

Российская академия наук
Отделение химии и наук о материалах РАН
Санкт-Петербургский государственный университет □ □
Правительство Ленинградской области
Российский фонд фундаментальных исследований
Санкт-Петербургское отделение РХО
Институт химии Коми НЦ УрО РАН
Институт физиологически активных веществ РАН
Некоммерческое партнёрство институтов РАН «ОРХИМЕД»
Институт высокомолекулярных соединений РАН
Санкт-Петербургская государственная лесотехническая академия

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ



Химия и полная переработка биомассы леса

Сателлитные конференции:

VI Всероссийская конференция «Химия и технология растительных веществ»

Симпозиум некоммерческого партнёрства институтов РАН «ОрХиМед»: «Разработка лекарственных и физиологически активных соединений на основе природных веществ»

Молодёжная конференция-школа «Физико-химические методы изучения состава отходов химической переработки древесины и растительного сырья»

14–18 июня 2010 года

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ

ISBN 5-85263-049-7

Сборник содержит материалы пленарных, секционных и стендовых докладов, представленных на Первый кластер конференций *ChemWasteChem*, включающий конференцию «Химия и полная переработка биомассы леса», VI Всероссийскую конференцию «Химия и технология растительных веществ», симпозиум некоммерческого партнёрства институтов РАН «ОрХиМед»: «Разработка лекарственных и физиологически активных соединений на основе природных веществ» и молодёжную конференцию-школу «Физико-химические методы изучения состава отходов химической переработки древесины и растительного сырья» (Санкт-Петербург, 14–18 июня 2010 г.).

Тезисы докладов представлены в авторской редакции и напечатаны в том разделе сборника, куда их поместили сами авторы при представлении. Тезисы докладов сгруппированы в соответствии с разделами научной программы и в пределах каждого раздела расположены в алфавитном порядке по фамилии первого автора.

Подписано в печать 25.05.10.
Формат 167x237, 360 стр.
Печать офсетная. Тираж 200 экз.

Отпечатано в Типографии ООО "Сборка"
192007, Санкт-Петербург, наб. Обводного канала, д. 64, лит. А, корп. 2, пом. 22
тел.: (812) 642-43-44, e-mail: info@sborka.spb.ru

СОДЕРЖАНИЕ

Получение ценных химических продуктов из древесного и другого растительного сырья .4	
Создание новых материалов на основе древесного и другого растительного сырья 123	
Дизайн и анализ лекарственных и биологически активных веществ на основе продуктов переработки отходов ЛПК..... 143	
Лигноцеллюлозное сырье: место в энергетике (биотехнология переработки отходов, термолиз и родственные процессы, радиолиз, производство топливных гранул. Социальные аспекты использования древесных отходов)..... 164	
Плазмохимическая переработка древесных отходов с целью получения синтез-газа..... 171	
Инструментальные методы изучения химического состава древесных отходов и продуктов их переработки..... 172	
Экологические аспекты переработки и деградации отходов ЛПК..... 187	
Оборудование для переработки и утилизации древесных отходов и для получения биотоплива 197	
Современные технологии переработки отходов биотехнологических производств..... 198	
Инновационные разработки и новые технологии утилизации древесных отходов..... 201	
Молодежная конференция-школа «Физико-химические методы изучения состава отходов химической переработки древесины и растительного сырья»..... 211	
VI Всероссийская конференция «Химия и технология растительных веществ»..... 219	
Симпозиум некоммерческого партнерства институтов РАН «Орхимед»: «Разработка лекарственных и физиологически активных соединений на основе природных веществ» 305	
Авторский индекс..... 350	

ПОЛУЧЕНИЕ ЦЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ ИЗ ДРЕВЕСНОГО И ДРУГОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМОЛИЗА ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ МЕТОДОМ ТЕРМОГРАВИМЕТРИИ

В.И. Азаров, Г.Н. Кононов, Д.В. Мухин
Московский государственный университет леса
muhin606@mail.ru

Теоретические предпосылки, выдвинутые в работе [1] и экспериментальные данные, полученные при изготовлении угля сырца методом пиролиза шихты, состоящей из опилок древесины смешанных пород или гидролизованного лигнина, обработанных фенольными модификаторами [1], позволяют сделать вывод о целесообразности изучения процессов, происходящих при термоллизе указанных отходов механической и химической переработки древесины. Метод термогравиметрии является общепризнанным для изучения пиролитических процессов и позволяет судить о термостабильности и составе образца шихты в начальном состоянии, о происходящих процессах и образующихся продуктах на промежуточных стадиях термоллиза, а также о составе конечного продукта – угля-сырца. Поэтому этот метод был выбран для изучения процессов карбонизации, происходящих при пиролизе модифицированной шихты на основе древесных опилок смешанных пород, отдельных её компонентов и готового продукта – угля-сырца.

Термогравиметрические исследования проводились на термогравиметрическом анализаторе модели 951 фирмы «Дюпон». Результаты исследований представлены на рис. 1, 2, 3.

На рис. 1 представлена термограмма пиролиза немодифицированных древесных опилок смешанных пород. Кривые, характеризующие скорость выделения летучих веществ, имеют максимум в интервале температур 80 – 100 °С и 220 – 540 °С. На первой стадии потеря массы образца обуславливается испарением несвязанной влаги, определяющей исходную влажность сырья. Далее идет прогрев материала и, начиная с 220 °С, происходит выделение газообразных продуктов деструкции древесины с преобладанием веществ альдегидного характера [2]. Максимум интенсивности этого процесса приходится на температуру 360 °С.

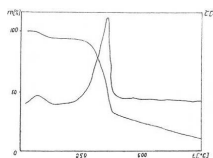


Рис. 1 Термограмма пиролиза древесных опилок смешанных пород

На рис. 2 представлена термограмма пиролиза фенольного модификатора, используемого для обработки исходного сырья. Как видно из представленных зависимостей, указанный процесс сопровождается максимальным выделением газообразных веществ в интервалах 240 – 300 °С и 400 – 480 °С. Это связано, по – видимому, с выделением аммиака на первой стадии и выделением газообразных веществ за счет отщепления сульфогрупп. На рис. 3 представлена термограмма шихты, состоящей из древесных опилок и 10% модификатора. Кривые, представленные на нем, являются как бы результатом суммирования следующих двух термограмм. По результатам анализа представленных термограмм видно, что процесс пиролиза используемой шихты с целью получения угля – сырца для дальнейшей активации заканчивается в интервале температур 550 – 650 °С, с выходом конечного продукта 15,49%.

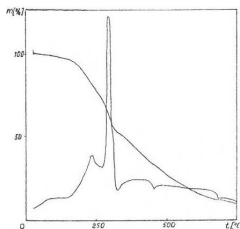


Рис. 2 Термограмма фенольного модификатора

Процессы происходящие при пиролизе применяемой шихты, нам представляются как совокупность реакции конденсации активных компонентов модификатора с альдегидными продуктами пиролиза древесины (формальдегид, фурфурол, глиоксаль и др.) [2,3] с образованием на первой стадии в кислой среде продуктов типа новолачных смол, которые в дальнейшем при активном выделении аммиака, создающего щелочную среду, превращаются в сшитые трехмерные продукты, подобные резину.

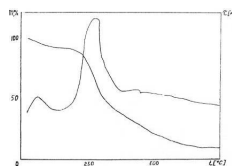


Рис. 3 Термограмма пиролизуемой шихты (90% опилок + 10% модификатора)

А так как подготовка исходной шихты предусматривает равномерную пропитку древесных опилок и гидролизного лигнина раствором модификатора. Это позволяет получить достаточно структурированный композит до начала основных процессов пиролиза. И это является основным фактором, стабилизирующим микроструктуру исходного сырья, которая сохраняется в угле – сырце, что позволяет подвергнуть последний, в дальнейшем процессам активации.

Библиографический список

1. Кононов Г.Н., Мухин Д.В. «Технология получения активных углей термолитом древесных отходов: тезисы докладов международной научно – практической конференции». – Москва, Издательство МГУЛ, октябрь 2009 г.
2. Кислицын А.Н. « Пиролиз древесины: химизм, кинетика, продукты, новые процессы», Москва, Лесная промышленность, 1990 г.
3. Выродов В. А. и др. «Технология лесохимических производств», Москва». – Москва Лесная промышленность, 1987 г.

НОВЫЙ ПРИРОДНЫЙ БИОПРЕПАРАТ ДЛЯ РАСТЕНИЕВОДСТВА

С.Г. Азизбеян¹, В.И. Домаш², А.Р. Набиуллин¹, Т.П. Шарпио²

1 - *Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь*

2 - *Институт экспериментальной ботаники НАН Беларуси, Минск, Беларусь
mechanochem@ifoch.bas-net.by*

Использование технологии комплексной безотходной переработки картофеля позволяет с помощью операций ультрафильтрационного мембранного фракционирования и вакуумной выпарки получать из картофельного сока концентрат природных физиологически активных соединений на основе свободных аминокислот, углеводов, витаминов, макро - и микроэлементов. Разработан способ сушки концентрата с сохранением биологической активности аминокислот за счет блокирования их взаимодействия с присутствующими в соке углеводами по сахароаминной реакции Майяра. Испытан и зарегистрирован новый высокоэффективный экологически чистый

стимулятор роста растений «Тубелак» в виде водорастворимого порошка, содержащего свыше 15 % свободных аминокислот, а также калий (свыше 6 %), фосфор, магний, натрий, кальций и микроэлементы: железо, бор, медь, марганец, цинк.

Исследования биопрепарата «Тубелак» выявили его высокую эффективность в усилении обменных процессов на уровне клеток растений, ускорении нарастания зеленой массы и корневой системы, улучшении гормонального статуса, повышении физиологической стойкости растений к стрессовым факторам.

В полевых испытаниях биопрепарата установлено, что обработка зерна яровой пшеницы, ячменя и растений в фазе начала трубкования, приводила к увеличению плотности продуктивного стеблестоя, массы зерен и повышала урожайность культур более чем на 10 %. Длина корней у 20-дневных растений томатов, свеклы, укропа, увеличивалась в среднем на 85 %. Листовая масса лука в полевых условиях увеличивалась на 16 % по отношению к контролю и на 11 % к эталону (оксидат торфа). Урожайность лука-репки, выращиваемого в однолетней культуре повышалась на 13 %. Наблюдалась прибавка урожая и корнеплодов моркови и свеклы. Обработка посевов томатов защищенного грунта способствовала также увеличению выхода товарной продукции (на 15 %). Установлено положительное действие препарата на биохимические показатели качества продукции (сахара, каротина, витамина С и др.). Наряду с улучшением роста и развития, наблюдается повышение устойчивости растений к корневым гнилям, а также негативному воздействию ионов хлора и тяжелых металлов.

В 2010 г намечается выпуск и реализация в Беларуси опытных партий новых биопрепаратов.

ОСОБЕННОСТИ МЕТАБОЛИЗМА МЕМБРАННЫХ ЛИПИДОВ В МЕРИСТЕМАХ СОСНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ: СЕЗОННАЯ ДИНАМИКА ЖИРНЫХ КИСЛОТ ТИПА C18

Е.В. Алаудинова, П.В. Миронов

ГОУ ВПО "Сибирский государственный технологический университет"
AlaudinovaEV@yandex.ru

Чтобы целенаправленно влиять на процессы роста и развития хозяйственно ценных хвойных пород, необходимо, знать особенности метаболизма живых тканей дерева. В данной работе исследованы жирные кислоты (ЖК) типа C₁₈ гликолипидов (ГЛ) меристем почек сосны обыкновенной.

В составе ГЛ среди ненасыщенных ЖК доминировали компоненты типа C₁₈. В зимний период их количество возрастало до – около 96 % от суммы ненасыщенных ЖК и оставалось на этом уровне до распускания хвои. Уровень олеиновой кислоты осенью и зимой был стабилен – около 6 % от суммы ЖК, весной снижался в 1,6 раза. Содержание линолевой изменялось от 16 до 30 %, возрастая до максимума зимой и снижаясь весной в набухших почках. Количество линоленовой с сентября по май неуклонно увеличивалось до 34 %.

Оценка активности жирнокислотных ω₉, ω₆ и ω₃ десатураз показала, что для сосны характерны высокие и относительно стабильные олеил- (ORD) десатуразные отношения – 0,87-0,92. Весной, при формировании молодой хвои внутри почек, наблюдалось значительное увеличение линолеил- (LRD) десатуразного отношения – от 0,38 до 0,67, что свидетельствует об экспрессии генов ω₃-ацил-липидной-десатуразы, ответственной за синтез линоленовой ЖК. Одновременно на высоком уровне оставалось ORD и, напротив, снижалось стеароил- (SRD) десатуразное отношение. Однако, без высокой активности ацил-АПБ-десатуразы, обеспечивающей субстратом ω₃ и ω₆ ацил-липидные мембранные десатуразы, последовательно образующие полиненасыщенные ЖК с двумя и более связями, процессы дальнейшей десатурации просто невозможны. Поэтому весеннее снижение величины SRD, в первую очередь, связано с тем, что образующаяся

олеиновая кислота быстро расходовалась на биосинтез высоконасыщенных ЖК с 18-ю атомами углерода.

Итак, исследование сезонных изменений содержания и состава ЖК типа C_{18} в структуре ГЛ меристем почек сосны позволяет сделать следующие выводы: наиболее существенные трансформации диглицеридной части молекул ГЛ происходят при смене зимней фазы развития почек и связаны с переходом дерева от покоя к вегетации; значимую роль в криорезистентности мембран играет $\omega 6$ десатураза, обеспечивающая синтез линолевой кислоты.

ПРИМЕНЕНИЕ ОТХОДОВ И ВТОРИЧНЫХ МАТЕРИАЛЬНЫХ РЕСУРСОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕДРЕВЕСНОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

А.В. Александрова, К.Н. Шурай, А.А. Овчинникова, Д.С. Калужная
ГОУ ВПО "Кубанский государственный технологический университет", г.Краснодар, Россия
alexanna@mail.ru

Целью исследования, проводимого на базе КубГТУ, является расширение научно-технологической базы для реализации государственной политики в сфере обращения с отходами, направленной на сокращение и ликвидацию загрязнения окружающей среды отходами, экономии природных ресурсов за счет максимального вовлечения отходов в качестве вторичных сырьевых ресурсов в хозяйственный оборот.

Выполнен анализ современных сведений о качественном составе важнейших видов вторичных сырьевых ресурсов АПК, образующихся при уборке и переработке зернового и масличного сырья. Рассмотрены известные направления и способы применения различных видов вторичных материальных ресурсов (ВМР) АПК для получения полезных продуктов (рис.1) и оценена их перспективность с учетом современных требований к эффективности и экологичности производства.

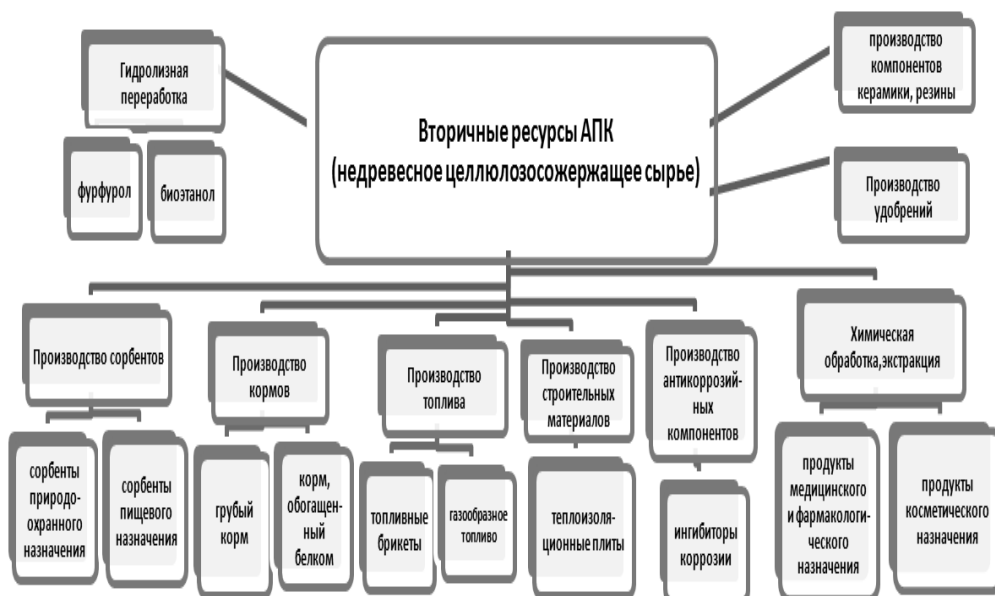


Рисунок 1 – Направления применения ВМР переработки растительного сырья АПК.

Среди многотоннажных отходов и вторичных материальных ресурсов, получаемых при уборке и переработке зернового и масличного сырья АПК выделены объекты исследований. С целью оптимизации переработки ВМР выполнена группировка объектов исследования с точки зрения возможности их совместного использования в технологиях получения новых продуктов. Наиболее перспективными направлениями переработки ВМР АПК признаны следующие: получение сорбентов с заданными свойствами (в том числе содержащих микробные ассоциаты) природоохранного и пищевого назначений, применение в производстве строительных материалов, приготовлении кормов для животноводства; намечены и другие направления применения с получением новых продуктов для косметической, фармакологической и других видов промышленности. Результаты проведенных исследований будут способствовать разработке рекомендаций по переработке и обезвреживанию отдельных видов отходов как начальный этап крупномасштабного решения проблемы образования отходов и технического перевооружения производства на основе ресурсосберегающих и малоотходных технологий, а также формированию системы управления ВМР и отходами, построенной на основе организационно-управленческих, правовых, нормативных, экономических, информационных и контрольных регуляторов. Работа выполнена в рамках реализации Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009 – 2013 годы».

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ РАСТЕНИЙ РОДА *THYMUS*, ПРОИЗРАСТАЮЩИХ НА УРАЛЕ

Л.И. Алексеева¹, А.Г. Быструшкин², Л.В. Тетерюк¹, М.А. Булышева³

1 - Институт биологии Коми НЦ Уральского отделения РАН

2 - Ботанический сад УрО РАН

*3 - Сыктывкарский государственный университет
alexeeva@ib.komisc.ru*

Тимьяны (*Thymus*) используются традиционно как лекарственные растения. Для многих тимьянов показана антимикробная, противовоспалительная, цитотоксическая, спазмолитическая, антигельминтная, антиоксидантная активности. Антиоксиданты - вещества, в присутствии которого на концентрационно низком уровне значительно уменьшается или предотвращается окисление. Антиоксидантная активность и химический состав растений рода *Thymus*, произрастающих на Урале, не исследованы.

Нами впервые определено содержание фенольных соединений и флавоноидов для растений рода *Thymus*, произрастающих на Урале: *T. bashkiriensis* Klok. et Shost., *T. guberlinensis* Iljin, *T. kutlimiensis*, *T. punctulosus* Klok., *T. talijevii* Klok. et Schost. subsp. *paucifolius* (Klok.) P. Schmidt (= *T. paucifolius* Klok.), *T. talijevii* Klok. et Schost. subsp. *talijevii* и в двух сортах *T. serpyllum* f. *lanata* и *T. serpyllum* f. *nana*. Показано, что из тимьянов указанных видов экстрагируется наибольшее количество фенольных соединений и флавоноидов при использовании 70% метанола, чем при использовании в качестве экстрагента воды и метанола. Впервые изучена антиоксидантная активность растений рода *Thymus*, произрастающих на Урале. Высокая антиоксидантная активность в тимьянах связана с высоким содержанием в них фенолов и флавоноидов. Существует линейная зависимость между антиоксидантной активностью и общим содержанием фенольных соединений тимьянов. Показано, что максимальная антиоксидантная активность характерна для водных экстрактов растений рода *Thymus* и ниже для метанольных при одних и тех же значениях содержания фенольных соединений. Возможно, что антиоксидантная активность водных экстрактов растений обусловлена содержанием в них водорастворимых фенольных соединений, включая флавоноиды. Таким образом, уральские тимьяны обладают ценными антиоксидантными свойствами для кулинарного и, возможно, медицинского использования.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта «Состояние ресурсов полезных растений Европейского северо-востока России, мониторинг и разработка биотехнологических подходов по рациональному использованию и воспроизводству» Программы Отделения биологических наук РАН «Биологические ресурсы России: оценка состояния и фундаментальные основы мониторинга».

ЭФИРНЫЕ МАСЛА ЭНДЕМИЧНЫХ ТИМЬЯНОВ ЕВРОПЕЙСКОГО СЕВЕРО-ВОСТОКА РОССИИ

Л.И. Алексеева, И.В. Груздев, Л.В. Тетерюк
Институт биологии Коми НЦ Уральского отделения РАН
alexeeva@ib.komisc.ru

Представители рода *Thymus* L. (сем. Lamiaceae): тимьян ползучий (*Thymus serpyllum*) и тимьян обыкновенный (*T. vulgaris*) широко используются в медицине и парфюмерии. Для многих тимьянов показана антимикробная, противовоспалительная, антиоксидантная, цитотоксическая, спазмолитическая, антигельминтная активность. Традиционно тимьяны используются как источники эфирных масел.

Впервые проанализированы эфирные масла трех тимьянов из их реликтовых местонахождений на территории европейского северо-востока России: тимьян опушенный - *Thymus talijevii* Klok. et. Schost. f. *hirticaulis* (Klok.) P. Schmidt (= *T. hirticaulis* Klok.), тимьян Талиева - *T. talijevii* Klok. et. Schost. subsp. *talijevii*, тимьян малолыственный - *T. talijevii* Klok. et. Schost. subsp. *paucifolius* (Klok.) P. Schmidt (= *T. paucifolius* Klok.). В составе эфирных масел *T. hirticaulis* идентифицировано 27 соединений, *T. talijevii* - 36, *T. paucifolius* - 33. Основная часть эфирного масла *T. hirticaulis* представлена монотерпенами — 77.27%, *T. talijevii* и *T. paucifolius* — сесквитерпенами (73.41% и 66.97% соответственно). Среди сесквитерпенов в *T. talijevii* и *T. paucifolius* высокое содержание бициклических сесквитерпенов (53.77% и 46.70% соответственно), в состав которых входят оксид кариофиллена (19,96% и 14,37%), кариофиллен (9,02% и 10,52%), δ-кадинен (7,66% и 7,96%), азулен (5,10% и 0%), пубенол (0,73% и, 0%), γ-муролен (0% и 0,82%), τ-кадинол (4,63% и 5,30%), α-кадинол (6,67% и 7,40%). В эфирных маслах *T. hirticaulis*, *T. talijevii*, *T. paucifolius* - высокое содержание линалоола (61,52–15,91%), *T. hirticaulis* и *T. paucifolius* - кариофиллена (9.02% и 10.60%), *T. talijevii* и *T. paucifolius* - оксида кариофиллена (19.96% и 14.47%). Дальнейшее изучение изменчивости химического состава тимьянов от климатических, эдафических факторов и генетической однородности популяций из природных и агропопуляций позволит определить перспективы эндемичных тимьянов Урала как источников растительного сырья.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта «Состояние ресурсов полезных растений Европейского северо-востока России, мониторинг и разработка биотехнологических подходов по рациональному использованию и воспроизводству» Программы Отделения биологических наук РАН «Биологические ресурсы России: оценка состояния и фундаментальные основы мониторинга».

ПОЛИФЕНОЛЫ ЛУБА ЛИСТВЕННИЦЫ

В.А. Бабкин, С.З. Иванова, Т.Е. Федорова
Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН
fie@irioch.irk.ru

Экономическая и экологическая целесообразность утилизации коры лиственницы сибирской (*Larix sibirica* Ledeb.) и лиственницы Гмелина (*Larix gmelinii* (Rupr.) Rupr.) эффективно проявляется при реализации разрабатываемой в лаборатории ИрИХ СО РАН комплексной безотходной технологии переработки всей биомассы лиственницы.

Установлено, что в процессе переработки внешней коры можно получить до 35 % (от массы сухой коры) экстрагируемых ценных продуктов различного назначения: воск, полифенольный комплекс (ПФК), пектин, из шрота - сорбент.

Исследования химического состава этилацетатного экстракта луба (внутренней коры) лиственницы, впервые проводимые нами, показали, что он является сложной смесью фенольных соединений. Установлено наличие следующих фенолокислот: фенолкарбоновых - *n*-оксibenзойной, ванилиновой, сиреневой; оксикоричных - транс-*n*-кумаровой, цис- и транс-феруловой кислот, а также алкилкумаратов и алкилферулатов.

Фракции мономерных флавоноидов луба исследуемых видов лиственницы содержат флаванон – нарингенин; флавонолы – кверцетин и его гликозиды, кемпферол; дигидрофлавонолы – дигидрокверцетин и дигидрокемпферол и флаван-3-ол - (+)-катехин, причем его содержание во фракции мономерных флавоноидов луба в равно суммарному содержанию вышеперечисленных флавоноидов и составляет 10-15% от ПФК луба.

Впервые в представителях рода *Larix* в лубе исследуемых видов лиственницы нами были обнаружены стильбеновые соединения. Комплексом хроматографических и спектральных методов были выделены и идентифицированы (Е)-3',4',5-тригидроксистильбен (резвератрол) (Е)-3,3',4',5-тетрагидроксистильбен (астрингенин), (Е)-3,4',5-тригидроксистильбен-3'-О-β-D-глюкопиранозид, (Е)-4',5-дигидроксистильбен-3-О-β-D-глюкопиранозид (пицеид).

Установлено, что содержание стильбеновых соединений достигает 35-40% от ПФК луба. Фармакологическое действие флавоноидов и стильбенов чрезвычайно разнообразно. В настоящее время они входят в состав иммуностимулирующих, противоопухолевых, кардио-, радио-, гепато- и геропротекторных, антитромбоцитарных, противоаллергических и противовирусных препаратов.

ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНАЯ РЕСУРСОБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ БИОМАССЫ ЛИСТВЕННИЦЫ

В.А. Бабкин, Л.А. Остроухова, Ю.А. Малков, Е.Н. Медведева, Н.В. Иванова,
Н.Н. Трофимова

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН
babkin@irioch.irk.ru

Разработка технологии комплексной переработки биомассы лиственницы проводится авторским коллективом с начала 90-х годов.

В предыдущие годы была предложена схема безотходной комплексной переработки биомассы лиственницы с получением целого ряда практически значимых продуктов. Разработаны технологические регламенты отдельных блоков этой схемы, создана опытная установка, наработаны опытные партии продуктов из ядровой древесины и коры.

Предложенные технологии извлечения экстрактивных веществ из биомассы лиственницы характеризуются высокими технико-экономическими показателями, отсутствием отходов производства, замкнутым водооборотом, минимальными затратами тепло- и энергоресурсов. Степень извлечения экстрактивных веществ достигает 85-95% от содержания в сырье. При этом следует отметить, что все извлекаемые вещества сохраняют свои нативные свойства и обладают высокой биологической активностью. Одновременно решаются экологические проблемы утилизации отходов деревоперерабатывающих производств, так как в качестве сырья для предлагаемого производства используется комлевая часть древесины, кора, корни и сучья.

К настоящему времени доведена до промышленного уровня технология переработки древесины с получением дигидрокверцетина и ценного полисахарида арабиногалактана - основных экстрактивных компонентов ядровой части ствола.

Продолжая работы по утилизации коры лиственницы, мы разработали новую схему химической переработки коры, отличающуюся рациональностью использования

реактивов, с получением расширенного набора практически полезных продуктов. Экстракция начинается с обработки коры этилацетатом, затем из экстракта путём его обработки гексаном извлекается воск, оставшийся экстракт упаривается, высушивается и получается продукт Пикнолар, обладающий антиоксидантной и гепатопротекторной активностью. Такая последовательность использования растворителей даёт возможность практически полной их регенерации. Далее, обрабатывая оставшуюся кору сначала горячей водой, затем смесью оксалата аммония и щавелевой кислоты мы получаем соответственно водорастворимые и пектиновые вещества.

Промышленные потоки отходов, такие как сучковая часть древесины и корни, являются богатыми источниками сильнодействующих антиоксидантов. Исследования экстрактов из сучковой части древесины лиственницы показало, что они содержат лигнаны – мощные антиоксиданты, со степенью воздействия такой же силы, или даже сильнее, чем обладает большинство флавоноидов. В корнях лиственницы количество флавоноидов в 2-4 превышает их содержание в древесине ствольной части дерева.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНЫХ ГРУПП БАВ КАЗАХСТАНСКИХ ВИДОВ ГОРЦЕВ ДЖУНГАРСКОГО (*POLYGONUM SONGORICUM SHRENK*) И ЖИВОРОДЯЩЕГО (*POLYGONUM VIVIPARUM L.*)

А. Байдуллаулы, Е.А. Бальцевич

*Химический факультет Каз. НУ им. аль-Фараби, г.Алматы, Казахстан
ab_appletown@mail.ru*

Из 123 видов горцев флоры СССР и 49 видов горцев Казахстана фармакопейными являются 4 вида, что соответственно составляет 3,25% и 8,16%; хотя многие другие виды имеют также промышленные запасы, но не являются официальными, поскольку в настоящее время не изучен их химический состав. Это относится и к горцам джунгарскому и живородящему. Нами исследована надземная часть указанных видов, из 10 апробированных экстрагентов оптимальными по количеству экстрактивных веществ и набору основных групп БАВ являются диоксан-ацетон-вода 1:1:2 (23,10%) для г. джунгарского и ацетон-вода 1:1 (30,4%) для г. живородящего при соотношении сырьё : растворитель 1:7-1:8. Поскольку все изученные к настоящему времени виды описаны на содержание суммы флавоноидов, в том числе, фармакопейные виды нормированы на «содержание флавоноидов не менее 0,5%», нами по методикам ГФ XI в казахстанских видах определено содержание суммы флавоноидов и других полифенольных соединений, дубильных веществ – 2,28-3,40%, суммы фенолов и фенолокислот – 4,06-6,12%.

Методами фитоанализа с использованием специфических проявителей на основные группы БАВ в казахстанских видах обнаружены: флавоноиды, фенолы и фенолокислоты, аминокислоты, углеводы, кумарины, алкалоиды, дубильные вещества конденсированного (г. джунгарский) и гидролизуемого типа (г. живородящий), сапонины (для г. джунгарского – тритерпенового типа, для г. живородящего – стероидного типа).

По литературным данным, в аналогах, произрастающих в других географических зонах, описаны дубильные вещества без указания видов, флавоноиды, алкалоиды, углеводы, аминокислоты, фенолокислоты, кумарины, полисахариды, а также аскорбиновая кислота, дубильные вещества, фенолокислоты, флавоноиды, антоцианы, а также витамины К и каротин, то есть казахстанские аналоги отличаются следовым количеством алкалоидов и полисахаридов, но превосходящим количеством флавоноидов и других групп полифенольных соединений. Отличительной особенностью г. джунгарского является наличие сапонинов тритерпенового ряда и дубильных веществ конденсированного типа, тогда как в г. живородящем доминируют сапонины стероидного ряда и дубильные вещества гидролизуемого типа.

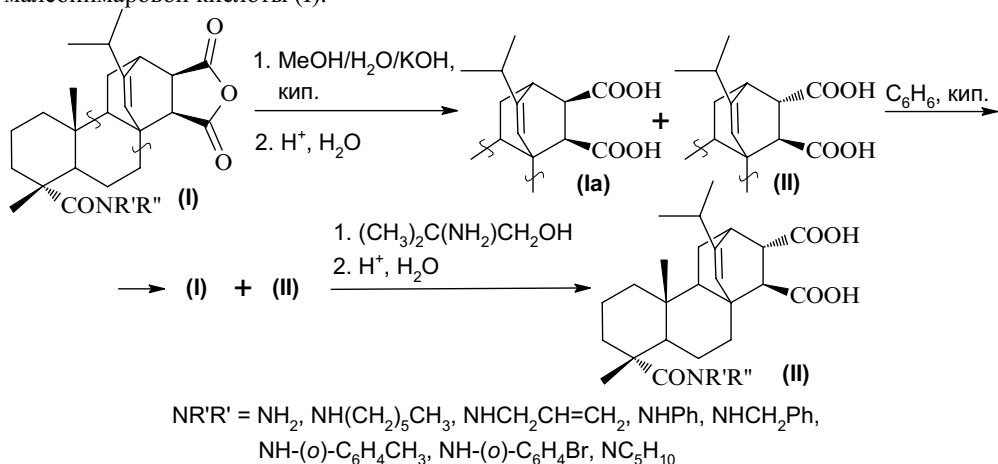
СИНТЕЗ ТРАНС-1,2-ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ИЗ МОНОАМИДОВ МАЛЕОПИМАРОВОЙ КИСЛОТЫ

М.П. Бей

Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси, г. Минск, Беларусь
aspirin55@ya.ru

Соединения, содержащие *транс*-1,2-дикарбоксильный фрагмент (*транс*-1,2-циклогексан- и циклогексендикарбоновые кислоты, ацетонид винной кислоты и др.) находят широкое применение в синтезе дифосфиновых, дииминовых и диаминовых лигандов, применяемых при получении катализаторов хирального синтеза, для разделения оптических изомеров аминов и др.

Разработан эффективный метод синтеза неизвестных ранее алифатических, ароматических и алкилароматических, гетероциклических моноамидов фумаропимаровой кислоты (II), содержащих *транс*-1,2-дикарбоксильный фрагмент, из амидов малеопимаровой кислоты (I).



Синтез дикислот (II) проводили кипячением амидов малеопимаровой кислоты (I) в водно-метанольном растворе щелочи, при этом образовывалась смесь, содержащая дикалиевые соли *цис*-дикислот (Ia) и *транс*-дикислот (II), которые при подкислении превращались в дикислоты (Ia, II). При кипячении смеси дикислот (Ia, II) в бензоле, в результате дегидратации *цис*-дикислот (Ia), образуется смесь исходных амидов (I) и *транс*-дикислот (II), из которой *транс*-дикислоты (II) были выделены через образование водорастворимых солей с 2-метил-2-аминопропанолом, отделение нерастворимого остатка амидов (I) и подкисление полученного водного раствора.

Полученные дикислоты (II) являются новым доступным типом терпеноидных продуктов и представляют интерес для дальнейших исследований.

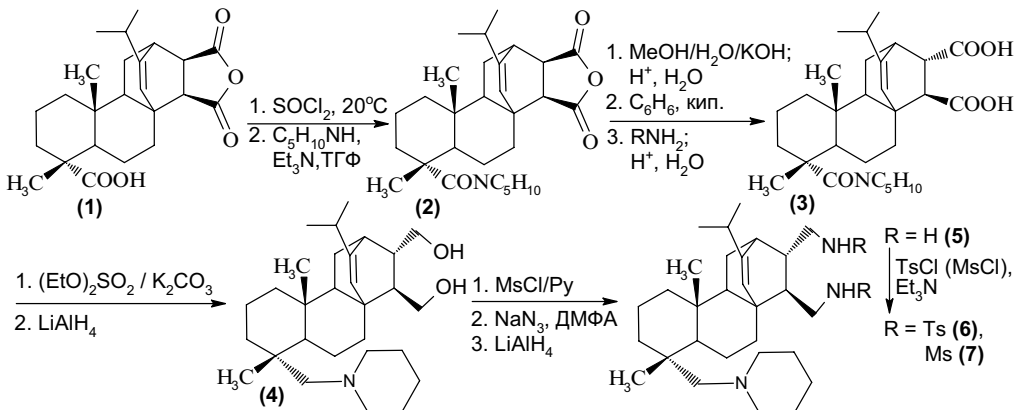
СИНТЕЗ ХИРАЛЬНЫХ 1,4-ДИАМИНОВОГО И 1,4-ДИСУЛЬФОАМИДНЫХ ЛИГАНДОВ НА ОСНОВЕ МАЛЕОПИМАРОВОЙ КИСЛОТЫ

М.П. Бей, А.П. Ювченко

Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси, г. Минск, Беларусь
aspirin55@ya.ru

Хиральные 1,2- и 1,4- диаминовые и дисульфонидамидные лиганды находят все более широкое применение как органокатализаторы в реакциях асимметрического синтеза, а также для синтеза каталитических комплексов металлов. Описан синтез 1,4-

дифосфиновых лигандов на основе левопимаровой и малеопимаровой кислот [1]. Нами разработан синтез новых хиральных соединений: 1,4-диамина (5) и 1,4-дисульфонамидов (6, 7) на основе малеопимаровой кислоты, ключевой стадией которого является превращение амида малеопимаровой кислоты (2) в амид фумаропимаровой кислоты (3).



Малеопимаровую кислоту (1) превращали в хлорангидрид взаимодействием с SOCl_2 , который при обработке пиперидином образует амид (2). Амид (2) подвергали щелочному гидролизу и последующей изомеризации с образованием амидодикарбоновой кислоты (3), при обработке которой диэтилсульфатом в присутствии K_2CO_3 и последующим восстановлением полученного диэфира LiAlH_4 получали аминоктиол (4). Последний был превращен в 1,4-диамин (5) через последовательное образование димезилата, диазида и восстановление двух азидных групп. 1,4-Дисульфонамиды (6, 7) синтезированы взаимодействием 1,4-диамина (5) с тозил- или мезилхлоридом в присутствии Et_3N . 1,4-Диамин (5) может найти также применение при синтезе аминовых комплексов металлов, диацильных и дииминовых лигандов.

Литература

1. Tolstikov A.H., Tolstikova O.V., Khlebnikova T.B., Karpyshev N.N. // *Butlerov Commun.* 2002. Vol. 2, № 7. P. 1–8.

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЦИДНЫХ СВОЙСТВ РЯДА НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ МАЛЕОПИМАРОВОЙ И ЦИТРАКОНОПИМАРОВОЙ КИСЛОТ

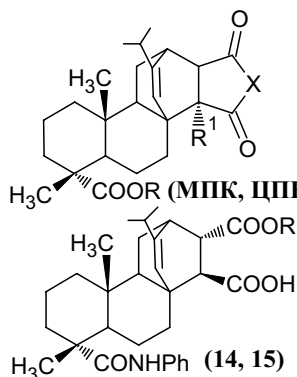
М.П. Бей¹, А.П. Ювченко¹, Р.А. Желдакова²

¹ - Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси, г. Минск, Беларусь

² - Белорусский государственный университет, г. Минск, Беларусь

aspirin55@ya.ru

Исследованы фунгицидные и бактерицидные свойства доступного терпеноидного продукта – малеопимаровой кислоты (МПК) и ряда новых, синтезированных нами, производных МПК и цитраконопимаровой кислоты (ЦПК): N-н-алкилимидов (1–5), аллилового эфира (6), амида (7) МПК, аллиловых эфиров N-н-гексил- (8) и N-н-октилимидов (9) МПК, анилида (14), ряда аминовых солей с 8-оксихинолином (10–13, 15).



$\text{R}^1 = \text{H}; \text{R} = \text{H}, \text{X} = \text{O}$ (МПК);
 $\text{R} = \text{H}, \text{X} = \text{N}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ (1-5), $n = 3$ (1), 5 (2), 7 (3), 11 (4); 17 (5);
 $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2, \text{X} = \text{O}$ (6); $\text{R} = \text{NH}_2, \text{X} = \text{O}$ (7);
 $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2, \text{X} = \text{N}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3, n = 5$ (8), 7 (9);
 $\text{R} = \text{H}$, 8-оксихинолин: $\text{X} = \text{O}$ (10), $\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3, n = 5$ (11), 11 (12);
 $\text{R}^1 = \text{CH}_3; \text{R} = \text{H}, \text{X} = \text{O}$ (ЦПК); $\text{R} = \text{H}$, 8-оксихинолин, $\text{X} = \text{O}$ (13)
 $\text{R} = \text{H}$ (14);
 $\text{R} = \text{H}$, 8-оксихинолин (15)

Аминовые соли (10–13, 15), МПК и ЦПК имеют выраженную фунгицидную активность, коэффициент ингибирования роста штаммов грибов *Alternaria alternata*, *Aspergillus niger*, *Botrytis cinerea*, *Fusarium oxysporum*, *Penicillium lividum*, *Monilia sp.*, *Mucor sp.*, *Trichoderma viridae* составил от 20 до 100% по сравнению с контролем. В ряду имидов МПК (1–5) наблюдается уменьшение фунгицидной активности с увеличением длины углеводородного радикала имидной группы (от C_4 до C_{18}). Аллиловый эфир МПК (6) обладает большей фунгицидной активностью (коэффициент ингибирования 33–66%) по сравнению с аллиловыми эфирами *N*-*n*-гексил- и *N*-*n*-октилимидов МПК (8, 9) (0–55%). Наиболее активными из изученных образцов в отношении грамположительных бактерий *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Sarcina lutea*, *Mycobacterium smegmatis* являются МПК, ЦПК, *N*-*n*-бутил-, *N*-*n*-гексил- и *N*-*n*-октилимиды МПК (1–3), амид МПК (7) и аминовые соли (10–13, 15), а наименьшей противомикробной активностью обладают *N*-*n*-додецил- и *N*-*n*-октадецилимиды МПК (4, 5).

Некоторые из исследованных соединений представляют интерес для возможного практического использования в качестве фунгицидных и антимикробных средств.

ПОЛИФЕНОЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СЕМЯН ВИНОГРАДА

Н.А. Беланова, С.И. Карпов, В.Ф. Селеменев
 ГОУ ВПО "Воронежский государственный университет"
 belanovana@mail.ru

В последние годы в медицинской науке и практической медицине значительно вырос интерес к растительным материалам, содержащим биологически активные вещества. Это связано с такими исключительно ценными свойствами флавоноидов как антиоксидантная активность и связанная с ней способность действовать в качестве агентов, предотвращающих или тормозящих образование опухолей. К основным типам флавоноидов относятся: антоцианидины, катехины, флаванолы, флавоны, флавонолы и т.д. Катехины – наиболее восстановленные соединения этого ряда. В растениях катехины обычно находятся в виде (+)- катехина и (–)- эпикатехина, (+)-эпикатехина. Присутствуют в растениях, как правило, в свободной форме, могут существовать в виде моно-, олиго- и полимеров, входя в состав дубильных веществ конденсированного ряда. Особый интерес представляют собой семена винограда, как источник природных полифенольных веществ. В состав семян винограда входят катехины, которые в значительной мере находятся во всех органах виноградной лозы (ягода, семена, стебель). Полифенольный комплекс выделяли из семян винограда *Vitis vinifera* «Лидия», произрастающего в Воронежской области. Для удаления липидов подготовленное сырьё (высушенное и измельченное) помещали в аппарат Сокслета и экстрагировали трихлорметаном в течение 20 ч. Извлекали катехины 3-кратной экстракцией этанолом в соотношении 5:1

(этанол: растительное сырье). Экстракцию проводили в течение 2 часов при температуре 60°C.

Наиболее важным в качественном анализе веществ полифенольной структуры остаются методы тонкослойной хроматографии и УФ-спектрофотометрии. Метод ТСХ предпочтителен, когда необходимо сократить время проведения анализа. Для хроматографического определения использовались систему элюирования: амиловый спирт - уксусная кислота – вода (2:1:1). Для проявления хроматограмм применяли диазотированную сульфаниловую кислоту. Из семян винограда выделили вещество, которое по данным тонкослойной хроматографии можно идентифицировать как (+)-катехин.

Спектрофотометрическое определение содержания веществ проводилось при длине волны $\lambda = 268$ нм. Наличие максимума на спектре поглощения при данной длине волны позволяет отнести выделенное вещество из семян винограда к катехинам.

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ В СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ

В.И. Богдан¹, А.Г. Худошин², В.В. Лунин²

1 - Учреждение Российской академии наук Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

*2 - Химический факультет Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова
vibogdan@gmail.com*

Исследование химии процессов, протекающих при обработке суб- и сверхкритической водой (СКВ) лигноцеллюлозных материалов связана с проблемой эффективной и ресурсосберегающей переработки возобновляемого растительного сырья в базовые химические вещества. В части конверсии лигноцеллюлозы усилия исследователей направлены, главным образом, на проведение процесса их газификации в автоклавном периодическом режиме, порой с использованием крайне экологически неблагоприятных пиролизных методик, а также их превращением под действием минеральных кислот и щелочей. Сложность задачи исследования в непрерывном режиме превращения лигнина и целлюлозы в критических условиях в водной среде определяется всем комплексом физико-химических аспектов взаимодействия природных полимерных соединений со сверхкритической водой, одновременно являющейся экологически чистым растворителем, кислотно-основным катализатором и реагентом. Физико-химические свойства воды в значительной степени изменяются при переходе через критическую точку (КТ). При увеличении температуры природа реакций, протекающих в гидротермальных условиях, изменяется вблизи критической точки. Ионное произведение воды увеличивается на несколько порядков по сравнению с характеристиками воды в стандартных условиях, изменяются также коэффициент диффузии, кинетическая и динамическая вязкости, дипольный момент, плотность, водородное межмолекулярное взаимодействие, диэлектрическая проницаемость. Все это отражает химическую необычность воды в сверхкритическом состоянии. Эти основополагающие свойства используются в интенсификации различных превращений органического вещества: газификации, ожигения, гидролиза биомассы и в регулировании селективности этих процессов целенаправленным изменением свойств воды в суб- и сверхкритическом состоянии.

СВЧ-ДЕГИДРАТАЦИЯ ПЕНТОЗ В ФУРФУРОЛ В ГОМОГЕННЫХ УСЛОВИЯХ

В.С. Болтовский, О.В. Остроух

*Белорусский государственный технологический университет
ostrouxx@mail.ru*

Фурфурол и его многочисленные производные широко применяются в различных отраслях промышленности.

Он является практически единственным исходным мономером для крупнотоннажного промышленного органического синтеза, получаемым не из нефти, а из постоянно возобновляемого растительного сырья.

Реализуемые в настоящее время в промышленных условиях парофазные методы получения фурфурола гидролизом пентозансодержащего растительного сырья достаточно энергозатратны и сопровождаются потерями целевого продукта, обеспечивая выход фурфурола не более 60 % от теоретически возможного.

Одним из наиболее перспективных способов получения фурфурола является дегидратация пентоз в фурфурол в процессе обработки гемицеллюлозных гидролизатов. Гомогенные условия процесса позволяют избежать недостатков, характерных для парофазных способов его получения. Способ до настоящего времени не нашел практического применения в связи с невысоким выходом фурфурола, значительным расходом пара, осмолением оборудования в результате вторичных превращений фурфурола.

Использование энергии электромагнитного поля (ЭМП) сверхвысоких частот (СВЧ) позволяет осуществить практически безинерционный объемный нагрев и может являться одним из путей интенсификации и повышения эффективности процесса жидкофазной дегидратации пентоз в фурфурол. Процесс дегидратации пентоз в ЭМП СВЧ (СВЧ-дегидратация) осуществляется без применения технологического пара. Непродолжительное пребывание образующегося фурфурола в реакционной зоне предотвращает образование продуктов, приводящих к осмолению оборудования. Обеспечивается выход фурфурола не менее 80 % от теоретически возможного.

На основании результатов исследований разработаны устройство для СВЧ-дегидратации пентозосодержащих растворов и технология комплексной переработки древесины лиственных пород с получением фурфурола СВЧ-дегидратацией пентоз гемицеллюлозных гидролизатов и белоксодержащей кормовой добавки прямой биоконверсией целлолигнина.

РАСТЕНИЯ - КОНЦЕНТРАТОРЫ И НАКОПИТЕЛИ РЕДКОГО И РАССЕЯННОГО МИКРОЭЛЕМЕНТА РЕНИЯ

Л.В. Борисова, С.Б. Саввин

*ГЕОХИ РАН, Москва, Россия
borisova19@yandex.ru*

Биосорбция металлов биологическими субстратами (растительными материалами, водорослями и др.) представляет большой интерес для геохимических, экологических, технологических, аналитических, медицинских и др. целей. И может быть использована при поиске месторождений, извлечения ценных компонентов, очистки загрязненных территорий, оценки экологической безопасности, исследований влияния на живые организмы и др.

Рений является редким и рассеянным микроэлементом (кларк – $7 \cdot 10^{-8}$ %), самостоятельных минералов практически не имеет, и производится при переработке медно-молибденовых и урановых руд по зависимой, малоэффективной технологии. В то же время уникальные физико-химические свойства рения определяют его высокую

потребность в новейших областях современной техники, что требует поиска новых источников его сырья.

Моделирование процессов накопления (и извлечения) рения растениями (в присутствии радиоизотопа ^{186}Re) позволило установить, что рений интенсивно накапливается в зеленой массе растений, т.е. они являются мощными биоконцентраторами рения, содержание которого в них превышает кларк в тысячи и десятки тысяч раз. Установлена корреляция между содержанием рения в зеленой массе растений и наличием или отсутствием его минерализаций на исследуемой территории.

Для регистрации полей рениевых аномалий были разработаны тест-методы, пригодные для выполнения анализа в полевых условиях, основанные на редокс реакциях органических реагентов (диметилдитиооксамид и сульфонитразо Р), катализируемых рением с П.О. до 5 нг / г. Показано, что концентрации рения достигают аномально-высоких значений в рудных районах и на территориях обогатительных фабрик.

Таким образом, растения-концентраторы могут быть использованы в качестве биогеохимических индикаторов при поиске рениевых локализаций, а также в качестве нового, дополнительного сырьевого источника для извлечения рения.

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ЗЛАКОВ И БИОМАССЫ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ РАСТЕНИЙ

В.В. Будаева

*Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, г. Бийск, Россия
budaeva@ipcet.ru*

В XXI веке биомасса становится в один ряд с такими альтернативными источниками углерода, как уголь и природный газ [1]. Особую группу возобновляемого растительного сырья составляют так называемые «концентрированные» отходы сельхозпереработки (солома и плодовые оболочки злаковых культур) и биомасса быстрорастущих растений (энергетических культур). Обозначены три основных направления переработки этой группы сырья: 1 – получение энергии прямым сжиганием, 2 – выделение целлюлозы и лигнина с целью дальнейшей химической трансформации полимеров [2], 3 – химическое и биотехнологическое превращение сырья в спирты (этанол, бутанол и т.д.) [3] и мономеры для нефтехимического синтеза.

Данное сообщение посвящено последним двум направлениям: разработке физико-химических и технологических аспектов технологии ценных полупродуктов и биотоплив. Исследования физико-химических свойств целлюлозы, полученной несложными способами из предельно дешевого и доступного сырья, позволили рассматривать отходы злаков и мискантус российского происхождения в качестве перспективных видов целлюлозосодержащего сырья [4, 5]. В результате исследований ферментативного гидролиза (отечественный ферментный комплекс) преобразованного химическим и физическим способами сырья получены гидролизаты, содержащие редуцирующие вещества, для дальнейшего сбраживания в спирты с использованием отечественных штаммов. Установлено, что только при комплексном подходе возможно не только решение проблемы использования такого вида сырья, но и внедрение разработанных технологий в промышленности.

1. Варфаломеев С.Д. и др. Энергоносители из возобновляемого сырья. Химические аспекты//Вестник РАН, 2009, т. 79, № 7. С. 595-607.
2. Сакович Г.В. и др. Результаты комплексной переработки биомассы // Ползуновский вестник. 2008, № 3. С. 259-266.
3. Будаева В.В. и др. Исследование ферментативного гидролиза отходов переработки злаков//Ползуновский вестник. 2008, № 3. С. 322-327.

4. V.V. Budaeva et al. Obtaining technical cellulose from straw and cereals seed shells. //Journal of Mountain Agriculture in the Balkans. vol. 12. no. 5. 2009. P. 1027–1039.

5. Будаева В.В. и др. Переработка Мискантуса китайского//Ползуновский вестник, 2009, № 3. С. 328-335.

ПОЛИМЕРНЫЕ МАТРИЦЫ НА ОСНОВЕ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ЦЕЛЛЮЛОЗ – ЭФФЕКТИВНЫЙ БИОДЕГРАДИРУЕМЫЙ НОСИТЕЛЬ ЦИСПЛАТИНА

П.М. Бычковский¹, Д.А. Адамчик¹, С.А. Беляев¹, С.О. Соломевич¹, А.К. Хрипунов²,
Р.Ю. Смыслов², А.А. Ткаченко³

1 - Учреждение БГУ "НИИ физико-химических проблем", Минск, Беларусь

2 - Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

3 - Санкт-Петербургский государственный университет, Россия

bychkovsky@nut.by

Системы доставки лекарственных веществ на основе биodeградируемых полимерных материалов позволяют контролировать скорость высвобождения лекарственных веществ, осуществлять его доставку непосредственно к органу-мишени и тем самым существенно повышают длительность и эффективность терапевтического действия лекарственного вещества.

В работе исследована модификация хлопковой и бактериальной целлюлоз растворами оксида азота (IV) в хлороформе. С помощью химических и физико-химических методов анализа установлено влияние времени окисления и концентрации растворов оксида азота(IV) на химический состав и свойства модифицированных образцов.

С целью создания полимер-лекарственной формы цисплатина было проведено исследование иммобилизации цисплатина карбоксилсодержащими целлюлозами из водных растворов цитостатика в диапазоне исходных концентраций $1 \cdot 10^{-4} - 8 \cdot 10^{-3}$ моль/л в течение 24 часов при температуре (293 ± 1) К. Изучены закономерности сорбции цисплатина карбоксилсодержащими целлюлозами с различным содержанием карбоксильных групп. Показано, что взаимодействие цисплатина с карбоксилсодержащими целлюлозами происходит вследствие ионного обмена между молекулами цитостатика и карбоксильными группами полимерной матрицы.

Основным преимуществом полученной полимер-лекарственной формы цисплатина на основе биорассасывающихся окисленной хлопковой или окисленной бактериальной целлюлоз является возможность осуществления локальной химиотерапии, что обуславливает существенное снижение количества вводимого цитостатика, уменьшение токсической нагрузки на организм, а также достижение пролонгации действия иммобилизованного цисплатина по сравнению с нативным.

СИНТЕЗ ВОДОРАСТВОРИМЫХ СУЛЬФАТОВ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОЛУЧЕННОЙ ИЗ СОЛОМЫ ПШЕНИЦЫ, И ОЦЕНКА ИХ АНТИКОАГУЛЯНТНОЙ АКТИВНОСТИ

Н.Ю. Васильева¹, С.А. Кузнецова², Г.П. Скворцова², Н.Н. Дрозд³, Б.Н. Кузнецов²

1 - Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

2 - Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия

3 - Гематологический научный центр РАМН, Москва, Россия

inn@icst.ru

Препараты антикоагулянтного действия в настоящее время выделяют из тканей крупного рогатого скота или свиней, в результате чего, повышается риск загрязнения прионовыми патогенами. Поэтому актуальной задачей является разработка антикоагулянтов на основе полисахаридов растительного происхождения, в частности сульфатов целлюлозы.

Цель работы состояла в синтезе водорастворимых натриевых солей сульфата микрокристаллической целлюлозы, полученной из дешевого растительного сырья – соломы и оценке их антикоагулянтной активности *in vitro*.

Для сульфатирования использовали целлюлозу соломы пшеницы, которую подвергали предварительному частичному гидролизу и набуханию в пиридине. Сульфатирование целлюлозы проводили в гетерогенных условия в пиридине комплексом пиридина и хлорсульфоновой кислоты. Сульфатированную целлюлозу переводили в натриевую соль путем нейтрализации ее в 6 %-ным водным раствором гидроксида натрия. Найдено, что максимальная степень сульфатирования (1,8-2,0) достигается при набухании гидролизованной целлюлозы не менее 10-12 час, времени сульфатирования 1,5-2,0 час при температуре 80-85 °С. Все образцы с данной степенью сульфатирования растворимы в воде, содержат не менее 95 % мас. основного вещества. В ИК спектрах сульфатированной целлюлозы появляются новые полосы поглощения в области 1238-1258 см⁻¹ валентных колебаний S=O и –COSO₃ связей и в области 800-802 см⁻¹ колебаний OSO- групп.

Для оценки антикоагулянтной активности сульфатированной целлюлозы соломы пшеницы *in vitro* использовали лиофильно высушенную плазму крови человека. Антитромбиновая активность наиболее активного образца с количеством серы 12,3 % достигала 96±5,5 ЕД/мг. Вещества с такой аИа активностью могут претендовать на статус антикоагулянтного средства для лечения и профилактики тромбозов после токсикологических и клинических испытаний.

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИКО-ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭНТЕРОСОРБЕНТА ИЗ ЛУБА КОРЫ БЕРЕЗЫ

Е.В. Веприкова, С.А. Кузнецова

Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия
 intm@icct.ru

Внутренний слой коры берёзы – луб содержит значительное количество лигнина и был использован для получения энтеросорбента [1]. Проведено сопоставление химико-фармацевтических свойств сорбента из луба коры березы (СКБ) с промышленным энтеросорбентом “Полифепан” (АО “Саинтек”, С.-Петербург, Р№ 001047/03-2002), производимым из гидролизованного лигнина и с основными требованиями для фармацевтических субстанций, определяющими возможность их применения в области энтеросорбции [2].

Таблица 1. Химико-фармацевтические свойства сорбента СКБ

Показатели	Сорбент СКБ	Полифепан	Нормируемые значения
Растворимые в воде вещества, %	3,8 ± 0,3	4,2 ± 0,3	Не более 5,0
Сульфаты, %	0,02 ± 0,005	0,06 ± 0,004	Не более 0,1
Тяжелые металлы, %	0,0015 ± 0,0001	0,0014 ± 0,0001	Не более 0,002
Содержание Fe, %	0,04 ± 0,005	0,04 ± 0,004	Не более 0,05
pH водной вытяжки	6,4 ± 0,4	6,8 ± 0,5	±Δ, не более 2,0
Щелочность, %	0,9 ± 0,1	1,1 ± 0,1	Не нормируется
Вещества, растворимые в 0,1М HCl, %	2,5 ± 0,2	2,6 ± 0,2	Не нормируется
Сорбция метиленового синего, мг/г	58,9 ± 2,5	56,9 ± 1,5	Не менее 20,0
Сорбция альбумина, мг/г	59,1 ± 3,3	78,7 ± 6,5	Не нормируется
Сорбция билирубина, мкмоль/г	38,0 ± 1,4	13,8 ± 1,1	Не нормируется

Установлено, что по всем нормируемым показателям сорбент СКБ полностью соответствует требованиям для фармацевтических субстанций. По показателям содержания сульфатов и сорбции билирубина энтеросорбент из луба березовой коры превосходит образец сравнения. Содержание веществ, растворимых в 0,1 М соляной кислоте сопоставимо с полифепаном. Таким образом, сорбент из луба коры березы соответствует нормам для фармацевтических субстанций и по сорбционной активности для различных маркеров сопоставим с промышленным аналогом – энтеросорбентом “Полифепан”.

Список литературы

1. Патент РФ 2311954. Энтеросорбент и способ его получения. Кузнецова С.А., Шипко М.Л., Кузнецов Б.Н., Веприкова Е.В., Лезова А.А. БИ № 34 . 2007.
2. Государственная Фармакопея СССР. вып.2 . 11-е изд., М., 1990. 679 с.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ИСХОДНОЙ ОКОРКИ БЕРЕЗЫ НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Е.В. Веприкова, С.А. Кузнецова, Г.П. Скворцова
Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия
 imt@icct.ru

В ИХХТ СО РАН разработан эффективный энтеросорбент из луба березовой коры [1]. Поскольку содержание бересты и луба в окорке может меняться в широком диапазоне, целью данной работы являлось изучение состава исходной окорки березы на сорбционные свойства. Образцы сорбентов получали обработкой модельной смеси, состоящей из смеси бересты и луба, измельченных до фракции менее 0,5 мм, 2 % раствором NaOH при температуре 60 °С, продолжительности 1 ч и гидромодуле 5 при перемешивании с последующей нейтрализацией 0,1 М уксусной кислотой и промывкой водой. Для тестирования сорбентов использовали водные растворы метиленового синего МС (0,15 %), витамина В₁₂ (0,01 %) и желатина (0,6 % в 0,9 % растворе NaCl), имитирующие различные классы токсинов и рекомендованные в качестве маркеров для оценки свойств энтеросорбентов [2].

Таблица 1. Свойства сорбентов из окорки березы

Содержание бересты, %	Сорбция МС, мг/г	Сорбция витамина В ₁₂ , мг/г	Сорбция желатина, мг/г
0	57,1 ± 1,7	2,1 ± 0,11	38,4 ± 1,3
5	56,7 ± 1,5	2,1 ± 0,10	38,4 ± 1,3
19	53,9 ± 1,3	1,9 ± 0,08	38,3 ± 1,3
26	52,8 ± 1,3	1,8 ± 0,07	38,3 ± 1,2
58	49,9 ± 1,1	1,4 ± 0,07	38,1 ± 1,1
100	47,9 ± 1,1	1,1 ± 0,04	37,9 ± 1,1

При изменении содержания бересты в исходном сырье от 0 до 100 % наблюдается незначительное снижение сорбции всех маркеров: МС с 57,1 до 47,9 мг/г, витамина В₁₂ от 2,1 до 1,1 мг/г и желатина от 38,4 до 37,9 %. Следует отметить, что небольшая сорбция витамина В₁₂ не является недостатком при использовании сорбентов в медицине, поскольку исключается возможность возникновения дефицита витамина в процессе терапии данным сорбентом.

