацетиленов семейства *Asteraceae* — цель предлагаемого обзора.

**Ключевые слова:** полиацетилены; *Asteraceae*; биологическая активность; хемотаксономия.

Природными полиацетиленами принято называть соединения, содержащие в своей структуре две или более тройные связи [1]. В широком смысле ацетиленовые соединения включают все вещества с углеродно-углеродной тройной связью или алкинильной функциональной группой.

Соединения, содержащие тройные связи, также как и другие ненасыщенные органические вещества, являются химически и биологически активными. Высокая реакционная способность, приводящая к быстрому окислению, деградации этих соединений особенно при воздействии УФ-света, кислорода воздуха, pH-среды и других факторов позволяет характеризовать их как относительно нестабильные, требующие особых условий выделения и исследования [1].

Ацетилены широко распространены в природе, встречаясь в растениях, мхах, лишайниках, грибах, микроорганизмах, морских водорослях, губках, оболочниках, насекомых, лягушках [1]. В следовых количествах они обнаружены у млекопитающих, в том числе и у человека [2].

Ацетилены формируют отчетливую группу химически и биологически активных природных соединений, которые обнаружены в 24 семействах высших растений. Наиболее часто они встречаются в 7 семействах: *Apiaceae*, *Araliaceae*, *Asteraceae*, *Campanulaceae*, *Olcaceae*, *Pittosporaceae* и *Santalaceae* [3]. Более 2000 различных ацетиленов и биогенетически связанных веществ выделены и идентифицированы в высших растениях, из них более 1100 обнаружены в видах семейства астровых [4–7].

Разнообразие соединений этого класса достаточно велико. Среди них широко распространены алифатические и различные циклические структуры, в состав которых могут входить кислород, азот и сера. Известна классификация полиацетиленов, основанная на структурных особенностях этих соединений [8]. Согласно ей полиацетилены подразделяют на группы в зависимости от длины углеродного скелета молекулы, присутствия определенных функциональных групп и гетероатомов. Учитывая эти особенности строения, природные полиины классифицируют на:

- 1) ациклические ацетиленовые соединения  $C_{18} - C_{14}$ ;
- 2) ациклические ацетиленовые соединения  $C_{13} - C_8$ ;
- 3) соединения алленовой структуры;
- 4) ароматические и гетероциклические ацетиленовые соединения.

Внутри каждой из этих групп некоторые авторы выделяют отдельные подгруппы, например, тиофены, дитиациклогексадиены (тиарубрины), тиоэфиры, сульфоксиды, сульфоны, алкамиды, хлорогидрины, спироацетальенольные эфиры, фураны, пираны, тетрагидропираны, изокумарины, ароматические ацетилены [1, 3].

Другие исследователи используют классификацию, основанную на особенностях биосинтеза полиацетиленов в растениях (см. рис. 1) [9].

Некоторые типы полиацетиленов широко распространены в семействе астровых, тогда как другие более или менее ограничены определенными трибами и родами. Широкомасштабный скрининг 9200 видов (15 % всех ви-

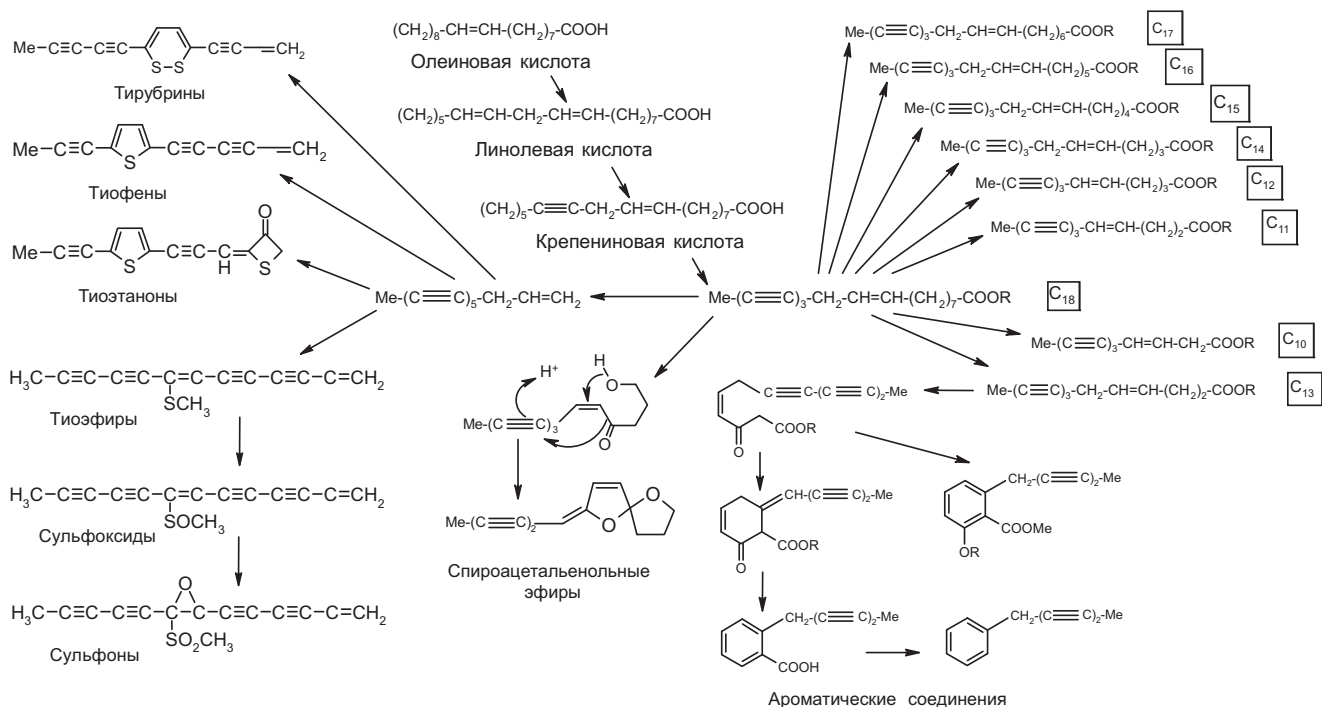


Рис. 1. Основные группы полиацетиленов, биосинтезирующихся в растениях [9].

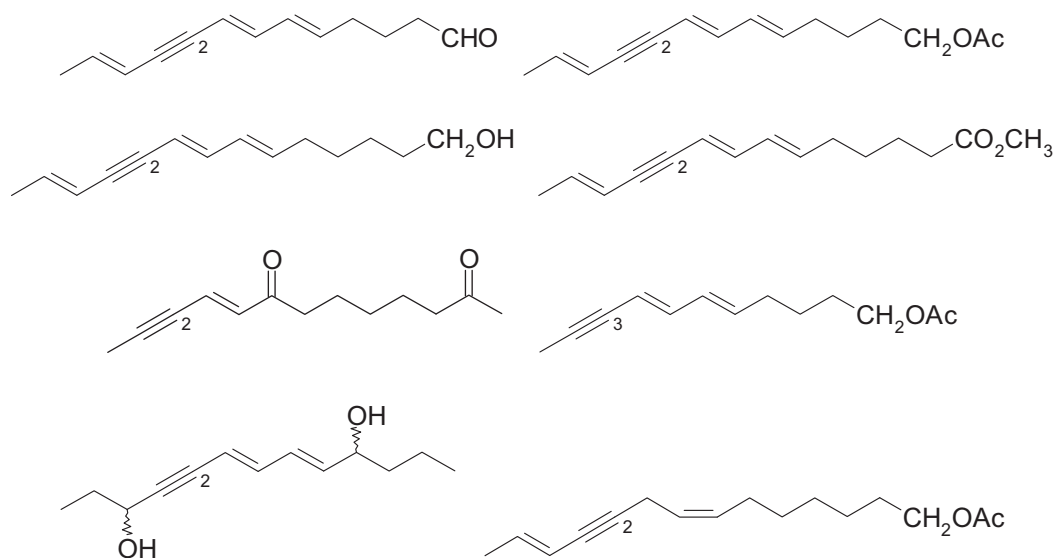


Рис. 2. Примеры алифатических C<sub>15</sub>- и C<sub>16</sub>-полиацетиленов, которые распространены в видах сем. астровых.

дов семейства) из 524 родов (41 % всех родов) сем. астровых, проведённый группой профессора F. Bohlmann, показал присутствие полиацетиленовых соединений в трибах *Heliantheae*, *Cynareae*, *Astereae* и *Anthemideae* [10].

Каждая из этих триб отличается своим индивидуальным набором ацетиленовых метаболитов, что позволяет рассматривать эти соединения в качестве важных хемотаксономических маркеров. Так растения трибы *Heliantheae* характеризуются накоплением соединений с энпентаиновыми, диентетраиновыми и энтетраиновыми структурами, которые служат предшественниками тиенильных метаболитов.

В видах триб *Anthemideae* и *Astereae* практически отсутствуют тиофены, которые характерны для представителей трибы *Heliantheae*. В трибе *Astereae* не обнаружены тиоэферы, сульфоксиды и сульфоны. Только трибы *Anthemideae* и *Heliantheae* в пределах семейства астровых накапливают алкамиды.

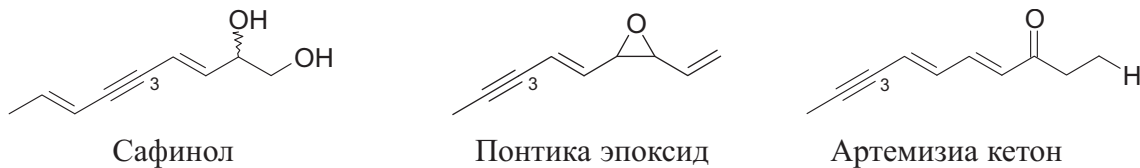
Характерной особенностью большинства алифатических полиацетиленов, встречающихся в сем. астровых, является относительно высокое число сопряженных тройных и двойных связей в их структурах, обуславливающее характерные УФ-спектры [3]. Наиболее часто встречаются здесь эндииндиеновый, эндиненовый, дииненовый, трииндиеновый и трииненовый хромофоры. Не редкость — полиины с 4 или 5 сопряженными тройными связями. Алифатические C<sub>10</sub>-, C<sub>13</sub>-, C<sub>14</sub>- и C<sub>17</sub>-полиацетилены широко распространены в видах астровых, тогда

как  $C_{11}$ -,  $C_{12}$ -,  $C_{15}$ - и  $C_{16}$ -полиацетилены ограничены определенными трибами и родами. Алифатические полиацетилены с длиной цепи менее 10 или более 17 углеродных атомов редки в этом семействе [3, 11, 12].

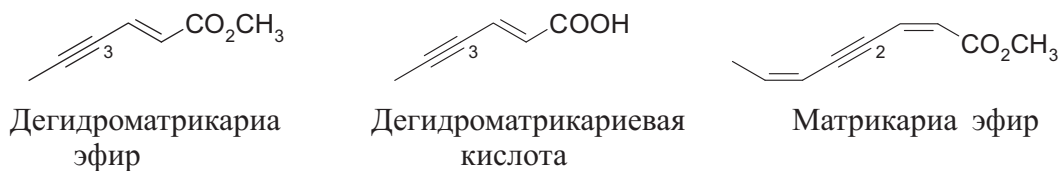
В других трибах семейства полиацетилены встречаются реже. Так алифатические  $C_{11}$ -полиацетилены характерны для рода *Cineraria* (триба *Senecioneae*) [3, 13], но встречаются спорадически и в других родах семейства [3].

Алифатические  $C_{15}$ - и  $C_{16}$ -соединения обнаруживаются главным образом в трибах *Cardueae* (*Cynareae*), *Heliantheae* и *Anthemideae* (рис. 2) [4, 5, 7].

Алифатические  $C_{13}$ - и  $C_{14}$ -полиацетилены вместе с  $C_{17}$ -полиацетиленами — самые широко распространённые группы полиацетиленов в данном семействе.



