

Г.К. Асанова<sup>1\*</sup>, А.Ш. Додонова<sup>1</sup>, В. Пуш<sup>2</sup><sup>1</sup>Карагандинский университет им. академика Е.А. Букетова, Казахстан;<sup>2</sup>Вроцлавский университет, Польша

(\*E-mail: gulzina\_as@mail.ru)

## Выявление хемотаксономических маркеров растений из рода *Centaurea* L.

Применение хемотаксономических методов изучения растений позволяет помочь идентифицировать родовую и видовую принадлежность близкородственных растений. Хемотаксономия особенно полезна для систематически молодых групп таксонов растений, отличающихся большой вариабельностью морфологических признаков, трудностью идентификации и уточнения систематической принадлежности. В статье проведен анализ содержания различных групп биологически активных соединений в растениях рода *Centaurea* L. для поиска наиболее удобных хемотаксономических маркеров. В результате анализа вариабельности флавоноидов, сесквитерпеновых лактонов, полисахаридов и других биологически активных веществ рода *Василек* установлено, что «флавоноидные профили» наиболее видоспецифичны, а сесквитерпеновые лактоны могут служить дополнительным таксономическим признаком на уровне подродов и секций данного рода. Для формирования карты распределения биологически активных соединений в качестве хемотаксономических маркеров необходимы более подробные исследования.

**Ключевые слова:** хемотаксономия, хемотаксономические маркеры, род *Centaurea* L., биологически активные соединения, флавоноиды, сесквитерпеновые лактоны.

### Введение

Хемотаксономия (или хемосистематика, биохимическая систематика) — это направление систематики, которое занимается изучением связи химического состава растений с их систематическим положением. Впервые термин «хемосистематика» предложил А.Л. Тахтаджян. Еще в долиннеевский период было известно, что морфологически сходные лекарственные растения имеют сходные химические начала, так как обладают аналогичным действием [1].

Большая часть современных исследований по хемосистематике выполнена с использованием низкомолекулярных соединений — алкалоидов, терпеноидов, иридоидов, кумаринов, флавоноидов и других фенольных соединений. Вещества вторичного обмена чрезвычайно разнообразны, пути их биосинтеза характеризуются пластичностью, что позволяет широко использовать их в качестве критерия родственных отношений. Низкомолекулярная хемосистематика — преимущественно область решения конкретных вопросов систематики таксонов небольшого ранга.

В Казахстане семейство *Asteraceae* Dumort. является одним из наиболее эволюционно молодых, содержит множество родов со сложным определением до видовой принадлежности [2]. По ряду видов имеются вопросы о систематической принадлежности [3]. В этом отношении хемотаксономия может помочь в решении данных вопросов [4–7].

Род *Василек* (*Centaurea* L.) — довольно крупный род, включающий более 550 видов, из которых в Казахстане произрастает порядка 27 видов с 4 эндемиками [8]. Для быстрой идентификации сомнительных видов необходимы маркеры для подтверждения систематической принадлежности.

Цель настоящей работы — рассмотреть химические вещества растений рода *Centaurea* L. и определить вещества, которые могут быть полезны в качестве маркеров.

### Объекты и методика исследований

Материалом для исследований выбраны растения рода *Василек*, собранный гербарный материал из разных регионов Казахстана и стран мира (Гербарный фонд АО «МНПХ «Фитохимия»). Описание видов выверяли на основе «Флоры Казахстана» [2], «Определителя растений Средней Азии» [9]. Химический состав растений определяли по литературным источникам.

## Результаты и их обсуждение

Род *Centaurea* L. относится к семейству *Asteraceae*, порядок *Asterales*, класс *Magnoliopsida*, отдел *Magnoliophyta*, имеет множество подродов, которые делятся на ряд секций и подсекций [2, 9–11].

Подрод *Centaurea* L. включает 13 видов. К нему относятся виды с широкояйцевидными или почти шаровидными обертками; листочки обертки кожистые, зеленоватые, на верхушке притупленные, без придатков или с придатками в виде широкой перепончатой, полупрозрачной каймы; семянки голые, в верхней части слегка поперечно морщинистые; хохолок равен по длине семянке, неоппадающий, буроватый или беловатый, двойной, наружный состоит из нескольких рядов сплюснутых, шероховатых щетинок, внутренний состоит из одного ряда пленковидных щетинок, по краю также шероховатых, а у основания сросшихся в колечко. Цветки имеют желтую окраску.

Подрод *Cyanus* (Mill) Spach. включает 2 секции и 6 подсекций, включающих 18 видов. Он объединяет виды с продолговатыми, яйцевидными или сплюснуто-шаровидными обертками; листочки обертки кожистые, зеленоватые, наружные яйцевидные или треугольно-яйцевидные, внутренние ланцетно-линейные и линейные; придатки перепончатые, неколючие, избегающие на листочки в виде каймы, вместе с каймой по краю бахромчатые или неправильно зубчатые; семянки продолговато-эллипсоидальные или эллипсоидально-обратнояйцевидные, слабо волосистые; хохолок рыжеватый или беловатый, неоппадающий, двойной, наружный состоит из нескольких рядов пильчатоперистых щетинок, внутренний вдвое-вчетверо короче наружного, щетинистый. Краевые цветки бесполое, сильно увеличенные, синие, голубые или розовые.

Подрод *Jacea* (Mill.) Spach. состоит из 2 секций и 14 видов. К нему относятся виды, у которых обертки шаровидно-яйцевидные или продолговато-яйцевидные; придатки листочков обертки перепончатые, не избегающие на листочки, на верхушке оттянутые в шиловидное или хвостовидное, неколючее окончание, цельные или по краю гребенчато-рассеченные на нитевидные длинные реснички. Цветки розовые или лилово-пурпуровые.

