

УДК 547.92+547.926.5

ФИТОЭКДИСТЕРОИДЫ РОДОВ *SERRATULA* L. И *KLASEA* CASS. (ASTERACEAE): ХЕМОРАЗНООБРАЗИЕ, МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ И АНАЛИЗА

© Д.Н. Оленников*, Н.И. Кащенко

Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, ул. Сахьяновой, 6,
Улан-Удэ, 670047 (Россия), e-mail: olennikovdn@mail.ru

Serratula L. и *Klasea* Cass. – два систематически близких рода семейства Asteraceae, содержащих фитоэксдистероиды, группу природных терпеновых соединений, обладающих различной биологической активностью. Начиная с 1970 г. XX в., из 13 видов *Serratula* и 5 видов *Klasea* было выделено и идентифицировано 76 фитоэксдистероидов. В настоящем обзоре приведены сведения о хеморазнообразии фитоэксдистероидов *Serratula* и *Klasea* и их встречаемости в отдельных видах. Показано, что к структурным особенностям фитоэксдистероидов *Serratula* и *Klasea* относятся наличие полной боковой цепи у атома С-20, а также число гидроксильных групп от 5 до 7. Среди изученных видов наиболее исследованными являются *S. coronata*, *S. tinctoria* и *S. chinensis*, из которых было выделено 50, 21 и 19 соединений соответственно. Также в обзоре представлена информация о методах экстракции, выделения и анализа фитоэксдистероидов родов *Serratula* и *Klasea*. Особое внимание уделено данным о хроматографическом разделении фитоэксдистероидов с использованием колоночной, тонкослойной и высокоэффективной жидкостной хроматографии на различных сорбентах. Информация, представленная в обзоре, демонстрирует перспективность видов *Serratula* и *Klasea*, как источников фитоэксдистероидов.

Ключевые слова: *Serratula*, *Klasea*, фитоэксдистероиды, хеморазнообразие, выделение, хроматография, ВЭЖХ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке проекта СО РАН № 0337-2016-0006.

Введение

Род *Serratula* L. семейства Asteraceae распространен в широком поясе температурных зон – от Западной Европы до Дальнего Востока, Японии, Кореи и включает в себя в настоящий момент 42 вида. Ареал распространения систематически близкого рода *Klasea* Cass. отличается более южным распределением с центрами видового разнообразия в горах Центральной Азии, Западного Ирана, Иберийского полуострова и насчитывает более 40 видов. Систематическое положение *Serratula* и *Klasea* неоднократно менялось на протяжении двух последних столетий. Еще в 1825 г. А.Н.Г. Cassini выдвинул теорию о наличии филогенетических различий между родами *Serratula* и *Klasea* [1], которая была опровергнута рядом авторов [2, 3]. На сегодняшний день существование *Serratula* и *Klasea* в виде двух отдельных родов подтверждено как на основе морфологических [4], так и молекулярных признаков [5].

В ходе изучения биологической активности *Serratula* и *Klasea* было показано, что их препараты обладают адаптогенной, антистрессорной и анаболической активностью, обусловленной присутствием группы соединений тритерпеновой природы – фитоэксдистероидов [6]. Данные вещества характеризуются высокой биологической активностью, обусловленной их

тонизирующим и стимулирующим действием на организм человека [7]. Первые упоминания о присутствии фитоэксдистероидов в представителях родов *Serratula* и *Klasea* относятся к 1970 г. к описанию выделения 20-гидроксиэксдизона из *S. tinctoria* L. (син.

Оленников Даниил Николаевич – доктор фармацевтических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории медико-биологических исследований, e-mail: olennikovdn@mail.ru
Кащенко Нина Игоревна – кандидат фармацевтических наук, научный сотрудник лаборатории медико-биологических исследований, e-mail: ninkk@mail.ru

* Автор, с которым следует вести переписку.

S. inermis Poig.)* [8], после чего из различных видов этих родов было выделено около 80 соединений. Учитывая неугасаемый научный интерес к изучению растительных экидистероидов, а также перспективность и практическую значимость видов родов *Serratula* и *Klasea*, как источников данной группы соединений, нами осуществлено аналитическое исследование сведений научной литературы, касающихся хеморазнообразия, методов выделения и анализа фитоэкидистероидов родов *Serratula* и *Klasea*.

Хеморазнообразие фитоэкидистероидов рода *Serratula* и *Klasea*. К настоящему времени из видов *Serratula* и *Klasea* выделено 76 фитоэкидистероидов (1–76) (табл. 1, рис. 1). Основное число соединений обладает структурами с полной боковой цепью (1–30, 34, 38–76); для шести соединений характерны разрывы связи C₂₀–C₂₂ (31–33, 35–37).

Наличие гидроксильной группы, свободной или замещенной, по положению С-3 стероидного ядра отмечено для всех соединений. К числу часто встречаемых положений гидроксильной группы относятся также С-2 (74 соединения), С-14 (73), С-20 (64), С-22 (53) и С-25 (47). Достаточно редкими являются компоненты, у которых гидроксильная функция присутствует в положениях С-1 (2 соединения), С-24 (2), С-5 (5) и С-11 (14).

Таблица 1. Фитоэкидистероиды, обнаруженные в видах *Serratula* и *Klasea*

№	Название	Литература
1	2	3
1	Абугастерон, 24-эти-	9
2	Атротостерон С	10
3	Аюгастерон С	11, 12
4	Аюгастерон С, 2-О-ацетил-	13
5	Аюгастерон С, 3-О-ацетил-	13
6	Аюгастерон С, 11-О-ацетил-	13
7	Аюгастерон С, 20,22-моноацетонид-	11, 15
8	Аюгастерон С, 20,22-О-этилиден-	15
9	Аюгастерон С, 22-дегидро-20-дезоксид-	16
10	Аюгастерон D	9, 12
11	Витикостерон E	15, 17, 18
12	Геркестерон	12, 19
13	Изовитексирон	12
14	Инокостерон	18
15	Инокостерон, 26-О-ацетил-	15
16	Интегристерон А	11, 17, 18, 20
17	Дакрихайнанстерон	12, 21
18	Дакрихайнанстерон, 25-гидрокси-	12
19	Джерардиастерон (герардиастерон)	22
20	Калонистерон	13
21	Картамостерон	9, 10
22	Коронатастерон	9
23	Макистерон А	12
24	Макистерон С	12, 15, 21, 23
25	Подэкидизон С	10, 12
26	Полиподин В	9, 11, 12, 18, 23
27	Полиподин В, 20,22-моноацетонид-	9
28	Понастерон А	24
29	Понастерон А, 25,26-дидегидро-	10
30	Понастерон А, 22-О-β-D-апиофуранозид	25
31	Постстерон	23
32	Постстерон, 3-эти-	23
33	Постстерон, 11α-гидрокси-	12, 19
34	Птеростерон	11, 12, 23
35	Рубростерон	23
36	Рубростерон, 3-эпи-	23
37	Рубростерон, 5β-гидрокси-	23
38	Серфуростерон А	26

* Номенклатура растительных видов приведена согласно данным The International Plant Name Index (www.ipni.org).
Синонимичные названия отдельных видов приведены в таблице 2.