Алифатические  $C_{10}$ -полиацетилены, такие как *Z*- и *E*-изомеры дегидроматрикариа эфира и биосинтетически связанные вещества, обнаружены главным образом в видах триб *Anthemideae*, *Astereae* и *Lactuceae* [3].



Совместное присутствие  $C_{10}$ -полиацетиленовых эфиров, лактонов и  $C_{17}$ -полиацетиленов в трибах *Astereae* и *Anthemideae* характеризует их близкое родство (рис. 3). Связь с трибой *Heliantheae* является менее явной и подтверждается наличием  $C_{17}$ -полиацетиленов, распространённых во всех 3 трибах [6].

Пятичленные  $C_{12}$ - или шестичленные  $C_{13}$ -спироацетальенольные эфиры наиболее распространены в видах трибы *Anthemideae* (рис. 4) [7].

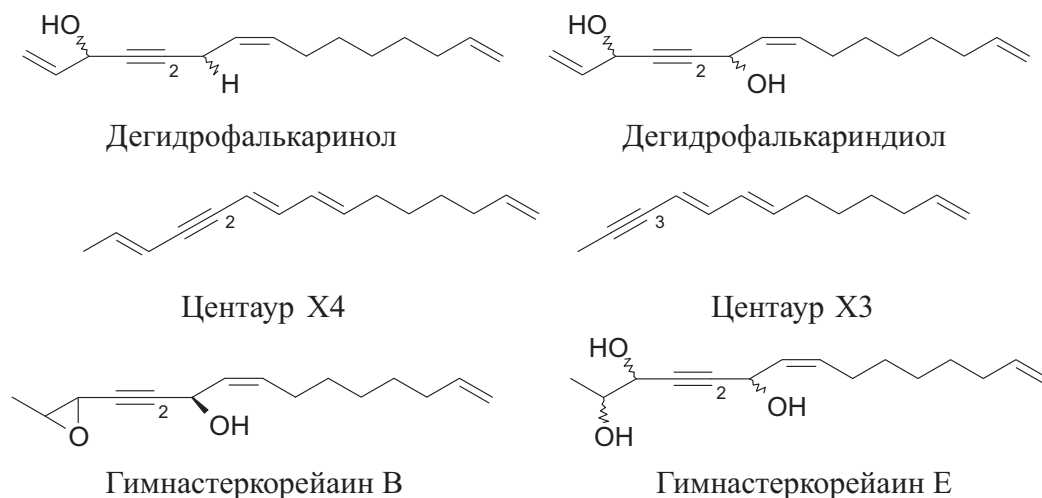


Рис. 3. Алифатические  $C_{17}$ - и  $C_{18}$ -полиацетилены.

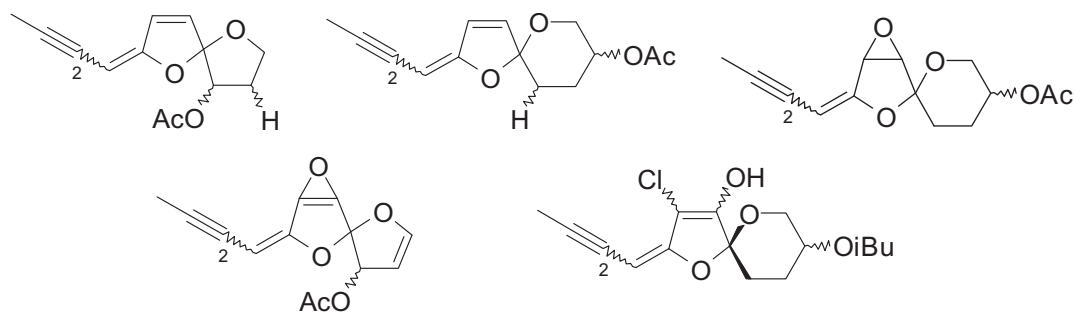
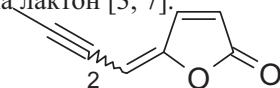


Рис. 4.  $C_{12}$ - и  $C_{13}$ -спироацетальенольные эфиры.

Биологическая активность этого специализированного типа полиацетиленов исследована недостаточно, хотя противовоспалительные, противораковые и антибиотические свойства были установлены для нескольких соединений этой группы.

Особенностью трибы *Anthemideae* является присутствие  $C_{10}$ -,  $C_{13}$ -полиацетиленовых эфиров и соответствующих лактонов, таких как дегидроматрикария лактон [3, 7].



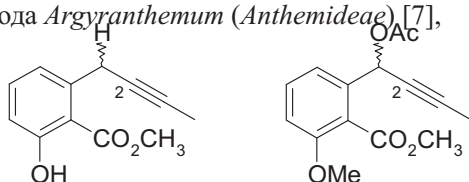
Триба *Anthemideae* также характеризуется присутствием ароматических полиацетиленов, алкамидов, серусодержащих веществ, фуран- и тетрагидропиранацетиленов, некоторые из которых показали интересные результаты биологической активности.

Ароматические полиацетилены были найдены в растениях, принадлежащих к трибам *Anthemideae*, *Cardueae* и *Heliantheae* сем. астровых (табл. 1, 2) [4, 5, 7, 14].

Особая роль этих веществ состоит в том, что они являются связующим звеном между алифатическими полиацетиленами и более сложными в химическом и биосинтетическом смысле гетероциклическими соединениями [3, 15].

Фенилгептатриин (см. табл.1, соединение 7) — ароматический полиацетилен, известный своими фототоксическими и противогрибковыми свойствами [28]. Капиллин (табл. 1, соединение 13) и связанные ароматические полиацетилены, выделенные из видов рода Полынь [7], проявили выраженную противогрибковую [7], противовоспалительную [29] и цитостатическую активность [30].

О цитостатической и антибактериальной активности также сообщили для ароматических полиацетиленов, выделенных из нескольких видов рода *Argyranthemum* (*Anthemideae*) [7].



тогда как биологическая активность многих других ароматических полиацетиленов, встречающихся в трибах *Cardueae* и *Heliantheae*, почти неизвестна.

Особенным типом соединений, встречающихся только в трибе *Anthemideae*, являются изокумарины (табл. 1, соединения 41 – 48). Биогенетически эти соединения в растениях происходят из ароматических полиацетиленовых предшественников [3].

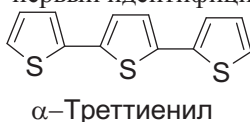
В сем. астровых полиацетиленовые алкамиды обнаружены в наибольшем количестве только в трибах *Anthemideae* и *Heliantheae* [5, 7]. В трибе *Anthemideae* накопление олефиновых, так же как и ацетиленовых алкамидов с 3 тройными связями, является типичной тенденцией в видах рода Тысячелистник (*Achillea*) [7]. Этот род включает около 100 видов и особенно богат олефиновыми и ацетиленовыми пирролидами, пиперидидами и соответствующими дегидропроизводными (пиперидеидами, пирролидеидами). Распределение циклических амидов главным образом ограничено трибой *Anthemideae* [7]. Большинство полиацетиленовых циклических амидов, найденных в этой трибе, представляет собой пирролиды (соединения 13 и 14 на рис. 5) и пиперидиды (соединения 8 и 16), тогда как полиацетиленовые пиперидеиды (9) редки (рис. 5). Также в трибе *Anthemideae* широко распространены полиацетиленовые изобутил- и фенетиламины (соединения 4, 7, 12 и 17), редки изопентиламины (5 и 15 на рис. 5). Полиацетиленовые алкамиды встречаются и в трибе *Heliantheae*. Первоначально они были обнаружены в родах *Spilanthes* и *Echinacea*, в которых изобутил- и фенетиламины (соединения 3, 6 и 17 – 18 на рис. 5) встречаются чаще [31].

Полиацетиленовые 2-этилбутил- и стириламины, такие как соединения 1, 2, 10 и 11 типичны для трибы *Heliantheae*. Олефиновые алкамиды обладают сильной инсектицидной активностью, и, вероятно, интересны для дальнейшего фармакологического изучения.

Установлена антибиотическая, противовоспалительная и иммуномодулирующая активность некоторых полиацетиленовых алкамидов, изолированных из видов родов Тысячелистник и Эхинацея [32, 33].

Серусодержащие полиацетилены широко распределены в пределах сем. астровых. Кроме трибы *Anthemideae* их чаще обнаруживают в трибах *Arctoteae*, *Cardueae*, *Heliantheae*, *Inuleae*, *Mutisieae*, *Plucheeae* и др., за исключением триб *Astereae*, *Calenduleae* и *Cichorieae* сем. *Asteraceae* [3].

Тиофены были впервые выделены из лепестков “африканской” разновидности бархатцев прямостоячих (*Tagetes erecta* L.) [34].  $\alpha$ -Треттиенил ( $\alpha$ -T) — первый идентифицированный природный тиофен [34, 35].



## Ароматические полиацетилены и близкие к ним соединения, обнаруженные в видах сем. астровых

№ п/п	Соединение
1	2
Углеводороды	
1	1-Фенилгексадин-2,4 /капиллен/
2	1-Фенилпентадин-1,3 /норкапиллен/
3	1-Фенилгексадин-1,3 /неокапиллен/
4	1-Фенилпентадин-2,4
5	1-Фенилгептен-2-ин-4
6	1-Фенилгексадин-2,5
7	1-Фенилгептатриин-1,3,5
8	1-Фенилгептен-5-диин-1,3
9	1-Фенилбутин-2
10	1-Фенилундекадиен-7,9-триин-1,3,5
11	1-Фенил-1-метилпентадин-2,4
Кислородсодержащие соединения	
12	1-Фенилгексаин-4-он-1 /капиллон/
13	1-Фенилгексадин-2,4-он-1 /капиллин/
14	1-Фенилгексадин-2,4-он-1-ол-7
15	6-(1-Фенилгексадин-2,4-он-1-ил)-2-бутеноат
16	1-Фенилгексадин-2,4-ол-1 /капиллол/
17	1-Фенилгексатриин-1,3,5-ол-7
18	1-Фенилгексаин-2-ол-5 /капилланол/
19	1-(2'-Метоксифенил)гексадин-2,4
20	1-(2'-Гидроксифенил)гексадин-2,4
21	1-(3'-Гидроксифенил)гексадин-2,4
22	1-(2'-Гидроксифенил)гексадин-2,4-ол-1
23	1-(4'-Гидроксифенил)пентадин-2,1,4
24	1-Фенил-7-ацетоксигептен-5-диин-1,3
25	1-Фенилгептен-5-диин-1,3-аль-7
26	1-Фенилгептен-5-диин-1,3-ол-7
27	1-(2'-Ацетоксифенил)-1-ацетоксипентадиин-2,4
28	1-Фенилпентадин-2,4-он-1
29	1-Фенил-1-ацетоксигексадин-2,4
30	1-(2'-Ацетоксифенил)гексадин-2,4
31	1-(2'-Ацетокси-3'-метоксифенил)гексадин-2,4 /фрутесцин/
32	1-(2'-Ацетокси-3'-метоксифенил)пентадин-2,4
33	1-(2'-Ацетокси-3'-метоксифенил)-1-ацетоксипентадиин-2,4
34	1-(2'-Ацетокси-3'-метоксифенил)-1-ацетоксигексадин-2,4
35	1-(2'-Ацетокси-3'-метоксифенил)гексадин-2,4-он-1 /фрутесцинон/
36	1-(2'-Ацетокси-3'-гидроксифенил)гексадин-2,4
37	1-(2'-Ацетокси-3'-гидроксифенил)-1-ацетоксигексадин-2,4
38	1-Фенил-3-фурилпропин-2 /карлина-оксил/
39	3-(Бутин-2-ил)изокумарин /капилларин/
40	3-(Бутин-2-ил)-8-гидроксиизокумарин /8-гидроксикапилларин/
41	3-(Гексадин-2, 4-ил)изокумарин *
42	(E)-3-(Бутен-1-ил)изокумарин /артемидин/ *
43	3-(Пропин-1-ил)изокумарин *
44	(Z)-3-(Бутен-1-ил)изокумарин *
45	(E)-3-(Бутен-1-ил)-8-гидроксиизокумарин /8-гидроксиартемидин/ *
46	(E)-3-(Бутен-1-ил)-5-гидроксиизокумарин /артемидинол/ *
47	3-(1',2'-Дигидроксипропил)изокумарин /артемидиол/ *
48	(E)-3-(3'-Гидроксипропил)-1-ил)изокумарин *
Серусодержащие соединения	
49	(Z)-5-Метилмеркапто-1-фенилпентен-4-ин-2
50	(E)-5-Метилмеркапто-1-фенилпентен-4-ин-2-он-1
51	(Z)-5-Метилмеркапто-1-фенилпептен-4-ин-2-он-1
52	(Z)-5-Метилмеркапто-1-(4'-метоксифенил)пентен-4-ин-2-он-1

Примечание. В косых скобках приведено тривиальное название соединения;

\* — данное соединение биосинтетически близко к ароматическим полиацетиленам.