К подроду *Heterolophus* (Cass.) Spach. относятся 6 видов. Он объединяет таксоны, у которых придатки листочков обертки по краю бахромчато-надрезанные, зазубренные или частично цельнокрайние. Семянки продолговатые, уплощенные около 5–6 мм длиной; хохолок значительно короче семянки 1,5–3 мм, остающийся, двойной, наружный из перисто-мелко-щетинистых волосков, внутренний из одного ряда линейно-ланцетных гладких пленочек, конусообразно сходящихся верхушкой.

Подрод *Lopholoma* (Cass.) Spach. включает 4 секции и 16 видов, которые объединяют виды, стебли и листья которых покрыты короткими сосочковидными волосками с примесью курчавых волосков и тонкого паутинистого войлочка; наружные и средние листочки обертки с черно-бурыми или почти черными придатками, тонко-кожистыми, избегающими на листочки в виде широкой, гребенчато-реснитчатой каймы; на верхушке кайма часто переходит в шипик или отогнутую колючку.

Подрод *Acrolophus* (Cass.) Dobroc. включает 23 вида, который объединяет двулетние или многолетние растения с паутинистым опушением; стебли сильно разветвленные; придатки листочков обертки избегающие на края листочков, пленчатые или полукожистые, на верхушке с мягким или колючим острием, по краям гребенчато-бахромчатые, реже тонко зазубренные. К данному подроду относятся петрофильные, псамофильные, степные или лесостепные виды.

Подрод *Amblyopogon* (DC.) Tzvel. включает всего 1 вид (*C. meyeriana* Tzvel). Подрод *Xanthopsis* (DC.) Tzvel. включает 3 вида (*C. erivanensis* (Lipsky) Bordz., *C. Xanthocephaloides* Tzvel., *C. Xanthocephala* (DC.) Sosn.). Подрод *Sosnovskya* (Takht.) Czer. включает 4 вида. Подрод *Odontolophus* (Cass.) Hayek. включает 3 вида (*C. Trinervia* Steph., *C. Kobstanica* Tzvel., *C. avarice* Tzvel.). К подроду *Pseudohyallii* Tzvel. относится всего 1 вид (*C. leuzeoides* (Jaub. et Spach.) Walp.). Подрод *Hyaliella* включает 2 секции и 7 видов. Подрод *Czerniakovskya* Czer. включает 2 эндемичных вида (*C. Iljinii* Czerniak., *C. kopetdaghensis* Iljin). Подрод *Psephellus* (Cass.) Schmalh. состоит из 3 секций и включает 30 видов. Подрод *Phalolepis* (Cass.) Dobroc. включает 2 секции и 22 вида. Подрод *Microlophus* (Cass.) Hayek. включает 2 секции и 3 вида. Подрод *Seridia* (Juss.) Czer. включает 1 вид (*C. Stevenii* MB.). Подрод *Rhizocalathium* (Tzvel.) Tzvel. включает 5 видов. К подроду *Solstitiaria* (Hill) Dobroc. относятся 2 вида (*C. solstitialis* L., *C. Adamii* Willd.). Подрод *Calcitraba* (Adans.) Hayek. включает следующие 2 вида: *C. Iberica* Trev., *C. calcitraba* L. К подроду *Tetramorphaea* (DC.) Czer. относится 1 вид (*C. belangeriana* (DC.) Steapf.). Таким образом, род *Centaurea* представлен 21 подродом [2, 3].

Химически род *Centaurea* L. мало изучен, данные о химическом составе большинства видов этого рода неполные.

Среда низкомолекулярных биологически активных соединений из рода представлена веществами, относящимися к трем классам: полиацетиленовые соединения, флавоноиды, сесквитерпеновые лактоны.

В результате интенсивных исследований последних лет в области химии природных соединений было обнаружено присутствие в некоторых видах различного типа полинепредельных соединений, содержащих в своей молекуле полиацетиленовые, винилацетиленовые системы связей. Природными полиацетиленами (полиинами) называют соединения, содержащие в своей структуре две или более тройные связи. В широком смысле полиацетилены — соединения, содержащие хотя бы одну тройную связь, и биогенетически происходящие из полиацетиленовых предшественников.

Полиацетиленовые соединения, встречающиеся в растениях, представляют собой относительно неполярные соединения (углеводороды, окиси, спирты, ацетаты, альдегиды, кетоны, эфиры кислот и др.). Все без исключения они имеют неразветвленную углеродную структуру с различной степенью ненасыщенности — от ен-диинной до ен-пентаиновой. Длина цепи колеблется от 9 до 18 углеродных атомов, преобладающими среди них являются соединения  $C_{13}$  и  $C_{17}$ .

21 ациклическое ацетиленовое соединение  $C_{18}$ – $C_{14}$  было выделено и изучено из растений рода *Centaurea* и 18 ациклических ацетиленовых соединений, также обнаружены хлорсодержащие полиацетиленовые соединения.

Спектр биологической активности некоторых полиацетиленов, выделенных из высших растений, сейчас достаточно хорошо исследован. Они, как показывают данные различных авторов, являются сильными фотосенсибилизаторами, проявляют противовоспалительную, антикоагулянтную, антибактериальную, противотуберкулезную, противогрибковую, противовирусную, нейрозащитную и нейротоксическую активности. Поэтому полиацетилены, несомненно, представляют интерес для фармации и медицины.

У всех изучаемых представителей рода *Centaurea* обнаружены главным образом фенольные соединения (флавоноиды, кумарины, фенолокислоты и дубильные вещества) [12]. Флавоноиды обладают выраженными антиаллергическими, антиканцерогенными, противовоспалительными и антивирусными свойствами [12, 13]. Разнообразная биологическая активность флавоноидов обусловлена наличием в их молекулах реактивных гидроксильных и карбонильных групп. Превращаясь в биологических системах в различные хиноны, флавоноиды могут взаимодействовать со специфическими функциональными группами белков-ферментов, изменяя их третичную структуру и каталитические свойства.

