

УДК 547.575; 543.641

ФЕНОЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ДРЕВЕСИНЫ КЕДРА (СОСНЫ СИБИРСКОЙ) *PINUS SIBIRICA* DU TOUR.

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

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

В рамках изучения экстрактивных веществ биомассы деревьев хвойных видов Сибири с целью прогнозирования возможности получения ценных биологически активных продуктов было проведено исследование химического состава этилацетатного экстракта древесины кедр (сосны сибирской) *Pinus sibirica* Du Tour. Изучен химический состав фенольных соединений древесины кедр, в том числе строение олигомерных полифенолов.

Выходы экстрактивных веществ, извлекаемых этилацетатом и водой, из древесины кедр составили соответственно 1.6 и 2.71% от а.с.в. (абсолютно сухого вещества). Содержание фенольных соединений в этилацетатном экстракте древесины кедр составило 45.9% отн. (0.74% от а.с.в.).

На основании данных спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C установлено, что основными мономерными фенольными экстрактивными веществами древесины кедр являются стильбен – метилэтер пиносильвина (содержание в древесине кедр – 0.25% от а.с.в.) и флавоноиды – тектохризин, пиноцембрин и пинобанксин, а также олигомерные и полимерные фенольные соединения. Показано, что в состав олигомеров древесины кедр входит сложная смесь производных стильбена пиносильвина и флавоноидов с включением углеводных остатков. Содержание фракции олигомерных и полимерных фенольных соединений в древесине кедр – 0.39% от а.с.в.

Ключевые слова: древесина *Pinus sibirica* Du Tour., экстрактивные вещества, фенольные соединения, флавоноиды, стильбены, спектроскопия ЯМР ^1H и ^{13}C .

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

Введение

В рамках изучения экстрактивных веществ биомассы деревьев хвойных видов Сибири с целью прогнозирования возможности получения ценных биологически активных продуктов было проведено исследование химического состава этилацетатного экстракта древесины кедр (сосны сибирской) *Pinus sibirica* Du Tour.

Ранее авторам [1–4] удалось выделить из древесины кедр и идентифицировать следующие фенольные соединения: флавоноиды – тектохризин, хризин, пиностробин, пиноцембрин, дигидрокемпферол, апигенин и кемпферол, а также стильбены – пиносильвин и метилэтер пиносильвина. Интересной особенностью этого вида хвойных является доминирование в экстрактах древесины фенольных соединений с малой степенью гидроксирования (отсутствие гидроксильных групп в кольце В) – флавоноидов и стильбенов. Изучение строения олигомерных и полимерных фенольных соединений древесины кедр 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, профессор, заведующий лабораторией химии древесины, e-mail: babkin@irioch.irk.ru

Задачей настоящей работы явилось исследование содержания экстрактивных веществ и химического состава фенольных соединений этилацетатного экстракта древесины кедр с целью возможности выделения доминирующих ценных биосоединений и глубокой химической переработки древесины этого вида хвойных.

* Автор, с которым следует вести переписку.

Экспериментальная часть

В работе использована древесина кедра *Pinus sibirica* Du Tour., пробы которой были отобраны в районе о. Байкал (Иркутская область, Шелеховский район, с. Моты) в апреле 2018 г.

Непосредственно перед экстракцией определялась влажность образцов. Экстракцию исходного измельченного сырья (размер частиц древесины 10–15 мм) проводили этилацетатом в колбе с обратным холодильником при температуре кипения растворителя (75–78 °С) при соотношении сырье : экстрагент 1 : 10. Время экстракции – 4 ч. Полученный экстракт I отделяли от исходного сырья фильтрованием, растворитель отгоняли на роторном испарителе. Экстракт высушивали до постоянного веса в вакуумном эксикаторе. Проводили два параллельных опыта. Расхождение результатов параллельных измерений не превышало 1.5–2%.

Высушенный экстракт I обрабатывали гексаном (1 : 10) настаиванием без нагрева в течение суток. Обработку гексаном проводили дважды. Гексановые экстракты объединяли и выпаривали на роторном испарителе. Высушенный в вакуумном эксикаторе экстракт (экстракт II) содержал преимущественно смолистые вещества. Обработанный гексаном экстракт I содержал преимущественно фенольные соединения.

