

## Изучение возможности применения ИК-спектроскопии для идентификации сырья валериан сомнительной и волжской

О. А. Колосова, О. В. Тринеева✉

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет» (ВГУ), 394006, Россия, г. Воронеж, Университетская площадь, д. 1

✉ Контактное лицо: Тринеева Ольга Валерьевна. E-mail: trineevaov@mail.ru

ORCID: О. А. Колосова – <https://orcid.org/0000-0002-3671-5396>; О. В. Тринеева – <https://orcid.org/0000-0002-1421-5067>.

Статья поступила: 08.11.2021

Статья принята в печать: 16.08.2022

Статья опубликована: 25.08.2022

### Резюме

**Введение.** ИК-спектроскопия в последнее время все чаще используется для выявления различных групп биологически активных веществ (БАВ) в растительных объектах. Известно, что растения способны накапливать разные БАВ. В настоящее время отсутствует достоверная, полная и доступная база ИК-спектров лекарственного растительного сырья (ЛРС), имеющего многокомпонентный состав, необходимая для решения конкретных практических задач. Представляет интерес использование для целей идентификации ЛРС, а также дифференциальной диагностики близкородственных видов и различных сортов лекарственных растений экспресс-методов неразрушающего контроля, которые позволяют проводить анализ сырья в максимально короткое время, сохраняя возможность дальнейшей вегетации. К таким видам трудноразличимого сырья относятся от 9–14 (по разным данным) близкородственных видов растения рода *Valeriana*, входящих, согласно принятой классификации В. И. Грубова с дополнениями и изменениями В. Н. Ворошилова в сборный цикл (*V. officinalis* L.) ряда *Officinales* Grub., и характеризующихся чрезвычайно сходным составом метаболома.

**Цель.** Целью настоящего исследования являлось изучение возможности применения ИК-спектроскопии для идентификации лекарственного растительного сырья валериан сомнительной и волжской.

**Материалы и методы.** Объектами исследования служили корневища с корнями, трава валерианы волжской (*Valeriana wolgensis* Kazak.) и валерианы сомнительной (*Valeriana dudia* L.). Образцы были заготовлены в Воронежской области в 2019 г. на берегу реки Икорец в селе Средний Икорец Лискинского района и в окрестностях села Белогорье Подгоренского района. ИК-спектры были получены без предварительной пробоподготовки на приборе ИК-Фурье-спектрометр VERTEX 70 (Bruker, Германия) методом НПВО и последующей обработкой программой OMNIC или GRAMS 4/32.

**Результаты и обсуждение.** Во всех спектрах исследованных образцов обнаружены полосы поглощения, отражающие общий химический состав. Наблюдались сходные полосы поглощения, отличавшиеся лишь интенсивностью. Особенно близки между собой были спектры одноименных групп сырья (травы и корневищ с корнями) изучаемых видов валериан. В ИК-спектрах порошков изучаемого ЛРС можно выделить характерные для гидроксильных групп циклопентанпиранового скелета валепотриатов полосы поглощения: 3296–3280 см<sup>-1</sup>. Сложная полоса поглощения в области 2958–2844 см<sup>-1</sup> обусловлена валентными колебаниями многочисленных метильных и метиленовых групп. Деформационные колебания этих же групп дают характерные пики при 1751–1407 см<sup>-1</sup> и около 700 см<sup>-1</sup> (790–720 см<sup>-1</sup> – маятниковые колебания метиленовых групп). При этом среди основных БАВ данного ЛРС преобладают соединения, у которых метиленовые группы замкнуты в ненапряженные циклы, что проявляется полосами в интервале 1420–1400 см<sup>-1</sup>. Полосы поглощения в диапазоне 3296–3280 см<sup>-1</sup> на ИК-спектрах ЛРС исследуемых видов обусловлены валентными колебаниями гидроксильной группы в межмолекулярных водородных связях. На основании полученных данных были рассчитаны термодинамические характеристики выявленных связей, таких как энергия ( $E_H$ ) и длина ( $R$ ). Валепотриаты, содержащие циклопентанпирановый скелет с 5 гидроксильными группами – полигидрооксициклопентанпиран, в изучаемом ЛРС, по данным ИКС, образуют полиассоциаты с характерными частотами поглощения при 3400–3200 см<sup>-1</sup>. Выявленные в спектре специфические частоты можно считать характеристическими для определенного вида сырья валерианы и использовать их в качестве маркеров при определении подлинности и видовой принадлежности методом ИКС.

**Заключение.** Проведенные исследования показали, что с помощью метода ИК-Фурье-спектроскопии НПВО можно получить индивидуальные ИК-спектры ЛРС различных морфологических групп. Полученные данные, в целом, свидетельствуют о схожести химического состава двух близкородственных видов валериан, заготовленных на территории Воронежской области, что обосновывает, в дополнении с другими исследованиями состава метаболома, возможность их использования наряду с официальным сырьем валерианы лекарственной. Методом ИК-спектроскопии установлено образование водородных связей и их характер между молекулами БАВ в изучаемом ЛРС. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности используемого метода для экспресс-оценки подлинности ЛРС.

**Ключевые слова:** корневища с корнями, трава, валериана волжская, валериана сомнительная, ИК-спектроскопия, водородная связь, маркерные полосы поглощения

**Конфликт интересов.** Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

**Вклад авторов.** О. А. Колосова осуществлял заготовку и сушку образцов сырья, измельчение к проведению анализа. О. В. Тринеева написал текст статьи, осуществлял анализ и обработку полученных результатов.

**Для цитирования:** Колосова О. А., Тринеева О. В. Изучение возможности применения ИК-спектроскопии для идентификации сырья валериан сомнительной и волжской. *Разработка и регистрация лекарственных средств*. 2022;11(3):162–172. <https://doi.org/10.33380/2305-2066-2022-11-3-162-172>

# Studying the Possibility of Application of IR Spectroscopy for Raw Material Identification of *Valeriana wolgensis* Kazak. and *Valeriana dudia* L.

Olga A. Kolosova, Olga V. Trineeva✉

Voronezh State University, 1, Universitetskaya sq., Voronezh, 394006, Russia

✉ Corresponding author: Olga V. Trineeva. E-mail: trineevaov@mail.ru

ORCID: Olga A. Kolosova – <https://orcid.org/0000-0002-3671-5396>; Olga V. Trineeva – <https://orcid.org/0000-0002-1421-5067>.

Received: 08.11.2021

Revised: 16.08.2022

Published: 25.08.2022

## Abstract

**Introduction.** Recently, IR spectroscopy has been increasingly used to identify various groups of biologically active substances (BAS) in plant objects. It is known that plants are capable of accumulating various BAS. Currently, there is no reliable, complete and accessible database of IR spectra of medicinal plant raw materials (MPR), which has a multicomponent composition, which is necessary for solving specific practical problems. It is of interest to use express methods of non-destructive testing for the purpose of identifying medicinal plant raw materials, as well as differential diagnostics of closely related species and various varieties of medicinal plants, which allow the analysis of raw materials in the shortest possible time, while maintaining the possibility of further vegetation. These types of difficult to distinguish raw materials include 9–14 (according to various sources) closely related plant species of the genus *Valeriana*, included, according to the accepted classification of V. I. Grubov with additions and changes by V. N. Voroshilov in the collection cycle (*V. officinalis* L.) of the *Officinales* Grub. series, and are characterized by an extremely similar composition of the metabolome.

**Aim.** The purpose of this study was to study the possibility of using IR spectroscopy for the identification of MPR of *Valeriana wolgensis* Kazak. and *Valeriana dudia* L.

**Materials and methods.** The objects of the study were rhizomes with roots, grass of *Valeriana wolgensis* Kazak. and *Valeriana dudia* L. Samples were collected in the Voronezh region in 2019 on the banks of the Ikorets river in the village of Sredny Ikorets, Liskinsky district and in the vicinity of the village of Belogorye, Podgorensky district. IR spectra were obtained without preliminary sample preparation on a IR Fourier spectrometer VERTEX 70 (Bruker, Germany) by the disturbed total internal reflection method and subsequent processing with the OMNIC or GRAMS 4/32 program.

