

КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ
РЕСУРСНЫХ ВИДОВ

ФЛАВОНОИДЫ КОРНЕЙ *LIMONIUM SUFFRUTICOSUM* И *L. CASPIUM*
(PLUMBAGINACEAE) ИЗ ФЛОРЫ АЗЕРБАЙДЖАНА

© 2022 г. И. С. Мовсумов¹, Э. Э. Гараев², Г. Хербет³, Э. А. Гараев¹, *, Т. А. Сулейманов¹

¹Азербайджанский медицинский университет, Баку, Азербайджан

²Aix Marseille Univ, Avignon Université, CNRS, IRD, IMBE, FAC PHARM, Marseille, France

³Aix Marseille Univ, CNRS, Centrale Marseille, FSCM, Spectropole,
Service 511, Campus Saint-Jérôme, Marseille, 13397 France

*e-mail: eldargar@mail.ru

Поступила в редакцию 15.02.2021 г.

После доработки 05.07.2021 г.

Принята к публикации 03.03.2022 г.

Изучен флавоноидный состав корней некоторых представителей рода *Limonium* Mill. (*L. caspium* (Willd.) P. Fourq. и *L. suffruticosum* (L.) Kuntze), произрастающих в Азербайджане. Из корней *L. caspium* и *L. suffruticosum* мирицетин-3'-*O*-сульфат выделен впервые. Из корней *L. suffruticosum* впервые выделены мирицетин, мирицитрин, мирицетин-3'-*O*-сульфат и кверцетин. Результаты выполненного исследования показывают, что корни *L. caspium* и *L. suffruticosum* являются перспективным сырьевым источником флавоноидов.

Ключевые слова: *Limonium caspium*, *Limonium suffruticosum*, мирицетин, мирицитрин, мирицетин-3'-*O*-сульфат, кверцетин, Азербайджан

DOI: 10.31857/S0033994622020091

Род *Limonium* Mill. (сем. Plumbaginaceae) включает около 300 видов, распространенных в разных частях света, главным образом в Европейском Среднеземноморье. На Кавказе встречается около 8, а в Азербайджане — 5 видов *Limonium* [1]. Флавоноидный состав некоторых видов был ранее изучен в ряде стран мира [2–6]. Выявление больших природных запасов сырья и недостаточной изученности состава биологически активных компонентов *Limonium caspium* и *L. suffruticosum* стали стимулом для углубленных исследований состава флавоноидов этих видов из флоры Азербайджана.

Цель настоящей работы — исследование флавоноидного состава *Limonium caspium* (Willd.) P. Fourq. и *L. suffruticosum* (L.) Kuntze. на территории Азербайджана.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объектами исследования явились корни двух видов из рода кермек: *Limonium caspium* и *L. suffruticosum*, имеющих значительные природные запасы в Азербайджане.

Заготовку сырья (корней) *L. suffruticosum* проводили в окрестностях г. Имишли в сентябре 2018 г., *L. caspium* — в окрестностях г. Сиязань в конце октября 2019 г.

Около 2.0 кг измельченных и высушенных корней *L. suffruticosum* экстрагировали этанолом, упаривали до 150–200 мл, смешивали с 200 мл воды, обработали последовательно хлороформом, смесью этилацетат–гексан (в соотношении 1 : 1.2–1.3), этилацетатом и *n*-бутанолом. Из извлечения смесью гексан–этилацетат получили **вещество 1** (0.4 г), из этилацетатного извлечения — **вещество 2** (0.44 г). Бутанольное извлечение после упаривания обрабатывали горячим ацетоном; после отделения ацетоновой части извлечения и удаления ацетона, с помощью кристаллизации из этанола получили **вещество 3** (0.22 г) и смесь флавоноидов состоящих из двух веществ. Смесь флавоноидов подвергали гидролизу (5% H₂SO₄, 4 ч): в качестве продукта гидролиза выделили агликон (**вещество 4**), идентифицированный с кверцетином.

Около 1.0 кг воздушно-сухих и измельченных корней *L. caspium* экстрагировали с 80%-ным этанолом при комнатной температуре трижды, каждый раз применяли новую порцию экстрагента. Экстракты объединяли, упаривали до водного остатка (200 мл), последовательно извлекали хлороформом (600 мл) и смесью этилацетат–гексан (в соотношении 1 : 1.2–1.3) (3 л). Водный слой тщательно экстрагировали этилацетатом (1 л) и оставляли на двое суток. Образованные на стенке

делительной воронке и на границе растворителей желтые кристаллы отделили, промыли водой и этанолом. При необходимости операцию повторяли. Из извлечения смесь этилацетат–гексан получили **вещество 1** (1.63 г), из делительной воронки – **вещество 2** (1.82 г).