Отфильтрованное после экстракции этилацетатом и высушенное до постоянной массы при 105 °С сырье (древесина) экстрагировали горячей водой. Соотношение твердого вещества и экстрагента – 1 : 10, температура экстракции – 90 °С, время экстракции – 4 ч. В полученном водном экстракте III выпариванием определялся сухой остаток: пробу экстракта (25 мл) высушивали до постоянной массы и определяли в ней содержание сухих веществ (преимущественно полисахариды).

Данные по экстракции представлены в таблице 1.

Обессмоленный этилацетатный экстракт древесины кедра фракционировался на колонке силикагеля с использованием в качестве элюента смеси хлороформ-ацетон с увеличением доли последнего (от 0 до 100%). В экстракте было определено содержание мономерных (0–50% $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ в CHCl_3), олигомерных и полимерных фенольных соединений (50–100% $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 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.

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/300мг 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

Анализ данных по экстракции древесины кедра различными растворителями (табл. 1) показывает, что количество экстрактивных веществ (полифенолов, смолистых веществ и полисахаридов) в древесине данного вида хвойных сопоставимо с содержанием этих соединений в древесине ели, пихты и лиственницы [5–7].

Подробное исследование химического состава полифенольного комплекса древесины кедра было проведено с помощью колоночной хроматографии обессмоленного этилацетатного экстракта древесины. В результате были выделены и охарактеризованы основные мономерные фенольные соединения (**1-4**) и фракции олигомерных и полимерных полифенолов. Данные ЯМР ^1H и ^{13}C , полученные для этих соединений приведены в таблицах 2 и 3.

В ИК-спектрах соединения **1** (монометиловый эфир пиносилвина) наблюдается набор полос поглощения, характерных для стильбеновых соединений. Наличие поглощения в области 962 нм ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$, частота деформационного колебания метинового фрагмента) указывает на транс-конфигурацию двойной связи в молекуле этого соединения [8].

Анализ спектральных данных ЯМР ^1H и ^{13}C соединения **1** (табл. 2) также показал, что оно является стильбеном.

В спектре ЯМР ^1H соединения **1** в ароматическом и олефиновом диапазоне (δ 7.6–6.3 м.д.) наблюдаются сигналы, характерные для стильбенов: сигналы двух олефиновых протонов (H- α и H- β), трех протонов 1,3,5-замещенного бензольного кольца (кольцо А) и сигналы пяти протонов 1-замещенного бензольного кольца (кольцо В). Значение константы спин-спинового взаимодействия (KCCB) протонов двойной связи ($J_{\alpha\beta}$ =16.4 Гц) указывает на ее транс-конфигурацию в этих соединениях.

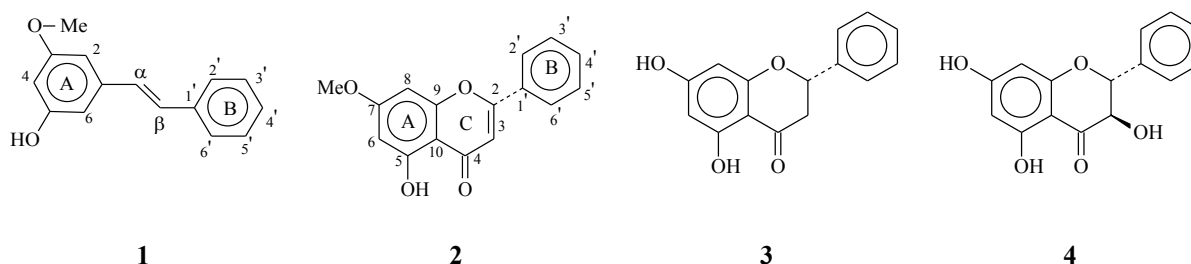
Таблица 1. Выход экстрактивных веществ из древесины кедр

Выход этилацетатного экстракта (I), % от а.с.в.	Выход гексанового экстракта (II), % от а.с.в.	Выход фенольных соединений, % от веса экстракта I	Выход водного экстракта (III), % от а.с.в.
1.6	0.86	45.9	2.71

