

## Низкомолекулярные соединения

УДК 547.587

### ОЛИГОЛИГНАНЫ ДРЕВЕСИНЫ *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@iirioch.irk.ru

Исследован химический состав фенольного комплекса древесины ели сибирской (*Picea obovata* Ledeb.) и строение входящих в него олигомерных лигнановых соединений.

В работе использована древесина ели сибирской, отобранная в районе Иркутска. Экстрактивные вещества извлекали из измельченной древесины (размер частиц – 10–15 мм, влажность – 5,9%) трехкратной экстракцией ацетоном. Выход экстрактивных веществ составил 1,5% от веса абсолютно сухой древесины (в а.с.д.). Разделение экстракта осуществляли последовательной обработкой экстракта растворителями с повышающейся полярностью – гексаном, этилацетатом, *n*-бутанолом. Основное количество фенольных веществ – лигнанов – было сконцентрировано в этилацетатной фракции и составило 0,7% в а.с.д.

Этилацетатная фракция экстракта древесины ели фракционировалась на колонке силикагеля с использованием в качестве элюента смеси хлороформ – ацетон с увеличением доли последнего (от 0 до 100%). Выделены мономерные лигнаны (~60–65% от этилацетатной фракции экстракта древесины ели), фракция олигомерных лигнанов (~20–25%), фракция полимерных лигнанов (~12–15%).

Получены данные спектроскопии ЯМР <sup>13</sup>C для основных мономерных и олиго-, полимерных лигнановых соединений фенольного комплекса. Установлено, что в состав олигомерной и полимерной фракций входят мономерные лигнановые единицы с бутиролактонным циклом, преимущественно фрагменты со строением оксиматаирезинола. Показано, что в составе олигомеров присутствуют блоки со структурой пинорезинола и ларицирезинола. Отмечено, что для всех мономерных структурных звеньев характерен гваяцильный тип замещения ароматических колец.

Проведено предварительное исследование противовирусной и антиоксидантной активности этилацетатной фракции ацетонового экстракта древесины ели сибирской. Показано, что лигнановый комплекс проявляет активность в отношении вируса Коксаки В4 в клеточной культуре и на модели панкреатита у белых мышей, снижая активность энтеровирусов примерно в 100 раз в клеточной культуре. По величине антиоксидантной активности полифенольный комплекс древесины ели сопоставим с известным антиоксидантом дигидрокверцетином.

*Ключевые слова:* лигнаны, древесина ели сибирской, количественная спектроскопия ЯМР <sup>13</sup>C.

#### Введение

Установление химического состава фенольного комплекса древесины ели сибирской и, в частности, строения входящих в него олигомерных лигнановых соединений актуально в связи с имеющимися данными о высокой биологической активности индивидуальных лигнанов и комплексов экстрактивных веществ, извлекаемых из биомассы хвойных [1–6].

Например, было показано, что оксиматаирезинол – доминирующий лигнан древесины ели сибирской, который также содержится в больших количествах в древесине ветвей и сучков *Picea abies* (от 4–6 до 10% от а.с.д.), проявляет комплексную биологическую активность – противоопухолевую, антиоксидантную, является хелатором металлов. Он метаболизируется кишечными бактериями при обмене веществ у людей в энтеролактон и, следовательно, может являться хемопревентивным фактором для различных форм рака [5]. Как сильный антиоксидант, оксиматаирезинол уменьшает окисление липидов [5, 6], а также является эффективной ловушкой радикалов.

---

Федорова Татьяна Евгеньевна – старший научный сотрудник лаборатории химии древесины, кандидат химических наук, тел./факс: (395-2) 51-14-27, e-mail: fte@iirioch.irk.ru

Федоров Сергей Владимирович – научный сотрудник лаборатории физической химии, кандидат химических наук, тел./факс: (395-2) 46-15-45, e-mail: serfed@iirioch.irk.ru

Бабкин Василий Анатольевич – заведующий лабораторией химии древесины, доктор химических наук, профессор, тел./факс: (395-2) 51-14-27, e-mail: babkin@iirioch.irk.ru

\* Автор, с которым следует вести переписку.

