

КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ РЕСУРСНЫХ ВИДОВ

ТРИТЕРПЕНОИДЫ СОЦВЕТИЙ *SYNURUS DELTOIDES* (ASTERACEAE) В ПРИМОРСКОМ КРАЕ

© 2022 г. А. В. Мягчилов^{1, 2, *}

¹Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия

²Тихоокеанский институт биоорганической химии им. Г.Б. Елякова ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

*e-mail: dfdfdf47@yandex.ru

Поступила в редакцию 16.08.2021 г.

После доработки 09.11.2021 г.

Принята к публикации 02.12.2021 г.

Одним из малоизученных видов растений, произрастающих на Российском Дальнем Востоке, является *Synurus deltoides* (Ait.) Nakai (Asteraceae), обладающий противовоспалительным, антиоксидантным, диуретическим, обезболивающим свойствами и используемый в народной медицине. В *S. deltoides* содержатся тритерпеноиды, имеющие широкий спектр фармакологического действия, поэтому этот вид можно рассматривать как перспективный источник биологически активных соединений. Методом экстракции (70%-ным этиловым спиртом) и препаративной колоночной хроматографии на силикагеле в режиме изократического элюирования впервые из надземной части (соцветия) *S. deltoides*, произрастающей в Приморском крае Дальнего Востока России, выделены 2 соединения класса тритерпеноидов: 3-*O*-ацетил- α -амирин, 3-*O*-ацетиллупеол. Структура выделенных соединений доказана методами ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Ключевые слова: *Synurus deltoides* (Ait.) Nakai, тритерпеноиды, 3-*O*-ацетил- α -амирин, 3-*O*-ацетиллупеол

DOI: 10.31857/S0033994622010083

На Дальнем Востоке России произрастают лекарственные растения, которые издавна используются в народной медицине для лечения желудочно-кишечных, сердечно-сосудистых и других заболеваний [1, 2]. Возможности использования таких растений в официальной медицине [3] ограничены в связи с недостаточной изученностью их компонентного состава.

Одним из таких малоизученных видов растений, произрастающих на Российском Дальнем Востоке, является *Synurus deltoides* (Ait.) Nakai (Asteraceae), обладающий противовоспалительным, антиоксидантным, диуретическим, обезболивающим свойствами [4–6] и используемый в народной медицине как противозолотушное средство [1]. В *S. deltoides* содержатся тритерпеноиды, флавоноиды [7–10], отличающиеся широким спектром фармакологического действия, поэтому этот вид можно рассматривать как перспективный источник биологически активных соединений.

Целью работы являлось исследование состава тритерпеноидов в надземной части (соцветия) *Synurus deltoides*.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Для выделения тритерпеноидов использовали надземную часть (соцветия) *Synurus deltoides*, собранную в Приморском крае (пос. Тавричанка, Надеждинский р-н, сентябрь 2020 г.) в фенофазу цветения. Сушка сырья проводилась при комнатной температуре. Высушенную надземную часть (соцветия) *S. deltoides* измельчали до размеров частиц 1–2 мм.

Измельченные соцветия (50 г) *S. deltoides* экстрагировали 300 мл 70% этилового спирта на кипящей водяной бане с обратным холодильником в течение 2 ч. Спиртовой экстракт соцветий упаривали на ротаторном испарителе при температуре 70 °С до водного остатка и оставляли на 24 ч для кристаллизации тритерпеноидов. Затем отделяли осадок тритерпеноидов от раствора центрифугированием при 6000 об./мин.

К остатку добавляли 20 мл хлороформа и смешивали с 10 г силикагеля. Смесь высушивали при комнатной температуре и наносили на колонку (4 × 20 см) с силикагелем (70–230 меш.). Разделение тритерпеноидов проводили в системе

растворителей гексан : ацетон, взятых в объемных соотношениях (20 : 1).

Собирали фракции по 10 мл. В результате получили 26 фракций. Объединяли фракции (1–6, 9–14), содержащие доминирующий тритерпеноид. Очистку доминирующих во фракциях 1–6 и 9–14 тритерпеноидов проводили перекристаллизацией из 30% этилового спирта, что позволило получить данные соединения в индивидуальном виде. В результате из надземной части (соцветия) *S. deltoides* выделили 3-*O*-ацетил- α -амирин (30.5 мг) и 3-*O*-ацетиллулеол (24.5 мг) соответственно.