Основными флавоноидами рода *Centaurea* являются флавоны (апигенин, лютеолин, гиспидулин, скутелляреин, эцупаторин и др.) и их производные. Для некоторых видов характерны флавонолы (кверцетин и его гликозиды, кемпферол) и их производные [14] (см табл.).

Т а б л и ц а

Состав флавоноидов в различных видах рода *Centaurea*

Наименование соединения	Виды васильков	Литературные ссылки
1	2	3
Апигенин (5,7,4-триоксифлавоны)	<i>C. ciscaucasica</i> Sons., <i>C. cyanus</i> L., <i>C. dealbata</i> Willd., <i>C. declinata</i> Bieb., <i>C. depressa</i> Bieb., <i>C. iberica</i> Trev. Ex Spreng., <i>C. jacea</i> L., <i>C. maroccana</i> Ball., <i>C. pseudophrygia</i> Dobrocs., <i>C. ruthenica</i> Lam, <i>C. tougourensis</i> Boiss. & Reut.	[15, 16]
Кемпферол (3,5,7,4-тетраоксифлавоны)	<i>C. cyanus</i> L., <i>C. depressa</i> Bieb., <i>C. iberica</i> Spreng.	[15, 17]
Сальвигенин (5-гидрокси-6,7,4'-триметоксифлавоны)	<i>C. pseudomaculosa</i> Dobrocz., <i>C. argute</i> , <i>C. jacea</i> L., <i>C. tougourensis</i> Boiss. & Reut., <i>C. behen</i> , <i>C. napifolia</i> , <i>C. scabiosa</i>	[17]
Кверцетин (3,5,7,3,4-пентаоксифлавоны)	<i>C. rupestris</i> L., <i>C. cheiranthifolia</i> Willd., <i>C. cyanus</i> L., <i>C. depressa</i> Bieb., <i>C. iberica</i> Spreng, <i>C. napifolia</i> L., <i>C. pseudophrygia</i> C.A. Mey, <i>C. ruthenica</i> Lam.	[16–18]

1	2	3
Гиспидулин (3-глюкозид-3,5,7,3,4- пентаоксифлавои)	<i>C. arguta</i> Ness, <i>C. cyanus</i> L., <i>C. maroccana</i> L., <i>C. melitensis</i> L., <i>C. napifolia</i> L., <i>C. pseudophrygia</i> C.A. Mey, <i>C. ruthenica</i> Lam.	[17, 18]
Лютеолин (5,7,3,4-тетраоксифлавои)	<i>C. ciscaucasica</i> Sosn., <i>C. cyanus</i> L., <i>C. dealbata</i> Willd., <i>C. declinata</i> Bieb., <i>C. iberica</i> Spreng, <i>C. pseudophrygia</i> C.A. Mey, <i>C. ruthenica</i> Lam.	[15, 19]
Скутеллярин (4',5,6-тригидрокси- 7-О-глюкозид флавои)	<i>C. dealbata</i> Willd., <i>C. depressa</i> Bieb., <i>C. iberica</i> Spreng, <i>C. scabiosa</i> L., <i>C. calcitrapa</i> L.	[19]
Яцеозидин (5,7,4-триокси-6,4- диметоксифлавои)	<i>C. arguta</i> Ness, <i>C. salicifolia</i> M. Bieb., <i>C. pullata</i> L., <i>C. calcitrata</i> L.	[20]

Практически все исследованные растения этого рода содержат сесквитерпеновые лактоны. Так, в монографии К.С. Рыбалко [21] упоминается 23 сесквитерпеновых лактона из растений рода *Centaurea*. Монография А.Д. Кагарлицкого и С.М. Адекенова [22] включает уже 43 соединения. И количество выделенных сесквитерпеновых лактонов из видов васильков постоянно растет. Так, в обзоре М. Bruno (2013) сообщается о выделении более 200 сесквитерпеновых лактонов, из них большую часть составляют гваянские [23].

Лактоны, выделенные из васильков, в основном, — это нелинейные по расположению лактонного цикла в молекуле. Исключение составляют три гермакранолида: артемизиолин, С-15-ацетил-артемизиолин и скабиолид, которые относятся к линейному ряду. В большинстве структур экзометиленовая группа сопряжена с карбонилем  $\gamma$ -лактона. Типичными заместителями в структурах сесквитерпеноидов являются кето-, гидроксильные и сложноэфирные группы. Известны соединения, выделенные из *C. glastifolia* L. и *C. hermannii* F. Hermann, в строении которых присутствует гидропероксигруппа [23]. В *Centaurea clementei* Boiss. ex DC., *C. canariensis* Brouss. var. *Subexpinnata* Burch. обнаружены гваянолиды, содержащие в лактонной функции оксетановый цикл. Встречаются лактоны, имеющие в своем строении хлор в виде хлоргидриновой функции.

Также изучены сесквитерпеновые лактоны в растениях *Centaurea solstitialis* ssp. [24, 25], *Centaurea sessilis*, *Centaurea armena* [26, 27], *Centaurea musimomum* [28], *Centaurea spinosa* [29] и *Centaurea scabiosa* [30].

Из других природных соединений, обнаруженных в надземной части видов рода *Centaurea*, можно назвать углеводы, полиацетиленовые соединения, аскорбиновую кислоту, каротиноиды, липиды, стероиды, эфирные масла, каучук [12]. Наличие алколоидов отмечено для таких видов, как *C. aggregata* L., *C. behen* L., *C. cyanus* L., *C. scabiosa* L., *C. depressa* Bieb. и других, однако компонентный состав алколоидов практически не изучался [12].

Сапонины также обнаружены в надземной части многих видов рода *Centaurea*. Например, в надземной части *C. solstitialis* L., *C. pseudomaculosa* Dobrocs. идентифицирован таракастерол, в *C. behen* — таракастерол и его производные, в *C. calcitrapa* L. и *C. scabiosa* —  $\alpha$  и  $\beta$ -амирины.

