

УДК 547.587

ФЕНОЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КОРЫ *PICEA OBOVATA* LEDEB.

© Т.Е. Федорова*, С.В. Федоров, В.А. Бабкин

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, 1,
Иркутск, 664033 (Россия), e-mail: fte@irioch.irk.ru

Изучен химический состав фенольного комплекса коры ели сибирской (*Picea obovata* Ledeb.) и строение входящих в него олигомерных фенольных соединений.

Пробы коры ели были отобраны в районе о. Байкал в сентябре 2015 г. Экстрактивные вещества извлекали из измельченной коры экстракцией этилацетатом при температуре кипения растворителя в течение 4 ч. Смолистые вещества извлекали из полученных этилацетатных экстрактов гексаном методом настаивания в течение 3 суток. Пробы коры после экстракции этилацетатом высушивали от остатков растворителя, затем извлекали водорастворимые вещества экстракцией дистиллированной водой при 90 °С в течение 4 ч [1].

Выходы экстрактивных веществ, извлекаемых этилацетатом и водой, из коры ели составили, соответственно, 3,4 и 6,9% от а.с.в. (абсолютно сухого вещества). Содержание фенольных соединений в этилацетатном экстракте коры ели составило 42,4% отн.

Этилацетатный экстракт коры ели, предварительно обработанный гексаном, фракционировался на колонке с силикагелем с использованием в качестве элюента смеси хлороформ-ацетон с увеличением доли последнего (от 0 до 100%). Было определено содержание мономерных, олиго- и полимерных фенольных соединений в экстракте.

На основании данных спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C установлено, что основными мономерными фенольными соединениями экстрактивными веществами коры ели сибирской являются флавоноид дигидрокверцетин и гликозиды стильбенов – изорапонтин и астрингин. Показано, что в состав олигомерных фенольных соединений коры ели входят структурные фрагменты стильбеновых гликозидов, главным образом, мономерные блоки со строением изорапонтина и астрингина.

Ключевые слова: кора ели сибирской, флавоноиды, стильбеновые гликозиды, спектроскопия ЯМР ¹H и ¹³C.

Работа выполнена с использованием оборудования Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.

Введение

В продолжение исследования биомассы ели сибирской в рамках комплексной переработки хвойных проведено изучение состава полифенольных соединений коры ели. Ранее в коре ели сибирской авторами [2–6] были обнаружены представители различных классов фенольных соединений: фенолокислоты – *n*-оксисбензойная, ванилиновая, протокатеховая, кумаровая, феруловая; сложные эфиры фенолокислот – алкилферулаты, алкилкумараты высших *n*-алифатических спиртов преимущественно C₂₂–C₂₄; флавоноиды – кемпферол, кверцетин, дигидрокверцетин; стильбены – резвератрол, астрингенин, изорапонтигенин; гликозиды стильбенов – пицеид, астрингин, изорапонтин. По количественному содержанию среди фенольных соединений преобладали стильбеновые соединения, содержание которых в коре достигает 3% от а.с.в. Содержание фенолокислот и флавоноидов не превышало 0,2% от а.с.в. и 0,01% от а.с.в. соответственно. Изучение строения олигомерных и полимерных фенольных соединений коры ели авторами [2–6] не проводилось.

Федорова Татьяна Евгеньевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии древесины, e-mail: fte@irioch.irk.ru

Федоров Сергей Владимирович – кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории ядерного магнитного резонанса, e-mail: serfed@irioch.irk.ru

Бабкин Василий Анатольевич – доктор химических наук, заведующий лабораторией химии древесины, профессор, e-mail: babkin@irioch.irk.ru

Задачей настоящей работы явилось исследование состава мономерных, олигомерных и полимерных фенольных соединений коры ели сибирской с целью получения наиболее ценных продуктов из этого многотоннажного отхода деревопереработки.

* Автор, с которым следует вести переписку.

Экспериментальная часть

В работе использована кора ели сибирской (*Picea obovata* Ledeb.), пробы которой были отобраны в районе о. Байкал (Иркутская область, Шелеховский район, с. Подкаменная) в сентябре 2015 г. Отбор проб коры проводили с деревьев, имеющих диаметр не менее 0,2 м. Кору отбирали методом высверливания на высоте 1 м от земли в количестве не менее 100–150 г. Средняя проба была взята от четырех деревьев. Для идентификации ботанического вида с дерева отбиралась небольшая веточка (с хвоей и шишечкой). Идентификация проведена в Иркутском институте физиологии и биохимии растений СО РАН.

