

УДК 577.13

## ФЛАВОНОИДЫ НЕКОТОРЫХ ВИДОВ РАСТЕНИЙ РОДА *SILENE*\*

© Л.Н. Зибарева<sup>1\*\*</sup>, Е.С. Филоненко<sup>1</sup>, Е.И. Черняк<sup>2</sup>, С.В. Морозов<sup>2</sup>, О.А. Котельников<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский Томский государственный университет, пр. Ленина, 36, Томск, 634050 (Россия),  
e-mail: zibareva.lara@yandex.ru

<sup>2</sup> Новосибирский институт органической химии СО РАН  
им. Н.Н. Ворожцова, пр. Академика Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090  
(Россия)

Впервые изучен состав флавоноидов 12 видов растений рода *Silene*, интродуцированных в Западную Сибирь. Из надземной части *S. chalconica* выделен С-дигликозид апигенина – шафтозид, структура которого идентифицирована методами ВЭЖХ, масс-спектрометрии, ЯМР-спектроскопии. Во всех остальных исследованных видах присутствие шафтозида и других С-гликозидов флавонов установлено на основе данных ВЭЖХ. С-Дигликозид апигенина – виценин-2 впервые выявлен в *S. sendtneri*, *S. roemerii*, *S. viridiflora*, *S. paradoxa*, *S. nemoralis*, *S. frivaldszkyana*, *S. colpophylla*, *S. linicola*, *S. caramanica*. Наиболее часто встречаются в изученных видах *Silene* С-моногогликозиды апигенина – витексин и изовитексин и ряд их производных, немного реже обнаруживаются производные лютеолина – ориентин и другие.

Наибольшим содержанием флавоноидов в надземной части изученных видов характеризуется *S. nemoralis* (6.75%), высоким – *S. chalconica*, *S. paradoxa*, *S. frivaldszkyana*, *S. caramanica*, *S. sendtneri* (3.35–5.15%). Мажорным компонентом в сумме флавоноидов является шафтозид, доля которого в большинстве видов составляет от 50 до 90%. Показано, что состав флавоноидов меняется в процессе вегетационного развития. Определены фазы максимального аккумуляции флавоноидов в надземной части 4 видов *Silene*. В целом изученные виды *Silene* являются перспективными источниками С-гликозилфлавонов.

**Ключевые слова:** *Silene*, С-гликозиды флавоноидов, идентификация, ВЭЖХ, масс-спектрометрия, ЯМР-спектроскопия.

*Исследование выполнено в рамках проектной части государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в сфере научной деятельности (проект № FSWM № МК-2021.0007) – Поиск перспективных растительных источников флавоноидов, выращивание растений. Количественное определение и выделение флавоноидов, идентификация методом ВЭЖХ. Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 0302-2019-0005) – Идентификация флавоноида методами МС-, ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C.*

### Введение

Интерес исследователей к роду *Silene* L. (семейство Caryophyllaceae Juss.) обусловлен многочисленностью видов (более 700 видов) [1], (по Plant list – 487 видов) [2], богатым составом экидистероидов и флавоноидов. Ранее на основе хроматографического анализа семян нами выявлено более 100 новых источников экидистероидов родов *Silene* L., *Lychnis* L., *Petrocoptis* A. Braun, *Sagina* L., *Saponaria* L. и др. [3–5].

---

Зибарева Лариса Николаевна – старший научный сотрудник, доктор химических наук,  
e-mail: zibareva.lara@yandex.ru  
Филоненко Елена Сергеевна – инженер-исследователь,  
e-mail: filonenkoelenaserg@mail.ru

Окончание на С. 110.

В настоящее время изучены флавоноиды более 230 видов различных родов Caryophyllaceae [6, 7], около 35 видов рода *Silene* и 3 видов *Lychnis*. Показано, что многие из них являются богатыми продуцентами флавоноидов [6–10]. Наиболее часто

---

\* Данная статья имеет электронный дополнительный материал (приложение), который доступен читателям на сайте журнала. DOI: 10.14258/jcprtm.20220310592s

\*\* Автор, с которым следует вести переписку.

синтезируемыми полифенолами C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> ряда в видах рода *Silene* являются С-моно- и дигликозиды флавонов апигенина, лютеолина и др. Изучение ряда видов *Silene* [6, 7] показало, что все исследованные растения содержат виценины, изовитексин, ориентин, гомоориентин и их 8- $\alpha$ , 6- $\alpha$ , и 6- $\beta$  изомеры, изосапонарин, витексин. Так, в 12 видах рода *Silene*, включая *S. graminifolia* Otth, *S. jenseensis* Willd, *S. chlorantha* Willd, обнаружены виценины 1, 2, 3 [10]. Шафтозид впервые обнаружен в *S. schafta* S.G.Gmel. ex Hohen [11]. Активные исследования вторичных метаболитов в настоящее время видов рода *Silene* – *S. nutans*, *S. italica*, *S. aprica*, *S. sibirica*, *S. repens*, *S. samojedorum*, *S. dioica*, *S. graefferi* [12–17] привели к обнаружению большого количества компонентов флавоноидной природы. Выявлены известные С-моноголикозиды флавонов – изоориентин, изовитексин, изоскопарин, гликозиды витексина и изовитексина и др., С-дигликозиды – шафтозид, изошафтозид, виценин-2, виценин-3, карлинозид, луценин-2, О-гликозиды – космосин, цинарозид, смешанные С,О-гликозиды – сапонарин, изовитексин-2''-О-арабинозид, изовитексин-6''-О-арабинозид и др. Кроме того, выделены новые флавоны – селенерепин из *S. repens* [14], силенезиды А, В, С, D, E, F, G из *S. aprica*, *S. samojedorum*, *S. jenseensis*, *S. italica*, *S. dioica*, установлены их структуры [15, 16]. В химическом отношении *S. italica* и *S. nutans* изучены в большей мере [13, 18, 19].

