

АДСОРБЦИОННАЯ ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ Н-ГЕКСАНОВОГО ЭЛЮАТА
ЭТАНОЛЬНОГО ЭКСТРАКТА ЗЕЛЁНОГО ГРЕЦКОГО ОРЕХА И ЕГО ЛИСТЬЕВ
(*JUGLAS REGIA L.*, СЕМЕЙСТВО ОРЕХОВЫЕ – *JUGLANDACEAE*)
(Сообщение I)

В.В. ПЛАТОНОВ*, А.А. ХАДАРЦЕВ**, М.В. ВОЛОЧАЕВА***, Ф.С. ДАТИЕВА****, И.В. ДУНАЕВА**

*ООО «Террапромвест», ул. Перекопская, д. 5б, г. Тула, 300045, Россия

**Медицинский институт, Тульский государственный университет,
ул. Болдина, д. 128, г. Тула, 300012, Россия

***ФГБУ Национальный медицинский исследовательский центр акушерства, гинекологии и
перинатологии им. В.И. Кулакова, ул. Опарина, д.4, г. Москва, 117513, Россия

****ИМБИ Владикавказского научного центра РАН,
ул. Пушкинская, д. 47, г. Владикавказ, респ. Северная Осетия-Алания, 362025, Россия

Аннотация. Цель исследования – выполнить разделение этанольного экстракта из зелёных грецких орехов и их листьев методом адсорбционной жидкостной колоночной хроматографии на кремнеземе, с получением н-гексанового, толуольного, хлороформного, ацетонового и этанольного элюатов, определить их выход (масс. % от экстракта), выполнить хромато-масс-спектрометрию н-гексанового элюата, установить количественное содержание инфицированных соединений, получить их масс-спектры и структурные формулы, рассчитать структурно-групповой состав н-гексанового элюата. **Материалы и методы исследования.** Исходным сырьем являются зелёные грецкие орехи и их листья, собранные до 24 июня. Согласно литературным данным данное сырье имеет следующие показатели химического состава и фармакологического действия. Зелёные грецкие орехи и листья, собранные до 24 июня, пропускают через мясорубку, помещают в стеклянную посуду, смешивают с этанолом с массовой долей 95%, последнюю помещают в темное прохладное место на 12 месяцев, при этом периодически встряхивают, получая этанольный экстракт, который в конце экстракции отфильтровывают и изучают химический состав хромато-масс-спектрометрией, ИК-Фурье спектрометрией, рентгено-флуоресцентной спектроскопией. **Результаты и их обсуждение.** Приведены результаты хромато-масс-спектрометрии н-гексанового элюата продукта адсорбционной жидкостной хроматографии на кремнеземе этанольного экстракта зелёных грецких орехов и их листьев. В элюате идентифицировано 107 индивидуальных соединений, для которых определено их количественное содержание, получены масс-спектры и структурные формулы, рассчитан структурно-групповой состав элюата. Его основу составляют сложные эфиры (60,11) и углеводороды (33,35) (масс. % от элюата). Также обнаружены стерины (2,85), карбоновые кислоты (1,92) и спирты (0,76), (масс. % от элюата): альдегиды, кетоны и фенолы представлены по одному соединению. Особенностью сложных эфиров является участие в их образовании предельных, ароматических моно- и дикарбоновых кислот, а также сульфокислот, отдельные из которых замещены фтором (*Pentafluoropropionic acid, clodecyl ester, Hexatiakontyl pentafluoropropionat, Eicosil heptafluorobural*). Углеводороды ($C_{15}-C_{60}$) в качестве заместителей содержат хлор и бром (*Hexadecan, 1-chloro, Octatriacontan, 1,38-dibrom, Tetrapentacontan, 1,54-dibrom, Triacontan*). Хлор, бром и фторзамещенные представители углеводородов, карбоновых кислот, а также стероидные соединения, производные бензотриазола, меркаптобензола, по-видимому, будут определяющими в формировании направленности фармакологического действия н-гексанового элюата этанольного экстракта – зелёных грецких орехов и их листьев. **Заключение.** Впервые для детализации особенностей химического состава этанольного экстракта грецкого ореха+листьев использована колоночная адсорбционная жидкостная хроматография, позволившая получить ряд узких по составу элюатов.

Ключевые слова: зелёный грецкий орех, листья грецкого ореха, этанольный экстракт, жидкостная колоночная адсорбционная хроматография, н-гексановый элюат, хромато-масс-спектрометрия.

ADSORPTION LIQUID CHROMATOGRAPHY OF N-HEXANE ELUATE OF ETHANOL EXTRACT OF GREEN WALNUT AND ITS LEAVES (*JUGLAS REGIA L.*, NUT FAMILY - *JUGLANDACEAE*)
(Report I)

V.V. PLATONOV*, A.A. KHADARTSEV**, M.V. VOLOCHAEVA***, F.S. DATIEVA****, I.V. DUNAEVA**

* LLC "Terraprominvest", Perekopskaya Str., 5b, Tula, 300045, Russia

* Medical Institute, Tula State University, Boldin Str., 128, Tula, 300012, Russia

** FSBI "National Medical Research Center for Obstetrics, Gynecology and Perinatology named after V.I. Kulakov", Oparin Str., 4, Moscow, 117513, Russia

*** IMBI of the Vladikavkaz Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Pushkinskaya Str., 47, Vladikavkaz, Rep. North Ossetia-Alania, 362025, Russia

Abstract. *The research purpose* was to separate the ethanol extract from green walnuts and their leaves by the method of adsorption liquid column chromatography on silica, to obtain n-hexane, toluene, chloroform, acetone and ethanol eluates, to determine their yield (wt.% of the extract), to perform chromatography - mass spectrometry of the n-hexane eluate, to establish the quantitative content of infected compounds, to obtain their mass spectra and structural formulas, to calculate the structure-group composition of the n-hexane eluate. **Materials and research methods.** The raw material is green walnuts and their leaves, harvested before 24 June. According to the literature, this raw material has the following indicators of chemical composition and pharmacological action. Green walnuts and leaves, harvested before June 24, are passed through a meat grinder, placed in a glass dish, mixed with ethanol with a mass fraction of 95%. The latter it is placed in a dark cool place for 12 months. At the same time, it is periodically shaken to obtain an ethanol extract. At the end of the extraction, the extract is filtered and its chemical composition is studied by gas chromatography-mass spectrometry, FTIR spectrometry, X-ray fluorescence spectroscopy. **Results and its discussion.** The results of gas chromatography-mass spectrometry of n-hexane eluate of the product of adsorption liquid chromatography on silica of ethanol extract of green walnuts and their leaves are presented. In the eluate, 107 individual compounds were identified, for which their quantitative content was determined. The mass spectra and structural formulas were obtained, and the structure-group composition of the eluate was calculated. It is based on esters (60.11) and hydrocarbons (33.35) (wt% of the eluate). Also it was found sterols (2.85), carboxylic acids (1.92) and alcohols (0.76), (wt.% of the eluate): aldehydes, ketones and phenols by one compound. A feature of esters is the participation in their formation of saturated, aromatic mono- and dicarboxylic acids, as well as sulfonic acids, some of which are substituted by fluorine (*Pentafluoropropionic acid, clodecyl ester, Hexatiakontyl pentafluoropropionat, Eicosil heptafluorobural*). Hydrocarbons ($C_{15}-C_{60}$) contain chlorine and bromine as substituents (*Hexadecan, 1-chloro, Octatriacontan, 1,38-dibrom, Tetrapentacontan, 1,54-dibrom, Triacontan*). Chlorine, bromine and fluorine-substituted representatives of hydrocarbons, carboxylic acids, as well as steroid compounds, derivatives of benzthiazole, mercaptobenzene, will apparently be decisive in the formation of the direction of the pharmacological action of the n-hexane eluate of ethanol extract - green walnuts and their leaves. **Conclusion.** For the first time to detail the features of the chemical composition of ethanol extract of walnut + leaves, column adsorption liquid chromatography was used, which made it possible to obtain a number of eluates narrow in composition.

Keywords: green walnut, walnut leaves, ethanol extract, liquid column adsorption chromatography, n-hexane eluate, gas chromatography-mass spectrometry.

Цель исследования – выполнить разделение этанольного экстракта из зелёных грецких орехов и их листьев методом адсорбционной жидкостной колоночной хроматографии на кремнеземе, с получением н-гексанового, толуольного, хлороформного, ацетонового и этанольного элюатов, определить их выход (масс. % от экстракта), выполнить хромато-масс-спектрометрию н-гексанового элюата, установить количественное содержание инфицированных соединений, получить их масс-спектры и структурные формулы, рассчитать структурно-групповой состав н-гексанового элюата, что в целом расширит наше познание в вопросе особенностей химического состава органического вещества зелёных грецких орехов+листьев, выбрать новые направления фармакологического действия, именно данного элюата.

Введение. В зелёных орехах обнаружены витамины C_1 , B_1 , B_2 , PP , каротин, хиноны, в зрелых – ситостерины, витамины C_1 , B_1 , B_2 , PP , каротин, дубильные вещества, хиноны и жирное масло, содержащее линолевою, линоленовую, пальмитиновую и другие органические кислоты, а также клетчатка, соли Fe , Co . Скорлупа обогащена фенолкарбоновыми кислотами, дубильными веществами, кумаринами, пелликула (тонкая бурая кожа, покрывающая плод) – стероиды, фенолкарбоновые кислоты, дубильные вещества и кумарины.

Листья грецкого ореха имеют в своём составе эфирное масло, содержащее α -пинен, β -пинен, лимонен, камфен, борнилацетат, хамазулен и другие терпены; также обнаружены алкалоиды. Главную лечебную ценность листьев составляет исключительно большое количество каротина, т.е. провитамина A ,

витамины *B*₁, дубильные вещества и красящее вещество юглон, обладающее бактерицидным действием, флавоноиды, гликозиды. Полифенольное вещество нафтохиноновой группы – юглон проявляет также выраженную противоопухолевую активность, что характерно и для алкалоида югландина [1, 3, 10].

Листья грецкого ореха, благодаря большому количеству содержащихся в них дубильных веществ, используются при воспалительных заболеваниях кожи и слизистых оболочек (кишечник, желудок, полость рта и горла, глаз). Но больше всего листья грецкого ореха подходят для лечения различных кожных заболеваний (экзема, угревая сыпь, обморожение; особенно хорошо помогают для снижения уровня сахара в крови при диабете, регулирования менструального цикла).

Настой незрелых плодов и листьев рекомендуют в виде ванн для детей при золотухе, лишае, высыпаниях на коже, экссудативной диатезе, сухой и влажной экземе, нейродермите, воспалении лимфатических желез, туберкулезе, как неспецифическое средство при лечении туберкулеза кожи, хронической эпидермофитии, а также атрептококковых и стафилококковых заболеваний кожи и слизистых оболочек. Ещё Гиппократ использовал зелёные грецкие орехи для изгнания глистов. В народной медицине Средней и Южной Америки, Ирана, Средней Азии и Кавказа и поныне незрелые плоды используют против аскарид и солитёра.

