

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  $\alpha$ -терпинеол. Соотношение сесквитерпеновых компонентов практически одинаково в обоих изучаемых видах лиственницы. В *Larix sibirica* основные сесквитерпеноиды – Т-муролол и  $\delta$ -кадинол, а в *Larix decidua* – Т-кадинол, Т-муролол и  $\delta$ -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. 190–197. 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,  $\delta$  – 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  $^1\text{H}$ .

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 манол, цис-абиеннол 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  $\beta$ -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	–
Вербенон	следы	–	13-Эпиманоол	8.00	3.50
$\alpha$ -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
Туналь	–	0.01	Изоцебрал	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> -абиенон	следы	0.03
$\alpha$ -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
<b>Сумма</b>	<b>2.12</b>	<b>7.07</b>	15-Гидроксиметилдегидроабиетат	23.13	2.50
<i>Сесквитерпеноиды</i>			Ацетат эпитурулозола	5.45	–
Кубебол	следы	0.12	<b>Сумма</b>	<b>71.74</b>	<b>54.29</b>
Лонгиборнеол	0.12	0.50	<i>Тритерпеноиды</i>		
Гумуленол	0.15	–	$\beta$ -Ситостерол	1.24	0.50
Юненол	следы	0.30	4-Кампестен-3-он	следы	–
$\gamma$ -Эпиэвдесмол	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
$\delta$ -Кадинол	4.20	1.00	Цитрастadiensол	–	1.54
$\alpha$ -Кадинол	0.50	–	<b>Сумма</b>	<b>1.47</b>	<b>5.17</b>
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
<b>Сумма</b>	<b>10.35</b>	<b>11.84</b>	<b>Сумма</b>	<b>9.84</b>	<b>10.26</b>

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 эпитурулозол. В *Larix decidua* лариксол отсутствовал. Эпитурулозол 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].

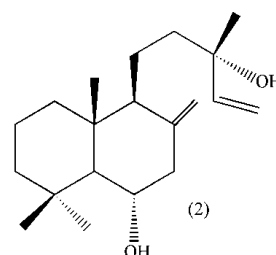
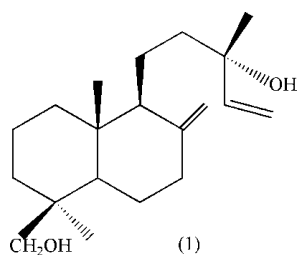
*Ацетат дегидроабиетинола*: спектр ПМР,  $\delta$  шкала,  $\text{CDCl}_3$ : 0.9327 м.д., синглет, 3Н,  $\text{C}_{10}\text{-CH}_3$ ; синглеты 1.2093 и 1.2268 м.д., 3Н каждый, протоны метилов изопропильной группы; 1.3056 м.д., синглет, 3Н,  $\text{C}_4\text{-C}_{19}\text{H}_3$ ; 2.0197 м.д., синглет, 3Н, протоны у атома углерода ацетатной группы; 2.8193 м.д., мультиплет в виде септета, 1Н, протон у атома углерода  $\text{C}_{15}$  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  $\text{C}_{14}\text{H}$  – ароматического кольца; дублеты с центрами 6.9886 и 7.1785 м.д. на 1Н каждый, протоны у атомов углерода  $\text{C}_{12}\text{H}$  и  $\text{C}_{11}\text{H}$  ароматического кольца.

*Эпитурулозол*: кристаллы,  $t_{\text{пл}}$  – 112–113 °С;  $[\alpha]_{\text{D}_{23}+41}$  ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}$  1.8); Спектр ПМР,  $\delta$  шкала,  $\text{CDCl}_3$ : 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  $\text{C}_4$  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  $\text{C}_{14}\text{H=C}_{15}\text{H}_2$  [21].

*Лариксол*: кристаллы,  $t_{\text{пл}}$  – 101–103 °С;  $[\alpha]_{\text{D}_{23}+57}$ ; Спектр ПМР,  $\delta$  шкала,  $\text{CDCl}_3$ : 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,  $\text{C}_5\text{H}$ ; 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  $\text{C}_{15}\text{H}_2$  – 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  $\text{C}_{14}\text{H}$ -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  $\alpha$ -терпинеол. Соотношение сесквитерпеновых компонентов практически одинаково в обоих изучаемых видах лиственницы. В *Larix sibirica* основные сесквитерпеноиды – Т-муролол и  $\delta$ -кадинол, а в *Larix decidua* – Т-кадинол, Т-муролол и  $\delta$ -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  $\alpha$ -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  $\delta$ -cadinol, and in *Larix decidua* – T-cadinol, T-murolool and  $\delta$ -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. 190–197. (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 prirodnikh 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 prirodnikh soyedineniy*, 1981, no. 6, pp. 733–738. (in Russ.).
- Raldugin V.A., Pentegova V.A. *Khimiya prirodnikh 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](mailto:ms.mikson@mail.ru)

*Роцин Виктор Иванович* – доктор химических наук, заведующий кафедрой технологии лесохимических продуктов, химии древесины и биотехнологии, [kaf.chemdrev@mail.ru](mailto: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](mailto: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](mailto:kaf.chemdrev@mail.ru)