Таблица 2. Данные спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C для монометилового эфира пиносильвина(1), м.д. (растворитель – ацетон-d₆)

Атом	δ ¹³ C, м.д.	δ ¹ H, м.д.	J, Гц
1	140.4		
2	104.4	6.72	уш. с.
3	159.6		
4	101.9	6.39	т.(2.0)
5	162.2	8.37 – OH	
6	107.2	6.71	уш. с.
α	128.4	7.11	д. (16.4)
β	129.7	7.16	д. (16.4)
1'	138.3		
2'	127.3	7.59	м.
3'	129.5	7.38	м.
4'	129.4	7.27	м.
5'	129.5	7.38	м.
6'	127.3	7.59	м.
-OCH ₃	55.5	3.81	

Наличие сигнала одного фенольного гидроксила в области δ 8.37 м.д., а также сигнала метоксильной ароматической группы при δ 3.81 м.д. в спектре соединения **1**, в совокупности со всеми вышеприведенными данными, указывает на то, что это соединение является 3-монометилловым эфиром пиносильвина.



Данные спектра ЯМР ¹³C соединения **1** подтверждают это предположение и хорошо согласуются с литературными данными [9, 10].

Содержание монометилового эфира пиносильвина в обессмоленном этилацетатном экстракте древесины кедр составило 15.5%отн., а в древесине кедр – 0.25% от а.с.в. Этот стильбен является доминирующим мономерным соединением полифенольного комплекса древесины кедр.

В ИК-спектре соединения **2** наблюдается сигнал карбонильной группы γ-пиронового кольца флавонов в области 1649 см⁻¹.

Исследование методом спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C соединения **2** (табл. 3) подтвердило, что оно является флавоном. В спектре ЯМР ¹³C этого соединения присутствуют сигналы атомов углерода γ-пиронового кольца (кольцо C), 1,3,5-замещенного кольца (кольцо A) и незамещенного бокового кольца (кольцо B). Наличие сигнала атома углерода метоксильной группы в области 56.9 м.д., а также сдвиг сигнала углеродного атома C-7 в слабое поле свидетельствуют о замещении этого положения в кольце A соединения **2**. Таким образом, установлено, что соединение **2** является 5-гидрокси-7-метокси-флавоном – тектохризином. Спектральные характеристики соответствуют литературным данным для этого соединения [1, 11].

В ИК-спектрах мономерных фенольных соединений **3** и **4** проявляются характеристичные сигналы карбонильной группы кольца C дигидрофлавонов и дигидрофлавонолов в области 1640 см⁻¹.

Таблица 3. Данные спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C для соединений **2–4**, м.д. (растворитель – ацетон- d_6)

Атом	Тектохризин 2			Пиноцембрин 3			Пинобанксин 4		
	δ ^{13}C , м.д.	δ ^1H , м.д.	J, Гц	δ ^{13}C , м.д.	δ ^1H , м.д.	J, Гц	δ ^{13}C , м.д.	δ ^1H , м.д.	J, Гц
2	165.1			79.9	5.57	д.д. (12.8; 3.0)	84.3	5.2	д. (11.6)
3	106.9	6.83		43.7	3.17 (b) 2.82 (a)	д.д. (12.8; 17.1) д.д. (17.1; 3.0)	73.1	4.86	д. (11.6)
4	183.5			196.8			197.9		
5	159.0			165.3			164.9		
6	99.1	6.74	д. (2.2)	95.9	6.03	д. (2.1)	97.1	6.02	уш. с.
7	167.0			167.4			167.8		
8	93.6	6.36	д. (2.2)	97.0	6.01	д. (2.1)	96.0	5.99	уш. с.
9	163.3			164.2			163.9		
10	106.5			103.3			101.4		
1'	132.4			140.1			138.2		
2'	127.5	8.09	м.	127.3	7.47	м.	128.7	7.61	м.
3'	130.2	7.62	м.	129.5	7.43	м.	129.0	7.45	м.
4'	133.0	7.60	м.	129.3	7.40	м.	129.9	7.39	м.
5'	130.2	7.62	м.	129.5	7.43	м.	129.0	7.45	м.
6'	127.5	8.09	м.	127.3	7.47	м.	128.7	7.61	м.
OMe	56.9	3.95							