Выявлены различные виды биологической активности С-гликозидов флавонов, таких как виценин-1, который в комплексе с тригонеозидом Ib рекомендуется для лечения аутоиммунных заболеваний [20]. Виценин-2 проявляет антиоксидантные, противовоспалительные, противоопухолевые и гепатопротекторные свойства, кроме того, антидиабетическую активность [21]. Ориентин успешно замедляет процессы старения, а также обладает антиоксидантным, противовирусным, антибактериальным, противовоспалительным, кардиозащитным, радиационно защитным действиями [22]. Витексин проявляет мощные гипотензивные, противовоспалительные и антиспазматические (неспецифические) свойства [23]. Известны биологические активности некоторых видов *Silene*. Так, установлена антимикробная активность более 30 видов рода *Silene* [24, 25]. В. Дармограй и сотр. разработали способы лечения гнойных ран на основе экстрактов *Silene* [26]. Исследования активности экстрактов, а также суммы флавоноидов, выделенного из *S. chalconica* и некоторых видов *Silene*, интродуцированных в Сибирском ботаническом саду Томского государственного университета (СибБС ТГУ), показали проявление гемореологического, гастропротекторного, противовоспалительного, церебропротекторного, анальгетического, актопротекторного, противоопухолевого действий [27–31]. Данные, полученные до настоящего времени, указывают на перспективы выявления новых источников ценных в фармакологическом плане флавоноидов среди видов семейства Caryophyllaceae.

Цель настоящей работы заключается в изучении состава и содержания флавоноидов 12 видов *Silene*, интродуцированных на юге Западной Сибири.

### Экспериментальная часть

**Растительное сырье.** Объекты исследования – растения рода *Silene*, семена которых получены из ботанических садов Западной Европы (Германии, Польши, Франции, Белоруссии и др. стран), успешно интродуцированы в СибБС ТГУ: *Silene caramanica* Boiss., *S. chalconica* (L.) E.H.L.Krause, *S. colpophylla* Wrigley, *S. graminifolia* Otth., *S. frivaldszkyana* Hampe., *S. linicola* C.C. Gmelin., *S. nemoralis* W.K. (Wald. et. Kit.) Pers., *S. jenseensis*, *S. paradoxa* L., *S. roemerii* Friv., *S. sendtneri* Boiss., *S. viridiflora* L. Sp. Pl. Некоторые из них (*S. frivaldszkyana*, *S. roemerii*, *S. sendtneri* и др.) являются эндемиками стран Балканского полуострова. Видовая принадлежность определена научным сотрудником СибБС ТГУ Ивановой Н.А. и профессором кафедры ботаники ТГУ А.И. Пяк. Ваучеры хранятся в Гербарии им. П.Н. Крылова, ТГУ.

**Количественное определение флавоноидов.** Приготовление экстрактов: навеску воздушно-сухого сырья массой 1 г пятикратно экстрагировали 70% этиловым спиртом на водяной бане при температуре 55 °С. Полученные экстракты объединяли и концентрировали с помощью ротационного испарителя (IKA RV 10, Германия) при нагреве до 50 °С. Полученные растворы центрифугировали.

---

Черняк Елена Ильинична – старший научный сотрудник, кандидат химических наук, e-mail: chernyak@nioch.nsc.ru  
Морозов Сергей Владимирович – заведующий лабораторией, кандидат химических наук, e-mail: moroz@nioch.nsc.ru  
Котельников Олег Алексеевич – младший научный сотрудник, e-mail: kot\_o\_a@mail.ru

Анализ флавоноидов в концентрированных экстрактах выполнен методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на жидкостном хроматографе «Shimadzu LC-20AD» (Япония), диодно-матричный детектор, хроматографическая колонка Perfect Sil Target ODS – 3; 4.6 × 250 мм, размер зерна сорбента – 5 мкм. Элюент А:

смесь ацетонитрила, изопропилового спирта (5 : 2 v/v), элюент В: 0.1% трифторуксусная кислота. Время анализа – 60 мин. Скорость элюирования – 1 мл/мин. Режим элюирования: градиент низкого давления; программа градиента: 0–40 мин 15–35% элюент А, 40–60 мин 35% элюент А. Объем пробы – 5 мкл. Аналитическая длина волны для регистрации флавоноидов  $\lambda_{\text{max}}=272$  и 330 нм.

Фенольные соединения идентифицированы с использованием стандартов (Sigma-Aldrich, чистота  $\geq 95.0\%$ ). Идентификацию сигналов на хроматограммах осуществляли сопоставлением времен удерживания компонентов экстрактов и стандартных образцов, а также максимумов поглощения в УФ-спектрах. Содержание флавоноидов рассчитывалось по площадям пиков образца и соответствующих стандартов с помощью калибровочной кривой, построенной с использованием программного обеспечения LC Postrun Calibration Curve. Анализ проводили в трех повторностях, статистические расчеты осуществляли в Microsoft Excel, 2007. Данные представлены в виде среднего арифметического и стандартной ошибки.

**Выделение флавоноидов.** Воздушно-сухое сырье *S. chalcedonica* (200 г) экстрагировали пятикратно 70% раствором этилового спирта. Полученный экстракт фильтровали и концентрировали под вакуумом при температуре 55 °С. Концентрированный экстракт разбавляли водой в соотношения 1 : 2 (v:v) и повторно отфильтровывали. Затем проводили очистку фильтрата от липофильных веществ трижды *n*-гексаном. Контроль содержания БАВ во фракциях осуществляли методом ВЭЖХ. Извлечение суммы вторичных метаболитов из очищенного фильтрата осуществляли многократной экстракцией *n*-бутанолом. Выход бутанольной фракции в сухом виде составил 21.2% от сухого сырья. При концентрировании растворенной в 80% этиловом спирте бутанольной фракции выпадал желто-коричневый осадок, выход которого составил 1.26% от сырья). Перекристаллизация осадка с использованием 70 и 95% этилового спирта позволила получить чистое соединение, содержание которого составило 81% от суммы пиков флавоноидов или 1.02% от сырья).

**Идентификация выделенного соединения.** Структура соединения установлена методами ВЭЖХ, УФ-спектроскопии, масс-спектрометрии,  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии. Флавоноиды остальных видов получены путем самопроизвольного выпадения в осадок из концентрированных этанольных экстрактов при температуре 8 °С и идентифицированы методом ВЭЖХ сравнением со стандартами и выделенным флавоноидом.

