

УДК 547.972

ДИГИДРОМИРИЦЕТИН КОРЫ ПОБЕГОВ ЛИСТВЕННИЦЫ СИБИРСКОЙ

© Н.В. Транчук*, В.И. Роцин

Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет
имени С.М. Кирова, Институтский пер. 5, Санкт-Петербург, 194021
(Россия), e-mail: tran4uk@yandex.ru

Из части изопропанольного экстракта коры побегов лиственницы сибирской, растворимой в диэтиловом эфире, выделен индивидуальный компонент – бесцветные кристаллы, $[\alpha]_D^{26}$ ($c = 1,04$; ацетон : вода 1 : 1) $+38,5^\circ$, т. пл. 230–232 °С. Пробы сырья были отобраны в июле 2013 г в Турунтаевском лесничестве Томской области. Выход изопропанольного экстракта коры побегов составил 21% (от массы абс. сух. коры). Предварительно обессмоленный петролейным эфиром изопропанольный экстракт обрабатывали диэтиловым эфиром для извлечения агликонов фенольных соединений. Доля смолистых компонентов в исходном экстракте составила 88,9%, доля веществ, растворимых в диэтиловом эфире, – 4,8% от изопропанольного экстракта и 1,0% от массы сухой коры. Раствором бикарбоната натрия из экстракта диэтилового эфира извлечено 75,8% «фенолокислот». Хроматографией «фенолокислот» на силикагеле выделен индивидуальный компонент с выходом 11,5% от массы исследуемой группы соединений. По данным УФ, ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C соединение идентифицировали как дигидромирицетин. Дигидромирицетин впервые выделен из коры лиственницы сибирской.

Ключевые слова: *Larix sibirica* (Ledeb.), дигидромирицетин, кора, побеги.

Введение

Флавоноиды относятся к многочисленной группе фенольных соединений, которые широко распространены в растительном мире и привлекают внимание исследователей благодаря высокому уровню биологической активности.

Флавоноидный состав биомассы лиственницы сибирской хорошо изучен: исследования показывают, что флавоноиды присутствуют во всех органах дерева [1–4]. Отличительной особенностью древесины *Larix sibirica* и *Larix gmelinii* является высокое содержание дигидрохверцетина (до 1,5% от массы абс.сух. древесины), а также его полимера, состоящего из восьми мономерных единиц [1]. В хвое фенольные соединения содержатся преимущественно в виде гликозидов [2], в коре [3] и древесине [4] – в виде агликонов.

В литературе имеются сведения о нахождении двух дигидрофлавонолов – дигидрокемпферола и дигидрохверцетина в коре [3] и древесине [1, 4] лиственницы. В данной работе сообщается о выделении из коры побегов *Larix sibirica* дигидромирицетина.

Экспериментальная часть

В данной работе исследовалась кора побегов лиственницы сибирской. Охвоенные побеги были собраны 28 июля 2013 г. в Турунтаевском лесничестве Томской области. Сырье разделили на хвою, древесину и кору. Экстрактивные вещества нарабатывали из измельченного сырья путем экстракции изопропиловым спиртом (ИП) в аппарате Сокслета емкостью 1,0 л в течение 8 ч. Полученный экстракт после удаления спирта последовательно экстрагировали петролейным эфиром (ПЭ, пределы кипения 40–70 °С) для извлечения смолистых веществ, диэтиловым эфиром (ДЭ) для извлечения агликонов фенольных соединений, этилацетатом (ЭА) для выделения фенольных соединений в гликозидированной форме. Экстракт ДЭ разделили на три условно названные группы: фено-

Транчук Наталья Владимировна – аспирантка,
e-mail: tran4uk@yandex.ru

Роцин Виктор Иванович – заведующий кафедрой
технологии лесохимических продуктов, химии
древесины и физической химии, доктор химических
наук, профессор, e-mail: kaf.chemdrev@mail.ru

для извлечения агликонов фенольных соединений, этилацетатом (ЭА) для выделения фенольных соединений в гликозидированной форме. Экстракт ДЭ разделили на три условно названные группы: фено-

* Автор, с которым следует вести переписку.