Содержание водорастворимых продуктов в образцах сорбентов независимо от количества бересты составляет 3,8 ± 0,2 %, что удовлетворяет норме для энтеросорбентов (не более 5,0 %).

Таким образом, из коры березы с различным содержанием бересты возможно получать сорбенты, которые по сорбции метиленового синего, витамина В₁₂ и желатина не уступают сорбенту из луба коры березы. Следовательно, отходы коры березы являются перспективным сырьем для получения энтеросорбентов.

1. Государственная Фармакопея СССР. вып.2 . 11-е изд., М., 1990. 679 с.
2. Патент РФ 2311954. Энтеросорбент и способ его получения. Кузнецова С.А., Щипко М.Л., Кузнецов Б.Н., Веприкова Е.В., Лезова А.А. БИ № 34 . 2007.

АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ ТОПЛИВА ИЗ НЕТРАДИЦИОННЫХ ИСТОЧНИКОВ СЫРЬЯ

В.А. Винокуров

РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, Москва, Россия
vinok_ac@mail.ru

Промышленная биотехнология, несмотря на большое внимание со стороны исследователей, в последние годы десятилетия так и не нашла достойного места в отечественной нефтегазовой отрасли. Исключение составляют биополимеры микробного и растительного происхождения на основе ксантана и гуаровой смолы, в больших объемах потребляемые в процессах бурения и гидроразрыва пласта. Исследования, проводимые в лаборатории биотехнологии для нефтяной и газовой промышленности РГУ нефти и газа, направлены на поиск новых источников возобновляемого сырья для получения альтернативных топлив.

Для переработки наиболее дешёвого и доступного растительного сырья – отходов древесины – предложено использование базидиальных ксилотрофных грибов родов *Agrocybe* и *Lentinus*, накапливающих до 40-50% липидов (на сухую массу).

Переэтерификация триглицеридов карбоновых кислот, основного компонента липидов, проводилась в сверхкритических условиях (300°C и давлениях более 20 МПа), обеспечив конверсию 95 – 97% в течение 5-10 минут без использования катализатора.

Второй компонент для переэтерификации – этанол, может быть получен путем использования эффективных иммобилизованных ферментов и в условиях непрерывного процесса. Иммобилизация ферментов проводилась с использованием композиций растительных и микробных биополимеров (Ритизан), обеспечивающих высокую механическую прочность и эластичность гранул.

Биоэтанол можно рассматривать не только в качестве самостоятельного компонента моторных топлив, но и в качестве полупродукта для синтеза ценных углеводов.

В РГУ нефти и газа совместно с ИОХ РАН разработан каталитический процесс превращения водных растворов этанола в углеводороды C₃ – C₁₀. В качестве катализаторов использовались высококремнистые цеолиты.

Экспериментально показано, что древесина может рассматриваться в качестве перспективного сырья для получения всего спектра моторных топлив, использующихся в двигателях внутреннего сгорания.

ЦЕЛЛЮЛОЗА ИЗ НЕДРЕВЕСНОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ - ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ

А.В. Вураско, Б.Н. Дрикер, А.Р. Минакова, Э.В. Мертин, К.Н. Чистякова
Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург, Россия
vurasko2010@yandex.ru

Органосольвентные способы делигнификации открывают новые возможности в получении волокнистых материалов с высокими потребительскими свойствами. В частности, из недровесного растительного сырья окислительно-органосольвентным способом получены следующие виды технической целлюлозы.

Свойства целлюлозы, полученной окислительно-органосольвентным способом

Показатели	Техническая целлюлоза					
	отходы переработки риса				сульфитная	хлопковая
	солома		шелуха			
Степень помола, ⁰ ШР	18	60	8	49	18	-
Адсорбционная способность, мг/г	63,8	72,3	48,0	95,0	20,9	42,0
Сорбционная способность по йоду, %	37,9	86,4	64,2	77,7	41,5	45,0
Массовая доля α-целлюлозы, %	83,5		79,3		90,0	98,0
Набухание в растворе NaOH (17,5 %), %	550		700		550	500
Водоудержание, %	220	300	200	500	220	250
Капиллярная впитываемость воды, мм	-	25	-	27	-	-
Средняя степень полимеризации	700		400		700	1200
Белизна, %	89,6		90,0		85,0	-
Содержание лигнина, %	2,5		3,0		3,4	-

Отсутствие при получении технической целлюлозы соединений серы и хлора, высокие показатели физико-химических свойств позволяют рассматривать ее как перспективное сырье для фармацевтической, парфюмерной и медицинской промышленности. Высокие показатели набухания и водоудержания дают возможность использовать ее как замену хлопковой, беленой сульфитной, вязкой целлюлозы при производстве изделий медицинского назначения (впитывающая основа для пеленок, подгузников) и как основу биологически активных добавок направленного действия, сорбентов широкого спектра, основу-носитель для лекарственных препаратов пролонгированного действия. Средняя

степень полимеризации, массовая доля α-целлюлозы позволяют рассматривать ее как

перспективное сырье для получения карбоксиметилцеллюлозы (загустители, наполнители в пищевой и фармацевтической промышленности).

РЕСУРСО- И ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ НЕДРЕВЕСНОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

А.В. Вураско, Б.Н. Дрикер, А.Р. Минакова, Э.М. Мертин
Уральский государственный лесотехнический университет
vurasko2010@yandex.ru

Проблема переработки отходов сельского хозяйства стоит для тех территорий (Китай, Индия, страны СНГ, ряд российских регионов), где воспроизводство крупяных и хлебных злаков является основной отраслью, на которой строится их благосостояние. Для переработки недревесного растительного сырья, в частности отходов сельскохозяйственных культур с целью получения технической целлюлозы используют традиционные способы делигнификации. Процесс проводится при температуре 150...160 °С под давлением в присутствии серосодержащих соединений, а для достижения необходимой степени белизны применяются соединения хлора. Выход технической целлюлозы не превышает 40...50 %. Недревесное растительное сырье отличается повышенным содержанием минеральных компонентов (SiO₂), переходящих в процессе варки в раствор в виде малорастворимых силикатов, что также приводит к дополнительному снижению выхода, качества продукта и усложнению регенерации отработанных варочных растворов. Способ MİLOX (Финляндия) с использованием органических кислот также имеет ряд недостатков: высокая концентрация кислот в варочной композиции (муравьиная или уксусная кислота 83...85 %); многоступенчатость процесса; высокая температура (100...120 °С) и продолжительность варки (45...180 мин). По этим причинам в данной работе для переработки отходов сельскохозяйственных культур использован окислительно-органосольвентный способ делигнификации. Варки, предварительно обескремненного сырья проводят композицией, содержащей пероксиуксусную, уксусную кислоты и пероксид водорода в оптимальных соотношениях. Температура процесса 80...90 °С, продолжительность – 60...90 мин. Выход технической целлюлозы 75...80 % от абсолютно-сухого обескремненного сырья, массовая доля лигнина 2...3 % от абсолютно-сухого обескремненного сырья, белизна 88...92 %.

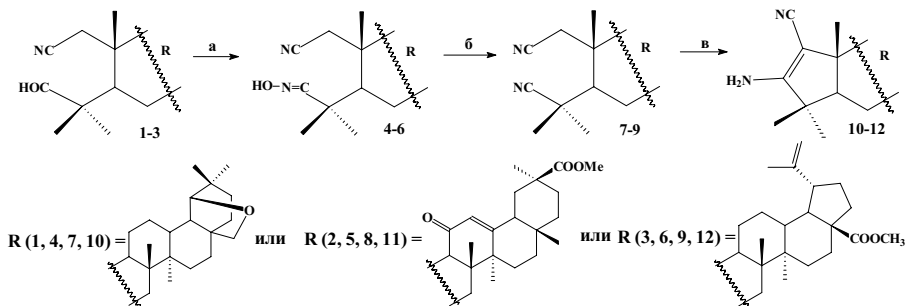
Данный способ позволяет получить техническую целлюлозу также из шелухи и плодовых оболочек крупяных и злаковых культур, в то время как при традиционных способах делигнификации это невозможно в силу значительной деструкции углеводных компонентов растительного сырья.

Полученная по предложенному способу техническая целлюлоза по своим физико-химическим и физико-механическим свойствам может быть использована в целлюлозно-бумажной, фармацевтической, парфюмерной и медицинской промышленности.

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ 2,3-СЕКОТРИТЕРПЕНОВЫХ 1,4-ДИЦИАНОПРОИЗВОДНЫХ

Н.В. Галайко, И.А. Толмачева, В.В. Гришко
Институт технической химии УрО РАН, Россия, г. Пермь
lady-n@mail.ru

Известно, что 2-циано-1-еновый фрагмент играет важную роль в проявлении биологической активности полусинтетических тритерпеновых производных [1]. Цеанотовая кислота и ее структурные аналоги с пятичленным циклом А характеризуются выраженным цитотоксическим действием [2]. Ранее нами показана возможность синтеза на основе аллобетулона, метиловых эфиров глицирретовой и бетулоновой кислот соответствующих α-гидроксиоксимов, последующая фрагментация которых по Бекману приводит к образованию 2,3-секотритерпеновых альдегидонитрилов 1-3.



реагенты и условия: а) NH_2OH HCl / $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ / $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$; б) $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ / CH_3COONa ; в) $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ / $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OK}$.

В результате внутримолекулярной циклизации по Торпу 2,3-секотритерпеновых динитрилов 7-9, полученных из альдоксимов 4-6, синтезированы олеанановые и лупановые производные с фрагментом енамина и цианогруппой в пятичленном цикле А, перспективные в качестве новых биологически активных агентов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов» и гранта РФФИ № 08-03-00265а.

Список литературы

1. T. Honda, B.A.V. Rounds, G.W. Gribble, N. Suh, Y.Wang, M.B. Sporn // *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 1998. № 8. P. 2711.
2. S. Suksamrarn, P. Panseeta, S. Kunchanawatta, T. Distaporn, S. Ruktasing, A. Suksamrarn // *Chem. Pharm. Bull.*, 2006. № 54. P. 535.

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ 2,3-СЕКОТРИТЕРПЕНОВЫЕ ГИДРАЗОНЫ

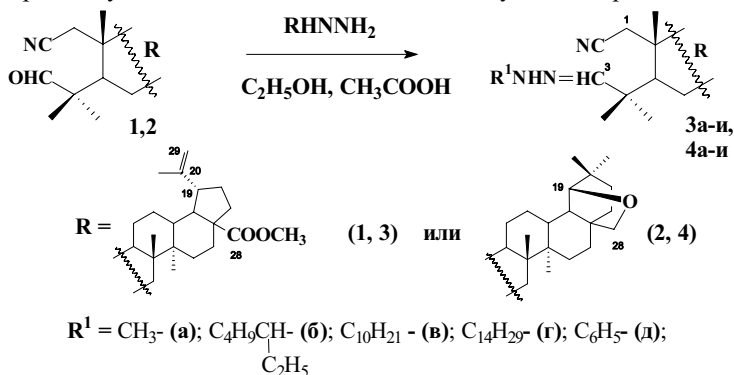
Н.В. Галайко¹, И.А. Толмачева¹, В.В. Гришко¹, Л.В. Волкова², Е.Н. Перевозчикова², С.А. Пестерева²

1 - Институт технической химии УрО РАН, Россия, г. Пермь

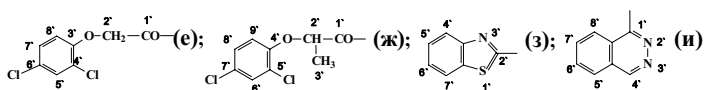
2 - Филиал ФГУП «НПО «Микроген» МЗ РФ «Пермское НПО «Биомед»

lady-n@mail.ru

С учетом данных об анти-ангиогенной и противовирусной активности гидразонов и гидразидов бегулоновой кислоты [1,2], на основе 2,3-секотритерпеновых альдегидонитрилов лупанового и олеананового типа получены гидразоны 3а-и, 4а-и.



$\text{R}^1 = \text{CH}_3\text{-}$ (а); $\text{C}_4\text{H}_9\text{CH-}$ (б); $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{-}$ (в); $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{-}$ (г); $\text{C}_6\text{H}_5\text{-}$ (д);



Установлено, что ацетилгидразон 4а проявляет высокую профилактическую активность 0,00016 мкг/мл в отношении ВВС и в концентрации 0,21 мкг/мл эффективно ингибирует репродукцию ВВС в первично инфицированных клетках. При исследовании антимикробных свойств синтезированных соединений установлено, что в дозе 7,8 мкг/мл: гидразон 4а обладает бактерицидным действием в отношении *Streptococcus pneumoniae*, 3б – подавляет рост *Staphylococcus epidermidis*.

Работа поддержана грантом РФФИ № 09-03-00642а и Целевой программой междисциплинарных проектов, выполняемых в содружестве учеными УрО и СО РАН.

Список литературы

1. О.Б. Флехтер, Е.Н. Бореко, Л.Р. Нигматуллина, Н.И. Павлова, С.Н. Николаева, О.В. Савинова, В.Ф. Еремин, Л.А. Балгина, Ф.З. Галин, Г.А. Толстикова // Биоорганическая химия, 2003. Т. 29, №3. С. 326.
2. R. Mukherjee, M. Jaggi, P. Rajendran, M.J.A. Siddiqui, S.K. Srivastava, A. Vardhan, A. Burman // Bioorg. Med. Chem. Lett., 2004. № 14. P. 2184.

МОРСКИЕ БИОРЕСУРСЫ – ПЕРСПЕКТИВНАЯ СЫРЬЕВАЯ БАЗА БИОТОПЛИВНОЙ ИНДУСТРИИ

В.А. Галынкин¹, А.Х. Еникеев², А.В. Гарабаджи³, Е.И. Помешалкин³, И.А. Наумов³,
Г.В. Козлов³

1 - ОАО Гипрорыбфлот, г. Санкт-Петербург, Россия

2 - ЗАО НИИ Росбио, Санкт-Петербург, Россия

3 - Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), г.

Санкт-Петербург, Россия

gar-54@mail.ru

Производство биотоплива из продукции растениеводства (в том числе и при использовании технических культур) наряду с положительными моментами – экологичность, поддержка сельского хозяйства, экономия ископаемых ресурсов имеет и весьма серьезные отрицательные стороны – сезонность производства сырья, рост цен на продовольствие, истощение почв и неконтролируемое использование агрохимикатов. является одной из причин роста цен на продовольствие.

Перспективным направлением, позволяющим устранить эти негативные моменты является использование морских биоресурсов в первую очередь штормовых выбросов водорослей и липидов из сорных пород рыб.

Содержание углеводов у ламинариевых и фукусовых достигает 73-74%, в т.ч. целлюлозы до 20%. Продуктивность ламинарии по сухой массе составляет 24,1 кг/м² в год, таким образом, плантации этих водорослей в Баренцевом море ориентировочно могут давать 18 млн. литров биотоплива. Общая продуктивность мирового океана по пелагическим и мезапелагическим рыбам составляет 34 млн. тонн в год, что соответствует 8,5 млн. тонн в год биодизеля.

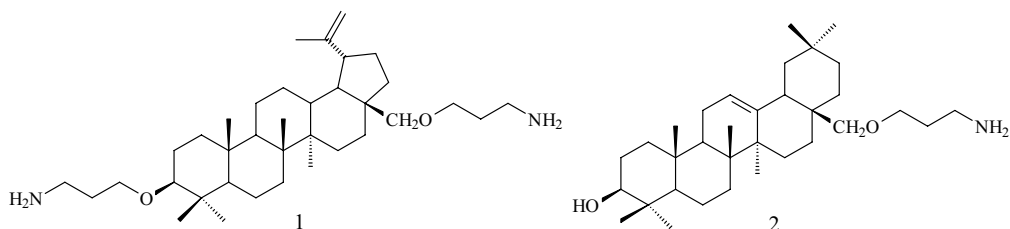
В докладе рассматриваются проблемы каскадного ферментативного гидролиза полисахаридов водорослевого сырья и перспективные микроаппараты для создания компактных установок получения и очистки биодизеля.

В работе обосновывается перспективность использования липидов сорных пород рыб в качестве сырья для производства биодизеля непосредственно на промысловых судах и в удаленных районах Крайнего Севера.

ЦИТОТОКСИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ АМИНОПРОПИЛОКСИПРОИЗВОДНЫХ БЕТУЛИНА И ЭРИТРОДИОЛА

Г.В. Гиниятуллина¹, О.Б. Казакова¹, Г.А. Толстикова¹, Г.Н. Апрышко²
1 - УРАН Институт органической химии УНЦ РАН, Россия, Уфа
2 - Российский онкологический научный центр имени Н.Н. Блохина, Россия, Москва
ggv82@rambler.ru

В результате цианэтилирования тритерпеновых спиртов бетулина и эритродиола с последующим восстановлением нитрильных групп каталитическим гидрогенолизом синтезированы 3 β ,28-ди-*O*-[3-(аминопропилокси)]-лупа-20(29)-ен 1 и 3 β -*O*-гидрокси-28-*O*-[3-(аминопропилокси)]-олеан-12-ен 2. Противоопухолевая активность *in vitro* (цитотоксичность) соединений 1, 2 изучена в National Cancer Institute (США) на клетках 60 линий 9 различных опухолей человека. Установлено, что соединение 1 проявило противоопухолевую активность *in vitro* по отношению к одной линии клеток рака толстой кишки (HT29), ингибируя их рост до 13.99 % от контроля и к двум линиям лейкозных клеток, а именно ингибировало рост клеток К-562 до 0.87 % от контроля и индуцировало гибель 35.45 % клеток SR. К соединению 2 были чувствительны две линии клеток рака толстой кишки (HCT-116 и HT29), одна линия клеток рака молочной железы (MCF7), четыре линии клеток лейкозов (CCRF-CEM, HL-60(TB), K-562, SR), одна линия клеток меланомы (LOX IMVI). По результатам углубленного изучения противоопухолевой активности *in vitro* на 60 клеточных линиях опухолей человека в пяти различных концентрациях соединение 2 можно классифицировать как обладающее значимой цитотоксической активностью по отношению к широкому спектру опухолевых клеток человека и рекомендовать его для изучения противоопухолевой активности *in vivo*. Таким образом, в результате модификации тритерпеноидов выявлен новый фармакофорный фрагмент - аминопропилоксигруппа, обеспечивающий в структуре бетулина и эритродиола цитотоксичность по отношению к раковым клеткам.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 08-03-00868). Авторы благодарят NCI за скрининг соединений 1, 2.

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ЧАГИ

Н.В. Грачева, А.Б. Голованчиков
Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия
gracheva.tasha@yandex.ru

В настоящее время наблюдается всплеск интереса к березовому грибу чага, как объекту для разработки лечебных и лечебно-профилактических препаратов. В связи с тем, что традиционные технологии переработки чаги характеризуются значительной длительностью и относительно невысоким выходом, а возобновление сырья в природных условиях происходит достаточно медленно, существует необходимость в поиске новых

технологий, позволяющих рационально использовать сырье и повысить в целом эффективность переработки чаги.

Целью исследования является разработка способа переработки жома чаги, полученного после экстрагирования сырья чаги методом реперколяции (производство препарата «Бефунгин»).

Полученный после экстракции жом чаги экстрагировали в электрическом поле постоянного тока при соотношении жом: экстрагент, равном 1: (2-6), при напряжении от 4 до 32В при температуре 25, 40, 55°С. В качестве экстрагента использовали дистиллированную воду, и дистиллированную воду, подкисленную лимонной кислотой до рН 4-5. Полученные экстракты анализировали на содержание экстрактивных веществ, полифенолоксикарбонового комплекса (ПФК), и на общее содержание полифенолов.

На основании полученных результатов было установлено, что при экстрагировании жома чаги предпочтительнее использовать в качестве экстрагента дистиллированную воду, подкисленную лимонной кислотой. При этом в экстракте увеличивается содержание сухих веществ, общее содержание полифенолов и ПФК на 7-24%. Кроме того, сокращается время обработки, и процесс экстракции ведут при меньшем напряжении, что является экономически выгодным. Определен оптимальный температурный режим экстрагирования - 40-55°С, позволяющий извлекать большее количество биологически активных веществ. В ходе исследования было выявлено, что наиболее эффективно процесс экстракции вести в две ступени. При этом соотношение жом: экстрагент может быть минимальным - 1:2, а выход экстрактивных веществ не снижается. Продолжительность экстрагирования на каждой ступени составляет 40-80 минут при напряжении, равном 4-8В. При переработке чаги согласно предложенному способу эффективность возрастает до 86-92%. Полученный экстракт может быть использован для приготовления спиртовой настойки чаги.

БИСКУМАРИНЫ В СИНТЕЗЕ ПОТЕНЦИАЛЬНО БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

О.А. Григорьева, А.Г. Платонова, О.В. Федотова

Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, Институт химии, г. Саратов, Россия
grigoryevaod@mail.ru

Производные кумарина широко распространены в растительном мире. Они найдены у представителей 34 семейств. Наиболее часто встречаются в семействах *Apiaceae*, *Rutaceae*, *Fabaceae*, *Niprocistanaceae*, *Solanaceae*. Многие природные кумарины являются биологически активными веществами и оказывают разнообразное действие на организм. Дикумарол известен как антикоагулянт и используется для лечения и профилактики тромбозов. На его основе получены препараты с высокими антикоагулянтными свойствами. За последние годы проявился интерес к противоопухолевому действию кумаринов, вероятно, связанному с антиоксидантной активностью.

В связи с вышесказанным представлялось исследование свойств замещенных бискумаринов. Нами впервые проведены реакции 3,3'-(фенил)- (1), 3,3'-((3-нитрофенил)- (2), 3,3'-((4-хлорфенил)- (3), 3,3'-((4-(диметиламино)фенил)метил)бис(4-гидрокси-2Н-хромен-2-онов) (4) с гидразином. Установлено, что в случае бискумаринов 1 и 2 имеет место образование 3,3'-(фенилметил)- (5) и 3,3'-((3-нитрофенил)метил)бис(4-гидразинил-2Н-хромен-2-онов) (6). Особенностью поведения бискумарина 3 является выделение гидразона 7. Отсутствие в ЯМР ¹Н спектре соединения 7 сигнала гидроксильной группы при С₄ гетерофрагмента предполагает его существование в кетонной форме в виде 3-((4-хлорфенил)(4-гидразинил-2-оксо-2Н-хромен-3-ил)метил)хромен-2,4-диона. Продукты 5 и 6 выделены нами в виде енаминов, что

подтверждается наличием в ЯМР¹H спектре синглета протона при третичном атоме углерода в области 3.65 м. д. и, соответственно. При проведении реакции гидразинирования с диметиламинозамещенным аналогом 4 отмечено дезарилрование и возникновение 3,3'-метиленис(4-гидразинил-2Н-хромен-2-она) (8), с выходом 38 %. Для подтверждения строения соединения 8 осуществлен встречный синтез. Конденсацией 4-гидроксикумарина с формальдегидом был получен дикумарол (9), который далее взаимодействием с гидразином превращен в диенамин 8.

КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ И СОЕДИНЕНИЙ КАЛИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ЩЕЛОЧНОЙ КАЛИЙНОЙ ВАРКИ

К.С. Давляшин, Г.А. Пазухина
СПбГЛТА им. С.М. Кирова, Санкт-Петербург, Россия
Gay_Lussac@mail.ru

Необходимость бережного отношения к природным ресурсам и всё возрастающие требования к охране окружающей среды от промышленных загрязнений требуют новых подходов к технологии целлюлозы. В связи с этим несомненный интерес представляет варка древесины в растворах гидроксида калия.

Соединения калия широко востребованы в различных отраслях промышленности, но основным их потребителем остаётся сельское хозяйство. На 1 га посевной площади в качестве минерального удобрения расходуется от 40 до 200 кг. Применение соединений калия для производства целлюлозы может быть вполне оправданно, если отработанные после варки щелока в том или ином виде возвратит сельскому хозяйству.

В настоящее время признано, что в образовании гумусовых веществ участвуют все компоненты растительной ткани, как устойчивые к микробному воздействию (лигнин, дубильные вещества), так и легко разлагаемые (углеводы, белки). Деструкция лигнина различными химическими способами и его обогащение в процессе деструкции жизненно важными для растений элементами в усвояемой для них форме повышает его эффективность как удобрения.

Разрабатываемый способ калийной варки позволит применять соединения калия в трёх последовательных технологиях (производство целлюлозы – производство органоминеральных удобрений – сельское хозяйство), комплексно и продуктивно использовать древесину, существенно сократить капитальные затраты на строительство целлюлозных заводов в виду отсутствия отдела регенерации химикатов, что резко снизит выбросы CO₂ в атмосферу, исключит образование меркаптанов, улучшит экологическую обстановку в зоне действия целлюлозного завода.

В разрабатываемой технологии перешедшие в варочный раствор органические вещества древесины не используются в качестве источника тепловой энергии. Для уменьшения расхода тепла конечная температура калийной варки понижена до 130-140°C при общей продолжительности 3...5 часов за счёт ряда ускоряющих делигнификацию добавок и, в том числе технологических мероприятий. Выход жесткой целлюлозы из древесины сосны обыкновенной составляет около 60,2 %, целлюлозы средней жёсткости – 57,0%; мягкой – 54,3%. Получены эффективные органоминеральные удобрения на основе торфа и отработанных щелоков.

Исследования проводятся при финансовой поддержке в виде гранта Правительства Санкт-Петербурга

ПОЛУЧЕНИЕ КАТИОНООБМЕННЫХ СОРБЕНТОВ ИЗ ДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ

И.П. Дейнеко, А.С. Хакало, И.В. Дейнеко, И.С. Круглова
Санкт-Петербургская государственная лесотехническая академия
ipdeineko@mail.ru

Перспективным направлением химической переработки лигноцеллюлозных материалов, в том числе и древесины, является производство сорбентов с ионообменными свойствами. Нами изучена возможность получения катионитов обработкой древесных опилок разбавленными растворами серной кислоты. Для этого на начальной стадии процесса субстрат пропитывали водным раствором кислоты. Затем воду отгоняли, и реакционную смесь выдерживали при повышенной температуре. По окончании процесса и охлаждения реакционной смеси полученный сорбент последовательно промывали 2-пропанолом, водой, 1 н NaOH, водой, 1 н HCl и водой до нейтральной реакции. Полученный катионит высушивали, определяли выход и обменную емкость. Приведенные в таблице результаты экспериментов свидетельствуют о возможности получения полифункциональных катионитов из древесины при сравнительно невысоком расходе серной кислоты.

Таблица. Влияние условий обработки на выход и свойства катионитов

Условия процесса			Выход катионита, %	Обменная емкость, ммоль/г	
Концентрация H ₂ SO ₄ , %	Расход H ₂ SO ₄ , %	T, °C		сильнокислые группы	слабокислые группы
95	1093	133	61,9	1,0	3,6
39	338	98	50,2	0,32	4,0
		125	52,4	0,83	5,3
		151	58,5	1,1	5,8
31	248	98	51,3	0,54	2,4
		125	58,7	1,2	3,9
		174	72,8	1,1	2,6
20	140	98	50,0	0,27	2,3
		125	57,7	1,1	3,6
		174	64,0	0,74	3,5
1,0	6,0	139	59,1	0,10	1,7
		169	46,3	0,07	1,2

НАНОДИСПЕРСНЫЕ Pt, Pd И Au КАТАЛИЗАТОРЫ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ САХАРОВ

И.В. Делидович, О.П. Таран, Л.Г. Матвиенко, А.Н. Симонов, Б.Л. Мороз, П.А. Пыряев,
И.Л. Симакова, А.Н. Холодович, В.И. Бухтияров, В.Н. Пармон
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
DIV@catalysis.ru

Каталитическое окисление углеводов представляет большой практический интерес, поскольку они являются основным источником возобновляемого сырья для химического производства. Продукты окисления сахаров, полиоксикислоты, широко востребованы в фармацевтической, парфюмерной, пищевой промышленности и пр.

Цель данной работы заключалась в выявлении взаимосвязей между каталитическими свойствами монометаллических Pt, Pd и Au катализаторов в реакциях окисления сахаров, отличающихся строением углеродного скелета и положением функциональных групп (глюкоза, сорбоза, лактоза), и такими характеристиками катализаторов, как химическая природа металла, его окислительное состояние и размер его наночастиц.

Общие закономерности обнаружены при окислении субстратов с альдегидной группой (глюкоза (моносахарид), лактоза (дисахарид)): и в том, и в другом случае каталитическая активность возрастает в ряду $Pt < Pd < Au$ при селективности до 97%. Удельная каталитическая активность катализаторов Pt/C не зависит от размера частиц металла в диапазоне значений $\langle d_p \rangle = 1-5$ нм. Найдено, что при проведении реакции в кинетическом режиме катализаторы Pd/C, содержащие мелкодисперсные частицы металла ($\langle d_{Pd} \rangle = 3$ нм), дезактивируются быстрее, чем катализаторы с крупными частицами Pd ($\langle d_{Pd} \rangle = 6$ нм). В диффузионном режиме Pd катализаторы работают более стабильно. С применением РФЭС исследована зависимость активности и стабильности катализаторов от окислительного состояния нанесенных металлов.

В случае сорбозы, которая является кетозой, каталитическая активность Pt катализаторов превышает активность Pd и Au, и селективность синтеза 2-кето-гулоновой кислоты составляет 20%. На основе ВЭЖХ-МС анализа реакционной смеси предложена схема реакций, протекающих в ходе каталитического окисления сорбозы.

Исследования проводились при поддержке грантов РФФИ №№08-03-00823, 08-03-91758, 09-03-12272 и ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 г.г."

ГИДРОТРОПНАЯ ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ МИСКАНТУСА КИТАЙСКОГО

М.Н. Денисова¹, Р.Ю. Митрофанов²
1 - БТИ АлтГТУ им. И.И. Ползунова, Бийск, Россия
2 - ИПХЭТ СО РАН, Бийск, Россия
aniram-1988@mail.ru

История изготовления целлюлозы насчитывает не одно столетие. К настоящему времени разработано множество способов выработки целлюлозы из самого разного сырья. Наиболее удачные способы внедрены в производство. С развитием отрасли эти способы совершенствуются, но их по-прежнему можно разделить на 3 класса: кислотные, щелочные и нейтральные. Существенным недостатком первых двух является их неселективность при делигнификации, так как наряду с извлечением лигнина из растительного материала протекают и реакции деструкции целлюлозной цепи. Нейтральные способы лишены отмеченного недостатка, но ко времени их открытия уровень развития техники не позволил внедрить их в производство.

Наиболее удобным из нейтральных способов является гидротропная делигнификация (ГД) сырья. Этот способ не сопряжен с использованием ЛВЖ, а кроме того дает возможность

получать лигнин практически без изменения природной структуры. ГД позволяет не только получить целлюлозу с приемлемыми качеством и выходом, но и проводить регенерацию варочного раствора до 90% без больших капитальных затрат.

В работе использовали перспективный для получения целлюлозы вид растительного сырья – Мискантус китайский. В качестве варочного раствора применяли 30% раствор бензоата натрия. Делигнификацию проводили в автоклаве (3 ч) при температуре 155-165°C и модуле варки 1:15. По окончании процесса массу охлаждали до 50-60°C и отжимали на прессе с последующей однократной промывкой 30% раствором бензоата натрия с температурой 50-60°C (для предотвращения осаждения лигнина на поверхности волокна) и водой.

Полученную техническую целлюлозу сушили при температуре 100-110°C до постоянной массы. Выход составил 52% (а.с.с.). Основные качественные показатели: альфа-целлюлоза – 89%, степень полимеризации – 1035 ед. (по ГОСТу 9105-74), влажность – 5%, зольность – 2,1%, содержание остаточного лигнина – 10,5 %.

При разбавлении варочного раствора водой был выделен лигнин с выходом 32%. ИК-спектр полученного образца соответствует спектрам недревесных лигнинов.

Таким образом, ГД Мискантуса позволяет получить не только целлюлозу с выходом, близким к количественному, но и выделить нативный лигнин. Работы по ГД Мискантуса в литературе не описаны.

SE-СОДЕРЖАЩИЕ РАСТЕНИЯ КАК КОРМОВЫЕ ДОБАВКИ ДЛЯ ВОСПОЛНЕНИЯ ДЕФИЦИТА СЕЛЕНА В ОРГАНИЗМЕ ЖИВОТНЫХ

А.З. Джуманазарова, Б.А. Ашымбаева, Т. Чунгулова, К. Эрназаров

*Инновационный центр фитотехнологий НАН КР, Кыргызстан, г.Бишкек
dzhumanazarova@gmail.com*

Известно, что селен является эссенциальным микроэлементом для человека и животных, который участвует в метаболических, биофизических и энергетических реакциях организма, обеспечивающих жизнеспособность и функции клеток, тканей, органов и организма в целом. Дефицит селена вызывает ряд эндемических заболеваний у человека и животных, при которых необходимо искусственно восполнять дефицит селена.

Искусственное снабжение организма селеном при его алиментарном дефиците может осуществляться в форме селенита или селената натрия. В естественных условиях Se поступает в организм человека и животных, главным образом, в виде селеносодержащих аминокислот – селенометионина (Se-Met) и селеноцистеина (Se-Cys). Как органический, так и неорганический селен легко всасываются в желудочно-кишечном тракте, однако их судьба в организме оказывается существенно, различной. Это связано, очевидно, с тем, что Se находится в различной степени окисления в указанных соединениях, а именно, в селените и селенате, ⁺⁴ и ⁺⁶, соответственно, а в своих элементоорганических соединениях селен 2-х валентен и связь селен-углерод малополярна. Предполагается, что со способностью Se-Met депонироваться в тканевых белках, образуя мало лабильный пул, связана, по всей видимости, гораздо меньшая его токсичность в сравнении с селенитом и селенатом при пероральном поступлении. У растений важнейшей химической формой селена является селенометионин Se-Met, который, как мы полагаем, может поступать в организм непосредственно из растений, содержащих селен, при использовании их как кормовые добавки.

В связи с этим, нами было определено содержание селена в некоторых растениях Кыргызстана, произрастающих в Чуйской долине и Иссык-Кульской котловине с целью использования их как добавки к кормам животных для профилактики и лечения болезней, вызываемых дефицитом селена. Получены следующие данные (мг/кг): листья барбариса (0,017), листья рябины (0,019), листья калины (0,017), околоплодник грецкого ореха (0,032), хвоя сосны (0,08), полынь, горькая (0,026-0,027), полынь, венчий (0,028-0,09)

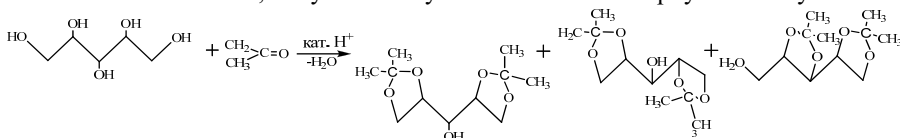
полынь, сантолистый (0,027-0,029). Как и ожидалось, наибольшее количество Se содержали астрагалы: от 1 до 5 мг/кг, соответственно, из Чуйской долины и Иссык-Кульской котловины. В настоящее время нами продолжены исследования других растений Кыргызстана на предмет содержания в них селена и создания на их основе сбалансированных кормовых смесей.

ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ

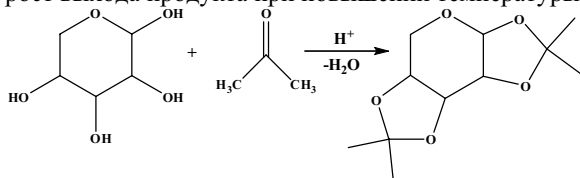
А.А. Дзюбенко, Ю.А. Ариничева, А.Л. Максимов, А.И. Нехаев
 Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
 nekhaev@ips.ac.ru

Ксилоза - древесный сахар - содержится в древесине в виде полисахаридов, называемых ксиланами, составляющими значительную часть (до 28%) одревесневших клеточных оболочек. Ксилит получают из ксилозы восстановлением.

Данная работа основана на получении кеталей из ксилозы и ксилита. Кетали значительно увеличивают октановое число горючих веществ, и многие из них могут использоваться как компоненты дизельных топлив. Как правило, в качестве катализаторов при синтезе кеталей используют серную кислоту, что делает процесс трудоемким с промышленной точки зрения. Нами было показано, что гетерогенные катализаторы, такие как цеолит-β, катионит КУ-2 и Nafion, могут вполне успешно заменить серную кислоту.



В случае ксилита лучшие результаты были достигнуты при использовании Nafion (выход около 30%), цеолита-β и катионита КУ-2. В независимости от катализатора был отмечен рост выхода продукта при повышении температуры от 40 до 50°C.



В случае ксилозы наилучшие выходы наблюдались при использовании цеолита-β, Nafion и катионита КУ-2. Так же стоит отметить увеличение выходов при увеличении температуры. Эксперименты проводились в температурном интервале 45-55°C. Согласно данным хромато-масс-спектрометрии в ходе синтеза образуется единственный продукт.

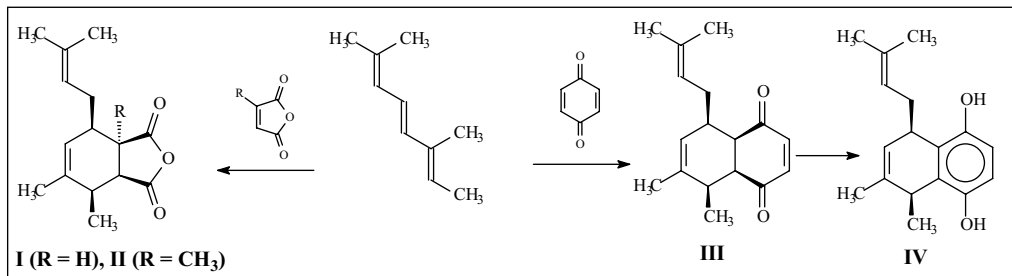
СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ТЕРПЕНОИДОВ НА БАЗЕ АЛЛООЦИМЕНА

М.С. Дзюркевич, Я.В. Веремейчик, В.В. Пленков
 Российский государственный университет им. Иммануила Канта, кафедра химии, Калининград, Россия
 plem-kant@yandex.ru

Нами были изучены реакции аллооцимена с неопределёнными ангидридами (малеиновым и цитраконовым) и бензохиноном, которые привели к соответствующим аддуктам Дильса-Альдера. Структура продуктов (I-IV) была установлена методами ИК-спектроскопии, спектроскопии ЯМР и рентгеноструктурного анализа (РСА). Показано, что присоединение проходит регио- и стерео-селективно, в случае аддукта с цитраконовым ангидридом (II),

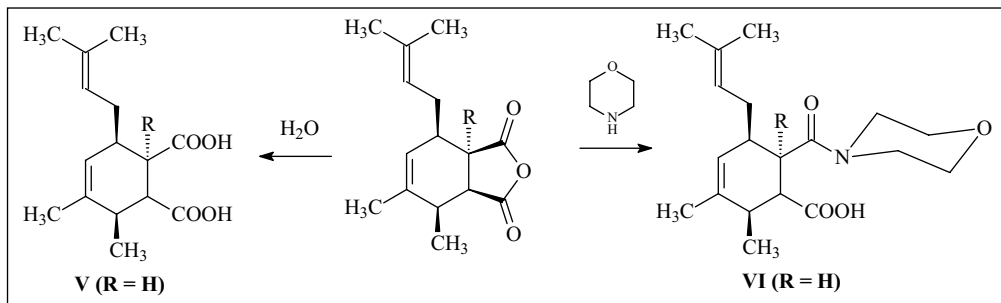
метильная группа от диенофила расположена в положении соседнем с изобутильным фрагментом. Первичный аддукт аллооцимена с бензохиноном (III), в процессе выделения самопроизвольно изомеризовался в гидрохиноновое производное IV (схема 1).

Схема 1



Последующую функционализацию аддуктов I и II осуществляли нуклеофильным раскрытием ангидридного фрагмента до свободных кислот и амидов (схема 2). Характер присоединения морфолинового фрагмента в продукте VI был подтвержден данными ПСА.

Схема 2



Полученные соединения, синтетические сесквитерпеноиды, представляют интерес в качестве фармакофорных субстанций бифильной природы.

СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА КЕДРОВОГО СТЛАННИКА *PINUS PUMILA* (PALL.) REGEL

Д.В. Домрачев¹, А.В. Стародубов², А.В. Ткачев¹

¹ - Новосибирский институт органической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

² - Дальневосточный научно-исследовательский институт лесного хозяйства, Хабаровск, Россия
dmitry@nioc.nsc.ru

Методом хромато-масс-спектрометрии изучен состав образцов эфирного масла кедрового стланика (*Pinus pumila* (Pall.) Regel., Pinaceae), произрастающего в Хабаровском крае [1]. Образцы эфирного масла были получены методом пародистилляции. Содержание масла варьируется от 0,64 до 1,13% в пересчете на вес абсолютно сухого сырья. Состав летучих веществ определяли с помощью ГЖХ-МС на приборах Agilent 5973N и Agilent 5973N EI/PCI оснащенных капиллярной колонкой HP-5ms. Идентификацию проводили с использованием собственной библиотеки масс-спектров и индексов удерживания [2].

Анализ состава 7 образцов эфирного масла из хвои и древесной зелени с верхней, средней и нижней частей кроны показал, что основными компонентами эфирного масла являются α -пинен (23–38%), камфен (5,1–6,6%), β -мирцен (3,4–6,1%), 3-карен (4,0–14,9%), лимонен

(5,3–8,9%), β-фелландрен (7,0–10,4%) и терпинолен (5,1–8,2%). В составе масла обнаруживается более 30 сесквитерпеновых компонентов, среди которых доминируют кариофиллен (0,8–2,3%), гумулен (0,5–2,2%), δ-кадинен (2,1–4,5%), Т-кадинол (0,6–2,0%) и α-кадинол (0,7–2,5%), а также два дитерпеновых углеводорода цеибрен (0,4–1,5%) и изоцеибрен (0,1–0,5%).

1. Данная работа была выполнена при поддержке программы интеграционных исследований СО РАН на 2009–2011 гг. (интеграционный проект № 53 Генофонд хвойных Урала и Сибири: структура, принципы сохранения и использование в селекционных программах).

2. Ткачев А.В. Исследование летучих веществ растений. Новосибирск. ИПП «Офсет». 2008

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА ДРЕВЕСИНЫ

С.В. Епифанцев, А.П. Коропчук, И.В. Устимов, Р.И. Кузьмина

СГУ

sepifancev@yandex.ru

Проблема использования растительных веществ и получения различных видов альтернативных топлив на их основе становится все более актуальной в связи с неуклонным сокращением запасов углеводородного сырья.

Пиролиз является эффективным методом термохимической переработки растительной биомассы, промышленных и бытовых отходов с высоким содержанием (до 50%) органики путем превращения их в энергоносители, сырье для стройматериалов и удобрений. Пиролиз представляет собой процесс термического разложения органических соединений без доступа кислорода и происходит при относительно низких температурах (500–800 °С) по сравнению с процессами газификации.

Однако при кажущейся простоте пиролиза режим и параметры процесса оказывают существенное влияние на выход и состав продуктов.

В данной работе изучено влияние температурного режима на выход древесного угля и состав сопутствующих продуктов. В качестве исходного сырья использована береза. Испытания проводились в режиме медленного и быстрого пиролиза в интервале от 18 до 500 °С.

Установлено, что при нагревании древесины до 250–280 °С происходит процесс сушки. А начиная с 300 °С выделяется пиролизный газ. Интенсивное выделение газообразных и жидких продуктов наблюдалось на 90–110 минутах испытаний в интервале температур 280–400 °С.

Состав пиролитического газа многокомпонентен, включает водород, углекислый газ, угарный газ и целый ряд углеводородов разного строения. В нем обнаружены метан, этан, пропан, нормальный и изобутаны, нормальный и изопентаны. Кроме того, неопределенные углеводороды C₄ и C₅.

Максимальный выход угля составляет 27 % масс. при медленном пиролизе.

Количество и плотность жидкого продукта в значительной степени зависит от скорости и интенсивности нагрева печи пиролиза. При скорости нагрева 3,5 °С/мин плотность жидкости снижается в 2 раза относительно скорости 13,5 °С/мин.

Соотношение массы жидких и газообразных продуктов носит нестационарный характер и колеблется от 1,4 до 2,5 раз в зависимости от режима нагрева.

Показано, что технологический процесс пиролиза березы предпочтительно вести в режиме медленного пиролиза, что способствует увеличению выхода древесного угля.

Образующийся пиролитический газ, обладающий высокой теплотворной способностью, следует использовать в качестве топочного газа для обогрева печи пиролиза.

НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГУМИНОВЫХ ПРЕПАРАТОВ ИЗ ТОРФА

М.В. Ефанов¹, В.А. Новоженев², В.Н. Франкивский¹
1 - ГОУ ВПО "Югорский государственный университет"
2 - ГОУ ВПО "Алтайский государственный университет"
m_efanov@ugrasu.ru

Известно, что активатором органического вещества торфа могут быть водные щелочи и аммиак, которые извлекают гуминовые вещества в виде водорастворимых гуматов [1]. Нами разрабатываются новые подходы для получения азотсодержащих и оксигуминовых препаратов из торфа по механохимической и кавитационной технологиям путем его химической обработки в присутствии окислителя - H_2O_2 в водно-аммиачной среде [2, 3]. В настоящей работе приведены результаты изучения ростостимулирующих свойств полученных торфяных гуминовых препаратов.

Для определения влияния полученных азотсодержащих и оксигуминовых препаратов на плодородие почвы проводили полевые агрохимические испытания на яровой пшенице сорта «Алтайский простор» согласно [4]. Установлено, что добавки жидких оксигуминовых препаратов из торфа, содержащих 97 г/л гуминовых веществ в концентрациях: 0.01 и 0.03 % приводят к увеличению урожайности яровой пшеницы по сравнению с контролем в среднем на 1.0 ц/га и на 1.5 ц/га по сравнению с сульфатом аммония. Внесение азотсодержащих гуминовых удобрений из торфа, содержащих 5.5 % азота приводит к повышению урожайности по сравнению с контролем на 26 – 34 %. Полученные азотсодержащие гуминовые препараты обладают пролонгированным характером действия и могут быть использованы для повышения плодородия почв.

Таким образом, установлено, что полученные продукты окисления торфа пероксидом водорода в водно-аммиачной и водно-щелочной среде являются эффективными стимуляторами роста растений и удобрениями пролонгированного действия.

Список литературы

1. Орлов Д.С. Гуминовые вещества в биосфере. // Соросовский образовательный журнал. – 1997. – № 2. – С. 56–63.
2. Ефанов М.В., Галочкин А.И. Окислительный аммонолиз торфа в условиях механохимической обработки. // Химия твердого топлива. – 2007. – № 6. – С. 65 – 67.
3. Ефанов М.В., Черненко П.П., Получение азотсодержащих гуминовых препаратов из торфа. // Химия твердого топлива. – 2010. – № 1. – С. 67 – 71.
4. Доспехов Б.А. Методика полевого опыта. – М.: Колосс, 1985. – 236с.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009 – 2013 годы» (государственный контракт № П2446).

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА ПРИ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ ДРЕВЕСИНЫ

Д.И. Жураховская, Н.Б. Голуб
НТТУ КПИ, Киев, Украина
dashkina13@ukr.net

На сегодняшний день перед человечеством стоит проблема переработки отходов, известно, что доля целлюлозосодержащих материалов среди твердых бытовых отходов в развитых странах достигает 50% от общего количества. Под свалки отводятся обширные территории, что экономически невыгодно, и приводит к загрязнению окружающей среды. Наиболее распространенный способ их ликвидации – сжигание, в результате которого образуются вещества загрязняющие окружающую среду и влияющие на здоровье населения.

Цель работы - переработка отходов содержащих целлюлозу биотехнологическим путём с одновременным получением водорода. При этом можно решить одновременно две задачи: утилизировать отходы и получить водород с минимальными энергозатратами. Как известно, водород является единственным экологически чистым энергоносителем.

В природе разложение целлюлозы происходит под действием сукцессии микроорганизмов, поэтому в работе исследована деструкция целлюлозы и выделение водорода микроорганизмами, взятыми с природных водных отложений разного состава (листья, древесина, ил). В анаэробных условиях сбраживать целлюлозу могут микроорганизмы таких родов, как *Clostridium*, *Pseudomonas*, *Cellulomonas*, *Bacillus*. При переработке отходов целлюлозы конкурируют два процесса: образование водорода и метаногенез, также возможно образование сероводорода и других газообразных продуктов. Для подавления метаногенеза применяли температурную обработку, изменение рН среды, воздействие током и постоянное отведение водорода от места брожения.

В работе проанализирована зависимость скорости сбраживания целлюлозы в анаэробных условиях от видового состава микроорганизмов, сырьевого состава отходов и их предварительной обработки. Максимальная скорость разложения целлюлозы (0,4 мг/час, S = 4см²) и образования водорода происходит при использовании смеси микроорганизмов, разлагающих целлюлозу и продукты ее брожения, взятых с дна реки под слоем песка 20 см., предварительно проведена температурная обработка (90⁰С) в течении 20 мин., рН = 8-8,5. При этом преобладают роды: *Clostridium*, *Bacillus*. Водород образуется без примеси других газов, кроме СО₂, при использовании в качестве сырья древесины. При использовании в качестве сырья листьев и стеблей наряду с водородом образуется сероводород и другие газы.

МОДИФИКАЦИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА КАК ОСНОВА “ЗЕЛеноЙ” ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА МАТЕРИАЛОВ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ

А.Г. Захаров¹, А. Идрисси², М.Г. Киселев¹, А.А. Дышин¹, Р.Д. Опарин¹, В.М. Захаров³,
Е.П. Бродская³

1 - Институт химии растворов РАН, Иваново, Россия

2 - Университет науки и технологии, Лилль, Франция

3 - Санкт-Петербургский государственный университет

agz@isc-ras.ru

В представленном сообщении обсуждаются фундаментальные основы замены нежелательных органических растворителей целлюлозы на экологически чистые. Мы используем для этого сверхкритические флюидные технологии на основе сверхкритического диоксида углерода.

К сожалению, целлюлоза нерастворима в чистом диоксиде углерода и основная цель – изучение бинарных смесей с диоксидом углерода для достижения ее растворения. Для оценки возможности применения соразтворителей сверхкритического диоксида углерода важно понимание фазовых равновесий многокомпонентных смесей при высоком давлении и температуре, а также предсказание физико-химических свойств и понимание молекулярной структуры. Экспериментальное исследование влияния внешних параметров растворов, таких как температура, давление и его состав на процесс растворения различных модификаций целлюлозы, отличающихся степенью кристалличности, индексом полимеризации дает ключевую информацию для достижения обозначенных целей. Более того, в докладе обсуждается комплексный подход к проблеме растворимости целлюлозы, основанный на различных экспериментальных и вычислительных методах. Ожидаемые в этой работе результаты связаны с фундаментальным пониманием фазовой диаграммы сверхкритический диоксид углерода – со-растворитель в широкой области

параметров состояния и анализом структуры и динамики этих смесей. Изучение механизма растворимости целлюлозы, используя сверхкритические флюидные технологии даст развитие новой технологии получения высококачественных целлюлозных материалов на основе методов «Зеленой химии». Более того, возможности сверхкритических флюидных технологий приведет к созданию более экономически эффективных процессов обработки целлюлозы.

ПОЛУЧЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ МИСКАНТУСА НА ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОЙ УСТАНОВКЕ

В.Н. Золотухин, В.В. Будаева, Р.Ю. Митрофанов

ИПХЭТ СО РАН, Бийск, Россия

budaeva@ipcet.ru

В процессе проведения исследований по разработке научных основ технологии переработки нового целлюлозосодержащего сырья - *Miscanthus sinensis* достигнуты определенные успехи [1, 2]. Настоящая работа посвящена получению целлюлозы из мискантуса, выращенного на плантациях Института цитологии и генетики СО РАН (г. Новосибирск) в 2008 году. Выделение целлюлозы из мискантуса на опытно-промышленной установке (ОПУ) осуществлялось по так называемому «азотнокисломому» способу, рекомендованному еще в прошлом веке для получения волокнистой целлюлозы из сельскохозяйственных отходов [3] и успешно примененному в наше время в Казани для выделения целлюлозы из льняного волокна [4].

Способ достаточно прост и может быть реализован на стандартном оборудовании, но впервые был применен для мискантуса. Известно, что азотная кислота, кроме позитивных функций нитрования и удаления лигнина, гидролиза гемицеллюлоз [3], негативно действует на целлюлозу с невысокой в сравнении со льном степенью полимеризации. Несмотря на это, нами получена на ОПУ техническая целлюлоза из мискантуса с выходом 38 %. Содержание α -целлюлозы – 90,3 % степень полимеризации (по ГОСТ 9105-74) – 607 ед. Отбелка технической целлюлозы перекисью водорода в щелочной среде позволила получить целлюлозу с выходом 34 % (на исходный мискантус) со следующими характеристиками: зольность 0,4-0,5 % и остаточный лигнин 1,2-2,6 %, степень полимеризации – 500-536 ед. Партии технической и белой целлюлоз направлены на химическую модификацию.

1. Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю., Золотухин В.Н., Сакович Г.В. Переработка Мискантуса китайского//Ползуновский вестник, 2009. № 3. С. 328-335.

2. Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю., Золотухин В.Н., Сакович Г.В. Новые сырьевые источники целлюлозы для технической химии/Современные проблемы технической химии: материалы докладов Всерос. науч.-техн. и метод. конф.. Казань: Изд-во Казан. гос. технолог. ун-та, 2009. С. 275-281.

3. Никитин Н.И. Химия древесины и целлюлозы. М.-Л.: АН СССР. 1962. С. 457.

4. Яруллин Р.Н. и др. Диверсификационная технология производства льняной целлюлозы //Вестник Каз. техн. ун-та. Казань: Изд-во Каз. гос. технолог. ун-та, 2008. – С. 133-136.

НАПРАВЛЕННАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ БЕТУЛИНА И РАСТИТЕЛЬНЫХ ТРИАЦИЛГЛИЦЕРИДОВ МИКРООРГАНИЗМАМИ

В.В. Зорин, Н.И. Петухова

*Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия
bio1@rusoil.ru*

Хемо-, регио- и энантиоселективная модификация природных соединений с помощью ферментов и клеток микроорганизмов является перспективным направлением в создании эффективных лекарственных веществ, регуляторов роста и средств защиты растений.

Исходным сырьем для получения ряда низкомолекулярных биорегуляторов, обладающих противовоспалительными, радиопротекторными, антиоксидантными, иммуномодулирующими, гепатопротекторными, противовирусными и противоопухолевыми свойствами являются растительные пентациклические тритерпеноиды, в частности, бетулин (3 β ,28-дигидрокси-20(29)-лупен), содержащийся в значительных количествах в коре березы. Липиды масленичных культур могут быть использованы для получения полиненасыщенных жирных кислот, применяющихся для профилактики и лечения атеросклероза, язвенной болезни, аллергии, сердечно-сосудистых и других заболеваний и являющихся предшественниками важнейших низкомолекулярных биорегуляторов (простагландинов, тромбоксанов, лейкотриенов).

Нами созданы биокаталитические методы хемоселективного окисления бетулина в присутствии клеток бактерий в бетулиновую (3 β -гидрокси-20(29)-лупен-28-овую) кислоту – перспективный противоопухолевый агент, индуцирующий апоптоз раковых клеток. Разработаны методы биоконверсии растительных масел (льняного, подсолнечного, оливкового и др.) в полиненасыщенные липиды с помощью мицелиальных грибов. Предложенные методы позволяют получать незаменимые полиненасыщенные жирные кислоты (арахидоновую и эйкозопентаеновую) с высокими выходами.

Показано, что алкиловые эфиры, полученные на основе полиненасыщенных жирных кислот, проявляют в низких концентрациях высокую ростстимулирующую активность на ряде зерновых и бобовых сельскохозяйственных культур.

ПОБОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ, ИХ ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ

А.Д. Иваненко

*СПбГЛТА, Санкт-Петербург, Россия
pyrolabfta@gmail.com*

Разработана рецептура и технология по замене 30% фенола в фенол-формальдегидных смолах с получением лигнин-фенол-формальдегидных смол для склеивания фанеры, что делает ее почти нетоксичной и снижается стоимость смол и фанеры. Использование лигнина для эмульгирования битума позволяет интенсифицировать покрытие дорог асфальтобетоном со снижением токсичности дорог, дорожных работ. Методом соосаждения получены прочные латексные изделия, наполненные лигнином.

На основании состава ЛТК исследована для жирования кож, получения пластифицированных изделий из полипропилена(ПП). Полимерные изделия из модифицированного полипропилена щелочным лигнином Л-63 и ЛТК(пленки и тароупаковочные ящики) обладают высокими физико-химическими свойствами, а также повышенной морозостойкостью и светостойкостью. Изделия могут быть использованы в пищевой промышленности и сельском хозяйстве. Получены данные указывающие на протекание процесса частичной сшивки полипропилена с участием лигнинных продуктов. При биохимической очистке сточных вод сульфат-целлюлозного производства, состоящей из обработки стоков микроорганизмами, а далее коагуляции органических веществ

сернокислым алюминием ($Al_2(SO_4)_3$) и флокуляции полиакриламидом (ПАА), образуется шлам-лигнин сточных вод (ШЛСВ). Это продукт, содержащий сульфатный лигнин, древесное волокно и минеральные вещества.

Представленные способы получения побочных продуктов при химической переработке древесины (сульфатная варка целлюлозы) и их применение в большинстве апробированы в заводских условиях и защищены авторскими свидетельствами.

ХИМИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ РАСТЕНИЙ-ТОРФООБРАЗОВАТЕЛЕЙ В ПРОЦЕССЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ

А.А. Иванов, Н.В. Юдина
Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, Россия
ivanov@ipc.tsc.ru

Углеводы относятся к числу наиболее распространенных компонентов растительных остатков, участвующих в формировании гуминовых кислот торфов и почв. На углеводные компоненты в гуминовых кислотах может приходиться до 20-30% углерода. Углеводы могут входить в состав гидролизуемых и негидролизуемых веществ торфа и дополнительно извлекаться с помощью механохимических методов.

Целью данной работы являлось изучение химических и структурных изменений углеводных компонентов растений-торфообразователей в процессе механоактивации.

В качестве объектов исследований были выбраны сфагновый мох и березовый гриб (чага), которые, в дальнейшем, подвергались механоактивации (МА) в мельницах АПФ (планетарная) и ВЦМ (виброцентробежная).

Углеводы, составляющие основную часть органического вещества торфообразователей, весьма лабильны и содержание их в торфообразовательном процессе постоянно снижается. Более низкоорганизованные растения (мхи и грибы) отличаются повышенным содержанием легкогидролизуемых веществ. Водорастворимые фракции (ВР) сфагнового мха представлены в большей степени полифенолами (ПФ), в случае березового гриба – полисахаридами (ПС). После МА выход ВР повышается в 2–3 раза.

Анализ результатов спектроскопии ЯМР ^{13}C показал, что ПС простейших растений имеют сложное строение. Они представлены пентозами, гексозами и уроновыми кислотами. В качестве агликонов к сахарным звеньям через гликозидную связь присоединены ароматические и окисленные ароматические структуры. При МА сфагнового мха меняется соотношение между моносахарами, агликонами и уроновыми кислотами. Спектры ПС березового гриба отличаются высокой интенсивностью карбоксильного и ароматического атомов углерода.

Кроме того, характер кривых молекулярно-массового распределения ПС части растений свидетельствовал о химической модификации макромолекул и зависит от исходного состава сырья и от условий механохимического воздействия.

Анализ компонентного состава методом ВЭЖХ показал, что ПС сфагнового мха представлены глюкозой, галактозой, рамнозой, ксилозой, арабинозой и фруктозой. Нейтральные сахара березового гриба, в основном, состоят из фруктозы и в незначительных количествах содержат глюкозу.

Таким образом, широкий спектр полученных ПС, в частности, содержащих агликоны, открывает широкие перспективы получения биологически активных препаратов различного назначения из растительного сырья с помощью метода МА.

Работа выполнена при поддержке Лаврентьевского конкурса молодежных проектов СО РАН.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРЕДОБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ИЗ АКТИВИРОВАННОЙ КОН ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ

И.П. Иванов¹, Н.М. Микова¹, Н.В. Чесноков²

1 - Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия

2 - Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

itm@icst.ru

Одним из перспективных способов утилизации отходов переработки древесины является получение на их основе относительно дешевых микропористых углеродных сорбентов, способных к эффективному разделению низкомолекулярных газов.

