

УДК 582.755.2+547.586.5+547.815.1

ЭФИРЫ ОЛИГОСАХАРИДОВ И КСАНТОНЫ КОРНЕЙ *POLYGALA HYBRIDA* И *POLYGALA SIBIRICA* (POLYGALACEAE)

© Д.Н. Оленников^{1*}, Н.И. Кащенко¹, Н.К. Чирикова²

¹ Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН,
ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670047, Россия, olennikovdn@mail.ru

² Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова,
ул. Белинского, 58, Якутск, 677000, Россия

Род *Polygala* Tourm. ex L. представлен в Сибири тремя видами, включая два малоизученных вида – *P. hybrida* DC. (син. *P. comosa* subsp. *comosa*, *P. comosa* var. *hybrida* (DC.) Petelin) и *P. sibirica* L., корни которых используются в восточной медицине. Хроматографическое разделение компонентов корней *P. hybrida* привело к выделению 21 вещества, идентифицированного по данным УФ-, ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии как ксантоновые гликозиды (ланцерин, полигалаксантоны III, VII, XI, сибирикаксантон В, 7-метоксимангиферин) и агликон (6-гидрокси-1,2,3,7-тетраметоксиксантон) и эфиры олигосахаридов (сибирикозы А₄, А₅, А₆, 6,3'-ди-*O*-синапоил сахарозу, 6-*O*-синапоил-3'-*O*-ферулоил сахарозу, тенуифолизид С, тенуифолиозы А, В, D, H, I, J). Обнаружено два новых природных соединения, которые представляли собой дизамещенные гидроксидинамоильные эфиры сахарозы – 4-*O*-синапоил-3'-*O*-3,4,5-триметоксицинамоил сахарозу (изотенуифолизид С₁) и 4-*O*-3,4,5-триметоксицинамоил-3'-*O*-синапоил сахарозу (изотенуифолизид С₂). Применение жидкостной хромато-масс-спектрометрии позволило выявить присутствие 24 компонентов в корнях *P. sibirica*, причем 17 из них – впервые для вида. Данные количественного анализа свидетельствовали о высоком содержании эфиров олигосахаридов и ксантонов в корнях *P. hybrida* (56.19 и 11.64 мг/г соответственно) и *P. sibirica* (64.82 и 9.72 мг/г, соответственно), что указывало на перспективность дальнейшего изучения данных видов *Polygala*.

Ключевые слова: *Polygala hybrida*, *Polygala sibirica*, Polygalaceae, эфиры олигосахаридов, ксантоны, ВЭЖХ.

Для цитирования: Оленников Д.Н., Кащенко Н.И., Чирикова Н.К. Эфиры олигосахаридов и ксантоны корней *Polygala hybrida* и *Polygala sibirica* (Polygalaceae) // Химия растительного сырья. 2024. №3. С. 150–160. DOI: 10.14258/jcprm.20240314210.

Введение

Polygala Tourm. ex L. – крупный род семейства Polygalaceae, включающий около 700 видов, некоторые из них имеют хозяйственное значение и используются в качестве лекарственных растений [1]. В практике традиционной медицины Японии и Китая применяются корни *P. tenuifolia* Willd. как успокаивающее средство при нервных расстройствах, бессоннице, спутанности сознания, а также как отхаркивающее лекарство [2]. Сходные показания к применению характерны для корней *P. hybrida* DC. (син. *P. comosa* subsp. *comosa*, *P. comosa* var. *hybrida* (DC.) Petelin) и *P. sibirica* L., используемых во Внутренней Монголии [1]. Во флору Сибири входят три вида *Polygala*, в том числе *P. tenuifolia*, *P. sibirica* и *P. Hybrida* [3]. Данные литературы о химическом составе указывают на присутствие в *P. tenuifolia* более 200 соединений, принадлежащих к группам тритерпеновых гликозидов, эфиров олигосахаридов, ксантонов, флавоноидов и другим [4]. Менее изученным видом является *P. sibirica* [5], в то время как сведения о химических компонентах *P. hybrida* отсутствуют. Результаты исследования биологической активности экстрактов и индивидуальных соединений из *Polygala* показали, что они обладают выраженным влиянием на центральную нервную систему, проявляя нейропротективное, антидепрессантное, седативное и улучшающее когнитивные функции действие [4, 5], причем основными носителями биологического эффекта являются эфиры олигосахаридов [6] и ксантоны [7]. Учитывая недостаток научной информации о сибирских видах *Polygala*, в рамках продолжающегося исследования нейроактивных природных соединений [8, 9], в настоящей работе приведены результаты исследования химического состава корней *P. hybrida* и *P. sibirica*, произрастающих в Восточной Сибири.

* Автор, с которым следует вести переписку.

Экспериментальная часть

Растительное сырье. Корни *P. hybrida* были собраны в Мухоршибирском районе Республики Бурятия (15.VIII.2022; 51°01'28.2"N 107°48'15.9"E, 830 м в.у.м.), *P. sibirica* – в Хангаласском районе Республики Саха (Якутия) (30.VI.2023; 61°16'24.8"N 128°05'28.9"E, 220 м в.у.м.). Видовая принадлежность определена д.фарм.н. Н.К. Чириковой. Образцы сырья хранятся в гербарии ИОЭБ СО РАН. В качестве одного образца использовали все подземные органы от одной особи, а в одну ботаническую повторность входили пять образцов. Все образцы были высушены в конвекционном шкафу при 45 °С до влажности 4–5%.

Общие экспериментальные условия. В работе использованы коммерческие образцы веществ сравнения от AbMole BioScience (Houston, TX, USA) – тенуифолиоза А (№М11098, ≥95%), тенуифолиоза Н (№М11105, ≥90%), тенуифолиоза J (№М11106, ≥90%), полигалаксантон XI (№М17893, ≥95%); ChemFaces (Wuhan, Hubei, PRC) – сибирикоза А₄ (№CFN95298, ≥98%), сибирикоза А₅ (№CFN90645, ≥98%), сибирикоза А₆ (№CFN90646, ≥98%), 6,3'-ди-*O*-синапоил сахароза (№CFN90578, ≥98%), 6-*O*-синапоил-3'-*O*-ферулоил сахароза (№CFN93305, ≥98%), тенуифолизид С (№CFN93183, ≥98%), ланцерин (№CFN90666, ≥98%), полигалаксантон III (№CFN90208, ≥98%), сибирикаксантон В (№CFN90644, ≥98%), мангиферин (№CFN98719, ≥98%). Для флэш-хроматографии (ФХ) использовали полиамид, нормально- (SiO₂) и обращенно-фазовый силикагель (ОФ-SiO₂) и Сефадекс LH-20 (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA). Спектрофотометрические исследования проводили на спектрофотометре СФ-2000 (ОКБ Спектр, Санкт-Петербург, Россия). Масс-спектры регистрировали на ТQ-масс-спектрометре LCMS-8050 (Shimadzu, Columbia, MD, USA) в режиме отрицательной ионизации [10], спектры ЯМР – на спектрометре VXR 500S (Varian, Palo Alto, CA, USA). Препаративную ВЭЖХ осуществляли на жидкостном хроматографе LC-20 Prominence (Shimadzu, Columbia, MD, USA), снабженном колонкой Shim-pak PREP-ODS (250 мм × 20 мм × 15 мм; Shimadzu) и фотодиодным детектором SPD-M30A (Shimadzu); ν 1.0 мл/мин, температура колонки 20 °С.

