



UO'K: 615.322:547.913+543.544.45

**HAPLOPHYLLUM ACUTIFOLIUM O'SIMLIGI YER USTKI QISMI EFIR MOYINING
KIMYOVIY TARKIB****ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА ИЗ НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ
HAPLOPHYLLUM ACUTIFOLIUM****CHEMICAL COMPOSITION OF THE ESSENTIAL OIL FROM THE AERIAL PARTS OF
HAPLOPHYLLUM ACUTIFOLIUM****АскарOVA Ойдинхон Каримхон кизи¹**¹преподаватель кафедры химии Наманганского инженерно-технологического института**ИкромOVA Гулноза Мубилла кизи²**²кандидант доцента кафедры органической химии Наманганского государственного университета**Жураев Мухаммаджон Уктамжон угли³**³кандидант доцента Института химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова АН РУз**Ботиров Эркин Хожиакбарович³** ³заведующий лабораторией химии терпеноидов и фенольных соединений Института химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова АН РУз, доктор химических наук, профессор**Annotatsiya**

Toshkent viloyati Bo'stonliq tumani hududida o'sadigan *Haplophyllum acutifolium* (DC.) G. Don fil. o'simligining yer ustki qismidan gidrodistillatsiya usulda ajratib olingan efir moyining kimyoviy tarkibi o'rganildi. GX-MS usulida efir moyi tarkibida 74 ta komponent mavjudligi va bu efir moyi massasining 94.5 foizidan iborat ekanligi aniqlandi. Efir moyi tarkibida seskiterpen uglevodorodlar (51.2%) va oksidlangan seskiterpenlar (19.0%) miqdori yuqoriligi isbotlandi. Efir moyining asosiy komponentlari α -elemol (12.6%), germakren B (12.5%), β -karyofillen (8.4%), 3-metil-2-butenal (4.9%), germakren D (4.5%), δ -kadinen (3.1%), δ -selinen (3.0%), spatulenoldan (2.4%) iborat.

Аннотация

Изучен химический состав эфирного масла, экстрагированного из надземной части *Haplophyllum acutifolium* (DC.) G. Don, растущего в Бостонликском районе Ташкентской области, с использованием гидродистилляции. Анализ газовой хроматографии-масс-спектрометрии (ГХ-МС) показал наличие 74 компонентов, которые составляют 94,5% массы эфирного масла. Установлено, что эфирное масло содержит высокую долю углеводородов-сесквитерпенов (51,2%) и окисленных сесквитерпенов (19,0%). Основные компоненты эфирного масла включают α -элеомол (12,6%), гермакрен В (12,5%), β -кариофиллен (8,4%), 3-метил-2-бутеналь (4,9%), гермакрен D (4,5%), δ -каденен (3,1%), δ -селинен (3,0%) и спатуленол (2,4%).

Abstract

The chemical composition of the essential oil extracted from the aerial parts of *Haplophyllum acutifolium* (DC.) G. Don, growing in the Bo'stonliq district of Tashkent region, was studied using hydrodistillation. Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) analysis revealed the presence of 74 components, which constitute 94.5% of the essential oil mass. It was found that the essential oil contains a high proportion of sesquiterpene hydrocarbons (51.2%) and oxidized sesquiterpenes (19.0%). The main components of the essential oil include α -elemol (12.6%), germacrene B (12.5%), β -caryophyllene (8.4%), 3-methyl-2-butenal (4.9%), germacrene D (4.5%), δ -cadinene (3.1%), δ -selinene (3.0%), and spatulenol (2.4%).

Kalit soʻzlar: *Haplophyllum acutifolium*, efir moyi, kimyoviy tarkibi, germakren B, α -elemol, β -kariofillen, 3-metil-2-butenal, germakren D, δ -kadinen.

Ключевые слова: *Haplophyllum acutifolium*, эфирное масло, химический состав, гермакрен B, α -элеол, β -кариофиллен, 3-метил-2-бутеналь, гермакрен D, δ -каденен.

