

УДК 634.0.813.2

ПОЛЯРНЫЕ СПИРТЫ НЕЙТРАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ ЛИСТВЕННИЦЫ СИБИРСКОЙ И ЕВРОПЕЙСКОЙ

© Д.С. Миксон*, В.И. Роцин

Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет
имени С.М. Кирова, Институтский пер., 5, Санкт-Петербург, 194021,
Россия, ms.mikson@mail.ru

Изучен состав экстрактивных веществ, извлекаемых петролейным эфиром из древесной зелени лиственницы сибирской (*Larix sibirica* Ldb.) и европейской (*Larix decidua* Mill.). Показано, что древесная зелень лиственницы сибирской содержит почти в 2 раза больше смолистых веществ (9.5%, здесь и далее % от сух. сырья), чем древесная зелень лиственницы европейской (5.2%). В древесной зелени *Larix sibirica* содержание фракции спиртов составило 1/4 часть от нейтральных веществ (25.6%), что в 2 раза выше, чем в древесной зелени *Larix decidua* (12.85%). В *Larix decidua* превалировала фракция диолов (30.0% от суммы спиртов), что в 3.3 раза выше, чем в *Larix sibirica*.

Состав спиртов нейтральных веществ несколько различен в двух изучаемых видах. Монотерпеновые спирты преобладали в древесной зелени *Larix decidua* (7.0%, здесь и далее % от фракции спиртов), основные компоненты борнеол и α -терпинеол. Соотношение сесквитерпеновых компонентов практически одинаково в обоих изучаемых видах лиственницы. В *Larix sibirica* основные сесквитерпеноиды – Т-муролол и δ -кадинол, а в *Larix decidua* – Т-кадинол, Т-муролол и δ -кадинол.

Основная фракция спиртов нейтральных веществ древесной зелени состояла из дитерпеноидов (54.3–72.0%). В древесной зелени *Larix decidua* преобладал ароматический дитерпеновый спирт – дегидроабетинол (23.5%), а в *Larix sibirica* его окисленная форма в виде метилового эфира – 15-гидроксиметилдегидроабетат (23.1%). Выделен лабдановый спирт 13-эпиманоол, характерный для хвойных древесных растений с преобладанием в древесной зелени *Larix sibirica* (8.0%). Ациклический спирт фитол содержался в обоих исследуемых образцах древесной зелени с 2-кратным доминированием в *Larix decidua*. Трициклические дитерпеноиды левопимаринол и палюстрол идентифицированы только в древесной зелени *Larix decidua*. В составе спиртов идентифицированы нор-дитерпеноиды – 18-норизоимаринол и 18-нордегидроабетинол с преобладанием последнего в *Larix sibirica*. Из ДЗ *Larix sibirica* выделен эпиторулозол и его ацетат, а из ДЗ *Larix decidua* – лариксол. Структуры выделенных соединений подтверждены методом спектроскопии ЯМР.

Ключевые слова: древесная зелень, *Larix sibirica* Ldb., *Larix decidua* Mill., экстрактивные вещества, спирты, лариксол, эпиторулозол.

Для цитирования: Миксон Д.С., Роцин В.И. Полярные спирты нейтральных веществ древесной зелени лиственницы сибирской и европейской // Химия растительного сырья. 2024. №4. С. xxx–xxx. DOI: 10.14258/jcprm.20240414218.

Введение

Древесная зелень (ДЗ) хвойных пород деревьев является сырьем для получения биологически активных веществ. В настоящее время существуют технологии по переработке ДЗ сосны, ели и пихты. Промышленные технологии по переработке одной из основных лесобразующих пород в России – лиственницы – отсутствуют. В литературе имеются данные по изучению экстрактивных веществ древесины лиственницы [1–3], эфирного масла [4] и живицы [5]. Ранее проведенные нами исследования по изучению состава экстрактивных веществ, извлекаемых углеводородным экстрагентом из хвои и ДЗ лиственницы сибирской и европейской показали, что хвоя лиственницы содержит значительное количество жирных кислот, ацетатов полипренолов и сложных эфиров ВЖК и фитостероинов, которые являются ценными биологически активными веществами для медицины, пищевой и косметической промышленности [6–8].

Цель исследования – изучить состав спиртов нейтральных веществ, извлекаемых углеводородным экстрагентом – петролейным эфиром (40–70 °С) – из ДЗ лиственницы сибирской и европейской.

* Автор, с которым следует вести переписку.

