



МАСС СПЕКТРОМЕТРИЯ В ИЗУЧЕНИИ ПРИРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Елмуратова Салтанат Амандуллаевна

Каракалпакский государственный университет имени Бердаха
Магистр химии 2-курса

<https://doi.org/10.5281/zenodo.8017436>

ARTICLE INFO

Qabul qilindi: 01-June 2023 yil

Ma'qullandi: 05-June 2023 yil

Nashr qilindi: 08-June 2023 yil

KEY WORDS

Tamaricaceae, Q-TOF,
полифенолы,
эпигаллокатехин-(4beta->8)-4'-O-
метилгаллокатехин,
галофиты.

ABSTRACT

Работа посвящена изучению вторичных метаболитов растения-галофита Гребенщик Тамариск, произрастающего на территории Республики Каракалпакстан (Узбекистан). Для исследования были использованы кора корней и метод tandemный квадруполь-времяпролетный хромато-масс-спектрометрии. В результате были обнаружены и идентифицированы мономерные фенольные соединения в качестве прекурсоров соединений и 20 базовых (мажорных) пиков соединений. Так, идентифицировано, при R_t 1,724 выявлено 6 соединений. Они идентифицированы как ({6-[2-(3,4-Дигидроксифенил)-4-[2-(3,4-дигидроксифенил)-3,5,7-тригидрокси-3,4-дигидро-2H-1-бензопиран-8-ил]-3,5,7-тригидрокси-3,4-дигидро-2H-1-бензопиран-6-ил]-3,4,5-тригидроксиоксан-2-ил}метокси)сульфоновая кислота, петундин 3-O-(6''-p-кумароил-глюкозид), (1R,6R,13R)-5,13-Бис (3,4-дигидроксифенил)-4,12,14-триоксапентацикло[11.7.1.02,11.03,8.015,20]геникоза-2(11),3(8),9,15,17,19-гексаен-6,9,17,19-тетрол, цианидин 3-O-ксилозил-рутинозид, эпигаллокатехин-(4beta->8)-4'-O-метилгаллокатехин, 3-ферулхинная кислота.

Введение.

Изучение химических веществ с различной биологической активностью представляет широкий интерес и различные дикорастущие и культивируемые растения являются богатым источником новых классов соединений. Среди природных соединений огромный интерес представляют соединения фенольной природы, иногда называемые полифенолами, имеющие в своем строении одно или несколько ароматических колец с различным количеством гидроксильных групп. Такие соединения образуются в результате образования вторичных метаболитов. Для этих веществ показаны в основном

антирадикальная и противовирусная активности (1-6).

Объектом исследования данной работы была кора корней гребенщика (тамарикс), семейства тамариковых, который относится галофитным растениям. В Каракалпакстане имеет название – жынгыл. Ареал гребенщика произрастания очень широк – Средняя Азия, Казахстан, а также различные регионы России и Ближний Восток.

По описанию (7) растение представляет собой кустарник до 7-8 метра, с красноватыми или буровато-серыми ветвями. Листья имеют форму галлов. В публикациях приводятся химический состав. Так в галлах и цветках содержатся флаваноиды, в коре стеблей – кумарины, а также фенольные кислоты не установленной структуры (8-11).

Несколько работ посвящены изучению состава химических соединений коры стеблей (12), листьев (галлов) (13). Для идентификации фенольных соединений в растительном объекте в последние годы хорошо используется жидкостная хроматография в тандеме с масс-спектрометрией.

Материалы и методы.

Приготовление образца

30 грамм высушенной коры корней растения экстрагировали 70% ным водным ацетоном при температуре 55-60°C в течение 30 минут в колбе с обратным холодильником. Полученный экстракт концентрировали под вакуумом для отгонки ацетона. Оставшийся водный остаток центрифугировали при 15000 об.мин.