Key words: *Haplophyllum acutifolium*, essential oil, chemical composition, germacrene B, α -elemol, β -caryophyllene, 3-methyl-2-butenal, germacrene D, δ -cadinene.

ВВЕДЕНИЕ

Растения рода *Haplophyllum* A. Juss (семейство *Rutaceae*) в мировом масштабе представлены около 70 видами, которые распространены от Средиземноморья до западной Сибири. На территории стран Центральной Азии произрастают 23 вида *Haplophyllum*, в том числе 16 - в Узбекистане [1,2]. Различные виды *Haplophyllum* издавна применяются в народной медицине для лечения кожных, нервных заболеваний, а также в качестве противоядия при отравлениях, жаропонижающего, болеутоляющего, слабительного средства, при заболеваниях желудка и селезенки [2,3]. Поэтому они привлекают внимание исследователей в качестве потенциальных источников биологически активных эфирных масел, алкалоидов, кумаринов, флавоноидов, лигнанов и других веществ, обладающих ценными фармакологическими свойствами [2,4].

Haplophyllum acutifolium (DC.) G. Don fil. произрастает на пустынных склонах холмов и низкогорий, на глинистых, лессовых, мелкоземистых и каменистых склонах предгорий и среднего пояса гор. Крупные естественные заросли *H. acutifolium* отмечены в некоторых районах Самаркандской, Кашкадарьинской и Сурхандарьинской областей. Отвар растения в народной медицине используют при зубной боли, заболеваниях желудка, метеоризме, наружно – при чесотке [2,3].

ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Из надземной части растения *H. acutifolium* выделены алкалоиды, лигнаны, стерины, терпеноиды, карбоновые кислоты [2-10]. Изучен состав эфирного масла *H. acutifolium*, произрастающего в Иране [11].

Этанольный экстракт *H. acutifolium* обладает цитотоксической активностью, что обусловлено высоким содержанием алкалоидов [12]. Алкалоиды акутин и гаплакутин E, выделенные из данного растения, проявляли умеренную антиплазмодальную активность [13]. Эудесмин и гаплотин-A также обладают противогрибковой и бактерицидной активностью в отношении *Candida albicans*, *Aspergillus flavum*, *Salmonella typhi*, *Klebsiella pneumonia* и *Fusarium oxysporium* [9].

С целью поиска биологически активных соединений и изыскания возможностей их практического использования нами изучен состав эфирного масла из надземной части *H. acutifolium*.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Использованная в настоящей работе надземная часть *H. acutifolium*, заготовлена в период цветения на территории Бостандыкского района Ташкентской области (май, 2022 г.). Вид идентифицировал канд. биол. наук О.М. Нигматуллаев в лаборатории лекарственных и технических растений Института химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова АН РУз.

Выделение эфирного масла из 300 г измельченной воздушно-сухой надземной части *H. acutifolium* осуществляли методом гидродистилляции при атмосферном давлении, дистиллят отбирали в течение 3 ч. Эфирное масло из дистиллята выделили жидкостно-жидкостной экстракцией дихлорметаном. Растворитель отгоняли, эфирное масло сушили безводным сульфатом натрия. Получили светло-желтое масло с характерным запахом. Эфирное масло хранилось в холодильнике при -4°C до использования.

ГХ-МС анализ. Качественный и количественный состав эфирного масла определяли на хромато-масс-спектрометре Agilent 5975C inert MSD/7890A GC. Разделение компонентов смеси проводили на кварцевой капиллярной колонке Agilent HP-INNOWax (30 м \times 250 мкм \times 0.25 мкм) в температурном режиме: 60°C (2 мин) – $4^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до 220°C (10 мин) – $1^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до 240°C (10 мин). Объем вносимой пробы составлял 1.0 мкм, скорость потока подвижной фазы (H_2) – 1.1 мл/мин. EI-MS спектры были получены в диапазоне m/z 10–550 а.