Экстракция и выделение соединений из корней *P. hybrida*. Измельченные корни (1.2 кг) экстрагировали 70% изопропанолом (1 : 12, 55 °С, 2 ч, ультразвуковая ванна, ×3), экстракт отфильтровывали, концентрировали до водного остатка, который разделяли на полиамиде (1 : 10) при элюировании водой, 60% этанолом (фракция 2) и 0.5% NH₃ в 90% этаноле (фракция 3). Фракцию 2 разделяли на силикагеле (ФХ, 40×2 см, элюент гексан-этилацетат 100 : 0→80 : 20), обращенно-фазовом силикагеле (ФХ, 20×1 см, элюент вода-ацетонитрил 50 : 50→0 : 100) и препаративной ВЭЖХ (элюент А – вода, элюент В – ацетонитрил; градиентный режим, % В: 0–10 мин 5–15%, 10–110 мин 15–35%, 110–140 мин 35–70%, 140–200 мин 70–90%). В результате были выделены 7 соединений, идентифицированных по данным УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии [11], как ланцерин (80 мг, **4**), полигалаксантоны XI (120 мг, **5**), III (5.4 г, **7**), VII (320 мг, **10**), сибирикаксантон В (1.2 г, **6**), 7-метоксимангиферин (70 мг, **8**) и 6-гидрокси-1,2,3,7-тетраметоксиксантон (120 мг, **24**). Фракцию 3 хроматографировали, используя ФШ на силикагеле (40×1 см, элюент гексан-этилацетат-ацетон 85 : 15→70 : 30), обращенно-фазовом силикагеле (20×1 см, элюент вода-ацетонитрил 85 : 15→20 : 80), Сефадексе LH-20 (80×2 см, элюент этанол-вода 50 : 50→30 : 70) и препаративной ВЭЖХ (элюент А – 0.5% HCOOH в воде, элюент В – 0.5% HCOOH в ацетонитриле; градиентный режим, % В: 0–50 мин 15–19%, 50–90 мин 19–35%, 90–150 мин 35–55%). Это позволило выделить и идентифицировать сибирикозы А₅ (1.1 г, **1**), А₆ (2.4 г, **2**), А₄ (90 мг, **9**), 6,3'-ди-*O*-синапоил сахарозу (19 г, **11**), 6-*O*-синапоил-3'-*O*-ферулоил сахарозу (3,1 г, **12**), тенуифолизид С (6.3 г, **17**), тенуифолиозы I (110 мг, **16**), D (80 мг, **18**), J (1 г, **19**), В (90 мг, **20**), H (1,9 г, **22**), А (120 мг, **23**) [12, 13] и изотенуифолиозиды С₁ (55 мг, **14**) и С₂ (30 мг, **15**).

Изотенуифолизид С₁ (14). C₃₅H₄₄O₁₉. УФ-спектр (MeOH, λ_{max}, нм): 220, 317. HR-ESI-MS, *m/z*: 767.529 [M-H]⁻ (расч. 767.710 для C₃₅H₄₃O₁₉ [M-H]⁻). ESI-MS, *m/z* (%): 767 [M-H]⁻ (100), 561 [(M-H)-синапоил]⁻ (75), 547 [(M-H)-триметокси-циннамоил]⁻ (64), 399 [(M-H)-синапоил-гексоза]⁻ (42), 385 [(M-H)-триметокси-циннамоил-гексоза]⁻ (32), 381 [(M-H)-синапоил-гексоза-H₂O]⁻ (7), 367 [(M-H)-триметокси-циннамоил-гексоза-H₂O]⁻ (6), 237 (11), 223 (4). Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, MeOH-*d*₄, 298 К, δ_с, м.д.) (табл. 1). Спектр ЯМР ¹³C (125 МГц, MeOH-*d*₄, 298 К, δ_с, м.д.) (табл. 1). Содержание основного вещества (ЯМР ¹H): ≥94%.

Изотенуифолизид С₂ (15). C₃₅H₄₄O₁₉. УФ-спектр (MeOH, λ_{max}, нм): 220, 317. HR-ESI-MS, *m/z*: 767.683 [M-H]⁻ (расч. 767.710 для C₃₅H₄₃O₁₉ [M-H]⁻). ESI-MS, *m/z* (%): 767 [M-H]⁻ (100), 561 [(M-H)-синапоил]⁻ (65), 547 [(M-H)-триметокси-циннамоил]⁻ (61), 399 [(M-H)-синапоил-гексоза]⁻ (40), 385 [(M-H)-триметокси-циннамоил-гексоза]⁻ (38), 381 [(M-H)-синапоил-гексоза-H₂O]⁻ (16), 367 [(M-H)-триметокси-циннамоил-

гексоза-Н₂O] (7), 237 (5), 223 (6). Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, MeOH-*d*₄, 298 К, δ_H, м.д.) (табл. 1). Спектр ЯМР ¹³C (125 МГц, MeOH-*d*₄, 298 К, δ_C, м.д.) (табл. 1). Содержание основного вещества (ЯМР ¹H): ≥95%.

Щелочной гидролиз с 0.5% NaOH осуществляли, как описано ранее [14]. Для анализа углеводов применяли ВЭЖХ [15], а фенольные компоненты анализировали методом хромато-масс-спектрометрии [10]. В результате в продуктах щелочного гидролиза **14** и **15** были обнаружены сахара, синаповая и 3,4,5-триметокси-коричная кислоты.

ВЭЖХ-ДМД-ИЭР-МС. Анализ осуществляли на жидкостном хроматографе LCMS-8050 (Shimadzu, Columbia, MD, USA), соединенном с диодно-матричным детектором (ДМД) и 3Q-детектором с ионизацией электрораспылением (ИЭР/МС; electrospray ionization, ESI), используя колонку ReproSil-Pur 120 C18-AQ (250 мм × 4,6 мм × 5 мм; Dr. Maisch GmbH, Ammerbuch, Germany). Условия ВЭЖХ: подвижная фаза, элюент А – вода, элюент В – ацетонитрил; программа градиента – 0–20 мин 2–80% В, 20–30 мин 80–100% В, 30–35 мин 100% В, 35–40 мин 100–2% В; инжектируемый объем – 1 мкл; скорость потока – 1 мл/мин, температура колонки – 30 °С; диапазон сканирования спектров поглощения – 200–600 нм. Условия ИЭР-МС: режим ионизации – электрораспыление, положительная ионизация; температура интерфейса ИЭР – 300 °С; температура линии десольватации – 250 °С; температура нагревательного блока – 400 °С; скорость газа-распылителя (N₂) – 3 л/мин; скорость газа-нагревателя (воздух) – 10 л/мин; давление газа, используемого для диссоциации, индуцируемой соударением (CID gas, Ar) – 270 кПа; скорость Ar – 0.3 мл/мин; напряжение на капилляре – 3 кВ; диапазон сканирования масс (*m/z*) 100–1900. Критерием достоверности идентификации соединений было совпадение времени удерживания (отличие не более 1%), УФ-спектров (совпадение >95%) и масс-спектров положительной и отрицательной ионизации (совпадение >95%) с таковых известных образцов веществ сравнения.

Для построения градуировочных графиков серию разведений веществ сравнения (1–100 мкг/мл) хроматографировали в описанных выше условиях трижды для каждой концентрации вещества. По полученным данным проводили построение градуировочного графика в координатах «концентрация, мкг/мл – площадь пика» и определяли вид уравнения линейной регрессии ($y = a \cdot x + b$), значения коэффициента детерминации (r^2) и стандартного отклонения (S_{yx}) с применением пакета программ Advanced Grapher ver. 2.2 (Alentum Software, Inc., США).

Статистический анализ проводили с использованием однофакторного дисперсионного анализа (ANOVA). Значимость различий средних определяли с помощью многогранового теста Дункана. Отличия при $p < 0.05$ считались статистически значимыми.

Обсуждение результатов

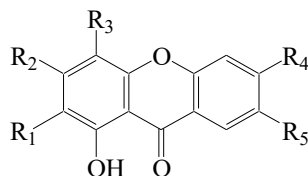
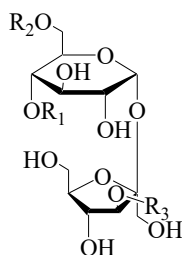
В результате хроматографического разделения изопропанольного экстракта корней *P. hybrida* с применением флэш-хроматографии на полиамиде, силикагеле (нормально- и обращено-фазовом), Сефадексе LH-20 и препаративной ВЭЖХ, было выделено 21 соединение, в том числе два новых природных соединения (**14**, **15**), 12 известных эфиров олигосахаридов, среди которых сибирикоза А₅ (3'-*O*-ферулоил сахара, **1**), сибирикоза А₆ (3'-*O*-синапоил сахара, **2**), сибирикоза А₄ (4,3'-ди-*O*-синапоил сахара, **9**), 6,3'-ди-*O*-синапоил сахара (**11**), 6-*O*-синапоил-3'-*O*-ферулоил сахара (**12**), тенуифолизид С (6-*O*-синапоил-3'-*O*-3,4,5-триметоксициннамоил сахара, **17**), тенуифолиоза А (**23**), В (**20**), D (**18**), Н (**22**), I (**16**) и J (**19**), а также 7 ксантонов, включая ланцерин (1,3,7-тригидроксиксантон 4-*C*-глюкозид, **4**), полигалаксантон XI (1,3,6-тригидрокси-7-метоксиксантон 2-*C*-(2'-*O*-апиозил)-глюкозид, **5**), сибирикаксантон В (1,3,7-тригидроксиксантон 2-*C*-(2'-*O*-апиозил)-глюкозид, **6**), полигалаксантон III (1,3,6-тригидрокси-7-метоксиксантон 2-*C*-(6'-*O*-апиозил)-глюкозид, **7**), 7-метоксимангиферин (**8**), полигалаксантон VII (1,3,6-тригидрокси-2,7-диметоксиксантон 3-*O*-(2'-*O*-рамнозил)-глюкозид, **10**) и 6-гидрокси-1,2,3,7-тетраметоксиксантон (**24**) (рис. 1). Все соединения обнаружены в *P. hybrida* впервые. Ранее присутствие эфиров олигосахаридов **1**, **2**, **9**, **11**, **12**, **16–20**, **22–24** было показано в *P. sibirica* [4] и *P. tenuifolia* [5], а ксантоны **4–8**, **10**, **24** обнаружены в корнях *P. tenuifolia* [4].