ЯМР-спектры веществ регистрировали на приборе марки Bruker 600MHz (Германия), хромато-масс-спектральный анализ – на приборе UHPLC Dionex 3000 с Bruker Impact II (Германия), УФ-спектры – на приборе Agilent Cary 60 UV-Vis Agilent Technologies (США), ИК-спектры – на приборе Agilent Cary 600 FTIR (США), который позволяет использовать образцы в порошкообразном виде, без дополнительной подготовки проб. Температуру плавления определяли на приборе Stuart SMP 20, удельное вращение – Rudolf Research Analytical Autopal. Для бумажной хроматографии использовали бумагу Filtrak FN11, в качестве системы растворителей применяли бутанол–уксусная кислота–вода (4 : 1 : 5). Упаривание проводили на роторном испарителе марки IKA RV 8.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

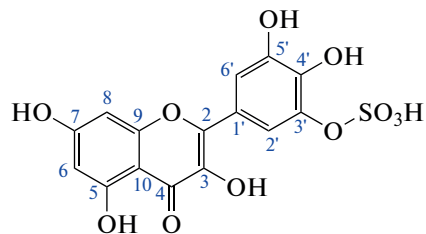
Результаты исследования компонентного состава корней *L. suffruticosum* L. показали следующее.

Вещество 1 – C₁₅H₁₀O₈, т. пл. 340–352 °С (этанол), УФ-спектр (λ_{max}^{CH₃OH}, нм): 255, 380. В УФ-свете на хроматограмме имеет желтую флуоресценцию. МСВР: экспер. *m/z* 317.0303 [M-H]⁻ (вычисл. для C₁₅H₁₀O₈⁻: 317.0292) и экспер. *m/z* 319.0451 [M + H]⁺ (вычисл. для C₁₅H₁₀O₈⁺: 319.0448). ИК-спектр (KBr, ν, см⁻¹): 3380–3300, 1640, 1560, 1516, 1377. Согласно данным УФ- и ИК-спектров вещество идентифицировано как мирицетин [7].

Вещество 2 – т. пл. 352–354 °С (этанол), [α]_D²⁰ -124° (с 0.5; этанол), УФ-спектры (λ_{max}^{CH₃OH}, нм): 257, 303, 355. При кислотном гидролизе (5% H₂SO₄, 3.5 ч) получили мирицетин (63%) и обнаружили *L*-рамнозу. Вещество 2 идентифицировано как мирицитрин [8].

Вещество 3 – C₁₅H₁₀O₁₁S, МСВР: экспер. *m/z* 396.9871 [M-H]⁻ (вычисл. для C₁₅H₁₀O₁₁S⁻: 396.9860) и экспер. *m/z* 399.0004 [M + H]⁺ (вычисл. для C₁₅H₁₀O₁₁S⁺: 399.0017). Наилучшая фрагментация МС2 получена в отрицательном режиме при 40 эВ. Полученные фрагменты: *m/z* 151.0073

(100), 179.0026 (60), 137.0280 (54), 317.0354 (45). Фрагмент *m/z* 317.0354 соответствует потере сульфатной группы.



ЯМР ¹H (600 МГц, DMSO-d₆, δ, м.д., J/Гц): 6.19 (1H, д, J = 1.6, H-6), 6.41 (1H, д, J = 1.6, H-8), 7.51 (1H, д, J = 1.6, H-2'), 7.54 (1H, д, J = 1.6, H-6'), 9.42 (1H, с, 3-OH), 12.43 (1H, с, 5-OH), 10.80 (1H, с, 7-OH), 9.28 (1H, с, 4'-OH), 9.14 (1H, с, 5'-OH). ЯМР ¹³C (600 МГц, DMSO-d₆, δ, м.д.): 146.2 (C-2), 136.1 (C-3), 175.9 (C-4), 160.7 (C-5), 98.3 (C-6), 164.0 (C-7), 93.4 (C-8), 156.1 (C-9), 103.1 (C-10), 121.1 (C-1'), 111.6 (C-2'), 146.6 (C-3'), 140.2 (C-4'), 141.3 (C-5'), 114.6 (C-6').

Данные ЯМР и МС спектров соответствуют мирицетин-3'-*O*-сульфату [6].

Вещество 4 – C₁₅H₁₀O₇, т.пл. 310–312 °С (этанол), УФ-спектры (λ_{max}^{CH₃OH}, нм): 375, 256. В УФ-свете на хроматограмме имеет желтую флуоресценцию. Вещество 4 идентифицировали как кверцетин.

Флавоноидный состав *L. caspium* Willd: **вещество 1** – идентифицировали как мирицетин, а **вещество 2** – как мирицетин-3'-*O*-сульфат. При идентификации мирицетина и мирицетин-3'-*O*-сульфата использовали достоверные образцы. R_f 0.60 (мирицетин) и 0.30 (мирицетин-3'-*O*-сульфат).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучен флавоноидный состав корней двух видов растений рода *Limonium*: *L. caspium* (Willd.) P. Fourm. и *L. suffruticosum* (L.) Kuntze., произрастающих в Азербайджане. Исследование показало, что корни содержат флавоноиды мирицетин, мирицитрин, мирицетин-3'-*O*-сульфат, после гидролиза – кверцетин (в качестве агликона). Таким образом, сырье является перспективным источником биологически активных веществ. Из корней *L. suffruticosum* – мирицетин, мирицитрин, мирицетин-3'-*O*-сульфат, а из корней *L. caspium* – мирицетин и мирицетин-3'-*O*-сульфат выделены впервые.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Прилипко Л.И. 1957. Флора Азербайджана, сем. Plumbaginaceae, Баку. Т. 7. С. 51–52.
2. Жусупова Г.Е., Абиькаева С.А. 2006. Флаваны *Limonium gmelini*. II. – Химия природных соединений. 1: 90.

