

УДК 582.669.26 : 547.92

C-/O-ГЛИКОЗИЛФЛАВОНЫ *SILENE ITALICA* (CARYOPHYLLACEAE)

© 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), e-mail: olennikovdn@mail.ru

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

Химические исследования рода *Silene* ориентированы на изучение терпеновых соединений, том числе экдистероидов и тритерпеноидов. Малоизученными метаболитами рода являются флавоноиды, а именно C-/O-гликозилфлавоны, широко представленные в семействе Caryophyllaceae. Объектом настоящего исследования явился вид *S. italica* (L.) Pers., в ходе ранних исследований которого было выявлено присутствие некоторых C-гликозилфлавонов (Земцова, Джумьрко, 1976; Dagmograı, 1977), однако подробное изучение флавоноидов данного вида не проводилось. С применением высокоэффективной хроматографии с диодно-матричным и масс-спектрометрическим (ионизация электрораспылением) детектированием (ВЭЖХ-ДМД-ИЭР-МС) в наземной части *S. italica*, произрастающей в Грузии, было установлено наличие 14 флавоноидов, представляющих собой C-, O- и C,O-гликозиды флавонов, десять из которых – впервые для вида. Идентифицированные C-гликозиды включали моногликозиды изоориентин, изовитексин, изоскопарин (хризозериол-6-C-глюкозид), и ди-гликозиды карлинозид (лютеолин-6-C-глюкозид-8-C-арабинозид), шафтозид (апигенин-6-C-глюкозид-8-C-арабинозид), изошафтозид (лютеолин-6-C-арабинозид-8-C-глюкозид) и генкванин-6-C-глюкозид-8-C-арабинозид. Два O-гликозида космосиин и цинарозид и смешанные C,O-гликозиды сапонарин, изовитексин-2"-O-арабинозид, изовитексин-6"-O-арабинозид и O-гексозиды шафтозида и генкванин-6-C-глюкозид-8-C-арабинозида были выявлены впервые для рода *Silene*. Известные сведения литературы (Mamadaliyeva et al., 2014) и полученные в настоящей работе данные свидетельствуют о том, что C-/O-гликозилфлавоны могут быть полезны для систематики рода *Silene*.

Ключевые слова: *Silene italic*, Caryophyllaceae, гликозилфлавоны, ВЭЖХ, масс-спектрометрия.

Введение

Род *Silene* L. является одним из крупнейших в семействе Caryophyllaceae, включая более 700 видов. Химические исследования указывают на присутствие в представителях рода различных классов соединений, в том числе экдистероидов, моно-, сескви- и тритерпеноидов, простых фенолов, флавоноидов, N-содержащих соединений и других [1]. Известные наукометрические данные о химическом составе видов *Silene* указывают на большую изученность терпеновых соединений: из 453 соединений, описанных в работе [1], более половины являлись терпеноидами. Подобный крен в исследовании химического профиля рода обусловлен широким распространением экдистероидов и тритерпеновых сапонинов и их выраженной биологической активностью [2].

До 2014 года из 28 исследованных видов *Silene* было выделено 25 флавоноидов, в том числе 19 флавоновых производных апигенина и лютеолина, два флавонола (кемпферол, кверцетин) и 4 антоциана [1]. В частности, многолетний вид *S. italica* (L.) Pers., широко распространенный в луговых и лесных ценозах

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

Чирикова Надежда Константиновна – доктор фармацевтических наук, доцент кафедры биохимии и биотехнологии, e-mail: hofnung@mail.ru

Крыма и Кавказа [3] и подвергавшийся ранее исследованию экдистероидов [4, 5], содержит флавоноиды, состав которых изучен недостаточно [6]. В ходе продолжающегося исследования растений рода *Silene* [7, 8], в рамках настоящей работы нами были изучены флавоноиды *S. italica*, произрастающей в Грузии, с применением ВЭЖХ-ДМД-ИЭР-МС и других хроматографических методов.

* Автор, с которым следует вести переписку.

Экспериментальная часть

Растительное сырье. Образцы надземной части *S. 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 д.фарм.н. 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 (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: апигенин-6-С-глюкозид-8-С-арабинозид (шафтозид, $\geq 90\%$), лютеолин-6-С-глюкозид (изоориентин, $\geq 99\%$), лютеолин-7-О-глюкозид (цинарозид, $\geq 90\%$), апигенин-6-С-глюкозид (изовитексин, $\geq 99\%$), апигенин-7-О-глюкозид (космосин, $\geq 99\%$) (Extrasynthese, Lyon, France); апигенин-6-С-глюкозид-7-О-глюкозид (сапонарин, $\geq 98\%$), лютеолин-6-С-глюкозид-8-С-арабинозид (карлинозид, $\geq 98\%$), апигенин-6-С-глюкозид-2"-О-арабинозид (изовитексин-2"-О-арабинозид, $\geq 98\%$), апигенин-6-С-арабинозид-8-С-глюкозид (изошафтозид, $\geq 98\%$), хризозеиол-6-С-глюкозид (изоскопарин, $\geq 98\%$) (ChemFaces, Wuhan, Hubei, P.R. China); цитизозид (акацетин-8-С-глюкозид, $\geq 94\%$; Finipharma Ltd, Nantong, P.R. China).

Экстракцию и фракционирование *S. italica* проводили, как описано ранее [5]. Для этого 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 40% этанолом (37 г), рехроматографировали на полиамиде (0.7 кг), преколонированном водой, используя 60% этанол в качестве элюента. Полученная фракция SPE-2 (32 г), по данным ВЭЖХ, содержала флавоноиды 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 (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. Образец фракции SPE-2 (2 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 6 и 12. Фракцию SPE-2 разделяли с использованием препаративной ВЭЖХ [колонка LiChrospher® 100 RP-18 (250×10 мм, Ø 10 мкм; Dionex, Sunnyvale, CA, USA); элюент А – вода, элюент В – ацетонитрил; программа градиента – 0–20 мин 10–20% В, 20–60 мин 20–100% В, 60–64 мин 100% В; скорость потока – 2 мл/мин, температура колонки – 30 °С] порциями по 0.5 г, собирая фракции с временами выхода 12.0–12.5 мин (фракция f-24) и 14.5–15.0 мин (фракции f-29), которые рехроматографировали в тех же условиях дважды. В результате из фракций f-24 и f-29 были выделены соединения **6** (20 мг) и **12** (39 мг), соответственно.