Очень интересное и масштабное исследование биологической активности провела группа финских ученых [6], которые исследовали 21 гидрофильный экстракт сучковой древесины и коры различных пород деревьев, являющихся отходами целлюлозно-бумажной промышленности, в сравнении с индивидуальными фенольными соединениями – лигнанами, флавоноидами и пиносильвином.

Авторами [6] установлено, что большинство исследованных лигнанов являются мощными антиоксидантами со степенью воздействия такой же силы или даже сильнее, чем обладает большинство флавоноидов. Показано, что большинство суммарных экстрактов из древесины хвойных проявляют более высокую антиоксидантную активность, чем отдельные соединения, что свидетельствует об эффекте синергизма полифенолов в их составе.

### Экспериментальная часть

В работе использована древесина ели сибирской (*Picea obovata* Ledeb.), отобранная в районе Иркутска (тракт Мельничная падь) в мае 2013 г. Экстрактивные вещества извлекали из измельченной древесины (размер частиц – 10–15 мм, влажность – 5,9%) трехкратной экстракцией ацетоном методом настаивания при комнатной температуре в течение 3–4 суток. Экстракты концентрировали на роторном испарителе ( $t = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и сушили в вакуум-эксикаторе. Выход экстрактивных веществ составил 1,5% от веса абсолютно сухой древесины (в а.с.д.).

Разделение экстракта осуществляли последовательной обработкой экстракта растворителями с повышающейся полярностью – гексаном, этилацетатом, *n*-бутанолом. Основное количество фенольных веществ – лигнанов – было сконцентрировано в этилацетатной фракции и составило 0,7% в а.с.д.

Этилацетатная фракция экстракта древесины ели фракционировалась на колонке силикагеля с использованием в качестве элюента смеси хлороформ – ацетон с увеличением доли последнего (от 0 до 100%).

Были получены фракции, содержащие мономерные (0–50%  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  в  $\text{CHCl}_3$ ), олигомерные (50%  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  в  $\text{CHCl}_3$ ) и полимерные лигнанные соединения (100%  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ). На долю мономерных лигнанов приходится ~60–65% от этилацетатной фракции экстракта древесины ели, олигомерных лигнанов ~20–25%, полимерных лигнанов ~12–15%.

Анализ полученных индивидуальных соединений и фракций проводили методом ТСХ на пластинках Silufol в системе хлороформ – этилацетат (1 : 3), проявитель – диазотированная сульфаниловая кислота.

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

ИК-спектры снимали на приборе Specord 75IR в таблетке с KBr (2,5 мг/300 мг KBr).