Соединение **14** было изомером тенуифолизиды С (**17**, рис. 2а) и ему определена молекулярная формула C₃₅H₄₄O₁₉ на основании данных масс-спектрометрии (HR-ESI-MS эксп. 767.529 [М-Н]⁺, расч. 767.710 для C₃₅H₄₃O₁₉ [М-Н]⁺) и ЯМР. Форма УФ-спектра **14** указывала на присутствие гидроксид-циннамоильного фрагмента (рис. 2б), а фрагментация депротонированного иона в масс-спектре свидетельствовала об удале-

нии частиц с молекулярной массой 206 (m/z 767→561) и 220 (m/z 767→547), что характерно для синапоильного и триметокси-циннамоильного фрагментов (рис. 2в). Присутствие последних было доказано после щелочного гидролиза **14**, приводящего к образованию синаповой и 3,4,5-триметокси-коричной кислот, а также сахарозы. Расположение сигналов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C было сходным с таковым известного дизамещенного эфира сахарозы – сибирикозы A_4 (4,3'-ди-*O*-синапоил сахарозы), однако помимо сигналов фрагмента синаповой кислоты в **14** наблюдалось присутствие сигналов 3,4,5-триметокси-коричной кислоты (табл. 1).

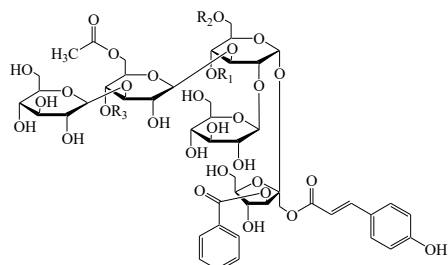
После сравнения спектров ЯМР ^1H **14** и сахарозы было отмечены сдвиги в слабое поле сигналов Н-4 глюкозы (δ_{H} 3.47→4.98) и Н-3' фруктозы (δ_{H} 4.21→5.41). Слабопольные сдвиги были также выявлены для сигналов углерода С-4 глюкозы (δ_{C} 71.9→72.7) и С-3' фруктозы (δ_{C} 79.0→80.1), что указывало на наличие заместителей по данным участкам молекулы. В спектре НМВС существовали взаимные корреляции между сигналами Н-4 и карбонилем синапоильной группы (δ_{C} 168.9) и Н-3' и карбонилем триметокси-циннамоильной группы (δ_{C} 168.2) (рис. 3а). Таким образом, было установлено, что соединение **14** представляло собой 4-*O*-синапоил-3'-*O*-3,4,5-триметоксициннамоил сахарозу (рис. 3б).

Соединение **15** также было изомером 6-*O*-синапоил-3'-*O*-3,4,5-триметоксициннамоил сахарозы (**17**) ($\text{C}_{35}\text{H}_{44}\text{O}_{19}$; эксп. HR-ESI-MS 767.683 [$\text{M}-\text{H}$] $^-$, расч. 767.710 для $\text{C}_{35}\text{H}_{43}\text{O}_{19}$ [$\text{M}-\text{H}$] $^-$), спектральные свойства которого были близки к таковым **14**, но отличалось от последнего большей хроматографической подвижностью (t_{R} 19.41 мин). Одномерные спектры ЯМР не позволяли установить локализацию ацильных заместителей, положение которых было определено по данным спектра НМВС, содержащего взаимные корреляции между сигналами Н-4 (δ_{H} 4.95) и карбонилем триметокси-циннамоильной группы (δ_{C} 168.1) и Н-3' (δ_{H} 5.40) и карбонилем синапоильной группы (δ_{C} 168.8) (рис. 3а). В результате для **15** было определено строение в виде 4-*O*-3,4,5-триметоксициннамоил-3'-*O*-синапоил сахарозы (рис. 3б). Оба соединения являлись изомерами тенуифолизид С (6-*O*-синапоил-3'-*O*-3,4,5-триметоксициннамоил сахарозы), поэтому им даны названия изотенуифолизид C_1 (**14**) и изотенуифолизид C_2 (**15**).

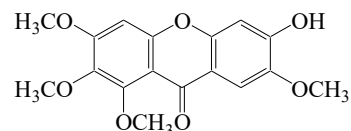


- 1:** $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$; $\text{R}_3 = \text{Fer}$
2: $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$; $\text{R}_3 = \text{Sin}$
9: $\text{R}_1 = \text{R}_3 = \text{Sin}$; $\text{R}_2 = \text{H}$
11: $\text{R}_1 = \text{H}$; $\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{Sin}$
12: $\text{R}_1 = \text{H}$; $\text{R}_2 = \text{Sin}$; $\text{R}_3 = \text{Fer}$
17: $\text{R}_1 = \text{H}$; $\text{R}_2 = \text{Sin}$; $\text{R}_3 = \text{TMC}$

- 4:** $\text{R}_1 = \text{R}_4 = \text{H}$; $\text{R}_2 = \text{R}_5 = \text{OH}$; $\text{R}_3 = \text{Glc}$
5: $\text{R}_1 = 2''\text{-Api-Glc}$; $\text{R}_2 = \text{R}_4 = \text{OH}$; $\text{R}_3 = \text{H}$; $\text{R}_5 = \text{OCH}_3$
6: $\text{R}_1 = 2''\text{-Api-Glc}$; $\text{R}_2 = \text{R}_4 = \text{R}_5 = \text{OH}$; $\text{R}_3 = \text{H}$
7: $\text{R}_1 = 6''\text{-Api-Glc}$; $\text{R}_2 = \text{R}_4 = \text{OH}$; $\text{R}_3 = \text{H}$; $\text{R}_5 = \text{OCH}_3$
8: $\text{R}_1 = \text{Glc}$; $\text{R}_2 = \text{R}_4 = \text{OH}$; $\text{R}_3 = \text{H}$; $\text{R}_5 = \text{OCH}_3$
10: $\text{R}_1 = \text{OCH}_3$; $\text{R}_2 = \text{O-2''-Rha-Glc}$; $\text{R}_3 = \text{H}$; $\text{R}_4 = \text{OH}$; $\text{R}_5 = \text{OCH}_3$



- 16:** $\text{R}_1 = \text{Cou}$; $\text{R}_2 = \text{Ac}$; $\text{R}_3 = \text{H}$
18: $\text{R}_1 = \text{Fer}$; $\text{R}_2 = \text{Ac}$; $\text{R}_3 = \text{H}$
19: $\text{R}_1 = \text{Cou}$; $\text{R}_2 = \text{H}$; $\text{R}_3 = \text{Ac}$
20: $\text{R}_1 = \text{Fer}$; $\text{R}_2 = \text{H}$; $\text{R}_3 = \text{Ac}$
22: $\text{R}_1 = \text{Cou}$; $\text{R}_2 = \text{Ac}$; $\text{R}_3 = \text{Ac}$
23: $\text{R}_1 = \text{Fer}$; $\text{R}_2 = \text{Ac}$; $\text{R}_3 = \text{Ac}$



24

Рис. 1. Структурные формулы известных соединений, выделенных из корней *P. hydrida*.