Из липофильных извлечений некоторых представителей этого рода (*C. scabiosa*, *C. americana* и др.) были выделены лигнаны дибензилбутиролактона (арктигенин, матаирезинол, матаирезинозид, 17-(S)-гидроксиарктигенин) [31].

В университете Selcuk (Турция) в научной лаборатории факультета биологии проведены изучения антиоксидантной активности *Centaurea urvillei* subsp. Hayekiana. Проведен анализ жирных кислот, в результате идентифицировано 32 соединения. Масло *C. urvillei* охарактеризовано высоким количеством С 18:2<sub>6</sub> (линолевая кислота) и С 18:1<sub>9</sub> (олеиновая кислота). *C. urvillei* может быть использован как источник натуральных антиоксидантов и линолевой кислоты в медицине и пищевой промышленности [32].

Также были проведены исследования экстрактов, полученных из надземных частей восьми видов *Centaurea* (*C. calolepis*, *C. cariensis* subsp. *Maculiceps*, *C. cariensis* subsp. *Miclepis*, *C. hierapolitana*, *C. cadmea*, *C. ensiformis*, *C. depressa* и *C. urvillei* subsp. *Urvillei*). Установлено, что концентрация полифенолов в данных видах варьирует от 43,44–120,90 мгГАЕ/л [33]. Экстракт корней *Centaurea behens*, содержащий фенольные соединения, показал значительное антиоксидантное действие [34].

Установлен полный фенольный состав пяти видов рода *Centaurea* (*C. stenolepis*, *C. kilaea*, *C. cuneifolia*, *C. iberica*, *C. solstitialis*) [35]. Данные вещества показали среднюю активность против *Pseudomonas aeruginosa* (MIC: 312 µg/ml), *Candida albicans* (MIC: 312 µg/ml), *Staphylococcus aureus* (MIC: 625 µg/ml) [35]. Фенольные соединения из эндема *Centaurea kilaea* Boiss. показали антипролиферативную активность против человеческих опухолевых клеточных линий [36].

М.С. Ларькиной [37] изучена характеристика полисахаридных комплексов *Centaurea scabiosa* L. и *Centaurea pseudomaculosa* Dobroc. Мономерными единицами полисахаридных комплексов обоих видов являются остатки D-галактурановой кислоты, L-рамнозы, D-ксилозы, D-маннозы, D-глюкозы и D-галактозы. Из водорастворимых полисахаридов *C. scabiosa* методом ионообменной хроматографии выделены три полисахаридные фракции (с молекулярными массами 667, 722 и 1027 кДа), мономерными единицами которых являются D-галактурановая кислота, L-рамноза, D-галактоза, D-ксилоза и D-глюкоза [37]. Методом хроматографии на бумаге в 40 и 70 % этанольных экстрактах из наземной части *Centaurea scabiosa* обнаружены кофейная, феруловая, хлорогеновая, *n*-кумаровая, коричная и салициловая кислоты [38].

#### Заключение

Таким образом, виды рода *Centaurea* представляют интерес в качестве источников сырья, содержащего биологически активные природные соединения.

В результате анализа варибельности флавоноидов, сесквитерпеновых лактонов, полисахаридов и других биологически активных веществ рода *Василек* установлено, что «флавоноидные профили» наиболее видоспецифичны, а сесквитерпеновые лактоны могут служить дополнительным таксономическим признаком на уровне подродов и секций данного рода.

Для формирования карты распределения биологически активных соединений в качестве хемотаксономических маркеров необходимы более подробные исследования.

#### Список литературы

- 1 Сиднева О.В. Хемотаксономическое исследование видов секции *Cenantrum* Koch рода *Astragalus* L. (*Fabaceae* Lindl.) Сибири: автореф. дис. ... канд. наук / О.В. Сиднева. — Новосибирск, 2006. — 24 с.
- 2 Флора Казахстана. — Т. 9. — Алма-Ата: Наука, 1966. — С. 382–386.
- 3 Криворотов С.Б. Пособие по систематике Цветковых растений / С.Б. Криворотов, Н.А. Сионова. — Краснодар: КубГАУ, 2012. — 42 с.
- 4 Воронкова М.С. Вторичные метаболиты азиатских видов рода *Bistorta* (L.) Scop. (*Polygonaceae*) в связи с хемотаксономией и практическим использованием: автореф дис. ... канд. наук / М.С. Воронкова. — Новосибирск, 2006. — 22 с.
- 5 Дармограй С.В. К хемотаксономическому изучению некоторых видов растений семейства гвоздичных (*Caryophyllaceae* Juss.), принадлежащих к различным его подсемействам / С.В. Дармограй, Н.С. Ерофеева, А.С. Филиппова, Г.В. Дубоделова, В.А. Морозова, В.Н. Дармограй // Междунар. журн. прикл. и фундамент. исслед. — 2017. — № 1. — С. 287–290.
- 6 Храмова Е.П. Хемотаксономическое исследование сибирских видов рода *Pentaphylloides* Hill / Е.П. Храмова // Turczaninowia. — 2013. — Т. 16, № 4. — С. 55–62. <http://dx.doi.org/10.14258/turczaninowia.16.4.10>
- 7 Федоров А.А. Хемосистематика, ее проблемы и практическое значение / А.А. Федоров, М.Г. Пименов // Растительные ресурсы. — 1967. — Т. 3, Вып. 1. — С. 3–16.
- 8 Байтенов М.С. Флора Казахстана. — Т. 2. Родовой комплекс флоры / М.С. Байтенов. — Алматы: Ғылым, 2001. — 280 с.
- 9 Определитель растений Средней Азии (критический конспект флоры). — Ташкент: ФАН, 1993. — Т. 10. — С. 404–414.
- 10 Немирова Е.С. Обзор видов рода *Centaurea* L. (*Asteraceae* Juss.) флоры центральной части Европейской России / Е.С. Немирова, Н.А. Гусева // Вестн. МГОУ. Сер. Естественные науки. — 2016. — № 2. — С. 54–64.
- 11 Клоков М.В. Род *Centaurea* — Василек / М.В. Клоков, Н.Н. Цвелев // Флора СССР. — М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1963. — Т. 28. — С. 370–579.
- 12 Растительные ресурсы России: дикорастущие цветковые растения, их компонентный состав и биологическая активность. — Т. 5. Семейство *Asteraceae* (*Compositae*). — СПб.: КМК, 2013. — 312 с.
- 13 Федосеева Г.М. Фитохимический анализ растительного сырья, содержащего флавоноиды / Г.М. Федосеева, В.М. Минович, Е.Г. Горячкина, М.В. Переломова. — Иркутск: ИГМУ, 2009. — 67 с.
- 14 Karamenderes C. Total phenolic contents, free radical scavenging activities and inhibitory effects on the activation of NF-kappa B of eight *Centaurea* L. species / C. Karamenderes, S. Konyalioglu, S. Khan, A. Ikhlas // Phytotherapy. — 2001. — Vol. 21, No. 5. — P. 488–491.
- 15 Kaij-A-Kamb M. Chemical and biological activity of the genus *Centaurea* / M. Kaij-A-Kamb, M. Amoros, L. Girre // Pharmaceutica Acta Helvetica. — 1992. — № 67. — P. 178–188.
- 16 Mishio T. Yellow flavonoids in *Centaurea ruthenica* as flower pigments / T. Mishio, T. Honma, T. Iwashina // Biochemical Systematics and Ecology. — 2006. — No. 34. — P. 180–184.

