

4. ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ. БИОТЕХНОЛОГИЯ

УДК 543.429.23:665.944.54

Е.Д. Скаковский, Л.Ю. Тычинская, Е.Г. Попов, Е.И. Гапанькова,
О.А. Молчанова, С.Е. Богушевич, Р.И. Караневский, В.И. Торчик

ЯМР-АНАЛИЗ СОСТАВА ЖИВИЦЫ КЕДРОВЫХ СОСЕН

Введение. Как известно, одной из хозяйственно ценных групп хвойных растений являются так называемые 5-хвойные кедровые сосны (род *Pinus*, секция *Cembrae*): сосна кедровая корейская (*Pinus koraiensis* Siebold & Zuss.), сосна кедровая стланиковая (*Pinus pumila* (Pall.) Regel; кедровый стланик), а также кедровые сосны европейская (*P. cembra* L.) и сибирская (*P. sibirica* Du Tour) [Деревья..., 1949; Шкутко, 1991; Попов, Олешук, 2016; Олешук и др., 2021]. Это вечнозелёные древесные растения, успешно переносящие снижение температуры в диапазоне от -35°C до -45°C . Сосна кедровая корейская достигает высоты 45 ± 5 м и диаметра ствола $\leq 2,0$ м; кедровый стланик – сильно ветвистый крупный кустарник высотой ≤ 5 м с толщиной ствола до 12 см (у шейки корня); кедровые сосны: европейская – дерево ≤ 25 м высотой и диаметром ствола $\leq 1,5$ м; сибирская – ≤ 50 м и диаметром ствола $\leq 1,8$ м. Хвоя у сосны кедровой сибирской с тремя смоляными каналами (вместо двух у европейской), ствол массивнее, шишки крупнее, скорость роста быстрее. Тем не менее, исследования доказали [Олешук и др., 2021; Rellstab et. al., 2019], что кедровые сосны европейская и сибирская – расы одного вида *P. cembra*, могут скрещиваться между собой (при этом дают плодовитое потомство) и генетически почти идентичны.

Вид *P. cembra* долговечен: в благоприятных условиях его продолжительность жизни варьируется в пределах от 500 до 1000 лет; ареал *P. cembra* занимает всю Евразию, а разрывы в нём вызваны периодами оледенений и последующим затоплением поверхности обитания после потеплений (зонами выживания вида стали горные рефугиумы Альп, Татр, Карпат, Саян и Алтая) [Олешук и др., 2021].

Сосна кедровая корейская (*P. koraiensis*) менее распространена. Её природным ареалом являются Приморский и Хабаровский край, юго-

восток Амурской области, северо-восток Китая, Корея и Япония. Она также долговечна: продолжительность её жизни колеблется от 400 до 500 лет.

Кедровый стланик (*P. pumila*) распространён широко: его ареал охватывает Восточную Сибирь (включая всё её Тихоокеанское побережье, Курилы и Сахалин, а также Камчатку, горы Сихотэ-Алинь), северо-восток Монголии и Китая, северную Японию и Корею. Он встречается по горным цепям, выше границы леса, где образует непрерывные густые заросли. Растёт *P. pumila* медленно; возраст отдельных экземпляров доходит до 850 лет, однако средняя продолжительность жизни составляет примерно 250 лет.

Древесина кедровых сосен светло-жёлтая, часто с розоватым оттенком, более устойчива к гнили, чем древесина лиственных пород, лёгкая и прочная, с приятным запахом, содержит сравнительно немного смолы, применяется в жилищном строительстве, производстве фанеры, карандашей, мебели, резных и токарных изделий (в т. ч. декоративных), для обшивки помещений, а также в изготовлении музыкальных инструментов.

Высоко ценятся сосны секции *Cembrae* подрода *Strobus* за их неоценимую роль в поддержании устойчивости существующих природных экологических систем, как источник кедровых орехов, живицы и хвои – продуктов пищевого, медицинского и химико-технического назначения [Попов и др., 2011; Попов, Олешук, 2016; Олешук и др., 2021].

Для представления о компонентном составе живицы сосны кедровой сибирской в сравнении с живицами сосен кедровых европейской и корейской и кедрового стланика следует обратиться к монографии [Пентегова и др., 1987]. В ней представлена информация по количественному содержанию смоляных кислот (СК), нейтральных дитерпеноидов, моно- и сесквитерпеновых углеводов.

Следует отметить, что живица кедровых сосен отличается по составу от живицы дву- и трёххвойных сосен в т. ч. наличием заметных количеств ламбертиановой кислоты [Олешук и др., 2021; Скаковский и др., 2021], которая, как установлено, обладает позитивной нейротропной активностью [Толстикова и др., 2000; Толстикова и др., 2002a]. Амид ламбертиановой кислоты проявляет анальгетическое и тонизирующее действие [Толстикова и др., 2002b]. Синтезированы производные ламбертиановой кислоты, оказывающие антиоксидантный, гепатопротекторный, гемостимулирующий и ноотропный эффекты [Попов и др., 2011; Запара и др., 2014]. Это свидетельствует об актуальной востребованности живицы для получения фармпрепаратов.

Химический состав живицы кедровых сосен анализировался различными исследователями. С целью установления компонентов живицы сосны кедровой европейской в работе [Ралдугин и др., 1976a] предложена

схема ее группового разделения. Для этого живицу предварительно разделяли на кислотную и нейтральную части. Кислотная часть метилировалась диазометаном и исследовалась методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ), а нейтральная часть разделялась хроматографически и также анализировалась ГЖХ. Выделенные соединения исследовались также методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Было идентифицировано 11 монотерпенов, 15 сесквитерпенов, 2 дитерпена, в том числе обнаружен метиловый эфир тимола. Среди монотерпенов преобладали α -пинен и Δ^3 -карен. В группе сесквитерпенов главными компонентами были сибирен, кариофиллен и α -муролен, а наибольшее количество среди дитерпенов занимали цембрен и изопимара-7,15-диен. Было установлено наличие альдегидов и метиловых эфиров СК. Из спиртов присутствовали изоцемброл и 4-эпиизоцемброл. Среди СК идентифицировали: $\Delta^{8,9}$ -изопимаровую, сандаракопимаровую, левопимаровую, палюстровую, изопимаровую, дегидроабиетиновую, абиетиновую, ламбертиановую и неоабиетиновую. В смеси отсутствовала пимаровая кислота, а максимальное количество составляли ламбертиановая и абиетиновая кислоты.

Достаточно подробно живицу сосны кедровой корейской, собранную в Хабаровском крае, изучили методом ГЖХ [Ралдугин, Пентегова, 1976]. Живицу разделяли на кислую и нейтральную части. Из нейтральной части получили фракции углеводов и кислородсодержащих соединений. Последнюю разделили на три фракции: карбонильные соединения и оксиды, одноатомные спирты и ди- и полифункциональные соединения. Главными компонентами неполярной фракции являлись дитерпеновые альдегиды и метиловые эфиры СК. Среди альдегидов главными были палюстраль, дегидроабиеталь и изопимараль. Среди метиловых эфиров преобладали метилизопимарат, метилламбертианат, метилдегидроабиетат и метилабиетат. Среди спиртов обнаружены *цис*-абиенол, 4-эпиизоцемброл, изоцемброл. Кроме того, в незначительных количествах с применением ЯМР выявили изопимара-8,15-диен-18-ол. Основными компонентами полярной фракции были агатадиол и изоагатадаль, обнаружены диол-7-оксидегидроабиетинол, пинусолид и метиловый эфир 15-оксидегидро-абиетиновой кислоты. Среди дитерпенов идентифицировали изопимара-7,15-диен и неоцембрен.

В работе [Хан и др., 1980] в живице сосны кедровой корейской методами ГЖХ, ИК и ПМР-спектроскопии достаточно подробно изучены моно- и сесквитерпеноиды. Кроме ранее детектированных α -лонгипинена, лонгифолена, кариофиллена, α -гумулена, γ -кадинена, γ -муролена и кадалина выявили δ -кадинен, α -муролен, β -фарнезен, γ -элемен, γ -аморфен, α -кадинен, ε -муролен, β -бизаболен, циклосативен, каламенен и калокорен.

