

УДК 547.913:543.544.32

В. Н. ЛЕОНТЬЕВ¹, Н. А. КОВАЛЕНКО¹, Г. Н. СУПИЧЕНКО¹, А. Г. ШУТОВА²,**ЭНАНТИОМЕРЫ МОНОТЕРПЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ
В ЭФИРНЫХ МАСЛАХ РАСТЕНИЙ РОДА *THUJA***

(Представлено академиком А. В. Бильдюкевичем)

¹Белорусский государственный технологический университет, Минск²Центральный ботанический сад НАН Беларуси, Минск

Поступило 01.12.2014

Введение. Широкое использование эфирных масел в производстве пищевых продуктов и лекарственных средств неразрывно связано с вопросами стандартизации растительного сырья и препаратов на его основе. Перспективным методом исследования компонентного состава эфирных масел и фармацевтических продуктов является энантиоселективная газожидкостная хроматография [1]. Хроматографические данные по энантиомерному составу и распределению оптических изомеров являются индивидуальной характеристикой и могут быть использованы для идентификации, установления подлинности и качества эфирных масел и препаратов на их основе [2].

Эфирные масла представителей рода *Thuja* содержат ряд биологически активных компонентов и достаточно широко используются в гомеопатии и фитотерапии благодаря своим иммуномодулирующим и противовирусным свойствам [3]. В литературе имеются сведения о компонентном составе эфирных масел туи различного географического происхождения. Однако эти публикации практически не затрагивают вопросы распределения энантиомеров монотерпеновых соединений [4–6].

Цель работы – установление особенностей распределения энантиомеров монотерпеновых соединений в эфирных маслах туи из коллекции Центрального ботанического сада НАН Беларуси методом газо-жидкостной хроматографии.

Материалы и методы исследования. Объектами исследования являлись эфирные масла следующих видов и сортов туи из коллекции Центрального ботанического сада НАН Беларуси: *T. occidentalis* L. «Hoveyi» (образец № 1), *T. occidentalis* L. «Aureo-variegata» (образец № 2), *T. occidentalis* L. «Globosa» (образец № 3), *T. occidentalis* L. «Lutea» (образец № 4) и *T. plicata* D. Don (образец № 5). Для выделения эфирного масла использовали охвоенные концы ветвей длиной 30–40 см, собранные в осенне-зимний период 2012 г. Эфирные масла получали методом перегонки с водяным паром. Разделение энантиомеров компонентов эфирного масла выполняли на хроматографе «Цвет 800», оснащенный пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой Cyclosil В. Идентификацию энантиомеров компонентов эфирных масел проводили с использованием эталонных соединений. Определение оптических изомеров компонентов эфирных масел проводили методом внутренней нормализации без использования поправочных коэффициентов [7].

Результаты и их обсуждение. Качественный состав монотерпеновых соединений исследованных эфирных масел туи является постоянным и представлен α -туйеном, α - и β -пиненами, камфеном, сабиненом, мирценом, лимоненом, ρ -цименом, γ -терпиненом.

Количественный состав эфирных масел несколько различается и зависит от вида растительного сырья. По суммарному содержанию ациклических, моноциклических и бициклических монотерпенов лидирует образец № 2, содержащий $\approx 6,5$ мас. % монотерпеновых соединений. В остальных образцах суммарная концентрация монотерпенов составляет от 3 до 5 мас. %.

Диаграммы, отражающие распределение энантиомеров α -пинена в образцах эфирных масел, представлены на рис. 1. В образцах № 2 и № 4 отмечена наибольшая концентрация этого монотерпена. В образце № 1 содержание α -пинена практически вдвое ниже. Во всех изученных

маслах отмечено преобладание (1R)-(+)-форм α -пинена. Вместе с тем каждый из исследованных видов туи характеризуется свойственным ему соотношением энантиомеров α -пинена. В образце № 5 энантиомерный избыток правовращающих форм составляет $\approx 17\%$. В образце № 4 преобладание R(+)-форм вдвое ниже – энантиомерный избыток составляет $\approx 7\%$. В эфирном масле № 3 отмечено практически равное содержание энантиомеров α -пинена с небольшим преобладанием правовращающих форм (энантиомерный избыток составляет 3–4 %).