Масс-спектрометрический анализ проводили на масс-спектрометре 6500 QTRAP (SCIEX, USA) в режиме ионизации электроспрея (ESI) в области положительной и отрицательной ионизации. Растворы инфузирвали с помощью шприца, встроенного в масс-спектрометр, со скоростью 5 мкл/мин. Сканирование молекулярных ионов вели в режиме Q1 со скоростью 200 Da/s в диапазоне масс 500–700 Da. Параметры работы масс-спектрометра: давление газа-завесы (CUR) = 20 psi, газ-распылитель (GS1) и газ-осушитель (GS2) по 15 psi, температура газа-осушителя (TEM) = 100 °С, потенциал декластеризации (DP) = 80V, потенциал входа (EP) = 10V, напряжение на источнике ионов (IS) = 5500 V (положительная ионизация) и 4500V (отрицательная ионизация). Масс-спектр фрагментации анализировали в режиме Enhanced Product Ion (EPI). Выбранные молекулярные ионы фрагментировали с постепенным увеличением значений энергии фрагментации (CE) от 5V до 30V, масс-спектр измеряли в диапазоне от 50 до 600 Da. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  регистрировали на ЯМР-спектрометре Bruker AV = 400, растворитель – DMSO- $d_6$ .

### Обсуждение результатов

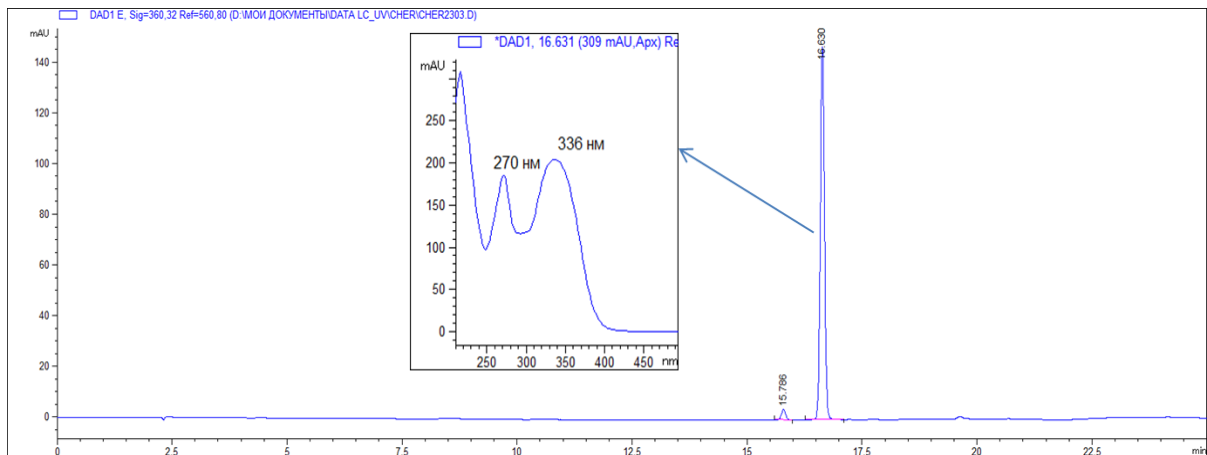
Согласно экспериментальным данным, исследованные виды родов *Silene* успешно интродуцированы в СибБС ТГУ. В связи с тем, что в большинстве изученных видов впервые обнаружены флавоны и представилась возможность выделить один из них, проведено установление его структуры, что является убедительным доказательством его присутствия в изученных видах.

**Идентификация флавоноидов.** Соединение, выделенное из *S. chalcedonica*, идентифицировали сравнением спектральных характеристик (УФ-, МС-, ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ ) (электронное приложение) с описанными в литературе. В остальных видах проведена идентификация флавоноидов сравнением ВЭЖХ данных со стандартами. Наблюдаемые коротковолновый (270 нм) и длинноволновой (336 нм) максимумы поглощения (рис.) характерны для хромофорной системы флавонов.

Таким образом, на основе полученных нами спектральных и хроматографических характеристик (УФ-, МС-, ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , ВЭЖХ) мажорный компонент суммы флавоноидов *S. chalcedonica* идентифицирован как 8- $\alpha$ -L-арабинопиранозил-6- $\beta$ -D-глюкопиранозил апигенин – шафтозид.

Показано, что изученные 12 видов *Silene* являются богатыми источниками флавоноидов, в них выявлено по 15–18 соединений, особенно С-гликозидов флавонов апигенина и лютеолина (табл. 1). Кроме того, выявлен ряд не идентифицированных соединений, которые по характерным спектрам поглощения – 270 и 330 нм отнесены к флавоноидам. Идентификация флавоноидов на основе ВЭЖХ данных свидетельствует о том, что хроматографические профили флавоноидов экстрактов *Silene* (табл. 1) различаются. В видах *Silene* 2–12 обнаружен более разнообразный профиль флавоноидов, чем в *S. chalconica*, в котором в рамках имеющихся стандартов обнаружены шафтозид, неовитексин и изовитексин.

Спустя почти 50 лет после первого обнаружения шафтозида в роде *Silene* – *S. schafta* [11] выявлены новые источники этого С-дигликозил флавоноид в видах рода *Silene* – *S. repens*, *S. sibirica*, *S. italica*, *S. dioica*, *S. aprica*, *S. samojedorum*, *S. nutans* [12–16, 18, 19]. В настоящей работе впервые установлено наличие шафтозида во всех 12 изученных видах *Silene* – *S. sendtneri*, *S. roemerii*, *S. viridiflora*, *S. paradoxa*, *S. nemoralis*, *S. frivaldszkyana*, *S. graminifolia*, *S. jensseensis*, *S. linicola*, *S. caramanica*, *S. colpophylla*, *S. chalconica* (табл. 2).



Хроматограмма ВЭЖХ/УФ соединения, выделенного из *S. chalconica*

Таблица 1. Состав флавоноидов экстрактов изученных видов *Silene*

Флавоноиды	Поглощение, нм	Время удерживания, мин	Вид растений
ФЛ 1	272, 330	9.856–10.164	9, 10
ФЛ 2	271, 347	10.695–10.830	1, 5, 8, 9, 10
Виценин-2	271, 335	10.446	2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12
ФЛ 3	271, 329	11.519–11.648	2, 3, 4, 8, 10, 12
ФЛ 4	271, 332	12.446–12.873	1, 3, 4, 6, 8, 9, 10
Шафтозид	270, 336	13.746–	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12
Ориентин	268, 349	14.633	3, 7, 8, 9, 10, 11, 12
Неовитексин	272, 335	14.933	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9
ФЛ 5	272, 336	15.405–15.637	1, 3, 5, 6, 7, 8, 12
ФЛ 6	271, 333	16.076–16.420	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9, 10, 11
ФЛ 7	269, 336	16.972–17.301	1, 2, 4, 8, 9, 11, 12
Витексин	269, 337	18.015	2, 3, 4, 6, 10
Изовитексин	270, 337	19.718	1, 3
ФЛ 8	273, 330	20.247–20.626	2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 12
ФЛ 9	272, 329	21.681–21.705	3, 4, 8
ФЛ 10	272, 335	22.401–22.776	3, 4, 9, 10
ФЛ 11	272, 328	23.337–23.402	3, 4, 8, 9
ФЛ 12	270, 328	24.169–24.369	2, 3, 4
ФЛ 13	271, 347	24.634–24.860	2, 10
ФЛ 14	271, 345	25.064	2, 10
ФЛ 15	273, 330	25.446–25.474	2, 3
ФЛ 16	255, 343	27.268–26.747	2, 4, 9, 10
ФЛ 17	268, 333	27.052	10
ФЛ 18	272, 332	35.323	9, 11, 12
ФЛ 19	273, 329	37.337	2, 6