Экстрактивные вещества извлекали из измельченной коры (размер частиц 10–15 мм, влажность 5,9%) экстракцией этилацетатом при температуре кипения растворителя в течение 4 ч, соотношение твердого вещества и экстрагента 1 : 10. Проводили два параллельных опыта. Расхождение результатов параллельных измерений не превышало 1,5–2%. Экстракты концентрировали на ротонном испарителе ($t = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$) и сушили в вакуум-экссикаторе.

Смолистые вещества извлекали из полученных этилацетатных экстрактов неполярным растворителем – гексаном. Экстракцию проводили методом настаивания в течение 3 суток, соотношение твердого вещества и экстрагента 1 : 100.

Этилацетатный экстракт коры, предварительно обработанный гексаном, фракционировался на колонках силикагеля с использованием в качестве элюента смеси хлороформ-ацетон с увеличением доли последнего (от 0 до 100%). В экстракте было определено содержание мономерных (0–60% $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ в CHCl_3), олигомерных и полимерных фенольных соединений (60–100% $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ в CHCl_3). Анализ полученных индивидуальных соединений и фракций проводили методом ТСХ на пластинках Silufol в системе бензол-ацетон (2 : 3 и 1 : 1), проявитель – диазотированная сульфаниловая кислота. Идентификацию соединений осуществляли сравнением с аутентичными образцами, выделенными и охарактеризованными ранее из древесины ели сибирской, ритидома и луба лиственницы сибирской и Гмелина [7–9].

Пробы коры после экстракции этилацетатом высушивали от остатков растворителя до постоянной массы при $105\text{ }^{\circ}\text{C}$, затем извлекали из них вещества, растворимые в горячей воде, экстракцией дистиллированной водой при $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 4 ч, соотношение твердого вещества и экстрагента 1 : 10. Полученные экстракты отделяли от твердой фазы фильтрованием. Пробу экстракта (25 мл) высушивали до постоянной массы для определения содержания сухих веществ.

Установление строения соединений осуществляли с использованием методов ИК- и ЯМР-спектроскопии.

ИК-спектры снимали на приборе Varian 3100 FT-IR в таблетке с KBr (2,5 мг/300 мг KBr).

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C образцов регистрировали на приборе Bruker DPX 400 с рабочей частотой 400 и 100 МГц соответственно в $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.

Обсуждение результатов

Данная работа является продолжением изучения экстрактивных веществ, выделенных из различных органов ели сибирской (*Picea obovata* L.) [8, 9]. Использование унифицированной методики выделения экстрактов [1] позволяет охарактеризовать экстрактивные вещества каждого органа дерева исследуемого вида и определить содержание смолистых веществ (экстракция гексаном), фенольных веществ (экстракция этилацетатом) и полисахаридов (экстракция водой) в экстрактах.

В таблице 1 представлены данные по содержанию выделенных групп соединений в коре, древесине и корнях ели сибирской. Анализ полученных данных по экстракции показывает, что среди исследованных органов ели сибирской наиболее богата экстрактивными веществами кора. Содержание фенольных соединений в этилацетатном экстракте коры ели составило 42,4% отн., что существенно превосходит таковое для древесины, но меньше чем в корнях этого вида хвойных (27,6 и 76,8% отн. соответственно [9]). Количество водорастворимых веществ, извлеченных из коры, более чем в 3 раза превышает таковое для ядровой древесины.

Для установления состава мономерных, олиго- и полимерных фенольных соединений коры ели сибирской была проведена колоночная хроматография обессмоленного этилацетатного экстракта коры. В результате были выделены и охарактеризованы основные мономерные фенольные соединения (1–3) и фракция олигомерных полифенолов. Данные ЯМР ^1H и ^{13}C , полученные для этих соединений и фракции олигомерных фенольных соединений приведены в таблицах 2 и 3.