Аббревиатуры: Ac – ацетил, Api – апиоза, Ara – арабиноза, Cou – *n*-кумароил, Fer – ферулоил, Glc – глюкоза, Rha – рамноза, Sin – синапоил, TMC – триметокси-циннамоил

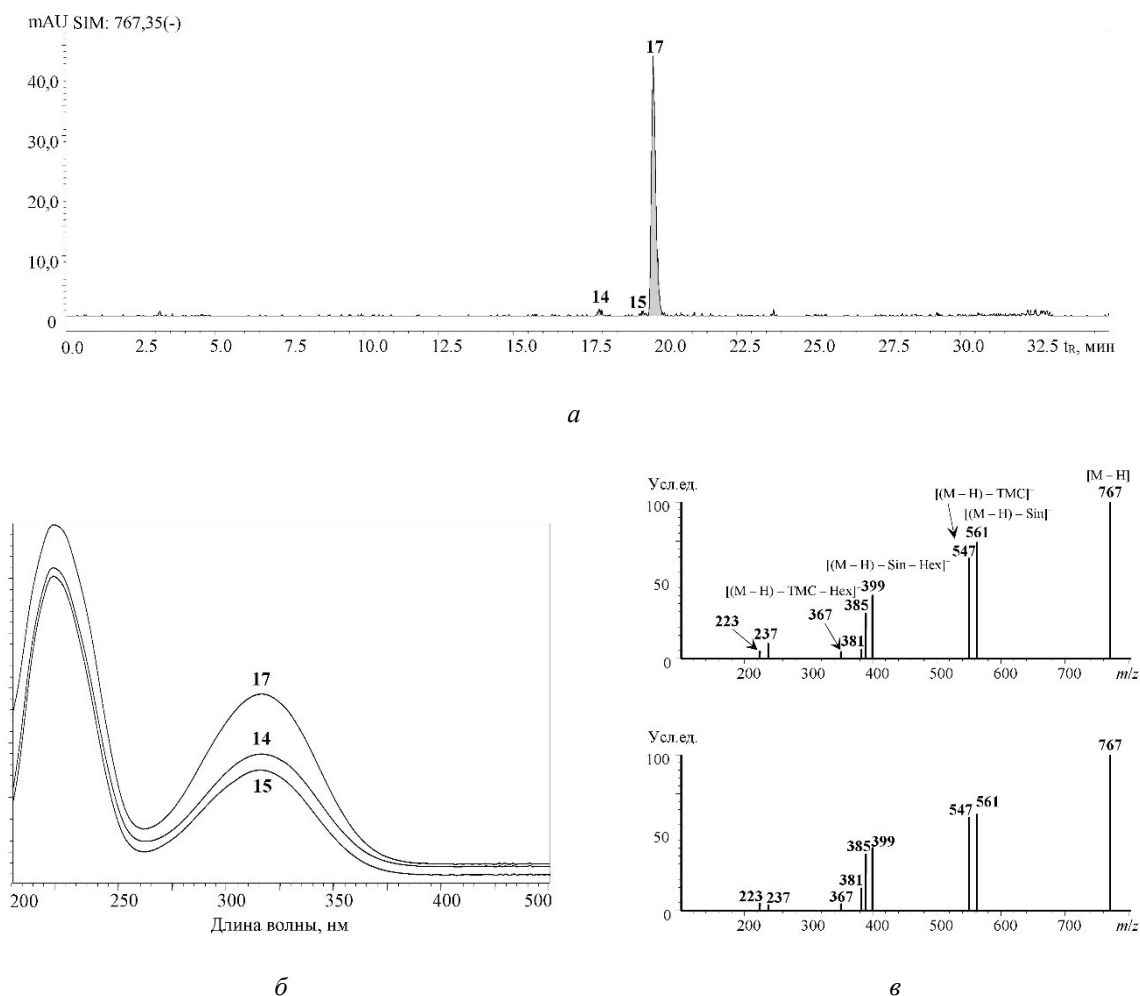


Рис. 2. *a* – Хроматограмма экстракта корней *P. hybrida* в режиме выделенного иона с m/z 767 (отрицательная ионизация; числами обозначено положение соединений **14**, **15** и **17**); *б* – Спектры поглощения соединений **14**, **15** и **17**; *в* – Масс-спектры соединений **14** (верхний) и **15** (нижний)

Таблица 1. Спектры ЯМР ^1H (500 МГц, $\text{MeOH-}d_4$, 298 К, δ_{H} , м.д., J/Гц) и ^{13}C (125 МГц, $\text{MeOH-}d_4$, 298 К, δ_{C} , м.д.) изотенуифолизидов C_1 (**14**) и C_2 (**15**)

С-атом	Изотенуифолизид C_1		Изотенуифолизид C_2	
	δ_{H}	δ_{C}	δ_{H}	δ_{C}
1	2	3	4	5
1	5.51 (1H, д, J = 4.0)	94.2	5.49 (1H, д, J = 3.9)	94.4
2	3.50 (1H, дд, J = 10.1; 4.0)	73.5	3.51 (1H, дд, J = 10.0; 3.9)	73.7
3	3.99 (1H, дд, J = 10.1; 9.5)	73.2	3.97 (1H, дд, J = 10.0; 9.5)	73.3
4	4.98 (1H, дд, J = 10.1; 9.5)	72.7	4.95 (1H, дд, J = 10.0; 9.5)	72.5
5	4.16 (1H, м)	72.5	4.12 (1H, м)	72.1
6	3.59 (1H, м), 3.65 (1H, м)	62.6	3.57 (1H, м), 3.63 (1H, м)	62.5
1'a	3.67 (1H, д, J = 12.0)	65.0	3.68 (1H, д, J = 12.0)	65.2
1'b	3.70 (1H, м)		3.72 (1H, м)	
2'	–	104.5	–	104.2
3'	5.41 (1H, д, J = 7.3)	80.1	5.40 (1H, д, J = 7.1)	79.9
4'	4.40 (1H, дд, J = 8.0; 7.3)	74.2	4.38 (1H, дд, J = 8.0; 7.1)	74.1
5'	3.92 (1H, м)	84.1	3.90 (1H, м)	84.2
6'	3.81 (1H, м), 3.82 (1H, м)	62.4	3.80 (1H, м), 3.81 (1H, м)	62.2
1''	–	126.2	–	131.3
2'', 6''	6.92 (2H, с)	105.8	6.97 (2H, с)	106.2
3'', 5''	–	148.5	–	152.4
4''	–	139.8	–	141.2
7''	7.42 (1H, д, J = 16.0)	146.3	7.38 (1H, д, J = 16.0)	146.2

Окончание таблицы 1

1	2	3	4	5
8''	6.20 (1H, д, J = 16.0)	115.1	6.25 (1H, д, J = 16.0)	117.5
9''	–	168.9	–	168.1
3''-, 5''-OCH ₃	3.60 (6H, с)	56.4	3.62 (6H, с)	56.0
4''-OCH ₃	–	–	3.72 (3H, с)	61.3
1'''	–	131.0	–	126.0
2'''-, 6'''	6.95 (2H, с)	106.1	6.91 (2H, с)	105.4
3'''-, 5'''	–	152.7	–	148.2
4'''	–	141.3	–	139.7
7'''	7.40 (1H, д, J = 16.0)	146.0	7.43 (1H, д, J = 16.0)	146.4
8'''	6.23 (1H, д, J = 16.0)	117.7	6.20 (1H, д, J = 16.0)	115.0
9'''	–	168.2	–	168.8
3'''-, 5'''-OCH ₃	3.62 (6H, с)	56.1	3.59 (6H, с)	56.4
4'''-OCH ₃	3.75 (3H, с)	61.2	–	–

Сахароза. Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, MeOH-d₄, 298 К, δ_H, м.д., J/Гц): глюкоза – 5.40 (1H, д, J = 4.1; H-1), 3.53 (1H, дд, J = 9.8; 4.1; H-2), 3.74 (1H, дд, J = 9.8; 9.5; H-3), 3.47 (1H, дд, J = 9.8; 9.5; H-4), 3.88 (1H, м; H-5), 3.60 (1H, м; H-6a), 3.68 (1H, м; H-2b); фруктоза – 3.64 (1H, д, J = 12.0; H-1'a), 3.75 (1H, м; H-1'b), 4.21 (1H, д, J = 7.6; H-3'), 4.05 (1H, дд, J = 8.2; 7.6; H-4'), 3.87 (1H, м; H-5'), 3.80 (1H, м; H-6'a), 3.83 (1H, м; H-6'b). Спектр ЯМР ¹³C (125 МГц, MeOH-d₄, 298 К, δ_C, м.д.): глюкоза – 94.7 (C-1), 73.8 (C-2), 75.4 (C-3), 71.9 (C-4), 75.2 (C-5), 62.8 (C-6); фруктоза – 64.4 (C-1'), 106.6 (C-2'), 79.0 (C-3'), 76.6 (C-4'), 84.2 (C-5'), 62.2 (C-6').