Мазь из листьев грецкого ореха и оливкового масла применяется для лечения труднозаживляющихся язв, рака кожи, ожогов, фиброза кистозных образований и узлов молочной железы, щитовидной железы, мастопатии и аденомы груди, ревматизма, злокачественных опухолей (мазь на основе спиртовой настойки). В медицине ряда стран Европы и Азии XV века в лечении раковых заболеваний используются зелёные грецкие орехи, настоянные на очищенном керосине. Изучался химический состав грецкого ореха, листьев, околоплодников, ядер. Листья также содержат гидроциннамическую, кофейную, хлорогеновую, ферулическую, *p*-кумарическую, синаптическую кислоты, мегастигманные, тетралонные, фенилпропаноидные, неолignanнские и юглонные гликозиды, производные мегастигманнских гликозидов (югланозиды *A-K*) и производные тетралонных гликозидов (югланозиды *J-O*). Эфирное масло листьев орехов содержит эвгенол (27,5%), метил салицилат (16,2%), сесквитерпены – гермакрен *D* (21,4%) и (*E*) – бета-фарнезен (8,2%), α -пинен (15,1%), β -пинен (30,5%), β -кариофиллен (15,5%), лимонен (3,6%). Ядра содержат до 75% жирного масла, до 6000 мг% аминокислот, витамин *E*, β -каротин, витамин *C*, соли *K*, *Ca*, *Mg*, *S*, *P*. Сочетание компонентов грецкого ореха и нефтяных производных обеспечивают хорошую проницаемость через кожу, слизистые оболочки и клеточные мембраны; препарат повышает антиоксидантную защиту клеток и тканей организма нормальных (не опухолевых) тканей от токсических воздействий (эндотоксинов, химиотерапевтического и радиационного); восстанавливает нормальную циркуляцию лимфы, снимает отёки, обусловленные лимфостазом; обладает выраженным противовоспалительными, иммуномодулирующими свойствами, предотвращает кровоизлияния, в том числе и при онкологических заболеваниях на фоне проводимой химио- и лучевой терапии [9].

Материалы и методы исследования. Исходным сырьем являются зелёные грецкие орехи и их листья, собранные до 24 июня. Согласно литературным данным данное сырьё имеет следующие показатели химического состава и фармакологического действия [2, 4-6, 8, 9].

Зелёные грецкие орехи и листья, собранные до 24 июня, пропускают через мясорубку, помещают в стеклянную посуду, смешивают с этанолом с массовой долей 95%, последнюю помещают в темное прохладное место на 12 месяцев, при этом периодически встряхивают, получая этанольный экстракт, который в конце экстракции отфильтровывают и изучают химический состав хромато-масс-спектрометрией, ИК-Фурье спектрометрией, рентгено-флуоресцентной спектроскопией.

Перечисленные методы анализа указали на весьма сложный химический состав этанольного экстракта, в котором было идентифицировано 67 индивидуальных соединений: стерины, углеводороды, при значительном содержании терпенов, производных циклогексана, декалина, бициклических структур; сложные эфиры и карбоновые кислоты. В незначительном количестве обнаружены фуран и пиран-производные, спирты, кремний, азот- и серосодержащие соединения, фенолы и кетоны; практически не обнаружены гликозиды и альдегиды.

Приняв во внимание сложный качественный состав этанольного экстракта, с целью из детализации особенностей вещественного состава органической массы исходного сырья и углубления наших знаний в данном вопросе было принято решение разделить этанольный экстракт на ряд узких фракций (элюатов) с использованием колоночной адсорбционной жидкостной хроматографии на кремнеземе, колонка стеклянная длиной 150 см, диаметр 15 мм. Этанольный экстракт наносился сверху сорбента, а затем через колонку медленно (1 капля/мин.) пропускали растворители в следующей последовательности: *n*-гексан, толуол, хлороформ, ацетон и этанол. Каждый элюат при достижении коэффициента преломления используемого растворителя, значения равного исходному, освобождался от растворителя в вакуумном роторном испарителе, взвешивался с определением выхода элюата (масс. % от экстракта) и подробно исследовался методами указанными выше.

В настоящем сообщении приведены результаты изучения особенностей химического состава *n*-гексанового элюата. Условия хромато-масс-спектрометрии следующие: хромато-масс-спектрометрия

осуществлялась с использованием газового хроматографа GC-2010, соединенного с тройным квадрупольным масс-спектрометром GCMS-TQ-8030 под управлением программного обеспечения (ПО) GCMS Solution 4.11 [7].

Результаты и их обсуждение. Хроматограмма н-гексанового элюата этанольного экстракта приведена на рис. 1.

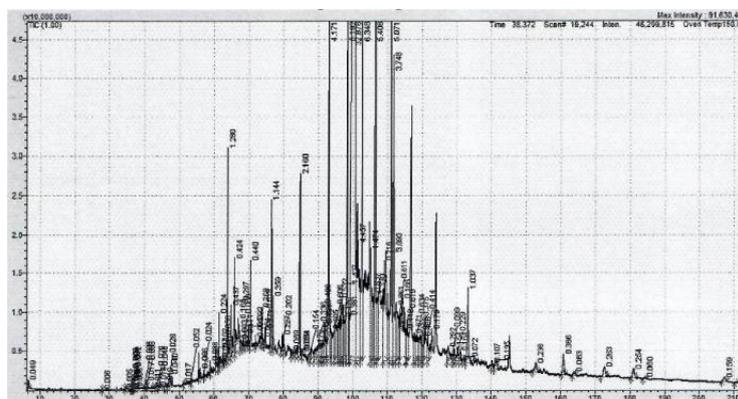


Рис. 1. Хроматограмма

Таблица 1

Список соединений

№	Retention time	Area %	Compound Name
1	6.589	0.05	Ethylbenzene
2	27.993	0.01	2-Methoxy-4-vinylphenol
3	34.463	0.01	Succinic acid, octyl tridec-2-ynyl ester
4	36.087	0.01	Hexadecane, 1-chloro-
5	36.223	0.01	Ethanone, 1-(5,6,7,8-tetrahydro-2,8,8-trimethyl-4H-cyclohepta[b]furan-5-yl)-
6	36.509	0.01	6,8-Dioxapentadecane
7	36.772	0.01	2-[5-(1-Hydroxy-1-methylethyl)-2,2-dimethyl[1,3]dioxolan-4-yl]propan-2-ol
8	37.034	0.01	N-(2-Methoxypropionyl)-4,N-dimethylbenzenesulfonamide
9	37.288	0.01	Propanol, [(butoxymethylethoxy)methylethoxy]-
10	40.089	0.01	Diethyl Phthalate
11	40.683	0.02	Heptacosane
12	40.829	0.01	Benzothiazole, 2-(methylthio)-
13	42.395	0.01	Retinal
14	43.470	0.02	Heptadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-
15	44.108	0.01	1,1,6-trimethyl-3-methylene-2-(3,6,9,13-tetramethyl-6-ethenyl-10,14-dimethylene-pentadec-4-enyl)cyclohexane
16	44.564	0.05	Octane, 1,1'-oxybis-
17	45.878	0.01	1-Heptafluorobutyryloxydecane
18	46.778	0.03	3-Isopropyl-2-methoxy-5-methylbenzoic acid
19	47.476	0.04	Hexadecane
20	51.274	0.02	Cholest-22-ene-21-ol, 3,5-dehydro-6-methoxy-, pivalate
21	53.660	0.05	Phenanthrene
22	55.996	0.09	Heptadecane, 2,3-dimethyl-
23	57.161	0.02	Ethyl iso-allocholate
24	58.988	0.04	Phthalic acid, heptyl tridec-2-yn-1-yl ester
25	60.455	0.10	Cyclotetradecane
26	61.356	0.22	Tetracosane
27	61.715	0.03	1H-Cyclopropa[1]phenanthrene, 1a,9b-dihydro-
28	62.591	0.06	Hexadecanoic acid, methyl ester
29	63.255	0.04	2-Dodecen-1-yl(-)succinic anhydride
30	63.906	1.28	Benzoic acid, 4-formyl-
31	64.918	0.44	n-Hexadecanoic acid
32	65.689	0.30	2-Mercaptobenzothiazole
33	65.957	0.42	Octacosane
34	66.931	0.17	Cyclic octaatomic sulfur
35	67.427	0.06	Phenanthrene, 2,5-dimethyl-
36	68.337	0.07	Adipic acid, 2-decyl isobutyl ester
37	69.012	0.11	Dodecane, 2,6,10-trimethyl-