Из анализа спектра ЯМР ^1H и ^{13}C соединения **3** следует, что оно является дигидрофлавоном и содержит две фенольные гидроксильные и одну карбонильную функциональные группы. В спектре ЯМР ^1H этого соединения протоны 5,7-дизамещенного кольца А представлены двумя дублетами ($J_{6,8}=2.1$ Гц), обусловленными взаимодействием протонов Н-6 и Н-8. Сигналы незамещенного кольца В проявляются в виде мультиплетов в области спектра 7.5–7.3 м.д., а протоны кольца С – в виде дублета дублетов, обусловленных взаимодействием протона Н-2 и двух протонов Н-3а и Н-3б. На основании совокупности данных спектров ИК- и ЯМР ^1H , ^{13}C соединения **3** можно сделать заключение, что оно является пиноцембрином (5,7-дигидроски-2,3-дигидрофлавоном). Структурные данные соединения **3** находятся в соответствии с литературными данными [12–14].

В спектре ЯМР ^1H и ^{13}C соединения **4** наблюдаются сигналы атомов водорода и углерода, характерные для дигидрофлавонолов. Конфигурация асимметричных атомов углерода в кольце С этого соединения соответствует 2*R*, 3*R*, что следует из значений химических сдвигов (ХС) атомов углерода С-2 и С-3 (δ 84.3 и 73.1 м.д. соответственно) и величины константы спин-спинового взаимодействия (КССВ) протонов при этих атомах ($J_{2,3}=11.6$ Гц). Также в спектрах соединения **4** присутствуют сигналы атомов 1,3,5-замещенного кольца А и незамещенного бокового кольца В. Спектральные характеристики согласуются с литературными данными для 3,5,7-тригидроски-2,3-дигидрофлавона – пинобанксина [11, 14]. Таким образом, установлено, что соединение **4** является пинобанксином.

Исследование фракции олигомерных фенольных соединений экстракта древесины кедр методом ИК-спектроскопии показало наличие сигналов, характерных для стильбеновых и флавоноидных мономерных блоков: 1640 ($\nu_{\text{C=O}}$ γ -пиронов), 1601, 1501 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=C}}$ ар.), 980 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=C}}$ двойной связи стильбенов), а также углеводных остатков – в ИК-спектрах в области 1098, 1047 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-O}}$ гликозидов) [15].

Данные метода количественной спектроскопии ЯМР ^{13}C подтверждают результаты, полученные из ИК-спектров олигомерной фракции. В спектре наблюдаются сигналы ароматических колец А стильбеновых и флавоноидных (флавоновых и флавонольных) единиц в области 173.4–152.5 м.д. Анализ ХС сигналов в области атомов углерода кольца В мономерных единиц олигомерной фракции 136.8–129.6 м.д. показывает, что в ее состав входят мономерные модули преимущественно с незамещенным кольцом В. Это хорошо согласуется с тем, что основные мономерные фенольные соединения, обнаруженные в экстракте древесины кедр, также имеют незамещенные боковые ароматические кольца. В области ХС 82.3–62.5 м.д. спектр содержит сигналы углеводных фрагментов, что может свидетельствовать о гликозилировании стильбеновых и/или флавоноидных единиц. Наличие сигналов атомов углерода ароматических метоксильных групп в области δ 55.2–55.1 м.д. указывает на вероятное метоксилирование фенольных гидроксильных групп А-колец мономерных модулей.

Таким образом, на основании полученных предварительных данных, можно заключить, что в состав олигомеров древесины кедр, вероятно, входит сложная смесь производных стильбена пиносилвина и флавоноидов с включением углеводных остатков. Содержание фракции олигомерных и полимерных фенольных соединений в обессмоленном этилацетатном экстракте древесины кедр составило 24.9%отн., а в древесине кедр – 0.39% от а.с.в.

