

## БИОЛОГИЧЕСКИЕ РЕСУРСЫ / BIOLOGICAL RESOURCES

DOI: <https://doi.org/10.18454/BIO.2024.1.1>

## ПЕРЕГОНКА С ВОДЯНЫМ ПАРОМ – ДОСТУПНЫЙ МЕТОД ВЫДЕЛЕНИЯ ПРИРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Научная статья

Газетдинов Р.Р.<sup>1,\*</sup>, Абдулгафарова Г.Х.<sup>2</sup><sup>1</sup>ORCID : 0000-0002-8731-7363;<sup>1,2</sup>Уфимский университет науки и технологий, Бирский филиал, Бирск, Российская Федерация

\* Корреспондирующий автор (aldrich[at]mail.ru)

**Аннотация**

В статье рассмотрено выделение биологически активных соединений из природного растительного сырья методом перегонки с водяным паром. Исследовано содержание мятного масла в вегетативной массе мяты перечной (*Mentha piperita*), выращенной в Бирском районе Республики Башкортостан, с последующим выделением L-(-)-ментола из масла. Найдено, что содержание эфирного масла коррелирует с литературными данными, а содержание ментола в масле существенно ниже указанного в литературе. Изучение физико-химических свойств выделенного ментола показало их соответствие справочным данным. Оптическая чистота ментола достаточна для использования его в синтезе биологически активных соединений, в том числе для фармакологии и медицины.

**Ключевые слова:** перегонка с водяным паром, растительное сырье, мятное масло, ментол.

## WATER VAPOUR DISTILLATION – AN AFFORDABLE METHOD FOR THE EXTRACTION OF NATURAL COMPOUNDS FROM PLANT MATERIAL

Research article

Gazetdinov R.R.<sup>1,\*</sup>, Abdulgafarova G.K.<sup>2</sup><sup>1</sup>ORCID : 0000-0002-8731-7363;<sup>1,2</sup>Ufa University of Science and Technology, Birk Branch, Birk, Russian Federation

\* Corresponding author (aldrich[at]mail.ru)

**Abstract**

The article examines the isolation of biologically active compounds from natural plant raw materials by distillation with water vapour. The content of peppermint oil in the vegetative mass of peppermint (*Mentha piperita*) grown in the Birk district of the Republic of Bashkortostan with the subsequent isolation of L-(-)-menthol from the oil was studied. It was found that the content of essential oil correlates with the literature data, and the menthol content in the oil is significantly lower than that indicated in the literature. The study of physicochemical properties of the isolated menthol demonstrated their correspondence to the reference data. The optical purity of menthol is sufficient for its use in the synthesis of biologically active compounds, including pharmacology and medicine.

**Keywords:** water vapour distillation, vegetable raw materials, peppermint oil, menthol.

**Введение**

Эффективность многих биологически активных соединений в большинстве случаев зависит от их стереохимической чистоты, поэтому большое значение имеют правильный выбор исходного сырья и пути его трансформаций в целевую молекулу. Для построения оптически активных соединений в большинстве случаев используются два подхода: стереоконтролируемый синтез и использование готовых хиральных синтонов. Первый из них не всегда позволяет получать достаточную изомерную чистоту, что в случае синтеза биологически активных соединений часто имеет определяющее значение. Второй подход лишен этого недостатка, если асимметрический центр не затрагивается при дальнейших трансформациях. Однако высокая цена большинства оптически чистых соединений, предлагаемых для превращений, ограничивает применение и этого подхода. Функционализация природных соединений с сохранением имеющихся асимметрических центров имеет много примеров использования монотерпеноидов в органическом синтезе, например, L-(-)-ментола, R-4-пулегона, карвона, цитронеллола, лимонена, пинена и т.д. [1], [2], [3].

Поиск доступного природного сырья с высоким содержанием целевых соединений, а также путей их выделения и очистки с обоснованной экономической эффективностью представляют собой актуальную проблему. Для получения эффективных биологически активных соединений для медицины, фармакологии, пищевой промышленности, сельского хозяйства и других отраслей деятельности человека требуются новые пути их синтеза, и желательна экономически как можно более эффективных [4], [5], [6], [7].