38	69.770	0.09	1-Hexadecanol
39	70.488	0.44	Heptadecane, 2,6,10,15-tetramethyl-
40	71.881	0.08	Triacitanoic acid, methyl ester
41	73.616	0.26	n-Propyl 9,12-octadecadienoate
42	73.955	0.06	9,12,15-Octadecatrien-1-ol, (Z,Z,Z)-
43	74.282	0.02	cis-9-Hexadecenal
44	74.666	0.17	Octadecanoic acid
45	76.471	1.14	Heneicosane
46	77.032	0.36	Heptadecyl acetate
47	79.646	0.23	1,2-Benzenedicarboxylic acid, butyl decyl ester
48	80.032	0.20	Tributyl acetylacrylate
49	82.352	0.07	6,7-Dibromo-Z-11-tetradecene-1-ol acetate
50	83.571	0.08	Octadecanoic acid, propyl ester
51	84.747	2.16	Hexacosane
52	85.316	0.06	Sulfurous acid, octadecyl 2-propyl ester
53	87.863	0.15	Octatriacontane, 1,38-dibromo-
54	89.095	0.18	17-Pentatriacontene
55	90.183	0.34	Tridecanol, 2-ethyl-2-methyl-
56	90.827	0.36	Sulfurous acid, 2-propyl tetradecyl ester
57	91.405	0.41	Cyclohexane, (1,3-dimethylbutyl)-
58	91.866	0.49	Hexanedioic acid, mono(2-ethylhexyl)ester
59	93.088	4.17	Eicosane
60	93.667	0.41	Eicosyl heptafluorobutyrate
61	94.833	0.61	Sulfurous acid, 2-ethylhexyl hexadecyl ester
62	95.633	0.30	Oxalic acid, octadecyl propyl ester
63	96.378	0.53	2-methyloctacosane
64	97.005	1.43	Bis(2-ethylhexyl) phthalate
65	97.378	0.48	Cyclohexane, (1-methylpropyl)-
66	98.444	5.19	Methoxyacetic acid, 4-hexadecyl ester
67	98.957	0.38	Pentafluoropropionic acid, dodecyl ester
68	99.979	32.82	Di-n-octyl phthalate
69	101.505	4.46	Octadecane, 3-methyl-
70	102.691	6.35	6-Tetradecanesulfonic acid, butyl ester
71	105.175	1.47	Nonacosane
72	105.613	0.84	Disparlure
73	106.479	5.41	Dotriacontane
74	107.213	1.33	Phthalic acid, cyclohexylmethyl octyl ester
75	109.099	0.22	Pentacosane
76	109.539	3.69	Bis(tridecyl) phthalate
77	111.114	5.07	2-methylhexacosane
78	111.804	3.75	Didecyl phthalate
79	112.547	0.86	Ethanol, 2-(hexadecyloxy)-
80	113.514	0.61	Methoxyacetic acid, 2-tetradecyl ester
81	114.337	0.17	Triacontane
82	115.307	0.44	17.alpha.,21.beta.-28,30-Bisnorhopane
83	115.804	0.62	Cyclopentane, undecyl-
84	117.805	0.67	2,4,7-Trioxabicyclo[4.4.0]9-decene, 8-[4-(4-pentylcyclohexyl)cyclohexyloxy]-3-phenyl-
85	118.629	0.63	Hexatriacontyl pentafluoropropionate
86	119.494	0.70	2-methyltetracosane
87	119.883	0.38	Tetrapentacontane, 1,54-dibromo-
88	120.483	0.41	Hexacontane
89	121.693	0.41	Heneicosane, 11-(1-ethylpropyl)-
90	122.912	0.18	1-Heptatriacontanol
91	127.565	0.29	Cholest-5-en-3-ol (3.beta.)-, propanoate
92	128.760	0.10	Octadecane, 3-ethyl-5-(2-ethylbutyl)-
93	129.362	0.15	Hexatriacontane
94	130.374	0.23	Triacontane, 1-bromo-
95	131.105	0.16	A'-Neogammacer-22(29)-ene
96	132.114	0.07	Octacosanol
97	133.330	1.04	Pentatriacontane
98	140.270	0.11	Tritetracontane
99	141.427	0.20	7,8-Epoxylanostan-11-ol, 3-acetoxy-
100	152.852	0.24	.beta.-Sitosterol
101	160.889	0.37	Tetratetracontane
102	163.932	0.08	9,19-Cyclolanostan-3-ol, acetate, (3.beta.)-
103	172.680	0.26	Stigmast-4-en-3-one
104	181.059	0.25	Pentadecane, 8-hexyl-
105	184.329	0.06	Heptasiloxane, hexadecamethyl-
106	207.385	0.16	Tetrapentacontane
107	211.001	0.03	Tetracosamethyl-cyclododecasiloxane

Перечень идентифицированных соединений, их количественное содержание даны в табл. 1, которая была использована для расчета структурно-группового состава н-гексанового элюата. Масс-спектры и структурные формулы соединений – рис. 2.

В н-гексановом элюате было идентифицировано 107 индивидуальных соединений, для которых определено их количественное содержание, получены масс-спектры и структурные формулы, рассчитан структурно-групповой состав.

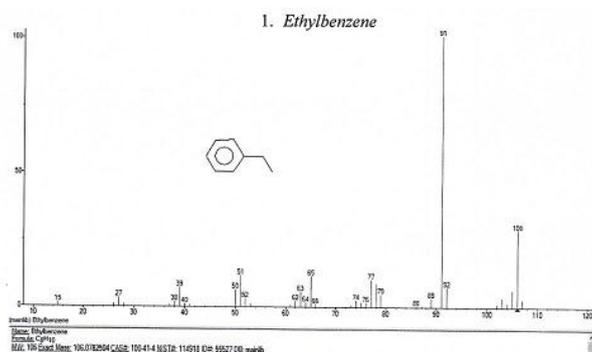
Особенностью н-гексанового элюата является доминирование в его составе сложных эфиров, содержание которых составляет – 60,11 (масс. % от элюата), а также углеводов – 33,35 (масс. % от элюата). В образовании сложных эфиров велика доля фталевой кислоты: *Diethyl phthalan; Phthalic acid, heptyl tridec-z-yn-1-yl ester, Di-n-octil phthalat, Didecyl phthalat, Bis (tridecyl) phthalat Phthalic acid cyclohexylmethyl octyl ester*, на эфиры которой приходится ~ 75,0 (масс. % от суммы эфиров). Также существенна доля эфиров серной кислоты: *Sulfurous acid, octadecyl-2-propyl ester. Sulfurous acid, Z-propyl tetradecyl ester, Sulfurous acid, 2-ethylhexyl hexadecyl ester, -b-Tetradecanesulfonic acid, butyl ester* – 16,2 (масс. % от эфиров); присутствуют фрагменты кислот (*Pentafluoropropionic acid, dodecyl ester*) и спиртов (*6,7-dibromo-Z-11-tetradecene-1-ol, Eicosyl heptafluorobutyrate, Hexatriocontil pentafluoropropionat*). Кроме того, идентифицированы эфиры адипиновой, 1,2-бензолдикарбоновой кислоты, щавелевой, ряда предельных карбоновых кислот.

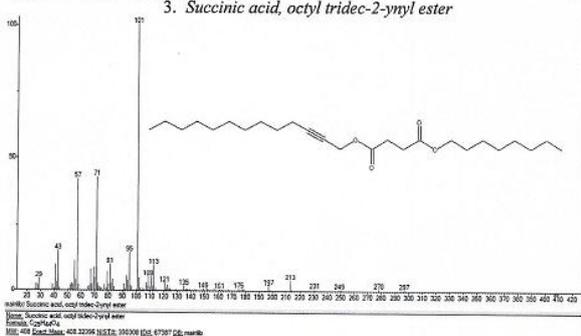
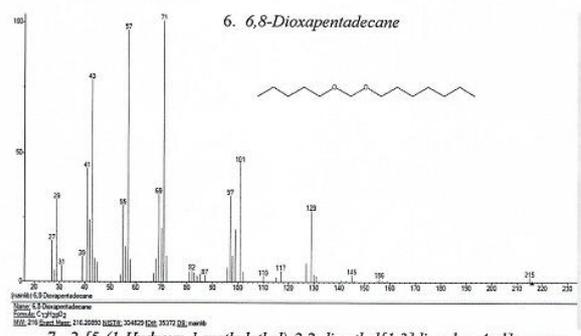
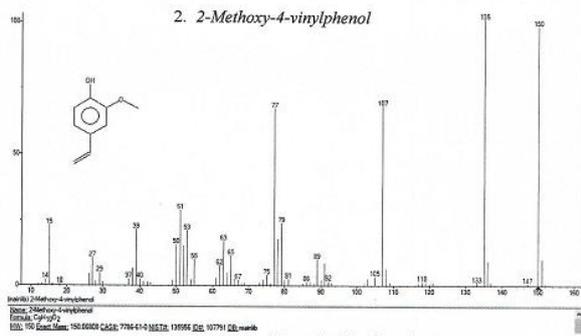
Замещенность соединений бромом и фтором является характерной особенностью сложных эфиров в сравнении с другими классами соединений (углеводородов, стероидов, спиртов, карбоновых кислот). В составе углеводов доминируют н-алканы от C_{15} до C_{60} *2,6,10-trimethyl Dodecan→Hexacontan*), на который приходится – 92,3 (масс. % от суммы углеводов); присутствуют арены типа: *Ethybenzen, Phenanthren, 1H-Cyclopropa[L]phenantren, 1a, 9b-dihydro, 2,5-dimethyl phenanthren*, циклоалканы; как и в случае сложных эфиров идентифицированы хлор-, бром- и фторзамещенные углеводороды. Содержание стероидов составляет – 2,85 (масс. % от элюата), среди которых существенно содержание: *Disparlure (29,52); 17.α., 21.β – 28,30 – Bismorgopan (15,00), Stigmast-4-en-3-one (9,12); β-Sitosterol-(8,42), Cholest-5-en-3-ol(3.β.)-propanoat(10,20), 7,8-Epoxy lanostan-11-ol, 3-acetoxу-(7,00)*, (масс. % от суммы стероидов), соответственно. В составе карбоновых кислот присутствуют: *Benzoic acid, 4-formyl (66,7)* (масс. % от суммы кислот), *Hexadecanoic, Octadecanoic* и *3-Isopropyl-2-methoxy-5-methyl benzoic acid*.

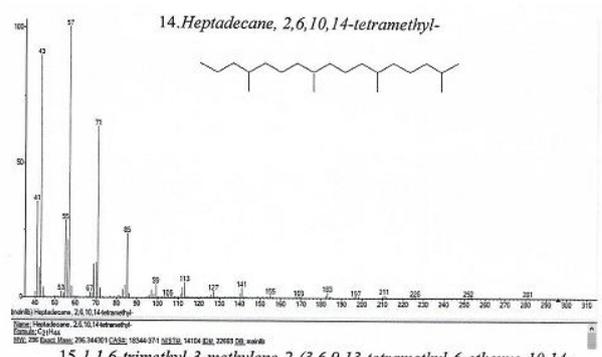
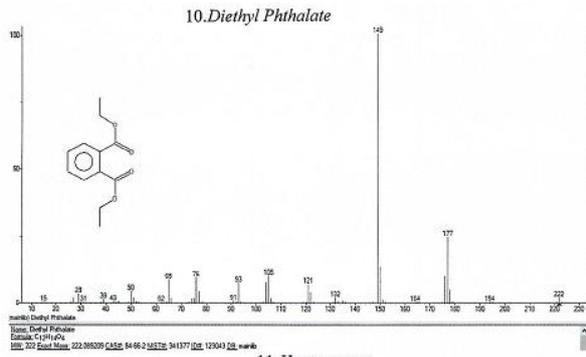
Альдегиды, кетоны и фенолы представлены по одному соединению: *cis-9-Hexadecenal, Ethanone, 1-(5,6,7,8-tetrahydro-2,8,8-trimethyl-4H-cyclohepta[6]furan-5-yl); 2-methoxy-4-vinylphenol*. В образовании спиртов участвовали как предельные: *1-Hexadecanol, Tridecanol-Z-ethyl-Z-methyl, 1-Heptatriacontrol, Octacosanol* (от C_{16} до C_{37}), так и непредельный углеводород, имеющий в цепи три двойные связи – *9,12,15-Octaolecatrien-1-ol(ZZZ)-C₁₈*.