KIMYO

е. м. Компоненты идентифицировали на основании сравнения характеристик масс-спектров с данными электронных библиотек (Wiley Registry of Mass Spectral Data-9th Ed. NIST Mass Spectral Library, 2011) и сравнения индексов удерживания (ИУ) соединений, определенного по отношению к времени удерживания *n*-алканов (C₉–C₃₂), а также изучения их масс-спектральной фрагментации с таковыми описанными в литературе [14-16]. Количественное содержание компонентов эфирных масел вычисляли из площадей хроматографических пиков.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В составе эфирного масла из надземной части методом ГХ-МС идентифицировано 74 компонента, что составляет 94.5 % от массы масла (табл. 1). При этом установлено, что эфирное масло *H. acutifolium* является богатым источником терпенов и в ее составе преобладают сесквитерпеновые углеводороды (51.2%) и окисленные сесквитерпены (19.0%), тогда как содержание монотерпенов и окисленных монотерпенов составляет всего 6.4 и 7.6% соответственно (табл.1).

Главными компонентами эфирного масла являются α-элеомол (12.6%), гермакрен В (12.5%), β-кариофиллен (8.4%), 3-метил-2-бутеналь (4.9%), гермакрен D (4.5%), δ-кадинен (3.1%), δ-селинен (3.0%), спатуленол (2.4%), 8-изопропил-5-метил-2-метил-1,2,3,4,4а,5,6,7-октагидронафталин (2.4%), β-эудесмол (1.7%), (Е)-2-Гексеналь (1.5%), лимонен (1.5%), α-эудесмол (1.5%), цитронеллол (1.4%), β-фенхол (1.4%).

Таблица 1. Компонентный состав эфирного масла надземной части *Haplophyllum acutifolium*

Компоненты	ВУ	ИУ	Содержание, %
β-Пинен	2.755	1137	0.3
α-Фелландрен	2.794	1140	0.6
α-Терпинен	2.955	1152	0.1
3-Метил-2-бутеналь	3.169	1169	4.9
Лимонен	3.214	1172	1.5
Сабинен	3.344	1182	0.5
(Е)-2-Гексеналь	3.454	1191	1.5
γ-Терпинен	3.900	1217	0.2
п-Цимен	4.269	1235	0.6
Терпинолен	4.521	1248	0.6
(Z)-3-Гексенол	6.526	1340	0.8
(Е)-2-Гексенол	7.095	1363	0.1
Фурфураль	8.312	1411	0.3
Линалоол	10.951	1508	0.6
Не идентифицировано	11.184	1517	0.2
β-Кариофиллен	12.102	1550	8.4
Аромадендрен	12.212	1567	1.2
Ацетат цитронеллола	12.801	1575	0.1
Не идентифицировано	13.325	1594	2.1
1,4,7-Циклоундекатриен	13.913	1616	1.2
Мента-1,4,8-триен	14.095	1622	0.3
п-Мента-1,8-диен-4-ол	14.411	1634	1.3
α-Муrolен	14.508	1638	0.8
β-Фенхол	14.780	1648	1.4
Гермакрен D	15.026	1657	4.5
α-Аморфен	15.175	1662	0.1
δ-Кадинен	15.265	1665	0.7
Каларен	15.595	1677	1.1
δ-Кадинен	16.300	1703	3.1
Цитронеллол	16.695	1718	1.4

