

УДК 615.322:581.19

ФЛАВОНОИДЫ *SERRATULA KOMAROVII* ILJIN (СЕМЕЙСТВО ASTERACEAE)

© А.В. Мягчилов^{1,2*}, П.Г. Горовой², Л.И. Соколова¹

¹ Дальневосточный федеральный университет, о. Русский, п. Аякс, 10, Владивосток, 690950 (Россия), e-mail: ddfdf47@yandex.ru

² Тихоокеанский институт биоорганической химии им. Г.Б. Елякова ДВО РАН, пр. 100 лет Владивостоку, 159, Владивосток, 690922 (Россия)

Род *Serratula* L. (семейство Asteraceae) на Дальнем Востоке России представлен 2 видами – *Serratula manshurica* Kitag. и *Serratula komarovii* Iljin, которые являются потенциальными источниками биологически активных соединений (фитоэкдистероидов). Методами жидкостной экстракции (70%-ным этиловым спиртом) и обращенно-фазовой жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ) нами впервые в надземной части (листья, стебли, соцветия) *Serratula komarovii*, произрастающей в Приморском крае Дальнего Востока России, идентифицировано 6 соединений класса флавоноидов: лютеолин-7-О-β-D-глюкуронопиранозид, апигенин-7-О-β-D-глюкуронопиранозид, хризозеириол-7-О-β-D-глюкуронопиранозид, кверцетин, лютеолин, 3-метилкверцетин. Структура соединений (лютеолин-7-О-β-D-глюкуронопиранозид, апигенин-7-О-β-D-глюкуронопиранозид, хризозеириол-7-О-β-D-глюкуронопиранозид), выделенных методом препаративной колоночной хроматографии на силикагеле в режиме градиентного элюирования смесью растворителей (четырёххлористого углерода и этилового спирта), доказана методами УФ- и ЯМР-¹H-, ¹³C-, ¹H-, ¹³C-НМВС-спектроскопии. Отмечено, что доминирующим флавоноидом в растении *Serratula komarovii* является лютеолин-7-О-β-D-глюкуронопиранозид (в листьях – 4.92±0.98% и в стеблях – 1.23±0.25%), а соцветиях – апигенин-7-О-β-D-глюкуронопиранозид (1.10±0.22%). Методом дифференциальной спектрофотометрии определена сумма флавоноидов в надземных органах *Serratula komarovii*, массовая доля которых варьирует от 1.96 до 9.04%. Максимальное содержание флавоноидов отмечено в листьях – 9.04±0.71%, а минимальное – в стеблях растения (1.96±0.20%). Таким образом, *Serratula komarovii* может являться перспективным и постоянно возобновляемым источником не только фитоэкдистероидов, но и флавоноидов, необходимых для фармацевтической промышленности.

Ключевые слова: *Serratula komarovii*, флавоноиды, лютеолин-7-О-β-D-глюкуронопиранозид, апигенин-7-О-β-D-глюкуронопиранозид, хризозеириол-7-О-β-D-глюкуронопиранозид, кверцетин, лютеолин, 3-метилкверцетин.

Введение

В лекарственной флоре Дальнего Востока России особое место занимают растения, содержащие фитоэкдистероиды, алкалоиды, флавоноиды и имеющие большое значение в медицине для создания новых лекарственных средств. Такие растения могут являться резервом сырьевой базы региона.

Доля дальневосточных растений в официальной медицине очень невелика. Главным препятствием для введения в официальную практику является недостаточная изученность их таксономии и химического состава. Одними из малоизученных на территории Дальнего Востока России растений являются *Serratula manshurica* Kitag. и *Serratula komarovii* Iljin, которые содержат фитоэкдистероиды [1–4].

Данные исследований, проведенных в Дальневосточном федеральном университете и Тихоокеанском

Мягчилов Алексей Викторович – кандидат биологических наук, доцент кафедры физической и аналитической химии, e-mail: ddfdf47@yandex.ru

Горовой Петр Григорьевич – доктор биологических наук, профессор, академик РАН, заведующий лабораторией хемотаксономии растений, e-mail: petrgorovoy@gmail.com

Соколова Лариса Ивановна – кандидат химических наук, доцент, профессор кафедры физической и аналитической химии, e-mail: lisokolova@bk.ru

институте биоорганической химии им. Г.Б. Елякова ДВО РАН, свидетельствуют о том, что основным фитоэкдистероидом этих видов, произрастающих на территории Приморского края, является 20-гидроксиэкдизон [1, 2, 5]. В надземной части *Serratula manshurica* содержатся флавоноиды и основными флавоноидами этого вида являются 3-ме-

* Автор, с которым следует вести переписку.

тилкверцетин, кверцетин, апигенин, изокемпферид [6, 7], обладающие широким спектром фармакологического действия. Биологическая активность кверцетина и 3-метилкверцетина широко известны; эти соединения обладают антиоксидантными, антиатеросклеротическими и гепатопротекторными свойствами [8, 9]. Апигенин проявляет противовоспалительное и антиканцерогенное действие [10, 11], изокемпферид – противомикробную активность [12]. Сведения о содержании флавоноидов в *Serratula komarovii*, произрастающей на российском Дальнем Востоке, отсутствуют.

