

ВАРІАТИВНІСТЬ СКЛАДУ ВТОРИННИХ МЕТАБОЛІТІВ КОРИ ОДНОРІЧНИХ ПАГОНІВ ПРЕДСТАВНИКІВ РОДУ *AESCULUS* L.

Проаналізовано якісний склад продуктів вторинного метаболізму кори однорічних пагонів представників роду *Aesculus* L. Установлено специфічність біохімічних профілів кори однорічних пагонів рослин за складом терпеноїдів, тритерпенових сапонінів, флавоноїдів і кумаринів. Репрезентовано міжвидові зв'язки 12 представників роду *Aesculus*. Показано, що північноамериканські та європейські види об'єднуються у три основні кластери, які збігаються з відповідними таксономічними секціями, виділеними на підставі філогенетичних зв'язків рослин за морфологічними та молекулярно-генетичними ознаками.

Ключові слова: види рослин роду *Aesculus* L., пагін, кора, кумарини, флавоноїди, каштанова мінуюча міль.

Види рослин роду Гіркокаштан (*Aesculus* L.) широко використовують для поодиноких і групових насаджень, створення алей та інших садово-паркових споруд. Цей рід об'єднує понад 20 видів і є одним з прикладів міжконтинентальної видової диз'юнкції у північній півкулі. Деякі види гіркокаштанів здатні до міжвидової гібридизації [1].

Рослини представників роду поширені у помірних (листопадні) і субтропічних (вічнозелені) областях Північної Америки та Євразії. Виділяють три основні природні ареали рослин гіркокаштанів. Перший розташований на території Балканського півострова і Середземномор'я, другий — у Східній та Центральній Азії, третій — у східній частині Північної Америки: від провінції Онтаріо (Канада) до штату Флорида (США) [4, 7]. В Україну інтродуковано понад 10 видів гіркокаштанів, більшість з яких пройшли акліматизацію і широко використовуються в зеленому будівництві м. Києва [1]. Колекція Національного ботанічного саду імені М.М. Гришка НАН України представлена шістьма видами, двома культиварами та одним гібридом.

За морфологічними ознаками рід *Aesculus* традиційно поділяють на 5 секцій: *Aesculus* (2 ви-

ди), *Calothyrsus* (5—11 видів), *Macrothyrsus* (1 вид), *Parryana* (1 вид) і *Pavia* (4 види) [7, 8, 11].

Результати філогенетичного аналізу за молекулярно-генетичними маркерами підтверджують розподіл видів гіркокаштанів на секції за морфологічними ознаками [3, 4]. За спектром ампліфікованих фрагментів геному найподібнішими є *A. hippocastanum* f. *Baumannii* і *A. hippocastanum* L., а також *A. pavia* L. та *A. octandra* Marsh. Окремий кластер утворює вид *A. parviflora* Walt. (секція *Macrothyrsus*). Значна кількість видоспецифічних ознак у рослин цього виду підтверджує генетичну його відмінність від інших груп. До одного кластеру належать представники секції *Aesculus* — *A. hippocastanum* і *A. hippocastanum* f. *Baumannii*. Інший кластер утворюють види секції *Pavia* — *A. pavia*, *A. octandra* та *A. glabra* Willd. До нього потрапили також 2 види гібридного походження: *A. hybrida* D.C. і *A. carnea* Hayne, місце яких не було раніше визначено у традиційній морфологічній класифікації [4, 7].

Щодо спорідненості рослин роду за біохімічним складом, зокрема за вторинними метаболітами, які відіграють ключову роль в адаптації рослин до умов середовища, встановлено, що у тканинах кори гіркокаштанів у значній кількості накопичуються конденсовані таніни, оксикоричні кислоти та флаво-

ноїди [9]. Біохімічний профіль вторинних метаболітів формується і закріплюється у процесі тривалого природного відбору. Специфічним для рослин гіркокаштанів є акумуляція в тканинах кумаринів [6, 10], зокрема 6,7-дигідроксикумарину (ескулетину) і фракситину, а також глікозидів — ескуліну та фраксину. В корі зрілих пагонів гіркокаштанів виявлено скополетин, глікозид скополін і павієтин. Загальний пул кумаринів у корі значно вищий, ніж у тканинах зрілих багаторічних пагонів, який залежить від фази вегетації і збільшується на початку цвітіння рослин [2]. Для кумаринів притаманний широкий спектр захисних функцій, які реалізуються за умов адаптації та під час міжвидових взаємодій. Як фенольні ефектори кумарини підсилюють репродуктивні функції, стимулюють процеси запліднення і розвитку зародків рослин [2]. Важлива роль гетероциклічних та простих фенольних сполук полягає в реалізації стратегії виживання рослин у популяціях, тому кількісний та якісний склад вторинних метаболітів видів рослин гіркокаштанів можна використовувати для з'ясування рівня їх адаптивного потенціалу. Фізіологічні функції сапонінів, кумаринів та флавоноїдів у рослинному організмі системно пов'язані із середовищем, екологічними умовами природних ареалів і тому можуть бути потенційними хемотаксономічними маркерами представників роду *Aesculus*.

