

Электронный дополнительный материал

УДК 577.13

ФЛАВОНОИДЫ НЕКОТОРЫХ ВИДОВ РАСТЕНИЙ РОДА *SILENE**

© Л.Н. Зибарева^{1**}, Е.С. Филоненко¹, Е.И. Черняк², С.В. Морозов², О.А. Котельников¹

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

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

* Полный текст статьи опубликован: 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.

** Автор, с которым следует вести переписку.

Идентификация флавоноидов. Соединение, выделенное из *S.chalcedonica*, идентифицировали сравнением спектральных характеристик (УФ-, МС-, ЯМР ^1H и ^{13}C) с описанными в литературе [1, 2]. В остальных видах проведена идентификация флавоноидов сравнением ВЭЖХ данных со стандартами. Наблюдаемые коротковолновый (270 нм) и длинноволновый (336 нм) максимумы поглощения характерны для хромофорной системы флавонов.

В масс-спектрах, зарегистрированных в условиях положительной и отрицательной ионизации, наблюдаются интенсивные пики с m/z 565 и 563 а.е.м., соответствующие молекулярной массе соединения 564 а.е.м. В спектре соединения, записанного в условиях положительной ионизации, кроме интенсивной спектральной линии молекулярного иона $(\text{M}+\text{H})^+$ наблюдаются пики с m/z 547 и 529, соответствующие отрыву одной и двух молекул воды, что может свидетельствовать о присутствии двух CH_2OH фрагментов в углеводных фрагментах молекулы.

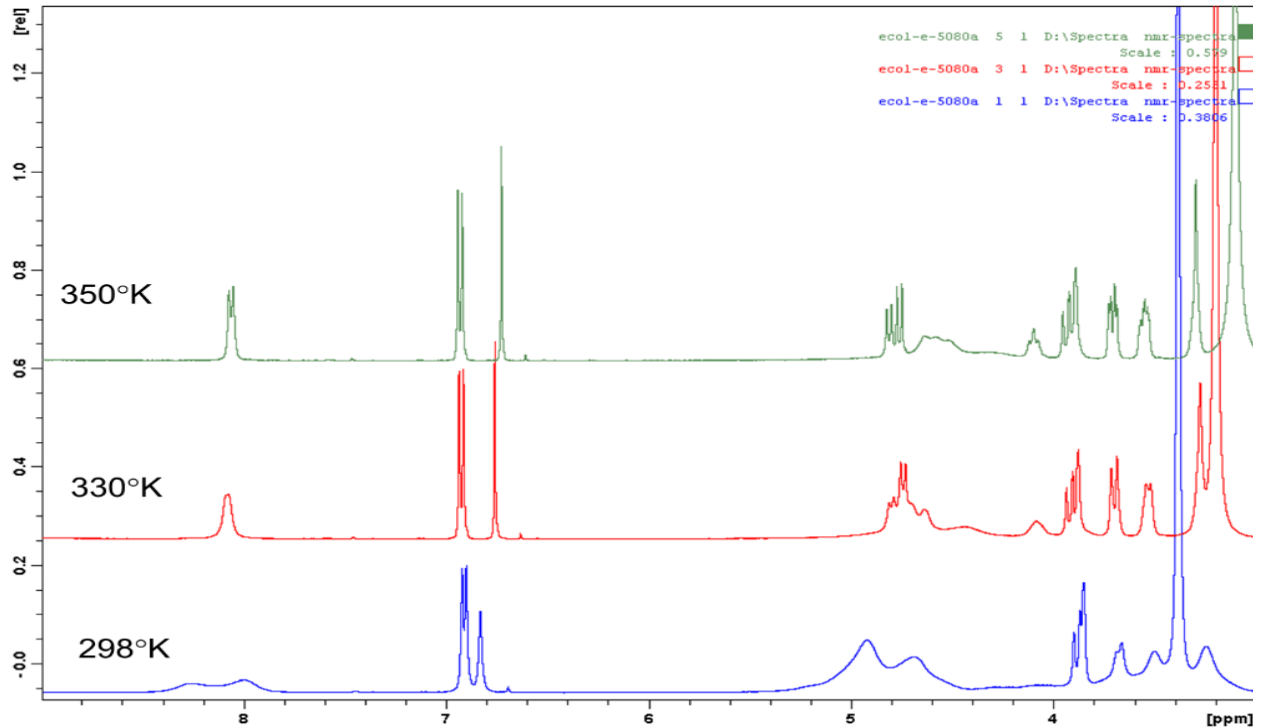
Для анализируемого образца не наблюдается характерного для О-гликозидов флавоноидов отрыва углеводного фрагмента с регистрацией иона типа $[\text{M}-\text{Glu}]$, что свидетельствует в пользу С-флавоногликозида. Совокупность этих данных позволяет предположить, что изучаемое соединение является С-дигликозильированным флавоном. При анализе масс-спектра соединения, зарегистрированного в условиях отрицательной ионизации, наблюдаются фрагментные ионы с m/z 563 $[\text{M}-\text{H}]$, 503 $[(\text{M}-\text{H})-60]$, 473 $[(\text{M}-\text{H})-90]$, 443 $[(\text{M}-\text{H})-120]$, 383 $[\text{A}+113]$ и 353 $[\text{A}+83]$. Такой же распад молекулярного иона в отрицательной ионизации зарегистрирован для шафтозида [1], что означает, что соединение и шафтозид имеют однотипное С-гликозильирование апигенина.

