

УДК 582.669.26 : 547.92

## ЭКДИСТЕРОИДЫ *SILENE ITALICA*: ГЛИКОЗИДНЫЕ И НЕГЛИКОЗИДНЫЕ КОМПОНЕНТЫ И ВЭЖХ-ДМД-ИЭР-МС ПРОФИЛЬ

© Д.Н. Оленников\*, Н.И. Кащенко

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

*Silene italica* (L.) Pers. является представителем семейства Caryophyllaceae, в интродуцированных образцах которого ранее было показано присутствие экдистероидов (Meng *et al.*, 2001). В настоящей работе изучен состав экдистероидов дикорастущих образцов вида, в которых с применением высокоэффективной хроматографии с диодно-матричным и масс-спектрометрическим (ионизация электрораспылением) детектированием (ВЭЖХ-ДМД-ИЭР-МС) было выявлено присутствие 22 соединений, отнесенных к группе экдистероидов. Негликозидные компоненты *S. italica* были представлены двенадцатью соединениями, включая интегристерон А, 26-гидроксиинтегристерон А, 22-дезоксинтегристерон А, 2-дезоксинтегристерон А и 2-дезоксиполипидин В, которые были выявлены впервые для вида. Десять соединений были охарактеризованы как экдистероидные моногликозиды, содержащие в углеводной части фрагмент гексозы, производные 20-гидроксиэкдизона, полиподина В, экдизона и 2-дезоксиполипидина В. Впервые выявлено существование гексозида 22-дезоксинтегристерона А, ранее не обнаруженного в растительных объектах. Сравнительный анализ состава экдистероидов *S. italica* и *S. italica* ssp. *nemoralis*, хорошо исследованной ранее (Báthori *et al.*, 2000, 2002, 2004; Pongrácz *et al.*, 2003; Simon *et al.*, 2002), указывает на их близость. Анализ количественного содержания пяти экдистероидов в органах *S. italica* показал, что они распределены в растении неравномерно, причем концентрация 20-гидроксиэкдизона составила 0.10–32.12 мг/г, а суммарное содержание экдистероидов – 0.10–40.92 мг/г (от массы воздушно-сухого сырья). В целом, следует отметить, что для дикорастущих образцов *S. italica* также наблюдается способность к продукции и накоплению экдистероидов, что было отмечено ранее для культурных образцов.

**Ключевые слова:** *Silene italica*, Caryophyllaceae, экдистероиды, ВЭЖХ, масс-спектрометрия.

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научного проекта № АААА-А17-117011810037-0.

### Введение

*Silene italica* (L.) Pers. – Европейско-Среднеазиатский вид, входящий в подсекцию *Italicae* секции *Siphonomorpha* подрода *Silene* [1], встречающийся на каменистых и луговых склонах и горных рощах Крыма, Кавказа и Горного Таджикистана [2]. Ранее *S. italica* и ее европейский подвид *S. italica* ssp. *nemoralis* (Waldst. & Kit.) Numan (*S. nemoralis* Waldst. & Kit.) уже подвергались химическому исследованию. Наиболее исследованной группой соединений для обоих видов являются экдистероиды. В *S. italica* были выявлены четыре соединения, в том числе экдизон, 2-деокси-20-гидроксиэкдизон, 20-гидроксиэкдизон и полиподин В [3]. Из наземной части *S. italica* ssp. *nemoralis*, произрастающей в Венгрии, были выделены 14 экдистероидов, включая 2-деокси-20-гидроксиэкдизон [4] и его 22-*O*-β-D-глюкопиранозид [5], шидастерон [4], 22-дезоксинтегристерон А [6], 5α- и 5β-2-дезоксинтегристерон А [6, 7], 20-гидроксиэкдизон [4, 5, 8], 24(28)-дегидромакистерон А [5], макистерон С [4], 2-дезоксиполипидин В [4], интегристерон А [5, 6], полиподин В [8], 9α,20- и 9β,20-дигидроксиэкдизон [4, 6, 9]. Общими компонентами *S. italica* и *S. italica* ssp. *nemoralis* являются 2-деокси-20-гидроксиэкдизон, 20-гидроксиэкдизон и полиподин В. Содержание 20-гидроксиэкдизона в наземной части *S. italica* может составлять 0.51–1.37% в зависимости от периода вегетации [10]. Следует отметить, что в траве *S. italica* из Турции были также выявлены хинная и яблочная

Оленников Даниил Николаевич – доктор фармацевтических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории медико-биологических исследований, e-mail: olennikovdn@mail.ru

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

яются 2-деокси-20-гидроксиэкдизон, 20-гидроксиэкдизон и полиподин В. Содержание 20-гидроксиэкдизона в наземной части *S. italica* может составлять 0.51–1.37% в зависимости от периода вегетации [10]. Следует отметить, что в траве *S. italica* из Турции были также выявлены хинная и яблочная

\* Автор, с которым следует вести переписку.

кислоты и некоторые фенольные соединения, включая бензойные кислоты (салициловая, *n*-гидроксibenзойная, протокатеховая), ванилин, фенилпропаноиды (*n*-кумаровая, кофейная, хлорогеновая кислоты) и флавоноиды (апигенин, кемпферол, нарингенин, гиперозид, рутин, гесперидин) [11]. Исследование летучих компонентов (floral scent) цветков *S. italica* показало присутствие  $\beta$ -линалоола (14.5%), бензилацетата (9.0%), 1,2-диметилбензола (6.0%), этилбензола (3.5%), метилбензоата (3.0%) и других компонентов [12].

Известные сведения об экистероидах *S. italica* относятся к интродуцированным растениям [3], в то время как дикорастущие образцы данного вида ранее не исследовались. В ходе продолжающегося химического изучения видов рода *Silene* [13, 14] в рамках настоящего исследования нами был осуществлен анализ химического профиля экистероидов травы *S. italica*, произрастающей в Грузии, с применением ВЭЖХ-ДМД-ИЭР-МС и изучено распределение экистероидов в надземной части растения.

### Экспериментальная часть

**Растительное сырье.** Образцы надземной части *Silene italica* были собраны в пос. Местиа (Местийский муниципалитет, провинция Самегрело-Верхняя Сванетия, Грузия, 43°2'35.88" N, 42°42'41.23" E, 1435 м в.у.м.). Видовая принадлежность определена доктором фармацевтических наук Т.А. Асеевой (ИОЭБ СО РАН). Сырье высушивали в конвекционной печи (40 °С) до значений влажности  $\leq 5\%$ .

**Общие экспериментальные условия.** Для колоночной хроматографии (КХ) применяли полиамид и Сефадекс LH-20 (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA). Препаративную ВЭЖХ осуществляли на жидкостном хроматографе Summit (Dionex, Sunnyvale, CA, USA). Спектрофотометрические исследования проводили на спектрофотометре СФ-2000 (ОКБ Спектр, Санкт-Петербург, Россия), масс-спектрометрический анализ – на ТQ-масс-спектрометре LCMS-8050 (Shimadzu, Columbia, MD, USA). Спектры ЯМР регистрировали на ЯМР-спектрометре VXR 500S (Varian, Palo Alto, CA, USA). В работе использованы коммерческие образцы веществ сравнения: 20-гидроксиэкизон (ООО Фитопанacea, Москва, Россия), полиподин В, экизон (ChemFaces, Wuhan, Hubei, PRC). Интегристерон А и 2-дезоксi-20-гидроксиэкизон были выделены ранее из *S. jennisseensis* [13], 2-дезоксi-20-гидроксиэкизон 22-О-глюкозид и 2-дезоксiинтегристерон А – *S. nutans* [14].

**Экстракция и фракционирование *S. italica*.** Измельченное растительное сырье (610 г) экстрагировали 70% этанолом (1 : 15) в УЗ-ванне (100 Вт, частота 35 кГц) при 40 °С в течение 3 ч дважды. Спиртовые извлечения отфильтровывали, объединяли и концентрировали в вакууме досуха. Полученный сухой остаток (146 г) суспендировали в воде (1 : 5) и далее экстрагировали гексаном и *n*-бутанолом. В результате получены гексановая (12 г) и бутанольная фракции (73 г). Бутанольную фракцию (70 г) смешивали с полиамидом (1.5 кг), который элюировали водой (12 л), 40% этанолом (20 л) и 95% этанолом (10 л). Фракцию, полученную при элюировании полиамида водой (28 г), рехроматографировали на прекондиционированном водой патроне из полиамида (0.5 кг), используя воду в качестве элюента. Полученная фракция SPE-1 (25 г), по данным ВЭЖХ, содержала экистероиды и была использована для анализа методом ВЭЖХ-ДМД-ИЭР-МС и выделения индивидуальных соединений.

**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 GLC Mastro C18 (150×2.1 мм, Ø 3 мкм; Shimadzu, Kyoto, Japan). Условия ВЭЖХ: подвижная фаза, элюент А – вода, элюент В – ацетонитрил; программа градиента – 0–10 мин 10–20% В, 10–30 мин 20–100% В, 30–32 мин 100% В; инжектируемый объем – 1 мкл; скорость потока – 200 мкл/мин, температура колонки – 30 °С; диапазон сканирования спектров поглощения – 200–600 нм. Условия ИЭР-МС: режим ионизации – электрораспыление; температура интерфейса ИЭР – 300 °С; температура линии десольватации – 250 °С; температура нагревательного блока – 400 °С; скорость газа-распылителя ( $N_2$ ) – 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. Образец фракции SPE-1 (1 мг) растворяли в 1 мл 70% ацетонитрила, после чего центрифугировали (6000 g, 20 мин), фильтровали через мембранный фильтр (0.45 мкм) и использовали для анализа (1 мкл).