Методическая часть

Объект исследования – ДЗ лиственницы сибирской (*Larix sibirica* Ledeb.) и древесная зелень лиственницы европейской (*Larix decidua* Mill.). ДЗ лиственницы сибирской была отобрана в Томской области [6], а ДЗ лиственницы европейской – на Карельском перешейке ближе к г. Выборгу. Оба образца были отобраны в июне. Принадлежность исходных образцов к ботаническому виду подтверждена кафедрой ботаники и дендрологии СПбГЛТУ имени С.М. Кирова. Перед проведением анализа сырье измельчали до размера фракций 1–2 мм в мельнице «Вилитек». Влажность исходных образцов определяли на автоматическом измерителе влажности фирмы Shimadzu MOC63u. Содержание экстрактивных веществ в образцах древесной зелени устанавливали методом экстракции в аппарате Сокслета [6, 9] (емкостью 50 мл), с использованием в качестве экстрагентов – петролейный эфир (ПЭ), диэтиловый эфир (ДЭ), этилацетат (ЭА) и пропан-2-ол (ИПС).

Наработку экстрактивных веществ проводили в аппарате Сокслета (емкостью 1000 мл), экстрагент – ИПС, время экстракции с момента закипания растворителя – 8 ч, гидромодуль – 1 : 2.5. Для наработки экстрактивных веществ, растворимых в ПЭ, полученный изопропанольный экстракт после отгонки основной массы экстрагента (ИПС) исчерпывающе экстрагировали ПЭ вещества, растворимые в углеводородном экстрагенте. Из полученного ПЭ-экстракта отгоняли растворитель на ротационном испарителе, сухой остаток взвешивали. Для отделения воска использовали метод перекристаллизации, приведенный в [6].

ПЭ-экстракт по кислотно-щелочной схеме [6] обрабатывали 3% водным раствором щелочи для выделения нейтральных веществ и свободных кислот. Нейтральные вещества методом колоночной хроматографии (сорбент силикагель, элюенты – ПЭ, ПЭ с градиентным увеличением диэтилового эфира (ДЭ) от 0.5 до 50%, затем ДЭ, в конце этанол) разделили на 6 основных фракций, различающихся по полярности соединений. Контроль за хроматографией осуществляли методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) с использованием в качестве «метчиков» эталонные вещества: триацилглицерины и стерины. Фракции спиртов, элюируемых от значения R_f триацилглицеринов до значения R_f ситостерина, отбирали как спиртовую фракцию.

Некоторые фракции спиртов, обогащенные основными соединениями, ацетилювали. В качестве ацетилирующей смеси использовали раствор пиридина (C_5H_5N) и уксусного ангидрида ($[CH_3CO_2]_2O$) в соотношении 2 : 1 соответственно [10]. Полученную смесь добавляли к фракциям. Фракции спиртов в виде ацетатов хроматографировали на колонке с силикагелем, импрегнированным добавкой $AgNO_3$ (25%).

Для анализа состава фракций нейтральных веществ использовали хроматомасс-спектрометр с газовым хроматографом «Agilent Technologies 6850A» и квадрупольным масс-спектрометром «Agilent Technologies 5973N», стандартная кварцевая капиллярная колонка HP-5MS, длиной 30 м и с внутренним диаметром 0.25 мм, толщина пленки неподвижной фазы 0.25 мкм. Разделение потока 1 : 100.

Для углеводородов и летучих фракций программирование температуры от 60 до 280 °С, для нейтральных веществ – от 100 до 280 °С, для метиловых эфиров кислот – от 150 до 280 °С, скорость нагрева во всех случаях – 5 °С/мин. Для идентификации соединений использовали банки данных NIST 11L и WILLEY 275L.

Спектроскопия ядерно-магнитного резонанса (ЯМР). Спектры ЯМР 1H и ^{13}C индивидуальных соединений записывали на приборе «JEOL JNM – ECX400A» в растворе $CDCl_3$, для 1H – 399.9 МГц, δ – шкала; ^{13}C – 100 МГц.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Влажность исходных образцов составила: ДЗ *Larix sibirica* – 52.8%, ДЗ *Larix decidua* – 50.3%. Содержание экстрактивных веществ при экстракции ДЗ различными органическими растворителями представлен в таблице 1.

Из результатов анализа (табл. 1) следует, что ДЗ *Larix sibirica* превосходит ДЗ *Larix decidua* при экстракции сырья выбранными органическими растворителями, исключение экстракция ЭА, где выход экстрактивных веществ практически одинаков в сравнении одного сырья с другим.

Выход ПЭ-экстракта из ИП-экстракта при наработке составил из ДЗ *Larix sibirica* – 13.4% от сухого сырья и 35.0% от ИП-экстракта, из ДЗ *Larix decidua* – 5.6 и 22.6% соответственно. Группой состав ПЭ-части ИП-экстракта приведен в таблице 2.

В ДЗ *Larix sibirica* содержание воска в ПЭ-экстракте в 2 раза выше, чем в ДЗ *Larix decidua*. Состав восков был определен ранее в хвое лиственницы сибирской [6], состоят из алифатических спиртов с преобладанием наонакозанола-10 (до 95% от фракции воска), гекса-, гепта-, октакозанола-10 и наонакозанола-10.