- 17 Ларькина М.С. Фенольные соединения видов рода *Centaurea* мировой флоры (обзор) / М.С. Ларькина, Т.В. Кадырова, Е.В. Ермилова // Химия растит. сырья. — 2011. — № 4. — С. 7–14.
- 18 Akkal S. Flavonoid aglycones from *Centaurea napifolia* / S. Akkal, F. Benayache, K. Medjroubi // Химия природных соединений. — 2003. — № 2. — С. 165, 166.
- 19 Бандюкова В.А. Флавоноиды *Centaurea depressa* / В.А. Бандюкова, Х.Х. Далматов, Х.И. Алимов // Химия природных соединений. — 1969. — № 4. — С. 324, 325.
- 20 Medjroubi K. Flavonoids of the aerial part of *Centaurea pullata* / K. Medjroubi, S. Mezhouol, F. Benayache, E. Sequin, F. Tillequin // Chemistry of natural compounds. — 2005. — № 2. — С. 180–182.
- 21 Рыбалко К.С. Перспективы выявления растений, содержащих сесквитерпеновые лактоны. Растения трибы *Centaureinae* Hoffm. сем. *Asteraceae* Dum. / К.С. Рыбалко, Д.А. Пакалн, Р.И. Евстратова, А.И. Шретер // Растительные ресурсы. — 1975. — Т. 11, Вып. 1 — С. 131–144.
- 22 Кагарлицкий А.Д. Сесквитерпеновые лактоны растений Центрального Казахстана / А.Д. Кагарлицкий, С.М. Адекенов, А.Н. Куприянов. — Алма-Ата: Наука, 1987. — 240 с.
- 23 Bruno M. Sesquiterpenoids in subtribe *Centaureinae* (Cass.) Dumort (tribe *Cardueae*, *Asteraceae*): Distribution, <sup>13</sup>C NMR spectral data and biological properties / M. Bruno, S. Bancheva, S. Rosselli, A. Maggio // Phytochemistry. — 2013. — No. 95. — P. 13–95.
- 24 Gurbuz I. Evaluation of the antiulcerogenic effect of the sesquiterpene lactones from *Centaurea solstitialis* ssp. *solstitialis* by using various in vivo and biochemical techniques / I. Gurbuz, E. Yesilada // Journal of Ethnopharmacology. — 2007. — No. 112. — P. 284–295.
- 25 Yesilada E. Isolation of anti-ulcerogenic sesquiterpene lactones from *Centaurea solstitialis* L. ssp. *Solstitialis* through bioassay-guided fractionation procedures in rats / E. Yesilada, I. Guerbuez, E. Bedir, I. Tatli, I.A. Khan // Journal of Ethnopharmacology. — 2004. — No. 95. — P. 213–219.
- 26 Yayli N. Composition and antimicrobial activity of essential oils from *Centaurea sessilis* and *Centaurea armena* / N. Yayli, A. Yasara, C. Gulec, A. Usta // Phytochemistry. — 2005. — No. 66. — P. 1741–1745.
- 27 Koukoulitsa E. Bioactive sesquiterpene lactones from *Centaurea* species and their cytotoxic/cytostatic activity against human cell lines in vitro / E. Koukoulitsa, H. Skaltsa, A. Karioti, C. Demetzos, K. Dimas // Planta Medica. — 2002. — No. 68. — P. 649–652.
- 28 Medjroubi K. Sesquiterpene lactons from *Centaurea musimomum*. Antiplasmodial and cytotoxic activities / K. Medjroubi, F. Benayache, J. Bermejo // Fitoterapia. — 2005. — No. 76. — P. 744–746.
- 29 Saroglou V. Sesquiterpene lactons from *Centaurea spinosa* and their antibacterial and cytotoxic activities / V. Saroglou, A. Karioti, C. Demetzos, K. Dimas, H. Skaltsa // J. Nat. Prod. — 2005. — No. 68. — P. 1404–1407.
- 30 Краснов Е.А. Выделение гроссгемина из сибирской популяции *Centaurea scabiosa* / Е.А. Краснов, В.А. Ралдугин, Т.В. Кадырова, И.П. Каминский // Химия природных соединений. — 2006. — № 4. — С. 397.
- 31 Ларькина М.С. Фенольные соединения видов рода *Centaurea* мировой флоры (обзор) / М.С. Ларькина, Т.В. Кадырова, Е.В. Ермилова // Химия растительного сырья. — 2011. — № 4. — С. 7–14.
- 32 Zengin G. Antioxidant Properties of Methanolic Extract and Fatty Acid Composition of *Centaurea urvillei* DC. subsp. *Hayekiana* Wagenitz / G. Zengin, A. Aktumsek, G.O. Guler, Y.S. Cakmak, E. Yildiztugay // Records of Natural Products. — 2011. — Vol. 5, No. 2. — P. 123–132.
- 33 Karamenderes C. Total phenolic contents, free radical scavenging activities and inhibitory effects on the activation of NF-kappa B of eight *Centaurea* L. species / C. Karamenderes, S. Konyalioglu, S. Khan, I.A. Khan // Phytother. Res. — 2007. — Vol. 21. — P. 488–491.
- 34 Chougule P. In-Vitro Antioxidant Activity of Ethanolic Extract of *Centaurea behen* / P. Chougule, R. Pawar, D. Limaye, Y. M. Joshi, V. Kadam // Journal of Applied Pharmaceutical Science. — 2012. — No. 2–4. — P. 106–110.
- 35 Şen A. In vitro evaluation of antioxidant and antimicrobial activities of some *Centaurea* L. species / A. Şen, L. Bitiş, S. Birteksöz-Tan, G. Bulut // Marmara Pharmaceutical Journal. — 2013. — № 17. — P. 42–45.
- 36 Sen A. In vitro Antiproliferative Activity of Endemic *Centaurea kilaea* Boiss. against Human Tumor Cell Lines / A. Sen, S.T. Ozbas, J. Akbuga, L. Biti // MUSBED. — 2015. — No. 5 (3). — P. 149–153.
- 37 Ларькина М.С. Характеристика полисахаридных комплексов василька шероховатого (*Centaurea scabiosa* L.) и василька ложнопятнистого (*Centaurea pseudomaculosa* Dobroc.) / М.С. Ларькина, С.В. Кривошеков, А.М. Гурьев, Т.В. Кадырова, Е.В. Ермилова, В.В. Коцерубская, М.С. Юсубов // Химия растительного сырья. — 2016. — № 2. — С. 19–24.
- 38 Ларькина М.С. Изучение динамики накопления фенолкарбоновых кислот в надземной части василька шероховатого / М.С. Ларькина, Т.В. Кадырова, Е.В. Ермилова // Химия растительного сырья. — 2008. — № 3. — С. 71–74.