Матеріал та методи

Дослідження варіативності хімічного складу покривних тканин і кори однорічних пагонів гіркокаштанів проводили на багаторічних рослинах колекційного фонду Національного ботанічного саду імені М.М. Гришка НАН України. Для аналізу видової специфічності біохімічного складу пагонів використано 10 видів і 2 гібриди гіркокаштанів: *A. hippocastanum* (стійка (R) і нестійка (NR) проти каштанової мінуючої молі (КММ) (*Cameraria ohridella* Deschka et Dimić) форми), *A. hippocastanum* f. *Baumannii*, *A. carnea* Hayne, *A. hybrida* D.C., *A. pavia* L., *A. octandra* Marsh., *A. neglecta* Lindl., *A. glabra* Willd., *A. parviflora* Walter, *A. octandra* f. *Virginiana*, *A. sylvatica* Bartt.

Перидерму однорічних пагонів видів і гібридів гіркокаштанів, які ввійшли в стадію зимового спокою, зрізали скальпелем на рівні другого міжвузля з корою та висушували протягом 72 год за температури +60 °С. Дрібно перемелений сухий матеріал екстрагували метанолом в об'ємному співвідношенні 1:10. Зразки для експериментів відбирали з 10 пагонів без ознак зовнішніх пошкоджень.

Якісний аналіз терпенів і тритерпенових сапонінів проводили методом тонкошарової хроматографії (ТШХ) на пластинках Sorbfil ПТСХ-АФ-А у системі розчинників: хлороформ — оцтова кислота — метанол — вода (v/v/v/v — 64/32/8/12) з використанням хроматного реактиву на основі анісового альдегіду.

Фенольні сполуки у виділених тканинах (первинна кора і корок) однорічних пагонів гіркокаштанів досліджували методом високоефективної тонкошарової хроматографії (ВЕТШХ) на пластинках Silicagel G60 (Merck) у системі розчинників етилацетат — льодяна оцтова кислота — мурашина кислота — вода (v/v/v/v — 100/11/11/26) з обробкою хроматограм 10 % спиртовим розчином NaOH та нагріванням (5 хв за температури 105 °С).

Кумарини визначали методом хромато-спектрофотометрії, а УФ-спектри елюентів — у метанолі на спектрофотометрі Optizen POP (Південна Корея). Показники R_f індивідуальних сполук і фотоденситометричний аналіз хроматограм виконували в програмному модулі Sorbfil TLC Videodensitometer.

Первинну статистичну обробку даних здійснювали з допомогою програми Microsoft Excel 2007. Кластерний аналіз фітохімічних профілів проводили за допомогою програми Statistica 6.0.

Результати та обговорення

Актуальність досліджень покривних та екстракційних тканин однорічних пагонів рослин роду *Aesculus* зумовлена їх біологічними функціями. Насамперед це бар'єрні механізми, які перешкоджають проникненню у внутрішні тканини стебел, вегетативних і генеративних бруньок патогенних грибів, мікроорганізмів та шкідників. Захисні властивості

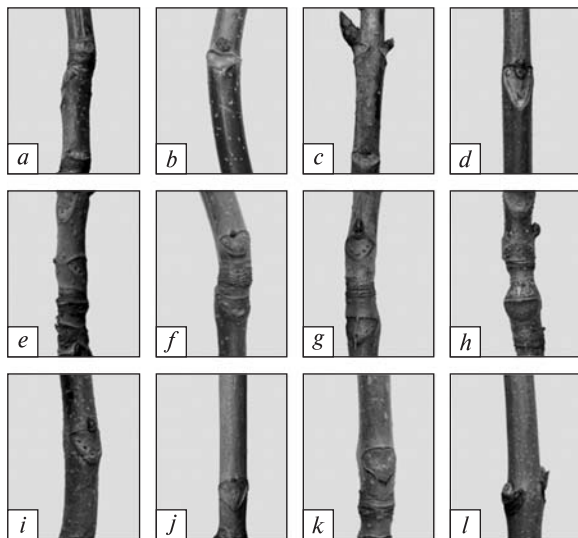


Рис. 1. Морфологія однорічних пагонів представників роду *Aesculus*: a — *A. octandra*; b — *A. octandra* f. *Virginiana*; c — *A. glabra*; d — *A. parviflora*; e — *A. hybrida*; f — *A. neglecta*; g — *A. hippocastanum* f. *Baumannii*; h — *A. hippocastanum*; i — *A. hippocastanum* (R); j — *A. sylvatica*; k — *A. carnea*; l — *A. pavia*

Fig. 1. Morphology of annual shoots of the genus *Aesculus* representatives: a — *A. octandra*; b — *A. octandra* f. *Virginiana*; c — *A. glabra*; d — *A. parviflora*; e — *A. hybrida*; f — *A. neglecta*; g — *A. hippocastanum* f. *Baumannii*; h — *A. hippocastanum*; i — *A. hippocastanum* (R); j — *A. sylvatica*; k — *A. carnea*; l — *A. pavia*

рослин забезпечуються покривними лусками бруньок і потужною перидермою однорічних пагонів, яка згодом швидко заміщується фелемою завдяки високій проліферативній активності фелогену.