Десять лет спустя был выделен и идентифицирован второй тиофен — 5-(3-бутен-1-инил)-2,2'-битиенил (ББТ) [36]. Большинство других тиофенов выделены из 12 видов рода *Tagetes* [37], 2 видов рода *Dyssodia* [38] и 1 вида рода *Porophyllum* трибы *Tageteae* [3].

Табл. 3 характеризует присутствие тиофенов в различных трибах семейства астровых [39].

Монотиофены, безусловно, — наибольшая группа этих полиацетиленовых серусодержащих веществ. Большинство дитиофенов и все тритиофены не могут быть классифицированы как полиацетилены из-за отсутствия 2 или более тройных связей в их структурах. Однако эти вещества биосинтезируются из полиацетиленовых предшественников [40].

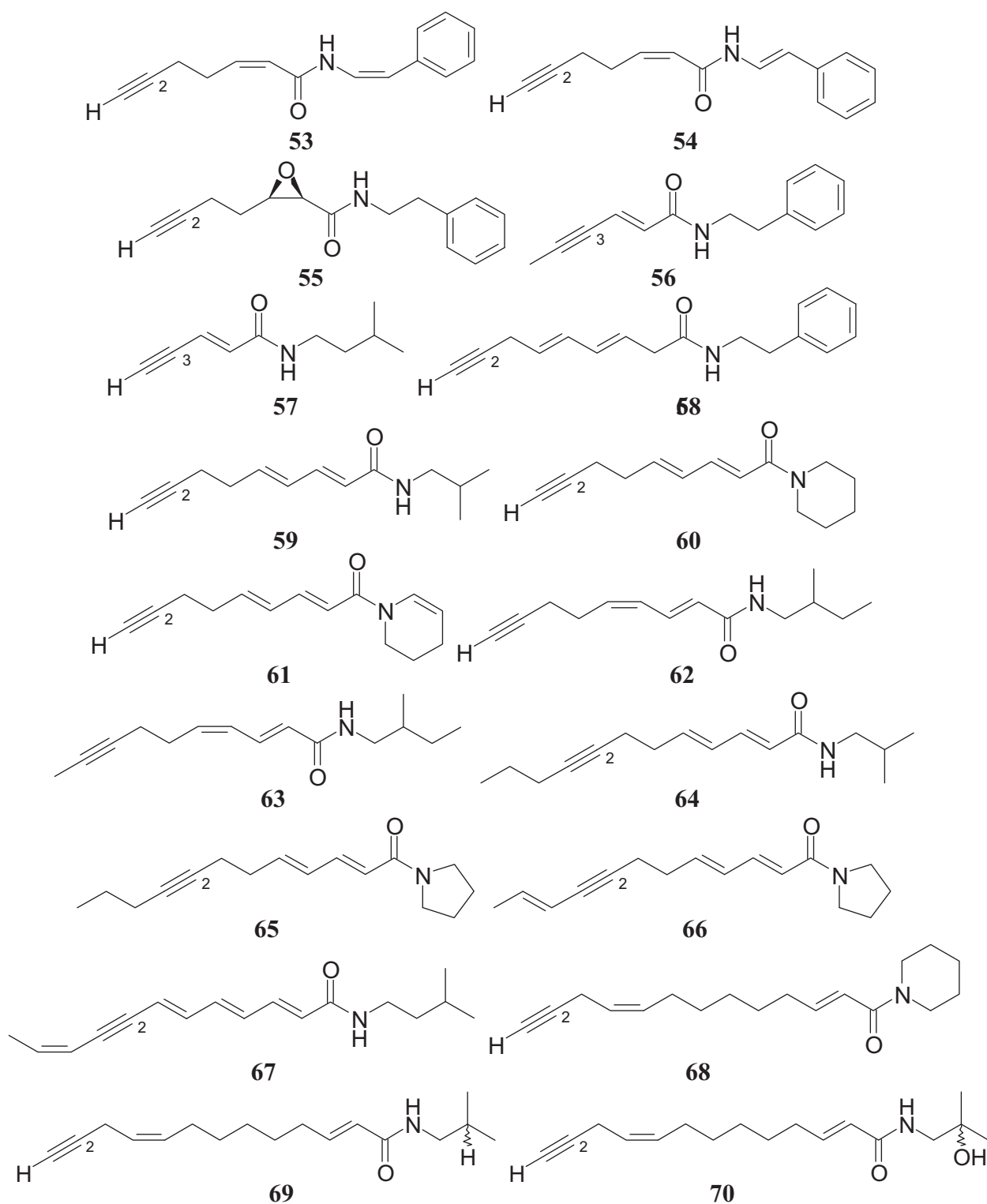


Рис. 5. Полиацетиленовые алкамиды, обнаруженные в сем. астровых.

## Ароматические полиацетиленовые соединения сем. астровых

Вид, исследованная часть или орган растения	Соединение (цифры указаны по табл. 1)	Литературная ссылка
1	2	3
Род <i>Achillea</i> L.		
<i>A. magnifica</i> L.; подземная часть	К*: 17	[7]
Род <i>Argyranthemum</i> Sch. Bip.		
<i>A. adauctum</i> (Link) C. Humphr. subsp. <i>dugourii</i> (Bolle) C. Humphr.; подземная часть	К: 34, 37	[7]
<i>A. adauctum</i> subsp. <i>jacobaeifolium</i> (Sch. Bip.) C. Humphr.; подземная часть	К: 30, 36	[7]
<i>A. foeniculaceum</i> (Willd.) Webb ex Sch. Bip.; подземная часть	К: 13, 16, 29, 31, 32, 33, 34	[7]
<i>A. frutescens</i> (L.) Sch. Bip.; корни	К: 13, 29, 31, 32, 33, 34, 35, 39	[7]
<i>A. gracile</i> Sch. Bip.; подземная часть	К: 13, 16, 29, 31, 32, 34	[7]
Род <i>Artemisia</i> L.		
<i>A. annua</i> L., эфирное масло из надземной части	У: 1	[16]
<i>A. capillaris</i> Thunb., корни	У: 1, 3	[16]
	К: 13	[16]
Эфирное масло из надземной части	У: 1, 2, 3, 4	[16]
	К: 12, 13, 16, 18, 19, 28, 39	
Листья	У: 1	[16]
	К: 12	[16]
Семена	У: 1	[16]
	К: 12, 13, 39	[16]
<i>A. desertorum</i> Spreng., подземная часть	У: 1	[17]
<i>A. dracunculiformis</i> Krasch., корни	У: 1	[18]
<i>A. dracunculus</i> L., корни	К: 39, 40, 41, 42, 45, 46, 47	[7]
Эфирное масло из подземной части	У: 1	[7]
Надземная часть	К: 39, 42	[7]
Эфирное масло из надземной части	У: 1	[7]
<i>A. frigida</i> Willd., подземная часть	У: 1	[19]
<i>A. glauca</i> Pall. ex Willd., подземная часть	У: 1	[18]
	К: 39, 47	[20]
<i>A. lamprocaulos</i> Rech., листья	К: 39	[7]
<i>A. latifolia</i> Ledeb., подземная часть	У: 1	[19]
<i>A. monosperma</i> Delile, подземная часть	У: 1, 2, 11	[19]
	К: 13	
<i>A. pamirica</i> C. Winkl., подземная часть	У: 1	[18]
	К: 42, 47	
<i>A. scoparia</i> Waldst. et Kit.,	У: 1, 4, 5, 6	[19, 21]
эфирное масло из надземной части	К: 13, 16	
Листья, соцветия	К: 13, 16, 39	[21]
<i>A. scotina</i> Nevski, надземная часть	К: 46	[16]
<i>A. variabilis</i> Ten., подземная часть	У: 1	[19]
	К: 13	
<i>A. xanthochroa</i> Krasch., подземная часть	У: 1	[7]
	К: 43	
Род <i>Bidens</i> L.		
<i>B. cernua</i> L., эфирное масло	У: 7	[16]
<i>B. leucantha</i> L., подземная часть	К: 17	[22]
<i>B. tripartita</i> L., подземная часть	К: 24	[22]
Род <i>Carlina</i> L.		
<i>C. acaulis</i> L., эфирное масло из подземной части	К: 38	[23]
Род <i>Chamaemelum</i> Mill.		
<i>C. fuscatum</i> (Brot.) Vase, подземная часть	К: 20, 22, 39, 40	[7]
<i>C. nobile</i> (L.) AH., подземная часть	К: 42	[7]
Род <i>Chrysanthemum</i> L.		
<i>C. carinatum</i> Schousb., подземная часть	К: 13, 27, 28, 30, 32, С: 51, 52	[7, 24]
<i>C. coronarium</i> L., подземная часть	К: 13, 27, 28, С: 49, 50	[25]
<i>C. foeniculaceum</i> DC, подземная часть	К: 30, 31, 32, 34	[25]
<i>C. frutescens</i> L., подземная часть	К: 27, 28, 30, 31, 32, 34	[25]
<i>C. segetum</i> L., подземная часть	У: 1, 4	[7]
	К: 13, 21, 23, 28, 31, 32	
	С: 49, 50, 51	
<i>C. spatiosum</i> L., подземная часть	К: 13, 27, 28, 30, С: 52	[7]

Вид, исследованная часть или орган растения	Соединение (цифры указаны по табл. 1)	Литературная ссылка
1	2	3
Род <i>Coreopsis</i> L.		
<i>C. tinctoria</i> Nutt., надземная часть	К: 26	[26]
Род <i>Anthemis</i> L. syn. <i>Lepidophorum</i> Neck.		
<i>A. repanda</i> (L.), подземная часть	К: 13, 28, 29, 39	[7]
Род <i>Lonas</i> Adans.		
<i>L. inodora</i> (L.) Gaertn., подземная часть	К: 13, 14, 15, 29	[7]
Род <i>Onopordum</i> L.		
<i>O. acanthium</i> L., корни	К: 25	[26]
Род <i>Santolina</i> L.		
<i>S. rosmarinifolia</i> L. subsp. <i>rosmarinifolia</i> , подземная часть	У: 1	[7]
	К: 12, 13	
Род <i>Zoegea</i> L.		
<i>Z. baldschuanica</i> C. Winkl., корни	У: 7, 8	[27]
	К: 26	

\* У — ароматические полиацетиленовые углеводороды; К — кислородсодержащие ароматические полиацетилены; С — серусодержащие ароматические полиацетилены.