Состав восков из древесной зелени лиственницы европейской практически одинаков с составом восков лиственницы сибирской. По содержанию нейтральных веществ ДЗ *Larix decidua* превосходит в 1.5 раза ДЗ *Larix sibirica*. Методом колоночной хроматографии нейтральные вещества разделили на 6 фракций (табл. 3), различающиеся по полярности соединений.

В ДЗ *Larix sibirica* содержание фракции спиртов составило 1/4 часть от нейтральных веществ (25.60%), что выше практически в 2 раза, чем в ДЗ *Larix decidua* (12.85%). Фракция диолов доминировала, напротив, в ДЗ *Larix decidua*, что в 3.3 раза выше, чем в ДЗ *Larix sibirica*.

Суммарное содержание терпеноидов, фитостеринов и диолов близко в обоих видах лиственницы: 47.20 и 50.69% от нейтральных веществ в сибирской и европейской лиственницы соответственно. Но внутри отдельных групп соединений, содержащих спиртовые гидроксилы, имеются различия. Так, группа спиртов, состоящая из моно-, сескви- и дитерпеновых соединений в большем количестве содержится в *Larix sibirica*. Также в *Larix sibirica* установлено более высокое содержание фитостеринов, а диолов – в *Larix decidua*.

Состав фракции спиртов анализировали методом ГХ-МС (табл. 4), строение выделенных индивидуальных соединений после дериватизации (ацетилирования) и повторной хроматографии устанавливали методом ЯМР-спектроскопии ^1H .

Состав монотерпеновых спиртов несколько различен в двух изучаемых видах. Например, такие спирты как линалоол, вербенол и фенхол идентифицированы только в ДЗ *Larix sibirica*, а изоборнеол и альдегид туеналь в ДЗ *Larix decidua*. Монотерпеновые спирты составили наименьшую долю от суммы спиртов. Среди сесквитерпеновых компонентов преобладали кадинолы и мурололы, что отличает древесную зелень лиственницы от живицы, в которой было установлено низкое содержание сесквитерпеновых углеводов и спиртов [5]. Юенол (селиановый сесквитерпеновый спирт) идентифицировали в ДЗ *Larix sibirica* и *Larix decidua*. Ранее юенол находили и выделяли из живицы *Picea ajanensis* [5].

Дитерпеновые компоненты были представлены бициклическими лабдановыми и трициклическими соединениями. Среди лабданоидов выделен 13-эпиманоол [2, 5, 11], идентифицированы маноол, цис-абиенол и ацетат эпиторулозола, который найден только в *Larix sibirica*. Ранее ацетат эпиторулозола находили в коре, ветвях и живице данного вида [1, 5]. Трициклические дитерпеноиды – предшественники смоляных кислот, были распределены неравномерно в исследуемых видах. Изопимаринол преобладал в ДЗ *Larix sibirica*, а дегидроабиетинол в ДЗ *Larix decidua*. 18-Норизопимаринол и абиетинол были найдены только в ДЗ *Larix sibirica*, а в ДЗ *Larix decidua* палюстрол и левопимаринол. Моноциклические спирты представлены одним соединением – изоцемболом. Изоцемболол широко представлен в живицах рода *Pinus* секции *Cembrae* [5, 12, 13], в живицах некоторых видов елей, листьях табака и морских кораллах [11].

Стерины ДЗ лиственницы представлены основными стеринами, характерными для растений, такими как β -ситостерин и сопутствующий ему кампестерин, соотношение которых составляет 85–90 и 15–10% соответственно [14, 15] в изучаемых видах лиственницы. Содержание стериновой фракции составило 12.6 и 7.7% от нейтральных веществ ДЗ *Larix sibirica* и *Larix decidua* соответственно.

Таблица 1. Выход экстрактивных веществ из ДЗ лиственницы, извлекаемых органическими растворителями

Вещества, экстрагируемые	Выход, % от сухого сырья	
	<i>Larix sibirica</i>	<i>Larix decidua</i>
ПЭ	9.5	5.2
ДЭ	11.3	7.9
ЭА	15.0	15.4
ИПС	27.5	20.5

Таблица 2. Групповой состав ПЭ-части ИП-экстракта

Группа веществ	Выход, % от ПЭ-экстракта	
	<i>Larix sibirica</i>	<i>Larix decidua</i>
Воск	35.0	15.2
Свободные кислоты	32.4	38.3
Нейтральные вещества	28.2	44.6

Таблица 3. Результаты колоночной хроматографии нейтральных веществ ДЗ

Элюент	Группы веществ	Выход, % от нейтральных веществ	
		<i>Larix sibirica</i>	<i>Larix decidua</i>
Пентан, ПЭ	Углеводороды	4.91	15.30
ПЭ : ДЭ 99 : 1–96 : 4	Сложные эфиры	20.00	19.50
ПЭ : ДЭ 95 : 5–85 : 15	Триацилглицерины	22.10	7.45
ПЭ : ДЭ 85 : 15–75 : 25	Спирты	25.60	12.85
ПЭ : ДЭ 75 : 25	Стерины	12.60	7.66
ДЭ, этанол	Диолы	9.00	30.18