Морфологія однорічних пагонів представників роду суттєво відрізняється, що зумовлено генетичними особливостями. Варіативними ознаками в однорічних пагонів рослин є забарвлення епідерми, структура і щільність розташування сочевичок, форма та розмір вегетативних бруньок, будова і кількість провідних пучків на листових рубчиках (рис. 1).

У клітинах покривних тканин рослин гіркокаштанів нагромаджуються фенольні сполуки, конденсовані катехіни (проантоціанідини), флавоноїди і кумарини (ескулін, ескулетин, фраксин, фракситин, скополін, скополамін), які характеризуються високою біологічною актив-

ністю. Вторинні клітинні стінки фелєми просочуються (адкрустуються) суберином іззовні та інкрустуються лігніном ізсередини. З часом вони пробковіють, проте тривалий час містять значну кількість вторинних метаболітів і функціонують як ефективна бар'єрна система захисту живих тканин стебла (первинної та вторинної кори, флоєми і камбію) від стресового впливу зовнішніх чинників.

Формування, будова і біохімічний склад покривних тканин генетично детерміновані. Їх мікрморфологічні характеристики в межах норми реакції пластичні і залежать від віку рослин, комплексу едафічних, орографічних та погодно-кліматичних чинників, особливостей консортивних зв'язків рослин у природних біоценозах та урбоєкосистемах. У наших дослідженнях зразки пагонів для порівняльного аналізу відбирали з близьких за віком генеративних рослин гіркокаштанів. Аборигенні рослини та інтродуценти зростали практично в однакових екологічних умовах. Очевидно, що не для всіх представників роду *Aesculus* вони були однаково оптимальними.

Зразки пагонів для модельних досліджень за зовнішніми морфологічними ознаками були здоровими, без ушкоджень та патологій. У метанольних екстрактах кори і перидерми за умов хроматографічного розділення терпеноїдних сполук між представниками природної Північноамериканської та Європейської флори нами виявлено відмінності, пов'язані з кількістю та концентрацією окремих біохімічних сполук (рис. 2).

Так, стійкі і нестійкі проти КММ форми *A. hippocastanum* і *A. hippocastanum* f. *Baumannii*, сформували окрему групу, до якої за фітохімічним профілем близький *A. carnea*, створений схрещуванням *A. hippocastanum* та *A. pavia*.

Методом ТШХ у діапазоні Rf 0,3—0,9 визначено речовини з яскравою блакитною флуоресценцією, яка посилювалась за умов обробки пластинки 10 % спиртовим розчином NaOH. Така властивість притаманна кумаринам, які у значній кількості метаболізуються в корі рослин гіркокаштанів. Наявність в екстрактах *A. hippocastanum* кумаринів ескулетин-

