

## Низкомолекулярные соединения

УДК 582.669.26 : 547.92 : 547.972

### ЭКДИСТЕРОИДЫ И ГЛИКОЗИЛФЛАВОНЫ *SILENE SIBIRICA* (*CARYOPHYLLACEAE*)

© 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

В настоящей работе впервые осуществлено химическое исследование *Silene sibirica* (L.) Pers. (*Caryophyllaceae*) с применением метода высокоэффективной хроматографии с диодно-матричным и масс-спектрометрическим (ионизация электрораспылением) детектированием (ВЭЖХ-ДМД-ИЭР-МС). В результате обнаружено 25 соединений, включая девять экдистероидов и шестнадцать флавоноидов. В составе экдистероидов было выявлено присутствие подэкдизона С, интегристерона А, туркестерона, полиподина В, 20-гидроксиэкдизона и его 2-*O*-циннамата, экдизона, 2-дезоксид-20-гидроксиэкдизона и 2-дезоксидэкдизона. Флавоноиды относились к группе гликозилфлавонов и были представлены производными лютеолина и апигенина. Гликозиды лютеолина включали лютеолин-7-*O*-рутинозид, луценин-2, карлинозид, изоориентин и его 2''-*O*-арабинозид, а также изоскопарин. В наиболее многочисленную группу гликозидов апигенина входили *O*-гликозиды – 7-*O*-глюкозид и 7-*O*-рутинозид, *C*-гликозиды – изовитексин, шафтозид, виценин-2, и смешанные *C,O*-гликозиды – изовитексин-2''-*O*-арабинозид и 2''-*O*-рамнозид. Для трех неидентифицированных производных апигенина предварительно установлены особенности строения. Сведения о количественном содержании отдельных соединений указывали на то, что экдистероиды накапливались в цветках *S. sibirica* (7.14–14.92 мг/г), а гликозилфлавоны – в листьях (7.88–18.55 мг/г). Доминирующим соединением группы экдистероидов был 20-гидроксиэкдизон, в то время как среди флавоноидов отмечено преобладание шафтозида и изовитексин-2''-*O*-рамнозида. Сравнительный анализ химического состава дикорастущих и культивируемых образцов *S. sibirica* показал сохранность метаболомного профиля растения в процессе интродукции, а биологические исследования выявили наличие антирадикальной и антигликозидазной активности у экстрактов данного вида. Таким образом, было показано, что исследованный растительный вид (*S. sibirica*) представляет собой источник экдистероидов и гликозилфлавонов, экстракты которого обладают биологической активностью.

**Ключевые слова:** *Silene sibirica*, *Caryophyllaceae*, экдистероиды, 20-гидроксиэкдизон, гликозилфлавоны, ВЭЖХ, масс-спектрометрия.

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

#### Введение

*Silene sibirica* (L.) Pers. {син. *Cucubalus sibiricus* L., *Otites sibiricus* (L.) Raf., Siberian Catchfly} – древне-средиземноморский многолетний травянистый вид семейства *Caryophyllaceae*, произрастающий на степных лугах и в степях Западной Сибири и Европейской части России [1]. Согласно классификации Oxelman с соавт. (2013), данный вид относится к секции *Holopetalae* (*Siphonomorpha*, подрод *Silene*) [2], иногда выделяемый вместе с некоторыми среднеазиатскими видами в ряд *Sibiricae* [3]. Виды данной секции систематически близки к видам экдистероид- и флавоноидсодержащих секций рода *Silene*, в том числе *Italicae* (*S. italica* [4, 5]), *Nutantes* (*S. nutans* [6]) и *Otites* (*S. otites* [7]). Сведения научной литературы о биологической активности и составе метаболитов *S. sibirica* отсутствуют, однако известно, что другие виды секции *Holopetalae* могут накапливать экдистероиды [8]. Ввиду узкой экологической амплитуды, небольшой численности природ-

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

ных популяций и их активного сокращения в результате распашки, перевыпаса и другой антропогенной деятельности *S. sibirica* является уязвимым видом и в некоторых регионах России входит в Красные книги [9]. Несмотря на это, предваритель-

\* Автор, с которым следует вести переписку.

ные исследования показали возможность интродукции *S. sibirica* в Восточной Сибири в условиях открытого грунта, что позволит сохранить природные популяции от исчезновения и рассмотреть вопрос о практическом использовании данного растения. В рамках продолжающегося исследования видов рода *Silene* [4, 5, 10], в настоящей работе нами впервые представлены сведения о составе экидистероидов и гликозилфлавонов из дикорастущих и культивируемых образцов *S. sibirica*, а также биологической активности экстракта *S. sibirica*.

### Экспериментальная часть

**Растительное сырье.** Дикорастущие образцы *S. sibirica* были собраны в 2017 г. в Райымбекском районе (Казахстан; 43°10'54.2951" N, 80°3'39.8832" E, 2238 м в. у. м., 26.VII.2017; образец W-2017). Культивируемые образцы были выращены в условиях открытого грунта на экспериментальной плантации ИОЭБ СО РАН в 2018–2019 гг. (51°51'14.23" N, 107°38'14.94" E, 612 м в.у.м.; всхожесть семян 32–38%; образцы 1 и 2 года интродукции – С-2018 и С-2019 соответственно). Надземную часть растений собрали в фазу цветения, высушивали в конвекционной печи (45 °С) до значений влажности <5% и измельчали (1–2 мм).

**Общие экспериментальные условия.** В работе использованы коммерческие образцы веществ сравнения: 20-гидроксиэкидизон (≥94%, ООО Фитопанацея, Москва, Россия); полиподин В (≥94%), экидизон (≥94%), лютеолин-6-С-глюкозид-8-С-арабинозид (карлинозид, ≥98%), апигенин-6-С-глюкозид-2''-О-арабинозид (изовитексин-2''-О-арабинозид, ≥98%), хризозеириол-6-С-глюкозид (изоскопарин, ≥98%) (ChemFaces, Wuhan, Hubei, P.R. China); апигенин-6-С-глюкозид-8-С-арабинозид (шафтозид, ≥90%), лютеолин-6-С-глюкозид (изоориентин, ≥99%), апигенин-6-С-глюкозид (изовитексин, ≥99%), апигенин-7-О-глюкозид (≥99%), лютеолин-7-О-рутинозид (≥94%), апигенин-7-О-рутинозид (≥94%) (Extrasynthese, Lyon, France); лютеолин-6,8-ди-С-глюкозид (луценин-2, ≥95%, Biosynth Carbosynth, Berkshire, UK). Интегристерон А и 2-дезоксид-20-гидроксиэкидизон были выделены ранее из *S. jensseensis* [10], туркестерон, 2-дезоксидэкидизон – из *Rhaponticum uniflorum* [11], изовитексин-2''-О-рамнозид – из *Melandrium divaricatum* [12].

**Экстракция растительного сырья и твердофазная экстракция на полиамиде.** Растительное сырье (20 г) экстрагировали 70% этанолом (1 : 25) в УЗ-ванне (100 Вт, частота 35 кГц) при 40 °С в течение 30 мин, после чего спиртовое извлечение отфильтровывали и концентрировали в вакууме досуха. Сухой остаток суспендировали в 20 мл воды и далее смесь наносили на колонку с полиамидом (20 г), предварительно кондиционированном 95% этанолом (100 мл) и водой (150 мл). Элюирование проводили водой (200 мл; фракция SPE-1) и 60% этанолом (250 мл; фракция SPE-2). Растворитель из элюатов удаляли в вакууме, а высушенные фракции хранили при -40 °С до анализа.