**Results and discussion.** In all spectra of the studied samples, absorption bands reflecting the general chemical composition were found. Similar absorption bands were observed, differing only in intensity. The spectra of similar groups of raw materials (herbs and rhizomes with roots) of the studied species of *Valeriana* were especially close to each other. In the IR spectra of the powders of the medicinal product under study, one can distinguish absorption bands characteristic of the hydroxyl groups of the cyclopentanepyrane skeleton of valepotriates: 3296–3280 cm<sup>-1</sup>. The complex absorption band in the region of 2958–2844 cm<sup>-1</sup> is due to stretching vibrations of numerous methyl and methylene groups. Bending vibrations of the same groups give characteristic peaks at 1751–1407 cm<sup>-1</sup> and about 700 cm<sup>-1</sup> (790–720 cm<sup>-1</sup> – pendulum vibrations of methylene groups). At the same time, among the main BAS of this medicinal product, the dominant compounds are those in which the methylene groups are closed in unstressed rings, which is manifested in bands in the range of 1420–1400 cm<sup>-1</sup>. The absorption bands in the range of 3296–3280 cm<sup>-1</sup> in the IR spectra of the medicinal product of the studied species are due to stretching vibrations of the hydroxyl group in intermolecular hydrogen bonds. Based on the data obtained, the thermodynamic characteristics of the identified bonds, such as energy ( $E_H$ ) and length ( $R$ ), were calculated. Valepotriates containing a cyclopentanepyrane skeleton with five hydroxyl groups – polyhydrooxycyclopentanepyrane, in the studied medicinal plant, according to IR data, polyassociates are formed with characteristic absorption frequencies at 3400–3200 cm<sup>-1</sup>. The specific frequencies identified in the spectrum can be considered characteristic for a certain type of raw material of *Valeriana* and can be used as markers in determining the authenticity and species by the IRS method.

**Conclusion.** The studies have shown that the IR Fourier spectroscopy of the disturbed total internal reflection can be used to obtain individual IR spectra of MPR of various morphological groups. The data obtained, in general, indicate the similarity of the chemical composition of two closely related species of valerian harvested in the Voronezh region, which, in addition to other studies of the metabolome composition, justifies the possibility of their use along with the official raw material of *Valeriana officinalis* L. The formation of hydrogen bonds and their character between BAS molecules in the studied medicinal product was established by IR spectroscopy. The results obtained indicate that the method used is promising for the rapid assessment of the medicinal product authenticity.

**Keywords:** rhizomes with roots, grass, *Valeriana wolgensis* Kazak. and *Valeriana dudia* L., IR spectroscopy, hydrogen bond, marker absorption bands

**Conflict of interest.** The authors declare that they have no obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.

**Contribution of the authors.** Olga A. Kolosova carried out the preparation and drying of samples of raw materials, grinding for analysis. Olga V. Trineeva wrote the text of the article, carried out the analysis and processing of the results.

**For citation:** Kolosova O. A., Trineeva O. V. Studying the possibility of application of IR spectroscopy for raw material identification of *Valeriana wolgensis* Kazak. and *Valeriana dudia* L. *Drug development & registration*. 2022;11(3):162–172. (In Russ.) <https://doi.org/10.33380/2305-2066-2022-11-3-162-172>

## ВВЕДЕНИЕ

Настоящий этап развития фармакогностического анализа лекарственного растительного сырья (ЛРС) требует применения современных спектральных методов. В частности, в литературе ИК-спектроскопия

в последнее время все чаще используется для выявления различных групп биологически активных веществ (БАВ) в растительных объектах [1–5]. ИКС является фундаментальным методом исследования структуры химических соединений. ИК-спектры погло-

щения, отражения или рассеяния несут чрезвычайно богатую информацию о составе и свойствах пробы. По ИК-спектру можно идентифицировать исследуемый образец, определить его основной состав, обнаружить примеси, провести фракционный или структурно-групповой анализ. Методом корреляционного анализа по ИК-спектру пробы также можно определить его физико-химические или биологические характеристики, например, всхожесть семян, калорийность пищевых продуктов, химический состав, размер гранул, плотность и т. д. В настоящее время имеются доступные базы ИК-спектров лекарственных препаратов, токсичных веществ, стероидов и других соединений, имеющих, в основном, однокомпонентный состав.

Известно, что растения способны накапливать разные БАВ. В настоящее время отсутствует достоверная, полная и доступная база ИК-спектров ЛРС, имеющего многокомпонентный состав, необходимая для решения конкретных практических задач [1–5]. Представляет интерес использование для целей идентификации ЛРС, а также дифференциальной диагностики близкородственных видов и различных сортов лекарственных растений экспресс-методов неразрушающего контроля, которые позволяют проводить анализ сырья в максимально короткое время, сохраняя возможность дальнейшей вегетации. К таким видам трудноразличимого сырья относятся от 9–14 (по разным данным) близкородственных видов растения рода *Valeriana*, входящих, согласно принятой классификации В. И. Грубова (1958 г.) с дополнениями и изменениями В. Н. Ворошилова (1959, 1975 гг.) [6, 7] в сборный цикл (*V. officinalis* L.) ряда *Officinales* Grub., и характеризующихся чрезвычайно сходным составом метаболома [8] и особенностями анатомии [9] (таблица 1).

Для идентификации ЛРС может быть более эффективным использование ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием. При использовании метода на-

рушенного полного внутреннего отражения (НПВО), в качестве объекта исследования может выступать измельченное до необходимых размеров ЛРС. В связи с этим представляется актуальным изучение возможности использования метода ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием для оценки подлинности ЛРС. Следует отметить, что использование данного метода в анализе ЛРС крайне мало распространено, лишь в некоторых работах приводятся результаты таких исследований [1–5, 10–12].

Основными действующими БАВ подземных органов валерианы, обуславливающими ценность данного растения и высокую востребованность на фармацевтическом рынке лекарственных растительных препаратов на его основе, являются валепотриаты и эфирное масло, структурные формулы основных компонентов которых представлены на рисунке 1.

*Валепотриаты* – это эпоксиды бициклических монотерпеновых иридоидов, в которых циклопентанпирановый скелет имеет 5 гидроксильных групп (полигидрооксициклопентанпиран). Два гидроксильных образовали эпоксид, а остальные три этерифицированы алифатическими кислотами: один – уксусной, а два – изовалериановой кислотой или ее производными. Основными валепотриатами являются валтрат, изовалтрат, ацевалтрат, дидровалтрат. Как известно, при высушивании свежесобраных корней валепотриаты частично подвергаются энзиматическому расщеплению с образованием свободной изовалериановой кислоты и ее производных и иридоида – бардриналя [13].

Наиболее важными компонентами эфирного масла являются сложный эфир борнеола с изовалериановой кислотой – борнилизовалерианат, придающий корневищам с корнями характерный запах. В суммарном виде в масле доминируют производные борнеола, в частности борнилацетат. В небольшом количестве присутствуют сесквитерпеноиды и ароматические производные. Следовательно, для

Таблица 1. Характеристика объектов исследования [13–28]

Table 1. Characteristics of research objects [13–28]

| № п/п<br>No | Объект исследования<br>Object research                                                                             | Химический состав<br>Chemical composition                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|-------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1           | Трава ВВ и ВС<br><i>Grass Valeriana wolgensis</i> Kazak. and <i>Valeriana dudia</i> L.                             | Химический состав травы представлен, в первую очередь, флавоноидами, аминокислотами, органическими и гидроксикоричными кислотами, сахарами, дубильными и другими БАВ. Присутствуют свободные валериановая и валереновая кислоты, следы валепотриатов<br>The chemical composition of the herb is represented, first of all, by flavonoids, amino acids, organic and hydroxycinnamic acids, sugars, tanning and other biologically active substances. Free valeric and valerenic acids, traces of valepotriates are present                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| 2           | Корневища с корнями ВВ и ВС<br><i>Rhizomes with roots Valeriana wolgensis</i> Kazak. and <i>Valeriana dudia</i> L. | Содержат до 2 % эфирного масла, в состав которого входят борнеол, изовалериановая кислота, борнилизовалерианат, пинен, терпинеол, сесквитерпеноиды (валереналь, валеренон), а также свободные валериановая и валереновая кислоты, от 0,8 до 2,5 % валепотриатов (валтрат, изовалтрат, ацевалтрат, дигидровалтрат, изо-валероксидигидровалтрат, валередин, валехлорин, 7-эпидезацетилизовалтрат), тритерпеновые гликозиды, дубильные вещества, алкалоиды, органические кислоты<br>They contain up to 2 % of essential oil, which includes borneol, isovaleric acid, bornilisovalerianate, pinene, terpeneol, sesquiterpenoids (valerenal, valerenone), as well as free valeric and valerenic acids, from 0,8 to 2,5 % valepotriates (valtrate, isovaltrate, acevaltrate, dihydrovaltrate, iso-valerohydrovaltrate, valeredin, valechlorin, 7-epidezacetylaltrate), triterpene glycosides, tannins, alkaloids, organic acids |

