

УДК 615.322:581.19

## ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА ФЛАВОНОИДОВ В СЕРПУХЕ ВЕНЦЕНОСНОЙ (*SERRATULA CORONATA* L.S.L.) СИБИРИ И ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА РОССИИ

© А.В. Мягчилов<sup>1,2\*</sup>, Л.И. Соколова<sup>1</sup>, П.Г. Горовой<sup>2</sup>, А.А. Кечайкин<sup>3</sup>

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

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

<sup>3</sup> Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия)

Одним из распространенных в Сибири и Дальнем Востоке России, но малоизученных растений является серпуха венценосная (*Serratula coronata* L.s.l.) семейства астровые (Asteraceae). Ценность этого растения обусловливается высоким содержанием в нем фитостероидов и флавоноидов. Из надземной части (листьев, стеблей) *S. coronata* L.s.l., произрастающей в Сибири (Алтайский край), методами жидкостной экстракции (70%-ным этиловым спиртом) и препаративной колоночной хроматографии на силикагеле в режиме градиентного элюирования смесью растворителей (четырёххлористого углерода и этилового спирта), выделено 2 флавоноида: кверцетин-4'-О-β-D-глюкопиранозид, лютеолин-4'-О-β-D-глюкопиранозид. Идентификацию выделенных соединений проводили методами УФ-, ЯМР-<sup>13</sup>C-, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-НМВС-спектроскопии и масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением. Методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ) впервые исследован качественный состав и количественное содержание отдельных флавоноидов в растениях *S. coronata* L.s.l., произрастающих на территории Алтая и в Приморском крае Российской Федерации. Состав флавоноидных гликозидов и распределение их агликонов в сибирских и дальневосточных растениях отличаются, и это можно считать хемотаксономическим признаком вида *S. coronata* L.s.l. Методом спектрофотометрии определена сумма флавоноидов в надземных органах серпухи венценосной, произрастающих в Алтайском и Приморском краях. Содержание флавоноидов в листьях растения (6.7–8.3%) превышает их содержание в стеблях (0.5–0.9%). Серпуха венценосная является потенциальным источником биологически активных соединений этого класса.

**Ключевые слова:** серпуха венценосная, *Serratula coronata* L.s.l., флавоноиды, кверцетин-4'-О-β-D-глюкопиранозид, лютеолин-4'-О-β-D-глюкопиранозид, кверцетин-4'-О-β-D-глюкуронопиранозид, лютеолин-4'-О-β-D-глюкуронопиранозид, кверцетин, лютеолин, 3-метилкверцетин.

### Введение

В лекарственной флоре Сибири и Дальнего Востока России особое место занимают растения, содержащие биологически активные соединения (флавоноиды, фитостероиды, алкалоиды), имеющие большое значение при создании новых лекарственных средств и биологически активных добавок.

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

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

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

Кечайкин Алексей Анатольевич – кандидат биологических наук, ведущий агроном Южно-Сибирского ботанического сада, e-mail: alekseikechaikin@mail.ru

Одним из распространенных в Сибири и Дальнем Востоке России, но малоизученных растений является серпуха венценосная (*Serratula coronata* L.s.l.) семейства астровые (Asteraceae), которое является источником получения фитостероидов [1, 2]. Известен ряд препаратов, содержащих фитостероиды: серпистен, обладающий тонизирующими и актопротекторными свой-

\* Автор, с которым следует вести переписку.

ствами; экистерон-80, регулирующий адаптационные процессы в организме [3, 4]. Однако помимо фитоэкистероидов растения вида *S. coronata* содержат широкий набор флавоноидов, массовая доля которых составляет от 2 до 18% в пересчете на сухое сырье [5–7].

Основными флавоноидами серпухи венценосной являются 3-метилкверцетин, кверцетин, апигенин, изокемпферид [7–9], обладающие широким спектром фармакологического действия. Фармакологические свойства кверцетина и 3-метилкверцетина широко известны; эти соединения обладают антиоксидантным, антиатеросклеротическим и гепатопротекторным свойствами [10, 11]. Апигенин проявляет противовоспалительное и антиканцерогенное действие [12], изокемпферид – противомикробную активность [13].

Изучение химического состава и распространения *S. coronata* L.s.l. на территории Евразии имеет важное значение для исследования таксономии европейских, сибирских и дальневосточных популяций этого вида.

Остается открытым вопрос о распространении вида *S. coronata* L.s.l. на Дальнем Востоке. По мнению японского ботаника М. Kitagawa в Восточной Азии, распространен вид серпуха маньчжурская (*Serratula manshurica* Kitag.) [14], произрастающий в разреженных лесах из *Quercus mongolica* Fisch. ex Ledeb. и среди кустарников с *Corylus heterophylla* Fisch. ex Trautv. и *Lespedeza bicolor* Turcz. вид *S. manshurica* замещает на Дальнем Востоке европейско-сибирский *S. coronata* L.

