

УДК 54.05:547.972

ВЫДЕЛЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ПРОАНТОЦИАНИДИНОВ ЛУБА КОРЫ БЕРЕЗЫ *BETULA PENDULA ROTH*

© А.В. Левданский¹, Н.В. Гарынцева^{1,2*}, В.А. Левданский¹

¹ Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН,
Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036, Россия, garyntseva@icct.ru

² Красноярский государственный аграрный университет, пр. Мира, 90,
Красноярск, 660049, Россия

Проведен сравнительный анализ выхода проантоцианидинов, выделенных из исходного и обессмоленного гексаном луба коры березы (*Betula pendula* Roth) водой, 15% водно-этанольным раствором и этилацетатом в аппарате Сокслета. Показано, что предварительная экстракция луба коры березы гексаном не оказывает существенного влияния на выход проантоцианидинов при последующей ее экстракции водой, 15% водно-спиртовым раствором и этилацетатом в аппарате Сокслета. Средний выход проантоцианидинов при экстракции исходного и обессмоленного луба коры березы составил, соответственно, при экстракции водой 1.20 и 1.21%; 15%-ным водно-спиртовым раствором – 1.44 и 1.46% и этилацетатом в аппарате Сокслета – 1.46 и 1.60%. Методами УФ-, ИК- и ¹³C ЯМР-спектроскопии изучен состав проантоцианидинов, выделенных 15% водно-спиртовым раствором и этилацетатом в аппарате Сокслета. Изучен флавоноидный состав полученных веществ. Показано, что в составе выделенных проантоцианидинов присутствует галлоильная группа. Установлено, что проантоцианидины луба коры березы в основном состоят из процианидина и продельфинидина.

Ключевые слова: луб коры березы, экстракция, этилацетат, проантоцианидины, процианидин, продельфинидин, галловая кислота.

Для цитирования: Левданский А.В., Гарынцева Н.В., Левданский В.А. Выделение и изучение состава проантоцианидинов луба коры березы *Betula pendula* Roth // Химия растительного сырья. 2024. №4. С. xxx–xxx. DOI: 10.14258/jcprm.20240415273.

Введение

В настоящее время наиболее успешно и широко среди антиоксидантов применяются комплексы олигомерных проантоцианидинов (КОПЦ), которые считаются одними из наиболее важных биологически активных добавок [1]. В основе данных комплексов лежат две мономерные единицы – катехин и эпикатехин, а также их галлоильные производные. Благодаря способности этих соединений образовывать полимерные структуры из двух и более субъединиц, формируются КОПЦ [2].

По химическому строению проантоцианидины относятся к одной из групп фенольных веществ. Они представляют собой полимерные флаван-3-олы, которые имеют С6-С3-С6-флавоноидный скелет. Проантоцианидины существуют в виде растворимых в воде олигомеров, содержащих от 2 до 6 катехиновых единиц, а также в виде нерастворимых в воде полимеров со степенью полимеризации от 7 и выше, которые представляют собой основную (80%) часть проантоцианидиновых комплексов [3, 4].

В зависимости от числа и положения гидроксильных групп в структурных единицах флаван-3-ола проантоцианидины разделяют на шесть подклассов: процианидины, продельфинидины, профизетидины, пропеларгонидины, проробинетидины и прогуйбортинитидины [5]. Наиболее широко распространенными являются процианидины и продельфинидины, которые образуются в результате реакции конденсации мономеров, соответственно, катехина и/или эпикатехина, и галлокатехина и/или эпигаллокатехина [6].

Проантоцианидины представляют значительный интерес для современной медицины как группа биологически активных веществ, обладающих разнообразной фармакологической активностью:

* Автор, с которым следует вести переписку.

антиоксидантной, противовоспалительной, антиаритмической, гипотензивной и антирадикальной [7–9]. Они способны эффективно инактивировать радикалы, превосходя в этом в несколько раз витамины С и Е [10].

Источниками промышленного получения КОПЦ являются косточки винограда (*Vitis Vinifera*) и кора сосны (*Pinus maritima*). Однако несмотря на то, что КОПЦ встречаются во многих растениях, их содержание в подавляющем большинстве достаточно низкое и даже при оптимальных условиях экстракции выход конечного продукта не превышает 0.1–0.5% от массы сухого исходного сырья [7], поэтому конечный продукт имеет высокую цену: от 3500 \$ за 1 кг [11] до 50000–100000 \$ за 1 кг [12], в зависимости от чистоты.

Это делает актуальным поиск новых источников сырья для получения КОПЦ. Работы, опубликованные нами ранее, были посвящены выделению и изучению проантоцианидинов коры деревьев хвойных пород – пихты сибирской (*Abies sibirica Ledeb*), сосны обыкновенной (*Pinus Sylvestris L.*) и кедра сибирского (*Pinus sibirica*) [13–15].

Показано, что при экстракции перечисленных видов коры 15% водно-этанольным раствором, выход проантоцианидинов возрастает на 15–16, 29–30 и 37–38% при экстракции коры пихты, сосны и кедра соответственно, по сравнению с экстракцией водой. Установлено, что экстракция этилацетатом в аппарате Сокслета обессмоленной коры кедра позволяет увеличить выход проантоцианидинов в 2.4 раза по сравнению с ее экстракцией водой.