Примечание: 1 – *Silene chalconica*, 2 – *S. frivaldszkyana*, 3 – *S. roemerii*, 4 – *S. sendtneri*, 5 – *S. viridiflora*, 6 – *S. paradoxa*, 7 – *S. colpophylla*, 8 – *S. nemoralis*, 9 – *S. graminifolia*, 10 – *S. linicola*, 11 – *S. jensseensis*, 12 – *S. caramanica*. ФЛ 1 – ФЛ 19 – неидентифицированные флавоноиды.

Таблица 2. Содержание идентифицированных флавоноидов в некоторых видах *Silene* (фаза цветения, % на а.с.с.)

№	Вид	Виценин-2	Шафтозид	Ориентин	Неовитексин	Витексин
1	<i>S. chalconica</i>	–	2.70±0.04	–	0.38±0.03	–
2	<i>S. frivaldszkyana</i>	0.13±0.03	3.63±0.23	–	0.29±0.07	0.03±0.02
3	<i>S. roemeri</i>	0.09±0.001	0.64±0.002	0.10±0.003*	0.10±0.002	0.03±0.003
4	<i>S. sendtneri</i>	0.15±0.002	3.84±0.10	–	0.64±0.04	0.04±0.0003
5	<i>S. viridiflora</i>	0.03±0.01	0.57±0.01	–	0.10±0.003	–
6	<i>S. paradoxa</i>	0.11±0.03	3.63±0.13	–	0.10±0.01	0.003±0.001
7	<i>S. colpophylla</i>	0.1±0.001	1.06±0.13	0.07±0.005	0.21±0.002	–
8	<i>S. nemoralis</i>	0.30±0.02	5.83±0.36	0.02±0.003	0.12±0.01	–
9	<i>S. graminifolia</i>	0.60±0.04	1.84±0.08	0.22±0.01	0.08±0.02	–
10	<i>S. linicola</i>	0.64±0.02	0.52±0.03	0.42±0.02	–	0.04±0.004
11	<i>S. jensseensis</i>	0.01±0.01	0.09±0.01	0.02±0.01	–	–
12	<i>S. caramanica</i>	0.12±0.03	4.18±0.21	0.02±0.01	–	–

Примечание: \* – Фаза бутонизации.

Он является мажорным компонентом в суммах флавоноидов большинства изученных видов. Доля его в сумме всех флавоноидов видов *S. chalconica*, *S. caramanica*, *S. paradoxa*, *S. nemoralis* (фаза цветения) составляет 81–86%, а в *S. roemeri*, *S. graminifolia*, *S. viridiflora*, *S. colpophylla*, *S. frivaldszkyana* 50–76%. Анализ распространения другого С-дигликозида флавоноидов – виценина-2, который обнаружен ранее в *S. chlorantha*, *S. graminifolia*, *S. jensseensis*, *S. italica*, *S. nutans*, *S. wolgensis*, *S. saxatilis* [6, 13, 18], *S. repens* и *S. sibirica* [14, 19], показал, что, он выявлен во всех исследуемых видах, за исключением *S. chalconica*, который ранее был отнесен к роду *Lychnis* L. Виценин-2 обнаружен впервые в 9 видах, о его присутствии в *S. jensseensis*, *S. graminifolia* сообщалось ранее [6].

Из С-моногликозидов флавоноидов витексин обнаружен впервые в *S. sendtneri*, *S. roemeri*, *S. paradoxa*, *S. frivaldszkyana*, *S. linicola*, не выявлен в *S. graminifolia* и *S. jensseensis*, тогда как ранее сообщалось о его присутствии [6] и изовитексина в последнем [6, 15]. Неовитексин выявлен впервые во всех видах, за исключением *S. linicola*, *S. caramanica* и *S. jensseensis*. Известно, что неовитексин реже встречается, он обнаружен ранее в видах семейства Caryophyllaceae – *S. chalconica* [32] и *Myosoton aquaticum* (L.) Moench [7]. Ориентин впервые обнаружен в *S. sendtneri*, *S. roemeri*, *S. viridiflora*, *S. paradoxa*, *S. nemoralis*, *S. frivaldszkyana*, *S. colpophylla*, кроме того, его присутствие подтверждено в *S. graminifolia* и *S. jensseensis* [6]. В экстракте *S. roemeri* и *S. chalconica* обнаружен изовитексин, в *S. paradoxa* – цинарозид.

Общее содержание флавоноидов (идентифицированных и неидентифицированных, но имеющих максимумы поглощения, характерные для хромофорной системы флавоноидов) в надземной части изученных видов достаточно высокое, наибольшим характеризуется *S. nemoralis* (6.75%), высоким – *S. sendtneri* (5.15%), *S. caramanica* (5.06%), *S. frivaldszkyana* (4.75%), *S. paradoxa* (4.28%), *S. chalconica* (3.35%). Наибольшее содержание виценина-2 свойственно *S. linicola* и *S. graminifolia*, шафтозида – *S. nemoralis*, *S. caramanica*, *S. sendtneri*, *S. frivaldszkyana*, *S. paradoxa*, *S. chalconica*, ориентина – *S. linicola*, неовитексина – *S. sendtneri* (табл. 3).