Цель настоящей работы – исследование состава флавоноидов в надземной части *Serratula komarovii*, произрастающей в Приморском крае Дальнего Востока России.

Экспериментальная часть

Для выделения флавоноидов использовали листья, стебли и соцветия *Serratula komarovii*, собранные в Приморском крае (Ханкайский район, окрестность села Комиссарово, июль 2018 г.) в фенофазу цветения. Сушка сырья проводилась при комнатной температуре. Высушенные листья, стебли и соцветия измельчали до размеров частиц 1–2 см.

Количественное определение суммы флавоноидов и спектры поглощения в УФ-области измеряли на спектрофотометре Shimadzu UV 1240 (Япония) в кварцевой кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм. Спектры ЯМР получены на спектрометре Bruker (США) с рабочей частотой 400 МГц в d^6 -ДМСО.

Определение абсолютной конфигурации углевода проводили на приборе Perkin-Elmer модель 343 (США). Свободный углевод выделен из гидролизата флавоноида препаративной хроматографией на бумаге.

ОФ ВЭЖХ-анализ проводили на жидкостном хроматографе Agilent Technologies Series 1200, детектор – диодная матрица, рабочая длина волны – 360 нм. Колонка Supelco «Discovery» C18 (4.6×250 мм, 5 мкм), температура термостата колонки – 30 °С. Разделение флавоноидов проводили в режиме градиентного элюирования: 0–10 мин 80% А + 20% В; 10–56 мин 20% А + 80% В; 56–60 мин 80% А + 20% В; 60–70 мин 80% А + 20% В (А – 1% CH_3COOH ; В – CH_3OH). Скорость потока элюента – 0.8 мл/мин. Объем вводимой пробы – 5 мкл.

Выделение флавоноидов из Serratula komarovii. Измельченные листья (50 г) и соцветия (30 г) *Serratula komarovii* экстрагировали 300 мл 70% (об./об.) этилового спирта на кипящей водяной бане с обратным холодильником в течение 1.5 ч. Полученные экстракты упаривали на ротаторном испарителе до водного остатка и последовательно обрабатывали четыреххлористым углеродом, этилацетатом, *n*-бутанолом.

Бутанольные фракции упаривали досуха при пониженном давлении. К сухим остаткам добавляли 10 мл 96% этилового спирта и смешивали с 5 г силикагеля (фракция 70–230 меш). Смеси экстрактов и силикагеля высушивали при комнатной температуре и наносили на колонки (4×20 см) с силикагелем (70–230 меш). В качестве элюента использовали смесь четыреххлористый углерод : этанол (содержание этанола изменялось от 0 до 100%). Собирали фракции по 10 мл. Каждую из собранных фракций анализировали методом ОФ ВЭЖХ, объединяли фракции, содержащие доминирующий флавоноид. Объединенные фракции упаривали на водяной бане при температуре 70 °С до половины объема раствора и оставляли на 24 ч для кристаллизации флавоноидов. Очистку выделенных флавоноидов проводили перекристаллизацией из 95% этилового спирта. В результате из листьев *Serratula komarovii* выделили лютеолин-7-О-β-D-глюкуронопиранозид (2) и хризозеиол-7-О-β-D-глюкуронопиранозид (3), а из соцветий апигенин-7-О-β-D-глюкуронопиранозид (1).

Идентификацию выделенных соединений проводили методами УФ- и ЯМР- ^{13}C , 1H , ^{13}C -НМВС-спектроскопии.

Апигенин-7-О-β-D-глюкуронопиранозид (1)

УФ-спектр (CH_3OH), λ_{max} , нм: 332, 268. Максимумы поглощения характерны для соединений флавоновой природы.

Спектр ЯМР- 1H (ДМСО- d^6 , δ , м.д.): 7.82 (2H, д, $J=9.2$ Гц, H-6',2'), 6.87 (2H, д, $J=9.1$ Гц, H-5',3'), 6.77 (1H, H-8), 6.74 (1H, с, H-3), 6.40 (1H, H-6), 5.12 (1H, д, $J=6.9$ Гц, H-1"), 3.76 (1H, м, H-3"), 3.29 (3H, м, H-2",4",5").

Спектр ЯМР- ^{13}C (ДМСО- d^6 , δ , м.д.): 183.7 (C-4), 174.1 (-COOH), 166.1 (C-2), 164.6 (C-7), 163.6 (C-4'), 162.8 (C-5), 158.7 (C-9), 130.2 (C-6',2'), 122.3 (C-1'), 117.8 (C-5',3'), 107.1 (C-10), 104.5 (C-3), 101.3 (C-1"), 101.1 (C-6), 96.4 (C-8), 78.0 (C-5"), 76.0 (C-3"), 74.8 (C-2"), 73.6 (C-4").

Лютеолин-7-О-β-D-глюкуронопиранозид (2)

УФ-спектр (CH₃OH), λ_{max}, нм: 340, 254. Максимумы поглощения характерны для соединений флавоновой природы.