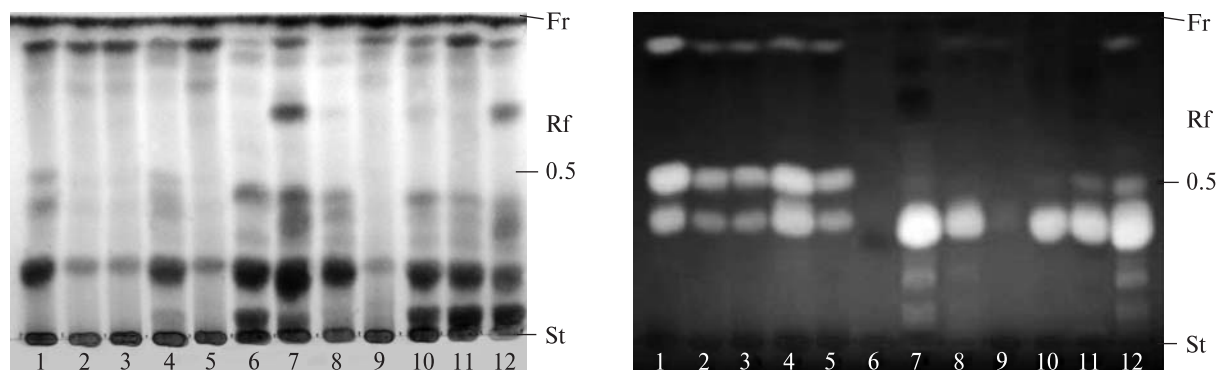


Рис. 2. Хроматографічне розділення терпенів і сапонінів (ліворуч) та кумаринів (праворуч) із кори однорічних пагонів представників роду *Aesculus*: 1 — *A. hippocastanum* (NR); 2 — *A. hippocastanum* (R); 3 — *A. hippocastanum* f. *Baumannii*; 4 — *A. carnea*; 5 — *A. hybrida*; 6 — *A. pavia*; 7 — *A. octandra*; 8 — *A. neglecta*; 9 — *A. glabra*; 10 — *A. parviflora*; 11 — *A. octandra* f. *Virginiana*; 12 — *A. sylvatica*. Система розчинників для хроматографування: ліворуч — хлороформ — оцтова кислота — метанол — вода (v/v/v/v — 64/32/8/12). Обробка пластинки — анісовим альдегідом з наступним нагріванням (5 хв за температури 105 °С); праворуч — етилацетат — льодяна оцтова кислота — мурашина кислота — вода (v/v/v/v — 100/11/11/26)

Fig. 2. Chromatographic separation of terpenes and saponins (left) and coumarins (right) from the bark of annual shoots of the genus *Aesculus* representatives: 1 — *A. hippocastanum* (NR); 2 — *A. hippocastanum* (R); 3 — *A. hippocastanum* f. *Baumannii*; 4 — *A. carnea*; 5 — *A. hybrida*; 6 — *A. pavia*; 7 — *A. octandra*; 8 — *A. neglecta*; 9 — *A. glabra*; 10 — *A. parviflora*; 11 — *A. octandra* f. *Virginiana*; 12 — *A. sylvatica*. Solvent system for chromatography: left — chloroform — methanol — acetic acid — water (v/v/v/v — 64/32/8/12). Treatment plate by anise aldehyde is followed by heating (5 minutes at a temperature 105 °C); right — the system solvent: ethyl acetate — ice acetic acid — formic acid — water (v/v/v/v — 100/11/11/26)

ну та ескуліну також підтверджено УФ-спектрами поглинання (рис. 3, a, b).

Для з'ясування значення кумаринів у формуванні міжвидових зв'язків важливе значення

має вивчення взаємодії рослин *A. hippocastanum* і КММ. Кумарини — надзвичайно активні гетероциклічні сполуки, які пригнічують патогенну мікрофлору і гриби, причому здатні

Порівняльна характеристика площ і хроматографічних піків (S) кумаринів, екстрагованих з кори пагонів *Aesculus hippocastanum*

Comparison of area of chromatographic peak (S) of coumarins extracted from the bark of *Aesculus hippocastanum* shoots

| Зразок кори | Rf | Площа піка (S, у.о.) | S, % | Висота піка (H, у.о.) | H, % |
|---|------|----------------------|------|-----------------------|------|
| <i>A. hippocastanum</i> (NR) | 0,38 | 781 444 | 27,9 | 25 693 | 29,5 |
| | 0,56 | 1 251 697 | 44,7 | 37 652 | 43,3 |
| | 0,88 | 768 516 | 27,4 | 23 638 | 27,2 |
| | Σ | 2 801 657 | | 86 983 | |
| <i>A. hippocastanum</i> (R) | 0,38 | 363 705 | 30,0 | 13 690 | 30,3 |
| | 0,56 | 639 494 | 52,8 | 23 415 | 51,9 |
| | 0,88 | 208 291 | 17,2 | 8035 | 17,8 |
| | Σ | 1 211 490 | | 45 140 | |
| <i>A. hippocastanum</i> f. <i>Baumannii</i> | 0,38 | 417 675 | 29,9 | 16 493 | 31,9 |
| | 0,56 | 722 003 | 51,7 | 25 777 | 49,9 |
| | 0,88 | 256 339 | 18,4 | 9388 | 18,2 |
| | Σ | 1 396 017 | | 51 658 | |