Таблица 1. Выход экстрактивных веществ из коры, древесины и корня ели сибирской

Часть дерева	Содержание экстрактивных веществ, % от массы абсолютно сухого сырья		
	Выход экстракта		
	этилацетатного	гексанового	водного
Кора	3,37	1,94	6,94
Древесина	2,10	1,52	2,03
Корень	1,85	0,42	2,58

Таблица 2. Данные спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C для дигидрокверцетина (1), м.д. (растворитель – acetone-d₆)

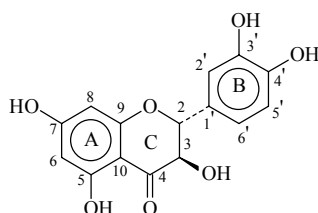
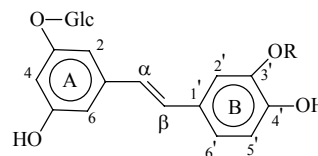
Атом	2		
	δ ¹³ C, м.д.	δ ¹ H, м.д.	(J/ Гц)
2	83,6	5,04	d (11,5)
3	72,3	4,63	dd (11,5; 3,4)
4	197,4		
5	164,1		
6	96,2	6,01	d (2,0)
7	166,9		
8	95,1	5,97	d (2,0)
9	163,3		
10	100,7		
1'	128,9		
2'	114,9	7,09	d (1,7)
3'	144,9		
4'	145,7		
5'	115,0	6,88	d (8,1)
6'	119,9	6,93	dd (8,1; 1,7)
3-ОН		4,74	d (3,4)
5-ОН, 7-ОН		9,79	bs (уширен, синглет)
3'-ОН, 4'-ОН		8,09	bs

Таблица 3. Данные спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C для изорапонтина (2), астрингина (3) и олигомерной фракции, м.д. (растворитель – acetone-d₆)

Атом	2			3			Олигомерная фракция
	δ ¹³ C, м.д.	δ ¹ H, м.д.	J, Гц	δ ¹³ C, м.д.	δ ¹ H, м.д.	J, Гц	δ ¹³ C, м.д.
1	139,8			139,9			140,0–138,9
2	105,5	6,83	bs	105,7	6,82	bs	105,9–105,5
3	159,3			159,4			159,5–159,1
4	102,8	6,50	t(2,0)	103,1	6,49	t(2,0)	103,5–102,8
5	158,4	8,52 – OH		158,5	8,49 – OH		158,6–158,3
6	107,2	6,69	bs	107,4	6,69	bs	107,4–107,2
α	125,7	7,11	d (16,4)	125,9	7,04	d (16,1)	125,9–125,3
β	129,0	6,97	d (16,4)	129,2	6,87	d (16,1)	128,9–128,2
1'	129,4			129,5			129,8–129,2
2'	109,2	7,23	d (1,3)	115,4	7,10	d (1,1)	113,0, 111,9, 109,4
3'	146,7			145,3	7,99 – OH		147,8–144,5
4'	147,6	7,82 – OH		145,4	8,08 – OH		147,8–144,5
5'	115,0	6,83	d (8,0)	113,1	6,82	d (8,2)	116,0–114,9
6'	120,3	7,05	dd (1,3, 8,0)	120,5	6,93	dd (1,1, 8,2)	120,5–119,2
-OCH ₃	55,3	3,90					55,6–55,2
β-D-глюкопиранозил							
1	101,0	4,96	d (7,6)	101,2	4,96	d (7,5)	101,3–101,0
2	73,8	3,50	m	73,9	3,50	m	74,1–73,8
3	77,1	3,57	m	77,2	3,56	m	77,2–77,1
4	70,4	3,47	m	70,6	3,48	m	71,0–70,4
5	76,9	3,54	m	77,0	3,54	m	77,0–76,5
6	61,7	3,74	m	61,9	3,75	m	62,2–61,6

В ИК-спектре соединения **1** в области 1640 см^{-1} наблюдается характеристичная полоса карбонильной группы γ -пиронового кольца дигидрофлавонолов ($\nu_{\text{C=O}}$ дигидрокверцетина 1640 см^{-1} [10]).