В литературе о флоре Дальнего Востока для этой территории отмечается *S. coronata* L. [15], *S. coronata* var. *manshurica* (Kitag.) Kitag. [16], *S. manshurica* Kitag. [14, 17].

Изучение флавоноидного состава вида *S. coronata* L.s.l. позволит решать актуальную задачу доказательства видового статуса *S. manshurica* и перспектив его использования в качестве источника не только фитоэкистероидов, но и флавоноидов.

Цель настоящей работы – сравнительное исследование состава флавоноидов надземной части *S. coronata* L.s.l., произрастающей в Сибири (Алтайский край) и на Дальнем Востоке России (Приморский край), для оценки возможности использования данного вида растительного сырья в фармации.

### Экспериментальная часть

Для выделения флавоноидов использовали листья и стебли *S. coronata* L.s.l., собранные в Приморском (Шкотовский район, окрестности поселка Шкотово, 3 км восточнее поселка, левый берег реки Шкотовка, 2016 г.) и в Алтайском краях (Чарышский район, в 3 км юго-восточнее с. Чарышское, левый берег реки Чарыш, мезофитный луг вблизи поймы реки, 2016), в фенофазу бутонизации. Сушка сырья проводилась при комнатной температуре. Высушенные листья и стебли измельчали до размеров частиц 1–2 см.

*Выделение флавоноидов из серпухи венценосной, произрастающей в Алтайском крае.* Измельченные листья (30 г) и стебли (60 г) *S. coronata* L.s.l. экстрагировали 300 мл 70% (об./об.) этилового спирта на кипящей водяной бане с обратным холодильником в течение 1.5 ч. Полученные экстракты упаривали на роторном испарителе до водного остатка и последовательно обрабатывали четыреххлористым углеродом, этилацетатом, н-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%). Из листьев *S. coronata* L.s.l. выделили кверцетин-4'-О-β-D-глюкопиранозид и лютеолин-4'-О-β-D-глюкопиранозид, а из стеблей – кверцетин-4'-О-β-D-глюкопиранозид.

Идентификацию выделенных соединений проводили методами УФ-, ЯМР-<sup>13</sup>C-, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C- НМВС-спектроскопии и масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением.

Спектры поглощения флавоноидов в УФ-области снимали на спектрофотометре Shimadzu UV 1240 (Япония) в кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм. Масс-спектрометрический анализ проводили на приборе Bruker MaXis (США) при ионизации электрораспылением (ESI) с регистрацией отрицательных ионов. Спектры ЯМР получены на спектрометре Bruker (США) с рабочей частотой 400 МГц в d<sup>6</sup>-DMCO.

*Кверцетин-4'-О-β-D-глюкопиранозид.* УФ-спектр (CH<sub>3</sub>OH), λ<sub>max</sub>, нм: 366, 254. Максимумы поглощения характерны для соединений флавоноловой природы.

Масс-спектр, m/z (I<sub>отн</sub>): 463.0971 (100), что отвечает брутто-формуле C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>12</sub>.

Спектр ЯМР- $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 148.6 (C-2), 138.2 (C-3), 177.9 (C-4), 162.5 (C-5), 100.0 (C-6), 166.1 (C-7), 95.3 (C-8), 158.1 (C-9), 104.9 (C-10), 126.9 (C-1'), 117.0 (C-2'), 147.7 (C-3'), 148.1 (C-4'), 117.6 (C-5'), 121.4 (C-6'), 103.1 (C-1''), 75.1 (C-2''), 77.7 (C-3''), 71.6 (C-4''), 79.1 (C-5''), 62.5 (C-6'').

Спектр ЯМР- $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 7.51 (1H, д,  $J=2.1$  Гц, H-2'), 7.41 (1H, дд,  $J=8.2$ ; 1.8 Гц, H-6'), 7.21 (1H, д,  $J=8.2$  Гц, H-5'), 6.41 (1H, д,  $J=1.8$  Гц, H-8), 6.19 (1H,  $J=1.8$  Гц, H-6), 4.86 (1H, д,  $J=7.4$  Гц, H-1''), 3.75 (2H, дд,  $J=10.6$ ; 1.8 Гц, H-6''), 3.59–3.32 (4H, м, H-2'',3'',4'',5'').

*Лютеолин-4'-O- $\beta$ -D-глюкопиранозид*. УФ-спектр (CH<sub>3</sub>OH),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм: 338, 268. Максимумы поглощения характерны для соединений флавоновой природы.

Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ ): 447.0980 (100), что отвечает брутто-формуле C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>11</sub>.

Спектр ЯМР- $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 165.0 (C-2), 105.8 (C-3), 183.6 (C-4), 163.3 (C-5), 100.7 (C-6), 165.9 (C-7), 95.9 (C-8), 159.2 (C-9), 105.6 (C-10), 126.5 (C-1'), 115.4 (C-2'), 148.7 (C-3'), 150.4 (C-4'), 117.8 (C-5'), 120.4 (C-6'), 102.9 (C-1''), 75.0 (C-2''), 77.6 (C-3''), 71.6 (C-4''), 78.9 (C-5''), 62.4 (C-6'').