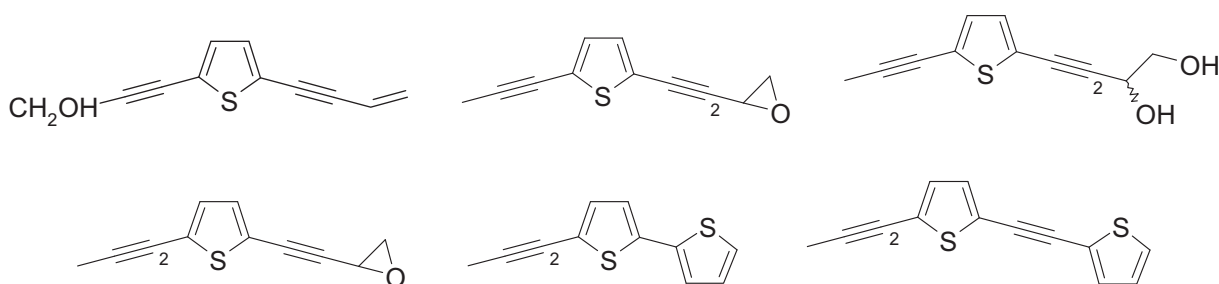
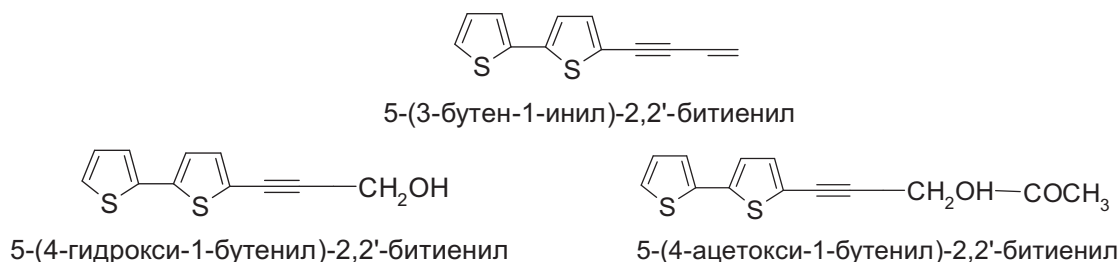


Рис. 6. Примеры полиацетиленовых моно- и дитиофенов, широко встречающихся в трибах *Anthemideae*, *Arctoteae*, *Cynareae*, *Heliantheae* и *Inuleae* сем. астровых.



Открытие мощных нематодоцидных свойств тиофенов ( $\alpha$ -треттиенил и ББТ) вызвало интерес к этим соединениям [36]. Впоследствии показано, что нематодоцидная способность  $\alpha$ -треттиенила увеличивается в присутствии дневного и особенно УФ-А (320 – 400 нм) света [41]. Сообщается, что и  $\alpha$ -треттиенил и ББТ фототоксичны или бактерицидны в УФ-А диапазоне светового спектра, но малоактивны в темноте.  $\alpha$ -Треттиенил проявляет фотобиоцидные или фототоксичные свойства по отношению к широкому спектру живых организмов, включающему бактерии [42], грибы [43], водоросли [44], насекомых и другие организмы [45].

Локализация тиофенов в видах трибы *Tageteae*, по мнению некоторых авторов, ограничена некоторыми частями растений [46].  $\alpha$ -Треттиенил и ББТ в наибольшей концентрации были обнаружены в корнях. В лепестках цветков [47] и летучках семян [42] содержание этих соединений незначительно.

В бархатцах производные тиофена найдены во всех тканях. По органам растения концентрация этих веществ существенно варьирует. В семянках эти соединения не обнаружены.  $\alpha$ -Треттиенил присутствует в корнях и цветках, но не обнаружен в побегах.

Примеры полиацетиленовых моно- и дитиофенов, которые чаще встречаются в сем. астровых, представлены на рис. 6.

Триба *Anthemideae* также характеризуется присутствием  $C_{10}$ -полиацетиленовых метилтиоэфиров в видах рода *Anthemis* [7], так же как метилтиоэфиров и их окисленных производных, содержащих одну тройную связь в роде *Chrysanthemum*. Эти соединения биосинтезируются из полиацетиленовых лактонных, фурановых, кумуленовых,



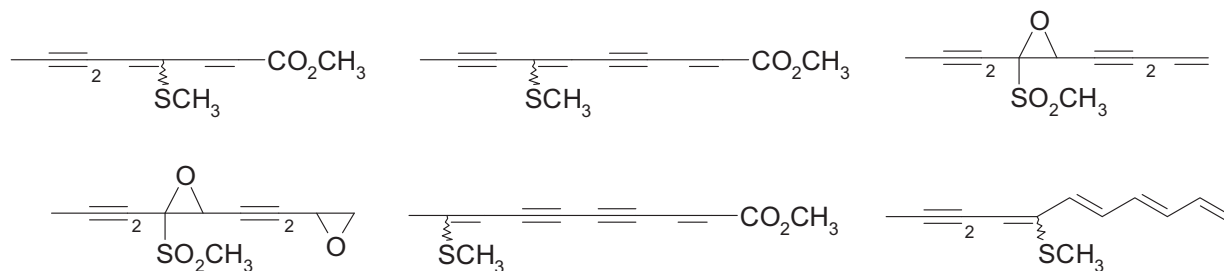
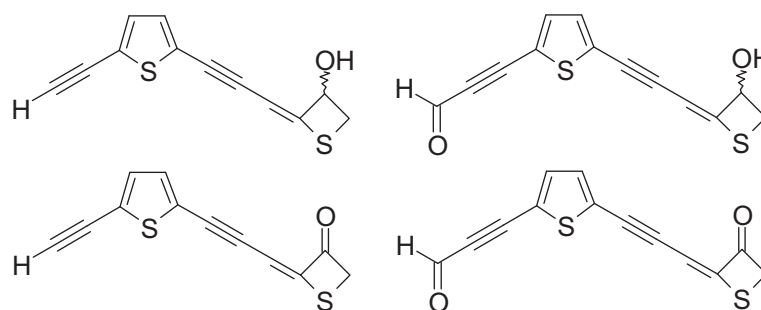


Рис. 7. Примеры полиацетиленовых метилтиоэфиров, метилсульфоксидов, метилсульфонов, обнаруженных в сем. астровых.

$\alpha$ -пироновых, ароматических или спироацетальенол эфирных предшественников [9]. Полиацетиленовые  $C_{13}$ -метилтиоэфиры, метилсульфоксиды или метилсульфоны (рис. 7) присутствуют, прежде всего, в трибах *Heliantheae* (в родах *Acanthospermum*, *Coreopsis*, *Eclipta*, *Guizotia*, *Ratibida* и *Wedelia*) [5], *Helenieae* (в родах *Baileya*, *Dugaldia*, *Flaveria*, *Gaillardia* и *Helenium*) [3] и *Inuleae* (в родах *Allagopappus*, *Buphthalmum* и *Inula*) [3].

Из южноафриканских видов рода *Berkheya* (*Arctoteae*) были изолированы необычные тиэтаноны, характерные только для этой трибы [48].



Другая специфическая группа серусодержащих полиацетиленов — дитиациклогексадиены (1,2-дитиины) известны под тривиальным названием как тиарубрины (рис. 8). Они обнаружены в 15 родах сем. астровых (*Ambrosia*, *Aspilia*, *Eclipta*, *Melampodium*, *Oyedaea*, *Rudbeckia*, *Schkuhria*, *Steiractnia*, *Verbesina*, *Wedelia* (*Heliantheae*), *Chaenactis*, *Eriophyllum*, *Lasthenia* и *Palafoxia* (*Helenieae*) и *Geigera* (*Inuleae*)) [3, 5, 49].

Название соединений связано с их интенсивным винно-красным цветом (от лат. “rubr” — красный). Они обладают световой чувствительностью, мощной фото- и независимой от света (темновой) токсичностью.

Первое сообщение об обнаружении 1,2-дитиинового полиина в природе было связано с выделением в 1964 г. 3-(3-бутен-1-инил)-6-(1,3-пентадиинил)-1,2-дитиина — тиарубрина В из *Eriophyllum caespitosum* Dougl. (сем. астровые) [50]. Последующие фитохимические исследования привели к выделению и установлению структуры 11 тиарубринов.

Присутствие этих соединений установлено в 50 видах, представляющих 21 род сем. астровых. Тиарубрины главным образом ограничены трибами *Heliantheae* и *Helenieae*, хотя есть несколько сообщений об их обнаружении в трибах *Eupatorieae*, *Inuleae* и *Anthemideae*. Наиболее часто обнаруживали 3-(5-гексен-1,3-диинил)-6-(1-пропинил)-1,2-дитиин — тиарубрин А и его изомер, тиарубрин В, которые идентифицированы в 36 из этих 50 видов.

Род *Ambrosia* L. оказался самым богатым источником тиарубринов из всех исследованных к настоящему времени таксонов [51]. 8 тиарубринов были идентифицированы в *Ambrosia chamissonis*. Содержание тиарубринов в отдельных органах *A. chamissonis* достигает до 0,2 % в пересчёте на абсолютно сухой вес.

Тиарубрины оказались полезными хемотаксономическими маркерами. Так, например, некоторые исследователи рода *Eriophyllum* после обнаружения в нём тиарубринов доказывали его обособленность от трибы *Senecioneae* [52].

Анатомические исследования показали, что тиарубрины локализованы в специализированных смоляных канальцах, обнаруживаемых при микроскопировании в виде тонких красных жилок. Смоляные канальцы обычно встречаются в растениях сем. астровых, сельдерейных и аралиевых [53]. В *Ambrosia chamissonis* содержащиеся тиарубрины смоляные канальцы присутствуют во внешней коре и незрелой перидерме корня, где они располагаются параллельно сосудам. Эти канальцы также связаны с сосудами стеблей и листьев растения [51]. Корни *Chaenactis douglasii* также характеризуются подобным расположением тиарубриновых канальцев [54].

Фоточувствительность тиарубринов к ультрафиолетовому или видимому свету приводит к преобразованию этих красных пигментов в бесцветные тиофены (табл. 2). Это преобразование может быть также инициировано

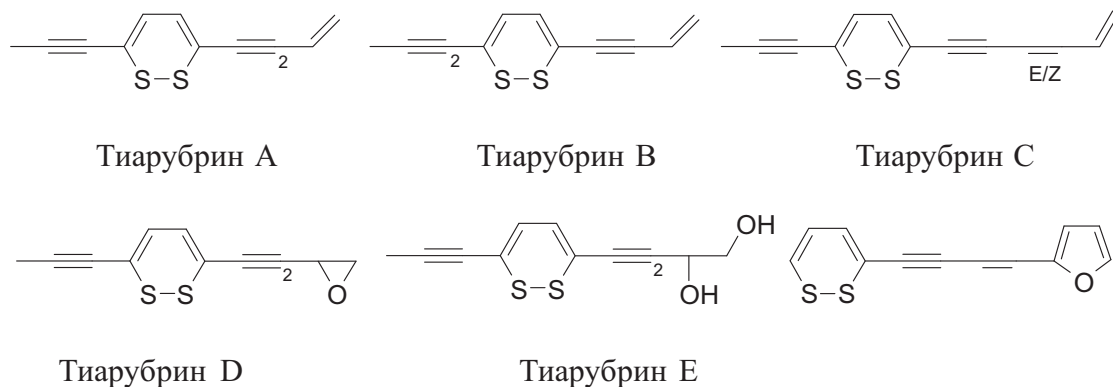


Рис. 8. Структуры тиарубринов и 1,2 дитиин-фурана, обнаруженных в сем. астровых.

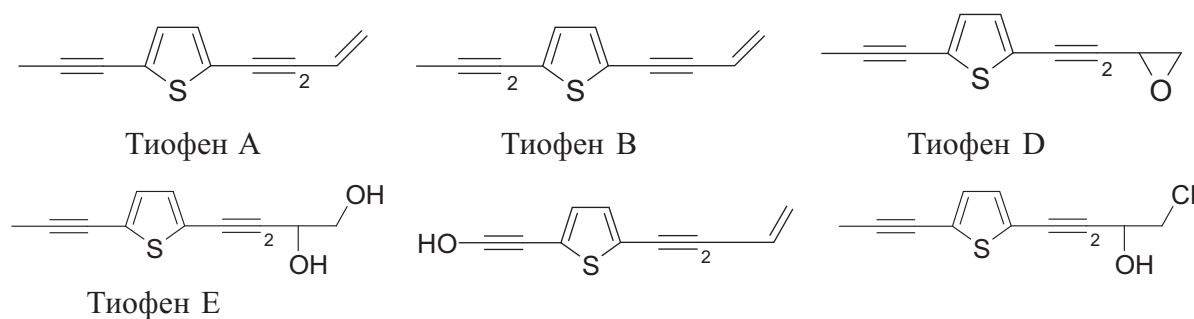


Рис. 9. Тиофены, обнаруженные в видах сем. астровых.