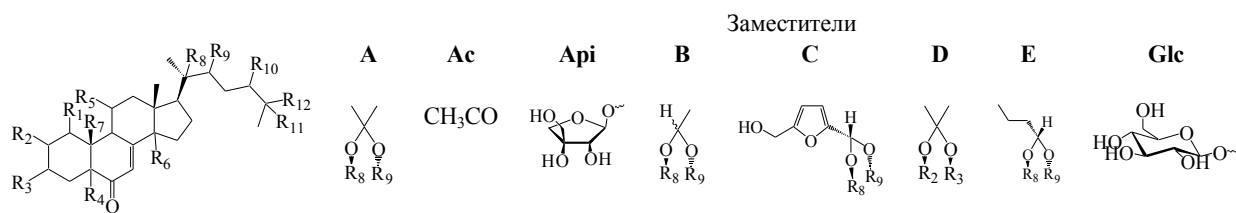
Окончание таблицы 1

1	2	3
39	Серфуростерон В	26
40	Согдистерон	17, 27
41	Стахистерон В	28
42	Стахистерон В, 14,15- α -эпоксид-	28
43	Стахистерон С	10
44	Таксистерон	29
45	Таксистерон, 20,22-дидегидро-	30
46	Таксистерон, 20,22-дидегидро-, 1-гидрокси-	30
47	Туркестерон	12
48	Шидастерон	9, 10
49	Шидастерон, 3-эпи-	25
50	Шидастерон, 24-метилен-	9, 28
51	Шидастерон, (11 α)-11-гидрокси-	24
52	Экдизон	11, 12, 17, 18
53	Экдизон, 20,21-дигидрокси-, 22-дезоксид-	12
54	Экдизон, 20,21-дидегидро-, 22-дезоксид-	16
55	Экдизон, 20,21-дидегидро-, 1-гидрокси-22-дезоксид-	16
56	Экдизон, 20-гидрокси-	9, 10-12, 14, 17, 18, 20, 23, 31, 32
57	Экдизон, 20-гидрокси-, 5 α -	12
58	Экдизон, 20-гидрокси-, 3-эпи-	12, 29
59	Экдизон, 20-гидрокси-, 3-эпи-22-дезоксид-	25
60	Экдизон, 20-гидрокси-, 14-эпи-	12
61	Экдизон, 20-гидрокси-, 22-эпи-	12, 22
62	Экдизон, 20-гидрокси-, 2-дезоксид-	18, 20
63	Экдизон, 20-гидрокси-, 22-дезоксид-	12
64	Экдизон, 20-гидрокси-, 22-оксо-	23
65	Экдизон, 20-гидрокси-, 2- <i>O</i> -ацетил-	9, 15, 23
66	Экдизон, 20-гидрокси-, 3- <i>O</i> -ацетил-	9, 10, 15, 23
67	Экдизон, 20-гидрокси-, 22- <i>O</i> -ацетил-	15, 23, 29
68	Экдизон, 20-гидрокси-, 2,22-ди- <i>O</i> -ацетил-	23
69	Экдизон, 20-гидрокси-, 3,22-ди- <i>O</i> -ацетил-	23
70	Экдизон, 20-гидрокси-, 20,22-моноацетонид-	9, 11, 12, 14, 15
71	Экдизон, 20-гидрокси-, 2,3:20,22-диацетонид-	11
72	Экдизон, 20-гидрокси-, 20,22- <i>O</i> -этилиден-	15
73	Экдизон, 20-гидрокси-, 24-(2-гидроксиэтил)-	14
74	Экдизон, 20-гидрокси-, 20,22- <i>O</i> -бутилиден-ацеталь-	9, 10
75	Экдизон, 20-гидрокси-, 2- <i>O</i> - β -D-глюкопиранозид	9
76	Экдизон, 20-гидрокси-, 25- <i>O</i> - β -D-глюкопиранозид	9

Кето-группа у С-6 является обязательной структурной особенностью всех фитоэкдистероидов, кроме калонистерона (20) из *S. coronata* [13], у которого в этом положении присутствует гидроксил. Компонент 20 также отличается от других соединений наличием ненасыщенной связи Δ^{5-6} , нехарактерной для других соединений, обладающих ненасыщенной связью Δ^{7-8} . Присутствие дегидро-функции Δ^{9-11} выявлено у геркестерона (12), дакрихайнанстерона (17) и его 25-гидрокси-производного (18), а стахистерон В (41) обладает ненасыщенной связью Δ^{14-15} .

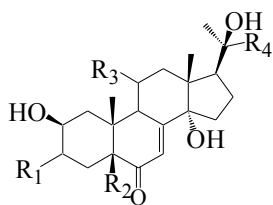
Наличие большого числа гидроксильных групп в структурах фитоэкдистероидов указывает на возможности для синтеза в растениях конъюгатов, эфиров и других производных. Образование сложных моноэфиров с уксусной кислотой было выявлено для аюгастерона С (3) по положениям С-2 (4), С-3 (5) и С-11 (6), инокостерона (14) по положению С-26 (15), а также для 20-гидроксиэкдизона (56) по положениям С-2 (65), С-3 (66), С-22 (67) и С-25 (11). Два диацетата 20-гидроксиэкдизона, выделенные из *S. tinctoria*, содержат ацильные группы при С-2,-22 (68) и С-3,-22 (69) [23].

Существование 1,2-диольных фрагментов в структурах аюгастерона С (3), полиподина В (26) и 20-гидроксиэкдизона (56) при C_2-C_3 и $C_{20}-C_{22}$ делает возможным существование изопропилиден-кеталей в виде моноацетонидов 7, 27 и 70 и диацетонида 71, обнаруженных в *S. chinensis* [9], *S. coronata* [11, 12, 15] и *S. strangulata* [14]. Этилиден-замещенные аюгастерон С (8) и 20-гидроксиэкдизон (72) были выявлены как компоненты *S. tinctoria* [15], а 20,22-*O*-бутилиден-ацеталь 20-гидроксиэкдизона (74) – в *S. chinensis* [9, 10].

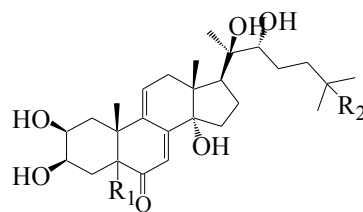


№	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R ₉	R ₁₀	R ₁₁	R ₁₂
1	H	◀OH	◀OH	◀H	H	◁OH	◀CH ₃	◀OH	◁OH	◀OH	OH	CH ₃
2	H	◀OH	◀OH	◀H	◁OH	◁OH	◀CH ₃	◀OH	◁OH	=CH ₂	OH	CH ₃
3	H	◀OH	◀OH	◀H	◁OH	◁OH	◀CH ₃	◀OH	◁OH	H	H	CH ₃
4	H	◀Ac	◀OH	◀H	◁OH	◁OH	◀CH ₃	◀OH	◁OH	H	H	CH ₃
5	H	◀OH	◀Ac	◀H	◁OH	◁OH	◀CH ₃	◀OH	◁OH	H	H	CH ₃
6	H	◀OH	◀OH	◀H	◁Ac	◁OH	◀CH ₃	◀OH	◁OH	H	H	CH ₃
7	H	◀OH	◀OH	◀H	◁OH	◁OH	◀CH ₃		A	H	H	CH ₃
8	H	◀OH	◀OH	◀H	◁OH	◁OH	◀CH ₃		B	H	H	CH ₃
9	H	◀OH	◀OH	◀H	◁OH	◁OH	◀CH ₃	H	C=O	H	H	CH ₃
11	H	◀OH	◀OH	◀H	H	◁OH	◀CH ₃	◀OH	◁OH	H	Ac	CH ₃
13	H	◀OH	◀OH	◀H	◁OH	◁OH	◀CH ₃	◀OH	◁OH	H	H	=CH ₂
14	H	◀OH	◀OH	◀H	H	◁OH	◀CH ₃	◀OH	◁OH	H	H	CH ₂ OH
15	H	◀OH	◀OH	◀H	H	◁OH	◀CH ₃	◀OH	◁OH	H	H	Ac
16	◀OH	◀OH	◀OH	◀H	H	◁OH	◀CH ₃	◀OH	◁OH	H	OH	CH ₃
22	H	H	◁OH	◀H	H	◁OH	◀CH ₃	◀OH	◁OH	H	OH	CH ₃
23	H	◀OH	◀OH	◀H	H	◁OH	◀CH ₃	◀OH	◁OH	◀CH ₃	OH	CH ₃
24	H	◀OH	◀OH	◀H	H	◁OH	◀CH ₃	◀OH	◁OH	C ₂ H ₅	OH	CH ₃
25	H	◀OH	◀OH	◀H	H	◁OH	◀CH ₃	◀OH	◁OH	H	OH	CH ₂ OH
26	H	◀OH	◀OH	◀OH	H	◁OH	◀CH ₃	◀OH	◁OH	H	OH	CH ₃
27	H	◀OH	◀OH	◀OH	H	◁OH	◀CH ₃		A	H	OH	CH ₃
28	H	◀OH	◀OH	◀H	H	◁OH	◀CH ₃	◀OH	◁OH	H	H	CH ₃
29	H	◀OH	◀OH	◀H	H	◁OH	◀CH ₃	◀OH	◁OH	H	H	=CH ₂
30	H	◀OH	◀OH	◀H	H	◁OH	◀CH ₃	◀OH	◁OApi	H	H	CH ₃
34	H	◀OH	◀OH	◀H	H	◁OH	◀CH ₃	◀OH	◁OH	◁OH	H	CH ₃
38	H	◀OH	◀OH	◀H	H	◁OH	◀CH ₃		C	H	OH	H
39	H	◀OH	◀OH	◀H	◁OH	◁OH	◀CH ₃		C	H	H	CH ₃
40	H	◀OH	◀OH	◀H	H	◁OH	◀CH ₂ OH	◀OH	◁OH	H	OH	CH ₃
44	H	◀OH	◀OH	◀H	H	◁OH	◀CH ₃	◀OH	H	H	OH	CH ₃
47	H	◀OH	◀OH	◀H	◁OH	◁OH	◀CH ₃	◀OH	◁OH	H	OH	CH ₃
52	H	◀OH	◀OH	◀H	H	◁OH	◀CH ₃	H	◁OH	H	OH	CH ₃
56	H	◀OH	◀OH	◀H	H	◁OH	◀CH ₃	◀OH	◁OH	H	OH	CH ₃
57	H	◀OH	◀OH	◁H	H	◁OH	◀CH ₃	◀OH	◁OH	H	OH	CH ₃
58	H	◀OH	◁OH	◀H	H	◁OH	◀CH ₃	◀OH	◁OH	H	OH	CH ₃
59	H	◀OH	◁OH	◀H	H	◁OH	◀CH ₃	◀OH	H	H	OH	CH ₃
60	H	◀OH	◀OH	◀H	H	◀OH	◀CH ₃	◀OH	◁OH	H	OH	CH ₃
61	H	◀OH	◀OH	◀H	H	◁OH	◀CH ₃	◀OH	◀OH	H	OH	CH ₃
62	H	H	◀OH	◀H	H	◁OH	◀CH ₃	◀OH	◁OH	H	OH	CH ₃
63	H	◀OH	◀OH	◀H	H	◁OH	◀CH ₃	◀OH	H	H	OH	CH ₃
64	H	◀OH	◀OH	◀H	H	◁OH	◀CH ₃	◀OH	C=O	H	OH	CH ₃
65	H	◀Ac	◀OH	◀H	H	◁OH	◀CH ₃	◀OH	◁OH	H	OH	CH ₃
66	H	◀OH	◀Ac	◀H	H	◁OH	◀CH ₃	◀OH	◁OH	H	OH	CH ₃
67	H	◀OH	◀OH	◀H	H	◁OH	◀CH ₃	◀OH	◁Ac	H	OH	CH ₃
68	H	◀Ac	◀OH	◀H	H	◁OH	◀CH ₃	◀OH	◁Ac	H	OH	CH ₃
69	H	◀OH	◀Ac	◀H	H	◁OH	◀CH ₃	◀OH	◁Ac	H	OH	CH ₃
70	H	◀OH	◀OH	◀H	H	◁OH	◀CH ₃		A	H	OH	CH ₃
71	H		D	H	◁OH	◀CH ₃			A	H	OH	CH ₃
72	H	◀OH	◀OH	◀H	H	◁OH	◀CH ₃		B	H	OH	CH ₃
74	H	◀OH	◀OH	◀H	H	◁OH	◀CH ₃		E	H	OH	CH ₃
75	H	◀OGlc	◀OH	◀H	H	◁OH	◀CH ₃	◀OH	◁OH	H	OH	CH ₃
76	H	◀OH	◀OH	◀H	H	◁OH	◀CH ₃	◀OH	◁OH	H	OGlc	CH ₃