Выбор между 6-С-пентозил-8-С-гексозил апигенином и 6-С-гексозил-8-С-пентозил апигенином для соединения в пользу шафтозида сделан с использованием метода ВЭЖХ. При хроматографировании индивидуальных компонентов (выделенного соединения и стандарта шафтозида) и их смеси на хроматограммах регистрируются пики с одним временем удерживания и одинаковыми УФ-спектрами на пиках.

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C соединения при 298 К (табл. 1) соответствуют шафтозиду [2]. Сигналы атомов водорода в спектрах уширены, что может быть обусловлено стерическими препятствиями, влияющими на вращение вокруг связи $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-C}(\text{sp}^2)$ [3]. При повышении температуры до 350 К в спектре ЯМР ^1H наблюдается существенное сужение сигналов, что обусловлено снижением энергетического барьера между вращательными изомерами. Наблюдаемый температурный эффект в спектрах ЯМР ^1H (рис.), по-видимому, является причиной «двойных» сигналов в спектре ЯМР ^{13}C образца (табл. 1), записанного при 298 К [4].

Таблица 1. ЯМР ^1H и ^{13}C химические сдвиги соединения, выделенного из *S.chalcedonica*

	^1H (δ , м.д., J, Гц), 298 К	^1H (δ , м.д., J, Гц), 350 К	^{13}C (δ , м.д.), 298 К
2			163.9
3	6.83	6.73	102.4
4			182.4
5 (ОН)	13.83	13.74	160.0. 158.8
6			109.2. 107.6
7 (ОН)	10.33		161.7
8			105.2. 103.9
9			155.5. 153.7
10			103.7
1`			121.2
2`	7.99. 8.26	8.06 (d. 8.5)	129.3
3`	6.91 (d. 8.4)	6.93 (d. 8.8)	116.0
4`			161.2
5`	6.91 (d. 8.4)	6.93 (d. 8.8)	116.0
6`	7.99. 8.26	8.06 (d. 8.5)	129.3
Glu 1``	4.69	4.76 (d. 9.8)	
Glu 2`` – Glu 6``	3.0-4.7 m	3.0-4.7 m	60.0 – 81.8
Ara 1``	4.92	4.81 (d. 9.6)	
Ara 2`` – Ara 5``	3.0-4.7 m	3.0-4.7 m	60.0 – 81.8



ЯМР ^1H -спектры соединения при температурах 298, 330 и 350 К

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

Список литературы

1. Du S.S., Zhang H.M., Bai C.Q., Wang C.F., Liu Q.Z., Liu Z.L., Orc I.D., Wang Y.Y., Deng Z.W. Nematocidal Flavone-C-Glycosides against the (*Meloidogyne incognita*) from *Arisaema erubescens* Tubers // *Molecules*. 2011. Vol. 16. Pp. 5079–5086. DOI: 10.3390/molecules16065079.
2. Zhang Y.-Q., Luo J.-G., Han C., Xu J.-F., Kong L.-Y. Bioassay-guided preparative separation of angiotensin-converting enzyme inhibitory C-flavone glycosides from *Desmodium styracifolium* by recycling complexation high-speed counter-current chromatography // *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 2015. Vol. 102. Pp. 276–281. DOI: 10.1016/j.jpba.2014.09.027.
3. Liu J., Liu Y., Dai Z., He L., Ma S. Structural and Quantitative Analysis of Three C-Glycosylflavones by Variable Temperature Proton Quantitative Nuclear Magnetic Resonance // *Journal of Analytical Methods in Chemistry*. 2017. 4934309. DOI: 10.1155/2017/4934309.
4. Frank J.H., Powder-George Y.L., Ramsewak R.S., Reynolds W.F. Variable-Temperature ^1H -NMR Studies on Two C-Glycosylflavones // *Molecules*. 2012. Vol. 17. Pp. 7914–7926. DOI: 10.3390/molecules17077914.