Исследование методом спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C соединения **1** (табл. 2) подтвердило, что оно является дигидрокверцетином. Конфигурация асимметричных атомов углерода в кольце С соответствует 2R, 3R, что следует из значений химических сдвигов (ХС) атомов углерода С-2 и С-3 (δ 83,6 и 72,3 м.д. соответственно) и величины константы спин-спинового взаимодействия (КССВ) протонов при этих атомах ($J_{2,3} = 11,5$ Гц). Все спектральные характеристики соответствуют полученным ранее для этого соединения [10–12]. Таким образом, установлено, что соединение **1** является *транс*-2R,3R-2,3-дигидро-2-(3,4-дигидроксифенил)-3,5,7-тригидрокси-4H-1-бензопиран-4-он (дигидрокверцетин, ДКВ).

**1****2:** R = OMe**3:** R = H

Предварительный анализ соединений **2** и **3** методом ТСХ позволил предположить принадлежность этих соединений к стильбеновым гликозидам – по характерной синей флуоресценции пятен в УФ-свете, цветной реакции с ДСК и значительно более низким значениям R_f по сравнению с соединениями-метчиками – стильбеновыми агликонами (резвератрол, астрингенин). В ИК-спектрах соединений **2** и **3** наблюдается набор полос поглощения, характерных для стильбеновых соединений. Наличие поглощения в области 964 нм ($\nu_{\text{C=C}}$, частота деформационного колебания метинового фрагмента) указывает на *транс*-конфигурацию двойной связи в молекуле этих соединений [5].

Использование комплекса методик одномерных и двумерных экспериментов ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C позволило однозначно установить строение соединений **2** и **3**, а также охарактеризовать фрагментный состав фракции олигомерных фенольных соединений. Данные спектроскопии ЯМР для этих соединений приведены в таблице 3.

В спектрах ЯМР ^1H соединений **2** и **3** в ароматическом и олефиновом диапазоне (δ 7,23 – 6,49 м.д.) наблюдаются сигналы стильбеновых агликонов: сигналы двух олефиновых протонов (H- α и H- β), трех протонов 1,3,5-замещенного бензольного кольца (кольцо А) и сигналы трех протонов 1,3,4-замещенного бензольного кольца пирокатехинового типа (кольцо В). Значение КССВ протонов двойной связи ($J_{\alpha\beta} = 16,4$ и 16,1 Гц для соединения **2** и **3**, соответственно) указывают на ее *транс*-конфигурацию в этих соединениях.

В области δ 4,97–3,48 м.д. спектров ЯМР ^1H соединений **2** и **3** проявляются сигналы протонов углеводного фрагмента, характерных для О- β -D-глюкопиранозной единицы. Конфигурация гликозидной связи подтверждалась значениями ХС и КССВ аномерных протонов глюкозных фрагментов (δ 4,96 м.д., d, $J = 7,6$ и 7,5 Гц для соединения **2** и **3**, соответственно).

Наличие сигналов двух фенольных гидроксильных групп в области δ 8,52 м.д. и 7,82 м.д., а также сигнала метоксильной ароматической группы при δ 3,9 м.д. в спектре соединения **2**, в совокупности со всеми вышеприведенными данными, указывает на то, что это соединение является гликозидом рапонтигенина или изорапонтигенина. В спектре соединения **3** в диапазоне ароматических гидроксильных групп наблюдаются три сигнала при δ 8,49, 8,08 и 7,99 м.д.. Это позволяет предположить, что соединение **3** является гликозидом астрингенина.

Детальный анализ спектров ЯМР ^{13}C подтвердил эти предположения. Полное отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C было осуществлено с помощью комплекса двумерных экспериментов HSQC, HMBC, COSY, NOESY.

Место присоединения углеводной единицы к стильбеновому агликону устанавливали с применением методик HMBC и NOESY. В спектрах ЯМР ^1H соединений **2** и **3** неэквивалентность сигналов ароматических протонов H-2 и H-6 свидетельствует о возможном гликозидировании кольца А стильбенового

фрагмента. Это подтверждается наличием кросс-пика сигнала аномерного протона глюкопиранозного остатка (δ 4,96 м.д.) с сигналом одного из гидроксизамещенных атомов углерода кольца А в спектрах НМВС соединений **2** и **3** (δ 159,3 и 159,4 м.д., соответственно). В спектрах NOESY этих соединений наблюдалась корреляция сигнала аномерного протона глюкозного фрагмента и сигналов протонов Н-2 и Н-4 колец А. На основании этого было заключено, что углеводная единица присоединена по 3-положению кольца А стильбеновых фрагментов соединений **2** и **3**.