локислоты – обработкой экстракта 1% раствором гидрокарбоната натрия; фенолы – обработкой экстракта 2% раствором гидроксида натрия; нейтральные соединения – вещества, не извлекаемые бикарбонатом натрия и щелочным реагентами. Соединения, перешедшие в водные растворы, извлекали ДЭ после подкисления 10% раствором серной кислоты. Схема экстракции, данные по результатам экстракции и групповому составу соединений, растворимых в ДЭ, описаны в работе [5]. Химический состав фенольных соединений хвои приведен в работах [6, 7].

Фракцию фенолокислот коры (75,8% от массы веществ, растворимых в ДЭ; выход ДЭ составил 4,8% от массы ИП экстракта и 1,0% от массы сух. коры) хроматографировали на силикагеле ПЭ с добавкой ДЭ от 1 до 90% объемн., затем ДЭ, после этого использовали хлороформ с добавкой этанола от 1 до 50% объемн., затем этанолом. При элюировании хлороформом с добавкой этанола 7–9% объемн. выделили фракцию, которая по данным ТСХ состояла из одного основного соединения с небольшими примесями. Перекристаллизацией из хлороформа выделили бесцветные кристаллы (11,5% от массы «фенолокислот»).

Угол вращения плоскости поляризации измеряли на автоматическом поляриметре АА-65, микрокувета с длиной сквозного отверстия 30 мм.

УФ-спектр получали на приборе UV 2401PC Shimadzu, ИК-спектры – на приборе FTIR-8400 S Shimadzu. ЯМР-спектры записаны на приборе JEOL JNM-ECX400A (ЯМР¹H – 399,78 МГц, ЯМР ¹³C – 100,52 МГц, δ-шкала).

Обсуждение результатов

В ЯМР ¹H-спектре (ацетон-d₆, δ, м.д., J/Гц) выделенного соединения присутствует синглет в области 11,69 м.д. на 1 H, характерный для сигнала протона гидроксильной группы при атоме углерода C-5 кольца А в структуре флавоноида. Также присутствует группа сигналов в области от 4,50 до 5,00 м.д., характерных для протонов при C-2 и C-3 пиридинового кольца, что позволяет отнести данное вещество к типу флавонолов: имеется дублет дублетов интенсивностью на 1 H с центром 4,55 м.д. (J = 11,3 и 3,1 Гц) – сигнал протона H-3, дублет на ¹H с центром 4,93 (J = 11,3 Гц) – сигнал H-2 и дублет с центром 4,70 (J = 3,7 Гц) – сигнал протона OH-группы при C-3. Величина КССВ, равная 11,3 Гц, говорит о *транс*-расположении протонов H-2 и H-3 [8]. Наблюдаются также сигналы двух протонов в виде дублета дублетов с центрами 5,95 и 5,92 (J = 2,1 Гц), принадлежащих H-8 и H-6 в кольце А и свидетельствующие о расположении протонов в мета-положении. Протоны при C-6' и C-2' кольца Б в ПМР-спектре проявляются в виде одного синглета на 2H при 6,60.

Характеристическим для флавоноидов сигналом в ЯМР ¹³C-спектре является сигнал при 197,3 м.д., относящийся к сигналу углерода карбонильной группы. Два интенсивных синглета при 145,5 и 107,2 м.д. принадлежат двум парам эквивалентных атомов C-3', C-5' и C-2', C-6' в кольце Б. Отнесение сигналов проведено на основании двумерного ЯМР ¹H и ¹³C-спектра и литературных данных [9–11].

УФ-спектр (EtOH, λ_{max}, нм) вещества имеет типичные для дигидрофлавонолов полосы поглощения с λ_{max} 294 (lg ε 4,17) и плечо с λ_{max} 327 (lg ε 3,99).