**Выделение 1.** Фракцию SPE-1 (20 г) хроматографировали в условиях препаративной ВЭЖХ [колонка LiChrospher RP-18 (250×10 мм, Ø 10 мкм; Supelco, Bellefonte, PA, USA); подвижная фаза, элюент А – вода, элюент В – ацетонитрил; градиентный режим (% В): 0–90 мин 0–50%, 90–120 мин 50–100%, 120–150 мин

100%;  $v$  1 мл/мин; температура колонки 40 °С; УФ-детектор,  $\lambda$  240 нм] порциями по 0.5 г. Подфракции, элюируемые 25–30% ацетонитрилом, собирали и рехроматографировали на колонке GLC Mastro C18 (150×2.1 мм,  $\varnothing$  3 мкм; Shimadzu, Kyoto, Japan) [подвижная фаза, элюент А – вода, элюент В – ацетонитрил; градиентный режим (% В): 0–10 мин 10–20%, 10–30 мин 20–100%, 30–32 мин 100%;  $v$  0.5 мл/мин; температура колонки 35 °С; УФ-детектор,  $\lambda$  240 нм]. Собирали фракцию f12, элюируемую между 12 и 13 мин. После удаления растворителя и рехроматографии f12 на Сефадекс LH-20 (КХ, 1.5×70 см, элюент ацетонитрил–вода 50 : 50→20 : 80) было выделено соединение **1** (6 мг).

*26-Гидроксиинтегристерон А (1)*.  $C_{27}H_{44}O_9$ . УФ-спектр (MeOH,  $\lambda_{\max}$ , нм): 244. ESI-MS,  $m/z$ : таблица 1. Спектр ЯМР  $^{13}C$  (125 Гц, MeOH- $d_4$ ,  $\delta$ , м.д.): 79.3 (C-1), 68.2 (C-2), 69.8 (C-3), 32.9 (C-4), 51.3 (C-5), 206.6 (C-6), 122.2 (C-7), 167.8 (C-8), 39.9 (C-9), 47.3 (C-10), 22.7 (C-11), 32.3 (C-12), 48.7 (C-13), 85.3 (C-14), 31.4 (C-15), 21.5 (C-16), 50.1 (C-17), 17.8 (C-18), 19.5 (C-19), 77.5 (C-20), 20.8 (C-21), 78.3 (C-22), 27.5 (C-23), 41.1 (C-24), 74.6 (C-25), 71.0 (C-26), 25.7 (C-27).

*Микроколonoчная ВЭЖХ-УФ*. Количественный анализ соединений в органах *S. italica* проводили с использованием микроколonoчного жидкостного хроматографа Милихром А-02 (Эконова, Новосибирск, Россия) на колонке ProntoSIL-120-5-C18 AQ (2×75 мм,  $\varnothing$  5 мкм; Metrohm AG, Herisau, Switzerland); подвижная фаза: 0.2 М LiClO<sub>4</sub> в 0.006 М HClO<sub>4</sub> (А), MeCN (В). Условия градиента (% В): 0–26 мин 5–100%, 26–29 мин 100%;  $v$  150 мкл/мин; температура колонки 35 °С; УФ-детектор,  $\lambda$  244 нм. Расчет содержания экидистероидов проводили по 20-гидроксиэкидизону (ООО «Фитопанacea», Москва, Россия) с учетом разницы в молекулярных массах соединений. Результаты представлены в виде среднего значения из трех параллельных определений ( $\pm$  стандартное отклонение, SD). Для получения извлечения 40 мг сырья переносили в пробирку Эппендорфа (2 мл), приливали 1 мл 70% этанола и подвергали ультразвуковой обработке (50 кГц, 30 мин, 40 °С), после чего центрифугировали (6000 g, 20 мин). Полученное извлечение фильтровали через мембранный фильтр (0.45 мкм) и использовали для анализа (1 мкл).

*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

На предварительном этапе исследования для отделения экидистероидов от нестероидных компонентов бутанольной фракции *Silene italica* применяли твердофазную экстракцию на полиамиде, что позволило получить фракцию SPE-1. Данная фракция была изучена с использованием ВЭЖХ-ДМД-ИЭР-МС, в результате чего в ней было выявлено присутствие 22 соединений, отнесенных к группе экидистероидов (рис. 1, табл. 1).

*Негликозидные экидистероиды Silene italica*. Согласно данным о хроматографической подвижности и спектральных характеристиках (УФ-, масс-спектры) компонентов, в сравнении с образцами известных соединений во фракции SPE-1 было идентифицировано присутствие интегристерона А (**7**), 20-гидроксиэкидизона (**11**), полиподина В (**12**), экидизона (**19**) и 2-дезоксидеокси-20-гидроксиэкидизона (**21**). Ввиду близости спектральных данных соединение **2** было определено как изомер **7**, а соединение **10** – изомер **12**. Соединения **15**, **20** и **22** были изомерными к **11** и давали депротонированный фрагмент с  $m/z$  479 в спектрах отрицательной ионизации и фрагменты  $m/z$  519, 503 и 481 в спектрах положительной ионизации, вызванные ионами  $[M+K]^+$ ,  $[M+Na]^+$  и  $[M+H]^+$  соответственно. В отличие от **11** в спектре **15** присутствовал фрагмент с  $m/z$  128, указывающий на отщепление боковой цепи, содержащей две гидроксильные группы  $[C_8H_{18}O_2-H_2O]^+$ , и производный фрагмент с  $m/z$  317, отнесенный к стероидной части молекулы после удаления молекулы воды  $[(M+H)-C_8H_{18}O_2-H_2O]^+$  [15]. В масс-спектре **15** наблюдались пики фрагментов с  $m/z$  375, 357 и 339, обусловленные разрывами связей C-4–C-5 и C-1–C-10 и последующей дегидратацией, указывая на наиболее вероятное присутствие трех соседних гидроксильных групп по положениям C-1, C-2 и C-3. Учитывая характер масс-спектра, строение **15** можно определить как 22-дезоксидеокси-аналог интегристерона А, ранее выявленный в *S. nutans* [16] и *S. italica* spp. *nemoralis* [6]. Спектральные и хроматографические параметры соединения **20** были идентичны таковым 2-дезоксидеоксиинтегристерона А, выделенного нами ранее из *S. nutans* [14]. В масс-спектре **22** присутствовали фрагменты с  $m/z$  144, 267, 285, 303, указывающие на удаление боковой цепи, содержащей три гидроксильных группы, а также присутствие трех гидроксильных групп в стероидной части молекулы. После разрыва связей C-4–C-5 и C-1–C-10 наблюдалось формирование частиц с  $m/z$  407, 389, 371, что характерно для 2-дезоксидеокси-аналога полиподина В [17].