Анализ литературных данных показал, что большинство работ, посвящены получению проантоцианидинов из коры хвойных пород деревьев, а также из пищевого сырья: фруктов, ягод, виноградных косточек, отходов (отжим) производств соков калины и других подобных отходов [16]. Широкий спектр биологической активности проантоцианидинов стимулирует поиск новых распространенных и дешевых растительных источников, а также разработку новых эффективных способов их выделения. Береза относится к числу основных лесообразующих пород деревьев средней полосы России. При ее механической обработке образуется значительное количество отходов березовой коры, которые до настоящего времени не находят квалифицированного применения и чаще всего сжигаются.

Однако в березовой коре содержится ряд биологически активных веществ, что актуализирует исследование по разработке эффективных и экономически обоснованных методов их извлечения. Березовая кора состоит из внешнего слоя (бересты) и внутреннего слоя (луба), которые значительно отличаются друг от друга по механическим характеристикам и химическому составу. Береста содержит большое количество тритерпеновых соединений (до 35 мас.%), среди которых преобладает бетулин [17]. Луб березовой коры содержит много полифлаваноидов, из которых наиболее ценными являются проантоцианидины.

В патентах [18–20] нами впервые было предложено осуществлять выделение проантоцианидинов из луба коры березы, из коры березы без предварительного разделения на бересту и луб наряду с получением бетулина получать и проантоцианидины, а также получение проантоцианидинов из бересты после извлечения из нее бетулина.

Цель работы – поиск оптимальных условий экстракционного извлечения проантоцианидинов из луба коры березы (*Betula pendula Roth*) и изучение их флавоноидного состава.

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья использовали луб коры березы повислой (*Betula pendula Roth*), заготовленный в июне 2023 г. в Емельяновском районе Красноярского края. Образцы коры отбирали с разновозрастных (45–50 лет) берез на расстоянии 1–2 м от комля. Перед использованием кору высушивали при температуре 100 ± 5 °С в течение 5–6 ч, измельчали. После просеивания отбирали фракцию 1–3 мм и досушивали ее до постоянного веса. Химический состав луба березы определяли по общепринятым в химии древесины методикам [21]. Содержание основных компонентов луба березы (% от массы абсолютно сухой коры): полисахариды – 48.9, из них легкогидролизуемые полисахариды – 25.4, трудногидролизуемые полисахариды – 23.1, лигнинные вещества – 34.9, водорастворимые вещества – 13.9, минеральные вещества – 3.4.

Обессмоление луба коры березы. Высушенную и измельченную кору экстрагировали гексаном в течение 24 ч в аппарате Сокслета емкостью 1 л. Выход смолистых веществ $2.5 \pm 0.1\%$ от массы а.с. луба коры березы.

Выделение проантоцианидинов из необессмоленного и обессмоленного луба коры березы проводили двумя способами. Первый способ – выделение проантоцианидинов экстракцией луба водой и 15% водно-

этанольным раствором. Второй способ выделения проантоцианидинов – экстрагированием луба этилацетатом в аппарате Сокслета.

Выделение проантоцианидинов экстракцией луба водой и 15% водно-этанольным раствором. В круглодонную колбу объемом 2 л, снабженную мешалкой и обратным холодильником, загружали 100.0 г луба коры березы, измельченного до частиц 1–3 мм, заливали 1.5 л дистиллированной воды или 1.5 л 15% водно-этанольного раствора и кипятили при интенсивном перемешивании в течение 1.0 ч, затем горячий раствор отделяли фильтрованием и получали 1.2–1.3 л экстракта. Экстракт концентрировали под вакуумом при температуре 50–55 °С на ротационном испарителе до 350–370 мл и насыщали хлоридом натрия. Образующийся осадок полифенольных веществ отделяли фильтрованием. Фильтрат трижды экстрагировали, используя по 200 мл этилацетата, сушили над безводным сульфатом натрия. Затем этилацетатный раствор концентрировали под вакуумом до объема 50–60 мл и разбавляли в 7–8 раз хлороформом, при этом проантоцианидины выпадали в осадок в виде хлопьев кремового цвета, их отделяли фильтрованием. Эксперимент проводили 3 раза.

Выделение проантоцианидинов экстракцией луба коры березы этилацетатом в аппарате Сокслета. Извлечение проантоцианидинов проводили этилацетатом из луба коры березы в аппарате Сокслета объемом 300 мл (приемная колба объемом 1000 мл). Во всех экспериментах объем этилацетата составлял 500 мл, а количество луба составляло 50.0 г, продолжительность экстракции – 12 ч. После экстракции раствор экстрактивных веществ концентрировали под вакуумом на ротационном испарителе при температуре водяной бани 40–45 °С до объема 30 мл и разбавляли в 7–8 раз хлороформом, выпавшие в осадок проантоцианидины светло-кремового цвета отделяли фильтрованием. Эксперимент проводили 3 раза.