Анализ LC-ESI-QTOF/MS

Разделение образца производили на хроматографе Agilent 1260 на колонке Thermo Fisher Scientific Hypersil GOLD 1.9 μm HPLC. 1 мл экстракта разводили в 10 мл чистого метанола. Объем вкола 1 мкл. В качестве подвижной фазы использовали раствор 0.1% муравьиной кислоты (раствор А) и ацетонитрил (0.1% муравьиная кислота и 99.9% ацетонитрил) (раствор В). Градиент растворителей: (00 мин: 100% раствора А, 30 мин: 70% раствора А и 30% раствора В, 40 мин: 100% раствор В). Сканирование при 220 нм, 254 нм, 280 нм, 330 нм, 360 нм, 480 нм, 580 нм., запись спектра 190-650 нм.

Масс-спектрометрический анализ производили на приборе Agilent 6200 series TOF/6500 series Q-TOF. Тип ионизации ESI-positive, сканирование масс в диапазоне 50-1700 m/z. Общее время анализа 40 минут.

Сбор масс-данных выполняли в программе Agilent LC-MS-QTOF MassHunter версии В.03.01, для анализа данных программный пакет Mestrenova.

Результаты и обсуждение

Суммарный ионный поток показал (Рисунок №1), что экстракт коры корней растения 10 мажорных соединений (Таблица №1) при Rt 1,724; 10,122; 12,756; 36,162; 37,52; 38,166; 39,26; 40,005; 40,717; 47,525.

Так при Rt 1,724 было выявлено молекулярные ионы, соответствующие 6 соединениям с m/z 1 - 821,1652; 822,1678, 2 - 626,1591; 627,1739; 628,1796; 3 - 561,1382; 562,1404; 563,1462; 564,1493; 4 - 728,2147 5 - 625,1582; 626,1591; 627,1739; 628,1796; 6 - 369,1184; 370,1221;

Сравнение данных с известными библиотеками [] представлены в таблице №2.

Таблица №1. Площадь пиков и времена удерживания экстракта коры корней растения Тамарикс

Peak	Start	RT	End	Height	Area	Area %
1	1,508	1,724	3,214	114222549	2932441824	100
2	9,791	10,122	11,083	22112621,24	477855741,1	16,3
3	12,458	12,756	13,899	51188688,01	1146409026	39,09
4	35,516	36,162	37,04	10949741,03	469136976,3	16
5	37,04	37,52	38,001	15596336,46	449537679,6	15,33
6	38,001	38,166	38,481	11430550,32	240411086	8,2
7	39,011	39,26	39,856	26772047,51	802083989,1	27,35
8	39,856	40,005	40,336	14703163,79	326077305,6	11,12
9	40,336	40,717	42,059	11577940,59	768902817,3	26,22
10	47,427	47,525	48,084	9240553,63	184553282,1	6,29

Таблица №2. Идентифицированные соединения из коры корней тамарикса

№	Название	Rt	Масса	Формула	Разница (ppm)	m/z	Ион
1	({6-[2-(3,4-Дигидроксифенил)-4-[2-(3,4-дигидроксифенил)-3,5,7-тригидрокси-3,4-дигидро-2Н-1-бензопиран-8-ил]-3,5,7-тригидрокси-3,4-дигидро-2Н-1-бензопиран-6-ил]-3,4,5-тригидроксиоксан-2-ил}метокси)сульфоновая кислота	1,724	820,15776	C ₃₆ H ₃₆ O ₂ O _S	6,94	821,1652	(M+H) ⁺
						822,1678	(M+H) ⁺
2	петунидин 3-О-(6''-р-кумароил-глюкозид)	1,724	625,15684	C ₃₁ H ₂₉ O ₁₄	1,77	626,1591	(M+H) ⁺
						627,1739	(M+H) ⁺
						628,1796	(M+H) ⁺
3	(1R,6R,13R)-5,13-Бис (3,4-дигидроксифенил)-4,12,14-триоксапентацикло [11.7.1.02,11.03,8.015,20]геникоза-2(11),3(8),9,15,17,19-	1,724	560,13104	C ₃₀ H ₂₄ O ₁₁	-1,47	561,1382	(M+H) ⁺
						562,1404	(M+H) ⁺
						563,1462	(M+H) ⁺