Спектр ЯМР- $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 7.45 (1H, дд,  $J=8.4$ ; 1.8 Гц, H-6'), 7.44 (1H, д,  $J=2.4$  Гц, H-2'), 7.31 (1H, д,  $J=8.4$  Гц, H-5'), 6.62 (1H, с, H-3), 6.42 (1H, д,  $J=2.1$  Гц, H-8), 6.20 (1H, д,  $J=2.1$  Гц, H-6), 4.95 (1H, д,  $J=7.5$  Гц, H-1''), 3.90 (2H, дд,  $J=10.8$ ; 1.8 Гц, H-6''), 3.53–3.39 (4H, м, H-2'',3'',4'',5'').

*Выделение флавоноидов из серпухи венценосной, произрастающей в Приморском и в Алтайском краях, для ВЭЖХ-анализа*. Навески по 5.00 г надземной части (листья, стебли) *S. coronata* L.s.l. 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 [7]. Объединенные водно-спиртовые экстракты фильтровали через бумажные фильтры (синяя лента), измеряли объемы и анализировали методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ).

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<sub>3</sub>COOH; В – CH<sub>3</sub>OH). Скорость потока элюента – 0.8 мл/мин. Объем вводимой пробы – 5 мкл.

Расчеты доверительного интервала проводили в программе Microsoft Excel, при  $n=5$  и  $P=0.95$ .

*Методика количественного определения суммы флавоноидов в спиртовых экстрактах S. coronata L.s.l., произрастающей в Приморском и в Алтайском краях, методом 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% 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 растворов измеряли через 30 мин при  $\lambda=410$  нм на спектрофотометре Shimadzu UV 1240 (Япония) в кварцевой кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм.

Расчеты доверительного интервала проводили в программе Microsoft Excel, при  $n=5$  и  $P=0.95$ .

### Обсуждение результатов

Из экстрактов листьев и стеблей серпухи венценосной, произрастающей в Сибири (Алтайский край), методами жидкостной и препаративной колоночной хроматографии выделили 2 флавоноида.

*Флавоноид I*. Выделенное соединение представляет кристаллическое вещество желтого цвета, хорошо растворимое в этиловом спирте. В масс-спектре, полученном при ионизации электрораспылением (ESI), сигнал  $[M-H]^-$  с  $m/z$  463,0971 отвечает брутто-формуле C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>12</sub>. В ЯМР  $^{13}\text{C}$ -спектре флавоноида присутствует 21 сигнал. Наиболее слабopольный сигнал 177.9 м.д. принадлежит атому C-4 карбонильной группы. Сравнение химических сдвигов остальных сигналов в слабopольной части спектра с литературными данными указывает, что в агликоном в молекуле флавоноида является кверцетин [18].

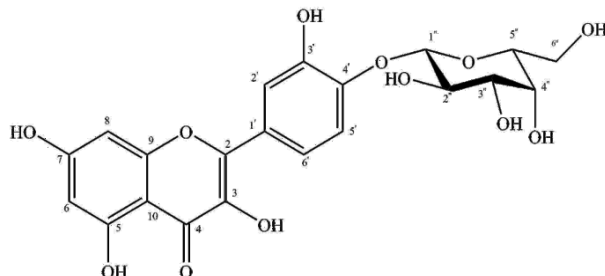
В ЯМР  $^{13}\text{C}$ -спектре в области 62–79 м.д. присутствуют характерные сигналы для D-глюкопиранозного фрагмента в молекуле флавоноида [19, 20]. Сигнал аномерного атома углерода (C-1'') имеет химический сдвиг 103.1 м.д., что свидетельствует о наличии полуацетальной связи фрагмента флавоноида.

Для установления конфигурации гликозидной связи в молекуле флавоноида измерили константу спин-спинового взаимодействия (КССВ), используя данные ЯМР- $^1\text{H}$ . Измеренная КССВ для аномерного

протона при 4.86 м.д., составляет 7.4 Гц, что подтверждает наличие  $\beta$ -D-гликопиранозидного фрагмента в молекуле флавоноида.

Наличие корреляции между аномерным протоном H-1'' и C-4' в спектре  $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -НМВС свидетельствует, что углеводный фрагмент в молекуле флавоноида присоединен при C-4'.

На основании данных УФ-, ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии установлено, что выделенный флавоноид является кверцетин-4'-O- $\beta$ -D-гликопиранозидом.