В ИК-спектре (ν_{max}, КВг, см⁻¹) характеристическими полосами валентных колебаний являются: колебания OH-групп – 3310–3443 широкая полоса, колебания карбонильной группы – 1641 сильн., колебания ароматических C=C-связей – 1614 сильн., 1585 сильн., деформационные колебания C-H связей ароматического ядра – 641–845 средн.

На основании полученных спектральных данных выделенный компонент идентифицировали как 3,3',4',5,5',7-гексагидроксифлаванол (дигидромирицетин).

Угол вращения [α]_D²⁶ (c = 1,04; ацетон : вода 1 : 1) +38,5° (лит. +45,2° [10], +41,7° [12]), т.пл. 230–232 °С (капилляр; лит. 245–248 °С [9], 225–227 °С [12]).

Ранее сообщалось об идентификации дигидромирицетина методом двумерной хроматографии в коре лишь одного представителя рода *Larix* – *Larix occidentalis* Nutt [13].

Список литературы

1. Иванова С.З., Федорова Т.Е., Остроухова Л.А., Федоров С.В., Онучина Н.А., Бабкин В.А. Полимер дигидромирицетина из древесины лиственницы // Химия растительного сырья. 2001. № 4. С. 21–24.
2. Медведева С.А. Исследование фенольных соединений хвои некоторых видов пихты и лиственницы: дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 1973. 138 с.

3. Иванова Н.В., Остроухова Л.А., Бабкин В.А., Иванова С.З., Попова О.В. Комплекс мономерных фенольных соединений коры лиственницы // Химия растительного сырья. 1999. № 4. С. 5–7.
4. Бабкин В.А., Остроухова Л.А., Малков Ю.А., Иванова С.З., Онучина Н.А., Бабкин Д.В. Биологически активные экстрактивные вещества из древесины лиственницы // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. № 9. С. 363–367.
5. Транчук Н.В., Рошин В.И. Групповой состав экстрактов из кроны лиственницы сибирской летнего и осеннего сборов // Химия растительного сырья. 2015. № 4. С. 63–70.
6. Транчук Н.В., Рошин В.И. Флавоноиды хвои лиственницы сибирской // Тезисы докладов V Международной научно-практической конференции «Инновации и технологии в лесном хозяйстве» ITF-2016. СПб., 2016. С. 135.
7. Транчук Н.В., Рошин В.И. Мономерные фенольные соединения хвои лиственницы сибирской // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2016. Вып. 216. С. 220–230.
8. Lundgren L.N., Theander O. *Cis*- and *Trans*-Dihydroquercetin Glucosides from Needles of *Pinus sylvestris* // Phytochemistry. 1988. Vol. 27. N 3. Pp. 829–832.
9. Agrawal P.K., Agrawal S.K., Rastogi R.P. Dihydroflavonols from *Cedrus deodara* // Phytochemistry. 1980. Vol. 19. Pp. 893–896.
10. Outtrup H., Schaumburg K., Madsen J.O. Isolation of Dihydromyricetin and Dihydroquercetin from Bark of *Pinus contorta* // Carlsberg Research Communication. 1985. Vol. 50. Pp. 369–379.
11. Liang X., Wu Y-P., Qiu J-H., Zhong K., Gao H. A Potent Antibrowning Agent from Pine Needles of *Cedrus deodara*: 2R,3R-Dihydromyricetin // Journal of Food Science. 2014. Vol. 79. N 9. Pp. 1643–1648.
12. Hänsel R., Klaffenbach J. Optisch Aktives Dihydromyricetin aus *Erythrophleum africanum* // Archiv der Pharmazie. 1961. Vol. 66. N 3. Pp. 158–172.
13. Hergert H.L. Chemical Composition of Tannins and Polyphenols from Conifer Wood and Bark // Forest Products Journal. 1960. Vol. 10. N 11. Pp. 610–617.

Поступило в редакцию 6 апреля 2017 г.

После переработки 24 мая 2017 г.