Установлены основные компоненты фракции сесквитерпеновых углеводов – кариофиллен, β -бизаболен и логнифолен. Из окисленных моно- и сесквитерпеноидов идентифицировали α -терпинеол, терпинеол-4, борнеол, линалоол, пинокамфеол, пинокарвеол, пинан-1-ол, сабиненгидрат, α -терпенилацетат, борнилацетат, δ -кадиол, бизаболол (основной компонент), кубебол, эпикубебол, эпикубенол и курайол.

Сосна кедровая сибирская произрастает на огромных площадях, имеет важное народнохозяйственное значение, поэтому много работ посвящено изучению состава ее живицы. В высококипящей нейтральной части живицы обнаружены D- δ -кадиол, абиетиналь, цемброд [Лисина и др., 1965]. С помощью колоночной хроматографии из неё выделен бициклический сесквитерпеновый углеводород сибирен [Пентегова и др., 1966]. Его строение было определено методами ИК, УФ и ЯМР-спектроскопии. В работах [Каштанова и др., 1968, 1969] описаны выделенные из нейтральной части живицы углеводород изоцеибрен и спирт изоцеиброд. Для углеводорода цеибрена, выделенного также из живицы сосны кедровой сибирской, была проведена полная интерпретация спектров ЯМР ^1H и ^{13}C с использованием двумерной спектроскопии [Воробьев и др., 1991]. Качественный и количественный состав эфирных масел, растительных масел и канифоли подробно описан для различных частей сосны кедровой сибирской в обзоре [Rogachev, Salakhutdinov, 2015]. Авторами впервые приведено систематическое описание вторичных метаболитов хвои, побегов, коры, древесины, семян и живицы, однако отсутствуют спектральные данные индивидуальных соединений и нет информации об источниках их нахождения.

Следует заметить, что из ранее перечисленных кедровых сосен у кедрового стланика живица наименее доступна: при подсочке этих карликовых сосен её выделяется мало. Так, в работе [Мамонтова и др., 1970] был изучен лишь состав петролейного и эфирного экстрактов древесины. Методом ГЖХ были детектированы жирные кислоты, монотерпеновые углеводороды, ламбертиановая кислота, а также сесквитерпеноиды.

Состав живицы кедрового стланика, собранной в 1974 г. в Сахалинской области, исследовали методом ГЖХ [Ралдугин и др., 1976b]. Обнаружено 11 монотерпенов, главными из которых были α -пинен, α -туейн и терпинолен. Сесквитерпены представлены 26 углеводородами. Основными компонентами этой смеси являются лонгифолен, α -муролен и α -гумулен. В состав СК вошли: копайферовая (в современной литературе она называется антикопаловая), изопимара-8,15-диен-18-овая (в настоящее время она встречается под названием $\Delta^{8,9}$ -изопимаровая), изопимаровая, абиетиновая, неоабиетиновая, левопимаровая, дегидроабиетиновая и сандаракопимаро-

вая. Отмечено, что состав смеси СК резко отличается от состава смеси СК живиц сосны кедровой сибирской и сосны кедровой корейской. В живице кедрового стланика отсутствовала ламбертиановая кислота, а вместо нее главными компонентами были копайферовая и изопимара-8,15-диен-18-овая кислоты. Кроме того, идентифицировали смесь окси- и ацетоксисмоляных кислот. Методом ЯМР были обнаружены незначительные количества дитерпеновых альдегидов и метиловых эфиров СК. Также в живице были обнаружены маноилоксид, цис-абиенол, (13E)-лабо-8(20),13-диен-15-ол, изопимаринол, а также 13,14-биснорлабо-8(20)-ен-13-он.

[Ралдугин и др., 1978] сравнили составы образцов живицы кедрового стланика, собранных на Сахалине и побережье оз. Байкал (июль 1976 г.). Были выделены те же дитерпеноиды, что обнаружены ранее в образцах из Сахалинской области, а также ряд новых веществ. Основным компонентом фракции нейтральных кислородсодержащих соединений был (13E)-лабд-8(20),13-диен-15-ол. Методом ЯМР были идентифицированы метиловые эфиры СК. Кроме того, обнаружили изо-цеиброл, 4-эпиизоцеиброл и цис-абиенол, а также одноатомные спирты, подобные СК, в которых карбоксильные группы заменены на метилгидроксильные. Авторы идентифицировали цис- и транс-альдегиды лабданового строения, обсудили механизмы их образования и дальнейших превращений. Дополнительно были выделены новые соединения: (+)-дегидроабиетан, (-)-абиетадиен и пумилоксид. Обнаружено, что в живице с побережья оз. Байкал отсутствует α-туйен, значительно меньше β-фелландрена и несколько больше α-пинена. Из сесквитерпенов присутствует α-бизаболен. Кроме того, в этой фракции идентифицировали еще 13 соединений. Основными компонентами сесквитерпеновых углеводов были лонгифолен, α-бизаболен и β-бизаболен. Во фракции окисленных моно- и сесквитерпенов доминировал бизаболол. Было обнаружено также 8 различных спиртов и 8 монотерпенов.

Дальнейшее изучение живицы кедрового стланика позволило выделить и идентифицировать производные антикопаловой кислоты, а также другие ранее не идентифицированные соединения [Ралдугин, Пентегова, 1983]. Установлено, что полярные кислоты представлены двумя ацетоксикислотами – о-ацетилагатоловой и ацетоксиантикопаловой. Кроме того, были обнаружены фенольные эфиры, а также в виде ацетатов выделены l-борнилферулат и l-борнил-п-кумарат. Установлено, что метаболизм антикопаловой кислоты в кедровом стланике связан с ее биологическим окислением по 8-му и 19-му углеродным атомам.

Подробный анализ эфирного масла кедрового стланика из Хабаровского края проведен в работе [Стародубов и др., 2010]. По результатам хрома-

то-масс-спектрометрии идентифицировано 56 соединений. Сравнительный анализ с составом живицы этого же вида сосны показал, что во всех образцах эфирного масла присутствуют цембрен и изоцембрен, отсутствующие в живице. Предполагается, что они образуются при длительной дистилляции из изоцеμβрола и 4-эпи-изоцеμβрола, присутствующих в живице.

Таким образом, существует достаточно много публикаций, где рассматривается химический состав живицы кедровых сосен. Однако анализ проводился, главным образом, хроматографическими методами после разделения кислотной и нейтральной частей, что могло привносить ошибку в определение относительного содержания в живице конкретных соединений. В приведенных работах метод ЯМР применялся только для идентификации некоторых выделенных соединений. Современные ЯМР спектрометры с высокой напряженностью магнитного поля позволяют анализировать сложные смеси различных соединений, находящихся в одном растворе, вне зависимости от того, к каким классам соединений они относятся.

Цель данной работы – сравнительный анализ основных компонентов живиц кедровых сосен методом ЯМР без предварительной пробоподготовки.

Объекты и методика исследования. Объектами исследования являлись живицы кедровых сосен (европейской, корейской и сибирской), растущих в Центральном ботаническом саду Национальной академии наук Беларуси (ЦБС), которые были собраны в 2018 г. из мест удаления сухих веток. Возраст кедровых сосен составлял более 60 лет, а высота – не менее 15 м. Исследовали образцы живицы, полученные от трех деревьев каждого вида кедровой сосны. Образцы живицы кедрового стланика от двух деревьев возрастом более 120 лет собраны на высоте ок. 900 м над уровнем моря в октябре 2023 г. (горный массив «Вачкажéц» Елизовского р-на, Камчатский край, РФ). Анализовали также состав живицы, выделившейся на шишках сосны кедровой корейской, собранных в октябре 2023 г. (ЦБС, Минск, РБ, три образца).