высокой температурой [55]. Высокая реакционная способность этих веществ подтверждается фактом, что тиарубрины в растительных тканях неизменно сопровождаются соответствующими тиофенами.

Тиофены, существующие в таксонах, содержащих тиарубрины, могут возникать как при фотопреобразовании последних, так и синтезироваться в растениях независимо от них [56].

Тиарубрины теоретически интересны из-за их 8  $\pi$ -электронных антиароматических кольцевых систем — особенность, которая делает их единственными известными антиароматическими молекулами, произведёнными живыми организмами [57].

Исследования, направленные на объяснение экологической роли тиарубринов, продемонстрировали диапазон *in vitro* биологических активностей, связанных с их защитной функцией. Ярko выраженный антибиоз тиарубринов объясняет высокую токсичность этих соединений. Мощная антибактериальная [58], противогрибковая, цитостатическая [59], противораковая (только у тиарубрина С) [60], нематодоцидная [61], антифидантная и инсектицидная активность была продемонстрирована в биопробах, выполненных при отсутствии света [62].

Тиарубрин А проявляет выраженную кожную и системную ( $LD_{50}$  0,6 мг/кг) токсичности у мышей. Использование тиарубринов в качестве антибактериальных препаратов невозможно из-за их токсичных влияний на млекопитающих [51].

В сравнительном исследовании противогрибковой активности тиарубрины с полярными боковыми цепочками обладали более высокой активностью, чем тиарубрины А и В [51].

Большинство биологических активностей, продемонстрированных для тиарубринов в темноте (например, антибактериальная, противогрибковая, цитостатическая и инсектицидная), проявлялись и при ультрафиолетовом излучении [63]. Кроме того, тиарубрины, малоактивные в темноте, в комбинации с ультрафиолетовым светом показывали высокую противовирусную активность в отношении вируса иммунодефицита человека [64] и других мембраносодержащих вирусов [65]. Тиофеновым фотопродуктам тиарубринов для проявления их антибактериальной, противогрибковой и инсектицидной активности требуется УФ-А свет. Они совершенно не активны в темноте. Изучение связанной со светом биологической активности тиарубринов затруднено их фотонестойкостью.

Виды растений из родов *Aspilia* и *Chaenactis* использовались в традиционной медицине африканских стран при инфекциях кожи и глаз, заболеваниях желудка и венерических патологиях [66]. Тиарубрин А и С показали выраженную антибиотическую активность в отношении человеческих болезнетворных микроорганизмов [59].

Полиацетиленовые тетрагидропираны редки в сем. астровых. Они встречаются в трибах *Anthemideae*, *Cardueae*, *Heliantheae* и *Inuleae* [3].

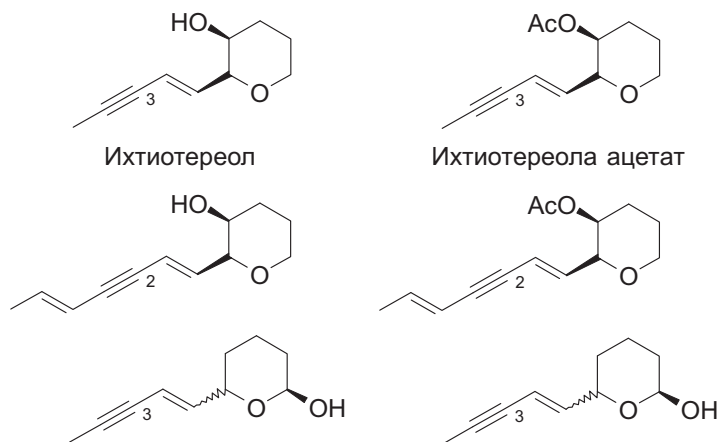


Рис. 10. Тетрагидропираны, обнаруженные в видах сем. астровых.

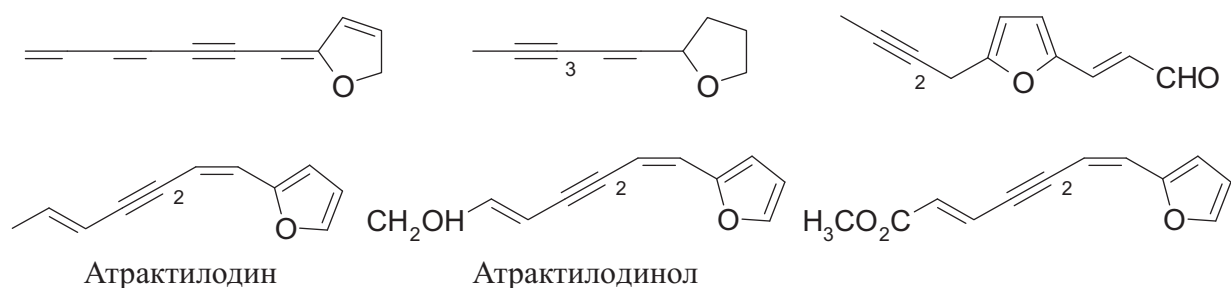


Рис. 11. Примеры фуранополиацетиленов, обнаруженных в отдельных трибах сем. астровых.

$C_{14}$ -полиацетиленовые тетрагидропираны ихтиотереол и его ацетат обладают нейротоксическими свойствами и известны как яды рыб. Эти вещества были впервые выделены из *Ichthyothere terminalis* (*Heliantheae*) — растения, широко использовавшегося местными южноамериканскими индейцами при ловле рыбы [67]. Они были позже обнаружены в видах рода *Dahlia* (*Heliantheae*) вместе с биогенетически связанными тетрагидропиранами, которые также проявляют нейротоксические свойства [5]. Тетрагидропираны выделены также из нескольких видов родов *Calea*, *Clibadium* (*Heliantheae*) [5] и *Inula* (*Inuleae*) [49] и идентифицированы в нескольких видах пределах трибы *Anthemideae* [7].  $C_{14}$ -Тетрагидропираны, близко связанные с ихтиотереолом, идентифицированы в роде *Centaurea* (*Cardueae*), который характеризуется присутствием родственных  $C_{16}$ -тетрагидропиранов [4].

Ещё один тип полиацетиленов, обнаруженных в отдельных трибах сем. астровых, — фуранополиацетилены (рис. 11).

Таблица 3

Присутствие тиофенов в трибах сем. астровых

Триба	Монотиофены	Дитиофены	Тритиофены
<i>Anthemideae</i>	+	–	–
<i>Arctotideae</i>	+	+	+
<i>Astereae</i>	–	–	–
<i>Calenduleae</i>	–	–	–
<i>Cichorieae</i>	–	–	–
<i>Cynareae</i>	+	+	+
<i>Eupatorieae</i>	+	–	–
<i>Helenieae</i>	+	+	+
<i>Heliantheae</i>	+	+	+
<i>Inuleae</i>	+	+	–
<i>Mutisieae</i>	–	–	–
<i>Senecioneae</i>	+	+	–
<i>Tageteae</i>	+	+	+
<i>Vernonieae</i>	+	–	–

Примечание: “–” — означает отсутствие тиофенов; “+” — означает присутствие тиофенов.

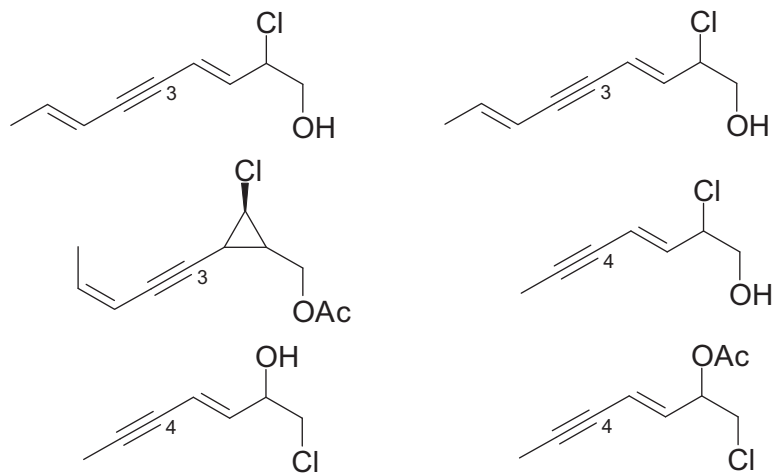


Рис. 12. Алифатические хлорсодержащие полиацетилены сем. астровых.

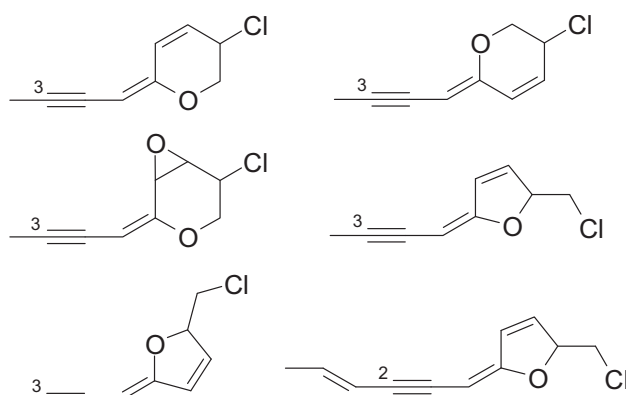


Рис. 13. Гетероциклические хлорсодержащие полиацетилены сем. астровых.

Этот тип полиацетиленов, как установлено, чаще встречается в родах *Leucanthemum* (*Anthemideae*) [7] и *Atractylodes* (*Cardueae*) [3]. Другие O-гетероциклические полиацетилены —  $C_{13}$ -хлороенольные эфиры и связанные енольные эфиры характерны для трибы *Gnaphalieae*, включая рода *Achyrocline*, *Anaphalis*, *Gnaphalium* и *Helichrysum* [3, 68].  $C_{13}$ -Енольные эфиры чаще встречаются в видах рода *Carlina* (*Cardueae*) [52]. Отдельные соединения обнаружены в видах рода *Leuchanthemum* [7]. Полиацетиленовые тетрагидрофураны редко обнаруживались в сем. астровых. В качестве примера можно привести отдельные виды в пределах триб *Anthemideae*, *Cardueae* и *Heliantheae* [3].

Многие алифатические хлорсодержащие полиацетилены (рис. 12) были выделены из растений родов *Centaurea* [3], *Carthamus* [26], *Carduncellus* [3], *Dicoma* [69], *Coreopsis* [70].

Гетероциклические хлорсодержащие полиацетилены (рис. 13) широко распространены в некоторых родах семейства, таких как *Anaphalis*, *Gnaphalium* и *Helichrysum* [8].

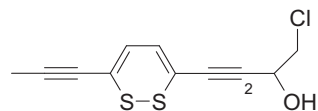
В растениях сем. астровых обнаружены хлорсодержащие гетероциклические соединения, содержащие один или два  $\alpha$ -связанных тиофеновых цикла.

Монотиофеновые триинхлорогидрины (соединения 71 и 72 на рис. 14) идентифицированы в растениях родов *Echinops* [4], *Pluchea* и *Rudbeckia* [8].

Метаболиты 73 и 74 (рис. 14) синтезируются растениями *Eclipta erecta* и *E. prostata* [5, 71]. Тиофены 76, 77 были выделены из растения *Pterocaulon virgatum* [52], а хлорогидрины 78 и 79 — из *Ambrosia chamissonis* [72] и *Pluchea dioscorides* [3].

Хлорсодержащие ацетилены с 2 тиофеновыми циклами встречаются в растениях семейства значительно реже. Они обнаружены в видах родов *Eclipta* [5, 71], *Pterocaulon* [52], *Tagetes* [73], *Porophyllum* [40], *Epaltes* [40], *Berkheya* [8] и *Helichrysum* [74].