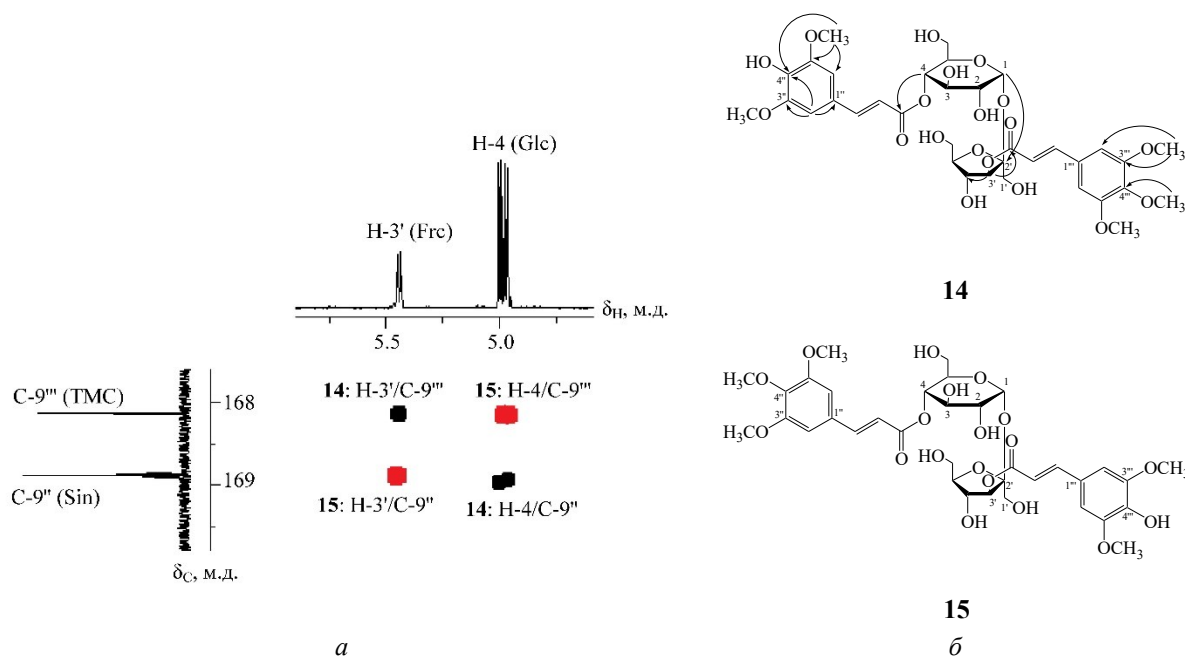


Рис. 3. Фрагмент спектра НМВС изотенуифолизида С₁ (**14**, черный) с наложением того же фрагмента спектра для изотенуифолизида С₂ (**15**, красный) (а) и структурные формулы **14** (с избранными корреляциями в спектре НМВС) и **15** (б). Аббревиатуры: Frc – фруктоза, Glc – глюкоза, Sin – синапоил, TMC – триметокси-циннамоил

Присутствие эфиров олигосахаридов, замещенных фрагментами коричных кислот, было ранее выявлено в других представителях рода *Polygala*, в том числе *P. arillata* (арилатозы А–F) [16], *P. glomerata* (гломератозы А–G) [17], *P. sibirica* (сибирикозы А₁–А₆) [12], *P. telephioides* (телефиозы А–F) [18] и *P. tenuifolia* (тенуифолиозы А и В) [19]. Ксантоновые С-, О- и С,О-гликозиды и их агликаны были ранее описаны только для *P. sibirica* (сибирикаксантоны А и В) [12] и *P. tenuifolia* (полигалаксантоны I–XI) [20]. Обнаружение данных групп соединений в *P. hybrida* указывает на более широкое распространение и вероятное систематическое значение эфиров олигосахаридов и ксантонов внутри рода *Polygala*.

Исследование экстракта корней *P. hybrida* с применением метода ВЭЖХ-ДМД-ИЭР-МС подтвердило присутствие выделенных соединений в растении, а также выявлены соединения, для которых строение определено предварительно (рис. 4, табл. 2). К таким соединениям отнесены полигалактенозид Е (1-О-синапоил-

2-*O*-апиофуранозил-глюкоза, **3**) дающий депротонированный ион с m/z 503, а также продукты его распада, обусловленные удалением пентозы (m/z 371) и фрагмента синаповой кислоты (m/z 223), который был выделен ранее из корней *P. tenuifolia* [21]. Соединения **13** (m/z 753 [М-Н]⁻) и **21** (m/z 1349 [М-Н]⁻) были предварительно охарактеризованы как изомеры 6,3'-ди-*O*-синапоил сахарозы и тениюфолиозы Н, соответственно. Соединения **1–24** были также обнаружены в корнях *P. sibirica*, причем впервые для данного вида выявлено присутствие компонентов **3–5**, **7**, **8**, **10**, **12–23**. Сведения литературы о химическом составе *P. sibirica* относятся только к сырью китайского происхождения [4, 5], в связи с чем в настоящей работе впервые приводятся данные о фенольных соединениях данного вида, произрастающего в России.

Использование веществ сравнения и метода количественной ВЭЖХ-МС позволило провести оценку содержания соединений **1–24** в корнях *P. hydrida* и *P. sibirica*, собранных в Восточной Сибири. Доминирующим компонентом в обоих видах являлась 6,3'-ди-*O*-синапоил сахароза (25.82 мг/г в *P. hydrida*; 31.45 мг/г в *P. sibirica*). Значительный уровень накопления был отмечен для других эфиров олигосахаридов, таких как тениюфолизид С (10.26 мг/г в *P. hydrida*; 13.65 мг/г в *P. sibirica*), тениюфолиоза Н (5.32 мг/г в *P. hydrida*; 3.70 мг/г в *P. sibirica*), 6-*O*-синапоил-3'-*O*-ферулоил сахароза (3.81 мг/г в *P. hydrida*; 4.86 мг/г в *P. sibirica*) и сибирикоза А₆ (2.86 мг/г в *P. hydrida*; 4.17 мг/г в *P. sibirica*). В китайском и монгольском сырье *P. tenuifolia* содержание 6,3'-ди-*O*-синапоил сахарозы было значительно ниже и варьировало от 0.35 мг/г до 1.11 мг/г, а остальные эфиры были следовыми метаболитами [22]. Среди идентифицированных ксантонов в корнях *P. hydrida* и *P. sibirica* преобладали полигалаксантон III (8.29 мг/г в *P. hydrida*; 7.36 мг/г в *P. sibirica*) и сибирикаксантон В (2.14 мг/г в *P. hydrida*; 1.84 мг/г в *P. sibirica*), что выше уровня такового для суммы трех ксантонов (полигалаксантоны IV, VIII, IX; 0.4–1.0 мг/г) [22] или суммы двух ксантонов (сибирикаксантон В, полигалаксантон III; 1–2 мг/г) [23], зарегистрированного в корнях *P. tenuifolia* из Китая. Суммарное содержание эфиров олигосахаридов в корнях *P. hydrida* и *P. sibirica* составило 56.19 и 64.82 мг/г, соответственно, а ксантонов – 11.64 и 9.72 мг/г, соответственно. Требования Фармакопеи Китая устанавливают уровни минимального содержания ксантонов и 6,3'-ди-*O*-синапоил сахарозы в корнях истода (*Polygalae Radix*), составляющие не менее 1.5 и 5 мг/г соответственно [2], что позволяет охарактеризовать сырье, произрастающее в России, как удовлетворяющее международным нормам качества.