Спектр ЯМР-¹H (DMCO-d⁶, δ, м.д.): 7.40 (1H, H-2'), 7.38 (1H, H-6'), 6.93 (1H, д, J=8.0 Гц, H-5'), 6.76 (1H, д, J=1.8 Гц, H-8), 6.66 (1H, с, H-3), 6.42 (1H, J=1.8 Гц, H-6), 5.04 (1H, д, J=8.0 Гц, H-1"), 3.63 (1H, м, H-3"), 3.23 (3H, м, H-2",4",5").

Спектр ЯМР-¹³C (DMCO-d⁶, δ, м.д.): 183.7 (C-4), 173.3 (-COOH), 166.0 (C-7), 164.8 (C-2), 162.8 (C-5), 158.8 (C-9), 152.8 (C-4'), 147.6 (C-3'), 122.3 (C-1'), 120.4 (C-6'), 117.9 (C-5'), 115.3 (C-2'), 107.1 (C-10), 104.9 (C-3), 101.8 (C-1"), 101.4 (C-6), 96.6 (C-8), 78.1 (C-5"), 75.9 (C-3"), 74.7 (C-2"), 73.7 (C-4").

Хризозериол-7-О-β-D-глюкуронопиранозид (3)

УФ-спектр (CH₃OH), λ_{max}, нм: 340, 268. Максимумы поглощения характерны для соединений флавоновой природы.

Спектр ЯМР-¹H (DMCO-d⁶, δ, м.д.): 7.56 (1H, H-6'), 7.54 (1H, H-2'), 6.89 (1H, H-2'), 6.87 (1H, с, H-3), 6.82 (1H, д, J=1.8 Гц, H-8), 6.43 (1H, д, J=1.8 Гц, H-6), 5.04 (1H, д, J=8.0 Гц, H-1"), 3.88 (3H, с, -OCH₃), 3.63 (1H, м, H-3"), 3.23 (3H, м, H-2",4",5").

Спектр ЯМР-¹³C (DMCO-d⁶, δ, м.д.): 183.9 (C-4), 173.7 (-COOH), 166.3 (C-7), 164.8 (C-2), 162.9 (C-5), 158.8 (C-9), 151.9 (C-4'), 149.9 (C-3'), 123.1 (C-1'), 123.0 (C-6'), 117.6 (C-5'), 112.0 (C-2'), 107.1 (C-10), 105.2 (C-3), 101.9 (C-1"), 101.4 (C-6), 96.4 (C-8), 78.1 (C-5"), 75.8 (C-3"), 74.7 (C-2"), 73.5 (C-4"), 57.8 (-OCH₃).

Выделение флавоноидов из Serratula komarovii для ВЭЖХ-анализа. Разделение и количественное содержание флавоноидов в экстрактах надземной части (листья, стебли, соцветия) *Serratula komarovii*, произрастающей в Приморском крае, проводили методом ОФ ВЭЖХ.

Навески по 5.00 г надземной части (листья, стебли, соцветия) *Serratula komarovii* экстрагировали 150 мл 70% (об./об.) этилового спирта на кипящей водяной бане с обратным холодильником в течение 1.5 ч; экстракцию повторяли дважды в аналогичных условиях. Объединенные водно-спиртовые экстракты фильтровали через бумажные фильтры (синяя лента), измеряли объемы и анализировали методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ).

Идентификацию флавоноидов на хроматограммах осуществляли, сопоставляя УФ-спектры и времена удерживания стандартных образцов флавоноидов со временами удерживания компонентов исследуемых экстрактов, что позволило идентифицировать в *Serratula komarovii*: лютеолин-7-О-β-D-глюкуронопиранозид, хризозериол-7-О-β-D-глюкуронопиранозид, апигенин-7-О-β-D-глюкуронопиранозид, а также агликоны флавоноидов – кверцетин, 3-метилкверцетин, лютеолин. Методами математической статистики оценивали погрешность измерений (размах выборки n=5, P=0.95).

Методика количественного определения суммы флавоноидов в спиртовых экстрактах Serratula komarovii методом дифференциальной спектрофотометрии. 2 мл спиртового экстракта помещали в мерную колбу вместимостью 25 мл, добавляли 2 мл 5%-ного спиртового раствора хлорида алюминия и доводили до метки 70%-ным этанолом. Раствор сравнения готовился аналогично, но без добавления хлорида алюминия.

Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 25 мл вносили по 2 мл 5%-ного спиртового раствора хлорида алюминия и следующие объемы стандартного раствора рутина с концентрацией 0.1 мг/мл: 0.1; 0.5; 1.0; 2.0; 4.0; 7.5; 10 мл. Содержимое колб доводили до метки 70%-ным этанолом. Оптическую плотность измеряли через 30 мин при λ=410 нм для комплекса рутина с хлоридом алюминия в кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм.

Методами математической статистики оценивали погрешность измерений (размах выборки n=5, P=0.95).

Обсуждение результатов

Методом препаративной колоночной хроматографии на силикагеле при элюировании смесью растворителей CCl₄ : C₂H₅OH, взятых в различных соотношениях из бутанольной фракции *Serratula komarovii*, выделили 3 флавоноида.