Для изучения химического состава полученных проантоцианидинов их превращали в антоцианидины известным методом – нагреванием в этаноле в присутствии соляной кислоты [22, 23]. Для разделения смеси антоцианидинов применяли колоночную хроматографию на полиамидном сорбенте. Элюирование проводили 96% этанолом, содержащим 0.01 соляной кислоты. По ходу движения элюента по колонке наблюдали две четко выраженные зоны окрашивания. После отбора фракций их анализировали методом УФ-спектроскопии, затем концентрировали до сухого состояния и определяли выход.

Электронные спектры поглощения полученных антоцианидинов записывали на сканирующем УФ-спектрометре Leki SS2109-UV (Leki Instruments, Финляндия) в 1 см кварцевой кювете в диапазоне длин волн 600–450 нм. Термостатирование (± 0.1 °С) проводили с помощью термостата Haake K15, оснащенного контроллером Haake DC10, при температуре 20 °С. Спектры образцов были сняты одновременно при выделении из колонки без дополнительной очистки. Все спектры образцов были получены в этаноле с содержанием воды не более 10%.

ИК-спектры проантоцианидинов снимали с использованием ИК-Фурье спектрометра IR Tracer-100 (Shimadzu, Япония) в области длин волн 400–4000 cm^{-1} . Обработку спектральной информации проводили по программе OPUS (версия 5.0). Твердые образцы для анализа готовили в виде таблеток в матрице KBr (2 мг образца / 1000 мг KBr).

ЯМР ^{13}C -спектры проантоцианидинов регистрировали с использованием спектрометра Bruker Avance III 600 МГц при температуре 25 °С с привязкой к дейтериевому резонансу растворителя – $(\text{CD}_3)_2\text{DO}$.

Результаты и обсуждение

В таблице 1 приведены данные о выходе проантоцианидинов из исходного и предварительно проэкстрагированного гексаном луба коры березы при экстракции водой, 15% водно-этанольным раствором и этилацетатом в аппарате Сокслета.

Как следует из полученных данных (табл. 1), вещества, экстрагируемые гексаном («смолистые вещества»), в отличие от коры хвойных пород деревьев [13] не оказывают существенного влияния на степень извлечения проантоцианидинов из луба коры березы при экстракции водой, 15% водно-этанольным раствором и этилацетатом в аппарате Сокслета. Максимальный выход проантоцианидинов наблюдается при использовании в качестве метода экстракции аппарат Сокслета: 1.60 ± 0.02 и 1.57 ± 0.02 мас. %

Таблица 1. Выход проантоцианидинов при экстракции исходного и обессмоленного луба коры березы водой, 15% водно-этанольным раствором и этилацетатом в аппарате Сокслета

№ опыта	Экстракция исходного луба			Экстракция обессмоленного луба		
	Вода	15% водно-этанольный раствор	этилацетат в аппарате Сокслета	Вода	15% водно-этанольный раствор	этилацетат в аппарате Сокслета
Выход, мас.%						
1	1.19	1.43	1.59	1.23	1.46	1.62
2	1.20	1.45	1.56	1.20	1.45	1.60
3	1.21	1.44	1.57	1.22	1.47	1.64
Среднее значение	1.20±0.01	1.44±0.01	1.57±0.02	1.21±0.02	1.46±0.01	1.60±0.02

Строение проантоцианидинов, полученных из луба коры березы 15% водно-этанольным раствором и из обессмоленного луба коры березы этилацетатом в аппарате Сокслета, изучено методами УФ, ИК и ^{13}C ЯМР спектроскопии.

Проведен сравнительный анализ ИК-спектров проантоцианидинов, выделенных из луба коры березы и проантоцианидинов, описанных в работах [23–25], в которых изучены проантоцианидины, полученные из коры черной ели и коры сосны. Установлено, что основные полосы поглощения находятся в области 3400–3385, 1612–1605, 1522–1514, 1452–1444, 1366–1340, 1285–1269, 1159–1105, 1074–1060, 1041–1044, 823–818, 780–755 cm^{-1} .

В ИК-спектрах проантоцианидинов, выделенных из луба коры березы (рис. 1) независимо от способа их выделения, присутствуют все полосы поглощения характерные для проантоцианидинов в области 3374, 2930, 1703, 1613, 1515, 1447, 1374, 1228, 1172, 1157, 1102, 1073, 1043, 896, 825, 760. Присутствие в ИК-спектре (рис. 1) полосы поглощения в области 1703 cm^{-1} , принадлежащей С=О группе, означает наличие в положении 3 кольца С флавоноида *галлоильной группы* [25]. В работах [13–15], посвященных изучению проантоцианидинов коры сибирских хвойных пород деревьев: пихты, сосны и кедра, нами также обнаружены галлоильные производные проантоцианидинов. Известно, что присутствие галловой кислоты в составе проантоцианидинов увеличивает их антирадикальную активность [26].

Изучение ^{13}C ЯМР-спектров проантоцианидинов луба коры березы проводили, используя известные данные, приведенные для коры сосны лучистой (*Pinus radiata*) [23], ели черной (*Picea mariana*) [22] и плодов диллени индийской (*Dillenia indica* Linn) [24].

В ^{13}C ЯМР-спектрах проантоцианидинов луба коры березы (рис. 2) присутствуют сигналы всех атомов углерода, определяющих основную структуру флавоноида, а их положения соответствуют литературным данным [22–24].