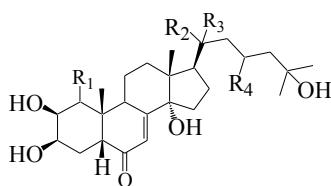
Рис. 1. Структуры фитостероидов 1–76, выделенных из видов *Serratula* и *Klasea*



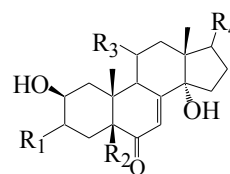
№	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
10	◀OH	◀OH	H	F
21	◀OH	H	H	G
48	◀OH	H	H	F
49	◁OH	H	H	H
50	◀OH	H	H	I
51	◀OH	H	◁OH	F



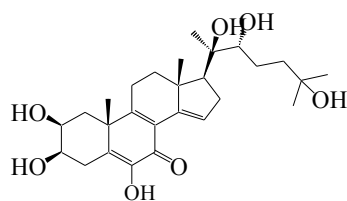
№	R ₁	R ₂
12	◀OH	OH
17	◀H	H
18	◀H	OH



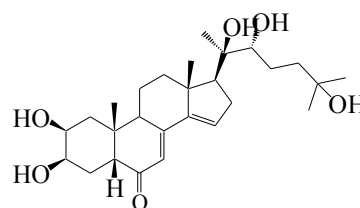
№	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
19	H	◁CH ₃	◀OH	◁OH
53	H	◁CH ₂ OH	◀OH	H
54	H	=CH ₂	H	H
55	◀OH	=CH ₂	H	H



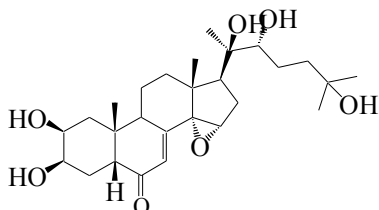
№	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
31	◀OH	H	H	◀COCH ₃
32	◁OH	H	H	◀COCH ₃
33	◀OH	H	◁OH	◀COCH ₃
35	◀OH	H	H	C=O
36	◁OH	H	H	C=O
37	◀OH	OH	H	C=O



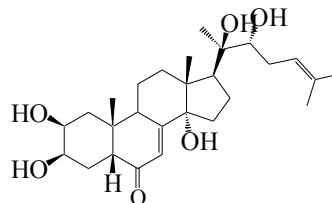
20



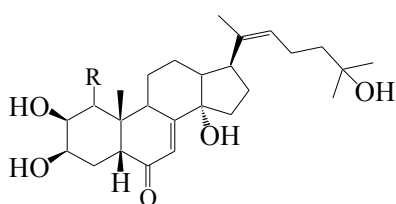
41



42



43



№	R
45	H
46	◀OH

Заместители			
F	G	H	I

Рис. 1. Структуры фитоэкдистероидов 1–76, выделенных из видов *Serratula* и *Klasea* (окончание)

В боковой цепи некоторых соединений может присутствовать фурановое кольцо, присоединенное через этилиденовую группировку к диольному фрагменту C₂₀–C₂₂, как у серфустерона А (38) и серфустерона В (39) из *S. coronata* [26]. У аюгастерона D (10), шидастерона (48) и его производных 49, 50 и 51 из *S. chinensis* [9, 10] и *S. coronata* [24, 25, 28] фурановый фрагмент присутствует у C-22, в то время как у карта-мостерона (21) из *S. chinensis* – у C-24 [9, 10].

Единственный 14,15-эпоксид стахистерона В (42) был обнаружен в *S. coronata* [28].

Гликозиды фитостероидов остаются для родов *Serratula* и *Klasea* редкой группой производных. Известно о выделении 22-*O*-апиофуранозида понастерона А (30) из *S. coronata* [25] и 2-*O*- (75) и 25-*O*-глюкопиранозида 20-гидроксиэкидизона (26) из *S. chinensis* [9].

В целом, следует отметить, что для фитостероидов *Serratula* и *Klasea* характерно наличие полной боковой цепи и большого числа гидроксильных групп (5–7) как в стероидном ядре, так и в боковой цепи.

Видовое распределение фитостероидов родов *Serratula* и *Klasea*. Данные о наличии фитостероидов в роде *Serratula* известны для 13 видов, а также 5 видов рода *Klasea*. Сведения литературы о присутствии фитостероидов в видах *Serratula* указывают на то, что *S. coronata* является наиболее исследуемым видом, в котором обнаружено 50 соединений (табл. 2).

Вероятной причиной подобного интереса является сырьевая доступность вида, широко встречающегося на территории Европы, Европейской России, Сибири и Дальнего Востока. Из *S. tinctoria* и *S. chinensis* выделено 21 и 19 соединений, соответственно. Для основного большинства исследованных видов информация о присутствии экидистероидов ограничена сведениями о наличии 20-гидроксиэкидизона (56) и еще 2–3 соединений. Подобный объем информации не может считаться достаточными для понимания биологических функций данных соединений для растения или выявления хемотаксономических особенностей их накопления в пределах рода, в связи с чем необходимо осуществление дополнительных исследований в этой области.

Рассматривая распределение отдельных соединений среди видов рода *Serratula*, можно отметить, что наиболее часто встречаемым является 20-гидроксиэкидизон (56), обнаруженный в 13 видах. Витикостерон Е (11) был выявлен в 5 видах, а интегристерон А (16), полиподин В (26) и 20,22-моноацетонид 20-гидроксиэкидизона (70) – в трех видах.

