

## ФЕНОЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ХВОЙНЫХ ПОРОД ДЕРЕВЬЕВ PHENOLIC COMPOUNDS OF CONIFEROUS TREES

**Томенко Д.К.**, студент 1 курса лесопромышленного факультета ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова», Россия, Воронеж,

**Аксенов Е.А.**, студент 1 курса лесопромышленного факультета ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова», Россия, Воронеж,

**Новикова Л.А.**, кандидат химических наук, доцент ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова», Россия, Воронеж.

**Tomenko D.K.**, 1<sup>st</sup> year student of woodworking faculty of FSBEI HE “Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov”, Russia, Voronezh,

**Aksenov E.A.**, 1<sup>st</sup> year student of woodworking faculty of FSBEI HE “Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov”, Russia, Voronezh,

**Novikova L.A.**, PhD in chemistry, associate professor at FSBEI HE “Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov”, Russia, Voronezh.

**Аннотация.** В работе рассмотрены классификация, структура и свойства природных фенольных соединений, встречающихся в хвойных породах, распространенных на территории России. Рассмотрены причины многообразия обнаруживаемых фенольных соединений (более 2000), включающие вид и условия произрастания растения, экологические факторы, а также способы выделения веществ. Экстрактивные вещества хвойных пород включают мономерные, димерные и полимерные фенольные соединения в связанном и свободном виде, содержание которых существенно различается для разных пород и частей древесного растения. В зависимости от полярности применяемого растворителя (вода, петролейный эфир, диметилловый эфир, этилацетат, ацетон и др.) изменяется выход, химический состав и структура экстрагируемого фенольного соединения. Показано, что экстракты коры Лиственницы и Пихты содержат больше всего фенольных кислот и экстрактивных веществ, чем Сосна, Кедр и Ель, при этом содержание полярных веществ выше в хвое, а неполярных – в побегах растений. Фенольные соединения являются вторичными метаболитами растений, проявляют фунгицидный, вирулицидный и сильный антиоксидантный эффект, поэтому являются ценной основой для создания лекарственных препаратов.

**Summary.** The paper discusses the classification, structure and properties of natural phenolic compounds found in conifers wood species of Russia. The reasons for the variety of detected phenolic compounds (more than 2000) are considered, including the type and conditions of plant growth, environmental factors, as well as methods for extraction of substances. Coniferous extractives include monomeric, dimeric and polymeric phenolic compounds in bound and free form, and their content differs significantly for various species and parts of a woody plant. Depending on

the polarity of the solvent used (water, petroleum ether, dimethyl ether, ethyl acetate, acetone, etc.), the yield, chemical composition and structure of the extracted phenolic compound change. It was shown that bark extracts of Larch and Fir contain the most phenolic acids and extractive substances than Pine, Cedar and Spruce, while the content of polar substances is higher in needles, and non-polar substances in plant shoots. Phenolic compounds are secondary plant metabolites, exhibiting fungicidal, virucidal and strong antioxidant effects, that make them a valuable basis for the creation of drugs.

**Ключевые слова:** фенольные соединения, хвойные породы, состав, структура.

**Keywords:** phenolic compounds, coniferous trees, composition, structure.

Хвойные растения (лат. Pinóphyta или Coníferae) – кедр, кипарис, пихта, можжевельник, лиственница, ель, сосна, секвойя, тис, каури и др. произрастают практически во всех частях света. Это сосудистые растения, семена которых развиваются в шишках. Основными породами хвойных лесов России являются Лиственница (*Larix*) – 35%, Сосна (*Pinus*) – 28% и Ель (*Picea*) – около 12% площади лесов. Древесина хвойных пород, помимо основных структурных компонентов (целлюлоза, гемицеллюлоза, лигнин) содержит многообразные экстрактивные вещества (смоляные и жирные кислоты; ароматические, алифатические углеводороды; фенолы; эфирные масла; терпены; дубильные вещества; камеди). Фенольные и полифенольные соединения синтезируются только растениями и обладают сильной биологической активностью (бактерицидное и антирадикальное действие), что привело к их широкому применению в фармацевтике в качестве основы лекарственных средств (дигидрокверцетин, дигидрокемпферол) [1, 2]. Однако, состав и структура природных фенольных соединений настолько многообразны, существенно зависят от происхождения и условий выращивания растения, экологических факторов, способа их извлечения тем или иным растворителем [2-5], что в настоящий момент фенольные соединения остаются наименее изученными среди экстрактивных веществ. Целью данной работой явилось изучение состава, строения и свойств фенольных соединений, выделяемых из древесины основных хвойных пород лесов России.