В области 173.2–174.0 м.д. присутствует сигнал атома углерода сложноэфирной группы (-O-C=O) галлокатехина. В области 154.0–157.0 м.д. сигналы атомов углерода C5, C7 кольца А. Сигналы атомов углерода кольца В трудноразличимы и находятся в ^{13}C ЯМР-спектре в области 148.9 м.д. для процианидина и в области 144.4 м.д. для продельфинидина. Сигналы при 115.5 м.д. (C2', C5'), 112–115.3 м.д. (C6') и 144.4 м.д. (C3', C4') принадлежат кольцу В. Известно [22], что область 70–90 м.д. чувствительна к стереохимии кольца С флавоноидов, поэтому сигнал в области 76.0–79.0 м.д. относят к C2 цис (эпикатехин/эпигаллокатехин) стереоизомерам, а сигнал при 78.0–82.0 м.д. к C2 транс (катехин/галлокатехин) стереоизомерам. Как видно из ^{13}C ЯМР-спектров (рис. 2), интенсивный сигнал в области 76.0–79.0 м.д. указывает на то, что в проантоцианидинах луба коры березы присутствует цис-стереоизомер, состоящий в основном из звеньев эпикатехина и производных. По данным работы [22], в области 61.0–63.0 м.д. – атому углерода C6 глюкозидного остатка.

Анализ флавоноидного состава проантоцианидинов луба коры березы осуществляли после их окисления в красные антоцианидины. Известно, что в растительном сырье наиболее распространенными проантоцианидинами являются процианидины и продельфинидины [22, 23]. В работе [22] показано, что при одинаковой концентрации цианидина и дельфинидина в растворе максимум поглощения составляет 550 нм. При уменьшении концентрации дельфинидина в смеси максимум поглощения смещается к 540 нм. В УФ-спектре смеси антоцианидинов луба коры березы максимум поглощения находится при 549–550 нм, следовательно, концентрация процианидина и продельфинидина в полученном продукте схожа.

Подтверждением того, что антоцианидины луба коры березы в основном состоят из цианидина и дельфинидина, является их способность образовывать устойчивые комплексы с Fe^{3+} , Al^{3+} , Sn^{4+} (рис. 3) с

углублением окраски и смещением максимума поглощения в видимой области УФ-спектра батохромно на 15–35 нм [7, 13].

Методом колоночной хроматографии антоцианидины луба коры березы разделены на цианидины и дельфинидины. В таблице 2 приведены спектральные и хроматографические характеристики антоцианидинов, полученных при обработке проантоцианидинов луба коры березы соляной кислотой в этаноле.

УФ-спектр цианидина имеет максимум поглощения в видимой области $\lambda_{\max}=547$ нм, а дельфинидина – $\lambda_{\max}=556$ нм, при взаимодействии в растворе этанола с хлоридом алюминия их максимумы поглощения смещаются в более длинноволновую область для цианидина к 569 нм, а дельфинидина к 581 нм. Полученные данные показывают, что основными проантоцианидинами луба коры березы являются процианидин и продельфинидин.

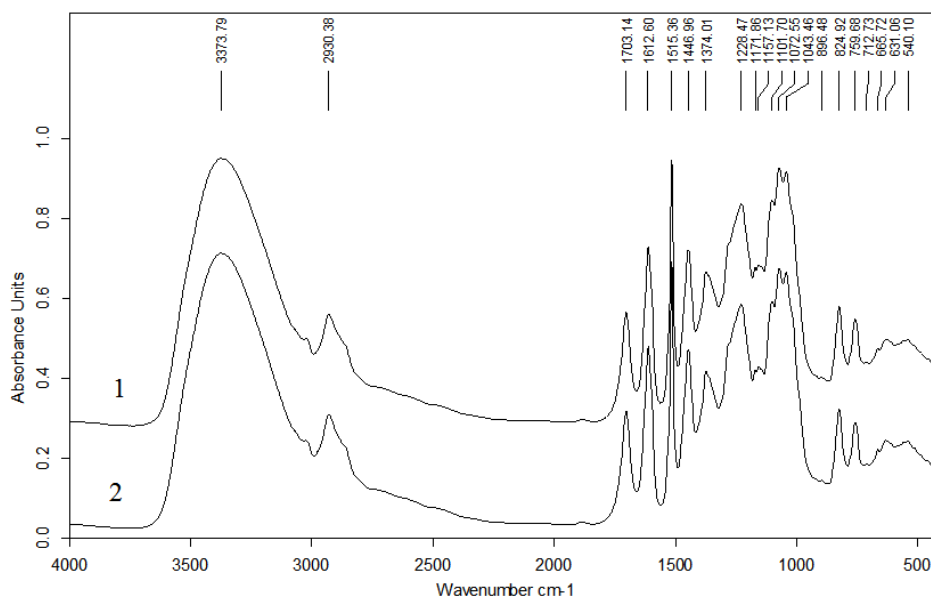


Рис. 1. ИК-спектры проантоцианидинов, выделенных из луба коры березы 15% водно-этанольным раствором (1), и из обессмоленного луба коры березы этилацетатом в аппарате Сокслета (2)