Биологическая активность стильбенов и флавоноидов – фенольных соединений, встречающихся во многих растительных источниках и пищевых продуктах, имеет много аспектов и весьма разнообразна [16–22]. Эти соединения синтезируются растением через фенилпропаноидный путь при угрозе со стороны окружающей среды как естественные защитные агенты. Они защищают растения от вирусных и микробных атак, болезней, чрезмерного воздействия ультрафиолета и других неблагоприятных факторов. В исследовании [17] показано, что стильбен пиносилвин является мощным естественным фитоалексином – противогрибковым и антибактериальным агентом для древесины видов сосны.

Среди стильбеновых соединений наиболее изучен стильбен резвератрол, который в основном содержится в арахисе, красном вине и кожуре винограда. Установлено, что он обладает мощным противораковым, противовоспалительным и антиоксидантным действием [18, 19]. Эти исследования вызвали интерес к возможному терапевтическому использованию других структурно похожих стильбеновых соединений, таких как пиносилвин и монометиловый эфир пиносилвина – доминирующих стильбенов древесины сосны обыкновенной и кедр.

Исследования фармакологической активности пиносилвина подтвердило, что он является эффективным ингибитором лимфобластоидных клеток человека. Пиносилвин оказывал значительное ингибирующее действие на лимфобластоидные клетки линий Molt и Raji при концентрации 30 мкг/мл (~142 мкМ) [20].

Изучение противоопухолевой активности ряда стильбенов – астрингенина, пиносилвина, резвератрола и рапонтигенина – показало, что эти стильбены обладают противораковой активностью в клеточной линии лейкемии HL60 и клеточной линии НСТ-116 (аденокарцинома толстой кишки) [17]. Анализ жизнеспособности клеток HL60 в процентах от контроля после воздействия показал большую активность в клетках, обработанных астрингенином (IC_{50} ~3 мкг/мл или 12.3 мкМ), затем резвератролом (IC_{50} ~10 мкг/мл или 43.9 мкМ), затем пиносилвином (IC_{50} ~38 мкг/мл или 179.2 мкМ) и, наконец, рапонтигенином (IC_{50} >100 мкг/мл или >387.6 мкМ). Эти данные свидетельствуют о том, что астрингенин, пиносилвин и рапонтигенин обладают противораковой активностью, сравнимой с активностью резвератрола, и могут быть перспективными кандидатами для лечения заболеваний желудочно-кишечного тракта (колоректальный рак, колит, желудочно-кишечные изъязвления) и печени (цирроз печени, гепатит, гиперлипидемия) [17], а также учитывая проявляемую ими антиоксидантную активность – для профилактики и лечения заболеваний, связанных с окислительным стрессом [17, 18].

Также имеются сообщения о противовоспалительных свойствах пиносилвина и монометилового эфира пиносилвина (они снижают экспрессию воспалительных генов и воспалительные реакции *in vivo*) и о сильных ингибирующих эффектах в отношении роста грамположительных человеческих патогенов *Bacillus cereus*, *Staphylococcus aureus* и *Listeria monocytogenes* [21].

Флавоноиды, идентифицированные в древесине кедр – пиноцембрин и пинобанксин, также обладают антиоксидантными и антипролиферативными свойствами, ингибируют перекисное окисление липопротеинов низкой плотности и снижают содержание пероксильных радикалов [21, 22]. Исследование антимикробной активности пиноцембрина и производного пинобанксина – пинобанксин-3-ацетата показало, что они активны в отношении грамположительных бактерий *Streptococcus mutans* и *Streptococcus sorbinus* [18].

Таким образом, на основании литературных данных можно предполагать высокую биологическую активность полифенольного комплекса древесины кедр и прогнозировать направления дальнейшего изучения биологической активности отдельных соединений и комплексов экстрактивных веществ, выделенных из древесины изучаемого вида хвойных. Проведенные исследования показали, что древесина кедр обладает хорошим потенциалом в области глубокой химической переработки хвойных, что способно в будущем дать новые инновационные продукты различного практического применения на основе доминирующих экстрактивных соединений биомассы кедр.

Выводы

Проведено исследование количественного содержания экстрактивных веществ из древесины кедра (сосны сибирской) *Pinus sibirica* Du Tour. Выходы экстрактивных веществ, извлекаемых этилацетатом и водой, из древесины кедра составили соответственно 1.6 и 2.71% от а.с.в. Содержание фенольных соединений в этилацетатном экстракте древесины кедра составило 45.9% отн. (0.74% от а.с.в.).