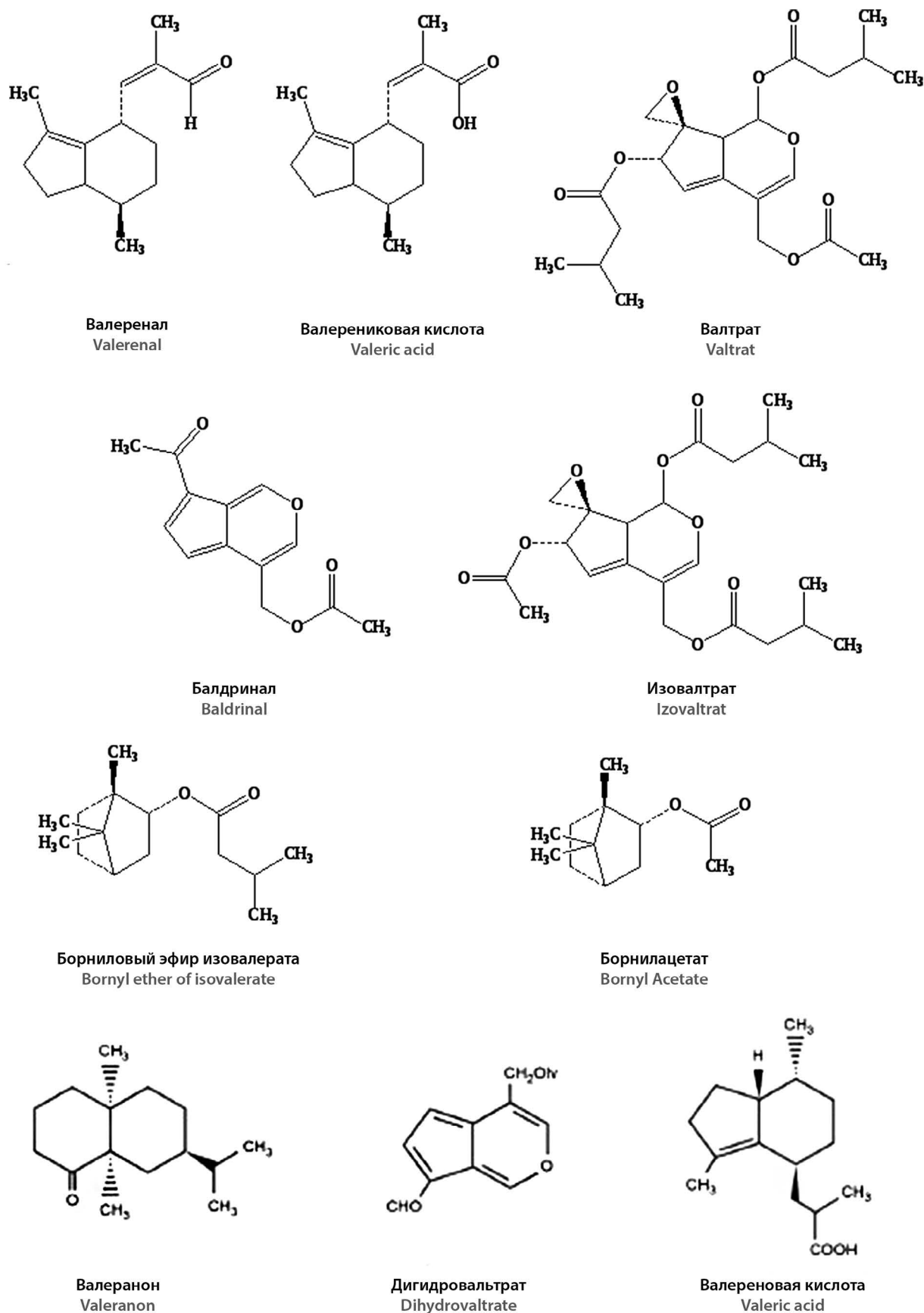


Рисунок 1. Структурные формулы основных действующих БАВ подземных органов валериан различных видов

Figure 1. Structural formulas of the main active biologically active substances of underground organs of *Valerian* of various types



ИК-спектров должно быть характерно наличие интенсивных полос поглощения, характерных для сложноэфирных и карбонильных групп, эпоксидных структур, кислородсодержащих гетероциклов, неопределенных скелетных и ароматических связей.

Химический состав надземных органов даже фармакопейного вида валерианы изучен недостаточно. Однако на основании имеющихся сведений, кроме вышеуказанных максимумов, можно предположить наличие полос, свойственных фенольному гидроксилу флавоноидов, дубильных веществ и гидроксикоричных кислот.

Целью настоящего исследования являлось изучение возможности применения ИК-спектроскопии для идентификации лекарственного растительного сырья валериан сомнительной и волжской.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объектами исследования служили корневища с корнями, трава валерианы волжской (ВВ) (*Valeriana wolgensis* Kazak.) и валерианы сомнительной (ВС) (*Valeriana dudia* L.). Образцы были заготовлены в Воронежской области в 2019 г. на берегу реки Икорец в селе Средний Икорец Лискинского района и в окрестностях села Белогорье Подгоренского района. Сырье заготавливали согласно общепринятым правилам. Подземные органы заготавливали в конце сен-

тября. Траву заготавливали в июне месяце в период массового цветения. Сушку осуществляли воздушно-теневым способом.

Изучение подлинности объектов исследования методом ИКС проведены с помощью научно-технической базы Центра коллективного пользования научным оборудованием ВГУ. ИК-спектры были получены без предварительной пробоподготовки на приборе ИК-Фурье-спектрометр VERTEX 70 (Bruker, Германия) методом НПВО и последующей обработкой программой OMNIC или GRAMS 4/32.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно выдвинутой научной гипотезе изучение полученных ИК-спектров ЛРС покажет некоторые отличия в рисунке и степени интенсивности полос поглощения для каждого вида сырья в виду незначительных различий в химическом составе (см. таблицу 1). Вид полученных спектров представлен на рисунке 1.