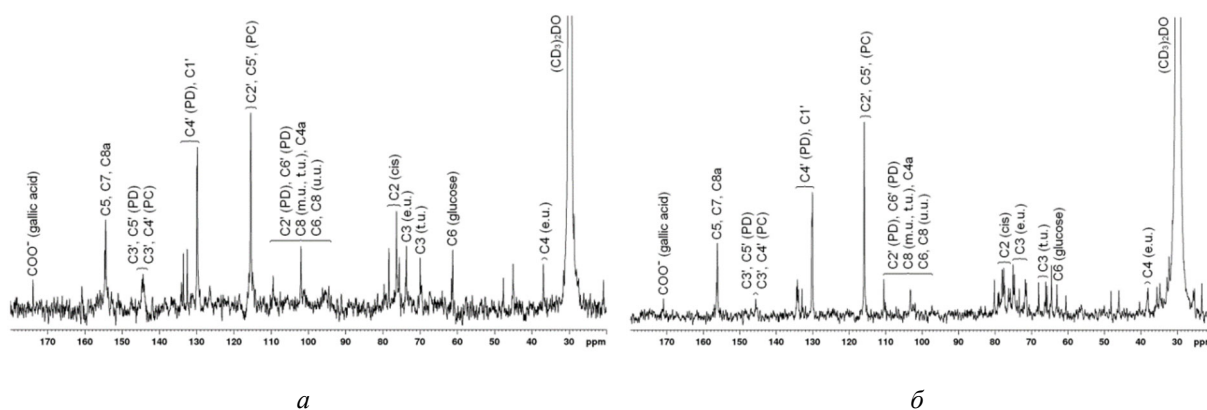


Рис. 2. ¹³C ЯМР-спектр проантоцианидинов, выделенных из луба коры березы 15% водно-этанольным раствором (а) и из обессмоленного луба коры березы этилацетатом в аппарате Сокслета (б) (PC – процианидины, PD – продельфинидины, m.u. – среднее звено, t.u. – концевое звено, e.u. – удлиняющее звено, u.u. – верхнее звено)

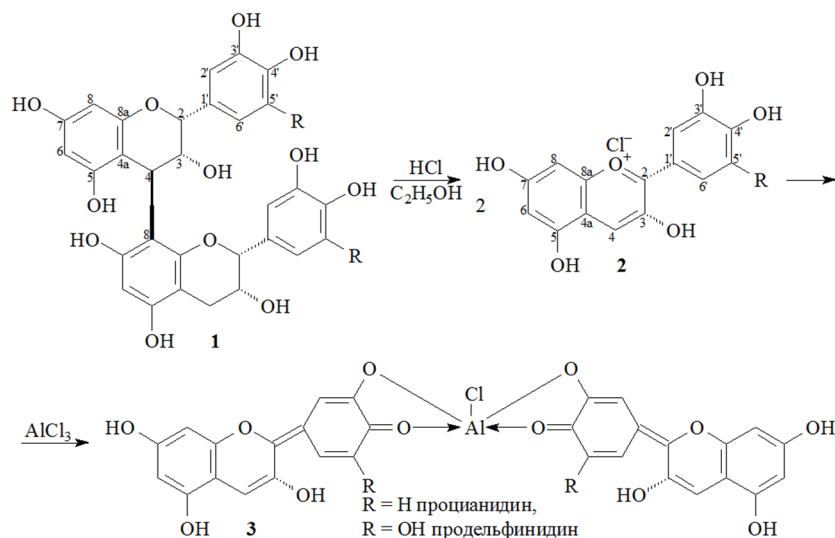


Рис. 3. Схема реакции превращения проантоцианидинов (1) в антоцианидинхлориды (2) и образование хелатного комплекса (3)

Таблица 2. Спектральные и хроматографические характеристики антоцианидинхлоридов луба коры березы

Вещество	Окраска	Значения R _f (×100)*	λ _{max} видимой области электронного спектра, нм		Δλ, нм
			этанол	этанол + AlCl ₃	
Цианидинхлорид	ярко-малиновая	51	547	569	22
Дельфинидинхлорид	розовато-сиреневая	33	556	581	25

Заключение

Сопоставлен выход проантоцианидинов, выделенных из исходного и обессмоленного луба коры березы водой, 15% водно-этанольным раствором и этилацетатом в аппарате Сокслета. Показано, что предварительная обработка луба коры березы гексаном не оказывает существенного влияния на выход проантоцианидинов при ее экстракции водой и 15% водно-этанольным раствором, их выход соответственно составляет 1.44±0.01 и 1.57±0.02%. Установлено, что при экстракции обессмоленного луба коры березы этилацетатом в аппарате Сокслета выход проантоцианидинов достигает 1.60±0.02%. Методами УФ-, ИК- и ¹³С ЯМР-спектроскопии установлено, что полученные проантоцианидины в основном состоят из процианидина и продельфинидина и их состав не зависит от способа выделения. Установлено присутствие галлоильной группы в составе выделенных проантоцианидинов.

Финансирование

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00336, <https://rscf.ru/project/23-23-00336/> с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

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

- Кузьмичева Н.А., Бузук Г.Н., Курлюк О.В. Содержание проантоцианидинов в коре ив в зависимости от точности увлажнения почвы // Вестник фармации. 2016. Т. 71, №1. С. 72–75.