В природе существует более 2000 фенольных соединений различного состава и свойств [5], которые по строению углеродного скелета разделяют на три основные группы (рис. 1): 1) **мономерные** – содержат одно ароматическое кольцо и включают соединения *C<sub>6</sub>-ряда* (гидрохинон, пирокатехин, флороглюцин, пирогаллол, присутствуют в растениях в связанном виде); соединения *C<sub>6</sub>-C<sub>1</sub>-ряда* (оксibenзойные кислоты – *p*-оксibenзойная, протокатехиновая, ванилиновая, галловая и сиреневая, присутствуют в плодах в свободном виде); и *C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>-ряда* (оксикоричные кислоты и кумарины, определяют аромат и вкус плодов растений); 2) **димерные** – включают два ароматических кольца *C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>*, и по структуре трехуглеродного фрагмента и степени окисленности разделяются на катехины (наиболее восстановленные), лейкоантоцианы, флаваны, флавононы, флавонолы (наиболее окисленные), антоцианы, и др. Эти соединения участвуют в формировании аромата и цвета растений. 3) **полимерные** – гидролизуемые (танины – эфиры глюкозы и фенольных кислот) и негидролизуемые конденсированные дубильные вещества. При гидролизе танинов (при повреждении растений механически или микроорганизмами) накапливаются моносахариды, исчезает терпкий и появляется сладкий вкус растений. При распаде танинов фенольные

кислоты усиливают защитные свойства растений. Негидролизуемые вещества состоят из остатков катехинов и лейкоантоцианов и образуются при их окислительной конденсации.

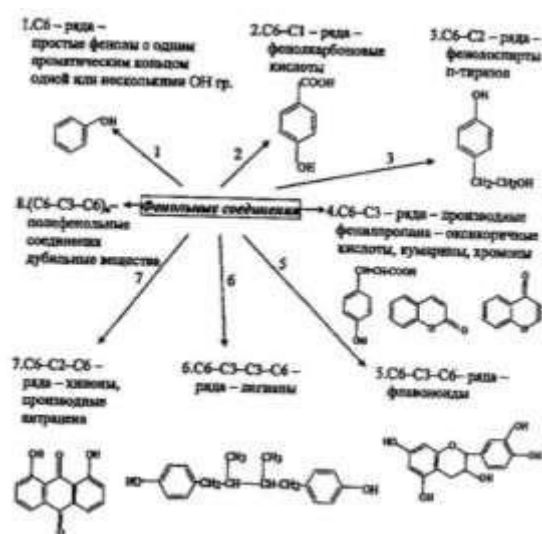


Рисунок 1. Классификация фенольных соединений [5]

Как и другие экстрактивные вещества, фенольные соединения выделяются из древесины холодной водой, водяным паром, органическими растворителями [4]. В связи с этим, их также разделяют по типу экстрагирующего растворителя (этилацетат, ацетон, эфир, вода) [5]. Выделение и идентификация фенольных соединений – очень трудоемкая задача, которая часто усложняется их малым содержанием в растительных объектах.

Существует две схемы выделения отдельных групп фенольных соединений:

3) последовательная экстракция растительного сырья различными растворителями с возрастающей полярностью. Например, в начале используют петролейный эфир, затем диэтиловый эфир, этилацетат и спирт;

4) предварительная экстракция растительного сырья полярным экстрагентом (этанол, пропанол, метанол или ацетон), а затем фракционирование растворителями с возрастающей полярностью (петролейный эфир, этилацетат, бутанол; диэтиловый эфир, этилацетат, вода; хлороформ, диэтиловый эфир, этилацетат, бутанол; гексан, хлороформ, этилацетат).