Апигенин-6-С-глюкозид-6"-О-арабинозид (6). C₂₆H₂₈O₁₄. УФ-спектр (MeOH, λ_{\max} , нм): 267, 330. ИЭР-МС, *m/z*: таблица. Спектр ЯМР ¹³C (125 Гц, MeOH-*d*₄, δ , м.д.): 163.2 (C-2), 102.5 (C-3), 181.5 (C-4), 160.3 (C-5), 108.6 (C-6), 163.4 (C-7), 94.1 (C-8), 158.4 (C-9), 103.1 (C-10), 121.2 (C-1'), 128.6 (C-2', C-6'), 115.4 (C-3', C-

5'), 161.5 (C-4'); 6-C- β -D-глюкопираноза: 73.4 (C-1''), 71.2 (C-2''), 78.9 (C-3''), 70.3 (C-4''), 80.9 (C-5''), 67.4 (C-6''); 6''-O- α -L-арабинопираноза: 105.7 (C-1'''), 67.8 (C-2'''), 74.6 (C-3'''), 69.5 (C-4'''), 64.9 (C-5''').

Генкванин-6-C-глюкозид-8-C-арабинозид (12). $C_{27}H_{30}O_{14}$. УФ-спектр (MeOH, λ_{\max} , нм): 267, 337. ИЭР-МС, m/z : таблица. Спектр ЯМР ^{13}C (125 Гц, MeOH- d_4 , δ , м.д.): 163.5 (C-2), 102.1 (C-3), 181.3 (C-4), 160.1 (C-5), 107.3 (C-6), 164.8 (C-7), 103.1 (C-8), 159.3 (C-9), 102.9 (C-10), 121.0 (C-1'), 128.4 (C-2', C-6'), 115.9 (C-3', C-5'), 161.2 (C-4'), 56.7 (7-O-CH₃); 6-C- β -D-глюкопираноза: 73.3 (C-1''), 71.0 (C-2''), 78.7 (C-3''), 70.1 (C-4''), 81.3 (C-5''), 60.5 (C-6''); 8-C- α -L-арабинопираноза: 72.5 (C-1'''), 68.4 (C-2'''), 75.2 (C-3'''), 69.0 (C-4'''), 70.6 (C-5''').

Обсуждение результатов

Анализ фракции SPE-2 из травы *Silene italica* осуществляли методом ВЭЖХ-ДМД-ИЭР-МС, используя для идентификации данные о хроматографической подвижности, УФ- и масс-спектрах в сравнении с известными соединениями и сведениями литературы. Всего в SPE-2 было обнаружено 14 компонентов (1–14), отнесенных на основе УФ-спектров к группе флавоноидов, в том числе к производным апигенина (λ_{\max} 267, 330 нм; 1, 3, 4, 6, 7, 9, 11, 13), лютеолина (λ_{\max} 256, 272, 347 нм; 5, 8, 10) и их метоксилированным производным (2, 12, 14) (рис. 1, табл.).