В результате проведенных исследований установлено, что в корнях *P. hydrida* и *P. sibirica* накапливаются эфиры олигосахаридов, а также ксантоны в форме гликозидов и агликонов. Учитывая сведения литературы о биологической активности известных соединений рода *Polygala*, можно рассматривать оба изученных вида в качестве нового лекарственного сырья, которым необходимы дополнительные исследования.

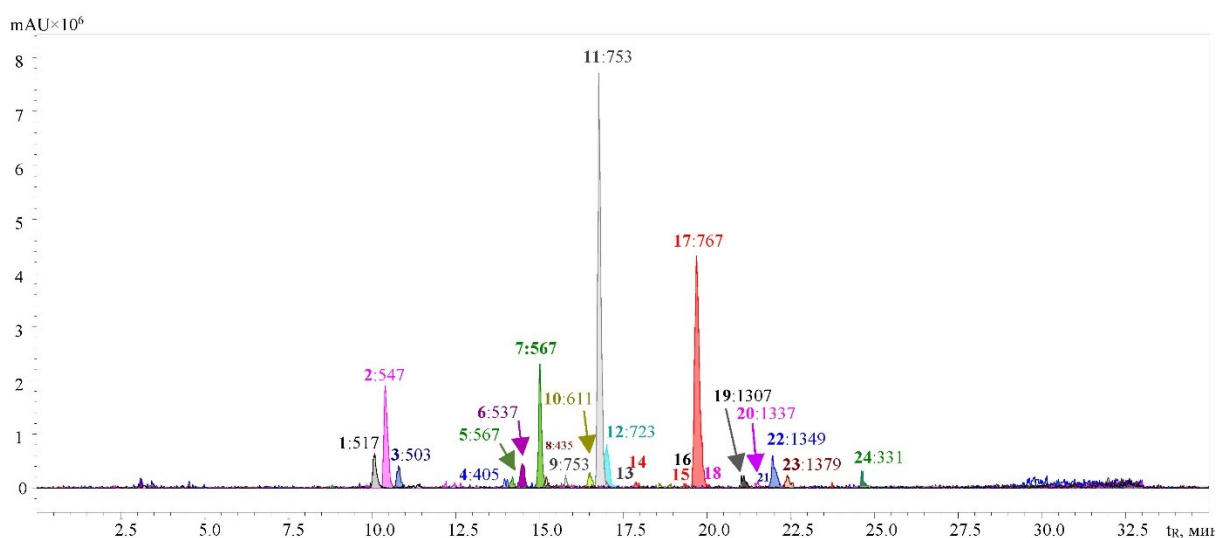


Рис. 4. Хроматограмма (ВЭЖХ-МС) экстракта корней *P. hydrida* в режиме мониторинга выбранных ионов (SIM, отрицательная ионизация). Числами обозначено положение пиков согласно таблице 2 (некоторые значения m/z указаны над пиками после двоеточия)

Таблица 2. Времена удерживания, данные масс-спектров и содержание соединений 1–24, обнаруженных в корнях *P. hydrida* и *P. sibirica*

№ ^a	t _R ^b , мин	Соединение	Молекулярная формула	Масс-спектр, m/z ^b	IL ^r	Содержание, мг/г ±S.D.	
						<i>P. hydrida</i>	<i>P. sibirica</i>
1	10.05	Сибирикоза A ₅ (3 ^F - <i>O</i> -ферулоил сахараза)	C ₂₂ H ₃₀ O ₁₄	517	1a, 16	1.01±0.02	1.17±0.02
2	10.40	Сибирикоза A ₆ (3'- <i>O</i> -синапоил сахараза)	C ₂₃ H ₃₂ O ₁₅	547	1a, 16	2.86±0.05	4.17±0.08
3	10.79	Полигалактенозид E (1- <i>O</i> -синапоил-2- <i>O</i> -апиофуранозил-глюкоза)	C ₂₂ H ₃₂ O ₁₃	503	2	1.14±0.02	0.85±0.02
4	13.98	Ланцерин (1,3,7-тригидроксиксантон 4- <i>C</i> -глюкозид)	C ₁₉ H ₁₈ O ₁₀	405	1a, 16	0.10±0.00	сл.
5	14.18	Полигалаксантон XI (1,3,6-тригидрокси-7-метоксиксантон 2- <i>C</i> -(2'- <i>O</i> -апиозил)-глюкозид)	C ₂₅ H ₂₈ O ₁₅	567	1a, 16	0.14±0.00	сл.
6	14.51	Сибириаксантон B (1,3,7-тригидроксиксантон 2- <i>C</i> -(2'- <i>O</i> -апиозил)-глюкозид)	C ₂₄ H ₂₆ O ₁₄	537	1a, 16	2.14±0.04	1.84±0.03
7	15.04	Полигалаксантон III (1,3,6-тригидрокси-7-метоксиксантон 2- <i>C</i> -(6'- <i>O</i> -апиозил)-глюкозид)	C ₂₅ H ₂₈ O ₁₅	567	1a, 16	8.29±0.16	7.36±0.15
8	15.21	7-Метоксимангиферин	C ₂₀ H ₂₀ O ₁₁	435	1a, 16	0.11±0.00	сл.
9	15.79	Сибирикоза A ₄ (3 ^F ,4 ^G -ди- <i>O</i> -синапоил сахараза)	C ₃₄ H ₄₂ O ₁₉	753	1a, 16	0.25±0.00	сл.
10	16.49	Полигалаксантон VII (1,3,6-тригидрокси-2,7-диметоксиксантон 3- <i>O</i> -(2'- <i>O</i> -рамнозил)-глюкозид)	C ₂₇ H ₃₂ O ₁₆	611	1a, 16	0.72±0.02	0.52±0.01
11	16.80	6,3'-Ди- <i>O</i> -синапоил сахараза	C ₃₄ H ₄₂ O ₁₉	753	1a, 16	25.82±0.53	31.45±0.64
12	17.02	6- <i>O</i> -Синапоил-3'- <i>O</i> -ферулоил сахараза	C ₃₃ H ₄₀ O ₁₈	723	1a, 16	3.81±0.07	4.86±0.10
13	17.27	Изомер 6,3'-ди- <i>O</i> -синапоил сахаразы	C ₃₄ H ₄₂ O ₁₉	753	2	сл.	сл.
14	17.89	Изотенуифолизид C ₁ (3 ^F - <i>O</i> -3,4,5-триметоксициннамоил-4 ^G - <i>O</i> -синапоил сахараза)	C ₃₅ H ₄₄ O ₁₉	767	16	1.22±0.02	сл.
15	19.41	Изотенуифолизид C ₂ (3 ^F - <i>O</i> -синапоил-4 ^G - <i>O</i> -3,4,5-триметоксициннамоил сахараза)	C ₃₅ H ₄₄ O ₁₉	767	16	0.53±0.01	сл.
16	19.62	Тенуифолиоза I	C ₅₉ H ₇₂ O ₃₃	1307	16	сл.	сл.
17	19.70	Тенуифолизид C (6- <i>O</i> -синапоил-3'- <i>O</i> -3,4,5-триметоксициннамоил сахараза)	C ₃₅ H ₄₄ O ₁₉	767	1a, 16	10.26±0.22	13.65±0.28
18	19.94	Тенуифолиоза D	C ₆₀ H ₇₄ O ₃₄	1337	16	сл.	сл.
19	21.11	Тенуифолиоза J	C ₅₉ H ₇₂ O ₃₃	1307	1a, 16	1.53±0.03	1.97±0.05
20	21.56	Тенуифолиоза B	C ₆₀ H ₇₄ O ₃₄	1337	16	0.26±0.00	0.75±0.02
21	21.98	Изомер тенуифолиозы H	C ₆₁ H ₇₄ O ₃₄	1349	2	сл.	сл.
22	22.12	Тенуифолиоза H	C ₆₁ H ₇₄ O ₃₄	1349	1a, 16	5.32±0.11	3.70±0.07
23	22.39	Тенуифолиоза A	C ₆₁ H ₇₄ O ₃₄	1379	1a, 16	2.18±0.04	1.40±0.03
24	24.84	6-Гидрокси-1,2,3,7-тетраметоксиксантон	C ₁₇ H ₁₆ O ₇	331	1a, 16	0.14±0.00	сл.
Суммарное содержание эфиров олигосахаридов						56.19	64.82
Суммарное содержание ксантонов						11.64	9.72

^a Номер соединения на рисунках 1 и 4. ^b Время удерживания, мин. ^b Значение *m/z* для иона [M-H]⁻. ^r Уровни идентификации: (1a) идентифицированное соединение после анализа данных УФ, масс-спектрометрии в сравнении с веществом сравнения; (16) идентифицированное соединение после выделения и анализа данных УФ-, ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии; (2) предположительно охарактеризованные соединения после сравнения данных УФ- и масс-спектров с таковыми из литературы.