Г.К. Асанова, А.Ш. Додонова, В. Пуш

## ***Centaurea* L. тұқымынан өсімдіктердің хемотаксономиялық маркерлерін анықтау**

Өсімдіктерді зерттеудің хемотаксономиялық әдістерін қолдану жақын туысқан өсімдіктердің тұқымдары мен түрлерін анықтауға көмектеседі. Хемотаксономия әсіресе морфологиялық белгілердің үлкен өзгергіштігімен, жүйелі түрде сәйкестендіруді және нақтылауды қиындататын өсімдіктердің таксондарының жүйелі жас топтары үшін пайдалы. Мақалада *Centaurea* L. тұқымындағы өсімдіктердегі биологиялық белсенді қосылыстардың әртүрлі топтарының құрамына талдау жасалған. Флавоноидтардың, сесквитерпендік лактондардың, полисахаридтердің және *Centaurea* тектес басқа да

биологиялық белсенді заттардың өзгергіштігін талдау нәтижесінде «флавоноид профильдерінің» түр ерекшелігі анықталған, ал сесквитерпендік лактондар субгенус пен осы типтегі секциялар деңгейінде қосымша таксономиялық белгі бола алады. Хемотаксономиялық маркерлер ретінде биологиялық белсенді қосылыстардың таралу картасын қалыптастыру үшін егжей-тегжейлі зерттеулер қажет.

*Кілт сөздер:* хемотаксономия, хемотаксономиялық маркерлер, *Centaurea* L. түрі, биологиялық белсенді қосылыстар, флавоноидтар, сесквитерпен лактондары.

G.K. Asanova, A.Sh. Dodonova, W. Push

## Identification of chemotaxonomic plant markers from the genus *Centaurea* L.

The use of chemotaxonomic methods for studying plants allows you to help identify the ancestral and species affiliation of closely related plants. Chemotaxonomy is especially useful for systematically young groups of plant taxa, characterized by great variability in morphological features, difficulty in identifying and clarifying systematic affiliation. The article analyses the content of various groups of biologically active compounds in plants of the genus *Centaurea* L. to find the most convenient chemotaxonomic markers. As a result of the analysis of the variability of flavonoids, sesquiterpene lactones, polysaccharides and other biologically active substances of the genus *Centaurea*, it was found that «flavonoid profiles» are most species-specific, and sesquiterpene lactones can serve as an additional taxonomic feature at the level of subgenera and sections of this genus. More detailed studies are needed to map the distribution of biologically active compounds as chemotaxonomic markers.

*Keywords:* chemotaxonomics, chemotaxonomic markers, genus *Centaurea* L., biological active compounds, flavonoids, sesquiterpene lactones.