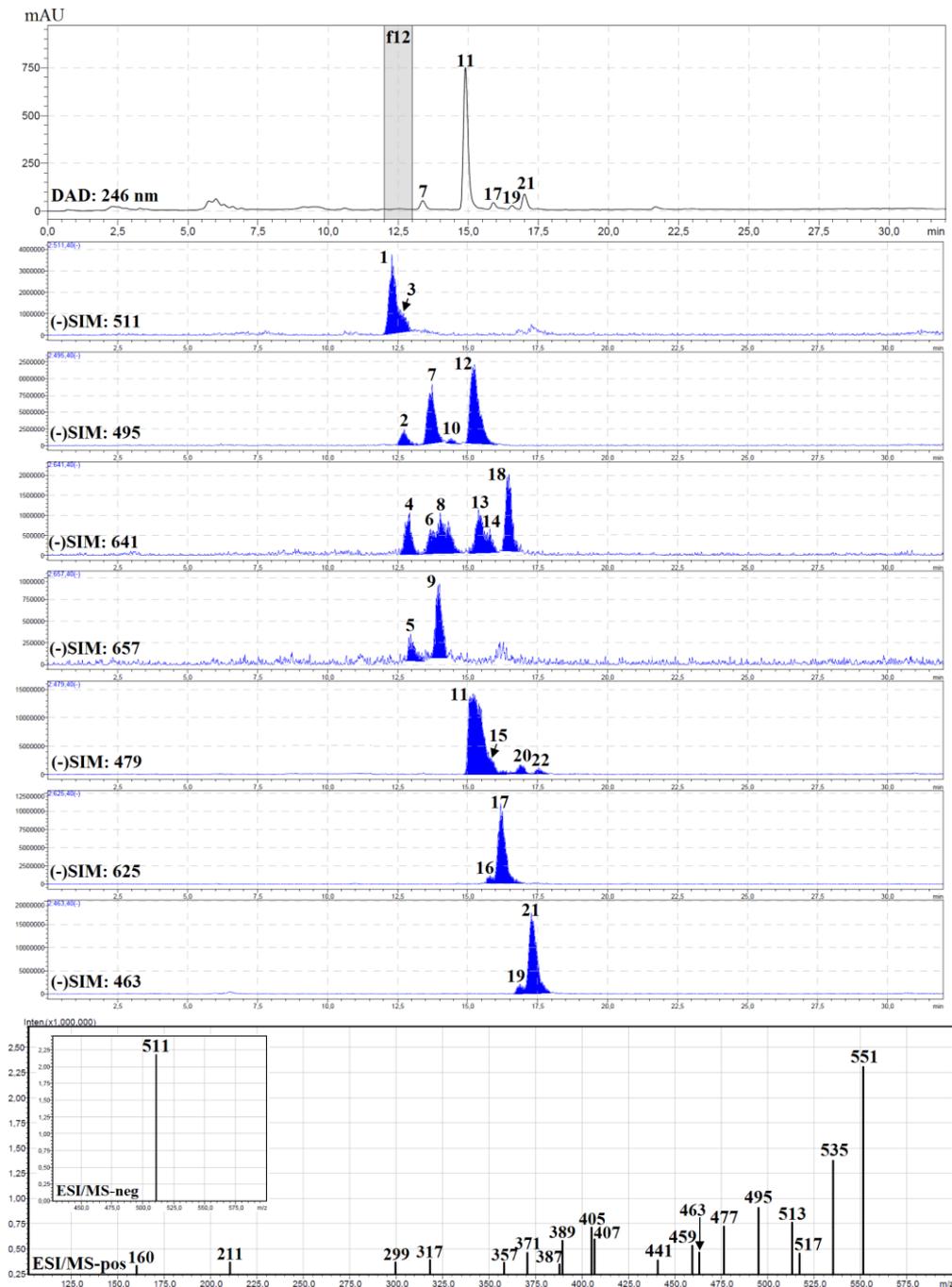


Рис. 1. Хроматограммы фракции SPE-1 из травы *Silene italica* [ВЭЖХ-ДМД (DAD, 246 нм) и ВЭЖХ-МС (режим мониторинга выделенных ионов, отрицательная ионизация; (-)SIM, указано значение  $m/z$  выбранного иона)] и масс-спектры соединения **1** (26-гидроксиинтегристерона А) в режиме положительной (ESI/MS-pos) и отрицательной ионизации (ESI/MS-neg). Числами обозначено положение соединений согласно таблице 2. Цветом отмечено положение подфракции f12, использованной для выделения соединения **1**

Соединение **1** было выделено из подфракции f12 после хроматографического разделения хроматографии на полиамиде, Сефадексе LH-20 и препаративной ВЭЖХ. Соединение обладало характерным для экидистероидов УФ-спектром ( $\lambda_{\max}$  244 нм), а данные ИЭР-МС указывали на значение молекулярной массы 512 а.е.м., что характерно для дигидроксилированных аналогов 20-гидроксиэкдизона.

Таблица 1. Хроматографические ( $t_R$ ) и масс-спектрометрические данные (ИЭР-МС) компонентов фракции SPE-1 из травы *Silene italica*

№	$t_R$ , мин	Соединение	М.м., Да	ИЭР-МС**, $m/z$
1	2	3	4	5
1	12.21	26-гидроксиинтегристерон А*	512	<b>NEG:</b> 511 [M-H] <sup>-</sup> ; <b>POS:</b> 551 [M+K] <sup>+</sup> , 535 [M+Na] <sup>+</sup> , 517 [(M+Na)-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 513 [M+H] <sup>+</sup> , 495 [(M+H)-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 477 [(M+H)-2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 463 [(M+H)-CH <sub>3</sub> OH-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 459 [(M+H)-3×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 441 [(M+H)-4×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 407 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 405 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 389 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 387 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> -2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 371 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> -2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 357 [(M+H)-CH <sub>3</sub> OH-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 317 [(M+H)-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 299 [(M+H)-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> -2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 211 [(M+H)-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 160 [C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> .
2	12.77	Изомер 7	496	<b>NEG:</b> 495 [M-H] <sup>-</sup> ; <b>POS:</b> 535 [M+K] <sup>+</sup> , 519 [M+Na] <sup>+</sup> , 497 [M+H] <sup>+</sup> , 479 [(M+H)-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 461 [(M+H)-2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 443 [(M+H)-3×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 425 [(M+H)-4×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 423 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O] <sup>+</sup> , 405 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 144 [C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup>
3	12.81	Изомер 1	512	<b>NEG:</b> 511 [M-H] <sup>-</sup> ; <b>POS:</b> 551 [M+K] <sup>+</sup> , 535 [M+Na] <sup>+</sup> , 517 [(M+Na)-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 513 [M+H] <sup>+</sup> , 495 [(M+H)-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 477 [(M+H)-2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 459 [(M+H)-3×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 441 [(M+H)-4×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup>
4	12.95	Изомер 8	642	<b>NEG:</b> 641 [M-H] <sup>-</sup> , 479 [M-H-Hex] <sup>-</sup> ; <b>POS:</b> 681 [M+K] <sup>+</sup> , 665 [M+Na] <sup>+</sup> , 643 [M+H] <sup>+</sup> , 625 [(M+H)-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 607 [(M+H)-2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 589 [(M+H)-3×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 519 [(M+K)-Hex] <sup>+</sup> , 503 [(M+Na)-Hex] <sup>+</sup> , 481 [(M+H)-Hex] <sup>+</sup> , 463 [(M+H)-Hex-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 445 [(M+H)-Hex-2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 427 [(M+H)-Hex-3×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 409 [(M+H)-Hex-4×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup>
5	13.02	Изомер 9	658	<b>NEG:</b> 657 [M-H] <sup>-</sup> , 495 [M-H-Hex] <sup>-</sup> ; <b>POS:</b> 697 [M+K] <sup>+</sup> , 681 [M+Na] <sup>+</sup> , 659 [M+H] <sup>+</sup> , 641 [(M+H)-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 623 [(M+H)-2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 605 [(M+H)-3×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 535 [(M+K)-Hex] <sup>+</sup> , 519 [(M+Na)-Hex] <sup>+</sup> , 497 [(M+H)-Hex] <sup>+</sup> , 479 [(M+H)-Hex-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 461 [(M+H)-Hex-2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup>
6	13.67	Изомер 8	642	<b>NEG:</b> 641 [M-H] <sup>-</sup> , 479 [M-H-Hex] <sup>-</sup> ; <b>POS:</b> 681 [M+K] <sup>+</sup> , 665 [M+Na] <sup>+</sup> , 643 [M+H] <sup>+</sup> , 519 [(M+K)-Hex] <sup>+</sup> , 503 [(M+Na)-Hex] <sup>+</sup> , 481 [(M+H)-Hex] <sup>+</sup> , 463 [(M+H)-Hex-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 445 [(M+H)-Hex-2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 427 [(M+H)-Hex-3×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 409 [(M+H)-Hex-4×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup>
7	13.75	Интегристерон А*	496	<b>NEG:</b> 495 [M-H] <sup>-</sup> ; <b>POS:</b> 535 [M+K] <sup>+</sup> , 519 [M+Na] <sup>+</sup> , 497 [M+H] <sup>+</sup> , 479 [(M+H)-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 461 [(M+H)-2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 443 [(M+H)-3×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 425 [(M+H)-4×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 423 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O] <sup>+</sup> , 405 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 391 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 387 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O-2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 373 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 355 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> -2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 335 [(M+H)-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 317 [(M+H)-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 299 [(M+H)-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> -2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 229 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> -C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 211 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> -C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 144 [C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup>
8	14.01	20-гидроксиэкдизон гексозид	642	<b>NEG:</b> 641 [M-H] <sup>-</sup> , 479 [M-H-Hex] <sup>-</sup> ; <b>POS:</b> 681 [M+K] <sup>+</sup> , 665 [M+Na] <sup>+</sup> , 643 [M+H] <sup>+</sup> , 625 [(M+H)-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 607 [(M+H)-2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 589 [(M+H)-3×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 519 [(M+K)-Hex] <sup>+</sup> , 503 [(M+Na)-Hex] <sup>+</sup> , 481 [(M+H)-Hex] <sup>+</sup> , 463 [(M+H)-Hex-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 445 [(M+H)-Hex-2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 427 [(M+H)-Hex-3×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 409 [(M+H)-Hex-4×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 407 [(M+H)-Hex-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O] <sup>+</sup> , 391 [(M+H)-Hex-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , 389 [(M+H)-Hex-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 373 [(M+H)-Hex-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 371 [(M+H)-Hex-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O-2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 355 [(M+H)-Hex-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> -2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 319 [(M+H)-Hex-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 317 [(M+H)-Hex-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O] <sup>+</sup> , 301 [(M+H)-Hex-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 299 [(M+H)-Hex-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 283 [(M+H)-Hex-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> -2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 229 [(M+H)-Hex-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 211 [(M+H)-Hex-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 144 [C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup>
9	14.03	Полипозин В гексозид	658	<b>NEG:</b> 657 [M-H] <sup>-</sup> , 495 [M-H-Hex] <sup>-</sup> ; <b>POS:</b> 697 [M+K] <sup>+</sup> , 681 [M+Na] <sup>+</sup> , 659 [M+H] <sup>+</sup> , 641 [(M+H)-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 623 [(M+H)-2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 605 [(M+H)-3×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 535 [(M+K)-Hex] <sup>+</sup> , 519 [(M+Na)-Hex] <sup>+</sup> , 497 [(M+H)-Hex] <sup>+</sup> , 479 [(M+H)-Hex-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 461 [(M+H)-Hex-2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 443 [(M+H)-Hex-3×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 425 [(M+H)-Hex-4×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 423 [(M+H)-Hex-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O] <sup>+</sup> , 407 [(M+H)-Hex-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , 405 [(M+H)-Hex-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 389 [(M+H)-Hex-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 387 [(M+H)-Hex-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O-2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 371 [(M+H)-Hex-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> -2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 335 [(M+H)-Hex-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 333 [(M+H)-Hex-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O] <sup>+</sup> , 317 [(M+H)-Hex-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 315 [(M+H)-Hex-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 299 [(M+H)-Hex-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> -2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 245 [(M+H)-Hex-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 227 [(M+H)-Hex-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 144 [C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup>