ИК-спектры тритерпеноидов регистрировали на спектрофотометре Perkin Elmer Spectrum BX (США) в диапазоне 3500–800 см⁻¹, разрешение – 4 см⁻¹, в таблетке КВг.

Спектры ЯМР получены на спектрометре Bruker Avance-400 (США) с рабочей частотой 400 МГц в d⁶-ДМСО.

3-*O*-ацетил- α -амирин (1)

$T_{пл} = 238–241$ °С (лит. данные $T_{пл} = 238–240$ °С [11]); ИК-спектр (КВг, ν , см⁻¹): 2926, 2852, 1739, 1641, 1026; спектр ЯМР ¹³С (400 МГц, d⁶-ДМСО, δ , м.д.): 40.6 (С-1), 27.9 (С-2), 82.4 (С-3), 40.9 (С-4), 56.6 (С-5), 19.6 (С-6), 34.2 (С-7), 41.3 (С-8), 49.0 (С-9), 38.2 (С-10), 24.6 (С-11), 125.7 (С-12), 141.0 (С-13), 43.4 (С-14), 29.5 (С-15), 27.9 (С-16), 35.1 (С-17), 60.4 (С-18), 41.0 (С-19), 41.2 (С-20), 32.6 (С-21), 42.9 (С-22), 30.3 (С-23), 17.1 (С-24), 18.1 (С-25), 18.2 (С-26), 24.2 (С-27), 30.2 (С-28), 18.9 (С-29), 22.8 (С-30), 171.1 (С-1'), 21.4 (С-2').

3-*O*-ацетиллулеол (2)

$T_{пл} = 214–217$ °С (лит. данные $T_{пл} = 214–216$ °С [12]); ИК-спектр (КВг, ν , см⁻¹): 3073, 2926, 2852, 1739, 1641, 1026; спектр ЯМР ¹³С (400 МГц, d⁶-ДМСО, δ , м.д.): 39.8 (С-1), 29.0 (С-2), 82.4 (С-3), 41.2 (С-4), 56.7 (С-5), 20.1 (С-6), 35.6 (С-7), 42.2 (С-8), 51.7 (С-9), 38.5 (С-10), 22.3 (С-11), 26.4 (С-12), 39.4 (С-13), 44.1 (С-14), 29.4 (С-15), 37.0 (С-16), 44.2 (С-17), 49.6 (С-18), 49.4 (С-19), 152.4 (С-20), 31.2 (С-21), 42.3 (С-22), 29.7 (С-23), 17.4 (С-24), 16.9 (С-25), 17.6 (С-26), 15.9 (С-27), 19.6 (С-28), 110.8 (С-29), 20.7 (С-30), 171.7 (С-1'), 21.4 (С-2').

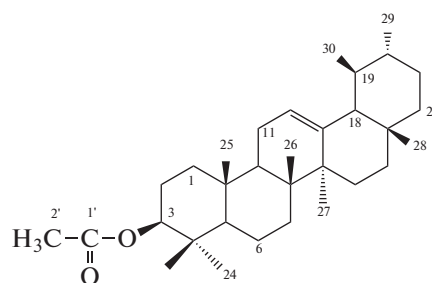
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом препаративной колоночной хроматографии на силикагеле в режиме изократического элюирования из экстракта соцветий *S. deltoides* выделили 2 кристаллических соединения белого цвета.

Соединение 1. В ИК-спектре выделенного соединения имеются полосы поглощения: 2926–2852 см⁻¹ (колебания алифатических групп), интенсивная полоса при 1739 см⁻¹ (колебания связи С=О ацетильной группы), 1641 см⁻¹ (колебания С=С-связи в молекуле тритерпеноида), 1026 см⁻¹ (колебания связи С–О спиртового остатка).