Таблица 2. Встречаемость фитостероидов 1–76 в отдельных видах *Serratula* и *Klasea*

Растительный вид*	Общее число соединений: номер соединения
Род <i>Serratula</i> L.	
<i>S. algida</i> Iljin	1: 56 [17]
<i>S. cardunculus</i> (Pall.) Schischk.	1: 56 [18]
<i>S. centauroides</i> L. (син. <i>S. komarovii</i> Iljin, <i>S. mongolica</i> Kitag., <i>S. yamatsutana</i> Kitag.)	4: 11, 16, 56, 62 [17, 20]
<i>S. chinensis</i> S. Moore	19: 1, 2, 10, 21, 22, 25–27, 29, 43, 48, 50, 56, 65, 66, 70, 74, 75, 76 [9, 10]
<i>S. coriacea</i> Fisch. & C.A. Mey.	1: 56 [18]
<i>S. coronata</i> L. (син. <i>S. manshurica</i> Kitag., <i>S. martinii</i> Vaniot, <i>S. wolffii</i> Andrae)	50: 3–13, 15–18, 20, 22–24, 26, 28, 30, 33, 34, 38, 39, 41, 42, 44–47, 49–61, 63, 67, 70–72 [11–13, 15–17, 19, 21, 24–26, 28–30, 33]
<i>S. erucifolia</i> (L.) Boriss.	1: 56 [18]
<i>S. kirghisorum</i> Iljin	1: 56 [31]
<i>S. lyratifolia</i> Schrenk (син. <i>S. modesti</i> Boriss., <i>S. tianschanica</i> Saposhn. & Nikitina)	1: 56 [32]
<i>S. procumbens</i> Regel. (син. <i>S. flexicaulis</i> Rupr.)	2: 56, 11 [17]
<i>S. sogdiana</i> Bunge	3: 11, 40, 56 [27, 34, 35]
<i>S. strangulata</i> Iljin	4: 3, 56, 70, 73 [14]
<i>S. tinctoria</i> L. (син. <i>S. inermis</i> Poir.)	21: 11, 16, 19, 24–26, 31, 32, 34–37, 56, 61, 62, 64–69 [8, 18, 22, 23]
Род <i>Klasea</i> Cass.	
<i>K. erucifolia</i> (L.) Greuter & Wagenitz (син. <i>S. xeranthemoides</i> M. Bieb.)	2: 16, 56 [36]
<i>K. quinquefolia</i> (Willd.) Greuter & Wagenitz (син. <i>S. quinquefolia</i> M. Bieb. ex Willd.)	3: 14, 26, 56 [17, 37]
<i>K. radiata</i> (Waldst. & Kit.) Á. Löve & D. Löve (син. <i>S. radiata</i> (Waldst. & Kit.) M. Bieb.)	3: 14, 52, 56 [18]
<i>K. radiata</i> subsp. <i>gmelinii</i> (Tausch) L. Martins (син. <i>S. gmelinii</i> Tausch)	3: 14, 52, 56 [18]
<i>K. lycopifolia</i> (Vill.) Á. Löve & D. Löve (син. <i>S. lycopifolia</i> (Vill.) A. Kern.)	3: 14, 52, 56 [18]

* син. – синоним.

Сведения о хеморазнообразии фитоэкдистероидов рода *Klasea* ограничены данными о присутствии **56**, обнаруженного в пяти видах, а также **14** и **52**, выявленного в четырех и трех видах, соответственно. В *K. erucifolia* также детектировано наличие **16** [36] и в *K. quinquefolia* – **26** [17, 37].

Для выделения фитоэкдистероидов различными исследователями применяется комплекс экстракционно-хроматографических процедур, позволяющий добиться оптимального разделения и получения целевых соединений необходимой степени чистоты.

Методы экстракции фитоэкдистероидов. Основная процедура выделения фитоэкдистероидов *Serratula* и *Klasea* включает этапы экстракции растительного сырья, с последующей жидкофазной/твердофазной экстракцией и/или очисткой полученного извлечения с целью получения целевых обогащенных фракций для которых осуществляется хроматографическое разделение.

Экстракция проводится как из надземных, так и из подземных частей растений (табл. 3). Основными экстрагентами являются низкомолекулярные спирты (этанол, метанол), а также вода. В редких случаях извлечение проводят из свежеежатого сока растения для предотвращения термической деструкции соединений [13, 15, 29, 37]. В зависимости от поставленных задач, температура экстракции может варьировать от 0 °С [20] до температуры кипения экстрагента [24, 28, 34, 35]. После получения извлечения и дополнительного концентрирования водный остаток подвергают обработке органическими растворителями (петролейный эфир, гексан) для удаления мешающих компонентов в основном липофильной природы. Жидкофазная экстракция целевых соединений осуществляется, как правило, этилацетатом или *n*-бутанолом.

Таблица 3. Методы экстракции фитоэкдистероидов *Serratula* и *Klasea*

Растительный вид	Условия экстракции*	Соединения
<i>S. centauroides</i>	С: н.ч., п.ч. → Э: 70% EtOH (1:25–1:50; 0 °С; 30 дней) → конц. → ТФЭ → КХ	16, 52, 56, 62 [20]
<i>S. chinensis</i>	С: п.ч. → Э: 95% EtOH (20 °С) → конц. → ЖФЭ: ПЭ, CHCl ₃ , BuOH → BuOH-экстр. КХ Diaion HP-20 → КХ	29, 43, 65 [10]
<i>S. coronata</i>	С: листья → Э: H ₂ O (1:10; 50 °С) → конц. → ЖФЭ: EtOAc–MeOH (4:1) конц. → КХ	3, 17, 24 [21]
	С: н.ч. → Э: EtOH (1:6) → конц. → ЖФЭ: CHCl ₃ , BuOH → BuOH-экстр. КХ	7, 16, 26, 34, 52, 56, 70, 71 [11]
	Сок: н.ч. → конц. → ЖФЭ: EtOAc → EtOAc-экстр. КХ	4–6, 20 [13]; 7, 8, 11, 15, 24, 27, 65–67, 70, 74 [15]; 3, 26, 52, 56, 58, 62, 67 [29]
	С: н.ч. → Э: MeOH (1:10; 20 °С) → конц. → раств. MeOH → +Me ₂ CO → фильтр. → конц. → раств. MeOH → +Me ₂ CO → фильтр. → конц. → раств. 50% MeOH → ЖФЭ: гексан → водный слой конц. → КХ С: п.ч. → MeOH → конц. → КХ	3, 10, 12, 13, 17, 18, 23, 24, 26, 33, 34, 47, 52, 53, 56–60, 61, 63, 70 [12] 9, 53, 55 [16]; 38, 39 [27]; 28, 51 [23]; 30, 49, 59 [26]; 41, 42, 50 [25]
<i>S. sogdiana</i>	С: цветки → Э: EtOH (кип.) → конц. → КХ	56 [34]
	С: листья → Э: MeOH (1:6; кип.) → конц. → ЖФЭ: ПЭ, BuOH → BuOH-экстр. КХ	11 [35]; 40 [24]
<i>S. tinctoria</i>	С: н.ч. → Э: MeOH (кип.; 24 ч) → конц. → раств. 50% MeOH → ЖФЭ: бензол → бензольный экстр. ЖФЭ: 50% MeOH → конц. → раств. MeOH → +Me ₂ CO → фильтр. → конц. → КХ	19, 56, 61 [22]
	С: п.ч. → Э: MeOH (1:17; кип.) → конц. → раств. 50% MeOH (1:5) → ЖФЭ: бензол → бензольный экстр. ЖФЭ: 50% MeOH → MeOH-экстр. КХ	24, 26, 31, 32, 34–36, 56, 64–69 [23]
<i>K. erucifolia</i>	С: цветки → Э: MeOH (20 °С; 2 сут.) → конц. → ЖФЭ: гексан, BuOH → BuOH-экстр. КХ	16, 56 [36]
<i>K. quinquefolia</i>	Сок: н.ч. → конц. → ЖФЭ: EtOAc → EtOAc-экстр. КХ	26, 56 [37]

* С – сырье, ЖФЭ – жидкофазная экстракция, конц. – концентрирование, КХ – колоночная хроматография, н.ч. – надземная часть, п.ч. – подземная часть, ПЭ – петролейный эфир, раств. – растворение, ТФЭ – твердофазная экстракция, Э – экстрагент, BuOH – бутанол, EtOAc – этилацетат, EtOH – этанол, MeOH – метанол, Me₂CO – ацетон.

В редких случаях применяют многостадийные схемы очистки растительного извлечения, включающие многократное осаждение балластных компонентов из метанольного раствора с помощью ацетона [12]. В качестве дополнительного этапа очистки может выступать процедура жидкофазной экстракции фитостероидов бензолом с последующей реэкстракцией органической фазы 50% метанолом [23]. В качестве финальной стадии процесса очистки допускается применение этапов твердофазной экстракции [20] или ионного обмена [10], приводящих к лучшим результатам.

Хроматографическое разделение фитостероидов *Serratula* и *Klasea*. Для получения индивидуальных соединений из группы экистероидов недостаточно использовать экстракционные процедуры. Обязательным этапом является хроматографическое разделение, различные варианты которого широко использовались в ходе исследования растительных видов родов *Serratula* и *Klasea*.