Таблица 4. Состав спиртов древесной зелени *Larix sibirica* и *Larix decidua*

Компонент	Содержание, % от фракции спиртов		Компонент	Содержание, % от фракции спиртов	
	<i>Larix sibirica</i>	<i>Larix decidua</i>		<i>Larix sibirica</i>	<i>Larix decidua</i>
<i>Монотерпеноиды</i>			<i>Дитерпеноиды</i>		
Линалоол	0.20	–	Гераниллиналоол	0.13	–
Вербенол	следы	–	13-Эпиманоол	8.00	3.50
α -Фенхол	следы	–	18-Норизопимаринол	0.20	–
Изоборнеол	–	0.10	18-Нордегидро-абиетинол	3.00	0.80
Терпинен-4-ол	следы	0.10	Левопимаринол	–	0.06
Борнеол	следы	4.90	Не идентифицировано	1,00	0.10
Туеналь	–	0.01	Изоцеброл	3.25	1.50
<i>m</i> -Цимен-8-ол	0.40	–	Фитол	7.00	15.00
<i>n</i> -Цимен-8-ол	0.60	0.23	<i>Цис</i> -абиенол	следы	0.03
α -Терпинеол	0.24	1.00	Пимариналь	0.35	–
Миртенол	–	0.12	Сандаракопимаринол	0.10	2.80
Вербенон	0.20	0.20	Изопимаринол	7.06	0.20
<i>Транс</i> -карвеол	–	0.20	Палюстрол	–	следы
<i>Цис</i> -карвеол	0.07	0.10	Дегидроабиетинол	10.00	23.50
Борнил ацетат	0.40	следы	Абиетинол	3.00	–
Тимол	0.01	0.11	7-Оксо метилдегидроабиетат	0.07	4.30
Сумма	2.12	7.07	15-Гидроксиметилдегидроабиетат	23.13	2.50
<i>Сесквитерпеноиды</i>			Ацетат эпиторулозола	5.45	–
Кубебол	следы	0.12	Сумма	71.74	54.29
Лонгиборнеол	0.12	0.50	<i>Тритерпеноиды</i>		
Гумуленол	0.15	–	β -Ситостерол	1.24	0.50
Юненол	следы	0.30	4-Кампестен-3-он	следы	–
γ -Эпизвдесмол	следы	0.30	Циклоартенол	0.23	0.63
Т-кадинол	0.33	6.70	24-Метиленициклоартан-3-он	–	2.00
Т-муролол	5.00	2.42	24-Метиленициклоартанол	следы	0,50
δ -Кадинол	4.20	1.00	Цитрастadiensол	–	1.54
α -Кадинол	0.50	–	Сумма	1.47	5.17
10-гидрокси- <i>цис</i> -каламенен	следы	0.50	Нонакозанон-10	0.34	1.00
<i>Транс-транс</i> -фарнезол	0.05	–	Нонакозанол-10	9.50	9.26
Сумма	10.35	11.84	Сумма	9.84	10.26

Фракция диолов и полиоксисоединений являются наиболее полярными соединениями и были элюированы из хроматографической колонки 100% ДЭ, а затем этанолом (табл. 5). Соединения для исследуемых видов лиственницы удалось выделить рехроматографией.

Колоночной хроматографией на силикагеле, импрегнированным добавкой нитрата серебра (25%), из фракций полярных соединений ДЗ *Larix decidua* выделен лариксол в чистом виде, на масс-спектре регистрировались следующие основные осколочные иона $[M^+] = 288 (8), 273 (17), 260 (10), 255 (45), 245 (10), 227 (8), 219 (11), 187 (27), 159 (25), 153 (60), 109 (100)$. Лариксол ранее выделен из живицы [5], из биомассы *L. decidua*, *L. cajanderi* и *L. olgensis* [16, 17], также был выделен из коры ветвей *Larix gmelinii var. Japonica* [18]. В экстракте из ДЗ *Larix sibirica* Томского региона лариксол нами не найден, но был выделен эпиторулозол. В *Larix decidua* лариксол отсутствовал. Эпиторулозол ранее выделен из живицы *Larix sibirica* [5].

В настоящее время на основе лариксола предложен способ получения препарата для сельского хозяйства против ложной мучнистой росы виноградуников [19]. Имеются работы, которые показали, что данные

соединения проявляют антибактериальную, противогрибковую, противовоспалительную и антипротозойную активность [20].