Концентрация камфена в исследованных образцах составляет менее 1 мас. % (рис. 2). По содержанию камфена наиболее близкими являются эфирные масла № 3 и № 4. Эфирное масло № 1 обеднено этим соединением. Наибольшее содержание камфена отмечено в эфирном масле № 2.

Характер распределения оптических изомеров камфена в образцах эфирных масел аналогичен распределению энантиомеров α -пинена. Во всех образцах камфен представлен преимущественно правовращающей (1R)-(+)-формой, энантиомерный избыток которой составляет от 20 до 30 % в зависимости от вида туи.

На рис. 3 представлены данные по содержанию оптических изомеров лимонена. Наибольшее содержание лимонена отмечено в образце № 2. Несколько ниже его концентрация в маслах № 3–5, что сопоставимо с литературными данными [7]. Только у *T. occidentalis* L. «Hoveyi» (образец № 1) интенсивность биосинтеза лимонена выражена слабее по сравнению с остальными видами туи. Для всех образцов характерно преобладание R(+)-форм лимонена, однако количественное соотношение энантиомеров зависит от вида туи. В образцах № 1 и № 2 энантиомерный избыток правовращающих изомеров близок и составляет $\approx 40\%$. Несколько более высокое значе-

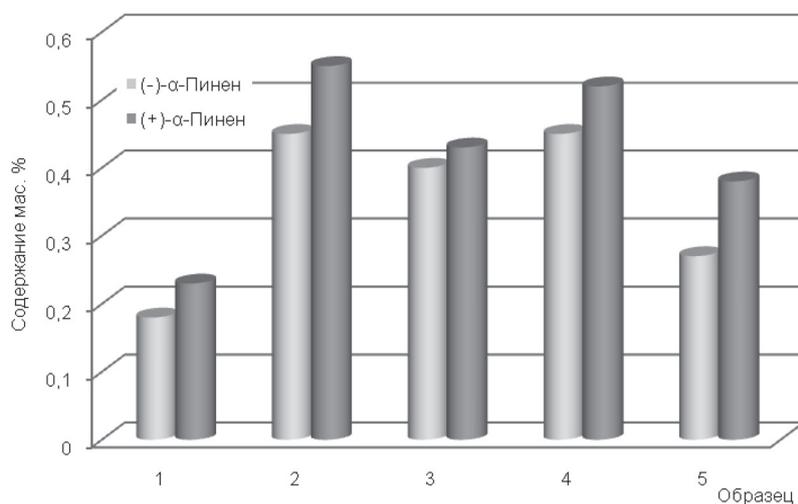


Рис. 1. Содержание энантиомеров α -пинена в эфирных маслах растений рода *Thuja*

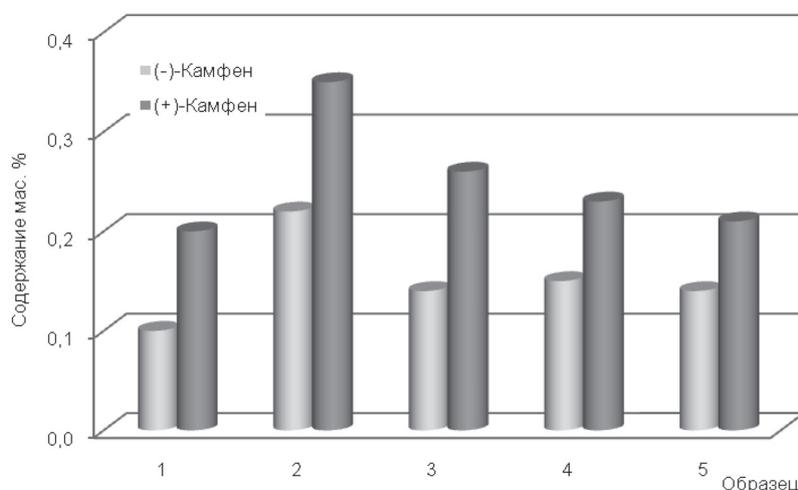


Рис. 2. Содержание энантиомеров камфена в эфирных маслах растений рода *Thuja*

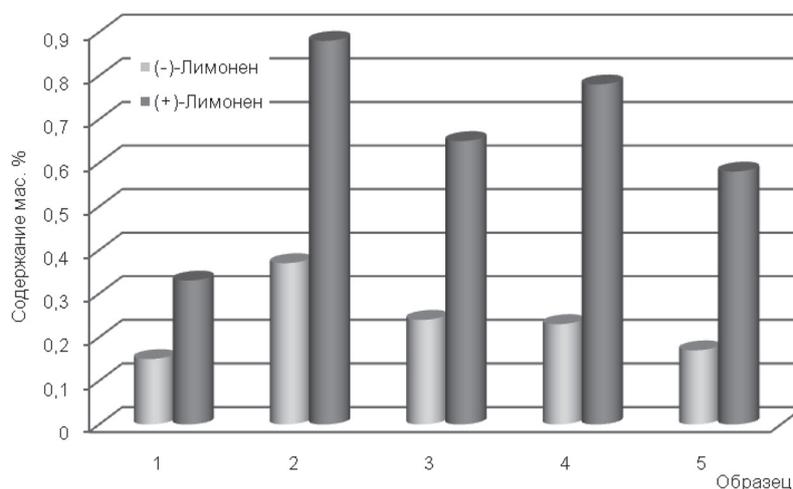


Рис. 3. Содержание энантиомеров лимонена в эфирных маслах растений рода *Thuja*

ние энантиомерного избытка R(+)-форм ($\approx 46\%$) отмечено в масле № 3. Для образцов № 4 и № 5 энантиомерный избыток правовращающих форм составляет $\approx 55\%$.

Исследованные образцы содержат небольшие количества β -пинена. Максимальная концентрация $\approx 0,2$ мас. % этого монотерпена отмечена в эфирном масле № 2. Содержание сабинена в эфирных маслах практически не зависит от вида туи и составляет 1–1,5 мас. %.

Отличительной чертой исследованных эфирных масел является оптическая чистота по (1R)-(+)- β -пинену и (1R)-(+)-сабинену. Независимо от использованного для извлечения масла растительного сырья во всех образцах β -пинен и сабинен представлены только правовращающими изомерами.