Tranchuk N.V., Roshchin V.I. DIHYDROMYRICETIN FROM THE SIBERIAN LARCH SHOOTS BARK*

St. Petersburg State Forest Technical University named in honour of S.M. Kirov, Institutskiy pereulok, 5, St. Petersburg, 194021 (Russia), e-mail: tran4uk@yandex.ru

The individual component ($[\alpha]_D^{26}$ (c = 1,04; acetone : water 1 : 1) + 38,5°, m.p. 230–232 °C) was isolated from diethyl soluble part of isopropanol extract of the Siberian larch shoots bark. Samples of raw materials were collected in July 2013 in the Turuntayevsk forestry of the Tomsk region. The yield of shoots bark isopropanol extract was 21% (from weight of absolute dry bark). Isopropyl alcohol extract was deresinified by petroleum ether. The moiety of lipophilic substances was 88.9% in isopropanol extract. Then resin-free extract was treated with diethyl ether to obtain the aglycones of the phenolic compounds. The moiety of diethyl soluble substances was 4,8% in isopropanol extract and 1,0% in dry bark weight. 75,8% of «phenolic acids» were isolated from diethyl ether extract by sodium bicarbonate. Individual component with yield of 11,5% was isolated from «phenolic acids» using column chromatography method. According to UV, IR, NMR^{1H} и ¹³C the substance was identified with dihydromyricetin. It is the first report about isolation of dihydromyricetin in the Siberian larch shoots bark.

Keywords: Larix Sibirica (Ledeb.), dihydromyricetin, bark, shoots.

References

1. Ivanova S.Z., Fedorova T.E., Ostroukhova L.A., Fedorov S.V., Onuchina N.A., Babkin V.A. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2001, no. 4, pp. 21–24. (in Russ.).
2. Medvedeva S.A. *Issledovanie fenol'nykh soedinenii khvoi nekotorykh vidov pikhty i listvennitsy: dis. ... kand. khim. nauk*. [Investigation of phenolic compounds of needles of some species of fir and larch: dis. ... cand. Chem. Sciences]. Novosibirsk, 1973, 138 p. (in Russ.).
3. Ivanova N.V., Ostroukhova L.A., Babkin V.A., Ivanova S.Z., Popova O.V. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 1999, no. 4, pp. 5–7. (in Russ.).
4. Babkin V.A., Ostroukhova L.A., Malkov Iu.A., Ivanova S.Z., Onuchina N.A., Babkin D.V. *Khimiia v interesakh ustoichivogo razvitiia*, 2001, no. 9, pp. 363–367. (in Russ.).
5. Tranchuk N.V., Roshchin V.I. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2015, no. 4, pp. 63–70. (in Russ.).
6. Tranchuk N.V., Roshchin V.I. *Tezisy dokladov V Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii «Innovatsii i tekhnologii v lesnom khoziaistve» ITF-2016*. [“Innovations and technologies in forestry” ITF-2016. Abstracts of the V International Scientific and Practical Conference]. Sankt-Peterburg, 2016, p. 135. (in Russ.).
7. Tranchuk N.V., Roshchin V.I. *Izvestiia Sankt-Peterburgskoi lesotekhnicheskoi akademii*, 2016, no. 216, pp. 220–230. (in Russ.).
8. Lundgren L.N., Theander O. *Phytochemistry*, 1988, vol. 27, no. 3, pp. 829–832.
9. Agrawal P.K., Agrawal S.K., Rastogi R.P. *Phytochemistry*, 1980, vol. 19, pp. 893–896.
10. Outtrup H., Schaumburg K., Madsen J.O. *Carlsberg Research Communication*, 1985, vol. 50, pp. 369–379.
11. Liang X., Wu Y.-P., Qiu J.-H., Zhong K., Gao H. *Journal of Food Science*, 2014, vol. 79, no. 9, pp. 1643–1648.
12. Hänsel R., Klaffenbach J. *Archiv der Pharmazie*, 1961, vol. 66, no. 3, pp. 158–172.
13. Hergert H.L. *Forest Products Journal*, 1960, vol. 10, no. 11, pp. 610–617.

Received April 6, 2017

Revised May 24, 2017

* Corresponding author.