### References

- 1 Sidneva, O.V. (2006). Khemotaksonomicheskoe issledovanie vidov seksiji *Cenantrum* Koch roda *Astragalus* L. (*Fabaceae* Lindl.) Sibiri [Chemotaxonomic study of species from section *Cenantrum* Koch of genus *Astragalus* L. (*Fabaceae* Lindl.) of Siberia]. *Candidate's thesis*. Novosibirsk [in Russian].
- 2 *Flora Kazakhstana [Flora of Kazakhstan]*. (1966). (Vol. 9). Alma-Ata: Nauka [in Russian].
- 3 Krivorotov, S.B., & Sionova, N.A. (2012). *Posobie po sistematike Tsvetkovykh rastenii [Guide for systematic of flower plants]*. Krasnodar: KubGSU [in Russian].
- 4 Voronkova, M.S. (2006). Vtorichnye metabolity aziatskikh vidov roda *Bistorta* (L.) Scop. (*Polygonaceae*) v sviazi s khemotaksonomie i prakticheskim ispolzovaniem [Secondary metabolites of asian species of genus *Bistorta* (L.) Scop. (*Polygonaceae*) according with chemotaxonomics and practical use]. *Candidate's thesis*. Novosibirsk [in Russian].
- 5 Darmogray, S.V., Erofeeva, N.S., Filippova, A.S., Dubodelova, G.V., Morosova, V.A., & Darmogray, V.N. (2017). K khemotaksonomicheskomu izucheniiu nekotorykh vidov rastenii semeistva hvozdichnykh (*Saryophyllaceae* Juss.), prinadlezhashchikh k razlichnym eho podsemeistvam [To the chemotaxonomic study of some species of plants of the clove family (*Caryophyllaceae* Juss.), belonging to its various subfamilies]. *Mezhdunarodnyi zhurnal prikladnykh i fundamentalnykh issledovaniy — International Journal of applied and fundamental study*, 1, 287–290 [in Russian].
- 6 Khranova, E.P. Khemotaksonomicheskoe issledovanie sibirskikh vidov roda *Pentaphylloides* Hill [Chemotaxonomic study of Siberian species of the genus *Pentaphylloides* Hill]. *Turczaninowia*, 16(4), 55–62 [in Russian]. <http://dx.doi.org/10.14258/turczaninowia.16.4.10>.
- 7 Fedorov, A.A. & Pimenov, M.G. (1967). Khemosistematika, ee problemy i prakticheskoe znachenie [Chemosystematics, their problems and practical uses]. *Rastitelnye resursy — Plant resources*, 3, 1, 3–16 [in Russian].
- 8 Baitenov, M.S. (2001). *Flora Kazakhstana. T. 2. Rodovoi kompleks flory [Flora of Kazakhstan. Vol. 2. Genus complex of flora]*. Almaty: Hylm [in Russian].
- 9 *Opredelitel rastenii Srednei Azii (kriticheskii konspekt flory) [Determinant of plants in Central Asia (critical concept of flora)]*. (1993). Tashkent: FAN, 10, 404–414 [in Russian].
- 10 Nemirova, E.S., & Guseva, N.A. (2016). Obzor vidov roda *Centaurea* L. (*Asteraceae* Juss.) flory tsentralnoi chasti Evropeiskoi Rossii [Overview of species of the genus *Centaurea* L. (*Asteraceae* Juss.) flora of the central part of European Russia]. *Vestnik MGOU. Seriya Estestvennye nauki — Bulletin of MSOU. Series natural science*, 2, 54–64 [in Russian].
- 11 Klovov, M.V. & Cvelev N.N. (1963). Rod *Centaurea*-Vasilek [Genus *Centaurea* — Cornflower]. *Flora SSSR — Flora of USSR*. Moscow-Leningrad: Izdatelstvo AS of USSR, 28, 370–379 [in Russian].
- 12 *Rastitelnye resursy Rossii: dikorastushchie tsvetkovye rasteniia, ikh komponentnyi sostav i biolohicheskaiia aktivnost. — T. 5. Semeistvo Asteraceae (Compositae) [Plant resources of Russia: wild flowering plants, their component composition and biological activity. T. 5. Family Asteraceae (Compositae)]*. (2013). Saint Petersburg [in Russian].
- 13 Fedoseyeva, G.M., Mirovich, V.M., Goryachkina, E.G. & Perelomova, M.V. (2009). *Fitokhimicheskii analiz rastitelnoho syria, soderzhashcheho flavonoidy [Phytochemical analysis of raw materials containing flavonoids]*. Irkutsk [in Russian].
- 14 Karamenderes, C., Konyalioglu, S., Khan, S. & Ikhlas, A. (2001). Total phenolic contents, free radical scavenging activities and inhibitory effects on the activation of NF-kappa B of eight *Centaurea* L. species. *Phytotherapy*, 21, 5, 488–491.