Изучение литературы показывает много примеров использования, например, (R)-пулегона (с оптической чистотой 100%), в органическом синтезе, в том числе для получения биологически активных соединений. Однако данный монотерпеновый ненасыщенный кетон широкого внедрения в практику не нашел, что, по-видимому, связано с малой его доступностью (стоимость 10 мл ~ 40 евро). В то же время, относительно доступный (100 г ~ 20 евро) оптически чистый монотерпеноид L-(-)-ментол, выделяемый из эфирного масла перечной мяты, не получил широкого применения в получении биологически активных веществ [1], [8], [9].

## Методы и принципы исследования

В нашем исследовании проведено выделение ментола из эфирного масла перечной мяты (*Mentha piperita*), выращенной в Бирском районе Республики Башкортостан, с целью выявления возможности ее выращивания в агробиостанции Бирского филиала УУНиТ и извлечения мятного масла и ментола. Полученный оптически чистый ментол возможно использовать для синтеза ряда биологически активных соединений, в том числе и низкомолекулярных биологических регуляторов насекомых.

Выделение мятного масла из вегетативной массы перечной мяты произведено с использованием установки для перегонки с водяным паром при атмосферном давлении, согласно известной методики [10].

Все органические растворители и реактивы, использованные в эксперименте, соответствуют требованиям, предъявляемым при выделении и синтезе природных биологически активных соединений.

Экспериментальная часть работы выполнена в лаборатории Бирского филиала Уфимского университета науки и технологий.

Для устранения погрешностей эксперимента все опыты проводились параллельным методом с выборкой равной 3. Расчет доверительного интервала выполнен с применением критерия Стьюдента  $t_a = 0.95$ .

## Основные результаты и их обсуждение

### 3.1. Выделение мятного масла

Листья мяты загружают установку для перегонки с водяным паром, и проводят отгонку эфирного мятного масла. Процесс перегонки проводят до тех пор, пока объем эфирного масла в колбе-приемнике не перестанет увеличиваться. Масло отделяют от водного слоя и взвешивают.

### 3.2. Выделение ментола из мятного масла

Мятное масло растворяют в 50 мл этилового спирта, добавляют 2 г гидроксида калия и кипятят смесь в течение 30 мин. Затем отгоняют спирт, к остатку добавляют 50 мл смесь спирта и эфира в равных пропорциях. Полученную смесь переносят в делительную воронку, промывают водой до нейтральной реакции среды, отделяют эфирный слой и сушат осушителем с нейтральной средой, например, сульфатом натрия. Отделяют масло на ротаторном испарителе.

К полученному маслу добавляют борную кислоту из расчета 1 г на 10 г масла и отгоняют при пониженном давлении отдельные фракции: при разрежении 10-15 мм рт.ст. и температуре около 100 °С отгоняется этерификационная вода, при 3 мм рт.ст. и 200 °С отгоняются спутники ментола, в итоге в перегонной колбе остается нелетучий ментиловый эфир борной кислоты.

Для получения чистого ментола, перегонный остаток переносят с использованием спирта в круглодонную колбу, добавляют 2 мл насыщенного раствора соды и перегоняют с водяным паром. Ментол, перешедший в дистиллят, отделяют в делительной воронке. Очистка ментола проводится перекристаллизацией из петролейного эфира.

Согласно литературным данным, выход составляет 50-70% от эфирного масла.

### 3.3. Результаты эксперимента

В результате исследования вегетативной массы (преимущественно состоящей из листьев) мяты перечной, выращенной в Бирском районе Республики Башкортостан, получены следующие данные, приведенные в таблице 1.

Таблица 1 - Результаты измерения содержания эфирного масла и ментола

DOI: <https://doi.org/10.18454/BIO.2024.1.1.1>

Вегетативная масса, г	Масса эфирного масла, г	Выход, %	Масса ментола, г	Выход, %
200,0 ± 0,1	3,8 ± 0,1	1,9	0,89 ± 0,01	46,8

По результатам извлечения мятного масла из мяты перечной можно отметить, что выход продукта меньше указанного в литературе. Однако содержание эфирного масла в 46-47 % также является приемлемым и позволяет использовать данные образцы, выращенные в Бирском районе Республики Башкортостан для извлечения как самого масла, так и содержащихся в нем индивидуальных веществ, в частности, L-(-)-ментола. Выход ментола из эфирного масла 1,9 % также соответствует литературным данным.