На основании данных спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C установлено, что основными мономерными фенольными экстрактивными веществами древесины кедра являются стильбен – монометилвый эфир пиносилльвина (содержание в древесине кедра 0.25% от а.с.в.) и флавоноиды – тектохризин, пиноцембрин и пинобанксин, а также олигомерные и полимерные фенольные соединения. Предварительные исследования строения олигомеров древесины кедра показывают, что в их состав входит сложная смесь производных стильбена пиносилльвина и флавоноидов с включением углеводных остатков. Содержание фракции олигомерных и полимерных фенольных соединений в древесине кедра – 0.39% от а.с.в.

Список литературы

1. Шостаковский С.Ф., Тюкавкина Н.А., Луцкий В.И., Бородин Н.М. Гидроксистиленны *Pinus sibirica* и *Pinus sylvestris* // Химия природных соединений. 1969. №5. С. 48–49.
2. Тюкавкина Н.А., Луцкий В.И., Дзизенко А.К., Пентегова В.А. Экстрактивные фенольные соединения ядровой древесины *Pinus sibirica* // Химия природных соединений. 1968. №4. С. 249–250.
3. Луцкий В.И., Тюкавкина Н.А., Шостаковский С.Ф. Пиноцембрин и пиностробин из ядровой древесины *Pinus sibirica* // Химия природных соединений. 1968. №6. С. 325.
4. Луцкий В.И., Громова А.С., Тюкавкина Н.А. Аромадендрин, апигенин и кемпферол из древесины *Pinus sibirica* // Химия природных соединений. 1971. №2. С. 197–198.
5. Неверова Н.А., Левчук А.А., Остроухова Л.А., Медведева Е.Н., Онучина Н.А., Бабкин В.А. Распределение экстрактивных веществ в древесине лиственницы сибирской (*Larix sibirica* Ledeb.) // Химия растительного сырья. 2012. №4. С. 91–100.
6. 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.
7. Леонтьева В.Г. Фенольные соединения древесины некоторых видов семейства Pinaceae: автореф. дисс. ... канд. хим. наук. Иркутск, 1978. 24 с.
8. Громова А.С., Луцкий В.И., Тюкавкина Н.А. Стильбены из коры некоторых видов семейства Pinaceae // Химия древесины. 1979. №3. С. 103–109.
9. Ngo K.-S., Brown G.D. Stilbenes, monoterpenes, diarylheptanoids, labdanes and halcones from *Alpinia katsumadai* // Phytochemistry. 1998. Vol. 47. N6. Pp. 1117–1123.
10. Калабин Г.А., Кушнарев Д.Ф., Тюкавкина Н.А., Громова А.С., Луцкий В.И. ПМР спектры природных стильбенов // Химия природных соединений. 1976. №1. С. 3–10.
11. Han M.-S., Lee I.-K., Kim Y.-S., Kim J. T., Choe K.-R., Yun B.-S. Flavonoids from propolis inhibit DNA single strand breakage by the Fenton reaction // Journal of the Korean Society for Applied Biological Chemistry. 2010. Vol. 53. N4. Pp. 512–515.
12. Duan B., Zhang H., Liu R. Flavonoids isolated from the leaves of *Litsea punges* // Chemistry of natural compounds. 2017. Vol. 53. N5. Pp. 961–962.
13. Schievano E., Stocchero M., Morelato E., Facchin C., Mammi S. An NMR-based metabolomic approach to identify the botanical origin of honey // Metabolomics. 2012. Vol. 8. Pp. 679–690.
14. Neacsu M., Eklund P.C., Sjöholm S.P., Pietarinen S.P., Ahotupa M.O., Holmbom B.R., Willfor S.M. Antioxidant flavonoids from knotwood of Jack pine and European aspen // Holz Roh Werkst. 2007. Vol. 65. Pp. 1–6.
15. Azimova S.S., Vinogradova V.I. Natural Compounds. Flavonoids. Springer, New York, 2013. P. 661.
16. Бабкин В.А., Остроухова Л.А., Трофимова Н.Н. Биомасса лиственницы: от химического состава до инновационных продуктов. Новосибирск, 2011. 236 с.
17. Seppanen S.-K., Syrjala L., von Weissenberg K., Teeri T.H., Paajanen L., Pappinen A. Antifungal activity of stilbenes in in vitro bioassays and in transgenic *Populus* expressing a gene encoding pinosylvin synthase // Plant Cell Reports. 2004. Vol. 22. Pp. 584–593.
18. Roupe K.A., Remsberg C.M., Yanez J.A., Davies N.M. Pharmacometrics of stilbenes: segueing towards the clinic // Current Clinical Pharmacology. 2006. Vol. 1. Pp. 81–101.
19. Luis A., Duarte A.P., Pereira L., Domingues F. Interactions between the major bioactive polyphenols of berries: effects on antioxidant properties // European Food Research and Technology. 2018. Vol. 244. Pp. 175–185.
20. Skinnider L., Stoessl A. The effect of the phytoalexins, lubimin, (–)-maackiain, pinosylvin, and the related compounds dehydroloroglossol and hordatine M on human lymphoblastoid cell lines // Experientia. 1986. Vol. 42. Pp. 568–570.
21. Metsämuuronen S., Siren H. Bioactive phenolic compounds, metabolism and properties: a review on valuable chemical compounds in Scots pine and Norway spruce // Phytochemistry Reviews. 2019. Vol. 18. Pp. 623–664.