Для установления состава живиц кедровых сосен использовали метод ЯМР высокого разрешения на ядрах ^1H и ^{13}C . Для регистрации спектров ~100 мг каждого образца живицы растворяли в 0,5 мл CDCl_3 . Спектры ЯМР записывали на спектрометре AVANCE-500 с рабочими частотами 500 и 125 МГц для ядер ^1H и ^{13}C соответственно при температуре 20°C. Для идентификации компонентов в спектрах живиц записывали ЯМР-спектры индивидуальных соединений, использовали также литературные данные. Количество накоплений для ^1H -спектров составляло 64, а для ^{13}C -спектров – 512. Химические сдвиги присутствующих в смеси соединений для ядер ^1H определяли по сигналу примеси дейтерированного растворителя – CHCl_3 ($\delta = 7,27$ м.д.), а ^{13}C – самого растворителя ($\delta = 77,7$ м.д.). Все эксперимен-

тальные данные получены и обработаны при помощи пакета программ XWIN-NMR 3.5. Количественные расчёты проводили на основании интегральных интенсивностей групп сигналов соответствующих соединений в протонных спектрах, а в некоторых случаях – по ^{13}C -спектрам.

Результаты и их обсуждение. В результате анализа спектров ЯМР растворов пяти образцов живицы идентифицированы 22 соединения: *цис*-абиенол (1), абиетиновая кислота (2), антикопаловая кислота (3), дегидроабиеetalь (4), дегидроабиетиновая кислота (5), изопимаровая кислота (6), $\Delta^{8,9}$ -изопимаровая кислота (7), изоцеброл (8), камфен (9), Δ^3 -карен (10), ламбертиановая кислота (11), левопимаровая кислота (12), лимонен (13), мирцен (14), неоабиетиновая кислота (15), палюстровая кислота (16), пимаровая кислота (17), α -пинен (18), β -пинен (19), монометилловый эфир пиносильвина (20), сандаракопимаровая кислота (21) и цебрен (22). Этими же цифрами на спектрах обозначены сигналы всех указанных выше соединений.

Отнесение сигналов и химические сдвиги *цис*-абиенола (1) приведены в работе [Nieda et. al, 1982]. Химические сдвиги соединений (2, 5, 6, 15–17) представлены в [Скаковский и др., 2008], а спектры ЯМР антикопаловой кислоты (3) проанализированы в [Gomez et. al, 2009]. Интерпретация спектров ЯМР дегидроабиеetalя (4) дана в работе [Koutsaviti et. al, 2017], спектр ^{13}C $\Delta^{8,9}$ -изопимаровой кислоты (7) – в [Бардышев и др., 1981], а изоцеброла (8) – в [Wahlberg et. al, 1981]. Отнесение ^{13}C -сигналов ЯМР соединений 9, 10, 13, 14, 18, 19 дано в статье [Скаковский и др., 2006]. В работе [Cota et. al, 2011] проведено отнесение протонных и углеродных спектров ЯМР растворов в CDCl_3 ламбертиановой кислоты (11). Применение двумерной ЯМР спектроскопии [Скаковский и др., 2007] позволило полностью отнести линии левопимаровой кислоты (12). Спектры ЯМР монометилового эфира пиносильвина (20) даны в работе [Петров и др., 2017], сандаракопимаровой кислоты (21) – в [Muto et. al, 2008], а углеродный спектр цебрена (22) приведен в работе [Rezzi et. al, 2002].

На рис. 1 показаны фрагменты спектров ЯМР раствора живицы сосны кедровой европейской (образец I): а – ^1H , б – ^{13}C . Главными соединениями этого образца живицы являются абиетиновая (2), изопимаровая (6) и ламбертиановая (11) кислоты.

Фрагменты спектров ЯМР раствора живицы сосны кедровой корейской (образец II) даны на рис. 2. В этом случае больше всего в живице образца II представлены те же кислоты. Однако мы не обнаружили монометилловый эфир пиносильвина (20), который в живице сосны кедровой европейской присутствует в заметных количествах. При этом в образце II идентифицируется *цис*-абиенол, который отсутствует в образце I.

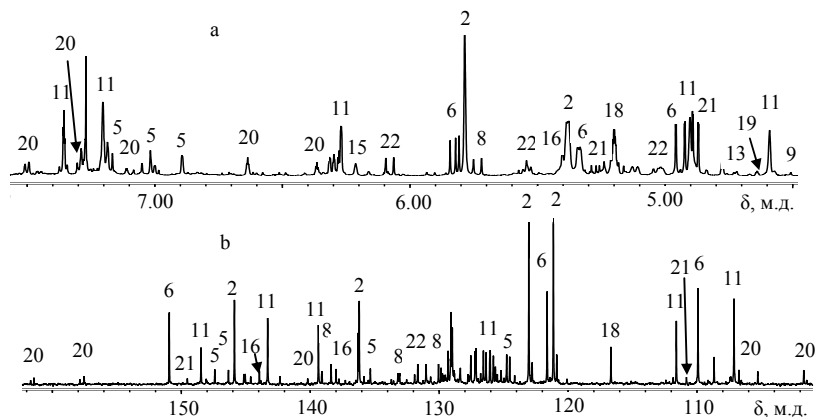


Рис. 1. Фрагменты спектров ЯМР раствора живицы сосны кедровой европейской (образец I): а – ^1H , б – ^{13}C

Fig. 1. Fragments of NMR spectra of a solution of European pine oleoresin (sample I): а – ^1H , б – ^{13}C

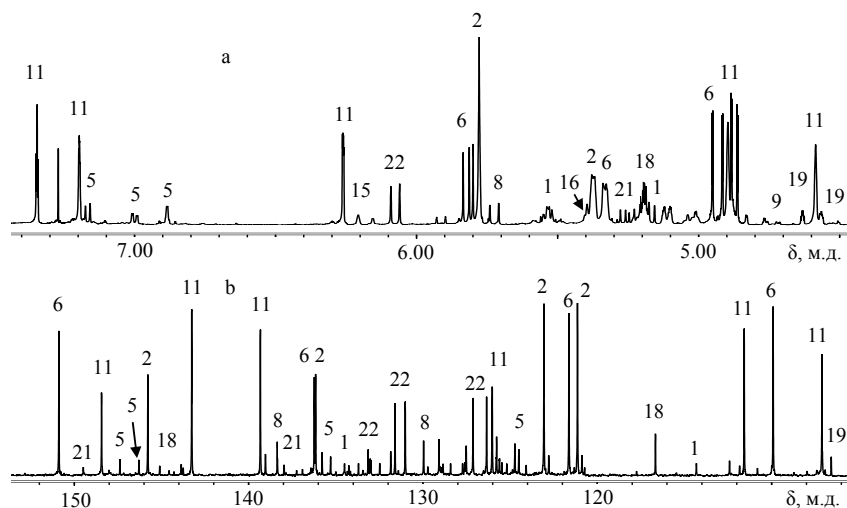


Рис. 2. Фрагменты спектров ЯМР раствора живицы сосны кедровой корейской (образец II): а – ^1H , б – ^{13}C

Fig. 2. Fragments of NMR spectra of a solution of Korean pine oleoresin (sample II): а – ^1H , б – ^{13}C

Интересные особенности наблюдаются при анализе спектров живицы, собранной с поверхности шишек сосны кедровой корейской (образец III), фрагменты которых представлены на рис. 3.

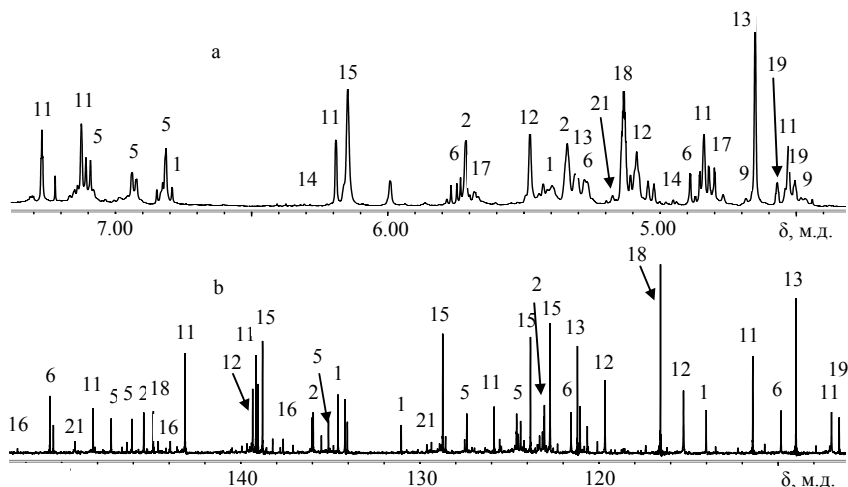


Рис. 3. Фрагменты спектров ЯМР раствора живицы с поверхности шишек сосны кедровой корейской (образец III): а – ^1H , б – ^{13}C

Fig. 3. Fragments of the NMR spectra of a solution of oleoresin from the surface of Korean pine cones (sample III): а – ^1H , б – ^{13}C

В отличие от живицы, собранной с дерева, главными компонентами здесь являются α -пинен (18), неоабиетиновая (15) и левопимаровая кислоты (12), причем последняя отсутствует в составе соответствующего древесного образца. Кроме того, в составе образца III не обнаружен цембрен (22), но в заметных количествах присутствовали неидентифицированные альдегиды.