Заключение. Установлено, что для исследованных эфирных масел туи характерным является преобладание правовращающих форм α -пинена, камфена и лимонена. Сабинен и β -пинен представлены исключительно (1R)-(+)-изомерами.

Полученные экспериментальные результаты могут быть использованы для создания базы данных с целью идентификации, стандартизации и установления подлинности эфирных масел и препаратов на их основе.

Авторы выражают благодарность заведующему лабораторией интродукции древесных растений ЦБС НАН Беларуси канд. биол. наук И. М. Гарановичу за предоставление образцов для исследований.

Исследование выполнено в рамках гранта БРФФИ № Б12В-004.

Литература

1. Ткачев А. В. // Успехи химии. 2007. Т. 76, вып. 10. С. 1014–1032.
2. Способ идентификации эфирного масла многоколосника морщинистого: пат. № 15602 Респ. Беларусь / Н. А. Коваленко, Г. Н. Суличенко, В. Н. Леонтьев, А. Г. Шутова, Е. В. Спиридович; заявитель Бел. гос. технолог. ун-т. – № а 20101011; заявл. 01.07.2010.
3. Hansel R., Keller R., Rimpler H., Schneider G. Hagers Handbuch der Pharmazeutischen Praxis: Drogen P–Z (Thuja). Berlin: Springer Verlag, 1994. S. 955–966.
4. Svajdenka E., Martonfi P., Tomasko I. et al. // J. Essent. Oil Res. 1999. Vol. 11. P. 532–536.
5. Jirovetz L., Buchbauer G., Denkova Z. et al. // Nutrition. 2006. Vol. 30, N 4. P. 152–159.
6. Tsiri D., Graikou K., Poblocka-Olech et al. // Molecules. 2009. Vol. 14. P. 4707–4715.
7. Шутова А. Г., Спиридович Е. В., Гаранович И. М. и др. // Тр. БГУ. 2009. Т. 4. С. 237–242.

V. N. LEONTIEV, N. A. KAVALENKA, H. M. SUPICHENKA, H. G. SHUTAVA

chembstu@rambler.ru

ENANTIOMERS OF MONOTERPENE COMPOUNDS IN THE *THUJA* ESSENTIAL OILS

Summary

The essential oils of *Thuja* species introduced in Central botanical garden of NAS of Belarus have been analysed by GC-technique. A β -cyclodextrin capillary column has been used for the separation of enantiomers. The dominant monoterpene enantiomers of essential oils of *Thuja* are R-(+)-forms of α -pinene, camphene, limonene. Sabinene and β -pinene are presented only in R-(+)-isomers.