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

### Обсуждение результатов

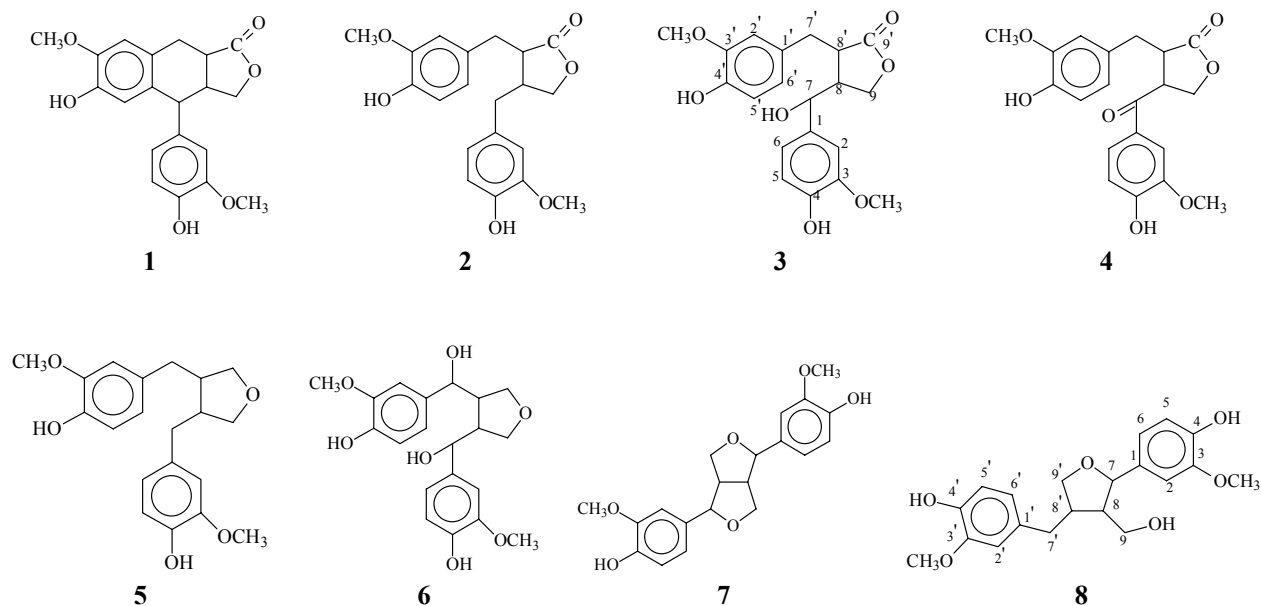
Подробное исследование состава экстрактивных веществ древесины ели сибирской проводилось в 1970-е гг. Л.Д. Модоновой, В.Г. Леонтьевой, Н.А. Тюкавкиной [7–12]. Ими было показано, что основными компонентами комплекса фенольных соединений являются лигнанные соединения. В древесине ели сибирской удалось идентифицировать  $\alpha$ -коницендрин (1), матаирезинол (2), оксиматаирезинол (3), кетоматаирезинол (4), 3,4-диванилиттетрагидрофуран (5), лиовил (6), пинорезинол (7), (+)-ларицирезинол (8).

Установлено, что доминирующими лигнанами в экстракте древесины ели сибирской являются  $\alpha$ -коницендрин (~ 20%) и оксиматаирезинол (~ 45% от фенольной части экстракта). Изучение строения олигомерных и полимерных фенольных фракций авторами [7–12] не проводилось.

Задачей настоящей работы явилось исследование состава мономерных, олигомерных и полимерных лигнанных соединений экстракта древесины ели сибирской.

Данные ЯМР  $^{13}\text{C}$ , полученные для основных мономерных лигнанов и олигомерной фракции, приведены в таблице.

Анализ олигомерных и полимерных фракций экстракта древесины ели сибирской (фракции I и II соответственно) методами ИК-спектроскопии и спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  показал наличие сигналов, характерных для карбонильных атомов углерода бутиролактонного цикла:  $\nu_{\text{C=O}} = 1769, 1738$  и  $1730\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах и сигналы с химическими сдвигами (ХС) 179.6, 174.8 и 173.4 м.д. в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  (см. табл.). К мономерным лигнанами с бутиролактонным скелетом, которые содержатся в экстракте древесины ели сибирской и могут входить как структурные фрагменты в олиголигнаны, относятся  $\alpha$ -коницендрин (1), матаирезинол (2), оксиматаирезинол (3), кетоматаирезинол (4).



Данные спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  для мономерных лигнанов и олигомерной фракции (I), м.д.  
(растворитель – acetone- $d_6$ )

Атом	Соединение					
	конидендрин	оксиматаирезинол*	лиовил	пинорезинол	ларицирезинол	олигомерная фракция (i)
1	135,3	135,3; 135,6	131,8	134,4	136,5	133,5–136,8
1'	127,0	130,3; 130,2	131,8	134,4	133,5	128,9–130,5
2	113,2	110,2; 110,4	111,5	110,5	109,2	109,2–111,4
2'	112,5	113,6; 114,0	111,5	110,5	112,8	112,8–114,2
3	148,7	148,3; 148,3	146,3	148,4	148,1	143,8–148,3
3'	147,2	146,0; 146,1	146,3	148,4	147,2	143,8–148,3
4	146,5	146,8; 146,8	143,6	147,3	146,7	143,8–148,3
4'	145,9	148,0; 148,2	143,6	147,3	145,3	143,8–148,3
5	115,9	115,4; 115,4	113,6	115,5	115,2	114,9–115,5
5'	116,5	115,5; 115,5	113,6	115,5	115,3	114,9–115,5
6	122,2	119,4; 119,5	120,6	119,5	120,1	119,3–120,6
6'	133,1	122,9; 123,2	120,6	119,5	122,4	121,9–123,4
7	47,9	73,7; 74,6	73,9	88,4	83,2	73,9–74,6; 83,2; 88,2–88,7
7'	30,2	35,2; 35,5	73,9	88,4	34,2	33,6–35,6
8	42,2	46,0; 47,3	42,9	54,9	53,8	46,0–47,5; 53,8; 55,4
8'	50,2	43,8; 44,0	42,9	54,9	43,6	43,3–44,0
9	72,1	68,2; 69,0	67,4	64,6	61,9	60,4–66,1; 68,1–69,9; 70,9
9'	178,9	179,2; 179,5	67,4	64,6	73,9	73,1; 173,3; 174,6; 179,2–179,6
OMe	56,2	56,1; 56,2	54,4	56,3	56,2	56,0–56,3
OMe'	56,3	56,1; 56,2	54,4	56,3	56,2	56,0–56,3