Рис. 4 демонстрирует фрагменты спектров ЯМР растворов живицы сосны кедровой сибирской (IV). В этом случае, как и в двух предыдущих, где живица была взята с деревьев, главными соединениями являются абиетиновая (2), изопимаровая (6) и ламбертиановая (11) кислоты. В отличие от всех предыдущих случаев здесь присутствует и Δ^3 -карен (10).

Фрагменты спектров ЯМР растворов живицы кедрового стланика (V) приведены на рис. 5. В этом образце в составе преобладают антикопаловая кислота (3), α -пинен (18) и изопимаровая кислота (6).

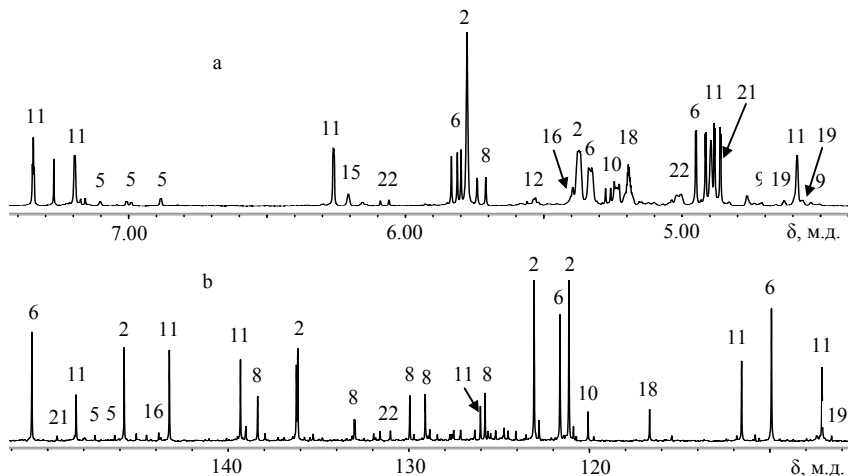


Рис. 4. Фрагменты спектров ЯМР раствора живицы сосны кедровой сибирской (образец IV): а – ^1H , б – ^{13}C

Fig. 4. Fragments of the NMR spectra of a solution of Siberian pine oleoresin (sample IV): а – ^1H , б – ^{13}C

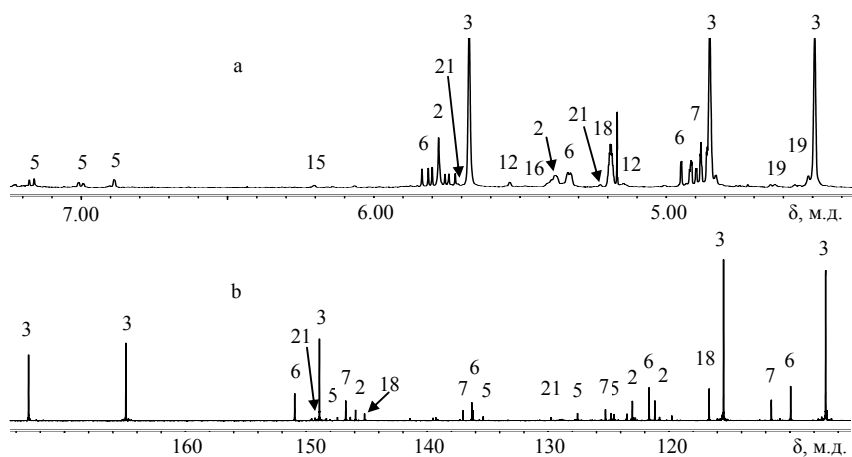


Рис. 5. Фрагменты спектров ЯМР раствора живицы кедрового стланика (V): а – ^1H , б – ^{13}C

Fig. 5. Fragments of NMR spectra of a solution dwarf cedar oleoresin (V): а – ^1H , б – ^{13}C

Кроме того, диагностируется $\Delta^{8,9}$ -изопимаровая кислота (7), которая не обнаружена в других живицах.

Качественный компонентный состав живицы каждого вида во всех образцах был одинаковым. Средние результаты количественных измерений состава живиц разных видов кедровых сосен представлены в табл. 1 (среднеквадратичное отклонение не превышало 7%).

Таблица 1

Компонентный состав живиц различных кедровых сосен, мольные %

Component composition of oleoresin from different cedar pines, mole %

Соединение	Образец живицы				
	I	II	III	IV	V
Цис-абиенол (1)	—	1,5	3,5	—	—
Абиетиновая кислота (2)	22,7	20,4	5,9	25,3	7,3
Антикопаловая кислота (3)	—	—	—	—	42,7
Дегидроабиеталь (4)	—	0,4	—	—	—
Дегидроабиетиновая кислота (5)	5,2	3,9	6,5	2,0	2,6
Изопимаровая кислота (6)	12,7	20,9	4,6	22,6	10,3
$\Delta^{8,9}$ -изопимаровая кислота (7)	—	—	—	—	8,5
Изоцемброд (8)	5,4	4,3	—	8,3	—
Камфен (9)	0,5	0,2	0,3	0,6	—
Δ^3 -карен (10)	—	—	—	4,6	—
Ламбертиановая кислота (11)	11,6	13,1	5,8	11,6	—
Левопимаровая кислота (12)	—	—	8,9	0,8	1,7
Лимонен (13)	0,8	0,2	7,3	0,5	—
Мирцен (14)	—	—	0,2	—	—
Неоабиетиновая кислота (15)	3,4	2,1	15,2	3,1	0,9
Палюстровая кислота (16)	5,2	2,9	0,8	1,5	0,4
Пимаровая кислота (17)	—	—	0,7	—	—
α -пинен (18)	9,3	5,0	17,3	6,4	16,7
β -пинен (19)	1,6	2,6	2,5	1,8	1,3
ММЭ* пиносильвина (20)	5,4	—	—	—	—
Сандаракпимаровая кислота (21)	2,8	1,4	0,7	1,0	0,9
Цембрен (22)	5,4	7,1	—	1,8	—
Сумма	92,0	86,0	80,2	91,9	93,3

Примечание: *ММЭ – монометилловый эфир

Анализ полученных данных, характеризующих состав живицы кедровых сосен подрода *Strobus*, показывает, что в ней присутствуют практически все соединения, идентифицированные в составе живиц дву- и треххвойных сосен подрода *Pinus*, кроме пимаровой (17) и в некоторых случаях левопимаровой (12) кислот [Скаковский и др., 2021]. Кроме того, не обнаружены терпинолен, β -фелландрен и *n*-цимол. Однако состав живиц кедровых сосен значительно более разнообразен.

Главная отличительная черта живиц кедровых сосен – большое содержание дитерпеноидов лабданового типа: у европейской, корейской и сибирской кедровых сосен это ламбертиановая кислота (11), а у кедрового стланика – антикопаловая (3), причём одновременно эти кислоты не встречаются. Интересно отметить, что только у сосны кедровой корейской обнаружен лабдановый спирт *цис*-абиенол (1), причем в живице как со ствола, так и с поверхности шишек.

Кроме лабдановых дитерпеноидов в заметных количествах в живицах кедровых сосен, за исключением кедрового стланика, присутствуют цембреновые дитерпеноиды – изоцемброл (8) и цембрен (22).

Необходимо отметить, что составы живиц сосны кедровой корейской, собранных с дерева (II) и с поверхности шишек (III), заметно отличаются. Хотя в обоих случаях идентифицировано по 15 соединений, в живице с поверхности шишек содержится в $\sim 3,5$ раза больше монотерпенов, а цембрен-овые дитерпеноиды отсутствуют. Кроме того, в образце III достаточно много левопимаровой кислоты (12), которая не обнаружена в образце II, а ламбертиановой кислоты (11) меньше в ~ 2 раза. В живице с поверхности шишек оказалось неожиданно много неоабиетиновой кислоты (15).