Диапазон основных колебаний молекул, называемый «средний инфракрасный», лежит между волновыми числами от 4000 до 400  $\text{см}^{-1}$ . Во всех спектрах исследованных образцов обнаружены полосы поглощения, отражающие общий химический состав (рисунок 2). Наблюдались сходные полосы поглощения, отличавшиеся лишь интенсивностью. Особенно близ-

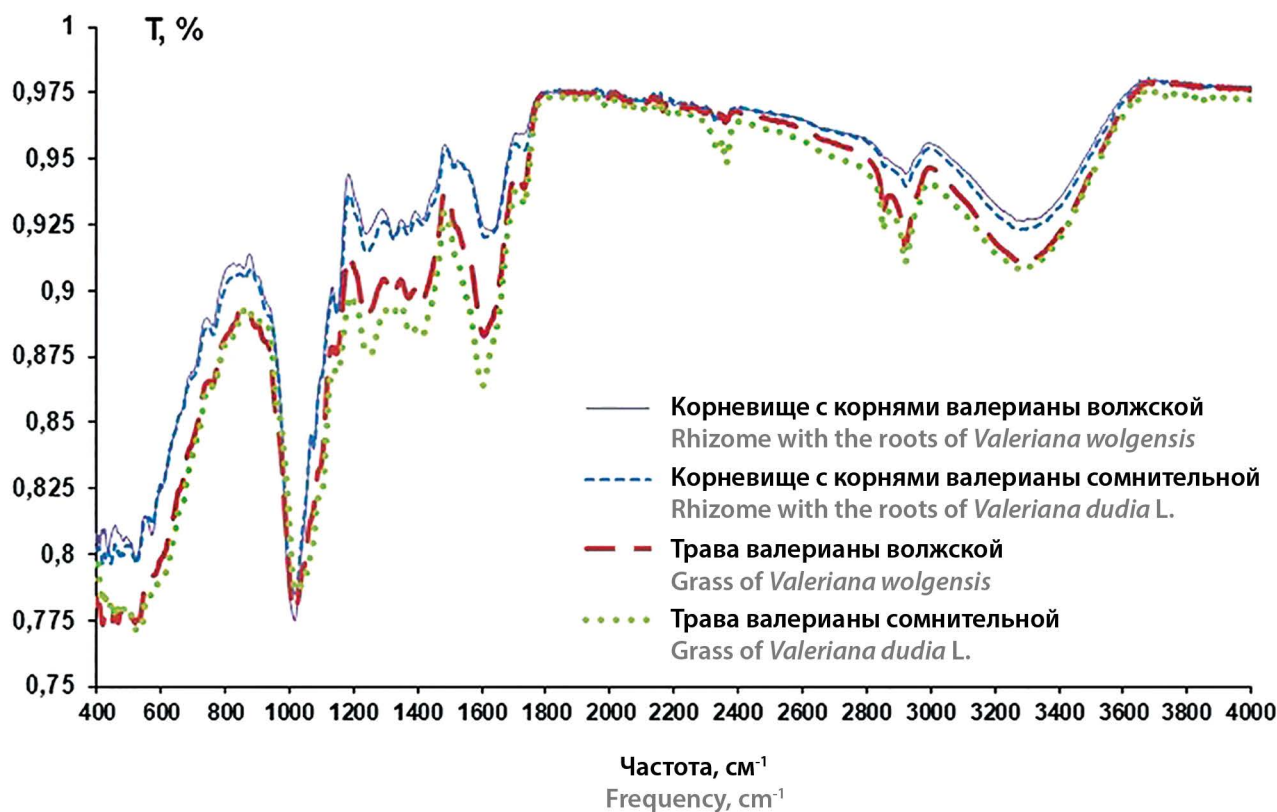


Рисунок 2. ИК-спектры анализируемого сырья валериан ( $n = 3$ ) в диапазоне средних частот

Figure 2. IR spectra of the analyzed raw material Valerian ( $n = 3$ ) in the range of medium frequencies

ки между собой были спектры одноименных групп сырья (травы и корневищ с корнями) изучаемых видов валериан.

В ИК-спектрах порошков изучаемого ЛРС можно выделить характерные для гидроксильных групп циклопентанпиранового скелета валепотриатов полосы поглощения: 3296–3280  $\text{см}^{-1}$ . Сложная полоса поглощения в области 2958–2844  $\text{см}^{-1}$  обусловлена валентными колебаниями многочисленных метильных и метиленовых групп. Деформационные колебания этих же групп дают характерные пики при 1751–1407  $\text{см}^{-1}$  и около 700  $\text{см}^{-1}$  (790–720  $\text{см}^{-1}$  – маятниковые колебания метиленовых групп). При этом среди основных БАВ данного ЛРС преобладают соединения, у которых метиленовые группы замкнуты в ненасыщенные циклы, что проявляется полосами в интервале 1420–1400  $\text{см}^{-1}$ . Пики на спектрах при 1600–1500  $\text{см}^{-1}$  говорят о присутствии ароматических соединений. Главная полоса при 1629–1604  $\text{см}^{-1}$  вызвана двойной связью кислородного цикла валепотриатов. Некоторые полосы в этом диапазоне характерны для бензольного ядра. Полоса в районе 1720  $\text{см}^{-1}$  характерна для ацилированной кофейной кислоты [29–33].

Сильный пик при 1460–1440  $\text{см}^{-1}$  – деформационные колебания  $-\text{CH}-$  в  $-\text{CH}_2-$ , пик слабой интенсивности при 1440  $\text{см}^{-1}$  – совместная полоса валентных колебаний  $\text{C}-\text{O}$  и плоскостных деформационных колебаний  $-\text{OH}$  в  $-\text{COOH}$ . Необходимо отметить группу слабых полос в области от 1200  $\text{см}^{-1}$  до 1400  $\text{см}^{-1}$ , что характерно для колебаний в  $-\text{CH}_2-$  карбоновых кислот, число которых дает сведения о длине углеродной цепи.

Колебания, связанные с группой  $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ :  $\text{R}-\text{O}-\text{H}$  (частоты 1450–1250, 750–650  $\text{см}^{-1}$ ), первичные спирты (частоты 1075–1000, 1350–1260  $\text{см}^{-1}$ ), вторичные спирты (частоты 1350–1260  $\text{см}^{-1}$ ), третичные спирты (частоты 1170–1100, 1410–1310  $\text{см}^{-1}$ ), фенолы (частоты 1270–1140, 1410–1310  $\text{см}^{-1}$ ), колебания групп карбоновых кислот: валентные колебания групп  $\text{COOH}$  (частоты 1760; 1725–1700  $\text{см}^{-1}$ ), связанные  $\text{OH}$ -группы (частоты 3300–2500  $\text{см}^{-1}$ ), любые группы  $\text{OH}$  (частоты 995–890  $\text{см}^{-1}$ ), колебания  $\text{C}-\text{O}$  связей (частоты 1320–1210  $\text{см}^{-1}$ ); колебания  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  в эфирах ароматических кислот (частоты 1300–1250  $\text{см}^{-1}$ ) [29–33]. Отнесение характеристических частот поглощения в ИК-спектрах ЛРС исследуемых видов валериан приведено в таблицах 2 и 3.

Анализ спектров показывает, что практически у всех исследуемых видов ЛРС с различной степенью интенсивности присутствуют полосы поглощения в указанных диапазонах частот (см. таблицу 3), что может быть использовано для целей установления подлинности и доброкачественности данного ЛРС, и свидетельствует о некоторой устойчивости состава БАВ в сырье растений ряда *Officinales* Grub.

Свободная гидроксильная группа, как известно [29–33], дает максимальное поглощение при 3750–3700  $\text{см}^{-1}$ . По данным авторов [34, 35], полосы поглощения в интервале 3650–3200  $\text{см}^{-1}$  характеризуют наличие группы  $-\text{OH}$  в межмолекулярных водородных связях. Это обусловлено тем, что при образовании водородной связи силовая постоянная связи  $\text{O}-\text{H}$  уменьшается, а полоса может сдвигаться до 3500–2500  $\text{см}^{-1}$  [34, 35]. Чем прочнее возникающее вза-

Таблица 2. Характеристические частоты поглощения в полученных ИК-спектрах изучаемого ЛРС