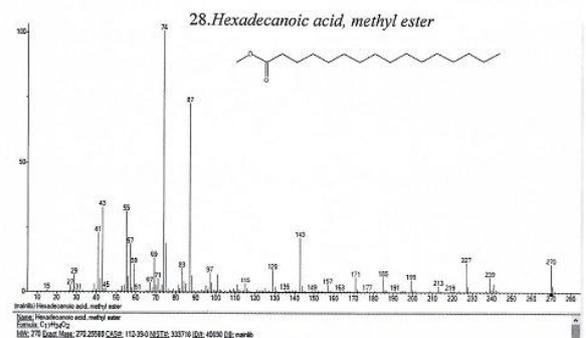
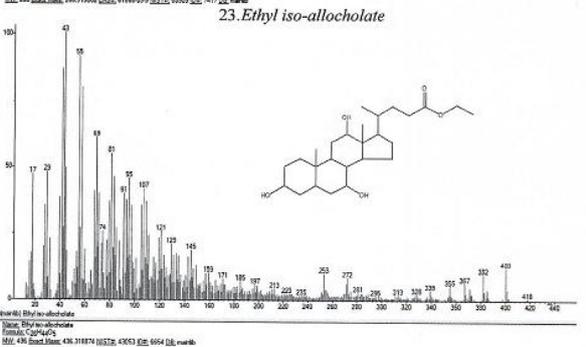
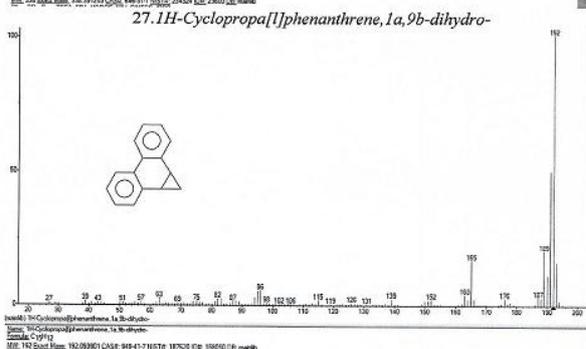
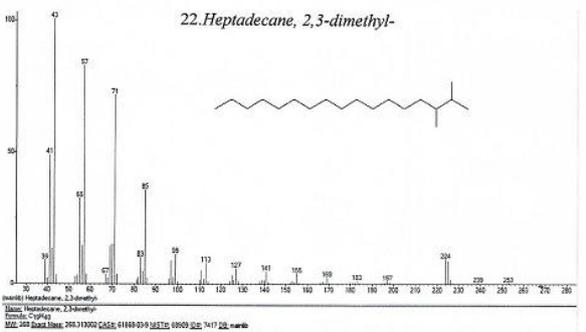
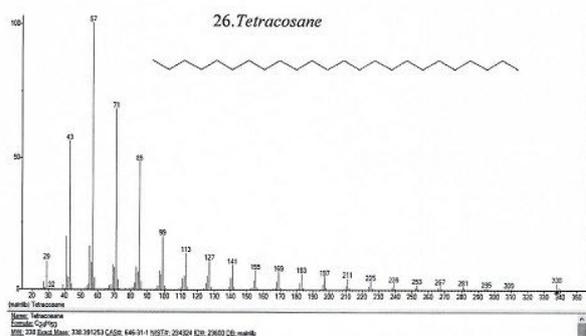
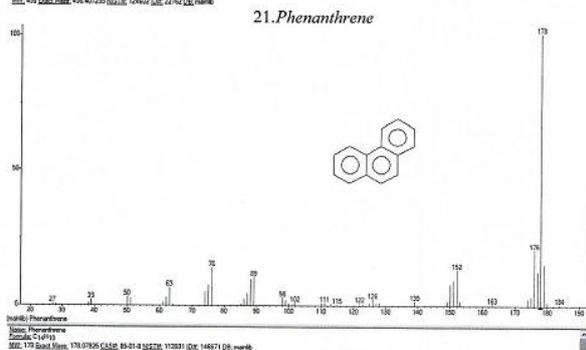
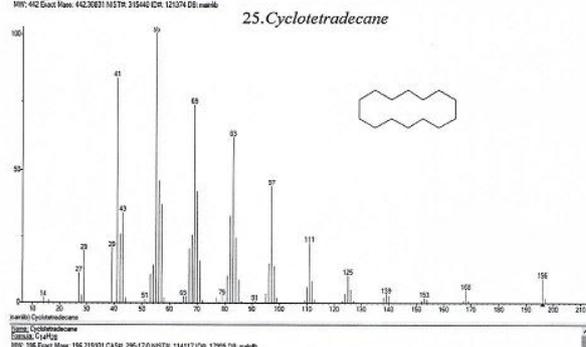
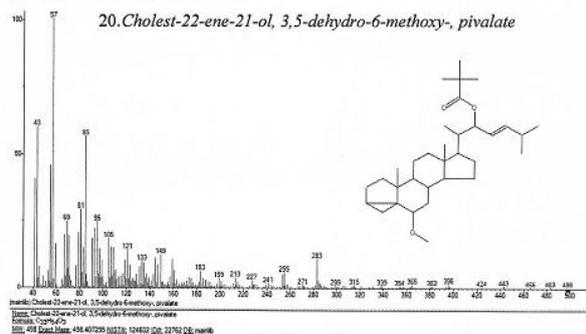
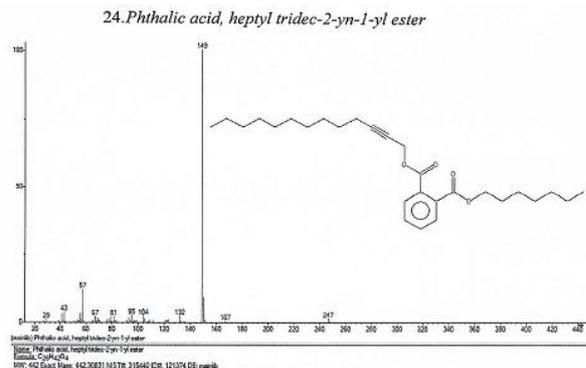
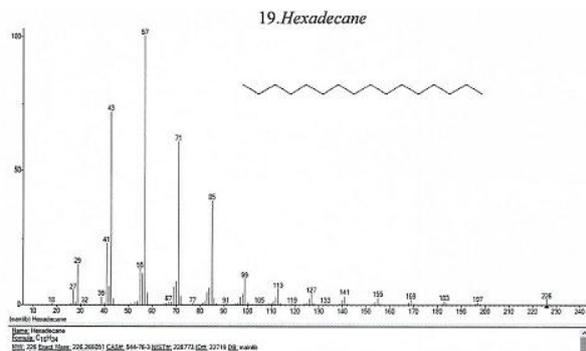
Характерной особенностью н-гексанового элюата является отсутствие в его составе гликозидов, что можно объяснить высокой силой сорбции последних на кремнеземе и неполярностью н-гексана; также низкая доля производных – фурана, пирана, алкалоидов. Алкалоиды представлены фрагментами: *2-mercaptobenzothiazol: Benzathiazol, Z-(methylthio)*, на которые приходится – 0,31 (масс. % от суммы стероидов).

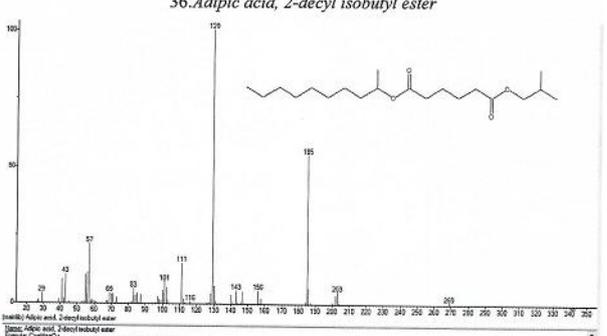
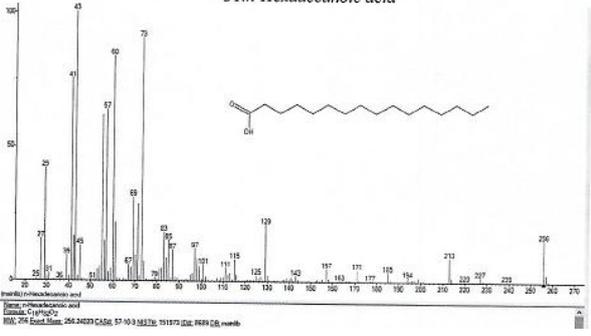
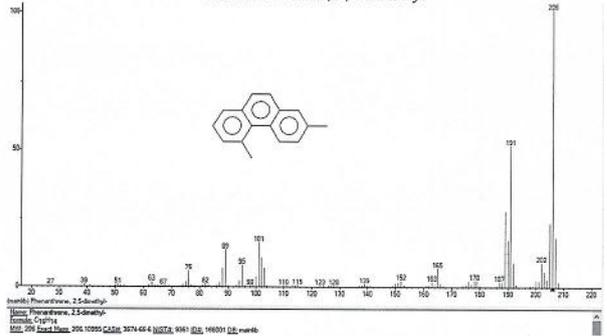
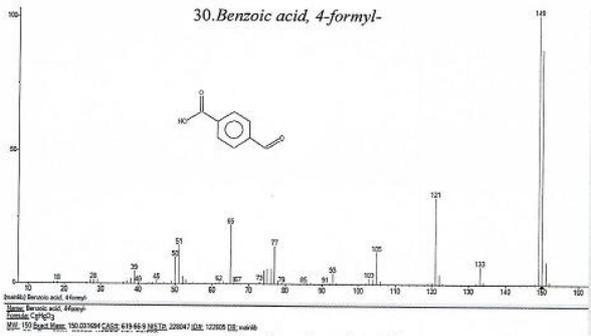
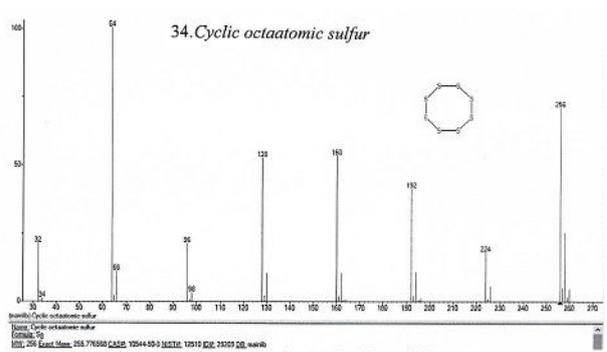
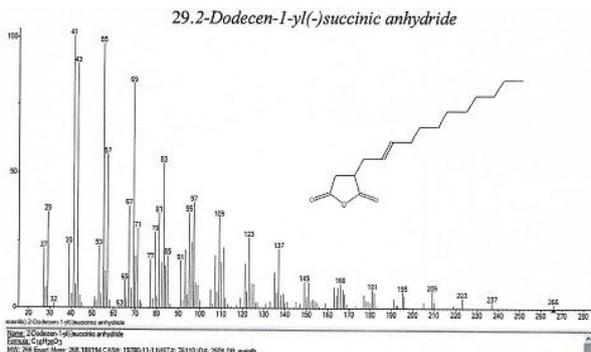
Масс-спектры и структурные формулы соединений н-гексанового элюата даны на рис. 2.