\* смесь стереоизомеров в соотношении 1 : 1,3.

В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  фракций I и II наиболее интенсивные сигналы принадлежали структурным фрагментам со строением оксиматаирезинола (3). Причем наблюдались сигналы двух его изомеров, как и для мономерного соединения, присутствующего в экстракте в виде смеси (-)-оксиматаирезинола и (-)-*allo*-оксиматаирезинола. Эти изомеры отличаются по относительной стереохимии в положении С-7. Минорный изомер (-)-*allo*-оксиматаирезинол имеет конфигурацию 7S, 8R, 8'R, а для доминирующего – (-)-оксиматаирезинола установлена конфигурация 7R, 8R, 8'R [5]. Соотношение содержания мономерных изомеров оксиматаирезинола в экстракте древесины ели сибирской по результатам измерения интегральных интенсивностей сигналов в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  составило 1,3 : 1. Определение соотношения этих изомеров, входящих как структурные блоки в состав олигомерной и полимерной фракций, было затруднено вследствие частичного перекрывания их сигналов с сигналами других структурных фрагментов.

Наличие характеристичных сигналов с ХС 88,4 и 83,2 м.д. (С-7), а также 70,9 и 61,9 (С-9), как и совокупности всех сигналов, типичных для пинорезинола (7) и ларицирезинола (8) [13] соответственно свидетельствует о присутствии в составе олигомеров фрагментов со структурой такого типа.

Анализ ХС сигналов в области 109–152 м.д. фракций I и II (табл.) показывает, что мономерные блоки олиголигнанов имеют гваяцильный тип замещения ароматических колец. Это хорошо согласуется с тем, что все мономерные лигнаны, обнаруженные в экстракте древесины ели сибирской, также относятся к гваялигнанам.

Таким образом, установлено, что в состав олигомерной и полимерной фракций входят мономерные лигнановые единицы с бутиролактонным циклом, преимущественно фрагменты со строением оксиматаирезинола. Также в их составе присутствуют модули со структурой пинорезинола и ларицирезинола. Для всех мономерных блоков характерен гваяцильный тип замещения ароматических колец.

Проведено предварительное исследование противовирусной и антиоксидантной активности этилацетатной фракции ацетонового экстракта древесины ели сибирской. Показано, что лигнановый комплекс проявляет активность в отношении вируса Коксаки В4 в клеточной культуре и на модели панкреатита у белых мышей, снижая активность энтеровирусов примерно в 100 раз в клеточной культуре. По величине антиоксидантной активности полифенольный комплекс древесины ели сопоставим с известным антиоксидантом – дигидрокверцетином.

### Выводы

Исследован состав фенольных соединений, экстрагируемых ацетоном из древесины ели сибирской (*Picea obovata* Ledeb.). Получены данные спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  для основных мономерных и олиго-, полимерных лигнановых соединений фенольного комплекса. Установлено, что в состав олигомерных и полимерных соединений входят мономерные лигнановые единицы с бутиролактонным циклом. Показано, что в составе олигомеров присутствуют блоки со структурой оксиматаирезинола, пинорезинола и ларицирезинола. Отмечено, что для всех мономерных структурных звеньев характерен гваяцильный тип замещения ароматических колец.