3. Lian-ru Zhang, Gho-lin Zou. 2004. Flavanol of *Limonium bicolor*. – Chem. Nat. Compd. 40(6): 602–603. <https://doi.org/10.1007/s10600-005-0050-x>
4. Коруйкина Л.М., Шульц Э.Э., Жусупова Г.Е. 2004. Биологически активные соединения *Limonium gmelini* и *L. porovii*. – Химия природных соединений. 5: 383–393.
5. Tang X.H., Gao J., Chen J., Xu L.Z., Tang Y.H., Zhao X.N., Michael L. 2008. Mitochondrial modulation is involved in the hepatoprotection of *Limonium sinense* extract against liver damage in mice. – J. Ethnopharmacol. 120(3): 427–431. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2008.09.022>
6. Gadetskaya A.V., Tarawneh A.H., Zhusupova G.E., Gemejyeva N.G., Cantrell C.L., Cutler S.J., Ross S.A. 2015. Sulfated phenolic compounds from *Limonium caspium*: Isolation, structural elucidation and biological evaluation. – Fitoterapia. 104: 80–85. <https://doi.org/10.1016/j.fitote.2015.05.017>
7. Мовсумов И.С. 1996. Флавоноиды корней *Limonium caspium*. – Химия природных соединений. 6: 948.
8. Мовсумов И.С., Гараев Э.А. 2005. Флавоноиды *Limonium meyeri*. – Химия природных соединений. 3: 281–282.

Flavonoids from the Roots of *Limonium suffruticosum* and *L. caspium* (Plumbaginaceae) of Azerbaijan

I. S. Movsumov^a, E. E. Garayev^b, G. Herbette^c, E. A. Garaev^{a, *}, T. A. Suleymanov^a

^aAzerbaijan Medical University, Baku, Azerbaijan

^bAix Marseille Univ, Avignon Université, CNRS, IRD, IMBE, FAC PHARM, Marseille, France

^cAix Marseille Univ, CNRS, Centrale Marseille, FSCM, Spectropole, Service 511, Campus Saint-Jérôme, Marseille, 13397 France

*e-mail: eldargar@mail.ru

Abstract—In this study, we investigated the flavonoid content of *L. caspium* and *L. suffruticosum*, two *Limonium* Mill. species collected in Azerbaijan. For the first time, myricetin -3'-*O*-sulfate was isolated from the roots of *L. caspium* and *L. suffruticosum*, and myricetin, myricitrin, and quercetin— from the roots of *L. suffruticosum*. The results of phytochemical analysis show that *L. caspium* and *L. suffruticosum* roots are rich in flavonoids and a promising source of these compounds.

Keywords: *Limonium caspium*, *Limonium suffruticosum*, myricetin, myricitrin, myricetin -3'-*O*-sulfate, quercetin

REFERENCES

1. Prilipko L.I. 1957. Azerbaijan flora, Plumbaginaceae, Baku. V. 7. p. 51–52.
2. Zhusupova G.E., Abi'lkaeva S.A. 2006. Flavonoids from *Limonium gmelinii*. II. – Chemistry of Natural Compounds. 42(1): 112–113. <https://doi.org/10.1007/s10600-006-0052-3>
3. Lian-ru Zhang, Gho-lin Zou. 2004. Flavanol of *Limonium bicolor*. – Chem. Nat. Compd. 40(6): 602–603. <https://doi.org/10.1007/s10600-005-0050-x>
4. Korul'kina L.M., Zhusupova G.E., Shoul'tz E.E., Erzhanov K.B. 2004. Fatty-acid composition of two *Limonium* plant species. – Chem Nat Compd. 40(5): 417–419.
5. Tang X.H., Gao J., Chen J., Xu L.Z., Tang Y.H., Zhao X.N., Michael L. 2008. Mitochondrial modulation is involved in the hepatoprotection of *Limonium sinense* extract against liver damage in mice. – J. Ethnopharmacol. 120(3): 427–431. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2008.09.022>
6. Gadetskaya A.V., Tarawneh A.H., Zhusupova G.E., Gemejyeva N.G., Cantrell C.L., Cutler S.J., Ross S.A. 2015. Sulfated phenolic compounds from *Limonium caspium*: Isolation, structural elucidation and biological evaluation. – Fitoterapia. 104: 80–85. <https://doi.org/10.1016/j.fitote.2015.05.017>
7. Movsumov I.S. 1996. Flavonoids of the roots of *Limonium caspium*. – Chem. Nat. Compd. 32(6): 922. <https://doi.org/10.1007/BF01374035>
8. Movsumov I.S., Garaev E.A. 2005. Flavonoids from *Limonium meyeri*. – Chem. Nat. Compd. 3: 348. <https://doi.org/10.1007/s10600-005-0147-2>