Ацетат дегидроабиетинола: спектр ПМР, δ шкала, CDCl_3 : 0.9327 м.д., синглет, 3Н, $\text{C}_{10}\text{-CH}_3$; синглеты 1.2093 и 1.2268 м.д., 3Н каждый, протоны метилов изопропильной группы; 1.3056 м.д., синглет, 3Н, $\text{C}_4\text{-C}_{19}\text{H}_3$; 2.0197 м.д., синглет, 3Н, протоны у атома углерода ацетатной группы; 2.8193 м.д., мультиплет в виде септета, 1Н, протон у атома углерода C_{15} изопропильной группы; 3.6790 и 3.9577 м.д., дублеты на 1Н, $J=10.7$ Гц, каждый, $\text{C}_{18}\text{H}_2\text{-O}$ – ацетат; 6.8887 м.д., синглет, 1Н, протон у атома углерода C_{14}H – ароматического кольца; дублеты с центрами 6.9886 и 7.1785 м.д. на 1Н каждый, протоны у атомов углерода C_{12}H и C_{11}H ароматического кольца.

Эпитурулозол: кристаллы, $t_{\text{пл.}}$ – 112–113 °С; $[\alpha]_{\text{D}}^{23}+41$ (CHCl_3 , C 1.8); Спектр ПМР, δ шкала, CDCl_3 : 0.6320 м.д., синглет на 3Н, $\text{C}_{10}\text{-CH}_3$ – протоны метильной группы, 0.9580 м.д., синглет на 3Н, $\text{C}_4\text{-C}_{18}\text{H}_3$ – протоны метильной группы у атома C_4 с гидроксилом; два дублета с центрами 3.3647 и 3.7388 м.д. на 1Н каждый, $J=10.88$ Гц (каждого), $\text{C}_4\text{-C}_{18}\text{H}_2\text{OH}$; два синглета на 1Н каждый с центрами 4.5028 и 4.7940 м.д. – $\text{C}_8=\text{C}_{17}\text{H}_2$; два дублета с центрами 5.0364 м.д. ($J=10.74$ Гц) и 5.1847 м.д. ($J=17.36$ Гц) на 1Н каждый и дублет дублетов с центром 5.8838 м.д. на 1Н ($J=10.73$ Гц и $J=17.36$ Гц), винильная двойная связь $\text{C}_{14}\text{H}=\text{C}_{15}\text{H}_2$ [21].

Лариксол: кристаллы, $t_{\text{пл.}}$ – 101–103 °С; $[\alpha]_{\text{D}}^{23}+57$; Спектр ПМР, δ шкала, CDCl_3 : 0.6798 м.д., синглет, 3Н, $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}\text{H}_3$; 0.9930 м.д., синглет, 3Н, $\text{C}_4\text{-C}_{18}\text{H}_3$; 1.1529 м.д., синглет, 3Н, $\text{C}_4\text{-C}_{19}\text{H}_3$; 1.2802 м.д., синглет, 3Н, $\text{C}_{13}\text{-C}_{16}\text{H}_3$; 1.5467 м.д., мультиплет на 2Н, $\text{-C}_{12}\text{H}_2$; мультиплет с центром 1.7297 м.д. на 2Н, $\text{-C}_9\text{H}_2$; дублет с центром 1.9000, $J=10.68$ Гц, 1Н, C_5H ; дублет дублетов с центром 2.6595 м.д. на 1Н, $J=4.86$ Гц и $J=12.16$ Гц, $\text{C}_7\text{H}\alpha$; дублет дублетов с центрами 2.0520 м.д. на 1Н, $J=10.71$ Гц и $J=12.16$ Гц, $\text{C}_7\text{H}\beta$; триплет дублетов с центром 3.8112 на 1Н, $J=4.86$ Гц, $J=10.68$ Гц и $J=10.71$ Гц, $\text{HC}_6\text{-OH}$; два дублета с центрами 4.5890 и 4.8769 м.д. на 1Н каждый, $J=1.5$ Гц, экзометилен $\text{C}_8\text{-C}_{17}\text{H}_2$; дублет дублетов с центром 5.1906 м.д. на 1Н, $J=1.33$ Гц и $J=17.36$ Гц, протоны у C_{15}H_2 – винильной двойной связи; дублет дублетов с центром 5.8874 м.д. на 1Н, $J=10.76$ Гц и $J=17.36$ Гц – протон у атома C_{14}H -винильной двойной связи.

Таблица 5. Состав фракции полярных спиртов

Компонент	Содержание ДЗ, % от фракции диолов	
	<i>Larix sibirica</i>	<i>Larix decidua</i>
Оплопанон	–	19.0
Эпитурулозол (1)	43.4	–
Лариксол (2)	–	12.0



Выводы

Изучен состав экстрактивных веществ, извлекаемых петролейным эфиром из древесной зелени лиственницы сибирской (*Larix sibirica* Ldb.) и европейской (*Larix decidua* Mill.). Показано, что древесная зелень лиственницы сибирской содержит почти в 2 раза больше смолистых веществ (9.5%, здесь и далее % от сухого сырья), чем древесная зелень лиственницы европейской (5.2%). В древесной зелени *Larix sibirica* содержание фракции спиртов в 2 раза выше (25.6%), чем в древесной зелени *Larix decidua* (12.85%). В *Larix decidua* превалировала фракция диолов (30.0% от суммы спиртов), что в 3.3 раза выше, чем в *Larix sibirica*.