**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, условия 1 (анализ экидистероидов, фракция SPE-1) – 0–10 мин 7–20% В, 10–30 мин 20–100% В, 30–35 мин 100–7% В; условия 2 (анализ гликозилфлавонов, фракция SPE-2) – 0–10 мин 5–15% В, 10–25 мин 15–60% В, 25–30 мин 60–70% В, 30–35 мин 70–5% В; инжестируемый объем – 1 мкл; скорость потока – 180 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<sub>2</sub>) – 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. Перед анализом образец фракции (SPE-1 или SPE-2; 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).

Критерием достоверности идентификации соединений было совпадение времени удерживания (отличие не более 1%), УФ спектров (совпадение >95%) и масс-спектров положительной и отрицательной ионизации (совпадение >95%) с таковыми известных веществ коммерческих образцов или выделенных и идентифицированных нами ранее соединений. Масс-спектры следующих соединений уже были описаны нами

ранее: интегристерон А, 20-гидроксиэкдизон, полиподин В, экдизон, 2-дезоксид-20-гидроксиэкдизон [5], туркестерон, 2-дезоксидэкдизон [11], карлинозид (лютеолин-6-С-глюкозид-8-С-арабинозид), шафтозид (апигенин-6-С-глюкозид-8-С-арабинозид), изоориентин (лютеолин-6-С-глюкозид), изовитексин (апигенин-6-С-глюкозид), изоскопарин (хризозеориол-6-С-глюкозид), апигенин-7-О-глюкозид [4], виценин-2 [13], изоориентин-2''-О-арабинозид, изовитексин-2''-О-арабинозид [14], изовитексин-2''-О-рамнозид, луценин-2 [13], лютеолин-7-О-рутинозид, апигенин-7-О-рутинозид [15].

**Подэкдизон С** (20,26-дигидроксиэкдизон, **1**).  $T_R$  12.51 мин (ВЭЖХ, условия 1). ИЭР-МС,  $m/z$  (отрицательная ионизация): 495  $[M-H]^-$ . ИЭР-МС,  $m/z$  (положительная ионизация; интенсивность, %): 535  $[M+K]^+$  (63), 519  $[M+Na]^+$  (76), 497  $[M+H]^+$  (92), 479  $[(M+H)-H_2O]^+$  (100), 461  $[(M+H)-2 \times H_2O]^+$  (76), 447  $[(M+H)-CH_4O-H_2O]^+$  (11;  $C_{25}C_{26}$ )\*, 443  $[(M+H)-3 \times H_2O]^+$  (40), 429  $[(M+H)-CH_4O-2 \times H_2O]^+$  (5;  $C_{25}C_{26}$ ), 425  $[(M+H)-4 \times H_2O]^+$  (27), 319  $[(M+H)-C_8H_{18}O_4]^+$  (24;  $C_{17}C_{20}$ ), 301  $[(M+H)-C_8H_{18}O_4-H_2O]^+$  (10;  $C_{17}C_{20}$ ), 283  $[(M+H)-C_8H_{18}O_4-2 \times H_2O]^+$  (4;  $C_{17}C_{20}$ ), 407  $[(M+H)-C_4H_{10}O_2]^+$  (31;  $C_{17}C_{10} + C_4C_5$ ), 389  $[(M+H)-C_4H_{10}O_2-H_2O]^+$  (5;  $C_{17}C_{10} + C_4C_5$ ), 375  $[(M+H)-C_4H_{10}O_2-CH_4O]^+$  (17;  $C_{17}C_{10} + C_4C_5 \rightarrow C_{25}C_{26}$ ), 357  $[(M+H)-C_4H_{10}O_2-CH_4O-H_2O]^+$  (2;  $C_{17}C_{10} + C_4C_5 \rightarrow C_{25}C_{26}$ ), 229  $[(M+H)-C_4H_{10}O_2-C_8H_{18}O_4]^+$  (7;  $C_{17}C_{10} + C_4C_5 \rightarrow C_{17}C_{20}$ ), 160  $[C_8H_{18}O_4-H_2O]^+$  (3).

**20-Гидроксиэкдизон 2-О-циннамат (6)**.  $T_R$  16.47 мин (ВЭЖХ, условия 1). ИЭР-МС,  $m/z$  (отрицательная ионизация): 607  $[M-H]^-$ , 477  $[(M-H)-C_9H_6O]^-$ . ИЭР-МС,  $m/z$  (положительная ионизация; интенсивность, %): 649  $[M+K]^+$  (14), 633  $[M+Na]^+$  (21), 611  $[M+H]^+$  (36), 593  $[(M+H)-H_2O]^+$  (44), 575  $[(M+H)-2 \times H_2O]^+$  (62), 557  $[(M+H)-3 \times H_2O]^+$  (30), 481  $[(M+H)-C_9H_6O]^+$  (76;  $C_2C_9$ ), 463  $[(M+H)-C_9H_6O-H_2O]^+$  (83;  $C_2C_9$ ), 445  $[(M+H)-C_9H_6O-2 \times H_2O]^+$  (100;  $C_2C_9$ ), 427  $[(M+H)-C_9H_6O-3 \times H_2O]^+$  (51;  $C_2C_9$ ), 409  $[(M+H)-C_9H_6O-4 \times H_2O]^+$  (27;  $C_2C_9$ ), 407  $[(M+H)-C_9H_6O-C_4H_{10}O]^+$  (21;  $C_2C_9 \rightarrow C_{23}C_{24}$ ), 391  $[(M+H)-C_9H_6O-C_4H_{10}O_2]^+$  (21;  $C_2C_9 \rightarrow C_{17}C_{10} + C_4C_5$ ), 389  $[(M+H)-C_9H_6O-C_4H_{10}O-H_2O]^+$  (9;  $C_2C_9 \rightarrow C_{23}C_{24}$ ), 373  $[(M+H)-C_9H_6O-C_4H_{10}O_2-H_2O]^+$  (19;  $C_2C_9 \rightarrow C_{17}C_{10} + C_4C_5$ ), 371  $[(M+H)-C_9H_6O-C_4H_{10}O-2 \times H_2O]^+$  (4;  $C_2C_9 \rightarrow C_{23}C_{24}$ ), 363  $[(M+H)-C_9H_6O-C_6H_{14}O_2]^+$  (14;  $C_2C_9 \rightarrow C_{20}C_{22}$ ), 355  $[(M+H)-C_9H_6O-C_4H_{10}O_2-2 \times H_2O]^+$  (6;  $C_2C_9 \rightarrow C_{17}C_{10} + C_4C_5$ ), 345  $[(M+H)-C_9H_6O-C_6H_{14}O_2-H_2O]^+$  (5;  $C_2C_9 \rightarrow C_{20}C_{22}$ ), 319  $[(M+H)-C_9H_6O-C_8H_{18}O_3]^+$  (9;  $C_2C_9 \rightarrow C_{17}C_{20}$ ), 317  $[(M+H)-C_9H_6O-C_8H_{18}O_3-C_4H_{10}O]^+$  (4;  $C_2C_9 \rightarrow C_{17}C_{20} \rightarrow C_{23}C_{24}$ ), 301  $[(M+H)-C_9H_6O-C_8H_{18}O_3-H_2O]^+$  (5;  $C_2C_9 \rightarrow C_{17}C_{20}$ ), 299  $[(M+H)-C_9H_6O-C_8H_{18}O_3-C_4H_{10}O-H_2O]^+$  (3;  $C_2C_9 \rightarrow C_{17}C_{20} \rightarrow C_{23}C_{24}$ ), 283  $[(M+H)-C_9H_6O-C_8H_{18}O_3-2 \times H_2O]^+$  (3;  $C_2C_9 \rightarrow C_{17}C_{20}$ ), 229  $[(M+H)-C_9H_6O-C_4H_{10}O_2-C_8H_{18}O_3]^+$  (17;  $C_2C_9 \rightarrow C_{17}C_{10} + C_4C_5 \rightarrow C_{17}C_{20}$ ), 211  $[(M+H)-C_9H_6O-C_4H_{10}O_2-C_8H_{18}O_3-H_2O]^+$  (9;  $C_2C_9 \rightarrow C_{17}C_{10} + C_4C_5 \rightarrow C_{17}C_{20}$ ), 144  $[C_8H_{18}O_3-H_2O]^+$  (2).