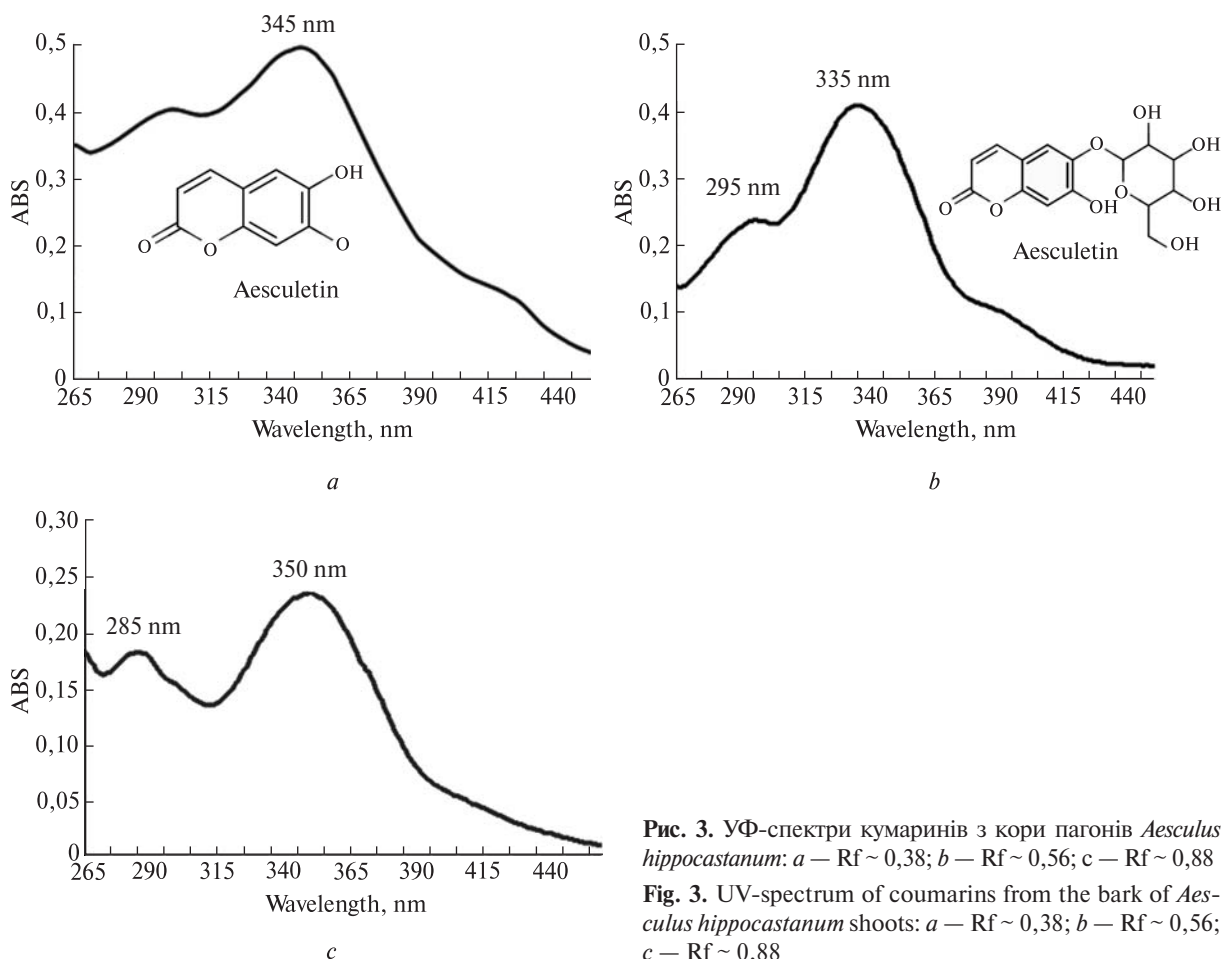


Рис. 3. УФ-спектри кумаринів з кори пагонів *Aesculus hippocastanum*: a — Rf ~ 0,38; b — Rf ~ 0,56; c — Rf ~ 0,88
Fig. 3. UV-spectrum of coumarins from the bark of *Aesculus hippocastanum* shoots: a — Rf ~ 0,38; b — Rf ~ 0,56; c — Rf ~ 0,88

взаємодіяти з молекулами нуклеїнових кислот. Щодо КММ нами не встановлено достовірних зв'язків між якісним і кількісним складом кумаринів та ступенем стійкості гірकोкаштанів до КММ (таблиця).

За нашими спостереженнями, саме нижні частини стовбурів багаторічних дерев *A. hippocastanum* були місцем скупчення метеликів КММ у період масового льоту. Аналогічну поведінку КММ зафіксовано нами також навколо комлевої частини стовбурів *Acer platanoides* L., у корі та фелемі якого виявлено конденсовані таніни і кумарини.

Методом ВЕТШХ у системі розчинників для флавоноїдів і кумаринів нами було отримано інформативніший за складом фітохімічний профіль, у якому виділено понад 20 фенольних сполук (рис. 4).

Методом багатомірного статистичного аналізу за якісним складом фенольних сполук, наявністю або відсутністю кумаринів види і гібриди рослин роду *Aesculus* утворили декілька кластерів (рис. 5).

На рівні коефіцієнта спорідненості від 2,5 і вище у дендрограмі чітко прослідковуються три великих кластери. Перший з них об'єднує чотирьох представників роду — різні форми *A. hippocastanum*, які належать до секції *Aesculus*, а також гібрид *A. × carnea*, який тривалий час виокремлювали і за даними молекулярно-генетичного аналізу відносили до секції *Pavia*. Хроматографічні профілі видів рослин (треки 1 і 4) за складом фенольних сполук і кумаринів значно відрізняються. Фітохімічний склад кори пагонів *A. carnea* (трек 5) є ближчим до такого *A. hippocastanum*, що, ймовірно, є виявом