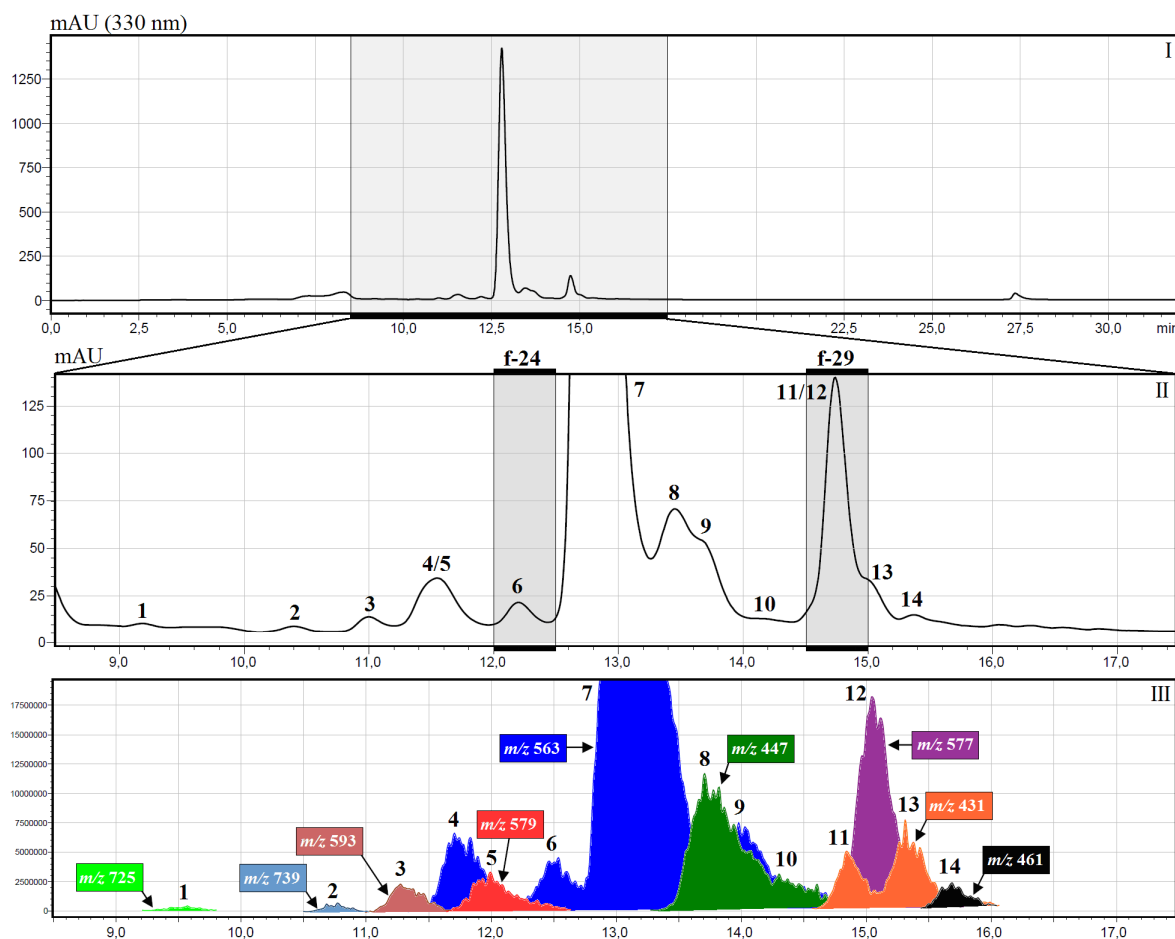


Рис. 1. Хроматограммы фракции SPE-2 травы *Silene italica*; детектирование диодно-матричным детектором при 330 нм (I – полный вид, II – фрагмент 8.5–17.5 мин) и масс-спектрометрическим детектором в режиме мониторинга выделенных ионов (III; в рамках указано значение m/z выбранного иона). Числами указано положение соединений 1–14 согласно таблице. На рисунке 1, II показано положение фракций f-24 и f-29, использованных для выделения соединений 6 и 12 соответственно

Хроматографические (t_R) и масс-спектрометрические данные (ИЭР-МС) компонентов фракции SPE-2 из травы *Silene italica*

№	t_R , мин	Соединение*	ИЭР-МС, m/z	
			[M-H] ⁻	Дочерние ионы
1	9.18	Апигенин-С-гексозид-С-пентозид-О-гексозид	725	635 [(M-H)-90] ⁻ , 605 [(M-H)-120] ⁻ , 563 [(M-H)-Hex] ⁻ , 503 [(M-H)-Hex-60] ⁻ , 473 [(M-H)-Hex-90] ⁻ , 443 [(M-H)-Hex-120] ⁻ , 413 [(M-H)-Hex-60-90] ⁻ , 385 [(M-H)-Hex-60-90-CO] ⁻ , 383 [(M-H)-Hex-2×90] ⁻ и/или [(M-H)-Hex-60-120] ⁻ , 355 [(M-H)-Hex-2×90-CO] ⁻ и/или [(M-H)-Hex-60-120-CO] ⁻ , 353 [(M-H)-Hex-90-120] ⁻ , 325 [(M-H)-Hex-90-120-CO] ⁻
2	10.42	Апигенин монометиловый эфир-С-гексозид-С-пентозид-О-гексозид	739	649 [(M-H)-90] ⁻ , 619 [(M-H)-120] ⁻ , 577 [(M-H)-Hex] ⁻ , 517 [(M-H)-Hex-60] ⁻ , 487 [(M-H)-Hex-90] ⁻ , 457 [(M-H)-Hex-120] ⁻ , 427 [(M-H)-Hex-60-90] ⁻ , 399 [(M-H)-Hex-60-90-CO] ⁻ , 397 [(M-H)-Hex-2×90] ⁻ и/или [(M-H)-Hex-60-120] ⁻ , 369 [(M-H)-Hex-2×90-CO] ⁻ и/или [(M-H)-Hex-60-120-CO] ⁻ , 367 [(M-H)-Hex-90-120] ⁻ , 339 [(M-H)-Hex-90-120-CO] ⁻
3	10.98	Апигенин-6-С-глюкозид-7-О-глюкозид (сапонарин)**	593	473 [(M-H)-120] ⁻ , 431 [(M-H)-Glc] ⁻ , 341 [(M-H)-Glc-90] ⁻ , 311 [(M-H)-Glc-120] ⁻ , 313 [(M-H)-Glc-90-CO] ⁻ , 283 [(M-H)-Glc-120-CO] ⁻
4	11.42	Апигенин-6-С-глюкозид-2''-О-арабинозид (изовитексин-2''-О-арабинозид)**	563	443 [(M-H)-120] ⁻ , 431 [(M-H)-Ara] ⁻ , 341 [(M-H)-Ara-90] ⁻ , 311 [(M-H)-Ara-120] ⁻ , 313 [(M-H)-Ara-90-CO] ⁻ , 283 [(M-H)-Ara-120-CO] ⁻
5	11.67	Лютеолин-6-С-глюкозид-8-С-арабинозид (карлинозид)**	579	519 [(M-H)-60] ⁻ , 489 [(M-H)-90] ⁻ , 459 [(M-H)-120] ⁻ , 429 [(M-H)-60-90] ⁻ , 401 [(M-H)-60-90-CO] ⁻ , 399 [(M-H)-60-120] ⁻ или [(M-H)-2×90] ⁻ , 371 [(M-H)-60-120-CO] ⁻ или [(M-H)-2×90-CO] ⁻ , 369 [(M-H)-90-120] ⁻ , 341 [(M-H)-90-120-CO] ⁻
6	12.21	Апигенин-6-С-глюкозид-6''-О-арабинозид (изовитексин-6''-О-арабинозид)	563	443 [(M-H)-120] ⁻ , 431 [(M-H)-Ara] ⁻ , 341 [(M-H)-Ara-90] ⁻ , 311 [(M-H)-Ara-120] ⁻ , 313 [(M-H)-Ara-90-CO] ⁻ , 283 [(M-H)-Ara-120-CO] ⁻
7	12.73	Апигенин-6-С-глюкозид-8-С-арабинозид (шафтозид)**	563	503 [(M-H)-60] ⁻ , 473 [(M-H)-90] ⁻ , 443 [(M-H)-120] ⁻ , 413 [(M-H)-60-90] ⁻ , 385 [(M-H)-60-90-CO] ⁻ , 383 [(M-H)-60-120] ⁻ или [(M-H)-2×90] ⁻ , 355 [(M-H)-60-120-CO] ⁻ или [(M-H)-2×90-CO] ⁻ , 353 [(M-H)-90-120] ⁻ , 325 [(M-H)-90-120-CO] ⁻
8	13.47	Лютеолин-6-С-глюкозид (изоориентин)**	447	357 [(M-H)-90] ⁻ , 327 [(M-H)-120] ⁻ , 329 [(M-H)-90-CO] ⁻ , 299 [(M-H)-120-CO] ⁻
9	13.68	Апигенин-6-С-арабинозид-8-С-глюкозид (изошафтозид)**	563	503 [(M-H)-60] ⁻ , 473 [(M-H)-90] ⁻ , 443 [(M-H)-120] ⁻ , 413 [(M-H)-60-90] ⁻ , 385 [(M-H)-60-90-CO] ⁻ , 383 [(M-H)-60-120] ⁻ или [(M-H)-2×90] ⁻ , 355 [(M-H)-60-120-CO] ⁻ или [(M-H)-2×90-CO] ⁻ , 353 [(M-H)-90-120] ⁻ , 325 [(M-H)-90-120-CO] ⁻
10	14.19	Лютеолин-7-О-глюкозид (цинарозид)**	447	285 [(M-H)-Glc] ⁻
11	14.59	Апигенин-6-С-глюкозид (изовитексин)**	431	341 [(M-H)-90] ⁻ , 311 [(M-H)-120] ⁻ , 313 [(M-H)-90-CO] ⁻ , 283 [(M-H)-120-CO] ⁻
12	14.73	Генкванин-6-С-глюкозид-8-С-арабинозид	577	517 [(M-H)-60] ⁻ , 487 [(M-H)-90] ⁻ , 457 [(M-H)-120] ⁻ , 427 [(M-H)-60-90] ⁻ , 399 [(M-H)-60-90-CO] ⁻ , 397 [(M-H)-60-120] ⁻ или [(M-H)-2×90] ⁻ , 369 [(M-H)-60-120-CO] ⁻ или [(M-H)-2×90-CO] ⁻ , 367 [(M-H)-90-120] ⁻ , 339 [(M-H)-90-120-CO] ⁻
13	15.05	Апигенин-7-О-глюкозид (космосин)**	431	269 [(M-H)-Glc] ⁻
14	15.37	Хризэриол-6-С-глюкозид (изоскопарин)**	461	371 [(M-H)-90] ⁻ , 341 [(M-H)-120] ⁻ , 343 [(M-H)-90-CO] ⁻ , 313 [(M-H)-120-CO] ⁻