1	2	3	4	5
10	14.47	Изомер 12	496	<b>NEG:</b> 495 [M-H] <sup>-</sup> ; <b>POS:</b> 535 [M+K] <sup>+</sup> , 519 [M+Na] <sup>+</sup> , 497 [M+H] <sup>+</sup> , 479 [(M+H)-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 461 [(M+H)-2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 443 [(M+H)-3×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 144 [C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup>
11	15.14	20-гидрокси-экдизон*	480	<b>NEG:</b> 479 [M-H] <sup>-</sup> ; <b>POS:</b> 519 [M+K] <sup>+</sup> , 503 [M+Na] <sup>+</sup> , 481 [M+H] <sup>+</sup> , 463 [(M+H)-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 445 [(M+H)-2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 427 [(M+H)-3×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 409 [(M+H)-4×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 407 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O] <sup>+</sup> , 391 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , 389 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 373 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 371 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O-2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 355 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> -2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 319 [(M+H)-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 317 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O] <sup>+</sup> , 301 [(M+H)-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 299 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 283 [(M+H)-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> -2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 229 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 211 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 144 [C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup>
12	15.22	Полипидин В*	496	<b>NEG:</b> 495 [M-H] <sup>-</sup> ; <b>POS:</b> 535 [M+K] <sup>+</sup> , 519 [M+Na] <sup>+</sup> , 497 [M+H] <sup>+</sup> , 479 [(M+H)-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 461 [(M+H)-2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 443 [(M+H)-3×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 425 [(M+H)-4×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 423 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O] <sup>+</sup> , 407 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , 405 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 389 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 387 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O-2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 371 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> -2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 335 [(M+H)-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 333 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O] <sup>+</sup> , 317 [(M+H)-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 315 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 299 [(M+H)-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> -2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 245 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 227 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 144 [C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup>
13	15.46	22-дезоксинтегрестерон А гексозид	642	<b>NEG:</b> 641 [M-H] <sup>-</sup> , 479 [M-H-Hex] <sup>-</sup> ; <b>POS:</b> 681 [M+K] <sup>+</sup> , 665 [M+Na] <sup>+</sup> , 643 [M+H] <sup>+</sup> , 625 [(M+H)-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 607 [(M+H)-2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 589 [(M+H)-3×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 519 [(M+K)-Hex] <sup>+</sup> , 503 [(M+Na)-Hex] <sup>+</sup> , 481 [(M+H)-Hex] <sup>+</sup> , 463 [(M+H)-Hex-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 445 [(M+H)-Hex-2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 427 [(M+H)-Hex-3×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 409 [(M+H)-Hex-4×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 407 [(M+H)-Hex-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O] <sup>+</sup> , 389 [(M+H)-Hex-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 375 [(M+H)-Hex-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 371 [(M+H)-Hex-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O-2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 357 [(M+H)-Hex-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 339 [(M+H)-Hex-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> -2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 335 [(M+H)-Hex-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , 317 [(M+H)-Hex-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 299 [(M+H)-Hex-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> -2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 229 [(M+H)-Hex-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> -C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , 211 [(M+H)-Hex-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> -C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 128 [C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup>
14	15.72	Изомер 8	642	<b>NEG:</b> 641 [M-H] <sup>-</sup> , 479 [M-H-Hex] <sup>-</sup> ; <b>POS:</b> 681 [M+K] <sup>+</sup> , 665 [M+Na] <sup>+</sup> , 643 [M+H] <sup>+</sup> , 519 [(M+K)-Hex] <sup>+</sup> , 503 [(M+Na)-Hex] <sup>+</sup> , 481 [(M+H)-Hex] <sup>+</sup> , 463 [(M+H)-Hex-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 445 [(M+H)-Hex-2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 427 [(M+H)-Hex-3×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 409 [(M+H)-Hex-4×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup>
15	15.84	22-дезоксинтегрестерон А	480	<b>NEG:</b> 479 [M-H] <sup>-</sup> ; <b>POS:</b> 519 [M+K] <sup>+</sup> , 503 [M+Na] <sup>+</sup> , 481 [M+H] <sup>+</sup> , 463 [(M+H)-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 445 [(M+H)-2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 427 [(M+H)-3×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 409 [(M+H)-4×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 407 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O] <sup>+</sup> , 389 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 375 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 371 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O-2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 357 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 339 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> -2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 335 [(M+H)-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , 317 [(M+H)-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 299 [(M+H)-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> -2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 229 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> -C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , 211 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> -C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 128 [C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup>
16	15.87	Экдизон гексозид	626	<b>NEG:</b> 625 [M-H] <sup>-</sup> , 463 [M-H-Hex] <sup>-</sup> ; <b>POS:</b> 665 [M+K] <sup>+</sup> , 649 [M+Na] <sup>+</sup> , 627 [M+H] <sup>+</sup> , 609 [(M+H)-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 591 [(M+H)-2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 503 [(M+K)-Hex] <sup>+</sup> , 487 [(M+Na)-Hex] <sup>+</sup> , 465 [(M+H)-Hex] <sup>+</sup> , 447 [(M+H)-Hex-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 429 [(M+H)-Hex-2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 391 [(M+H)-Hex-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O] <sup>+</sup> , 375 [(M+H)-Hex-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , 373 [(M+H)-Hex-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 357 [(M+H)-Hex-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 355 [(M+H)-Hex-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O-2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 339 [(M+H)-Hex-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> -2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 319 [(M+H)-Hex-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , 301 [(M+H)-Hex-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 283 [(M+H)-Hex-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> -2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 229 [(M+H)-Hex-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , 211 [(M+H)-Hex-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 128 [C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup>
17	16.18	2-дезоксинтегрестерон 20-гидрокси-экдизон 22-О-глюкозид*	626	<b>NEG:</b> 625 [M-H] <sup>-</sup> , 463 [M-H-Glc] <sup>-</sup> ; <b>POS:</b> 665 [M+K] <sup>+</sup> , 649 [M+Na] <sup>+</sup> , 627 [M+H] <sup>+</sup> , 609 [(M+H)-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 591 [(M+H)-2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 503 [(M+K)-Glc] <sup>+</sup> , 487 [(M+Na)-Glc] <sup>+</sup> , 465 [(M+H)-Glc] <sup>+</sup> , 447 [(M+H)-Glc-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 429 [(M+H)-Glc-2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 411 [(M+H)-Glc-3×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 391 [(M+H)-Glc-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O] <sup>+</sup> , 373 [(M+H)-Glc-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 355 [(M+H)-Glc-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O-2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 317 [(M+H)-Glc-2×C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O] <sup>+</sup> , 303 [(M+H)-Glc-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 299 [(M+H)-Glc-2×C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 285 [(M+H)-Glc-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 229 [(M+H)-Glc-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 211 [(M+H)-Glc-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 144 [C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup>