Свойства полученного ментола изучены с помощью физико-химических методов анализа. ИК спектры записывали на приборе UR-20 в тонком слое. Оптическое вращение измерено на поляриметре «Perkin-Elmer-241-МС». Температура плавления кристаллического ментола измерена на приборе Mettler Toledo Melting Point MP 30.

L-(-)-ментол, выделенный нами из эфирного масла перечной мяты имеет следующие характеристики:

1. ИК-спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 1030 (C-O), 3200-3500 (O-H).
2. Температура плавления 42-43°C.
3. Угол оптического вращения  $[\alpha]_D^{20} = -49.0^\circ$  (с 20, этиловый спирт).

## Заключение

Таким образом, по проведенным нами исследованиям можно сделать следующие выводы.

Перегонка с водяным паром является доступным и недорогим способом извлечения природных соединений из растительного сырья, в частности, ментола из вегетативной массы мяты перечной. Данный метод может быть широко использован в лабораториях любых уровней, так как используемое оборудование относительно дешевое и не требует высокой квалификации персонала и особых условий проведения опытов.

Содержание (выход) мятного масла в мяте перечной, выращенной в Бирском районе Республики Башкортостан, соответствует известным литературным данным. Однако выход ментола из извлеченного мятного масла ниже

минимального выхода, указанного в литературе, что, вероятно, объясняется климатическими условиями и особенностями почвы Бирского района. Учитывая себестоимость растительного сырья и недорогого метода выделения, возможно использование указанных образцов мяты перечной для извлечения ментола.

Свойства и характеристики выделенного ментола соответствуют литературным данным, что позволяет использовать его для синтеза биологически активных веществ, содержащих оптически активные центры высокой чистоты.

### Конфликт интересов

Не указан.

### Рецензия

Все статьи проходят рецензирование. Но рецензент или автор статьи предпочли не публиковать рецензию к этой статье в открытом доступе. Рецензия может быть предоставлена компетентным органам по запросу.

### Conflict of Interest

None declared.

### Review

All articles are peer-reviewed. But the reviewer or the author of the article chose not to publish a review of this article in the public domain. The review can be provided to the competent authorities upon request.

### Список литературы / References

1. Газетдинов Р. Р. (R)-4-ментенон и этил-(3S)-гидроксипуанат в синтезе низкомолекулярных биорегуляторов насекомых : дис. ...канд. : 02.00.03 : защищена 2004-06-25 : утв. 2004-10-04 / Р. Р. Газетдинов — Уфа: 2004.— 100 с.
2. Ишмуратов Г.Ю. Синтез феромонов насекомых на основе окислительных трансформаций природных монотерпеноидов / Г.Ю. Ишмуратов, Р.Я. Харисов, Р.Р. Газетдинов и др. // Химия природных соединений. — 2005. — 6. — с. 509-522.
3. Ishmuratov G.Yu. Insect Pheromones Synthesized by Oxidative Transformations of Natural Monoterpenoids / G.Yu. Ishmuratov, R.Ya. Kharisov, R.R. Gazetdinov et al. // Chemistry of Natural Compounds. — 2005. — 6 (41). — p. 617-635. — DOI: 10.1007/s10600-006-0001-1.
4. Mori K. Recent Results in the Synthesis of Ecologically Important Bioregulators / K. Mori // Pure and Applied Chemistry. — 2001. — 73. — p. 601.
5. Денежкина А.А. Определение содержания бетулина в коре берез рода *Betula* / А.А. Денежкина, Р.Р. Газетдинов // Инновационная наука. — 2020. — 3. — с. 20-22.
6. Шамбазов Д.В. Определение содержания ликопина в природном сырье / Д.В. Шамбазов, Г.Х. Абдулгафарова, Р.Р. Газетдинов // Инновационная наука. — 2020. — 3. — с. 15-16.
7. Оленников Д.Н. Химический состав и антирадикальная активность эфирного масла российских образцов *Mentha piperita* L / Д.Н. Оленников, Л.В. Дударева // Химия растительного сырья. — 2011. — 4. — с. 109-111.
8. Шибаева К.О. Однореакторный синтез четвертичных фосфониевых солей на основе третичных фосфинов и (R)-(+)-пулегона / К.О. Шибаева, С.Р. Романов, А.Д. Моряшева и др. // Журнал общей химии. — 2022. — 7 (92). — с. 1060-1065. — DOI: 10.31857/S0044460X22070083.
9. Ишмуратов Г.Ю. Монотерпеноиды в химии оптически активных феромонов насекомых / Г.Ю. Ишмуратов — Москва: Наука, 2012. — 121 с.
10. Лазуревский Г.В. Практические работы по химии природных соединений / Г.В. Лазуревский, И.В. Терентьева, А.А. Шамшурин — Москва: Высшая школа, 1966. — 335 с.