Растения, содержащие хлортиарубрины, найдены только в видах рода Амброзия (*Ambrosia*) [52].



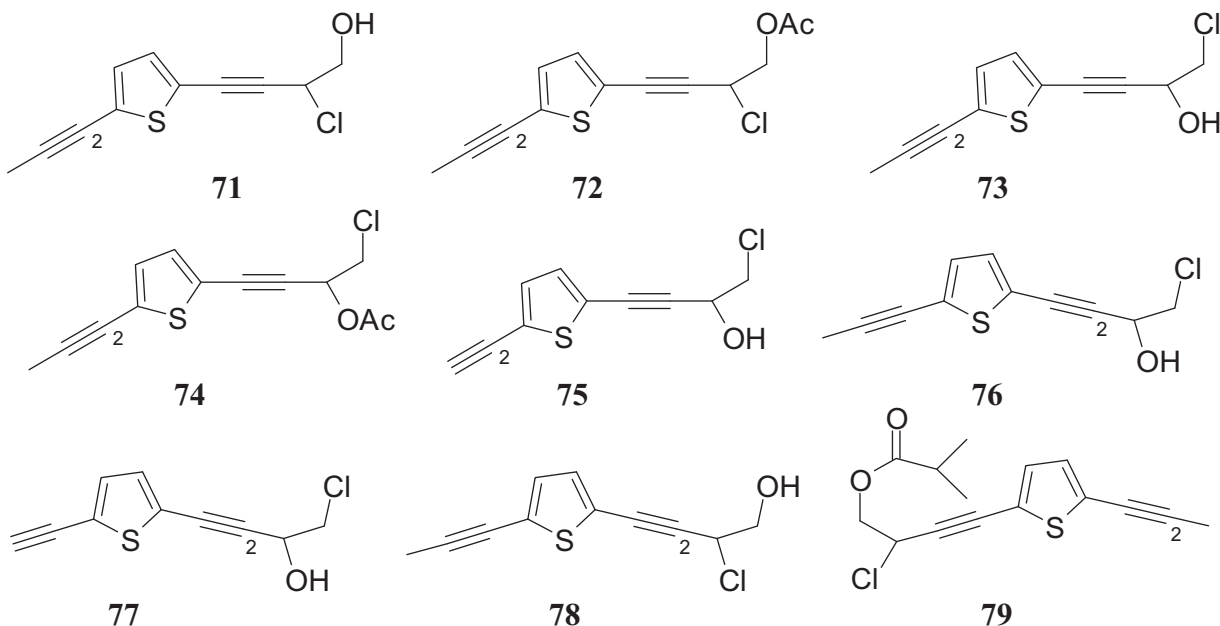


Рис. 14. Хлорсодержащие монотиофеновые полиацетилены сем. астровых.

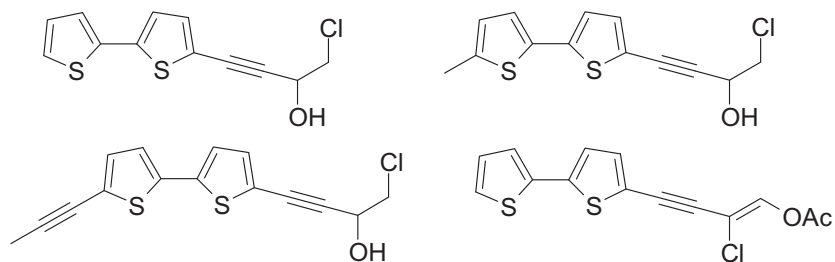
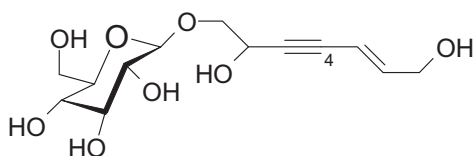


Рис. 15. Хлорсодержащие дитиофеновые полиацетилены сем. астровых.

В семействе астровых полиацетилены, прежде всего алифатические, встречаются и в форме гликозидов. По мнению большинства исследователей этой группы полиинов, гликозидирование — способ облегчить транспортировку типично липофильных соединений [75]. Большинство этих полиацетиленов обнаружено в видах рода Череда (*Bidens*).

В 1970 г. выделен полииновый гликозид из *Bidens frondosa* [76].



Более 20 лет спустя, в 1992 г. сообщено о выделении 4 полииновых глюкозидов из *B. campylothecha* [77].

Эта трава произрастает только на Гавайских островах и используется в традиционной гавайской народной медицине как стимулятор аппетита, при лечении заболеваний горла, желудка, тяжёлых приступов астмы и общей слабости [78]. Впоследствии, сафинол, присутствующий в виде агликона в соединении **82** (рис. 16), был выделен в свободном виде из этого растения и в экспериментах *in vitro* проявил себя как слабый ингибитор биосинтеза простагландинов [79]. В 1999 г. обнаружен тетраиновый гликозид **83** (рис. 16) в метанольном извлечении *B. pilosa* [80]. В этих исследованиях установлено, что метанольное извлечение и данное вещество подавляют пролиферацию человеческих лимфоцитов. При этом активность соединения на порядок превосходит активность суммарного извлечения.

*Bidens pilosa* является широко распространённым сорным растением в тропических и субтропических областях мира. Её листья и соцветия широко используются в традиционной медицине. На Кубе, например, ею лечат заболевания почек и органов дыхания, используют как противовоспалительное средство [81]. В Южной Африке травой растения лечат диарею [82], в Бразилии — малярию [83]. Выделен трииновый гликозид **84** (рис. 17) из метанольного извлечения целых растений *B. pilosa* [84].

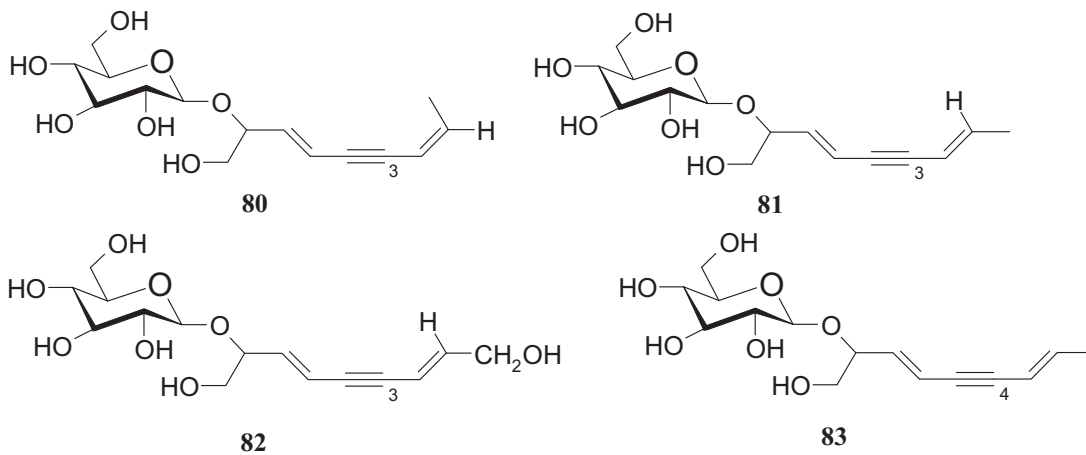


Рис. 16. Полииновые гликозиды *Bidens campylothea*.

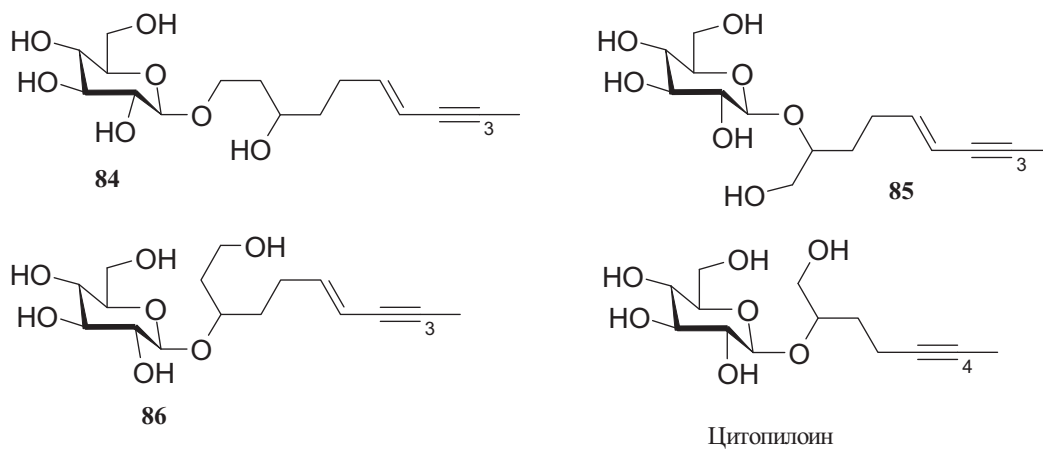


Рис. 17. Полииновые гликозиды из *Bidens pilosa*.

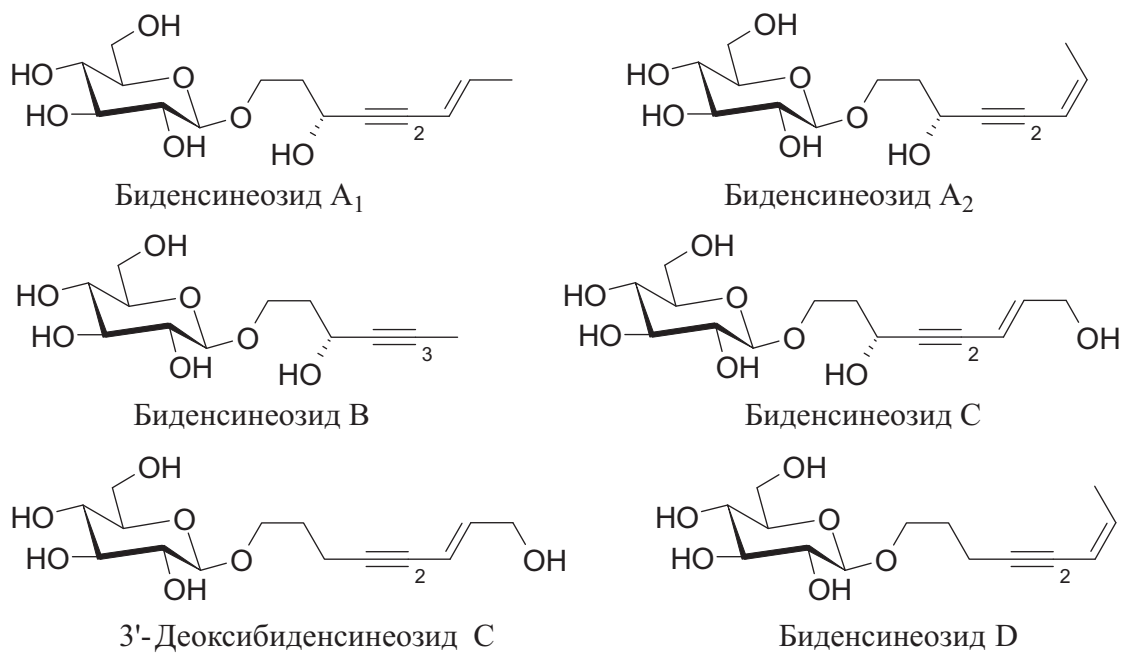


Рис. 18. Полииновые гликозиды из *Bidens parviflora* и *B. bipinnata*.