### Список литературы

1. Бабкин В.А. Теоретические основы и практические разработки новых препаратов для медицины на основе экстрактивных веществ биомассы лиственницы (обзор) // Химия растительного сырья. 2014. №3. С. 111–119.
2. Бабкин В.А., Остроухова Л.А., Трофимова Н.Н. Биомасса лиственницы: от химического состава до инновационных продуктов. Новосибирск, 2011. 236 с.
3. Neverova N.A., Levchuk A.A., Medvedeva E.N., Ostroukhova L.A., Onuchina N.A., Golobokova G.M., Babkin V.A. Investigation of the Main Practically Important Extractive Substances of the *Larix cajanderi* Mayr. Heartwood // Russian Journal of Bioorganic Chemistry. 2014. Vol. 40, no. 7. Pp. 762–770.
4. Левданский В.А., Бутылкина А.И., Иванченко Н.М., Кузнецов Б.Н. Экстрактивная переработка коры ели сибирской в ценные химические продукты // Химия растительного сырья. 2011. №1. С. 93–99.
5. Eklund P., Sillanpaa R., Sjöholm R. Synthetic transformation of hydroxymatairesinol from Norway spruce (*Picea abies*) to 7-hydroxysecoisolariciresinol, (+)-lariciresinol and (+)-cycloariciresinol // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2002. N16. Pp. 1906–1910.
6. Pietarinen S.P., Willfor S.M., Ahotupa M.O., Hemming J.E., Holmbom B.R. Knotwood and bark extracts: strong antioxidants from waste materials // J. Wood Sci. 2006, Vol. 52. Pp. 436–444.
7. Модонова Л.Д., Тюкавкина Н.А., Шостаковский М.Ф. Конидендрин из *Picea obovata* // Химия природных соединений. 1969. №1. С. 67–68.
8. Модонова Л.Д., Леонтьева В.Г., Тюкавкина Н.А. Окси- и кето-матаирезинолы из *Picea obovata* // Химия природных соединений. 1970. №4. С. 477.
9. Медведева С.А., Модонова Л.Д., Леонтьева В.Г., Глазкова В.Н., Тюкавкина Н.А. Лиовиол из *Abies sibirica* и *Picea obovata* // Химия природных соединений. 1971. №1. С. 113–114.
10. Модонова Л.Д., Воронов В.К., Леонтьева В.Г., Тюкавкина Н.А. Лигнановые соединения из *Picea obovata* // Химия природных соединений. 1972. №2. С. 165–170.
11. Модонова Л.Д., Тюкавкина Н.А. Лигнановые соединения древесины ели сибирской (*Picea obovata*) // Химия и использование лигнина. Рига, 1974. С. 73–86.
12. Леонтьева В.Г. Фенольные соединения древесины некоторых видов семейства *Pinaceae* : автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иркутск, 1978. 24 с.
13. Agrawal P.K., Thakur R.S.  $^{13}\text{C}$  NMR Spectroscopy of Lignan and Neolignan Derivatives // Magn. Reson. in Chem. 1985. Vol. 23, N6. Pp. 389–418.

Поступило в редакцию 3 марта 2015 г.

После переработки 28 мая 2015 г.

Fedorova T.E.\* , Fedorov S.V., Babkin V.A. OLIGOLIGNANS OF *PICEA OBOVATA* LEDEB. WOOD

A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, 1 Favorsky Street, Irkutsk, 664033 (Russia), e-mail: fte@irioch.irk.ru

The chemical composition of phenolic complex of Siberian Spruce (*Picea obovata* Ledeb.) wood and the compositions of its oligomeric lignan compounds have been investigated.

The Siberian spruce wood was sampled close to Irkutsk city. The extractives were isolated from grinded wood (particle sizes is 10–15 mm, humidity is 5,9%) by threefold extraction with acetone. The yield of extractives was 1,5% of absolutely dry wood weight (in a.d.w.). The extract was separated by the consecutive extract treatment with the solvents ranged by increasing polarity - hexane, ethyl acetate, n-butanol. The main amount of phenolic compounds (lignans) – was concentrated in ethyl acetate fraction and it was 0,7% in a.d.w..