Окончание таблицы 1

1	2	3	4	5
18	16.51	2-дезоксиполиподин В гексозид	642	<b>NEG:</b> 641 [M-H] <sup>-</sup> , 479 [M-H-Hex] <sup>-</sup> ; <b>POS:</b> 681 [M+K] <sup>+</sup> , 665 [M+Na] <sup>+</sup> , 643 [M+H] <sup>+</sup> , 625 [(M+H)-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 519 [(M+K)-Hex] <sup>+</sup> , 503 [(M+Na)-Hex] <sup>+</sup> , 481 [(M+H)-Hex] <sup>+</sup> , 463 [(M+H)-Hex-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 445 [(M+H)-Hex-2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 407 [(M+H)-Hex-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O] <sup>+</sup> , 389 [(M+H)-Hex-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 371 [(M+H)-Hex-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O-2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 333 [(M+H)-Hex-2×C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O] <sup>+</sup> , 319 [(M+H)-Hex-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 315 [(M+H)-Hex-2×C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 301 [(M+H)-Hex-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 283 [(M+H)-Hex-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> -2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 245 [(M+H)-Hex-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 227 [(M+H)-Hex-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 144 [C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup>
19	16.82	Экдизон*	464	<b>NEG:</b> 463 [M-H] <sup>-</sup> ; <b>POS:</b> 503 [M+K] <sup>+</sup> , 487 [M+Na] <sup>+</sup> , 465 [M+H] <sup>+</sup> , 447 [(M+H)-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 429 [(M+H)-2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 411 [(M+H)-3×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 391 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O] <sup>+</sup> , 375 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , 373 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 357 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 355 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O-2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 339 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> -2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 319 [(M+H)-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , 301 [(M+H)-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 283 [(M+H)-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> -2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 229 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , 211 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 128 [C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup>
20	16.97	2-дезоксинтегристерон А*	480	<b>NEG:</b> 479 [M-H] <sup>-</sup> ; <b>POS:</b> 519 [M+K] <sup>+</sup> , 503 [M+Na] <sup>+</sup> , 481 [M+H] <sup>+</sup> , 463 [(M+H)-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 445 [(M+H)-2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 427 [(M+H)-3×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 407 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O] <sup>+</sup> , 391 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , 389 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 373 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 371 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O-2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 355 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> -2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 319 [(M+H)-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 301 [(M+H)-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 283 [(M+H)-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> -2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 229 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 144 [C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup>
21	17.33	2-дезоксид-20-гидрокси- экдизон*	464	<b>NEG:</b> 463 [M-H] <sup>-</sup> ; <b>POS:</b> 503 [M+K] <sup>+</sup> , 487 [M+Na] <sup>+</sup> , 465 [M+H] <sup>+</sup> , 447 [(M+H)-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 429 [(M+H)-2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 411 [(M+H)-3×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 391 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O] <sup>+</sup> , 373 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 355 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O-2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 317 [(M+H)-2×C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O] <sup>+</sup> , 303 [(M+H)-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 299 [(M+H)-2×C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 285 [(M+H)-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 229 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 211 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 144 [C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup>
22	17.52	2-дезоксиполиподин В	480	<b>NEG:</b> 479 [M-H] <sup>-</sup> ; <b>POS:</b> 519 [M+K] <sup>+</sup> , 503 [M+Na] <sup>+</sup> , 481 [M+H] <sup>+</sup> , 463 [(M+H)-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 445 [(M+H)-2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 427 [(M+H)-3×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 407 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O] <sup>+</sup> , 389 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 371 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O-2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 333 [(M+H)-2×C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O] <sup>+</sup> , 319 [(M+H)-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 315 [(M+H)-2×C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 301 [(M+H)-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 283 [(M+H)-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> -2×H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 245 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 227 [(M+H)-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 144 [C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup>

\* Соединения, для идентификации которых были использованы вещества сравнения.

\*\* Данные спектров отрицательной (NEG) и положительной ионизации (POS). Glc – глюкоза, Hex – гексоза.

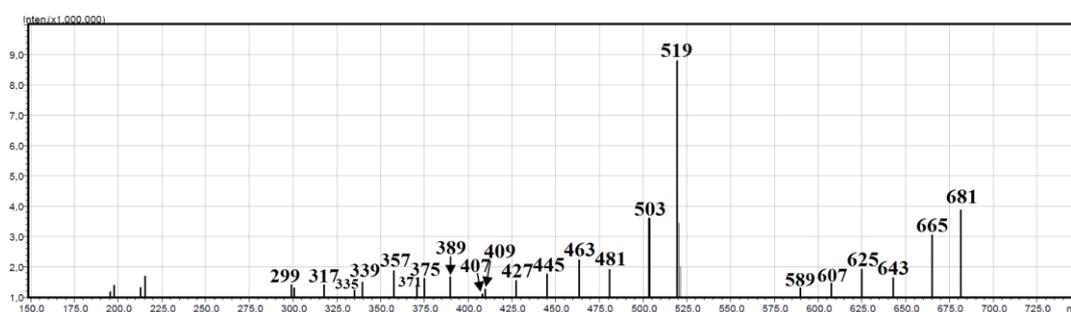
В спектре положительной ионизации **1** присутствовал дегидратированный фрагмент с  $m/z$  160 [C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, обусловленный разрывом связи C-17–C-20 и удалением боковой цепи, содержащей 4 гидроксильные группы, фрагмент с  $m/z$  90, обусловленный разрывом связи C-23–C-24, а также соответствующие фрагменты стероидной части молекулы с  $m/z$  423, 405, 387, 335, 317 и 299, содержащей 4 гидроксильные группы (рис. 1). Ионы с  $m/z$  463 и 445 образованы в результате разрушения связи C-25–C-26, указывающие на присутствие гидроксильной группы у C-26. После разрыва связей C-4–C-5 и C-1–C-10 и удаления частицы с  $m/z$  106 (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>) образовывались фрагменты с  $m/z$  407, 389 и 371, что свойственно для экдистероидов с тремя близкими гидроксильными группами у C-1, C-2 и C-3 [18]. В спектре ЯМР <sup>13</sup>C наблюдались слабopольные сдвиги сигналов C-1 ( $\delta_c$  37,3→76,3) и C-26 ( $\delta_c$  28,9→71,0) в сравнении с таковыми 20-гидрокси-экдизона [19], которые были обусловлены присутствием дополнительных гидроксильных групп. Это также сказывалось на расположении сигналов соседних с C-1 и C-26 атомов углерода, включая C-10 ( $\delta_c$  39,2→47,3), C-25 ( $\delta_c$  71,3→74,6) и C-27 ( $\delta_c$  29,7→25,7). Данные спектроскопии ЯМР были близки к таковым 26-гидроксиинтегристерона А, выделенного ранее из *S. fridvalskyana* Hampe. [18] и *Rhaponticum carthamoides* (Willd.) Iljin (Compositae) [20]. Соединение **3**, обладающее близким к **1** масс-спектральными данными, было изомером последнего, но ввиду следового содержания нами не выделялось.

Таким образом, в составе негликозидных компонентов *S. italica* было выявлено 12 соединений, из которых идентифицировано 9, в том числе впервые для вида 26-гидроксиинтегристерон А (**1**), интегристерон А (**7**), 22-дезоксинтегристерон А (**15**), 2-дезоксинтегристерон А (**20**) и 2-дезоксиполиподин В (**21**).

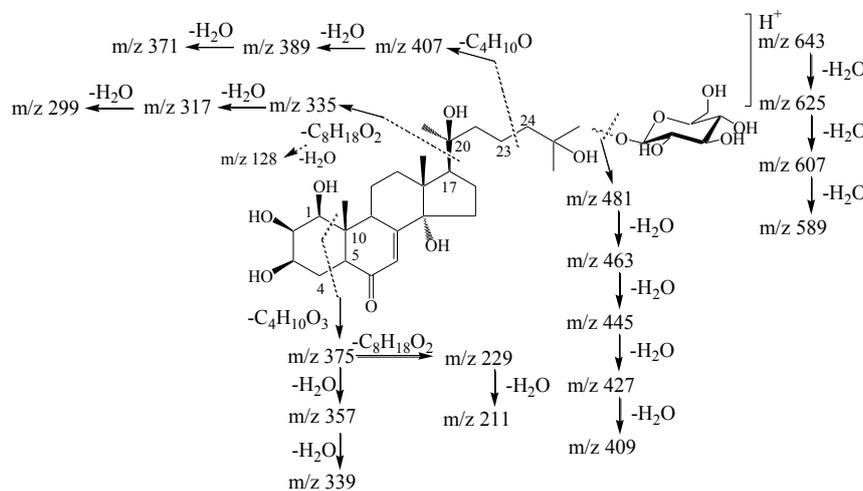
*Экдистероидные гликозиды S. italica.* В спектрах ИЭР-МС отрицательной ионизации гликозиды экдистероидов из *S. italica* давали два характерных сигнала, соответствовавших депротонированному фрагменту

гликозида и его дегликозидированному аналогу. Во фракции SPE-1 было выявлено десять соединений (4–6, 8, 9, 13, 14, 16–18), охарактеризованных как гликозиды. Учитывая массу фрагмента, удаляющегося при дегликозидировании (162 а.е.м.), все гликозиды являлись гексозидами. Единственный гексозид **17** был идентифицирован в сравнении с данными образца сравнения – 2-дезоксигидроксиэкдизон 22-*O*-гликозид, выделенный нами ранее из *S. nutans* [14], а также выявленный ранее в *S. italica* spp. *nemoralis* [5]. Сравнение особенностей масс-спектров положительной ионизации агликонов и соответствующих им гликозидов было определено присутствие в SPE-1 гексозидов 20-гидроксиэкдизона (4, 6, 8, 14), полиподина В (5, 9), экдизона (16) и 2-деоксиполиподина В (18). В масс-спектрах соединения **13** присутствовали сигналы депротонированной частицы с  $m/z$  641 и его дегликозидированного фрагмента с  $m/z$  479 (отрицательная ионизация), либо сигналы протонированной частицы с  $m/z$  643 и аддуктов с ионами натрия и калия с  $m/z$  665 и 681, соответственно (положительная ионизация) (рис. 2).

Фрагментация дегликозидированного фрагмента молекулы совпадала с таковой 22-деоксиинтегристерона А (табл. 1), что позволило сделать вывод о строении гликозида **13**, как о гексозиде данного экдистероида. Ограничения масс-спектрометрии ИЭР не позволяют выявить расположение и природу гексозного остатка, в связи с чем мы не можем сделать окончательные выводы о строении данных соединений.