Сделано предположение о динамичном процессе синтеза флавоноидов на основании различающихся уровней в разные фазы вегетации, а также того, что не во все периоды развития обнаружены отдельные флавоноиды. В связи с этим предпринято изучение динамики аккумуляции флавоноидов в течение вегетационного процесса на примере 4 видов эндемиков, которые наиболее успешно адаптированы к условиям Западной Сибири. Установлено, что происходит изменение состава флавоноидов в течение вегетационного периода. Так, в ряде видов – *S. nemoralis*, *S. graminifolia*, *S. linicola* ориентин выявлен в фазе цветения (табл. 2), тогда как в *S. roemeri* – только в начале вегетации и бутонизации, а в *S. colpophylla* – в период формирования репродуктивных органов (табл. 3). Наибольшим разнообразием флавоноидов отличаются растения в фазы цветения и плодоношения. Следует отметить, что на протяжении всего вегетационного периода шафтозид присутствует в надземной части всех видов, аналогично виценин-2 – в *S. roemeri* и *S. sendtneri*, неовитексин – в *S. frivaldszkyana* и *S. sendtneri*, тогда как в *S. colpophylla* – только в фазы бутонизации и цветения. Витексин в минорных количествах обнаружен во все фазы развития в *S. frivaldszkyana*, тогда как в *S. sendtneri* – только в фазу цветения. Присутствие виценина-2 в *S. frivaldszkyana* установлено только во время формирования бутонов и цветков, причем в фазе цветения значительно больше. По всей вероятности, существует видовая специфичность в потребности присутствия отдельных флавоноидов в определенные фазы развития в зависимости от биологии вида.

Следует заметить, что фазами максимального аккумулярования С-дигликозидов в надземной части *S. roemerii* является начало вегетации, *S. frivaldszkyana* – цветение. У *S. colpophylla* наибольшие уровни шафтозида определены в начале вегетации, а виценина-2 – в цветении, тогда как у *S. sendtneri* шафтозида – в период цветения, а виценина-2 – в конце вегетации.

Вероятно, значимость отдельных компонентов синтезируемых флавоноидов в процессе развития многолетних видов *Silene* в определенные периоды то возрастает, то ослабевает. Так, доля виценина-2 *S. roemerii* (табл. 3) в общей сумме флавоноидов изменяется от максимальной в начале вегетации (8.9%) до минимальной в период формирования бутонов (3.3%), тогда как этот показатель шафтозида достаточно высок и варьирует в течение вегетации от 47.1 до 74.1%, достигая максимума в период формирования бутонов.

Доля виценина-2 в общей сумме флавоноидов составила в период формирования бутонов и цветков *S. frivaldszkyana* незначительна (0.9 и 2.7%), шафтозида – наибольшая в начале вегетации и в бутонизацию 92.7 и 89.6% соответственно, несмотря на то, что наибольшее содержание шафтозида в *S. frivaldszkyana* отмечается в фазе цветения – 3.63%, доля его в этот период уменьшилась до 76.4%.

Вероятно, в связи с тем, что шафтозид является мажорным компонентом на протяжении всего вегетационного периода, характер изменений содержания всей суммы флавоноидов наблюдается аналогичный шафтозиду – в *S. sendtneri* максимум обоих показателей отмечен в цветении (5.15 и 3.84%), *S. roemerii* – в начале вегетации (5.18 и 3.30% соответственно). Таким образом, производить сбор растительного сырья можно целенаправленно в фазы максимального аккумулярования отдельных флавоноидов и их суммы.

Сравнение с литературными данными показало, что в известных продуцентах флавонов *S. jenissensis* и *S. graminifolia*, в которых ранее обнаружено присутствие витексина, изовитексина, виценинов 1, 2, 3, ориентин и изоориентин, нами впервые выявлены шафтозид, а в последнем – и неовитексин. Во всех других видах все флавоны изучены впервые. Возможно, эти различия в составе флавоноидов объясняются влиянием места произрастания растений либо ограниченным набором стандартов в распоряжении исследователей.

Таблица 3. Динамика содержания флавоноидов в надземной части видов *Silene* в процессе вегетационного периода, % на а.с.с.

Фаза вегетации	Содержание флавоноидов				
	Виценин-2	Шафтозид	Ориентин	Неовитексин	Витексин
<b><i>Silene frivaldszkyana</i></b>					
НВ	-	1.66±0.09	-	0.08±0.01	0.0007±0.0001
БУТ	0.02±0.004	2.15±0.02	-	0.11±0.002	0.0008±0.00002
ЦВ	0.13±0.03	3.63±0.23	-	0.29±0.07	0.03±0.02
ПЛ	-	1.24±0.05	-	0.15±0.02	0.02±0.001
<b><i>Silene roemerii</i></b>					
НВ	0.46±0.002	3.30±0.04	0.12±0.08	0.06±0.04	-
БУТ	0.14±0.01	3.14±0.17	0.10±0.003	0.06±0.01	-
ЦВ	0.09±0.001	0.64±0.002	-	0.10±0.002	0.03±0.003
ПЛ	0.12±0.02	1.60±0.02	-	0.11±0.01	0.03±0.01
КВ	0.07±0.03	0.49±0.01	-	-	0.02±0.001
<b><i>S. sendtneri</i></b>					
НВ	0.33±0.01	2.04±0.01	-	0.43±0.02	-
БУТ	0.06±0.01	3.01±0.03	-	0.36±0.02	-
ЦВ	0.15±0.002	3.84±0.1	-	0.64±0.04	0.04±0.003
ПЛ	0.08±0.001	1.06±0.01	-	0.17±0.01	-
КВ	0.42±0.01	1.66±0.02	-	0.28±0.03	-
<b><i>S. colpophylla</i></b>					
НВ	-	3.47±0.21	-	-	-
БУТ	0.01±0.002	0.27±0.05	0.04±0.002	0.07±0.001	-
ЦВ	0.1±0.001	1.06±0.13	0.07±0.005	0.21±0.002	-
ПЛ	0.04±0.002	1.92±0.01	-	-	-
КВ	-	2.56±0.21	-	-	-

Примечание: НВ – начало вегетации, БУТ – бутонизация, ЦВ – цветение, ПЛ – плодоношение, КВ – конец вегетации.

### Выводы

В изученных видах *Silene* впервые выявлены известные и характерные для рода флавоноиды. В известных продуцентах флавонов *S. graminifolia*, *S. jenissensis*, впервые обнаружены шафтозид и неовитексин. В 9 изученных видах рода *Silene* впервые выявлены виценин-2. Во всех изученных интродуцентах впервые обнаружен шафтозид. Установлена структура шафтозида, выделенного из *S. chalcedonica*, физико-химическими методами – УФ-, МС-, ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ .

Неовитексин выявлен впервые в видах *S. chalcedonica*, *S. frivaldszkyana*, *S. roemerii*, *S. sendtneri*, *S. viridiflora*, *S. paradoxa*, *S. colpophylla*, *S. nemoralis*, *S. graminifolia*, витексин – *S. chalcedonica*, *S. frivaldszkyana*, *S. roemerii*, *S. paradoxa*, *S. linicola*

Продуцентами ориентина являются *S. linicola*, *S. graminifolia*, *S. roemerii*, *S. colpophylla*, *S. nemoralis*, *S. colpophylla* и *S. jenisseensis*. Помимо общих флавоноидов, в экстрактах обнаружены и видоспецифичные соединения – цинарозид в *S. paradoxa*, изовитексин *S. roemerii* и *S. chalcedonica*.

Изучены особенности изменения состава флавоноидов в процессе вегетации растений. Показано, что шафтозид присутствует во всех видах, а виценин-2, неовитексин и витексин – в ряде видов на протяжении всего вегетационного процесса. Ориентин обнаружен в отдельные фазы развития, преимущественно в период активного роста растений и развития репродуктивных органов.

Полученные данные позволяют рекомендовать изученные виды *Silene* в качестве источников ценных флавоноидов, обладающих антиоксидантным, противовоспалительным, противоопухолевым, гастропротекторным, анальгетическим и антидиабетическим действиями.

Авторы благодарят канд. хим. наук Рогачева А.Д. (НИОХ СО РАН) за помощь в проведении масс-спектрометрического анализа флавоноидов.

### Список литературы

1. Gruter W. *Silene* (Caryophyllaceae) in Greece: a subgeneric and sectional classification // Taxon. 1995. Vol. 44. Pp. 543–581.
2. The Plant List [Электронный ресурс]. URL: <http://www.theplantlist.org/tp1.1/search?q=Silene>.
3. Zibareva L. Distribution and levels of phytoecdysteroids in plants of genus *Silene* during development // Archives of insect biochemistry and physiology. 2000. Vol. 43. Pp. 1–8.
4. Meng J., Whiting P., Zibareva L., Bertho G., Girault J.-P., Lafont R., Dinan L. Identification and quantitative analysis of the phytoecdysteroids in *Silene* species (Caryophyllaceae) by high performance liquid chromatography. Novel ecdysteroids from *Silene pseudotites* // J. Chromatography. 2001. Vol. 935. Pp. 309–319.
5. Zibareva L., Volodin V., Saatov Z., Savchenko T., Whiting P., Lafont R., Dinan L. Distribution of phytoecdysteroids in the Caryophyllaceae // Phytochemistry. 2003. Vol. 64. N2. Pp. 499–517.
6. Дармограй В.Н. Фармакогностическое изучение некоторых видов семейства гвоздичных и перспективы использования их в медицинской практике: дис. ... д-ра фарм. наук. Рязань, 1996. 92 с.
7. Дармограй С.В. Фармакогностическое изучение травы волдырника ягодного (*Cucubalus baccifer* L.) и мягковолосника водяного (*Myosoton aquaticum* (L.) Moench): дисс. ... канд. фарм. наук. Ярославль, 2013. 275 с.
8. Ali Z., Ahmad V.U., Ali M.S., Iqbal F., Zahid M., Alam N. Two new C-Glycosylflavones from *Silene conoidea* // Nat. Prod. Lett. 1999. Vol. 13. Pp. 121–129.
9. Zemtsova G., Glyzin V.Y., Dzhumyrko S. Flavones and their C-glycosides from *Silene saxatilis* // Chem. Nat. Compd. 1975. Vol. 11. Pp. 538–538.
10. Richardson M. Flavonols and C-Glycosyl flavonoids of the Caryophyllales // Biochem. Syst. Ecol. 1978. Vol. 6. Pp. 283–286.
11. Chopin M.J., Bouillant M.L., Wagner H., Galle K. Endgültige Struktur von Schaftosidaus *Silene schafta* // Phytochemistry. 1974. Vol. 13. Pp. 2583–2586.
12. Olennikov D.N. Ecdysteroids, flavonoids, and phenylpropanoids from *Silene nutans* // Chemistry of Natural Compounds. 2019. Vol. 55. N1. Pp. 127–130. DOI: 10.1007/s10600-019-02632-8.
13. Оленников Д.Н., Кащенко Н.И., Чирикова Н.К. С-/О-Гликозилфлавоны *Silene italica* (Caryophyllaceae) // Химия растительного сырья. 2019. №3. С. 119–127.
14. Olennikov D.N. Silenerepin – a new C-glycosylflavone from *Silene repens* // Chemistry of natural compounds. 2020. Vol. 56. N3. Pp. 423–426. DOI: 10.1007/s10600-020-03053-8.
15. Olennikov D.N., Kashchenko N.I. New C,O-glycosylflavones from the genus *Silene* // Chemistry of Natural Compounds. 2020. Vol. 56. N6. Pp. 1026–1034. DOI: 10.1007/s10600-020-03220-x.
16. Olennikov D.N., Chirikova N.K. C-Glycosyl flavones from two Eastern Siberian species of *Silene* // Chemistry of Natural Compounds. 2019. Vol. 55. Pp. 642–647. DOI: 10.1007/s10600-019-02768-7.
17. Филоненко Е.С., Зибарева Л.Н. Экдистероиды и флавоноиды *Silene graefferi* // Химия растительного сырья. 2021. №1. С. 175–182. DOI: 10.14258/jcprm.2021018294.