* Ara – арабиноза, Hex – гексоза, Glc – глюкоза, Pent – пентоза. ** Соединения идентифицированы с использованием веществ сравнения.

С-Гликозилфлавоны. После анализа масс-спектров к данной группе было отнесено семь соединений. Два флавоновых моно-С-гликозида – изоориентин (лютеолин-6-С-глюкозид, **8**) и изовитексин (апигенин-6-С-глюкозид, **11**) были ранее показаны в *S. italica* [9], а изоскопарин (хризозеириол-6-С-глюкозид, **14**) в данном виде не выявлялся. Присутствие четырех асимметричных ди-С-гликозидов, включая карлинозид (лютеолин-6-С-глюкозид-8-С-арабинозид, **5**), шафтозид (апигенин-6-С-глюкозид-8-С-арабинозид, **7**), изошафтозид (апигенин-6-С-арабинозид-8-С-глюкозид, **9**) и генкванин-6-С-глюкозид-8-С-арабинозид (**12**), установлено для *S. italica* впервые. Идентификацию соединений **5**, **7**, **8**, **9**, **11** и **14** осуществляли на основании хроматографических и спектральных данных с использованием веществ сравнения, а соединение **12** было выделено из фракции f-29 в ходе препаративной ВЭЖХ. Сведения УФ-спектроскопии и масс-спектрометрии указывали на то, что **12** являлось производным монометокси-апигенина.

В спектре ЯМР ^{13}C , близком к таковому шафтозида (**7**) [10], у **12** присутствовали дополнительные сигналы метоксильной группы в сильном поле у 56.7 м.д., а также наблюдался слабopольный сдвиг сигнала С-7 (δ_{C} 162.1→164.8) и сильнопольные сдвиги соседних с ним С-6 (δ_{C} 108.3→107.3) и С-8 (δ_{C} 104.3→103.1) относительно сигналов **7**. Это свидетельствовало о присутствии у С-7 метоксильного заместителя и позволило охарактеризовать **12** как 7-О-метокси-шафтозид (генкванин-6-С-глюкозид-8-С-арабинозид), ранее выделенный из коры *Conchocarpus guyanensis* (Pulle) Kallunki & Pirani (*Almeidea guyanensis* Pulle, Rutaceae) [11] и обнаруженный впервые в семействе Caryophyllaceae.

О-Гликозилфлавоны. Два соединения были идентифицированы как О-гликозиды, в том числе лютеолин-7-О-глюкозид (цинарозид, **10**) и апигенин-7-О-глюкозид (космосин, **13**). Несмотря на то, что оба компонента встречаются в семействе Caryophyllaceae, для видов *Silene* они ранее описаны не были.

С,О-Гликозилфлавоны. Пять соединений были охарактеризованы как смешанные гликозиды С,О-типа. Апигенин-6-С-глюкозид-7-О-глюкозид (сапонарин, **3**) и апигенин-6-С-глюкозид-2''-О-арабинозид (изовитексин-2''-О-арабинозид, **4**) были идентифицированы с использованием веществ сравнения. Соединение **6** давало близкий к **4** набор ионов в масс-спектрах отрицательной ионизации, что указывало на его вероятное строение как изовитексин-О-арабинозида. После выделения **6** из фракции f-24 с применением препаративной ВЭЖХ и анализа его спектральных данных оно было определено как апигенин-6-С-глюкозид-6''-О-арабинозид (изовитексин-6''-О-арабинозид), ранее обнаруженный в *Swertia perrenis* L. (Gentianaceae) [12].