а



б

Рис. 2. Масс-спектр соединения **13** (22-деоксиинтегристерон А гексозид) в режиме положительной ионизации (а) и схема его фрагментации (б)

Известные сведения о гликозидах экдистероидов указывают на существование нескольких гексозидов 20-гидроксиэкдизона, включая 2-*O*-гликозид из *Xerophyllum tenax* (Pursh) Nutt. (Melanthiaceae) [21], 3-*O*-гликозид из *Trisetum flavescens* (L.) P. Beauv. (Poaceae) [22], 25-*O*-гликозид из *S. otites* (L.) Wibel [16], 2-*O*-галактозид из *Serratula chinensis* S. Moore (Compositae) [23], 3-*O*-галактозид (силенеозид D) [24] и 22-*O*-галактозид (силенеозид А) из *S. brahuica* Boiss. [25]. Среди гексозидов полиподина В известны его 2-*O*-гликозид из *Polypodium vulgare* L. (Polypodiaceae) [26], 3-*O*-гликозид из *Helleborus odoratus* Waldst. & Kit. ex Willd. и *H. purpurascens* Waldst. & Kit. (Ranunculaceae) [27], а для гексозидов экдизона были открыты 3-*O*-гликозид

из *Sida rhombifolia* L. (Malvaceae) [28], 22-*O*-гликозид [29] и 25-*O*-гликозид [30]. Из *S. × pseudotites* Besser ex Rechb. был выделен единственный гликозид 2-дезоксиполиподина В, представляющий собой его 3-*O*-гликозид [3]. Информация о гликозидах 22-деоксиинтегростерона А к настоящему времени отсутствует.

Проведенное хроматографическое исследование позволило расширить сведения об экдистероидах *S. italica*, а именно о дикорастущих образцах вида, в которых было выявлено присутствие более 20 соединений, включая 10 идентифицированных компонентов (**1**, **7**, **11**, **12**, **15**, **17**, **19–22**), в том числе 6 из них – впервые для вида (**1**, **7**, **18**, **17**, **20**, **22**) (рис. 3).

Учитывая систематическое родство *S. italica* и *S. italica* spp. *nemoralis*, венгерские образцы которого в ранних исследованиях были изучены гораздо лучше *S. italica* [4–9], можно предположить присутствие общих компонентов. Так, в обоих видах были выявлены интегростерон А (**7**), 20-гидроксиэкдизон (**11**), полиподин В (**12**), 22-деоксиинтегростерон А (**15**), 2-деоксиинтегростерон А (**20**), 2-деокси-20-гидроксиэкдизон (**21**) и его 22-*O*-β-D-гликопиранозид (**17**) и 2-дезоксиполиподин В (**22**). Особенностью *S. italica* можно считать большее разнообразие экдистероидов в форме гликозидов, хотя дальнейшие исследования *S. italica* spp. *nemoralis* могут расширить имеющиеся представления, а также присутствие октагидроксилированных соединений (26-гидроксиинтегростерон А, **1**).

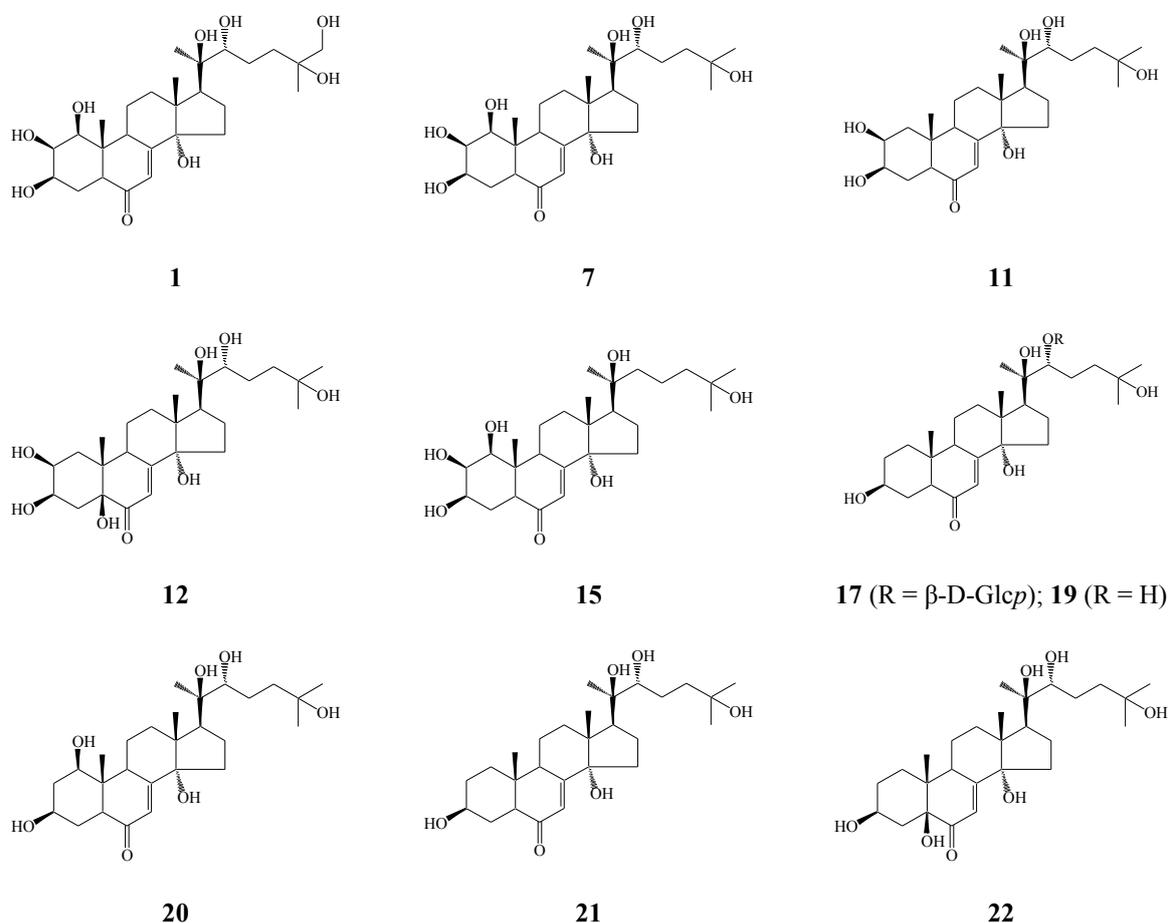


Рис. 3. Структуры соединений, идентифицированных в траве *S. italica* (β-D-Glcp – β-D-гликопираноза)

*Органоспецифическое распределение экдистероидов в S. italica.* Сведения о количественном содержании отдельных соединений (**7**, **11**, **17**, **19**, **21**) в органах *S. italica*, собранных в фазу цветения, указывают на их неравномерное распределение в растении (табл. 2). Наибольшее содержание экдистероидов было отмечено в цветках (40.92 мг/г) и листьях (18.37 мг/г), наименьшее – в стеблях и корнях. Основным представителем данной группы соединений был 20-гидроксиэкдизон (**11**), концентрация которого составляла от <0.10 мг/г в корнях до 32.12 мг/г в цветках.

Ранее было показано, что для видов семейства Caryophyllaceae, синтезирующих экдистероиды, характерно их накопление в цветках в фазу цветения [10, 13, 14, 31]. Вероятно, данная особенность является общей для семейства в целом, указывая на важную функцию экдистероидов в процессе репродукции растительных видов.

Таблица 2. Содержание соединений **7**, **11**, **17**, **19** и **21** в органах *S. italica*, мг/г ± SD<sup>a</sup>

Соединение <sup>b</sup>	Орган			
	Цветки	Листья	Стебли	Корни
<b>7</b>	2.83 ± 0.07	<0.10	–	–
<b>11</b>	32.12 ± 0.99	18.12 ± 0.47	2.14 ± 0.06	<0.10
<b>17</b>	1.64 ± 0.04	<0.10	–	–
<b>19</b>	1.03 ± 0.02	<0.10	–	–
<b>21</b>	3.30 ± 0.06	0.25 ± 0.00	<0.10	–
Суммарное содержание	40.92	18.37	2.14	<0.10

<sup>a</sup> от массы воздушно-сухого сырья; <sup>b</sup> **7** – интегристерон А, **11** – 20-гидроксиэкдизон, **17** – 2-дезоксид-20-гидроксиэкдизон-22-О-гликозид, **19** – экдизон, **21** – 2-дезоксид-20-гидроксиэкдизон.

### Выводы

1. С применением метода ВЭЖХ-ДМД-ИЭР-МС/МС изучены экистероиды дикорастущих образцов *Silene italica* и выявлено присутствие 22 соединений, большинство из которых – впервые для вида.
2. Согласно данным хромато-масс-спектрометрии, установлено, что экистероиды *S. italica* могут быть в форме гликозидов (гексозидов) и негликозидных соединений.
3. Распределение экистероидов в растении *S. italica* носит органоспецифический характер.