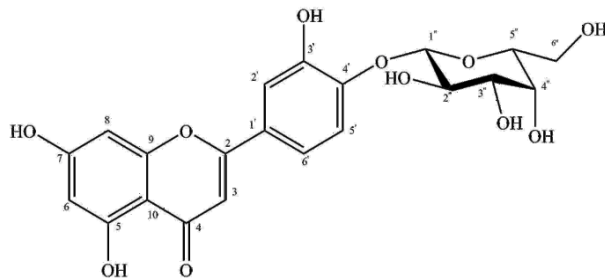
**Флавоноид II.** Выделенное соединение представляет кристаллическое вещество желтого цвета, хорошо растворимое в этиловом спирте. В масс-спектре, полученном при ионизации электрораспылением (ESI), сигнал  $[\text{M}-\text{H}]^-$  с  $m/z$  477,0980 отвечает брутто-формуле  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{11}$ . В ЯМР  $^{13}\text{C}$ -спектре флавоноида присутствует 21 сигнал. Сравнение химических сдвигов сигналов слабопольной части спектра с литературными данными указывает, что в качестве агликона в флавоноиде выступает лютеолин [18].

В ЯМР  $^{13}\text{C}$ -спектре в области 62–79 м.д. присутствуют характерные сигналы для D-гликопиранозного фрагмента в молекуле флавоноида [19, 20]. Сигнал аномерного атома углерода (C-1'') имеет химический сдвиг 102.9 м.д., что свидетельствует о наличии полуацетальной связи фрагмента флавоноида.

Данные ЯМР- $^1\text{H}$  (для аномерного протона при 4.95 м.д. – 7.5 Гц) подтверждают  $\beta$ -конфигурацию гликозидной связи в молекуле флавоноида.

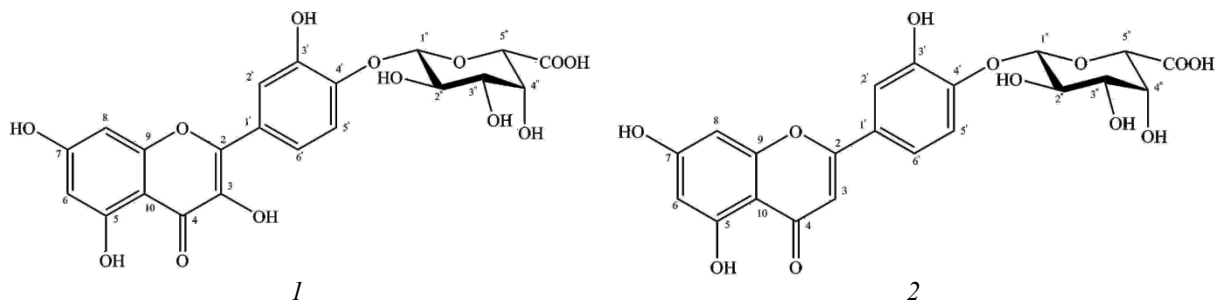
Наличие корреляции между аномерным протоном H-1'' и C-4' в спектре  $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -НМВС свидетельствует, что углеводный фрагмент в молекуле флавоноида присоединен при C-4'.

На основании данных УФ-, ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии установлено, что выделенный флавоноид является лютеолин-4'-O- $\beta$ -D-гликопиранозидом.



Ранее флавоноиды кверцетин-4'-O- $\beta$ -D-гликопиранозид, лютеолин-4'-O- $\beta$ -D-гликопиранозид были выделены из растения *S. coronata* L., произрастающего в Европе [9].

В серпухе венценосной, произрастающей на Дальнем Востоке России (Приморский край), содержатся флавоноиды: кверцетин-4'-O- $\beta$ -D-гликуронопиранозид (1), лютеолин-4'-O- $\beta$ -D-гликуронопиранозид (2) [21].



Гликозиды флавоноидов дальневосточных и сибирских популяций различаются углеводным фрагментом при атоме С-4' в молекуле флавоноида, что указывает на различие данных растений на уровне вида. Таким образом, наличие флавоноидов кверцетин-4'-О-β-D-глюкопиранозид и лютеолин-4'-О-β-D-глюкопиранозид в серпухе венценосной можно рассматривать как хемотаксономический признак *S. coronata* L.s.l.

Из идентифицированных гликозидов флавоноидов *S. coronata* L.s.l., наибольший интерес представляет кверцетин-4'-О-β-D-глюкуронопиранозид, который проявляет высокую ингибирующую активность к ферменту ксантиноксидазе [22]. Ксантиноксидаза катализирует процесс окисления гипоксантина и ксантина в мочевую кислоту и, таким образом, играет решающую роль в развитии подагры. При некоторых заболеваниях головного мозга степень его отека и повреждения зависит от уровня содержания этого фермента в плазме крови. Таким образом, дальневосточная популяция серпухи венценосной может являться перспективным источником флавоноида – кверцетин-4'-О-β-D-глюкуронопиранозид при создании новых лекарственных средств для лечения отека головного мозга, подагры [22], сердечно-сосудистых заболеваний как соединение, обладающее ангиопротекторными свойствами.

