

УДК 543.42:581.19:668.445:582.475.4

## **АНАЛИЗ СОСТАВА ЖИВИЦЫ СОСНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ МЕТОДОМ ЯМР**

Скаковский Е.Д., Тычинская Л.Ю., Гайдукевич О.А., Клюев А.Ю.,  
Ламоткин С.А., Шпак С.И., Рыков С.В.

*ГНУ Институт физико-органической химии НАН Беларуси, 220072,  
Минск, ул. Сурганова, 13; e-mail: spektr@ifoch.bas-net.by*

Живица сосны обыкновенной (Ж) является важным сырьем для предприятий лесопромышленной области. В ее состав входит большое количество соединений, основные из которых – смоляные кислоты (СК), монотерпены (МТ), сексви- и дитерпены. Отгонкой терпенов из очищенной и обезвоженной живицы получают жидкий дистиллят (скипидар) и твердый остаток (канифоль). Используемый для анализа компонентов Ж хроматографический метод [1] имеет ряд недостатков. Во-первых, в большинстве случаев СК необходимо перевести в метиловые эфиры, что удлиняет время анализа и может привести к потере части соединений. Во-вторых, даже использование современных капиллярных колонок не позволяет разделить некоторые компоненты смеси. В-третьих, из-за высокой температуры, при которой происходит анализ, возможны термические реакции и, соответственно, искажение результатов. Метод ЯМР лишен этих недостатков. Однако, свидетельств о его применении для анализа Ж немного. Анализировался состав Ж сосны пицундской и эльдарской по спектрам  $^1\text{H}$  ЯМР [2] и сосны черной по спектрам  $^{13}\text{C}$  ЯМР [3].

Цель настоящей работы – определение возможности применения  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии для анализа состава Ж сосны обыкновенной, установление зависимости ее состава от района произрастания и от времени хранения.

Образцы Ж отбирали в сосняках естественного происхождения с деревьев 60–80-летнего возраста в летние месяцы в период проведения подпочных работ. Подсочка проводилась без использования химических стимуляторов. Из отобранных образцов Ж составляли сборную пробу от 10–15 деревьев. Отбор проб проводился в окрестностях следующих городов республики Беларусь: Браслав (1), Комарин (2), Хойники (3). Пробы отбирались и от одиночных деревьев в различных районах г. Минска: парк культуры и отдыха им. 50-летия Великого Октября (4), ул. Солтыса (5), ТЭЦ–4 (6) и ул. Филимонова (7), а также в окрестностях г. Казани (8). Кроме того, анализировалась старая Ж, находившаяся на

стволах сосен, произрастающих в районах городов Москвы (9), Витебска (10), Лепеля (11), Санкт-Петербурга (12), Казани (13). Образцы Ж (8) и (13) взяты из раны на стволе сосны с разницей в год. Анализировалась также Ж разных годов сбора, поступившая на Борисовский лесохимический завод и хранившаяся в закрытой таре: 2008 – (14), 1991 – (15). Образцы Ж с 20-летних деревьев взяты в окрестностях г. Минска (16).

Спектры  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР записывали на спектрометре AVANCE–500 (500 МГц для ядер  $^1\text{H}$  и 125 МГц – для  $^{13}\text{C}$ ) в 5 мм стандартных ампулах. Для этого 50 мг Ж растворяли в 0.5 мл  $\text{CDCl}_3$ . Растворы всех образцов были гомогенными. Химические сдвиги компонентов определяли относительно сигналов растворителя ( $^1\text{H}$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\delta=7.27$  м.д.;  $^{13}\text{C}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta=77.7$  м.д.). Спектры записывали в «количественном» режиме.

Нами были идентифицированы следующие СК: дегидроабетиновая (I), неоабетиновая (II), изопимаровая (III), абетиновая (IV), пимаровая (V), левопимаровая (VI), палюстровая (VII). Отнесение линий в протонных и углеродных спектрах этих кислот дано в работе [4]. В заметном количестве присутствовали также следующие МТ: мирцен (VIII),  $\Delta^3$ -карен (IX),  $\alpha$ -пинен (X), лимонен (XI),  $\beta$ -пинен (XII) и камфен (XIII), интерпретация  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектров которых дана в [5].

В таблице приведено содержание 7 СК, 6 МТ, а также их суммарное содержание в 16 образцах.

Из таблицы видно, что для свежих образцов Ж, собранных у зрелых растений (1 – 8, 14) наблюдается высокое содержание МТ (28.7 – 37.9 %), среди которых преобладают  $\alpha$ -пинен (14.7 – 24.8 %) и  $\Delta^3$ -карен (9.0 – 17.2 %). В этой ситуации среди СК доминирует левопимаровая кислота (19.7 – 27.9 %). В Ж молодых деревьев (16) МТ значительно меньше – 18.3 %, а распределение СК более равномерное. Район произрастания деревьев мало влияет на количественный состав компонентов Ж. Можно отметить незначительное увеличение содержания  $\Delta^3$ -карена и уменьшение количества левопимаровой кислоты в экологически неблагоприятных районах (3, 6).