Согласно данным масс-спектрометрии, соединение **1** представляло собой С-гексозид-С-пентозид-О-гексозид апигенина. Основным фрагментом являлась дегексозилированная частица, указывающая на присоединение гексозы посредством О-гликозидной связи [13] (рис. 2а). Дальнейший распад частицы [(M-H)-Hex]⁻ сопровождался потерей фрагментов с m/z 90 и 120, характерных для С-гексозидов, и фрагментов с m/z 60 и 90, обусловленных присутствием С-связанной пентозы (рис. 2в) [14]. Общая картина масс-спектра **1** была близка к таковой шафтозида (апигенин-6-С-глюкозид-8-С-арабинозид, **7**), что позволило предварительно охарактеризовать **1** как О-гексозид шафтозида, исследование которого будет продолжено. К настоящему времени известно о существовании единственного соединения с близким строением – шафтозид-6''-О-глюкозида из *Stellaria holostea* L. (Caryophyllaceae) [13].

Соединение **2** обладало похожим масс-спектрометрическим профилем, однако значения m/z всех характеристических ионов были на 14 а.е.м. больше, что указывало на наличие дополнительной метокси-функции у агликона (рис. 2б). Известно два монометоксилированных производных апигенина – генкванин (7-О-метоксиапигенин) и акацетин (4'-О-метоксиапигенин), масс-спектры гликозидов которых схожи [15], но отличаются особенностями спектров поглощения. Наличие метоксилирования по положению С-4' обычно приводит к большему коротковолновому сдвигу II полосы в УФ-спектре (328–332 нм), чем у 7-О-метоксиапигенина (335–338 нм) [16]. Спектр поглощения **2**, содержащий две полосы у 268 и 338 нм, повторял спектр генкванин-6-С-глюкозид-8-С-арабинозида (**12**) и отличался от такового цитизозида (акацетин-8-С-глюкозида), полоса II которого находилась у 329 нм (рис. 2г). Таким образом, наиболее вероятно, что соединение **2** является О-гексозидом генкванин-6-С-глюкозид-8-С-арабинозида (**12**). Сведений о гликозилфлавонах с подобными особенностями строения в настоящее время нет, поэтому структура данного соединения будет установлена в ходе дальнейших исследований.

Ранее в *S. italica* были обнаружены гликозиды апигенина – изовитексин (**11**), виценин-2 (апигенин-6,8-ди-С-глюкозид), изосапонарин (апигенин-6-С-глюкозид-4'-О-глюкозид), и лютеолина – ориентин, изоориентин (**8**), адонивернит (лютеолин-6-С-глюкозид-2''-О-ксилозид) и изоадонивернит (лютеолин-8-С-глюкозид-2''-О-ксилозид) [9]. В ходе настоящего исследования было выявлено присутствие 14 соединений, среди которых преобладали С-/О-гликозиды апигенина, лютеолина, а также присутствовали производные генкванина и хризозеириола (рис. 3). Отсутствие флавоновых 8-С-гликозидов и О-ксилозидов в *S. italica*, собранной в Грузии, свидетельствовало о влиянии условий произрастания на химический профиль растения.