Настоящая работа посвящена изучению влияния условий предварительной температурной обработки древесины берёзы (опилки, щепа) на формирование пористой структуры и сорбционных свойств углеродных материалов (УМ), получаемых последующей щелочной активацией КОН при температуре 800 °С.

Изменение текстурных и адсорбционных свойств пористых УМ под влиянием предварительной карбонизации ДБ в интервале температур 300–700 °С (*V* нагрева 20 °С/мин, выдержка 0,5 ч, *Ar*) при вариации соотношения смеси сырьё/КОН иллюстрируется данными, представленными в таблице.

Таблица. Характеристики пористых УМ, полученных из исходной и предварительно термообработанной ДБ при активации КОН (800°С) и их сорбционная ёмкость по бензолу.

№	Исходный образец	Состав смеси для активации	Удельная поверхность Суд, м ² /г	Общий объем пор Vпор, см ³ /г	Выход УМ, вес. %	Сорбция бензола, г/г
1	Опилки ДБ	ДБ /КОН, 1:3	1338	0,69	10,3	0,52
2	Опилки ДБ	ДБ /КОН, 1:4	2050	1,05	8,7	0,68
3	ДБ, 300 °С,	ДБ-300 /КОН, 1:3	1249	0,52	21,3	0,48
4	ДБ, 400 °С,	ДБ-400 /КОН, 1:3	1850	0,78	30,0	0,57
5	ДБ, 600 °С,	ДБ-600 /КОН, 1:3	1406	0,59	58,4	0,41
6	ДБ, 700 °С,	ДБ-700 /КОН, 1:3	1087	0,46	62,4	0,39

Исходя из представленных в таблице данных, можно заключить, что способность к щелочному воздействию у исходной древесины берёзы выше, чем у термообработанной. Однако выход углеродного продукта значительно ниже. Выявлено, что повышение температуры предобработки ДБ от 400 до 700 °С сопровождается снижением общей пористости и способности к сорбции бензола активированных КОН углеродных материалов, тогда как эффективность разделения смеси Н₂(Не)–СН₄ увеличивается. Так, для образца 6, карбонизованного при 700°С, коэффициент разделения газов лежит в интервале 3,6-3,8.

СИНТЕЗ 2,3-СЕКОТРИТЕРПЕНОВЫХ МОНО- И ДИАМИДНЫХ КОНЬЮГАТОВ

Е.В. Игошева¹, И.А. Толмачева², В.В. Гришко²

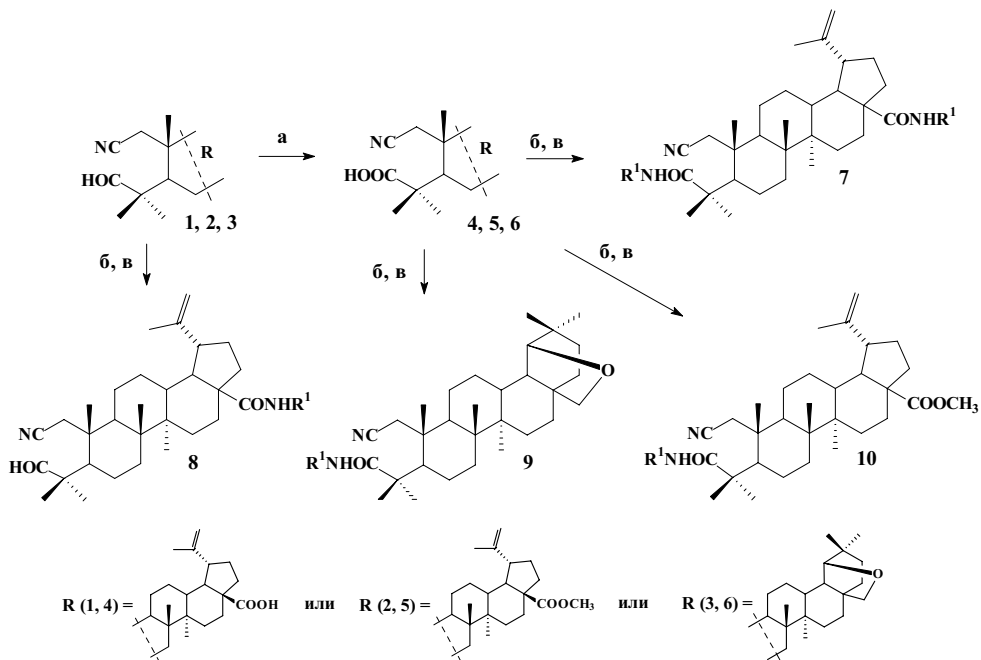
1 - Пермский государственный университет, Пермь

2 - Институт технической химии УрО РАН, Россия, г. Пермь

tolmair@yandex.ru

Реакцией полученных *in situ* хлорангидридов 2,3-секотритерпеновых моно- и дикарбоновых кислот **1**, **4-6** [1, 2] с первичными аминами, биогенными или синтетическими аминокислотами в присутствии триэтиламина синтезированы

соответствующие амиды **7-10**, перспективные в качестве противовирусных и противоопухолевых агентов.



Работа поддержана грантами РФФИ № 08-03-00265а и № 10-03-96044-р_урал_а.

Список литературы

1. Толмачева И.А., Назаров А.В., Майорова О.А., Гришко В.В. // *Химия природ. соед.* 2008. № 5. С. 491-494.
2. Толмачева И.А., Гришко В.В., Бореко Е.И., Савинова О.В., Павлова Н.И. // *Химия природ. соед.* 2009. № 5. С. 566-568.

ПЕРСПЕКТИВНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ ВЕТЕРИНАРНЫХ И МЕДИЦИНСКИХ ПРЕПАРАТОВ КОМПЛЕКСНОГО ДЕЙСТВИЯ

Л.И. Инишева¹, М.В. Гостищева²

¹ - Томский государственный педагогический университет

² - Сибирский медицинский государственный университет

inisheva@mail.ru

Поиск новых сырьевых ресурсов биологически активных веществ (БАВ) природного происхождения для разработки на их основе новых лекарственных препаратов является актуальной задачей современной фармации. Одним из перспективных источников БАВ являются гуминовые вещества из торфа и сапропеля.

Россия по запасам торфа, относящегося к углеводородному сырью, занимает 1-е место в мире. Согласно нашим исследованиям, ежегодно приращение торфяной массы достигает 1.2 млн. тонн в год. Это позволяет организовать промышленные производства препаратов на основе торфа на длительный период. Экспериментальные исследования (Лиштван И.И., 1981; Соловьева Т.Д., 1981, 1982, 1995; Stepchenko Л.М., 2004, 2006 и др.) подтвердили терапевтическую ценность высокомолекулярных веществ торфов и в особенности

сапропелей в качестве адаптогенов, обладающих противоопухолевыми, антиоксидантными, радиопротекторными и др. свойствами.

Проведено сравнительное фармакогностическое исследование торфов и сапропелей, сравнительное изучение химической структуры их высокомолекулярных веществ современными методами физико-химического анализа. Определены основные группы БАВ торфов и сапропелей. Проведена стандартизация высокомолекулярных веществ, определены показатели их подлинности и качества, изучены токсикологические и фармакологические свойства. Проведена оценка острой токсичности высокомолекулярных веществ при разных способах введения, выявлены органы-мишени, показано их прямое кардиотоксическое действие. На экспериментальных моделях патологий установлены выраженные антигипоксические и гепатопротекторные свойства данных веществ. Также разработан новый способ определения биологической активности гуминовых веществ («Способ определения биологической активности гуминовых кислот торфа», патент РФ № 2300103), который может применяться в медицине и ветеринарии.

ФАРМАКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ФИТОЭКДИСТЕРОИДОВ В КАЧЕСТВЕ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ЭТИОПАТОГЕНЕТИЧЕСКИХ СРЕДСТВ ПРИ ЛЯМБЛИОЗЕ

Ж.И. Исламова¹, В.Н. Сыров¹, З.А. Хушбакова¹, С.О. Осипова²

1 - Институт химии растительных веществ АН РУз, Ташкент, Узбекистан

*2 - НИИ эпидемиологии, микробиологии и инфекционных заболеваний МЗ РУз, Ташкент, Узбекистан
svetosip7@mail.ru*

Изучали противоямблиозную активность фитоэкдистероидов (ФЭ) экдистерона (ЭК) и туркестерона (ТУ). Эк, выделенный из *Rhaponticum carthamoides*, структурно идентичный зооэкдистерону – гормону линьки и метаморфоза членистоногих, вызывает элиминацию лямблий (5-10 мг/кг) у спонтанно и экспериментально зараженных крыс и кроликов. Растительный экдистероид ТУ, выделенный из *Ajuga turkestanica*, не обнаруженный до сих пор в организме беспозвоночных, отличается от ЭК наличием ОН при С-11 и крайне низкой активностью в эрадикации лямблий. Возможно, у членистоногих и простейших имеются общие рецепторы, связывающие ЭК, что, помимо регулирования жизненно важных циклов развития этих организмов, при изменении концентрации может приводить к серьезным нарушениям их жизнеспособности (факт, хорошо известный для насекомых). В определенной степени это подтверждается опытами *in vitro*: ЭК, в отличие от ТУ, дозозависимо угнетал жизнеспособность изолятов лямблий. Различия антилямблиозной активности ЭК и ТУ особенно интересны в контексте выявленной нами ранее их способности в тех же дозах оптимизировать метаболические процессы у высших животных и оказывать примерно одинаковое адаптационное и протективное воздействие на организм при неблагоприятных воздействиях различного генеза. Так, исследуемые ФЭ у животных с хроническим лямблиозом устраняли воспалительные и атрофические изменения слизистой тонкой кишки, существенно повышали сниженный уровень гуморального иммунного ответа. Экспериментальные данные по разностороннему позитивному влиянию ФЭ на организм животных с лямблиозной инфекцией были подтверждены при клинической апробации экдистена – лекарственного препарата, созданного нами на основе ЭК, в качестве общетонизирующего и адаптогенного средства. При назначении экдистена больным лямблиозом быстро устранялись астено-вегетативные нарушения, нормализовалась деятельность ЖКТ и иммунный статус больных, купировались аллергодерматозы. Эффективность 10-дневного курса экдистена (20 мг в 4 приема) составляла в лечении первичного лямблиоза 97%, резистентного к метронидазолу и др. противоямблиозным препаратам – 91%. Таким образом, некоторые ФЭ и созданные на их основе препараты могут представлять определенный интерес для разработки принципиально новых этиопатогенетических подходов к лечению лямблиоза.

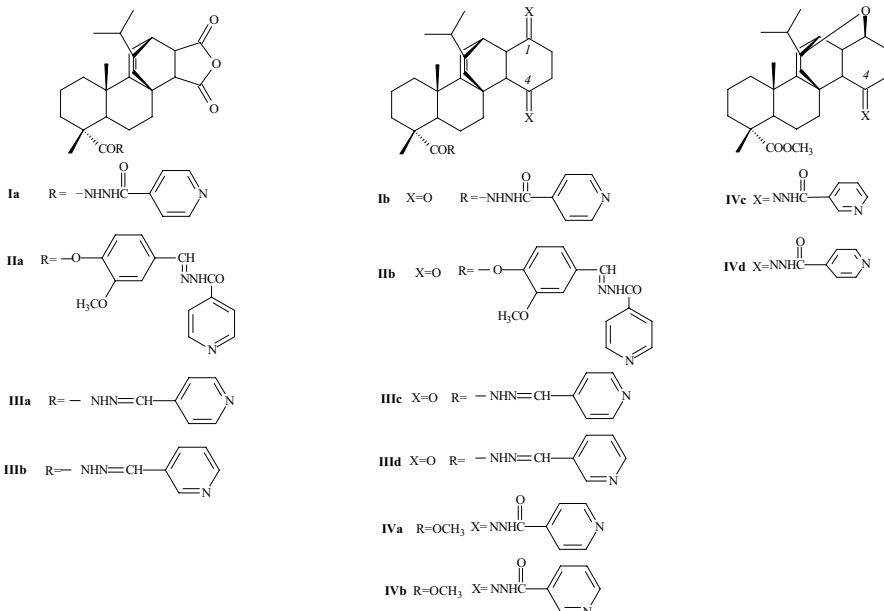
КОМБИНАЦИЯ ДИТЕРПЕНОВЫХ КИСЛОТ С ПРОТИВОТУБЕРКУЛЕЗНЫМИ ПРЕПАРАТАМИ

О.Б. Казакова, И.Е. Смирнова, Е.В. Третьякова, А.Н. Лобов, Л.Ф. Хамидуллина,
Н.И. Медведева
ИОХ УНЦ РАН, Уфа, Россия
obf@anrb.ru

Туберкулез является хроническим инфекционным заболеванием, вызываемый микобактериями туберкулеза *M. Tuberculosis*. Неуклонный рост показателей заболеваний туберкулезом представляет значительную угрозу для общества. Однако еще более серьезной для современной физиотерапии является проблема лекарственной устойчивости возбудителей туберкулеза. Кроме того, практически все лекарственные средства, применяемые для лечения туберкулеза и обладающие различным механизмом действия, способны вызвать негативные побочные эффекты на организм человека. Поэтому поиск принципиально новых эффективных и нетоксичных антитуберкулезных агентов и лекарственных препаратов на основе природных метаболитов, выделяемых из растительного сырья, является чрезвычайно важной и актуальной задачей.

Нами впервые проведен синтез соединений, содержащих одновременно фрагменты дитерпеновых кислот (малеопимаровой, дигидрохинопимаровой, 1 β ,13-эпоксидигидрохинопимаровой) и противотуберкулезных препаратов изониазида и фтивазида.

Взаимодействием хлорангидридов малеопимаровой и дигидрохинопимаровой кислот с изониазидом и фтивазидом синтезированы смешанные гидразиды I и эфиры II. В результате реакции гидразидов указанных кислот с никотиновым и изоникотиновым альдегидами получены гидразоны III. Введение фрагмента изониазида и гидразида никотиновой кислоты по положению С-1 и (или) С-4 синтезированы изоникотиноил- и никотиноилгидразоны IV. Структура всех соединений подтверждена методом ЯМР-спектроскопии.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых (МК-7360.2010.3).

АКТИВИРОВАННЫЕ УГЛИ ИЗ ВИНОГРАДНЫХ КОСТОЧЕК КАК СОРБЕНТЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВИН

О.А. Камалян¹, А.В. Саргсян², Т.О. Камалян¹

1 - Ереванский государственный университет

2 - Арцахский государственный университет

kamalyan@ysu.am

Известно, что технология переработки отходов виноделия в разных странах мало чем отличаются друг от друга. Это в большей степени относится к странам постсоветского пространства и некоторым восточноевропейским странам, где еще в основном применяются старые технологии переработки виноматериалов. Это в частности относится к переработке виноградных косточек. В лучшем случае они вместе с виноградными выжимками используются как кормовую добавку для скота. Часто же они просто выбрасываются или закапываются.

Известные в настоящее время для очистки вин от тяжелых металлов, в частности от меди, в основном используются минеральных сорбентов, фильтров, ионообменников и др., которые часто ухудшают органолептические качества вин, могут извлекать также ионы Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , органические кислоты и ароматные вещества. Нами была сделана попытка использования в этих целях активные угли, полученные из обезжиренных виноградных косточек.

Перед карбонизацией предварительно промытые и высушенные косточки были дополнительно высушены в вакуумной печи при 110 °С, измельчены до размеров 0,1- 1,0 мм. После извлечения виноградного масла экстракцией петролеиновым эфиром или хлороформом (выход масла составил 12-15 % от массы сухих косточек) косточки подвергли карбонизации во вращающейся печи в токе углекислого газа при температуре 500 °С. Выделившуюся смолу собирали под водой. Активированные провели без извлечения карбонизата из печи при 900 °С в токе CO_2 .

Выход активного угля составил 35-40 % от массы обезжиренных косточек. Полученные угли были испытаны в качестве сорбентов для извлечения из модельных водных растворов, содержащих винную кислоту, этанол и глюкозу. Показано, что сорбционная емкость полученных сорбентов в отношении ионов Cu^{2+} составляет около 12 ммоль · кг⁻¹ и она почти не зависит от концентраций остальных веществ в модельном растворе.

Таким образом, переработкой обезжиренных виноградных косточек в активные угли можно решить не только вопрос утилизации отходов производства вин, но и получить эффективные сорбенты для очистки вин от тяжелых металлов.

УГЛЕРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ ИЗ ОТДЕЛЬНЫХ ЧАСТЕЙ ОРЕХОВОГО ДЕРЕВА

Г.Б. Камбарова

Институт химии и химической технологии НАН КР, г.Бишкек, Кыргызская Республика

k.sartova@mail.ru

Исследование состава, свойств и комплексная переработка растительной биомассы в ценные продукты является развивающимся направлением современности, когда в мире наблюдается истощение запасов нефти и природного газа и повсеместно ведутся поиски альтернативных источников энергетического и химического сырья.

Одним из направлений переработки биоотходов является получение на их основе углеродных сорбентов. В данной работе представлены результаты исследования отходов переработки орехового дерева- скорлупы и веток грецкого ореха, одного из уникальных природных богатств Кыргызстана.

Оба вида исследуемого сырья характеризуются низким содержанием минеральной части, что является благоприятным фактором для получения углеродных сорбентов. Для

получения углеродных сорбентов (УС) из скорлупы ореха (СО) и веток ореха (ВО) использовали традиционную технологию. Карбонизацию осуществляли при температуре 500°С и скорости нагрева 10°С/мин. Активацию водяным паром проводили при температуре 800-820°С в течение 20 мин. Выходы карбонизатов из СО и ВО составляют 30,65 и 28,57% соответственно. Жидкие и газообразные продукты пиролиза СО и ВО анализировали. В смолах СО и ВО содержится большое количество фенолов- 70,76 и 55,60% соответственно. Значит смола, полученная из этих образцов вполне, может служить ценным сырьем для получения фенолов. Состав газообразных продуктов обогащен оксидами углерода, что характерно для газов процесса пиролиза растительного сырья.

Для определения возможности применения карбонизатов из СО и ВО проведено исследование насыпной плотности, суммарной пористости и адсорбционной способности. Результаты показали, что карбонизаты по показателям не достигают уровня промышленного активированного угля (АУ). Для улучшения адсорбционных свойств карбонизаты подвергали активации водяным паром. Полученные АУ исследовали на адсорбционную емкость по отношению к веществам с различными размерами молекул. Использовали для этого набор веществ, от фенола с небольшим размером молекул до метиленового голубого, состоящего из крупных глобул. Адсорбционная способность АУ, полученного из СО по йоду- 80,2%, по метиленовому голубому- 210мг/г, по фенолу- 240мг/г, а АУ из ВО- по йоду 62,5%, по фенолу 219мг/г. Сорбционные свойства полученных АУ изучали методом сорбции ионов тяжелых металлов при статических условиях. Для этой цели использовали уксуснокислые соли металлов. Сорбенты, полученные из СО и ВО связывают ряд тяжелых металлов (Cd,Cu,Ni,Zn,Co) в этом ряду обнаружен факт, что АУ из СО не сорбирует ионы кобальта. Сорбция металлов у АУ из СО и ВО растет в ряду $Cu < Cd < Co < Zn < Ni$.

Углеродные сорбенты, полученные из отходов орехового дерева, по адсорбционной способности соответствуют характеристикам современных промышленных АУ.

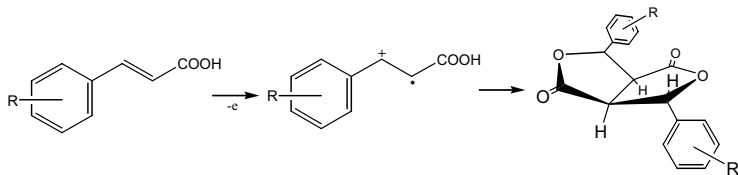
ИЗУЧЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ БИСЛАКТОНОВ – АНАЛОГОВ ПРИРОДНЫХ ЛИГНАНОВ

А.С. Каткова¹, Г.В. Митина², О.С. Юзихин¹

1 - Санкт-Петербургская Государственная Лесотехническая Академия им. С.М.Кирова, Санкт-Петербург, Россия

*2 - Всероссийский НИИ защиты растений, Санкт-Петербург, Россия
Yuzikhin@mail.ru*

Лигнаны, как продукты химического или микробиологического разложения лигнина представляют большое значение, т.к. могут обладать широким спектром биологической активности и позволяют оценить экологическую безопасность процессов делигнификации древесины. Особый интерес представляют арилзамещенные бислактоны, т.к. некоторые из них являются стимуляторами роста растений. Исследуемые модельные соединения были получены по оригинальной методике путём окисления Е-изомеров арилпропеновых кислот (Ia-з) диоксидом свинца в системе $CF_3COOH-CH_2Cl_2$ (0–20°С), которое приводит к бислактонам (IIa-з).



I a-3

II a-3

R = H (**а**), 2-F (**б**), 3,4-Cl₂ (**в**), 4-Br (**г**), 4-t-Bu (**д**), 3,4-Me₂ (**е**), 3,4-(OCH₂O) (**ж**), 3,4,5-(MeO)₃ (**з**)

Активность полученных соединения была исследована на микроорганизмах и растительных клетках. Изучение антибиотической активности методом дисков в отношении бактерий и грибов показало слабую антибактериальную активность соединений а, г и ж в отношении Гр⁺ бактерий *Bacillus subtilis* (100 мкг вещества/диск). Тест в отношении дрожжей *Candida tropicalis* (50 мкг/диск) не выявил фунгицидных свойств соединений. Было выявлено влияние лигнанов на процесс клеточного деления. Вещество б полностью подавляло деление клеток проростков лука в концентрациях 0,03-3 мкг/мл, д – только в максимальной концентрации. Наблюдалось увеличение размеров клеток, особенно при высокой концентрации вещества (0,3-3 мкг/мл). Снижение митотического индекса было отмечено также для веществ в, г и ж. Разбухшие клетки обнаружены в вариантах а и б, вещество а вызывало изменения в распределения клеток по фазам деления. Отмечено ингибирующее действие соединений а и б на рост пыльников ячменя (каллусов). Введение 2,5 мкг бислактонов в питательную среду с каллусами вызывало их потемнение на 2-е сутки (соединение а) и на 3-и сутки (соединение б) с последующей гибелью клеток. Таким образом, выявлена способность соединений а и б к подавлению клеточного деления и антибиотическая активность некоторых бислактонов.

КАВИТАЦИОННАЯ ПРЕДОБРАБОТКА – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МЕТОД АКТИВАЦИИ РАСТИТЕЛЬНЫХ БИОПОЛИМЕРОВ

И.Б. Катраков, В.И. Маркин, Н.Г. Базарнова
Алтайский государственный университет, Барнаул, Россия
 kib-22@yandex.ru

Кавитационное воздействие является одним из перспективных и эффективных методов интенсификации химико-технологических процессов, формируемых в жидкостях. Использование кавитации для предобработки растительного сырья способствует увеличению реакционной способности древесины, является экономически выгодным, экологически чистым и относительно простым в технологическом обеспечении.

Гидроакустической обработке подвергались отходы лесопильного производства различных пород древесины и отходы однолетних растений (вегетативная часть соломы пшеницы, гречихи, ржи) с определенным гранулометрическим составом. Процесс проводили в различных средах (кислой, нейтральной и щелочной) в изотермическом (50–70 °С) или динамическом режиме (50–100 °С) в течение различных промежутков времени (15–120 мин) и гидромодуле 10. Установлено, что большие изменения происходят в однолетних растениях, меньшие в древесине хвойных пород и в наименьшей степени подвергается воздействию древесина лиственных пород. При кавитационной обработке древесины претерпевают изменения все ее структурные компоненты. На начальном этапе обработки (до 15–30 мин) разрушению подвергаются полиозы, а при более длительном воздействии (более 60 мин) происходит деградация лигнина и целлюлозы. В щелочной среде кавитационная предобработка более эффективна.

В процессе кавитации в первую очередь деструктурирует легкогидролизуемая часть древесины – гемицеллюлозы, а также разрушаются лигноуглеводные связи, что

сопровождается увеличением содержания реакционноспособных функциональных групп. Из древесины после кавитационной предобработки получают массы, способные к брикетированию и формованию.

Из пресс-масс получены плитные материалы плотностью 1190–1350 кг/м³, по прочностным (прочность на изгиб 13–22 МПа) и гидрофобным свойствам (водопоглощение за 24 ч – 20–40 %, разбухание по толщине за 24 ч – 12–35 %) вполне удовлетворяющие требованиям, предъявляемым к ДВП и MDF. Полученные изделия из таких пресс-масс являются нетоксичными и хорошо обрабатываются.

Предварительная обработка растительного сырья кавитацией может быть предложена как эффективный метод активации перед последующим формованием и химическим модифицированием.

ПОЛУЧЕНИЕ, ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ И ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ЗАМЕНТЕЛЕЙ КАНИФОЛИ

А.Ю. Клюев, Н.Г. Козлов, Е.Д. Скаковский, И.А. Степанова

Институт физико-органической химии НАН Белоруссии

loc@ifoch.bas-net.by

Растущие потребности многих отраслей народного хозяйства в продукции лесохимической промышленности требуют разработок новых высокоэффективных и практически важных продуктов на основе экстрактивных веществ сосны обыкновенной *Pinus Silvestris* L. Особое место среди продуктов лесохимической промышленности занимает канифоль и ее вторичные продукты (сложные эфиры, резинаты, амиды и т.д.). Однако научно-технический прогресс XXI в. уже не может быть удовлетворен полностью тем ассортиментом лесохимической продукции, который в настоящий момент вырабатывают канифольно-терпентинные и целлюлозно-бумажные производства. В связи с этим актуальным являются исследования связанные с разработкой новых высокоэффективных заменителей канифоли и ее производных. Одним из них являются терпеноидномалеиновые смолы (ТДМС). Присутствующие в них: малеопимаровая кислота и аддукты терпеновых углеводов придают им уникальные свойства: стойкость к окислению кислородом воздуха, высокие пленкообразующие и диэлектрические свойства, термостабильность, растворимость в органических растворителях или расплавах, более высокими кислотными числами (КЧ) и температурами размягчения (Т_р).

В отличие от традиционно используемого сырья: канифоли и скипидара для производства малеиновых смол, полупродукт канифольно-терпентинного производства – терпентин – заслуживает особого внимания. Так, неоднородность его химического состава: наличие смоляных кислот абиеинового типа и терпеновых углеводов, имеющих систему сопряженных двойных связей, а также возможность протекания процессов изомеризации в смоляных кислотах и терпеновых углеводах в ходе реакции открывают перспективу получения новых лесохимических продуктов.

В процессе исследований нами разработаны способы получения из терпентина канифольно-терпеномалеиновых смол (КТМС) в присутствии катализаторов (CH₃I, C₂H₅I, C₃H₇I, C₄H₉I, C₅H₁₁I, NH₄I, LiI, NaI, KI, CaI₂), позволяющие увеличить их выход до 98% и Т_р до 90 °С. При этом КЧ = 260–272 мг КОН/г.

С целью повышения термостабильности, Т_р, повышения пленкообразующих свойств и КЧ был разработан способ получения канифолетерпеностирольномалеиновых смол (КТСМС) с использованием в качестве модификатора стирола. При этом КЧ=262–293 мг КОН/г, Т_р = 84–115 °С. Условия получения КТМС и КТСМС: Т=160–190 °С, время 3–9 ч.

Методами ИК-спектроскопии и ЯМР С¹³ установлена их структура. Как видно по своим свойствам КТМС и КТСМС выгодно отличаются от исходной канифоли (КЧ=172 мг КОН/г; Т_р=70 °С). На основе полученных малеиновых смол были разработаны клеи -

расплавы, флюсующие составы, лаки – флюсы, смазочно-охлаждающие жидкости и термоотверждаемые лаковые композиции.

Наличие ангидридных колец в молекулах КТМС и КТСМС дает возможность получать имиды, обладающие антисептическими свойствами по отношению к дереворазрушающим, деревокрашивающим и плесневым грибам. Обменной реакцией через натриевые или калиевые соли КТМС и КТСМС можно получить их соли Cu, Cd, Al, Co, Zn, Mn, Ca, Mg и т.д., которые могут быть использованы в лакокрасочной, резинотехнической и других отраслях промышленности.

Химическая модификация КТМС и КТСМС многоатомными спиртами и октофорами N и S₁₀ дает возможность получить новые вторичные продукты с высокими пленкообразующими свойствами.

Доступность исходного сырья, простота получения КТМС и КТСМС, их высокие реакционные свойства делают эти смолы ценными химическими полупродуктами для получения новых продуктов.

Таким образом, предлагаемые технологии получения КТМС, КТСМС и вторичных продуктов на их основе, на наш взгляд могут быть интересны для лесохимического производства.

ВЛИЯНИЕ РАСХОДА ДИОКСИДА ХЛОРА НА ОТБЕЛКУ НА СОДЕРЖАНИЯ АОХ В БЕЛЕННОЙ СУЛЬФАТНОЙ ЛИСТВЕННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЕ

А.В. Кокшаров¹, О.Б. Стебунов²

1 - КЦБК

2 - ВНИИБ

k0av@mail.ru

Для исследования влияния расхода хлора на отбелку на содержание величины АОХ (Adsorbable Organic Halogen) в беленой целлюлозе брали целлюлозу, сваренную сульфатным способом из смеси березы и осины (50:50) до жесткости 15 единиц Каппа и отбеливали без элементарного хлора (ECF) по схеме КЩО-Д0-ЩОП-Д1-Щп-Д2 до белизны 90%, где КЩО – кислородно-щелочная обработка, Д0,Д1,Д2 – обработки диоксидом хлора, ЩОП – щелочная обработка с пероксидом водорода и кислородом, Щп – щелочная обработка с пероксидом водорода. Расход диоксида хлора на отбелку варьировался от 30 до 15 кг/т абсолютно сухой целлюлозы в единицах активного хлора. Снижение расхода диоксида хлора на отбелку компенсировалось увеличением расхода пероксида водорода.

В представленных результатах (таблица 1) показано количество АОХ в беленой сульфатной целлюлозе при разных расходах диоксида хлора на отбелку

Таблица 1

Содержание АОХ в беленой сульфатной лиственной целлюлозе

Расход диоксида хлора на отбелку, кг/т а.с.ц-зы (в единицах активного хлора)	Концентрация АОХ в пробе, мг/кг а.с. целлюлозы
30	187
20	127
17	103
16	100
18	113

Как видно из таблицы, снижение расхода диоксида на отбелку приводит к снижению содержания величины АОХ в беленой целлюлозе.

Величину АОХ (в мг/кг а.с.ц-зы), в первом приближении, в беленой целлюлозе можно выразить формулой

$$\text{АОХ} = K * D,$$

где $K=6,2$ – для данного случая

D – расход диоксида хлора на ECF отбелку (без применения других хлорсодержащих реагентов) в единицах активного хлора

Величина коэффициента K будет зависеть, в основном, от распределения диоксида хлора по ступеням отбелки, условий отбелки и расхода щелочи на ступенях ЩОП и ЩП

Выводы:

1. Снижение расхода диоксида хлора на ECF отбелку приводит к снижению содержания величины АОХ в беленой сульфатной лиственной целлюлозе
2. Величина АОХ (в мг/кг а.с.целлюлозы) в беленой целлюлозе можно выразить формулой $\text{АОХ} = 6,2 * D$, где D – расход диоксида хлора на ECF отбелку целлюлозы в единицах активного хлора

БАРОМЕМБРАННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И ОЧИСТКА ЭКСТРАКТОВ АРАБИНОГАЛАКТАНА ИЗ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННОЙ ГМЕЛИНЫ

Л.Г. Колзунова, А.В. Шехов
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
kolzunova@ich.dvo.ru

Научные исследования, направленные на разработку эффективных методов комплексной переработки сырья, входят в число приоритетных критических технологий, так как позволяют наиболее полно использовать исходное сырье, избегать накопления отходов и попадания вредных веществ в окружающую среду, создавать экономически выгодные производства, решать ряд экологических проблем. Настоящая работа направлена на решение проблемы очистки и концентрирования экстрактов арабиногалактана (АГ), извлекаемого из отходов производства дигидрокверцетина из комлевой части древесины лиственной даурской Гмелины (*Larix dahurika Gmelinii*), методом комплексной баромембранной фильтрации с целью получения чистого продукта. Особенности технологии очистки исходного сырья обычно определяются природой и количеством примесей, зависящих от места произрастания лиственной. Установлено, что последовательное использование микро- и ультрафильтрации позволяет получать концентраты арабиногалактана с любым необходимым процентным содержанием сухого вещества, вплоть до практически полного удаления воды. Показано, что максимальный выход арабиногалактана достигается при использовании технологической схемы МФАС-ОС-2 – УАМ-150П, тогда как максимальная очистка экстрактов от фенольных примесей с получением высокочистых продуктов происходит по схеме МФАС-МА№6 - УАМ-150П. Установлено, что баромембранная фильтрация позволяет отсекают коллоидные примеси на стадии микрофильтрации, тогда как фенольные примеси и низкомолекулярный арабиногалактан максимально удаляются на стадии ультрафильтрации.

Методом ВЭЖХ исследовано молекулярно-массовое распределение арабиногалактана и показана возможность его фракционирования. Обнаружено, что ультрафильтрация повышает содержание высокомолекулярных фракций и ассоциатов арабиногалактана в конечном продукте. Рентгенофазовое исследование полученной субстанции АГ показало, что исследуемое вещество находится в аморфном состоянии. Определено количественное содержание металлов в арабиногалактане. Установлено, что метод ультрафильтрации позволяет значительно снизить содержание K , Ca , Mn , Fe , Ni в конечном продукте.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НЕКОТОРЫХ КОМПОНЕНТОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ С ПЕРОКСИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ

И.Г. Конкина, С.А. Грабовский, Н.Н. Кабальнова, Ю.И. Муринов
Учреждение РАН Институт органической химии УНЦ РАН, г.Уфа, Российская Федерация
irkonk@anrb.ru

Одна из актуальных задач фитохимии, - интенсивно развивающегося в настоящее время раздела химической науки, - исследование взаимодействия растительных компонентов с активными формами кислорода, в том числе, проявление их антиоксидантных и прооксидантных свойств.

В настоящей работе приводятся данные по взаимодействию с пероксильными радикалами соединений, применяемых в фармакологии: дитерпенового алкалоида лаптаконитина (LPK), глицирризиновой кислоты (GA), а также флавоноидов кверцетина (Q) и дигидрокверцетина (DHQ).

Пероксильные радикалы генерировались при термическом распаде AIBN. Методом спектрофотометрии были определены скорости расходования LPK, GA, Q и DHQ при начальных концентрациях $(4.0-8.0) \cdot 10^{-4}$ М и различных соотношениях фармакон – AIBN в среде этанола. Скорость реакции LPK в составе клатрата с GA уменьшалась в 1.4 раза, поэтому наблюдаемое увеличение широты терапевтического действия LPK в составе клатрата, вероятно, связано и с защитой соединения от действия активных форм кислорода [1].

Введение в систему Q – AIBN дигидрокверцетина в различных соотношениях не влияло на скорость расходования Q, что свидетельствует о значительном превышении константы скорости взаимодействия Q с пероксильными радикалами по сравнению DHQ. Это подтверждают данные о том, что реакционная способность флавоноидов по отношению к пероксильным радикалам связана с наличием не только гидроксигрупп в кольцах А и В, но и гидроксигруппы в третьем положении кольца С при двойной связи [2].

Ряд реакционной способности исследуемых соединений по отношению к данным радикалам может быть представлен следующим образом: Q >> DHQ > LPK > GA.

1. М.С.Юнусов, Г.А. Толстиков, Ю.И.Муринов, Е.М.Цырлина и др. *Пат.РФ* №2180583 от 20.03.2002. *Бюлл. изобрет.*, 2002, №8, с.148.

2. Rice-Evans C., Miller N.J., Paganga G. Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids // *Free Rad. Biol. Med.* 1996. V. 20. №7. P. 933–956.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ РОДА ARNICA L

И.Г. Конкина¹, Р.М. Шафин², В.Ф. Корсун³

1 - Учреждение РАН Институт органической химии УНЦ РАН, г.Уфа, Российская Федерация

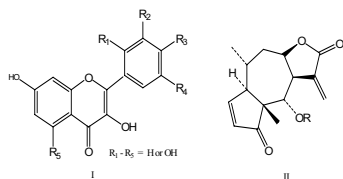
2 - Ассоциация поддержки внешнеэкономических проектов”

3 - Российский университет дружбы народов, г. Москва, Российская Федерация

irkonk@anrb.ru

Arnica montana L.– известное сотни лет легендарное лекарственное растение, благодаря своему богатому химическому составу (полифенолы, флавоноиды, полисахариды, тритерпеноиды, сексвитерпеновые лактоны, лектины и пр.) обладающее широчайшим терапевтическим действием. Фенольные соединения арники по холатостимулирующей активности превосходят фламин, флавоноиды (I) способны проявлять как анти-, так и прооксидантное действие. Существенную роль в целебном спектре арники играют хеленолины (II), содержащие олефиновую связь, активированную карбонильной группой, вследствие чего она способна легко присоединять нуклеофильные вещества по реакции Михаэля. Это увеличивает их антибактериальную, фунгицидную и цитотоксическую

активность. Арницин (смесь тритерпеноидов арнидиола и его изомера фарадиола) способствует увеличению амплитуды сердечных сокращений, под влиянием цинарина понижается уровень холестерина в крови. Арнифолин оказывает адренолитическое действие на сосуды головного мозга, ряд сесквитерпеновых лактонов проявляет анксиолитические свойства. Арника представляет интерес, как средство, уменьшающее ангиогенез - процесс, стимулирующий рост опухолей и метастазирование.



Однако в настоящее время *A. Montana* занесена в Красную книгу. В отечественную фармакопею включены арника Шамиссо и арника облиственная, но на территории России для них отсутствует природная сырьевая база. Решение проблемы возможно путем поиска новых видов данного рода, разностороннего их изучения с последующим введением в культуру. Наибольшего внимания в этом плане заслуживают *A. amplexicaulis*, *longifolia*, *sachalinensis*, *sorigia*. По имеющимся данным [1], вне зависимости от места сбора сырья, у всех подлежащих изучению видов арники содержание действующих веществ в сухих соцветиях соответствует требованиям фармакопеи.

1 Корсун В. Ф., Шафин Р. М., Корсун Е. В., Баширова Р. М. Арника - целебные свойства и применение. – М., 2010 - 75с.

СОСТАВ И ВОЗМОЖНЫЕ ПУТИ УТИЛИЗАЦИИ ТЕХНИЧЕСКИХ ГИДРОЛИЗНЫХ ЛИГНИНОВ

С.М. Крутов¹, Ю.Н. Сазанов², М.Я. Зарубин¹

1 - Санкт-Петербургская государственная лесотехническая академия им.С.М.Кирова, г.Санкт-Петербург

2 - Институт высокомолекулярных соединений РАН, г.Санкт-Петербург
kruste@mail.ru

Одним из направлений переработки растительного сырья является использование кислотного гидролиза древесной биомассы, и исторически было направлено на использование углеводной части, с получением этанола. Химизм самого кислотного гидролиза углеводсодержащих компонентов изучен, к настоящему времени, основательно глубоко [1]. Однако, этот процесс сопровождается образованием больших количеств отходов производства – гидролизного лигнина. В настоящее время технический гидролизный лигнин используется незначительно[2].

Проведены исследования состава технических лигнинов различных предприятий (лигнин Класона, остаточные полисахариды, экстрактивные вещества, зольность): Сеgezский, Кировский, Тавдинский, Сыктывкарский, Лобвинский и др. Для характеристики исследованных образцов использованы также физико-химические методы: твердотельный ЯМР ¹³C, ИК-Фурье спектроскопия и др.

Одним из перспективных направлений является производство пенополиуретанов с использованием гидролизного лигнина.

В Санкт-Петербургской государственной лесотехнической академии им.С.М.Кирова совместно с Университетом г. Фукуи[3,4] проводятся исследования гидролизных лигнинов с целью их использования в производстве пенополиуретанов.

Предварительные исследования показали принципиальную возможность получения полиуретанов из гидролизного лигнина с характеристиками (термогравиметрические, прочностные, теплоизоляционные и др.), не уступающими характеристикам пенополиуретанов, получаемым в промышленности из классического химического сырья. Показатели, характеризующие свойства пенополиуретанов, полученных из лигнина Кировского БиоХимЗавода имеют следующие характеристики: температура стеклования-100-115°С. Механические свойства: усилие на сжатие: 0.1-0,2 Мпа, усилие на растяжение:

9-12 Мпа. Температура термического разложения: ~ 290 °С, удельная теплопроводность: ~ 0.03 Вт·м⁻¹·К⁻¹.

Сопоставимые результаты получены и для образцов пенополиуретанов полученных из лигнинов Архангельского и Тавдинского гидролизных предприятий.

На основании испытаний полученных образцов, был сделан вывод, что гидролизный лигнин, как сырье, в основном, пригоден для получения жестких пенополиуретанов.

1. Холькин Ю.И. Технология гидролизных производств. Лесн. пром-ность. 1989.- 496 с..

2. Зарубин М.Я., Крутов С.М. Исследование технического гидролизного лигнина и продуктов его щелочной деструкции. С-Петербург Известия ВУЗов. 2003. С.222-233.

3. Zarubin, M., Krutov, S., Hatakeyama, H., Gribkov, I. Summersky, I. Preparation of polyurethane from technical lignins. 15th ISWFPC, Oslo, 2009, P-167.

4. Hatakeyama Tatsuko, Hatakeyama Hyoe. Thermal Properties of Green Polymers and Biocomposites. Kluwer Academic Publishers. 2004. P. 273-293.

ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДОВ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

В.К. Кудряшов¹, Р.М. Малышев², М.А. Зиновьев¹, А.Б. Гаврилов¹, С.Г. Клочков³,
Ю.В. Токарчук⁴

1 - ИБП РАН, Пуцино

2 - ООО "Объединение ИРЕА-Пензмаш", Москва

3 - ИФАВ РАН, Черноголовка

4 - ООО "ТТП", Москва

vkudryashov@yandex.ru

Современные требования к переработке растительного сырья, как естественного произрастания, так и генетически модифицированных форм требует реализации новых подходов и методов, обеспечивающих полную глубокую переработку растительного сырья, комплексное и экономически эффективное использование исходного сырья.

В первую очередь, при таком подходе технологическая последовательность и характер воздействий на растительное сырье должны обеспечивать выделение нативных компонентов с сохранением природных биологических и химических свойств компонентов сырья, не приводить к образованию трудно утилизируемых вредных отходов.

На основании проводимых исследований комплексных технологий переработки углеродсодержащей биомассы в ИБП РАН, предложена совмещенная схема комплексного использования биомассы зернового и лигноцеллюлозного растительного сырья и получения комплекса пищевых и технических продуктов (представлена на рисунке 1).

Разработанные методы и технологии для комплексной переработки растительного сырья можно разделить на следующие группы:

- предварительной обработки возобновляемого растительного сырья с сохранением природной формы компонентов.

- микробиологической конверсии и ферментативной переработки компонентов растительного сырья.

- переработки трудно гидролизуемых (неферментируемых) остатков.

На начальных стадиях переработки сырье подвергается предобработке, которая в зависимости от вида сырья может включать измельчение, разволокнение, экстрагирование различными растворителями и получение попутных продуктов, тепловую обработку и другие стадии. Это связано с тем, что живая биомасса содержит ценные, биологически активные вещества, которые замедляют ферментационные процессы в лигноцеллюлозных комплексах растительного сырья. Поэтому технологические операции и методы должны позволять выделение в нативном виде экстрагируемых компонентов и обеспечивать биодоступность (реакционную способность) лигноцеллюлозного комплекса для ферментативного гидролиза. Разработанная в результате выполнения работ оригинальная технология вакуумно-

импульсного экстрагирования целевых компонентов лигноцеллюлозного растительного сырья с использованием явлений механохимии, позволяет обеспечить такие требования. Ферментационные технологии и оборудование позволяют реализовывать технологические циклы твердофазной и жидкофазной ферментации при переработке компонентов растительного сырья, обеспечивают эффективное и полное использование компонентов растительного сырья и получение как твердых, так и жидких продуктов ферментации.

Ошибка!

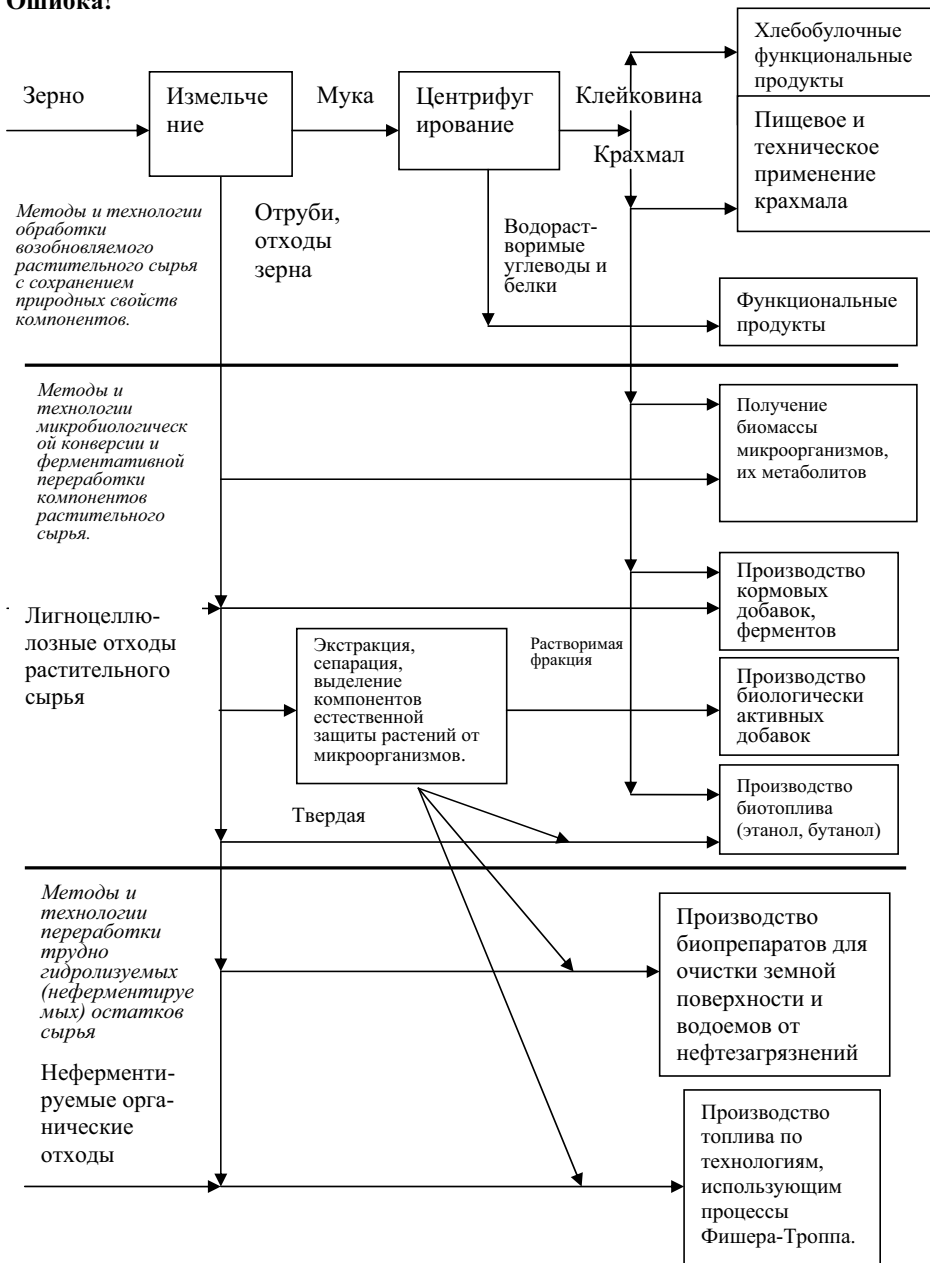


Рис.1 Совмещенная технологическая схема комплексного использования биомассы зернового и лигноцеллюлозного растительного сырья и получения комплекса пищевых и технических продуктов.

Как видно из рассмотрения схемы, основное отличие касается выбора методов и технологий, используемых в комплексной переработке растительного сырья, а также последовательности их применения. Во-первых, в процессах комплексной переработки обеспечивается возможность выделения нативных форм компонентов растительного сырья. Во-вторых, в процессах извлечения и очистки компонентов растительного сырья используются растворители, разрешенные к применению при производстве пищевой и фармацевтической продукции (в основном пищевой этиловый спирт). В-третьих, величина гидромодуля в результате применения оригинальной схемы вакуумно-импульсной экстракции, оптимальная и составляет величину значительно менее 1:10, т.е. обеспечивает выделение максимального количества компонента при минимально возможном количестве экстрагента. В-четвертых, физические и химические воздействия в процессах переработки не приводят к образованию, трудно отделяемых соединений, приводящих к ингибированию биохимических процессов на последующих стадиях переработки (температура процессов экстракции и выделения не превышает 40 °С). В-пятых, применяемые методы не приводят к образованию трудно утилизируемых отходов. В результате применения предлагаемых методов переработки биомассы зернового и лигноцеллюлозного растительного сырья в экспериментальных и опытно-промышленных масштабах получены:

- Продукты функционального питания.
- Хлебобулочные изделия с соотношением белковой и углеводной составляющей 1:3 и пониженной калорийности (обычные изделия 1:5-7), а также другие традиционные пищевые продукты, обогащенные пищевой клетчаткой и биологически активными добавками.
- Биологически активные добавки, содержащие антиоксиданты и водорастворимые пищевые волокна.
- Продукты, содержащие целевые метаболиты микроорганизмов, культивируемых в условиях совмещенной твердофазной и жидкофазной ферментации.
- Кормовые добавки с содержанием белкового вещества 40 % и более к сухому весу.
- Сорбенты для пищевого и технического применения.
- Другие продукты пищевого и технического применения.

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ЛИСТВЕННОЙ ДРЕВЕСИНЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

Б.Н. Кузнецов¹, В.Г. Данилов², О.В. Яценкова², А.В. Петров², И.Г. Судакова²,
Н.В. Гарынцева²

1 - Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

*2 - Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия
imh@icct.ru*

Разработан одностадийный каталитический процесс получения высокочистой целлюлозы из различных видов древесины, основанный на окислительной делигнификации лигноцеллюлозного сырья экологически безопасным реагентом – пероксидом водорода в среде «уксусная кислота – вода – серноокислотный катализатор».

Осуществлен подбор условий делигнификации древесины осины и березы, обеспечивающих получение с приемлемым выходом (44-48 % мас.) образцов целлюлозы, содержащих менее 1 % остаточного лигнина.

В среде «уксусная кислота – пероксид водорода – катализатор», наряду с окислительной деструкцией лигнина и гемицеллюлоз происходит гидролиз аморфной части целлюлозы. Это позволило разработать одностадийный процесс получения микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) из лигноцеллюлозного сырья. Отметим, что промышленная технология

производства МКЦ из древесины включает стадии делигнификации древесины, отбелики целлюлозного продукта и его мягкого кислотного гидролиза с целью удаления аморфной части целлюлозы. В отличие от промышленной технологии разработанный процесс позволяет получать МКЦ не только из качественного древесного сырья, но и из лигноцеллюлозных отходов: опилок, стружек, смесей древесного сырья.

Изучен элементный и функциональный состав лигнинов, полученных окислительной делигнификацией древесины березы и осины пероксидом водорода в среде разбавленной уксусной кислоты в присутствии 2 % сернокислотного катализатора. Установлено, что образующиеся уксуснокислотные лигнины отличаются высоким содержанием кислородсодержащих функциональных групп и могут применяться в качестве экологически безопасного связующего при получении древесных плитных материалов с хорошими прочностными характеристиками.

Показана возможность получения эффективных энтеросорбентов путем обработки уксуснокислотных лигнинов 0,4 % растворами NaOH и NaHCO₃. Их сорбционная способность по отношению к традиционным веществам–маркерам превышает (метиленовый синий и желатин) или равна (иод) активности промышленного энтеросорбента «Полифепан».

На основании результатов выполненного исследования предложена схема комплексной переработки лиственной древесины с получением высококачественной целлюлозы, МКЦ, связующих веществ и энтеросорбентов.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ И СПИРТОВЫХ ТОПЛИВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНЫХ ОТХОДОВ

Б.Н. Кузнецов¹, В.Г. Данилов², О.В. Яценкова², В.И. Шарыпов², С.В. Барышников²

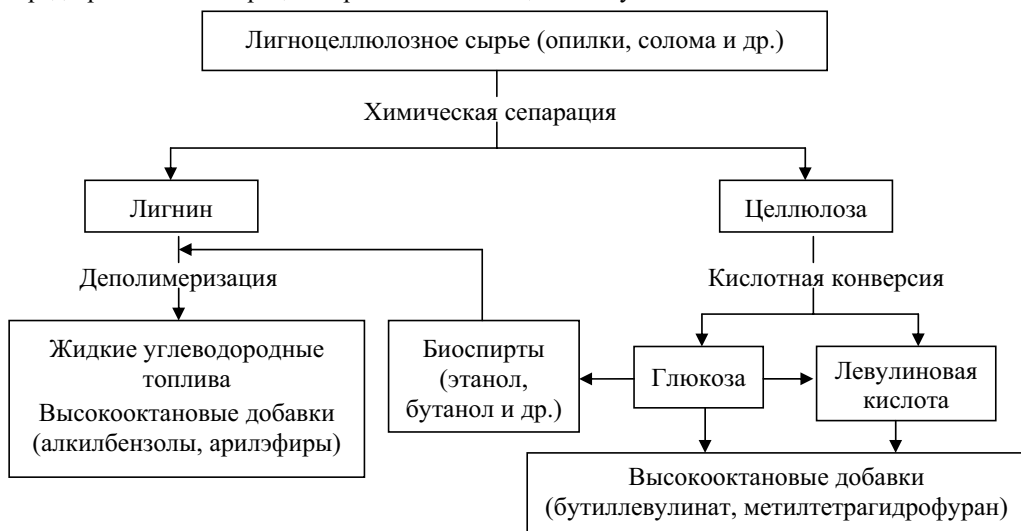
1 - Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

2 - Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия

imh@icct.ru

Конверсией линоцеллюлозного растительного сырья в настоящее время получают два вида жидких биотоплив – углеводородные смеси и биоспирты.

Целью исследований являлась разработка интегрированного процесса получения жидких биотоплив из лигноцеллюлозных отходов, отличительной особенностью которого является предварительная сепарация сырья на лигнин и целлюлозу в соответствии со схемой:



Проведено сопоставление двух способов сепарации древесины на основные компоненты – селективное каталитическое окисление и взрывной автогидролиз. Осуществлен подбор оптимальных режимов окисления лигнинового компонента различных пород древесины пероксидом водорода в присутствии растворимого (H_2SO_4) и твердого (TiO_2) катализаторов, обеспечивающих практически полное разделение древесной биомассы на полисахариды и низкомолекулярный лигнин. Последующим кислотным гидролизом полисахаридов получены качественные растворы глюкозы для биотехнологического синтеза этанола. Показано, что удаление пентозных сахаров, ингибирующих процесс биотехнологического синтеза этанола, путем предгидролиза или взрывного автогидролиза сырья позволяет увеличить выход спирта на 30-35 %. Термопревращением низкомолекулярного лигнина в среде этанола под давлением получены жидкие углеводородные смеси, выход которых возрастает при уменьшении степени конденсации лигнина.

ПРОДУКТЫ ПЕРЕРАБОТКИ БЕРЕСТЫ КОРЫ БЕРЕЗЫ

Б.Н. Кузнецов¹, С.А. Кузнецова², Л.В. Левданская¹, И.Г. Судакова¹

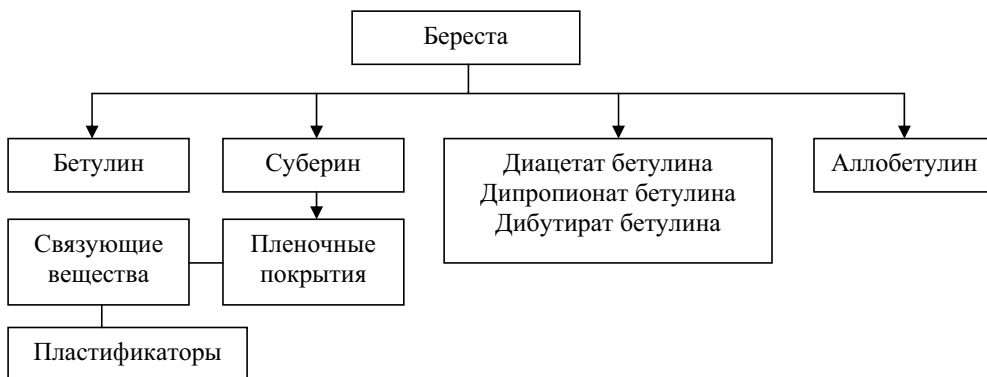
1 - Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия

2 - Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

imn@icct.ru

Внешний слой коры березы – береста содержит разнообразные биологически активные соединения, основным из которых является бетулин, а также субериновые вещества. Существующие и разрабатываемые методы экстракционной переработки бересты ориентированы на выделение бетулина и не обеспечивают комплексной утилизации других ценных компонентов, содержащихся в бересте.

В настоящей работе изучены различные методы переработки бересты коры березы, позволяющие получать, наряду с бетулином, другие тритерпеновые соединения и востребованные продукты из суберинового компонента бересты в соответствии со схемой:



Для получения бетулина использовали исчерпывающий гидролиз бересты водным или водно-спиртовым раствором NaOH или KOH. Установлено, что при обработке бересты уксусной, пропионовой, масляной кислотами, наряду с экстракцией бетулина протекают реакции его ацилирования с получением диацетата, дипропионата и дибутирата бетулина, соответственно. Обработка бересты, пропитанной ортофосфорной или серной кислотами, в среде кипящего толуола или ксилола приводит к изомеризации содержащегося в ней бетулина в аллобетулин. Осуществлен подбор условий экстракции бересты,

обеспечивающих высокий выход бетулина и его производных. Идентификация полученных тритерпеновых соединений осуществлена методами ИК и ЯМР спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии.

Субериновый компонент бересты, остающийся после извлечения тритерпеновых соединений, предложено использовать, после соответствующей обработки, для получения пленкообразующих смол, огнезащитных составов, пластификаторов, а также связующих веществ для производства древесных плитных материалов, брикетов и гранул.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

В.М. Кузнецов, А.М. Тойкка

*Санкт-Петербургский государственный университет
kuvik2007@yandex.ru*

Микрокристаллическая целлюлоза используется в химической, парфюмерно-пищевой и хлопкоперерабатывающей промышленности для модификации целлюлозных материалов и при получении ее производных.

Для получения порошковой целлюлозы обычно используют методы кислотного гидролиза целлюлозосодержащего сырья (древесины, отходов хлопкоочистительной, бумажной и текстильной промышленности), а для увеличения белизны продукта применяют окислители (например, перекись хлора). Подобные методы отличаются пониженным выходом конечного продукта вследствие частичного гидролиза целлюлозы до глюкозы, необходимостью переработки кислых сахарных растворов и других вредных отходов производства.

Проведенные исследования показали, что присущая порошковой целлюлозе степень полимеризации может быть достигнута путем обработки целлюлозного сырья водяным паром при температуре в диапазоне 185 – 215°C и соответствующем давлении в течение 10 – 120 минут. В этих условиях тепловая энергия пара воздействует не только на аморфные участки и поверхности микрокристаллитов, но и на объем последних. Поскольку процесс проводится бескаталитически, количество разрывов целлюлозных цепей сравнительно невелико и водорастворимых фрагментов целлюлозы не образуется. Однако достигаемого количества разрывов целлюлозных цепей достаточно для получения продукта с низкой степенью полимеризации. Завершение тепловой обработки целлюлозного сырья путем резкого сброса давления приводит к дефибрации (измельчению) получаемого продукта.

Предлагаемый способ получения порошковой целлюлозы выгодно отличается от известных методов повышенным выходом, более узким распределением целлюлозы по степеням полимеризации. Белизна продукта определяется качеством исходного сырья. Способ экологически безвреден, поскольку не требует использования реактивов.

Оригинальность разработанного способа подтверждена авторским свидетельством № 1796632.

МИКРОЭЛЕМЕНТЫ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ КОМПОНЕНТЫ НЕКОТОРЫХ ВИДОВ ПИХТЫ

Т.П. Кукина¹, И.И. Баяндина²

1 - Новосибирский институт органической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

*2 - 2 Новосибирский государственный агроуниверситет, Новосибирск, Россия
kukina@nioch.nsc.ru*

Пихта сибирская *Abies sibirica* Ledeb.(A.s.) - лесообразующая порода, древесная зелень (ДЗ) ее является ценным сырьем для получения препаратов сельскохозяйственного, парфюмерно-косметического, медицинского, технического назначения.