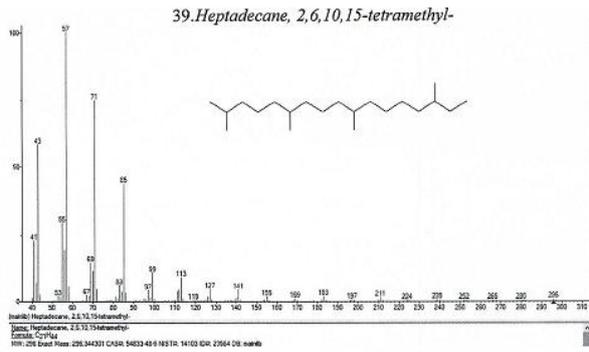


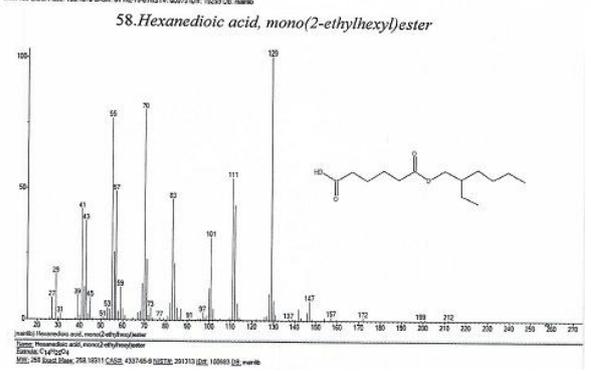
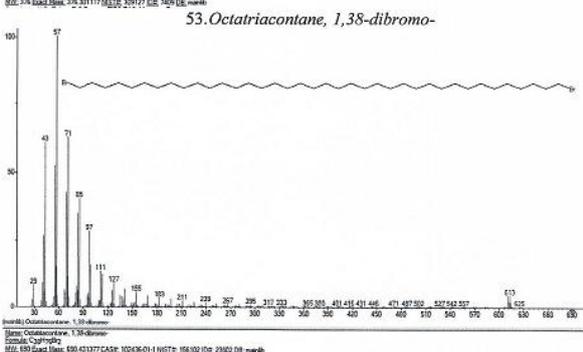
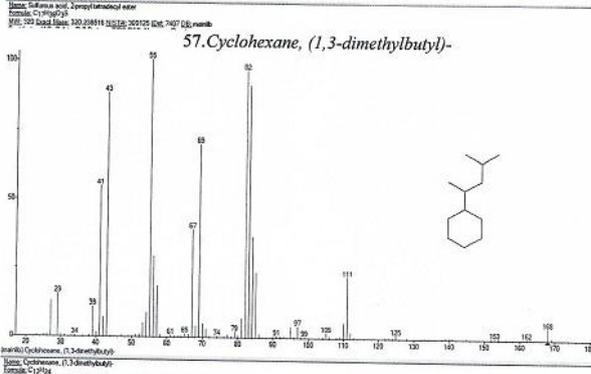
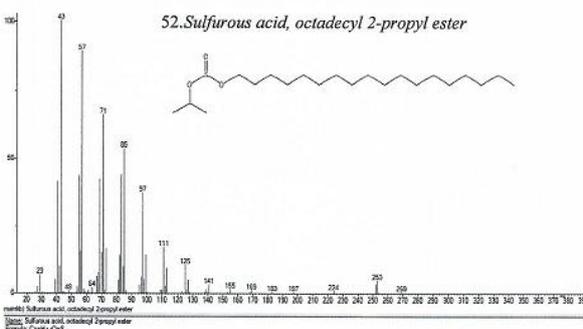
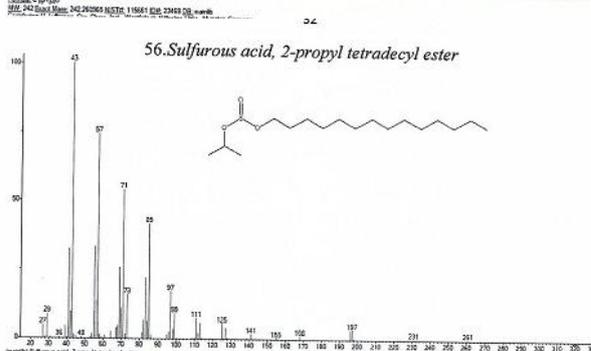
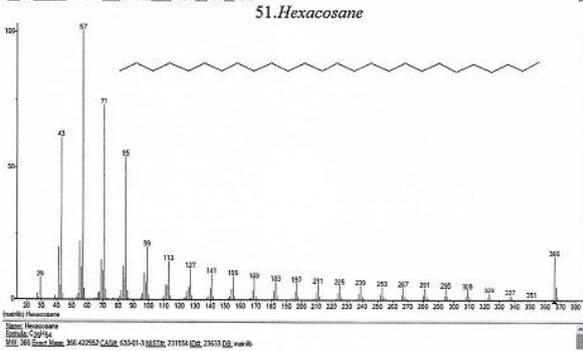
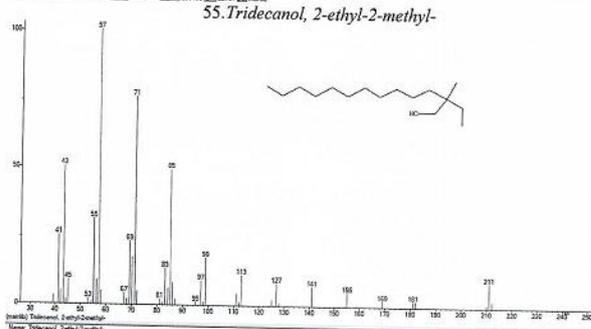
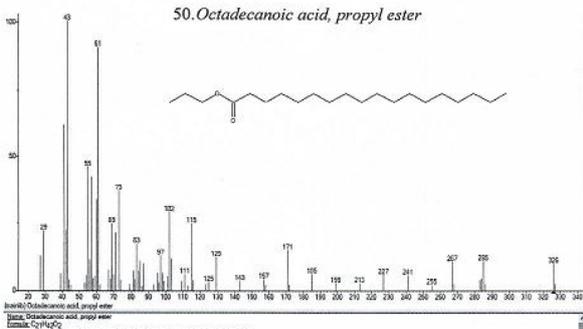
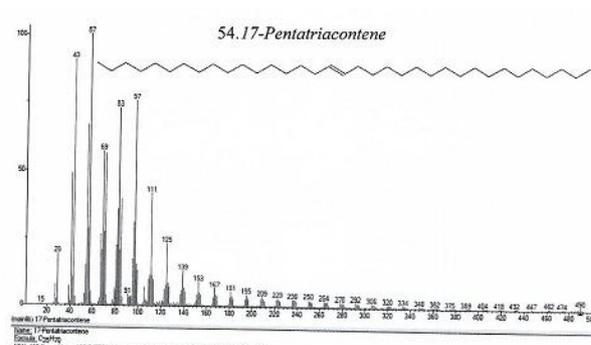
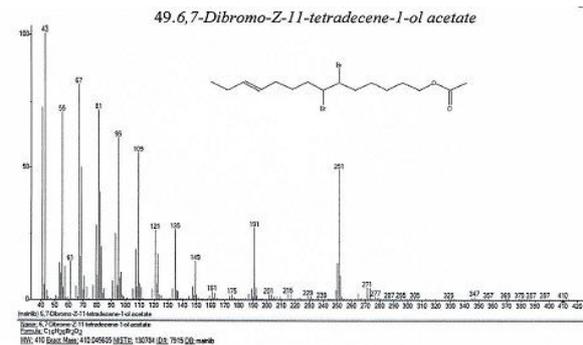


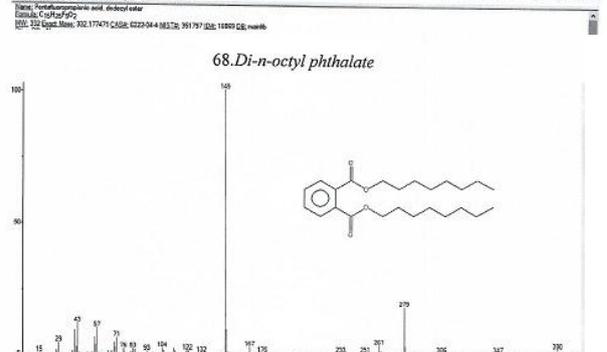
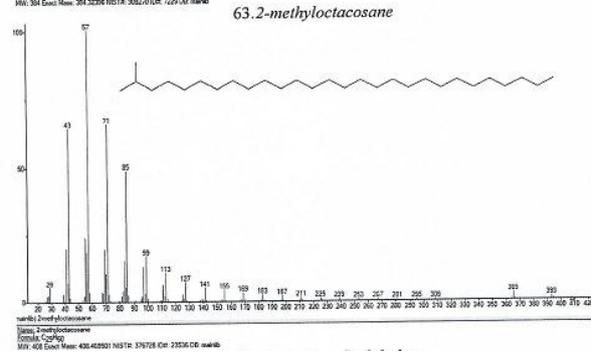
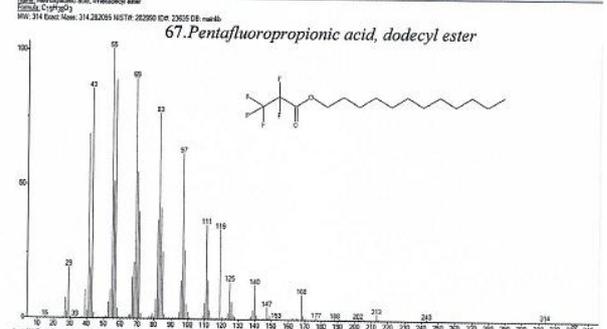
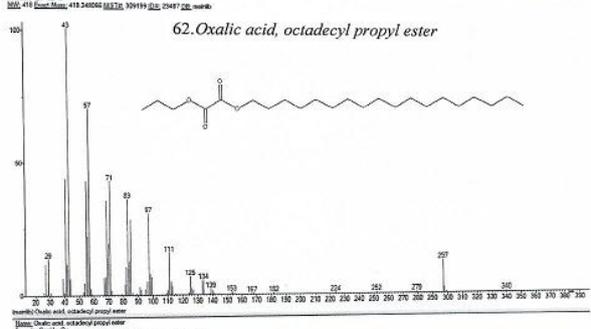
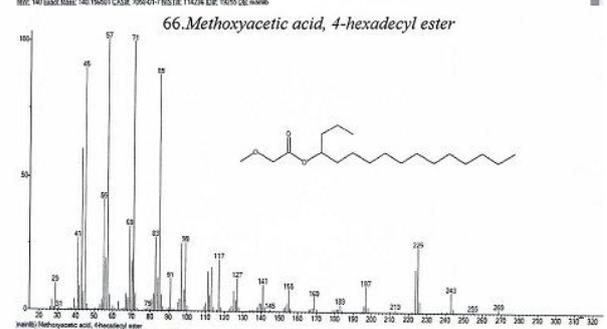
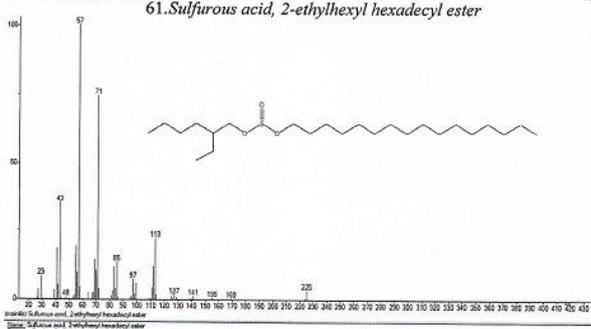
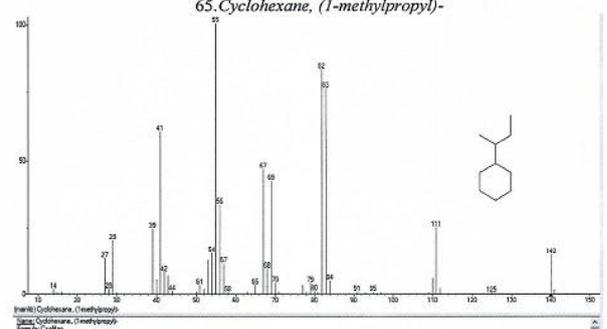
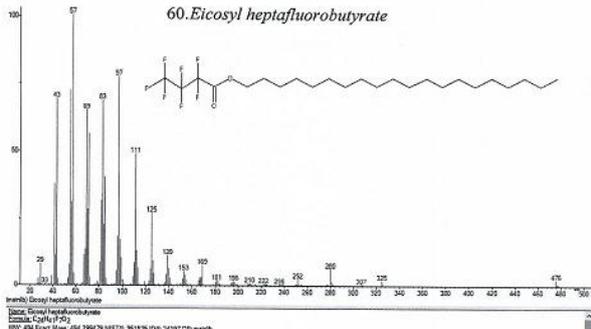
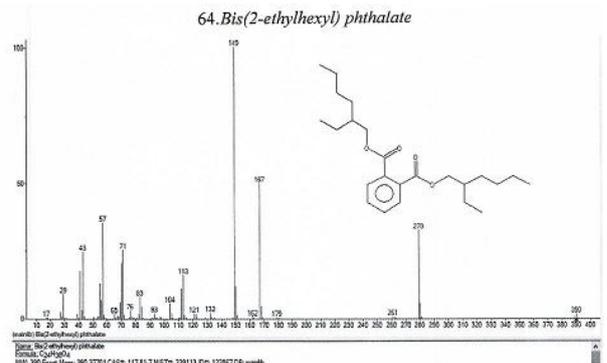
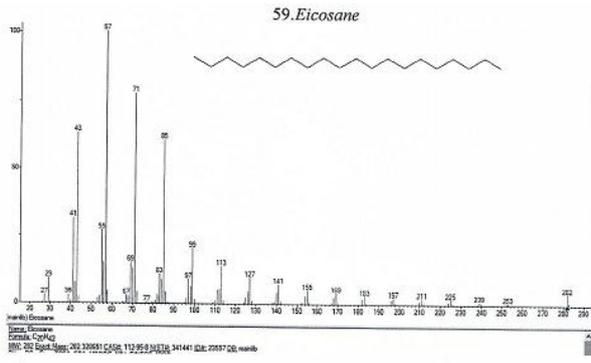