Состав спиртов нейтральных веществ несколько различен в двух изучаемых видах. Монотерпеновые спирты преобладали в древесной зелени *Larix decidua* (7.0%, здесь и далее % от фракции спиртов), основные компоненты борнеол и α -терпинеол. Соотношение сесквитерпеновых компонентов практически одинаково в обоих изучаемых видах лиственницы. В *Larix sibirica* основные сесквитерпеноиды – Т-муролол и δ -кадинол, а в *Larix decidua* – Т-кадинол, Т-муролол и δ -кадинол.

Основная часть спиртов нейтральных веществ древесной зелени состояла из дитерпеноидов (54.3–72.0%). В древесной зелени *Larix decidua* преобладал ароматический дитерпеновый спирт – дегидроабетинол (23.5%), а в *Larix sibirica* его окисленная форма в виде метилового эфира – 15-гидроксиметилдегидроабетат (23.1%). Выделен лабдановый спирт 13-эпиманоол, характерный для хвойных древесных растений с преобладанием в древесной зелени *Larix sibirica*. Из ДЗ *Larix sibirica* выделен эпиторулозол и его ацетат, а из ДЗ *Larix decidua* – лариксол. Структуры выделенных соединений подтверждены методом спектроскопии ЯМР.

Финансирование

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета имени С.М. Кирова. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

Конфликт интересов

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Открытый доступ

Эта статья распространяется на условиях международной лицензии Creative Commons Attribution 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), которая разрешает неограниченное использование, распространение и воспроизведение на любом носителе при условии, что вы дадите соответствующие ссылки на автора(ов) и источник и предоставите ссылку на Лицензию Creative Commons и укажете, были ли внесены изменения.

Список литературы

- Zule J., Cufar K., Tisler V. Lipophilic extractives in heartwood of European Larch (*Larix decidua* Mill.) // *Dryna Industrija*. 2015. Vol. 66(4). Pp. 305–313. <https://doi.org/10.5552/drind.2015.1442>
- Дьяченко Л.Г., Рошин В.И., Ковалев В.Е. Нейтральные соединения экстрактивных веществ *Larix gmelinii* // *Химия природных соединений*. 1986. №1. С. 56–63.
- Salem M., Elansary H., Elkelish A., Zeilder H.Ali., El-Hefny M., Yessoufou K. In vitro Bioactivity and Antimicrobial Activity of *Picea abies* and *Larix decidua* Wood and Bark Extracts // *Bioresource*. 2016. Vol. 11(4). Pp. 9421–9437. <https://doi.org/10.15376/BIORES.11.4.9421-9437>.
- Шмидт Э.Н., Дубовенко Ж.В., Колесенкова А.В., Пентегова В.А. // *Известия СО АН СССР. Сер. Химическая*. 1977. №9-4. С. 140–143.
- Пентегова В.А., Дубовенко Ж.В., Ралдугин В.А. Терпеноиды хвойных растений. Новосибирск, 1987. 97 с.
- Миксон Д.С., Рошин В.И. Групповой состав и кислоты хвой лиственницы сибирской разного периода вегетации // *Химия растительного сырья*. 2019. №4. С. 207–214. <https://doi.org/10.14258/jcrpm.2019045477>.
- Миксон Д.С., Рошин В.И. Углеводороды и сложные эфиры хвой лиственницы сибирской разного периода вегетации // *Известия вузов. Лесной журнал*. 2021. №3. С. 170–185. <https://doi.org/10.37482/0536-1036-2021-3-170-185>.
- Mikson D.S., Roshchin V.I. Triterpene alcohols and sterols of Siberian larch (*Larix sibirica* Ldb.) needles // *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*. 2019. Vol. 316. 012038.
- Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1991. С. 75–164.
- Нейланд О.Я. *Органическая химия*. М., 1990. 751 с.
- Norin T., Winell B. Neutral constituents of *Larix decidua* bark // *Phytochemistry*. 1974. Vol. 13 (7). Pp. 1290–1292.
- Ралдугин В.А., Козлов В.Е., Чекуров В.М., Ярошенко Н.И., Пентегова В.А. Цембрановые спирты – новый тип гормональных ингибиторов роста растений // *Химия природных соединений*. 1981. №6. С. 733–738.
- Ралдугин В.А., Пентегова В.А. Трициклические нейтральные дитерпеноиды из живицы *Pinus koraiensis* // *Химия природных соединений*. 1974. №5. С. 674–675.
- Piironen V., Lindsay D.G., Miettinen T.A., Toivo J., Lampi A.M. Plant sterols: biosynthesis, biological function and their importance to human nutrition // *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 2000. Vol. 80(2). С. 939–966. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0010\(20000515\)80:7<939::AID-JSFA644>3.0.CO;2-C](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0010(20000515)80:7<939::AID-JSFA644>3.0.CO;2-C).
- Wang K., Senthil-Kumar M., Ryu C., Kang L., Mysore K. Phytosterols play a key role in plant innate immunity against bacterial pathogens by regulating nutrient efflux into the apoplast // *Plant Physiol*. 2012. Vol. 158(4). Pp. 1789–1802. <https://doi.org/10.1104/pp.111.189217>.
- Mills J.S. Diterpenes of *Larix* oleoresins // *Phytochemistry*. 1973. Vol. 12. Pp. 2407–2412.
- Norin T., Ohloff G., Willihalm B. The structures and configurations of larixol and larixyl acetate // *Tetrahedron Lett*. 1965. Vol. 6. Pp. 3523–3528.
- Seki K., Orihashi K., Sato M., Kishino M., Saito N. Accumulation of constitutive diterpenoids in the rhytidome and secondary phloem of the branch bark of *Larix gmelinii* var. *japonica* // *J. Wood Sci*. 2012. Vol. 58. Pp. 437–445.
- Grey E.E. Development of an organic botanical plant protection product from *Larix* by-products // *Planta medica*. 2016. Vol. 81 (S 01). S1–S381. <https://doi.org/10.1055/s-0036-1596140>.
- Demetzos C., Dimas K. Labdane-type diterpenes: Chemistry and biological activity // *Studies in Natural Products Chemistry*. 2001. Vol. 25. Pp. 235–292. [https://doi.org/10.1016/S1572-5995\(01\)80009-0](https://doi.org/10.1016/S1572-5995(01)80009-0).