Table 2. Characteristic absorption frequencies in the obtained IR spectra of the studied medicinal plant raw materials

| Диапазон частот<br>Frequency range | ЛРС<br>MPR | Трава<br>Grass                                                            |                                 | Корневища с корнями<br>Rhizomes with roots |                                 |
|------------------------------------|------------|---------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------------|---------------------------------|
|                                    |            | ВВ<br><i>Valeriana wolgensis</i><br>Kazak.                                | ВС<br><i>Valeriana dudia</i> L. | ВВ<br><i>Valeriana wolgensis</i><br>Kazak. | ВС<br><i>Valeriana dudia</i> L. |
|                                    |            | v, $\text{см}^{-1}$ (на спектрах)<br>v, $\text{см}^{-1}$ (on the spectra) |                                 |                                            |                                 |
| 3600–3200                          |            | 3280                                                                      | 3284                            | 3288                                       | 3296                            |
| 2960–2850                          |            | 2912<br>2844                                                              | 2918<br>2850                    | 2939<br>–                                  | 2958<br>–                       |
| 2000–1600                          |            | 1728<br>1606                                                              | 1731<br>1604                    | –<br>1629                                  | 1751<br>1608                    |
| 1556–1512                          |            | –                                                                         | –                               | 1514                                       | 1508                            |
| 1460–1450                          |            | 1411                                                                      | 1411                            | 1407                                       | 1419                            |
| 1380–1300                          |            | 1371<br>1325                                                              | 1373<br>1319                    | 1375<br>1325                               | 1367<br>1325                    |
| 1280–1010                          |            | 1244<br>1161<br>–<br>1014                                                 | 1245<br>1149<br>1095<br>1020    | 1269<br>1163<br>1060<br>1016               | 1238<br>1172<br>1076<br>1016    |
| 840–800                            |            | –                                                                         | –                               | 871                                        | 860                             |
| 750–720                            |            | 773                                                                       | 763                             | 767                                        | 763                             |
| 720–600                            |            | –                                                                         | 609                             | –                                          | –                               |

Таблица 3. Отнесение характеристических частот поглощения в полученных ИК-спектрах исследуемого ЛРС

Table 3. Assignment of characteristic absorption frequencies in the obtained IR spectra of the investigated medicinal plant raw materials

| $\nu$ , см <sup>-1</sup> (на спектрах)<br>$\nu$ , cm <sup>-1</sup> (on the spectra) | Интенсивность на спектре<br>Intensity on the spectra | Функциональная группа<br>Functional group                                                  | Тип колебаний и соответствующий структурный фрагмент<br>Type of vibration and corresponding structural fragment             | Диапазон частот соответствующей функциональной группы [29–33]<br>Frequency range of the corresponding functional group [29–33] | Интенсивность [29–33]<br>Intensity [29–33]         |
|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| 3296–3280                                                                           | Сильная<br>Strong                                    | Гидроксил в межмолекулярных водородных связях<br>Hydroxyl in intermolecular hydrogen bonds | валентные колебания O—H в межмолекулярных водородных связях<br>O-H stretching vibrations in intermolecular hydrogen bonds   | 3650–3450 (димеры);<br>3400–3200 (полиассоциаты)<br>3650–3450 (dimers);<br>3400–3200 (polyassociates)                          | Сильная<br>Strong                                  |
| 2958–2844                                                                           | Сильная<br>Strong                                    | C—CH <sub>3</sub><br>C—CH <sub>2</sub>                                                     | валентные колебания связей<br>stretching vibrations of bonds                                                                | 2960–2850                                                                                                                      | Сильная или очень сильная<br>Strong or very strong |
| 1420–1404                                                                           | Средняя<br>Average                                   |                                                                                            | асимметрические деформационные колебания групп<br>asymmetric bending vibrations of groups                                   | 1460–1450                                                                                                                      |                                                    |
| 1375–1319                                                                           |                                                      |                                                                                            | симметрические деформационные колебания групп<br>symmetric bending vibrations of groups                                     | 1380–1300                                                                                                                      |                                                    |
| 1630–1600                                                                           | Сильная<br>Strong                                    | —HC=CH—                                                                                    | валентные колебания связи C=C ароматического ядра<br>stretching vibrations of the C=C bond of the aromatic nucleus          | группа полос 2000–1600<br>band group 2000–1600                                                                                 | Слабая<br>Weak                                     |
| 1269–1149                                                                           | Средняя<br>Average                                   | C—OH                                                                                       | симметрические и асимметрические колебания валентных связей C—O<br>symmetric and asymmetric vibrations of C—O valence bonds | 1280–1010                                                                                                                      | Сильная<br>Strong                                  |
| 1095–1014                                                                           | Сильная<br>Strong                                    |                                                                                            |                                                                                                                             |                                                                                                                                |                                                    |
| 1095–1014<br>871–860                                                                | Сильная<br>Strong                                    | Структура пирана<br>Structure pirane                                                       | —                                                                                                                           | 1097<br>813                                                                                                                    | Очень сильная<br>Very strong                       |
| 773–763                                                                             | Средняя<br>Average                                   | —CH <sub>2</sub>                                                                           | (—CH <sub>2</sub> —) <sub>n</sub> скелетные<br>(—CH <sub>2</sub> —) <sub>n</sub> skeletal                                   | 750–720                                                                                                                        | Средняя<br>Average                                 |
| 1375–1319                                                                           | Сильная<br>Strong                                    | —C—O—                                                                                      | валентное, симметрическое, карбоксилат-ион<br>valence, symmetric, carboxylate ion                                           | 1400–1300                                                                                                                      | Средняя<br>Average                                 |
| 1751–1728                                                                           | Сильная<br>Strong                                    | RCOOR<br>RCOR                                                                              | валентное, C=O, насыщенная<br>valence, C=O, saturated                                                                       | 1750–1730                                                                                                                      | Сильная<br>Strong                                  |
| 870–860                                                                             | Средняя<br>Average                                   | =CH                                                                                        | деформационное, =C—H<br>deformation, =C—H                                                                                   | 885–855                                                                                                                        | Сильная<br>Strong                                  |
| 773–609                                                                             | Средняя<br>Average                                   | C—H                                                                                        | деформационное, —C—H<br>deformation, —C—H                                                                                   | 745–705                                                                                                                        | Сильная<br>Strong                                  |

имодействие, тем ниже частота колебаний. Полосы поглощения в диапазоне 3296–3280 см<sup>-1</sup> на ИК-спектрах ЛРС исследуемых видов (см. рисунок 1) обусловлены валентными колебаниями гидроксильной группы в межмолекулярных водородных связях. На основании полученных данных были рассчитаны термодинамические характеристики [29–35] выявленных связей, таких как энергия ( $E_H$ ) и длина ( $R$ ), которые представлены в таблице 4.

Согласно данным авторов [34, 35], выявленные межмолекулярные водородные связи относятся к типу сильных связей, так как энергия их превышает 5 ккал/моль, а длина около 2,7 Å. В случае фенолов,

кислородсодержащих гетероциклов данные связи могут приводить к образованию цепей, димеров, колец или пространственных сеток [29–35]. Валепотриаты, содержащие циклопентанпирановый скелет с 5 гидроксильными группами – полигидрооксициклопентанпиран, в изучаемом ЛРС, по данным ИК, образуют полиассоциаты с характерными частотами поглощения при 3400–3200 см<sup>-1</sup>, тогда как формирование димерных структур БАВ с участием гидроксильных групп различной природы приводит к появлению полосы в диапазоне 3650–3450 см<sup>-1</sup>. Одним из возможных вариантов ассоциации молекул БАВ является образование водородной связи между кислоро-

**Таблица 4.** Термодинамические характеристики межмолекулярных водородных связей БАВ в ЛРС изучаемых видов по данным ИКС**Table 4.** Thermodynamic characteristics of intermolecular hydrogen bonds of biologically active substances in medicinal plant materials of the studied species according to IRS data

| № п/п<br>No | ЛРС<br>MPR                                                                      | Частота, см <sup>-1</sup><br>Frequency, cm <sup>-1</sup> | $\Delta\nu,^* \text{ см}^{-1}$<br>$\Delta\nu,^* \text{ cm}^{-1}$ | E <sub>н</sub>     |                       | R, Å  |
|-------------|---------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|--------------------|-----------------------|-------|
|             |                                                                                 |                                                          |                                                                  | кДж/моль<br>kJ/mol | ккал/моль<br>kcal/mol |       |
| 1           | Трава ВВ<br><i>Grass Valeriana wolgensis Kazak.</i>                             | 3280                                                     | 420                                                              | 29,70              | 7,09                  | 2,745 |
| 2           | Трава ВС<br><i>Grass Valeriana dudia L.</i>                                     | 3284                                                     | 416                                                              | 29,42              | 7,03                  | 2,746 |
| 3           | Корневища с корнями ВВ<br><i>Rhizomes with roots Valeriana wolgensis Kazak.</i> | 3288                                                     | 412                                                              | 29,14              | 6,96                  | 2,747 |
| 4           | Корневища с корнями ВС<br><i>Rhizomes with roots Valeriana dudia L.</i>         | 3296                                                     | 404                                                              | 28,57              | 6,82                  | 2,750 |

**Примечание.** \* Смещение частоты поглощения. Формулы расчета термодинамических характеристик приведены в работах [20–21].