**Апигенин-О-гексозид-О-дезоксигексозид (20)**.  $T_R$  15.01 мин (ВЭЖХ, условия 2). ИЭР-МС,  $m/z$  (отрицательная ионизация; интенсивность, %): 577  $[M-H]^-$  (100), 431  $[(M-H)-C_6H_{10}O_4]^-$  (37), 269  $[(M-H)-C_6H_{10}O_4-C_6H_{10}O_5]^-$  (47).

**Апигенин метиловый эфир-С-гексозид-С-гексозид (22)**.  $T_R$  15.49 мин (ВЭЖХ, условия 2). ИЭР-МС,  $m/z$  (отрицательная ионизация; интенсивность, %): 607  $[M-H]^-$  (100);  $MC^2$  [607] 517  $[(M-H)-C_3H_6O_3]^-$  (100), 487  $[(M-H)-C_4H_8O_4]^-$  (82), 427  $[(M-H)-2 \times C_3H_6O_3]^-$  (64), 399  $[(M-H)-2 \times C_3H_6O_3-CO]^-$  (12), 397  $[(M-H)-C_3H_6O_3-C_4H_8O_4]^-$  (51), 369  $[(M-H)-C_3H_6O_3-C_4H_8O_4-CO]^-$  (3), 367  $[(M-H)-2 \times C_4H_8O_4]^-$  (27), 339  $[(M-H)-2 \times C_4H_8O_4-CO]^-$  (4).

**Апигенин-С-гексозид-С-пентозид-О-кофеат (24)**.  $T_R$  15.97 мин (ВЭЖХ, условия 2). ИЭР-МС,  $m/z$  (отрицательная ионизация; интенсивность, %): 741  $[M-H]^-$  (100), 579  $[(M-H)-C_9H_6O_3]^-$  (42);  $MC^2$  [579] 519  $[(M-H)-C_2H_4O_2]^-$  (100), 489  $[(M-H)-C_3H_6O_3]^-$  (53), 459  $[(M-H)-C_4H_8O_4]^-$  (68), 429  $[(M-H)-C_2H_4O_2-C_3H_6O_3]^-$  (26), 401  $[(M-H)-C_2H_4O_2-C_3H_6O_3-CO]^-$  (9), 399  $[(M-H)-C_2H_4O_2-C_4H_8O_4]^-$  (37), 371  $[(M-H)-C_2H_4O_2-C_4H_8O_4-CO]^-$  (5), 369  $[(M-H)-C_3H_6O_3-C_4H_8O_4]^-$  (32), 341  $[(M-H)-C_3H_6O_3-C_4H_8O_4-CO]^-$  (11).

**Апигенин-С-гексозид-С-пентозид-О-кофеат (25)**.  $T_R$  16.69 мин (ВЭЖХ, условия 2). ИЭР-МС,  $m/z$  (отрицательная ионизация; интенсивность, %): 741  $[M-H]^-$  (100), 579  $[(M-H)-C_9H_6O_3]^-$  (57);  $MC^2$  [579] 519  $[(M-H)-C_2H_4O_2]^-$  (100), 489  $[(M-H)-C_3H_6O_3]^-$  (41), 459  $[(M-H)-C_4H_8O_4]^-$  (54), 429  $[(M-H)-C_2H_4O_2-C_3H_6O_3]^-$  (18), 401  $[(M-H)-C_2H_4O_2-C_3H_6O_3-CO]^-$  (2), 399  $[(M-H)-C_2H_4O_2-C_4H_8O_4]^-$  (44), 371  $[(M-H)-C_2H_4O_2-C_4H_8O_4-CO]^-$  (3), 369  $[(M-H)-C_3H_6O_3-C_4H_8O_4]^-$  (30), 341  $[(M-H)-C_3H_6O_3-C_4H_8O_4-CO]^-$  (4).

\* Символом « $\leftrightarrow$ » отмечен разрыв связи между атомами  $C_x$  и  $C_y$ ; «+» указывает на одновременный разрыв нескольких связей; « $\rightarrow$ » показывает последовательность разрыва связей.

*Количественный анализ* соединений в органах *S. sibirica* проводили с использованием ВЭЖХ-ИЭР-МС в описанных условиях элюирования и детекции. Расчет содержания проводили по градуировочным графикам, построенным в координатах «концентрация, мкг/мл – сигнал масс-детектора, усл.ед.», с использованием коммерческих образцов веществ сравнения. В отсутствие стандартного соединения использовали 20-гидроксиэкдизон для анализа экдистероидов и изовитексин – для анализа производных апигенина с учетом разницы в молекулярных массах соединений. Результаты представлены в мг/г (от массы воздушно-сухого сырья) виде среднего значения из трех параллельных определений ( $\pm$  стандартное отклонение, S.D.).

*Получение сухих экстрактов.* Навеску измельченного растительного сырья (100 г) экстрагировали 60% этанолом (1 : 20) в УЗ-ванне (40 кГц, 60 мин, 40 °С) двукратно. Полученные извлечения отфильтровывали и после объединения концентрировали в вакууме до 1/15–1/17 первоначального объема. Концентрированный остаток высушивали в вакуум-сушильном шкафу до значений влажности 4–5% от массы экстракта и измельчали. Выходы сухих экстрактов указаны в таблице 3.

*Биологическая активность.* Антирадикальную активность экстрактов определяли спектрофотометрическим микропланшетным методом с использованием 2,2-дифенил-1-пикрилгидразил радикала (DPPH<sup>•</sup>) [16], 2,2'-азино-бис(3-этилбензотиазолин-6-сульфоновой кислоты) катион-радикала (ABTS<sup>•+</sup>) [17] и тролокса (6-гидрокси-2,5,7,8-тетраметилхроман-2-карбоновая кислота,  $\geq 95\%$ , Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA) в качестве вещества сравнения. Влияние экстрактов на активность  $\alpha$ -глюкозидазы изучали спектрофотометрическим методом [18], используя акарбозу ( $\geq 95\%$ , Sigma-Aldrich) как известный ингибитор.

*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

*Экдистероиды S. sibirica.* Согласно данным хромато-масс-спектрометрии в *S. sibirica* присутствовали девять экдистероидов с различным количеством гидроксильных групп: 7 – подэкдизон С (20,26-дигидроксиэкдизон, **1**), интегристерон А (1,20-дигидроксиэкдизон, **2**), туркестерон (11,20-дигидроксиэкдизон, **3**), полиподин В (5,20-дигидроксиэкдизон, **5**); 6 – 20-гидроксиэкдизон (**4**) и его 2-*O*-циннамат (**6**); 5 – экдизон (**7**) и 2-дезоксид-20-гидроксиэкдизон (**8**); 4 – 2-дезоксидэкдизон (**9**) (рис. 1, табл. 1).