21. Jun-Juan X., Cheng-Qi D., Shenge-P P., Jian-Min Yu. Novel Antibacterial Diterpenoids from *Larix chinensis* // Chemistry and biodiversity. 2004. Vol. 1. Pp. 1702–1707. <https://doi.org/10.1002/cbdv.200490128>.

Поступила в редакцию 3 декабря 2023 г.

После переработки 29 декабря 2023 г.

Принята к публикации 24 сентября 2024 г.

Mikson D.S.*, Roshchin V.I. THE SIBERIAN AND EUROPEAN LARCH POLAR ALCOHOLS OF NEUTRAL SUBSTANCES OF WOODY GREENS

St. Petersburg State Forest Technical University named after S.M. Kirov, Institutskiy per., 5, St. Petersburg, 194021, Russia, ms.mikson@mail.ru

The composition of extractive substances extracted by petroleum ether from the woody greens of Siberian larch (*Larix sibirica* Ldb.) and European (*Larix decidua* Mill.) is presented. The woody greens of Siberian larch contain 2 times more resins (9.5%, here and further % from dry raw materials), than the woody greenery of European larch (5.2%). The alcohol fraction from *Larix sibirica* made up one quarter of neutral substances (25.6%), which is 2 times higher than in *Larix decidua* (12.85%). The fraction of diols (30.0% of the amount of alcohols) prevailed in *Larix decidua*, which is 3.3 times higher than in *Larix sibirica*.

The composition of alcohols of neutral substances is different in two types of larch. Monoterpene alcohols prevailed in *Larix decidua* (7.0%, hereafter % of the alcohol fraction), the main components – borneol and α -terpineol. The ratio of sesquiterpene components is almost the same in both studied species of larch. In woody greens *Larix sibirica* major sesquiterpenoids are T-murolool and δ -cadinol, and in *Larix decidua* – T-cadinol, T-murolool and δ -cadinol.

The main fraction of alcohols of neutral substances consisted of diterpenoids (54.3–72.0%). Aromatic diterpene alcohol – dehydroabietinol (23.5%) prevailed in the woody greens of *Larix decidua*, and in the woody greens of *Larix sibirica* its oxidized form in the form of methyl ether – 15-hydroxymethyl dehydroabietate (23.1%). Labdanoid 13-epimanol was isolated from woody greens of *Larix sibirica* (8.0%). Acyclic alcohol phytol was contained in both studied samples of woody greens with 2-fold dominance in *Larix decidua*. Tricyclic terpenoids levopimarinol and palustrol have been identified only in the woody greens of *Larix decidua*. The composition of alcohols identified nor-diterpenoids – 18-norisopimarinol and 18-nordehydroabietinol with the predominance of the latter in *Larix sibirica*. Epitorulosol and its acetate were isolated from the woody greens of *Larix sibirica*, and larixol was isolated from the woody greens of *Larix decidua*. The structures of the isolated compounds were confirmed by NMR-spectroscopy.

Keywords: woody green, *Larix sibirica* Ldb, *Larix decidua* Mill., extractives, alcohols, larixol, epitorulosol.

For citing: Mikson D.S., Roshchin V.I. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2024, no. 4, pp. xxx–xxx. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.20240414218.