Этилацетат экстрагирует флавоноиды, фенолкарбоновые кислоты, катехины, стильбены, лейкоантоцианы. Ацетон выделяет также процианидины, флавоноиды, конденсированные фенольные соединения [5].

Фенольные соединения являются активными метаболитами растительных организмов. Они участвуют в процессах обмена веществ, дыхания, а также обеспечивают антиоксидантную защиту при повреждении клеток растений. Химический состав и содержание фенольных соединений в различных частях растения неодинаковы. Кора древесины характеризуется большим содержанием фенольных соединений, в частности, полифенольных соединений [4, 6].

В таблице 1 показано, что общее содержание экстрактивных веществ в коре различных хвойных пород зависит от типа экстрагента и сильно отличается между собой. По общему содержанию экстрактивных веществ лидируют *Лиственница* и *Пихта*, затем следуют *Сосна* и *Кедр*, оставляя *Ель* с минимум извлекаемых экстрактивных веществ.

Однако, по содержанию фенольных кислот в коре *Ель*, *Сосна* и *Кедр*, практически одинаковы, тогда как кора *Лиственницы* и *Пихты* превосходит их более, чем в 1,5-2 раза.

**Таблица 1.** Содержание экстрактивных веществ в коре хвойных пород Сибири [5]

Экстрагируемые вещества	Содержание, %				
	Ель	Пихта	Лиственница	Сосна	Кедр
Водой	4,58	7,65	11,80	6,30	4,92
Спиртом	2,64	11,40	8,30	5,25	7,13
Всего	7,22	19,05	20,10	11,55	12,05
Фенольные кислоты	5,28	7,83	13,30	5,69	5,53

Рассмотрим содержание фенольных соединений на примере двух самых распространенных видов хвойных деревьев в лесах России – сосны и лиственницы.

Фенолкарбоновые кислоты и их производные составляют 0,05-0,07 % от массы сосны обыкновенной (*Pinus silvestris* L.) [6]. Они хорошо растворимы в диэтиловом эфире и присутствуют в свободной и связанной формах в разных частях сосны. В хвое сосны обыкновенной обнаружены п-гидроксibenзойная, сиреневая, ванилиновая, галловая, ванилин, протокатеховая, гентизиновая, вератровая кислоты и О-глюкопиранозиды п-гидроксibenзойной, ванилиновой, протокатеховой кислот. Из побегов сосны обыкновенной выделены п-гидроксibenзойная, сиреневая, галловая и протокатеховая кислоты.

В коре сосны обыкновенной обнаружены п-гидроксibenзойная, ванилиновая, протокатеховая кислоты (основной компонент) и ванилиновый альдегид, а также п-кумаровая, кофейная, феруловая кислоты, кониферилловый альдегид и изоэвгенол. В корке эти кислоты присутствуют в виде сложных эфиров с н-алифатическими спиртами C<sub>16</sub>-C<sub>26</sub>, (бегеновый и лигноцеринный спирты). В лубе идентифицированы п-гидроксibenзойная, ванилиновая, протокатеховая и их Р-глюкозиды, а также кофейная, п-кумаровая, феруловая кислоты.

Петролейный эфир экстрагирует больше веществ из хвои и побегов сосны обыкновенной, чем диэтиловый эфир или этилацетат, при этом содержание полярных компонентов выше в хвое, а неполярных – в побегах. Полярные соединения представлены терпеноидами и фенольными соединениями со свободными или метоксилированными гидроксилами. Эта группа соединений обладает сильным бактерицидным, фунгицидным или вирулицидным эффектом. Этилацетат позволяет извлекать из разных частей древесной зелени гликозидированные фенольные соединения, которые обладают антиоксидантной, РР-витаминной активностью и служат «ловушками» свободных радикалов [2, 6].