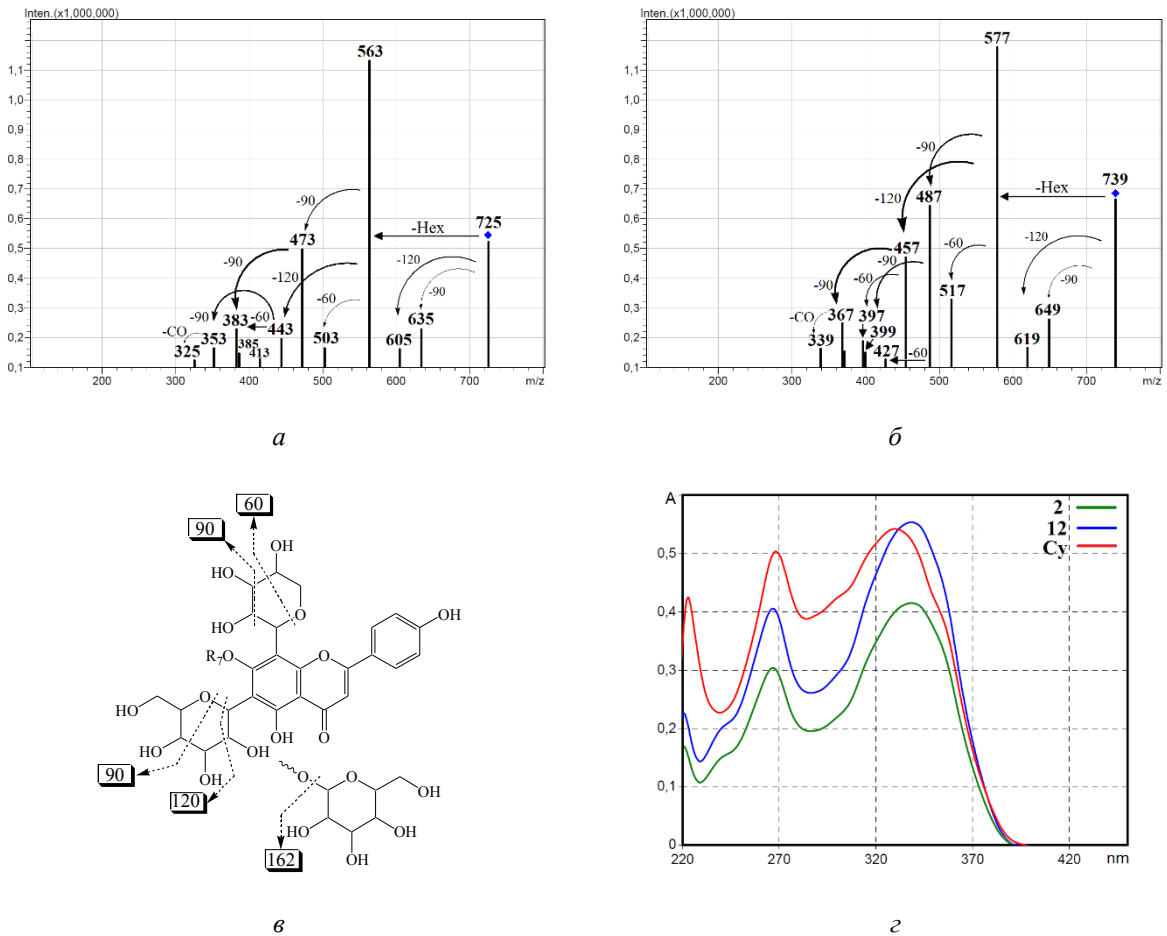


Рис. 2. (а, б). Масс-спектры (ИЭР, отрицательная ионизация) соединений **1** (апигенин-*C*-гексозид-*C*-пентозид-*O*-гексозид) и **2** (апигенин-мометилловый эфир-*C*-гексозид-*C*-пентозид-*O*-гексозид). (в). Участки фрагментации молекул соединений **1** ($R_7=H$) и **2** ($R_7=CH_3$) (г). Спектры поглощения соединений **2**, **12** и цитизозида (Су, акацетин-8-*C*-глюкозид). Нех – гексоза

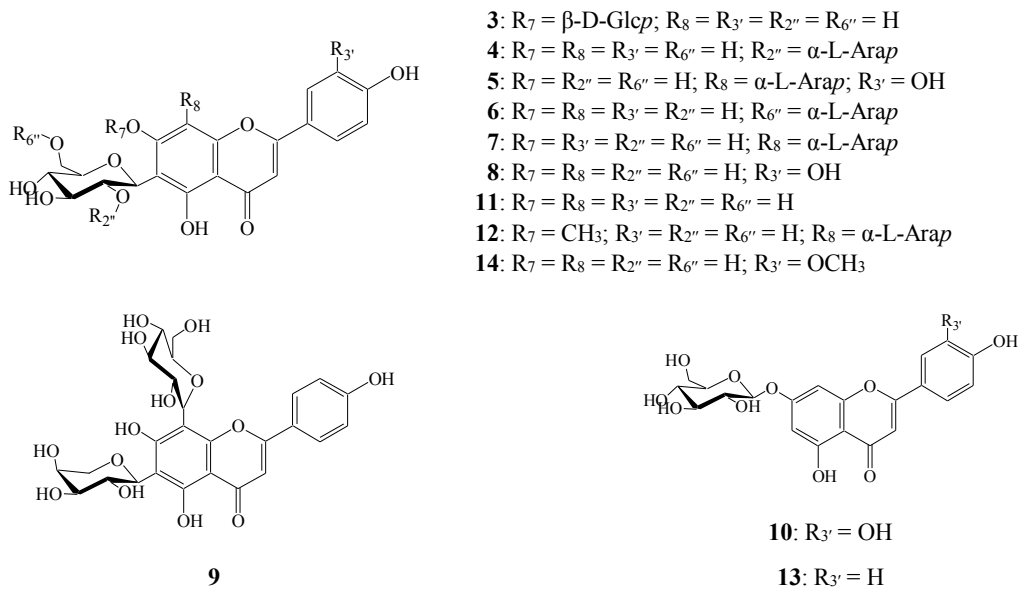


Рис. 3. Структуры *C*-/*O*-гликозилфлавонов, идентифицированных в траве *S. italica* ($\alpha\text{-L-Arap}$ – $\alpha\text{-L}$ -арабинопираноза, $\beta\text{-D-Glcp}$ – $\beta\text{-D}$ -глюкопираноза)

Хемотаксономическое значение C-/O-гликозилфлавонов рода Silene. Гликозиды апигенина и лютеолина широко распространены в роде *Silene* L. и были обнаружены в 28 видах [1]. Наиболее часто встречающимися соединениями являются C-гликозиды витексин, изовитексин (**11**), ориентин и изоориентин (**8**). Асимметричный ди-C-гликозид шафтозид (**7**) обнаружен в *S. schafta* J.G.Gmel. ex Hohen. [17], а виценин-1 (апигенин-6-C-ксилозид-8-C-глюкозид) и виценин-3 (апигенин-6-C-глюкозид-8-C-ксилозид) выявлены в 11 видах *Silene* [1, 6, 9]. Известные O-гликозиды C-гликозилфлавонов содержат углеводные заместители по положениям C-2'' и C-4'' глюкопиранозы [1]. Таким образом, основными флавоноидами рода *Silene* являются C-гликозиды (глюкозиды, арабинозиды, ксилозиды) апигенина и лютеолина, которые могут содержать дополнительные O-связанные фрагменты глюкозы, арабинозы, глюкозы и рамнозы. Учитывая широкое распространение моно-C-глюкозидов флавонов внутри рода, можно предположить, что они имеют маркерное значение. Несмотря на то, что вид *S. italica* принадлежит подсекции *Italicae*, флавоноиды которой ранее не изучались, для ряда видов других подсекций секции *Siphonomorpha* подобная информация известна [18]. Гликозилфлавоны C- и C,O-типов были обнаружены ранее в видах из подсекций *Graminiformes* (*S. jensseensis* Willd.), *Koreanae* (*S. foliosa* Maxim.), *Otites* {*S. cyri* Schischk., *S. wolgensis* (Hornem.) Otth} [1, 6, 9] и *Nutantes* (*S. nutans* L.) [8]. Полученные нами данные о составе флавоноидов *S. italica* близки к имеющимся предположениям о таксономической роли флавоногликозидов апигенина и лютеолина внутри рода *Silene*.