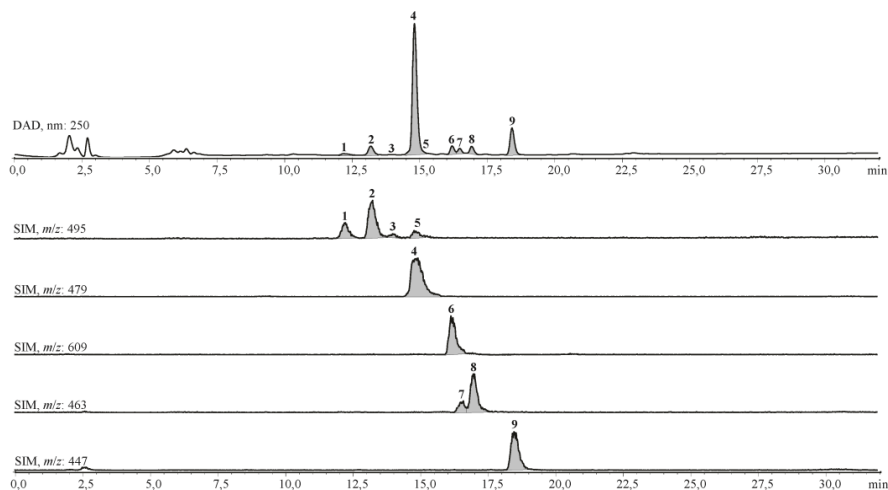


Рис. 1. Хроматограммы (ВЭЖХ) фракции SPE-1 из цветков *S. sibirica* (образец W-2017): DAD – диодно-матричный детектор, 250 нм (DAD); SIM – масс-спектрометрический детектор, отрицательная ионизация, режим регистрации выделенных ионов с  $m/z$  495, 479, 609, 463 и 447 а.е.м. Числами **1–9** отмечено положение соединений согласно таблице 1

Таблица 1. Времена удерживания ( $t_r$ ), значения  $m/z$  для депротонированных ионов в спектрах отрицательной ионизации ( $[M-H]^-$ ) и содержание экидистероидов **1–9** в образцах *S. sibirica* (мг/г)

№	$t_r$ , мин	Соединение [лит.]	$[M-H]^-$ , $m/z$	Содержание, мг/г $\pm$ S.D.						
				W-2017, цветки	W-2017, листья	W-2017, корни	C-2018, цветки	C-2018, листья	C-2019, цветки	C-2019, листья
<b>1</b>	12.51	Подэкдизон С [23]	495	0.09 $\pm$ 0.00	<0.01		<0.01	<0.01	0.02 $\pm$ 0.00	<0.01
<b>2</b>	13.48	Интегристерон А [5]	495	0.19 $\pm$ 0.00	0.04 $\pm$ 0.00	<0.01	0.10 $\pm$ 0.00	<0.01	0.27 $\pm$ 0.00	0.06 $\pm$ 0.00
<b>3</b>	14.25	Туркестерон [11]	495	0.05 $\pm$ 0.00	<0.01		<0.01	<0.01	0.02 $\pm$ 0.00	<0.01
<b>4</b>	15.14	20-Гидроксиэкдизон [5]	479	10.23 $\pm$ 0.21	2.85 $\pm$ 0.04	2.53 $\pm$ 0.05	7.14 $\pm$ 0.15	1.94 $\pm$ 0.04	14.92 $\pm$ 0.31	3.07 $\pm$ 0.06
<b>5</b>	15.16	Полиподин В [5]	495	0.07 $\pm$ 0.00	<0.01		<0.01	<0.01	0.14 $\pm$ 0.00	<0.01
<b>6</b>	16.47	20-Гидроксиэкдизон 2-О-циннамат [22]	609	0.87 $\pm$ 0.02	<0.01		<0.01	<0.01	1.10 $\pm$ 0.02	<0.01
<b>7</b>	16.81	Экдизон [5]	463	0.52 $\pm$ 0.01	<0.01		0.17 $\pm$ 0.00	<0.01	0.41 $\pm$ 0.01	<0.01
<b>8</b>	17.23	2-Дезокси-20-гидроксиэкдизон [5]	463	0.50 $\pm$ 0.01	0.11 $\pm$ 0.00	<0.01	<0.01	<0.01	0.22 $\pm$ 0.00	0.15 $\pm$ 0.00
<b>9</b>	18.65	2-Дезоксиэкдизон [11]	447	4.89 $\pm$ 0.09	0.53 $\pm$ 0.01	0.14 $\pm$ 0.00	1.28 $\pm$ 0.03	0.22 $\pm$ 0.00	5.18 $\pm$ 0.11	0.73 $\pm$ 0.02
Суммарное содержание экидистероидов <b>1–9</b>				17.41	3.53	2.67	8.69	2.16	22.28	4.01

Основной компонент – 20-гидроксиэкдизон (**4**), ранее был обнаружен в других представителях секции *Holopetalae* (*S. fetissovii*, *S. gebleriana*, *S. kungessana*, *S. obovata*, *S. schischkinii*), в которую входит *S. sibirica* [8]. Соединения **2**, **5**, **7–9** часто встречаются в видах рода *Silene*, в то время как подэкдизон С (**1**) ранее был выявлен в *S. fridvaldszkyana*, *S. otites*, *S. nutans*, *S. repens*, *S. viridiflora* [19, 20], а туркестерон (**3**) – в *S. linicola* [21]. Циннамоил, производное 20-гидроксиэкдизона **6**, описанное для *Lepidothamnus intermedius* (Kirk) Quinn (*Podocarpaceae*) [22], впервые обнаружено в роде *Silene*.

Сравнительный анализ данных о количественном содержании экидистероидов в органах дикорастущих образцов *S. sibirica* в период цветения показал, что наибольшая суммарная концентрация данной группы соединений характерна для цветков (17.41 мг/г), что также отмечено для 20-гидроксиэкдизона, накапливающегося в цветках (10.23 мг/г) (табл. 1). Соединения **1–9** обнаруживались и в цветках и в листьях, в корнях же было выявлено присутствие только **2**, **4**, **8** и **9**. Интродуцированные образцы *S. sibirica* характеризовались сходным хроматографическим профилем, однако было отмечено, что содержание экидистероидов возрастало в органах от первого (8.69 мг/г в цветках, 2.16 мг/г в листьях) ко второму году интродукции (22.28 мг/г в цветках, 4.01 мг/г в листьях).

*Гликозилфлавоны S. sibirica*. Идентифицированные флавоноиды *S. sibirica* были представлены только флавонами в форме *C*-, *O*- и *C,O*-гликозидов. У шести соединений (**10–13**, **16**, **23**) форма спектра поглощения была характерна для производных лютеолина, у восьми (**14**, **15**, **17–22**) – для производных апигенина (рис. 2. I, 2. II). В УФ-спектрах двух соединений (**24**, **25**) наблюдался гипсохромный сдвиг длинноволновой полосы при одновременном гиперхромном эффекте, что характерно для флавоноидов, ацилированных фрагментом ароматической кислоты [12]. Из 16 соединений с использованием веществ сравнения было определено тринадцать, в том числе лютеолин-7-*O*-рутинозид (**10**), апигенин-7-*O*-рутинозид (**20**) [15], изоориентин-2''-*O*-арабинозид (**11**), изовитексин-2''-*O*-арабинозид (**14**) [14], луценин-2 (**12**), изовитексин-2''-*O*-рамнозид (**18**) [13], карлинозид (**13**), шафтозид (**15**), изоориентин (**16**), изовитексин (**19**), апигенин-7-*O*-глюкозид (**21**), изоскопарин (**23**) [4] и виценин-2 (**17**) [13] (рис. 2. V, 2. VI).

Для масс-спектра соединения **22**, дававшего депротонированный ион с  $m/z$  607, отмечен каскад ион-продуктов в спектре  $MC^2$ , образованных удалением фрагментов с массой 90 ( $C_3H_6O_3$ ) и 120 а.е.м. ( $C_4H_8O_4$ ), что характерно для распада ди-*C*-гексозилфлавонов [13]. Учитывая размер финальных ионов в спектре  $MC^2$

( $m/z$  339, 369, 399) и вид спектра поглощения, можно сделать вывод о том, что агликоном является монометиловый эфир апигенина. Таким образом, соединение **22** представляло собой апигенин метиловый эфир-*C*-гексозид-*C*-гексозид и наиболее вероятным вариантом среди известных соединений может быть генкванин-6,8-ди-*C*-глюкозид [24], ранее неописанный для видов *Silene*.