18. Оленников Д.Н., Кашенко Н.И. Экдистероиды *Silene italica*: Гликозидные и негликозидные компоненты и ВЭЖХ-ДМД-ИЭР-МС профиль // Химия растительного сырья. 2019. №4. С. 135–147. DOI: 10.14258/jcrpm.2019045109.
19. Оленников Д.Н., Кашенко Н.И. Экдистероиды и гликозилфлавоны *Silene sibirica* (*Caryophyllaceae*) // Химия растительного сырья. 2020. №4. С. 109–119. DOI: 10.14258/jcrpm.2020047432.
20. Патент №2575585 (РФ). Композиция для лечения аутоиммунных заболеваний и способы, связанные с ней / С. Бхаскаран, М. Вишвараман. – 2016.
21. Islam M.N., Ishita I.J., Jung H.A., Choi J.S. Vicenin 2 isolated from *Artemisia capillaris* exhibited potent anti-glycation properties // Food and Chemical Toxicology. 2014. Vol. 69. Pp. 55–62.
22. Lam K.Y., Ling A.P.K., Koh R.Y., Wong Y.P., Say Y.H. A Review on medicinal properties of orientin // Advances in Pharmacological Sciences. 2016. 4104595. DOI: 10.1155/2016/4104595.
23. Prabhakar M.C., Bano H., Kumar I., Shamsi M.A., Khan M.S.V. Pharmacological Investigations on Vitexin // Journal of medicinal plant Research. 1981. Vol. 43. Pp. 396–403.
24. Keskin D., Güvensen N.C., Yildiz K. Antimicrobial Activity of *Silene cariensis* subsp. *cariensis* and *Silene pungens* from Turkey // Advances in Environmental Biology. 2016. Vol. 10(7). Pp. 167–172.
25. Akgöz Y. Biological and antioxidant activities of *Silene* sp. // International research journal of pharmacy. 2014. Vol. 5(11). Pp. 810–813.
26. Патент №2299064 (РФ). Способ лечения гнойных ран / В.Н. Дармограй, А.В. Федосеев, Е.Д. Бурмистров, С.В. Дармограй. – 2007.
27. Патент №2629607 (РФ). Средство, обладающее противовоспалительным и анальгетическим действием. / Е.П. Зуева, Н.И. Суслов, Т.Н. Поветьева, Л.Н. Зибарева, С.Г. Крылова, Е.Н. Амосова, С.Г. Аксиненко, Ю.В. Нестерова, А.А. Чурин, О.Ю. Рыбалкина, К.А. Лопатина, О.Г. Афанасьева, А.В. Крапивин. – 2017.
28. Патент №2629090 (РФ). Средство, обладающее гастропротекторной активностью / С.Г. Крылова, Л.Н. Зибарева, Е.П. Зуева, Е.Н. Амосова, О.Ю. Рыбалкина, К.А. Лопатина. – 2017.
29. Nesterova Yu.V., Povet'eva T.N., Zibareva L.N., Suslov N.I., Zueva E.P., Aksinenko S.G., Afanas'eva O.G., Krylova S.G. Anti-Inflammatory and Analgesic Activities of the Complex of Flavonoids from *S. chalconica* L. // Bulletin of Experimental Biology and Medicine. 2017. Vol. 163. N2. Pp. 222–225. DOI: 10.1007/s10517-017-3771-5.
30. Plotnikov M.B., Zibareva L.N., Vasil'ev A.S., Aliev O.I. An Extract of *S. chalconica* as the Basis for Developing a Novel Ecdysteroid-Containing Formulation with Actoprotector Activity // Pharmaceutical chemistry Journal. 2017. Vol. 51. N9. Pp. 800–805. DOI: 10.1007/s11094-017-1696-y.
31. Zibareva L.N., Zueva E.P., Razina T.G., Amosova E.N., Krylova S.G., Lopatina K.A., Rybalkina O.Y., Badulina A.A., Safonova E.A., Babushkina M.S., Filonenko E.S., Galiulina A.V. The effect of *S. chalconica* L. flavonoids on the development of tumors in mice and the effectiveness of treatment with cyclophosphamide // AIP Conf. Proc. New operational technologies (NEWOT'2015): Proceedings of the 5th International Scientific Conference «New Operational Technologies». 2015. Vol. 1688. 030031. DOI: 10.1063/1.4936026.
32. Смолякова И.М., Авдеенко С.Н., Калинин Г.И., Юсубов М.С., Зибарева Л.Н. Исследование химического состава лихниса халцедонского, культивируемого в Западной Сибири. Сообщение II. ВЭЖ-хроматографическое исследование фенольных соединений и экдистероидов лихниса халцедонского, культивируемого в Западной Сибири // Химия растительного сырья. 2010. №3. С. 95–102.

Поступила в редакцию 21 ноября 2021 г.

После переработки 26 февраля 2022 г.

Принята к публикации 26 февраля 2022 г.

**Для цитирования:** Зибарева Л.Н., Филоненко Е.С., Черняк Е.И., Морозов С.В., Котельников О.А. Флавоноиды некоторых видов растений рода *Silene* // Химия растительного сырья. 2022. №3. С. 109–118. DOI: 10.14258/jcrpm.20220310592.



*Zibareva L.N.*<sup>1\*</sup>, *Filonenko E.S.*<sup>1</sup>, *Chernyak E.I.*<sup>2</sup>, *Morozov S.V.*<sup>2</sup>, *Kotelnikov O.A.*<sup>1</sup> FLAVONOIDS OF SOME PLANT SPECIES OF THE GENERA *SILENE*<sup>1</sup> National Research Tomsk State University, pr. Lenina, 36, Tomsk, 634050 (Russia), e-mail: zibareva.lara@yandex.ru<sup>2</sup> Novosibirsk Institute of Organic Chemistry SB RAS N.N. Vorozhtsova, pr. Akademika Lavrentieva, 9, Novosibirsk, 630090 (Russia)

The composition of flavonoids of 12 species of plants of the genus *Silene* introduced into Western Siberia was studied for the first time. The C-diglycoside of apigenin, shaftoside, was isolated from the aboveground part of *S. chalcedonica*, the structure of which was identified by HPLC, mass spectrometry, and NMR spectroscopy. In all other studied species, the presence of shaftoside and other C-glycosides of flavones was established on the basis of HPLC data. C-diglycoside of apigenin - vicenin-2 was first identified in *S. sendtneri*, *S. roemerii*, *S. viridiflora*, *S. paradoxa*, *S. nemoralis*, *S. frivaldszkyana*, *S. colpophylla*, *S. linicola*, *S. caramanica*.

The most common in the studied *Silene* species are the apigenin monoglycosides vitexin and isovitexin and a number of their derivatives, luteolin derivatives orientin and others are found a little less frequently. The highest content of flavonoids in the aboveground part of the studied species is characterized by *S. nemoralis* (6.75%), high – *S. chalcedonica*, *S. paradoxa*, *S. frivaldszkyana*, *S. caramanica*, *S. sendtneri* (3.35–5.15%). The major component in the sum of flavonoids is shaftoside, the proportion of which in most species ranges from 50 to 90%. It is shown that the composition of flavonoids changes during vegetative development. The phases of maximum accumulation of flavonoids in the aboveground part of 4 *Silene* species have been determined. In general, the studied *Silene* species are promising sources of C-glycosylflavones.