В состав фенольных соединений коры лиственницы сибирской входят соединения от фенолокарбоновых и оксикоричных кислот до конденсированных таннинов [7]. Оксикоричные кислоты – это биогенетические предшественники большинства других фенольных соединений. В коре хвойных растений фенолкарбоновые и оксикоричные кислоты входят в состав фенольного воска и представлены как в свободном состоянии, так и в виде сложных эфиров с алифатическими спиртами.

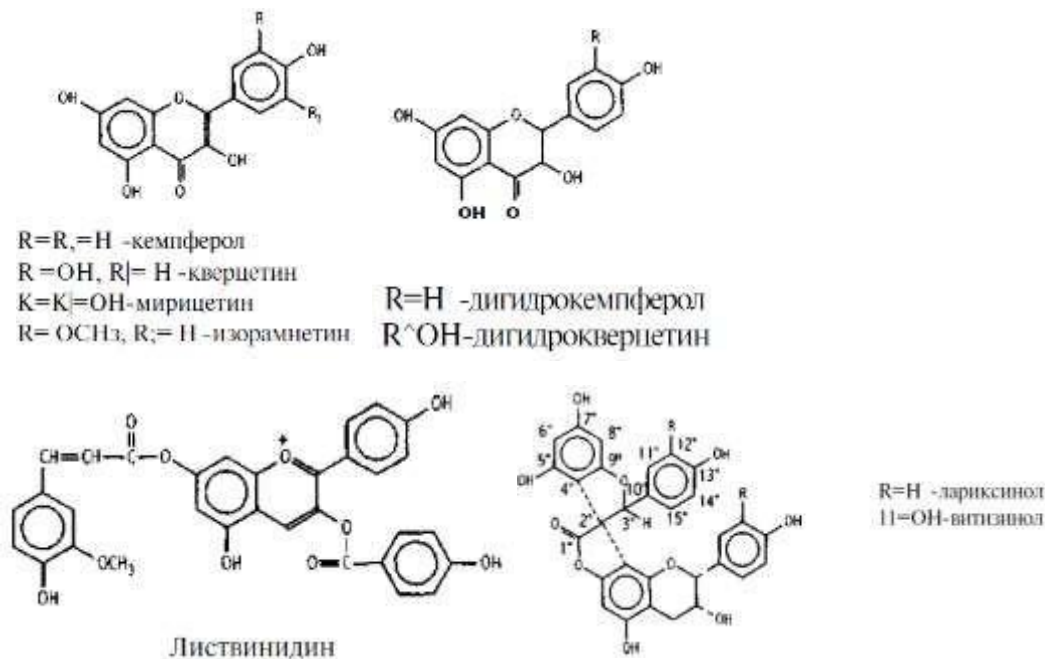


R=R<sub>1</sub>=H - и-оксибензойная  
 R = H, R<sub>1</sub> = OH протокатеховая  
 R=H, R<sub>1</sub>=OCH<sub>3</sub>- ванилиновая  
 R= R<sub>1</sub>= OCH<sub>3</sub> -сиреневая  
 R=H - и-кумаровая  
 R=OH- кофейная  
 R=OCH<sub>3</sub> - феруловая

**Рисунок 2.** Структурные формулы фенолокарбоновых (а) и оксикоричных кислот (б) [7]

Этилацетатный экстракт коры лиственницы сибирской содержит: фенолкарбоновые – и-оксибензойную, протокатеховую, ванилиновую, а также, сиреневую кислоты, и оксикоричные – и-кумаровую (цис-, транс-формы), феруловую (цис-, транс-формы) и кофейную кислот. Сложные эфиры кислот являются алкилферулатами и алкилкумаратами, в которых спиртовая часть представлена высшими алифатическими спиртами C<sub>20</sub>-C<sub>24</sub> (в основном эйкозанол и докозанол) [7].

Флавоноидные соединения коры лиственницы (рис. 3) представлены флаваноном (нарингенин), флавонолами (кемпферол, кверцетин, мирицетин, изорамнетин), двумя дигидрофлавонолами (дигидрокемпферол, дигидрокверцетин), а также гликозидами.