Колоночная хроматография (КХ), как основной метод разделения, проводится на сорбентах различной природы, включая оксид алюминия, нормально- и обращенно-фазовый силикагель, полиамид и Сефадекс LH-20 (табл. 4). Для разделения на оксиде алюминия часто применяют двухкомпонентные системы растворителей, представляющие собой смеси хлороформа и метанола/этанола, и реже трехкомпонентные системы, включающие этилацетат и низкомолекулярные спирты. Силикагель, как наиболее часто применяемый сорбент для КХ, допускает элюирование смесями хлороформа или дихлорэтана со спиртами, а также водно-метанольными системами растворителей. Для осуществления разделения на эпоксимодифицированном декстрановом носителе Сефадекс LH-20 применяют однокомпонентные (метанол), двухкомпонентные (метанол-этилацетат) и трехкомпонентные системы (этилацетат-метанол-вода). Возможность реализации градиентного элюирования водно-спиртовыми смесями является отличительной особенностью КХ на полиамиде и обращенно-фазовом силикагеле.

Тонкослойная хроматография (ТСХ), являясь как методом детекции (анализа), так и методом разделения, широко применяется для выделения фитостероидов *Serratula* и *Klasea*. Известно об использовании вариантов ТСХ на нормально-фазовом (НФ) силикагеле, а также его модификациях в виде обращенно-фазовых (ОФ) и циано-derivатизованных аналогов (Ц). Состав систем растворителей, используемых на НФ-силикагеле близок к таковым, применяемым в КХ, включая смеси хлороформа со спиртами, а также сложные щелочные системы, содержащие раствор аммиака, позволяющие осуществить более селективное разделение отдельных компонентов. Для ТСХ на ОФ-силикагеле используются двухкомпонентные системы, представляющие собой смеси с водой метанола, ацетонитрила и тетрагидрофурана, в то время как для ТСХ на Ц-силикагеле могут использоваться смеси гексана и ацетона.

Близость физико-химических и хроматографических свойств фитостероидов *Serratula*, затрудняющих процесс выделения отдельных соединений, привела к необходимости применения различных вариантов ВЭЖХ, в том числе ее препаративного варианта. Нормально-фазовый сорбент Zorbax-SIL хорошо зарекомендовал себя в процессе разделения фитостероидов *S. tinctoria* [22, 23] и *S. coronata* [12, 15, 16, 25–27] (табл. 5).

Использование изократического режима для систем растворителей, содержащих дихлорэтан/циклогексан в смеси с водными растворами изопропанола, позволило добиться удовлетворительного разделения более 30 соединений.

Традиционные варианты препаративной ВЭЖХ осуществлялись на ОФ-силикагеле, среди которых колонка Zorbax SB-C₁₈ применялась наиболее часто, как инструмент для выделения фитостероидов *S. coronata* [12, 15, 16, 25–27]. Также необходимо отметить положительные результаты, полученные при использовании колонок Diasorb 130 C₁₆ T [21], Reprosil-Pur C₁₈-AQ [13] и Separon C₁₈ [29, 37]. Традиционным для данного варианта препаративной ВЭЖХ является использование смесей метанола и ацетонитрила с водой в качестве элюентов.

Осуществление аналитического варианта ВЭЖХ было реализовано на колонках с нормальной (Zorbax-SIL) [12, 15, 28] и обращенной фазой (Separon C₁₈, Spherisorb 5ODS2, Zorbax ODS) [12, 20, 28, 29], применяя в качестве элюентов для НФ-силикагеля смеси циклогексана/дихлорэтана/изооктана с изопропанолом, а для ОФ-силикагеля – смеси метанола/ацетонитрила с водой.

Представленные сведения демонстрируют широту вариантов для осуществления хроматографического разделения фитостероидов *Serratula* и *Klasea*, что объясняет большое число соединений, выделенных из различных представителей родов.

Таблица 4. Условия хроматографического разделения (колоночная и тонкослойная хроматография) фитоэкдистероидов *Serratula* и *Klasea*

Сорбент	Элюент, подвижная фаза*	Соединения
Колоночная хроматография		
Al ₂ O ₃	CHCl ₃ -MeOH (30 : 1) CHCl ₃ -MeOH (10 : 1) CHCl ₃ -MeOH (2 : 1, 15 : 1) CHCl ₃ -MeOH CHCl ₃ -MeOH (95 : 5; 90 : 10); CH ₂ Cl ₂ -EtOH (90 : 10; 85 : 15; 80 : 20; 70 : 30); CHCl ₃ -EtOH (90 : 10; 80 : 20; 70 : 30; 65 : 35; 60 : 40) EtOAc-EtOH-H ₂ O (80 : 10 : 2) EtOAc-MeOH-H ₂ O (85 : 10 : 5)	11 [35]; 40 [24] 16, 56 [36] 7, 16, 26, 34, 52, 56, 70, 71 [11] 3, 17, 24 [21] 3, 10, 12, 13, 17, 18, 23, 24, 26, 33, 34, 47, 52, 53, 56-60, 61, 63, 70 [12] 24, 26, 31, 32, 34-36, 56, 64-69 [28] 19, 56, 61 [23]
SiO ₂	CHCl ₃ -EtOH (90 : 10) CHCl ₃ -MeOH (90 : 10) CHCl ₃ -MeOH (20 : 1) CHCl ₃ -MeOH (10 : 1) CHCl ₃ -MeOH (5 : 1) CHCl ₃ -MeOH (25 : 1), CHCl ₃ -MeOH (10 : 1→5 : 1) CHCl ₃ -MeOH (25 : 1, 9 : 1, 4 : 1); CHCl ₃ -MeOH-H ₂ O (4 : 1 : 0.1) CHCl ₃ -MeOH-H ₂ O (60 : 32 : 6) CH ₂ Cl ₂ ; CH ₂ Cl ₂ -EtOH (98 : 2, 95 : 5, 90 : 10, 80 : 20) CH ₂ Cl ₂ -EtOH (90 : 10, 80 : 20, 70 : 30, 50 : 50) CH ₂ Cl ₂ -MeOH (90 : 10; 85 : 15) EtOAc-MeOH-H ₂ O (85 : 10 : 5); CH ₂ Cl ₂ ; CH ₂ Cl ₂ -EtOH (98 : 2; 95 : 5; 90 : 10); MeOH MeOH-H ₂ O (55 : 45) MeOH-H ₂ O (50 : 40) MeOH-H ₂ O (45 : 55)	56 [34] 29, 43, 65 [10] 4-6, 20 [13] 26, 56 [37] 3, 26, 52, 56, 58, 62, 67 [29] 7, 8, 11, 15, 24, 27, 65-67, 70, 74 [15] 7, 16, 26, 34, 52, 56, 70, 71 [11] 16, 56 [36] 24, 26, 31, 32, 34-36, 56, 64-69 [28] 19, 56, 61 [23] 3, 10, 12, 13, 17, 18, 23, 24, 26, 33, 34, 47, 52, 53, 56-60, 61, 63, 70 [12] 41, 42, 50 [25] 30, 49, 59 [26]; 38, 39 [27] 28, 51 [22]
Сефадекс LH-20	MeOH-EtOAc (50 : 50), MeOH EtOAc-MeOH-H ₂ O (16 : 2 : 1); EtOAc-MeOH (2 : 1)	24, 26, 31, 32, 34-36, 56, 64-69 [28] 3, 10, 12, 13, 17, 18, 23, 24, 26, 33, 34, 47, 52, 53, 56-60, 61, 63, 70 [12]
Полиамид	H ₂ O H ₂ O-MeOH (100 : 0→0 : 100)	9, 53, 55 [16]; 24, 26, 31, 32, 34-36, 56, 64-69 [28]; 28, 51 [23]; 30, 49, 59 [26]; 38, 39 [27]; 41, 42, 50 [25] 3, 10, 12, 13, 17, 18, 23, 24, 26, 33, 34, 47, 52, 53, 56-60, 61, 63, 70 [12]
Kovasil C ₁₈	MeOH-H ₂ O (30 : 70→60 : 40)	3, 10, 12, 13, 17, 18, 23, 24, 26, 33, 34, 47, 52, 53, 56-60, 61, 63, 70 [12]
Superclean C ₁₈	EtOH-H ₂ O (60 : 40)	16, 52, 56, 62 [20]
Тонкослойная хроматография		
SiO ₂	CHCl ₃ -EtOH (4 : 1) CHCl ₃ -MeOH (4 : 1) CHCl ₃ -MeOH (5 : 1) CHCl ₃ -MeOH (8 : 1) CHCl ₃ -MeOH (25 : 1) CH ₂ Cl ₂ -EtOH (85 : 15), EtOAc-MeOH-NH ₃ (85 : 10 : 5), EtOAc-EtOH-H ₂ O (80 : 10 : 2) CH ₂ Cl ₂ -EtOH (8 : 2), толуол-Me ₂ CO-EtOH-NH ₃ (100 : 140 : 32 : 9), CH ₂ Cl ₂ -MeOH-C ₆ H ₆ (25 : 5 : 3), EtOAc-EtOH-H ₂ O (16 : 2 : 1)	11 [35]; 40 [24]; 56 [34] 16, 56 [36] 3, 26, 52, 56, 58, 62, 67 [29]; 4-6, 20 [13]; 26, 56 [37] 7, 8, 11, 15, 24, 27, 65-67, 70, 74 [15] 7, 16, 26, 34, 52, 56, 70, 71 [11] 19, 56, 61 [23]; 24, 26, 31, 32, 34-36, 56, 64-69 [28] 3, 10, 12, 13, 17, 18, 23, 24, 26, 33, 34, 47, 52, 53, 56-60, 61, 63, 70 [12]
ОФ-SiO ₂	MeOH-H ₂ O (65 : 35) MeOH-H ₂ O (4 : 6), MeCN-H ₂ O (35 : 65), 0.1% ТФУ/MeCN-H ₂ O (35 : 65), ТГФ-H ₂ O (45 : 55)	19, 56, 61 [23] 3, 10, 12, 13, 17, 18, 23, 24, 26, 33, 34, 47, 52, 53, 56-60, 61, 63, 70 [12]
Циано-SiO ₂	гексан-Me ₂ CO (6 : 4), MeCN-H ₂ O (2 : 8)	3, 10, 12, 13, 17, 18, 23, 24, 26, 33, 34, 47, 52, 53, 56-60, 61, 63, 70 [12]