Соединение **24** давало депротонированный ион с  $m/z$  741 и фрагмент с  $m/z$  579, обусловленный удалением частицы с массой 162 а.е.м. (рис. 2.IV). Учитывая высокую подвижность соединения и форму спектра поглощения, можно сделать вывод о том, что оно являлось гликозилфлавоном, ацилированным фрагментом кофейной кислоты [14]. Учитывая размер уходящих частиц (60, 90, 120 а.е.м.) при фрагментации иона с  $m/z$  579 в спектре  $MS^2$ , соединение **24** содержало остатки *C*-связанных пентозы и гексозы и его спектр был близок к таковому шафтозида [4, 13]. Выявленный набор признаков позволил охарактеризовать **24**, как апигенин-*C*-гексозид-*C*-пентозид-*O*-кофеат, известных аналогов которому к настоящему времени нет. Соединение **25** обладало сходными с **24** спектральными свойствами, поэтому было определено нами как изомер **24**.

В целом следует отметить, что флавоноиды *S. sibirica* представлены соединениями, типичными для рода, например, изовитексин-2''-*O*-арабинозид (**14**), шафтозид (**15**), изоориентин (**16**), виценин-2 (**17**), изовитексин-2''-*O*-рамнозид (**18**), изовитексин (**19**), изоскопарин (**23**) [23]. К числу редко обнаруживаемых в видах *Silene* флавоноидов следует отнести луценин-2 (**12**) из *S. nutans* [6] и апигенин-7-*O*-глюкозид (**21**) из *S. italica* [4]. Изоориентин-2''-*O*-арабинозид (**11**) не был выявлен в видах *Silene*, но обнаружен в *Gypsophila elegans* [25], в то время как лютеолин-7-*O*-рутинозид (**10**) и апигенин-7-*O*-рутинозид (**20**) найдены впервые для представителей семейства *Caryophyllaceae*.

Согласно данным о количественном содержании флавоноидов в дикорастущих образцах *S. sibirica*, содержание гликозилфлавонов было больше в листьях (14.21 мг/г), чем в цветках (10.32 мг/г); в корнях *S. sibirica* флавоноиды обнаружены не были (табл. 2). Доминирующим соединением цветков был шафтозид (**15**; 3.59 мг/г), листьев – изовитексин-2''-*O*-рамнозид (**18**; 4.08 мг/г) и **15** (3.41 мг/г). Концентрация производных апигенина (7.12 мг/г в цветках, 10.04 мг/г в листьях) была выше таковой производных лютеолина (3.20 мг/г в цветках, 4.17 мг/г в листьях). При культивировании *S. sibirica* фенолом дикорастущего образца воспроизводился, но наблюдалась закономерность, сходная с таковой для экидистероидов – гликозилфлавоны всех групп накапливались постепенно от первого ко второму году интродукции. Суммарное содержание производных лютеолина увеличивалось ко второму году в цветках и листьях от 1.00 и 2.43 мг/г до 5.34 и 5.20 мг/г, соответственно. Это также было отмечено для основной группы флавоноидов – производных апигенина, уровень содержания которых увеличивался от 2.86 до 9.47 мг/г в цветках и от 5.45 до 13.35 мг/г в листьях.

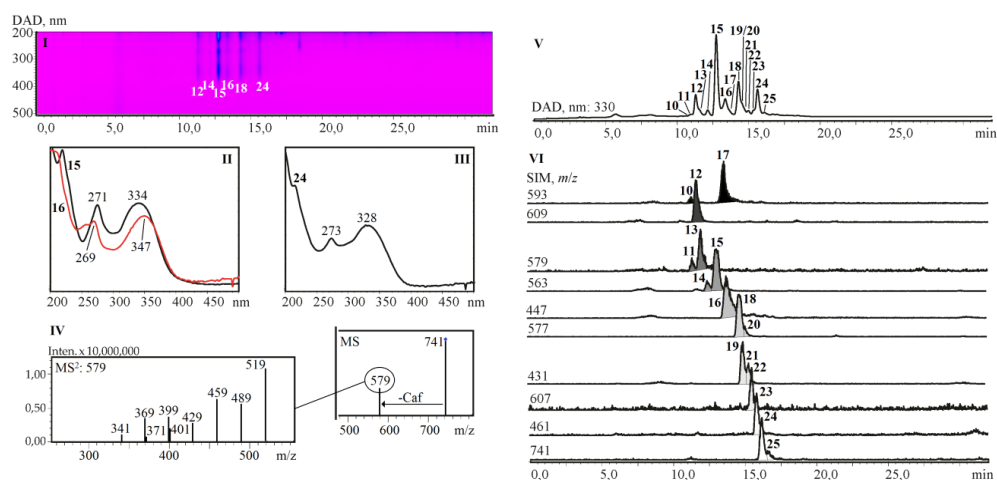


Рис. 2. I, V, VI. Хроматограммы фракции SPE-2 из цветков *S. sibirica* (образец W-2017): ВЭЖХ-ДМД спектрохроматограмма (I), ВЭЖХ-ДМД хроматограмма при 330 нм, ВЭЖХ-МС хроматограммы в режиме регистрации выделенных ионов с  $m/z$  593, 609, 579, 563, 447, 577, 431, 607, 461, 741 а.е.м. Числами **10–25** отмечено положение соединений согласно таблицы 2. II, III. Спектры поглощения соединений – тип А (**16**), В (**15**), С (**24**). Указано положение максимумов спектров в нм. IV. Масс-спектры соединения **24** (отрицательная ионизация, MS и  $MS^2$  для иона с  $m/z$  579; указано значение  $m/z$  для наблюдаемых ионов)

Таблица 2. Времена удерживания ( $t_r$ ), тип спектра поглощения (UV), значения  $m/z$  для депротонированных ионов в спектрах отрицательной ионизации ( $[M-H]^-$ ) и содержание гликозилфлавонов **10–25** в образцах *S. sibirica* (мг/г)

№	$t_r$ , мин	Соединение <sup>a</sup> [лит.]	UV <sup>b</sup>	[M–H] <sup>–</sup> , $m/z$	Содержание, мг/г ± S.D.					
					W-2017, цветки	W-2017, листья	C-2018, цветки	C-2018, листья	C-2019, цветки	C-2019, листья
10	11.28	Лютеолин-7- <i>O</i> -Rut <sup>c</sup> [15]	A	593	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.08±0.00
11	11.31	Изоориентин-2''- <i>O</i> -Ara <sup>c</sup> [14]	A	579	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.12±0.00	0.11±0.00
12	11.58	Луценин-2 <sup>c</sup> [13]	A	609	1.15±0.02	1.20±0.02	0.53±0.01	0.67±0.02	1.42±0.03	1.14±0.02
13	11.91	Карлинозид <sup>c</sup> [4]	A	579	0.52±0.01	0.45±0.01	<0.01	0.24±0.00	0.67±0.02	0.52±0.01
14	12.41	Изовитексин-2''- <i>O</i> -Ara <sup>c</sup> [14]	B	563	0.14±0.00	0.03±0.00	<0.01	<0.01	0.29±0.00	0.07±0.00
15	13.05	Шафтозид <sup>c</sup> [4]	B	563	3.59±0.07	3.41±0.06	1.16±0.02	2.06±0.04	5.11±0.11	4.37±0.09
16	13.74	Изоориентин <sup>c</sup> [4]	A	447	1.17±0.02	1.94±0.04	0.37±0.00	1.52±0.03	2.73±0.06	2.62±0.05
17	13.46	Виценин-2 <sup>c</sup> [13]	B	593	0.25±0.00	0.14±0.00	<0.01	<0.01	0.29±0.00	0.60±0.01
18	14.61	Изовитексин-2''- <i>O</i> -Rha <sup>c</sup> [13]	B	577	1.50±0.03	4.08±0.08	1.04±0.02	3.28±0.06	1.42±0.03	4.53±0.09
19	14.85	Изовитексин <sup>c</sup> [4]	B	431	0.48±0.01	0.02±0.00	0.14±0.00	<0.01	0.67±0.02	0.16±0.00
20	15.01	Апигенин-7- <i>O</i> -Rut <sup>c</sup> [15]	B	577	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.02±0.00
21	15.28	Апигенин-7- <i>O</i> -Glc <sup>c</sup> [4]	B	431	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.14±0.00	0.09±0.00
22	15.49	Апигенин(Me)- <i>C</i> -Hex- <i>C</i> -Hex <sup>fl</sup> [14]	B	607	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.04±0.00
23	15.63	Изоскопарин <sup>c</sup> [4]	A	461	0.36±0.00	0.58±0.01	0.10±0.00	<0.01	0.40±0.01	0.73±0.02
24	15.97	Апигенин- <i>C</i> -Hex- <i>C</i> -Pent- <i>O</i> -Caf <sup>fl</sup> [14]	C	741	0.89±0.02	1.69±0.06	0.52±0.01	0.11±0.00	1.16±0.02	2.84±0.05
25	16.69	Апигенин- <i>C</i> -Hex- <i>C</i> -Pent- <i>O</i> -Caf <sup>fl</sup> [14]	C	741	0.27±0.00	0.67±0.01	<0.01	<0.01	0.39±0.01	0.63±0.02
Суммарное содержание производных лютеолина ( <b>10–13,16,23</b> )					3.20	4.17	1.00	2.43	5.34	5.20
Суммарное содержание производных апигенина ( <b>14,15,17–22,24,25</b> )					7.12	10.04	2.86	5.45	9.47	13.35
Суммарное содержание гликозилфлавонов ( <b>10–25</b> )					10.32	14.21	3.86	7.88	14.81	18.55