Положение метоксильной группы в соединении **2** также определяли с использованием экспериментов НМВС и NOESY. В спектре НМВС наблюдаются кросс-пики протонов СН₃О- группы (δ 3,90 м.д.) и атомов углерода С-2' (δ 109,2 м.д.) и С-4' (δ 147,6 м.д.). Эти наблюдения поддерживаются корреляцией в спектре NOESY протонов метоксильной группы и протона Н-2', что позволяет сделать вывод о метоксилировании стильбенового фрагмента соединения **2** по положению 3' кольца В.

На основании вышеизложенных данных установлено, что соединение **2** является (Е)-5,4'-диоокси-3'-метоксистильбен-3-О- β -D-глюкопиранозидом (изорапонтином), а соединение **3** – (Е)-5,3',4'-тригидроксистильбен-3-О- β -D-глюкопиранозидом (астрингином). Все структурные данные находятся в полном соответствии с литературными данными для этих соединений [5, 6, 13–15].

Исследование олигомерной фракции экстракта коры ели сибирской методом спектроскопии ЯМР ¹³С показало, что в спектрах этой фракции присутствуют сигналы, характерные для стильбеновых гликозидов (табл. 3). В области ХС δ 147,7–144,5 м.д. спектров наблюдаются сигналы фенольных ароматических атомов углерода В-кольца стильбеновых фрагментов. Наличие сигналов атомов углерода ароматических метоксильных групп в области δ 55,6–55,2 м.д. указывает на то, что стильбеновые единицы имеют пирокатехиновый и гваяцильный тип замещения В-колец. На основании анализа ХС сигналов атомов углерода в олефиновом и ароматическом диапазоне спектра олигомерной фракции заключили, что А-кольца стильбеновых фрагментов имеют типичное 1,3,5-замещение. В области ХС 101,3–61,6 м.д. спектр содержит сигналы углеводных остатков, отвечающие строению D-глюкопиранозных единиц. Следовательно, основными мономерными блоками олигомерных полифенолов коры ели являются стильбеновые гликозиды. Необходимо отметить, в спектре ЯМР ¹³С олигомерной фракции наиболее интенсивные сигналы принадлежали структурным фрагментам со строением изорапонтина и астрингина.

Результаты изучения количественного состава фенольных соединений коры ели показали, что основными мономерными фенольными экстрактивными веществами коры ели сибирской, выделенными по использованной нами унифицированной методике [1], являются флавоноид дигидрокверцетин (0,2% от а.с.в.), гликозиды стильбенов – изорапонтин (0,22% от а.с.в.) и астрингин (0,13% от а.с.в.), и олиго- полимерные фенольные соединения (0,24% от а.с.в.). В целом, на долю флавоноидных соединений приходится до 17–18% отн. от массы обессмоленного этилацетатного экстракта, стильбенов и стильбеновых гликозидов – до 28–30% отн., олиго-, полимерных фенольных соединений – около 15% отн.

Ранее нами было установлено, что в состав фракций олигомерных и полимерных фенольных соединений, выделенных из древесины ели сибирской, входят мономерные лигнановые единицы с бутиролактонным циклом, преимущественно фрагменты со строением оксиматаирезинола. Оксиматаирезинол является доминирующим соединением в составе фенольных экстрактивных веществ древесины ели [8, 9]. В данной работе мы показали, что олигомерные фенольные соединения коры ели сибирской построены из структурных блоков стильбеновых гликозидов, главным образом, изорапонтина и астрингина, которые также преобладают среди мономерных соединений фенольного экстракта коры ели. На основании этих данных, следовательно, может быть сделано заключение, что олигомерные полифенолы являются продуктами конденсации доминирующих мономерных фенольных соединений каждого органа дерева. Это хорошо согласуется с результатами исследований олигомерных фенольных соединений вин, полученных из винограда *Vitis vinifera* L., в которых было показано, что димерные, тримерные, тетрамерные полифенолы являются продуктами окислительной конденсации доминирующего мономерного соединения – стильбена резвератрола [16, 17].