### Список литературы

1. Oxelman B., Rautenberg A., Thollesson M., Larsson A., Frajman B., Eggens F., Petri A., Aydin Z., Töpel M., Brandtberg-Falkman A. Sileneae taxonomy and systematics. 2013. URL: <http://www.sileneae.info>.
2. Флора СССР / ред. В.Л. Комаров. М.; Л.: АН СССР, 1936. Т. VI. С. 577–691.
3. Meng Y., 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 *S. pseudotites* // J. Chromatogr. A. 2001. Vol. 935. N1–2. Pp. 309–319. DOI: 10.1016/S0021-9673(01)00893-7.
4. Báthori M., Pongrácz Z., Omacht R., Máthé I. Preparative scale purification of shidasterone, 2-deoxy-polypodine B and 9 $\alpha$ ,20-dihydroxyecdysone from *Silene italica* ssp. *nemoralis* // J. Chromatogr. Sci. 2004. Vol. 42. N5. Pp. 275–279. DOI: 10.1093/chromsci/42.5.275.
5. Báthori M., Pongrácz Z., Tóth G., Simon A., Kandra L., Kele Z., Ohmacht R. Isolation of a new member of the ecdysteroid glycoside family: 2-deoxy-20-hydroxyecdysone 22-O- $\beta$ -D-glucopyranoside // J. Chromatogr. Sci. 2002. Vol. 40. N7. Pp. 409–415. DOI: 10.1093/chromsci/40.7.409.
6. Simon A., Pongrácz Z., Tóth G., Mák M., Máthé I., Báthori M. A new ecdysteroid with unique 9 $\beta$ -OH and four other ecdysteroids from *Silene italica* ssp. *nemoralis* // Steroids. 2004. Vol. 69. N6. Pp. 389–394. DOI: 10.1016/j.steroids.2004.03.009.
7. Báthori M., Kalász H., Pongrácz Z., Máthé I., Kálmán A., Argay G. 5-Alpha- and 5-beta-2-deoxyintegristerone A, a 5-alpha and 5-beta isomer pair of ecdysteroids isolated from the *Silene* genus // Biomed. Chrom. 2002. Vol. 16. N6. Pp. 373–378. DOI: 10.1002/bmc.168.
8. Báthori M., Blunden G., Kalász H. Two-dimensional thin-layer chromatography of plant ecdysteroids // Chromatographia. 2000. Vol. 52. N11–12. Pp. 815–817. DOI: 10.1007/BF02491010.
9. Pongrácz Z., Báthori M., Tóth G., Simon A., Mák M., Máthé I. 9 $\alpha$ ,20-Dihydroxyecdysone, a new natural ecdysteroid from *Silene italica* ssp. *nemoralis* // J. Nat. Prod. 2003. Vol. 66. N3. Pp. 450–451. DOI: 10.1021/np0205194.
10. Zibareva L. Distribution and levels of phytoecdysteroids in plants of the genus *Silene* during development // Arch. Insect Biochem. Physiol. 2000. Vol. 43. N1. Pp. 1–8. DOI: 10.1002/(SICI)1520-6327(200001)43:1<1::AID-ARCH1>3.0.CO;2-D.
11. Zengin G., Mahomoodally M.F., Aktumsek A., Ceylan R., Uysal S., Mocan A., Yilmaz M.A., Picot-Allain C.M.N., Ćirić A., Glamočlija J., Soković M. Functional constituents of six wild edible *Silene* species: A focus on their phytochemical profiles and bioactive properties // Food Biosci. 2018. Vol. 23. Pp. 75–82. DOI: 10.1016/j.fbio.2018.03.010.
12. Jürgens A., Witt T., Gottsberger G. Flower scent composition in night-flowering *Silene* species (Caryophyllaceae) // Biochem. Syst. Ecol. 2002. Vol. 30. N5. Pp. 383–397. DOI: 10.1016/S0305-1978(01)00106-5.
13. Olennikov D.N., Kashchenko N.I. Phytoecdysteroids of *Silene jensisseensis* // Chem. Nat. Comp. 2017. Vol. 53. N6. Pp. 1199–1201. DOI: 10.1007/s10600-017-2239-1.
14. Olennikov D.N. Ecdysteroids, flavonoids and phenylpropanoids of *Silene nutans* // Chem. Nat. Comp. 2019. Vol. 55. N1. Pp. 107–110. DOI: 10.1009/s11720-012-2242-4.
15. Stevens J.F., Reed R.L., Morré J.T. Characterization of phytoecdysteroid glycosides in Meadowfoam (*Limnanthes alba*) seed meal by positive and negative ion LC-MS/MS // J. Agric. Food Chem. 2008. Vol. 56. N11. Pp. 3945–3952. DOI: 10.1021/jf800211k.
16. Girault J.-P., Báthori M., Varga E., Szendrei K., Lafont R. Isolation and identification of new ecdysteroids from the Caryophyllaceae // J. Nat. Prod. 1990. Vol. 53. N2. Pp. 279–293. DOI: 10.1021/np50068a002.

17. Jayasinghe L., Mallika Kumarihamy B.M., Suranga Arundathie B.G., Dissanayake L., Hara N., Fujimoto Y. A new ecdysteroid, 2-deoxy-5 $\beta$ ,20-dihydroxyecdysone from the fruits of *Diploclisia glaucescens* // *Steroids*. 2003. Vol. 68. N5. Pp. 447–450. DOI: 10.1016/S0039-128X(03)00046-1.
18. Zibareva L., Yeriomina V.I., Munkhjargal N., Girault J.-P., Dinan L., Lafont R. The phytoecdysteroid profiles of 7 species of *Silene* (Caryophyllaceae) // *Arch. Insect Biochem. Physiol.* 2009. Vol. 72. N4. Pp. 234–248. DOI: 10.1002/arch.20331.
19. Buděšínský M., Vokáč K., Harmatha J., Cvačka J. Additional minor ecdysteroid components of *Leuzea carthamoides* // *Steroids*. 2008. Vol. 73. N5. Pp. 502–514. DOI: 10.1016/j.steroids.2007.12.021.
20. Зибарева Л., Волкова О., Морозов С., Черняк Е. Фитоэктистероиды корней *Silene fridvalskyana* // *Химия растительного сырья*. 2016. №1. С. 71–75. DOI: 10.14258/jcrpm.2017011416.
21. Alison B., Whiting P., Sarker S.D., Dinan L., Underwood E., Šik V., Rees H.H. 20-Hydroxyecdysone 2- $\beta$ -D-glucopyranoside from the seeds of *Xerophyllum tenax* // *Biochem. Syst. Ecol.* 1997. Vol. 25. N3. Pp. 255–261. DOI: 10.1016/S0305-1978(97)00003-3.
22. Sarker S.D., Savchenko T., Šik V., Rees H.H., Dinan L. 20-Hydroxyecdysone and its glucosides from *Trisetum flavescens* // *Biochem. Syst. Ecol.* 1998. Vol. 26. N1. Pp. 135–137. DOI: 10.1016/S0305-1978(97)00087-2.
23. Zhang Z., Yang W., Fan C., Zhao H., Huang X., Wang Y., Ye W. New ecdysteroid and ecdysteroid glycosides from the roots of *Serratula chinensis* // *J. Asian Nat. Prod. Res.* 2017. Vol. 19. N3. Pp. 208–214. DOI: 10.1080/10286020.2016.1209492.
24. Saatov Z., Abdullaev N.D., Gorovits M.B., Abubakirov N.K. Phytoecdysteroids of plants of the genus *Silene*. VII. Sileneoside D – ecdysterone 3-O- $\alpha$ -D-galactopyranoside from *Silene brahuica* // *Chem. Nat. Comp.* 1984. Vol. 20. N6. Pp. 700–703. DOI: 10.1007/BF00580027.
25. Saatov Z., Gorovits M.B., Abdullaev N.D., Yasmanov B.Z., Abubakirov N.K. Phytoecdysteroids of plants of the genus *Silene*. III. Sileneoside A – a new glycosidic ecdysteroid of *Silene brachuica* // *Chem. Nat. Comp.* 1981. Vol. 17. N6. Pp. 534–539. DOI: 10.1007/BF00574372.
26. Simon A., Ványolós A., Béni Z., Dékány M., Tóth G., Báthori M. Ecdysteroids from *Polypodium vulgare* L. // *Steroids*. 2011. Vol. 76. N13. Pp. 1419–1424. DOI: 10.1016/j.steroids.2011.07.007.
27. Kießmer B., Wichtl M. Ecdysone aus Wurzeln und Samen von Helleborus-Arten // *Arch. Pharm. (Weinheim)*. 1987. Vol. 320. Pp. 541–546. DOI: 10.1002/ardp.19873200611.
28. Jadhav A.N., Pawar R.S., Avula B., Khan I.A. Ecdysteroid glycosides from *Sida rhombifolia* L. // *Chem. Biodiv.* 2007. Vol. 4. N9. Pp. 2225–2230. DOI: 10.1002/cbdv.200790180.
29. O'Reilly D.R., Howarth O.W., Rees H.H., Miller L.K. Structure of the ecdysone glucoside formed by a baculovirus ecdysteroid UDP-glucosyltransferase // *Insect Biochem.* 1991. Vol. 21. N7. Pp. 795–801. DOI: 10.1016/0020-1790(91)90121-T.
30. O'Hanlon G.M., Howarth O.W., Rees H.H. Identification of ecdysone 25-O- $\beta$ -D-glucopyranoside as a new metabolite of ecdysone in the nematode *Parascaris equorum* // *Biochem. J.* 1987. Vol. 248. N1. Pp. 305–307. DOI: 10.1042/bj2480305.
31. Olennikov D.N. Phytoecdysteroids and flavonoids from *Gastrolychnis tristis* // *Chem. Nat. Comp.* 2018. Vol. 54. N1. Pp. 204–206. DOI: 10.1007/s10600-018-2300-8.

Поступила в редакцию 23 января 2019 г.

После переработки 7 мая 2019 г.

Принята к публикации 29 мая 2019 г.