Выводы

1. Впервые проведено исследование химического состава корней *Polygala hydrida*, произрастающего в Восточной Сибири, и выделено 21 фенольное соединение, в том числе 7 ксантонов и 14 эфиров олигосахаридов.

2. Установлено строение двух новых соединений, представляющих собой 4-*O*-синапоил-3'-*O*-3,4,5-триметоксициннамоил сахаразу (изотенуифолизид C₁) и 4-*O*-3,4,5-триметоксициннамоил-3'-*O*-синапоил сахаразу (изотенуифолизид C₂).

3. С использованием метода ВЭЖХ-ДМД-ИЭР-МС в корнях *P. hydrida* и *P. sibirica* установлено присутствие 24 соединений и определено их количественное содержание.

Финансирование

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках в рамках научных проектов № 121030100227-7, FSRG-2023-0027.

Конфликт интересов

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Открытый доступ

Эта статья распространяется на условиях международной лицензии Creative Commons Attribution 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), которая разрешает неограниченное использование, распространение и воспроизведение на любом носителе при условии, что вы дадите соответствующие ссылки на автора(ов) и источник и предоставите ссылку на Лицензию Creative Commons и укажете, были ли внесены изменения.

Список литературы

1. Klein Junior L.K., de Andrade S.F., Filho V.C. A Pharmacognostic approach to the *Polygala* genus: Phytochemical and pharmacological aspects // Biochem. Biodiv. 2012. Vol. 9. Pp. 181–209. DOI: 10.1002/cbdv.201000319.
2. Pharmacopoeia of the People's Republic of China, English Edition. People's Medical Publishing House, Beijing, 2010. Vol. 1. Pp. 147–148.
3. Семейство Polygalaceae – Истоковые // Флора Сибири. Новосибирск, 1996. Т. 10. С. 36–37.
4. Zhao X., Cui Y., Wu P., Zhao P., Zhou Q., Zhang Z., Wang Y., Zhang X. Polygalae Radix: A review of its traditional uses, phytochemistry, pharmacology, toxicology, and pharmacokinetics // Fitoterapia. 2020. Vol. 147. 104759. DOI: 10.1016/j.fitote.2020.104759.
5. Lacaille-Dubois M., Delaude C., Mitaine-Offer A. A review on the phytopharmacological studies of the genus *Polygala* // J. Ethnopharmacol. 2020. Vol. 249. 112417. DOI: 10.1016/j.jep.2019.112417.
6. Hu Y., Liu M., Liu P., Guo D.-H., Wei R.-B., Rahman K. Possible mechanism of the antidepressant effect of 3,6'-disinapoyl sucrose from *Polygala tenuifolia* Willd. // J. Pharm. Pharmacol. 2011. Vol. 63. Pp. 869–874. DOI: 10.1111/j.2042-7158.2011.01281.x.
7. Lin Y.-L., Chen W.-P., Ko H.-C., Ko F.-N., Wu T.-S. Norepinephrine transporter inhibitors from *Polygala tenuifolia* // J. Food Drug Anal. 2008. Vol. 16. 12. DOI: 10.38212/2224-6614.2385.
8. Razuvaeva Y.G., Markova K.V., Toropova A.A., Kashchenko N.I., Olennikov D.N. Chemical constituents, neuroprotective and antioxidant potential of *Klasea centauroides* leaves // Appl. Sci. 2023. Vol. 13. 860. DOI: 10.3390/app13020860.
9. Toropova A.A., Razuvaeva Y.G., Olennikov D.N., Markova K.V., Lemza S.V. Protective effects of *Leuzea uniflora* (*Rhaponticum uniflorum*) on the brain mitochondrial function in white rats at hypoxia/reoxygenation // Nat. Prod. Res. 2023. Vol. 37. Pp. 3878–3883. DOI: 10.1080/14786419.2022.2155646.
10. Olennikov D.N., Kashchenko N.I. Green waste from cucumber (*Cucumis sativus* L.) cultivation as a source of bioactive flavonoids with hypolipidemic potential // Agronomy. 2023. Vol. 13. 2410. DOI: 10.3390/agronomy13092410.
11. Tsujimoto T., Nishihara M., Osumi Y., Hakamatsuka T., Goda Y., Uchiyama N., Ozeki Y. Structural analysis of polygalaxanthones, C-glucosyl xanthones of *Polygala tenuifolia* roots // Chem. Pharm. Bull. 2019. Vol. 67. Pp. 1242–1247. DOI: 10.1248/cpb.c19-00608.
12. Miyase T., Noguchi H., Chen X.M. Sucrose esters and xanthone C-glycosides from the roots of *Polygala sibirica* // J. Nat. Prod. 1999. Vol. 62. Pp. 993–996. DOI: 10.1021/np990084t.
13. Miyase T., Iwata Y., Ueno A. Tenuifolioses A–F, oligosaccharide multiesters from the roots of *Polygala tenuifolia* // Chem. Pharm. Bull. 1991. Vol. 39. Pp. 3082–3084. DOI: 10.1248/cpb.39.3082.
14. Olennikov D.N., Chirikova N.K. New C,O-glycosyl flavones from *Melandrium divaricatum* // Chem. Nat. Comp. 2019. Vol. 55. Pp. 1032–1038. DOI: 10.1007/s10600-019-02887-1.
15. Olennikov D.N., Gornostai T.G. New *Inonotus* polysaccharides: Characterization and anticomplementary activity of *Inonotus rhedades* mycelium polymers // Polymers. 2023. Vol. 15. 1257. DOI: 10.3390/polym15051257.
16. Kobayashi W., Miyase T., Suzuki S., Noguchi H., Chen X.M. Oligosaccharide esters from the roots of *Polygala arillata* // J. Nat. Prod. 2000. Vol. 63. Pp. 1066–1069. DOI: 10.1021/np0000567.
17. Zhang D., Miyase T., Kuroyanagi M., Umehara K., Noguchi H. Oligosaccharide polyesters from roots of *Polygala glomerata* // Phytochemistry. 1998. Vol. 47. Pp. 45–52. DOI: 10.1016/S0031-9422(97)00490-1.
18. Chang H.T., Tu P.F. New oligosaccharide esters and xanthone C-glucosides from *Polygala telephioides* // Helv. Chim. Acta. 2007. Vol. 90. Pp. 944–950. DOI: 10.1002/hlca.
19. Jiang Y., Tu P., Chen X., Zhang T. Isolation of two sucrose esters from *Polygala tenuifolia* by high-speed countercurrent chromatography // J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol. 2005. Vol. 28. Pp. 1583–1592. DOI: 10.1081/JLC-200058371.
20. Jiang Y., Tu P.F. Xanthone O-glycosides from *Polygala tenuifolia* // Phytochemistry. 2002. Vol. 60. Pp. 813–816. DOI: 10.1016/s0031-9422(02)00184-x.
21. Cheng M.-C., Li C.-Y., Ko H.-C., Ko F.-N., Lin Y.-L., Wu T.-S. Antidepressant principles of the roots of *Polygala tenuifolia* // J. Nat. Prod. 2006. Vol. 69. Pp. 1305–1309. DOI: 10.1021/np060207r.
22. Song Y., Song Q., Li J., Shi S., Guo L., Zhao Y., Jiang Y., Tu P. Chromatographic analysis of Polygalae Radix by online hyphenating pressurized liquid extraction // Sci. Rep. 2016. Vol. 6. No 27303. DOI: 10.1038/srep27303.
23. Xu R., Mao F., Zhao Y., Wang W., Fan L., Gao X., Zhao J., Tian H. UPLC quantitative analysis of multi-components by single marker and quality evaluation of *Polygala tenuifolia* Willd. extracts // Molecules. 2017. Vol. 22. 2276. DOI: 10.3390/molecules22122276.

Поступила в редакцию 2 декабря 2023 г.

После переработки 17 января 2024 г.