Флавоноид I

Выделенное соединение представляет кристаллическое вещество желтого цвета, хорошо растворимое в воде. В ЯМР-¹³C-спектре флавоноида присутствует 21 сигнал. Сравнение химических сдвигов сигналов

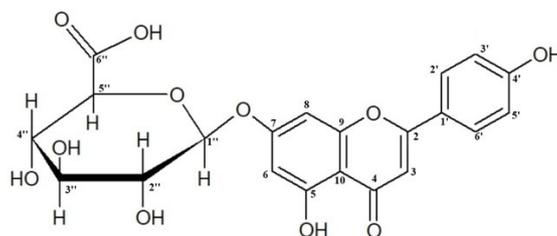
слабопольной части спектра с литературными данными указывает, что агликоном в молекуле флавоноида является апигенин [13].

В ЯМР- ^{13}C -спектре в области 73–78 м.д. присутствуют 4 сигнала характерные сигналы для β -D-глюкопиранозидного фрагмента (абсолютная D-конфигурация углевода определена на основании величины его удельного оптического вращения) в молекуле флавоноида [14, 15]. Сигнал аномерного атома углерода (C-1'') наблюдается при 101.3 м.д., что свидетельствует о наличии полуацетальной связи фрагмента флавоноида. Отсутствие ЯМР- ^{13}C -спектре, соответствующего сигнала для углеводного фрагмента молекулы в области 61–64 м.д. (CH_2OH -группа) и присутствие сигнала в слабопольной части спектра при 174.1 м.д., свидетельствует о COOH -группе при атоме C-5'' в молекуле углевода. Таким образом, углеводным фрагментом в молекуле флавоноида является β -D-глюкуронопиранозид.

Используя данные ЯМР- ^1H -спектра для аномерного протона измерили константу спин-спиновой взаимодействия (J) при 5.12 м.д., которая составила 6.9 Гц, что подтверждает β -конфигурацию гликозидной связи в молекуле флавоноида.

Наличие корреляции между аномерным протоном H-1'' и C-7 в спектре $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -НМВС, свидетельствует, что углеводный фрагмент в молекуле флавоноида присоединен при C-7.

На основании данных УФ- и ЯМР-спектроскопии установлено, что выделенный флавоноид является апигенин-7-O- β -D-глюкуронопиранозидом [16, 17].

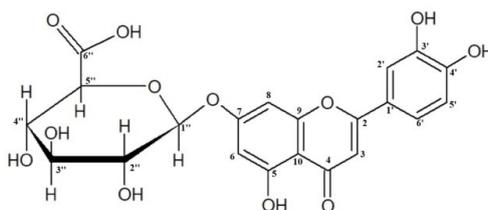


Флавоноид II

Выделенное соединение представляет кристаллическое вещество желтого цвета, хорошо растворимое в воде. В ЯМР- ^{13}C -спектре флавоноида присутствует 21 сигнал, наиболее слабопольный сигнал 183.7 м.д. принадлежит резонансу углерода (C-4) карбонильной группы. Сравнение химических сдвигов остальных сигналов слабопольной части спектра с литературными данными позволяет утверждать, что агликоном в молекуле флавоноида является лютеолин [13].

В ЯМР- ^{13}C -спектре в области 73–78 м.д. присутствуют характерные сигналы, принадлежащие к резонансу ядер атомов β -D-глюкопиранозы (абсолютная D-конфигурация углевода определена на основании величины его удельного оптического вращения) [14, 15]. В слабопольной части спектра присутствует сигнал при 173.3 м.д., что свидетельствует о β -D-глюкуронопиранозидном фрагменте в молекуле флавоноида. Данные спектра ЯМР- ^1H (для аномерного протона при 5.04 м.д. – 8.0 Гц) подтверждают наличие β -D-глюкуронопиранозидного фрагмента, который по данным $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -НМВС-спектра расположен при атоме C-7 в молекуле флавоноида.

На основании данных УФ- и ЯМР-спектроскопий установлено, что выделенный флавоноид является лютеолин-7-O- β -D-глюкуронопиранозидом [18].



Флавоноид III

Выделенное соединение представляет кристаллическое вещество желтого цвета, хорошо растворимое в воде. В ЯМР- ^{13}C -спектре флавоноида присутствуют 22 сигнала. Сравнение химических сдвигов сигналов

слабополюной части спектра с литературными данными указывает, что агликоном в молекуле флавоноида является лютеолин [13].

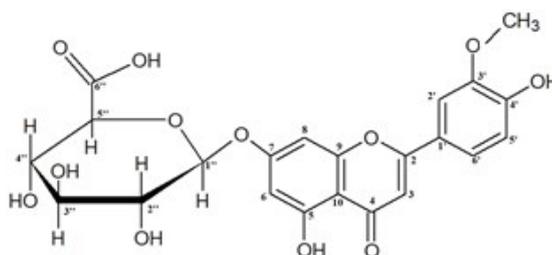
Наличие в ЯМР-¹H-спектре флавоноида сигнала метоксигруппы при 3.88 м.д. (с), который по данным эксперимента ¹H,¹³C-НМВС расположен при С-3', что указывает на агликон хризозеириол.