Не идентифицировано	17.374	1744	0.4
Гермакрен В	17.989	1768	12.5
Гексановая кислота	18.409	1784	0.1
2-(4-Метилфенил)пропан-2-ол	18.513	1788	1.3
Бензиловый спирт	18.894	1802	>0.1
α -Иланген	20.479	1865	>0.1
β -Ионон	20.680	1873	>0.1
Аллоармадендрен	21.566	1908	2.5
1,1,6-Триметилтетралин	22.232	1935	0.4
α -Гваен	22.885	1962	0.4
Эремофилен	22.982	1966	>0.1
α -Аморфен	23.461	1986	0.5
δ -Кадинен	23.700	1996	0.2
α -Элемол	24.302	2021	12.6
β -Маалиен	24.451	2028	0.3
γ -Бисаболен	24.574	2033	1.5
Спатуленол	25.111	2056	2.4
δ -Селинен	26.113	2099	3.0
γ -Кадинен	26.243	2105	0.5
Не идентифицировано	26.372	2110	1.2
β -Кадинен	26.527	2117	1.0
Не идентифицировано	26.767	2128	1.1
Карвакрол	26.986	2138	0.6
α -Эудесмол	27.239	2149	1.5
β -Эудесмол	27.336	2153	1.7
1,2,3,5,6,7,8,8а-Октагидро-1-метил-6-метилен-4-(1-метилэтил)нафталин	27.478	2159	2.4
Не идентифицировано	27.789	2173	0.2
(+)-Леден	27.840	2176	0.2
Аристок-1,9-диен	27.996	2182	0.6
Эремофилен	28.332	2197	0.4
Кариофиллен-(II)	28.649	2212	0.5
β -Селинен	29.548	2254	0.2
β -Ватиренен	29.859	2268	0.5
1-Дезоксиацетидиол	30.395	2293	0.9
4-Винилфенол	30.635	2304	>0.1
β -Панасинсен	37.252	2635	1.2
Пальмитиновая кислота	40.875	2833	0.5
Монотерпены			6.4
Окисленные монотерпены			7.6
Сесквитерпеновые углеводороды			51.2
Окисленные сесквитерпены			19.0
Другие			10.1
Всего:			94.5

Примечания: ВУ - время удерживания, ИУ - индекс удерживания, приведены компоненты с содержанием $\geq 0.1\%$ в порядке увеличения времени удерживания

Мажорный компонент эфирного масла α -элеомол является основным компонентом эфирного масла *Maclura pomifera*, которое используется в качестве репеллента от насекомых [17]. α -Элеомол также применяется в парфюмерии, ароматизаторах свечах, мыле, красках и косметических продуктах [18]. Гермакрен В обладает противовоспалительными, антибактериальными, противогрибковыми свойствами и его используют для местного применения на порезы, царапины или раны [19].

Состав эфирного масла *H. acutifolium*, произрастающего в Узбекистане, отличается от состава эфирного масла растения, произрастающего в Иране, что, вероятно обусловлено почвенно-климатическими условиями [11]. Доминирующими компонентами эфирного масла *H.*

KIMYO

acutifolium, произрастающего в Иране, являются α -кадинен (25.1 %), β -цедрен (19.1 %), сабинен (8.1 %), 8, 14-цедреносид (5.5 %) и терпин-4-ол (5.7 %).

ВЫВОДЫ

Методом ГХ-МС изучен химический состав и определены главные компоненты эфирного масла надземной части *H. acutifolium*, произрастающего в Узбекистане. Показано, что эфирное масло изученного растения является богатым источником терпенов и в ее составе преобладают сесквитерпеновые углеводороды и окисленные сесквитерпены. Главными компонентами эфирного масла являются α -элеомол, гермакрен В, β -кариофиллен, 3-метил-2-бутеналь и другие соединения.

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Наманганского государственного университета и бюджетной программы фундаментальных научных исследований АН РУз. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