Отличительным признаком живицы кедрового стланика является наличие только в ней антикопаловой (3) и $\Delta^{8,9}$ -изопимаровой кислот (7). Одновременно её химический состав оказался самым «бедным»: мы идентифицировали лишь 11 соединений.

Выводы. Исследования показали, что потенциально востребованная для получения фармпрепаратов живица кедровых сосен подрода *Strobus* характеризуется наличием основных монотерпенов и таких же главных СК, как и живица дву- и трёххвойных сосен подрода *Pinus*, за исключением пимаровой кислоты. В отличие от живиц дву- и трёххвойных сосен особенностью живиц пятихвойных кедровых сосен является присутствие лабдановых и цембрен-овых дитерпенов.

Живицы сосен кедровых – европейской, корейской и сибирской – по составу отличаются слабо и из лабдановых кислот в заметных количествах

содержат лишь ламбертиановую кислоту. В живице кедрового стланика ламбертиановая кислота отсутствует, а главным компонентом является антикопаловая кислота.

Благодарности. Авторы благодарят Марину Викторовну Тябут (РФ, Камчатка, г. Вилучинск) за собранные и присланные ею для исследований образцы живицы кедрового стланика.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

Бардышев И.И., Дегтяренко А.С., Пехк Т.И., Янковская Г.С. О свойствах и строении дитерпеновых кислот ряда пимарана и изопимарана // Журнал органической химии. 1981. Т. 17, вып. 12. С. 2568–2573.

Воробьев А.В., Сальников Г.Е., Шакиров М.М., Ралдугин В.А. Спектры ЯМР и конформация цеμβрена в растворе // Химия природных соединений. 1991. № 4. С. 455–459.

Деревья и кустарники СССР. Дикорастущие культивируемые и перспективные для интродукции Ч. 1. Голосеменные. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1949. 464 с.

Запара Т.А., Вечкапова С.О., Проскура А.Л., Ратушняк А.С. Синергический эффект ионов магния и амида ламбертиановой кислоты в регуляции активности глутаматных рецепторов НМДА типа пирамидных нейронов гиппокампа // Вавиловский журнал генетики и селекции. 2014. Т. 18, № 4/3. С. 1090–1099.

Каиштанова Н.К., Лисина А.И., Пентегова В.А. Новые дитерпены – изоцеμβрен и изоцеμβрол – в живице *Pinus sibirica* // Химия природных соединений. 1968. № 1. С. 52–53.

Каиштанова Н.К., Лисина А.И., Пентегова В.А. Состав нейтральной части живицы *Pinus sibirica*. VI. Изоцеμβрен и изоцеμβрол // Химия природных соединений. 1969. № 1. С. 10–14.

Лисина А.И., Резвухин А.И., Пентегова В.А. Состав нейтральной части живицы *Pinus sibirica*. Р. II. Кислородсодержащие соединения высококипящей нейтральной части живицы кедра // Химия природных соединений. 1965. № 4. С. 250–256.

Мамонтова Г.А., Лисина А.И., Пентегова В.А. Экстрактивные вещества древесины *Pinus pumila* (Pall.) Regel // Известия СО АН СССР. 1970. № 12, вып. 5. С. 121–124.

Олешук Е.Н., Киреева С.А., Попов Е.Г., Рудевич М.Н., Торчик В.И. Экологические аспекты выращивания кедровой сосны в Беларуси // XIV Сибирское совещание и школа молодых ученых по климато-экологическому мониторингу: тезисы докладов всероссийской конференции с международным участием Томск, 2021. С. 114–116.

Пентегова В.А., Капитанова Н.К., Резвухин А.И., Коликова Э.И. Состав нейтральной части живицы *Pinus sibirica*. IV. Структура сесквитерпенового углеводорода сибирена // Химия природных соединений. 1966. № 4. С. 239–244.

Пентегова В.А., Дубовенко Ж.В., Ралдугин В.А., Шмидт Э.М. Терпеноиды хвойных растений. Новосибирск: Наука, 1987. 97 с.

Петров К.А., Софронова В.Е., Чепалов В.А. Влияние пиносилвина и его метилового эфира на рост растений // Сибирский лесной журнал. 2017. № 1. С. 87–94. DOI: 10.15372/SJFS20170109.

Попов С.А., Козлова Л.П., Шпатов А.В., Шульц Э.Э., Толстиков Г.А. Патент RU 2436781 C1 Способ получения ламбертиановой кислоты из экстрактивных веществ древесной зелени кедр сибирского. Опубл. 20.12.2011. Бюл. №35.

Попов Е.Г., Олещук Е.Н. Сибирский кедр: символ силы и долголетия // Родная природа. 2016. № 1. С. 21–24.

Ралдугин В.А., Пентегова В.А. Новые дитерпеноидные компоненты живицы *Pinus koraiensis* // Химия природных соединений. 1976. № 2. С. 174–179.

Ралдугин В.А., Хан В.А., Дубовенко Ж.В., Пентегова В.А. Схема группового разделения компонентов живицы хвойных. Терпеноиды живицы *Pinus cembra* // Химия природных соединений. 1976а. № 5. С. 609–613.

Ралдугин В.А., Хан В.А., Дубовенко Ж.В., Пентегова В.А. Терпеноиды живицы *Pinus pumila* // Химия природных соединений. 1976б. № 3. С. 299–302.

Ралдугин В.А., Деменкова Л.И., Пентегова В.А. Новые дитерпеноидные компоненты живицы *Pinus pumila* // Химия природных соединений. 1978. № 3. С. 345–349.

Ралдугин В.А., Пентегова В.А. Производные антикопаловой кислоты и другие новые соединения из живицы *Pinus pumila* // Химия природных соединений. 1983. № 2. С. 158–162.

Скаковский Е.Д., Ламоткин С.А., Шпак С.И., Тычинская Л.Ю., Гайдукевич О.А., Ламоткин А.И. Применение спектроскопии ЯМР для анализа состава эфирного масла хвой сосны // Журнал прикладной спектроскопии. 2006. Т. 73, № 2. С. 246–249.

Скаковский Е.Д., Тычинская Л.Ю., Гайдукевич О.А., Ключев А.Ю., Козлов Н.Г., Барановский А.В., Рыков С.В. Термическая изомеризация левопимаровой кислоты, изученная методом ЯМР // Структура и динамика молекулярных систем. 2007. Вып. 1. С. 545–548.

Скаковский Е.Д., Тычинская Л.Ю., Гайдукевич О.А., Козлов Н.Г., Ключев А.Ю., Ламоткин С.А., Шпак С.И., Рыков С.В. Определение методом ЯМР состава бальзамов живицы сосны обыкновенной // Журнал прикладной спектроскопии. 2008. Т. 75, № 3. С. 411–415.

Скаковский Е.Д., Тычинская Л.Ю., Гапанькова Е.И., Латышев И.А., Шутова А.Г., Шиш С.Н., Ламоткин С.А. Состав живицы сосен подрода *Pinus*, изученный методом ЯМР // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2021. Вып. 237. С. 242–257. DOI: 10.21266/2079-4304.2021.237.242-257.

Стародубов А.В., Домрачев Д.В., Ткачев А.В. Состав эфирного масла кедрового стланика (*Pinus pumila*) из Хабаровского края // Химия растительного сырья. 2010. № 1. С. 81–86.

Толстикова Т.Г., Долгих М.П., Толстиков Г.А. Ламбертиановая кислота и её аминокислотные производные – новая группа перспективных нейротропных агентов // Доклады Академии Наук. 2000. Т. 374, № 2. С. 268–270.

Толстикова Т.Г., Воевода Т.В., Долгих М.П., Сорокина И.В. Нейротропная активность ламбертиановой кислоты и её аминокислотных производных // Экспериментальная и клиническая фармакология. 2002а. Т. 65, № 2. С. 9–11.