Разделение и количественное содержание флавоноидов в экстрактах надземной части (листья, стебли) *S. coronata* L.s.l., произрастающей в Приморском и в Алтайском краях, проводили методом ОФ ВЭЖХ.

Идентификацию флавоноидов на хроматограммах осуществляли, сопоставляя УФ-спектры и времена удерживания стандартных образцов флавоноидов (ранее идентифицированных в *S. coronata* [6, 7, 9]) с временами удерживания компонентов исследуемых экстрактов, что позволило идентифицировать в *S. coronata*, произрастающей в Алтайском крае: кверцетин-4'-О-β-D-глюкопиранозид, лютеолин-4'-О-β-D-глюкопиранозид, кверцетин, 3-метилкверцетин, апигенин, лютеолин. В дальневосточных образцах *S. coronata* идентифицированы кверцетин-4'-О-β-D-глюкуронопиранозид, лютеолин-4'-О-β-D-глюкуронопиранозид, кверцетин, 3-метилкверцетин, лютеолин, апигенин и изокемпферид.

Сравнительный анализ отдельных флавоноидов выявил специфичность их накопления в надземных органах (листья, стебли) растений (табл.).

В листьях *S. coronata*, произрастающей в Приморском крае, основным флавоноидом является 3-метилкверцетин – 27.3±5.5% (относительно суммы флавоноидов). Причем содержание флавоноида 3-метилкверцетина в образцах *S. coronata* из Приморского края в 3 раза превышает содержание этого флавоноида в образцах, собранных в Алтайском крае. В листьях *S. coronata*, произрастающей в Алтайском крае, доминирующим флавоноидом является лютеолин – 30.6±6.1%.

В стеблях серпухи венценосной, произрастающей в Приморском крае, основным флавоноидом является кверцетин-4'-О-β-D-глюкуронопиранозид – 55.4±11.1%, а в Алтайском крае – кверцетин-4'-О-β-D-глюкопиранозид (28.9±5.9%) (относительно суммы флавоноидов).

Содержание флавоноидов лютеолина и 3-метилкверцетина в стеблях серпухи венценосной (Алтайский край) в 3 раза превышает содержание этих соединений в образцах, собранных в Приморском крае. Массовая доля кверцетина в образцах стеблей, собранных в Алтайском крае, значительно выше содержания этого флавоноида в образцах, собранных в Приморском крае.

Массовая доля флавоноида изокемпферид в листьях и стеблях *S. coronata*, произрастающей в Приморском крае, составляет 1.9±0.4 и 0.5±0.1% соответственно, а в растениях Алтайского края это соединение не обнаружено. По-видимому, накопление этого флавоноида характерно только для дальневосточных популяций *S. coronata*.

Содержание флавоноидов в *S. coronata* L.s.l., % (от суммы флавоноидов)

Флавоноиды	<i>S. coronata</i> , произрастающая в Приморском крае		<i>S. coronata</i> , произрастающая в Алтайском крае	
	Листья	Стебли	Листья	Стебли
Кверцетин-4'-О-β-D-глюкопиранозид	–	–	16.3±3.3	28.9±5.9
Лютеолин-4'-О-β-D-глюкопиранозид	–	–	13.3±2.7	15.6±3.1
Кверцетин-4'-О-β-D-глюкуронопиранозид	7.8±1.6	55.4±11.1	–	–
Лютеолин-4'-О-β-D-глюкуронопиранозид	11.9±2.4	8.8±1.8	–	–
Кверцетин	5.2±1.0	6.3±1.3	10.1±2.0	24.4±4.9
3-метилкверцетин	27.3±5.5	3.6±0.7	8.9±1.2	11.8±2.4
Лютеолин	25.3±5.1	4.3±0.9	30.6±6.1	12.7±2.5
Апигенин	1.9±0.4	0.7±0.1	3.5±0.7	2.2±0.4
Изокемпферид	1.9±0.4	0.5±0.1	–	–

Количественное определение суммарного содержания флавоноидов в спиртовых экстрактах надземной части (листья, стебли) серпухи венценосной проводили методом спектрофотометрии [23, 24], основанный на способности флавоноидов образовывать окрашенные комплексы со спиртовым раствором хлорида алюминия с максимумом поглощения при  $\lambda=412$  нм. Ближайший максимум при  $\lambda=410$  нм характерен 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.

Наиболее высокое содержание флавоноидов отмечается в листьях ( $8.3\pm 1.7\%$ ) и стеблях ( $0.9\pm 0.2\%$ ) *S. coronata* (в пересчете на сухое сырье), произрастающей в Приморском крае, а минимальное –  $6.7\pm 1.4\%$  и  $0.5\pm 0.1\%$  в листьях и стеблях (соответственно) *S. coronata* из Алтайского края.

Состав флавоноидных гликозидов и распределение их агликонов в листьях и стеблях растений *S. coronata* L.s.l. впервые показали различия сибирских и дальневосточных популяций, что свидетельствует о видовом статусе *S. manshurica* Kitag.