**Note.** \* Offset of the absorption frequency. Formulas for calculating thermodynamic characteristics are given [20–21].

дом – ОН группы одной молекулы и водородом гидроксидов, в том числе фенольного другой.

Область спектра от 1100 и ниже известна как область «отпечатков пальцев». Сюда попадают полосы поглощения, отвечающие колебаниям групп С—С, С—О, С—N, а также деформационные колебания. В результате сильного взаимодействия этих колебаний отнесение полос поглощения к отдельным связям невозможно. Однако весь набор полос поглощения в этой области является индивидуальной характеристикой соединения. Совпадение всех полос неизвестного (исследуемого) вещества со спектром заведомо известного эталона является прекрасным доказательством их идентичности.

Анализ спектров показывает, что их рисунок строго специфичен для каждого вида сырья, что, по-видимому, определяется некоторыми особенностями химического состава (рисунок 3, таблица 5).

Выявленные в спектре специфические частоты можно считать характеристическими для определенного вида сырья валерианы и использовать их в качестве маркеров при определении подлинности и видовой принадлежности методом ИКС (рисунок 3 и таблицы 5 и 6). Последнее требует уточнения и более подробного изучения на объектах, выращенных и заготовленных в других климатических регионах.

Для ИК-спектров травы валерианы исследуемых видов было характерно наличие специфических полос поглощения в отличие от подземных органов при 561, 536 и 491 см<sup>-1</sup>. ИК-спектры корневищ с корнями имели следующие маркерные полосы, отличающие их от травы при 1076, 570 и 426 см<sup>-1</sup>. Следует отметить, что разные морфологические органы (трава и корневища с корнями) валерианы одного вида имели общие полосы поглощения при 430, 418 и 405 см<sup>-1</sup> (для валерианы волжской).

**Таблица 5.** Маркерные полосы поглощения в полученных ИК-спектрах подземных органов валериан изучаемых видов**Table 5.** Marker absorption bands in the obtained IR spectra of underground organs of valerian of the studied species

| № п/п<br>No | Корневища с корнями<br>Rhizomes with roots | ν, см <sup>-1</sup> (на спектрах)<br>ν, cm <sup>-1</sup> (on the spectra) |         |                   |     |     |     |     |     |         |     |     |
|-------------|--------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|---------|-------------------|-----|-----|-----|-----|-----|---------|-----|-----|
|             |                                            | 572–570                                                                   | 522–520 | 486–480           | 470 | 459 | 441 | 432 | 426 | 418–414 | 410 | 403 |
| 1           | ВВ<br><i>Valeriana wolgensis Kazak.</i>    | +                                                                         | +       | плечо<br>shoulder | –   | –   | –   | +   | –   | +       | +   | +   |
| 2           | ВС<br><i>Valeriana dudia L.</i>            | +                                                                         | +       | 480               | +   | +   | +   | –   | +   | +       | –   | –   |

**Таблица 6.** Маркерные полосы поглощения в полученных ИК-спектрах надземных органов валериан изучаемых видов**Table 6.** Marker absorption bands in the obtained IR spectra of the aerial organs of Valerian of the studied species

| № п/п<br>No | Трава<br>Grass                          | ν, см <sup>-1</sup> (на спектрах)<br>ν, cm <sup>-1</sup> (on the spectra) |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|-------------|-----------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|             |                                         | 561                                                                       | 536 | 518 | 491 | 482 | 474 | 464 | 447 | 430 | 418 | 410 | 405 |
| 1           | ВВ<br><i>Valeriana wolgensis Kazak.</i> | –                                                                         | –   | +   | –   | +   | –   | +   | +   | +   | +   | –   | +   |
| 2           | ВС<br><i>Valeriana dudia L.</i>         | +                                                                         | +   | +   | +   | +   | +   | +   | +   | +   | +   | +   | –   |



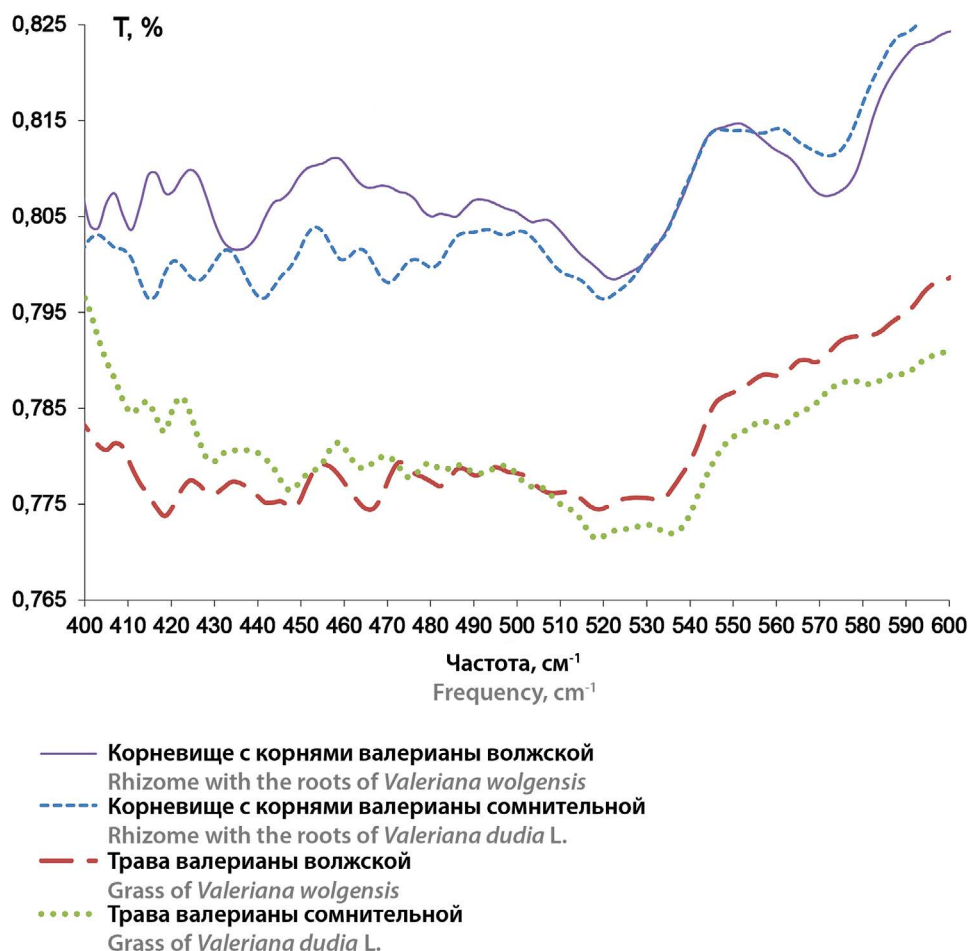


Рисунок 3. ИК-спектр анализируемого сырья валериан ( $n = 3$ ) в области «отпечатков пальцев»

Figure 3. IR spectrum of the analyzed raw material Valerian ( $n = 3$ ) in the area of «fingerprints»