<sup>a</sup> Ara – арабиноза, Caf – кофеил, Glc – глюкоза, Hex – гексоза, Me – метиловый эфир, Pent – пентоза, Rha – рамноза, Rut – рутиноза. Соединения идентифицированы с использованием веществ сравнения (<sup>c</sup>) или данных литературы (<sup>fl</sup>). <sup>b</sup> Тип спектра согласно рисунку 2 (II, III).

*Антирадикальная и антигликозидазная активность S. sibirica.* Учитывая присутствие флавоноидов в *S. sibirica*, экстракты из цветков и листьев должны обладать антирадикальной активностью. Однако доминирование производных апигенина, эффективность связывания свободных радикалов которыми значительно ниже таковой гликозидов лютеолина [15], предполагало наличие активности средней величины, что было подтверждено экспериментальными данными. Значения антирадикальной активности для шести изученных экстрактов составило 54.73–83.74 мг тролокс/г в отношении радикала DPPH<sup>·</sup> и 52.10–108.64 мг тролокс/г для радикала ABTS<sup>·+</sup> (табл. 3). Ранее для экстрактов из шести видов *Silene*, произрастающих в Турции, была установлена антирадикальная активность в диапазоне 43–131 мг тролокс/г для радикалов DPPH<sup>·</sup> и 68–134 мг тролокс/г для радикалов ABTS<sup>·+</sup> [26]. Для экстракта *S. vulgaris* было выявлено значение показателя связывания радикалов DPPH<sup>·</sup> (IC<sub>50</sub>) 3.31 мг/г [27], а для экстрактов *S. latifolia* Poir. (*S. alba* subsp. *divaricata* (Rchb.) Walters) – 1.26–1.57 мг/г [28]. Таким образом, экстракты *S. sibirica* обладали антиоксидантными свойствами, характерными для других видов *Silene*.

Экстракты *S. sibirica* ингибировали активность  $\alpha$ -глюкозидазы, причем их эффективность составила 10.63–27.08 мг акарбозы/г (табл. 3), что было близко к показанным ранее результатам для других видов *Silene* (8.2–18 мг акарбозы/г) [26]. Изовитексин и его производные, обнаруженные в *S. sibirica*, обладают антиглюкозидазной активностью [29, 30] и, вероятно, являются основными действующими веществами данного вида.

В результате проведенных исследований было установлено, что надземная часть *S. sibirica* является источником экидистероидов и гликозилфлавонов, причем дикорастущие и культивируемые растения обладают сходным качественным составом и количественным содержанием отдельных соединений. Выявленные сведения о биологической активности *S. sibirica* позволяют рекомендовать данное растение в качестве нового вида лекарственного сырья.

Таблица 3. Выход, антирадикальная активность в отношении свободных радикалов DPPH<sup>·</sup> и ABTS<sup>+</sup> и антиглюкозидазная активность (AGA) экстрактов *S. sibirica*

Экстракт	Выход, % <sup>a</sup>	DPPH <sup>·</sup> , мг/г <sup>b</sup>	ABTS <sup>+</sup> , мг/г <sup>b</sup>	AGA, мг/г <sup>b</sup>
W-2017, цветки	29.5±1.2	61.62±1.20	69.53±2.08	14.53±0.51
W-2017, листья	36.2±1.8	71.96±1.44	94.67±2.82	25.30±0.89
C-2018, цветки	21.1±1.0	54.73±1.08	52.10±1.54	10.63±0.34
C-2018, листья	23.3±1.0	59.82±1.19	77.14±2.30	22.62±0.81
C-2019, цветки	27.4±1.2	67.35±1.29	73.22±2.17	15.58±0.56
C-2019, листья	37.9±2.0	83.75±1.67	108.64±2.17	27.08±0.97

<sup>a</sup> От массы воздушно-сухого сырья, <sup>b</sup> мг тролокс-эквивалентов в 1 г экстракта, <sup>b</sup> мг акарбоза-эквивалентов в 1 г экстракта.

### Выводы

1. Методом хромато-масс-спектрометрии впервые осуществлено исследование метаболомного профиля *Silene sibirica* (*Caryophyllaceae*), в составе которого идентифицировано 25 соединений, в том числе 9 экидистероидов и 16 гликозилфлавонов.
2. Установлено, что дикорастущие и культивируемые образцы *S. sibirica* близки по химическому составу, а распределение отдельных соединений носило орган-специфичный характер.
3. Экстракты цветков и листьев *S. sibirica* обладали антирадикальной и антиглюкозидазной активностью.

### Список литературы

1. Флора СССР / ред. В.Л. Комаров. М., Л.: АН СССР, 1936. Т. VI. С. 577–691.
2. 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>.
3. Флора Сибири / ред. Л.И. Малышева, Г.А. Пешкова. Новосибирск: Наука, 1993. Т. 6. С. 62–71.
4. Оленников Д.Н., Кащенко Н.И., Чирикова Н.К. C-/O-Гликозилфлавоны *Silene italica* (*Caryophyllaceae*) // Химия растит. сырья. 2019. №3. С. 119–127. DOI: 10.14258/jcprm.2019035110.
5. Оленников Д.Н., Кащенко Н.И. Экидистероиды *Silene italica*: Гликозидные и негликозидные компоненты и ВЭЖХ-ДМД-ИЭР-МС профиль // Химия растит. сырья. 2019. №4. С. 135–147. DOI: 10.14258/jcprm.2019045109.
6. Loudon D., Handley A., Lafont R., Taylor S., Sinclair I., Lenz E., Orton T., Wilson I.D. HPLC analysis of ecdysteroids in plant extracts using superheated deuterium oxide with multiple on-line spectroscopic analysis (UV, IR, 1H NMR, and MS) // *Analyt. Chem.* 2002. Vol. 74. Pp. 288–294. DOI: 10.1021/ac0107397.
7. Селиверстова А.А., Зибарева Л.Н., Еремина В.И. Закономерности распространения экидистероидов в растениях секции *Otites* *Otth* рода *Silene* L.: хемотаксономический подход // Вестник Томского государственного университета. Биология. 2014. №3(27). С. 101–114.
8. Зибарева Л.Н., Еремина В.И., Иванова Н.А., Лазыков Г.А. Распределение фитоэкидистероидов в трибе *Sileneae* Dumort. сем. *Caryophyllaceae* // Растительные ресурсы. 2003. Т. 39, вып. 3. С. 45–53.
9. Особо охраняемые природные территории России (ООПТ России) [Электронный ресурс]. URL: <http://oopt.aari.ru/bio/44537>.
10. Olennikov D.N., Kashchenko N.I. Phytoecdysteroids of *Silene jensiseensis* // *Chem. Nat. Comp.* 2017. Vol. 53. Pp. 1199–1201. DOI: 10.1007/s10600-017-2239-1.
11. Olennikov D.N. Minor ecdysteroids from *Rhaponticum uniflorum* leaves from Eastern Siberia // *Chem. Nat. Comp.* 2018. Vol. 54. Pp. 798–800. DOI: 10.1007/s10600-018-2480-2.
12. Olennikov D.N., Chirikova N.K. New C,O-glycoside from *Melandrium divaricatum* // *Chem. Nat. Comp.* 2019. Vol. 55. Pp. 1032–1038. DOI: 10.1007/s10600-019-02887-1.