Перспективность использования *S. coronata* L.s.l. является возможность комплексного использования для получения ценных биологически активных соединений – флавоноидов и фитостероидов. Растения *S. coronata* L.s.l. имеют значительный сырьевой ресурс на территории Сибири и Дальнего Востока России.

### Выводы

1. Методами жидкостной экстракции и препаративной колоночной хроматографии из *S. coronata* L., произрастающей в Сибири (Алтайский край), выделено 2 флавоноида: кверцетин-4'-O- $\beta$ -D-глюкопиранозид, лютеолин-4'-O- $\beta$ -D-глюкопиранозид. Структура выделенных соединений доказана методами УФ-, ЯМР- $^{13}\text{C}$ -,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -НМВС-спектроскопии и масс-спектрометрии.

2. Методом ОФ ВЭЖХ исследован качественный состав и количественное содержание флавоноидов в надземной части серпухи венценосной, произрастающей на территории Алтая и Приморского края Российской Федерации. Показано, что доминирующим флавоноидом в листьях растения, произрастающего в Приморском крае, является 3-метилкверцетин, а в стеблях – кверцетин-4'-O- $\beta$ -D-глюкуронопиранозид. В листьях серпухи венценосной, произрастающей в Алтайском крае, основным флавоноидом является лютеолин, а в стеблях – кверцетин-4'-O- $\beta$ -D-глюкопиранозид.

3. Различия в составе флавоноидных гликозидов и распределении их агликонов в сибирских и дальневосточных растениях является хемотаксономическим признаком вида *S. coronata* L.s.l. и подтверждает то, что дальневосточные популяции описаны как *Serratula manshurica* Kitag.

4. Методом спектрофотометрии определена сумма флавоноидов в надземных органах *S. coronata*, массовая доля которых варьирует от 0.5 до 6.7% в растениях, произрастающих в Алтайском крае, а в растениях, произрастающих в Приморском крае, содержание флавоноидов колеблется в пределах от 0.9 до 8.3%.

### Список литературы

1. Воробьева А.Н., Зарембо Е.В., Рыбин В.Г. Дальневосточные виды родов *Stemmacantha* Cass. и *Serratula* L. – перспективные источники фитостероидов (обзор литературы) // Бюллетень физиологии и патологии дыхания. 2006. Вып. 22. С. 90–93.
2. 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.
3. Володин В.В., Пчеленко Л.Д., Володина С.О., Кудряшева А.Г., Шевченко О.Г., Загорская Н.В. Фармакологическая оценка новой экдистероидсодержащей субстанции «Серпистен» // Растительные ресурсы. 2006. Т. 42. №3. С. 113–130.
4. Пунегова Н.В. Фармакологические свойства экдистероидсодержащей субстанции «Экдистерон-80», полученной из серпухи венценосной (*Serratula coronata* L.): экспериментальное исследование: автореф. дис. ... канд. фарм. наук. Пятигорск, 2009. 23 с.
5. Vysochina G.I., Shinkarenko Yu.V., Kukushkina T.A., Bayandina I.I. Flavonoid Content in Plants of the Forest-Steppe Zone of West Siberia (Novosibirsk Region) // Chemistry for Sustainable Development. 2008. Vol. 16. Pp. 375–381.
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. Ангаскиева А.С. Фармакогностическое исследование серпухи венценосной, культивируемой в Сибири: автореф. дис. ... канд. фарм. наук. Томск, 2006. 19 с.

8. 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.
9. Bathori M., Zupko I., Hunyadi A., Gacsne-Baiz E., Dinya Z., Forgo P. Monitoring the antioxidant activity of extracts originated from various *Serratula* species and isolation of flavonoids from *Serratula coronata* // Fitoterapia. 2004. Vol. 75. N2. Pp. 162–167. DOI: 10.1016/j.fitote.2003.12.009.
10. Доркина Е.Г. Гепатопротекторные свойства флавоноидов: фармакодинамика и перспективы клинического изучения: автореф. дис. ... доктора биол. наук. Волгоград, 2010. 48 с.
11. 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.
12. Тараховский Ю.С., Ким Ю.А., Абдрасилов Б.С., Музафаров Е.Н. Флавоноиды: биохимия, биофизика, медицина. Пушино, 2013. 310 с.
13. 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.
14. Kitagawa M. *Serratula manshurica* Kitag. // Botanical Magazine. 1935. Vol. 49. P. 229.
15. Ворошилов В.Н. Флористические исследования в разных районах СССР. М.: Наука, 1985. 210 с.
16. Kitagawa M. Neo-Lineamenta Florae Manshuricae. Vaduz: J. Cramer, 1979. 715 p.
17. Баркалов В.Ю. Род – *Serratula* // Сосудистые растения советского Дальнего Востока. СПб., 1992. Т. 6. С. 309–312.
18. Wawer I., Zielinska A. <sup>13</sup>C CP/MAS NMR studies of flavonoids // Magnetic resonance chemistry. 2001. N39. Pp. 374–380. DOI: 10.1002/mrc.871.
19. Andersen Q.M. Flavonoids: Chemistry, Biochemistry and Applications. Boca Raton, 2006. 1197 p. DOI: 10.1002/ange.200685399.
20. 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.
21. Мягчилов А.В., Соколова Л.И., Горовой П.Г. Флавоноиды *Serratula coronata* L.s.l. // Научно-технический потенциал как основа социально-экономического развития. М., 2018. С. 365–368.
22. Day A.J., Bao Y., Morgan M.R.A., Williamson G. Conjugation position of quercetin glucuronides and effect on biological activity // Free Radical Biology & Medicine. 2000. Vol. 29. N12. Pp. 1234–1243. DOI: 10.1016/s0891-5849(00)00416-0.
23. 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.
24. Ломбоева С.С., Танхаева Л.М., Оленников Д.Н. Методика количественного определения суммарного содержания флавоноидов в надземной части ортилии однобокой (*Orthilia secunda* (L.) House) // Химия растительного сырья. 2008. №2. С. 65–68.