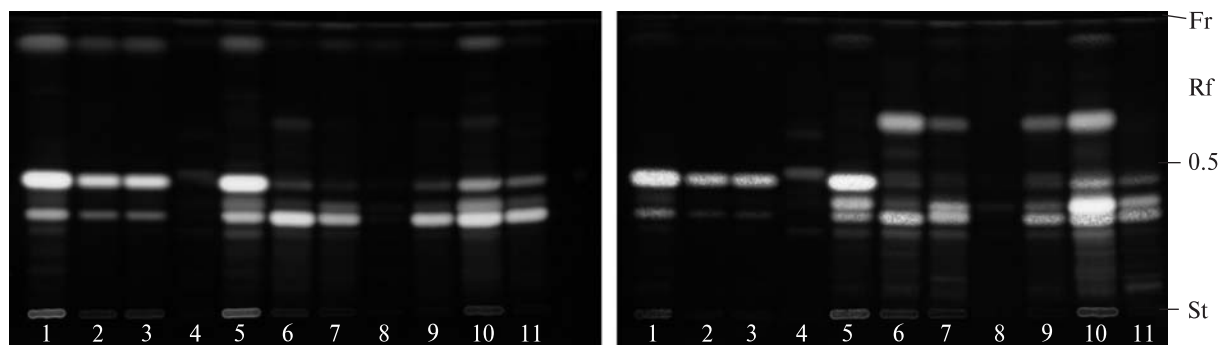


Рис. 4. Хроматографічне розділення фенольних сполук кори пагонів представників роду *Aesculus*: 1 – *A. hippocastanum* (NR); 2 – *A. hippocastanum* (R); 3 – *A. hippocastanum* f. *Baumannii*; 4 – *A. pavia*; 5 – *A. carnea*; 6 – *A. hybrida*; 7 – *A. octandra*; 8 – *A. glabra*; 9 – *A. neglecta*; 10 – *A. sylvatica*; 11 – *A. octandra* f. *Virginiana*. Система розчинників: етилацетат – оцтова кислота – мурашина кислота – вода (v/v/v/v – 100/11/11/26). Обробка пластинки 10 % спиртовим розчином NaOH з наступним нагріванням (5 хв за температури 105 °C)

Fig. 4. Chromatographic separation of phenolic compounds from the bark of shoots of the genus *Aesculus* representatives: 1 – *A. hippocastanum* (NR); 2 – *A. hippocastanum* (R); 3 – *A. hippocastanum* f. *Baumannii*; 4 – *A. pavia*; 5 – *A. carnea*; 6 – *A. hybrida*; 7 – *A. octandra*; 8 – *A. glabra*; 9 – *A. neglecta*; 10 – *A. sylvatica*; 11 – *A. octandra* f. *Virginiana*. Solvent system: ethyl acetate – acetic acid – formic acid – water (v/v/v/v – 100/11/11/26). Treatment records 10 % alcoholic solution of NaOH, followed by heating (5 minutes at a temperature 105 °C)

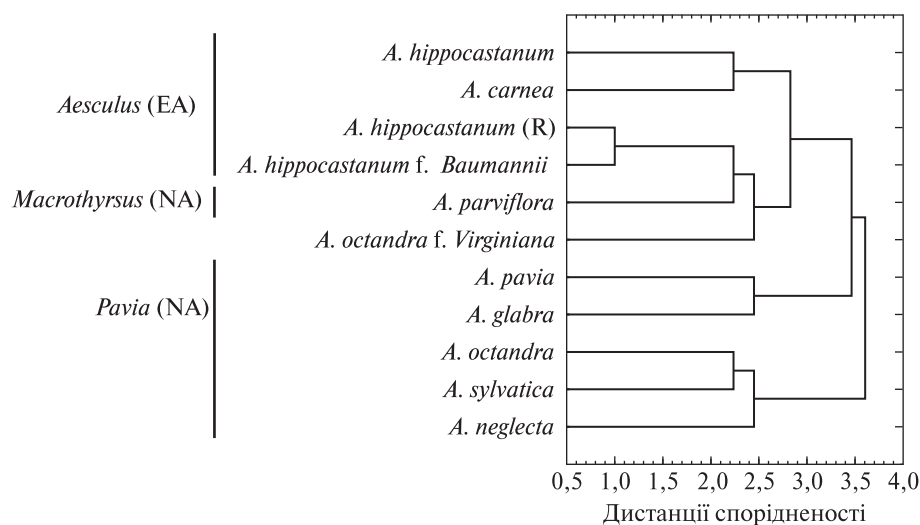


Рис. 5. Дендрограма спорідненості видів і гібридів роду *Aesculus* за біохімічними профілями фенольних сполук

Fig. 5. Dendrogram affinity of species and hybrids of the genus *Aesculus* for biochemical profiles of phenol compounds

домінування ознак, пов'язаних з ферментами синтезу фенілпропаноїдів, флавоноїдів і кумаринів.

За якісним складом вторинних метаболітів окремий кластер утворили *A. pavia* і *A. glabra*,

які належать до секції *Pavia*, до якої віднесено також *A. sylvatica* та *A. neglecta*. Їх спорідненість за біохімічним профілем унікальна тим, що *A. neglecta* утворився в результаті міжвидового схрещування *A. sylvatica* і *A. octandra*. В

окремий підкласер виділився *A. parviflora*, який за результатами генетичних досліджень віднесено до секції північноамериканських видів — *Macrothyrus* (див. рис. 5).