Толстикова Т.Г., Воевода Т.В., Долгих М.П., Сорокина И.В. Амиды ламбертиановой кислоты, обладающие анальгетической активностью и стимулирующим действием // Экспериментальная и клиническая фармакология. 2002б. Т. 65, № 2. С. 86–88.

Хан В.А., Гатилов Ю.В., Дубовенко Ж.В., Пентегова В.А. Моно- и сесквитерпеноиды живиц *Pinus koraiensis* и *P. pumila*. Кристаллическая структура 1β,4αH,7αH,10βH-гвайан-5α,14-диола // Химия природных соединений. 1980. № 4. С. 505–510.

Шкутко Н.В. Хвойные Белоруссии. Минск: Наука и техника, 1991. 263 с.

Cota B.B., Oliveira D.M., Signeira E.P., Souza-Fagundes E.M., Pimenta A.M., Santos D.M., Rabello A., Zani C.L. New cassane diterpenes from *Caesalpinia echinata* // Fitoterapia. 2011. Vol. 82, iss. 7. P. 969–975.

Gomez C.V., Martinez-Vazquez M., Esquivel B. Antifeedant activity of anticopalic acid isolated from *Vitex hemsleyi* // Z. Naturforsch. 2009. Vol. 64, no. 7-8. P. 502–508.

Hieda T., Mikami Y., Obi Y., Kisaki T. Microbial transformation of cis-abienol // Agric. Biol. Chem. 1982. Vol. 46, no. 9. P. 2249–2255.

Koutsaviti A., Ionnou E., Coulatis M., Tzakou O., Roussis V. ¹H and ¹³C NMR spectral assignments of abietane diterpenes from *Pinus heldreichii* and *Pinus nigra* subsp. *nigra* // Magn. Reson. Chem. 2017. Vol. 55, no. 8. P. 772–778.

Muto N., Tomokuni T., Haramoto H., Nakanishi T., Inatomi Y., Murata H., Inada A. Isolation of apoptosis and differentiation-including substances toward human promyelocytic leukemia HL-60 cells from leaves of *Juniperus taxifolia* // Biosci. Biotechnol. Biochem. 2008. Vol. 72, no. 2. P. 477–484.

Rellstab C., Dauphin B., Zoller S., Brodbeck S., Gugerli F. Using transcriptome sequencing and pooled exome capture to study local adaptation in the giga-genome of *Pinus cembra* // Mol. Ecol. Resour. 2019. Vol. 19, no. 2. P. 536–551. DOI: 10.1111/1755-0998.12986.

Rezzi S., Bighelli A., Castola V., Casanova J. Direct identification and quantitative determination of acidic and neutral diterpenes using ¹³C-NMR-spectroscopy. Application to the analysis of oleoresin of *Pinus nigra* // Applied spectroscopy. 2002. Vol. 56, no. 3. P. 312–317.

Rogachev A.D., Salakhutdinov N.F. Chemical composition of *Pinus sibirica* (Pinaceae) // Chemistry and Biodiversity. 2015. Vol. 12, no. 1. P. 1–53. DOI: 10.1002/cbdv.201300195.

Wahlberg I., Wallin I., Narbonne C., Nishida T., Enzell C.R. Note on the stereostructures of Thunbergol (isocembrol) and 4-epiisocembrol // Acta. Chem. Scand. 1981. Vol. 35, no. 1. P. 65–68.

References

Bardyshev I.I., Degtyarenko A.S., Pekhk T.I., Yankovskaya G.S. On the properties and structure of diterpene acids of the pimarane and isopimarane series. *Zhurnal organicheskoy khimii*, 1981, T. 17, iss. 12, pp. 2568–2573. (In Russ.)

Cota B.B., Oliveira D.M., Signeira E.P., Souza-Fagundes E.M., Pimenta A.M., Santos D.M., Rabello A., Zani C.L. New cassane diterpenes from *Caesalpinia echinata*. *Fitoterapia*, 2011, vol. 82, iss. 7, pp. 969–975.

Gomez C.V., Martinez-Vazquez M., Esquivel B. Antifeedant activity of anticopalic acid isolated from *Vitex hemsleyi*. *Z. Naturforsch.*, 2009, vol. 64, no. 7-8, pp. 502–508.

Hieda T., Mikami Y., Obi Y., Kisaki T. Microbial transformation of cis-abienol. *Agric. Biol. Chem.*, 1982, vol. 46, no. 9, pp. 2249–2255.

Kashtanova N.K., Lisina A.I., Pentegova V.A. New diterpenes – isocembrine and isocembrol – in *Pinus sibirica* oleoresin. *Khimiya prirodnikh soyedineniy*, 1968, no. 1, pp. 52–53. (In Russ.)

Kashtanova N.K., Lisina A.I., Pentegova V.A. Composition of the neutral part of *Pinus sibirica* resin. VI. Isocembrene and isosembrene. *Khimiya prirodnikh soyedineniy*, 1969, no. 1, pp. 10–14. (In Russ.)

Khan V.A., Gatilov Yu.V., Dubovenko Zh.V., Pentegova V.A. Mono- and sesquiterpenoids of *Pinus koraiensis* and *P. pumila* oleoresins. Crystal structure of 1 β ,4 α H,7 α H,10 β H-guayan-5 α ,14-diol. *Khimiya prirodnikh soyedineniy*, 1980, no. 4, pp. 505–510. (In Russ.)

Koutsaviti A., Ionnou E., Coulatis M., Tzakou O., Roussis V. ¹H and ¹³C NMR spectral assignments of abietane diterpenes from *Pinus heldreichii* and *Pinus nigra* subsp. *nigra*. *Magn. Reson. Chem.*, 2017, vol. 55, no. 8, pp. 772–778.

Lisina A.I., Rezvukhin A.I., Pentegova V.A. Composition of the neutral part of *Pinus sibirica* resin. R. II. Oxygen-containing compounds of the high-boiling neutral part of cedar resin. *Khimiya prirodnikh soyedineniy*, 1965, no. 4, pp. 250–256. (In Russ.)

Mamontova G.A., Lisina A.I., Pentegova V.A. Extractive substances of *Pinus pumila* (Pall.) Regel wood. *Izvestiya SO AN SSSR*, 1970, no. 12, iss. 5, pp. 121–124. (In Russ.)

Muto N., Tomokuni T., Haramoto H., Nakanishi T., Inatomi Y., Murata H., Inada A. Isolation of apoptosis and differentiation-including substances toward human promyelocytic leukemia HL-60 cells from leaves of *Juniperus taxifolia*. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 2008, vol. 72, no. 2, pp. 477–484.

Oleshuk E.N., Kireeva S.A., Popoff E.G., Rudevich M.N., Torchik V.I. Ecological aspects of growing cedar pine in Belarus. *XIV Siberian meeting and school of young scientists on climate and environmental monitoring: report's abstracts of All-Russian conference with international participation*. Tomsk, 2021, pp. 114–116. (In Russ.)

Pentegova V.A., Kashtanova N.K., Rezvukhin A.I., Kolikova E.I. Composition of the neutral part of *Pinus sibirica* resin. IV. Structure of the sesqui-terpene hydrocarbon sibirene. *Khimiya prirodnikh soyedineniy*, 1966, no. 4, pp. 239–244. (In Russ.)

Pentegova V.A., Dubovenko Zh.V., Raldugin V.A., Schmidt E.M. Terpenoids of coniferous plants. Novosibirsk: Nauka, 1987. 97 p. (In Russ.)

Petrov K.A., Sofronova V.E., Chepalov V.A. The influence of pinosylvins and its methyl ester on plant growth. *Sibirskiy lesnoy zhurnal*, 2017, no. 1, pp. 87–94. DOI: 10.15372/SJFS20170109. (In Russ.)

Popoff E.G., Oleshuk E.N. Siberian cedar: a symbol of strength and longevity. *Rodnaya priroda*, 2016, no. 1, pp. 21–24. (In Russ.)

Popov S.A., Kozlova L.P., Shpatov A.V., Shultz E.E., Tolstikov G.A. RU Patent 2436781 C1 Method for producing lambertianic acid from extractive substances of green woody Siberian cedar. Publ. 20.12.2011. Bull. no. 35. (In Russ.)