2. Осипов В.И., Поляков Н.А., Сидельников А.Н., Хазиева Ф.М. Проантоцианидины корней и корневищ *Potentilla alba* (Rosaceae) // Растительные ресурсы. 2017. Т. 53, №1. С. 114–125.
3. Haslam E. Natural polyphenols (vegetable tannins) as drugs: possible modes of action // J. Nat. Prod. 1996. Vol. 59, no. 2. Pp. 205–215. <https://doi.org/10.1021/np960040>.
4. Santos-Buelga C., Scalbert A. Proanthocyanidins and tannin-like compounds – nature, occurrence, dietary intake and effects on nutrition and health // J. Sci. Food Agric. 2000. Vol. 80, no. 7. Pp. 1094–1117. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0010\(20000515\)80:7<1094::AID-JSFA569>3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0010(20000515)80:7<1094::AID-JSFA569>3.0.CO;2-1).
5. Ossipova S., Ossipov V., Haukioja E., Loponen J., Pihlaja K. Proanthocyanidins of mountain birch leaves: quantification and properties // Phytochem. Anal. 2001. Vol. 12, no. 2. Pp. 128–133. <https://doi.org/10.1002/pca.568>.
6. Karonen M., Leikas A., Loponen J., Sinkkonen J., Ossipov V., Pihlaja K. Reversed-phase HPLC-ESI/MS analysis of birch leaf proanthocyanidins after their acidic degradation in the presence of nucleophiles // Phytochem. Anal. 2007. Vol. 18, no. 5. Pp. 378–386. <https://doi.org/10.1002/pca.992>.
7. Sprygin V.G., Kushnerova N.F. A method for evaluation and standardization of oligomeric proanthocyanidin complexes isolated from various raw plant materials // Pharm. Chem. J. 2002. Vol. 36, no. 3. Pp. 139–143. <https://doi.org/10.1023/A:1019682311646>.
8. Chang Q., Zhu M., Zuo Z., Chow M., Ho W.K.K. High-performance liquid chromatographic method for simultaneous determination of Hawthorn active components in rat plasma // J. Chromatogr. B: Biomed. Sci. Appl. 2001. Vol. 760, no. 2. Pp. 227–235. [https://doi.org/10.1016/S0378-4347\(01\)00273-0](https://doi.org/10.1016/S0378-4347(01)00273-0).
9. Kim S.H., Kang K.W., Kim K.W., Kim N.D. Procyanidins in crataegus extract evoke endothelium-dependent vasorelaxation in rat aorta // Life Sciences. 2000. Vol. 67, no. 2. Pp. 121–131. [https://doi.org/10.1016/s0024-3205\(00\)00608-1](https://doi.org/10.1016/s0024-3205(00)00608-1).
10. Bors W., Michel C., Stettmaier K. Electron paramagnetic resonance studies of radical species of proanthocyanidins and gallate esters // Arch. Biochem. Biophys. 2000. Vol. 374, no. 2. Pp. 347–355. <https://doi.org/10.1006/abbi.1999.1606>.
11. Proanthocyanidins. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.chemfaces.com/natural/Proanthocyanidins-CFN99556.html>.
12. Proanthocyanidins. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.sigmaaldrich.com/RU/en/search/proanthocyanidins?focus=products&page=1&perpage=30&sort=relevance&term=proanthocyanidins&type=product>.
13. Левданский В.А., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н. Выделение и изучение проантоцианидинов коры кедр *Pinus sibirica* // Химия растительного сырья. 2022. №4. С. 101–107. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20220411490>.
14. Левданский В.А., Королькова И.В., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н. Выделение и изучение проантоцианидинов коры сосны *Pinus sylvestris* L. // Химия растительного сырья. 2020. №4. С. 227–233. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2020047749>.
15. Levdansky V.A., Kondrasenko A.A., Levdansky A.V., Lutoshkin M.A. Isolation and study of abies bark proanthocyanidins // J. Sib. Fed. Univ. Chem. 2019. Vol. 12, no. 4. Pp. 604–613. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0155>.
16. Neto R.T., Santos S.A.O., Oliveira J., Silvestre A.J.D. Biorefinery of high polymerization degree proanthocyanidins in the context of circular economy // Ind. Crops Prod. 2020. Vol. 151. 112450. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112450>.
17. Amiri S., Dastghaib S., Ahmadi M., Mehrbod P., Khadem F., Behrouj H., Aghanoori M.-R., Machaj F., Ghamsari M., Rosik J., Hudecki A., Afkhami A., Hashemi M., Los M.J., Mokarram P., Madrakian T., Ghavami S. Betulin and its derivatives as novel compounds with different pharmacological effects // Biotechnol. Adv. 2020. Vol. 38. 107409. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2019.06.008>.
18. Патент №2363486 (РФ). Способ получения биологически активных веществ из коры березы / В.А. Левданский, А.В. Левданский, Б.Н. Кузнецов. – 2009.
19. Патент №2367460 (РФ). Способ получения проантоцианидинов из луба коры березы / В.А. Левданский, А.В. Левданский, Б.Н. Кузнецов. – 2009.
20. Патент №2381031 (РФ). Способ получения биологически активных веществ из бересты / В.А. Левданский, А.В. Левданский, Б.Н. Кузнецов. – 2010.
21. Дейнеко И.П., Фаустова Н.М. Элементный и групповой химический состав коры и древесины осины // Химия растительного сырья. 2015. №1. С. 51–62. <https://doi.org/10.14258/jcprm.201501461>.
22. Diouf P.N., Tibirna C.M., García-Pérez M.-E., Royer M., Dubé P., Stevanovic T. Structural elucidation of condensed tannin from *Picea mariana* bark // Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology. 2013. Vol. 4, no. 3A. Pp. 1–8. <https://doi.org/10.4236/jbnb.2013.43A001>.
23. Ku C.S., Mun S.P. Characterization of proanthocyanidin in hot water extract isolated from *Pinus radiata* bark // Wood Sci. Technol. 2007. Vol. 41, no. 3. Pp. 235–247. <https://doi.org/10.1007/s00226-006-0103-8>.
24. Fu C., Yang D., Peh W.Y.E., Lai S., Feng X., Yang H. Structure and antioxidant activities of proanthocyanidins from elephant apple (*Dillenia indica* Linn.) // J. Food Sci. 2015. Vol. 80, no. 10. Pp. C2191–C2199. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.13005>.
25. Takahashi T., Nagatoishi S., Kuroda D., Tsumoto K. Thermodynamic and computational analyses reveal the functional roles of the galloyl group of tea catechins in molecular recognition // PLoS One. 2018. Vol. 13, no. 10. e0204856. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0204856>.

