

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Нодира Махсумовна Маматкулова

*Кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Института химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова АН РУз,*

Хайрулла Мамадиевич Бобакулов

*Кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Института химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова АН РУз*

Парвина Акмалжановна Нурмахмадова

Докторант Ташкентского государственного аграрного университета

Назира Кудратовна Хидирова

*Кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Института химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова АН РУз*

КОМПОНЕНТЫ НЕОМЫЛЯЕМОЙ ФРАКЦИИ ЛИСТЬЕВ ТЮЛЬПАНОВОГО ДЕРЕВА LIRIODENDRON TULIPIFERA L.

Nodira Maxsumovna Mamatkulova

*Candidate of Chemical Science, Senior Researcher,
Institute of the Chemistry of Plant Substances Academy Science of Uzbekistan*

Xayrulla Mamadievich Bobakulov

*Candidate of Chemical Science, Senior Researcher,
Institute of the Chemistry of Plant Substances Academy Science of Uzbekistan*

Parvina Akmaljanovna Nurmaxmadova

Doktorant,

Tashkent State Agrarian University

Khidyrova Nazira Kudratovna

*Candidate of Chemical Science, Senior Researcher,
Institute of the Chemistry of Plant Substances Academy Science of Uzbekistan*

COMPONENTS OF THE UNSAPONIFIABLE FRACTION THE LEAVES OF THE PLANT LIRIODENDRON TULIPIFERA L.

Аннотация. Проведены исследования по изучению полипренолов (ПП) листьев культивируемого растения *Liriodendron tulipifera* L., произрастающей оазисе Ташкента. Определен состав полипренолгомологов и другие компоненты неомыляемой фракции применением метода газохроматографического масс-спектрометрии ГХ/МС.

Abstract. Studies have been carried out to study the polyprenols (PP) of the leaves of a cultivated plant *Liriodendron tulipifera* L., a growing oasis of Tashkent. The composition of polyprenolgomologs and other components of the unsaponifiable fraction were determined using the GC / MS method of gas chromatographic mass spectrometry.

Ключевые слова: Liriodendron tulipifera L., листья, неомыляемая фракция, полипренолы, компоненты.

Key word: Liriodendron tulipifera L, leaves, unsaponifiable fraction, polyprenols, components.

Liriodendron tulipifera L. – тюльпановое дерево сем. Magnoliaceae является одним из самых крупных декоративных деревьев, считаются одним из самых медоносных растений. В природе представлен двумя видами, один из которых произрастает в Северной Америке, другой - в Китае [1, с.98]. Китайский вид более теплолюбив и менее декоративен, отличается от американского родственника более мелкими листьями и желто-зелеными цветками. Известно, что растение содержит попульнеол, сердечные гликозиды, каликоптерин, сесквитерпеноиды, теспон. Листья содержат п-алканы, лупеанол, лупеол. Цветы содержат госсипол, кемферол и рутин. Цветы и коробочки содержат пигменты, гликозиды,

кверцетин, госсипитин и бета-ситостерол [2,с.565]. Семена содержат жирное масло [3,с.149]. В данном сообщении приведены, данные по изучению компонентного состава листьев *Liriodendron tulipifera* L.- тюльпанового дерева, произрастающего на территории г. Ташкента. Известно, что полиизопреноиды являются компонентами нейтральной части растений [4]. В природе они распространены в зеленых частях в виде смеси полипренилгомологов, в основном в листьях растений. В организме человека они сконцентрированы в поджелудочной железе, мозге, сердце, селезенке и других тканях. В медицинской практике широко применяются препараты на основе полипренолов, Фоспренил, Ропрен,

Ситопрен и многочисленные биологически активные добавки [5, с.108; 6, с.30]. Польские ученые приписывают полипренолам – фактор элегантности [7, с.211].

Из высушенных в тени листьев и цветков тюльпанового дерева, собранных в период созревания по ранее разработанной методике [8, с.105], выделена неомыляемая фракция (НФ), содержание которых составляет 4,6% от воздушно-сухой массы. Из неомыляемой фракции (НФ) с помощью колоночной хроматографии выделены и идентифицированы полипренолы. Гомологический состав их определяли, как описано [9, с.833], с применением высокоэффективной жидкостной хроматографии. Выход полипренольной фракции составил 0,56 г (12,17% от неомыляемой фракции и 0,56% от воздушно сухой массы) с содержанием полипренолов 96,8%. Определение гомологического состава полипренолов проводили на хроматографе Agilent Technologies -1100 на колонке 0.46x150 мм Eclipse XDB-C-18. Подвижная фаза: градиентная 0-20 мин 0-75% В; 20-25 мин 75-100%В; 25-30 мин 100-0%В, скорость потока 0.75 мл/мин, время анализа 30 мин. Система А - смесь метанол - вода 9:1(v/v), В - метанол-гексан-изопропанол - 2:1:1. Профиль хроматографии снимали при 210 нм. Количество пренолов определяли относительно хроматограммы стандартного образца по соотношению площадей пиков с помощью программы Agilent Chemstation. В качестве стандарта использовали полипренолы листьев - *Rhus coraria*- [9, с.832]. Результаты анализа показали, что полипренолы листьев *Liriodendron tulipifera L.* в своей молекуле