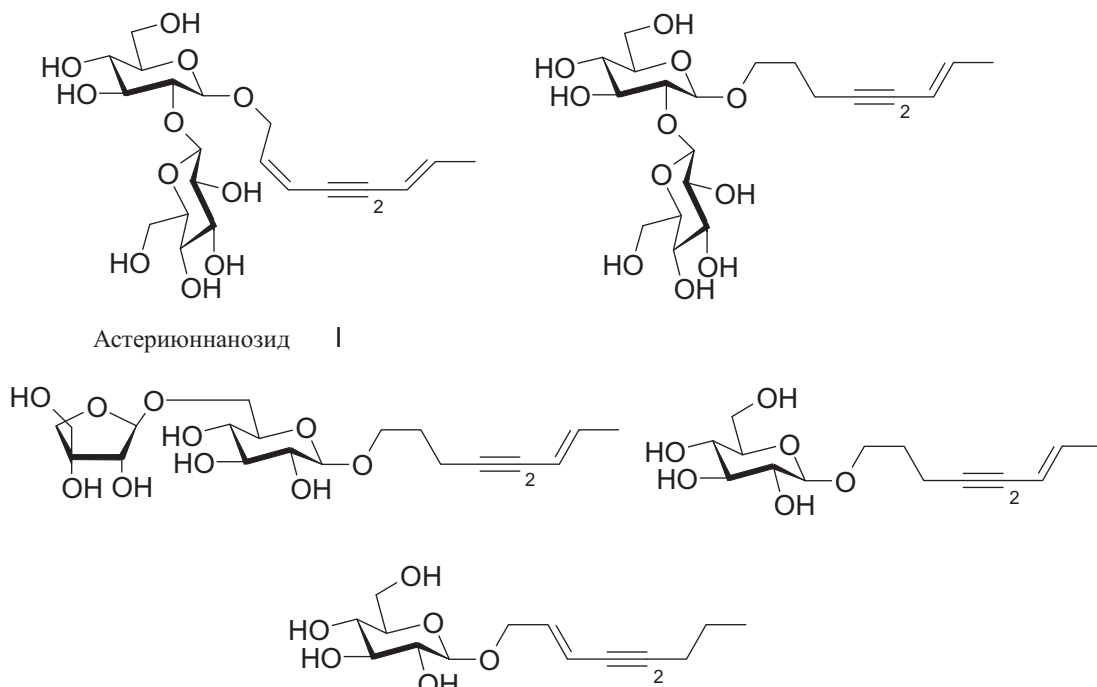


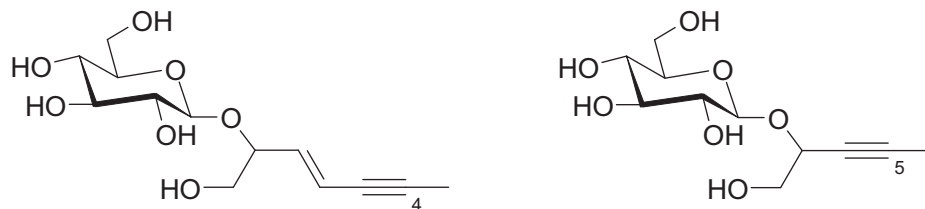
Рис. 19. Полииновые гликозиды из видов рода *Aster*.

Два полииновых глюкозида **85** и **86** были изолированы в 1992 г. из африканского кустарника *Microglossa pyrifolia* [85]. Установлено, что оба соединения предотвращают развитие диабета в нетучных диабетических мышцах [86].

Цитопилоин был недавно изолирован из метанольного извлечения *B. pilosa* вместе с известными полиацетиленовыми глюкозидами **85** и **86** (рис. 17) [87, 88]. Цитопилоин позволял контролировать или предотвращать диабет I типа у нетучных диабетических мышей. Более детальные исследования показали, что соединение является модулятором Т-лимфоцитов. Совсем недавно обнаружена способность цитопилоина подавлять созревание дендритных клеток человека [89].

В 2001 г. некоторые полииновые биденсинеозиды (рис. 18) были выделены из *B. parviflora*. Экспериментальные исследования показали, что именно эти соединения обуславливают противоаллергическую активность растения, а кроме того, ингибируют производство и высвобождение оксида азота [90]. Впоследствии сообщено о выделении биденсинеозидов С и D экстракцией надземной части *B. bipinnata* горячим этанолом [91].

В 1992 г. появилось сообщение об изоляции ацетиленовых глюкозидов из листьев *Microglossa pyrifolia* [85].

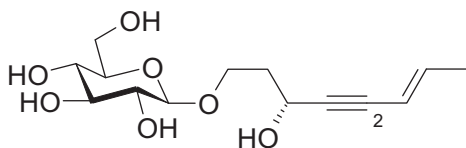


В работе [5], а затем в [92] сообщено о выделении и идентификации в листьях топинамбура (*Helianthus tuberosus*) 6 новых полииновых гликозидов — гелиантенаты А-Ф [92], структурно близких фалькаринолу и фалькариндиолу.

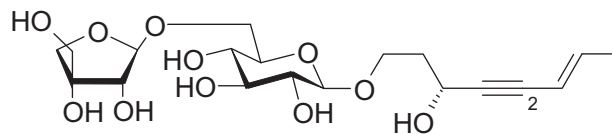
Виды рода *Aster* используются в традиционной медицине при лечении инфекционных болезней, бронхитов, других респираторных заболеваний [16].

Из корней *Aster yunnanensis* выделен полиацетиленовый гликозид с 2 моносахаридными остатками — астерионнанозид I (рис. 19) [93]. В корнях *A. auriculatus* идентифицировано ещё 4 гликозидных соединения (рис. 19) [94].

В корейском растении *Gymnaster koraiensis* обнаружен ряд полииновых соединений, включая гимнастеркорейины А-Г [95]. Показана существенная цитотоксичность в отношении опухолевых клеток (ED 0,12 – 3,3 мкг/мл) [96]. Выделено два полииновых гликозида — гимнастеркорезиды А и В из корня растения [96].

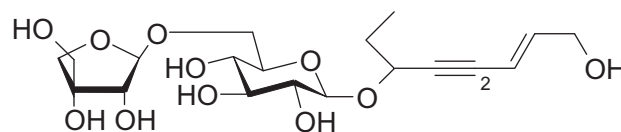
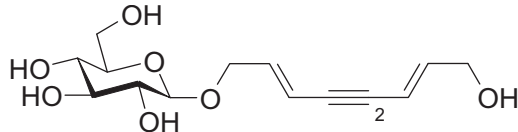


Гимнастеркорезид А

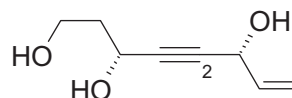
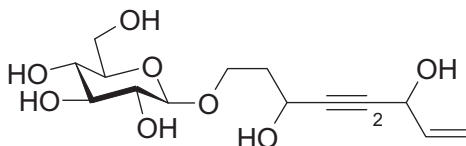


Гимнастеркорезид В

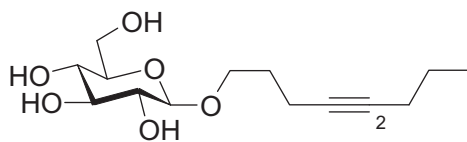
Два полииновых гликозида обнаружены в растениях из другого рода сем. астровых — *Atractylodes*. Одно идентифицировано в *A. lancea* [97], другое — в близком виде — *A. ovata* [98].



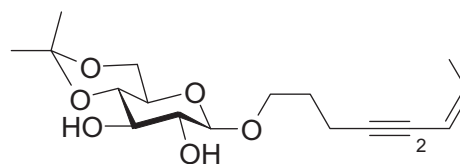
Представители рода Полынь (*Artemisia*) — известные источники полиацетиленовых соединений. *Artemisia monosperma* — кустарник, произрастающий в Египте, Ливии, Израиле, Иордании и Ливане. Сообщено о выделении нового полиинового глюкозида и его агликона из растения [99].



Высушенные лепестки цветков сафлора (*Carthamus tinctorius*) широко используются в традиционной китайской медицине при лечении недостаточности кровообращения. Два новых вещества — картамозиды А<sub>1</sub> и А<sub>2</sub> — были идентифицированы в них [100].

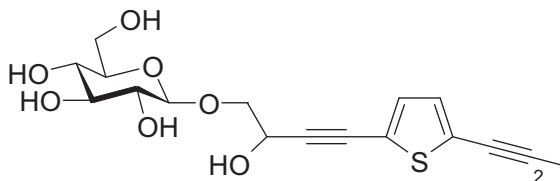


Картамозид А<sub>1</sub>



Картамозид А<sub>2</sub>

Из надземной части *Pluchea indica*, растения, встречающегося в природе Индии, Южного Китая, Малайзии, был выделен тиофеновый гликозид [101].



Более 1100 полиацетиленовых соединений обнаружено в видах семейства астровых. Среди них, по данным различных исследовательских групп, представленным в обзоре, широко распространены алифатические и различные циклические структуры, в состав которых могут входить кислород, азот и сера. Каждая из триб этого семейства, по мнению F. Bohlmann, L. Christensen и некоторых других исследователей, отличается своим индивидуальным набором ацетиленовых метаболитов, что позволяет рассматривать эти соединения в качестве важных хемотаксономических маркеров. Противовоспалительные, цитотоксические и антибиотические свойства в опытах *in vitro* установлены для многих соединений этого класса, обнаруженных у представителей семейства астровых. Однако большинство исследователей будущие перспективы изучения полиацетиленов, как фармакологически активных соединений, связывают с подтверждением их лечебных свойств *in vivo* и созданием на их основе новых эффективных лекарственных средств.

## ЛИТЕРАТУРА

1. L. P. Christensen, *Rec. Res. Dev. Phytochemistry*, **2**, 227 – 257 (1998).
2. S. Lindstedt and G. Steen, *Clin. Chem.*, **21**(13), 1964 – 1969 (1975).
3. F. Bohlmann, T. Burkhardt, and C. Zdero, *Naturally Occurring Acetylenes*, London (1973), pp. 1 – 19.
4. L. P. Christensen and J. Lam, *Phytochemistry*, **29**, 2753 – 2785 (1990).
5. L. P. Christensen and J. Lam, *Phytochemistry*, **30**, 11 – 49 (1991).
6. L. P. Christensen and J. Lam, *Phytochemistry*, **30**, 2453 – 2476 (1991).