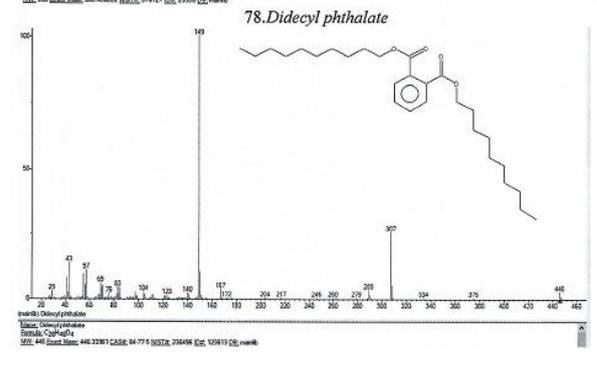
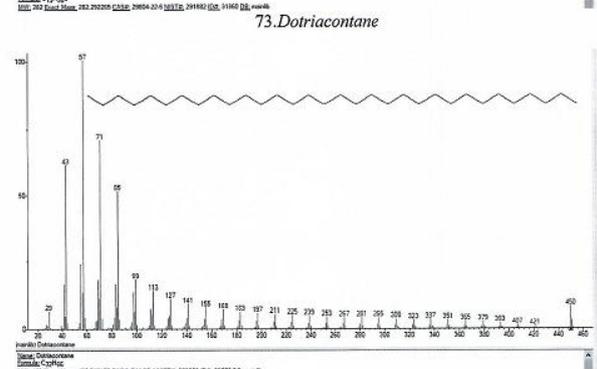
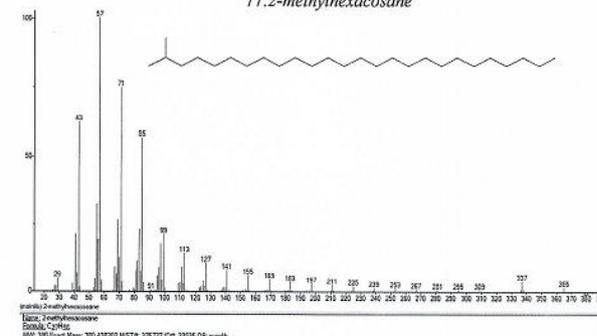
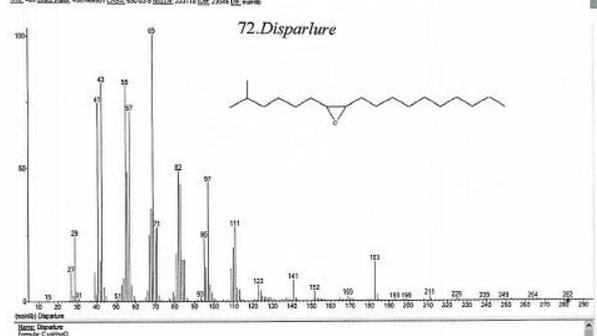
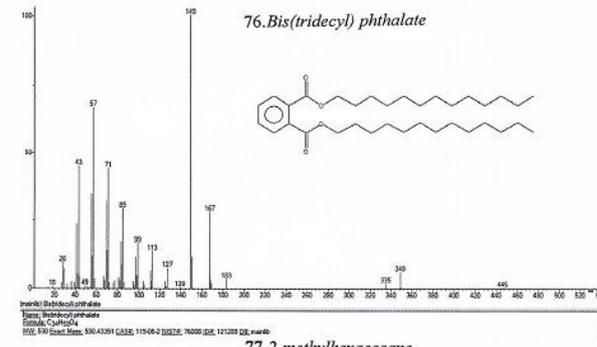
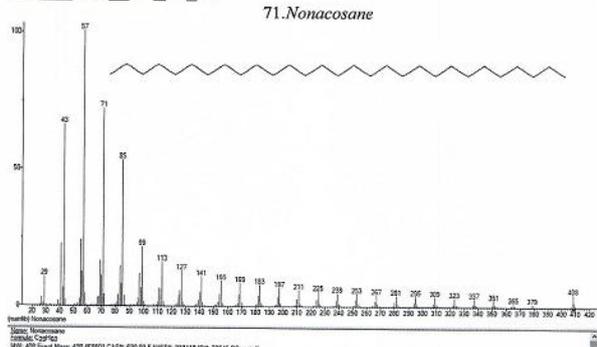
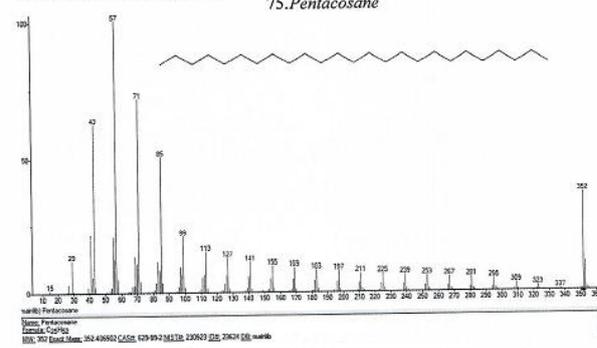
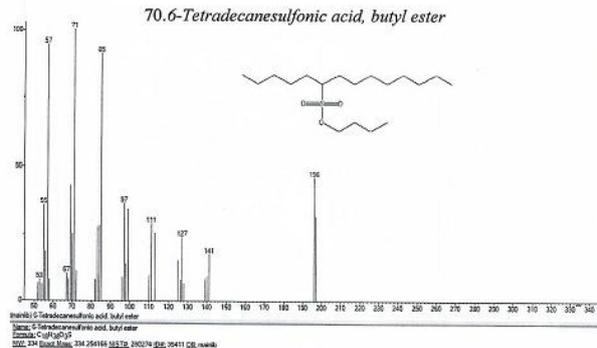
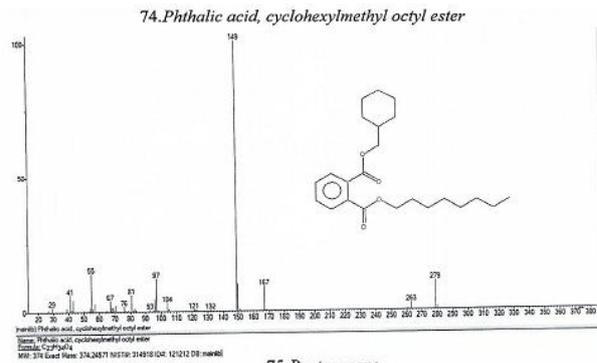
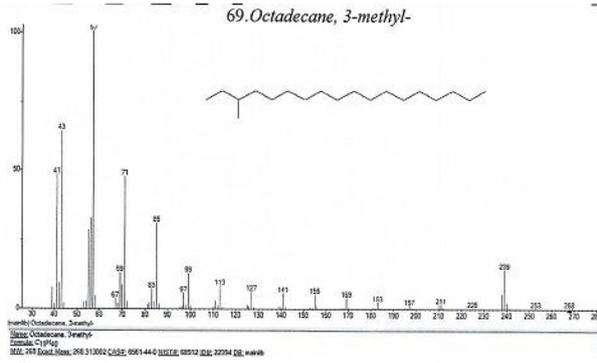