22. Neacsu M., Eklund P.C., Sjöholm R.E., Pietarinen S.P., Ahotupa M.O., Holmbom B.R., Willför S.M. Antioxidant flavonoids from knotwood of Jack pine and European Aspen // *Holz als Roh- und Werkstoff*. 2007. Vol. 65. Pp. 1–6.

Поступила в редакцию 24 января 2020 г.

После переработки 11 марта 2020 г.

Принята к публикации 12 марта 2020 г.

Для цитирования: Федорова Т.Е., Федоров С.В., Бабкин В.А. Фенольные соединения древесины кедра (сосны сибирской) *Pinus sibirica* Du Tour. // *Химия растительного сырья*. 2020. №3. С. 97–104. DOI: 10.14258/jcprm.2020037329.

*Fedorova T.Ye.**, *Fedorov S.V.*, *Babkin V.A.* PHENOLIC COMPOUNDS OF CEDAR WOOD (SIBERIAN PINE) *PINUS SIBIRICA* DU TOUR.

*A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry SB RAS, ul. Favorskogo, 1, Irkutsk, 664033 (Russia),
e-mail: fe@irioch.irk.ru*

As part of the study of extractives of biomass of coniferous trees of Siberia in order to predict the possibility of obtaining valuable biologically active products, a study was conducted of the chemical composition of the ethyl acetate extract of cedar wood (Siberian pine) *Pinus sibirica* Du Tour. The chemical composition of the phenolic compounds of cedar wood was studied, including the structure of oligomeric polyphenols.

The yields of extractives extracted with ethyl acetate and water from cedar wood were 1.6 and 2.71% of a.s. (absolutely dry matter). The content of phenolic compounds in the ethyl acetate extract of cedar wood was 45.9% rel.

Based on ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy data, it was found that the main monomeric phenolic extractive substances of cedar wood are stilbene – pinosilvin monomethyl ether (content in cedar wood 0.25% of a.s.) and flavonoids – tectochrizin, pinocembrin, and pinobankxin, as well as oligomeric and polymeric phenolic compounds. It was shown that the composition of cedar wood oligomers includes a complex mixture of stilbene derivatives of pinosilvin and flavonoids with the inclusion of carbohydrate residues. The content of the fraction of oligomeric and polymeric phenolic compounds in cedar wood is 0.39% of a.s.

Keywords: *Pinus sibirica* Du Tour. wood, extractive substances, phenolic compounds, flavonoids, stilbenes, ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy.

* Corresponding author.