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что с помощью метода ИК-Фурье-спектроскопии НПВО можно получить индивидуальные ИК-спектры ЛРС различных морфологических групп. Экспериментально установлено, что рисунок ИК-спектра и интенсивность полосы поглощения, особенно в области «отпечатков пальцев», являются строго специфичными для каждого вида сырья и позволяют идентифицировать видовую принадлежность при введении в библиотеку прибора стандартного спектра образца. Полученные данные, в целом, свидетельствуют о схожести химического состава двух близкородственных видов валерианы, заготовленных на территории Воронежской области, что обосновывает, в дополнении с другими исследованиями состава метаболома, возможность их использования наряду с официальным сырьем валерианы лекарственной. Методом ИК-спектроскопии установлено образование водородных связей и их характер между молекулами БАВ в изучаемом ЛРС. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности используемого метода для экспресс-оценки подлинности ЛРС.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Голубцова Ю. В. Оценка качества и подлинности плодово-ягодного сырья методом ИК-Фурье-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения. *Техника и технология пищевых производств*. 2017;45(2):126–132.
2. Авилова И. А. Возможность использования метода ИК-спектроскопии для определения качества и подтверждения подлинности состава масел растительного происхождения. *Технологии пищевой и перерабатывающей промышленности АПК-продукты здорового питания*. 2016;4:71–74.
3. Вытовтов А. А. Определение подлинности и обнаружение фальсификации пищевых продуктов методом ИК-Фурье-спектроскопии. *Ученые записки СПб филиала РТА*. 2010;1(35): 193–196.
4. Генералов Е. А. Физико-химические подходы к анализу природных полисахаридов. *Auditorium*. 2015; 4(08):38–54.
5. Съедин А. В., Орловская Т. В., Гаврилин М. В. Использование метода ИК-спектроскопии для экспресс – идентификации тиогликозидов в растительном сырье. *Современные проблемы науки и образования*. 2014;1:367.
6. Ворошилов В. Н. Лекарственная валериана. М.: АН СССР; 1959. 159 с.
7. Ворошилов В. Н. Официальные виды валерианы СССР. *Бюл. Гл. ботан. сада АН СССР*. 1975;98:39–44.
8. Орлова А. А., Стругар Й., Штарк О. Ю., Жуков В. А., Лужанин В. Г., Пovyдыш М. Н. Использование подходов метаболомики в анализе лекарственных растений и фитопрепаратов (обзор). *Раз-*

- работка и регистрация лекарственных средств. 2021;10(1):97–105. DOI: 10.33380/2305-2066-2021-10-1-97-105.
9. Колосова О. А., Тринеева О. В., Сорокина А. А., Гудкова А. А. Изучение морфологических и анатомо-диагностических признаков сырья валерианы волжской методом люминесцентной микроскопии. *Фармация*. 2021;8(70):26–30. DOI: 10.29296/25419218-2021-08-04.
  10. Чечета О. В., Сафонова Е. Ф., Сливкин А. И. Исследование водородных связей α-токоферола методом ИК-спектроскопии. *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация*. 2010;2:164–167.
  11. Тринеева О. В., Рудая М. А., Сафонова Е. Ф., Сливкин А. И. Изучение возможности применения ИК-спектроскопии для идентификации сорта плодов облепихи крушиновидной (*Hippophae rhamnoides* L.). *Химия растительного сырья*. 2019;1:301–308. DOI: 10.14258/jcprm.2019014210.
  12. Тринеева О. В., Рудая М. А., Гудкова А. А., Сливкин А. И. Применение ИК-спектроскопии в анализе лекарственного растительного сырья. *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация*. 2018;4(4):187–194.
  13. Станишевская И. Е., Марахова А. И., Грязнов М. Ю., Хазиева Ф. М. Контроль качества лекарственного сырья и фитопрепаратов валерианы лекарственной (*Valeriana officinalis* L.). *Разработка и регистрация лекарственных средств*. 2015;1(10):122–127.
  14. De Almeida T. M., Danielli L. J., Apel M. A., Cassel E., Vargas R. M. F., Von Poser G. L., Müller L. G., Rates S. M. K. A valepotriate-enriched fraction from *Valeriana glechomifolia* Meyer inhibits leukocytes migration and nociception in formalin test in rodents. *Revista Brasileira de Farmacognosia*. 2019;29(4):477–482. DOI: 10.1016/j.bjpr.2019.02.004.
  15. Fernández S., Rondón M., Rojas J., Morales A., Rojas-Fermin L. Comparison of the Chemical Composition of *Valeriana parviflora* Essential Oils Collected in the Venezuelan Andes in two Different Seasons. *Natural Product Communications*. 2015;10(4):657–659.
  16. Das J., Mao A. A., Handique P. J. Terpenoid Compositions and Antioxidant Activities of Two Indian *Valeriana* Oils from the Khasi Hills of North-east India. *Natural Product Communications*. 2011;6(1):129–132.
  17. Lazarowich N. J., Pekos P. Use of Fingerprinting and Marker Compounds for Identification and Standardization of Botanical Drugs: Strategies for Applying Pharmaceutical HPLC. *Analysis to Herbal Products Drug Information Journal*. 1998;32(2):497–512. DOI: 10.1177/009286159803200222.
  18. Letchamo W., Ward W., Heard B., Heard D. Essential oil of *Valeriana officinalis* L. cultivars and their antimicrobial activity as influenced by harvesting time under commercial organic cultivation. *J. Agric. Food Chem*. 2004;52:3915–3919.
  19. Pavlovic M., Kovacevic N., Tzakou O., Couladis M. The essential oil of *Valeriana officinalis* L. s.l. growing wild in Western Serbia. *J. Essent. Oli Res*. 2004;16:397–399.
  20. Raal A., Orav A., Arak E., Kailas T., Muurisepp M. Variation in the composition of the essential oil of *Valeriana officinalis* L., roots from Estonia Proc. *Estonian Acad. Sci. Chem*. 2007;56:67–74.
  21. Xu Y. M., McLaughlin S. P., Gunatilaka A. A. Sorbifoliavaltrates A-D, diene valepotriates from *Valeriana sorbifolia*. *J. Nat Prod*. 2007;70(12):2045–2048.
  22. Bell C. H., Donoghue M. Phylogeny and biogeography of *Valeriana* (*Dipsacales*) with special reference to the South American *Valerians*. *Organisms Diversity & Evolution*. 2005;5:147–159.
  23. Bos R., Woerdenbag H. J., Hendriks H., Malingré T. H. Der indische oder pakistanische Baldrian. *Valeriana wallichii* DC (*Valeriana jatamansi*) Jones. *Zeitschrift fur Phytotherapie*. 1992;13:26–34.
  24. Wang J., Zhao J., Liu H., Zhou L., Liu Z., Wang J., Han J., Yu Z., Yang F. Chemical analysis and biological activity of the essential oils of two *Valerianaceae* species from China: *Nardostachys chinensis* and *Valeriana officinalis*. *Molecules*. 2010;15:6411–6422.
  25. Pavlovic M., Kovacevic N., Tzakou O., Couladis M. Composition of the essential oils from the aerial parts of five wild growing *Valeriana* species. *Journal of Essential Oil Research*. 2007;19:433–438.
  26. Bardaki H., Demirci B., Yasilada E., Kirmizibekmez H., Can-Baser K. H. Chemical composition of the essential oil of the subterranean parts of *Valeriana alliariifolia*. *Records of Natural Product*. 2012;6:89–92.
  27. Tzakou O., Couladis M., Pavlovic M., Sokovic M. Composition and antifungal activity of the oil from aerial parts and rhizomes of *Valeriana dioscoridis* from Greece. *Journal of Essential Oil Research*. 2004;16:500–503.
  28. Pirbalouti A. G., Ghahfarokhi B. B., Ghahfarokhi S. A. M., Malepoor F. Chemical composition of essential oils from the aerial parts and underground parts of Iranian *Valeriana* collected from different natural habitats. *Industrial Crops and Products*. 2015;63:147–151.
  29. Казицына Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Высшая школа; 1971. 264 с.
  30. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М.: Мир; 1969. 514 с.
  31. Вайсбергера А., ред. Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами. М.: Химия; 1967. 532 с.
  32. Наканиси К. Инфракрасная спектроскопия и строение органических соединений. М.: Мир; 1965. 216 с.
  33. Отто М. Современные методы аналитической химии. М.: Техносфера; 2003. 544.
  34. Чулановского В. М., ред. Водородная связь. М.: Мир; 1964. 462 с.
  35. Соколова Н. Д., Чулановского В. М., ред. Водородная связь М.: Наука; 1964. 340 с.