Рентгенофлуоресцентным методом с использованием синхротронного излучения определено содержание 31 элемента: К, Са, Тi, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Sc, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, W, Hg, La, Ce, Sm, Gd, Bi и Pb для пяти образцов ДЗ из заповедника Кузнецкий Алатау в сравнении с образцом листьев березы, собранном там же в те же сроки. Сырье заготовлено в июле, высушено в тени и не подвергалось длительному хранению и температурной обработке. По сравнению с березой пихта накапливает больше Sc, Cr, Fe, Co, Mo, Rb, Sr, уступая по V, Zn, W, Hg, Pb, Bi. Проведен ВЭЖХ-анализ состава полипrenoлов (ПП_n) и тритерпеновых кислот (ТТК) из *A.s.* и еще трех видов пихт, выращенных в Центральном Сибирском ботаническом саду (ЦСБС) СО РАН: *Abies nephrolepis* (Trautv.) Maxim. (*A.n.*), *Abies balsamea* (L.) Mill. (*A.b.*), *Abies fraseri* (Pursh) Poig. (*A.f.*). Данные по содержанию и составу ПП в ДЗ и выходу ТТК сведены в таблицу. (В ДЗ, заготовленной в ЦСБС, до 2.6 % ПП-13 и ПП-20). Сырье, собранное на Малом Каньме (1300 м НУМ) и Саргале (1300 м НУМ), содержало 6.2 и 6.1 % ТТК, выход и состав ПП не исследовался. По качественному составу ТТК из *A.s.* совпадает с препаратом «Новосил», но с увеличением высоты места сбора растет процент транс-кислот. ВЭЖХ-профиль ТТК других видов пихты существенно отличается и требует дальнейшего изучения.

Вид	Место сбора	Высота НУМ	% ТТК	% ПП	14	15	16	17	18	19
<i>A. s.</i>	Оз. Рыбное	1200	5.8	0.22	0.9	9.6	38.6	38.6	9.9	2.4
<i>A. s.</i>	Оз. Подгорное	1500	6.2	0.32	0.7	10.1	41.5	36.7	9.5	1.5
<i>A. s.</i>	Большой Каным	1800	6.0	0.26	0.8	5.9	34.6	41.2	15.1	2.6
<i>A. s.</i>	ЦСБС	0-30	5.9	0.25	2.6	11.9	36.6	33.9	10.5	2.5
<i>A. n.</i>	ЦСБС	0-30	4.5	0.42	5.4	13.5	37.3	31.3	8.7	1.3
<i>A. b.</i>	ЦСБС	0-30	3.3	0.27	5.4	17.1	38.1	26.5	9.5	0.9
<i>A. f.</i>	ЦСБС	0-30	2.7	0.20	3.2	8.9	33.8	37.2	12.4	3.4

ЛИПОФИЛЬНЫЕ ВТОРИЧНЫЕ МЕТАБОЛИТЫ ФЛОЭМЫ *PINUS SILVESTRIS* ПРИ ПОВРЕЖДЕНИИ И ФУНГАЛЬНОМ ПОРАЖЕНИИ

Т.П. Кукина¹, Г.Г. Полякова²

¹ - Новосибирский институт органической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

² - Институт леса имени В.Н. Сукачева СО РАН, Красноярск, Россия
kukina@nioch.nsc.ru

При повреждении коры хвойных насекомые-ксилофаги инфицируют проводящие ткани ствола офиостомовыми грибами. Для изучения механизмов устойчивости растений к патогенам мицелий вносят в полость, высеченную в живой коре (лубе) ствола. Параметры ответа растения на действие мицелия сравнивают с реакцией на контрольное поранение луба. Наши результаты свидетельствуют, что мицелиальные экстракты адекватно моделируют воздействие живого мицелия. Ранее нами отмечена активация фенольного метаболизма, накопление лигнина, увеличение зоны некротизации луба по сравнению с контрольными некротами от поранения. Использование грибных препаратов вместо контрольного мицелия исключает артефакты, вызванные ростом и развитием мицелия: выделение продуктов метаболизма в растительную ткань и поглощение питательных веществ растения. Сравнение параметров ответа луба на поранение и инъектирование грибным экстрактом показало разную динамику метаболизма в этих вариантах опыта. Предполагается, что офиостомовые грибы способны ингибировать раневую репарацию.

Состав липофильных компонентов экстрактов флоэмы в разных вариантах опыта и в контрольном нативном лубе ранее не изучался. Мы провели анализ эфирозэкстрактивных веществ нативной, пораненной и инъецированной грибным экстрактом флоэмы *Pinus silvestris*. Методом хроматомасс-спектрометрии однозначно идентифицированы 20 алифатических и дитерпеновых кислот в свободном и связанном виде. Отмечено, что поранение и инъецирование коры снижает содержание свободных алифатических кислот в 8-10 раз, связанных в виде жиров и эфиров – в 2-5 раз. Содержание стеринов упало в 1.5-2 раза, причем нативный луб содержит в основном (75%) свободные стерины, а в поврежденном и инъецированном образцах β -ситостерин этерифицирован линолевой и олеиновой кислотами. Дитерпеновые соединения представлены в основном смоляными кислотами в свободном и метилированном виде, спиртами и альдегидами. Содержание альдегидов наивысшее в инъецированной флоэме, в пораненном лубе высокий процент дитерпеновых спиртов. При поранении и инъецировании флоэмы растет содержание смоляных кислот 1,5-2 раза, окисленных смоляных – в 5-11 раз.

ПОЛНАЯ ПЕРЕРАБОТКА БИОМАССЫ НИЗКОСОРТНОЙ ДРЕВЕСИНЫ С ПОЛУЧЕНИЕМ КСИЛИТА, БИОЭТАНОЛА, СОРБЕНТОВ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

О.А. Куницкая, В.В. Выглазов, В.А. Ёлкин

Санкт-Петербургская государственная лесотехническая академия имени С.М.Кирова, Санкт-Петербург, Россия
kaf_bioteh@mail.ru

В результате проведенных исследований предлагается технология, использующая биомассу низкосортной березовой древесины с получением ксилита, биоэтанола, биологически активных веществ, энтеросорбентов, активных и топливных углей.

В России не существует технологий комплексной переработки низкосортной древесины березы в ценные продукты. Её запасы в России составляют около 30% от биомассы березы в лесном фонде страны, но она не находит применения по традиционным направлениям. Разрабатываемая технология направлена на увеличение степени использования всей биомассы березы, включая отходы лесозаготовок - ветви с листьями и почками, и её комплексную переработку, где каждые предшествующие технологические операции облегчают и делают возможным проведение последующих. По такой схеме переработки могут быть наиболее эффективно использованы в качестве сырья и продуктов такие компоненты биомассы дерева, как экстрактивные вещества и гемицеллюлозы. Предлагается самая передовая на сегодняшний день технология производства ксилита и биоэтанола из отходов лесопиления.

Согласно предлагаемой технологии низкосортная древесина будет разделяться на два потока: ветки с листьями или почками и стволовая часть. Крона с листьями, почки, кора и древесина поступят на экстракцию для извлечения биологически активных веществ. Древесный остаток после экстракции будет направлен на гидролитическую переработку. Предварительное удаление коры и экстрактивных веществ из древесины березы дает возможность получить более высококачественный гидролизат (раствор ксилозы), который после дополнительной очистки будет переработан в ксилит высокой степени чистоты.

Целлюлогинин в более жестких условиях в том же гидролизаппарате будет подвергнут дальнейшей переработке для получения гексозного гидролизата, который может перерабатываться в топливный этанол. Оставшийся лигнин березовой и осиновой древесины может быть переработан в энтеросорбенты, активные или топливные угли. Основой конкурентоспособности предполагаемой технологии являются: высокое качество получаемых продуктов, доступность и низкая стоимость сырья, экологичность производства.

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ НА ПРОЦЕСС ФОСФОРИЛОВАНИЯ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ

Е.В. Лагуткина, Н.В. Котова

*Алтайский Государственный университет, г. Барнаул, Россия
kotovanataly87@mail.ru*

Модифицирование древесины увеличивает срок службы изделий и конструкций. В настоящее время древесина модифицированная полимерами широко используется в производстве строительных изделий, паркета, подшипников станков. Древесина модифицированная полимерами термохимическим методом, с образованием связей модификаторов, древесный полимер, характеризуется длительностью эксплуатации. Обладает повышенной прочностью, сопротивлением истиранию, иногда био, влагозащитными свойствами.

Важное место среди модифицированных продуктов отводится элементарноорганическим соединениям, в частности, фосфорсодержащим полимерам, которые обладают высокой огнестойкостью и химической стойкостью. Другим типам фосфорсодержащих соединений присущи каталитические, ингибирующие, пластифицирующие, сорбционные и другие полезные свойства.

Низкая реакционная способность лигноуглеводных материалов при модифицировании фосфорной кислотой делает актуальным поиск рациональных методов предварительной обработки.

Установлено, что предварительная обработка древесины приводит к изменениям в структуре древесины: изменяется относительное содержание основных компонентов – целлюлозы, лигнина: при обработке методом взрывного автогидролиза увеличивается на 4-6 и 12-17%, соответственно, при активации трифторуксусной кислотой увеличивается на 3 и 10%, соответственно, при активации гидроксидом натрия содержание увеличивается на 1-3%.

Во всех случаях предобработки образцов произошло изменение содержания гидроксильных групп - увеличение в 1-2 раза.

Результаты работы показывают, что для активации древесины предварительная обработка трифторуксусной кислотой и методом взрывного автогидролиза является наиболее эффективной.

В результате обработки целлюлозы ТФУК происходит частичное разрушение надмолекулярной структуры: разрываются водородные связи, происходит мягкая деструкция макромолекул целлюлозы. ТФУК поглощает воду, которая находится в микропустотах целлюлозы, растворяет надмолекулярные фракции находящиеся на поверхности целлюлозного волокна. Вследствие этого увеличивается скорость диффузии агента к гидроксильным группам целлюлозы.

Предобработка древесины способствует увеличению содержания фосфора в модифицированных продуктах, наибольшее количество его удается ввести в древесину, активированную трифторуксусной кислотой 3,3% и методом взрывного автогидролиза 4,6%, т. к. при этом изменяется структура древесины и увеличивается доступность фосфорилирующего реагента к основным компонентам.

Содержание фосфора увеличивается по сравнению с исходной древесиной, за счет того, что происходит гидролиз и деполимеризация лигноуглеводного комплекса древесной массы.

ПРЕПАРАТЫ НА ОСНОВЕ ОРГАНОГЕННОГО СЫРЬЯ

Е.А. Лактионова¹, О.А. Голубина¹, Н.М. Бессонова²

1 - Томский государственный педагогический университет, Томск, Россия

*2 - Горно-Алтайский государственный университет, Горно-Алтайск, Россия
shell9@mail.ru*

Производство гуминовых препаратов с 70-х гг. XX века было основано на щелочной обработке органогенного сырья. Производимая продукция была ориентирована, наряду с нуждами аккумуляторной и мебельной промышленности, преимущественно на потребности сельского хозяйства и применялась в качестве биологически активных веществ в растениеводстве. Одним из перспективных источников сырья для данной продукции служили болотные образования – торф, сапропели, мергели, торфовианиты.

Многолетние исследования показали, что химические и биологические свойства гуминовых кислот (ГК), выделенных из различных видов торфа, специфичны в зависимости от генезиса сырья. В настоящее время для извлечения ГК разработаны разные приёмы: извлечение ионообменными смолами, смесью органической и минеральной кислот, пирофосфатами щелочных металлов и т.д. Способ извлечения влияет на молекулярную структуру ГК и, следовательно, на их свойства. В последнее время на рынке ветеринарных и медицинских препаратов появилась продукция на основе различных вытяжек из торфа, поскольку ГК торфа обладают противоопухолевыми, антиоксидантными, антитоксическими, радиопротекторными, антимутагенными свойствами.

Проведённые нами исследования, например, показали эффективность таких препаратов для применения в составе кормовых рационов для различных физиологических групп мараловодческого комплекса. Проведенные опыты являются предварительными, в дальнейшем предполагается расширить исследования с применением высокоэффективных препаратов, полученных на основе горноалтайских торфов, характеризующихся высоким содержанием биологически активных веществ

Определение биологической активности ГК торфов нами проводится с применением нового способа на живой клетке («Способ определения биологической активности гуминовых кислот торфа», патент РФ № 2300103.), который может использоваться в медицине и ветеринарии..

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (Госконтракт № 02.740.11.0325).

ПРОДУКТЫ ЭКСТРАКТИВНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ КОРЫ СОСНЫ И ЕЛИ

В.А. Левданский, А.И. Бутылкина, Н.М. Иванченко, Б.Н. Кузнецов

*Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия
imh@icct.ru*

Целью настоящей работы являлось изучение различных способов экстрактивной переработки коры сосны и ели, обеспечивающих ее комплексную утилизацию с получением широкого ассортимента востребованных продуктов.

Неполярными растворителями из коры хвойных пород деревьев извлекаются смолистые вещества, представляющие собой сложную смесь терпеновых соединений, восков, жиров, насыщенных и ненасыщенных жирных и смоляных кислот. Смолистые вещества коры ели и сосны могут применяться для защиты древесных материалов от воздействия влаги, бактерий и грибков. Переработка обессмоленной коры ели может осуществляться различными способами, ориентированными на получение определенного набора целевых продуктов: дубильных веществ и пектинов, антоцианидинхлоридов, проантоцианидинов и пектинов. Для выделения дубильных веществ использовали последовательную

экстракцию коры спиртом, затем водой и объединение спиртового и водного экстрактов. Обработка остатка коры водным раствором соляной кислоты позволяет извлекать пектиновые вещества. Антоцианидинхлориды получали обработкой обессмоленной коры спиртовым раствором соляной кислоты. Проантоцианидины выделяли экстракцией водных вытяжек коры этилацетатом. Продукты востребованы в фармацевтической, косметической, пищевой промышленности, медицине и ветеринарии, кожевенном производстве и других областях. Показано, что антоцианидинхлориды, выделяемые из коры, по химическому составу близки получаемым из плодоовощного сырья. Пектиновые вещества коры сосны и ели могут применяться в ветеринарии для профилактики и терапии желудочно-кишечных болезней с/х животных. Проантоцианидины, выделенные из сосновой коры, показали высокую антикоагулянтную активность. В таблице приведен выход продуктов, полученных экстрактивной переработкой коры сосны и ели различными способами.

Таблица. Выход продуктов экстракционной переработки коры сосны и ели.

Продукты	Выход, % от а.с. коры	
	Кора ели	Кора сосны
Смолистые вещества	6,0	4,8
Дубильный экстракт	10,4	10,0
Антоцианидинхлориды	13,2	10,8
Проантоцианидины	0,3	0,5
Пектин	3,6	4,2

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ОРГАНИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ НА ЭКСТРАКЦИЮ БЕТУЛИНА ИЗ БЕРЕСТЫ БЕРЕЗЫ

В.А. Левданский, А.В. Левданский, Б.Н. Кузнецов
Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия
 imt@icct.ru

В данной работе сопоставлена эффективность экстракционного извлечения бетулина из бересты в аппарате Сокслета расширенной группой растворителей. При концентрировании экстрактов до $\frac{1}{4}$ первоначального объема путем частичной отгонки растворителя бетулин как преобладающий и плохо растворимый компонент экстракта в первую очередь кристаллизуется и выпадает в осадок. Это позволяет получать экстракты с содержанием бетулина до 95 % мас. При одинаковой продолжительности экстракции (10 ч) использование полярных растворителей приводит к увеличению общего выхода экстрактивных веществ из бересты по сравнению с неполярными экстрагентами с 7-13 % мас. до 38-41 % мас. Результаты анализа образцов экстрактов приведены в таблице.

№ образца	Растворитель	Фракция*	Выход %**	Содержание бетулина, %***	Содержание бетулиновой кислоты, %	Общий выход экстракта, %**	Содержание бетулина в объединенном осадке, %***
1	Гексан	1	4,5	73,2	3,4	7,0	53,2
		2	2,5	17,0	-		
2	Петролейный эфир	1	10,5	90,4	4,5	13,0	74,8
		2	2,5	9,0	-		
3	Бензин БР-1	1	7,0	84,5	3,3	10,2	62,0
		2	3,2	16,4	1,0		
4	Циклогексан	1	26,2	75,4	3,3	28,5	70,2
		2	2,3	8,5	1,0		
5	Ацетонитрил	1	23,8	74,4	8,3	29,5	62,5
		2	5,7	-	-		
6	Диэтиловый эфир	1	26,8	84,3	7,3	35,8	72,9
		2	9,0	39,1	6,8		
7	Этилацетат	1	23,8	95,5	8,1	38,0	74,3
		2	14,2	39,0	3,9		
8	Ацетон	1	24,5	90,6	9,0	38,3	71,0
		2	13,8	36,1	4,9		
9	Изопропанол	1	28,0	88,4	4,9	38,2	69,2
		2	10,2	16,6	6,6		
10	Этанол	1	28,8	89,6	7,1	41,0	72,5
		2	12,2	33,4	4,1		
11	Диоксан		24,0	64,0	6,7	24,0	64,0

* фракция 1 выделена после концентрирования раствора до ¼ первоначального объема; фракция 2 – дополнительно выделено после полного удаления растворителя; ** от массы а.с. бересты; *** от массы сухого экстракта

Методом высокоэффективной жидкостной хроматографией (ВЖХ) установлено, что концентрирование экстрактов приводит к выделению осадков, содержащих 88,4 % и 89,6 % бетулина в изопропанольном и этанольном экстрактах и 90,6 % и 95,5 % в ацетоновом и этилацетатном экстрактах, соответственно. Показано, что из бересты наряду с бетулином, извлекается и бетулиновая кислота. Выход последней для неполярных растворителей составляет 3-4 % мас., а для полярных – 8-9 % мас.

СЕРОСОДЕРЖАЩИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ БЕТУЛИНА

М.Ю. Лежнева¹, Т.А. Михеева¹, Л.Ж. Ашимова¹, С.М. Адекенов²

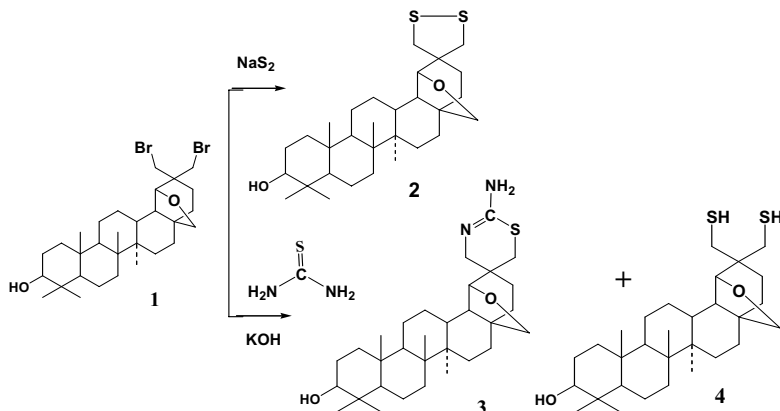
1 - Северо-Казахстанский Государственный университет им. М. Козыбаева г. Петропавловск, Казахстан

2 - Научно-производственный холдинг «Фитохимия» г. Караганда, Казахстан
mlezhneva_@mail.ru

Благодаря своей биологической активности и низкой токсичности тритерпеновые соединения рассматриваются как весьма перспективные для практического использования в медицине. Одним из распространенных тритерпеноидов березы является тритерпеновый спирт бетулин, продукты химических трансформаций которого широко изучаются.

В нашем случае мы использовали возможность введения фармакофорных групп через галогенпроизводные соединения. Согласно методике [1], получен 29,30-дибромаллобетулин (I), который явился синтоном для получения ряда соединений.

В предложенной серии трансформаций поставленная задача – введение атомов серы.



Полученные соединения 2-4 не дали положительной реакции Бельштейна. Качественные реакции на азот у соединения 2 и на серу у соединений 2-4 положительны. Строение новых синтезированных соединений доказано с использованием спектральных методов. Соединения 2-4 в данное время исследуются на различные виды биологической активности, в том числе и антимикробную.

Литература

1. Лежнева. М. Ю., Шульц Э. Э., Багрянская И. Ю., Гатиллов Ю. В., Шакиров М. М., Толстикова Г. А., Адекенов С. М. Синтез и кристаллическая структура 29,30-дибромаллобетулина // *Химия природ. соед.* – 2006. - № 2. - С. 153-155.

ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЙ ПРОЦЕСС КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ И РАСТИТЕЛЬНЫХ ОТХОДОВ

В.И. Лесин¹, Л.М. Писаренко², О.Т. Касаикина²

1 - Институт проблем нефти и газа РАН

2 - Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН

lesinivictor@yandex.ru

В природе древесные остатки и наиболее трудно химически расщепляемый лигнин перерабатываются микроорганизмами, которым для развития и размножения необходима вода, содержащая ионы металлов [1-3]. Нами разработан высокоактивный многофункциональный самонастраивающийся катализатор окислительного крекинга органического сырья, в том числе природной биомассы. Катализатор представляет собой водную коллоидную нанодисперсную суспензию оксидов железа с органическими лигандами, которая синтезируется гидротермальным методом. Нанодисперсная структура катализатора подтверждена методами просвечивающей электронной микроскопии, порошковой дифрактометрии и РСА. В качестве окислителя используется пероксид водорода.

Полученная окислительная система функционирует в мягких условиях при невысокой температуре (40-70°C) и атмосферном давлении. При каталитической окислительной переработке древесных остатков (опилок) разработанная система позволяет полностью разрушить лигнин и перевести его в низкомолекулярные растворимые в воде соединения. В зависимости от соотношения катализатор/H₂O₂/перерабатываемый материал/вода может изменяться в широких пределах соотношение между количеством твердого остатка, который представляет собой, как правило, целлюлозу и/или ее производные (карбоксихлеллоза, этилцеллоза), растворимыми в воде соединениями – продуктами окисления лигнина и целлюлозы, и газообразными продуктами окисления (СО₂, альдегиды, эфиры, etc.). Разработанный способ в определенной степени имитирует

процесс ферментативной переработки древесных остатков микроорганизмами, является экологически безопасным и позволяет практически полностью превратить биомассу в белую целлюлозу и низкомолекулярные соединения: органические кислоты, простые и сложные эфиры, сахара и спирты.

[1] Kirk T.K. in *Microbial Degradation of Organic Compounds*. V.13 (ed. Gibson D.T.) 399-438 (Marcel Dekker, Inc., New York, 1984). [2] Boeran W., Ralph J., Baucher M., Lignin biosynthesis. *Annu.Rev.Plant Biol.* **54**, 519. (2003). [3] Flaig W. Effects of microorganins in the transformation of lignin to humic substances.// *Geohim. Cosmochim. Acta* - 1964, - Vol. 28, - p. 1523.

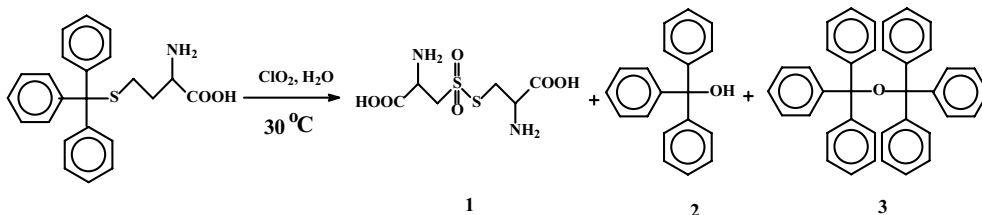
РЕАКЦИЯ S-ТРИТИЛ-L-ЦИСТЕИНА С ДИОКСИДОМ ХЛОРА В ВОДНОЙ СРЕДЕ

И.В. Логинова, С.А. Рубцова, А.В. Кучин
 Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия
 loginova-iv@chemi.komisc.ru

Реакцию окисления *S*-тритил-*L*-цистеина водным раствором диоксида хлора проводили при температуре 30°C и соотношении субстрат : реагент, равном 1:1. Продуктами реакции являются диалантинтиосульфонат (1), трифенилметанол (2), дитритиловый эфир (3).

Смесь трифенилметанола и дитритилового эфира выделена из реакционной смеси экстракцией хлороформом в виде порошка желтого цвета. Диалантинтиосульфонат выделен из водной фракции в виде порошка белого цвета.

Структура полученных соединений доказана методами ИК и ЯМР спектроскопии.



Реакция протекает через образование сульфоксида *S*-тритил-*L*-цистеина, в котором практически сразу происходит разрыв связи S-C с образованием сульфинильного радикала и трифенилметильного радикала. Сульфинильные радикалы образуют неустойчивый сульфенилсульфинат. Это соединение разрывается по связи S-O, образует два радикала: сульфонильный и сульфенильный. Далее происходит образование связи S-S в диалантинтиосульфонате. Из трифенилметильных радикалов образуются дитритиловый эфир и трифенилметанол.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ИЗ ПОЧЕК ТОПОЛЯ БАЛЬЗАМИЧЕСКОГО, С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ ПРОДУКТИВНОСТИ СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА

Н.С. Лопухин, В.В. Поляков
 ТОО Научно-исследовательский институт сельскохозяйственных инновационных технологий,
 Петропавловск, Казахстан
 vpolyakov44@rambler.ru

Тополь бальзамический в Республике Казахстан является плантационной древесной культурой. Это растение издавна применяется в народной медицине при различных заболеваниях. Однако биологическая активность изучена недостаточно широко. В этой

связи предлагаемая работа, посвящена многоплановому исследованию биологически активных химических компонентов в качестве ростстимулирующих препаратов для растений и животных.

Стимуляция адапционных свойств растений, при применении фитопрепаратов, содержащих эфирные масла, липиды, фенольные и полифенольные соединения, аминокислоты, органические кислоты, витамины Р, Е, А, углеводы и микроэлементы (Со, Сu, Zn, I₂), что позволяет повысить их резистентность к негативным внешним воздействиям. При этом предпосевная обработка семян повышает энергию прорастания и всхожесть, формирует мощную разветвленную корневую систему, повышает эффективность протравителей, снижая их потребность на 30-50%. Некорневая подкормка посевов увеличивает интенсивность растений в 2-4 раза, снижает интенсивность транспирации в 1,8-2,4 раза, устраняет наступление болезненного состояния посевов после обработки гербицидами. При этом достигается повышение густоты посевов на 10-11%, снижение инфекционных заболеваний на 39-47%, снижение засоренности посевов на 25-42%.

Восстановление и стимуляция адапционно-трофической функции животных, при применении данных фитопрепаратов, позволяет сохранять максимальную продуктивность животных даже в условиях частичной несбалансированности и энергетической недостаточности рационов кормления.

При этом наблюдается мощное оздоравливающее воздействие на иммунную и эндокринную системы – повышение резистентности и иммунитета, активизация ростстимулирующей активности молодняка, снижение бронхолегочных, желудочно-кишечных и инфекционных заболеваний, формирование оптимальной микрофлоры пищеварительного тракта.

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ОЦЕНКИ ДЕЛИГНИФИЦИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Т.Л. Луканина, А.А. Комиссаренков

*Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров
tat-lukanina@yandex.ru*

Экологические проблемы последних лет вынуждают создавать новые технологии комплексной переработки растительного сырья и, в частности, древесины.

Выбор эффективных и дешевых растворителей, способных растворять отдельные компоненты древесного комплекса представляет определенную сложность. Данная проблема связана с необходимостью присутствия в растворителе катализатора сольволиза лигноуглеводных связей. При этом катализатор не должен способствовать деструкции молекул углеводов и лигнина.

Изучены свойства (кислотность и растворяющая способность) водно-органических растворителей, содержащих карбоновые кислоты и показано, что величина электродвижущей силы потенциометрической ячейки (Е) и аддитивная величина диэлектрической проницаемости (ϵ_{AD}) могут служить критериями для оценки пригодности данных смесей для целей делигнификации древесины.

Приведены результаты делигнификации при выбранных параметрах растворителя.

Установлено, что выбранные интервалы значений Е и ϵ_{AD} , обеспечивают оптимальную делигнифицирующую способность при варке древесины.

Полученные целлюлозные полуфабрикаты могут иметь многоцелевое использование, как то производство определенных сортов бумаги и бумажных изделий, производство микрокристаллической целлюлозы для производства эфиров и изделий с их использованием, производство пищевых волокон и т. п.

НОВОЕ ЛЕКАРСТВЕННОЕ СРЕДСТВО, ПОЛУЧЕННОЕ ИЗ НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ *LIMONIUM MYRIANTHUM*

К.А. Маева, Г.Е. Жусупова, Ж.А. Кожамкулова, Ж.А. Абилов

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, химический факультет, Алматы, Республика

Казахстан

mayeva.kseniya@gmail.com

В медицинской практике широко используются сиропы, так как являются самой удобной лекарственной формой, исправляющей неприятный вкус некоторых лекарственных веществ. В номенклатуру лекарственных сиропов входят алтейный сироп (*Sirupus Althaeae*), ревенный сироп (*Sirupus Rhei*), сироп рвотного корня (*Sirupus Ipecacuanhae*), солодковый сироп (*Sirupus Glycyrrhizae*), пертуссин (*Pertussinum*), сироп шиповника (*Sirupus fructi Rosae*), холосас (*Cholosasum*), сироп алоэ с железом (*Sirupus Aloes cum ferro*). Холосас - сироп шиповника собачьего, богатого флавоноидами.

Сиропы - это концентрированные растворы сахарозы в воде и перебродивших ягодных соках, а также смеси их с растворами лекарственных веществ, настойками и экстрактами. Это густые, прозрачные жидкости, имеющие в зависимости от состава характерный вкус и запах. Содержание сахара в сиропе обычно колеблется от 40 до 80 %. При такой концентрации сиропы являются практически насыщенными растворами, высокое осмотическое давление которых полностью предотвращает рост и развитие микроорганизмов. Вследствие этого сиропы не подвержены микробной порче и хорошо сохраняются как сами по себе, так и при наличии в них лекарственных веществ. В то время как водные извлечения из лекарственного растительного сырья подвержены быстрому микробному разложению, те же извлечения, полученные с помощью концентрированного сахарного сиропа, устойчивы при хранении.

Для увеличения арсенала сиропов растительного происхождения с высоким противовоспалительным эффектом разработан сироп, содержащий полифенольный комплекс из надземной части *L. myrianthum*, выделяемый в виде сухого экстракта. Растения *L. myrianthum* имеют промышленные запасы на территории Республики Казахстан, поэтому получение из него субстанции, а затем на ее основе различных лекарственных форм, в том числе и сиропов, является экономически выгодным и социально значимым.

Технология приготовления сиропа состоит из следующих операций: 1) приготовление сахарного сиропа; 2) растворение в сахарном сиропе расчетного количества субстанции и добавление вспомогательных веществ (глицерин и спирт); 3) фильтрация и разлив сиропа в сухую стерильную посуду.

Предложенный способ прост и экономичен в технологическом плане. При его производстве используется минимальное количество ингредиентов, что позволяет получить сироп, не имеющий противопоказаний. Сахар является основой сиропа и служит для исправления вкуса лекарственной субстанции. В качестве компонента, придающего сиропу морозостойкость и пластичность, используется глицерин. Также используется этиловый спирт 96% в качестве стабилизатора и растворителя для субстанции. Сироп, полученный на основе субстанции из надземной части *L. myrianthum*, представляет собой густоватую жидкость коричневого цвета со своеобразным запахом. Его подлинность устанавливается двумя качественными реакциями на дубильные вещества: реакция с 1% раствором железоаммониевых квасцов или 2% раствором железа окисного хлорида, появляется серое или зеленовато-серое окрашивание, что подтверждает наличие дубильных веществ. Плотность сиропа 1,260 г/см³, показатель преломления 1,4355, сухих веществ нем не менее 60 %. Микробиологическая чистота находится в соответствии с требованиями нормативной документации.

Следует отметить, что сироп, полученный на основе субстанции из надземной части *L. myrianthum*, проявил высокий антиоксидантный эффект при минимальных концентрациях.

ПЕКТИНЫ И ГЕМИЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ ПИХТЫ СИБИРСКОЙ (*ABIES SIBIRICA* LEDEB.)

Е.Н. Макарова¹, О.А. Патова², Е.Г. Шахматов¹

1 - Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

2 - Институт физиологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

lena-mak2005@mail.ru

Из древесной зелени (ДЗ) пихты сибирской (*Abies sibirica* Ledeb.) методом последовательной экстракции выделены водорастворимые пектиновые полисахариды (ПП) и гемицеллюлозы (ГМЦ).

Экстракцией водой и раствором соляной кислоты выделены ПП; раствором КОН выделены гемицеллюлозы класса глюкуроноксиланов.

Показано, что древесная зелень пихты может служить ценным источником пектина и гемицеллюлоз, которые представляют потенциальную ценность в качестве пищевого и лекарственного сырья.

Впервые проведено изучение сезонной динамики накопления пектиновых полисахаридов и гемицеллюлоз древесной зелени пихты сибирской в течение года.

Установлены закономерности динамики ПП и ГМЦ в ДЗ пихты, в зависимости от действия природных факторов внешней среды. В процессе изучения годичной динамики накопления и расхода ПП и ГМЦ установлено, что оптимальным временем сбора ДЗ пихты для выделения ПП является осенне-зимний период, для получения ГМЦ – весенний период.

Впервые дана характеристика моносахаридного состава пектиновых полисахаридов и гемицеллюлоз древесной зелени пихты.

Установлено, что главными компонентами углеводной цепи ПП являются остатки D-галактуроновой кислоты, арабинозы, галактозы и рамнозы. Макромолекула ПП состоит из линейных и разветвленных областей. Линейная область представлена α -1,4-D-галактуронаном.

Методами частичного кислотного и ферментативного гидролиза получены фрагменты абиенана, подтверждающие наличие в его макромолекуле разветвленной области - рамногалактуронана I.

С помощью одно- и двумерной спектроскопии ядерного магнитного резонанса выяснены главные элементы строения боковых цепей разветвленной области ПП. Боковые углеводные цепи построены, главным образом, из остатков α -1,5-связанной арабинофуранозы и β -1,4-связанной галактопиранозы.

Данные о химическом строении ПП пихты могут быть использованы для выявления особенностей структуры растительных полисахаридов других хвойных растений.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРЕПАРАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ДРЕВЕСИНЫ И ХВОИ, НА ЛЬНЕ-ДОЛГУНЦЕ В УСЛОВИЯХ ВОЛОГОДСКОЙ ОБЛАСТИ

Т.О. Мальцева, Ю.А. Суслов, Е.Ю. Бахтенко

ГОУ ВПО "Вологодский государственный педагогический университет"

u.a.suslov@rambler.ru

Методом мелкоделяночного опыта (2007-2009 гг.) проведена оценка эффективности применения регуляторов роста Лариксин (250 мл/т); Терпенол (100 мл/т, 100 мл/га);

ВЭРВА, КЭ 10 г/л (80 мл/т, 200 мл/га) на льне-долгунце сорта Дашковский. Препаратами в указанных концентрациях проводили предпосевную обработку семян (С), опрыскивание растений в фазу «елочки» (Р) и двойную обработку (СР). Средние за три года значения по урожайности льносоломы (УЛС), семян (УС) и значимых для формирования урожая морфологических показателей - высоты растения (ВР), технической длины стебля (ТД), массы одного растения (МР), количества коробочек на растении (КК) и массы 1000 семян (МС) приведены в таблице.

№ №	Вариант обработки	ВР, см	ТД, см	МР, г	КК, шт	МС, г	УЛС, ц/га	УС, ц/га
1	Контроль (С)	77,0	73,5	0,409	4	4,83	30,2	7
2	Лариксин (С)	88,9	78,3	0,655	5	5,00	33,3	8,9
3	Терпенол (С)	90,3	80,7	0,654	4	4,83	34,0	8,9
4	Терпенол (Р)	89,1	77,6	0,754	5	5,02	37,6	11,1
5	Терпенол (СР)	88,1	76,9	0,852	5	4,97	34,0	8,8
6	ВЭРВА (С)	89,2	71,6	0,882	8	5,07	43,5	15,4
7	ВЭРВА (Р)	86,7	74,0	0,806	8	5,10	41,7	14,6
8	ВЭРВА (СР)	87,6	75,5	0,701	7	5,08	39,4	12,3

Во всех вариантах отмечается прирост урожайности льносоломы от 3,8 - в третьем до 13,3 ц/га в шестом варианте, что сопровождалось увеличением высоты растений и воздушно-сухой массы растений. Однако Терпенол (варианты 3 и 4) оказывает более выраженное влияние на ТД, что сказывается на увеличении выхода технически более ценного длинного волокна. Показана зависимость повышения урожайности семян льна-долгунца от применения препаратов, что связано с увеличением выживаемости растений на 3,6 - 4,3 %, увеличения среднего числа коробочек и массы 1000 семян. Наибольший эффект воздействия на генеративные органы и накопление сухой массы оказывает препарат ВЭРВА. Выявлено снижение эффективности действия препаратов при двойной обработке (варианты 5 и 8).

Препараты Терпенол и ВЭРВА улучшают посевные качества обработанных семян, снижают количество слабых проростков и повышают урожайность, не уступая эталонному препарату Лариксин, а во многом и превосходят его.

ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ ЛИСТВЕННОЙ И ХВОЙНОЙ ДРЕВЕСИНЫ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ОЗОНА

Н.А. Мамлеева¹, С.А. Аутлов², Н.Г. Базарнова², В.В. Лунин¹

1 - МГУ имени М.В.Ломоносова, химический факультет

*2 - Алтайский государственный университет, химический факультет
mamleeva@kge.msu.ru*

Разработка научных основ переработки растительного сырья и лигноцеллюлозных материалов связана с созданием новых, экологически-безопасных технологий делигнификации лигноцеллюлозных материалов. С этой точки зрения перспективным реагентом является озон, обладающий высокой реакционной способностью по отношению к ароматическим и непредельным соединениям.

Цель работы - изучить делигнификацию лиственной и хвойной древесины, охарактеризовать основные направления превращений лигнина (ЛГ) и целлюлозы (Ц) при озонировании.

Изучена кинетика озонирования древесины осины и сосны при различных условиях озонирования (концентрация O_3 , скорость газового потока, содержание воды). Показано, что при увеличении содержания воды величина расхода озона возрастает, что сопровождается уменьшением содержания остаточного ЛГ в образце. Найдены условия, при которых достигается степень делигнификации (СД) древесины осины >93% и сосны ~50%.

Методами ИК-, УФ- и ЭПР- спектроскопии изучены превращения ЛГ и Ц; определен состав продуктов озонирования лиственной и хвойной древесины. Делигнификация древесины сосны и осины при озонировании приводит к увеличению выхода Ц, которая характеризуется более низкими значениями степени полимеризации (СП). При делигнификации древесины увеличивается содержание карбоновых кислот.

Показано, что с точки зрения рационального использования озона, СД субстрата и выхода Ц процесс делигнификации древесины осины наиболее эффективен при содержании воды 50-60%. Сопоставление зависимостей СП целлюлозного волокна и СД древесины осины от расхода озона приводит к выводу о целесообразности использования озона в качестве окислителя, который предпочтительно взаимодействует с ЛГ.

Рассмотрены способы оптимизации процесса озонирования древесины, направленные на снижение расхода озона и минимизацию деструкции Ц при условии высокой СД целлюлозосодержащего материала.

ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ ЛИСТВЕННОЙ ДРЕВЕСИНЫ ПРИ ОЗОНИРОВАНИИ В ПРИСУТСТВИИ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

Н.А. Мамлеева, О.В. Разважная, В.В. Лунин
МГУ имени М.В.Ломоносова, химический факультет
mamleeva@kge.msu.ru

Разработка экологически-безопасных технологий делигнификации лигноцеллюлозных материалов и растительного сырья привлекает внимание к таким реагентам как озон и пероксид водорода. Оба способа делигнификации растительного сырья по разным причинам являются энергоёмкими. Поиск более экономичных способов делигнификации приводит к варианту совместного воздействия на сырьё O_3 и H_2O_2 .

Задачей данного исследования являлось изучение делигнификации лиственной древесины при озонировании в присутствии H_2O_2 .

Изучена кинетика озонирования древесины осины (фракция 0,5-0,75 мм) при различной концентрации H_2O_2 (5×10^{-4} ÷ 5×10^{-2} моль/л) и влажности образцов 56%. Озонирование проводили в реакторе с проходным слоем при $t = 25^\circ C$, концентрации озона 30-90 мг/л, скорости газового потока 2-4 л/ч до полного прекращения поглощения озона. Образцы озонированной древесины изучали методами ИКС, УФ- спектроскопии диффузного отражения и ЭПР. Содержание лигнина (ЛГ) в озонированных образцах определяли по Комарову.

Получены кинетические кривые зависимости удельного расхода озона для образцов древесины осины, обработанной раствором H_2O_2 различной концентрации. Показано, что при одинаковых значениях расхода озона в системе O_3/H_2O_2 достигается более высокая степень делигнификации (СД) - 87%, чем при озонировании в отсутствие H_2O_2 (83%). СД древесины зависит как от концентрации H_2O_2 , так и от расхода озона. Скорость процесса окисления субстрата в присутствии H_2O_2 выше, что также указывает на более высокую эффективность системы O_3/H_2O_2 с точки зрения делигнификации.

Отмечено, что, наряду с окислением ЛГ, происходит частичная деструкция углеводной компоненты древесины. В процессе делигнификации образуются низкомолекулярные соединения – продукты окисления ЛГ и углеводов древесины. Варьирование концентрации H_2O_2 и условий озонирования позволяет получать целлюлозосодержащий материал, характеризующийся различной СД.

ПРИМЕНЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ОБРАБОТКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

В.И. Маркин¹, Н.Г. Базарнова¹, П.В. Колосов¹, Е.В. Калюта², М.Ю. Чепрасова¹,
И.Б. Катраков¹

1 - Алтайский государственный университет, Барнаул, Россия

2 - Алтайский государственный аграрный университет, Барнаул, Россия

markin@chem.asu.ru

Химическое модифицирование растительного сырья без предварительного разделения на отдельные компоненты в полимерные композиции возможно различными химическими реагентами. Наиболее исследована реакция карбоксиметилирования различных видов растительного сырья. Разработаны различные способы карбоксиметилирования, в результате которых получают водорастворимые продукты (80–98%) с высоким содержанием карбоксиметильных групп (КМГ) (до 25%). Установлено влияние условий карбоксиметилирования на свойства продуктов и показано определяющее влияние предварительной активации исходного сырья. При этом происходит значительная деструкция всех основных компонентов.

С целью улучшения молекулярно-массовых характеристик продуктов карбоксиметилирования растительных материалов, нами предложен комплекс физико-химических методов. Для этой цели предложена предварительная обработка смесью $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$, а также раствором формальдегида в кислой и щелочной средах. Подобные обработки способствуют мягкому разрушению надмолекулярной структуры лигноуглеводных материалов, обеспечивая доступность ОН-групп для реагента, сохраняя при этом структурные компоненты древесины наименее измененном виде. Содержание КМГ в продуктах сравнимо с традиционными способами (15–28%). Перспективным является использование кавитационной предобработки растительного сырья и микроволнового излучения (МВИ). Так при карбоксиметилировании древесины различных пород при воздействии МВИ образуются продукты растворимые в воде на 40–80%, с содержанием КМГ 10–27%, при этом общая продолжительность процесса не превышает 2 мин (при традиционном способе – около 4 ч).

Предлагаемые способы физико-химической обработки при карбоксиметилировании растительного сырья способствуют образованию высокомолекулярных полимерных композиций с высоким содержанием КМГ, которые могут найти применение в различных отраслях народного хозяйства (нефтегазовая индустрия, строительная промышленность, сельское хозяйство и др.).

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ГИДРОЛИЗА И ЭКСТРАКЦИИ ПЕКТИНОВЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ ИЗ КОРНЕПЛОДОВ ДАЙКОНА

С.Т. Минзанова, О.В. Цепаева, Л.Г. Миронова, А.З. Миндубаев, Г.Р. Петрова,
Ф.Х. Зиятдинова, А.Б. Выштакалюк, В.В. Зобов, В.Ф. Миронов, А.И. Коновалов

ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, г. Казань, Россия

minzanova@iopc.ru

Пектиновые полисахариды представляет собой уникальный биологически активный продукт с детоксицирующими, радиопротекторными и другими лечебно-профилактическими свойствами. Разработка экологически безопасных технологий выделения пектинов с определенными физико-химическими свойствами и биологической активностью остается одной из актуальных задач.

Цель настоящей работы – интенсификация процессов гидролиза и экстракции полисахаридов из корнеплодов дайкона в условиях механо-акустического воздействия в роторно-пульсационном аппарате «Дельта-ротор».

Объект исследования - корнеплоды дайкона сорта «Дракон», предоставленные учеными ВНИИ селекции и семеноводства овощных культур (г. Одинцово).

Результаты. Процесс обработки сырья проводился в зазоре между статором и вращающимся ротором в течение 15 мин, (гидромодуль 1:15, температура не более 45°C). В качестве гидролизующего агента в сравнительном аспекте использовали 0.5 % растворы щавелевой и лимонной кислот.

Таблица 1. Физико-химические характеристики пектинов, полученных в РПА

Наименование характеристик	Пектин, полученный гидролизом 0.5 % р-м щавелевой кислоты	Пектин, полученный гидролизом 0.5 % р-м лимонной кислоты
Влажность, %	8.4	7.0
Зольность, %	1.1	1.2
Содержание свободных карбоксильных групп, %	5.7	4.2
Степень этерификации, %	69.6	66.5
Комплексообразующая способность, Pb^{2+} мг/г	134.8	90.7
Кинематическая вязкость 0,5 % раствора пектина, m^2/c	$3.3 \cdot 10^{-6}$	$2.6 \cdot 10^{-6}$
Уронидная составляющая, %	72.8	60.5
Молекулярная масса, Да	39452	35990

Установлено, что в условиях механо-акустического воздействия при значительном сокращении продолжительности обработки из выжимок дайкона получены пектины с хорошими физико-химическими свойствами: молекулярный вес пектинов колеблется в пределах - 35-40 кДа, степень этерификации – до 70 % (табл.1), т.е. выделенные пектины являются высокоэтерифицированными, высокомолекулярными и соответствуют требованиям ГОСТ на пищевой пектин. Комплексообразующая способность пектина, выделенного из выжимок корнеплодов дайкона 0.5 % раствором лимонной кислоты, составляет 91 Pb^{2+} мг/г, что сопоставимо с комплексообразующей способностью яблочного пектина производства компании «Herbstreith & Fox KG» - 110 Pb^{2+} мг/г. При использовании 0.5 % раствора щавелевой кислоты комплексообразующая способность выделенного пектина составляет 135 Pb^{2+} мг/г.

Работа поддержана программой № 5 ОХНМ РАН

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ (-)-ЦИТИЗИНА С ИЗОЦИАНАТАМИ

А.В. Минилбаева, И.П. Цыпышева, А.Н. Лобов, В.Г. Касрадзе, М.С. Юнусов

ИОХ УНЦ РАН, Уфа, Россия

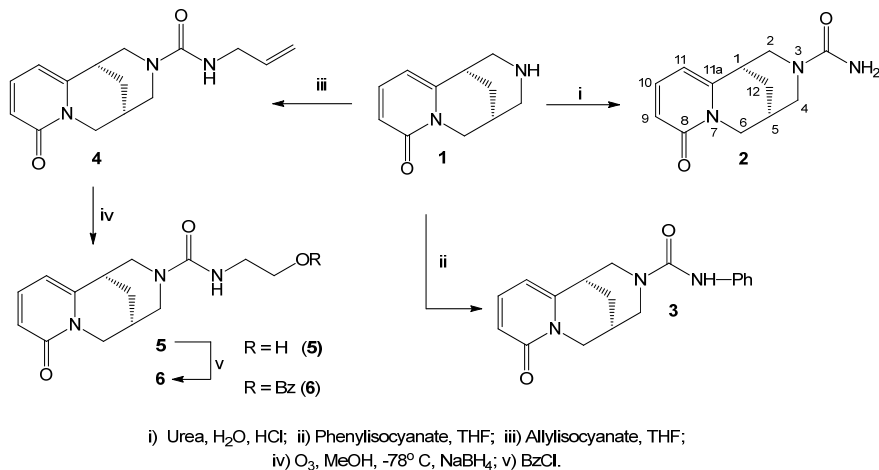
tsipisheva@anrb.lru

Фрагменты замещенных мочевины и N-нитрозомочевин содержатся в структурах многих лекарственных средств спазмолитического, противосудорожного, психотропного, противоопухолевого действия и некоторых препаратов для лечения заболеваний сердечно-сосудистой системы¹.

Введение этих фармакофорных групп в структуру природных соединений представляет интерес с точки зрения поиска новых физиологически активных соединений, в первую очередь, с противоопухолевой активностью.

С целью синтеза предшественников для N-нитрозопроизводных хинолизидинового алкалоида (-)-цитизина **1**, последний был вовлечен в типичное для вторичных аминов взаимодействие с изоцианатами. Эта реакция, протекающая при комнатной температуре и с количественными выходами, до сих пор остается одним из наиболее удобных методов синтеза несимметричных мочевин².

Кипячение гидрохлорида (-)-цитизина **1** в водном растворе мочевины привело к цитизин-3-карбоксамиду **2**, а обработка (-)-цитизина **1** эквимолярным количеством фенилизоцианата³ в ТГФ дала соответствующий N-фенилцитизин-3-карбоксамид **3**.



По аналогичной методике синтезирован N-аллилцитизин-3-карбоксамид **4**. Озонолитическим расщеплением двойной связи аллильного производного **4** в метаноле с последующим восстановлением озонида действием боргидрида натрия получен N-(2'-гидроксиэтил)цитизин-3-карбоксамид **5**, который с помощью стандартной процедуры превращен в бензоат **6**. Отнесения сигналов ЯМР ¹H и ¹³C для соединений **2-6** проведено с использованием корреляционной спектроскопии ¹H-¹H-COSY и ¹³C-¹H-НЕТCOR).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № № 09-03-00685-а.

1. Машковский М.Д. Лекарственные средства // ООО «Издательство Новая Волна». – 2000. – Т.1, Т.2. – 1148 с.
2. Вишнякова Т.П., Голубева И.А., Глебова Е.В., // Успехи химии. – 1985. – Т. LIV. – Вып. 3. – С.429.
3. Тимбеков Э.Х. // Узбекский химический журнал. – 1976. – Т. 20. – Вып. 2 - Р. 47.

ГИДРОДИСТИЛЛЯЦИОННАЯ СВЧ-ОБРАБОТКА ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ КЕДРА

В.В. Мирошниченко¹, Н.А. Осмоловская¹, В.Н. Паршикова¹, Р.А. Степень²

1 - Красноярский государственный торгово-экономический институт, Красноярск, Россия

*2 - Сибирский государственный технологический университет, Красноярск, Россия
d3kv17@yandex.ru*

К настоящему времени разработаны разнообразные схемы рациональной переработки древесных отходов, прежде всего, хвойной древесной зелени, но оптимизация выделения эфирного масла до настоящего времени остается важной прикладной задачей.

Традиционные технологии получения эфирного масла основаны на его отгонке из растительного сырья острым паром. Их серьезным недостатком является продолжительное пребывание древесной зелени в высокотемпературной зоне, что ведет к

негативным последствиям. Повышение полноты выделения и минимизация превращения терпеноидов достигается при снижении продолжительности и температуры процесса. В большей мере по сравнению с традиционной гидродистилляцией такими качествами обладает технология микроволнового нагрева.

Как показали результаты исследования, важным преимуществом микроволновой технологии является существенное сокращение – в 5-6 раз, времени отгонки эфирного масла из сырья. Результаты отгонки свидетельствуют также о том, что применение микроволновой техники для выделения эфирного масла из древесной зелени кедра повышает его выход по сравнению с традиционным на 15-20%.

Наряду с величиной выхода масла немаловажное значение имеет его качество. В эфирных маслах кедра, выделенных при СВЧ-нагреве и при гидродистилляции, согласно данным хромато-масс-спектрометрии не найдено дополнительных, свойственных лишь для одного из методов, соединений. Кроме того, применение СВЧ-нагрева при выделении эфирных масел из растительного сырья не отражается на их органолептических и физико-химических показателях, микробиологические показатели не превышают значений, допустимых нормативными документами.

Результаты исследований свидетельствуют о перспективности внедрения микроволновой технологии в производство хвойных эфирных масел. Микроволновая экстракция, которая может быть использована самостоятельно и как отдельное звено технологической цепочки, представляется именно тем методом, который обеспечивает существенное ускорение процесса и повышение выхода целевого продукта при сохранении его качества.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ БЕЗРЕАГЕНТНОГО ПРЕДГИДРОЛИЗА МИСКАНТУСА КИТАЙСКОГО

Р.Ю. Митрофанов¹, М.Н. Денисова²

1 - ИПХЭТ СО РАН, Бийск, Россия

2 - БТИ АлтГТУ им. И.И. Ползунова, Бийск, Россия

roma@bti.secna.ru

Химический состав нетрадиционного целлюлозосодержащего сырья (НЦСС) отличается от состава традиционных источников более высоким содержанием гемицеллюлоз, присутствие которых в товарной целлюлозе снижает ее качество. В силу особенности морфологического строения такого сырья, для каждого вида необходимо подбирать свои условия варки с целью максимального удаления гемицеллюлоз и получения целлюлозы с требуемым качеством.

Для решения такой задачи оптимальной схемой получения целлюлозы можно считать многоступенчатую комплексную схему, включающую предгидролиз. Реализация такой схемы должна способствовать получению дополнительных потенциально востребованных продуктов, в частности, суммы водорастворимых веществ, применение которых показано на примере соломы овса одним из нас. Кроме того, предгидролиз позволяет увеличить загрузку варочных аппаратов за счет удаления содержащегося в сырье воздуха и решить актуальную для травянистого сырья задачу обеспыливания.

В качестве объекта исследования рассматривали новый для РФ перспективный источник целлюлозы – Мискантус китайский. Предгидролиз проводили в автоклаве в течение 1 ч в диапазоне температур от 140°C до 220°C, без внесения катализаторов. В таких условиях эффективно осуществляется гидролиз гемицеллюлоз, свидетельством чего является увеличение суммы редуцирующих веществ в гидролизате с 5 г/л (при 140°C) до 10 г/л (при 180°C). Одновременно протекает и концентрирование лигнина в получаемой лигно-целлюлозе (ЛЦ): с 24% (140°C) до 49% (220°C). Полученные результаты не противоречат литературным данным и еще раз доказывают, что предгидролиз сырья позволяет удалить значительное количество гемицеллюлоз, а также усреднить молекулярно-массовое распределение получаемой целлюлозы.

Таким образом, при обработке Мискантуса китайского в условиях безреагентного предгидролиза выход ЛЦ снижался с 70% (140°C) до 49% (180°C), а при дальнейшем увеличении до 220°C возрастал до 54-55%. Этот факт, на наш взгляд, связан с процессами конденсации полифенолов и альдегидов, т.к. снижение концентрации последних в гидролизате происходило с 10 г/л (180°C) до 5 г/л (220°C).

КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ДРЕВЕСИНЫ ТРОПИЧЕСКИХ ПОРОД

А.М. Михаилиди¹, К.В. Геньш¹, Н.Е. Котельникова², Е.Ю. Кушнир³, Н.Г. Базарнова³

1 - Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

2 - Учреждение Российской Академии наук Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

3 - Алтайский государственный университет, Барнаул, Россия
amikhailidi@yahoo.com

Древесина представляет собой постоянно возобновляемый источник сырья, значение которого в комплексной химической переработке непрерывно возрастает. В связи с этим поиск новых источников растительной биомассы, в том числе, получаемой из древесины нетрадиционных пород, постоянно продолжается. Нами была поставлена задача изучить компонентный состав древесины пальмы *Rhapis*, кактуса *Cereus Peruvians* и растения драцена *Dracaena Sanderiana* и исследовать физико-химические свойства ее основных компонентов. В литературе имеется ограниченное количество публикаций, посвященных переработке этих растений, в том числе, утилизации отходов этих пород [1, 2].

В наших экспериментах для определения основных компонентов использовали измельченную древесину стволовой части растений с фракцией 0.3-1.0 мм. Было показано, что количества холоцеллюлозы и целлюлозы, выделяемых из *Dracaena Sanderiana* и *Cereus Peruvians*, близки и являются высокими. Наибольшее количество гемицеллюлоз выделено из *Rhapis*. Содержание лигнина близко для образцов *Dracaena Sanderiana* и *Rhapis* и существенно ниже для образца *Cereus Peruvians*.

Таблица 1. Содержание основных компонентов древесины

Компоненты	<i>Dracaena Sanderiana</i>	<i>Cereus Peruvians</i>	<i>Rhapis</i>
Холоцеллюлоза	63	64	57
Гемицеллюлозы	19.1	21.3	27.0
Целлюлоза	45.2	45.5	32.6
Лигнин	14.4	9.7	13.1

Таким образом, изучение компонентного состава образцов древесины растений тропических пород показало, что они имеют высокое содержание полисахаридов, в том числе целлюлозы, и могут представить интерес для комплексной переработки и получения перспективных продуктов.

Литература:

1. Alriols M.G., Tejado A., Blanco M., Mondragon I., Labidi J. // Chem. Eng. J. 2009. V. 148. N. 1. pp. 106-114.
2. Koba Y., Ishizaki A. // Agric. Biol. Chem. 1990. V. 54. N.5. pp.1183-1187.

ЛЕЧЕБНО-ПРОФИЛАКТИЧЕСКИЕ СРЕДСТВА ИЗ БИОМАССЫ ДЕРЕВА

В.Б. Некрасова

*Санкт-Петербургская государственная лесотехническая академия им. С.М. Кирова, Санкт-Петербург,
Россия
fitolonmed@yandex.ru*

При освоении лесных богатств используется, в основном, стволовая древесина. Выпадают из сферы промышленного освоения лесосечные отходы, кора и древесная зелень, сульфатное мыло от варки древесины лиственных пород.

В Санкт-Петербургской государственной лесотехнической академии (ЛТА) продолжают исследования, начатые в прошлом веке основоположником лесобихимии Ф.Т. Солодким по изучению состава и определению направлений использования БАВ из биомассы дерева. В СССР действовало 14 цехов по переработке хвойной лапки сосны и ели по методу Ф.Т. Солодкого, производивших суммарно более 350 т/год БАВ: хвойную хлорофилло-каротиновую пасту, лечебный экстракт, воск, эфирные масла, концентраты хлорофилла, провитаминный концентрат, кормовую муку. На Выруском лесокомбинате была внедрена комплексная технология осинового коры, производили витаминные концентраты (8-10 т/год), ингибитор кислотной коррозии металлов и корокомпост. На Чимкентском фармацевтическом заводе из сульфатного мыла от варки лиственной древесины и таллового пека получали стерины (2т/год) для медицины и косметологии, сопутствующие продукты для строительной индустрии, кожевенной промышленности. В настоящее время большая часть указанной продукции не производится.

Положительным примером применения БАВ из биомассы дерева является малое предприятие «Фитолон-Мед», которое на базе исследований ЛТА производит профилактические средства. Поливитаминно-фитанцидный комплекс на основе хвойной хлорофилло-каротиновой пасты «Лесмин» применяют для восполнения дефицита в питании овощей и фруктов, профилактики гриппа, ОРВИ, туберкулеза. Сироп «Фитолон» с медным комплексом хлорофилла - адаптоген, кроветворное средство, пребиотик. «Провитам» из хвои - продукт для профилактики сердечно-сосудистых заболеваний. Зубные пасты «Лесмин-Дент» и «Фитолон» с хвойным концентратом и экстрактом осинового коры применяют для профилактики кариеса и пародонтоза. Пудра-присыпка с хлорофиллом и бетулином обладает ранозаживляющим и антисептическим действием. Производятся натуральные мыла, шампуни, фитомаски, кремы, лосьоны.

Для крупномасштабного промышленного внедрения комплексных схем переработки отходов биомассы дерева требуется расширять потребительский спрос на БАВ и сопутствующие продукты.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДРЕВЕСНЫХ ГИДРОЛИЗАТОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФУРФУРОЛА

Е.В. Нестерова, В.А. Елкин

*Санкт-Петербургская государственная лесотехническая академия им. С.М. Кирова, Санкт-Петербург,
Россия
jenechka-72@mail.ru*

Наиболее важным показателем при использовании пентозансодержащего сырья для производства фурфурола является содержание фурфуролобразующих компонентов – пентозанов и уроновых кислот. Их содержание в сырье невелико (20...35 % и 3...9 % соответственно), это обуславливает низкий выход фурфурола, который составляет 6...11 % от массы а.с.с. в зависимости от используемого катализатора. Основное применение в промышленных условиях находит двухстадийный фурфурольно-гексозный метод, при котором на второй стадии осуществляют перколяционный гидролиз целлюлозного

получением гексозного гидролизата с последующим использованием его, после соответствующих стадий подготовки, для производства кормовых дрожжей. Однако этот гидролизат содержит повышенное количество ингибирующих примесей, что делает весьма затруднительным использование его для дрожжевого производства.