Таким образом, на основании проведенного исследования состава фенольных экстрактивных веществ коры ели сибирской установлено, что основными соединениями экстракта являются флавоноид дигидрокверцетин, гликозиды стильбенов – изорапонтин и астрингин, а также олигомерные полифенольные соединения, построенные на основе стильбеновых гликозидов. Для полученного фенольного экстракта коры ели

можно прогнозировать различные виды биологической активности – антиоксидантная, противовоспалительная, протиопухолевого, кардио- и нейропротекторная, опираясь на имеющиеся данные о высокой биологической активности флавоноидов, мономерных стильбенов и стильбеновых гликозидов [1, 15–21].

Выводы

Изучен состав фенольных соединений, экстрагируемых этилацетатом из коры ели сибирской (*Picea obovata* Ledeb.). Получены данные спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C для основных мономерных и олиго-, полимерных лигнанных соединений фенольного комплекса. Установлено, что основными мономерными фенольными соединениями экстрактивных веществ коры ели сибирской, выделенными по использованной методике, являются флавоноид дигидрокверцетин и гликозиды стильбенов – изорапонтин и астрингин. Показано, что в состав олигомерных фенольных соединений коры ели сибирской входят структурные фрагменты стильбеновых гликозидов, главным образом, мономерные блоки со строением изорапонтина и астрингина.

Список литературы

1. Бабкин В.А., Остроухова Л.А., Трофимова Н.Н. Биомасса лиственницы: от химического состава до инновационных продуктов. Новосибирск, 2011. 236 с.
2. Шибанова Г.И., Громова А.С., Кислицина Л.Д., Тюкавкина Н.А. Фенольные соединения внутренней и внешней коры *Picea obovata* Ledeb. // Известия СО АН СССР. Серия химических наук. 1977. Вып. 5. №12. С. 153–155.
3. Громова А.С., Луцкий В.И., Тюкавкина Н.А. Фенолокислоты и их производные из коры некоторых видов пихты, ели и сосны // Химия древесины. 1978. №4. С. 99–102.
4. Громова А.С., Луцкий В.И., Ганенко Т.В., Тюкавкина Н.А. Флавоноиды из коры некоторых видов пихты, ели и сосны // Химия древесины. 1978. №4. С. 103–105.
5. Громова А.С., Луцкий В.И., Тюкавкина Н.А. Стильбены из коры некоторых видов семейства Pinaceae // Химия древесины. 1979. №3. С. 103–109.
6. Громова А.С. Фенольные соединения коры некоторых видов ели, пихты и сосны: дис. ... канд. хим. наук. Иркутск, 1975. 160 с.
7. Иванова С.З., Федорова Т.Е., Федоров С.В., Бабкин В.А. Стильбены коры лиственницы Гмелина // Химия растительного сырья. 2008. №4. С. 83–88.
8. Fedorova T.E., Fedorov S.V., Babkin V.A. Oligolignans of *Picea obovata* Ledeb. Wood // Russian Journal of Bioorganic Chemistry. 2016. Vol. 42. N7. Pp. 28–31.
9. Федорова Т.Е., Бабкин В.А. Экстрактивные вещества корней *Picea obovata* Ledeb. // Химия растительного сырья. 2016. №4. С. 165–168.
10. Иванова С.З., Федорова Т.Е., Федоров С.В., Бабкин В.А. Получение флаванов из флаванолов // Химия растительного сырья. 2004. №3. С. 5–9.
11. Иванова С.З., Федорова Т.Е., Остроухова Л.А., Федоров С.В., Онучина Н.А., Бабкин В.А. Полимер дигидрокверцетина из древесины лиственницы // Химия растительного сырья. 2001. №4. С. 21–24.
12. Trofimova N.N., Stolpovskaya E.V., Babkin V.A., Fedorov S.V., Kalabin G.A., Goryainov S.V., Zolotarev E.E., Sazonov A.Yu., Kashevskii A.V., Zhitov R.G. The Structure and Electrochemical Properties of Metal Complexes with Dihydroquercetin // Russian Journal of Bioorganic Chemistry. 2015. Vol. 41. N7. Pp. 745–752.
13. Kashiwada Y., Nonaka G.-I., Nishioka I. Studies on Rhubarb (*Rhei Rhizoma*). VI. Isolation and characterization of stilbenes // Chemical and Pharmaceutical Bulletin. 1984. Vol. 32. N9. Pp. 3501–3517.
14. Shibutani S., Igarashi K., Samejima M., Saburi Y. Inhibition of *Trichoderma* cellulose activity by a stilbene glucoside from *Picea glehnii* bark // Journal of Wood Science. 2001. Vol. 47. Pp. 135–140.
15. Ngoc T.M., Mihn P.T.H., Hung T.M., Thuong P.T., Lee I., Min B.-S., Bae K. Lipoxigenase inhibitory constituents from Rhubarb // Archives of Pharmacal Research. 2008. Vol. 31. N5. Pp. 598–605.
16. Waffo-Teguo P., Krisa S., Richard T., Mérillon J.-M. Grapevine Stilbenes and Their Biological Effects // Bioactive Molecules and Medicinal Plants; Springer, 2008. Pp. 25–54.
17. Vijayan N., Haridas M., Abdulhameed S. Stilbenes and Their Derivatives in Traditional Medicine // Bioresources and Bioprocess in Biotechnology; Springer Nature Singapore Pte Ltd., 2017. Pp. 407–418.
18. Pietarinen S.P., Willfor S.M., Ahotupa M.O., Hemming J.E., Holmbom B.R. Knotwood and bark extracts: strong antioxidants from waste materials // Journal of Wood Science. 2006. Vol. 52. Pp. 436–444.
19. Костюк В.А., Потапович А.И. Биорадикалы и биоантиоксиданты. Минск, 2004. 174 с.
20. Carando S., Teissedre P.L., Waffo-teguo P., Cabanis J.C., Deffieux G., Merillon J.M. High-performance liquid chromatography coupled with fluorescence detection for the determination of *trans*-astrin in wine // Journal of chromatography A. 1999. Vol. 849. Pp. 617–620.
21. Matsuda H., Morikawa T., Toguchida I., Park J.-Y., Harima S., Yoshikawa M. Antioxidant constituents from Rhubarb: Structural requirements of stilbenes for the activity and structures of two new anthraquinone glucosides // Bioorganic & Medicinal Chemistry. 2001. Vol. 9. Pp. 41–50.