* CH₂Cl₂ – дихлорэтан; EtOAc – этилацетат; EtOH – этанол; Me₂CO – ацетон; MeCN – ацетонитрил; MeOH – метанол; ТГФ – тетрагидрофуран; ТФУ – трифторуксусная кислота.

Таблица 5. Условия ВЭЖХ разделения фитостероидов *Serratula* и *Klasea*

Колонка	Элюент	Соединения
Препаративная ВЭЖХ (нормальная фаза)		
Zorbax-SIL (250 мм × 9,4 мм × 5 мкм)	CH ₂ Cl ₂ -i-PrOH-H ₂ O (125 : 25 : 2, 125 : 15 : 1) CH ₂ Cl ₂ -i-PrOH-H ₂ O (125 : 40 : 3); CH ₂ Cl ₂ -i-PrOH-H ₂ O (125 : 25 : 2); ЦГ-i-PrOH-H ₂ O (80 : 40 : 3). ЦГ-i-PrOH-H ₂ O (100 : 40 : 3)	7, 8, 11, 15, 24, 27, 65–67, 70, 74 [15]; 24, 26, 31, 32, 34–36, 56, 64–69 [28] 19, 56, 61 [23] 41, 42, 50 [25]
Zorbax SIL (250 мм × 4,6 мм × 5 мкм)	CH ₂ Cl ₂ -i-PrOH-H ₂ O (125 : 50 : 5; 125 : 40 : 3; 125 : 30 : 2; 125 : 25 : 2), ЦГ-i-PrOH-H ₂ O (100 : 40 : 3)	3, 10, 12, 13, 17, 18, 23, 24, 26, 33, 34, 47, 52, 53, 56–60, 61, 63, 70 [12]; 9, 53, 55 [16]; 28, 51 [23]; 30, 49, 59 [26]
Препаративная ВЭЖХ (обращенная фаза)		
Diasorb 130 C ₁₆ T (250 мм × 15 мм × 7,5 мкм)	H ₂ O-MeOH-BuOH (45 : 30 : 1); MeOH-H ₂ O (45 : 55)	3, 17, 24 [21]
Reprosil-Pur C ₁₈ -AQ (250 мм × 10 мм)	MeCN-H ₂ O	4–6, 20 [13]
Separon C ₁₈ (125 мм × 25 мм × 10 мкм)	MeOH-H ₂ O (60 : 40)	3, 26, 52, 56, 58, 62, 67 [29]
Separon C ₁₈ (250 мм × 10 мм × 5 мкм)	MeOH-H ₂ O (60 : 40)	26, 56 [37]
Zorbax SB-C ₁₈ (250 мм × 4,6 мм × 5 мкм)	MeCN-H ₂ O (23 : 77) MeCN-H ₂ O (35 : 65) MeOH-H ₂ O (80 : 20)	3, 10, 12, 13, 17, 18, 23, 24, 26, 33, 34, 47, 52, 53, 56–60, 61, 63, 70 [12] 28, 51 [23]; 38, 39 [27]; 41, 42, 50 [25] 9, 53, 55 [16]
Аналитическая ВЭЖХ (нормальная фаза)		
Zorbax-SIL (250 мм × 4,6 мм × 5 мкм)	ИО-i-PrOH-H ₂ O (100 : 30 : 2) ЦГ-i-PrOH-H ₂ O (100 : 30 : 2) CH ₂ Cl ₂ -i-PrOH-H ₂ O (125 : 50 : 5; 125 : 40 : 3; 125 : 30 : 2; 125 : 25 : 2), ЦГ-i-PrOH-H ₂ O (100 : 40 : 3)	24, 26, 31, 32, 34–36, 56, 64–69 [28] 7, 8, 11, 15, 24, 27, 65–67, 70, 74 [15] 3, 10, 12, 13, 17, 18, 23, 24, 26, 33, 34, 47, 52, 53, 56–60, 61, 63, 70 [12]
Аналитическая ВЭЖХ (обращенная фаза)		
Separon C ₁₈ (125 мм × 4 мм × 5 мкм)	MeOH-H ₂ O (60 : 40)	3, 26, 52, 56, 58, 62, 67 [29]
Spherisorb 5ODS2 (250 мм × 4,6 мм × 5 мкм)	MeCN-0,1% ТФУ/H ₂ O (20 : 80 → 70 : 30; 23 : 77) MeOH-H ₂ O (60 : 40, 50 : 50)	24, 26, 31, 32, 34–36, 56, 64–69 [28] 7, 8, 11, 15, 24, 27, 65–67, 70, 74 [15]
Zorbax ODS (250 мм × 4,6 мм × 5 мкм)	MeCN-H ₂ O (20 : 80) MeCN-H ₂ O (23 : 77)	16, 52, 56, 62 [20] 3, 10, 12, 13, 17, 18, 23, 24, 26, 33, 34, 47, 52, 53, 56–60, 61, 63, 70 [12]

* BuOH – бутанол; CH₂Cl₂ – дихлорэтан; i-PrOH – изопропанол; MeCN – ацетонитрил; MeOH – метанол; ИО – изооктан; ТФУ – трифторуксусная кислота; ЦГ – циклогексан.

Выводы

Растительные виды родов *Serratula* и *Klasea* являются источником фитостероидов – группы биологически активных и хозяйственно ценных природных соединений, хемотропное разнообразие которых составляет 76 соединений. Несмотря на это, к настоящему моменту времени сделать выводы о химической дифференциации родов *Serratula* и *Klasea* по стероидному профилю не представляется возможным ввиду недостаточного объема научной информации. Принятие 20-гидроксиэксидона (56) в качестве химического маркера родов *Serratula* и *Klasea* не может считаться правильным, так как данное соединение присутствует практически во всех стероид-содержащих растениях. Распределение остальных соединений не позволяет сформировать стройную химическую картину для данных родов. Однако следует отметить, что практически во всех видах *Klasea* было выявлено присутствие инокостерона (14), отсутствующего в роде *Serratula*, даже в наиболее изученном виде *S. coronata*. В этой связи актуальность дальнейшего углубленного изучения видов *Serratula* и *Klasea* не вызывает сомнения. Что касается методов выделения и разделения фитостероидов *Serratula* и *Klasea*, то можно отметить тот факт, что они разнообразны и позволяют достигнуть требуемого уровня селективности. Использование громоздких и многостадийных схем хроматографического разделения суммарных фракций в большинстве случаев оправдано, поскольку это приводит к получению новых соединений и уточнению химического состава отдельных видов.