## REFERENCES

1. Golubtsova Yu. V. Evaluation of the quality and authenticity of fruit and berry raw materials by the method of FTIR spectroscopy of the disturbed total internal reflection. *Tehnika i tehnologija pishhevyh proizvodstv*. 2017;45(2):126–132. (In Russ.)
2. Avilova I. A. The possibility of using the method of IR spectroscopy to determine the quality and confirm the authenticity of the composition of vegetable oils. *Tehnologii pishhevoj i pererabatyvayushhej promyshlennosti APK-produkty zdorovogo pitaniya*. 2016;4:71–74. (In Russ.)
3. Vytovtov A. A. Determination of authenticity and detection of food counterfeiting by FT-IR spectrometry. *Uchenye zapiski SPb filiala RTA*. 2010;1(35):193–196. (In Russ.)
4. Generalov E. A. Physicochemical approaches to the analysis of natural polysaccharides. *Auditorium*. 2015;4(08):38–54. (In Russ.)
5. Syedin A. V., Orlovskaya T. V., Gavrilin M. V. Using the method of IR spectroscopy for the rapid identification of thioglycosides in plant materials. *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya*. 2014;1:367. (In Russ.)
6. Voroshilov V. N. Medicinal *Valeriana*. Moscow: AN SSSR; 1959. 159 p. (In Russ.)
7. Voroshilov V. N. Official types of *Valeriana* of the USSR. *Byul. Gl. botan. sada AN SSSR*. 1975;98:39–44. (In Russ.)
8. Orlova A. A., Strugar J., Shtark O. Yu., Zhukov V. A., Luzhainin V. G., Povydysh M. N. Use of Metabolomic Approaches in Analysis of Medicinal Plants and Phytopreparations (Review). *Drug development & registration*. 2021;10(1):97–105. (In Russ.) DOI: 10.33380/2305-2066-2021-10-1-97-105.
9. Kolosova O. A., Trineeva O. V., Sorokina A. A., Gudkova A. A. The study of morphological and anatomical-diagnostic features of the Volga valerian raw materials using luminescent microscopy. *Pharmacy*. 2021;8(70):26–30. (In Russ.) DOI: 10.29296/25419218-2021-08-04.
10. Checheta O. V., Safonova E. F., Slivkin A. I. Investigation of hydrogen bonds of α-tocopherol by IR spectroscopy. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Himiya. Biologiya. Farmacija*. 2010;2:164–167. (In Russ.)
11. Trineeva O. V., Rudaya M. A., Safonova E. F., Slivkin A. I. Study of the possibility of using IR spectroscopy to identify the variety of fruits of sea buckthorn buckthorn (*Hippophae rhamnoides* L.). *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*. 2019;1:301–308. (In Russ.) DOI: 10.14258/jcprm.2019014210.
12. Trineeva O. V., Rudaya M. A., Gudkova A. A., Slivkin A. I. Application of IR spectroscopy in the analysis of medicinal plant materials. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Himiya. Biologiya. Farmacija*. 2018;4(4):187–194. (In Russ.)
13. Stanishevskaya I. E., Marakhova A. I., Gryaznov M. Yu., Khazieva F. M. Quality control of medicinal raw materials and phytopreparations of *Valeriana officinalis* L. *Drug development & registration*. 2015;1(10):122–127. (In Russ.)

14. De Almeida T. M., Danielli L. J., Apel M. A., Cassel E., Vargas R. M. F., Von Poser G. L., Müller L. G., Rates S. M. K. A valepotriate-enriched fraction from *Valeriana glechomifolia* Meyer inhibits leukocytes migration and nociception in formalin test in rodents. *Revista Brasileira de Farmacognosia*. 2019;29(4):477–482. DOI: 10.1016/j.bjp.2019.02.004.
15. Fernández S., Rondón M., Rojas J., Morales A., Rojas-Fermin L. Comparison of the Chemical Composition of *Valeriana parviflora* Essential Oils Collected in the Venezuelan Andes in two Different Seasons. *Natural Product Communications*. 2015;10(4):657–659.
16. Das J., Mao A. A., Handique P. J. Terpenoid Compositions and Antioxidant Activities of Two Indian *Valeriana* Oils from the Khasi Hills of North-east India. *Natural Product Communications*. 2011;6(1):129–132.
17. Lazarowych N. J., Pekos P. Use of Fingerprinting and Marker Compounds for Identification and Standardization of Botanical Drugs: Strategies for Applying Pharmaceutical HPLC. *Analysis to Herbal Products Drug Information Journal*. 1998;32(2):497–512. DOI: 10.1177/009286159803200222.
18. Letchamo W., Ward W., Heard B., Heard D. Essential oil of *Valeriana officinalis* L. cultivars and their antimicrobial activity as influenced by harvesting time under commercial organic cultivation. *J. Agric. Food Chem*. 2004;52:3915–3919.
19. Pavlovic M., Kovacevic N., Tzakou O., Couladis M. The essential oil of *Valeriana officinalis* L. s.l. growing wild in Western Serbia. *J. Essent. Oli Res*. 2004;16:397–399.
20. Raal A., Orav A., Arak E., Kailas T., Muurisepp M. Variation in the composition of the essential oil of *Valeriana officinalis* L., roots from Estonia Proc. *Estonian Acad. Sci. Chem*. 2007;56:67–74.
21. Xu Y. M., McLaughlin S. P., Gunatilaka A. A. Sorbifoliaaltrates A-D, diene valepotriates from *Valeriana sorbifolia*. *J. Nat Prod*. 2007;70(12):2045–2048.
22. Bell C. H., Donoghue M. Phylogeny and biogeography of *Valerianaceae* (*Dipsacales*) with special reference to the South American *Valerians*. *Organisms Diversity & Evolution*. 2005;5:147–159.
23. Bos R., Woerdenbag H. J., Hendriks H., Malingré T. H. Der indische oder pakistanische Baldrian. *Valeriana wallichii* DC (*Valeriana jatamansi*) Jones. *Zeitschrift fur Phytotherapie*. 1992;13:26–34.
24. Wang J., Zhao J., Liu H., Zhou L., Liu Z., Wang J., Han J., Yu Z., Yang F. Chemical analysis and biological activity of the essential oils of two *Valerianaceus* species from China: *Nardostachys chinensis* and *Valeriana officinalis*. *Molecules*. 2010;15:6411–6422.
25. Pavlovic M., Kovacevic N., Tzakou O., Couladis M. Composition of the essential oils from the aerial parts of five wild growing *Valeriana* species. *Journal of Essential Oil Research*. 2007;19:433–438.
26. Bardakci H., Demirci B., Yasilada E., Kirmizibekmez H., Can Baser K. H. Chemical composition of the essential oil of the subterranean parts of *Valeriana alliariifolia*. *Records of Natural Product*. 2012;6:89–92.
27. Tzakou O., Couladis M., Pavlovic M., Sokovic M. Composition and antifungal activity of the oil from aerial parts and rhizomes of *Valeriana dioscoridis* from Greece. *Journal of Essential Oil Research*. 2004;16:500–503.
28. Pirbalouti A. G., Ghahfarokhi B. B., Ghahfarokhi S. A. M., Malepoor F. Chemical composition of essential oils from the aerial parts and underground parts of Iranian *Valeriana* collected from different natural habitats. *Industrial Crops and Products*. 2015;63:147–151.
29. Kazicyna L. A., Kupletskaja N. B. Application of UV, IR and NMR spectroscopy in organic chemistry. M.: Vysshaja shkola; 1971. 264 p. (In Russ.)
30. Littl L. Infrared spectra of adsorbed molecules. Moscow: Mir; 1969. 514 p. (In Russ.)
31. Vajsbergera A., editor. Establishment of the structure of organic compounds by physical and chemical methods. Moscow: Himija; 1967. 532 p. (In Russ.)
32. Nakanisi K. Infrared spectroscopy and the structure of organic compounds. Moscow: Mir; 1965. 216 p. (In Russ.)
33. Otto M. Modern methods of analytical chemistry. Moscow: Tehnosfera; 2003. 544. (In Russ.)
34. Chulanovskogo V. M., editor. Hydrogen bond. Moscow: Mir; 1964. 462 p. (In Russ.)
35. Sokolova N. D., Chulanovskogo V. M., editors. Hydrogen bond. Moscow: Nauka; 1964. 340 p. (In Russ.)