**Рисунок 3.** Структура флавоноидных соединений (а, б), листвинидина (в), лариксонола (г), присутствующих в коре лиственницы [7]

В коре лиственницы обнаружен один антоцианидин – листвинидин (рис. 3 в), который представляет собой пеларгонидин, ацилированный двумя ароматическими кислотами: и-гидроксибензойной по положению 3 гетерокольца С и феруловой кислотой по положению 7 кольца А. Кроме того, найден новый класс флавоноидных соединений, названных в 1973 г. Спиробифлавоноидами, в виде их представителя лариксинола (рис. 3г).

Олигомерные и конденсированные таннины, обнаруженные в этилацетатном экстракте коры лиственницы, представлены продуктами конденсации димеров спиро-типа (лариксинол), флаван-3-олов и процианидинов.

Таким образом, проведенный анализ химического состава и свойств фенольных соединений хвойных пород древесины, свидетельствует о востребованности новых технологий выделения фенольных соединений из возобновляемых отходов деревоперерабатывающей промышленности для использования биологически активного потенциала древесных растений и создания лекарственных и фармакологических препаратов.

### Список литературы

1. Блажей А., Шутый Л. Фенольные соединения растительного происхождения. М.: Мир, 2016. – 238 с.
2. Vuolo Morandi M., Silva Lima V., Maróstica M.R., Phenolic Compounds: Structure, Classification, and Antioxidant Power, Ed. M.R. Segura Campos, Bioactive Compounds, Woodhead Publishing, 2019, P. 33-50.
3. Гаврилов А.Б., Горяинов С.И., Мариничев А.А., Гесслер Н.Н., Кляйн О.И., Исакова Е.П., Дерябина Ю.И. Состав полифенолов в биоматериалах российских хвойных пород // Химия растительного сырья. 2019. №2. С. 51–58.
4. Федорова Т.Е., Федоров С.В., Бабкин В.А. Фенольные соединения коры *Picea obovata* Ledeb // Химия растительного сырья. 2018. №1. С.80-85.
5. Рязанова Т.В. Инновационные технологии в науке и профессиональной деятельности. Красноярск: СибГТУ, 2017. – 160 с.
6. Юй У. Фенольные соединения кроны дерева сосны обыкновенной (*Pinus silvestris* L.) Автореф. Дисс. К.хим.н. Санкт-Петербург, 2006.
7. Иванова С.З., Федорова Т.Е., Иванова Н.В., Остроухова Л.А., Малков Ю.А., Бабкин В.А. Фенольные соединения коры лиственницы сибирской // Хвойные бореальной зоны. 2003. В.1.

### References

1. Blajei A., Shutliy L. Phenolnye soedineniya rastitelnogo proiskhojdeniya. M.: Mir, 2016. –238 p.
2. Vuolo Morandi M., Silva Lima V., Maróstica M.R., Phenolic Compounds: Structure, Classification, and Antioxidant Power, Ed. M.R. Segura Campos, Bioactive Compounds, Woodhead Publishing, 2019, P. 33-50.
3. Gavrilov A.B., Goryainov S.I., Marinichev A.A., Gessler N.N., Klyain O.I., Isakova E.P., Deryabina Yu.I. Sostav polyphenolov v biomaterialakh rossiiskikh khvoinykh porod // Khimiya rastitelnogo syriya. 2019. №2. P. 51–58.
4. Fedorova T.E., Fedorov S.V., Babkin V.A. Phenolnye soedineniya kory *Picea obovata* Ledeb // Khimiya rastitelnogo syriya. 2018. №1. P.80-85.
5. Ryazanova T.V. Innovatsionnye tekhnologii v nauke I professionalnoi deyatelnosti. Krasnoyarsk: SibGTU, 2017. – 160 p.
6. Yui U. Phenolnye soedineniya krony dereva sosny obyknovennoi (*Pinus silvestris* L.) Avtoref. Diss. K.khim.n. Sankt-Peterburg, 2006.
7. Ivanova S.Z., Federova T.E., Ivanova N.V., Ostroukhova L.A., Malkov Yu.A., Babkin V.A. Phenolnyesoedineniyakorylistvennitsysibirskoi // Khvoinyeborealnoizony. 2003. V. 1.