References

1. Shostakovskiy S.F., Tyukavkina N.A., Lutskiy V.I., Borodina N.M. *Khimiya prirodnikh soyedineniy*, 1969, no. 5, pp. 48–49. (in Russ.).
2. Tyukavkina N.A., Lutskiy V.I., Dzizenko A.K., Pentegova V.A. *Khimiya prirodnikh soyedineniy*, 1968, no. 4, pp. 249–250. (in Russ.).
3. Lutskiy V.I., Tyukavkina N.A., Shostakovskiy S.F. *Khimiya prirodnikh soyedineniy*, 1968, no. 6, p. 325. (in Russ.).
4. Lutskiy V.I., Gromova A.S., Tyukavkina N.A. *Khimiya prirodnikh soyedineniy*, 1971, no. 2, pp. 197–198. (in Russ.).
5. Neverova N.A., Levchuk A.A., Ostroukhova L.A., Medvedeva Ye.N., Onuchina N.A., Babkin V.A. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2012, no. 4, pp. 91–100. (in Russ.).
6. Fedorova T.E., Fedorov S.V., Babkin V.A. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, 2016, vol. 42, no. 7, pp. 28–31.
7. Leont'yeva V.G. *Fenol'nyye soyedineniya drevesiny nekotorykh vidov semeystva Pinaceae: avtoref. diss. ... kand. khim. nauk*. [Phenolic compounds of wood of some species of the Pinaceae family: author. diss. ... Cand. chem. sciences]. Irkutsk, 1978, 24 p. (in Russ.).
8. Gromova A.S., Lutskiy V.I., Tyukavkina N.A. *Khimiya drevesiny*, 1979, no. 3, pp. 103–109. (in Russ.).
9. Ngo K.-S., Brown G.D. *Phytochemistry*, 1998, vol. 47, no. 6, pp. 1117–1123.
10. Kalabin G.A., Kushnarev D.F., Tyukavkina N.A., Gromova A.S., Lutskiy V.I. *Khimiya prirodnikh soyedineniy*, 1976, no. 1, pp. 3–10. (in Russ.).
11. Han M.-S., Lee I.-K., Kim Y.-S., Kim J. T., Choe K.-R., Yun B.-S. *Journal of the Korean Society for Applied Biological Chemistry*, 2010, vol. 53, no. 4, pp. 512–515.
12. Duan B., Zhang H., Liu R. *Chemistry of natural compounds*, 2017, vol. 53, no. 5, pp. 961–962.
13. Schievano E., Stocchero M., Morelato E., Facchin C., Mammi S. *Metabolomics*, 2012, vol. 8, pp. 679–690.
14. Neacsu M., Eklund P.C., Sjöholm S.P., Pietarinen S.P., Ahotupa M.O., Holmbom B.R., Willfor S.M. *Holz Roh Werkst*, 2007, vol. 65, pp. 1–6.
15. Azimova S.S., Vinogradova V.I. *Natural Compounds. Flavonoids*, Springer, New York, 2013, p. 661.
16. 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.).
17. Seppanen S.-K., Syrjala L., von Weissenberg K., Teeri T.H., Pajananen L., Pappinen A. *Plant Cell Reports*, 2004, vol. 22, pp. 584–593.
18. Roupe K.A., Remsberg C.M., Yanez J.A., Davies N.M. *Current Clinical Pharmacology*, 2006, vol. 1, pp. 81–101.
19. Luis A., Duarte A.P., Pereira L., Domingues F. *European Food Research and Technology*, 2018, vol. 244, pp. 175–185.
20. Skinnider L., Stoessl A. *Experientia*, 1986, vol. 42, pp. 568–570.
21. Metsämuuronen S., Siren H. *Phytochemistry Reviews*, 2019, vol. 18, pp. 623–664.
22. Neacsu M., Eklund P.C., Sjöholm R.E., Pietarinen S.P., Ahotupa M.O., Holmbom B.R., Willfor S.M. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 2007, vol. 65, pp. 1–6.

Received January 24, 2020

Revised March 11, 2020

Accepted March 12, 2020

For citing: Fedorova T.Ye., Fedorov S.V., Babkin V.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2020, no. 3, pp. 97–104. (in Russ.).
DOI: 10.14258/jcprm.2020037329.