Присутствие в ЯМР-¹³C-спектре сигналов в области 73–78 м.д. и сигнала в слабополюной части спектра при 173.3 м.д., которые характерны для β-D-глюкуронопиранозидного фрагмента (абсолютная D-конфигурация углевода определена на основании величины его удельного оптического вращения) в молекуле флавоноида [14, 15].

Данные ЯМР-¹H (для аномерного протона при 5.04 м.д. – 8.0 Гц) подтверждают β-конфигурацию гликозидной связи в молекуле флавоноида.

Наличие корреляции между аномерным протоном Н-1" и С-7 в спектре ¹H,¹³C-НМВС, свидетельствует, что углеводный фрагмент в молекуле флавоноида присоединен при С-7.

На основании данных УФ-, ЯМР-спектроскопии установлено, что выделенный флавоноид является хризозеириол-7-О-β-D-глюкуронопиранозидом.



Количественное определение флавоноидов в экстрактах надземной части (листья, стебли, соцветия) *Serratula komarovii* проводили методом ОФ ВЭЖХ с использованием стандартных образцов флавоноидов: лютеолин-7-О-β-D-глюкуронопиранозид, апигенин-7-О-β-D-глюкуронопиранозид, хризозеириол-7-О-β-D-глюкуронопиранозид, кверцетин, лютеолина, 3-метилкверцетина (табл.).

Флавоноидный состав *Serratula komarovii* представлен агликонами (лютеолин, кверцетин, 3-метилкверцетин) и глюкуронами (лютеолин-7-О-β-D-глюкуронопиранозид, апигенин-7-О-β-D-глюкуронопиранозид, хризозеириол-7-О-β-D-глюкуронопиранозид).

Содержание флавоноидов в надземной части *Serratula komarovii* в процентах от абсолютно сухого вещества (% а.с.в.)

Флавоноиды	Содержание флавоноидов в <i>S. komarovii</i> (% а.с.в.)		
	Соцветия	Листья	Стебли
Лютеолин-7-О-β-D- глюкуронопиранозид	0.56±0.11	4.92±0.98	1.23±0.25
Апигенин-7-О-β-D-глюкуронопиранозид	1.10±0.22	0.49±0.09	0.07±0.01
Хризозеириол-7-О-β-D- глюкуронопиранозид	0.07±0.01	1.76±0.35	0.57±0.11
Лютеолин	0.78±0.16	–	–
Кверцетин	0.17±0.03	–	–
3-метилкверцетин	0.65±0.13	–	–

Доминирующим флавоноидом в листьях и стеблях растения *Serratula komarovii* является лютеолин-7-О-β-D-глюкуронопиранозид (4.92±0.98% и 1.23±0.25% соответственно), а соцветиях – апигенин-7-О-β-D-глюкуронопиранозид (1.10±0.22%). Хризозеириол-7-О-β-D-глюкуронопиранозид имеет наименьшее содержание в соцветиях – 0.07±0.01%, тогда как в листьях и стеблях это соединение содержится более в значительном количестве и составляет, соответственно, 1.76±0.35% и 0.57±0.11%.

Таким образом, по содержанию в листьях и стеблях флавоноидов доминирующими соединениями являются глюкуроны. Агликоны, такие как кверцетин, лютеолин, 3-метилкверцетин, представлены лишь в соцветиях. По-видимому, в процессе развития растения они образуются лишь в его генеративных органах.

Для определения суммарного содержания флавоноидов в спиртовых экстрактах надземной части (листья, стебли, соцветия) *Serratula komarovii* использовали метод дифференциальной спектрофотометрии [19, 20], основанный на их способности образовывать окрашенный комплекс со спиртовым раствором хлорида

алюминия, который дает основной максимум поглощения для соцветий, листьев и стеблей *Serratula komarovii* при $\lambda=403$ нм. Ближайший максимум поглощения при $\lambda=410$ нм отмечен для комплекса рутина, используемого нами в качестве стандартного образца. Использование в качестве раствора сравнения испытуемого экстракта без комплексообразователя позволяет исключить влияние окрашенных и других сопутствующих веществ.

Основная массовая доля флавоноидов в надземной части растения сосредоточена в листьях и составляет $9.04\pm 0.71\%$, значительно меньше – в соцветиях ($4.61\pm 0.64\%$) и минимальное – в стеблях ($1.96\pm 0.20\%$).

Выводы

1. Методами жидкостной экстракции и препаративной колоночной хроматографии впервые из *Serratula komarovii* выделено 3 соединения класса флавоноидов: лютеолин-7-О- β -D-глюкуронопиранозид, апигенин-7-О- β -D-глюкуронопиранозид и хризозеин-7-О- β -D-глюкуронопиранозид. Структура выделенных соединений доказана методами УФ- и ЯМР- ^1H , ^{13}C , ^1H , ^{13}C -НМВС-спектроскопии.