### Список литературы на английском языке / References in English

1. Gazetdinov R. R. (R)-4-menthenone and Ethyl-(3S)-hydroxybutanoate in the Synthesis of Low-molecular Insect Bioregulators [Synthesis of Insect Pheromones Based on Oxidative Transformations of Natural Monoterpenoids] : dis...of PhD in Natural sciences : 02.00.03 : defense of the thesis 2004-06-25 : approved 2004-10-04 / R. R. Gazetdinov — Ufa: 2004.— 100 p. [in Russian]
2. Ishmuratov G.Ju. Sintez feromonov nasekomyh na osnove okislitel'nyh transformatsij prirodnyh monoterpenoidov [Synthesis of Insect Pheromones Based on Oxidative Transformations of Natural Monoterpenoids] / G.Ju. Ishmuratov, R.Ja. Harisov, R.R. Gazetdinov et al. // Chemistry of Natural Compounds. — 2005. — 6. — p. 509-522. [in Russian]
3. Ishmuratov G.Yu. Insect Pheromones Synthesized by Oxidative Transformations of Natural Monoterpenoids / G.Yu. Ishmuratov, R.Ya. Kharisov, R.R. Gazetdinov et al. // Chemistry of Natural Compounds. — 2005. — 6 (41). — p. 617-635. — DOI: 10.1007/s10600-006-0001-1.
4. Mori K. Recent Results in the Synthesis of Ecologically Important Bioregulators / K. Mori // Pure and Applied Chemistry. — 2001. — 73. — p. 601.
5. Denezhkina A.A. Opredelenie soderzhaniya betulina v kore berez roda *Betula* [Determination of Betulin Content in the Bark of Birch Trees of the Genus *Betula*] / A.A. Denezhkina, R.R. Gazetdinov // Innovative Science. — 2020. — 3. — p. 20-22. [in Russian]
6. Shambazov D.V. Opredelenie soderzhaniya likopina v prirodnom syr'e [Determination of Lycopene Content in Natural Raw Materials] / D.V. Shambazov, G.H. Abdulgafarova, R.R. Gazetdinov // Innovative Science. — 2020. — 3. — p. 15-16. [in Russian]
7. Olennikov D.N. Himicheskij sostav i antiradikal'naja aktivnost' efirnogo masla rossijskih obrastsov *Mentha piperita* L [Chemical Composition and Antiradical Activity of Essential Oil of Russian Samples of *Mentha piperita* L] / D.N. Olennikov, L.V. Dudareva // Chemistry of Plant Materials. — 2011. — 4. — p. 109-111. [in Russian]

8. Shibaeva K.O. Odnoreaktornyj sintez chetvertichnyh fosfonievych solej na osnove tretichnyh fosfinov i (R)-(+)-pulegona [One-pot Synthesis of Quaternary Phosphonium Salts Based on Tertiary Phosphines and (R)-(+)-pulegone] / K.O. Shibaeva, S.R. Romanov, A.D. Morjasheva et al. // *Journal of General Chemistry*. — 2022. — 7 (92). — p. 1060-1065. — DOI: 10.31857/S0044460X22070083. [in Russian]

9. Ishmuratov G.Ju. Monoterpenoidy v himii opticheski aktivnyh feromonov nasekomyh [Monoterpenoids in the Chemistry of Optically Active Insect Pheromones] / G.Ju. Ishmuratov — Moskva: Nauka, 2012. — 121 p. [in Russian]

10. Lazurevskij G.V. Prakticheskie raboty po himii prirodnyh soedinenij [Practical Work on the Chemistry of Natural Compounds] / G.V. Lazurevskij, I.V. Terent'eva, A.A. Shamshurin — Moskva: Vysshaja shkola, 1966. — 335 p. [in Russian]