Поступила в редакцию 16 ноября 2019 г.

После переработки 12 декабря 2019 г.

Принята к публикации 11 февраля 2020 г.

**Для цитирования:** Мягчилов А.В., Соколова Л.И., Горовой П.Г., Кечайкин А.А. Особенности состава флавоноидов в серпухе венценосной (*Serratula coronata* L.s.l.) Сибири и Дальнего Востока России // Химия растительного сырья. 2020. №2. С. 171–179. DOI: 10.14258/jcprm.2020026663.

Myagchilov A.V.<sup>1,2\*</sup>, Sokolova L.I.<sup>1</sup>, Gorovoy P.G.<sup>2</sup>, Kechaikin A.A.<sup>3</sup> FEATURES OF THE COMPOSITION OF FLAVONOIDS IN THE CROWNED SAW-WORT (*SERRATULA CORONATA* L.S.L.) SIBERIA AND THE FAR EAST OF RUSSIA

<sup>1</sup> Far Eastern Federal University, Russky Island, Ajax Bay, 10, Vladivostok, 690950 (Russia),  
e-mail: dfdfdf47@yandex.ru

<sup>2</sup> G.B. Elyakov Pacific Institute of Bioorganic Chemistry FEB RAS, pr. 100-Let Vladivostoku, 159, Vladivostok, 690922 (Russia)

<sup>3</sup> Altai State University, pr. Lenina, 61, Barnaul, 656049 (Russia)

One of the common plants in Siberia and the Far East of Russia, but little studied, is the crowned saw-wort (*Serratula coronata* L.s.l.) of the aster family (Asteraceae). The value of this plant is determined by its high content of phytoecdysteroids and flavonoids. From the aerial part (leaves, stems) of *S. coronata* L.s.l., growing in Siberia (Altai Region), by liquid extraction methods (70% ethanol) and preparative column chromatography on silica gel in the gradient elution mode with a mixture of solvents (carbon tetrachloride and ethyl alcohol), 2 flavonoids were isolated: quercetin-4'-O-β-D-glucopyranoside, luteolin-4'-O-β-D-glucopyranoside. Identification of the isolated compounds was carried out by UV-, NMR-<sup>13</sup>C-, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-HMBC-spectroscopy and electrospray mass spectrometry. The reverse-phase high-performance liquid chromatography (RP-HPLC) method was the first to investigate the qualitative composition and quantitative content of individual flavonoids in *S. coronata* L.s.l. plants growing in Altai and in the Primorsky region of the Russian Federation. The composition of flavonoid glycosides and the distribution of their aglycones in Siberian and Far Eastern plants differ and this can be considered a chemotaxonomic trait of the species *S. coronata* L.s.l. The spectrophotometry method was used to determine the sum of flavonoids in the aerial organs of crowned saw-wort growing in Altai and Primorsky region. The content of flavonoids in the leaves of the plant (6.7–8.3%) exceeds their content in the stems (0.5–0.9%). Crowned saw-wort sickle is a potential source of biologically active compounds of this class.

**Keywords:** crowned saw-wort, *Serratula coronata* L.s.l., flavonoids, quercetin-4'-O-β-D-glucopyranoside, luteolin-4'-O-β-D-glucopyranoside, quercetin-4'-O-β-D-glucuronopyranoside, luteolin-4'-O-β-D-glucuronopyranoside, quercetin, luteolin, 3-methylquercetin.