2. Методом ОФ ВЭЖХ в надземной части *Serratula komarovii* идентифицировано 6 флавоноидов: лютеолин-7-О- β -D-глюкуронопиранозид, апигенин-7-О- β -D-глюкуронопиранозид, хризозеин-7-О- β -D-глюкуронопиранозид, лютеолин, 3-метилкверцетин, кверцетин.

Доминирующим флавоноидом в листьях и стеблях растения *Serratula komarovii* является лютеолин-7-О- β -D-глюкуронопиранозид ($4.92\pm 0.98\%$ и $1.23\pm 0.25\%$ соответственно), а соцветиях – апигенин-7-О- β -D-глюкуронопиранозид ($1.10\pm 0.22\%$).

3. Методом дифференциальной спектрофотометрии определена сумма флавоноидов в надземных органах *Serratula komarovii*, массовая доля которых варьирует от 1.96 до 9.04%. Максимальное содержание флавоноидов отмечено в листьях – $9.04\pm 0.71\%$, а минимальное – в стеблях растения ($1.96\pm 0.20\%$).

Список литературы

1. Воробьева А.Н., Зарембо Е.В., Рыбин В.Г. Дальневосточные виды родов *Stemmacantha* Cass. и *Serratula* L. – перспективные источники фитоэкдистероидов (обзор литературы) // Бюллетень физиологии и патологии дыхания. 2006. Вып. 22. С. 90–93.
2. Рыбин В.Г., Зарембо Е.В., Куклев Д.В., Горовой П.Г. Идентификация 20-гидроксиэкдизона в гемолимфе *Paralithodes camtschatica* (Lithodidae) и соцветиях *Serratula coronata* var. *manshurica* (Asteraceae) // Известия Тихоокеанского научно-исследовательского рыбохозяйственного центра. 2001. Т. 129. С. 14–22.
3. Зарембо Е.В., Рыбин В.Г., Воробьева А.Н., Болтенков Е.В. Фитоэкдистероиды Дальневосточных видов рода *Serratula* L. // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы II Всероссийской конференции. Барнаул, 2005. С. 392–395.
4. Воробьева А.Н. Таксономия и фитоэкдистероиды дальневосточных видов родов *Stemmacantha* Cass., *Serratula* L. и *Saussurea* DC. (Asteraceae): дисс. ... канд. биол. наук. Владивосток, 2004. 174 с.
5. Зарембо Е.В., Горовой П.Г., Соколова Л.И. Содержание 20-гидроксиэкдизона в видах родов *Rhaponticum* Ludw. и *Serratula* L. флоры Дальнего Востока России // Растительные ресурсы. 2001. Т. 37. №3. С. 59–64.
6. Мягчилов А.В. Флавоноиды растений *Fagopyrum sagittatum* Gilib. (гречихи посевной) и *Serratula coronata* L. (серпухи венценосной) (методы выделения, идентификация веществ, перспективы использования): автореф. дис. ... канд. биол. наук. Владивосток, 2015. 21 с.
7. Мягчилов А.В., Гончаренко О.Э., Соколова Л.И., Горовой П.Г., Дмитренко П.С. Выделение и идентификация флавоноидов из соцветий серпухи венценосной – *Serratula coronata* L. (Asteraceae) // Известия ВУЗов. Прикладная химия и биотехнология. 2011. №1. С. 53–56.
8. Доркина Е.Г. Гепатопротекторные свойства флавоноидов: фармакодинамика и перспективы клинического изучения: автореф. дис. ... докт. биол. наук. Волгоград, 2010. 49 с.
9. Роговский В.С., Матюшин А.И., Шимановский Н.Л. Перспективы применения препаратов кверцетина для профилактики и лечения атеросклероза // Международный медицинский журнал. 2011. №3. С. 114–118.
10. Тараховский Ю.С., Ким Ю.А., Абдрасилов Б.С., Музафаров Е.Н. Флавоноиды: биохимия, биофизика, медицина. Пушино, 2013. 310 с.
11. Щербачев А.М., Андреева О.Е. Апигенин ингибирует рост клеток рака молочной железы: роль ERa и HER2/NEU // Acta Naturae. 2015. Т. 7. №3. С. 149–155.
12. Wang Y., Hamburger M., Gueho J., Hostetmann K. Antimicrobial flavonoids from *Psiadia trinervia* and their methylated and acetylated derivatives // Phytochemistry. 1989. Vol. 28. N9. Pp. 2323–2327. DOI: 10.1016/s0031-9422(00)97976-7.
13. Wawer I., Zielinska A. ^{13}C CP/MAS NMR studies of flavonoids // Magnetic resonance chemistry. 2001. N39. Pp. 374–380. DOI: 10.1002/mrc.871.