Отже, отримані результати підтверджують високу інформативність біохімічного складу фенольних сполук і зокрема кумаринів у тканинах кори пагонів представників роду *Aesculus*. Методами хроматографічного аналізу показано високу схожість між кластерами і групами рослин, споріднених за особливостями синтезу вторинних метаболітів (тритерпенових сапонінів, фенолів та кумаринів). Цей факт дає змогу виділити специфічні біохімічні маркери, за допомогою яких можна поглибити знання щодо транскрипційних властивостей геному, адаптивного потенціалу інтродукованих видів та механізмів стійкості представників роду *Aesculus* до фітофагів, грибів і мікроорганізмів.

Висновки

У покривних тканинах і корі пагонів рослин роду *Aesculus* визначено суттєве накопичення вторинних метаболітів, які за якісним та кількісним складом дають змогу виділити види та гібриди в окремі групи. За видовим складом вони майже повністю збігаються із секціями, сформованими на підставі результатів морфологічного і молекулярно-генетичного аналізів. Виявлено високу біологічну активність вторинних метаболітів у тканинах пагонів рослин роду *Aesculus* і обґрунтовано їх значення у процесах адаптації аборигенних видів та інтродуцентів до нових умов зростання.

1. *Біологія каштанів* / І.П. Григорюк, С.П. Машковська, П.П. Яворовський, О.В. Колесніченко. — К.: Логос, 2004. — 380 с.
2. *Вольнец А.П.* Фенольные соединения в жизнедеятельности растений / А.П. Вольнец. — Минск: Беларус. навука, 2013. — 283 с.
3. *Шаванова К.Є.* Центри походження і філогенетичні зв'язки роду *Aesculus* L. / К.Є. Шаванова, Д.О. Кисельов, Т.М. Чеченева // Автохтонні та інтродуковані рослини. — 2012. — № 8. — С. 45–52.
4. *A morphological phylogenetic analysis of Aesculus L. and Billia Peyr. (Sapindaceae)* / F. Forest, J. N. Drouin,

- R. Charest [et al.] // *Can. J. Bot.* — 2001. — Vol. 79. — P. 154–169.
5. *Ancestral chloroplast polymorphism and historical secondary contact in a broad hybrid zone of Aesculus (Sapindaceae)* / J.L. Modliszewski, D.T. Thomas, C. Fan [et al.] // *Am. J. Bot.* — 2006. — Vol. 93(3). — P. 377–388.
6. *Dudek-Makuch M.* Coumarins in horse chestnut flowers: isolation and quantification by UPLC method / M. Dudek-Makuch, I. Matlawska // *Acta Pol. Pharmaceutica — Drug Research.* — 2013. — Vol. 70(3). — P. 517–522.
7. *Hardin J.W.* A revision of the American *Hippocastanaceae* — II / J.W. Hardin // *Brittonia.* — 1957. — Vol. 9(4). — P. 173–195.
8. *Harris A.J.* Molecular and morphological inference of the phylogeny, origin, and evolution of *Aesculus* L. (*Sapindales*): thesis abstract for the degree of master of science “Plant Biology” / A.J. Harris. — Raleigh, North Carolina, 2007. — 141 p.
9. *Oszmianski J.* The content of phenolic compounds in leaf tissues of white (*Aesculus hippocastanum* L.) and red horse chestnut (*Aesculus carnea* H.) colonized by the horse chestnut leaf miner (*Cameraria ohridella* Deschka & Dimić) / J. Oszmianski, S. Kalisz, W. Aneta // *Molecules.* — 2014. — Voll.19. — P. 14625–14636.
10. *Stanić G.* HPLC analysis of esculin and fraxin in horsechestnut bark (*Aesculus hippocastanum* L.) / G. Stanić, B. Jurisich, D. Brkić // *Croatica Chem. Acta.* — 1997. — Vol. 72. — P. 827–834.
11. *Xiang Q.Y.* Origin and biogeography of *Aesculus* L. (*Hippocastanaceae*): A molecular phylogenetic perspective / Q.Y. Xiang, D.J. Crawford, A.D. Wolfe // *Evolution.* — 1998. — Vol. 52(4). — P. 988–997.