Raldugin V.A., Pentegova V.A. New diterpenoid components of *Pinus koraiensis* oleoresin. *Khimiya prirodnikh soyedineniy*, 1976, no. 2, pp. 174–179. (In Russ.)

Raldugin V.A., Khan V.A., Dubovenko Zh.V., Pentegova V.A. Scheme of group separation of coniferous resin components. Terpenoids of *Pinus cembra* oleoresin. *Khimiya prirodnikh soyedineniy*, 1976a, no. 5, pp. 609–613. (In Russ.)

Raldugin V.A., Khan V.A., Dubovenko Zh.V., Pentegova V.A. Terpenoids of *Pinus pumila* resin. *Khimiya prirodnikh soyedineniy*, 1976b, no. 3, pp. 299–302. (In Russ.)

Raldugin V.A., Demenkova L.I., Pentegova V.A. New diterpenoid components of *Pinus pumila* oleoresin. *Khimiya prirodnikh soyedineniy*, 1978, no. 3, pp. 345–349. (In Russ.)

Raldugin V.A., Pentegova V.A. Anticopalic acid derivatives and other new compounds from *Pinus pumila* oleoresin. *Khimiya prirodnikh soyedineniy*, 1983, no. 2, pp. 158–162. (In Russ.)

Reilstad C., Dauphin B., Zoller S., Brodbeck S., Gugerli F. Using transcriptome sequencing and pooled exome capture to study local adaptation in the giga-genome of *Pinus cembra*. *Mol. Ecol. Resour.*, 2019, vol. 19, no. 2, pp. 536–551. DOI: 10.1111/1755-0998.12986.

Rezzi S., Bighelli A., Castola V., Casanova J. Direct identification and quantitative determination of acidic and neutral diterpenes using ¹³C-NMR-spectroscopy. Application to the analysis of oleoresin of *Pinus nigra*. *Applied spectroscopy*, 2002, vol. 56, no. 3, pp. 312–317.

Rogachev A.D., Salakhutdinov N.F. Chemical composition of *Pinus sibirica* (Pinaceae). *Chemistry and Biodiversity*, 2015, vol. 12, no. 1, pp. 1–53. DOI: 10.1002/cbdv.201300195.

Shkutko N.V. Conifers of Belarus. Minsk: Nauka i tekhnika, 1991. 263 p. (In Russ.)

Skakovskii E.D., Lamotkin S.A., Shpak S.I., Tychinskaya L.Yu., Gaydukevich O.A., Lamotkin A.I. Application of NMR spectroscopy to analyze the composition of essential oil of pine needles. *Zhurnal prikladnoy spektroskopii*, 2006, T. 73, no. 2, pp. 246–249. (In Russ.)

Skakovskii E.D., Tychinskaya L.Yu., Gaydukevich O.A., Klyuev A.Yu., Kozlov N.G., Baranovskii A.V., Rykov S.V. Thermal isomerization of levopimaric acid studied by NMR. *Struktura i dinamika molekulyarnykh sistem*, 2007, iss. 1, pp. 545–548. (In Russ.)

Skakovskii E.D., Tychinskaya L.Yu., Gaydukevich O.A., Kozlov N.G., Klyuev A.Yu., Lamotkin S.A., Shpak S.I., Rykov S.V. Determination by NMR method of the composition of Scots pine resin balsams. *Zhurnal prikladnoy spektroskopii*, 2008, T. 75, no. 3, pp. 411–415. (In Russ.)

Skakovskii E.D., Tychinskaya L.Yu., Hapankova A.I., Latyshevich I.A., Shutova A.G., Shish S.N., Lamotkin S.A. Composition of oleoresin of pines of the *Pinus subgenus*, studied by NMR. *Izvestia Sankt-Peterburgskoy Lesotekhnicheskoy Akademii*, 2021, iss. 237, pp. 242–257. DOI: 10.21266/2079-4304.2021.237.242-257. (In Russ.)

Starodubov A.V., Domrachev D.V., Tkachev A.V. Composition of the essential oil of dwarf cedar (*Pinus pumila*) from the Khabarovsk Territory. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2010, no. 1, pp. 81–86. (In Russ.)

Tolstikova T.G., Dolgikh M.P., Tolstikov G.A. Lambertianic acid and its amino derivatives are a new group of promising neurotropic agents. *Doklady Akademii Nauk*, 2000, T. 374, no. 2, pp. 268–270. (In Russ.)

Tolstikova T.G., Voevoda T.V., Dolgikh M.P., Sorokina I.V. Neurotropic activity of lambertianic acid and its amino derivatives. *Ekspperimental'naya i klinicheskaya farmakologiya*, 2002a, T. 65, no. 2, pp. 9–11. (In Russ.)

Tolstikova T.G., Voevoda T.V., Dolgikh M.P., Sorokina I.V. Lambertianic acid amides with analgesic activity and stimulating effect. *Ekspperimental'naya i klinicheskaya farmakologiya*, 2002b, T. 65, no. 2, pp. 86–88. (In Russ.)

Trees and shrubs of the USSR. Wild, cultivated and promising for introduction Part 1. Gymnosperms. Moscow-Leningrad: Izd-vo AN SSSR, 1949. 464 p. (In Russ.)

Vorobyov A.V., Salnikov G.E., Shakirov M.M., Raldugin V.A. NMR spectra and conformation of cembrene in solution. *Khimiya prirodnikh soyedineniy*, 1991, no. 4, pp. 455–459. (In Russ.)

Wahlberg I., Wallin I., Narbonne C., Nishida T., Enzell C.R. Note on the stereostructures of Thunbergol (isocembrol) and 4-epiisocembrol. *Acta. Chem. Scand.*, 1981, vol. 35, no. 1, pp. 65–68.

Zapara T.A., Vechkapova S.O., Proskura A.L., Ratushnyak A.S. Synergistic effect of magnesium ions and lambertianic acid amide in regulating the activity of NMDA glutamate receptors such as pyramidal neurons of the hippocampus. *Vavilovskiy zhurnal genetiki i selektsii*, 2014, T. 18, no. 4/3, pp. 1090–1099. (In Russ.)

Материал поступил в редакцию 06.06.2024

Скаковский Е.Д., Тычинская Л.Ю., Попов Е.Г., Гапанькова Е.И., Молчанова О.А., Богушевич С.Е., Караневский Р.И., Торчик В.И. ЯМР-анализ состава живицы кедровых сосен // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2025. Вып. 253. С. 260–281. DOI: 10.21266/2079-4304.2025.253.260-281

Кедровые сосны относятся к подроду *Strobos* и являются особо хозяйственно ценной группой хвойных растений не только из-за древесины, но также благодаря полезным компонентам их живиц, химический состав которых изучен далеко не достаточно. Нами проведен сравнительный количественный анализ состава живиц кедровых сосен, взятых от разных деревьев сосны кедровой корейской (*Pinus koraiensis* Siebold & Zucc.), кедровых сосен европейской (*P. cembra* L.) и сибирской (*P. sibirica* Du Tour), а также сосны кедровой стланиковой (*Pinus pumila* (Pall.) Regel). Для этого мы использовали метод ЯМР-спектроскопии на ядрах ^1H и ^{13}C (позволяющий одновременную детекцию в образцах всех растворимых соединений). В ходе исследования идентифицировано 22 соединения, в числе которых 11 смоляных кислот. Анализ полученных данных, характеризующий состав живицы кедровых сосен подрода *Strobos*, показал, что в ней присутствуют практически все соединения, типичные для живиц дву- и трёххвойных сосен подрода *Pinus*, кроме пимаровой и в некоторых случаях левопимаровой кислот, а также не обнаружены терпинолен, β -фелландрен и *n*-цимол. Установлено, что особенностью живиц пятихвойных кедровых сосен является присутствие лабдановых и цембренных дитерпенов. Живицы кедровых сосен – европейской, корейской и сибирской – мало отличаются между собой по составу; при этом из лабдановых кислот в заметных количествах они содержат лишь ламбертиановую кислоту. В составе живицы кедрового стланика компонентов меньше, в частности, ламбертиановая кислота отсутствует, а главным компонентом является антикопаловая кислота. Состав живицы с поверхности шишек сосны кедровой корейской заметно отличается от живицы деревьев этого же вида. В ней концентрация монотерпенов примерно в 3,5 раза выше, а у ламбертиановой кислоты – почти вдвое меньше, при этом достаточно много левопимаровой и неоабиетиновой кислот, цембренные дитерпены отсутствуют вовсе.