26. Plumb G.W., De Pascual-Teresa S., Santos-Buelga C., Cheynier V., Williamson G. Antioxidant properties of catechins and proanthocyanidins: effect of polymerisation, galloylation and glycosylation // *Free Radic. Res.* 1998. Vol. 29, no. 4. Pp. 351–358. <https://doi.org/10.1080/10715769800300391>.

Поступила в редакцию 6 июня 2024 г.

После переработки 5 июля 2024 г.

Принята к публикации 2 октября 2024 г.

Levdansky A.V.¹, Garyntseva N.V.^{1,2}, Levdansky V.A.¹ ISOLATION AND STUDY OF THE COMPOSITION OF PRO-ANTHOCYANIDINS FROM INNER BARK OF BIRCH *BETULA PENDULA ROTH**

¹ *Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, FRC KSC SB RAS, Akademgorodok, 50/24, Krasnoyarsk, 660036, Russia, garyntseva@icct.ru*

² *Krasnoyarsk State Agrarian University, Mira av., 90, Krasnoyarsk, 660049, Russia*

A comparative analysis of the yields of proanthocyanidins isolated from the initial and deresinated (extracted with hexane) birch inner bark (*Betula pendula Roth*) with water, 15% water-ethanol solution and ethyl acetate in a Soxhlet apparatus was carried out. It was shown that preliminary extraction of birch inner bark with hexane has no significant effect on the yield of proanthocyanidins during its subsequent extraction with water, 15% water-alcohol solution and extraction with ethyl acetate in a Soxhlet apparatus. The average yield of proanthocyanidins from the initial and deresinified birch inner bark during extraction with water was 1.20 and 1.21%; with 15% water-alcohol solution – 1.44 and 1.46%; and with ethyl acetate in Soxhlet apparatus – 1.46 and 1.60%, respectively. The composition of proanthocyanidins isolated with 15% aqueous-alcoholic solution and ethyl acetate in a Soxhlet apparatus was studied by UV, FTIR and ¹³C NMR spectroscopy methods. It was shown that the composition of the obtained proanthocyanidins contains a galloyl group, which increases the antiradical activity of the obtained substances. After transformation of proanthocyanidins into colored anthocyanidins, the flavonoid composition of the obtained substances was studied. By converting proanthocyanidins into colored anthocyanidins the flavonoid composition of the obtained substances was studied. It was found, that proanthocyanidins in birch inner bark mainly consist of procyanidin and prodelphinidin.

Keywords: birch inner bark, extraction, ethyl acetate, proanthocyanidins, procyanidin, prodelphinidin, gallic acid.

For citing: Levdansky A.V., Garyntseva N.V., Levdansky V.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2024, no. 4, pp. xxx–xxx. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.20240415273.