В ЯМР-¹³С-спектре тритерпеноида в сильнополюсной (17.1–60.4 м.д.) и слабополюсной (125.7, 141.0 м.д.) частях спектра наблюдаются сигналы, химические сдвиги которых соответствуют справочным данным для α -амирина [7], за исключением сигнала при 82.4 м.д. (С-3), что обусловлено присутствием СН₃СО-группы (171.1, 21.4 м.д.) при С-3 в молекуле α -амирина. Для α -амирина, в котором ОН-группа находится при С-3, характерен сигнал в ЯМР-¹³С-спектре при 78.3 м.д. [7]. Сигналы при 125.7 и 141.0 м.д. характерны для С=С-связи при С-12 и С-13 в молекуле тритерпеноида. В сильнополюсной части спектра присутствуют 8 сигналов – 30.3, 17.1, 18.1, 18.2, 24.2, 30.2, 18.9, 22.8 м.д., которые характерны для СН₃-групп при С-23, С-24, С-25, С-26, С-27, С-28, С-29 и С-30 в молекуле α -амирина соответственно.

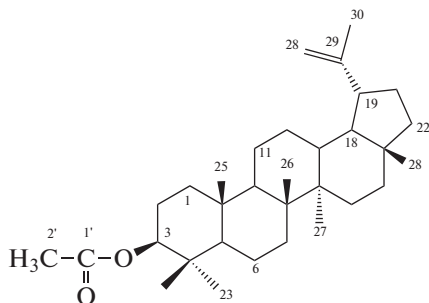
На основании данных ИК- и ЯМР-спектров установили, что выделенное соединение является 3-*O*-ацетил- α -амирином.



Соединение 2. В ИК-спектре соединения имеются полосы поглощения: 3073 см⁻¹ (колебания С=СН₂ винилиденной группы), 2926–2852 см⁻¹ (колебания алифатических групп), интенсивная полоса при 1739 см⁻¹ (колебания связи С=О ацетильной группы), 1641 см⁻¹ (колебания С=С-связи в молекуле тритерпеноида), 1026 см⁻¹ (колебания связи С–О спиртового остатка).

В ЯМР-¹³С-спектре исследуемого соединения наблюдаются 32 сигнала. Наиболее слабополюсный сигнал 171.1 м.д. принадлежит атому С-1' ацетильной группы. Сигналы при 152.4 м.д. (С-20) и 110.8 м.д. (С-29) соответствуют атомам углерода винилиденной группы. В сильнополюсной части ЯМР-¹³С-спектра наблюдается набор сигналов при 29.7, 17.4, 16.9, 17.6, 15.9, 19.6, 20.7 м.д., кото-

рые характерны для CH_3 -групп при C-23, C-24, C-25, C-26, C-27, C-28 и C-30 в молекуле тритерпеноида соответственно. Сигнал при 21.4 м.д. принадлежит атому C-2' ацетильной группы. Сравнение других химических сдвигов сигналов в сильнополюсной части спектра с литературными данными указывает, что выделенный тритерпеноид является 3-*O*-ацетиллулеолом [13].



Тритерпеноиды (3-*O*-ацетил- α -амирин, 3-*O*-ацетиллулеол) проявляют антипролиферативное действие на культуры раковых клеток толстой кишки и молочной железы [14]. Из надземной части *S. deltoides* тритерпеноиды (3-*O*-ацетил- α -амирин, 3-*O*-ацетиллулеол) выделены впервые.