Поступило в редакцию 6 июля 2017 г.

После переработки 16 октября 2017 г.

Fedorova T.E.^{*}, Fedorov S.V., Babkin V.A. PHENOLIC COMPOUNDS OF *PICEA OBOVATA* LEDEB. BARK
A.E. Favorsky Institute of Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, ul. Favorskogo, 1, Irkutsk,
664033 (Russia), e-mail: fte@irioch.irk.ru

Chemical composition of a phenolic complex of the Siberian spruce bark (*Picea obovata* Ledeb.) and a structure their oligomeric phenolic compounds are studied.

The samples of the spruce bark have been collected in the vicinity of Fr. Baikal in September 2015. Extractive substances were recovered from the crushed bark by extraction with ethyl acetate at the boiling point of the solvent for 4 hours. The resinous substances were extracted from the obtained ethyl acetate extracts by hexane by the infusion method for 3 days. The bark samples, after extraction with ethyl acetate, were dried to remove solvent residues, then the water-soluble substances were extracted by extraction with distilled water at 90 °C for 4 hours.

The yields of the extractive substances extracted with ethyl acetate and water from the spruce bark were 3,4 and 6,9% in absolutely dry bark (a.d.b.), respectively. The content of phenolic compounds in the ethyl acetate extract of the spruce bark have been 42,4% relative. The ethyl acetate extract of a spruce bark, pretreated with hexane, was fractionated on a silica gel column using mixture chloroform-acetone as the eluent with an increase in the fraction of the latter (from 0 to 100%). The content of monomeric and oligo-, polymeric phenolic compounds in the extract was determined.

Based on the data of ¹H and ¹³C NMR spectroscopy, it was established that the flavonoid dihydroquercetin and stilbene glycosides – isorhapontin and astringin are the main monomeric phenolic extractive substances of Siberian spruce bark. It is shown that the structure of oligomeric phenolic compounds of the spruce bark includes structural fragments of stilbene glycosides, mainly monomeric blocks with the structure of isorhapontin and astringin.