содержат 10-13 изопреновых единиц и составляют 13,6%; 38,4%; 40,2%; 7,8%, т.е. в них доминируют додека- и ундекапренолы.

Идентификацию полипренолов листьев тюльпанового дерева проводили с применением ИК-, ¹Н С ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

В ИК- спектре (ν, см⁻¹) полипренолов имеются следующие характерные полосы поглощения: 3536 -свободная гидроксильная группа, 2922 -С-Н CH₂, CH₃-группы, 2850 -С-Н CH₂-, 1666 -С=C-, 1449 -CH₃, CH₂ групп, 1379 -С-Н CH₃- группы, 1000- С-О (СН=СН-СН₂-ОН), 837- С-Н (СН₂-С(СН₃)=СН-СН₂) фрагмента.

В ¹Н ЯМР- спектральные характеристики полипренолов соответствуют литературным данным [10, с.328; 11, с.372].

Остальные компоненты НФ листьев *Liriodendron tulipifera L.* метилировали по методике [12, с. 993] и изучали с применением ГХ/МС на приборе Agilent 7890 GC – 5975 MSD на капиллярной кварцевой колонке HP-5 MS (30м × 250мкм × 0.25мкм) без дополнительного фракционирования. Газ-носитель – гелий, скорость потока 1 мл/мин. [13, с. 489] Температура колонки – при 50 °С удержали 2 мин, затем со скоростью 10 °С/мин нагревали до 220°С и удержали 6 мин, со скоростью 15°С/мин до 290°С и удержали 15 мин. Вводимый объем пробы 1 мкл. Идентификация веществ основана на сравнении характеристик масс-спектров с данными электронных библиотек NIST08.L. и W8N05ST. Индексы Ковача KI посчитаны в соответствии с [14, с.969]. Полученные данные приведены в табл. 1.

Таблица 1.

Компоненты НФ листьев *Liriodendron tulipifera L.*

№	Компоненты	RI	Содержание, %
	Стирол	902	0.5
	Кумол	930	0.1
	N-метилдибутиламин	948	0.2
	Не идентифицировано	991	2.0
	L-лимонен	1039	0.1
	2,3,6-триметил-1,5-гептадиен	1062	сл.
	Трибутиламин	1207	18.6
	Метилдеконат	1330	сл.
	β-Елемен	1403	0.4
	Транс- Кариофилленоксид	1422	0.1
	Метилвый эфир 9-осонановой кислоты	1443	0.1
	Транс-Геранилацетон	1459	0.2
	Eudesma-1,4(15),11-triene	1490	0.2
	Метилвый додекановой кислоты	1528	1.0
	Дигидроактинидиолид	1547	0.3
	Транс -неролидол	1576	1.1
	Кариофилленоксид	1595	0.6
	Аромадендреноксид	1676	0.6
	Метилвый эфир миристиновой кислоты	1739	3.0
	Гексагидрофарнезилацетон	1848	0.2
	Метилвый эфир пальмитиновой кислоты	1930	15.8
	Метилвый эфир линоленовой кислоты	2103	36.5
	Фитол	2120	16.7
			98.3

Как видно данных, приведенных таблице 1, основными компонентами НФ являются метиловые эфиры пальмитиновой (25,93%) и линоленовой (25,53%) и миристиновой(5,71%) кислот. Кроме них идентифицированы еще 16 соединений, которые для данного вида сырья не были известны в литературе. Содержание минорных компонентов, таких как геранилацетон, 4S- лимонен, 1,3,5,7-циклооктатетраен, β- елемена, кариофиллена, дигидроактинидиолида и фитола в смеси составляет в общем 2.8% от суммы НФ.

Выделение экстрактивной суммы. Воздушно-сухие листья растения (100г) измельчали до степени помола 2.0-3.0 мм, экстрагировали 96%-ным этиловым спиртом (4 x 600 мл) методом настаивания в течение 12, 8, 6, 6 часов. Объединяли спиртовые экстракты, растворитель отгоняли при пониженном давлении. В результате получили 26.8 г экстрактивных веществ (26.8% от воздушно сухой массы – ВСМ) растения.