References

1. Kuz'micheva N.A., Buzuk G.N., Kurlyuk O.V. *Vestnik farmatsii*, 2016, vol. 71, no. 1, pp. 72–75. (in Russ.).
2. Osipov V.I., Polyakov N.A., Sidel'nikov A.N., Khaziyeva F.M. *Rastitel'nyye resursy*, 2017, vol. 53, no. 1, pp. 114–125. (in Russ.).
3. Haslam E. *J. Nat. Prod.*, 1996, vol. 59, no. 2, pp. 205–215. <https://doi.org/10.1021/np960040>.
4. Santos-Buelga C., Scalbert A. *J. Sci. Food Agric.*, 2000, vol. 80, no. 7, pp. 1094–1117. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0010\(20000515\)80:7<1094::AID-JSFA569>3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0010(20000515)80:7<1094::AID-JSFA569>3.0.CO;2-1).
5. Ossipova S., Ossipov V., Haukioja E., Loponen J., Pihlaja K. *Phytochem. Anal.*, 2001, vol. 12, no. 2, pp. 128–133. <https://doi.org/10.1002/pca.568>.
6. Karonen M., Leikas A., Loponen J., Sinkkonen J., Ossipov V., Pihlaja K. *Phytochem. Anal.*, 2007, vol. 18, no. 5, pp. 378–386. <https://doi.org/10.1002/pca.992>.
7. Sprygin V.G., Kushnerova N.F. *Pharm. Chem. J.*, 2002, vol. 36, no. 3, pp. 139–143. <https://doi.org/10.1023/A:1019682311646>.
8. Chang Q., Zhu M., Zuo Z., Chow M., Ho W.K.K. *J. Chromatogr. B: Biomed. Sci. Appl.*, 2001, vol. 760, no. 2, pp. 227–235. [https://doi.org/10.1016/S0378-4347\(01\)00273-0](https://doi.org/10.1016/S0378-4347(01)00273-0).
9. Kim S.H., Kang K.W., Kim K.W., Kim N.D. *Life Sciences*, 2000, vol. 67, no. 2, pp. 121–131. [https://doi.org/10.1016/s0024-3205\(00\)00608-1](https://doi.org/10.1016/s0024-3205(00)00608-1).
10. Bors W., Michel C., Stettmaier K. *Arch. Biochem. Biophys.*, 2000, vol. 374, no. 2, pp. 347–355. <https://doi.org/10.1006/abbi.1999.1606>.
11. *Proanthocyanidins*. URL: <https://www.chemfaces.com/natural/Proanthocyanidins-CFN99556.html>.
12. *Proanthocyanidins*. URL: <https://www.sigmaaldrich.com/RU/en/search/proanthocyanidins?focus=products&page=1&perpage=30&sort=relevance&term=proanthocyanidins&type=product>.
13. Levdanskiy V.A., Levdanskiy A.V., Kuznetsov B.N. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2022, no. 4, pp. 101–107. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20220411490>. (in Russ.).

* Corresponding author.

14. Levдanskiy V.A., Korol'kova I.V., Levдanskiy A.V., Kuznetsov B.N. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2020, no. 4, pp. 227–233. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2020047749>. (in Russ.).
15. Levдanskiy V.A., Kondrasenko A.A., Levдanskiy A.V., Lutoshkin M.A. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.*, 2019, vol. 12, no. 4, pp. 604–613. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0155>.
16. Neto R.T., Santos S.A.O., Oliveira J., Silvestre A.J.D. *Ind. Crops Prod.*, 2020, vol. 151, 112450. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112450>.
17. Amiri S., Dastghaib S., Ahmadi M., Mehrbod P., Khadem F., Behrouj H., Aghanoori M.-R., Machaj F., Ghamsari M., Rosik J., Hudecki A., Afkhami A., Hashemi M., Los M.J., Mokarram P., Madrakian T., Ghavami S. *Biotechnol. Adv.*, 2020, vol. 38, 107409. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2019.06.008>.
18. Patent 2363486 (RU). 2009. (in Russ.).
19. Patent 2367460 (RU). 2009. (in Russ.).
20. Patent 2381031 (RU). 2010. (in Russ.).
21. Deyneko I.P., Faustova N.M. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2015, no. 1, pp. 51–62. <https://doi.org/10.14258/jcprm.201501461>. (in Russ.).
22. Diouf P.N., Tibirna C.M., García-Pérez M.-E., Royer M., Dubé P., Stevanovic T. *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, 2013, vol. 4, no. 3A, pp. 1–8. <https://doi.org/10.4236/jbmb.2013.43A001>.
23. Ku C.S., Mun S.P. *Wood Sci. Technol.*, 2007, vol. 41, no. 3, pp. 235–247. <https://doi.org/10.1007/s00226-006-0103-8>.
24. Fu C., Yang D., Peh W.Y.E., Lai S., Feng X., Yang H. *J. Food Sci.*, 2015, vol. 80, no. 10, pp. C2191–C2199. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.13005>.
25. Takahashi T., Nagatoishi S., Kuroda D., Tsumoto K. *PLoS One*, 2018, vol. 13, no. 10, e0204856. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0204856>.
26. Plumb G.W., De Pascual-Teresa S., Santos-Buelga C., Cheynier V., Williamson G. *Free Radic. Res.*, 1998, vol. 29, no. 4, pp. 351–358. <https://doi.org/10.1080/10715769800300391>.

Received June 6, 2024

Revised July 5, 2024

Accepted October 2, 2024

Сведения об авторах

Левданский Александр Владимирович – кандидат химических наук, научный сотрудник, alexander.l@mail.ru

Гарынцева Наталья Викторовна – кандидат химических наук, научный сотрудник, доцент, garyntseva@icct.ru

Левданский Владимир Александрович – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, vlevdanskij@mail.ru

Information about authors

Levdansky Alexander Vladimirovich – candidate of chemical sciences, research fellow, alexander.l@mail.ru

Garyntseva Natalia Viktorovna – candidate of chemical sciences, research fellow, associate professor, garyntseva@icct.ru

Levdansky Vladimir Alexandrovich – doctor of chemical sciences, leading research fellow, vlevdanskij@mail.ru