**Для цитирования:** Оленников Д.Н., Кашенко Н.И. Эктистероиды *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.

Olennikov D.N.\*, Kashchenko N.I. ECDYSTEROIDS OF *SILENE ITALICA*: GLYCOSIDIC AND NONGLYCOSIDIC COMPONENTS AND HPLC-DAD-ESI-MS PROFILE

Institute of General and Experimental Biology SB RAS, ul. Sakh'yanovoy, 6, Ulan-Ude, 670047 (Russia),  
e-mail: olennikovdn@mail.ru

*Silene italica* (L.) Pers. is a species of Caryophyllaceae family which introduced samples contain ecdysteroids that was previously shown (Meng *et al.*, 2001). In this paper, the composition of ecdysteroids of wild-growing *S. italica* was shown. Using high performance chromatography with diode-array detection and electrospray ionization mass-spectrometry detection (HPLC-DAD-ESI-MS) twenty-two compounds assigned to the ecdysteroid group. The non-glycoside components of *S. italica* were included twelve compounds and integristerone A, 26-hydroxyintegristerone A, 22-deoxyintegristerone A, 2-deoxyintegristerone A, and 2-deoxypolypodine B were identified for the first time. Ten compounds were characterized as ecdysteroid monoglycosides containing hexose fragment as a carbohydrate part. There were derivatives of 20-hydroxyecdysone, polypodine B, ecdysone and 2-deoxypolypodine B. For the first time, the presence of 22-deoxyintegristerone A hexoside non-detected in plant objects was found. Comparative analysis of the ecdysteroids composition of *S. italica* and well studied species *S. italica* spp. *nemoralis* (Báthori *et al.*, 2000, 2002, 2004; Pongrácz *et al.*, 2003; Simon *et al.*, 2002) indicates their proximity. Quantitative analysis of five ecdysteroid content in the organs of *S. italica* showed that they were unevenly distributed in the plant. The concentration of 20-hydroxyecdysone was 0.10–32.12 mg/g and the total ecdysteroids content was 0.10–40.92 mg/g of dry plant weight. In general, it should be noted that the ability to produce and accumulate ecdysteroids was also observed for the wild samples of *S. italica*, which cultural samples was noted as ecdysteroid concentrator.

**Keywords:** *Silene italica*, Caryophyllaceae, ecdysteroids, HPLC, mass-spectrometry.

### References

- Oxelman B., Rautenberg A., Tholleson M., Larsson A., Frajman B., Eggens F., Petri A., Aydin Z., Töpel M., Brandtberg-Falkman A. *Sileneae taxonomy and systematics*, 2013, URL: <http://www.sileneae.info>.
- Flora SSSR [Flora of the USSR]*, ed. V.L. Komarov. Moscow, Leningrad, 1936, vol. VI, pp. 577–691. (in Russ.).
- Meng Y., Whiting P., Zibareva L., Bertho G., Girault J.-P., Lafont R., Dinan L. *J. Chromatogr. A*, 2001, vol. 935, no. 1–2, pp. 309–319. DOI: 10.1016/S0021-9673(01)00893-7.
- Báthori M., Pongrácz Z., Omacht R., Máthé I. *J. Chromatogr. Sci.*, 2004, vol. 42, no. 5, pp. 275–279. DOI: 10.1093/chromsci/42.5.275.
- Báthori M., Pongrácz Z., Tóth G., Simon A., Kandra L., Kele Z., Ohmacht R. *J. Chromatogr. Sci.*, 2002, vol. 40, no. 7, pp. 409–415. DOI: 10.1093/chromsci/40.7.409.
- Simon A., Pongrácz Z., Tóth G., Mák M., Máthé I., Báthori M. *Steroids*, 2004, vol. 69, no. 6, pp. 389–394. DOI: 10.1016/j.steroids.2004.03.009.
- Báthori M., Kalász H., Pongrácz Z., Máthé I., Kálmán A., Argay G. *Biomed. Chrom.*, 2002, vol. 16, no. 6, pp. 373–378. DOI: 10.1002/bmc.168.
- Báthori M., Blunden G., Kalász H. *Chromatographia*, 2000, vol. 52, no. 11–12, pp. 815–817. DOI: 10.1007/BF02491010.
- Pongrácz Z., Báthori M., Tóth G., Simon A., Mák M., Máthé I. *J. Nat. Prod.*, 2003, vol. 66, no. 3, pp. 450–451. DOI: 10.1021/np0205194.
- Zibareva L. *Arch. Insect Biochem. Physiol.*, 2000, vol. 43, no. 1, pp. 1–8. DOI: 10.1002/(SICI)1520-6327(200001)43:1<1::AID-ARCH1>3.0.CO;2-D.
- Zengin G., Mahomoodally M.F., Aktumsek A., Ceylan R., Uysal S., Mocan A., Yilmaz M.A., Picot-Allain C.M.N., Čirić A., Glamočlija J., Soković M. *Food Biosci.*, 2018, vol. 23, pp. 75–82. DOI: 10.1016/j.fbio.2018.03.010.
- Jürgens A., Witt T., Gottsberger G. *Biochem. Syst. Ecol.*, 2002, vol. 30, no. 5, pp. 383–397. DOI: 10.1016/S0305-1978(01)00106-5.
- Olennikov D.N., Kashchenko N.I. *Chem. Nat. Comp.*, 2017, vol. 53, no. 6, pp. 1199–1201. DOI: 10.1007/s10600-017-2239-1.
- Olennikov D.N. *Chem. Nat. Comp.*, 2019, vol. 55, no. 1, pp. 107–110. DOI: 10.1009/s11720-012-2242-4.
- Stevens J.F., Reed R.L., Morré J.T. *J. Agric. Food Chem.*, 2008, vol. 56, no. 11, pp. 3945–3952. DOI: 10.1021/jf800211k.
- Girault J.-P., Báthori M., Varga E., Szendrei K., Lafont R. *J. Nat. Prod.*, 1990, vol. 53, no. 2, pp. 279–293. DOI: 10.1021/np50068a002.
- Jayasinghe L., Mallika Kumarihamy B.M., Suranga Arundathie B.G., Dissanayake L., Hara N., Fujimoto Y. *Steroids*, 2003, vol. 68, no. 5, pp. 447–450. DOI: 10.1016/S0039-128X(03)00046-1.
- Zibareva L., Yeriomina V.I., Munkhjargal N., Girault J.-P., Dinan L., Lafont R. *Arch. Insect Biochem. Physiol.*, 2009, vol. 72, no. 4, pp. 234–248. DOI: 10.1002/arch.20331.
- Buděšínský M., Vokáč K., Harmatha J., Cvačka J. *Steroids*, 2008, vol. 73, no. 5, pp. 502–514. DOI: 10.1016/j.steroids.2007.12.021.
- Zibareva L., Volkova O., Morozov S., Chernyak Ye. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2016, no. 1, pp. 71–75. DOI: 10.14258/jcprm.2017011416.
- Alison B., Whiting P., Sarker S.D., Dinan L., Underwood E., Šik V., Rees H.H. *Biochem. Syst. Ecol.*, 1997, vol. 25, no. 3, pp. 255–261. DOI: 10.1016/S0305-1978(97)00003-3.

\* Corresponding author.

22. Sarker S.D., Savchenko T., Šik V., Rees H.H., Dinan L. *Biochem. Syst. Ecol.*, 1998, vol. 26, no. 1, pp. 135–137. DOI: 10.1016/S0305-1978(97)00087-2.
23. Zhang Z., Yang W., Fan C., Zhao H., Huang X., Wang Y., Ye W. *J. Asian Nat. Prod. Res.*, 2017, vol. 19, no. 3, pp. 208–214. DOI: 10.1080/10286020.2016.1209492.
24. Saatov Z., Abdullaev N.D., Gorovits M.B., Abubakirov N.K. *Chem. Nat. Comp.*, 1984, vol. 20, no. 6, pp. 700–703. DOI: 10.1007/BF00580027.
25. Saatov Z., Gorovits M.B., Abdullaev N.D., Yasmanov B.Z., Abubakirov N.K. *Chem. Nat. Comp.*, 1981, vol. 17, no. 6, pp. 534–539. DOI: 10.1007/BF00574372.
26. Simon A., Ványolós A., Béni Z., Dékány M., Tóth G., Báthori M. *Steroids*, 2011, vol. 76, no. 13, pp. 1419–1424. DOI: 10.1016/j.steroids.2011.07.007.
27. Kißmer B., Wichtl M. *Arch. Pharm. (Weinheim)*, 1987, vol. 320, pp. 541–546. DOI: 10.1002/ardp.19873200611.
28. Jadhav A.N., Pawar R.S., Avula B., Khan I.A. *Chem. Biodiv.*, 2007, vol. 4, no. 9, pp. 2225–2230. DOI: 10.1002/cbdv.200790180.
29. O'Reilly D.R., Howarth O.W., Rees H.H., Miller L.K. *Insect Biochem.*, 1991, vol. 21, no. 7, pp. 795–801. DOI: 10.1016/0020-1790(91)90121-T.
30. O'Hanlon G.M., Howarth O.W., Rees H.H. *Biochem. J.*, 1987, vol. 248, no. 1, pp. 305–307. DOI: 10.1042/bj2480305.
31. Olennikov D.N. *Chem. Nat. Comp.*, 2018, vol. 54, no. 1, pp. 204–206. DOI: 10.1007/s10600-018-2300-8.

Received January 23, 2019

Revised May 7, 2019

Accepted May 29, 2019

**For citing:** Olennikov D.N., Kashchenko N.I. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2019, no. 4, pp. 135–147. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2019045109.