ЛИТЕРАТУРА

1. Salvo G., Manafzadeh S., Ghahremaninejad F., Tojibaev K., Zeltner L., Conti E. Phylogeny, morphology, and biogeography of *Haplophyllum* (*Rutaceae*), a species-rich genus of the Irano-Turanian floristic region. **Taxon**. 2011. Vol. 60. Pp. 513–527.
2. Растительные ресурсы СССР: Цветковые растения, их химический состав, использование. Семейства *Rutaceae-Elaeagnaceae*. Л. 1988, с.12.
3. Mohammadhosseini M., Venditti A., Frezza C., Serafini M., Bianco A., Mahdavi B. The Genus *Haplophyllum* Juss.: Phytochemistry and Bioactivities – A Review. **Molecules**. 2021. Vol. 26. Pp. 4664–4679.
4. Бессонова И.А. Хинолиновые алкалоиды родов *Dictamnus*, *Haplophyllum*. Итоги исследования алкалоидоносных растений. Ташкент: Фан 1993, с. 62–91.
5. Eshonov M.A., Rasulova Kh.A. Acutinine – A New Quinolin-2-One Alkaloid from *Haplophyllum acutifolium*. **Chem. Nat. Compd.** 2020. Vol. 56. Pp. 509–510.
6. Eshonov M.A., Rasulova Kh.A., Turgunov K.K. et al. New Quinoline Alkaloid Acusine and Crystal Structures of N-Methyl-2-Phenylquinolin-4-one and Pedicine from *Haplophyllum acutifolium*. **Chem. Nat. Compd.** 2020. Vol. 56. Pp. 1102–1105.
7. Razakova D.M., Bessonova I.A., Yunusov S.Y. Components of *Haplophyllum acutifolium*. **Chem. Nat. Compd.** 1986. Vol. 22. Pp. 363–364.
8. Sadikov Y.J., Hojimatov M. Alkaloids of *Haplophyllum acutifolium* (DC) G. Don. Fil. **Plant Resour.** 1988. Vol. 24. Pp. 77–81.
9. Ali M.S., Fatima S., Pervez M.K. Haplotin. A new furanoquinoline from *Haplophyllum acutifolium* (*Rutaceae*). **J. Chem. Soc. Pak.** 2008. Vol. 30. Pp. 775–779.
10. Ali M.S., Pervez M.K., Saleem M., Tareen R.B. Haplophytin A and B: alkaloidal constituents of *Haplophyllum acutifolium*. **Phytochemistry**. 2001. Vol. 57. Pp. 1277–1280.
11. Asili J., Fard M.R., Ahi A., Emami S.A. Chemical composition of the essential oil from aerial parts of *Haplophyllum acutifolium* (DC.) G. Don from Iran. **J. Essent. Oil-Bear. Pl.** 2011. Vol. 14. Pp. 201–207.
12. Varamini P., Doroudchi M., Mohagheghzadeh A., Soltani M., Ghaderi, A. Cytotoxic evaluation of four *Haplophyllum* species with various tumor cell lines. **Pharm. Biol.** 2007. Vol. 45. Pp. 299–302.
13. Staerk D., Kesting J.R., Sairafianpour M., Witt M., Asili J., Emami S.A., Jaroszewski J.W. Accelerated dereplication of crude extracts using HPLC-PDA-MS-SPE-NMR: Quinolinone alkaloids of *Haplophyllum acutifolium*. **Phytochemistry**. 2009. Vol. 70. Pp. 1055–1061.
14. Adams R.P. Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography/Mass Spectrometry, ed. 4.1. Allured Publishing Corporation, Carol Stream, Illinois, 2017, pp. 804.
15. Babushok V.I., Linstrom P.J., Zenkevich I.G.J. Retention Indices for Frequently Reported Compounds of Plant Essential Oils. Phus. **Chem. Ref. Data**. 2011. Vol. 40. №4. 043101.
16. Babushok V.I., Andriamaharavo N.R. Use of large retention index database for filtering of GC–MS false positive identifications of compounds. **Chromatographia**. 2012. Vol. 75. Pp. 685–692.
17. Carroll J. F., Paluch G., Coats J., Kramer M. Elemol and amyris oil repel the ticks *Ixodes scapularis* and *Amblyomma americanum* (Acari: Ixodidae) in laboratory bioassays. **Exp Appl Acarol.** 2010. Vol. Pp.383-392.
18. Bhatia S.P., Letizia C.S., Api A.M. Fragrance material review on elemol. **Food and Chemical Toxicology**. 2008. Vol. 46 (11). Pp. S147-S148.
19. Lipids and essential oils as antimicrobial agents. Ed. H. Thormar. A John Wiley and Sons, Ltd., Publication, 2011, 315 p.