13. Olennikov D.N., Kashchenko N.I., Chirikova N.K., Vasil'eva A.G., Gadimli A.I., Isaev J.I., Vennos C. Caffeoylquinic acids and flavonoids of fringed sagewort (*Artemisia frigida* Willd.): HPLC-DAD-ESI-QQQ-MS profile, HPLC-DAD quantification, *in vitro* digestion stability, and antioxidant capacity // *Antioxidants*. 2019. Vol. 8. Article 307. DOI: 10.3390/antiox8080307.
14. Olennikov D.N., Gadimli A.I., Isaev J.I., Kashchenko N.I., Prokopyev A.S., Katayeva T.N., Chirikova N.K., Vennos C. Caucasian *Gentiana* species: Untargeted LC-MS metabolic profiling, antioxidant and digestive enzyme inhibiting activity of six plants // *Metabolites*. 2019. Vol. 9. Article 271. DOI: 10.3390/metabo9110271.
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. Article 2579. DOI: 10.3390/ijms18122579.
16. Sarikurkcü C., Arisoy K., Tepe B., Cakir A., Abali G., Mete E. Studies on the antioxidant activity of essential oil and different solvent extracts of *Vitex agnus castus* L. fruits from Turkey // *Food Chem. Toxicol.* 2009. Vol. 47. Pp. 2479–2483. DOI: 10.1016/j.fct.2009.07.005.
17. Zengin G., Uysal S., Ceylan R., Aktumsek A. Phenolic constituent, antioxidative and tyrosinase inhibitory activity of *Ornithogalum narbonense* L. from Turkey: A phytochemical study // *Ind. Crops Prod.* 2015. Vol. 70. Pp. 1–6. DOI: 10.1016/j.indcrop.2015.03.012.
18. Zengin G., Menghini L., Malatesta L., De Luca E., Bellagamba G., Uysal S., Locatelli M. Comparative study of biological activities and multicomponent pattern of two wild Turkish species: *Asphodeline anatolica* and *Potentilla speciosa* // *J. Enzyme Inhibit. Med. Chem.* 2016. Vol. 31. Pp. 203–208. DOI: 10.1080/14756366.2016.1178247.
19. 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.
20. Girault J.-P., Balthori M., Varga E., Szendrei K., Lafont R. Isolation and identification of new ecdysteroids from the *Caryophyllaceae* // *J. Nat. Prod.* 1990. Vol. 53. Pp. 279–293. DOI: 10.1021/np50068a002.
21. Mamadalieva N., Zibareva L., Saatov Z. Phytoecdysteroids of *Silene linicola* // *Chem. Nat. Comp.* 2002. Vol. 38. Pp. 268–271. DOI: 10.1023/A:1020436128797.
22. Russell G.B., Fenemore P.G., Horn D.H.S., Middleton E.J. Insect moulting hormones: The phytoecdysones of *Dacrydium intermedium* // *Aust. J. Chem.* 1972. Vol. 25. Pp. 1935–1941. DOI: 10.1071/CH9721935.
23. Thompson M.J., Kaplanis J.N., Robbins W.E., Yamamoto R.T. 20,26-Dihydroxyecdysone, a new steroid with moulting hormone activity from the tobacco hornworm, *Manduca sexta* (Johannson) // *Chem. Commun.* 1967. Pp. 650–653. DOI: 10.1039/C19670000650.
24. Bakhtiar A., Gleye J., Moulis C., Fouraste I., Stanislas E. C-glycosylflavones from *Galipea trifoliata* // *Phytochemistry*. 1990. Vol. 29. Pp. 1339–1340. DOI: 10.1016/0031-9422(90)85461-N.
25. Lin X., Wei J., Chen Y., Lu Z., Huang Q. Isoorientin from *Gypsophila elegans* induces apoptosis in liver cancer cells via mitochondrial-mediated pathway // *J. Ethnopharmacol.* 2016. Vol. 187. Pp. 187–194. DOI: 10.1016/j.jep.2016.04.050.
26. Zengin G., Mahomoodally M.F., Aktumsek A., Ceylan R., Uysal S., Mocan A., Yilmaz M.A., Picot-Allain C.M.N., Ciric A., Glamoclija J., Sokovic 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.
27. Morales P., Carvalho A.M., Sánchez-Mata M.C., Cámara M., Molina M., Ferreira I.C. Tocopherol composition and antioxidant activity of Spanish wild vegetables // *Genet. Res. Crop Evol.* 2012. Vol. 59. Pp. 851–863. DOI: 10.1007/s10722-011-9726-1.
28. Taskin T., Bitis L. Antioxidant activity of *Silene alba* subsp. *divaricata* and *Stellaria media* subsp. *media* from *Caryophyllaceae* // *Spatula DD.* 2013. Vol. 3. Pp. 1–5. DOI: 10.5455/spatula.20130218124721.
29. Yao Y., Cheng X., Wang L., Wang S., Ren G. A determination of potential  $\alpha$ -glucosidase inhibitors from azuki beans (*Vigna angularis*) // *Int. J. Mol. Sci.* 2011. Vol. 12. Pp. 6445–6451. DOI: 10.3390/ijms12106445.
30. Li H., Song F., Xing J., Tsao R., Liu Z., Liu S. Screening and structural characterization of alpha-glucosidase inhibitors from hawthorn leaf flavonoids extract by ultrafiltration LC-DAD-MS(n) and SORI-CID FTICR MS // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2009. Vol. 20. Pp. 1496–1503. DOI: 10.1016/j.jasms.2009.04.003.

Поступила в редакцию 3 марта 2020 г.

После переработки 23 мая 2020 г.

Принята к публикации 23 мая 2020 г.

**Для цитирования:** Оленников Д.Н., Кашченко Н.И. Экдистероиды и гликозилфлавоны *Silene sibirica* (*Caryophyllaceae*) // *Химия растительного сырья*. 2020. №4. С. 109–119. DOI: 10.14258/jcrpm.2020047432.