ВЫВОДЫ

Методом экстракции и препаративной колоночной хроматографии впервые из надземной части (соцветиях) *Synurus deltoides* (Ait.) Nakai выделены тритерпеноиды: 3-*O*-ацетил- α -амирин, 3-*O*-ацетиллулеол, идентификацию которых проводили методами ИК- и ЯМР-спектроскопии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шретер А.И. 1975. Лекарственная флора советского Дальнего Востока. М. 328 с.
2. Шретер А.И. 2000. Целебные растения Дальнего Востока и их применение. Владивосток. 144 с.
3. Государственная фармакопея Российской Федерации XIII изд. 2015. М. 781 с. <https://pharmacopoeia.ru/gosudarstvennaya-farmakoreya-xiii-online-gf-13-online>
4. Максимов О.Б., Горовой П.Г., Чумак Г.Н. 1990. Содержание антиоксидантов в семенах некоторых видов флоры Приморского края. — Растительные ресурсы. 26(4): 487–498.
5. Park J.H., Son K.H., Kim S.W., Chang H.W., Bae K., Kang S.S., Kim H.P. 2004. Antiinflammatory activity of *Synurus deltoides*. — *Phytother. Res.* 18(11): 930–933. <https://doi.org/10.1002/ptr.1595>
6. Jiang Y., Wang M.-H. 2014. Ethanol extract of *Synurus deltoides* (Aiton) Nakai suppresses *in vitro* LPS-induced cytokine production in RAW 264.7 macrophages and *in vivo* acute inflammatory symptoms. — *Nutr. Res. Pract.* 8(1): 11–19. <https://doi.org/10.4162/nrp.2014.8.1.11>
7. Lee H.Y., Min B.S., Son K.H., Chang H.W., Kim H.P., Kang S.S., Bae K. 2006. Cerebrosides and triterpenoids from the roots of *Synurus deltoides*. — *Nat. Prod. Sci.* 12(4): 193–196. https://journaleng.kstudy.com/ISS_Download.asp?a_code=05004189.pdf&inst=7002
8. Gallo M.B.C., Sarachine M.J. 2009. Biological activities of lupeol. — *J. Biomed. Pharma. Sci.* 3(1): 46–66.
9. Simao da Silva K.A.B., Paszuc A.F., Bento A.F., Meotti F.C., Calixto J.B. 2011. Activation of cannabinoid receptors by the pentacyclic triterpene α, β -amyryn inhibits inflammatory and neuropathic persistent pain in mice. — *Pain.* 152(8): 1872–1887. <https://doi.org/10.1016/j.pain.2011.04.005>
10. Мягчилов А.В., Горовой П.Г., Соколова Л.И. 2020. Флавоноиды соцветий *Synurus deltoides*. — *Химия природ. соединений.* 56(2): 296–297. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=42436745>
11. Abreu V.G.C., Takahashi J.A., Duarte L.P., Piló-Veloso D., Júnior P.A.S., Alves R.O., Romanha A.J., Alcântara A.F.C. 2011. Evaluation of the bactericidal and trypanocidal activities of triterpenes isolated from the leaves, stems, and flowers of *Lychnophora pinaster*. — *Rev. Bras. Farmacogn.* 21(4): 615–621. <https://doi.org/10.1590/S0102-695X2011005000095>
12. Javed S., Oise I.E., Nahar L., Ismail F.M.D., Mahmood Z., Sarker S.D. 2016. Isolation, identification and antiproliferative activity of triterpenes from the genus *Monothecha* A. DC. — *Records of Natural Products.* 10(6): 782–787. <https://www.acgpubs.org/doc/2018080808463492-RNP-1511-229.pdf>
13. Prachayasittikul S., Saraban P., Cherdtrakulkiat R., Ruchirawat S., Prachayasittikul V. 2010. New Bioactive triterpenoids and Antimalarial activity of *Diospyros rubra* Lec. — *EXCLI J.* 9: 1–10. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/29255382>
14. De Los Reyes M.M., Oyong G.G., Ng V.A.S., Shen C.-C., Ragasa C. Y. 2017. Cytotoxic Compounds from *Kibatalia gitin-gensis* (Elm.) Woodson. — *Pharmacogn. J.* 9(1): 8–13. <https://doi.org/10.5530/pj.2017.1.2>

Triterpenoids in Inflorescences of *Synurus deltoides* (Asteraceae)

A. V. Myagchilov^{a, b, *}

^aFar Eastern Federal University, Vladivostok, Russia

^bElyakov Pacific Institute of Bioorganic Chemistry FEB RAS, Vladivostok, Russia

*e-mail: ddfdf47@yandex.ru

Abstract—*Synurus deltoides* (Ait.) Nakai (Asteraceae) is one of the least studied plants growing in the Russian Far East. It is known for its anti-inflammatory, antioxidant, diuretic and analgesic properties and is used in traditional medicine. *S. deltoides* contains triterpenoids that have a wide range of pharmacological activity, and therefore it can be considered as a promising source of biologically active compounds. The aerial part (inflorescences) of *S. deltoides* growing in the Primorsky region of the Far East of Russia was studied for the first time evaluated for the content of triterpenoids. Two compounds of the triterpenoid class – 3-*O*-acetyl- α -amyrin and 3-*O*-acetyl lupeol, were isolated from the inflorescences by extraction with 70% ethanol and preparative column chromatography on silica gel in isocratic elution mode. The structure of the isolated compounds was proved by IR and NMR spectroscopy.