Список литературы

1. Cassini A.H.G. Compositae II. Monographs in Systematic Botany from the Missouri Botanical Garden. 1825. Vol. 54, Pp. 1–190.
2. Boissier E. *Serratula* L. // Flora Orientalis. 1875. Vol. 3. Pp. 585–591.
3. Флора СССР. М.; Л., 1963. Т. XXVIII. С. 265–302.
4. Wagenitz G., Hellwig F.H. Evolution of characters and phylogeny of the Centaureinae // *Compositae: Systematics*. Eds. D.J.N. Hind, H.G. Beentje HG. Kew: Royal Botanic Gardens, 1994. Pp. 491–510.
5. Martins L., Hellwig F.H. Systematic position of the genera *Serratula* and *Klasea* (Cardueae, Asteraceae) inferred from ETS and ITS sequence data and new combinations in *Klasea* // *Taxon*. 2005. Vol. 54. Pp. 632–638.
6. Фитоэктистероиды. СПб.: Наука, 2003. 293 с.
7. Báthori M., Tóth N., Hunyadi A., Márki A., Zádor E. Phytoecdysteroids and anabolic-androgenic steroids. Structure and effects on humans // *Curr. Med. Chem*. 2008. Vol. 15. Pp. 75–91.
8. Yatsyuk Ya.K., Segel G.M. The isolation of ecdysterone // *Chem. Nat. Comp*. 1970. Vol. 6. Pp. 284–284.
9. Tang H.-J., Fan C.-L., Wang G.-Y., Wei W., Wang Y., Ye W.-C. Chemical constituents from roots tubers of *Serratula chinensis* // *Chin. Trad. Herb. Drugs*. 2014. Vol. 45. Pp. 906–912.
10. Ling T., Zhang Z., Xia T., Ling W., Wan X. Phytoecdysteroids and other constituents from the roots of *Klaseopsis chinensis* // *Biochem. Syst. Ecol*. 2009. Vol. 37. Pp. 49–51.
11. Miladera K., Saatov Z., Kholodova Yu.D., Gorovits M.B., Shashkov A.S., Abubakirov N.K. Phytoecdysteroids of plants of the genus *Serratula*. Ajugasterone C 20,22-monoacetone from *Serratula wolffii* // *Chem. Nat. Comp*. 1992. Vol. 28. Pp. 59–63.
12. Hunyadi A., Gergely A., Simon A., Tóth G., Veress G., Báthori M. Preparative-scale chromatography of ecdysteroids of *Serratula wolffii* Andrae // *J. Chrom. Sci*. 2007. Vol. 45. Pp. 76–86.
13. Galyautdinov I.V., Sadretdinova Z.R., Muslimov Z.S., Gareev V.F., Khalilov L.M., Odinkov V.N. New minor phytoecdysteroids from the juice of *Serratula coronata* L. (Asteraceae) // *J. Med. Plants Stud*. 2016. Vol. 4. Pp. 30–34.
14. Dai, J.-Q., Cai Y.-J., Shi Y.-P., Zhang Y.-H., Liu Z.-L., Yang L., Li Y. Antioxidant activity of ecdysteroids from *Serratula strangulata* // *Chin. J. Chem*. 2002. Vol. 20. Pp. 497–501.
15. Odinkov V.N., Kumpun S., Galyautdinov I.V., Todeschi E.N., Veskina N.A., Khalilov L.M. Low polarity phytoecdysteroids from the juice of *Serratula coronata* L. (Asteraceae) // *Collect. Czech. Chem. Commun*. 2005. Vol. 70. Pp. 2038–2052.
16. Takács M., Simon A., Liktör-Busa E., Bathori M., Zsila F., Bikadi Z., Horvath P., Veress G., Gergely A., Tóth G. Structure and stereochemistry of novel ecdysteroids from the roots of *Serratula wolffii* // *Magn. Res. Chem*. 2010. Vol. 48. Pp. 386–391.
17. Abubakirov N.K. Ecdysteroids of flowering plants (Angiospermae) // *Chem. Nat. Comp*. 1981. Vol. 17. Pp. 489–503.
18. Володина С.О. Эктистероидсодержащие растения: Ресурсы и биотехнологическое значение: дисс. ... канд. биол. наук. Сыктывкар, 2006. 195 с.
19. Hunyadi A., Tóth G., Simon A., Mák M., Kele Z., Máthé I., Báthori M. Two new ecdysteroids from *Serratula wolffii* // *J. Nat. Prod*. 2004. Vol. 67. Pp. 1070–1072.
20. Vorob'eva A.N., Rybin V.G., Zarembo E.V., Boltentkov E.V. Phytoecdysteroids from *Serratula centauroides* // *Chem. Nat. Comp*. 2005. Vol. 41. Pp. 105–106.
21. Volodin V.V., Alexeeva L.I., Kolegova N.A., Sarker S.D., Šik V., Lafont R., Dinan L. Further ecdysteroids from *Serratula coronata* L. (Asteraceae) // *Biochem. Syst. Ecol*. 1998. Vol. 26. Pp. 459–461.
22. Bathori M., Mathe I., Girault J., Kalasz H., Lafont R. Isolation and structural elucidation of two plant ecdysteroids, gerardiasterone and 22-epi-20-hydroxyecdysone // *J. Nat. Prod*. 1998. Vol. 61. Pp. 415–417.
23. Rudel D., Bathori M., Gharbi J., Girault J.-P., Racz I., Melis K., Szendrei K., Lafont R. New ecdysteroids from *Serratula tinctoria* // *Planta Med*. 1992. Vol. 92. Pp. 358–364.
24. Simon A., Liktör-Busa E., Tóth G., Kele Z., Groska J., Báthori M. Additional minor phytoecdysteroids of *Serratula wolffii* // *Helv. Chim. Acta*. 2008. Vol. 91. Pp. 1640–1645.
25. Ványolós A., Béni, Z., Dékny M., Simon A., Báthori M. Novel ecdysteroids from *Serratula wolffii* // *Scientific World J*. 2012. Vol. 2012. Art. No 651275.
26. Liktör-Busa E., Simon A., Tóth G., Báthori M. The first two ecdysteroids containing a furan ring from *Serratula wolffii* // *Tetrahedr. Lett*. 2008. Vol. 49. Pp. 1738–1744.
27. Novosel'skaya I.L., Gorovits M.B., Abubakirov N.K. Phytoecdysterones of *Serratula* IV. Sogdysterone // *Chem. Nat. Comp*. 1975. Vol. 11. Pp. 445–446.
28. Simon A., Tóth G., Liktör-Busa E., Kele Z., Takács M., Gergely A., Báthori M. Three new steroids from the roots of *Serratula wolffii* // *Steroids*. 2007. Vol. 72. Pp. 751–755.
29. Odinkov V.N., Galyautdinov I.V., Nedopekin D.V., Khalilov L.M., Shashkov A.S., Kachala V.V., Dinan L., Lafont R. Phytoecdysteroids from the juice of *Serratula coronata* L. (Asteraceae) // *Insect Biochem. Molec. Biol*. 2002. Vol. 32. Pp. 161–165.
30. Liktör-Busa E., Simon A., Tóth G., Fekete G., Kele Z., Báthori M. Ecdysteroids from *Serratula wolffii* roots // *J. Nat. Prod*. 2007. Vol. 70. Pp. 884–886.
31. Tuleuov B.I. 20-Hydroxyecdysone content of several representatives of the families Asteraceae and Caryophyllaceae // *Chem. Nat. Comp*. 2009. Vol. 45. Pp. 762–763.

32. Nowak G., Nawrot J., Latowski K. Arbutin in *Serratula quinquefolia* // Acta Soc. Bot. Polon. 2009. Vol. 78. Pp. 137–140.
33. Odinkov V.N., Galyautdinov I.V., Fatykhov A.A., Khalilov L.M. A new phytoecdysteroid // Russ. Chem. Bull. 2000. Vol. 49. Pp. 1923–1924.
34. Zatsny I.L., Gorovits M.B., Abubakirov N.K. Ecdysterone from *Serratula sogdiana* // Chem. Nat. Comp. 1971. Vol. 7. Pp. 822–822.
35. Zatsny I.L., Gorovits M.B., Abubakirov N.K. Phytoecdysones of *Serratula* II. Viticosterone E from *Serratula sogdiana* and its partial synthesis // Chem. Nat. Comp. 1973. Vol. 9. Pp. 170–173.
36. Kholodova Yu.D., Baltaev U., Volovenko V.O., Gorovits M.B., Abubakirov N.K. Phytoecdysones of *Serratula xeranthemoides* // Chem. Nat. Comp. 1979. Vol. 15. Pp. 144–146.
37. Odinkov V.N., Galyautdinov I.V., Mel'nikova D.A., Muslimov Z.S., Khalilov L.M., Denisenko O.N., Mogilenko T.G., Zaripova E.R., Zakirova L.M. Isolation and identification of phytoecdysteroids from juice of *Serratula quinquefolia* // Chem. Nat. Comp. 2013. Vol. 49. Pp. 392–394.