Keywords: *Picea obovata* Ledeb. bark, flavonoids, stilbene glycoside, ¹H and ¹³C NMR spectroscopy.

References

1. Babkin V.A., Ostroukhova L.A., Trofimova N.N. *Biomassa listvenitsy: ot khimicheskogo sostava do innovatsionnykh produktov*. [Larch biomass: from chemical composition to innovative products]. Novosibirsk, 2011, 236 p. (in Russ.).
2. Shibanova G.I., Gromova A.S., Kislitsina L.D., Tiukavkina N.A. *Izvestiia SO AN SSSR. Seriya khimicheskikh nauk*, 1977, vol. 5, no. 12, pp. 153–155. (in Russ.).
3. Gromova A.S., Lutskii V.I., Tiukavkina N.A. *Khimiia drevesiny*, 1978, no. 4, pp. 99–102. (in Russ.).
4. Gromova A.S., Lutskii V.I., Ganenko T.V., Tiukavkina N.A. *Khimiia drevesiny*, 1978, no. 4, pp. 103–105. (in Russ.).
5. Gromova A.S., Lutskii V.I., Tiukavkina N.A. *Khimiia drevesiny*, 1979, no. 3, pp. 103–109. (in Russ.).
6. Gromova A.S. *Fenol'nye soedineniia kory nekotorykh vidov eli, pikhty i sosny: dis. ... kand. khim. nauk*. [Phenolic compounds of the bark of some species of spruce, fir and pine: dis. ... cand. chem. sciences.]. Irkutsk, 1975, 160 p. (in Russ.).
7. Ivanova S.Z., Fedorova T.E., Fedorov S.V., Babkin V.A. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2008, no. 4, pp. 83–88. (in Russ.).
8. Fedorova T.E., Fedorov S.V., Babkin V.A. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, 2016, vol. 42, no. 7, pp. 28–31.
9. Fedorova T.E., Babkin V.A. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2016, no. 4, pp. 165–168. (in Russ.).
10. Ivanova S.Z., Fedorova T.E., Fedorov S.V., Babkin V.A. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2004, no. 3, pp. 5–9. (in Russ.).
11. 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.).
12. Trofimova N.N., Stolpovskaya E.V., Babkin V.A., Fedorov S.V., Kalabin G.A., Goryainov S.V., Zolotarev E.E., Saffronov A.Yu., Kashevskii A.V., Zhitov R.G. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, 2015, vol. 41, no. 7, pp. 745–752.
13. Kashiwada Y., Nonaka G.-I., Nishioka I. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 1984, vol. 32, no. 9, pp. 3501–3517.
14. Shibutani S., Igarashi K., Samejima M., Saburi Y. *Journal of Wood Science*, 2001, vol. 47, pp. 135–140.
15. Ngoc T.M., Mihn P.T.H., Hung T.M., Thuong P.T., Lee I., Min B.-S., Bae K. *Archives of Pharmacal Research*, 2008, vol. 31, no. 5, pp. 598–605.
16. Waffo-Teguo P., Krisa S., Richard T., Mérillon J.-M. *Bioactive Molecules and Medicinal Plants*; Springer, 2008, pp. 25–54.
17. Vijayan N., Haridas M., Abdulhameed S. *Bioresources and Bioprocess in Biotechnology*; Springer Nature Singapore Pte Ltd., 2017, pp. 407–418.
18. Pietarinen S.P., Willfor S.M., Ahotupa M.O., Hemming J.E., Holmbom B.R. *Journal of Wood Science*, 2006, vol. 52, pp. 436–444.
19. Kostiuk V.A., Potapovich A.I. *Bioradikaly i bioantioksidanty*. [Bioradicals and bioantioxidants]. Minsk, 2004, 174 p. (in Russ.).
20. Carando S., Teissedre P.L., Waffo-teguo P., Cabanis J.C., Deffieux G., Merillon J.M. *Journal of chromatography A*, 1999, vol. 849, pp. 617–620.
21. Matsuda H., Morikawa T., Toguchida I., Park J.-Y., Harima S., Yoshikawa M. *Biorganic & Medicinal Chemistry*, 2001, vol. 9, pp. 41–50.

Received July 6, 2017

Revised October 16, 2017

* Corresponding author.