Выводы

1. В надземной части *Silene italica*, произрастающей в Грузии, выявлено присутствие 14 флавоноидов, производных апигенина, лютеолина, генкванина и хризозериола, в том числе 10 соединений обнаружено впервые для вида.

2. Впервые для рода *Silene* установлено наличие генкванин-6-C-глюкозид-8-C-арабинозида и его O-гексозида, изовитексин-6''-O-арабинозида и O-гексозида шафтозида.

3. C-/O-гликозиды апигенина и лютеолина имеют хемотаксономическое значение внутри рода *Silene*.

Список литературы

1. Mamadalieva N.Z., Lafont R., Wink M. Diversity of secondary metabolites in the genus *Silene* L. (Caryophyllaceae) – Structures, distribution, and biological properties // Diversity. 2014. Vol. 6. Pp. 415–499. DOI: 10.3390/d6030415.
2. Mamadalieva N.Z. Phytoecdysteroids from *Silene* plants: Distribution, diversity and biological (antitumour, antibacterial and antioxidant) activities // Bol. Latinoamer. Caribe Plantas Med. Arom. 2012. Vol. 11. Pp. 474–497.
3. Флора СССР / ред. В.Л. Комаров. М.; Л.: АН СССР, 1936. Т. VI. С. 577–691.
4. 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. Pp. 309–319. DOI: 10.1016/S0021-9673(01)00893-7.
5. Zibareva L. Distribution and levels of phytoecdysteroids in plants of the genus *Silene* during development // Arch. Insect. Biochem. Physiol. 2000. Vol. 43, no. 1. Pp. 1–8. DOI: 10.1002/(SICI)1520-6327(200001)43:1%3C1::AID-ARCH1%3E3.0.CO;2-D
6. Darmograi V.N. Flavonoids of plants of the genera *Silene* and *Otites* adans, family Caryophyllaceae // Chem. Nat. Comp. 1977. Vol. 13. Pp. 102–103. DOI: 10.1007/BF00566187.
7. Olennikov D.N., Kashchenko N.I. Phytoecdysteroids of *Silene jensseensis* // Chem. Nat. Comp. 2017. Vol. 53. Pp. 1199–1201. DOI: 10.1007/s10600-017-2239-1.
8. Olennikov D.N. Ecdysteroids, flavonoids and phenylpropanoids of *Silene nutans* // Chem. Nat. Comp. 2019. Vol. 55. Pp. 107–110. DOI: 10.1009/s11720-012-2242-4.
9. Земцова Г.Н., Джумырко С.Ф. Флавоновые гликозиды видов *Silene* // Фармация. 1976. Т. XXV. №3. С. 26–29.
10. Siewek F., Herrmann K., Grotjahn L., Wray V. Isomeric di-C-glycosylflavones in Fig (*Ficus carica* L.) // Z. Naturforsch. C. 1985. Vol. 40. Pp. 8–12. DOI: 10.1515/znc-1985-1-204.
11. Wirasutisna K.R., Gleye J., Moulis C., Stanislas E., Moretti C. Flavone C-glycosides of *Almeidea guyanensis* // Phytochemistry. 1986. Vol. 25. Pp. 558–559. DOI: 10.1016/S0031-9422(00)85531-4.
12. Hostettmann K., Jacot-Guillarmod A. Identification de xanthones et de nouveaux arabinosides de C-glucosides flavoniques dans *Swertia perennis* L. // Helv. Chim. Acta. 1976. Vol. 59. Pp. 1584–1591. DOI: 10.1002/hlca.19760590517.
13. Bouillant M.L., Ferreres de Arce F., Favre-Bonvin J., Chopin J., Zoll A., Mathieu G. Structural determination of 6-C-diglycosyl-8-C-glycosyl-flavones and 6-C-glycosyl-8-C-diglycosylflavones by mass spectrometry of their permethyl ethers // Phytochemistry. 1984. Vol. 23. Pp. 2653–2657. DOI: 10.1016/S0031-9422(00)84119-9.

14. Olennikov D.N., Chirikova N.K., Kashchenko N.I., Nikolaev V.M., Kim S.-W., Vennos C. Bioactive phenolics of the genus *Artemisia* (Asteraceae): HPLC-DAD-ESI-TQ-MS/MS profile of the Siberian species and their inhibitory potential against α -amylase and α -glucosidase // *Front. Pharmacol.* 2018. Vol. 9. Article 756. DOI: 10.3389/fphar.2018.00756.
15. Olennikov D.N., Kashchenko N.I., Chirikova N.K., Gornostai T.G., Selyutina I.Yu., Zilfikarov I.N. Effect of low temperature cultivation on the phytochemical profile and bioactivity of Arctic plants: A case of *Dracocephalum palmatum* // *Int. J. Molec. Sci.* 2017. Vol. 18. E2579. DOI: 10.3390/ijms18122579.
16. Li Q., Wang L., Dai P., Zeng X., Qi X., Zhu L., Yan T., Wang Y., Lu L., Hu M., Wang X., Liu Z. A combined strategy of mass fragmentation, post-column cobalt complexation and shift in ultraviolet absorption spectra to determine the uridine 5'-diphospho-glucuronosyltransferase metabolism profiling of flavones after oral administration of a flavone mixture in rats // *J. Chromatogr. A.* 2015. Vol. 1395. Pp. 116–128. DOI: 10.1016/j.chroma.2015.03.069.
17. Chopin M.J., Bouillant M.L., Wagner H., Galle K. Endgültige Struktur von Schaftosid aus *Silene schafta* // *Phytochemistry.* 1974. Vol. 13. Pp. 2583–2586. DOI: 10.1016/S0031-9422(00)86940-X.
18. 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>.

Поступила в редакцию 23 января 2019 г.

После переработки 18 февраля 2019 г.

Принята к публикации 15 апреля 2019 г.

Для цитирования: Оленников Д.Н., Кащенко Н.И., Чирикова Н.К. С-/О-гликозилфлавоны *Silene italica* (Caryophyllaceae) // *Химия растительного сырья.* 2019. №3. С. 119–127. DOI: 10.14258/jcrpm.2019035110.