References

- Zule J., Cufar K., Tisler V. *Dryna Industrija*, 2015, vol. 66(4), pp. 305–313. <https://doi.org/10.5552/drind.2015.1442>.
- D'yachenko L.G., Roshchin V.I., Kovalev V.Ye. *Khimiya prirodnykh soyedineniy*, 1986, no. 1, pp. 56–63. (in Russ.).
- Salem M., Elansary H., Elkesh A., Zeilder H.Ali., El-Hefny M., Yessoufou K. *Bioresource*, 2016, vol. 11(4), pp. 9421–9437. <https://doi.org/10.15376/BIORES.11.4.9421-9437>.
- Shmidt E.N., Dubovenko Zh.V., Kolesenkova A.V., Pentegova V.A. *Izvestiya SO AN SSSR. Ser. Khimicheskaya*, 1977, no. 9-4, pp. 140–143. (in Russ.).
- Pentegova V.A., Dubovenko Zh.V., Raldugin V.A. *Terpenoidy khvoynnykh rasteniy*. [Terpenoids of coniferous plants]. Novosibirsk, 1987, 97 p. (in Russ.).
- Mikson D.S., Roshchin V.I. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2019, no. 4, pp. 207–214. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2019045477>. (in Russ.).
- Mikson D.S., Roshchin V.I. *Izvestiya vuzov. Lesnoy zhurnal*, 2021, no. 3, pp. 170–185. <https://doi.org/10.37482/0536-1036-2021-3-170-185>. (in Russ.).
- Mikson D.S., Roshchin V.I. *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*, 2019, vol. 316, 012038.
- Obolenskaya A.V., Yel'nitskaya Z.P., Leonovich A.A. *Laboratornyye raboty po khimii drevesiny i tsellyulozy*. [Laboratory works on the chemistry of wood and cellulose]. Moscow, 1991, pp. 75–164. (in Russ.).
- Neyland O.Ya. *Organicheskaya khimiya*. [Organic Chemistry]. Moscow, 1990, 751 p. (in Russ.).
- Norin T., Winell B. *Phytochemistry*, 1974, vol. 13 (7), pp. 1290–1292.
- Raldugin V.A., Kozlov V.Ye., Chekurov V.M., Yaroshenko N.I., Pentegova V.A. *Khimiya prirodnykh soyedineniy*, 1981, no. 6, pp. 733–738. (in Russ.).
- Raldugin V.A., Pentegova V.A. *Khimiya prirodnykh soyedineniy*, 1974, no. 5, pp. 674–675. (in Russ.).

* Corresponding author.

14. Piironen V., Lindsay D.G., Miettinen T.A., Toivo J., Lampi A.M. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2000, vol. 80(2), pp. 939–966. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0010\(20000515\)80:7<939::AID-JSFA644>3.0.CO;2-C](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0010(20000515)80:7<939::AID-JSFA644>3.0.CO;2-C).
15. Wang K., Senthil-Kumar M., Ryu C., Kang L., Mysore K. *Plant Physiol.*, 2012, vol. 158(4), pp. 1789–1802. <https://doi.org/10.1104/pp.111.189217>.
16. Mills J.S. *Phytochemistry*, 1973, vol. 12, pp. 2407–2412.
17. Norin T., Ohloff G., Willihalm B. *Tetrahedron Lett.*, 1965, vol. 6, pp. 3523–3528.
18. Seki K., Orihashi K., Sato M., Kishino M., Saito N. *J. Wood Sci.*, 2012, vol. 58, pp. 437–445.
19. Grey E.E. *Planta medica*, 2016, vol. 81 (S 01), S1–S381. <https://doi.org/10.1055/s-0036-1596140>.
20. Demetzos C., Dimas K. *Studies in Natural Products Chemistry*, 2001, vol. 25, pp. 235–292. [https://doi.org/10.1016/S1572-5995\(01\)80009-0](https://doi.org/10.1016/S1572-5995(01)80009-0).
21. Jun-Juan X., Cheng-Qi D., Shenge-P P., Jian-Min Yu. *Chemistry and biodiversity*, 2004, vol. 1, pp. 1702–1707. <https://doi.org/10.1002/cbdv.200490128>.

Received December 3, 2023

Revised December 29, 2023

Accepted September 24, 2024

Сведения об авторах

Миксон Дарья Сергеевна – кандидат химических наук, доцент кафедры технологии лесохимических продуктов, химии древесины и биотехнологии, ms.mikson@mail.ru

Рощин Виктор Иванович – доктор химических наук, заведующий кафедрой технологии лесохимических продуктов, химии древесины и биотехнологии, kaf.chemdrev@mail.ru

Information about authors

Mikson Daria Sergeevna – candidate of chemical sciences, associate professor of the department of technology of forest chemical products, wood chemistry and biotechnology, ms.mikson@mail.ru

Roshchin Viktor Ivanovich – doctor of chemical sciences, head of the department of technology of forest chemical products, wood chemistry and biotechnology, kaf.chemdrev@mail.ru