7. L. P. Christensen, *Phytochemistry*, **31** (1), 7 – 49 (1992).
8. В. Ф. Кучеров, М. В. Мавров, А. П. Держинский, *Природные полиацетиленовые соединения*, Москва (1972), сс. 14 – 56.
9. L. P. Christensen and K. Brandt, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **41**(3), 683 – 693 (2006).
10. R. E. Minto, B. J. Blacklock, *Prog. Lipid Res.*, **47**(4), 233 – 306 (2008).
11. S. H. Yim, H. J. Kim, and I. S. Lee, *Arch. Pharm. Res.*, **26**(2), 128 – 131 (2003).
12. H.-J. Jung, B.-S. Min, J.-Y. Park, et al., *J. Nat. Prod.*, **65**(6), 897 – 901 (2002).
13. P. Gonser, J. Jakupovic, G. Croua, et al., *Phytochemistry*, **29**(12), 3940 – 3941 (1990).
14. Д. А. Коновалов, *Растит. рес.*, **32**(4), 84 – 98 (1996).
15. N. A. Sorensen, *Proceed. Chem. Society*, Marsh, pp. 98 – 100 (1961).
16. *Растительные ресурсы СССР: Цветковые растения, их химический состав, использование. Сем. Asteraceae (Compositae)*, Санкт-Петербург (1993), сс. 7 – 207.
17. *Aromatic Plants: Basic and Applied Aspects: Proceedings of an International Symposium on Aromatic Plants*, Boston; London (1982), pp. 15 – 283.
18. H. Greger, *Phytochemistry*, **18**(8), 1319 – 1322 (1979).
19. J. A. Marco, and O. Barbera, *Studies in Natural Products Chemistry*, Amsterdam (1990), pp. 201 – 264.
20. S. Huneck, F. Bohlmann, S. Banerjee, et al., *Pharmazie*, **40**(5), 365 – 366 (1985).
21. D. A. Kononov, O. A. Kononova, and V. A. Chelombit'ko, *Chem. Nat. Compounds*, **28**(1), 121 – 122 (1992).
22. F. Bohlmann, Ch. Arndt, H. Bornowski, et al., *Chem. Ber.*, **95**(6), 1315 – 1319 (1962).
23. В. П. Гольмов, Н. М. Афанасьев, *Успехи химии*, **27**(7), 785 – 816 (1958).
24. F. Bohlmann, and H. Kapteyn, *Chem. Ber.*, **100**(6), 1927 – 1935 (1967).
25. F. Bohlmann, *Planta Med.*, **12**(3), 384 – 389 (1964).
26. F. Bohlmann, S. Köhn, and C. Arndt, *Chem. Ber.*, **99**, 3433 – 3436 (1966).
27. F. Bohlmann, and C. Zdero, *Chem. Ber.*, **104**(3), 961 – 963 (1971).
28. K. R. Downum, *New Phytol.*, **122**(3), 401 – 420 (1992).
29. M. Yamamoto, K. Ogawa, M. Morita, et al., *Hepatology*, **23**(3), 552 – 559 (1996).
30. N. A. Spiridonov, D. A. Kononov, and V. V. Arkhipov, *Phytother. Res.*, **19**, 428 – 432 (2005).
31. H. Greger, *Planta Med.*, **50**(5), 366 – 375 (1984).
32. B. Müller-Jakic, W. Breu, A. Pröbstle, et al., *Planta Med.*, **60**(1), 37 – 40 (1994).
33. N. Maass, J. Bauer, B. R. Paulicks, et al., *J. Anim. Physiol. Anim. Nutr. (Berl)*, **89**, 244 – 252 (2005).
34. J. W. Sease, L. Zechmeister, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 270 – 273 (1947).
35. J. H. Uhlbroek, and J. D. Bijloo, *Recueil.*, **77**, 1004 – 1009 (1958).
36. J. H. Uhlbroek, and J. D. Bijloo, *Recueil.*, **78**, 382 – 390 (1959).
37. F. Bohlmann, C. Zdero, *Phytochemistry*, **18**, 341 – 343 (1979).
38. F. Bohlmann, and C. Zdero, *Chem. Ber.*, **109**, 901 – 905 (1976).
39. N. A. Sorensen, *The Biology and Chemistry of the Compositae*, New York (1977), pp. 385 – 409.
40. F. Bohlmann, and C. Zdero, *Thiophene and its Derivatives. The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, New York (1985), pp. 261 – 323.
41. F. J. Gommers, and J. W. G. Geerlings, *Nematologica*, **19**, 389 – 393 (1973).
42. G. F. Q. Chan, G. H. N. Towers, and J. C. Mitchell, *Phytochemistry*, **14**, 2295 – 2296 (1975).
43. F. Daniels, *J. Inves. Der.*, **44**, 259 – 263 (1965).
44. T. Arnason, J. R. Stein, E. A. Graham, et al., *Can. J. Bot.*, **59**, 54 – 58 (1981).
45. G. H. N. Towers, *Progress in Phytochemistry*, New York (1980), pp. 183 – 202.
46. G. H. N. Towers, and C.-K. Wat, *Rev. Latinamer. Quim.*, **9**, 162 – 170 (1978).
47. L. Zechmeister, and J. W. Sease, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 273 – 275 (1947).
48. F. Bohlmann, C. Zdero, *Chem. Ber.*, **105**, 1245 – 1257 (1972).
49. F. Bohlmann, C. Zdero, and M. Ahmed, *Phytochemistry*, **21**, 1679 – 1691 (1982).
50. J. T. Mortensen, J. S. Sorensen, and N. A. Sorensen, *Acta Chem. Scand.*, **18**, 2392 – 2418 (1964).
51. S. M. Ellis, F. Balza, P. Constabel, et al., *Light-Activated Pest Control*, ACS Symposium Series 616, Washington, DC (1995), pp. 165 – 178.
52. F. Bohlmann, W. R. Abraham, R. M. King, et al., *Phytochemistry*, **20**(4), 825 – 827 (1981).
53. N. A. Sorensen, *Recent Advances in Phytochemistry*, New York (1968), pp. 187 – 227.
54. E. G. Cosio, R. A. Norton, E. Towers, et al., *J. Plant Physiol.*, **124**(1 – 2), 155 – 164 (1986).
55. F. Bohlmann, and K. M. Kleine, *Chem. Ber.*, **98**, 3081 – 3086 (1965).
56. C. P. Constabel, G. H. N. Towers, *Phytochemistry*, **28**, 93 – 95 (1989).
57. J. Aihara, *Bul. Chem. Soc. Japan*, **63**, 2899 – 2903 (1990).
58. C. P. Constabel, and G. H. N. Towers, *Planta Med.*, **55**, 35 – 37 (1989).
59. E. Rodriguez, M. Aregullin, T. Nishida, et al., *Experientia*, **41**, 419 – 420 (1985).
60. F. Freeman, M. Aregullin, and E. Rodriguez, *Reviews on Heteroatom Chemistry*, Tokyo (1993), pp. 1 – 20.
61. E. Rodriguez, *Biologically Active Natural Products Potential Use in Agriculture*, ACS Symposium Series 380, Washington, DC (1988), pp. 432 – 437.
62. G. Guillet, B. J. R. Philogène, J. O'Meara, et al., *Phytochemistry*, **46**(3), 495 – 498 (1997).
63. G. H. N. Towers, Z. Abramowski, A. J. Finlayson, et al., *Planta Med.*, **51**, 225 – 229 (1985).
64. J. B. Hudson, F. Balza, L. Harris, et al., *Photochem. Photobiol.*, **57**, 675 – 680 (1993).
65. J. B. Hudson, E. A. Graham, R. Fong, et al., *Planta Med.*, **52**, 51 – 54 (1986).
66. G. H. N. Towers, and D. E. Champagne, *Chemistry and Biology of Naturally-Occurring Acetylenes and Related Compounds (NOARC)*, *Bioactive Molecules*, Amsterdam (1988), pp. 139 – 145.
67. C. Chin, E. R. H. Jones, V. Thaller, et al., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 152 – 154 (1965).
68. R. Hänsel, E.-M. Cybulski, B. Çubukçu, et al., *Phytochemistry*, **19**(4), 639 – 644 (1980).
69. F. Bohlmann, N. Le Van, *Phytochemistry*, **17**, 570 – 571 (1978).
70. F. Bohlmann, M. Ahmed, M. Grenz, et al., *Phytochemistry*, **22**, 2858 – 2959 (1983).
71. F. Bohlmann, and C. Zdero, *Chem. Ber.*, **103**, 834 – 9841 (1970).

72. F. Balza, and G. H. N. Towers, *Phytochemistry*, **29**, 2901 – 2904 (1990).
73. R. E. Atkinson, R. E. Curtis, and G. T. Phillips, *J. Chem. Soc. (C)*, 1966, 1101 – 1103 (1966).
74. F. Bohlmann, and W.-R. Abraham, *Phytochemistry*, **18**, 839 – 842 (1979).
75. Y. Y. Marchant, F. R. Ganders, C.-K. Wat, et al., *Biochem. Syst. Ecol.*, **12**(2), 167 – 178 (1984).
76. G. Romussi, and F. Pagani, *Bul. Chim. Farm.*, **109**(8), 467 – 475 (1970).
77. R. Bauer, K. Redl, and B. Davis, *Phytochemistry*, **31**(6), 2035 – 2037 (1992).
78. D. M. Kaaiakamanu, and J. K. Akina, *Hawaiian Herbs of Medicinal Value*. Pacific Book House, Honolulu (1992), pp. 1 – 76.
79. K. Redl, W. Breu, B. Davis, et al., *Planta Med.*, **60**(1), 58 – 62 (1994).
80. R. L. C. Pereira, T. Ibrahim, L. Lucchetti, et al., *Immunopharmacology*, **43**(1), 31 – 37 (1999).
81. J. H. Cano, and G. J. Volpato, *Ethnopharmacol.*, **90**(2 – 3), 293 – 316 (2004).
82. T. Rabe, J. van Staden, *Ethnopharmacol.*, **56**(1), 81 – 87 (1997).
83. M. G. L. Brandão, A. U. Krettli, L. S. R. Soares, et al., *J. Ethnopharmacol.*, **57**, 131 – 138 (1997).
84. L. Alvarez, S. Marquina, M. L. Villarreal, et al., *Planta Med.*, **62**(4), 355 – 357 (1996).
85. G. Rucker, S. Kehrbaum, H. Sakulas, et al., *Planta Med.*, **58**(3), 266 – 269 (1992).
86. S.-L. Chang, C. L.-T. Chang, Y.-M. Chiang, et al., *Planta Med.*, **70**(11), 1045 – 1051 (2004).
87. Y.-M. Chiang, C. L.-T. Chang, S.-L. Chang, et al., *J. Ethnopharmacol.*, **110**(3), 532 – 538 (2006).
88. C. L.-T. Chang, S.-L. Chang, Y.-M. Lee, et al., *J. Immunol.*, **178**(11), 6984 – 6993 (2007).
89. W. C. Wei, V. Staniforth, W. C. Yang, J. H. Sheu, et al., *Planta Med.*, **74**(9), 940 (2008).
90. N. Wang, X. Yao, R. Ishii, et al., *Chem. Pharm. Bul. (Tokyo)*, **49**(8), 938 – 942 (2001).
91. H.-X. Kuang, Y. Okada, and T. Okuyama, *Chem. Pharm. Bul. (Tokyo)*, **52**(4), 439 – 440 (2004).
92. H. Matsuura, T. Yoshihara, and A. Ichihara, *Biosci. Biotech. Bioch.*, **57**(9), 1492 – 1498 (1993).
93. Y. Shao, B.-N. Zhou, J.-H. Gao, et al., *Phytochemistry*, **38**(3), 675 – 680 (1995).
94. C. Z. Wang, and D. Q. Yu, *Phytochemistry*, **48**(4), 711 – 717 (1998).
95. N.-T. Dat, X.-F. Cai, Q. Shen, et al., *Chem. Pharm. Bul. (Tokyo)*, **53**(9), 1194 – 1196 (2005).
96. H.-J. Jung, B.-S. Min, J.-Y. Park, et al., *J. Nat. Prod.*, **65**(6), 897 – 901 (2002).
97. J. Kitajima, A. Kamoshita, T. Ishikawa, et al., *Chem. Pharm. Bul. (Tokyo)*, **51**(6), 673 – 678 (2003).
98. J. Kitajima, A. Kamoshita, T. Ishikawa, et al., *Chem. Pharm. Bul. (Tokyo)*, **51**(9), 1106 – 1108 (2003).
99. M. Stavri, C. H. J. Ford, F. Bucar, et al., *Phytochemistry*, **66**(2), 233 – 239 (2005).
100. Y.-Z. Zhou, H.-Y. Ma, H. Chen, et al., *Chem. Pharm. Bul. (Tokyo)*, **54**(10), 1455 – 1456 (2006).
101. Y.-Q. Qiu, S.-H. Qi, S. Zhang, et al., *Heterocycles*, **75**(7), 1757 – 1764 (2008).

Поступила 30.05.13

## POLYACETYLENE COMPOUNDS FROM PLANTS OF ASTERACEAE FAMILY (A REVIEW)

D. A. Kononov

Pyatigorsk Institute of Medicine and Pharmacy, Branch of the Volgograd State Medical University, Pyatigorsk, 357532 Russia

It is commonly accepted to classify compounds containing two or more triple bonds in the structure as natural polyacetylenes. More than 1100 various acetylenes and biogenetically related substances have been identified in plants of the Asteraceae family. Some tribes of this family differ by the individual composition of acetylene metabolites that allows these compounds to be considered as important chemotaxonomic markers. Polyacetylene compounds of Asteraceae family have been found to possess cytotoxic, antimicrobial, anti-inflammatory, neurotoxic, phototoxic, and some other kinds of biological activity. Information on this class of natural compounds, especially in the domestic scientific literature, is limited. The purpose of the present review is to fill the gap concerning polyacetylenes of Asteraceae family.

**Keywords:** polyacetylenes; Asteraceae; biological activity; chemotaxonomy