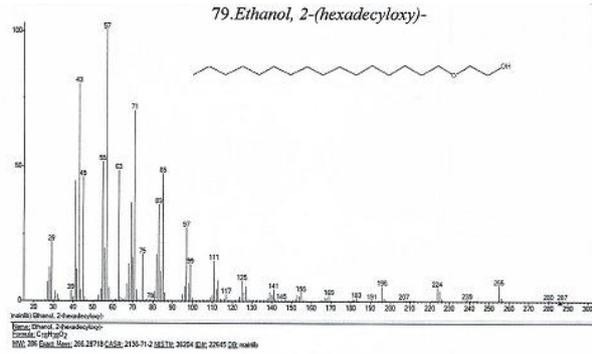


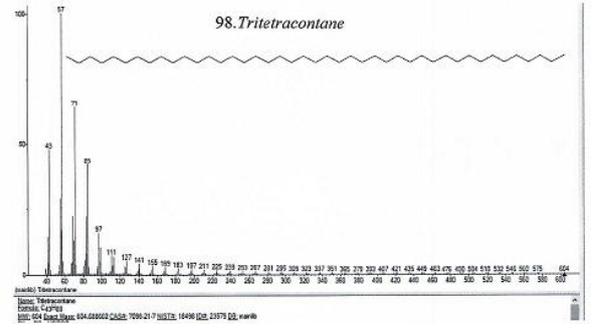
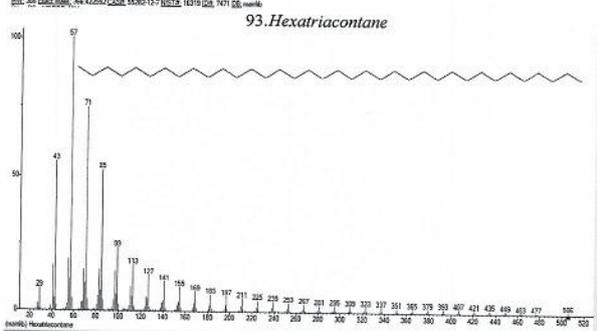
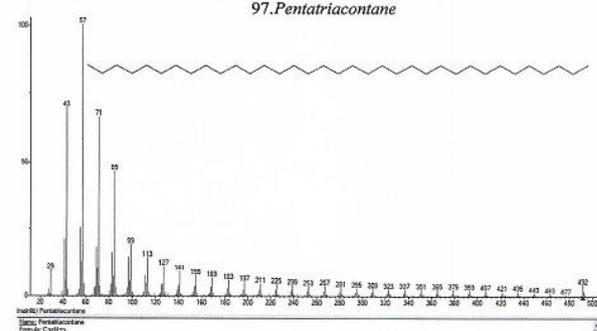
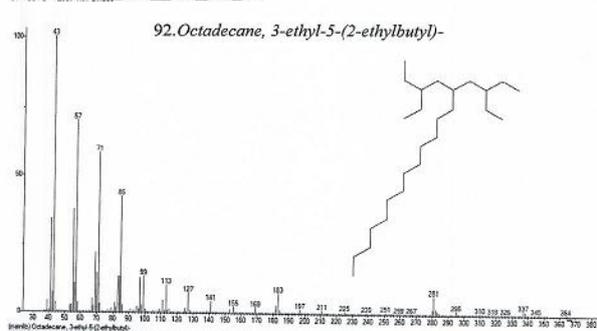
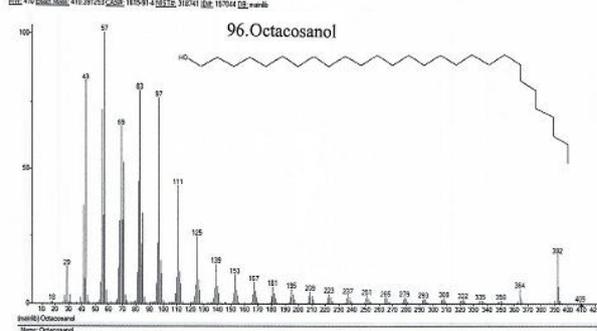
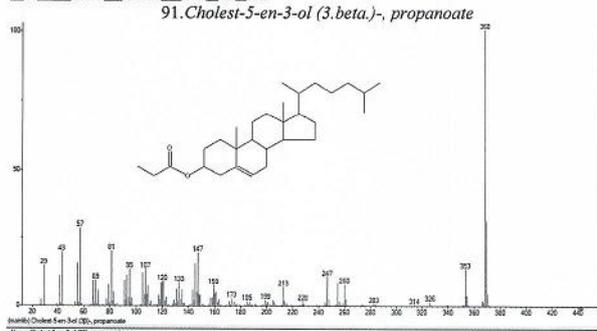
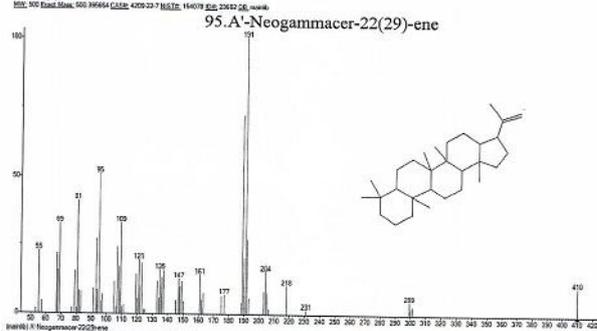
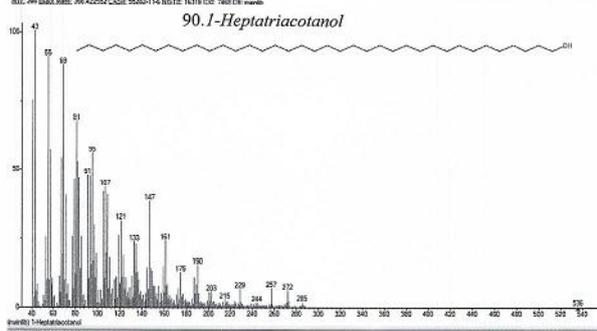
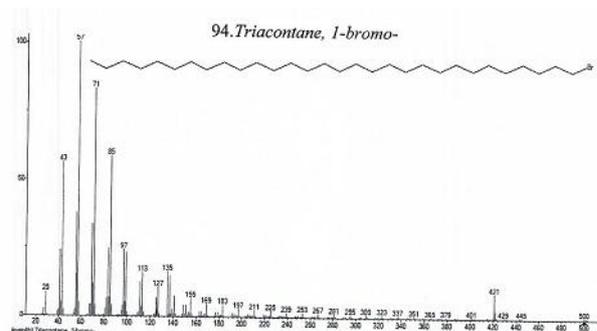
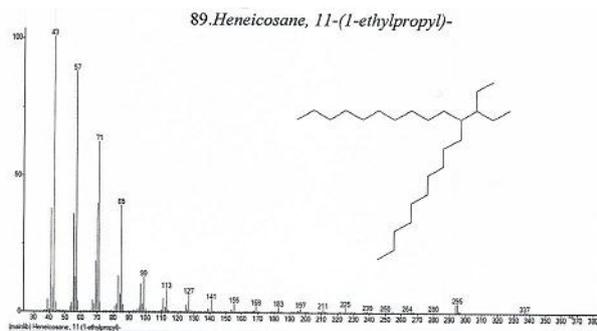












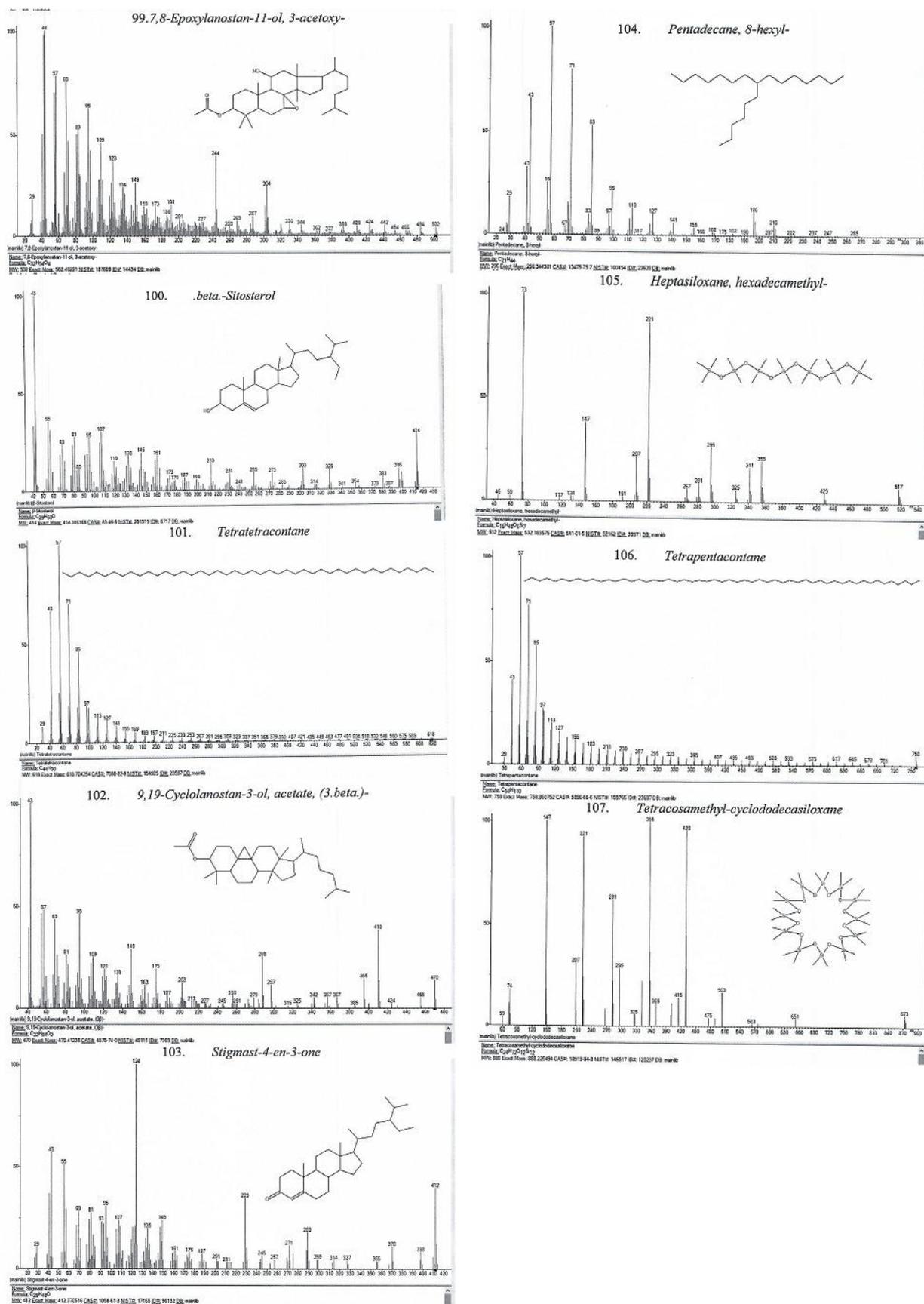


Рис. 2. Масс-спектры и структурные формулы соединений n-гексанового элюата

Особенность вещественного состава н-гексанового элюата, а именно, его обогащённость сложными эфирами, в образовании которых на 75% участвует фталевая кислота, что является специфической особенностью эфиров грецкого ореха+листья, а также 16,2% серосодержащих, янтарной, бензойной и щавелевой кислот, выделяющиеся в живом организме в свободном виде за счёт сложных биохимических и гидролитических процессов, их обогащённость бромом и фтором, позволяет сделать определенный вывод о их сложной роли в формировании специфичности фармакологического действия изученного элюата.