На кафедре биотехнологии Академии в течение нескольких лет проводятся исследования по использованию гексозных моно- и полисахаридов для получения фурфурола. С этой целью были проведены работы по получению фурфурола из глюкозы двумя способами: 1) окислением дихроматом калия $K_2Cr_2O_7$ (дихроматный способ) и 2) окислением пероксидом водорода H_2O_2 в присутствии ионов трехвалентного железа Fe^{3+} (пероксидный способ). С использованием $K_2Cr_2O_7$ выход фурфурола составил 24,8 % от исходной глюкозы, а H_2O_2 – 31,9 %. Для получения фурфурола из промышленных древесных гидролизатов применяли гидролизат Архангельского гидролизного завода. При этом использовали параметры процесса, которые были определены в экспериментах с модельными растворами глюкозы. В результате проведенных исследований было установлено, что можно получить дополнительно 10...12 % фурфурола из 1 т а.с.с.

Таким образом, данные исследования показали, что использование гексозных гидролизатов для получения фурфурола решает не только задачи увеличения выхода фурфурола из растительного сырья в 2...2,5 раза с одной стороны, и комплексного использования сырья – с другой, но и позволяет значительно расширить сырьевую базу производства фурфурола за счет использования всех видов растительного сырья, в том числе содержащего незначительное количество пентозанов (хвойной древесины, торфа и др.).

КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАННАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗА ИЗ ПЛОДОВЫХ ОБОЛОЧЕК ЗЛАКОВ

М.В. Обрезкова, В.В. Будаева

*Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН
budaeva@ipcet.ru*

Используя накопленный опыт по химической модификации целлюлозы из хлопка, льна и древесины [1] было проведено твердофазное карбоксиметилирование в смесителе типа «Вернер-Пфляйдерер» образцов целлюлозы из плодовых оболочек овса различного качества: технической целлюлозы (№ 1), полученной последовательной щелочной делигнификацией и обработкой разбавленной азотной кислотой при атмосферном давлении, беленой целлюлозы (№ 2), полученной натронной варкой с последующей отбелкой перекисью водорода в щелочной среде [2]. Минимальная загрузка по целлюлозному сырью (0,1 кг на абсолютно сухое вещество) позволяет получать образцы карбоксиметилированной целлюлозы (натрий-КМЦ) в количестве, достаточном для проведения полного физико-химического анализа.

Стадии синтеза натрий-КМЦ включают в себя активацию целлюлозы раствором щелочи, длительное смешение с натриевой солью монохлоруксусной кислоты при фиксированной температуре, созревание КМЦ в стационарной емкости, сушку. По результатам анализа свойств полученных продуктов были определены наиболее оптимальные режимы проведения процесса.

Сравнение физико-химических свойств натрий-КМЦ, полученных из образцов целлюлозы № 1 и № 2 не позволяет отдать предпочтение беленой целлюлозе. Оба продукта натрий-КМЦ по основным показателям: степени замещения по карбоксиметильным группам (72-75 γ), массовой доли основного вещества в абсолютно сухом техническом продукте (44,0-45,5 %), по степени полимеризации (444-445 ед.), соответствуют марке 75/400, сорту 2 по действующим в России техническим условиям на КМЦ. Определена и область применения натрий-КМЦ из целлюлозы (плодовых оболочек овса), это – горно-химическая промышленность.

Таким образом, установлено сходство и различие в реакционной способности целлюлоз (плодовых оболочек овса) в реакции карбоксиметилирования в сравнении с более высокомолекулярными недревесными целлюлозами.

1. М.В. Обрезкова Совершенствование технологии твердофазного синтеза натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы с заданной степенью полимеризации: Дис....канд. техн. наук. Бийск. 2007. 115 с.

2. V.V. Budaeva et al. Obtaining technical cellulose from straw and cereals seed shells. Journal of Mountain Agriculture in the Balkans. vol. 12. no. 5. 2009. pp. 1027–1039.

ИЗУЧЕНИЕ МЕЛАНИНОВОГО КОМПЛЕКСА СТЕРИЛЬНОЙ ФОРМЫ ТРУТОВИКА СЕРНО-ЖЕЛТОГО *LAETIPORUS SULPHUREUS* (BULL.: FR.) MURR

Д.Н. Оленников¹, С.В. Агафонова², А.В. Рохин³, Т.А. Пензина²

1 - Учреждение Российской Академии Наук Институт общей и экспериментальной биологии, Улан-Удэ, Россия

2 - Учреждение Российской Академии Наук Сибирский институт физиологии и биохимии растений, Иркутск, Россия

3 - ГОУ ВПО Иркутский Государственный Университет, Иркутск, Россия
oldaniil@rambler.ru

Меланины представляют собой широко распространенные в живом мире высокомолекулярные темноокрашенные пигменты, образующиеся в результате окислительной полимеризации фенольных соединений. В грибах меланины выполняют роль окислительно-восстановительных буферов, защищающих организм от воздействия УФ-радиации и свободных радикалов, вызывающих патологические последствия перекисного окисления липидов.

Наличие меланиноподобных соединений в базидиомицетах характерно для их стерильных форм, среди которых наиболее известным примером является чага – стерильная форма *Inonotus obliquus* (Fr.). Наряду с другими соединениями именно присутствие меланина в чаге обуславливает ее широкое использование в современной терапевтической практике для лечения желудочно-кишечных и онкологических заболеваний. Учитывая факт недостаточной в пределах России сырьевой базы *I. obliquus*, перспективными являются исследования по изысканию новых источников меланиновых соединений базидиальной природы.

Объектом исследования послужил трутовик серно-желтый *Laetiporus sulphureus* (Bull.: Fr.) Murr. Для стерильной формы данного вида характерна интенсивная пигментация, обусловленная наличием меланиновых соединений, природа которых ранее не изучалась. Перспективность *L. sulphureus* как биотехнологического вида позволяет рассматривать его в качестве сырья для фармацевтической промышленности.

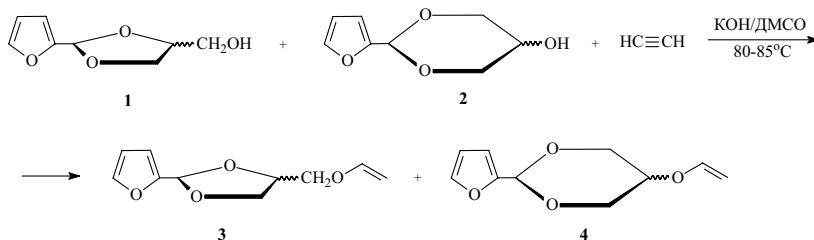
Из стерильной формы *L. sulphureus* получен меланиновый комплекс (выход – 2.49% от массы сырья). С применением УФ-, ИК-спектроскопии, гель-хроматографии и щелочного расщепления установлено, что выделенный меланин гетерогенен и относится к дигидронафталиновому типу. Данные ¹³C-ЯМР указали на доминирование ароматических фрагментов в структуре меланина. В ходе исследования антиоксидантного действия методами *in vitro* установлено, что меланин *L. sulphureus* обладает радикал-связывающей активностью в отношении радикала ДФПГ и супероксидного радикала, молекул оксида азота (II), а также обладает способностью к инактивации молекул пероксида водорода и хелатированию ионов железа (II).

ВИНИЛОВЫЕ ЭФИРЫ 2-(2-ФУРИЛ)-1,3-ДИОКСАЦИКЛАНОВ НА ОСНОВЕ ФУРФУРОЛА И ГЛИЦЕРИНА

Л.А. Опарина, О.В. Высоцкая, А.В. Степанов, Н.К. Гусарова, Б.А. Трофимов
Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН
oparina@iioch.irk.ru

Развитие органического синтеза на базе возобновляемых ресурсов является одной из приоритетных задач современной химии. Прямое винилирование ацетиленом гидроксилсодержащих циклических ацеталей, получаемых из фурфурола и многоатомных спиртов, имеет значимый потенциал в связи с доступностью глицерина (основной побочный продукт при производстве биодизельного топлива [1]) и фурфурола, образующегося при гидролизе пентозанового сырья [2]. Сочетание в одной молекуле фурильного и циклоацетального фрагментов, а также высокорекреакционноспособной винилоксигруппы создает реальные возможности для получения биodeградируемых полимерных материалов.

Мы нашли, что 4-гидроксиметил-2-(2-фурил)-1,3-диоксолан (1) и 5-гидрокси-2-(2-фурил)-1,3-диоксан (2) – структурные изомеры конденсации глицерина и фурфурола – взаимодействуют с ацетиленом при атмосферном давлении в сверхосновной системе КОН-ДМСО (50 мол% КОН, 80-85°C, 3 ч, скорость подачи ацетилена ~ 1 л/ч), образуя 4-винилоксиметил-2-(2-фурил)-1,3-диоксолан (3) и 5-винилокси-2-(2-фурил)-1,3-диоксан (4) с суммарным выходом 90%.



В традиционных условиях винилирования спиртов (50 мол% КОН, диоксан, 100°C, 2 ч, начальное давление ацетилена 12 атм) гидрокси-1,3-диоксацикланы 1, 2 практически не реагируют с ацетиленом.

1. Zheng Y., Chen X., Shen Y. *Chem. Rev.* 2008, 108, 5253; Zhou C.-H., Beltramini J.N., Fan Y.-X., Lu G.Q. *Chem. Soc. Rev.* 2008, 37, 527; García E., Laca M., Pérez E., Garrido A., Peinado J. *Energy&Fuels.* 2008, 22, 4274.
2. Chheda J.N., Huber G.W., Dumesic A.J. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 38/46, 7164; Corma A., Iborra S., Velty A. *Chem. Rev.* 2007, 107, 2411; Chheda J.N., Roman-Leshkov Y., Dumesic J.A. *Green. Chem.* 2007, 9, 342.

ИССЛЕДОВАНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ В КАЧЕСТВЕ МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПРОТИВОКОРРОЗИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

И.И. Осовская¹, Ю.А. Кухаренко¹, И.В. Серов¹, А.Л. Ковжина², Г.М. Полторацкий¹

1 - Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, Санкт-Петербург, Россия

2 - Санкт-Петербургский государственный технологический институт (ТУ)

iraosov@mail.ru

В работе исследованы промышленные образцы лигносульфонатов Выборгского ЦБК с целью использования их в качестве модифицированных добавок для создания противокоррозионных материалов. Адсорбция поверхностно-активных веществ на гидрофобных участках поверхности твердого тела способствует увеличению смачиваемости, что делает возможным их использование в качестве смачивателей при создании противокоррозионных композиций. Вискозиметрическим методом получены относительные и приведенные вязкости исследуемых образцов. Для подавления полиэлектролитного эффекта в качестве растворителя при определении вязкости в работе использован 2%-ный раствор хлористого натрия. Полученные значения вязкости растворов лигносульфонатов значительно ниже, чем у синтетических гибкоцепных полиэлектролитов, что говорит о компактности их макромолекул в растворе. Наличие гидрофобных и гидрофильных групп одновременно в одной и той же молекуле способствует образованию ассоциативного комплекса при определенной концентрации лигносульфоната.

Для использования лигносульфонатов в качестве модифицирующей добавки определена поверхностная активность и концентрация начала образования ассоциативных комплексов (C_k).

В работе методом отрыва кольца на приборе Дю – Нуи измерялось поверхностное натяжение разбавленных растворов лигносульфонатов, которое понижалось с ростом концентрации до 0,5%, оставаясь постоянным при дальнейшем увеличении концентрации. На основании полученных результатов разработана рецептура водно-дисперсионных лакокрасочных материалов с использованием лигносульфонатов в качестве модифицирующих добавок. В работе показано, что использование лигносульфонатов в качестве смачивающей добавки минеральной части противокоррозионного лакокрасочного материала приводит к формированию матовых покрытий при сохранении физико-механических и изолирующих свойств в изучаемом временном интервале тестирования образцов.

ПОИСК И РАЗРАБОТКА БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ С АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ АКТИВНОСТЬЮ НА ОСНОВЕ РАСТЕНИЙ, ПРОИЗРАСТАЮЩИХ В УСЛОВИЯХ ПОЛЮСА ХОЛОДА

Ж.М. Охлопкова, С.В. Сивцева, Т.Ю. Строева, Е.Р. Поскачина, И.В. Васильева,

В.К. Ядрихинская

ГОУ ВПО "Якутский государственный университет им. М.К. Аммосова"

ZhannaOkh@yandex.ru

Одним из актуальных подходов при выявлении альтернативных средств с широким спектром действия на патогенную или условно-патогенную микрофлору, вызывающую инфекционные заболевания человека, является поиск биологически активных веществ с антибактериальной активностью [1].

Наши исследования посвящены разработке биопрепаратов на основе эфирных масел дикорастущих растений Якутии, в качестве профилактических средств при различных

заболеваниях человека, вызываемых условно-патогенной микрофлорой и характеризующихся понижением общего иммунного статуса организма. Объектами для сбора фитомассы являются *Ledum palustre* L., *Ribes alpinum* L., *Pinus pumila* (Pall.) Regel, произрастающие в условиях Полюса Холода - Оймяконского района Якутии. Эфирные масла из растительного сырья получали путем парофазной перегонки [2]. Оценка чувствительности микроорганизмов к вытяжкам эфирных масел проведена на основе диско-диффузионного метода [3] с модификациями. Качественный состав эфирных масел исследован методом хромато-масс-спектрометрии на газовом хроматографе Hewlett-Packard 5890/II с квадрупольным масс-спектрометром в качестве детектора. Качественный анализ основан на сравнении времени удерживания и полных масс-спектров с соответствующими данными компонентов эталонных масел и чистых соединений, если они имелись, и с данными библиотеки масс-спектральных данных Wiley275 (275000 масс-спектров) и каталога.

В качестве тест-объектов выбраны условно-патогенные микроорганизмы: *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Proteus vulgaris*, *Staphylococcus aureus*. Рост *Staphylococcus aureus* подавлялся воздействием эфирных масел из багульника болотного и горной смородины. В отношении всех использованных тест-культур, кроме золотистого стафилококка, активное подавление роста вызывает эфирное масло из кедрового стланика. Скрининг показал избирательное воздействие эфирных масел по отношению к тест-культурам. Полученные данные составляют основу для разработки биопрепаратов на основе дикорастущих растений Якутии с антибактериальной активностью.

1. Сульдина А.Ф., Ефремов А.А., Рябков И.А., Некрасова В.Д. Бактерицидная активность эфирных масел некоторых дикорастущих растений Сибири // Раст. ресурсы. 2005. - С. 482-488.
2. Ермаков А.И. и др. Методы биохимического исследования растений. М., Л.: Сельхозгиз, 1987. - 470 с.
3. Сидоренко С.В., Колупаев В.Е. Антибиотикограмма: диско-диффузионный метод: интерпретация результатов. М., 1999. - 32 с.

ВЛИЯНИЕ ПРЕДОБРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ ВЗРЫВНЫМ АВТОГИДРОЛИЗОМ НА СВОЙСТВА АЗОТНОКИСЛЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

О.А. Панченко¹, М.В. Шушакова¹, О.А. Напилкова²

1 - Алтайский государственный университет, Барнаул, Россия

*2 - Алтайский государственный технический университет, Барнаул, Россия
marinashushakova@mail.ru*

Одной из актуальных проблем современной химии растительного сырья является модифицирование растительных полимеров непосредственно в природной полимерной композиции без предварительного разделения их на отдельные компоненты, с целью получения модифицированных полимеров с заданными свойствами.

Свойства нитратов целлюлозы, полученных из древесины, зависят от условий предварительной обработки исходного сырья физическими и химическими методами. Изучена возможность получения динитратов целлюлозы из древесины сосны, березы и осины, подвергнутой взрывному автогидролизу, а также взаимодействию с трифторуксусной кислотой (ТФУК) без предварительного разделения растительного сырья на составляющие компоненты.

Продукты нитрования, полученные при последовательной обработке древесины взрывным автогидролизом, ТФУК и азотной кислотами, содержат 10,8–11,2 % азота и полностью растворяются в ацетоне. В спирто-эфирной смеси растворимость достигает 70 %, что характеризует структурную однородность нитратов целлюлозы.

В результате действия взрывного автогидролиза на древесину различных пород получают более высокозамещенные продукты нитрования по сравнению с образцами, полученными без предобработки. При предобработке ТФУК получают нитраты целлюлозы, содержащие свободную гидроксильную группу у C₆-атома углерода элементарного звена макромолекулы целлюлозы, которые использовались для дальнейшего модифицирования метакриловой кислотой, пропионовым, фталевым и малеиновым ангидридами.

Ацилирование нитратов целлюлозы сопровождается получением новых полимерных материалов – смешанных эфиров целлюлозы, которые обладают повышенной прочностью и твердостью и пониженной горючестью.

Таким образом, показана возможность получения однородных азотнокислых эфиров непосредственно из растительного сырья после предобработки взрывным автогидролизом. Предложен метод получения новых полимерных материалов, с улучшенными физико-химическими характеристиками на основе нитратов целлюлозы.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТИВОВОСПАЛИТЕЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРАЗОЛО[1,5-А]ПИРИМИДИНОВ

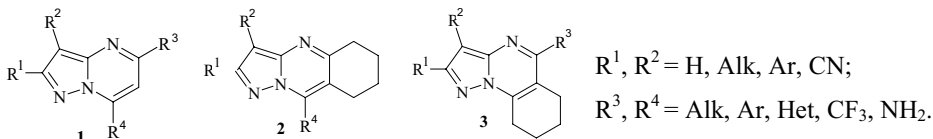
А.А. Петров¹, А.Н. Касаточкин¹, Е.Е. Емелина¹, Ф.С. Зарудий², Н.Ж. Басченко²,
М.С. Юнусов², В.Ю. Кукушкин¹

1 - Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

2 - Институт органической химии УфНЦ РАН, Уфа, Россия

aap47@hotmail.ru

В современной медицине актуальным остается поиск препаратов, обладающих противовоспалительной активностью и минимальным количеством побочных эффектов. Производные пиразоло[1,5-*a*]пиримидинов обладают широким спектром биологической активности. Нами синтезирована серия функционализированных азотистых гетероциклов **1-3**, содержащих пиразолопиримидиновый фрагмент, строение соединений установлено с помощью РСА и спектроскопии ЯМР на ядрах ¹H, ¹³C с использованием гомо- и гетероядерных корреляционных процедур.



Противовоспалительную активность некоторых полученных соединений была изучена на белых мышах массой 18-22 г на модели каррагенинового отёка, препаратом сравнения являлся диклофенак. В зависимости от характера заместителей и региостроения соединений **1-3** процент угнетения воспаления изменялся от нулевого значения до величины, в два раза превышающей значение для препарата сравнения. Полученные результаты позволяют считать перспективным поиск новых соединений этого класса и изучение их противовоспалительной активности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 10-03-00600-а) и программы Президиума РАН "Медицинская и биомолекулярная химия" (координатор акад. Н.С.Зефилов).

СИНТЕЗ И ПРОТИВОВОСПАЛИТЕЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ПИРАЗОЛО[3,4-В]ПИРИДИНОВ, АННЕЛИРОВАННЫХ ЦИКЛОГЕКСАНОВЫМ КОЛЬЦОМ

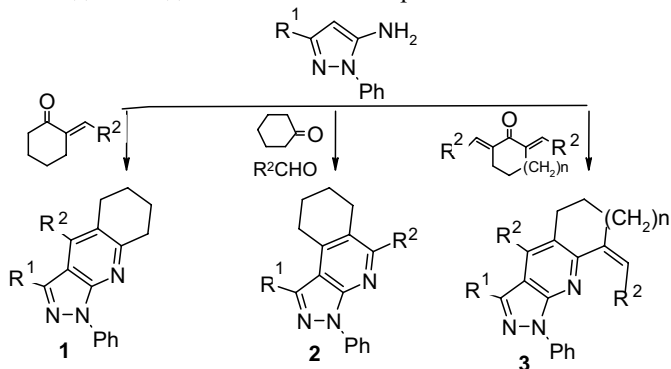
А.А. Петров¹, А.Н. Касаточкин¹, Е.Е. Емелина¹, Ф.С. Зарудий², Н.Ж. Басченко²,
М.С. Юнусов², В.Ю. Кукушкин¹

1 - Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

2 - Институт органической химии УфНЦ РАН, Уфа, Россия

aap47@hotmail.ru

Производные пиразоло[3,4-*b*]пиридинов обладают широким спектром биологической активности и часто используются в качестве матрицы для конструирования потенциальных лекарственных веществ. Нами разработаны методы регионаривленного синтеза серий соединений **1-3**, для получения соединений **2** использован эффективный одностадийный метод с выходом основного изомера 80-90%.



Изучено влияние региостроения гетероциклов **1,2** и наличие фенил- или (2-тиенил)метиленовой группировки в циклоалкановом кольце трицикла **3** на противовоспалительную активность. Исследование проведено на белых мышах массой 18-22 г на модели каррагенинового отёка, препаратом сравнения являлся ортофен. Все изученные вещества относятся к четвертому классу малотоксичных соединений.

Полученные результаты констатировали наличие выраженной противовоспалительной активности некоторых соединений, что предполагает перспективность дальнейшего изучения их фармакологической активности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 10-03-00600-а) и программы Президиума РАН "Медицинская и биомолекулярная химия" (координатор акад. Н.С.Зефирова).

ДИБОРНОЛ: ИТОГИ ДОКЛИНИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

М.Б. Плотников¹, А.В. Кучин², В.И. Смольякова¹, Г.А. Чернышева¹, И.С. Иванов¹,
И.Ю. Чукичева², Е.А. Краснов³

1 - НИИ фармакологии Томского научного центра Сибирского отделения РАН

2 - Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН

3 - ГОУ ВПО "Сибирский государственный медицинский университет Росздрава"

mhp2001@mail.ru

Диборнол – 4-метил-2,6-диизоборнилфенол – синтезирован в Институте химии Коми НЦ УрО РАН и относится к пространственно затрудненным фенолам. У соединения выявлен широкий спектр фармакологического действия, включающий антирадикальную,

антиоксидантную, антигипоксическую и другие виды специфической фармакологической активности.

Диборнол проявляет гемореологическую активность. У животных с моделями патологий, сопровождающихся оксидантным стрессом (ишемия головного мозга, сахарный диабет) диборнол ограничивает развитие синдрома повышенной вязкости крови преимущественно воздействуя на клеточные факторы реологии крови (деформируемость и агрегацию эритроцитов), а также сдерживает спонтанный осмотический гемолиз клеток, предупреждая повреждение мембран эритроцитов продуктами ПОЛ.

Диборнол обладает эндотелийпротекторной активностью, предотвращая развитие эндотелиальной дисфункции при ряде патологических состояний. Эндотелийпротекторный эффект соединения проявляется, как за счет повышения антиагрегантной и антитромбогенной активности сосудистой стенки, так и за счет восстановления эндотелийзависимой вазодилатации.

У диборнола выявлена нейропротекторная активность. На модели тотальной транзиторной ишемии мозга у крыс внутривенное введение диборнола значимо повышает выживаемость животных и ускоряет темпы восстановления неврологического статуса. На модели хронической неполной ишемии головного мозга у крыс курсовое введение диборнола препятствует повышению содержания диеновых и триеновых конъюгатов и ограничивает накопление оснований Шиффа в мозговой ткани.

Проведены фармакокинетические исследования пероральной лекарственной формы.

Исследования острой, хронической и специфических видов токсичности (репродуктивная токсичность, мутагенность) показали низкую токсичность соединения.

Таким образом, диборнол обладает широким спектром фармакологической активности и является высокоактивным, низкотоксичным соединением для лечения патологических состояний, сопровождающихся оксидантным стрессом.

ПРИМЕНЕНИЕ ПРЕПАРАТОВ ИЗ ТОПОЛЯ И ОСИНЫ ПРИ ЛЕЧЕНИИ ДЕРМАТОЛОГИЧЕСКИХ ЗАБОЛЕВАНИЙ

В.В. Поляков, А.Е. Альжанов, С.М. Адекенов

*Северо-Казахстанский государственный университет им. М. Козыбаева, г. Петропавловск, Казахстан
vpolyakov44@rambler.ru*

Одним из доступных видов сырья для получения медицинских препаратов является осина *Populus tremula* и тополь бальзамический *Populus balsamifera*, широко распространенные в Северном Казахстане [1].

В настоящей работе представлены результаты исследований препаратов – из почек и коры осины и тополя бальзамического на противогрибковую активность.

Из коры тополя, почек тополя и осины извлекали биологически активные вещества 70 % этанолом, с последующей полной отгонкой растворителя и выделением БАВ.

Лекарственные формы представлены в виде мазей с содержанием действующего компонента 5, 10 %, обладают приятным растительным запахом, окраска от бежевой до светло-коричневой. Препарат из осины и тополя содержат: эфирные масла, липиды, фенольные и полифенольные соединения, аминокислоты, органические кислоты, витамины Р, Е, А, углеводы и микроэлементы (Co, Cu, Zn, I₂).

Испытание препаратов проводилось на 35 больных с грибковыми заболеваниями кожи. Мазь из коры тополя и осины 5, 10 % показала активность против трихофитии, пиодермии, микроспории гладкой кожи, микоза стоп. Контрольный анализ показал полное отсутствие грибка. Полное излечение пиодермии гладкой кожи происходило за семь дней. Мазь почек тополя 5 % показала активность против микроспории гладкой кожи, микоза стоп. Лечение шло более эффективно по сравнению со стандартным лечением. Положительные результаты проявлялись на 3-4 день лечения. Однако в 20 % случаев наблюдается аллергическая реакция на применение препарата. Действие предлагаемых

нами препаратов более мягкое и эффективное в сравнении с синтетическими препаратами: ламизилом, тербизилом, клотримазолом.

Таким образом, препараты из осины и тополя бальзамического обладают ярко выраженной биологической активностью в отношении грибковых заболеваний кожи.

Литература

[1] Поляков В.В., Адекенов С.М. Биологически активные соединения растений рода *Populus* L. и препараты на их основе. Алматы: Гылым, 1999. 160 с.

ПРЯМАЯ КОНВЕРСИЯ ДРЕВЕСИНЫ В ЖИДКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ

А.В. Пономарев, А.В. Блуденко, В.Н. Чулков, Е.М. Холодкова

Институт физической химии и электрохимии имени А.Н.Фrumкина РАН, Москва, Россия
ponomarev@ipc.rssi.ru

Наряду с ферментативной переработкой растительного сырья с давних времен известен метод сухой перегонки древесины – высокотемпературного разложения без доступа воздуха. В настоящей работе рассматривается новый вариант перегонки растительных материалов, основанный на электронно-лучевом разогреве сырья и ориентированный на прямое получение полупродуктов для крупнотоннажного органического синтеза и производства альтернативных и традиционных типов топлива.

Показано, что способ нагрева влияет как на химический, так и на фазовый состав продуктов разложения древесины. При обычном нагревании древесины до 400°C получают около 33-41 вес. % угля, 15-17 вес.% неконденсируемых газов и 16-28 вес. % жидких органических продуктов. Существенная доля образующегося жидкого конденсата представлена водой (выход 20-36 вес.%). Электронно-лучевой нагрев способствует многократному увеличению выхода органической жидкости из древесины. При атмосферном давлении выход жидких органических продуктов из сосны, ели, лиственницы, березы, ольхи, осины и других пород древесины превышает 25 кг/(кВт·ч) (что свидетельствует о цепном механизме деструкции) и достигает около 55-65 вес.%.

Главными продуктами электронно-лучевой фрагментации целлюлозы являются фураны и ациклические карбонильные соединения. Конденсируемый продукт перегонки сосновой древесины почти на треть состоит из производных фурана, среди которых преобладают 2-фуранкарбоксальдегид (фурфурол), фуранметанол и 5-метил-2-фуранкарбоксальдегид. При сухой перегонке березы и осины заметно также образование 3-фуральдегида. При перегонке еловой или осиновой древесины наблюдается также высокий выход 2-фуранметанола. Среди продуктов деструкции лигнина доминируют ароматические углеводороды, прежде всего, гваякол и креозол. В зависимости от породы древесины ароматические компоненты составляют от нескольких процентов до трети от массы конденсируемых продуктов.

Показана возможность двухстадийного преобразования древесины в стабильное жидкое топливо с выходом конверсии более 60 мас.%. На первой стадии инициируется цепное разложение сырья с образованием преимущественно органических паробразных продуктов. В свою очередь, вторая стадия обеспечивает преобразование полученных паров в стабильные соединения топливного назначения - циклические и ациклические алканы, производные тетрагидрофурана, алифатические спирты и простые эфиры.

ХИМИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ДРЕВЕСИНЫ

Д.А. Пономарев, В.Н. Пиялкин

*Санкт-Петербургская государственная лесотехническая академия, Санкт-Петербург, Россия
dponomarev1@mail.ru*

В связи с исчерпанием запасов минерального органического сырья все более привлекательным становится использование древесины и других растительных ресурсов, в первую очередь как источников энергии, постоянно возобновляемых в процессе фотосинтеза. Одним из способов энергетического использования древесины является ее пиролиз, который позволяет утилизировать низкосортную древесину, а также отходы ее заготовки и переработки. Современные способы скоростного пиролиза лигноцеллюлозных материалов позволяют получить до 18% (масс.) древесного угля, 50% смолы, 12% воды и 20% газообразных веществ. Имеются и другие способы получения жидких продуктов, например, гидротермическое ожигение, который позволяет получить топливо калорийностью 30-36 МДж/кг.

Жидкие продукты термической конверсии древесины представляют собой сложную смесь органических кислот, спиртов, углеводов и фуранов, причем содержание фенолов может превышать 50%. Использование смол пиролиза древесины как сырья для получения различных ценных продуктов в 40-60-х годах XX века была разработано проф. Д.В.Тищенко и другие исследователями. В настоящем сообщении на многочисленных примерах будет показан приоритет отечественной науки в этом направлении и обращено внимание на то, использование смол пиролиза древесины не ограничивается только лишь одним их энергетическим применением.

Наиболее полно было изучено получение поверхностно-активных веществ на основе лесохимических фенолов. В производственных условиях было осуществлено получение понизителя вязкости буровых растворов. Разработана технология деметилирования многоатомных фенолов и получения пирокатехина из древесно-смоляных масел. Из смесей фенолов были предложены способы синтеза резолов заданного молекулярного веса и их моносульфирования для получения дубителей для кожевенной промышленности. Найдено, что фракция древесных фенолов 180-210⁰С, обработанная по соответствующей технологии, дает гербицид, по качеству превышающий 2,4-дихлорфеноксиуксусную кислоту.

Лесохимические фенолы нашли применение в качестве пластифицирующих добавок к бетонам, в том числе, гидротехническим. Использование таких фенолов в строительстве позволило получать строительные материалы, обладающие пониженной плотностью. Можно полагать, что развитие технологий термического ожигения древесины даст новый импульс другим подобным разработкам.

ИЗУЧЕНИЕ МАСС-СПЕКТРОВ НОВЫХ ПОЛИФТОРАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ СМОЛЯНЫХ КИСЛОТ

Л.М. Попова¹, С.В. Вершилов²

1 - СПбГТУРП, Санкт-Петербург, РФ

2 - ФГУП НИИСК им.Лебедева, СПб, РФ

lorapopova@mail.ru

Масс-спектрометрия в сочетании с хроматографией получила широкое распространение благодаря надежности и универсальности этого метода.

Разностороннее применение в технике, медицине и сельском хозяйстве находят производные смоляных кислот, что обуславливает разработку эффективных методов их обнаружения в объектах окружающей среды. Так, в последние годы для хромато-масс-

спектрометрического определения смоляных кислот в сточных водах целлюлозно-бумажных производств вместо их метиловых эфиров используются более перспективные пентафторбензилловые эфиры.

В докладе представлены масс-спектры ранее полученных сложных эфиров смоляных кислот с 2,2,2-трифторэтанолом, 2,3,3-тетрафторпропан-1-олом и с 2,3,3,4,5,6-пентафторбензилбромидом как модельным соединением. Проведен их сравнительный анализ по величинам относительных интенсивностей важнейших осколочных ионов. Выявлены основные закономерности фрагментации молекулярных ионов. Обсуждается возможность применения метода хромато-масс-спектрометрии для обнаружения и идентификации полифторированных сложных эфиров смоляных кислот.

Масс-спектры соединений регистрировались на хромато-масс-спектрометре Hewlett-Packard GC HP 5890 Ser.2 - MSD HP 5972. Хроматографическая колонка HP-5 30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм (длина × диаметр × толщина слоя неподвижной фазы). Пробы растворяли в ацетоне, концентрация ~ 3 %. Условия ввода в хроматограф: температура инжектора 250°C; ввод пробы 0.2 мкл с делением потока; постоянный поток через колонку 0.635 мл/мин; поток на сброс из инжектора (split flow) 30 мл/мин. Температурная программа термостата колонок: 70°C (3 мин) - 30C/мин - 210°C (1 мин) - 2C/мин - 290°C (15 мин). Условия съемки масс-спектров: ионизация электронным ударом, 70 эВ; сканирование по массам от 35 до 700 Да; задержка на выход растворителя 3 мин.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФУНГИЦИДНОЙ АКТИВНОСТИ ПРОДУКТОВ ЭТЕРИФИКАЦИИ ПОЛИФТОРАЛКИЛОВЫХ СПИРТОВ И ПЕНТАФТОРФЕНОЛА СМОЛЯНЫМИ КИСЛОТАМИ

Л.М. Попова¹, Г.Г. Няникова², О.П. Шабрина², И.Н. Гайдуков¹

1 - СПбГУРП, Санкт-Петербург, РФ

2 - СПбГИ(ТУ), Санкт-Петербург, РФ

lorapopova@mail.ru

В литературе имеются сведения о биологической активности смоляных кислот и их производных. Большинство исследований посвящено изучению бактерицидной, фитонцидной, репеллентной, инсектицидной, противоопухолевой активностей этих веществ, однако пока недостаточно внимания уделено изучению влияния их на рост микромицетов.

В связи с этим представляло интерес изучить фунгицидные свойства сложных эфиров абиетиновой (АК) и дегидроабиетиновой (ДеАК) кислот с полифторалкиловыми спиртами и пентафторфенолом в отношении микромицетов, часто встречающихся на древесине, в том числе оказывающих на неё деструктирующее действие.

Сложные эфиры получали взаимодействием полифторалкил(арил)содержащих спиртов или их натриевых солей с хлорангидридом абиетиновой кислоты, абиетоуксусным ангидридом и с абиетиновой кислотой в присутствии серной кислоты. В качестве исходных спиртов использовались 2,2,2-трифторэтанол, 2,2,3,3-тетрафторпропанол-1, 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентанол-1, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-додекафторгептанол-1, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-гексадекафторнонанол-1 и пентафторфенол.

Биоцидную активность препаратов изучали методом лунок и предельных разведений в жидкой и плотной среде в отношении 10 культур микромицетов: *Alternaria alternata*, *Trichoderma viride*, *Rhizopus oryzae*, *Rhizopus nigricans*, *Mucor mucedo*, *Penicillium funiculosum*, *Penicillium ochro-chloron*, *Botrytis cinerea*, *Aspergillus terreus*, *Aspergillus niger*. Установлено, что эфиры обладают биоцидным действием в отношении *Alternaria alternata*, *Rhizopus nigricans*, *Penicillium ochro-chloron* и *Aspergillus terreus*.

Наиболее чувствительна к исследованным препаратам культура *Rhizopus nigricans*, в частности, минимальная биоцидная концентрация (МБЦК) для эфиров пентафторфенола с ДеАК составила 0,01% и с АК – 0,05%. Механизм их действия на микромицеты можно

объяснить взаимодействием с компонентами клеточной мембраны и затруднением поступления питательных веществ в клетку.

ГЛУБОКАЯ ПЕРЕРАБОТКА СКИПИДАРА: ПРОМЫШЛЕННЫЙ ОПЫТ ВНЕДРЕНИЯ

А.Б. Радбиль

*Биохимический холдинг "Оргхим", Нижний Новгород, Россия
a.radbil@orgkhim.nnov.ru*

Российская Федерация является крупнейшей в мире лесной державой, где произрастает около половины мировых запасов хвойных деревьев. Все они продуцируют скипидар (смесь монотерпеновых углеводов общей формулы $C_{10}H_{16}$) – уникальное сырье для получения многих экологически чистых продуктов, которые пользуются на мировом рынке значительным устойчивым коммерческим спросом.

В Российской Федерации скипидар долгое время рассматривался преимущественно как растворитель для лакокрасочных материалов, а промышленный выпуск продуктов на его основе практически не осуществлялся. Однако благодаря разработанной нами концепции глубокой комплексной переработки скипидара, отвечающей современным технико-экономическим и экологическим требованиям, которая, начиная с 2003 года начала эффективно реализовываться на производственной площадке в г. Лесосибирске (Красноярский край) – ныне ЗАО «Сибирский лесохимический завод», сейчас одна из важнейших народнохозяйственных проблем рационального использования лесных ресурсов Российской Федерации решена.

В настоящее время ЗАО «Сибирский лесохимический завод» осуществляет стабильный выпуск более 2500 тыс.т./год товарной продукции (в том числе и экспортно-ориентированной) на основе глубокой переработки скипидара:

– *синтетического соснового масла (смесь монотерпеновых спиртов и монотерпеновых углеводов) различных марок от МС-50 до МС-98*, отличающихся содержанием суммы монотерпеновых спиртов. Сосновое масло МС-60 и МС-70 применяется в качестве реагента-вспенивателя при флотации (обогащение руд цветных металлов, минеральных удобрений и др.); МС-80 – в композициях дезинфектантов и антисептиков, моющих средствах, в автомобильных красках; МС-95 и МС-98 – для получения парфюмерного терпинеола и других душистых веществ, а также в качестве сырья для тонкого органического синтеза;

– *фракция монотерпеновых углеводов, обогащенная п-ментadiенами*, которая используется в качестве высококачественного экобезопасного растворителя для лакокрасочных материалов и моющих средств, а также в качестве сырья для получения гидрированных терпеновых углеводов;

– *жидкие политерпеновые смолы*, которые применяются в качестве добавок при производстве битумов, адгезивов, герметиков и клеевых композиций, а также в различных составах в лакокрасочной, электротехнической, резинотехнической промышленности и др.

Предусмотрено увеличение объема и ассортимента выпускаемой продукции.

ВЫДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ НА МОДИФИЦИРОВАННОМ АЛЮМОСИЛИКАТНОМ СОРБЕНТЕ

П.Б. Разговоров, С.В. Ситанов, М.П. Разговорова
Ивановский государственный химико-технологический университет
razgovorov@isu.ru

Выделение примесей растительных масел путем введения в них минеральных сорбентов с последующим разделением фаз является важной технологической задачей. Для этой цели применяют и модифицированные сорбционные материалы. Так, нами разработан модифицированный сорбент (МС) на основе фракций кремнезема и глинозема, имеющих средневзвешенный размер частиц 10–20 мкм с двумя типами на них ионообменных центров. Модифицирование сорбента проводили путем обработки его поверхностью щелочным и кислотным реагентами с последующей сушкой при 110°C и измельчением.

Объектами исследований выступали льняное нейтрализованное, подсолнечное и оливковое масла, прошедшие цикл рафинации по стандартной технологической схеме. Опыты на образцах вымороженного оливкового масла (к.ч. = 0,36 мг КОН/г), в которые затем вводили до 0,7 мас.% восков, показали, что остаточное их содержание по истечении 5 ч обработки природным алюмосиликатным сорбентом снижается лишь до 0,3 мас. %. В то же время использование МС позволяет, при прочих равных условиях, добиться значительных результатов уже по истечении 4 ч контакта компонентов системы «масло–воск–сорбент»: концентрация восков в фильтрованном образце уменьшается в 14 раз.

Также сделаны следующие выводы:

1. МС, обладая близкой обесцвечивающей способностью по сравнению с сорбентом сравнения БМ-500 (ООО «БМ», г. Иваново) характеризуется более высокой активностью в отношении восковых примесей. Установлено, что введение МС в охлажденную до 12°C систему «масло–воск» в количестве, аналогичном содержанию восков, и последующее смешение компонентов с отделением осадка на фильтре обеспечивает остаточное содержание в ней восков, соответствующее показателю их растворимости в масле.
2. Высокая степень очистки растительных масел от фосфолипидов может быть следствием химического сродства последних к веществам, применяемым для обработки сорбента (фосфорная кислота) и частично остающимся в его порах.
3. Относительная стабильность перекисных чисел исследуемых масел объясняется как результат разрушения первичных перекисных соединений в маслах под действием МС и одновременного увеличения в них доли сопряженных диенов, о чем, в частности, свидетельствует малый рост показателя преломления обработанных масел.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ РАСТЕНИЯ ТОПИНАМБУР, ПРИГОДНОГО ДЛЯ ДАЛЬНЕЙШИХ ХИМИЧЕСКИХ ПЕРЕРАБОТОК

Г. Рахманбердиев, С.М. Туробжонов, О.Ш. Кадиров
Ташкентский химико-технологический институт
gappar38@bk.ru

Основными видами целлюлозосодержащего сырья являются древесина лиственных и хвойных пород, практическое содержание целлюлозы в них одинаковое (38–43%). Тогда как, содержание лигнина в древесине в 2,5–3 раза больше, чем у однолетних растений, а содержание гемицеллюлоз преобладает в однолетних растениях.

Как было отмечено ранее из вегетативной части Топинамбура (из ягод) получают глюкозно-фруктозный сироп для лечения больных диабетико в [1]. В твёрдом остатке вегетативной части топинамбура в стеблях, после получения глюкозно-фруктозного сиропа, представляющий собой лигноуглеводный комплекс, доля целлюлозы приходится

более 60% от общего содержания полисахаридов, которая свидетельствует о том что, «Топинамбур» является одним из перспективных источников для получения целлюлозы, пригодной для дальнейших химической переработки [2].

С целью получения целлюлозы были проведены исследования по щелочной варки измельченной стебли «Топинамбура» при различном содержании NaOH в варочном растворе и изучены основные характеристические показатели полученных продуктов, которые приведены в таблица 1. [3].

Влияние концентрации NaOH в варочном растворе на основные характеристики целлюлозы.

Таблица 1

№	NaOH г/л	Тем-ра °С	τ час	Выход %	Влажность %	Зольность, %	α- целлюлоза, %	СП
1.	10	170	2	15	-	-	-	-
2.	15	170	2	20,5	3,0	0,90	87,0	1200
3.	20	170	2	42,1	3,0	0,87	90,1	1299
4.	25	170	2	36,9	3,2	0,81	89,2	1161,2
5.	30	170	2	32,2	3,4	0,79	87,2	1097

Из таблиц 1 видно, что актимальной концентрацией NaOH является 20г/л, что при температуре 170⁰С и в течении 2 часа получается полуцеллюлоза с выходом более 42%, с влажностью 3,0%, зольность 0,87%, содержание α-целлюлозы 90,1%, степень полимеризации 1299.

Далее были проведены исследования для установления оптимальной температуры варки. Для этого проводили серии опытов по варки стебли Топинамбура при различных температурах и при концентрации щелочи 20 г/л в течении 2 часа. Изучены качественные показатели полученных образцов. Полученные данные приведены в таблице 3.

Влияние температуры на выход целлюлозы.

Таблица 2

№	NaOH г/л	Тем-ра °С	τ час	Выход %	Влажност ь, %	Золь	α- целлюлоза, %	СП
1.	20	150	2	25,0	-	-	-	-
2.	20	160	2	30,0	3,2	0,90	90,0	1320
3.	20	170	2	42,1	3,0	0,87	90,1	1299
4.	20	180	2	38,9	3,0	0,82	89,6	1186
5.	20	190	2	32,4	3,1	0,79	87,3	998

Из таблицы 2 видно, что до достижения температуры 160⁰С нецеллюлозные вещества не ратворяются и сырьё сохраняет своего внешнего вида

При температуре варки 170⁰С получается целлюлозная масса, с выходом около 42%, влажность 3,0%, зольность 0,87%, содержание α-целлюлозы 90% и СП-1299.

С увеличением температуры качественные показатели целлюлозы заментно изменяются. Следующие наши исследования были направлены нахождение оптимального времени варки при температуре 170⁰С и содержании NaOH 20г/л в варочном растворе. Были определены качественные показатели полученных образцов целлюлозы, которые приведены в таблице 3.

Влияние времени варки на выход целлюлозы и на ее основные показатели.

Таблица 3

№	NaOH г/л	Тем-ра °С	τ час	Выход %	Влажность , %	Золь	α- цел- люлоза	СП
1.	20	170	1,0	-	-	-	-	-
2.	20	170	1,5	-	-	-	-	-
3.	20	170	2,0	42,1	3,0	0,87	90,1	1299
4.	20	170	2,5	39,6	3,0	0,84	89,6	1176
5.	20	170	3,0	36,8	3,5	0,81	88,9	1098

Из данных таблицы 3 можно сказать, что варка сырья в течении 1 и 1,5 часов ($t=170^{\circ}\text{C}$ содержание NaOH 20г/л) не достаточно для удаления нецеллюлозных веществ, т.е. за эти времени варки не успевают целлюлозы полностью расщипаться и растворятся лигнин и другие спутники целлюлозы. При варке в течении 2 часов и более, в результате растворения нецеллюлозных веществ, измельченные частицы сырья рассыпаются, образуя целлюлозную массы с выходом 42%. Содержание α-целлюлозы в ней составляло 90,1%, степень полимеризации было равно 1299.

Таким образом, оптимальном условием варки можно считать концентрация щелочи 20г/л температура 170°C и время варки 2 часа. При таком оптимальном режиме полученная целлюлозы и мела следующие характеристики; выход-42.1 α-целлюлоза-90.1%, СП-1299, зольность-0.87, влажность-3,0%.

При варке сырья более 2 часов выход продукта заметно уменьшается и снежается СП, также снижается содержание α-целлюлозы, которые отрицательно влияют при получении бумаги или химической переработке. Хотя при этом заметно снижается зольность и увеличивается влажность, учитывая выше указанное, оптимальным временем варки можно считать 2 часа.

На основании проведенных исследований установлено оптимальный режим варки:

Концентрация NaOH – 20г/л

Температура – 170°C

Время – 2 часа.

При оптимальном режиме выход целлюлозы составляло 42,1%, влажность 3,0, зольность 0,87%, содержание α-целлюлозы 90,1% и степень полимеризации 1299.

Таким образом, целлюлоза полученная из стеблей Топинамбура по своим показателям пригодна для дальнейших химических переработок.

СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТОМАТОЛОГИЧЕСКИХ ФИТОКАРАНДАШЕЙ

Т.В. Романко, Ю.И. Муринов, В.Г. Романко

Институт органической химии Уфимского научного центра РАН

romankovg@rambler.ru

Одним из современных и успешных направлений в фармации является разработка лекарственных препаратов на основе природных источников сырья. По своей химической природе фитопрепараты близки к органическим составляющим человека, легче включаются в биохимические процессы, обладают хорошей переносимостью и не вызывают отрицательных реакций при длительном использовании. Непосредственное влияние на терапевтическую активность мягких лекарственных форм (МЛФ) оказывают

структурно-механические свойства препаратов, которые изучаются быстроразвивающимся и приоритетным методом реологии, используемым в медицине. Исследование реологических особенностей стоматологических фитокарандашей на основе масла какао показало:

- что масло какао, составляя основу стоматологических фитокарандашей, является одновременно и действующим началом и структурирующим компонентом.

- исследованные (МЛФ) проявляют ярко выраженный неньютоновский характер течения в интервале температур хранения (20–30°C). Так, при температуре экспозиции 30°C и скорости деформации $D = 0.5 \text{ c}^{-1}$ композиции имеют высокие значения динамической вязкости η (основа ~ 275 Па·с, составы ~ 20–80 Па·с) и предела текучести τ (основа ~ 140 Па, составы ~ 20–80 Па), проявляя свойства бингамовских пластиков;

- повышение температуры экспозиции до температуры использования 37°C приводит к существенному снижению значений динамической вязкости ($\eta = 1\text{--}2 \text{ Па}\cdot\text{с}$) и предела текучести составов, что является результатом изменения их агрегатного состояния. Композиции приобретают псевдопластический характер течения, при котором значения предела текучести близки к нулю, обеспечивая тем самым легкое всасывание препаратов слизистой поверхностью;

- на кривых течения для малых скоростей сдвига выявлена аномальная область, обусловленная вкладом структурирующего агента в вязкое течение.

Необходимо отметить, что формирование пространственной структуры композиций носит обратимый характер. Разрушенные в результате термических и механических воздействий структурные образования имеют способность восстанавливаться. Причем после многократного воздействия в режиме нагрев-охлаждение составы восстанавливают первоначальную консистенцию.

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ЖИРОРАСТВОРИМЫХ ВИТАМИНОВ ЛИСТЬЕВ ТОПИНАМБУРА, ВЫРАЩЕННОГО НА ПОЧВАХ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ СВИНЦА

Е.Ф. Рохина, А.В. Рохин
Иркутский государственный университет
carbon@chem.isu.ru

Топинамбур – многолетнее клубненозное растение семейства сложноцветных отличается высокой урожайностью, высоким содержанием полезных компонентов (углеводов, аминокислот, белков, витаминов и т.д.), а также устойчивостью к сложным климатическим условиям Восточной Сибири. Эта культура находит широкое применение для пищевых, кормовых, лекарственных и технических целей. Интересно и применение топинамбура для рекультивации земель.

Топинамбур формирует обширную надземную часть богатую витаминами. Объектом исследования явились пробы листьев топинамбура, произраставшего на почвах с повышенным содержанием тяжелых металлов (ПДК по свинцу превышен в десять раз) и контрольные образцы выращенные на почвах с содержанием свинца ниже ПДК. Отбор проб проводили за период вегетации с июня по октябрь. Особое внимание было уделено изучению витаминов А и Е для исследования которых найдена оптимальная схема выделения и идентификации включающая химические, хроматографические (ВЭЖХ, ТСХ и ПТСХ, колоночная) и спектральные (ЯМР, ИКС) методы. Установлено, что наличие свинца в почве меняет биохимический состав топинамбура. Неблагоприятные условия произрастания способствуют уменьшению количества хлорофиллов и ксантофиллов на начальной стадии роста растений. Концентрация витаминов А и Е в контрольных пробах в 1,5 – 2 раза выше, чем в исследуемых в соответствующий период вегетации, но содержание их активной формы выше в исследуемых образцах. Кроме того, для контрольных проб наблюдается постепенное увеличение концентрации витамина Е (от

250 мг/кг до 435 мг/кг), а в исследуемых субстратах максимальное увеличение отмечено в сентябре и составило 360 мг/кг. Результаты ВЭЖХ и ПТСХ показали, что количество ретинола увеличивается за период вегетации для контрольных и исследуемых проб, а содержание α -токоферола к концу периода вегетации уменьшается в контрольных пробах и увеличивается в исследуемых субстратах. Предлагаемая нами схема исследования позволяет определить содержание жирорастворимых витаминов, наличие их активных форм, оценить влияние неблагоприятных условий на биохимический состав растений.

СИНТЕЗ 17АЛЬФА-ГИДРОПЕРОКСИ-16АЛЬФА-МЕТИЛПРЕГНАНОВ ИЗ ДЕЛЬТА16-20-КЕТОПРЕДШЕСТВЕННИКОВ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ ИХ В 17АЛЬФА-ГИДРОКСИАНАЛОГИ

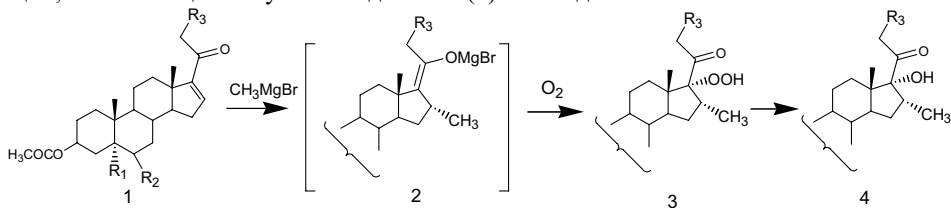
Т.С. Савинова¹, Н. Luu Duc², И.П. Белецкая¹, Н.В. Лукашѐв¹

¹ - Химический факультет, МГУ им. М.В.Ломоносова

² - Institute of Chemistry, Vietnamese Academy of Science and Technology (VAST)
tatiana_savinova@rambler.ru

Дегидропрегненолона ацетат (1а, ДРА) и прегненолона ацетат (1б, РА) являются наиболее предпочтительными исходными субстратами в синтезе стероидных препаратов ряда прегнана, так как характеризуются наличием прегнановой цепи, имеющей Δ^{16} -20-кетофрагмент. ДРА может быть получен расщеплением диосгенина – Δ^5 -стероидного сапогенина, содержащегося в корневищах растений семейства *Dioscoreaceae R.B.* РА получают из тигогенина – сапонина 5 α -ряда, который может быть выделен из листьев растения *Jucca gloriosa*. Мы сообщаем о синтезе новых 3 β -ацетокси-17 α -гидроперокси-16 α -метилпрегнанов (3) из 3 β -ацетокси- Δ^{16} -20-кетосоединений (1) Δ^5 - и 5 α - рядов методом аутоокисления броммагниевого производных $\Delta^{17(20)}$ -20-гидроксистероидов (2). Соединения (2) получены реакцией Cu^+ -катализируемого 1,4-присоединения метилмагнийбромида. Соединения 1с и 1д являются модификациями ДРА и РА.

Изучены условия проведения комбинированного процесса 1,4-алкилирования и аутоокисления на примере ДРА. Определены оптимальные параметры проведения этих реакций, позволяющие получать соединения (3) с выходом 85- 90%.



1а - R_1 и R_2 вместе двойная связь, $\text{R}_3 = \text{H}$

1б - $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{H}$

1с - R_1 и R_2 вместе двойная связь, $\text{R}_3 = \text{OAc}$

1д - $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$, $\text{R}_3 = \text{OAc}$

17 α -Гидроперокси-16 α -метилпрегнаны (3) превращены в 17 α -гидроксианалоги (4), которые в дальнейшем могут быть использованы в синтезе стероидных лекарственных средств, содержащих 17 α -гидрокси-16 α -метильный фрагмент (например, дексаметазона, мометазона, флутиказона, флуметазона и т.п.).

ИССЛЕДОВАНИЕ ОТХОДОВ ХЛОПЧАТНИКА *GOSSYPIMUM* В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ

К.А. Сартова¹, Г.Б. Камбарова², Ш.С. Сарымсаков²

1 - Кыргызско-Турецкий университет "Манас", г. Бишкек, Кыргызская Республика

*2 - Институт химии и химической технологии НАН КР, г. Бишкек, Кыргызская Республика
k.sartova@mail.ru*

В Кыргызстане имеются богатейшие ресурсы ежегодно возобновляемого растительного сырья – стебли хлопчатника, табака, кукурузы, солома зерновых культур и различные сорные растения. Однако эти перечисленные биомассы в основном используются в качестве бытового топлива в сельской местности и корма для домашних животных.

С целью установления их пригодности в качестве исходного сырья для получения химических продуктов и углеродных адсорбентов нами исследован химический состав биомассы хлопчатника. Результаты приведены в таблице.

Технический и элементный анализ, в %

Виды биомассы	W ^a	A ^d	V ^{daf}	B ^{daf}	C ^{daf}	H ^{daf}	Q ккал/кг
Общая масса	10,06	4,66	79,51	3,64	52,26	6,82	5416,39
Стебли	7,22	2,82	79,32	4,11	52,19	6,71	5176,61
Коробочка	10,36	7,92	75,15	5,25	54,83	6,31	5324,91

Из приведенных данных видно, что биомасса хлопчатника по физико-химическим характеристикам не уступает древесине дуба, из которого получают активированные угли. Результаты изучения группового состава биомассы хлопчатника подтверждают схожесть стеблей хлопчатника по содержанию целлюлозы (53,68) и лигнина (24,83) с показателями этих веществ в стволах и ветках дуба. Содержание пектиновых веществ составляет до 11% и можно рассмотреть как альтернативный источник получения пектинов.

Биомасса хлопчатника подвергалась ступенчатому экстрагированию различными растворителями, наибольшее количество экстрактивных веществ извлекается 1%-ным раствором NaOH, составляет до 53%, эти экстракты могут найти применение как ценное химическое сырье.

Для улучшения сорбционных свойств в дальнейшем биомасса подвергается карбонизации при температуре 500°C со скоростью нагрева 10°C/мин. Выходы карбонизатов в зависимости от вида проб составляет, % на сухую массу: общая масса -31,4, стебли- 33,3, коробочка-30,2 от исходной навески. Содержание углерода растет до 88%, а водорода снижается до 2% по сравнению с исходными пробами. Насыпная плотность карбонизатов равна 0,442 г/см³, а суммарный объем пор по воде- 1,028 г/см³.

Сорбционные свойства полученных АУ по йоду составляют у стеблей- 58,15% и коробочки- 72,12%, а по метиленовому голубому все образцы- 50 мг.г⁻¹.

Таким образом, биомасса хлопчатника может служить в качестве альтернативного источника сырья для производства химических продуктов и углеродных адсорбентов.

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ АЛЬФА-ПИНЕНА НА АКТИВИРОВАННОМ ПРИРОДНОМ АЛЮМОСИЛИКАТЕ

А.Ю. Сидоренко, Г.М. Сеньков, В.Е. Агабеков

ИХНМ НАН Беларуси, Минск

solv@tut.by

Процесс каталитической изомеризации α-пинена является основным при получении камфена и дипентена, находящих широкое применение в парфюмерной, медицинской и

химической отраслях народного хозяйства. В качестве промышленных катализаторов наибольшее распространение получили – синтетические цеолиты, алюмосиликатные и титановый [1]. О возможности использования в качестве катализаторов природных алюмосиликатов сообщалось в работе [2]. Было показано, что при одинаковой конверсии α -пинена (~92%) природный алюмосиликат характеризуется более высокой селективностью по целевому продукту (камфен).

Природные алюмосиликаты в пределах месторождения отличаются неоднородным химическим составом, что приводит к различиям в каталитических свойствах. Обработка природных алюмосиликатов кислотами позволяет удалить из них кальций, натрий, калий и часть содержащегося в их структуре железа, что улучшает их каталитические и адсорбционные свойства.

В качестве объекта исследования был взят образец алюмосиликата(Al-Si) месторождения «Стальное» Республики Беларусь(РБ) содержащий (масс.%): Al_2O_3 -19,5; SiO_2 -54,5; FeO-9,8; CaO-6,3; K_2O -5,3; MgO-2,6; TiO_2 -1,2 и Na_2O -0,8. Алюмосиликат был обработан 10% и 15% раствором фосфорной кислоты при 50°C, что привело к почти полному удалению CaO (до 0,5масс.%), значительному снижению количества железа (до 5,3масс.%) и MgO (до 1,4масс.%).

Опыты проводили при температуре 130°C, концентрации катализатора 3,0 масс.% (исходный) и 1,0 масс.% (обработанный H_3PO_4). Установлено, что после обработки Al-Si РБ фосфорной кислотой удельная конверсия α -пинена, выраженная в моль/м², через 4 ч опыта возрастает примерно в 2,3 раза, а образование камфена увеличивается в 3 раза. При всех значениях конверсии α -пинена удельное образование камфена на обработанных H_3PO_4 образцах алюмосиликата выше, чем на исходном катализаторе, а дипентена ниже.

Селективность реакции изомеризации α -пинена по камфену (~60%) на исходном Al-Si РБ выше, чем селективность по дипентену(~35%). Обработка катализатора фосфорной кислотой увеличивает селективность по камфену(на ~ 5%) и уменьшает по дипентену(на ~ 7%). Количество H_3PO_4 не оказывает заметного влияния на изменение селективности изомеризации α -пинена по обоим терпенам (камфен и дипентен).

Различие в активности между контрольным катализатором и обработанным фосфорной кислотой может быть вызвано увеличением количества активных протонных центров при катионном обмене.

Литература

1. Агабеков В.Е., Сеньков Г.М. //Катализ в промышленности. 2007. №4. С.38-43.
2. Сеньков Г.М., Никитина А.М., Агабеков В.Е.//Тр.ХХI Междунар. научно-техн. конф. «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии. Реактив – 2008». Уфа: «Реактив».–2008.–Т.1.–С.58-59.