## 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. Zarembo Ye.V., Gorovoy P.G., Sokolova L.I. *Rastitel'nyye resursy*, 2001, vol. 37, no. 3, pp. 59–64. (in Russ.).
3. Volodin V.V., Pchelenko L.D., Volodina S.O., Kudryasheva A.G., Shevchenko O.G., Zagorskaya N.V. *Rastitel'nyye resursy*, 2006, vol. 42, no. 3, pp. 113–130. (in Russ.).
4. Punegova N.V. *Farmakologicheskiye svoystva ekdisteroidsoderzhashchey substantsii "Ekdisteron-80", poluchennoy iz serpkhi ventsenosnoy (Serratula coronata L.): eksperimental'noye issledovaniye: avtoref. dis. ... kand. farm. nauk.* [Pharmacological properties of ecdysteroid-containing substance "Ecdysterone-80", obtained from Crowned Serpentina (*Serratula coronata* L.): experimental study: author. dis. ... cand. farm. sciences]. Pyatigorsk, 2009, 23 p. (in Russ.).
5. Vysochina G.I., Shinkarenko Yu.V., Kukushkina T.A., Bayandina I.I. *Chemistry for Sustainable Development*, 2008, vol. 16, pp. 375–381.
6. Myagchilov A.V. *Flavonoidy rasteniy Fagopyrum sagittatum Gilib. (grechikhi posevnoy) i Serratula coronata L. (serpkhi ventsenosnoy) (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. sciences]. Vladivostok, 2015, 21 p. (in Russ.).
7. Angaskiyeva A.S. *Farmakognosticheskoye issledovaniye serpkhi ventsenosnoy, kul'tiviruyemoy v Sibiri: avtoref. dis. ... kand. farm. nauk.* [Pharmacognostic study of crowned sickles cultivated in Siberia: author. dis. ... cand. farm. sciences]. Tomsk, 2006, 19 p. (in Russ.).
8. 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.).
9. Bathori M., Zupko I., Hunyadi A., Gacsne-Baiz E., Dinya Z., Forgo P. *Fitoterapia*, 2004, vol. 75, no. 2, pp. 162–167. DOI: 10.1016/j.fitote.2003.12.009.
10. Dorkina Ye.G. *Gepatoprotektornyye svoystva flavonoidov: farmakodinamika i perspektivy klinicheskogo izucheniya: avtoref. dis. ... doktora biol. nauk.* [Hepatoprotective properties of flavonoids: pharmacodynamics and prospects for clinical study: author. dis. ... doctor biol. sciences]. Volgograd, 2010, 48 p. (in Russ.).
11. Rogovskiy V.S., Matyushin A.I., Shimanovskiy N.L. *Mezhdunarodnyy meditsinskiy zhurnal*. 2011, no. 3, pp. 114–118. (in Russ.).
12. 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.).
13. Wang Y., Hamburger M., Gueho J., Hostetmann K. *Phytochemistry*, 1989, vol. 28, no. 9, pp. 2323–2327. DOI: 10.1016/s0031-9422(00)97976-7.
14. Kitagawa M. *Botanical Magazine*, 1935, vol. 49, p. 229.
15. Voroshilov V.N. *Floristicheskiye issledovaniya v raznykh rayonakh SSSR*. [Floristic studies in different regions of the USSR]. Moscow, 1985, 210 p. (in Russ.).
16. Kitagawa M. *Neo-Lineamenta Florae Manshuricae*. Vaduz: J. Cramer, 1979, 715 p.

\* Corresponding author.



17. Barkalov V.Yu. *Sosudistyye rasteniya sovetского Dal'nego Vostoka*. [Vascular plants of the Soviet Far East]. St. Petersburg, 1992, vol. 6, pp. 309–312. (in Russ.).
18. Wawer I., Zielinska A. *Magnetic resonance chemistry*, 2001, no. 39, pp. 374–380. DOI: 10.1002/mrc.871.
19. Andersen Q.M. *Flavonoids: Chemistry, Biochemistry and Applications*. Boca Raton, 2006, 1197 p. DOI: 10.1002/ange.200685399.
20. Agrawal P.K. *Phytochemistry*, 1992, vol. 31, no. 10, pp. 3307–3330. DOI: 10.1016/0031-9422(92)83678-r.
21. Myagchilov A.V., Sokolova L.I., Gorovoy P.G. *Nauchno-tehnicheskiy potentsial kak osnova sotsial'no-ekonomicheskogo razvitiya*. [Scientific and technical potential as the basis of socio-economic development]. M., 2018, pp. 365–368. (in Russ.).
22. Day A.J., Bao Y., Morgan MR.A., Williamson G. *Free Radical Biology & Medicine*, 2000, vol. 29, no. 12, pp. 1234–1243. DOI: 10.1016/s0891-5849(00)00416-0.
23. Andreyeva V.Yu., Kalinkina G.I. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2000, no. 1, pp. 85–88. (in Russ.).
24. Lomboyeva S.S., Tankhayeva L.M., Olennikov D.N. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2008, no. 2, pp. 65–68. (in Russ.).

*Received November 16, 2019*

*Revised December 12, 2019*

*Accepted February 11, 2020*

**For citing:** Myagchilov A.V., Sokolova L.I., Gorovoy P.G., Kechaikin A.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2020, no. 2, pp. 171–179. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2020026663.