REFERENCES

1. *Grygorjuk, I.P., Mashkovska, S.P., Javorovskyj, P.P. and Kolesnichenko, O.V.* (2004), *Biologija kashtaniv* [Biology of chestnuts]. Kyiv: Logos, 380 p.
2. *Volyneć, A.P.* (2013), *Fenolnye soedynenija v zhyznedjatelnosti rastenij* [Phenolic compounds in plant life]. Mynsk: Belarus. navuka, 283 p.
3. *Shavanova, K.Je., Kyselov, D.O. and Chechenjeva, T.M.* (2012), *Centry pohodzhennja i filogenetychni zvjazky rodu Aesculus L.* [Origin and phylogenetic relationships of the genus *Aesculus* L.]. *Avtohtonni ta introdukovani roslynny* [Autochthonous and alien plants], N 8, pp. 45–52.
4. *Forest, F., Drouin, J.N., Charest, R., Brouillet, L. and Bruneau, A.* (2001), *A morphological phylogenetic analysis of Aesculus L. and Billia Peyr. (Sapindaceae).* *Can. J. Bot.* vol. 79, pp. 154–169.
5. *Modliszewski, J.L., Thomas, D. T., Fan, C., Crawford, D. J., Pamphilis, C.W., and Xiang, Q.Y.* (2006), *Ancestral chloroplast polymorphism and historical second-*

- ary contact in a broad hybrid zone of *Aesculus* (*Sapindaceae*). *Am. J. Bot.*, vol. 93(3), pp. 377—388.
6. Dudek-Makuch, M. and Matlawska, I. (2013), Coumarins in horse chestnut flowers: isolation and quantification by UPLC method. *Acta Pol. Pharmaceutica — Drug Research*, vol. 70(3), pp. 517—522
 7. Hardin, J.W. (1957), A revision of the American *Hippocastanaceae* — II. *Brittonia*, vol. 9(4), pp. 173—195.
 8. Harris, A.J. (2007), Molecular and morphological inference of the phylogeny, origin, and evolution of *Aesculus L.* (*Sapindales*): thesis abstract for the degree of master of science “Plant Biology”. Raleigh, North Carolina, 141 p.
 9. Oszmianski, J., Kalisz, S. and Aneta, W. (2014), The content of phenolic compounds in leaf tissues of white (*Aesculus hippocastanum L.*) and red horse Chestnut (*Aesculus carnea H.*) colonized by the horse chestnut leaf miner (*Cameraria ohridella* Deschka & Dimić). *Molecules*, vol. 19, pp. 14625—14636.
 10. Stanič, G., Jurisič, B. and Brkič, D. (1997), HPLC analysis of esculin and fraxin in horse-chestnut bark (*Aesculus hippocastanum L.*). *Croatica Chem. Acta*, vol. 72, pp. 827—834.
 11. Xiang, Q.Y., Crawford, D.J. and Wolfe, A.D. (1998), Origin and biogeography of *Aesculus L.* (*Hippocastanaceae*): A molecular phylogenetic. *Evolution*, vol. 52(4), pp. 988—997.

Рекомендувала до друку В.А. Дерев'янюк
Надійшла до редакції 10.05.2016 р.

А.Ф. Лиханов¹, Е.С. Пентелюк¹,
И.А. Григорюк¹, А.А. Ильенко²

¹Национальный университет биоресурсов
и природопользования Украины, Украина, г. Киев

²Национальный ботанический сад
имени Н.Н. Гришко НАН Украины, Украина, г. Киев

ВАРИАТИВНОСТЬ СОСТАВА ВТОРИЧНЫХ МЕТАБОЛИТОВ КОРЫ ОДНОЛЕТНИХ ПОБЕГОВ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ РОДА *AESCULUS L.*

Проанализирован качественный состав продуктов
вторичного метаболизма коры однолетних побегов

представителей рода *Aesculus L.* Установлена специфичность биохимических профилей коры однолетних побегов растений по составу терпеноидов, три-терпеновых сапонинов, флавоноидов и кумаринов. Представлены межвидовые связи 12 представителей рода *Aesculus*. Показано, что североамериканские и европейские виды объединяются в три основных кластера, которые совпадают с таксономическими секциями, выделенными на основе филогенетических связей растений по морфологическим и молекулярно-генетическим признакам.

Ключевые слова: виды растений рода *Aesculus L.*, побег, кора, кумарины, флавоноиды, каштановая минирующая моль.

A.F. Likhanov¹, O.S. Penteliuk¹,
I.P. Grigoryuk¹, O.O. Ilyenko²

¹National University of Life and Environmental
Sciences of Ukraine, Ukraine, Kyiv

²M.M. Gryshko National Botanical Garden,
National Academy of Sciences of Ukraine,
Ukraine, Kyiv

VARIABILITY OF SECONDARY METABOLITES OF BARK OF ANNUAL SHOOTS OF THE GENUS *AESCULUS L.* REPRESENTATIVES

The analyze of quality of products of secondary metabolism of bark of annual shoots of genus *Aesculus L.* representatives is made. It is established the specific biochemical profiles of bark of annual shoots for composition of terpenoids, triterpene saponins, flavonoids and coumarins. The interspecies relations of 12 representatives of genus *Aesculus* is determined. It is showed that North American and European species combined in three main clusters that reflect the appropriate taxonomic sections, which are allocated on base of phylogenetic relationships of plants on morphological and molecular genetic features.

Key words: genus *Aesculus L.* species, shoot, bark, coumarins, flavonoids, horse-chestnut leaf miner.