Принята к публикации 18 января 2024 г.

Olennikov D.N.^{1*}, Kashchenko N.I.¹, Chirikova N.K.² OLIGOSACCHARIDE ESTERS AND XANTHONES FROM ROOTS OF *POLYGALA HYBRIDA* AND *POLYGALA SIBIRICA* (POLYGALACEAE)

¹ Institute of General and Experimental Biology, Siberian Branch, Russian Academy of Science, Sakh'yanovoy st., 6, Ulan-Ude, 670047, Russia, olennikovdn@mail.ru

² North-Eastern Federal University, Belinskogo st., 58, Yakutsk, 677027, Russia

Genus *Polygala* Tourn. ex L. is represented in Siberia by three species including two poorly understood species, *P. hybrida* DC. (syn. *P. comosa* subsp. *comosa*, *P. comosa* var. *hybrida* (DC.) Petelin) and *P. sibirica* L. which roots are used in Eastern medicine. Chromatographic separation of *P. hybrida* roots components led to isolation of 21 substances identified by UV, NMR spectroscopy and mass spectrometry as xanthone glycosides (lancerin, polygalaxanthones III, VII, XI, sibiricaxanthone B, 7-methoxymangiferin) and aglycone (6-hydroxy-1,2,3,7-tetramethoxyxanthone) and oligosaccharide esters (sibericose A4, A5, A6, 6,3'-di-*O*-sinapoyl sucrose, 6-*O*-sinapoyl-3'-*O*-feruloyl sucrose, tenuifoliside C, tenuifolioses A, B, D, H, I, J). Two new natural compounds were isolated and described as disubstituted hydroxycinnamoyl esters of sucrose, 4-*O*-sinapoyl-3'-*O*-3,4,5-trimethoxycinnamoyl sucrose (isotenuifoliside C₁) and 4-*O*-3,4,5-trimethoxycinnamoyl-3'-*O*-sinapoyl sucrose (isotenuifoliside C₂). Application of the liquid chromatography-mass spectrometry revealed the presence of 24 components in *P. sibirica* roots and 17 of them for the first time for the species. Quantitative analysis indicated a high content of oligosaccharide esters and xanthones in the roots of *P. hybrida* (56.19 and 11.64 mg/g, respectively) and *P. sibirica* (64.82 and 9.72 mg/g, respectively) indicating the prospects for the further research of two studied *Polygala* species.

Keywords: *Polygala hybrida*, *Polygala sibirica*, Polygalaceae, oligosaccharide esters, xanthones, HPLC.

For citing: Olennikov D.N., Kashchenko N.I., Chirikova N.K. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2024, no. 3, pp. 150–160. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.20240314210.

References

1. Klein Junior L.K., de Andrade S.F., Filho V.C. *Biochem. Biodiv.*, 2012, vol. 9, pp. 181–209. DOI: 10.1002/cbdv.201000319.
2. *Pharmacopoeia of the People's Republic of China, English Edition*. People's Medical Publishing House, Beijing, 2010, vol. 1, pp. 147–148.
3. *Flora Sibiri*. [Flora of Siberia]. Novosibirsk, 2006, vol. 10, pp. 36–37. (in Russ.).
4. Zhao X., Cui Y., Wu P., Zhao P., Zhou Q., Zhang Z., Wang Y., Zhang X. *Fitoterapia*, 2020, vol. 147, 104759. DOI: 10.1016/j.fitote.2020.
5. Lacaille-Dubois M., Delaude C., Mitaine-Offer A. *J. Ethnopharmacol.*, 2020, vol. 249, 112417. DOI: 10.1016/j.jep.2019.112417.
6. Hu Y., Liu M., Liu P., Guo D.-H., Wei R.-B., Rahman K. *J. Pharm. Pharmacol.*, 2011, vol. 63, pp. 869–874. DOI: 10.1111/j.2042-7158.2011.01281.x.
7. Lin Y.-L., Chen W.-P., Ko H.-C., Ko F.-N., Wu T.-S. *J. Food Drug Anal.*, 2008, vol. 16, 12. DOI: 10.38212/2224-6614.2385.
8. Razuvaeva Y.G., Markova K.V., Toropova A.A., Kashchenko N.I., Olennikov D.N. *Appl. Sci.*, 2023, vol. 13, 860. DOI: 10.3390/app13020860.
9. Toropova A.A., Razuvaeva Y.G., Olennikov D.N., Markova K.V., Lemza S.V. *Nat. Prod. Res.*, 2023, vol. 37, pp. 3878–3883. DOI: 10.1080/14786419.2022.2155646.
10. Olennikov D.N., Kashchenko N.I. *Agronomy*, 2023, vol. 13, 2410. DOI: 10.3390/agronomy13092410.
11. Tsujimoto T., Nishihara M., Osumi Y., Hakamatsuka T., Goda Y., Uchiyama N., Ozeki Y. *Chem. Pharm. Bull.*, 2019, vol. 67, pp. 1242–1247. DOI: 10.1248/cpb.c19-00608.
12. Miyase T., Noguchi H., Chen X.M. *J. Nat. Prod.*, 1999, vol. 62, pp. 993–996. DOI: 10.1021/np990084t.
13. Miyase T., Iwata Y., Ueno A. *Chem. Pharm. Bull.*, 1991, vol. 39, pp. 3082–3084. DOI: 10.1248/cpb.39.3082.
14. Olennikov D.N., Chirikova N.K. *Chem. Nat. Comp.*, 2019, vol. 55, pp. 1032–1038. DOI: 10.1007/s10600-019-02887-1.
15. Olennikov D.N., Gornostai T.G. *Polymers*, 2023, vol. 15, 1257. DOI: 10.3390/polym15051257
16. Kobayashi W., Miyase T., Suzuki S., Noguchi H., Chen X.M. *J. Nat. Prod.*, 2000, vol. 63, pp. 1066–1069. DOI: 10.1021/np0000567.
17. Zhang D., Miyase T., Kuroyanagi M., Umehara K., Noguchi H. *Phytochemistry*, 1998, vol. 47, pp. 45–52. DOI: 10.1016/S0031-9422(97)00490-1.
18. Chang H.T., Tu P.F. *Helv. Chim. Acta*, 2007, vol. 90, pp. 944–950. DOI: 10.1002/hlca.
19. Jiang Y., Tu P., Chen X., Zhang T. *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.*, 2005, vol. 28, pp. 1583–1592. DOI: 10.1081/JLC-200058371.
20. Jiang Y., Tu P.F. *Phytochemistry*, 2002, vol. 60, pp. 813–816. DOI: 10.1016/s0031-9422(02)00184-x.
21. Cheng M.-C., Li C.-Y., Ko H.-C., Ko F.-N., Lin Y.-L., Wu T.-S. *J. Nat. Prod.*, 2006, vol. 69, pp. 1305–1309. DOI: 10.1021/np060207r.
22. Song Y., Song Q., Li J., Shi S., Guo L., Zhao Y., Jiang Y., Tu P. *Sci. Rep.*, 2016, vol. 6, 27303. DOI: 10.1038/srep27303.

* Corresponding author.

23. Xu R., Mao F., Zhao Y., Wang W., Fan L., Gao X., Zhao J., Tian H. *Molecules*, 2017, vol. 22, 2276. DOI: 10.3390/molecules22122276.

Received December 2, 2023

Revised January 17, 2024

Accepted January 18, 2024

Сведения об авторах

Оленников Даниил Николаевич – доктор фармацевтических наук, заведующий лабораторией медико-биологических исследований, olennikovdn@mail.ru

Кащенко Нина Игоревна – кандидат фармацевтических наук, старший научный сотрудник лаборатории медико-биологических исследований, ninkk@mail.ru

Чирикова Надежда Константиновна – доктор фармацевтических наук, профессор биологического отделения ИЕН, hofnung@mail.ru

Information about authors

Olennikov Danil Nikolaevich – Doctor of Pharmaceutical Sciences, Head of the Laboratory of Medical and Biological Research, olennikovdn@mail.ru

Kashchenko Nina Igorevna – Candidate of Pharmaceutical Sciences, Senior Researcher of the Laboratory of Medical and Biological Research, ninkk@mail.ru

Chirikova Nadezhda Konstantinovna – Doctor of Pharmaceutical Sciences, Professor of the Biological Department of the Institute of Natural Sciences, hofnung@mail.ru