	гексаен-6,9,17,19-тетрол					564,14 93	(M+H) ⁺
4	цианидин 3-О-ксилозил- рутинозид	1,72 4	727,207 41	C ₃₂ H ₃₉ O ₁₉	-1,58	728,21 47	(M+H) ⁺
5	эпигаллокатехин-(4β- >8)-4'-О- метилгаллокатехин	1,72 4	624,152 07	C ₃₁ H ₂₈ O ₁₄	6,67	625,15 82	(M+H) ⁺
						626,15 91	(M+H) ⁺
						627,17 39	(M+H) ⁺
						628,17 96	(M+H) ⁺
6	3-ферулхинная кислота	1,72 4	368,111 12	C ₁₇ H ₂₀ O ₉	1,05	369,11 84	(M+H) ⁺
						370,12 21	(M+H) ⁺

Выводы

Идентификация выявленных веществ при Rt 1,724 показала, что вещества относятся к группам антоцианов, флавоноловых гликозидов. Предварительно идентифицировано 6 соединений на основе сравнения их масс-спектрометрических данных, полученных в положительных условиях ионизации с библиотечными данными.

References:

1. Al-Aboudi, A., Kana'an, B.M., Zarga, M.A., Bano, S., Atia-tul-Wahab, Javed, K., Choudhary, M.I., Fungal biotransformation of diuretic and antihypertensive drug spironolactone with *Gibberella fujikuroi*, *Curvularia lunata*, *Fusarium lini*, and *Aspergillus alliaceus*, // *Steroids*. - 2017.-№ 181.- P. 170-176
2. Baydoun, E., Atia tul, W., Iqbal, S., Smith, C., Choudhary, M.I., Biotransformation of drospirenone, a contraceptive drug, with *Cunninghamella elegans*. // *Steroids*. - 2017.-№ 126.- P. 30-34
3. Dimitrios, B 2006, Sources of natural phenolic antioxidants. *Trends in Food Science and Technology*, 17(9), 505–512.
4. Fu, L, Xu, B T, Xu, X R, Qin, X S, Gan, R Y, and Li, H B 2010, Antioxidant capacities and total phenolic contents of 56 Wild Fruits from South China. *Molecules*, 15(12), 8602–8617.
5. Galleano, M, Verstraeten, S V, Oteiza, P I, and Fraga, C G 2010, Antioxidant actions of flavonoids: Thermodynamic and kinetic analysis. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 501(1), 23–30.
6. Gharekhani, M, Ghorbani, M, and Rasoulnejad, N 2012, Microwave-assisted extraction of phenolic and flavonoid compounds from *Eucalyptus camaldulensis* Dehn leaves as compared with ultrasound-assisted extraction. *Latin American Applied Research*. 42, 305–310.
7. .Qaiser M., Iran. The genus *tamarix* (tamaricaceae) in pakistan // *Journ. Bot.* - 1983.-№ 2.- P. 21-68.
8. Rice-Evans, C A, Miller, N J, and Paganga, G 1996, Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids. *Free Radical Biology and Medicine*, 20(7), 933–956.

9. Stanner,S, Hughes,J, Kelly,C, and Buttriss,J 2004, A review of the epidemiological evidence for the “antioxidant hypothesis.” Public Health Nutrition, 7(03).
10. S.G.Sherimbetov, U.P. Praton, R.S. Mukhamedov Classification of plants in the south drying bottom of the Aral Sea, Вестник СПбГУ. Сер.3, 2015, Вып.4
11. S.Dawood et al HPLC-UV Analysis and Antioxidant Activities of Phenolic Compounds from Bark of Tamarix articulata vahl Shrubs Grown in Mosul Province 2021 IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. 761
12. Venturella G., B. Baum, G. Mandracchia, The genus Tamarix (Tamaricaceae) in Sicily: first contribution// Fl. Medit. 17 (2007) 25-46
13. Y.S. Ikhsanov Chemical compositional analysis of the tamarix hispida aerial part extract obtained in ethanol solutions of different concentration” // Journal of Applied Engineering Science. - 2018.-№ 16.- P. 233-241