Keywords: *Synurus deltoides* (Ait.) Nakai, triterpenoids, 3-*O*-acetyl- α -amyrin, 3-*O*-acetyl lupeol

REFERENCES

1. Shreter A.I. 1975. [Medicinal plants of the Soviet Far East]. M. 328 p. (In Russian)
2. Shreter A.I. 2000. [Medicinal plants of the Far East and their use]. Vladivostok. 144 p. (In Russian)
3. [State Pharmacopoeia of the Russian Federation XIIth Ed]. 2015. M. 781 p.
<https://pharmacopoeia.ru/en/gosudarstvennaya-farmakopeya-xiii-online-gf-13-online>
4. Maksimov O.B., Gorovoi P.G., Chumak G.N. 1990. The content of antioxidants in the seeds of some plant species of Primorsky Krai. – *Rastitelnye resursy*. 26(4): 487–498. (In Russian)
5. Park J.H., Son K.H., Kim S.W., Chang H.W., Bae K., Kang S.S., Kim H.P. 2004. Antiinflammatory activity of *Synurus deltoides*. – *Phytother. Res.* 18(11): 930–933.
<https://doi.org/10.1002/ptr.1595>
6. Jiang Y., Wang M.-H. 2014. Ethanol extract of *Synurus deltoides* (Aiton) Nakai suppresses *in vitro* LPS-induced cytokine production in RAW 264.7 macrophages and *in vivo* acute inflammatory symptoms. – *Nutr. Res. Pract.* 8(1): 11–19.
<https://doi.org/10.4162/nrp.2014.8.1.11>
7. Lee H.Y., Min B.S., Son K.H., Chang H.W., Kim H.P., Kang S.S., Bae K. 2006. Cerebrosides and triterpenoids from the roots of *Synurus deltoides*. – *Nat. Prod. Sci.* 12(4): 193–196.
https://journaleng.kstudy.com/ISS_Download.asp?a_code=05004189.pdf&inst=7002
8. Gallo M.B.C., Sarachine M.J. 2009. Biological activities of lupeol. – *J. Biomed. Pharma. Sci.* 3(1): 46–66.
9. Simao da Silva K.A.B., Paszcek A.F., Bento A.F., Meotti F.C., Calixto J.B. 2011. Activation of cannabinoid receptors by the pentacyclic triterpene α , β -amyrin inhibits inflammatory and neuropathic persistent pain in mice. – *Pain.* 152(8): 1872–1887.
<https://doi.org/10.1016/j.pain.2011.04.005>
10. Myagchilov A.V., Gorovoy P.G., Sokolova L.I. 2020. Flavonoids from inflorescences of *Synurus deltoides*. – *Chemistry of Natur. Compounds.* 56(2): 343–344.
<https://doi.org/10.1007/s10600-020-03026-x>
11. Abreu V.G.C., Takahashi J.A., Duarte L.P., Piló-Veloso D., Júnior P.A.S., Alves R.O., Romanha A.J., Alcântara A.F.C. 2011. Evaluation of the bactericidal and trypanocidal activities of triterpenes isolated from the leaves, stems, and flowers of *Lychnophora pinaster*. – *Rev. Bras. Farmacogn.* 21(4): 615–621.
<https://doi.org/10.1590/S0102-695X2011005000095>
12. Javed S., Oise I.E., Nahar L., Ismail F.M.D., Mahmood Z., Sarker S.D. 2016. Isolation, identification and antiproliferative activity of triterpenes from the genus *Monothecha* A. DC. – *Records of Natural Products.* 10(6): 782–787.
<https://www.acgpubs.org/doc/2018080808463492-RNP-1511-229.pdf>
13. Prachayasittikul S., Saraban P., Cherdtrakulkiat R., Ruchirawat S., Prachayasittikul V. 2010. New Bioactive triterpenoids and Antimalarial activity of *Diospyros rubra* Lec. – *EXCLI J.* 9: 1–10.
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/29255382>
14. De Los Reyes M.M., Oyong G.G., Ng V.A.S., Shen C.-C., Ragasa C. Y. 2017. Cytotoxic Compounds from *Kibatalia gitin-gensis* (Elm.) Woodson. – *Pharmacogn. J.* 9(1): 8–13.
<https://doi.org/10.5530/pj.2017.1.2>