Поступило в редакцию 26 апреля 2017 г.

После переработки 26 мая 2017 г.

*Olennikov D.N.**, *Kashchenko N.I.* PHYTOECDYSTEROIDS OF *SERRATULA* L. AND *KLASEA* CASS. GENERA: CHEMODIVERSITY, METHODS OF ISOLATION AND ANALYSIS

Institute of General and Experimental Biology, Siberian Branch, Russian Academy of Science, ul. Sakh'yanovoy, 6, Ulan-Ude, 670047 (Russia), e-mail: olennikovdn@mail.ru

Serratula L. and *Klasea* Cass. are two systematically related genera of Asteraceae family containing phytoecdysteroids, a group of natural terpene compounds with various biological activity. Beginning from the 1970s, 76 phytoecdysteroids were isolated and identified in 13 species of *Serratula* and 5 species of *Klasea*. This review presented information on the chemodiversity of phytoecdysteroids of *Serratula* and *Klasea* genera and their occurrence in individual species. It was shown that the structural features of *Serratula* and *Klasea* phytoecdysteroids include the presence of a complete side chain at C-20 atom as well as 5 to 7 hydroxyl groups. Among the species studied, the most investigated were *S. coronata*, *S. tinctoria* and *S. chinensis* with 50, 21 and 19 known compounds, respectively. Also in the review the information on the methods of extraction, isolation and analysis of phytoecdysteroids of the *Serratula* and *Klasea* genera was included. The special attention was paid to the data on chromatographic separation of phytoecdysteroids using column, thin-layer and high-performance liquid chromatography on the various sorbents. The information presented in the review demonstrated the perspectiveness of *Serratula* and *Klasea* species as sources of phytoecdysteroids.

Keywords: *Serratula*, *Klasea*, phytoecdysteroids, chemodiversity, isolation, chromatography, HPLC.

* Corresponding author.

References

1. Cassini A.H.G. *Compositae II. Monographs in Systematic Botany from the Missouri Botanical Garden*, 1825, vol. 54, pp. 1–190.
2. Boissier E. *Flora Orientalis*, 1875, vol. 3, pp. 585–591.
3. *Flora SSSR*. [Flora of the USSR]. Moskva, Leningrad, 1963, vol. XXVIII, pp. 265–302. (in Russ.).
4. Wagenitz G., Hellwig F.H. *Compositae: Systematics*, eds. D.J.N. Hind, H.G. Beentje, H.G. Kew, Royal Botanic Gardens, 1994, pp. 491–510.
5. Martins L., Hellwig F.H. *Taxon*, 2005, vol. 54, pp. 632–638.
6. *Fitoekdisteroidy*. [Phytoecdysteroids]. Sankt-Peterburg, 2003, 293 p. (in Russ.).
7. Báthori M., Tóth N., Hunyadi A., Márki A., Zádor E. *Curr. Med. Chem.*, 2008, vol. 15, pp. 75–91.
8. Yatsyuk Ya.K., Segel G.M. *Chem. Nat. Comp.*, 1970, vol. 6, pp. 284–284.
9. Tang H.-J., Fan C.-L., Wang G.-Y., Wei W., Wang Y., Ye W.-C. *Chin. Trad. Herb. Drugs*, 2014, vol. 45, pp. 906–912.
10. Ling T., Zhang Z., Xia T., Ling W., Wan X. *Biochem. Syst. Ecol.*, 2009, vol. 37, pp. 49–51.
11. Miladera K., Saatov Z., Kholodova Yu.D., Gorovits M.B., Shashkov A.S., Abubakirov N.K. *Chem. Nat. Comp.*, 1992, vol. 28, pp. 59–63.
12. Hunyadi A., Gergely A., Simon A., Tóth G., Veress G., Báthori M. *J. Chrom. Sci.*, 2007, vol. 45, pp. 76–86.
13. Galyautdinov I.V., Sadretdinova Z.R., Muslimov Z.S., Gareev V.F., Khalilov L.M., Odinkov V.N. *J. Med. Plants Stud.*, 2016, vol. 4, pp. 30–34.
14. Dai, J.-Q., Cai Y.-J., Shi Y.-P., Zhang Y.-H., Liu Z.-L., Yang L., Li Y. *Chin. J. Chem.*, 2002, vol. 20, pp. 497–501.
15. Odinkov V.N., Kumpun S., Galyautdinov I.V., Todeschi E.N., Veskina N.A., Khalilov L.M. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 2005, vol. 70, pp. 2038–2052.
16. Takács M., Simon A., Liktör-Busa E., Bathori M., Zsila F., Bikadi Z., Horvath P., Veress G., Gergely A., Tóth G. *Magn. Res. Chem.*, 2010, vol. 48, pp. 386–391.
17. Abubakirov N.K. *Chem. Nat. Comp.*, 1981, vol. 17, pp. 489–503.
18. Volodina S.O. *Ekdisteroidsoderzhashchie rasteniia: Resursy i biotekhnologicheskoe znachenie: diss. ... kand. biol. nauk*. [Ecdysteroid-containing plants: Resources and biotechnological significance: diss. ... cand. biol. sciences]. Syktyvkar, 2006, 195 p. (in Russ.).
19. Hunyadi A., Tóth G., Simon A., Mák M., Kele Z., Máthé I., Báthori M. *J. Nat. Prod.*, 2004, vol. 67, pp. 1070–1072.
20. Vorob'eva A.N., Rybin V.G., Zarembo E.V., Boltenkov E.V. *Chem. Nat. Comp.*, 2005, vol. 41, pp. 105–106.
21. Volodin V.V., Alexeeva L.I., Kolegova N.A., Sarker S.D., Šik V., Lafont R., Dinan L. *Biochem. Syst. Ecol.*, 1998, vol. 26, pp. 459–461.
22. Bathori M., Mathe I., Girault J., Kalasz H., Lafont R. *J. Nat. Prod.*, 1998, vol. 61, pp. 415–417.
23. Rudel D., Bathori M., Gharbi J., Girault J.-P., Racz I., Melis K., Szendrei K., Lafont R. *Planta Med.*, 1992, vol. 92, pp. 358–364.
24. Simon A., Liktör-Busa E., Tóth G., Kele Z., Groska J., Báthori M. *Helv. Chim. Acta*, 2008, vol. 91, pp. 1640–1645.
25. Ványolós A., Béni, Z., Dékny M., Simon A., Báthori M. *Scientific World J.*, 2012, vol. 2012, art. no. 651275.
26. Liktör-Busa E., Simon A., Tóth G., Báthori M. *Tetrahedr. Lett.*, 2008, vol. 49, pp. 1738–1774.
27. Novosel'skaya I.L., Gorovits M.B., Abubakirov N.K. *Chem. Nat. Comp.*, 1975, vol. 11, pp. 445–446.
28. Simon A., Tóth G., Liktör-Busa E., Kele Z., Takács M., Gergely A., Báthori M. *Steroids*, 2007, vol. 72, pp. 751–755.
29. Odinkov V.N., Galyautdinov I.V., Nedopekin D.V., Khalilov L.M., Shashkov A.S., Kachala V.V., Dinan L., Lafont R. *Insect Biochem. Molec. Biol.*, 2002, vol. 32, pp. 161–165.
30. Liktör-Busa E., Simon A., Tóth G., Fekete G., Kele Z., Báthori M. *J. Nat. Prod.*, 2007, vol. 70, pp. 884–886.
31. Tuleuov B.I. *Chem. Nat. Comp.*, 2009, vol. 45, pp. 762–763.
32. Nowak G., Nawrot J., Latowski K. *Acta Soc. Bot. Polon.*, 2009, vol. 78, pp. 137–140.
33. Odinkov V.N., Galyautdinov I.V., Fatykhov A.A., Khalilov L.M. *Russ. Chem. Bull.*, 2000, vol. 49, pp. 1923–1924.
34. Zatsny I.L., Gorovits M.B., Abubakirov N.K. *Chem. Nat. Comp.*, 1971, vol. 7, pp. 822–822.
35. Zatsny I.L., Gorovits M.B., Abubakirov N.K. *Chem. Nat. Comp.*, 1973, vol. 9, pp. 170–173.
36. Kholodova Yu.D., Baltaev U., Volovenko V.O., Gorovits M.B., Abubakirov N.K. *Chem. Nat. Comp.*, 1979, vol. 15, pp. 144–146.
37. Odinkov V.N., Galyautdinov I.V., Mel'nikova D.A., Muslimov Z.S., Khalilov L.M., Denisenko O.N., Mogilenko T.G., Zaripova E.R., Zakirova L.M. *Chem. Nat. Comp.*, 2013, vol. 49, pp. 392–394.

Received April 26, 2017

Revised May 26, 2017