Таблица. Содержание компонентов живиц сосны обыкновенной (%)

Идентифицированные соединения	Источник живицы															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
I	1.9	1.5	3.2	2.0	2.5	1.7	2.4	1.2	13.7	12.3	15.4	30.1	19.7	1.4	6.0	4.8
II	6.8	6.8	7.0	6.3	7.1	7.7	7.7	7.3	4.5	6.1	4.4	3.0	2.6	8.3	6.0	11.2
III	3.0	2.0	3.7	4.0	3.4	2.9	3.3	4.8	6.9	5.7	4.8	8.7	11.1	3.9	3.6	5.1
IV	4.7	6.6	6.2	4.3	5.1	6.1	5.4	7.9	15.5	9.7	8.3	9.7	9.4	6.6	8.7	10.3
V	5.6	6.4	7.6	7.6	7.8	6.0	6.8	7.0	9.8	14.6	12.4	10.4	15.7	6.9	6.9	10.9
VI	24.0	20.3	19.7	22.4	27.5	20.8	26.1	27.9	7.5	15.8	9.2	4.3	8.4	26.4	17.9	17.9
VII	11.1	8.7	10.0	14.5	12.1	9.8	11.7	7.7	9.4	10.4	8.6	3.7	5.2	10.3	10.8	14.9
Σ СК	57.1	52.3	57.4	61.1	65.5	55.0	63.4	63.8	67.3	74.6	63.1	69.9	72.1	63.8	59.9	75.1
VIII	0.6	0.5	0.5	0.5	0.6	1.0	0.6	0.7	=	0.1	=	=	0.9	0.6	0.4	0.1
IX	9.0	13.7	17.2	9.4	12.1	13.5	9.4	10.9	1.2	3.1	2.7	1.3	2.6	11.8	12.6	6.9
X	24.8	22.1	17.7	18.8	14.7	21.1	18.4	18.4	23.0	2.1	9.2	13.2	4.0	16.3	19.6	10.7
XI	2.6	0.5	0.4	0.8	0.7	1.1	0.6	0.4	0.2	=	=	0.4	0.2	0.8	1.3	0.2
XII	0.7	0.9	0.6	0.4	0.4	0.4	0.5	0.7	0.5	=	=	=	0.2	0.9	0.9	0.2
XIII	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	=	=	0.3	0.1	0.2	0.1	0.2
Σ МТ	37.9	37.9	36.6	30.0	28.7	37.2	29.7	31.3	25.1	5.3	11.9	15.2	8.0	30.6	34.9	18.3

Образцы старой Ж (9 – 13) заметно отличаются по составу от рассмотренных образцов. Во-первых, в них увеличивается доля неидентифицированных соединений. Во-вторых, уменьшается количество СК (5.3 – 25.6 %), что, главным образом, связано с их летучестью. В-третьих, перераспределяется содержание СК. Наиболее сильные изменения связаны с левопимаровой и дегидроабетиновой кислотами. Первая в ферментативном процессе с участием кислорода преобразуется во вторую. Если же Ж находится в закрытой таре (15), то этот процесс протекает значительно медленнее или вовсе не протекает, а уменьшение содержания левопимаровой кислоты связано с ее изомеризацией в другие СК.

Таким образом, проведенные исследования показали, что метод  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии может быть успешно применен для анализа состава живицы сосны обыкновенной. Состав компонентов незначительно зависит от района произрастания деревьев и сильно зависит от их возраста и времени нахождения живицы на стволах сосен. Длительное ее хранение также изменяет соотношение смоляных кислот и монотерпенов.

## **Литература**

1. Semiz G., Heijari J., Isik K., Holopainen J.K.// *Biochem. Syst. Ecol.* – 2007. – V. 35. – № 10. – P. 652 – 661
2. Дребушак Т.Д., Шмидт Э.Н., Хан В.А., Дубовенко Ж.В., Кемертелидзе Э.П., Пентегова В.А.// *Химия природных соединений.* – 1992. – № 3. – С. 316 – 320
3. Rezzi S., Bighelli A., Castola V., Casanova J.// *Ind. Crops Prod.* – 2005. – V. 21. – № 1. – P. 71 – 79
4. Скаковский Е.Д., Тычинская Л.Ю., Гайдукевич О.А., Козлов Н.Г., Клюев А.Ю., Ламоткин С.А., Шпак С.И., Рыков С.В.// *Ж. прикл. спектр.* – 2008. – Т. 75. – № 3. – С. 411 – 415
5. Скаковский Е.Д., Ламоткин С.А., Шпак С.И., Тычинская Л.Ю., Гайдукевич О.А., Ламоткин А.И.// *Ж. прикл. спектр.* – 2006. – Т. 73. – № 2. – С. 246 – 249.