Ключевые слова: кедровые сосны, состав живицы, смоляные кислоты, монотерпены, ЯМР-спектры.

Skakovskii E.D., Tychinskaya Yu., Popoff E.H., Hapankova A.I., Molchanova O.A., Bogushevich S.E., Karaneuski R.I., Torchik V.I. NMR analysis of the cedar pines' oleoresin composition. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotekhniceskoj Akademii*, 2025, iss. 253, pp. 260–281 (in Russian with English summary). DOI: 10.21266/2079-4304.2025.253.260-281

Cedar pines belong to the subgenus *Strobus* and are a economically valuable group of coniferous plants not only because of their wood, but also due to the useful components of their resin, the chemical composition of which is far from sufficiently studied. That is why, we carried out a comparative quantitative analysis of the composition of cedar pine resin taken from different trees of each species: Korean cedar pine (*Pinus koraiensis* Siebold & Zucc.), European cedar pine (*P. cembra* L.) and Siberian cedar (*P. sibirica* Du Tour), as well as Siberian dwarf pine (*Pinus pumila* (Pall.) Regel). To do this, we used the method of ¹H- and ¹³C- NMR spectroscopy (allowing simultaneous detection of all soluble compounds in the samples). The study identified a total of 22 compounds, including 11 resin acids. The data obtained on the composition of the subgenus *Strobus* cedar pines' resins testify to the presence of almost all the compounds typical for the subgenus *Pinus* two- and three-needle pines' resins, except for pimaric and levopimaric acids; also terpinolene, β -phellandrene and *p*-cymene were not detected. The presence of labdane and cembrene diterpenes proved to be characteristic feature of the five-needle cedar pines resins. As it turned out, the European, Korean and Siberian cedar pines resins differ little from each other in composition and, at the same time, among labdonic acids, they contain only lambertian acid in noticeable quantities. The composition of dwarf cedar resin contains fewer compounds; in particular, lambertian acid is absent, but the main component is anticopalic acid. Worthy to point that the resins' composition on the surface of Korean cedar cones is noticeably different from the same species analogs of the trees' trunks, specifically in it the concentration of monoterpenes is approximately 3.5 times higher, and lambertianic acid is almost half as much, while there is quite a lot of levopimaric and neoabietic acids, but cembrene diterpenes are absent at all.

Keywords: cedar pines, oleoresin composition, resin acids, monoterpenes, NMR spectra.

СКАКОВСКИЙ Евгений Доминикович – ведущий научный сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования Института физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, кандидат химических наук. ORCID: 0000-0002-1256-2110. SCOPUS AuthorID: 6701774609.

220072, ул. Сурганова, д. 13, г. Минск, Республика Беларусь. E-mail: sed@ifoch.bas-net.by.

SKAKOVSKII Evgeny D. – PhD (Chemical), leading researcher in the Laboratory of Physico-Chemical Methods of Research, Institute of Physical-Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus. ORCID: 0000-0002-1256-2110. SCOPUS AuthorID: 6701774609.

220072, Surganova str. 13. Minsk. Republic of Belarus. E-mail: sed@ifoch.bas-net.by.

ТЫЧИНСКАЯ Людмила Юльевна – заведующий лабораторией физико-химических методов исследования Института физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, кандидат химических наук. AuthorID: 196698. ORCID: 0000-0003-0804-1010. SCOPUS AuthorID: 6602847841.

220072, ул. Сурганова, д. 13, г. Минск, Республика Беларусь. E-mail: sed@ifoch.bas-net.by.

TYCHINSKAYA Lyudmila Yu. – PhD (Chemical), head of the Laboratory of Physico-Chemical Methods of Research, Institute of Physical-Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus. AuthorID: 196698. ORCID: 0000-0003-0804-1010. SCOPUS AuthorID: 6602847841.

220072. Sarganova str. 13. Minsk. Republic of Belarus. E-mail: sed@ifoch.bas-net.by.

ПОПОВ Евгений Германович – ведущий научный сотрудник лаборатории биоразнообразия растительных ресурсов Центрального ботанического сада НАН Беларуси, кандидат биологических наук. SPIN-код: 2560-1641. AuthorID: 776542. ORCID: 0000-0002-2156-7511. SCOPUS AuthorID: 6507795611.

220012, ул. Сурганова, д. 2В, г. Минск, Республика Беларусь. E-mail: ehpopoff@mail.ru

POPOFF Eugene H. – PhD (Biological), leading researcher of The Laboratory of Plant Resources Biodiversity, Central Botanical Garden of the National Academy of Sciences of Belarus. SPIN-code: 2560-1641. AuthorID: 776542. ORCID: 0000-0002-2156-7511. SCOPUS AuthorID: 6507795611.

220012. Sarganova str. 2B. Minsk. Republic of Belarus. E-mail: ehpopoff@mail.ru

ГАПАНЬКОВА Елена Игоревна – научный сотрудник лаборатории мембранных процессов Института физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси. SPIN-код: 3239-7866. AuthorID: 1248896. ORCID: 0000-0002-7629-8304. SCOPUS AuthorID: 57224937377.

220072, ул. Сурганова, д. 13, г. Минск, Республика Беларусь. E-mail: elenagapankova@gmail.com.

HAPANKOVA Alena I. – researcher of the Laboratory of Membrane Processes, Institute of Physical-Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus. SPIN-code: 3239-7866. AuthorID: 1248896. ORCID: 0000-0002-7629-8304. SCOPUS AuthorID: 57224937377.

220072. Sarganova str. 13. Minsk. Republic of Belarus. E-mail: elenagapankova@gmail.com.

МОЛЧАНОВА Ольга Александровна – научный сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования Института физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси.

220072, ул. Сурганова, д. 13, г. Минск, Республика Беларусь. E-mail: sed@ifoch.bas-net.by.

MOLCHANOVA Olga A. – researcher of The Laboratory of Physico-Chemical Methods of Research, Institute of Physical-Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus.

220072. Surganova str. 13. Minsk. Republic of Belarus. E-mail: sed@ifoch.bas-net.by.

БОГУШЕВИЧ Светлана Евгеньевна – ведущий научный сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования Института биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, кандидат химических наук. AuthorID: 203302.

220141, ул. Ак. Купревича, д. 5/2, г. Минск, Республика Беларусь. E-mail: bse@iboch.by.

BOGUSHEVICH Svetlana E. – PhD (Chemical), leading researcher of the Laboratory of Physical and Chemical Research Methods, Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus. AuthorID: 203302.

220141. Ak. Kuprevicha str. 5/2. Minsk, Republic of Belarus. E-mail: bse@iboch.by.

КАРАНЕВСКИЙ Руслан Игоревич – младший научный сотрудник лаборатории декоративного садоводства Центрального ботанического сада НАН Беларуси, кандидат биологических наук.

220012, ул. Сурганова, д. 2В, г. Минск, Республика Беларусь. E-mail: dendro@tut.by.

KARANEUSKI Ruslan I. – PhD (Biological), junior researcher of The Laboratory of Ornamental Horticulture, Central Botanical Garden of the National Academy of Sciences of Belarus.

220012. Surganova str. 2B. Minsk. Republic of Belarus. E-mail: dendro@tut.by.

ТОРЧИК Владимир Иванович – заведующий лабораторией декоративного садоводства Центрального ботанического сада НАН Беларуси, член-корреспондент НАН Беларуси, доктор биологических наук. SPIN-код: 8460-6315. AuthorID: 914735. SCOPUS AuthorID: 13405983000.

220012, ул. Сурганова, д. 2В, г. Минск, Республика Беларусь. E-mail: dendro@tut.by.

TORCHIK Vladimir I. – DSc (Biological), head of the Laboratory of Ornamental Horticulture, Central Botanical Garden of the National Academy of Sciences of Belarus, Corresponding Member of the NAS of Belarus. SPIN-code: 8460-6315. AuthorID: 914735. SCOPUS AuthorID: 13405983000.

220012. Surganova str. 2B. Minsk. Republic of Belarus. E-mail: dendro@tut.by.