14. Andersen Q.M. Flavonoids: Chemistry, Biochemistry and Applications. Boca Raton, 2006. 1197 p. DOI: 10.1002/ange.200685399.
15. Agrawal P.K. NMR spectroscopy in the structural elucidation of oligosaccharides and glycosides // *Phytochemistry*. 1992. Vol. 31. N10. Pp. 3307–3330. DOI: 10.1016/0031-9422(92)83678-r.
16. Moussaoui F., Zellagui A., Segueni N., Touil A., Rhouati S. Flavonoid Constituents from Algerian *Launaea resedifolia* and Their Antimicrobial Activity // *Records of Natural Products*. 2010. Vol. 4. N1. Pp. 91–95.
17. Ешбакова К.А., Тошматов З.О., Айса Х.А., Абдуллаев Н.Д. Флавоноидные галактурониды и глюкурониды из наземной части *Scutellaria schachristanica* // *Химия природных соединений*. 2013. Т. 49. №1. С. 92–93.
18. Ozgen U., Mavi A., Terzi Z., Kazaz C., Asci A., Kaya Y., Secen H. Relationship Between Chemical Structure and Antioxidant Activity of Luteolin and Its Glycosides from *Thymus sipyleus* subsp. *sipyleus* var. *sipyleus* // *Records of Natural Products*. 2011. Vol. 5. N1. Pp. 12–21. DOI: 10.1055/s-0030-1264257.
19. Андреева В.Ю., Калинкина Г.И. Разработка методики количественного определения флавоноидов в манжетке обыкновенной (*Alchemilla vulgaris* L.s.l.) // *Химия растительного сырья*. 2000. №1. С. 85–88.
20. Ломбоева С.С., Танхаева Л.М., Оленников Д.Н. Методика количественного определения суммарного содержания флавоноидов в наземной части ортилии однобокой (*Orthilia secunda* (L.) House) // *Химия растительного сырья*. 2008. №2. С. 65–68.

Поступила в редакцию 7 августа 2019 г.

После переработки 2 ноября 2019 г.

Принята к публикации 7 ноября 2019 г.

Для цитирования: Мягчилов А.В., Горовой П.Г., Соколова Л.И. Флавоноиды *Serratula komarovii* Iljin (семейство Asteraceae) // *Химия растительного сырья*. 2020. №1. С. 141–148. DOI: 10.14258/jcrpm.2020016301.

Myagchilov A.V.^{1,2*}, Gorovoy P.G.², Sokolova L.I.¹ FLAVONOIDS OF *SERRATULA KOMAROVII* ILJIN (FAMILY ASTERACEAE)

¹ Far Eastern Federal University, Russky Island, Ajax Bay, 10, Vladivostok, 690950 (Russia),
e-mail: ddfdf47@yandex.ru

² G.B. Elyakov Pacific Institute of Bioorganic Chemistry, FEB RAS, pr. 100 let Vladivostoku, 159, Vladivostok, 690922 (Russia)

In the Far East of Russia the genus *Serratula* L. (family Asteraceae) is represented by 2 species - *Serratula manshurica* Kitag. and *Serratula komarovii* Iljin, which can be potential sources of biologically active compounds (phytoecdysteroids). For the first time in the aerial part (leaves, stems, inflorescences) of *Serratula komarovii* 6 flavonoid compounds (luteolin-7-O-β-D-glucuronopyranoside, apigenin-7-O-β-D-glucuronopyranoside, chrysoeriol-7-O-β-D-glucuronopyranoside, quercetin, luteolin, 3-methylquercetin) were identified by liquid extraction (70% ethyl alcohol) and reverse phase liquid chromatography (RP HPLC). The structure of compounds (luteolin-7-O-β-D-glucuronopyranoside, apigenin-7-O-β-D-glucuronopyranoside, chrysoeriol-7-O-β-D-glucuronopyranoside), isolated by preparative column chromatography on silica gel in a gradient elution with a mixture of solvents (carbon tetrachloride and ethyl alcohol) was proved by UV and NMR-¹H, -¹³C, ¹H-, ¹³C-HMBC spectroscopy. It was noted that the dominant flavonoid in *Serratula komarovii* is luteolin-7-O-β-D-glucuronopyranoside (in the leaves – 4.92±0.98% and in the stems – 1.23±0.25%), and in inflorescences – apigenin-7-O-β-D-glucuronopyranoside (1.10±0.22%). The method of differential spectrophotometry was used to determine the sum of flavonoids in the aerial organs of *Serratula komarovii* which varies from 1.96 to 9.04%. The maximum content of flavonoids was detected in the leaves – 9.04±0.71%, and the minimum in the stems of the plant – 1.96±0.20%. Thus, *Serratula komarovii* can be a promising and constantly renewable source of not only phytoecdysteroids, but also flavonoids necessary for the pharmaceutical industry.

Keywords: *Serratula komarovii*, flavonoids, luteolin-7-O-β-D-glucuronopyranoside, apigenin-7-O-β-D-glucuronopyranoside, chrysoeriol-7-O-β-D-glucuronopyranoside, quercetin, luteolin, 3-methylquercetin.

* Corresponding author.