К ВОПРОСУ ПОЛУЧЕНИЯ КОНСЕРВАНТОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ

Л.А. Сильченко, А.С. Голынская

*Брянская государственная инженерно-технологическая академия, г. Брянск, Россия
capelva@mail.ru*

Проблема обогащения пищи биологическими добавками является одним из приоритетных направлений развития научно-технического комплекса России, однако, не менее важной является проблема сохранения уже произведенной пищи. По оценкам специалистов более 25% произведенного в мире продовольствия подвержено микробиологической порче, что, с одной стороны, приводит к значительным материальным потерям, а с другой, представляет серьезную угрозу для здоровья вследствие микотоксиновой инфекции. Комплексное решение этих проблем может быть осуществлено с помощью консервантов. С учетом современных тенденций в развитии «щадящих» способов химического консервирования с использованием консервантов на основе природного сырья

несомненный интерес представляет сорбиновая кислота, признанная как зарубежной, так и отечественной практикой наиболее безопасным консервантом.

Сорбиновая кислота – это природный консервант, потенциальным источником которого является рябина обыкновенная, плоды которой используются неоправданно ограниченно. Нами показана принципиальная возможность получения препаратов на основе рябины обыкновенной с консервирующими свойствами. С этой целью опробовано несколько технологических приемов переработки плодов рябины обыкновенной, направленных на получение следующих препаратов:

- консервирующих препаратов, содержащих весь комплекс веществ, содержащихся в плодах рябины;
- препаратов, содержащих концентрат действующего консерванта;
- сорбентов.

Показано, что в зависимости от назначения консервирующих препаратов в ряде случаев нет необходимости избавляться от балластных веществ, поскольку их присутствие в ряде случаев обеспечивает более высокие потребительские качества продукта за счет максимальной приближенности к составу природного продукта. Усиление антимикробного эффекта достигается за счет специальной механохимической обработки и усовершенствования рецептур.

ТЕХНОЛОГИЯ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ В ЖИДКИЕ И ТВЕРДЫЕ ПРОДУКТЫ

А.А. Спицын, Д.В. Черноморкина

*Санкт-Петербургская лесотехническая академия им. С. М. Кирова
einhander@pisem.net*

Существует несколько термохимических методов получения жидких топлив из возобновляемой биомассы.

Из них наиболее известны три группы методов:

- Газификация с паракислородным дутьем под давлением, с получением синтез газа, и последующей его переработкой в качественное моторное топливо по технологии Фишера-Тропша.
- Методы пиролиза, быстрого пиролиза и ультропиролиза.
- Термохимическая конверсия растительной биомассы в при воздействии давления, температуры, катализатора и растворителя.

Особенность технологии ожижения ЛТА состоит в разложении только лигнинной части т. к. его энергоемкость наиболее высока. Твердый остаток предполагается использовать как основу для получения медицинских активных углей. Все эксперименты проводились на лабораторной установке. Герметичные капсулы погружали в баню со сплавом Вуда. Объем капсул - 20 мл. Найдена зависимость влияния времени обработки и температуры на степень конверсии. Были определены оптимальные условия достижения максимальной степени конверсии. Они составили: время обработки - 5 минут и температура 330 °С. Изменив среду ожижения и технологические параметры можно получать пищевые ароматизаторы, копильные препараты.

В заключении хотелось бы отметить, что на основании оценки имеющихся и полученных экспериментальных данных предложена перспективная технология утилизации древесных отходов.

- В качестве растворителя ТХК обосновано использование древесно-смоляных продуктов, что обеспечивает автономность производства.
- Полученный термолитат можно использовать не только как топливо, но и как сырье для получения других продуктов, например копильного препарата.

- Применение методов мокрого окисления с более низким интервалом температур позволяет избежать появления 3,4 – бенз(а)пирена который является канцерогеном.
- Методом ИК – Фурье – спектроскопии и ГЖХ – МС определен качественный и состав получаемых продуктов и доказана возможность получения жидкой древесины для производства копильных препаратов, пищевых ароматизаторов и консервантов из биомассы дерева без канцерогенов.

Литература:

D. C. Elliott. Developments in direct thermochemical liquefaction of biomass: 1983-1990. / D. C. Elliott, D. Beckman, A. V. Bridgwater, J. P. Diebold, S. B. Gevert, Y. Solantausta // Energy Fuels 1991. - V 5. - N 3. - pp 399–410.

Kipovskiy A. Ya. Some questions of bio-oil production from wood feedstock. / Kipovskiy A. Ya., Spitsin A. A., Piyalkin V. N. // Actual problems of biofuel and bioenergy: the international conference. Spb, 20-22 June 2006 - 2006. - p. 77

ПРОДУКТЫ ПИРОЛИЗА ОБЛУЧЕННЫХ ДРЕВЕСНЫХ ОПИЛОК

Д.А. Стрижаков¹, А.П. Солнцев¹, В.Е. Агабеков¹, В.П. Селькин²

1 - Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь

2 - Институт механики металлополимерных систем им В.А. Белого НАН Беларуси, Гомель, Республика Беларусь
Dima-strij@tut.by

Уменьшение мировых запасов нефти привело к разработке технологий получения жидкого топлива и других ценных органических соединений из различного углеродсодержащего сырья не нефтяного происхождения, в частности из возобновляемых источников, таких, как биомасса растений. Ранее /1/ нами было показано, что проведение радиационного облучения сосновых опилок приводит к снижению температуры начала выделения жидких продуктов пиролиза, снижению содержания целлюлозы и лигнина и увеличению количества водорастворимых веществ.

В данном сообщении изучен состав жидких, твердых и газообразных продуктов пиролиза необлученных и радиационно-облученных сосновых опилок. Древесные сосновые опилки со средним размером частиц 2 мм обрабатывали γ -облучением с дозами 0,02 – 8,0 Мгр. Пиролиз необлученных и облученных опилок проводили на установке, позволяющей осуществлять нагрев до 850°C со скоростью 30°C/мин. Методами газо-жидкостной хроматографии, хромато-масс спектрометрии и ЯМР спектроскопии установлен количественный состав жидких продуктов, в частности, метанола, формальдегида, этанола, ацетальдегида, этилацетата, муравьиной кислоты, уксусной кислоты, пропионовой кислоты, метилэтилкетона, ацетона, и других компонентов, т.е. ценных химических веществ, выделение которых более целесообразно, чем использование пиролизной жидкости в качестве топлива.

Фракционный состав жидких продуктов пиролиза зависит от дозы облучения опилок. В пиролизате из облученных опилок (доза 8 Мгр) содержание фенолов больше на 10%, содержание соединений фурана больше в 2,5 раза, спиртов на 20 – 30%, в то же время органических кислот образуется на 30 – 40% меньше. Выход газообразных продуктов, главным образом, оксида, диоксида углерода, метана и водорода возрастает на 5-10%.

На основании данных просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) было показано, что получаемые в результате пиролиза твердые продукты в основном состоят из углеродных материалов, содержащих наноструктуры, количества которых зависит от условий пиролиза и последующей обработки. Наноструктуры представляют собой углеродные нановолокна с диаметрами 20 – 100 нм и углеродные нанотрубки с диаметрами 20 – 40 нм.

Литература

/1/ Агабеков В.Е., Плескачевский Ю.М., Солнцев А.П., Жаврид А.С., Стрижаков Д.А. Твердые и жидкие продукты переработки древесных опилок // Сборник тезисов докладов первой Всероссийской научно-технической конференции «Альтернативные источники химического сырья и топлива». – май 2008 г., Уфа. – С. 75

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРЕПАРАТА ВЭРВА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ХВОИ ПИХТЫ, ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ ЛЬНА-ДОЛГУНЦА

Ю.А. Суслов, Т.О. Мальцева, Е.Ю. Бахтенко

ГОУ ВПО "Вологодский государственный педагогический университет"
u.a.suslov@rambler.ru

ВЭРВА, - отечественный биопрепарат из хвои пихты, разработан в Институте химии Коми научного центра Уральского отделения РАН. Содержит ланостановые тритерпеноиды, является природным фунгицидом и стимулятором роста растений. Препарат ВЭРВА (КЭ 10г/л) применяли на посевах льна-долгунца сортов Дашковский, ТОСТ-5, Лира в условиях мелкоделяночного опыта (2007-2009 гг.) и в ходе производственных испытаний (2009 г.) на полях ЗАО «Шексна» Вологодской области. Проводили предпосевную обработку семян (80 мл/т) и обработку вегетирующих растений (200 мл/га) при норме расхода рабочей жидкости - 200 л/га в баковых смесях: с инсектицидами при высоте растений 3-10 см - первая обработка и в смеси с гербицидами при высоте растений 10-15 см - вторая обработка. Контрольное поле обрабатывали баковыми смесями без добавления препарата.

Исследовали темпы роста, структуру и качество урожая, содержание фитогормонов иммуноферментным методом, хлорофилловый индекс. Установлено положительное влияние препаратов на энергию прорастания (увеличение на 25-50% в зависимости от сорта), полевую всхожесть (на 2-3 %), сокращение на 1-2 дня сроков появления массовых всходов. Изучение динамики роста показало положительное влияние всех способов обработки на среднюю высоту и среднесуточный прирост растений. Так в фазу быстрого роста среднесуточный прирост увеличивался на 35,3; 17,6 и 8,6% к контролю и составлял 2,03; 1,7 и 2,5 см соответственно для сорта Дашковский, ТОСТ-5, Лира. Хлорофилловый индекс вырос на 20 – 30% в зависимости от вариантов обработки. В период быстрого роста определялось содержание гормонов. Установлено возрастание содержания ауксинов и зеатина, при обработке препаратом ВЭРВА. В производственных условиях применение препарата ВЭРВА на посевах льна сорта Лира повысило урожайность (ц/га) льносолумы на 5 (44,0; 39,0 соответственно: опыт; контроль); льнотресты на 4,5 (36,5; 32,0), всего волокна на 1,4 (11,4; 10), длинного волокна на 2 (6,3; 4,3) и льносемян на 0,7 (3,9; 3,2). Льнотреста принята льнозаводом средним номером 3,0 (обработка), в контроле номер льнотресты составил 2,5. Результаты, полученные в ходе мелкоделяночного опыта на 50 - 70% выше полученных в ходе производственных испытаний.

Таким образом, исследованиями установлено стимулирующее влияние препарата ВЭРВА на урожайность и качество продукции льна-долгунца.

ТАНИНЫ КОРЫ СОСНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ И ЕЛИ ЕВРОПЕЙСКОЙ: ВЫДЕЛЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ

Л.А. Тамм, Г.Н. Коновалова, И.Р. Сердобинцева, И.А. Степанов

Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров
trish@YT4470.spb.edu

Кора является многотоннажным отходом предприятий лесопромышленного комплекса. Методы и объемы ее эффективного использования крайне ограничены. Одно из

направлений рационального применения коры основано на извлечении из нее танинов (олигофлавоноидов). Известно, что экстракты коры южных пород деревьев (акации, южной сосны и др.) используются в промышленных масштабах для получения поликонденсационных смол. В связи с умеренным содержанием танинов в коре сосны обыкновенной и ели европейской требуется разработка оптимальных методов их экстракции. Нами систематически исследован процесс водно-щелочной экстракции коры хвойных пород деревьев разного возраста с использованием математических методов планирования эксперимента.

Установлено, что соотношение основных компонентов экстрактов коры сосны, гемицеллюлоз и танинов, определяется возрастом дерева. С увеличением возраста с 20 до 80 лет массовая доля танинов в экстрактивных веществах возрастает с 25-30 до 60%. Содержание гемицеллюлоз, напротив, снижается с 50 % для коры 20-летней сосны до 20 % для 80-летней.

Показано, что при щелочной экстракции коры 80-летней сосны увеличение концентрации NaOH в щелоке от 1 до 3 %, а также изменение гидро модуля от 7 до 13 способствует повышению выхода как экстрактивных веществ в целом, так и танинов в частности (соответствующие выходы достигают 51 % и 33 % от массы абсолютно сухой исходной коры). Аналогичные результаты получены для коры 40-летней ели (содержание экстрактивных веществ - 56 %, танинов - 35 %). Полученные экстракты обладают доброкачественностью (массовой долей танинов в экстрактивных веществах) около 60% и могут непосредственно использоваться для получения поликонденсационных смол. Так показано, что при получении декоративных бумажных слоистых пластиков замена бакелитового лака до 40% на танины обеспечивает необходимые физико-механические показатели. Кроме того, применение проклеивающих систем на основе танинов позволяет получить мешочную бумагу М-80, соответствующую техническим условиям.

Выход экстрактивных веществ коры 20- и 40-летней сосны превышает аналогичный показатель для коры 80-летней сосны на 7-9%, в то время как выход танинов снижается до 17-19%. Экстракты характеризуются низкой доброкачественностью (25-30% для коры 20-летней и 28-33% для коры 40-летней сосны) и не могут быть непосредственно использованы для получения связующих. В этом случае танины необходимо выделять из экстрактов подкислением, при этом осаждается до 70% танинов от их содержания в экстракте.

Таким образом, разработаны основы технологии получения танинов из коры сосны и ели и показана возможность их использования в качестве связующих.

АКТИВАЦИЯ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИФЕНОЛОВ - ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ВИНОГРАДА КОМПЛЕКСАМИ РОДИЯ

А.Т. Телешев, Е.Н. Мишина, В.Ю. Мишина, Г.З. Казиев, Э.Е. Нифантьев

*Московский педагогический государственный университет
teleshevat@rambler.ru*

Одной из задач, решаемых при внедрении комплексной безотходной технологии переработки виноградного сырья является повышение эффективности использования виноградных семян, выжимок и зеленой массы растений в производстве различных физиологически активных веществ. Несмотря на достигнутые успехи в направлении переработки виноградного сырья вопросы полного использования всей гаммы полезных веществ и интенсификации их действия остаются нерешенными. Физиологическая эффективность веществ, содержащихся в винограде, неразрывно связана с технологическими решениями по их извлечению и может быть интенсифицирована путем модификации их синергистами. Нами разработаны основы комплексной энергосберегающей технологии переработки виноградных семян, выжимок, а также зеленой массы растений с безотходным получением широкой гаммы продуктов, в том числе физиологически активных веществ направленного действия. Установлено, что на

физиологическое действие активных веществ винограда, в частности, полифенолов, существенное влияние оказывают комплексы металлов платиновой группы. В основу технологических решений были положены механогидроакустические эффекты, создаваемые при работе современного роторно-пульсационного кавитатора-дезинтегратора отечественного производства. Данное решение позволяло проводить диспергирование сырья до частиц наноразмеров, что способствовало более полному извлечению целевых продуктов. Так, из сухих виноградных выжимок фракционированием кавитированной массы было выделено: виноградное масло 6-15%; шрот – 76-88 % и концентрат биологически активных веществ – 3-6%, в пересчете на сухую массу виноградного сырья. Исследовано влияние концентрата биологически активных веществ, выделенных из винограда и модельных полифенолов на воспалительные процессы в органах и тканях лабораторных крыс, подвергшихся ожогу III степени. Установлен характер влияния концентрата, модельных полифенолов и их форм, модифицированных комплексами родия на содержание в почках и печени пораженных животных продуктов перекисного окисления липидов: диеновых конъюгатов и малоновых диальдегидов. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ (проект № НШ-8034.2010.5)

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ РАСТЕНИЙ ПШЕНИЦЫ И ШПИНАТА С ПОМОЩЬЮ КОМПЛЕКСОНОВ, ПРОИЗВОДНЫХ ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ

Л.Н. Толкачева¹, В.М. Никольский¹, Т.И. Смирнова², Я.М. Халяпина², И.А. Беляева²

1 - Тверской государственный университет, Тверь, Россия

2 - Тверская государственная медицинская академия

p000797@tversu.ru

Полифункциональные лиганды на основе этилендиамина или его производных можно использовать для синтеза аминных или иминных комплексов переходных металлов. Большая часть таких полифункциональных соединений перспективна как высокоэффективные биологически активные вещества. Особое место среди таких биологически активных соединений занимают производные янтарной кислоты.

Нами исследовано влияние биологически активных комплексонов, производных этилендиамина и янтарной кислоты, на содержание растительных пигментов. В опыте использованы этилендиаминдиантарная кислота (ЭДДЯК) и иминодиантарная кислота (ИДЯК). Их применение удобно тем, что в растениях эти комплексоны разлагаются на усвояемые аминокислоты и, совместно с транспортируемыми ионами биоактивных металлов, вовлекаются в обмен и полностью метаболизируют в процессах энергообмена.

Как показали опыты на яровой пшенице, наилучшим стимулятором образования хлорофиллов оказалась смесь (Mg+Zn) – ИДЯК. На растения шпината наибольшее воздействие, стимулирующее образование растительных пигментов (как хлорофиллов, так и каротиноидов), оказала смесь (Mg+Zn) – ЭДДЯК. Можно предположить, что продукты распада применяемых нами комплексонов в растениях не только идут на синтез пептидов, но и используются в других реакциях, например, трансаминирование при биосинтезе глутаминовой кислоты, необходимой для образования хлорофиллов. На изменение содержания каротиноидов в листьях опытных растений влияние применяемых нами комплексонов оказалось значительно меньшим.

Таким образом, предпосевная обработка семян (наименее трудоемкий способ применения комплексонов в растениеводстве) показала хорошую эффективность в качестве приема, интенсифицирующего образование пигментов фотосинтетического аппарата.

Работа выполнена в составе проекта №2.1.1/6867 АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2010 годы)».

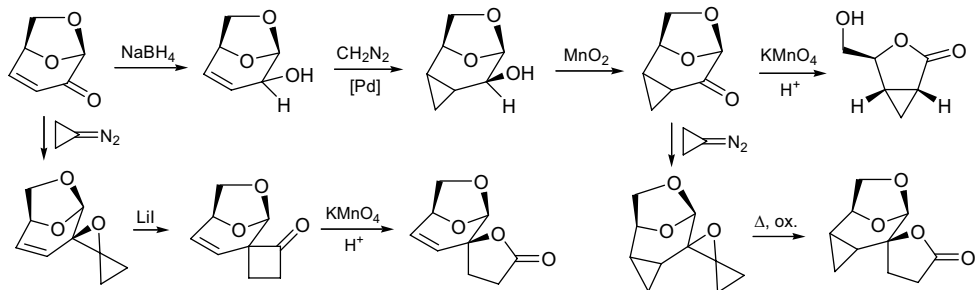
ХИРАЛЬНЫЕ КАРБО- И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ ЛЕВОГЛЮКОЗЕНОНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Ю.В. Томилов, Р.Р. Рафиков, Р.А. Новиков
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
tom@ioc.ac.ru

Использование сахаров в полном синтезе природных соединений и их аналогов привлекает внимание исследователей доступностью сырья с известной конфигурацией хиральных центров. Одним из таких соединений является левоглюкозенон, который имеет 6,8-диоксибицикло[3.2.1]октановый фрагмент, обладает конформационной жесткостью молекулы, а в препаративном отношении легко получается кислотнo-катализируемым пиролизом целлюлозы любого происхождения при 250–300°C. За последние 12–15 лет продемонстрированы огромные возможности использования этого соединения в синтетической органической химии. Ряд производных 6,8-диоксибицикло[3.2.1]октана обладает широким спектром биологической активности, а их оптически активные производные можно использовать в качестве субстратов для проведения различных энантиоселективных реакций.

В настоящей работе обсуждаются новые подходы к синтезу хиральных карбо- и гетероциклических соединений на основе модификации реакционноспособных фрагментов левоглюкозенона и его гидроксипроизводного алифатическими диазосоединениями, позволяющими формировать как циклопропановые, так и азагетероциклические фрагменты. Особый интерес вызывает возможность использования в этих превращениях высокореакционноспособного диазocиклопропана, генерируемого щелочным разложением легко доступной *N*-нитрозо-*N*-циклопропилмочевины.

Широкие возможности использования циклопропанового аналога левоглюкозенона связаны с разработкой удобного метода получения 7,9-диоксатрицикло[4.2.1.0^{2,4}]нонан-5-ола путем прямого каталитического циклопропанирования непредельного спирта диазометаном в присутствии соединений Pd. На основе полученных синтонов нами разработаны удобные методы синтеза спиросочлененных циклобутанов и лактонов, конденсированных пиразолинов, а также хиральных бутанолидов и других соединений.



Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (государственный контракт № 02.740.11.0258) и Отделения химии и наук о материалах РАН по программе «Биомолекулярная и медицинская химия».

СОЗДАНИЕ ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ АЛКИЛФЕНОЛОВ И РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ

М.А. Торлопов¹, Е.В. Буравлев¹, О.А. Шумова¹, А.В. Кучин¹, Н.Н. Дрозд²

1 - Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

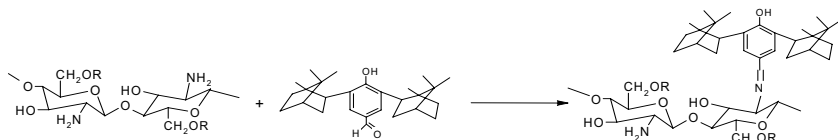
2 - Гематологический Научный Центр, Москва, Россия

torlopov-ma@chemi.komisc.ru

Использование полимеров для транспорта низкомолекулярных фармакологически активных соединений приводит к появлению некоторых качественных изменений в действии лекарственных средств (ЛС). Среди преимуществ использования таких макромолекулярных систем-доставщиков: снижение токсичности ЛС, пролонгированность действия. В некоторых случаях, придание водорастворимости гидрофобным соединениям и усиление свойств ЛС, обусловленное собственной активностью полимера в отношении биологических объектов.

Нами исследованы возможности использования модифицированных полисахаридов растительного происхождения (полифункциональные производные крахмала, целлюлозы и хитозана, содержащие сульфатную группу), с доказанной собственной фармакологической активностью, для получения гидрофильных систем доставки низкомолекулярных биологически активных терпенофенольных (ТФ) соединений. Последние перспективны в качестве антитромботических, противовирусных и антиоксидантных ЛС.

В частности, получены полифункциональные сульфатированные производные хитозана, включающие ковалентно (рис.) и нековалентно связанные amino- и формилсодержащие ТФ.



Для связывания с полисахаридной цепью использованы так же галогенсодержащие производные ТФ.

Нами изучены влияние структуры ТФ и модифицированных полисахаридов на их способность к взаимному связыванию.

В содружестве с ГНЦ РАМН была показана способность полученных полимеров ингибировать факторы свёртываемости крови.

Работа выполнена при поддержке Российской академии наук (фундаментальные исследования, выполняемые по программе Президиума РАН №21 «Фундаментальные науки - медицине»).

ДИГИДРОКВЕРЦЕТИН В РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ С ЦИНКОМ (II) И ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ

Н.Н. Трофимова, Л.А. Остроухова, В.А. Бабкин

Учреждение РАН Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН

natrof@inbox.ru

В организме человека цинк (II) является жизненно важным или эссенциальным металлом, поскольку он содержится во многих цинк-содержащих ферментах, участвующих в метаболизме белков, углеводов, липидов, нуклеиновых кислот. Адекватный уровень

потребления цинка – 5-20 мг/сутки, уровень экскреции почками - 4-9 ммоль/сутки. Несмотря на чрезвычайно важную роль цинка значительная часть населения Земли страдает серьезными заболеваниями, связанными с дефицитом цинка. Таким образом, создание новых эффективных и безопасных препаратов для устранения цинкодефицита является весьма актуальной задачей. Перспективными лигандами для синтеза металлокомплексов являются биофлавоноиды, сами флавоноиды ответственны за многие положительные физиологические эффекты в организме и роль их комплексных соединений с металлами также является значительной и многогранной.

Данная работа посвящена изучению реакции комплексообразования флавоноида дигидрокверцетина (ДКВ) с водорастворимыми солями цинка (хлорид, сульфат и ацетат) и изучению строения полученных металлокомплексов. Установление структуры комплексов проводилось на основании их физико-химических характеристик, полученных с помощью ИК-, УФ-, ЯМР спектроскопии, элементного, рентгено-флуоресцентного, рентгено-дифракционного, термогравиметрического анализа.

Синтез металлокомплексов проводили в следующих условиях: водный раствор реагентов в соотношении 1:2 моль (ДКВ:Zn²⁺) выдерживали при температуре кипения водяной бани в течение 1 часа. Продукты реакции отфильтровали, промывали водой, сушили до воздушно-сухого состояния, затем при 105°С в сушильном шкафу. Выход составил от 60 до 80 % от теоретически возможного. Структурный анализ комплексных соединений показал, что в зависимости от использованной соли, реакция комплексообразования ДКВ с цинком приводит, как к моно- так и к билигандным структурам комплексов. В данных условиях реакции формирование комплексов происходит при координации атома цинка депротонированными молекулами ДКВ в основном по 7- или 3'-гидроксильным группам. Таким образом, представляется возможным осуществление направленного синтеза для получения хелатных комплексов на основе ДКВ с солями цинка заданной структуры и с определенными физиологическими функциями.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ДРЕВЕСНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПО СРАВНЕНИЮ С ХЛОПКОВОЙ

В.Ф. Урьяш, Н.Ю. Кокурина, В.Н. Ларина, Н.В. Новоселова

*Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия
lch@ichem.unn.ru*

Методами калориметрии и дифференциального термического анализа (ДТА) измерена низкотемпературная теплоемкость (C_p°) в области 80-320 К, определены стандартные энтальпии сгорания ($\Delta_c H^\circ$) и образования ($\Delta_f H^\circ$), предел растворимости воды, а также температуры релаксационных переходов в облагороженной древесной целлюлозе «Тайрцелл» (98% α -Целлюлозы) с индексом кристалличности 0 (I), 0.4 (II) и 0.65 (III), а также в хлопковой микрокристаллической целлюлозе (МКЦ). Образцы перед опытом сушили при 390 К в вакууме 0.6 Па в течение часа. После этого масса образцов оставалась постоянной. Теплоемкость МКЦ монотонно возрастает в интервале 80-280 К. Затем на кривой $C_p^\circ=f(T)$ проявляется небольшая аномалия эндотермического характера, температура которой равна 284 К. На термограмме обезвоженной МКЦ проявилось три релаксационных перехода. Один – при температуре 291 К аналогичен процессу, наблюдавшемуся на кривой $C_p^\circ=f(T)$. Его можно классифицировать как γ -переход. Второй – при 343 К относится к β -переходу. Последний переход, средняя температура которого 403.5 К, относится к расстеклованию неупорядоченных микрообластей МКЦ. Анализ полученных нами значений $\Delta_c H^\circ$ и $\Delta_f H^\circ$ указанных образцов, а также литературных данных показал, что с увеличением степени упорядоченности целлюлозы экзотермичность реакции сгорания полисахарида уменьшается, т.к. затрачивается энергия

на разрушение высоко упорядоченных микрообластей полимера. Напротив, стандартная энтальпия образования целлюлозы возрастает по абсолютной величине при увеличении ее степени упорядоченности. Калориметрическим методом по энтальпии плавления закристаллизовавшегося избытка воды над ее растворимостью в полисахариде определена концентрация насыщенного при 273 К раствора воды в МКЦ (15.2 ± 0.1 мас.% H_2O). Сопоставление этой величины с литературными данными по растворимости обычной и тяжелой воды в древесной целлюлозе показало, что последняя обладает менее упорядоченной надмолекулярной структурой по сравнению с хлопковой. Аналогичную тенденцию мы наблюдали при исследовании физико-химических свойств и структуры хлопкового и древесного нитрата целлюлозы. Это согласуется с полученным нами в дифференциальном микрокалориметре ДАК-1-1 при 303 К значением энтальпии взаимодействия МКЦ с водой (соотношение компонентов по массе 1:40).

АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ ПУТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТХОДОВ ПИХТЫ СИБИРСКОЙ В РАЗЛИЧНЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ

В.М. Ушанова

*Сибирский государственный технологический университет, г. Красноярск, Россия
ushanova_vm@mail.ru*

Комплексное и рациональное использование древесного сырья предполагает использование не только самой древесины, но и образующихся при этом отходов. Такими отходами являются древесная зелень (ДЗ) и кора пихты сибирской, запасы которых только в Красноярском крае составляют 1170 и 129,7 млн. м³ соответственно.

В работе предложены альтернативные технологии комплексной переработки ДЗ и коры пихты сибирской с получением следующих продуктов: углекислотных, спиртовых и водных экстрактов, содержащих БАВ; эфирного масла, хвойной пасты, соляно-хвойных брикетов, мальтола, пектина, кормовой добавки, биопрепаратов защиты и стимуляции роста растений, топливных брикетов. Технологические решения запатентованы, апробированы на полупромышленной и промышленной установках.

Показана возможность использования ДЗ и коры пихты сибирской в качестве субстратов для получения биопрепаратов защиты и стимуляции роста растений, кормового белка и биогумусов. Опытные партии биопрепаратов, полученные путем твердофазной ферментации штамма МГ 97/6 *Trichoderma asperellum* на коре пихты и на коре пихты после CO_2 -экстракции, испытаны на посевах *Picea obovata* L. Предлагаемая технология комплексной переработки ДЗ и коры пихты сибирской является универсальной, что подтверждено использованием ее для переработки недревесного растительного сырья (травы, семена), продуктов пчеловодства (прополис и воск) и грибов (лиственничная губка) с получением экстрактов (углекислотных, водных, спиртовых).

Разработаны технические условия получения углекислотных, водных и спиртовых экстрактов из ДЗ и коры пихты. Показана экономическая эффективность реализации разработанной технологии комплексной переработки древесной зелени и коры пихты сибирской, при которой увеличивается ассортимент экологически чистой продукции, содержащей биологически активные вещества (БАВ).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УГЛЕКИСЛОТНЫХ ЭКСТРАКТОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ И ПРОДУКТОВ ПЧЕЛОВОДСТВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПРОДУКТОВ

В.М. Ушанова

*Сибирский государственный технологический университет, г. Красноярск, Россия
ushanova_vm@mail.ru*

Экстракция сжиженным диоксидом углерода растительного и другого сырья позволяет получать ценные концентраты ароматических и биологически активных веществ, которые извлекаются в нативном виде. Возможность регенерации растворителя делает этот способ дешевым, простым и доступным для промышленности. Присутствие небольшого количества диоксида углерода в готовых экстрактах оказывает консервирующее действие на лабильные вещества, препятствует прогорканию жиров и позволяет сохранять экстракты в течение 4-5 лет. Использование таких экстрактов приводит к более мягкому и естественному воздействию на организм человека при проведении как лечебных, так и профилактических мероприятий.

Сырьем для получения углекислотных экстрактов являлись: древесная зелень и кора пихты сибирской (*Abies sibirica L.*), черемша (*Allium victorialis L.*) - постоянный спутник пихтовых лесов, и продукты пчеловодства (воск и прополис). Углекислотные экстракты, получаемые при экстракции целой или измельченной вегетативной части *Allium victorialis*, из которой удален сок, представляют собой маслянистую жидкость желто-зеленого цвета с характерным запахом черемши. Он содержит биологически активные вещества (хлорофиллы, каротин, эфирные масла, витамины, жирные кислоты, стерины).

Используя сжиженный диоксид углерода, из коры пихты сибирской выделено и идентифицировано душистое вещество мальтол, применяемый в пищевой промышленности.

С использованием углекислотных экстрактов из черемши, древесной зелени и коры пихты сибирской, продуктов пчеловодства, кедрового и облепихового масла разработаны биологически активные композиции, используемые для получения косметических средств. Технологические решения запатентованы.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ КИСЛОТНО-ЩЕЛОЧНОЙ ГИДРОЛИЗ СОЛОМЫ ОВСА

Е.С. Фомина, С.Н. Евстафьев

*Иркутский государственный технический университет, Иркутск, Россия
esn@istu.edu*

Целлюлоза, выделенная из соломы злаковых культур, может быть использована для получения различных химических продуктов, в том числе и биотоплив. Сложность превращения целлюлозы в легко усваиваемые микробами сахара обусловлена прочными химическими и межмолекулярными взаимодействиями ее с гемицеллюлозами и лигнином. Поэтому одной из ключевых задач работ по созданию технологий переработки соломы является разработка схем расщепления этого комплекса на составные части.

Нами исследовано поведение основных компонентов соломы овса в условиях низкотемпературной (до 100 °С) обработки разбавленными растворами HCl и NaOH. Компонентный состав соломы (% на а.с.м.): целлюлоза 42,8; лигнин 15,5; пентозаны 21,5; легкогидролизуемые полисахариды 18,2; трудногидролизуемые полисахариды 46,7; зола 7,9. Опробованы четыре схемы, предусматривающие последовательное выделение соединений, экстрагируемых спирто-водной смесью и водой, а также кислотную и щелочную обработки.

При экстрагировании выделено 7,8 % соединений, растворимых в спирто-толуольной (1:2) смеси, и 10,4% водорастворимых продуктов. В их составе извлечено до 22% пентозанов и около 75% минеральных компонентов соломы. Установлено, что при обработке обессмоленной соломы 1,5%-ным раствором HCl интенсивно протекают процессы гидролиза пентозанов и, менее интенсивно, целлюлозы. В щелочной среде преобладающим процессом является делигнификация. Повышение концентрации раствора щелочи и продолжительности обработки приводит к увеличению степени делигнификации, выхода водорастворимых продуктов и потерь целлюлозы в результате гидролиза. Использование ультразвука с частотой 44 кГц при кислотной и щелочной обработках сопровождается незначительным увеличением выхода водорастворимых продуктов за счет гидролиза легкогидролизуемых полисахаридов и повышением содержания лигнина в составе твердых продуктов. Малоэффективна при делигнификации и предварительная кислотная обработка обессмоленной соломы.

Наибольшая степень делигнификации соломы (89,5%) получена по схеме, включающей последовательную обработку обессмоленной соломы 1,5%-ным раствором HCl (100 °С, 6 ч) и 4%-ным раствором NaOH (100 °С, 8 ч). Компонентный состав полученной технической целлюлозы (в % на а.с.м.): целлюлоза 91,2; лигнин 5,3; зола 1,6. Выход технической целлюлозы 30,7% на а.с.м. соломы.

ЛИСТВЕННИЦА СИБИРСКАЯ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ ИСТОЧНИК ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ АНТИОКСИДАНТОВ

В.Р. Хайруллина¹, А.Я. Герчиков¹, В.А. Бабкин²

1 - Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

2 - Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, Россия

Veronika1979@yandex.ru

В настоящей работе проведено сравнительное изучение антиокислительных свойств ряда флавонолов (мирицетина, физетина, морина, кверцетина), флаванононов (нарингенина, нарингина, дигидрокверцетина) и фенолкарбоновых кислот (кофейной, феруловой, ванилиновой, пара-гидроксibenзойной), выделенных из коры лиственницы сибирской. Дополнительно исследована проблема взаимовлияния этих веществ в составе композиций. Антиокислительная активность (АОА) индивидуальных веществ и композиций на их основе изучена на примере модельной реакции инициированного окисления пропан-2-ола и 1,4-диоксана. Эффективность ингибирующего действия образцов качественно оценена по степени снижения начальной скорости поглощения кислорода при окислении модельных субстратов в присутствии добавок и количественно охарактеризована эффективной константой скорости ингибирования k_{in} .

Установлено, что эффективность антиокислительного действия флавоноидов и фенолкарбоновых кислот тесно связана с их строением и определяется как количеством гидроксильных групп, так и их расположением в ароматических фрагментах. Высокий уровень антиокислительного действия обнаруживают соединения, содержащие две ОН-группы, находящихся в *орто*-положении в ароматическом цикле, т.е. так называемый *орто*-катехольный фрагмент. Кроме того АОА флавоноидов повышают ОН-группы в положениях 5 и 7 в хромановом фрагменте.

В смеси кофейной и феруловой кислот в области содержания кофейной кислоты 10-40% наблюдается синергический эффект, который исчезает при дальнейшем добавлении кофейной кислоты. Бинарные смеси сопоставимых по силе антиоксидантов кверцетина и феруловой кислоты, а также кверцетина и кофейной кислоты, при преобладающем содержании кверцетина обнаруживают выраженное синергическое действие. В том случае, если в данных композициях преобладает содержание фенолкарбоновых кислот, то смеси обнаруживают выраженный антагонистический эффект. Результаты настоящих исследований позволяют предсказать оптимальный состав фенолкарбоновых кислот при

разработке новых биологически активных добавок к пище, разрабатываемых на основе растительного сырья.

АНТИРАДИКАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ ХРОМАНА И БЕТУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ

В.Р. Хайруллина¹, А.Я. Герчиков¹, А.Б. Сафарова¹, Е.Н. Орехова¹, Р.Р. Муфаззалова²,
Э.Р. Шакурова², А.Ю. Спивак²

1 - Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

2 - Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа, Россия

Veronika1979@yandex.ru

Бетулин и производные хромана содержатся в больших количествах в отходах лесной и деревообрабатывающей промышленности. Так содержание бетулина во внешней части коры березы достигает 30-40%. В то же время, эти вещества обладают высокой биологической активностью при низкой токсичности, в связи с чем являются перспективными компонентами лекарственных препаратов. Кроме того, будучи соединениями фенольной природы, они проявляют свойства антиоксидантов, что позволяет использовать их для восстановления нарушенного антиокислительного статуса живых организмов. В связи с изложенным тестирование антирадикальных свойств этих веществ представляет собой важный этап в изучении их биологического действия и является целью настоящей работы.

Антирадикальную активность (АРА) соединений изучали на модельной реакции инициированного окисления 1,4-диоксана методом кинетической спектрофотометрии. В качестве инициатора применяли азодиизобутиронитрил. АРА образцов оценивали по скорости их расходования при окислении 1,4-диоксана. Количественную оценку АРА соединений проводили на основании рассчитанных из кинетических кривых значений константы скорости их взаимодействия с пероксильными радикалами 1,4-диоксана k_{in} .

Установлено, что численное значение k_{in} для изученных веществ близки друг к другу и изменяются в интервале $(1 \div 2) \cdot 10^4$ л/моль·с. Это свидетельствует о том, что ответственным за АРА производных хромана и бетулиновой кислоты является хроманольный фрагмент.

РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ПЕРЕГОНКА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Е.М. Холодкова, А.В. Пономарев

Институт физической химии и электрохимии имени А.Н.Фrumкина РАН, Москва, Россия

ponomarev@ipc.rssi.ru

Растительные материалы рассматриваются как перспективное возобновляемое сырье для производства химических реагентов и получения жидкого топлива. Целлюлоза выполняет функцию важнейшего структурного компонента клеточных стенок растений. Поэтому вопросам оптимизации условий и методов химической переработки целлюлозы уделяется повышенное внимание. В настоящей работе впервые исследовано влияние исходной температуры, степени измельчения и типа целлюлозы на выход жидких продуктов её электронно-лучевой перегонки.

Электронно-лучевой разогрев существенно меняет выход и состав отгоняемых из целлюлозы жидких продуктов. Более 60 мас.% целлюлозы преобразуется в конденсат, включающий свыше 40 органических соединений, имеющих молекулярную массу от 32 до 128. Конденсат представляет собой однофазную жидкость бурого цвета со специфическим дегтярным запахом. Показано, что степень измельчения и предварительный нагрев практически не сказываются на общем радиационно-химическом выходе конденсата, однако заметно влияют на его состав. По мере роста исходной

температуры увеличивается доля соединений, образующихся во вторичных термостимулируемых реакциях между продуктами радиолиза. Зависимость относительного выхода основных радиолитических продуктов (например, 1-гидрокси-2-пропанона, малых карбоновых кислот, производных фурана) от начальной температуры целлюлозы имеет экстремальный характер, что позволяет управлять селективностью получения конкретных соединений. Рост степени измельчения способствует увеличению доли тяжелых фуран-производных, представляющих собой продукты относительно неглубокой фрагментации (такие как фуральдегиды, фуранметанола, фураноны), тогда как доля продуктов глубокой фрагментации целлюлозы (таких как уксусная кислота и 1-гидрокси-2-пропанон) и доля тяжелых продуктов (таких как фуранметанолацетаты), возникающих во вторичных процессах взаимодействия между доминирующими первичными продуктами, понижаются.

По сравнению с обычной сухой перегонкой, режим электронно-лучевого нагрева препятствует образованию воды, почти вдвое снижает накопление древесного угля и до 6 раз увеличивает выход жидких органических продуктов. Высокий выход конверсии целлюлозы в органическую жидкость при подавлении процессов дегидратации может стать ключом к разработке продуктивной технологии переработки целлюлозного сырья в ценные химические реагенты и жидкое топливо.

МИКРОБИОЛОГИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ ОТХОДОВ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОЙ И МАСЛОЖИРОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ В СТЕРЕОИДНЫЕ ПОЛУПРОДУКТЫ

С.М. Хомутов, Д.В. Довбня, Г.В. Суходольская, В.М. Николаева, М.В. Донов

Учреждение РАН Институт биохимии и физиологии микроорганизмов им. Г.К. Скрабина РАН, Пуцдино,

Россия

khom@ibpm.pushchino.ru

Отходы целлюлозно-бумажной и масложировой промышленности с высоким содержанием стерина, а именно, нейтральные фракции неомыляемых остатков таллового пека, отходы дезодоризации соевого масла (скрубное масло), а также их фракции, обогащенные стеринами, были использованы в качестве субстратов для микробиологической трансформации с целью получения андроста-1,4-диен-3,17-диона (АДД) и 9 α -гидроксиандрост-4-ен-3,17-диона (9ГАД) – ценных полупродуктов синтеза широкого спектра стероидных фармацевтических субстанций.

Содержание стерина в образцах нейтральных фракций неомыляемых остатков таллового пека оценивали методом газожидкостной хроматографии (35.5 – 48.9 вес.%).

Неомыляемые остатки таллового пека и скрубное масло были использованы напрямую для получения АДД и 9ГАД. При этом длительность процессов микробиологической трансформации оказалась существенно больше (144-350 часов), а их эффективность ниже (мольный выход 40-45 %), чем при использовании очищенного фитостерина (45 часов, мольный выход 65-70 %, соответственно).

Простые процедуры предобработки использованных отходов (перекристаллизация, высаживание водяным паром из органических растворителей, осаждение в виде аддуктов с неорганическими солями) позволили существенно повысить содержание в них стерина и приблизить эффективность микробиологической трансформации к параметрам, получаемым при использовании образцов коммерческого очищенного фитостерина. Наиболее эффективной была микробиологическая трансформация обогащенных стеринами фракций скрубного масла, полученных однократной кристаллизацией из этанола (мольный выход 9ГАД 66% за 60 часов) и фракций таллового пека, полученных однократной или двукратной кристаллизацией из этанола и смеси этанола с гексаном (мольный выход АДД 59 – 64% за 144 часа).

Таким образом, для целей биотехнологического производства стероидных полупродуктов, возможна замена коммерческого фитостерина на более доступные промышленные отходы, при условии проведения их простой предобработки.

ГИДРОЛИЗ ЛИГНОСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ, КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ, САХАРОЗЫ, ГЛЮКОЗЫ И ФРУКТОЗЫ В СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ

А.Г. Худошин¹, В.И. Богдан², В.В. Лунин¹

*1 - Химический факультет Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова
2 - Учреждение Российской академии наук Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
khudoshin@kge.msu.ru*

Нарращивание темпов экономического развития в сельском хозяйстве, пищевой и лесотехнической промышленности привело к обострению проблемы использования и утилизации сопутствующих отходов. Растительная биомасса, главным образом состоит из лигноцеллюлозных материалов (ЛЦМ), образующих сложную структуру из целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина. Эта структура устойчива к ферментативной атаке и не растворима в воде. Исследования превращений растительной биомассы в суб- и сверхкритической воде (СКВ) могут быть направлены на разработку основ энерго- и ресурсосберегающего экологически чистого процесса переработки отходов сельскохозяйственной, лесотехнической и деревоперерабатывающей промышленности.

Химическое превращение ЛЦМ в СКВ связано с протеканием процессов гидролиза, пиролиза и газификации. При этом вода - самый дешевый и экологически чистый растворитель. Физико-химические свойства СКВ отличаются от свойств жидкой воды. СКВ способна растворять неполярные химические соединения и при этом не растворяет многие неорганические соли.

Обработку лигносульфоната натрия (ЛС), целлюлозы, карбоксиметилцеллюлозы и сахаров модельных соединений лигнина в суб- и сверхкритической водой проводили в проточном реакторе при температуре 200-450°C и давлении 80-250 атм. Для анализа продуктов разложения использовали методы газовой и жидкостной хроматографии, а также ИК- и ЯМР-спектроскопии. Изучено влияние давления, температуры и времени контакта на протекание процессов деполимеризации лигнина и целлюлозы, а также гидролиз эфирной связи сахарозы и превращение глюкозы и фруктозы в 5-гидрокси-метилфурфурол и фурфурол.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ ПИХТЫ

Т.В. Хуршкainen¹, В.А. Белый¹, Е.Б. Салтысова²

*1 - Институт химии Коми научного центра УрО РАН
2 - Сыктывкарский Государственный университет
hurshkainen@chemi.komisc.ru*

Фенольные соединения – широко распространенная группа природных соединений, обладающих широким спектром биологической активности.

Объектом исследования выбран регулятор роста растений «Вэрва», полученный методом эмульсионной экстракции древесной зелени пихты [1]. Действующим веществом препарата являются тритерпеновые кислоты. Исследования экстрактивных веществ пихты спектральными методами показывают присутствие фенольных соединений в эмульсионном растворе. Проведено разделение кислой части экстракта методом экстракции органическими растворителями возрастающей полярности. Полученные фракции исследованы методами ИК и ЯМР спектроскопии.

Изучение экстрактивных веществ пихты проведено также методом рК-спектроскопии. Анализ кислотно-основных свойств таких сложных систем, как растительные экстракты и биологически активные вещества природного происхождения, позволяющий определить количество типов ионогенных функциональных групп, их концентрации и значения констант ионизации, требует применения метода рК-спектроскопия для обработки экспериментальных данных [2]. Метод рК-спектроскопии позволяет определить реакционную способность экстрактивных компонентов, а также установить качественный и количественный состав.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований отделения химии и наук о материалах РАН «Создание новых видов продукции из минерального и органического сырья».

Список литературы

1. Кучин А.В., Хуршкайнен Т.В., Кучин В.А., Скрипова Н.Н. Регулятор роста растений с фунгицидным действием «Вэрва». Патент № 2298327, БИ № 13, 2007г.
2. Рязанов М.А, Лодыгин Е.Д., Безносиков В.А. Использование метода рК-спектроскопии для оценки кислотно-основных свойств фульвокислот//Почвоведение, 2001, № 11, с. 1309-1315.

НОВЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ИЗУЧЕНИИ ЭМУЛЬСИОННОЙ ЭКСТРАКЦИИ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Т.В. Хуршкайнен, Н.Н. Скрипова
Институт химии Коми научного центра УрО РАН
hurshkainen@chemi.komisc.ru

Важным звеном рационального природопользования является переработка древесной зелени хвойных пород – многотоннажного отхода лесозаготовок.

В Институте химии Коми НЦ проводятся исследования по разработке комплексной технологии переработки растительного сырья, основанной на способе эмульсионной экстракции водными растворами оснований [1]. Экспериментальная работа проводится в лабораторных условиях и на опытной технологической линии [2].

Проведены экспериментальные исследования зависимости выхода экстрактивных веществ от условий эмульсионной экстракции древесной зелени пихты в автоматизированном пульсационном реакционно-фильтрационном модуле и в дельта-ротаторе (S-эмульгаторе).

К преимуществам пульсационного аппарата относятся: простота конструкции и обслуживания, пожаро- и взрывобезопасность. Выход экстрактивных веществ древесной зелени пихты составляет 6,6-7,6 % от веса абсолютно сухого сырья (а.с.с.).

Для интенсификации процесса переработки древесной зелени проведены исследования процесса эмульсионной экстракции с использованием дельта-ротатора. Это аппарат, реализующий метод дискретного, многофакторного воздействия на химико-технологические процессы, принцип работы которого основан на нестационарности потоков вещества, энергии и импульса.

Выход экстрактивных веществ определяли через 3 часа после проведения процесса эмульсионной экстракции древесной зелени пихты и через 24 часа, т.е. с дополнительной стадией настаивания. Выход экстрактивных веществ составил 9-10 % от веса а.с.с.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований отделения химии и наук о материалах РАН «Создание научных основ экологически безопасных и ресурсосберегающих химико-технологических процессов. Отработка процессов с получением опытных партий веществ и материалов».

Список литературы

1. Карманова Л.П., Кучин А.В., Королева А.А., Хуршкайнен Т.В., Сычев Р.Л. Эмульсионный способ выделения липидов/ Пат. 2117487 (Россия), 1998г.
2. Высокоэффективная технология комплексной переработки растительного сырья и получение препаратов для сельского хозяйства/ Теоретическая и прикладная экология. 2007, №1, с.74-77.

СИНТЕЗ 2,3-СЕКО-2,3-ДИКАРБОКСИПЛАТАНОВОЙ КИСЛОТЫ

Э.Ф. Хуснутдинова¹, О.Б. Казакова¹, К.Ю. Супоницкий²

¹ - УРАН Институт органической химии УНЦ РАН, Уфа

² - УРАН Институт элементарных соединений им. Н.А. Несмеянова РАН
ElmaH@inbox.ru

Реакция окисления метил 2-бензилиденбетулоната **1** озоном стала основой предлагаемого нами способа получения тритерпеновых 2,3-секокислот. В результате низкотемпературного озонлиза соединения **1** в хлористом метиле выход секодикислоты **2** составил 87% (схема 1). Установлено, что образующиеся перекисные продукты нестабильны и распадаются в течение нескольких часов. Скорее всего, озон атакует экзоциклическую двойную связь, сопряженную с 3-кетогруппой соединения **1**. Образовавшийся цвиттер-ион мгновенно перегруппировывается во вторичный ион, стабилизация которого проходит в направлении образования ангидрида, который превращается в дикислоту. Наряду с расщеплением цикла А проходило окисление изопропенильной группы до С(20)-кетона. Структура соединения **1** подтверждена методом рентгеноструктурного анализа (рис. 1). Соединения **1**, **2** переданы для изучения противотуберкулезной активности.

Схема 1.

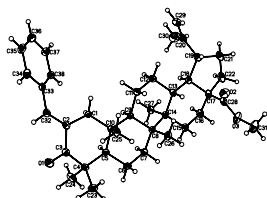
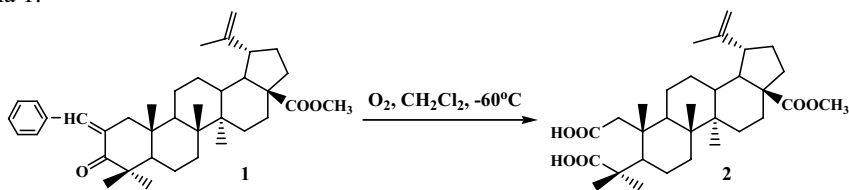


Рис 1. Молекулярная структура соединения **1**

Таким образом, на примере производного бетулина предложен экологически чистый вариант количественного получения 2,3-секо-дискислот действием озона на 2-экзометилензамещенные 3-оксотритерпеноиды.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых (МК-7360.2010.3).

СОЗДАНИЕ ВЫСОКОПОРИСТЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ ДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ

С.И. Цыганова

*Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия
light@icct.ru*

В данной работе представлен подход для создания высокопористых углеродистых продуктов в процессе карбонизации и последующей водной обработки модифицированного древесного сырья, на примере опилок березы с добавкой

50 мас.% H_3PO_4 . Суть этого подхода состоит в последовательном анализе растворимой и нерастворимой в воде фракциях модифицированного углеродистого продукта, получаемого при различных температурах карбонизации исходного сырья. Это позволило выявить два основных способа получения высокопористого материала, один из которых связан с пиролизом образца при температурах выше 500°C , а другой с низкотемпературным крекингом и эмиссией водорастворимых веществ из карбонизованного образца.

С помощью ИК спектроскопии, ^{13}C ЯМР, рентгенофлуоресцентного анализов, электронной микроскопии и измерения удельной поверхности изучены структурные характеристики и свойства образцов, полученных в процессе карбонизации и водной обработки. Показано, что при температурах выше 500°C формирование пористой структуры твердого продукта, в основном, связано с эмиссией фосфорсодержащих низкомолекулярных соединений. Водная отмывка образцов, карбонизованных в низкотемпературной области, существенно повышает их удельную поверхность. Так, нерастворимый в воде твердый продукт, полученный при температуре карбонизации 400°C , имеет удельную поверхность $2500 \text{ м}^2/\text{г}$. Предполагается, что раскрытие пористой структуры модифицированных образцов в процессе водной обработки связано с удалением фосфатных, полифосфатных эфиров, а также карбогидратов.

Таким образом, комплексный анализ свойств и структурно-морфологических характеристик твердого продукта, получаемого в процессах термической и водной обработках опилок березы, модифицированных фосфорной кислотой, позволил обнаружить характер формирования его пористой структуры и определить оптимальные режимы получения высокопористого материала.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДИСТОГО МАТЕРИАЛА В ПРОЦЕССЕ ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ

С.И. Цыганова

*Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия
light@icct.ru*

В настоящей работе представлено исследование влияния кислотно-основных реагентов (KOH , H_3PO_4 и ZnCl_2) на формирование пористой структуры в процессе термоактивации древесины березы и последующей её водной обработки. Показано, что в процессе термоактивации древесины, модифицированной 50 мас.% H_3PO_4 или 50 мас.% ZnCl_2 происходит образование пористой структуры образцов с удельной поверхностью до $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ и выходом до 35 мас.%. Термоактивация древесины с добавкой 50 мас.% KOH приводит к незначительному повышению удельной поверхности до $10 \text{ м}^2/\text{г}$.

Водная отмывка карбонизованных образцов дополнительно раскрывает их пористую структуру, хотя, динамика образования пор в процессе карбонизации существенно зависит от используемого модификатора.

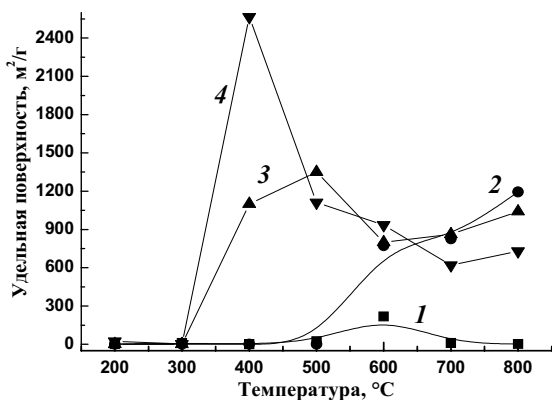


Рисунок. Зависимость удельной поверхности отмытых в воде твердых продуктов, полученных из немодифицированной (1) и модифицированной КОН (2), ZnCl₂ (3) и H₃PO₄ (4) древесины березы, от температуры

Так, отмытый твердый продукт, полученный из образцов с добавкой H₃PO₄ или ZnCl₂ при 400°С, имеет удельную поверхность 2500 м²/г или 1100 м²/г соответственно. А отмытый продукт, полученный при 800°С из образца с добавкой КОН, имеет максимальную удельную поверхность 1200 м²/г.

Исследование морфологии полученных продуктов показало, что образцы с добавками H₃PO₄ или ZnCl₂ имеют слоистую, волокнистую текстуру, а образец с добавкой КОН – вспененную, изотропную.

ДРЕВЕСНОЕ СЫРЬЕ – ИСТОЧНИК СТИМУЛЯТОРОВ ИММУНИТЕТА, РОСТА И РАЗВИТИЯ РАСТЕНИЙ

Е.И. Черняк, С.В. Морозов, М.М. Митасов

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск, Россия
 chernyak@nioch.nsc.ru

Лесные ресурсы Сибири, представленные в основном деревьями хвойных пород, являются неисчерпаемым источником биологически активных соединений перспективных для создания новых стимуляторов иммунитета, роста и развития растений (СИРР), которые активно используются в "органическом земледелии" развитых стран с целью получения стабильно высоких урожаев зерновых и овощных культур и не оказывают вредного воздействия на агробиоценозы. Основными преимуществами СИРР, полученных из возобновляемого растительного сырья являются комплексность действия на растения, высокая эффективность при малом расходе, неограниченность ресурсов возобновляемого сырья, возможность производства из отходов лесопромышленного комплекса. СИРР растительного происхождения безопасны для людей и животных, обеспечивают получение высокого экологически чистого, качественного урожая сельскохозяйственной продукции.

В Новосибирском институте органической химии СО РАН разработана простая и эффективная схема комплексной экстракционной переработки биомассы хвойных Сибири с применением современных способов микроволнового и ультразвукового воздействия, на основе которой выделены биологически активные комплексы и получены препараты для сельского хозяйства. Достигнута высокая суммарная степень извлечения практически важных экстрактивных веществ (до 50%). Все препараты прошли полевые испытания на широком спектре зерновых, зернобобовых и овощных культур и проявили ростостимулирующие, фунгицидные и иммуномодулирующие свойства. Запатентованные низкодозные препараты, созданные на основе биологически активных комплексов пихты сибирской и лиственницы, предназначены для предпосевной обработки семян, клубней,

луковиц и опрыскивания в период вегетации. На зерновых и овощных культурах препараты показали высокую биологическую эффективность (до 100%) при предпосевной обработке по отношению к грибным, бактериальным и вирусным болезням - твердая и пыльная головня, корневая гниль, мучнистая роса, бурая ржавчина, пероноспороз, фузариоз. В результате применения препаратов урожайность повышается в 1.2-2.2 раза. Таким образом, разработанная схема экстракционной переработки биомассы хвойных, может быть использована для создания новых низкодозных "биорациональных" стимуляторов иммунитета, роста и развития растений.

НОВЫЕ ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА 5-ГИДРОКСИМЕТИЛФУРФУРОЛА

М.Ю. Черняк, В.Е. Тарабанько, М.А. Смирнова

ИХХТ СО РАН
chem.krsk@gmail.com

Одним из продуктов кислотно-каталитической конверсии растительных углеводов является 5-гидроксиметилфурфурол (5-ГМФ). Спектр применения этого вещества достаточно широк: производство полимеров, фармацевтическая и пищевая промышленность, получение добавок к моторным топливам и др. [1-2].

Получение этого вещества осложнено побочным процессом образования гуминовых веществ, а также конверсией образующегося 5-ГМФ в левулиновую кислоту. Последнюю реакцию можно подавить двумя способами: (а) – проводя процесс при высоких, более 200⁰С, температурах; (б) – используя неводные растворители. Неводные растворители (полиэтиленгликоль, бутанол, нитрилы, диметилсульфоксид [3-5]) отличаются высокой температурой кипения, токсичностью или нестабильностью в кислых средах. Эффективный препаративный метод синтеза 5-ГМФ должен быть лишен перечисленных недостатков, т.е. использовать доступный и низкокипящий растворитель.

Нами предложены экстракционные системы вода-диоксан и вода-изопропанол для получения 5-ГМФ из фруктозы при температурах около 100⁰С. В системе вода-диоксан (70об.% спита) в качестве основного продукта образуется 5-ГМФ с выходом 78 мол. % в пересчете на углевод (Рис.1). Увеличение концентрации субстрата с 0,05 до 0,7М приводит к снижению выхода целевого продукта до 50 мол.%. В системе вода-изопропанол (90 об. % спирта) выход 5-ГМФ на уровне 77 мол.% наблюдается только в разбавленных растворах. При росте концентрации фруктозы в растворе выход целевого продукта падает более чем вдвое (Рис. 1). Помимо, того в отличие от системы вода-диоксан, в этой системе образуется 5-изопропилоксиметилфурфурол в количестве до 12 масс.% от целевого вещества.

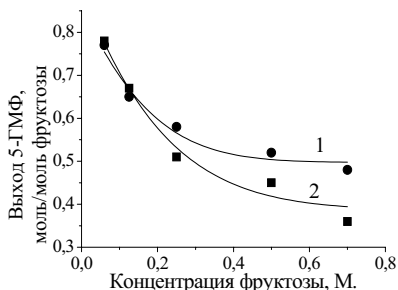


Рис. 1. Зависимость выхода 5-ГМФ от концентрации фруктозы (1 – вода – изопропанол (90 % об.), 82⁰С, 1М HCl, 2 – вода – диоксан (70 % об.), 88⁰С, 1 М HCl).

Ранее нами изучена высокотемпературная конверсия 0,25 М раствора фруктозы при 200-240⁰С, где выход 5-ГМФ не превышал 40 мол.% [6]. Таким образом, низкотемпературные процессы получения целевого продукта из фруктозы более селективны по сравнению с высокотемпературными.

Литература

1. Lichtenthaler F. W, Acc. Chem. Res, 2002, v. 35, P. 728-737.
2. Huber W., Iborra S., Chem. Rev, 2006, v. 106, P. 4044-4098.
3. Kuster B.F.M. Carb. Res. 1977. Vol. 54. P. 177 – 183.
4. Тарабанько В. Е., Смирнова М. А., Черняк М. Ю. Химия в инт. уст. развития, 2005, № 13, С. 551-558.
5. Seri K, Inoue Y, Chem. Lett, 2000, № 1, P. 22 – 23.
6. Тарабанько В. Е., Черняк М. Ю., Непомнящий И. В., Смирнова М. А.. Хим. в инт. устойч. развития., 2006, № 14, С. 53-57.

МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ СОЛЮБИЛИЗАЦИЯ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ В СОСТАВЕ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ

Е.Г. Шаполова, О.И. Ломовский

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия
shapolova@solid.nsc.ru

Производство риса в мире неуклонно растёт. Его объём только в России составляет более 500 тыс. т. в год, в странах СНГ - около 1,4 млн. т. Связи с этим образуются крупнотоннажные побочные продукты в виде рисовой шелухи и мучки, необходимость утилизации которых вызывается среди прочего и природоохранными мероприятиями.

От других видов растительного сырья шелуха риса отличается высоким содержанием в ней диоксида кремния. Биогенный кремнезем в рисовой шелухе представлен в виде композита, состоящего из матрицы аморфного кремнезема, упрочненного целлюлозными волокнами. Галлокатехины зеленого чая обладают хелатирующей способностью – то есть образуют с некоторыми неорганическими веществами, в данном случае диоксидом кремния, комплексы, растворимые в воде. Обычно для получения хелатных комплексов используют методы, основанные на взаимодействии реагентов в водных растворах оснований при длительном нагревании. Полифенолы в жидкой фазе легко окисляются и полимеризуются. В ходе твердофазного механохимического синтеза реагенты и продукты находятся в устойчивой твердой форме, что позволяет предотвратить окисление и потери основных биологически активных компонентов.

Целью работы является экспериментальное изучение механохимических реакций между диоксидом кремния и полифенольными соединениями, протекающих с образованием растворимых хелатированных форм кремния.

На модельных системах показано, что механическая обработка диоксида кремния с полифенольными соединениями приводит к значительному увеличению скорости растворения диоксида реагентов. Предложен механизм взаимодействия реагентов, исходя из которого, выбрана методика синтеза. Её применение приводит к увеличению эффективности процесса и увеличению скорости растворения.

При совместной механической обработке биогенного диоксида кремния рисовой шелухи и галлокатехинов в матрице растительного сырья наблюдаются аналогичные эффекты. Предложены пути развития производства препаратов для сельского хозяйства, содержащих мономерные формы кремния и полифенольные соединения.

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ПРОИЗВОДСТВА БИОНЕФТИ И МОТОРНЫХ ТОПЛИВ ИЗ БИОМАССЫ ДЕРЕВА

В.И. Ширшиков¹, В.Н. Пиялкин²

1 - ЗАО "Компания Виннэр" г.Выборг, Россия

*2 - Лесотехническая академия, Санкт-Петербург, Россия
winner_yyborg@mail.ru*

Запасы ископаемых топлив в мире с каждым годом постоянно уменьшаются, но энергопотребление их растет на 5% на каждые 10 лет. В условиях роста цен на углеводородное сырье из-за труднодоступности новых месторождений и истощении эксплуатируемых месторождений, ведется активный поиск альтернативных источников энергоносителей. В сложившейся ситуации использование биомассы возобновляемого сырья для получения энергии становится экономически выгодным. Доказано, что при цене ископаемой нефти более 30\$ за баррель на мировом рынке, бионефть будет конкурентно способна.

Учитывая перспективность развития биоэнергетики, во всех промышленно-развитых странах /Канада, США, Германия, Бразилия, страны Скандинавии и др./ интенсивно прорабатываются такие направления термической переработки возобновляемой биомассы как ожижение, газификация, ультрапиролиз при переработке отходов производства лесопромышленного комплекса, а также использованием специальных энергетических лесопосадок (ива, тополь, эвкалипт) для получения котельных и моторных топлив.

Ежегодный прирост лесоресурсов в РФ составляет более 700 млн м³, но отходы лесозаготовок, лесопиления, деревообработки достигает 60-70%, которые могут и должны использоваться для производства экологически - чистых энергоносителей.

В представленной работе приводятся экспериментальные и расчетные данные производства бионефти по ультрапиролизу биомассы дерева в формованном слое.

ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ЛИГНИНА

И.Ю. Щербаков¹, А.М. Тойкка¹, А. Kraslawski²

1 - СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

*2 - Lappeenranta University of Technology, Lappeenranta, Finland
old_fox@inbox.ru*

Целлюлоза как продукт переработки древесины является одним из важнейших материалов, используемых в промышленности и других областях человеческой деятельности; то же относится ко многим производным целлюлозы. Известны проблемы переработки и использования целлюлозы, среди которых, например, ее ограниченная растворимость, присутствие в сырой древесине лигнина и лигноцеллюлозы. В последние годы появились исследования, связанные с применением для обработки целлюлозы нового, но уже широко применяемого в химии и смежных областях, класса растворителей – ионных жидкостей. В настоящем сообщении представлен обзор этих исследований, а также анализ имеющихся к настоящему времени результатов, позволяющих дать оценку перспективности применения ионных жидкостей для получения новых материалов на основе целлюлозы, лигноцеллюлозы и лигнина.

На примере последних исследовательских работ в докладе будут представлены основные направления и перспективы научных исследований, связанных с целлюлозой и ионными жидкостями. Одновременно рассматриваются некоторые основные аспекты, требующие новых дополнительных и интенсивных исследовательских работ. В частности, наиболее актуальными сегодня являются исследования растворимости древесины в ионных жидкостях, получение аэрогелей и различных пористых материалов из растворенной в

ионной жидкости целлюлозы (древесины), проведение химических реакции целлюлозы в ионных жидкостях, в том числе с целью получения на её основе новых материалов. В докладе также отражены некоторые аспекты применения систем исследовательского поиска по базам данных (Knowledge discovery in databases и Datamining), элементов семантического анализа для оптимального планирования, организации и выбора направлений исследовательских работ на примере проблемы использования ионных жидкостей для получения новых материалов на основе целлюлозы, лигноцеллюлозы и лигнина. В дальнейшем путем семантического анализа планируется попытка предсказания возможности получения принципиально нового материала на основе древесины, растворенной в ионной жидкости. В последствии будет предпринята попытка синтеза предсказанного материала и изучены его свойства.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ОБРАЗЦОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, РЕГЕНЕРИРОВАННЫХ ИЗ РАСТВОРОВ ДМАО-LiCl

Т.П. Щербакова¹, Н.Е. Котельникова², Ю.В. Быховцова³

1 - ГУ Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

2 - ГУ Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

3 - ГУ Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

sher.taty@mail.ru

Реакциям модифицирования целлюлозы принадлежит основная роль в создании новых свойств полимеров и расширения тем самым сферы применения природных полимеров. Большой интерес проявляется к модифицированию целлюлозы в гомогенной среде с использованием различных растворителей.

Целью данного исследования явилось получение регенерированных образцов из растворов целлюлозы в системе ДМАО-LiCl и изучение их свойств. В качестве образцов для растворения использованы образцы льняной и древесной целлюлозы, полученные после делигнификации и гидролиза исходных высокомолекулярных образцов и имеющие средне-вязкостную степень полимеризации в диапазоне от 180 до 300. Содержание лигнина в них варьировало от 1.2 до 2.2%. Для растворения использовали растворитель, в котором концентрация LiCl составляла 10 масс. %, концентрацию целлюлозы изменяли от 3 до 6 масс. %. Регенерацию образцов производили осаждением их в воду. В зависимости от исходного материала и предварительной обработки регенерированные образцы представляли собой прозрачные сферические капсулы и были бесцветны или окрашены в белый или желто-коричневый цвет.

Структуру и химический состав исходных и полученных образцов исследовали методом рентгеновского фазового анализа и ИК-Фурье спектроскопии. Морфологию их поверхности изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

По результатам ИК-Фурье спектроскопии выявлено, что химический состав исходных целлюлоз существенно изменился, а образцы, полученные в результате регенерации, являлись этерифицированными и, по-видимому, частично химически "сшитыми". Рентгенографическая структура образцов претерпела существенные изменения. Надмолекулярная структура регенерированных образцов соответствовала структурной модификацию целлюлозы II с низкой упорядоченностью.

Морфологическая структура исходных и регенерированных образцов также претерпела существенные изменения. Образцы волокон после делигнификации и деструкции имели палочкообразную форму, регенерированные из растворов образцы — форму агломерированных сферических частиц, имеющих высокую пористость.

В настоящее время исследователями разных стран получен широкий ряд производных целлюлозы, синтезированных в гомогенной среде с использованием различных протонных и апротонных растворителей.

В результате этерификации целлюлозы в гомогенной среде с натриевой солью монохлоруксусной кислоты получен образец карбоксиметилцеллюлозы.

Таким образом, проведено растворение образцов целлюлозы различного природного происхождения в системе ДМАА-LiCl, получены регенерированные из растворов образцы и изучены их физико-химические свойства. Показано, что растворяющая система ДМАА/LiCl может занять достойное место в процессах гомогенного модифицирования целлюлозы.

Благодарность

Авторы благодарят В.К. Лаврентьева за получение рентгеновских дифрактограмм, Е.Н. Власову – за регистрацию ИК спектров.

Литература

[1] Суворова А.И., Тюкова И.С., Хасанова А.Х. Высокомолек. соед. А. 43, 2135 (2001). [2] Potthast A., Rosenau Th., Sixta H., Kosma P. Tetrahedron Lett. 43, 7757 (2002). [3] Sjöholm E., Gustafsson K., Eriksson B., Brown W., Colmsjц A. Carbohydr. Polym. 41, 153 (2000). [4] Heinze Th., Koschella A. Сікncia e Tecnologia. 15, 84 (2005).

ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ПРЕПАРАТЫ НА ОСНОВЕ ИЗОХИНОЛИНОВЫХ АЛКАЛОИДОВ

М.С. Юнусов
УРАН ИОХ УНЦ РАН
msyunusov@anrb.ru

Изохинолиновые алкалоиды являются одной из распространенных групп алкалоидов и встречаются во многих семействах растений, проявляют широкий спектр физиологической активности. В докладе рассматриваются протопиновые алкалоиды, проявляющие выраженные антиаритмические свойства. Выявление зависимости структура-активность позволило целенаправленно синтезировать аналоги изохинолиновых алкалоидов, среди которых выявлены перспективные антиаритмики. Рассматривается взаимосвязь протопиновых, диизохинолиновых, фталидиизохинолиновых и других типов алкалоидов и их физиологические свойства

ЛИПИДЫ СЕМЯН *CYNOGLOSSUM OFFICINALE* И *ECHIMUM VULGARE* L. СЕМ. BORAGINACEAE JUSS

С.Г. Юнусова¹, М.С. Юнусов¹, Н.И. Федоров², Л.И. Хатмуллина¹
1 - ИОХ УНЦ РАН, Уфа, Россия
2 - ИБ УНЦ РАН, Уфа, Россия
msyunusov@anrb.ru

В связи с большим интересом в мире к растительным липидам, содержащим в своем составе эссенциальные полиненасыщенные жирные кислоты ряда C-18 ω -3 (9,12, 15 - октадекатриеновая, α -линоленовая) и ω -6 (6,9,12 – октадекатриеновая, γ -линоленовая), обладающих широким спектром фармакологического действия, нами предпринято исследование по выявлению дополнительных растительных источников этих жирных кислот в республике Башкортостан. Исследованы липиды семян двух видов растений семейства *Boraginaceae* Juss.: *Cynoglossum officinale* (Чернокорень лекарственный) и *Echium vulgare* L. (Синяк обыкновенный). Сведения о липидном составе семян синяка обыкновенного в литературе отсутствуют.

Масличность на абс. сухое вещество для I и II была соответственно (%): 21 и 26,3; кислотное число 2.2 и 2.3 мг/КОН. С помощью ГЖХ-анализа метиловых эфиров жирных кислот (ЖК) установлен состав ЖК нейтральных липидов (НЛ) обоих образцов. В I идентифицировали 14 ЖК, а в II 11, по качественному набору основных ЖК они мало

отличались друг от друга, за исключением того, что в II были дополнительно идентифицированы 21:0; 22:0 и 22:1 кислоты. Из насыщенных ЖК в обоих образцах лидировала 16:0 кислота. Значительные различия наблюдались в составе ненасыщенных ЖК. В образце I 18:1 и 18:2 кислоты находились ~ в одинаковом количестве и составляли около 30% от суммы ЖК, содержание γ -18:3 и α -18:3 было соответственно(%)8.3 и 3.8; 18:4-1.8. В II основной ненасыщенной кислотой была α -18:3 (37,3%); γ -18:3 (6,5%) и 18:4 (5,2%). Содержание 18:1 и 18:2 было значительно ниже, чем в II (14.8 и 22.2%).

С помощью КХ и ПТСХ НЛ были разделены на составляющие классы липидов идентификацию, которых проводили используя физико-химические и химические методы анализа. В составе обоих образцов идентифицировали около 8 классов соединений: углеводороды; сложные эфиры тритерпеновых соединений; триацилглицериды (ТАГ); свободные жирные кислоты; токоферолы; диацилглицериды; свободные стерины; моноацилглицериды. Лидирующими были триацилглицериды. Определен состав ЖК всех ацилсодержащих классов липидов. Состав ЖК ТАГ был близок к таковому НЛ.

PHOSPHORYLATED MONOTEPENES AND TARTRATES

I.S. Nizamov¹, O.V. Bolshakova¹, L.A. Almetkina², A.V. Sofronov², G.T. Gabdullina¹,
Ye.M. Martianov², R.A. Cherkasov²

1 - Tatar State Humanitarian Pedagogical University, Kazan, Russia

2 - Kazan State University, Kazan, Russia

nizamov@iopc.knc.ru

Phosphorylated monoterpene derivatives to be a prospective class of non-toxic bioregulators for creating of new drugs. Over the past few years we have been involved in developing new synthetic routes for phosphorylated and thiophosphorylated derivatives of monoterpenes such as racemic camphene, (+)-limonene and (-)- β -pinene on the reactions with dithiophosphoric acids, geraniol, nerol and linalool on the reactions with chlorophosphites, chlorophosphines and amidophosphites. Taking into account antimicrobial activity of citral, we have studied reactions of trimethyl phosphite with citral in the presence of acetic acid, triphenyl phosphite with citral in the presence of water, and trimethyl phosphite with citral in the presence of water and triethylamine. A convenient method of synthesizing unsaturated α -hydroxyphosphonates was developed on the basis of Abramov reaction of dialkyl phosphites with citral in the presence of triethylamine in alcohol solutions. We have studied a possibility of obtaining of α -aminophosphonates on the basis of citral, citronellal and (-)-myrtenal and their imines by Pudovik and Kabachnik-Fields reactions. α -Aminephosphonates were also prepared in the reaction of citral imines with O,O-dialkyl trimethylsilylphosphites in the presence of water, alcohols, secondary amines and acetic acid.

We have tried to develop enantioselective methods of synthesis of organothiophosphorus derivatives of some chiral natural terpenols, terpene diols and tartrates such as *D*- и *L*-menthols, (1*R*)-*endo*-(+)-fenchyl alcohol, (1*S*)-*endo*-(-)-borneol, (1*R*)-(-)-nopol, (1*R*,2*S*,3*S*,5*R*)-(+)-isopinocampheol, *trans*-3,4-pinane diol and (+)-dimethyl *L*-tartrate. Optically active O,O-diterpenyl dithiophosphoric, O-terpenyl aryldithiophosphonic and bisdithiophosphonic acids were obtained when these chiral terpenols were involved in reactions with P₄S₁₀ and 2,4-diaryl 1,3,2,4-dithiadiphosphetane-2,4-disulfides. These acids were transformed into the corresponding ammonium salts. The heating of these salts with benzoyl chloride, methyl chloroacetate or epichlorohydrin results in novel S-organyl O,O-diterpenyl dithiophosphates and O-terpenyl aryldithiophosphonates. New chiral bistriganylgermyl, stannyl and plumbyl, cyclic diphenylsilyl and diphenylplumbyl derivatives of O,O-diterpenyl dithiophosphoric and O-terpenyl aryldithiophosphonic acids were also prepared from these salts. Phosphorylated monoterpenes showed appreciable antimicrobial activity.

S-ESTERS AND S-ORGANOELEMENT DERIVATIVES OF MONOTERPENYL DITHIOPHOSPHONIC ACIDS

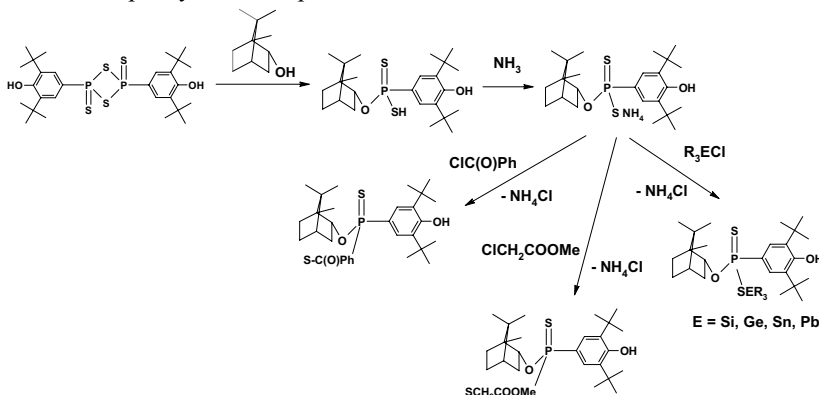
I.S. Nizamov¹, A.V. Sofronov², G.T. Gabdullina¹, Ye.M. Martianov², L.A. Almetkina²,
R.A. Cherkasov²

1 - Tatar State Humanitarian Pedagogical University, Kazan, Russia

2 - Kazan State University, Kazan, Russia

nizamov@iopc.knc.ru

Owing to the large scale industrial production of monoterpenes, their importance as an initial material in organic synthesis, and the general use of their derivatives in medicine, cosmetics and perfumery, there exists continuous interest in this field of chemistry of natural compounds. The interest in synthetic phosphorylated derivatives of monoterpenes is due to their potential metabolic regulation activity. Taking into account chirality of such monoterpene alcohols as (1*R*)-endo-(+)-fenchyl alcohol, (1*S*)-endo(-)-borneol, (1*R*)-(-)-nopol, (1*R*,2*S*,3*S*,5*R*)-(+)-isopinocampheol, we have studied their reactions with 2,4-diaryl 1,3,2,4-dithiadiphosphetane-2,4-disulfides as thiophosphorylating agents. O-Terpenyl aryldithiophosphonic acids bearing asymmetrical centres in the terpenyl fragment were prepared in these reactions. Optically active O-terpenyl aryldithiophosphonic acids obtained were transformed into the corresponding ammonium salts. The reactions of these salts with epichlorohydrin, benzoyl chloride or methyl chloroacetate have been found to bring about the formation of new S-organyl O-terpenyl aryldithiophosphonates. The chiral triorganylsilyl, germyl, stannyl and plumbyl derivatives of O-terpenyl aryldithiophosphonic acids were synthesized by the reactions of ammonium salts of corresponding acids with triorganylchlorosilane, germane, stannane and plumbane, diphenyl dichlorosilane and diphenyl dichloroplumbane.



THE BIOSORBENT PREPARATION FROM THE BIOMASS OF THE WATER PLANTS GROWING IN UZBEKISTAN

N.A. Parpiev¹, Z.Ch. Kadirova², Kh.T. Sharipov², Sh.A. Kadirova¹

1 - National University of Uzbekistan

2 - Tashkent Chemical Technological Institute

zuhra_kadirova@yahoo.com

The *Lemna minor* and *Azolla caroliniana* were initial raw materials for preparation of a biosorbent. These macrophytes are floating water plants especially sensitive to many environment pollutants like heavy metals and substances concentrated on the water/air border. The *Lemna* is resistant against many environmental contaminations and very often can be

observed in water reservoirs of the coal power stations containing ashes, and covers approximately 95 % from a total area of a surface of reservoirs. The plants grow in a wide range of concentration of polluting substances in water, including toxic heavy metal ions.

The method of biosorbent preparation from a biomass of these higher water plants, physical and chemical properties of the received sorbent samples and its sorption ability in relation to organic and inorganic polluting substances were investigated.

The preparation of sorbent biomass consists from following processes: the water plants were washed out by the distilled water, dried on air, crushed till the 0.075 and 2.0 mm sizes of particles and finally dried. The biomass directly used for sorption experiments for the various modelling systems containing ions of heavy metals. Besides the *Azolla* and *Lemna* biomass were treated by chemical activation using NaOH (pH 10.5) solution with the following treatment by CaCl₂/MgCl₂/NaCl (2:1:1) water solutions. The chemical activation leads to increase of sorption ability of biomass in relation to heavy metal ions. The process of activation can be explained by sorption of heavy metal ions by the plant biomass pectin and similar to pectin substances.

The kinetic study of sorption process and modelling study of relationship between sorption of heavy metals and temperature, pH, mineralizations and of some other factors were considered.

It was established, that *Lemna minor L.* and *Azolla caroliniana* effectively remove the ions of heavy metals from water solutions in various concentrations. The dried up biomass can remove of some heavy metal ions, such as Pb²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺ from water solutions in various concentration. The particles of the activated biomass have higher sorption capacity in relation to heavy metals ions in following order - Pb²⁺ < Ni²⁺ < Cd²⁺ < Zn²⁺. However the sorption occurs much more slowly, than in case of not activated biomass particles. Thus activated biomass better remove ions of metals.

The work was supported by the Grant of Applied Researches No. 7-029.

SYNTHESIS AND STUDY OF AMINOMETHYL DIHYDROQUERCETIN DODECATUNGSTENPHOSPHATE

S.H. Quinones¹, G.Z. Kaziev², O.A. Kirichenko², A.I. Stash³, A.F. Stepnova², A. De Ita¹

¹ - Universidad Autonoma Metropolitana (Azcapotzalco) Mexico

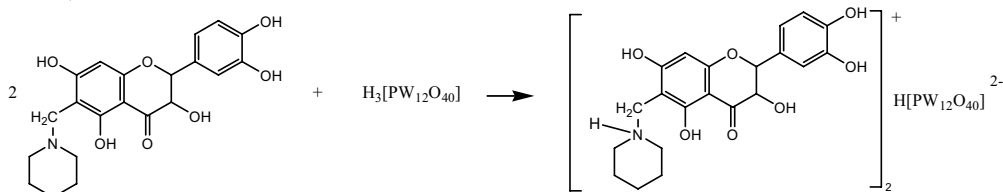
² - Chemical department of Moscow State pedagogical University

³ - Karpov Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences

gkaziev@mail.ru

Heteropoly compounds (HPC) constitute a singular and theoretically interesting class of compounds. Nowadays the most promising trends are modeling, synthesis and determination of structural characteristics of new hybrid materials which result from assembling both organic and inorganic blocs. This kind of inorganic-organic compounds may be used for creating polyfunctional materials which combine magnetic, electrical and/or optical properties of solids. Besides, HPC possess the potential feature of self-assembling. But for this feature to be realized it is necessary to model the correct organic component for hybrid material synthesizing.

In this connection synthesis and a number of physical and chemical studies of dihydroquercetin dodecatungstenphosphate have been carried out. The reaction took place in water medium with the participation of phosphotungstic acid (0.1 mole/l) and aminomethyldihydroquercetin (0.01 mole/l).



The compound composition was verified by the elementary analysis and the structure of the compound was solved by X-ray diffraction.

COMPOUND	Singony	a, Å	b, Å	c, Å	α , °	β , °	γ , °	V, Å ³	Z
(CH ₂ NH-C ₅ H ₁₀) ДКВ · H[PW ₁₂ O ₄₀]10H ₂ O	Triclinic	17.43	16.58	14.68	112.57	120.57	95.81	13.14	1

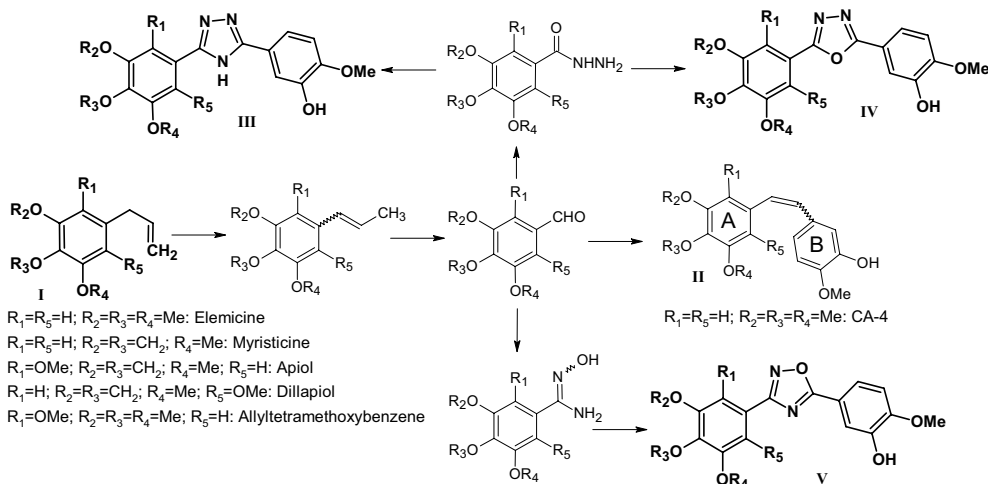
The work has been carried out with the aid of the grant of the Russian Fundamental Research Foundation. 09-03-00400

SYNTHESIS OF NOVEL ANTIMITOTIC DERIVATIVES OF COMBRETASTATIN USING EXTRACTS OF DILL AND PARSLEY SEEDS

D.V. Tsyganov, I. Yu. Titov, I.K. Sagamanova, N.B. Chernysheva, L.D. Konyushkin, I.B. Karmanova, M.A. Pokrovsky, A.G. Pokrovsky, M.N. Semenova, V.V. Semenov
N.D.Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Moscow, Russia
 tsyg@mail.ioc.ac.ru

Combretastatin CA-4 is a natural antimitotic tubulin destabilizing compound isolated from the bark of *Combretum caffrum* in 1989. The double bond linker provides for *cis*-configuration of the biaryl template (A and B rings of CA-4, Scheme 1) necessary for efficient interaction of a molecule with the colchicine binding site of tubulin. We have synthesized novel polyalkoxyaryl derivatives II of CA-4 with more than three alkoxy groups in ring A on the base of easily available allylbenzenes I isolated from the seeds of dill and parsley, cultivated in Russia. Five-membered heterocycles in structures III-V were also selected as linkers to provide a non-isomerizable and metabolically stable replacement for the *cis*-styrene.

Scheme 1



We investigated the antiproliferative effect of polyalkoxybenzene analogues of CA-4 on sea urchin embryos and human leukemia cell lines MT-4, U-937, and CEM-13. *Cis*-stylenes II were 10-20 times more active than their corresponding *trans*-isomers. Myristicine derivative of II was about 2 times more active than CA-4 phosphate, which is now in phase III clinical trials. Some 1,3,4-oxadiazole analogues displayed toxicity at 1-4 μ M in the sea urchin embryo test.

СОЗДАНИЕ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДРЕВЕСНОГО И ДРУГОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

КЛЕЯЩАЯ МАСТИКА НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ КАНИФОЛИ

С.Г. Азизбекян, Б.Г. Ударов

*Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь
mechanochem@ifoch.bas-net.by*

В процессе химико-механического полирования (ХМП) фиксирующий кремниевые пластины клеевой слой не должен размягчаться под действием выделяемой при полировании теплоты; иметь минимальную толщину и близкий к показателям пластин коэффициент теплового расширения.

Распространенная в электронной промышленности клеевая мастика на основе элкана (эфира, получаемого модификацией канифоли фумаровой кислотой) перестала удовлетворять требованиям техпроцесса, поскольку ее удаление с поверхности пластин после процесса ХМП производилось в озоноразрушающем Хладоне-113.

Разработан состав новой высокоадгезионной клеевой мастики на основе модифицированной канифоли, смываемой в водном очищающем растворе. Механоактивация канифоли позволяет снизить время реакции и расход реагентов при синтезе аммонийной соли и полимерной смолы в виде клея-расплава. Растворенная в смеси хлористого метилена, ацетона и изопропилового спирта смола наносится на поверхность кремниевых пластин на центрифуге и образует равномерный сухой клеевой слой с толщиной 2÷4 мкм.

Добавка пластификатора позволяет регулировать свойства клея таким образом, чтобы он разжижался при контакте с горячей поверхностью полировальной головки, обеспечивал мгновенную фиксацию кремниевой пластины при последующем охлаждении; выдерживал без нарушения адгезии техпроцесс полирования в диапазоне температур от 25 до 65 °С. После окончания полирования пластины без повреждения отделяются от полировальной головки при снижении температуры ниже 20 °С, что приводит к резкому уменьшению адгезии.

Внедрение в производство новой клеевой мастики позволило отказаться от более дорогостоящих аналогов; исключить из техпроцесса применение озоноразрушающих веществ; снизить толщину клеевого слоя, создать условия для изготовления пластин с повышенными требованиями по геометрическим параметрам; повысить производительность и снизить расход мастики. Остатки мастики на поверхности пластин не оказывают воздействия на кремниевый материал и легко удаляются специальным водным моющим средством при комнатной температуре.

СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ КАТИОНОВ СЕРЕБРА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫМ КОМПЛЕКСОМ

Т.А. Бойцова, О.С. Бровко, И.А. Паламарчук

*ИЭИС УрО РАН, Архангельск, Россия
tboitsova@yandex.ru*

В современных условиях большое значение имеют технологические процессы извлечения благородных и редких металлов из вторичных или загрязненных примесями видов сырья. Известно, что определение микрограммовых количеств серебра представляет актуальную и довольно сложную аналитическую задачу. Химический состав матриц природных объектов в значительной мере затрудняет определение следов серебра современными физико-химическими методами. Поэтому для повышения надежности и правильности

результатов анализа природных объектов на практике используют различные методы предварительного отделения и концентрирования серебра с последующим инструментальным определением. Извлечение таких малых количеств обычными химическими методами неэффективно и дорого. Наиболее перспективны в этом отношении сорбционные методы и селективные сорбенты. Среди органических сорбентов особое место занимают полиэлектролитные комплексы (ПЭК) на основе природных и синтетических полимеров, представляющие собой продукты кооперативного взаимодействия химически и структурно комплементарных макромолекул. Характерным отличием ПЭК является наличие в полимерной матрице химически активных групп, способных взаимодействовать с находящимися в растворе ионами металлов с образованием комплексов, хелатов или ионных ассоциатов. Проведенными нами ранее исследованиями установлено, что при взаимодействии лигносульфонатов натрия (ЛСNa) с полиэтиленполиамином (ПЭПА) в водных растворах образуются ПЭК, которые являются хорошими сорбентами для извлечения ионов благородных металлов из технологических растворов и сточных вод.

Исследование процесса сорбционного извлечения серебра проводили в статических условиях при pH 3-4. Сорбционная емкость для ПЭК ЛС – ПЭПА составила 526,3 мг·г⁻¹. Исходное содержание Ag⁺ в растворе и остаточное в фильтрате после сорбции контролировалось титриметрическим методом. Показано, что равновесная концентрация Ag⁺ в растворе устанавливается через 5 часов.

Полученная изотерма адсорбции катиона серебра относится к *L* – типу, и для оценки сорбционных свойств ПЭК применены теории мономолекулярной адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха. Аппроксимация экспериментальных результатов в логарифмических координатах уравнения Фрейндлиха ($R^2 = 0,858$) и координатах преобразованного уравнения Ленгмюра ($R^2 = 1$) позволила получить прямолинейную зависимость и рассчитать коэффициенты уравнения Фрейндлиха $\Gamma = K \cdot C^n$, предельную адсорбцию (Γ_∞) и константу адсорбционного равновесия (b). Результаты расчетов приведены в таблице:

Таблица – Параметры адсорбции катиона серебра ПЭК ЛС-ПЭПА в статических условиях при температуре 22°С

Уравнение Фрейндлиха		Уравнение Ленгмюра	
K	n	Γ_∞ , мг·г ⁻¹	b , мг ⁻¹
288,27	0,149	526,3	0,576

Таким образом, полученные ПЭК - сорбенты обладают достаточно высокой емкостью по серебру, что позволяет рекомендовать их для извлечения серебра из водных растворов.

СВОЙСТВА НЕФТЕСОБИРАТЕЛЕЙ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ КОРЫ ДЕРЕВЬЕВ

Е.В. Веприкова, Е.А. Терещенко, Н.В. Чесноков, М.Л. Щипко
Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия
 imt@icct.ru

Утилизация растительных отходов с получением нефтесобирателей является актуальным, интенсивно развивающимся направлением. Наиболее перспективными считаются безреагентные, экологически безопасные способы получения таких материалов. В работе исследованы свойства нефтесобирателей из коры деревьев различных пород (кора сосны и осины, береста березы), полученных методом взрывного автогидролиза (ВАГ). Исследуемые образцы получены при условиях ВАГ, обеспечивающих максимальное поглощение нефти и машинного масла: для сосновой коры – 140°С, 20 атм. и выдержке 2 мин.; для бересты – 170°С, 25 атм.; для коры осины – 200°С, 30 атм., выдержка в двух

последних случаях составляла 1 мин. Образцы имели следующий размер частиц: продукт из бересты березы и коры осины – 1 - 5мм, волокно осиновой коры - 0,5 - 1 мм. Нефте- и маслосодержание (при $20\pm 1^\circ\text{C}$) определяли по сырой нефти магистрального нефтепровода ОАО «Транссибнефть» ($\rho 0,85 \text{ г/см}^3$) и машинному маслу ($\rho 0,89 \text{ г/см}^3$). Свойства нефтесобирателей из древесной коры

Показатели	Береста		Кора осины		Кора сосновая	
	исходная	после ВАГ	исходная	После ВАГ	исходная	после ВАГ
Нефтеемкость (г/г)	1,31	5,80	0,48	5,46	0,36	3,63
Маслосодержание (г/г)	2,46	6,60	0,56	6,04	0,47	3,87
Водопоглощение (г/г)	0,95	5,03	0,81	6,50	0,80	1,77

Приведенные данные показывают, что метод ВАГ приводит к существенному увеличению нефте- и маслосодержания исследуемых образцов. Лучшие показатели демонстрируют образцы из бересты березы и коры осины. Установлено, что степень отжима нефти для этих образцов составляет 67 и 45 % соответственно. Данный показатель для образца из коры сосны не превышает 10 %. Образец из бересты березы перспективен для очистки водных поверхностей. В течение 200 ч цикла испытания в воде установлено, что этот образец с поглощенной нефтью обладает 100 % плавучестью и степень нефтеотдачи в воду не превышает 0,2 %. Остальные образцы плавучестью не обладают, что ограничивает их применение для сбора нефтепродуктов с водной поверхности.

Установлено, что по нефте- и маслосодержанию исследованные образцы не уступают многим нефтесобирателям, полученным другими методами из растительных отходов. Безреагентный метод ВАГ позволяет получать материалы с хорошими показателями сбора нефтепродуктов как с почв, так и с водных поверхностей.

ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫХ ДРЕВЕСНО-СТРУЖЕЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ БЕЗ ПРИМЕНЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ СМОЛ-СВЯЗУЮЩИХ

М.В. Гартман¹, В.В. Барелко², Л.А. Быков¹, Е.Н. Куркин²

1 - ООО "Химфист", Черноголовка, РФ

*2 - Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, РФ
barelko@icp.ac.ru*

Область применения

Областью применения разработки являются производства древесно-стружечных композиционных материалов, использующихся в качестве конструкционных изделий в строительной, мебельной и в широком спектре других промышленных технологий. Наиболее распространенным видом относящихся к этому классу композиционных материалов являются древесно-стружечные панели, хорошо известные под аббревиатурой ДСП.

Негативы традиционных ДСП

- Данный материал и технология его производства являются экологически вредными объектами, поскольку используют в качестве связующего синтетические смолы-олигомеры (в первую очередь, фенолоформальдегидные смолы). Особый экологический вред причиняется при использовании ДСП в домостроительной и мебельной промышленности.

- Время технологической пригодности смеси стружечного наполнителя со смолой-связующим ограничена коротким периодом (часами, максимум – сутками). Это значит, что приготовленная смесь должна быть переработана в изделие до истечения этого периода, в противном случае материал уходит в брак.
- Технология отличается сложностью в эксплуатации и многостадийностью: приготовление смеси, формование изделия, длительная выдержка в печи-реакторе для проведения процесса полимеризации связующего, охлаждение изделия и разборка формы.
- Такие параметры качества ДСП, как прочность изделия и его водостойкость низки. Это обусловлено тем обстоятельством, что смола-связующее обволакивает только поверхностный слой стружечного наполнителя и, практически, не проникает в поры древесных волокон.
- Изделия из ДСП относятся к классу пожароопасных материалов
- Применение экологически вредных синтетических связующих в производствах ДСП, аппаратурная сложность изготовления изделия, многостадийность и длительность технологического процесса, экологически опасная утилизация изделий и энергозатраты на проведение названных операций обуславливают экономические негативы производства ДСП.

Физико-химические основы предлагаемой технологии

Физико-химический механизм формирования предлагаемого композиционного материала без применения синтетических связующих состоит в том, что в процессе прессования при определенных тепловых (нагрев гуансона и матрицы до 300 С и выше) и динамических параметрах механического воздействия (ударно-циклический режим нагружения при давлении до 50 атм) на древесно-стружечную заготовку происходит разрушение клеточных оболочек древесных волокон наполнителя, смолистые вещества (натуральное связующее) выходит в межволоконные поры и затем, полимеризуясь, образует конечное изделие – древесно-стружечный композиционный материал, отличающийся тем, что материал имеет монолитную, малопористую структуру, (достигаемая плотность изделия до 2 г/куб.см).

Преимущества предлагаемой технологии производства нового типа ДСП

- Предлагаемый способ получения древесно-стружечного композиционного материала отличается абсолютной экологичностью как в отношении технологического процесса, так и по качеству конечного изделия (полностью исключены синтетические смолы-связующие).
- Время технологической пригодности исходного стружечно-опилочного материала, практически, не ограничено, поскольку смолистые вещества древесных волокон (связующее) «законсервированы» внутри клеточных оболочек.
- Технология реализации предлагаемого способа проста в эксплуатации и осуществляется за короткие времена, по-существу, в режиме одностадийного процесса.
- Такие качества полученных предлагаемым способом древесно-стружечных композиционных материалов как прочность, водостойкость и пожароустойчивость, на порядки превосходят эти параметры традиционных ДСП, поскольку натуральное связующее заполняет внутриклеточные и межклеточные поры древесно-волокнистого наполнителя и придает монолитность конечному изделию.
- Экологически безвредная утилизация отработанных изделий
- Все выше сказанное обуславливает значительные экономические преимущества полученным предлагаемым способом древесно-стружечным композиционным материалам.

- Предлагаемая технология допускает использование при изготовлении высококачественного ДСП гнилой или подгнившей древесины, что открывает далеко идущие перспективы по оздоровлению и санации лесов в результате включения в промышленную переработку огромных масс гниющих лесных буреломов – источников биоэпидемий.

Расширение технических объектов применения предлагаемой технологии.

Предлагаемая технология термомеханического воздействия на массивную древесину позволяет модифицировать малоценные сорта дерева, придавая им качества благородных, дорогостоящих пород. В частности:

- Паркетный материал из березы, осины и пр. со свойствами, превосходящими по твердости, водостойкости, пожароустойчивости традиционный дубовый паркет.
- Водостойкая и дешевая облицовочная доска для внутренних и наружных покрытий в сфере малых домостроений.
- Высоко декоративные фанера и древесный шпон: абсолютная водостойкость, высокая поверхностная твердость (соизмеримая с металлической), полируемость (не требует крашения или лаковых покрытий).
- Высоко эстетичные, декоративные изделия из дешевых пород дерева, полученные методом прессования в режиме «термо-литографии»; эта технология позволяет получать материалы по эстетическим и художественным качествам аналогичные инкрустированным образцам, но по существенно заниженной себестоимости.

АДСОРБЦИЯ ПАЛЛАДИЯ УГЛЕРОДНЫМИ СОРБЕНТАМИ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ И КОРЫ ЛИСТВЕННИЦЫ

А.О. Еремина, В.В. Головина, А.В. Рудковский, Н.В. Чесноков
Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия
 imt@icct.ru

Перспективным сырьем для получения углеродных сорбентов являются низкосортная лиственничная древесина, а также отходы механической переработки хвойной древесины.

Углеродные сорбенты получали активацией водяным паром древесного угля-сырца из древесины осины, а также карбонизацией коры лиственницы сибирской в среде инертного газа и последующей активацией карбонизата водяным паром.

Показано, что углеродные сорбенты из древесины осины и коры лиственницы сибирской могут быть использованы для адсорбционного извлечения палладия из водных растворов. Изотермы адсорбции палладия на полученных углеродных сорбентах относятся к изотермам адсорбции Лэнгмюра и могут быть описаны традиционной теорией мономолекулярной адсорбции. Максимальная адсорбционная емкость углеродных сорбентов по палладию составила 50-75 мг/г.

Изучено влияние исходной концентрации палладия в растворе на характер его адсорбции углеродными сорбентами. Зависимости степени извлечения палладия на углеродных сорбентах от исходной концентрации описываются полиномиальными уравнениями третьей степени при высокой величине достоверности ($R^2=0,98-0,99$). При увеличении исходной концентрации палладия в растворе от 100 до 1000 мг/л степень извлечения палладия за одну стадию составила на сорбенте из коры лиственницы сибирской 97,8-43,1 %; на сорбенте из древесины осины 99,6-70,7 %. Степень извлечения адсорбированного палладия 1 М раствором HCl достигает 98%.

Однако полученные сорбенты отличаются пониженной механической прочностью (50-55 %). В связи с этим, их использование целесообразно не более чем в 2 циклах адсорбции-десорбции. Однако их применение может быть экономически оправданным благодаря их низкой себестоимости.

АДСОРБЦИЯ ПАРОВ ЛЕТУЧИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПОРИСТЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ ИЗ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА

А.О. Еремина, В.В. Головина, Н.В. Чесников
Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия
im@icct.ru

Создание комплексных схем рационального использования древесины предполагает утилизацию отходов лигноцеллюлозных материалов, образующихся в процессе переработки древесного сырья на предприятиях химико-лесного комплекса. Одним из способов утилизации древесных отходов является их переработка в активные угли. В Институте химии и химической технологии СО РАН выполнен цикл работ по использованию гидролизного лигнина в качестве сырья для получения дешевых пористых углеродных материалов (ПУМ).

ПУМ получали из гидролизного лигнина Красноярского БХЗ, имеющего следующие характеристики (%): влажность 3,6; зольность 1,8; V^{daf} 63,4; C^{daf} 72,3; H^{daf} 4,1. Гидролизный лигнин подвергали пиролизу (в токе азота с подъемом температуры до 500°C и выдержкой в течение 1 ч) и последующей парогазовой активации (при температуре 800°C; времени изотермической выдержки 0,5 ч; подаче водяного пара 0,25 кг/кг массы исходного абсолютно-сухого сырья) в реакторе со стационарным слоем. Полученные ПУМ имели влажность 0,3%; зольность 3,5%; насыпную плотность 279 г/дм³; суммарный объем пор 0,68 см³/г; равновесную статическую активность по бензолу (при 25°C) 187 мг/г.

Проведено определение адсорбционной активности полученных из гидролизного лигнина ПУМ по отношению к парам летучих алифатических (пентан, гексан, гептан, октан) и ароматических (бензол, толуол, *o*-ксилол) углеводородов. Для оценки адсорбционной активности ПУМ применяли метод определения изотерм адсорбции из хроматографических данных (проявительных хроматограмм). Измерения проводили на хроматографе ЛХМ-80 с детектором по теплопроводности и стальной U-образной колонкой длиной 10 см и диаметром 0,4 см; газ-носитель – гелий (скорость газового потока 40 мл/мин); температура колонки 100°C.

Показано, что изотермы адсорбции летучих углеводородов на ПУМ из гидролизного лигнина могут быть отнесены к I типу, т.е. являются классическими изотермами Лэнгмюровского типа, и могут быть описаны теорией мономолекулярной адсорбции в микропорах. Проведено сопоставление активности ПУМ из гидролизного лигнина по сравнению с промышленным активным углем АГ-3.

УГЛЕРОДНЫЕ И МИНЕРАЛЬНЫЕ СОРБЕНТЫ ИЗ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ

С.В. Ефремова¹, А.С. Корабаев¹, М.Г. Исмаилова², Е.С. Ефремова³, В.Е. Титов³
1 - Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан
2 - Узбекский научно-исследовательский химико-фармацевтический институт
3 - Санкт-Петербургская химико-фармацевтическая академия
secretar_rgp@mail.ru

Не секрет, что огромные успехи современной фармации, к сожалению, сопровождаются большим числом побочных эффектов. Растущие потребности в совершенных лекарственных препаратах активизируют поиск новых эффективных средств, в связи с чем интерес представляют материалы, например, сорбенты, получаемые из сырья растительного происхождения. В качестве последнего можно рассматривать отходы, образуемые в ходе переработки сельскохозяйственной продукции, которые по своему лигноуглеводному составу способны в определенных случаях заменить древесину.

Нами в совмещенном процессе пиролиза рисовой шелухи Кызылординской области при 650 °С в атмосфере отходящих парогазов в течение 20 мин и активации острым водяным паром при 850 °С в течение 35 мин был получен углеродный сорбент со следующими характеристиками: удельная поверхность – 330 м²/г; адсорбционная активность по йоду – 35%; адсорбционная активность по метиленовому голубому – 45 мг/г; пористость по ацетону – 84,9%; суммарный объем пор по воде – 1,1 см³/г. Недостатком данного сорбента является высокая зольность (~47%), обусловленная присутствием в исходном сырье диоксида кремния. Предпринятая щелочная обработка исследуемого образца раствором с содержанием NaOH 70 г/дм³ при соотношении Ж:Т=15 см³:1 г при кипячении в течение 120 мин позволила не только снизить содержание в нем золы (до 2,9%), но и существенно улучшить показатели его структурно-сорбционных свойств: удельная поверхность – 900 м²/г; адсорбционная активность по йоду – 67,5%; адсорбционная активность по метиленовому голубому – 134,7 мг/г; пористость по ацетону – 88,1%; суммарный объем пор по воде – 1,4 см³/г.

В целях обеспечения безотходного технологического процесса из полученного раствора силиката натрия получали аморфный диоксид кремния, потребности различных отраслей хозяйства, в том числе и медицины, в котором также высоки. Для этого силикатный раствор обрабатывали действием соляной кислоты (1:1) при температуре 60 °С до pH=8-9. Образовавшийся золь кремниевой кислоты промывали 0,2% раствором HCl, затем дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод и высушивали при температуре 105 °С.

Полученный диоксид кремния, как показал рентгенофазовый анализ, имеет рентгеноаморфное строение, по данным электронной микроскопии, образован полупрозрачными наночастицами диаметром от 20 до 100 нм и характеризуется следующими показателями: насыпная плотность - 220 г/см³, удельная поверхность ~73 м²/г, суммарный объем пор по бензолу - 0,60см³/г, средний диаметр пор ~ 10,2нм.

Характеристики полученных из рисовой шелухи углеродных и минеральных сорбентов позволяют их использовать для получения эффективных препаратов сорбционно-детоксикационного действия.

СОРБЕНТЫ ИОНОВ ПОЛИВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ КОРОТКИХ ВОЛОКОН ЛЬНЯНОЙ И ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Н.М. Забивалова, А.М. Бочек

*Учреждение Российской академии наук Институт высокомолекулярных соединений РАН, РФ, Санкт-Петербург
naturpol@hq.macro.ru*

В настоящей работе приведены результаты изучения сорбционной способности эфиров целлюлозы, содержащих карбоксильные и амидные группы (в Na- и H- формах), и карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) разной степени ионизации по отношению к ионам меди и свинца. Синтезированы эфиры целлюлозы метоксиамидокарбоксиметилцеллюлоза (Na-форма) МАКМЦ(Na) при алкилировании льняной и хлопковой целлюлозы амидом монохлоруксусной кислоты, а также смешанные эфиры целлюлозы метоксиамидокарбаматкарбоксиметилцеллюлоза в H-форме МАККМЦ(H) при взаимодействии НКМЦ (на основе льняной и хлопковой целлюлозы) с карбамидом (мочевинной).

Показано, что введение в макромолекулы КМЦ амидных групп приводит к повышению сорбционной активности эфиров целлюлозы по отношению к ионам меди. С активностью по отношению к ионам свинца коррелирует количество карбоксильных групп в эфирах. Эфиры целлюлозы в H – форме имеют более высокую сорбционную способность к ионам Cu⁺², чем эфиры в Na - форме, что может быть обусловлено дополнительной адсорбцией ионов металла на поверхности волокон.

Варьируя количество карбоксильных и амидных групп в макроцепях производных целлюлозы, а также степень ионизации карбоксильных групп, можно изменять сорбционную способность эфиров по отношению к ионам поливалентных металлов.

ЦЕЛЛЮЛОЗА, ВЫДЕЛЕННАЯ ИЗ ВОДНОЙ ДИСПЕРСИИ WHISKERS МЕТОДОМ СУБЛИМАЦИОННОЙ СУШКИ: СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

А.Г. Захаров¹, М.И. Воронова¹, М.В. Радугин¹, Т.Н. Лебедева¹, Н.С. Трутнев²

1 - Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН, Иваново, Россия

2 - Московский Государственный университет инженерной экологии, ул. Старая Басманная, Москва,

Россия

miv@isc-ras.ru

В настоящее время наблюдается интерес к производству биокomпозиционных материалов с наноразмерными наполнителями. Использование целлюлозных кристаллитов в качестве наноразмерных добавок позволяет значительно усилить механические свойства полимерного композита, кроме того придать ему свойства биоразложения. Были получены водные суспензии whiskers из хлопковой, льняной джутовой и древесной микрокристаллической целлюлозы. Фотографии, полученные с помощью электронного микроскопа (электронный микроскоп просвечивающего типа ЭМВ-100Л, ускоряющее напряжение 50 кV) показывают наличие стержнеобразных частиц, с размерами 200-400 нм - 10-20 нм. При этом существенного различия в размерах частиц для исследованных целлюлоз растительного происхождения не наблюдается. Выделение целлюлозных нанокристаллитов из водной дисперсии проводили с использованием криохимической технологии. Полученные образцы исследовали методами ИК-спектроскопии, ЯМР, рентгеноструктурного анализа, сорбционные свойства полученной целлюлозы характеризовали по сорбции воды и толуола из газовой фазы и тепловому эффекту смачивания. Удельную поверхность определяли по низкотемпературной адсорбции азота. Исследования целлюлозы показали, что НКЦ представляет собой материал с маленькой насыпной плотностью 0.00175 г/см³, большой удельной поверхностью. Образец состоит из агломератов частиц размерами 200-400 на 10-20 нм. НКЦ представляет собой целлюлозу I с предельной СП. Исследование адсорбционных НКЦ свойств показывает, что увеличение адсорбции воды и толуола НКЦ по сравнению с исходной МКЦ связано с увеличением поверхности.

НОВЫЕ КАТИОНИТЫ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ И ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА

Б.К. Калиева, Е.Е. Ергожин, Н.А. Бектенов, Г.К. Кабулова, А.И. Никитина

Институт химических наук им.А.Б.Бектурова

botakoz_23@mail.ru

Использование синтетических ионообменных материалов, обладающих высокими сорбционными и кинетическими свойствами, не только оказывает решающее влияние на развитие многих отраслей промышленности, но и позволяет коренным образом усовершенствовать технологические процессы, исключая большое число энерго- и трудоемких операций, снижая себестоимость вырабатываемой продукции и решая экологические задачи. Актуальным является разработка способов получения ионитов из возобновляемого растительного сырья, что приведет к значительному удешевлению и расширению областей их практического применения.

Нами были синтезированы катионообменники на основе хлопка, пшеничной соломы и камыша, содержащих 31,7-96,0% целлюлозы, и глицидилметакрилата (ГМА) в две стадии путем сульфирования или фосфорилирования растительного сырья концентрированными

серной или ортофосфорной кислотами с последующей химической модификацией полученных продуктов ГМА. На первой стадии в результате этерификации целлюлозы и других гидроксилсодержащих соединений, входящих в состав хлопка, пшеничной соломы и камыша, происходит внедрение в макромолекулы природного биополимера сульфо- или фосфорнокислых групп. Использование на второй стадии ГМА, содержащего эпоксидные группы, продиктовано целью создания высокопрочных ионитов сетчатого строения. Были найдены оптимальные условия реакций и определена статическая обменная емкость (СОЕ) серо- и фосфорсодержащих катионитов, значения которой для них составляет 1,5–3,0 и 2,2–7,2 мг-экв/г соответственно (для сравнения СОЕ катионита КФ-7, полученного сополимеризацией хлорэтилового эфира винилфосфоновой кислоты, винилацетата и дивинилбензола с последующим омылением составляет 4,6 мг-экв/г). Благодаря высоким значениям СОЕ, их можно использовать для извлечения и концентрирования ионов тяжелых металлов в гидрометаллургии, водоподготовке и т.д. Таким образом, разработанный нами способ получения сульфо- и фосфорнокислых катионитов отличается простотой и не требует сложного аппаратного оформления, а использование дешевого возобновляемого растительного сырья позволит снизить стоимость сорбентов.

ЗАЩИТА ДРЕВЕСИНЫ ОТ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

А.В. Комаров, Г.И. Царев, В.И. Ягодин

*Санкт-Петербургская государственная Лесотехническая Академия
zenit11@mail.ru*

Для защиты древесины применяются следующие способы: покрытие лаком, пропитка гидрофобными веществами, такими как креозот или парафин, или пропиткой антисептиками. Перечисленные вещества не имеют химической связи с древесиной, поэтому их срок службы ограничен, что и вызывает необходимость дополнительных усилий для восстановления защитного покрытия. Так же для защиты древесины применяют термическую обработку. Известные технологии термической обработки древесины, которую проводят при 200–240°C. в течение 20 – 24 часов, обладают следующими недостатками: повышенной сорбцией воды, падением прочности древесины на 12% по сравнению с необработанной древесиной. Как и исходная древесина так и термообработанная древесина деградирует по действием ультрафиолетовых лучей. При обработке лакокрасочными материалами термодревесины необходимо проводить шпаклевку и грунтовку.

Нами разработана технология термохимической модификации древесины талловым маслом. У полученного материала отсутствуют негативные моменты, присущие известным технологиям термодревесины.

Была проведена работа по сравнительной оценке водостойкости древесины в условиях длительного воздействия воды. Термообработанная древесина практически не обладает лучшими по сравнению с исходной сосновой древесиной водостойкими свойствами. Пропитка сырым талловым маслом несколько повысила водостойкость образцов при длительном испытании. Лучшими водостойкими свойствами обладают образцы древесины пропитанные модифицированным талловым маслом. Первые испытания на биостойкость показали положительный результат. Для повышения стабильности сопротивлению действию грибов были проведены дополнительные исследования.

Учитывая, что карбоксильные группы высших жирных кислот модифицированного таллового масла вступают в реакцию только с гидроксильными группами лигнина, следующим этапом работы было получение ангидридных групп вместо карбоксильных групп в высших жирных кислотах таллового масла. Наличие этих групп позволит этерифицировать доступные гидроксильные группы углеводной части древесины, что будет способствовать повышению водостойкости и биостойкости древесины. На эту технологию получен патент РФ 2 375 269 «Способ обработки древесины».

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ФОСФОРИЛИРУЮЩЕГО АГЕНТА НА ПРОЦЕСС ФОСФОРИЛОВАНИЯ ЛИГНИНА

Е.В. Лагуткина

*Алтайский госуниверситет, г. Барнаул
lagutkina@chem.asu.ru*

Большой интерес для расширения областей использования технических лигнинов представляет введение в их макромолекулу фосфорсодержащих группировок. Исходя из наличия функциональных групп (гидроксильных и карбонильных) и реакционной способности фосфорилирующих агентов, можно предполагать, что для введения фосфора могут быть использованы различные методы, сопровождающиеся образованием связей кислород – фосфор, углерод – фосфор.

Долгое время основная линия развития фосфорорганических соединений была связана с реагентами пентавалентного фосфора. Между тем, эти реагенты часто обладают существенными недостатками. Они обеспечивают лишь малые скорости фосфорилирования и проявляют склонность к протеканию побочных процессов. В связи с этим постепенно стала складываться тенденция переориентации на реагенты трехвалентного фосфора. Применение соединений трехвалентного фосфора обеспечивает максимальные скорости фосфорилирования и избегать таких побочных процессов, как дезалкилирование и элиминирование.

В настоящей работе изучено взаимодействие гидролизного лигнина со следующими соединениями: фосфористой и фосфорной кислотами, хлоридами трех- и пентавалентного фосфора, гексаэтилтриамидом фосфористой кислоты, трибутилфосфатом. По литературным данным, фосфористая кислота обладает большей реакционной способностью по сравнению с фосфорной. Однако, полученные результаты показывают незначительное отличие в реакционной способности этих соединений. Для фосфористой кислоты и ее производных соблюдается общая закономерность изменения реакционной способности в реакциях этерификации: наиболее активным является галогенангидрид. Из соединений пентавалентного фосфора наименее активным агентом фосфорилирования оказался трибутилфосфат. Строение фосфорсодержащих продуктов о изучено методом ИК – спектроскопии. Анализ спектров показал, что взаимодействие хлоридов и амида фосфористой кислоты с лигнином обусловлено присоединением к карбонильным группам и переэтерификацией алифатических и фенольных групп лигнина. Взаимодействие гидролизного лигнина с другими фосфорилирующими агентами происходит по алифатическим гидроксильным группам.

БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ КОМПОЗИТЫ - СОПОЛИМЕРЫ ПОЛИПРОПИЛЕНА/ДИСПЕРСНАЯ ДРЕВЕСИНА

Ю.К. Луканина¹, Н.Н. Колесникова¹, А.В. Хватов¹, А.Н. Лихачев², А.А. Попов¹

1 - Учреждение российской академии наук Институт Биохимической физики им Н.М.Эмануэля, Москва, Россия

*2 - Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
julialkn@gmail.com*

Введение в матрицу синтетического полимера продуктов химической и механической обработки древесины – целлюлозы или древесной муки – представляет интерес для решения проблемы создания биоразлагаемых полимерных материалов.

Целью данной работы являлось установление влияния вводимых добавок древесного порошка ели и порошковой целлюлозы марки “Полицелл ПЦ” на структуру и биоразрушение смесевых композиций на основе сополимеров полипропилена с блочным и статистическим распределением этиленовых звеньев в макроцепи полимера.

Оценка роста и развития ряда штаммов микромицетов показала, что они способны утилизировать используемые типы дисперсной древесины, не существенно различаясь по скорости роста и интенсивности спороношения. Испытания на пленочных образцах показали ускорение их обростаания микромицетами по сравнению с исходными полимерами.

Показано, что введение добавок дисперсной древесины изменяет морфологию смесевых композиций и водопоглощение – свойства, которые в значительной степени определяют способность микромицетов осваивать субстрат.

Введение добавок в сополимеры приводит к образованию более мелких, дефектных кристаллических структур, понижая плотность материала. Наибольшие изменения наблюдаются для статистического сополимера, что также повышает доступность смесевых композиций для биоразложения.

Таким образом, введение в полимерную матрицу дисперсной древесины позволит создавать биоразлагаемые композиты. Введение древесного порошка, как отхода лесной и деревообрабатывающей промышленности, не приведет к существенному удорожанию конечного продукта.

МИКРО- И НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С НА-МОНТМОРИЛЛОНИТОМ

И.С. Макаров¹, Л.К. Голова¹, А.В. Ребров¹, Е.В. Матухина², В.Г. Куличихин¹

1 - ИИХС РАН, Москва, Россия

2 - МПГУ, Москва, Россия

rus9906@rambler.ru

Разработаны методики физической модификации природного На-монтмориллонита (Cloisite Na⁺), позволяющие получать различные кристаллогидратные комплексы природной глины (M1Cloisite Na⁺) и разрушить агрегаты глины до единичных тактоидов (40-50 нм) - (M2Cloisite Na⁺).

Биоразлагаемые микро- и нанокмозиты на основе целлюлозы с природным Cloisite Na⁺ и модифицированными образцами Cloisite Na⁺ были получены через стадию твердофазного растворения целлюлозы в высокополярном растворителе донорного типа N-метилморфолин-N-оксиде (ММО).

С помощью РСА, оптической и электронной микроскопии исследована эволюция структурных и морфологических превращений по всем стадиям процесса получения композиционных волокон и пленок («твердый предраствор» → вязкотекучий раствор → композиционный материал)

Установлено, что характер взаимодействия целлюлозы и ММО с глиной в механическом поле на стадии получения «твердого предраствора» предопределяется структурными особенностями кристаллогидратных форм глины. Так, в процессе твердофазной активации смесевой системы с Cloisite Na⁺ и M2Cloisite Na⁺, макромолекулы целлюлозы и ММО не могут проникнуть в межслоевые пространства моно- и бислойных гидратных комплексов Cloisite Na⁺ из-за несоответствия геометрического фактора, а случае 3-х и более слойных кристаллогидратов M1Cloisite Na⁺ макромолекулы целлюлозы интеркалируют в глину, что приводит к потере ее периодичности и эксфолиации.