**Keywords:** *Silene*, flavonoid C-glycosides, identification.

**References**

1. Gruter W. *Taxon*, 1995, vol. 44, pp. 543–581.
2. *The Plant List*. URL: <http://www.theplantlist.org/tpl1.1/search?q=Silene>.
3. Zibareva L. *Archives of insect biochemistry and physiology*, 2000, vol. 43, pp. 1–8.
4. Meng J., Whiting P., Zibareva L., Bertho G., Girault J.-P., Lafont R., Dinan L. *J. Chromatography*, 2001, vol. 935, pp. 309–319.
5. Zibareva L., Volodin V., Saatov Z., Savchenko T., Whiting P., Lafont R., Dinan L. *Phytochemistry*, 2003, vol. 64, no. 2, pp. 499–517.
6. Darmogray V.N. *Farmakognosticheskoye izucheniye nekotorykh vidov semeystva gvozdichnykh i perspektivy ispol'zovaniya ikh v meditsinskoy praktike: dis. ... d-ra farm. nauk.* [Pharmacognostic study of some species of the clove family and the prospects for their use in medical practice: dis. ... Dr. Pharm. Sciences]. Ryazan', 1996, 92 p. (in Russ.).
7. Darmogray S.V. *Farmakognosticheskoye izucheniye travy voldyrnika yagodnogo (Cucubalus baccifer L.) i myagkovolosnika vodyanogo (Myosoton aquaticum (L.) Moench): diss. ... kand. farm. nauk.* [Pharmacognostic study of the herb blister berry (*Cucubalus baccifer* L.) and soft-haired water (*Myosoton aquaticum* (L.) Moench): diss. ... cand. farm. Sciences]. Yaroslavl', 2013, 275 p. (in Russ.).
8. Ali Z., Ahmad V.U., Ali M.S., Iqbal F., Zahid M., Alam N. *Nat. Prod. Lett.*, 1999, vol. 13, pp. 121–129.
9. Zemtsova G., Glyzin V.Y., Dzhumyrko S. *Chem. Nat. Compd.*, 1975, vol. 11, pp. 538–538.
10. Richardson M. *Biochem. Syst. Ecol.*, 1978, vol. 6, pp. 283–286.
11. Chopin M.J., Bouillant M.L., Wagner H., Galle K. *Phytochemistry*, 1974, vol. 13, pp. 2583–2586.
12. Olenikov D.N. *Chemistry of Natural Compounds*, 2019, vol. 55, no. 1, pp. 127–130. DOI: 10.1007/s10600-019-02632-8.
13. Olenikov D.N., Kashchenko N.I., Chirikova N.K. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2019, no. 3, pp. 119–127. (in Russ.).
14. Olenikov D.N. *Chemistry of natural compounds*, 2020, vol. 56, no. 3, pp. 423–426. DOI: 10.1007/s10600-020-03053-8.
15. Olenikov D.N., Kashchenko N.I. *Chemistry of Natural Compounds*, 2020, vol. 56, no. 6, pp. 1026–1034. DOI: 10.1007/s10600-020-03220-x.
16. Olenikov D.N., Chirikova N.K. *Chemistry of Natural Compounds*, 2019, vol. 55, pp. 642–647. DOI: 10.1007/s10600-019-02768-7.
17. Filonenko Ye.S., Zibareva L.N. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2021, no. 1, pp. 175–182. DOI: 10.14258/jcprm.2021018294. (in Russ.).
18. Olenikov D.N., Kashchenko N.I. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2019, no. 4, pp. 135–147. DOI: 10.14258/jcprm.2019045109. (in Russ.).
19. Olenikov D.N., Kashchenko N.I. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2020, no. 4, pp. 109–119. DOI: 10.14258/jcprm.2020047432. (in Russ.).
20. Patent 2575585 (RU). 2016. (in Russ.).
21. Islam M.N., Ishita I.J., Jung H.A., Choi J.S. *Food and Chemical Toxicology*, 2014, vol. 69, pp. 55–62.
22. Lam K.Y., Ling A.P.K., Koh R.Y., Wong Y.P., Say Y.H. *Advances in Pharmacological Sciences*, 2016, 4104595. DOI: 10.1155/2016/4104595.
23. Prabhakar M.C., Bano H., Kumar I., Shamsi M.A., Khan M.S.V. *Journal of medicinal plant Research*, 1981, vol. 43, pp. 396–403.
24. Keskin D., Güvensen N.C., Yildiz K. *Advances in Environmental Biology*, 2016, vol. 10(7), pp. 167–172.

\* Corresponding author.

25. Akgöz Y. *International research journal of pharmacy*, 2014, vol. 5(11), pp. 810–813.
26. Patent2299064 (RU). 2007. (in Russ.).
27. Patent2629607 (RU). 2017. (in Russ.).
28. Patent2629090 (RU). 2017. (in Russ.).
29. Nesterova Yu.V., Povet'eva T.N., Zibareva L.N., Suslov N.I., Zueva E.P., Aksinenko S.G., Afanas'eva O.G., Krylova S.G. *Bulletin of Experimental Biology and Medicine*, 2017, vol. 163, no. 2, pp. 222–225. DOI: 10.1007/s10517-017-3771-5.
30. Plotnikov M.B., Zibareva L.N., Vasil'ev A.S., Aliev O.I. *Pharmaceutical chemistry Journal*, 2017, vol. 51, no. 9, pp. 800–805. DOI: 10.1007/s11094-017-1696-y.
31. Zibareva L.N., Zueva E.P., Razina T.G., Amosova E.N., Krylova S.G., Lopatina K.A., Rybalkina O.Y., Badulina A.A., Safonova E.A., Babushkina M.S., Filonenko E.S., Galiulina A.V. *AIP Conf. Proc. New operational technologies (NEWOT'2015): Proceedings of the 5th International Scientific Conference «New Operational Technologies»*, 2015, vol. 1688, 030031. DOI: 10.1063/1.4936026.
32. Smolyakova I.M., Avdeyenko S.N., Kalinkina G.I., Yusubov M.S., Zibareva L.N. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2010, no. 3, pp. 95–102. (in Russ.).

*Received November 21, 2021*

*Revised February 26, 2022*

*Accepted February 26, 2022*

**For citing:** Zibareva L.N., Filonenko E.S., Chernyak E.I., Morozov S.V., Kotelnikov O.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2022, no. 3, pp. 109–118. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.20220310592.