Olennikov D.N.\*, Kashchenko N.I. ECDYSTEROIDS AND GLYCOSYLFLAVONES OF *SILENE SIBIRICA* (CARYOPHYLLACEAE)

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

The present work realized the chemical study of *Silene sibirica* (L.) Pers. (Caryophyllaceae) high-performance liquid chromatography with diode array and mass spectrometric detection (electrospray ionization) (HPLC-DAD-ESI-MS). As a result, 25 compounds were found, including nine ecdysteroids and sixteen flavonoids. Ecdysteroids components were podecdysone C, integristerone A, turkesterone, polypodine B, 20-hydroxyecdysone and its 2-*O*-cinnamate, ecdysone, 2-deoxy-20-hydroxyecdysone, and 2-deoxyecdysone. Flavonoids were the glycosylflavones and derivatives of luteolin and apigenin. Luteolin glycosides included luteolin-7-*O*-rutinoside, lucenin-2, carlinoside, isoorientin and its 2''-*O*-arabinoside, as well as isoscoparin. The largest group of apigenin glycosides included *O*-glycosides as 7-*O*-glucoside and 7-*O*-rutinoside, *C*-glycosides as isovitexin, shaftoside, vicienin-2, and mixed *C*,*O*-glycosides as isovitexin-2''-*O*-arabinoside and 2''-*O*-rhamnoside. Three unidentified derivatives of apigenin were pre studied and their structural features discussed. Quantitative data about the content of selected compounds indicated that ecdysteroids accumulated in *S. sibirica* flowers (7.14–14.92 mg/g) and glycosylflavones were found predominantly in leaves (7.88–18.55 mg/g). The major ecdysteroid compound was 20-hydroxyecdysone, while flavonoids predominants were shaftoside and isovitexin-2''-*O*-rhamnoside. A comparative analysis of the chemical composition of wild-growing and cultivated *S. sibirica* samples showed the stability of the metabolic profile of the plants during the introduction. The biological studies revealed the antiradical and antiglycosidase activity of the extracts. Thus, it was shown that the studied plant species (*S. sibirica*) is a source of ecdysteroids and glycosylflavones, and *S. sibirica* extracts have biological potency.

**Keywords:** *Silene sibirica*, Caryophyllaceae, ecdysteroids, 20-hydroxyecdysone, glycosylflavones, HPLC, mass-spectrometry.

## References

1. *Flora SSSR* [Flora of the USSR], ed. V.L. Komarov. Moscow, Leningrad, 1936, vol. VI, pp. 577–691. (in Russ.).
2. 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>.
3. *Flora Sibiri* [Flora of Siberia], ed. L.I. Malysheva, G.A. Peshkova. Novosibirsk, 1993, vol. 6, pp. 62–71. (in Russ.).
4. Olennikov D.N., Kashchenko N.I., Chirikova N.K. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2019, no. 3, pp. 119–127. DOI: 10.14258/jcprm.2019035110. (in Russ.).
5. Olennikov D.N., Kashchenko N.I. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2019, no. 4, pp. 135–147. DOI: 10.14258/jcprm.2019045109. (in Russ.).
6. Loudon D., Handley A., Lafont R., Taylor S., Sinclair I., Lenz E., Orton T., Wilson I.D. *Analyt. Chem.*, 2002, vol. 74, pp. 288–294. DOI: 10.1021/ac0107397.
7. Seliverstova A.A., Zibareva L.N., Yeremina V.I. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Biologiya*, 2014, no. 3(27), pp. 101–114. (in Russ.).
8. Zibareva L.N., Yeremina V.I., Ivanova N.A., Laz'kov G.A. *Rastitel'nyye resursy*, 2003, vol. 39, no. 3, pp. 45–53. (in Russ.).
9. *Osobo okhranyayemye prirodnyye territorii Rossii (OOPT Rossii)* [Specially protected natural territories of Russia (PAs of Russia)]. URL: <http://oopt.aari.ru/bio/44537>. (in Russ.).
10. Olennikov D.N., Kashchenko N.I. *Chem. Nat. Comp.*, 2017, vol. 53, pp. 1199–1201. DOI: 10.1007/s10600-017-2239-1.
11. Olennikov D.N. *Chem. Nat. Comp.*, 2018, vol. 54, pp. 798–800. DOI: 10.1007/s10600-018-2480-2.
12. Olennikov D.N., Chirikova N.K. *Chem. Nat. Comp.*, 2019, vol. 55, pp. 1032–1038. DOI: 10.1007/s10600-019-02887-1.
13. Olennikov D.N., Kashchenko N.I., Chirikova N.K., Vasil'eva A.G., Gadimli A.I., Isaev J.I., Vennos C. *Antioxidants*, 2019, vol. 8, article 307. DOI: 10.3390/antiox8080307.
14. Olennikov D.N., Gadimli A.I., Isaev J.I., Kashchenko N.I., Prokopyev A.S., Katayeva T.N., Chirikova N.K., Vennos C. *Metabolites*, 2019, vol. 9, article 271. DOI: 10.3390/metabo9110271.
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, article 2579. DOI: 10.3390/ijms18122579.
16. Sarikurkcü C., Arisoy K., Tepe B., Cakir A., Abali G., Mete E. *Food Chem. Toxicol.*, 2009, vol. 47, pp. 2479–2483. DOI: 10.1016/j.fct.2009.07.005.
17. Zengin G., Uysal S., Ceylan R., Aktumsek A. *Ind. Crops Prod.*, 2015, vol. 70, pp. 1–6. DOI: 10.1016/j.indcrop.2015.03.012.
18. Zengin G., Menghini L., Malatesta L., De Luca E., Bellagamba G., Uysal S., Locatelli M. *J. Enzyme Inhibit. Med. Chem.*, 2016, vol. 31, pp. 203–208. DOI: 10.1080/14756366.2016.1178247.
19. Mamadalieva N.Z., Lafont R., Wink M. *Diversity*, 2014, vol. 6, pp. 415–499. DOI: 10.3390/d6030415.
20. Girault J.-P., Bathori M., Varga E., Szendrei K., Lafont R. *J. Nat. Prod.*, 1990, vol. 53, pp. 279–293. DOI: 10.1021/np50068a002.
21. Mamadalieva N., Zibareva L., Saatov Z. *Chem. Nat. Comp.*, 2002, vol. 38, pp. 268–271. DOI: 10.1023/A:1020436128797.
22. Russell G.B., Fenemore P.G., Horn D.H.S., Middleton E.J. *Aust. J. Chem.*, 1972, vol. 25, pp. 1935–1941. DOI: 10.1071/CH9721935.

\* Corresponding author.

23. Thompson M.J., Kaplanis J.N., Robbins W.E., Yamamoto R.T. *Chem. Commun.*, 1967, pp. 650–653. DOI: 10.1039/C19670000650.
24. Bakhtiar A., Gleye J., Moulis C., Fouraste I., Stanislas E. *Phytochemistry*. 1990, vol. 29, pp. 1339–1340. DOI: 10.1016/0031-9422(90)85461-N.
25. Lin X., Wei J., Chen Y., Lu Z., Huang Q. *J. Ethnopharmacol.*, 2016, vol. 187, pp. 187–194. DOI: 10.1016/j.jep.2016.04.050.
26. Zengin G., Mahomoodally M.F., Aktumsek A., Ceylan R., Uysal S., Mocan A., Yilmaz M.A., Picot-Allain C.M.N., Ciric A., Glamoclija J., Sokovic M. *Food Biosci.*, 2018, vol. 23, pp. 75–82. DOI: 10.1016/j.fbio.2018.03.010.
27. Morales P., Carvalho A.M., Sánchez-Mata M.C., Cámara M., Molina M., Ferreira I.C. *Genet. Res. Crop Evol.*, 2012, vol. 59, pp. 851–863. DOI: 10.1007/s10722-011-9726-1.
28. Taskin T., Bitis L. *Spatula DD*, 2013, vol. 3, pp. 1–5. DOI: 10.5455/spatula.20130218124721.
29. Yao Y., Cheng X., Wang L., Wang S., Ren G. *Int. J. Mol. Sci.*, 2011, vol. 12, pp. 6445–6451. DOI: 10.3390/ijms12106445.
30. Li H., Song F., Xing J., Tsao R., Liu Z., Liu S. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 2009, vol. 20, pp. 1496–1503. DOI: 10.1016/j.jasms.2009.04.003.

*Received March 3, 2020*

*Revised May 23, 2020*

*Accepted May 23, 2020*

**For citing:** Olennikov D.N., Kashchenko N.I. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2020, no. 4, pp. 109–119. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2020047432.