Выделение неомыляемой фракции. К 20 г суммы экстрактивных веществ добавляли 78 мл 50%-ного водного раствора КОН, 500 мл 96%-ного этилового спирта, 36мл воды, 200мл петролейного эфира, после чего перемешивали с помощью магнитной мешалки (120 об/мин) в течение 3 ч. Экстрагировали трехкратно. Затем экстракты объединяли и переносили на делительную воронку. Петролейно-эфирные вытяжки объединяли и промывали водой до pH=7. Растворитель отгоняли на роторном испарителе. Выход неомыляемой фракции составляет 4,6 % от воздушно-сухой массы.

Выделение полипренолов из суммы НФ. Сумму НФ (0,9 г) разделяли на колонке. Колонка диаметром 2,0x105 см; в качестве адсорбента использовали силикагель КСК 100/250 меш, соотношение адсорбента к экстракту 30:1, элюент петролейный эфир: хлороформ 100:0-100:25. Собирали по 50 мл 120 фракций. Фракции 100-102 содержали полипренолы, их объединяли. Выход 0,20 г 22,4 % от суммы НФ с содержанием ПП 95,2%.

Определение гомологического состава полипренолов. Фракции анализировали хроматографом Agilent Technologies -1100 на колонке 0.46x150 мм Eclipse XDB-C-18. Подвижная фаза: градиентная 0-20 мин 0-75%B; 20-25 мин 75-100%B; 25-30 мин 100-0% B, скорость потока 0.75 мл/мин, время анализа 30 мин. Система А - смесь метанол - вода 9:1(v/v), В - метанол-гексан-изо-пропанол - 2:1:1. Профиль хроматографии снимали при 210 нм. Количество пренолов определяли относительно хроматограммы стандартного образца по соотношению площадей пиков с помощью программы Agilent Chemstation. В качестве стандарта использовали полипренолы листьев *Rhus coraria* [9,с.834].

Таким образом, изучен компонентный состав НФ, **определен состав полипренологомологов листьев культивируемого растения *Liriodendron tulipifera* L.** Методом ГХ/МС определены 15 соединений, не известные в литературе для данного вида сырья.

Работа выполнена при поддержке прикладного гранта №ПЗ -2170929759.

Выводы:

Изучен компонентный состав неомыляемой фракции листьев культивированного растения *Liriodendron tulipifera* L., **определен состав полипренологомологов и идентифицированы 15 новых компонента неомыляемой фракции для этого растительного сырья применением метода газохроматографической масс-спектрометрии ГХ/МС.**

***Liriodendron tulipifera* L**

Литература

1. Деревья и кустарники СССР. Дикорастущие, культивируемые и перспективные для интродукции. Ред. тома Соколов С. Я. АН СССР. Москва-Ленинград. 1954. Т.3. –С. 98—99.
2. Флора СССР. Т.30/ Гл.ред. акад. Комаров В.Л.: Ред томак Б.К. Шишкина. Москва-Ленинград.: Из-во АН СССР, 1937. Т. 7. - С.565.
3. Официальный сайт Матхура Мандала даса www.mathura.ru/index/kapitana...tjulpanovoe_derevo/0-149
4. Кукина Т.П., Деменкова Л.И., Ралдугин В.А., Максимов Б.И., Чижов О.С., Веселовский В.В., Моисеенков А.М. Полипренолы и долихолы листьев облепихи // Сибирский химический журнал. -1991. -№6. -С. 89–93.
5. Khidyrova N.K., Shakhidoyatov Kh.M. Plant polyprenols and their biological activity // Chem.Nat. Compd. -2002. -Vol.38. -N2. -P.107-117.
6. Беспалов В.Г., Некрасова В.Б., Шевченко И.А., Вершинин А.С. Провитам – биоактивный комплекс из хвои сосны и ели. Санкт-Петербург. СПб.: Нордмедиздат. 2012. -С.30.
7. Swiezewska E., Sasak W., Mankowski T., Jankowski W., Vogtman T., Krajewska I., Hertel J., Skoczylas E., Chojnacki T. Acta. Biochim.Polon. 1994. -Vol.41. –P.211.
8. Zokirova U.T., Mamatkulova N.M., Khodjaniyazov Kh.U., Khidyrova N.K., Shakhidoyatov Kh.M. Polyphenols of Grape *Vitis vinifera* L. Leaves// .Internat.J. Biochem.Res.Rev. - 2013. -Vol.3. -N2. P. 97-107.
9. Mamatkulova N.M., Khidirova N.K., Mamadrahimov A.A., Shakhidoyatov Kh.M. Polyphenols from Leaves of *Rhus coriaria* // Chem.Nat.Compounds. -2014. – Vol. 50, -№5. –P. 832-835.
10. Хидырова Н.К., Ван Е.В., Шахидоятов Р.Х., Бобакулов Х.М., Абдуллаев Н.Д., Шахидоятов Х.М. Полипренолы листьев и стеблей растения

Althaea officinalis // Химия природ.соедин. -2012. - №3. –С.326-329.