References

1. Vorob'yeva A.N., Zarembo Ye.V., Rybin V.G. *Byulleten' fiziologii i patologii dykhaniya*, 2006, no. 22, pp. 90–93 (in Russ.).
2. Rybin V.G., Zarembo Ye.V., Kuklev D.V., Gorovoy P.G. *Izvestiya Tikhookeanskogo nauchno-issledovatel'skogo rybkhozyaystvennogo tsentra*, 2001, vol. 129, pp. 14–22 (in Russ.).
3. Zarembo Ye.V., Rybin V.G., Vorob'yeva A.N., Boltentkov Ye.V. *Novyye dostizheniya v khimii i khimicheskoy tekhnologii rastitel'nogo syr'ya. Materialy II Vserossiyskoy konferentsi*. [New advances in chemistry and chemical technology of plant materials. Materials of the II All-Russian Conference]. Barnaul, 2005, pp. 392–395. (in Russ.).
4. Vorob'yeva A.N. *Taksonomiya i fitoekdisteroidy dal'nevostochnykh vidov rodov Stemmacanthea Sass., Serratula L. i Saussurea DC. (Asteraceae): diss. ... kand. biol. nauk*. [Taxonomy and phytoecdisterooids of the Far Eastern species of the genera *Stemmacanthea* Cass., *Serratula* L. and *Saussurea* DC. (Asteraceae): Diss. ... cand. biol. of sciences]. Vladivostok, 2004, 174 p. (in Russ.).
5. Zarembo Ye.V., Gorovoy P.G., Sokolova L.I. *Rastitel'nyye resursy*, 2001, vol. 37, no. 3, pp. 59–64 (in Russ.).
6. Myagchilov A.V. *Flavonoidy rasteniy Fagopyrum sagittatum Gilib. (grechikki posevnoy) i Serratula coronata L. (serpukhi ventsenosny) (metody vydeleniya, identifikatsiya veshchestv, perspektivy ispol'zovaniya): avtoref. dis. ... kand. biol. nauk*. [Flavonoids of plants *Fagopyrum sagittatum* Gilib. (seeded buckwheat) and *Serratula coronata* L. (crowned sickles) (isolation methods, identification of substances, prospects for use): author. dis. ... cand. biol. of sciences]. Vladivostok, 2015, 21 p. (in Russ.).
7. Myagchilov A.V., Goncharenko O.E., Sokolova L.I., Gorovoy P.G., Dmitrenok P.C. *Izvestiya VUZov. Prikladnaya khimiya i biotekhnologiya*, 2011, no. 1, pp. 53–56 (in Russ.).
8. Dorkina Ye.G. *Gepatoprotekturnyye svoystva flavonoidov: farmakodinamika i perspektivy klinicheskogo izucheniya: avtoref. dis. ... dokt. biol. nauk*. [Hepatoprotective properties of flavonoids: pharmacodynamics and prospects for clinical study: author. dis. ... doctor. biol. sciences]. Volgograd, 2010, 49 p. (in Russ.).
9. Rogovskiy V.S., Matyushin A.I., Shimanovskiy N.L. *Mezhdunarodnyy meditsinskiy zhurnal*, 2011, no. 3, pp. 114–118.
10. Tarakhovskiy Yu.C., Kim Yu.A., Abdrasilov B.C., Muzafarov Ye.N. *Flavonoidy: biokhimiya, biofizika, meditsina*. [Flavonoids: biochemistry, biophysics, medicine]. Pushchino, 2013, 310 p. (in Russ.).
11. Shcherbakov A.M., Andreyeva O.Ye. *Acta Naturae*, 2015, vol. 7, no. 3, pp. 149–155. (in Russ.).
12. Wang Y., Hamburger M., Gueho J., Hostettmann K. *Phytochemistry*, 1989, vol. 28, no. 9, pp. 2323–2327, DOI: 10.1016/s0031-9422(00)97976-7.
13. Wawer I., Zielinska A. *Magnetic resonance chemistry*, 2001, no. 39, pp. 374–380, DOI: 10.1002/mrc.871.
14. Andersen Q.M. *Flavonoids: Chemistry, Biochemistry and Applications*. Boca Raton, 2006, 1197 p. DOI: 10.1002/ange.200685399.
15. Agrawal P.K. *Phytochemistry*, 1992, vol. 31, no. 10, pp. 3307–3330, DOI: 10.1016/0031-9422(92)83678-r.
16. Moussaoui F., Zellagui A., Segueni N., Touil A., Rhouati S. *Records of Natural Products*, 2010, vol. 4, no. 1, pp. 91–95.
17. Yeshbakova K.A., Toshmatov Z.O., Aysa Kh.A., Abdullayev N.D. *Khimiya prirodnykh soyedineniy*, 2013, vol. 49, no. 1, pp. 92–93 (in Russ.).
18. Ozgen U., Mavi A., Terzi Z., Kazaz C., Asci A., Kaya Y., Secen H. *Records of Natural Products*, 2011, vol. 5, no. 1, pp. 12–21, DOI: 10.1055/s-0030-1264257.
19. Andreyeva V.Yu., Kalinkina G.I. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2000, no. 1, pp. 85–88 (in Russ.).
20. Lomboyeva S.S., Tankhayeva L.M., Olennikov D.N. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2008, no. 2, pp. 65–68 (in Russ.).

Received August 7, 2019

Revised November 2, 2019

Accepted November 7, 2019

For citing: Myagchilov A.V., Gorovoy P.G., Sokolova L.I. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2020, no. 1, pp. 141–148. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2020016301.