- 15 Kaij-A-Kamb, M., Amoros, M. & Girre, L. (1992). Chemical and biological activity of the genus *Centaurea*. *Pharmaceutica Acta Helvetica*, 67, 178–188.
- 16 Mishio, T., Honma, T. & Iwashina, T. (2006). Yellow flavonoids in *Centaurea ruthenica* as flower pigments. *Biochemical Systematics and Ecology*, 34, 180–184.
- 17 Larkina, M.S., Kadyrova, T.V. & Ermilova, M.S. (2011). Fenolnye soedineniia vidov roda *Centaurea* mirovoi flory (obzor) [Phenolic compounds of species of the genus *Centaurea* world flora (overview)]. *Khimiia rastitelnoho syria — Chemistry of Plant Materials*, 4, 7–14 [in Russian].
- 18 Akkal, S., Benayache, F. & Medjroubi, K. (2003). Flavonoid aglycones from *Centaurea napifolia*. *Khimiia prirodnykh soedinenii — Chemistry of Natural Compounds*, 2, 165–166.
- 19 Bandyukova, V.A., Dalmatov, Kh.Kh., & Alimov, Kh.I. (1969). Flavonoidy *Centaurea depressa* [Flavonoids from *Centaurea depressa*]. *Khimiia prirodnykh soedinenii — Chemistry of Natural Compounds*, 4, 324–325 [in Russian].
- 20 Medjroubi, K., Mezhouol, S., Benayache, F., Sequin, E. & Tillequin F. (2005). Flavonoids of the aerial part of *Centaurea pullata*. *Khimiia prirodnykh soedinenii — Chemistry of Natural Compounds*, 2, 180–182.
- 21 Rybalko, K.S., Pakaln, D.A., Evstratov, R.I. & Shreter, A.I. (1975). Perspektivy vyiavlennii rastenii, sodержashchikh seskviterpenovye laktony. Rasteniia triby *Sentaureinaeo* Hoffm. sem. *Asteraceae* Dum. [Prospects for detecting plants containing sesquiterpene lactones. Plants of the tribe *Centaureinaeo* Hoffm. family *Asteraceae* Dum.]. *Rastitelnye resursy — Plant Resources*, 11(1), 131–144 [in Russian].
- 22 Kagarlickij, A.D., Adekenov, S.M., & Kupriyanov, A.N. (1987). *Seskviterpenovye laktony rastenii Tsentralnogo Kazakhstana* [Sesquiterpene lactones of plants of the Central Kazakhstan]. Alma-Ata: Nauka [in Russian].
- 23 Bruno, M., Bancheva, S., Rosselli, S. & Maggio, A. (2013). Sesquiterpenoids in subtribe *Centaureinae* (Cass.) Dumort (tribe *Cardueae*, *Asteraceae*): Distribution, <sup>13</sup>C NMR spectral data and biological properties. *Phytochemistry*, 95, 13–95.
- 24 Gurbuz, I., & Yesilada E. (2007). Evaluation of the antiulcerogenic effect of the sesquiterpene lactones from *Centaurea solstitialis* ssp. *solstitialis* by using various in vivo and biochemical techniques. *Journal of Ethnopharmacology*, 112, 284–295.
- 25 Yesilada, E., Guerbuez, I., Bedir, E., Tatli, I., & Khan, I.A. (2004). Isolation of anti-ulcerogenic sesquiterpene lactones from *Centaurea solstitialis* L. ssp. *Solstitialis* through bioassay-guided fractionation procedures in rats. *Journal of Ethnopharmacology*, 95, 213–219.
- 26 Yayli, N., Yasara, A., Gulec, C., & Usta, A. (2005). Composition and antimicrobial activity of essential oils from *Centaurea sessilis* and *Centaurea armena*. *Phytochemistry*, 66, 1741–1745.
- 27 Koukoulitsa, E., Skaltsa, H., Karioti, A., Demetzos, C., & Dimas, K. (2002). Bioactive sesquiterpene lactones from *Centaurea* species and their cytotoxic/cytostatic activity against human cell lines in vitro. *Planta Medica*, 68, 649–652.
- 28 Medjroubi, K., Benayache, F., Bermejo, J. (2005). Sesquiterpene lactons from *Centaurea musimomum*. Antiplasmodial and cytotoxic activities. *Fitoterapia*, 76, 744–746.
- 29 Saroglou, V., Karioti, A., Demetzos, C., Dimas, K. & Skaltsa, H. (2005). Sesquiterpene lactons from *Centaurea spinosa* and their antibacterial and cytotoxic activities. *J. Nat. Prod.*, 68, 1404–1410.
- 30 Krasnov, E.A., Raldugin, V.A., Kadyrova, T.V. & Kaminskij, I.P. (2006). Vydelenie hrosshemina iz sibirskoi populiatsii *Centaurea scabiosa* [Isolation of grossgemine from Siberian population of *Centaurea scabiosa*]. *Khimiia prirodnykh soedinenii — Chemistry of Natural Compounds*, 4, 397 [in Russian].
- 31 Larkina, M.S., Kadyrova, T.V., & Ermilova, E.V. (2011). Fenolnye soedineniia vidov roda *Centaurea* mirovoi flory (obzor) [Fenolic compounds of species from genus *Centaurea* of the world flora (review)]. *Khimiia prirodnykh soedinenii — Chemistry of Natural Compounds*, 4, 7–14 [in Russian].
- 32 Zengin, G., Aktumsek, A., Guler, G.O., Cakmak, Y.S., & Yildiztugay, E. (2011). Antioxidant Properties of Methanolic Extract and Fatty Acid Composition of *Centaurea urvillei* DC. subsp. *Hayekiana* Wagenitz. *Records of Natural Products*, 5 (2), 123–132.
- 33 Karamenderes, C., Konyalioglu, S., Khan, S. & Khan, I.A. (2007). Total phenolic contents, free radical scavenging activities and inhibitory effects on the activation of NF-kappa B of eight *Centaurea* L. species. *Phytother. Res.*, 21, 488–491.
- 34 Chougule, P., Pawar, R., Limaye, D., Joshi, Y.M., & Kadam, V. (2012). In-Vitro Antioxidant Activity of Ethanolic Extract of *Centaurea behen*. *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, 2–4, 106–110.
- 35 Şen, A., Bitiş, L., Birteksöz-Tan, S. & Bulut, G. (2013). In vitro evaluation of antioxidant and antimicrobial activities of some *Centaurea* L. species. *Marmara Pharmaceutical Journal*, 17, 42–45.
- 36 Sen, A., Ozbas, S.T., Akbuga, J. & Biti, L. (2015). In vitro Antiproliferative Activity of Endemic *Centaurea kilaea* Boiss. against Human Tumor Cell Lines. *MÜSBED*, 5 (3), 149–153.
- 37 Larkina, M.S., Krivoshechekov, S.V., Gur'ev, A.M., Kadyrova, T.V., Ermilova, E.V., Kocerubskaya, V.V., & Yusubov, M.S. (2016). Kharakteristika polisakharidnykh kompleksov vasilka sherohovatoho (*Centaurea scabiosa* L.) i vasilka lozhnopiatnistoho (*Centaurea pseudomaculosa* Dobroc.) [Characteristics of polysaccharide complexes of rough cornflower (*Centaurea scabiosa* L.) and pseudo-spotted cornflower (*Centaurea pseudomaculosa* Dobroc.)]. *Khimiia rastitelnoho syria — Chemistry of Plant Materials*, 2, 19–24 [in Russian].
- 38 Larkina, M.S., Kadyrova, T.V. & Ermilova, E.V. (2008). Izuchenie dinamiki nakopleniia fenolkarbonovykh kislot v nadzemnoi chasti vasilka sherokhovatoho [Study of the dynamics of the accumulation of phenolcarboxylic acids in the aerial part of the rough cornflower]. *Khimiia rastitelnoho syria — Chemistry of Plant Materials*, 2, 71–74 [in Russian].