11. Зокирова У.Т., Хидырова Н.К., Турсунова Н.В., Сыров В.Н., Шахидоятов Х.М. Полипренолы листьев *Vitis vinifera* L. и их гепатопротекторная активность. -2015. -№3. –С.371-374.

12. Юлдашева Н.К., Ульченко Н.Т., Абдухамидова Ф., Глушенкова А.И., Зайнутдинов У.Н. Липиды семян *Lagochilus inebrians*// Химия природных соединений.-2015. - №6. -С. 992-994.

13. U . B. Mamarozikov, Kh. M. Bobakulov, S. M. Turaeva, R. P. Zakirova, Kh. A. Rakhmatov, N. D. Abdullaev, and N. K. Khidyrova. Constituent composition of the hexane fraction of the extract of *Haplophyllum perforatum* and its insecticidal activity // Chemistry of Natural Compounds/ -2019. -Vol. 55. – Pp. 489-491.

14. Ткачев А.В. Исследование летучих веществ растений. Новосибирск. Издательско-полиграфическое предприятие «Офсет». – 2008. -С. 969.

Малохат Жумаевна Рахматова

Кандидат химических наук, научный сотрудник института химии растительных веществ АН РУз,

Иродахон Иброхимжоновна Каримова

докторант национального университета имени Мирзо Улугбека,

Гайбов Улугбек Гаппаржанович

PhD, Институт биоорганической химии АН РУз им.

акад. А.С. Садыкова. АН РУз

Назира Кудратовна Хидырова

кандидат химических наук, старший научный сотрудник,

ведущий научный сотрудник института

химии растительных веществ АН РУз

ПОЛИПРЕНОЛЫ ЛИСТЬЕВ РАСТЕНИЯ *ALCEA NUDIFLORA* L. И ЕГО АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ

Malokhat Zhumaevna Rakhmatova

PhD, researcher of Institute of the Chemistry of Plant Substances Academy Science of Uzbekistan

Karimova Irodakhon Ibrohimjonovna

PhD, National University named after Mirzo Ulugbek,

Gayibov Ulugbek Gapparjanovich

PhD, Institute of bioorganic chemistry Academy of Sciences

of Uzbekistan named after acad. A.S. Sadykov, Academy Science of Uzbekistan

Khidyrova Nazira Kudratovna

candidate of Chemical Science, Senior Researcher,

Institute of the Chemistry of Plant Substances Academy Science of Uzbekistan

POLYPRENOLS THE LEAVES OF THE PLANT *ALCEAE NUDIFLORA* L. AND THEIR ANTIOXIDANT ACTIVITY

Аннотация. Проведены исследования по нахождению оптимальных условий выделения полипренолов (ПП) и средства Преналон из листьев растения *Alcea nudiflora* L. Установлено, что применение ультразвукового перемешивания повышает выход целевых продуктов и ускоряет процесс. Изучена антирадикальная активность ПП и средства Преналон. Показано, что по антирадикальной активности ПП уступает Преналону.

Abstract. Studies have been conducted to find the optimal conditions for the isolation of polyphenols (PP) and facility of Prenalon from the leaves of the plant *Alcea nudiflora* L. It was found that the use of ultrasonic mixing increases the yield of the target products and accelerates the process. The antiradical activity of polyphenol (PP) and facility of Prenalon were studied. It is shown that polyphenol (PP) is inferior to Prenalon in antiradical activity.

Ключевые слова: *Alcea nudiflora* L., полипренолы, ультразвуковое перемешивание, микроволновое излучение, антирадикальная активность.

Key words: *Alcea nudiflora* L., polyphenols, ultrasonic mixing, microwave radiation, antiradical activity.

Alcea nudiflora L. - шток роза голоцветковая семейства мальвовых (Malvaceae) широко распространена в растительном покрове всего Тянь-Шаня, в Узбекистане встречаются 3 вида *A. rhyticarpa* (Trautv.) Pjin, *A. nudiflora* (Lindl.) Boiss., *A.*

litvinovii Pjin [1, с.84]. Растительный материал – листья культивируемого *Alcea nudiflora* L. собирали из окрестностей Наманганской области в августе 2019г. Высушили в тени при температуре 20-22⁰С. Ранее нами были изучены полипренолы и