Olennikov D.N.^{1*}, Kashchenko N.I.¹, Chirikova N.K.² C-/O-GLYCOSYL FLAVONES OF *SILENE ITALICA*

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

² North-Eastern Federal University, ul. Belinskogo, 58, Yakutsk, 677027 (Russia)

Chemical research of *Silene* genus focused on the study of terpene compounds including ecdysteroids and triterpenoids, to the detriment of other classes of compounds. One of these poorly estimated group of substances are flavonoids, namely C-/O-glycosyl flavones, widely represented within the family Caryophyllaceae. Early studies revealed the presence of some C-glycosyl flavones (Zemtsova, Dzhumyrko, 1976; Darmogray, 1977), but a detailed study of the flavonoids was not conducted. Application of high performance chromatography with diode-array detection and electrospray ionization mass-spectrometry detection (HPLC-DAD-ESI-MS) allowed to found 14 flavonoids, which are C-, O- and C,O-glycosyl flavones in the aerial part of *S. italica* of Georgia origin. Ten components were discovered in *S. italica* for first time. The identified C-glycosides included monoglycosides as isoorientin, isovitexin, isoscoparin (chrysoeryol-6-C-glucoside) and diglycosides as carlinoside (luteolin-6-C-glucoside-8-C-arabinoside), schaftoside (apigenin-6-C-glucoside-8-C-arabinoside), isoschaftoside (luteolin-6-C-arabinoside-8-C-glucoside) and genkwanin-6-C-glucoside-8-C-arabinoside. Two O-glycosides, cosmosiin and cynaroside, and mixed C,O-glycosides as saponarin, isovitexin-2''-O-arabinoside, isovitexin-6''-O-arabinoside and O-hexosides od schaftosude and genkwanin-6-C-glucoside-8-C-arabinoside were not previously identified in *Silene* genus. The known literature data (Mamadaliyeva *et al.*, 2014) and the present data demonstrate the useful role of C-/O-glycosyl flavones in the systematics of the genus *Silene*.

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

References

1. Mamadaliyeva N.Z., Lafont R., Wink M. *Diversity*, 2014, vol. 6, pp. 415–499. DOI: 10.3390/d6030415.
2. Mamadaliyeva N.Z. *Bol. Latinoamer. Caribe Plantas Med. Arom.*, 2012, vol. 11, pp. 474–497.
3. *Flora SSSR* [Flora of the USSR], ed. V.L. Komarov. Moscow, Leningrad, 1936, vol. VI, pp. 577–691. (in Russ.).
4. Meng Y., Whiting P., Zibareva L., Bertho G., Girault J.-P., Lafont R., Dinan L. *J. Chromatogr. A.*, 2001, vol. 935, pp. 309–319. DOI: 10.1016/S0021-9673(01)00893-7.
5. Zibareva L. *Arch. In-sect. Biochem. Physiol.*, 2000, vol. 43, no. 1, pp. 1–8. DOI: 10.1002/(SICI)1520-6327(200001)43:1%3C1::AID-ARCH1%3E3.0.CO;2-D
6. Darmograi V.N. *Chem. Nat. Comp.*, 1977, vol. 13, pp. 102–103. DOI: 10.1007/BF00566187.
7. Olennikov D.N., Kashchenko N.I. *Chem. Nat. Comp.*, 2017, vol. 53, pp. 1199–1201. DOI: 10.1007/s10600-017-2239-1.
8. Olennikov D.N. *Chem. Nat. Comp.*, 2019, vol. 55, pp. 107–110. DOI: 10.1009/s11720-012-2242-4.
9. Zemtsova G.N., Dzhumyrko S.F. *Farmatsiya*, 1976, vol. XXV, no. 3, pp. 26–29. (in Russ.).
10. Siewek F., Herrmann K., Grotjahn L., Wray V. Z. *Naturforsch. C*, 1985, vol. 40, pp. 8–12. DOI: 10.1515/znc-1985-1-204.
11. Wirasutisna K.R., Gleye J., Moulis C., Stanislas E., Moretti C. *Phytochemistry*, 1986, vol. 25, pp. 558–559. DOI: 10.1016/S0031-9422(00)85531-4.
12. Hostettmann K., Jacot-Guillarmod A. *Helv. Chim. Acta*, 1976, vol. 59, pp. 1584–1591. DOI: 10.1002/hlca.19760590517.
13. Bouillant M.L., Ferreres de Arce F., Favre-Bonvin J., Chopin J., Zoll A., Mathieu G. *Phytochemistry*, 1984, vol. 23, pp. 2653–2657. DOI: 10.1016/S0031-9422(00)84119-9.
14. Olennikov D.N., Chirikova N.K., Kashchenko N.I., Nikolaev V.M., Kim S.-W., Vennos C. *Front. Pharmacol.*, 2018, vol. 9, article 756. DOI: 10.3389/fphar.2018.00756.
15. Olennikov D.N., Kashchenko N.I., Chirikova N.K., Gornostai T.G., Selyutina I.Yu., Zilfikarov I.N. *Int. J. Molec. Sci.*, 2017, vol. 18, E2579. DOI: 10.3390/ijms18122579.
16. Li Q., Wang L., Dai P., Zeng X., Qi X., Zhu L., Yan T., Wang Y., Lu L., Hu M., Wang X., Liu Z. *J. Chromatogr. A*, 2015, vol. 1395, pp. 116–128. DOI: 10.1016/j.chroma.2015.03.069.
17. Chopin M.J., Bouillant M.L., Wagner H., Galle K. *Phytochemistry*, 1974, vol. 13, pp. 2583–2586. DOI: 10.1016/S0031-9422(00)86940-X.
18. 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>.

Received January 23, 2019

Revised February 18, 2019

Accepted April 15, 2019

For citing: Olennikov D.N., Kashchenko N.I., Chirikova N.K. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2019, no. 3, pp. 119–127. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2019035110.

* Corresponding author.