Ethyl acetate fraction of spruce wood extract was separated by silica gel column using chloroform-acetone mixture as the eluent (with the increase of the latter content in mixture from 0 to 100%). Monomeric lignans (~60–65% of ethyl acetate fraction of spruce wood extract), oligomeric lignans (~20–25%), and polymer lignans (~12–15%) were isolated.

The <sup>13</sup>C NMR spectra for the main monomeric, oligomeric and polymeric lignan compounds of phenolic complexes have been recorded. It is found, that the structure of oligomeric and polymeric fractions includes monomeric lignan units with butyrolactone cycle, primarily, the fragments with oxymatairesinol structure. It has been shown, that the fragments with pinoresinol and laricresinol are presented in oligomeric structures. It is noticed, that all of the monomeric structural units are characterized by guaiacyl substitution type of the aromatic cycles.

A preliminary study of antiviral and antioxidant activity of the ethyl acetate fraction of acetone extract of Siberian spruce wood have been carried out. It is shown, that lignan complex exhibits the activity against Coxsackie B4 virus in cell culture and in pancreatitis model in white mice, reducing the activity of enteroviruses about in 100 times in cell culture. The magnitude of antioxidant activity of polyphenol spruce complex is comparable to those of a known antioxidant dihydroquercetin.

*Keywords:* *Picea obovata* Ledeb. wood, lignans, <sup>13</sup>C NMR spectroscopy.

## References

1. Babkin V.A. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2014, no. 3, pp. 111–119. (in Russ.).
2. Babkin V.A., Ostroukhova L.A., Trofimova N.N. *Biomassa listvenitsy: ot khimicheskogo sostava do innovatsionnykh produktov*. [Biomass larch: the chemical composition to innovative products]. Novosibirsk, 2011, 236 p. (in Russ.).
3. Neverova N.A., Levchuk A.A., Medvedeva E.N., Ostroukhova L.A., Onuchina N.A., Golobokova G.M., Babkin V.A. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, 2014, vol. 40, no. 7, pp. 762–770.
4. Levdanski V.A., Butylkina A.I., Ivanchenko N.M., Kuznetsov B.N. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2011, no. 1, pp. 93–99. (in Russ.).
5. Eklund P., Sillanpaa R., Sjöholm R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2002, no. 16, pp. 1906–1910.
6. Pietarinen S.P., Willfor S.M., Ahotupa M.O., Hemming J.E., Holmbom B.R. *J. Wood Sci.*, 2006, vol. 52, pp. 436–444.
7. Modonova L.D., Tiukavkina N.A., Shostakovskii M.F. *Khimiia prirodnykh soedinenii*, 1969, no. 1, pp. 67–68. (in Russ.).
8. Modonova L.D., Leont'eva V.G., Tiukavkina N.A. *Khimiia prirodnykh soedinenii*, 1970, no. 4, p. 477. (in Russ.).
9. Medvedeva S.A., Modonova L.D., Leont'eva V.G., Glazkova V.N., Tiukavkina N.A. *Khimiia prirodnykh soedinenii*, 1971, no. 1, pp. 113–114. (in Russ.).
10. Modonova L.D., Voronov V.K., Leont'eva V.G., Tiukavkina N.A. *Khimiia prirodnykh soedinenii*, 1972, no. 2, pp. 165–170. (in Russ.).
11. Modonova L.D., Tiukavkina N.A. *Khimiia i ispol'zovanie lignina*. [Chemistry and the use of lignin]. Riga, 1974, pp. 73–86. (in Russ.).
12. Leont'eva V.G. *Fenol'nye soedineniia drevesiny nekotorykh vidov semeistva Pinaceae: avtoref. dis. ... kand. khim. nauk*. [Phenolic compounds of wood of some species of the family Pinaceae: dissertation of the candidate of chemical sciences]. Irkutsk, 1978, 24 p. (in Russ.).
13. Agrawal P.K., Thakur R.S. *Magn. Reson. in Chem.*, 1985, vol. 23, no. 6, pp. 389–418.

Received March 3, 2015

Revised May 28, 2015

\* Corresponding author.