Определенный вклад в последнее несомненно вносят углеводороды, содержащие в качестве заместителей хлор, бром и фтор – важнейшие микроэлементы, играющие важную роль катализаторов и необходимы для нормального функционирования определённых ферментов, синтеза тиреоидных гормонов, работы физиологической антиоксидантной системы. Наличие данных микроэлементов в н-гексановом элюате было подтверждено методом рентгено-флуоресцентной спектроскопии.

Следует также учитывать роль стероидов, фенолов, спиртов, меркаптопуринов, бензотиазолов – отдельных фрагментов специфических по физиологическому действию алкалоидов, несмотря на их невысокое содержание элюате, так как, по всей видимости, направление фармакологического действия растительных препаратов определяется всем комплексом соединений химического состава.

Выводы.

1. Впервые для детализации особенностей химического состава этанольного экстракта грецкого ореха+листья использована колоночная адсорбционная жидкостная хроматография, позволившая получить ряд узких по составу элюатов.

2. Выполнены хромато-масс-спектрометрия и рентгенофлуоресцентный анализы элюата, в котором идентифицировано 107 индивидуальных соединений, получены их масс-спектры и структурные формулы, определено количественное содержание различных групп соединений. Основу н-гексанового элюата определяют сложные эфиры и углеводороды, при несущественном количестве стероидов, фенолов, спиртов, кетонов, отсутствуют гликозиды.

3. Направленность фармакологического действия н-гексанового элюата определяется сложными эфирами, углеводородами, а также микроэлементами (хлор, бром, фтор, кобальт, марганец, молибден, селен, сера), идентифицированных в составе элюата рентгено-флуоресцентной спектроскопией.

Литература

1. Аслонова И.Ж., Кароматов И.Д., Тураева Н.И. Химический состав грецкого ореха // Биология и интегративная медицина. 2019. № 10 (38). С. 77–83.
2. Дайронас Ж.В. Сравнительный анализ эфирного масла листьев ореха грецкого, ореха серого и ореха чёрного // Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии. 2015. № 7. С. 16–20.
3. Лежава Д.И., Стреляева А.В., Сологова С.С., Кузнецов Р.М. Фармакогностическое изучение коры грецкого ореха и настойки, полученной из коры грецкого ореха. В сборнике: Актуальные вопросы фармации, фармакологии и клинической фармакологии. Сборник материалов всероссийской научно-практической конференции, посвященной 20-летию фармацевтического фак-та ДГМУ. Махачкала, 2020. С. 101–108.
4. Литвиненко А.А., Дайронас Ж.В., Жилина О.М. Фармакогностическое исследование ореха грецкого цветков. В сборнике: Разработка, исследование и маркетинг новой фармацевтической продукции. Сборник научных трудов. Пятигорск, 2020. С. 67–73.
5. Литвиненко А.А., Мыкоц Л.П., Жилина О.М., Степанова Н.Н. Изучение адсорбционных свойств природных сорбентов, полученных из ореха грецкого (*Juglans Regia l.*). В сборнике: Беликовские чтения. Материалы VIII Всероссийской научно-практической конференции. Пятигорск: Пятигорский медико-фармацевтический институт – филиал ФГБОУ ВО ВолгГМУ Минздрава России, 2020. С. 223–230.
6. Малышева З.Г. Мелиоративная способность насаждений ореха грецкого и ореха черного аккумулировать тяжелые металлы в наземной фитомассе // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. 2015. № 106. С. 151–161.
7. Платонов В.В., Хадарцев А.А., Дунаева И.В., Сухих Г.Т., Волочаева М.В. Хромато-масс-спектрометрия этанольного экстракта зелёных грецких орехов и листьев (*Juglans regia L.*, семейство ореховые - *Juglandaceae*) // Вестник новых медицинских технологий. Электронное издание. 2020. № 4. Публикация 3-1. URL: <http://www.medsu.tula.ru/VNMT/Bulletin/E2020-4/3-1.pdf> (дата обращения: 22.07.2020). DOI: 10.24411/2075-4094-2020-16596
8. Стреляева А.В., Лежава Д.И., Луферов А.Н., Карташова Н.В., Кузнецов Р.М., Поддубиков А.В., Сидоров Н.Г. Стандартизация настойки матричной гомеопатической из плодов грецкого ореха в стадии молочно-восковой зрелости. В сборнике: Гомеопатический ежегодник - 2019. Сборник материалов XXIX научно-практической конференции. Москва, 2019. С. 209–211.
9. Чу Э., Де Вита-младший В. Химиотерапия злокачественных новообразований / Пер. с англ. М., «Практика», 2009. 445 с.

10. Naumova N.L., Kameneva K.S., Shevieva K.V. About the possibility of modifying the recipe of "fitness" buckwheat bread by using walnut flour // Современная наука и инновации. 2020. № 2 (30). С. 66–72.

References

1. Aslonova IZ, Karomatov ID, Turaeva NI. Himicheskiy sostav greckogo oreha [Chemical composition of walnut]. *Biologiya i integrativnaya medicina*. 2019;10(38):77-83. Russian.
2. Dajronas ZhV. Sravnitel'nyj analiz jefirnogo masla list'ev oreha greckogo, oreha serogo i oreha chjornogo [Comparative analysis of essential oil of walnut leaves, gray walnut and black walnut]. *Voprosy biologicheskoy, medicinskoj i farmacevticheskoy himii*. 2015;7:16-20. Russian.
3. Lezhava DI, Streljaeva AV, Sologova SS, Kuznecov RM. Farmakognosticheskoe izuchenie kory greckogo oreha i nastojki, poluchenoj iz kory greckogo oreha [Pharmacognostic study of walnut bark and tincture obtained from walnut bark]. V sbornike: Aktual'nye voprosy farmacii, farmakologii i klinicheskoy farmakologii. Sbornik materialov vserossijskoj nauchno-prakticheskoy konferencii, posvjashhennoj 20-letiju farmacevticheskogo fak-ta DGMU. Mahachkala; 2020. Russian.
4. Litvinenko AA, Dajronas ZhV, Zhilina OM. Farmakognosticheskoe issledovanie oreha greckogo cvetkov [Pharmacognostic study of walnut flowers]. V sbornike: Razrabotka, issledovanie i marketing novoj farmacevticheskoy produkcii. Sbornik nauchnyh trudov. Pjatigorsk; 2020. Russian.
5. Litvinenko AA, Mykoc LP, Zhilina OM, Stepanova NN. Izuchenie adsorbcionnyh svojstv prirodnyh sorbentov, poluchennyh iz oreha greckogo (*Juglans Regia* L.) [Study of the adsorption properties of natural sorbents obtained from walnut (*Juglans Regia* L.)]. V sbornike: Belikovskie chtenija. Materialy VIII Vserossijskoj nauchno-prakticheskoy konferencii. Pjatigorsk: Pjatigorskij mediko-farmaceuticheskij institut – filial FGBOU VO VolgGMU Minzdrava Rossii; 2020. Russian.
6. Malysheva ZG. Meliorativnaja sposobnost' nasazhdenij oreha greckogo i oreha chernogo akumulirovat' tjazhelye metally v nadzemnoj fitomasse [Meliorative ability of walnut and black walnut plantings to accumulate heavy metals in aboveground phytomass]. *Politematicheskij setevoj jelektronnyj nauchnyj zhurnal Kubanskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta*. 2015;106:151-61. Russian.
7. Platonov VV, Hadarcev AA, Dunaeva IV, Suhij GT, Volochaeva MV. Hromato-mass-spektrometrija jetanol'nogo jekstrakta zeljonyh greckih orehov i list'ev (*Juglans regia* L., semejstvo orehovyje - Juglandaceae) [Chromato-mass spectrometry of ethanol extract of green walnuts and leaves (*Juglans regia* L., nut family-Juglandaceae)]. *Vestnik novyh medicinskih tehnologij. Jelektronnoe izdanie*. 2020 [cited 2020 Jul 22];4 [about 22 p.]. Russian. Available from: <http://www.medtsu.tula.ru/VNMT/Bulletin/E2020-4/3-1.pdf>. DOI: 10.24411/2075-4094-2020-16596
8. Streljaeva AV, Lezhava DI, Luferov AN, Kartashova NV, Kuznecov RM, Poddubikov AV, Sidorov NG. Standartizacija nastojki matrichnoj gomeopaticheskoj iz plodov greckogo oreha v stadii molochno-voskovoj zrelosti [Standardization of matrix homeopathic tincture from walnut fruits at the stage of milk-wax maturity]. V sbornike: Gomeopaticheskij ezhegodnik - 2019. Sbornik materialov XXIX nauchno-prakticheskoy konferencii. Moscow; 2019. Russian.
9. Chu Je, De Vita-mladshij V. Himioterapija zlokachestvennyh novoobrazovanij [Chemotherapy of malignant tumors]. Per. s angl. Moscow; «Praktika»; 2009. Russian.
10. Naumova NL, Kameneva KS, Shevieva KV. About the possibility of modifying the recipe of "fitness" buckwheat bread by using walnut flour. *Sovremennaja nauka i innovacii*. 2020;2(30):66-72.

Библиографическая ссылка:

Платонов В.В., Хадарцев А.А., Волочаева М.В., Датиева Ф.С., Дунаева И.В. Адсорбционная жидкостная хроматография n-гексанового элюата этанольного экстракта зелёного грецкого ореха и его листьев (*Juglas Regia* L., семейство ореховые – *Juglandaceae*) (сообщение I) // Вестник новых медицинских технологий. Электронное издание. 2021. №2. Публикация 3-3. URL: <http://www.medtsu.tula.ru/VNMT/Bulletin/E2021-2/3-3.pdf> (дата обращения: 13.04.2021). DOI: 10.24412/2075-4094-2021-2-3-3*

Bibliographic reference:

Platonov VV, Khadartsev AA, Volochaeva MV, Datieva FS, Dunaeva IV. Adsorbcionnaja zhidkostnaja hromatografija n-geksanovogo eljuata jetanol'nogo jekstrakta zeljonogo greckogo oreha i ego list'ev (*Juglas Regia* L., semejstvo orehovyje – *Juglandaceae*) (soobshhenie I) [Adsorption liquid chromatography of n-hexane eluate of ethanol extract of green walnut and its leaves (*Juglas Regia* L., Nut Family - *Juglandaceae*) (Report I)]. *Journal of New Medical Technologies, e-edition*. 2021 [cited 2021 Apr 13];2 [about 19 p.]. Russian. Available from: <http://www.medtsu.tula.ru/VNMT/Bulletin/E2021-2/3-3.pdf>. DOI: 10.24412/2075-4094-2021-2-3-3

* номера страниц смотреть после выхода полной версии журнала: URL: <http://medtsu.tula.ru/VNMT/Bulletin/E2021-2/e2021-2.pdf>