Модифицированная глина и целлюлозная матрица одноосно ориентированы в волокне и характеризуются хорошо выраженной текстурой, что подтверждается результатами РСА: интенсивность экваториальных рефлексов полученных дифрактограмм значительно больше по сравнению с рефлексам, полученными при меридиональной съемке. Рефлекс, отвечающий за межслоевую периодичность, локализован на экваторе, то есть элементарные пластины глины ориентированы параллельно оси экструзии.

Впервые установлено, что введение в целлюлозные растворы анизодиаметричных наночастиц глины позволяет регулировать процессы структурообразования целлюлозы,

направляя их на формирование 2D мезофазы колончатого типа и, тем самым, исключая, возможность протекания процессов кристаллизации.

Механические свойства полученных нанокомпозитных волокон на основе целлюлозы с малыми добавками Na-монтмориллонита (<0,1%) в 3-4 раза превышают значения прочности и модуля целлюлозных волокон.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОТЕНЦИАЛЬНО БИОРАЗЛАГАЕМЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА И МОДИФИЦИРОВАННОГО КРАХМАЛА

Р.З. Мусин¹, Ф.Р. Гариева², В.И. Гаврилов², Н.Н. Валеева², Л.Р. Рахматуллина²

*1 - Учреждение Российской академии наук Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова
Казанского научного центра РАН, Казань, Россия*

*2 - Казанский государственный технологический университет
musin@iopc.knc.ru*

Целью данной работы является синтез и исследование свойств потенциально биоразлагаемых композиций на основе полиэтилена и модифицированного крахмала.

Получены опытные партии модифицированного крахмала, при взаимодействии нативного крахмала с мочевиной и дигидрофосфатом калия.

На основе модифицированных крахмалов, полиэтилена, сэвилена и других добавок на лабораторном экструдере «Тайсон» получены композиции различных составов.

Исследования пластин толщиной 1 мм, полученных на лабораторном прессе на основе композиций, свидетельствует, что с добавлением модифицированного крахмала в композициях происходит снижение прочности и удлинения при разрыве, композиции становятся более хрупкими. Результаты фотоокислительного старения показывают, что прочность при разрыве падает, а такие показатели как предел текучести при растяжении и относительное удлинение при разрыве не были сняты для большинства облученных пластин, вследствие разрыва образцов без удлинения, что говорит об увеличении хрупкости образцов после фотоокислительного старения.

При изготовлении пленки на пленочном экструдере выявлено, что изготовление пленок из композиций БИОК-ДЛ 3,6,10,16,17,18 оказалось невозможным из-за частого обрыва и спекания массы. Анализ физико-механических испытаний пленок свидетельствует, что с добавлением модифицированного крахмала прочность при растяжении и удлинение при разрыве в продольном направлении снижаются - пленочные композиции становятся более хрупкими. Относительное удлинение при разрыве в поперечном направлении в основном снижается, но у образцов БИОК-ДЛ 1,12,14 наоборот возрастает.

Исследование устойчивости к гидролизу при pH 4-5 образцов пленок БИОК-ДЛ 1,2,12 показывает, что при гидролизе прочность пленок снижается, композиции становятся более хрупкими. Результаты исследования свидетельствуют, что теряется эластичность образцов, относительное удлинение при разрыве снижается почти в 1,5-2 раза. Выявлено, что масса образцов в результате гидролиза незначительно увеличивается, что, по-видимому, связано с набуханием зерен модифицированного крахмала при контакте с водой.

Исследование биодеструкции в почве пленочных образцов показало, что прочность при растяжении в продольном направлении снижается у пленок из базового ПЭВД и из композиций БИОК-ДЛ 1,2, у композиций БИОК-ДЛ 4 и 5 она наоборот увеличивается. Прочность при растяжении в поперечном направлении снижается у всех образцов, кроме базового ПЭВД и БИОК-ДЛ 5. Относительное удлинение при разрыве в продольном направлении остается практически неизменным у всех пленок, а в поперечном направлении снижается у всех образцов, кроме базового ПЭВД. Показано, что с увеличением содержания модифицированного крахмала в пленке ее биоразлагаемость ухудшается. Наиболее биоразлагаемой явилась пленка, изготовленная из композиции

БИОК-ДЛ 1, при этом она обладает хорошими эксплуатационными характеристиками, близкими к характеристикам пленки из базового ПЭВД.

УТИЛИЗАЦИЯ ОРГАНОСОЛЬВЕНТНОГО ЛИГНИНА В КОМПОЗИЦИИ С ПЛАСТМАССАМИ

Е.А. Павлова, Р.Г. Алиев, Э.П. Терентьева, Н.К. Удовенко

*Санкт-Петербургский Государственный технологический университет растительных полимеров
khp.d.gturp@yandex.ru*

Основная сложность промышленной переработки лигнина обусловлена сложностью его природы, поливариантностью его структуры и сильным изменением его свойств в процессе варки.

Проведена органосольвентная варка древесины осины в среде этанол – вода - уксусная кислота в соотношении 35:35:30 об. %. Из варочного раствора выделялся лигнин, высушивался при комнатной температуре и в дальнейшем использовался в композициях с тиленом (пенопласт разработан на основе новолачной фенолформальдегидной смолы, отвердителя и инициатора в Технологическом Университете) и эпоксидной смолой ЭД-20. Для сравнения физико-механических свойств различных композиций был использован органосольвентный лигнин и гидролизный лигнин. Лигнин вводился в тилен в следующих соотношениях: 100 мас. ч. тилена – 5 – 30 мас. ч. лигнина. Смесь отверждалась при температуре 100-180 °С, время – 1,5 часа.

Анализ композита на основе тилена и гидролизного лигнина показал, что плотность образца и напряжение сжатия понижаются с увеличением содержания лигнина в композите вследствие повышения его пористости. Но если увеличить массу загрузки композита в формы, то повышается плотность образца и напряжение сжатия. Гидролизный лигнин значительно изменяет физико-механические показатели тилена, создавая пористую структуру образца, что имеет большое значение для пенопластов. Композиционный материал становится облегченным, что имеет немаловажное значение при использовании его в качестве конструкционного изделия.

Одним из важных физико-механических показателей композиционных материалов является их сорбционная способность в полярных и неполярных жидкостях. В качестве таких были использованы вода, бензин и карбюраторное масло. Наиболее гидрофильными показали себя композиции на основе органосольвентного лигнина, поглощающие до 145% воды, причем их сорбционная способность возрастает с увеличением содержания лигнина в композите. Сорбция масла и бензина составляет 7-12% и слабо увеличивается с повышением содержания лигнина.

Свойства композитов на основе гидролизного и органосольвентного лигнина практически не отличаются, характер сорбционных зависимостей одинаковый. Гидрофильность композиций на основе гидролизного лигнина в 5-7 раз меньше, чем композиций на основе органосольвентного лигнина. Определена плотность композиций на основе лигнина и эпоксидной смолы ЭД-20. Плотность образцов падает до 10 мас. частей лигнина, затем начинает возрастать при дальнейшем увеличении содержания лигнина в композите. Очевидно, происходит интенсивное связеобразование между эпоксидной смолой и лигнином, что значительно увеличивает плотность образца.

Полученные композиционные материалы могут быть использованы как строительные, декоративные и изоляционные материалы со сниженными массогабаритными характеристиками конструкций, а также в качестве поплавковых датчиков контроля в топливно-массовой аппаратуре.

Экономический эффект использования органосольвентного лигнина увеличивается на 10-20% на одну тонну композита в зависимости от содержания лигнина.

ИМПУЛЬСНО-ВОЛНОВЫЕ МЕХАНОТЕРМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ФОРМИРОВАНИЯ БИОКОЛЛОИДНЫХ МАТРИЦ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ ДЛЯ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ

В.А. Падохин, Н.Е. Кочкина, Е.А. Венедиктов, Д.В. Назаров
Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН
var@isc-ras.ru

Одно из актуальных направлений в технологиях синтеза наночастиц металлов связано с использованием в качестве матриц-темплатов наноструктурированных полимерных систем. В качестве матриц-темплатов могут выступать различные наноструктурированные (структурно-организованные) полимерные системы: блок – сополимеры, дендримеры, многослойные плёнки, а также комплексы полиэлектролитный гель-ПАВ. Весьма перспективным является использование в качестве матриц-темплатов природных полимеров, и, прежде всего, природных полисахаридов: крахмала, его производных, производных целлюлозы и т.п. Интерес к природным полимерам обусловлен тем, что на их основе могут быть получены биоразлагаемые безопасные для экологии наноматериалы функционального назначения.

Процесс формирования наночастиц металлов в матрицах-темплатах определяется природой полимера, его надмолекулярной структурой и молекулярной организацией. Направленной регулирование структуры и свойств полимерной матрицы открывает возможности для гибкого управления элементарными процессами, отвечающими за формирование частиц металла.

В докладе сопоставлены традиционный термический и новый механотермический способ получения и механохимической модификации коллоидных полимерных матриц на основе коллоидных растворов крахмала. Показано, что термический способ получения растворов крахмала приводит к образованию неоднородных, неупорядоченных микрогетерогенных систем со сложной иерархической структурной организацией. Импульсно-волновой механотермический способ получения коллоидных растворов крахмала, основанный на совмещении механических и термических воздействий, позволяет получать высокооднородные ультрамикрогетерогенные слабоструктурированные полимерные системы. Выявлено, что в области низких концентраций биополимера и высоких значений температур подобные системы ведут себя как дилатантные жидкости. Показано, что использование в процессе механотермической обработки крахмала пластифицирующих реагентов позволяет заметно снизить температуру начала набухания и клейстеризации гранул крахмала, существенно ускорить процесс их разрушения. При этом формируется композиционная система, обладающая заданными структурой и свойствами. Исследованы реологические свойства коллоидных растворов крахмала, полученных традиционным термическим, термомеханическим способом и с использованием модифицирующих ингредиентов,- пластификаторов. Проведён их сопоставительный анализ. Изучены закономерности формирования структурно-механических свойств композиционных коллоидных матриц-темплатов на основе смесей крахмала и простых эфиров целлюлозы (на примере натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы). Доказано, что применение механических воздействий, позволяет получать высокоомогенные наноструктурированные матрицы-темплаты с «тонко» регулируемой структурой и свойствами, Предложена технологическая схема получения наноструктурированных композиционных матриц-темплатов на основе смесей биополимеров.

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КАРБОЛИНОВЫХ АЛКАЛОИДОВ С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

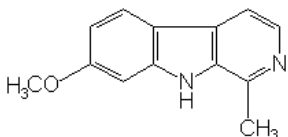
Н.А. Парпиев¹, З.Ч. Кадирова²

1 - Национальный Университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека

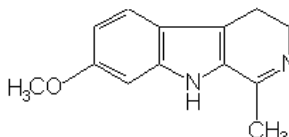
2 - Ташкентский химико-технологический институт

zuhra_kadirova@yahoo.com

Карболиновые алкалоиды являются мало изученным классом биоактивных лигандов. Нами синтезирован ряд новых координационных соединений d-металлов (Zn(II), Co(II), Mn(II), Mo(VI), Cr(VI)) с β -карболиновыми алкалоидами, выделенными из семян растения *Peganum Harmala*.



Гармин(GRN)



Гармалин (GLN)

Структура и строение синтезированных соединений установлены на основании данных ИК, ПМР, электронной спектроскопии и дериватографического анализа. В ИКС комплексов отчетливо проявляются широкие характеристические полосы, отнесенные к $\nu(\text{NH})$ и $\nu(\text{CH})$ в области 3400-3100 cm^{-1} . В результате координации в спектрах происходит сдвиг характеристических полос $\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu(\text{C}=\text{C})$ при $\approx 1600\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$. При этом в случае комплексов GRN дублетная полоса в области 1627, 1565 cm^{-1} расщепляется в триплет, а для координационных соединений GLN три полосы в области 1626, 1566, 1542 cm^{-1} уширяются и переходят в дублет. В ПМР спектре диамагнитных комплексов Zn(II) и Mo(VI) наиболее сильное слабопольное смещение наблюдается для сигналов протонов метильной группы ($\text{CH}_3\text{-C}=\text{N-}$), а также изменяются КССВ карболинового кольца. Таким образом, для координационных соединений карболиновых алкалоидов наиболее вероятна локализация координационной связи на атоме азота шестичленного гетероцикла.

Полуэмпирическим методом РМЗ рассчитаны электронные структуры свободных молекул лигандов, их протонированных форм и анионов. Расшифрована кристаллическая структура двух новых комплексов гармалина.

Синтезированные соединения с молибденом испытаны на способность вызывать гибель культивируемых клеток опухолей человека. Испытания проведены на линиях лейкоза K562, рака молочной железы MCF-7, толстой кишки НСТ116 и яичника СаОv. Проведены 3 серии опытов и выявлено два "лидерных" соединения из предоставленной серии, проявлявших цитотоксичность в низких концентрациях (50%-я токсическая доза 6-12 мкМ после 72 часов непрерывной инкубации клеток с веществами).

ЛИГНИН - ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ

Ю.Н. Сазанов¹, А.В. Грибанов¹, С.М. Крутов², М.Я. Зарубин²

1 - Институт Высокмолекулярных соединений РАН

2 - Санкт-Петербургская Лесотехническая Академия

sazanov@hq.macro.ru

Проблема кооперации лигнина с синтетическими полимерами с момента её возникновения носит прикладной характер и направлена на решение материаловедческих задач. Основы взаимодействия этих высокомолекулярных соединений базируется на межмолекулярных реакция полимеризации и поликонденсации по принципу полимераналогичных превращений. Возможности образования совместных

конгломератов определяются кинетикой взаимодействия реакционноспособных групп партнёров реакций и рядом внешних и внутренних факторов, связанных со структурой реагентов и условий проведения межмолекулярных реакций.

Различают два типа реакций лигнин – полимер. К первому типу относятся полимераналогичные превращения, приводящие к образованию различных сополимеров (соконденсатов), которые охватывают почти все формы соединения двух высокомолекулярных соединений (блок-, привитые сополимеры, взаимопроникающие сетки, различные стерические формы, основанные на цепных линейных и разветвленных сополимерах).

Ко второму типу относятся реакции взаимной модификации взаимодействующих компонентов, в которых в основном участвуют олигомерные соединения одного из партнёров реакций в результате которой меняется функциональность одного из компонентов или образуются редкие шивки, приводящие к существенному изменению свойств исходных реагентов.

Приведены характерные примеры реакций лигнина с поликонденсационными смолами (ФФС, карбамидной, меламинной, эпоксидной) и с некоторыми полиолефинами, как представителями второго типа.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ КАВИТАЦИОННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ПРОЦЕСС ГУМИФИКАЦИИ ТОРФА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ АММИАКА

А.С. Толстяк, Д.В. Дудкин, Г.Ф. Фахретдинова

Югорский государственный университет, Ханты-Мансийск, Россия

A_Tolstyak@ugrasu.ru

Широкое применение гуминовых кислот в сельском хозяйстве и в промышленности заставляет искать пути увеличения их выхода и активности. Основными источниками гуминовых кислот являются торф, бурый уголь.

Существующие методы получения гуминовых кислот, основанные на экстракции водными растворами щелочей, не всегда обеспечивают полноту выделения. Перспективным направлением получения гуминовых кислот является их синтез, проводимый на основе реакции окислительного аммонолиза в условиях механохимического воздействия.

Цель работы – разработка способа и изучение химизма абиотической гумификации торфа в среде водного аммиака в условиях кавитационной обработки.

Изучено влияние условий и химические превращения основных компонентов торфа в процессе механохимической гумификации. Установлено, что основными факторами, оказывающими влияние на выход гуминовых кислот, являются: продолжительность кавитационной обработки, концентрация аммиака, гидромодуль. В оптимальных условиях выход гуминовых кислот достигает 53%.

Выполнен анализ элементного и функционального состава полученных «синтетических» гуминовых кислот с привлечением методов ИК- и количественной ЯМР H^1C^{13} -спектроскопии. Выявлено соответствие химического состава синтезированных и природных гуминовых кислот.

Подтверждена биологическая активность «синтетических» гуминовых кислот и их солей.

Таким образом, показана принципиальная возможность механохимического синтеза гуминовых кислот с высоким выходом продукта.

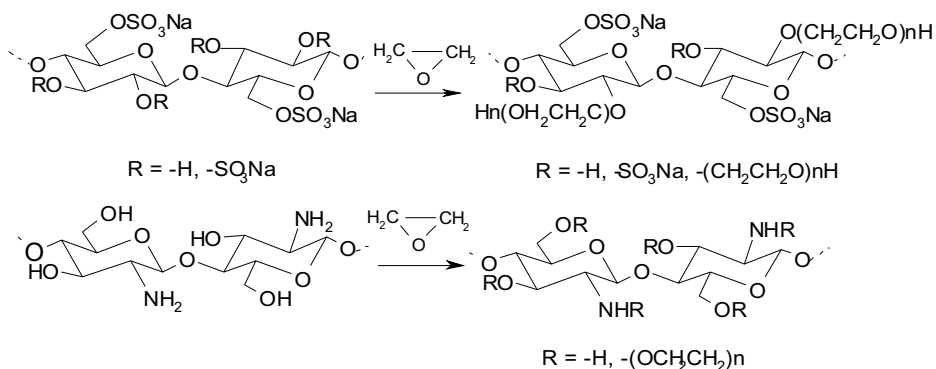
Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (госконтракт №П2446).

ГИДРОКСИЭТИЛПРОИЗВОДНЫЕ ИОНОГЕННЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ

Е.В. Удоратина¹, М.А. Торлопов¹, Н.Н. Дрозд², А.В. Кучин¹
1 - Институт химии Коми научный центр УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия
2 - Гематологический Научный Центр РАМН, г. Москва, Россия
udoratina-ev@chemi.komisc.ru

Гидроксиэтилированные ионогенные полисахариды (ГОЭИП), относящиеся к классу водорастворимых производных, содержат в своей структуре сульфатные или аминные группы и олигомеры этиленоксида. Известно, что ионогенные полисахариды являются близкими аналогами природных физиологически активных соединений. В свою очередь, гидроксиэтилированные биополимеры характеризуются многими интересными свойствами, такими как гидрофильность, поверхностная активность, химическая стабильность, отсутствием токсичности. Поэтому такие полифункциональные производные полисахаридов, обладающие комплексом специфических свойств, широко востребованы в химической, парфюмерной и фармакологической промышленности. ГОЭИП могут быть использованы для дальнейшей модификации и создания на их основе систем доставки низкомолекулярных лекарственных средств.

Осуществлено гидроксиэтилирование сульфатированных производных целлюлозы со степенью замещения 0,8-2,0 и низкомолекулярного хитозана путем введения в их структуру олигомеров этиленоксида в гетерогенных и гомогенных условиях проведения реакции в присутствии неорганических и органических оснований. Химические структуры полимеров и схемы реакции представлены на рисунке.



Полученные продукты охарактеризованы методами ИК-, ЯМР-спектроскопии, определены их физико-химические свойства. Проведены исследования антиагрегантной активности синтезированных полимеров.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ПРОДУКТОВ ЛЕСА МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

В.Ф. Урьяш¹, А.Е. Груздева², В.Н. Ларина¹, Н.Ю. Кокурина¹, Л.А. Фаминская¹,
А.В. Урьяш³, И.Н. Калашников¹

1 - Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

2 - ООО «Грандэ», Нижний Новгород, Россия

*3 - Mount Sinai Medical Center, Department of Research, Miami Beach, Florida, USA
lch@ichem.unn.ru*

В качестве экологически чистого метода получения ценных биологически активных веществ (БАВ) из продуктов переработки леса в последнее время с успехом используется экстракция газами, находящимися в сверхкритическом состоянии. Этот метод с полным правом можно отнести к «зеленой химии». Поэтому нами методом дифференциального термического анализа в области 80-550 К были изучены фазовые и физические переходы (плавление, кристаллизация, испарение, стеклование) в образцах CO₂-экстрактов из побегов сосны и коры березы с целью возможного использования температур указанных переходов в качестве реперных при сопоставлении различных партий полученных продуктов. Кроме того, хроматографическими и спектральными методами был исследован качественный и количественный состав CO₂-экстрактов. Проведены доклинические испытания БАВ из побегов сосны по параметрам антиатерогенного и антиоксидантного действия. Исследования показали, что углекислотный экстракт побегов сосны обладает достаточно выраженным антиатерогенным и антиоксидантным действием при создании экспериментальной гиперлипидемии. Приведены результаты исследования радиозащитных свойств углекислотного экстракта побегов сосны на модели экспериментальной костномозговой формы лучевой болезни. Показано, что CO₂ – экстракт побегов сосны обладает радиопротекторными свойствами. Из CO₂-экстракта коры березы был выделен и очищен до содержания основного вещества 99.5 мас.% бетулин (C₃₀H₅₀O₂) – природное БАВ, представляющее собой пентациклический тритерпеновый спирт ряда лупана. Он оказывает антисептическое, антивирусное, желчегонное, гастро- и гепатопротекторное действие. Определены его растворимость в хлороформе (1.678 г C₃₀H₅₀O₂ на 100 г растворителя при 23.2°C), термодинамические характеристики и температуры фазовых переходов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ по гранту №08-03-97052 р_поволжье_a.

БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА И РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

А.В. Хватов¹, Ю.К. Луканина¹, Н.Н. Колесникова¹, А.А. Попов¹, А.Н. Лихачев²

1 - Учреждение российской академии наук Институт Биохимической физики им Н.М.Эмануэля, Москва, Россия

*2 - Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
hvatovanatoliy@gmail.com*

Высокие темпы роста производства и потребления пластмасс обусловили возникновение относительно новой проблемы: все возрастающее количество отходов, загрязняющих окружающую среду.

Целью работы являлось создание, изучение структуры и свойств новых композиционных материалов на основе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) и растительного сырья (соевой муки, дробины, целлюлозы). Моделирование влияния факторов окружающей

среды (кислород, температура, агрессивная среда, микромицеты) на биodeградацию смесевых композиций и выявление изменений, происходящих в полимерной матрице, дает возможность оценить вклад каждого конкретного фактора на биоконверсию материала.

Установлено, что добавка природных наполнителей приводит к упрочнению композиций (рост модуля упругости) и к некоторому повышению совершенства кристаллической структуры.

Выявлены основные факторы, определяющие способность роста и развития микромицет на изучаемых композициях: природа добавки (положительное влияние оказывает наличие белковой компоненты) и степень ее дисперсности.

Изучение эффекта длительного воздействия факторов окружающей среды показало, что при термоокислении деструкция проходных цепей приводит к некоторому увеличению кристаллической фазы, при пластифицирующем воздействии воды – к заметному увеличению, в то время как воздействие микромицет заметно разупорядочивает надмолекулярную структуру полиэтиленовой матрицы, снижая степень кристалличности ПЭНП.

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ПРОДУКТОВ МОДИФИКАЦИИ СМОЛЯНЫХ КИСЛОТ ТАЛЛОВОЙ КАНИФОЛИ И ПРИМЕНЕНИЕ ИХ В ТЕХНОЛОГИИ БУМАГИ И КАРТОНА

Н.В. Черная, А.В. Костюкевич

БГТУ

skazkatop@mail.ru

Смоляные кислоты талловой канифоли, являющиеся побочными продуктами сульфатцеллюлозного производства, и в особенности продукты их модификации (например, пастообразные укрепленные клеи марок ТМ и ЖМ и клеевая эмульсия Sacocell-309) широко используются для проклейки волокнистых суспензий в кислой и нейтральной средах. Однако недостатки известных продуктов модификации смоляных кислот талловой канифоли (ПМСКТК) не позволяют сместить процесс проклейки из традиционного режима гомотоагуляции, когда образовавшиеся электронейтральные проклеивающие комплексы (коагуляты имеют размер 2500–4500 нм) не способны равномерно распределяться и прочно фиксироваться на поверхности волокон, к более эффективному режиму гетероадагуляции, основанном на пептизации коагулятов в присутствии бинарных систем вспомогательных химических веществ (БСВХВ) и получении новых проклеивающих комплексов в виде мелкодисперсных (имеют размер 180–220 нм) положительно заряженных (дзета-потенциал находится в пределах от +30 до +50 мВ) пептизированных частиц.

Технология получения новых ПМСКТК, основанная на химической модификации смоляных кислот новыми соединениями – моноэфирами малеинового ангидрида и высших алифатических спиртов фракции C₁₂–C₁₈ или моноэтаноламином. Последующая стадия «нейтрализации» смоляных кислот едким натром позволяет управлять коллоидно-химическими и проклеивающими свойствами ПМСКТК. После полной нейтрализации таких модифицированных смоляных кислот едким натром нами впервые получены нейтральные ПМСКТК в виде укрепленных клеев марок ТМВС-2 и ТМАС-3, гидродисперсии которых используются для проклейки волокнистой суспензии в кислой среде (рН 4,8–5,5). Если провести только частичную (30–40%) нейтрализацию модифицированных смоляных кислот, то после стабилизации частиц дисперсной фазы казеинатом аммония можно получить высокосмоляные ПМСКТК в виде укрепленных клеев марок ТМВС-2Н и ТМАС-3Н, гидродисперсии которых можно применять для проклейки волокнистой суспензии в нейтральной среде (рН 6,5–7,2). Для осуществления процесса проклейки волокнистой суспензии в режиме гетероадагуляции целесообразно

применять такие БСВХВ, как «электролит – слабоосновной катионный полиэлектролит Водамин-115», «катионный полиакриламид – анионные микрочастицы бентонита», «анионный полиакриламид – сильнокатионный электролит на основе многовалентной соли алюминия».

Промышленные испытания, проведенные на бумажных и картонных предприятиях Республики Беларусь и Украины, подтвердили результаты проведенных исследований и показали высокую эффективность применения новых продуктов модификации смоляных кислот канифоли в технологии бумаги и картона в режиме гетероадагуляции, что позволило не только заменить импортную клеевую эмульсию Sacocell-309 и сэкономить 20–40% традиционных проклеивающих материалов на канифольной основе, но и уменьшить расход электролита в 1,5–2,0 раза.

ИСКУССТВЕННЫЙ ГРАФИТ ИЗ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА И ПРОДУКТЫ ЕГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ

Д.И. Чернобровкина¹, О.В. Попова², Л.Н. Ольшанская³, С.С. Попова³

1 - Таганрогский технологический институт Южного Федерального университета, г. Таганрог, Россия

2 - Железноводский филиал Южного Федерального университета, г. Железноводск, Россия

3 - Технологический институт Саратовского государственного технического университета, г. Энгельс, Россия

ovp2808@rambler.ru

Мелкодисперсный искусственный графит (ИГЛ) получен из гидролизного лигнина (ГЛ) термоллизом с последующей графитацией. На основании результатов исследования влияния термоллиза и графитации на гранулометрический состав порошков гидролизного лигнина и углеродного материала разработана рациональная технология получения ИГЛ, исключая операции помола ГЛ. Определены новые области применения материала, полученного из ГЛ.

В настоящее время все более широкие области применения находят соединения внедрения графита, поэтому естественным продолжением исследований искусственного графита, полученного из лигнина, стало выяснение пригодности его использования как матрицы при синтезе различных соединений внедрения графита. Исследована возможность использования ИГЛ в качестве компонента электродов химических источников тока в сравнении его с другими графитовыми материалами, которыми являлись графит тигельный ГТ, графит тигельный особой чистоты ГТ_{Осч}, специальный малозольный графит (ГСМ-1); искусственный графит из нефтяного кокса и пека (ИГ); терморасширенный графит, полученный из ГТ_{Осч} (ТРГ).

Электрохимическим интеркалированием получены соединения внедрения ИГЛ: бисульфат графита (БГЛ) и интеркалят лития в матрице ИГЛ. Показано, что полученный БГЛ обладает хорошей способностью к терморасширению (вспениванию), из него получен терморасширенный графит высокого качества (ТРГЛ) с плотностью 2-4 г/дм³.

Установлено, что ИГЛ как матрица для интеркалирования лития превосходит другие графитовые материалы и может быть использован для получения графитового электрода с высокой удельной емкостью (720 Вт·ч/кг) для литий-ионного аккумулятора. Разработаны и исследованы серные электроды с матрицами ИГЛ и ТРГЛ. Серные электроды с матрицей ТРГЛ обладают лучшими зарядно-разрядными характеристиками и по удельной емкости значительно превосходят электроды с матрицей ТРГ, полученного из графита ГТ_{Осч} (482 и 270 мКл/см² соответственно).

ДИЗАЙН И АНАЛИЗ ЛЕКАРСТВЕННЫХ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ЛПК

БИОТЕХНОЛОГИЯ МАННОЗОСОДЕРЖАЩИХ ГИДРОЛИЗАТОВ ИЗ ОТХОДОВ ДРЕВЕСНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Е.П. Анохина, О.С. Корнеева, И.В. Черемушкина, А.С. Глущенко
ГОУ ВПО "Воронежская государственная технологическая академия" г. Воронеж, Россия
katya_anoh@mail.ru

Важную роль в функционировании иммунной системы человека играет микрофлора кишечника. Одним из путей поддержания нормофлоры является использование пребиотиков. Вещества, обладающие пребиотической активностью, будучи неферментируемыми углеводами, в неизменном виде легко достигают толстой кишки, где способствуют восстановлению нормофлоры микробного пула.

Наиболее распространенные бифидогенные факторы – моно- и олигосахариды, которые являются источником энергии для микроорганизмов. К таким веществам можно отнести манноолигосахариды и продукт их гидролиза – моносахарид маннозу.

В чистом виде манноза практически не встречается в пищевых продуктах. Одним из способов получения моносахарида и маннозосодержащих гидролизатов является ферментативная деструкция трудногидролизуемых маннанов клеточных стенок растений. Хвойные породы деревьев могут быть перспективным источником получения маннанов, так как их содержание в древесине составляет примерно 12 %, при этом отходы лесопромышленного комплекса являются широко доступными.

На кафедре микробиологии и биохимии Воронежской государственной технологической академии ведутся работы по разработке биологических методов получения минорных сахаров (в частности маннозы) и изучению их функциональных свойств. В ходе выполнения работ по ФЦП разработан способ получения маннанов из растительного сырья (заявка на изобретение № 2008149923 от 18.12.2008), позволяющий получать галактоглоукоманнаны и глюкоманнаны с высоким процентом выхода, снизить затраты энергии за счет проведения реакций при низких температурах, упростить технологический процесс. Для гидролиза маннанов использовали высокоактивный рекомбинантный ферментный препарат β -манназы, позволяющий достичь степень гидролиза маннанов 92 – 94 %. По результатам исследований разработан лабораторный регламент на получение маннозосодержащих гидролизатов.

В ходе проведенных исследований установлено, что включение маннозы или маннозосодержащих гидролизатов в диету опытных животных с экспериментальным дисбиозом способствовало восстановлению состава и численности индигенной микрофлоры.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ФАРМАКОНОВ РАЗЛИЧНЫМИ САПОНИНАМИ СЕМЕЙСТВА АРАЛИЕВЫХ

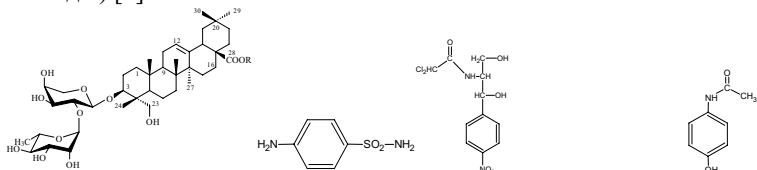
С.Н. Борисенко¹, Е.В. Ветрова¹, А.В. Лекарь¹, С.Н. Сушкова¹, Л.А. Яковишин²,
Н.И. Борисенко¹

1 - Научно-исследовательский институт физической и органической химии ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия

2 - Севастопольский национальный технический университет, Севастополь, Украина
vetrova@ipoc.rsu.ru

Работа посвящена изучению, в качестве перспективных комплексообразователей, одних из самых распространенных тритерпеновых гликозидов растений семейства аралиевых

(Araliaceae Juss.) – это тритерпеновые гликозиды α -хедерин (гликозид 1) и хедеракозид С (гликозид 2).[1]



Стрептоцид Левомецетин Парацетамол

1: R=H; 2: R= \leftarrow β GlcP-(6 \leftarrow 1)- β GlcP-(4 \leftarrow 1)- α Rhap

С использованием масс-спектрометрии с ионизацией электроспреем исследована эффективность формирования комплексов моно- и дигликозилированных сапонинов с лекарственными соединениями: стрептоцидом, левомецетином, парацетамолом.

По масс-спектрометрическим данным наиболее эффективное формирование комплексов (регистрируемое масс-спектрометрией) происходит между стрептоцидом и хедеракозидом С (2). В смеси гликозида 2 и стрептоцида в масс спектре отрицательных ионов обнаружены пики двузарядных ионов с m/z 1325.01 и 1423.03, идентифицированные как комплексы димеров сапонины, включающими одну и две молекулы фармакона $[2M^{Sp2}+M^{Str}+K-3H]^{-2}$ и $[2M^{Sp2}+2M^{Str}+K+H_2O-3H]^{-2}$ с интенсивностями 18,29% и 9,85% соответственно. В ряду представленных соединений формирование комплекса с гликозидом 1 наиболее эффективно происходит в присутствии левомецетина. В масс-спектре отрицательных ионов зафиксирован пик m/z 1071.66 с интенсивностью 7.42%, который принадлежит депротонированному комплексу гликозида 2 и левомецетина $[M^{Sp2}+M^{Lev}-H]^{-1}$. Наиболее слабое взаимодействие с представленными тритерпеновыми гликозидами демонстрировал парацетамол. Как в случае гликозида 1, так и в случае гликозида 2 в режиме отрицательных ионов зафиксированы слабоинтенсивные пики депротонированных комплексов с парацетамолом m/z 900,48 (0,34%) $[M^{Sp1}+M^{Parc}-H]^{-1}$ и m/z 1370.59 (0,58%) $[M^{Sp2}+M^{Parc}-H]^{-1}$ соответственно.

Таким образом, результаты масс-спектрометрических исследований комплексов «хозяин - гость» между моно- и дигликозилированными сапонины и фармацевтическими препаратами демонстрируют перспективность использования тритерпеновых гликозидов растений семейства аралиевых в молекулярном капсулировании лекарственных веществ.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда CRDF (США) и Министерства Образования и науки РФ по Российско-американской программе «Фундаментальные исследования и высшее образование, программы «Развитие научного потенциала высшей школы» Рособразования РФ (проекты РНП 2.2.2.2.3915, ВРЗС04, ВР4М04, ВГ0104).

Литература

Л.А. Яковшин, Н.И. Борисенко, М.И. Руднев, Е.В. Ветрова, В.И. Гришковец. // Химия природных соединений. 2010. (в печати)

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ КОМПЛЕКСОВ ТРИТЕРПЕНОВЫХ ГЛИКОЗИДОВ (ХЕДЕРОГЕНИНОВ) С АМИНОКИСЛОТАМИ

С.Н. Борисенко¹, А.В. Лекарь¹, Е.В. Ветрова¹, Л.А. Яковшин², Н.И. Борисенко¹

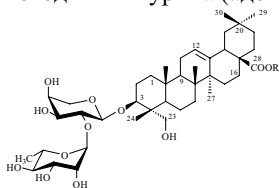
1 - Научно-исследовательский институт физической и органической химии ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия

2 - Севастопольский национальный технический университет, Севастополь, Украина

vetrova@ipoc.rsu.ru

Как известно, молекулы тритерпеновых гликозидов растений семейства аралиевых (Araliaceae Juss.) –гликозида α -хедерин (гликозид 1) и хедеракозида С (гликозид 2) обладают полярными функциональными группами, что обуславливает способность их к ассоциации и связыванию широкого ряда соединений.[1] Нами исследовано

взаимодействие гликозидов 1 и 2 с неполярными аминокислотами (триптофаном, фенилаланином), полярными аминокислотами (тирозином, гистидином), а также аминокислотными производными пурина (аденином и гуанином).



1:R=H;

2:R=←βGlcP-(6←1)-βGlcP-(4←1)-αRhap

Среди исследованных аминокислот наблюдали автоассоциацию тирозина и фенилаланина с максимальным коэффициентом ассоциации 4. В присутствии сапонинов автоассоциация аминокислот не наблюдалась.

В ряду исследованных аминокислот формирование комплексов с гликозидом 2 достаточно слабое (интенсивность пиков, соответствующих комплексов не превышала 2%) за исключением полярного гистидина, где интенсивность пика в спектре отрицательных ионов достигла 28,2%. Во всех исследованных случаях для комплексов с гликозидом 2 зафиксирован коэффициент ассоциации (хозяин:гость) 1:1.

Более разнообразное взаимодействие наблюдали для аминокислот и гликозида 1. Так в спектре отрицательных ионов обнаружены пики однозарядных комплексов гликозид 2 с тирозином в соотношении «хозяин-гость» 1:1 (18,96 %), 2:1 (0,83 %), 3:1 (0,03%). Неполярные аминокислоты триптофан и фенилаланин образовали одно и двузарядные анионы в соотношении «хозяин-гость» 1:1 и 4:2 с интенсивностями 9 % и 0,3% соответственно. Полученные закономерности указывают на то, что формирование комплексов аминокислот с гликозидом 1 осуществляется через ароматическую часть молекулы и эффективность взаимодействия определяется наличием заместителей.

Полученные результаты показывают, что тритерпеновые гликозиды формируют комплексы не только с лекарственными веществами, как было показано нами ранее, но и с аминокислотами, входящими в состав белков, а также с нуклеиновыми основаниями, входящими в состав нуклеиновых кислот (ДНК, РНК и др.), а, следовательно, могут влиять на активность биомолекул.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда CRDF (США) и Министерства Образования и науки РФ по Российско-американской программе «Фундаментальные исследования и высшее образование, программы «Развитие научного потенциала высшей школы» Рособразования РФ (проекты РНП 2.2.2.2.3915, ВРЗС04, ВР4М04, ВГ0104).

Литература

1. Л.А. Яковишин, Н.И. Борисенко, М.И. Руднев, Е.В. Ветрова, В.И. Гришковец. // Химия природных соединений. 2010.(в печати)

ЭКСТРАКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА ЛИСТЬЕВ БЕРЕЗЫ ПОВИСЛОЙ *BETULA PENDULA* ROTH

Д.Н. Ведерников, В.И. Роцин

Санкт-Петербургская лесотехническая академия им. С.М. Кирова
Dimitriy-4@yandex.ru

Экстракт (ДЭЭ) (8,1%) листьев березы повислой, собранных через три недели после распускания, был получен экстракцией диэтиловым эфиром для изучения состава и биологической активности соединений. Известно, что молодые листья березы используются в качестве сырья для гомеопатической медицины. Из экстракта были

выделены вещества растворимые в петролейном эфире (ПЭЭ) (6,6% от листьев). Из упаренного экстракта выпал осадок (11% от ПЭЭ). Вещества растворимые в ПЭ были разделены на «нейтральные» вещества (НВ) (80% от ПЭЭ) и «свободные» кислоты (9% от ПЭЭ). Остаток ДЭЭ (1,5% от листьев) был разделен на «нейтральные» вещества (26% от остатка ДЭЭ), «слабые» (59% от остатка ДЭЭ) и «сильные» (15% от остатка ДЭЭ) кислоты.

Осадок ПЭЭ представлял собой смесь флавоноидов и моноглицеридов. Среди кислот ПЭЭ и «слабых» кислот ДЭЭ преобладают линоленовая, линолевая и пальмитиновая кислоты. В состав «сильных» кислот ДЭЭ входят пара-гидрокси-бензойная, кумаровая, нонандиоиковая, ванилиновая, салициловая, декандиоиковая кислоты и феофорбид а. В составе НВ идентифицировали: алканы (C₂₃H₄₈, C₂₅H₅₂, C₂₇H₅₆, сесквитерпены, сложные эфиры алифатических спиртов и насыщенных жирных кислот, флавоноиды, сесквитерпеновые спирты: кариофилленолы, производные гумулена, ацетаты сесквитерпеновых спиртов, кумараты сесквитерпеновых спиртов, β-ситостерин, цитростадиенол, сложный эфир 24-метиленциклоартанола. Больше половины экстракта состоит из моно-, ди- и триглицеридов. Кислотная составляющая которых, представлена в основном линоленовой, линолевой и пальмитиновой кислотами. В экстракте также присутствуют соединения, отсутствующие в почках перед распусканием: алифатические альдегиды: тетра-, гекса- и октакозаноли, жирные спирты: C₂₂H₄₅ОН, C₂₄H₄₉ОН, C₂₆H₅₃ОН; C₂₈H₅₇ОН, фитол, сложные эфиры бетулапrenoлов, каротины, токоферол. В составе НВ, извлеченных диэтиловым эфиром, входит хлорофилл «а». В экстракте листьев наблюдается повышенное, по сравнению с почками, содержание кариофиллендиолов. В листьях впервые обнаружили диацетоксикариофиллены:

(1R,5R,6R,9S)-5,6-диацетокси-11,11-диметил-4,8 –диметиленбицикло[7.2.0]ундекан и (1R,5R,6R,9S)-5,6-дигидрокси-11,11-диметил- 8 –метиленбицикло[7.2.0]ундец-3-ен. Соединения идентифицировали с использованием ЯМР¹H, ¹³C, ИК, УФ спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии.

ЭКСТРАКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА КОРКИ ВЕТОК БЕРЕЗЫ ПОВИСЛОЙ *BETULA PENDULA* ROTH

Д.Н. Ведерников, А.Р. Хоромская, В.И. Рошин
Санкт-Петербургская лесотехническая академия им. С.М. Кирова
Dimitriy-4@yandex.ru

Тонкие ветки березы – компоненты древесной зелени, разделили на древесину (70,6%), луб (16,2%) и корку(13,2%), Корку проэкстрагировали последовательно петролейным эфиром (ПЭ) и диэтиловым эфиром (ДЭ). ПЭ экстракт разделили на нейтральные вещества (НВ) и «свободные» кислоты. ДЭ экстракт разделили на нейтральные вещества (НВ), «сильные» и «слабые» кислоты. ПЭЭ корки (2,70% от корки) содержал 1,96% НВ и 0,74% «свободных» кислот. В составе НВ идентифицировали углеводороды: алканы C₂₃H₄₈, C₂₅H₅₂, C₂₇H₅₆, сквален; сесквитерпены: сангален, бергамотены; альдегиды и кетоны: биркеналь, тетра-, гекса-, октакозаноли, бетулиновый альдегид, бетулоновый альдегид, лупенон; производные кариофиллена: 6-ацетокси-β-кариофиллен, 14-ацетокси-β-кариофиллен, оксид кариофиллена, оксид 14-гидрокси кариофиллена, 5β,6α-дигидроксиариофилла-3, 8(15)-диен; спирты: фитол, токоферол, 4-(4-гидроксифенил)-2-бутанол, докозанол, тетракозанол; тритерпеновые спирты: β-амирин, лупеол, β-ситостерин, 3β-стигмастан-3-ол, 3-оксо-олеан-28-ол, 3-оксо-лупан-28-ол, лупан-3β,20-диол, олеан-3β,28-диол, бетулин; сесквитерпеновый триол - 5β,6α,8β-тригидроксиариофан; флавоноиды: 4',7-диметокси-5-гидрокси-флаванон, 4',7-диметокси-5-гидрокси-флаван. В составе кислот идентифицировали: дикарбоновые кислоты: гексан-, гептан-, октан-, нонан-, эйкозан, генийкозан-, докозандиоиковые

кислоты; фенолокислоты: кумаровую, феруловую, 2, 4-дигидрокси-3,5,6 триметил бензойную, 2,4-дигидрокси-3,6 диметил бензойную (атрариковую) кислоты; тритерпеновые кислоты: ацетаты олеаноловой и бетулиновой кислот, олеаноновую, бетулоновую, бетулиновую, олеаноловую, урсоловую кислоты; жирные кислоты: пальмитиновую, эйкозановую, докозановую, линолевую, линоленовую. Содержание линолевой и линоленовой кислот по 13 и 14% каждой от массы «свободных» кислот. ДЭЭ корки (2,88% от корки) содержат НВ (0,89 %), «слабые» кислоты (1,88% от корки) и «сильные» кислоты (0,11% от корки). НВ ДЭЭ корки содержали β -ситостерин, лупеол, 3-оксо-олеан-28-ол, 3-оксо-лупан-28-ол, лупан-3 β ,20-диол, олеан-3 β ,28-диол, бетулин. В состав «сильных» кислот входили октандиоиквая и нонандиоиквая кислоты. В составе «слабых» кислот идентифицировали ацетат олеаноловой кислоты, кумаровую, пальмитиновую, линолевую, олеиновую, олеаноловую, бетулиновую кислоты. ПЭЭ и ДЭЭ содержали хлорофилл, а ПЭЭ также и каротины, которые, возможно, являются компонентами феллодермы, находящейся под коркой и попадающую в корку при разделении тонких веток на луб и корку. Соединения идентифицировали с использованием методов ЯМР¹H, ¹³C, ИК, УФ – спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии.

ПОЛУЧЕНИЕ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ СТЕРОИДОВ ИЗ ФИТОСТЕРИНА И ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

М.В. Доновна, С.М. Хомутов, Д.В. Довбня, Г.В. Суходольская, В.М. Николаева
Институт биохимии и физиологии микроорганизмов РАН, г.Пуццоно, Россия
donova-marina@rambler.ru

Лекарственные препараты на основе стероидных соединений широко применяются в различных областях медицины. Номенклатура эффективных стероидных лекарств включает свыше 300 наименований и постоянно расширяется. При этом ряд препаратов, применяемых по жизненно важным показаниям, не имеет нестероидных аналогов. Общая схема производства стероидных фармацевтических субстанций из стероидов предусматривает как основной этап биотехнологическое получение первичных стероидов - С-17-кетостероидов (андростендиона – АД и его 1-дегидро- и 9-гидроксипроизводных), из которых далее химическим или химико-микробиологическим путем синтезируют широкую номенклатуру стероидных фармацевтических субстанций разных классов. Мировые потребности в этих интермедиатах исчисляются тысячами тонн. Основными сырьевыми источниками получения фармацевтических стероидов являются диосгенин, получаемый из корней диаскорей – растения, культивируемого в странах с тропическим климатом, а также стеринны растительного (фитостерин) и животного (холестерин) происхождения. Привлекательным стеринсодержащим сырьем являются талловые продукты (талловое масло, талловый пек, концентрат неомыляемых веществ). Использование стеринобогащенных фракций открывает перспективы создания экономически- и экологически привлекательных биотехнологий получения первичных стероидов – основы синтеза широкого ряда фармацевтических субстанций. Нами разработаны эффективные конкурентоспособные биотехнологии получения ключевых интермедиатов синтеза фармацевтических стероидов, в том числе – биотехнологии получения С-17-кетостероидов из фитостерина. В докладе обсуждаются возможности и перспективы создания в России производства стероидных препаратов на основе использования стеринсодержащих отходов переработки растительного сырья различного происхождения.

ВОДОРАСТВОРИМАЯ ФОРМА ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА И СПОСОБ ЕЕ ПОЛУЧЕНИЯ

Г.З. Казиев, А.М. Коротеев, М.П. Коротеев, Э.Е. Нифантьев, Т.С. Кухарева
Московский педагогический государственный университет
gkaziev@mail.ru

Главный флавоноид лиственницы — 2,3-дигидрокверцетин (ДГК, таксифолин) обладает ярко выраженной Р—витаминозной активностью, проявляет антиоксидантное и антирадикальное действие, является капилляропротектором, а также обладает другими видами биологического действия. Ограниченное медицинское применение ДГК связано с незначительной растворимостью данного флавоноида в воде, что является препятствием для приготовления его инъекционной формы. Отсутствие хорошей растворимости свободного ДГК в воде и физиологическом растворе препятствует его усвоению организмом и при пероральном приеме.

В связи со сказанным, мы разработали способ получения неизвестных ранее комплексов дигидрокверцетина, в результате чего были синтезированы комплексы включения ДГК в α - и β -циклодекстрины (ЦД). Эти соединения включения обладают повышенной водорастворимостью, пролонгированным действием в организме и устойчивостью при транспортировке в кровяном русле. Было показано, что растворимость в воде выделенного супрамолекулярного соединения состава ДГК : β -циклодекстрин 1 : 1 по сравнению со свободным ДГК (0, 3 г /л) и свободным β -циклодекстрином (18, 5 г /л) заметно увеличивается и составляет (53, 2 г /л). Следовательно, использование комплекса включения ДГК с β -циклодекстрином более перспективно в медикаментозном аспекте, чем чистого ДГК.

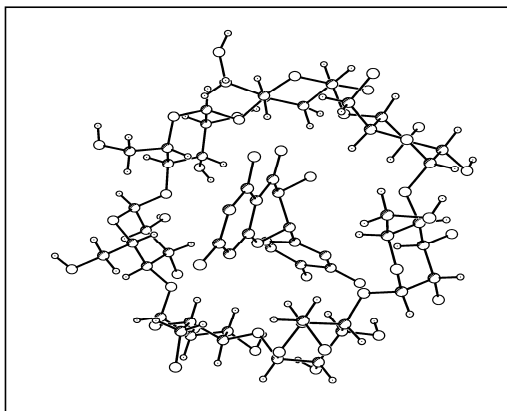


Рис.1. Структура молекулы ДГК в β -циклодекстрине

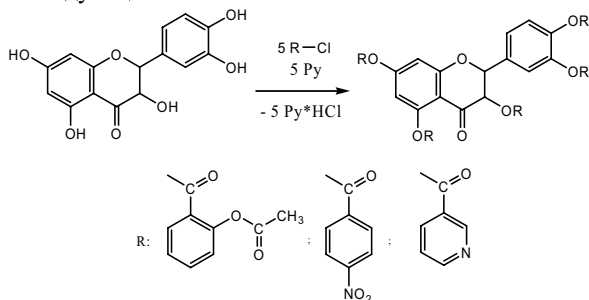
Строение инкапсулированного ДГК с β -циклодекстрином было подтверждено методом РСА. (Рис. 1). Таким образом, найден способ получения неизвестных ранее комплексов включения флавоноида дигидрокверцетина с α - и β -циклодекстринами.

ПЕРАЦИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА, ОБЛАДАЮЩИЕ ПРОТИВОВОСПАЛИТЕЛЬНОЙ АКТИВНОСТЬЮ И СПОСОБЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

Г.З. Казиев, Т.С. Кухарева, А.М. Коротеев, М.П. Коротеев, Э.Е. Нифантьев
Московский педагогический государственный университет
gkaziev@mail.ru

В настоящее время в медицинской практике применяется большое количество антиоксидантных препаратов, обладающих противовоспалительным действием. При этом особый интерес представляют средства, полученные на основе многоатомных фенолов. Нами разработан способ получения неизвестных ранее полностью ацилированных производных дигидрокверцетина, обладающих антиоксидантной и противовоспалительной активностью.

Синтез протекает по следующей схеме:



Таким образом, был осуществлен синтез 3,3,4,5,7-пента-0-ацетилсалицилата-2,3-дигидрокверцетина (I) и 3,3,4,5,7-пента-0-п-нитробензоата-2,3-дигидрокверцетина (II) и 3,3,4,5,7-пента-0-никотината-2,3-дигидрокверцетина (III). Полученные соединения были исследованы на противовоспалительную активность.

В качестве модели для исследования противовоспалительных свойств соединений (I–III) мы взяли модель ожогового поражения так как она обладает наибольшей выраженностью окислительного стресса и воспалительной реакции у животных.

Исследуемые препараты вводили в виде аппликаций на ожоговую поверхность кожи лабораторных мышей в определенной концентрации. После проведения лечения у животных определялись показатели интенсивности процессов перекисного окисления липидов и исследовались концентрации первичных и третичных продуктов ПОЛ – диеновых конъюгат (ДК) и малонового диальдегида (МДА) в исследуемых тканях (печень и почки) по сравнению с контролем.

Показано что, применение данных препаратов достоверно снижает проявления окислительного стресса, процессы перекисного окисления липидов и, следовательно, проявляют свое противовоспалительное действие в качестве наружного средства.

ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ПОЛИМЕРЫ, ОБЛАДАЮЩИЕ ПРОТИВОТУБЕРКУЛЕЗНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Д.И. Кияев, Г.Ю. Акмалова, Г.Р. Рахманбердиев
Ташкентский химико-технологический институт
gappar38@bk.ru

Туберкулез, являясь одной из основных причин инвалидизации и преждевременной смертности больных данным заболеванием, наносит существенный вред здоровью

населения и соответственно, экономике государство в целом, что определяет насущную необходимость новых путей их лечения [1].

Одним из таких путей является синтез полимерных материалов, обладающих противотуберкулезной активностью на основе природного полимера – целлюлозы и ее водорастворимых производных и низкомолекулярного вещества – гидразида изоникотиновой кислоты (тубазида) с целью пролонгации ее действия.

Анализ литературы по физиологически активным полимерам (ФАП) приводит к выводу, что накопленная в этой области информация позволяет уже на данном этапе удовлетворить многие практические запросы различных областей медицины. В этом случае целесообразно использовать для синтеза ФАП полимеры и лекарственные вещества, в достаточной мере проверенные практикой.

В настоящее время интерес исследователей работающих с полимерами медицинского назначения вызывает целлюлоза и особенно ее гидрофильные водорастворимые производные, в частности, простые и сложные эфиры. Высокая растворимость в воде, простота получения и физиологическая индифферентность эфиров целлюлозы обеспечивает их относительную безвредность.

К таким эфирам целлюлозы относится водорастворимая ацетилцеллюлоза (ВРАЦ), синтезированная в работе [2], так как она имеет существенные положительные качества, отличающие ее от других водорастворимых эфиров целлюлозы. Наличие гидрофильно – гидрофобных функции, обусловленные гидроксильными и ацетильными группами, придает ей проницаемость через липидные мембраны клеток организма. Она устойчива при рН плазмы крови кроме того, как было установлено в работе Ахундовой Н.И. [3], в организме под действием КОА (Коэнзимы) фермента происходят процессы ацетилирования и гидролиза. В этом отношении водорастворимая ацетилцеллюлоза является единственным и подходящим объектом, где можно использовать эти процессы в нужном направлении с целью регулирования сроков пребывания или рассасывания продуктов из нее (волокон, пленки) в организме.

Все эти преимущества ВРАЦ позволили сделать вывод о целесообразности использовать ее для получения ФАП.

С целью расширения ассортимента противотуберкулезных препаратов такие препараты впервые были получены на основе ВРАЦ и тубазида. Для присоединения тубазида к ВРАЦ химической связью в структуру ВРАЦ были введены альдегидные группы путем окисления ее йодной кислотой.

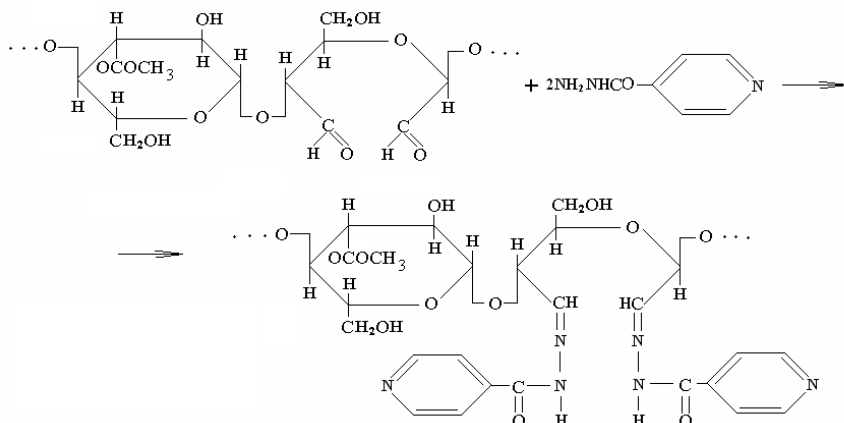
Меняя время воздействия йодной кислоты на ВРАЦ, регулировали в ней содержания альдегидных групп.

Для подтверждения образования альдегидной группы во ВРАЦ после окисления йодной кислотой была снята ИК – спектры контрольных и окисленных образцов. Так как полосы поглощения альдегидных групп совпадает с полосами ацетильных групп, то для доказательства образования альдегидных групп были сняты ИК – спектры омыленных образцов ВРАЦ. Омыление окисленной ВРАЦ проводили в мягких условиях 0,5 N раствором метилата натрия в безводном метаноле, обеспечивающих полное отщепление ацетильных групп. Было установлено, что в окисленной ВРАЦ в области 1740 см^{-1} появляется полоса поглощения, относящаяся к альдегидной группе и интенсивность которой была тем выше, чем более глубокому окислению был подвержен образец ВРАЦ. Образец ВРАЦ с содержанием альдегидных групп обрабатывали водным раствором тубазида, осаждали в ацетоне и сушили.

Реакцию проводили при температуре 293-295 К, в нейтральной среде, при модуле ванны 1:50.

Продукт очищали двукратным переосаждением в ацетоне.

Реакцию окисленной ВРАЦ с тубазидом можно изобразить следующим образом:



Изменение содержания тубазидов в ВРАЦ в зависимости от количества альдегидных групп приведено в табл. 1.

Таблица 1.

Состав продуктов взаимодействия окисленной ВРАЦ с тубазидом.

Время окисления, мин.	Кол-во альд. групп на 100АГЗ.	Кол-во св. уксусной кислоты	Содержание азота, %	Содержание тубазидов, %	Растворимость в растворе Рингера.
30	14,2	18,0	1,1	3,2	Р
60	18,2	17,1	2,7	6,1	Р
120	35,9	17,8	3,1	8,4	Р
180	43,2	15,6	3,8	10,1	Н

Как видно из данных таблицы, с увеличением времени окисления увеличивается количество альдегидных групп и соответственно, количество присоединившегося тубазидов. Однако, увеличение содержания альдегидных групп свыше определенного предела (более 40 на 100 АГЗ) нецелесообразно, так как полученные на основе таких препаратов тубазидосодержащие продукты теряли растворимость в воде и в растворе Рингера. Это, по-видимому, обусловлено снижением количества связанной уксусной кислоты (до 15%) и образованием полуацетальных связей внутри одной молекулы и между соседними макромолекулами.

Следует отметить, также, что во взаимодействие с тубазидом вступает не более 50% альдегидных групп. Это обстоятельство объясняется тем, что часть альдегидных групп у второго и третьего углеродного атомов находятся в полуацетальной связи с первичной гидроксильной группой элементарного звена целлюлозы.

В ИК – спектре окисленной ВРАЦ, обработанной тубазидом, с увеличением времени окисления наблюдается соответственно увеличение полос поглощения 1680, 1600, 1560, 1500, 850, 760 см^{-1} , что свидетельствует о химическом взаимодействии окисленной ВРАЦ с тубазидом с образованием $\text{C}=\text{N}$ – связи (1680 см^{-1}).

Полученные материалы были исследованы в Республиканском специализированном научно-исследовательском медицинском центре фтизиатрии и пульмонологии, где показали высокую противотуберкулезную активность.

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ДОБАВКИ К ПИЩЕ С ПРОТЕКТОРНЫМИ И ДЕТОКСИКОЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ СТАНДАРТИЗОВАННЫХ ЭКСТРАКТОВ РАСТЕНИЙ

С.Г. Ключков¹, И.М. Бравова¹, О.В. Новикова¹, В.Е. Бомштейн², А.Н. Золотников²

1 - Учреждение Российской академии наук Институт физиологически активных веществ РАН, Черноголовка, Россия

2 - ООО НПЦ «Грин Фит»

klochkov@ipac.ac.ru

Целью настоящего проекта является разработка методологии получения нового поколения оригинальных биологически активных пищевых добавок, обладающих широким спектром терапевтического действия на основе стандартизованных очищенных концентратов экстрактов растений России, в частности растений, содержащих высокий уровень биофлавоноидов, антоцианидинов и терпеноидов, обладающих комплексными защитными свойствами.

Для получения эффективных экстрактов для разработки новых биологически активных добавок нами разработан и успешно применен метод экстракции, основанный на пульсационных технологиях с последующей хроматографической очисткой в пульсационной колонне. Под воздействием пульсации экстракционная масса приходит в возвратно-поступательное движение, что обеспечивает равномерное распределение гетерогенных компонентов в объеме экстрагента и интенсивное проведение массообменных процессов. Благодаря этому происходит выравнивание концентраций компонентов во всем объеме экстрагента. Твердая фаза (сырье) непрерывно колеблется в экстрагенте, что приводит к увеличению эффективности экстракционных процессов. В результате проведения пульсационной экстракции получается не только больший выход экстрагируемого вещества, но и большая сохранность компонентов экстракта, за счет снижения времени и температуры экстракции.

В ИФАВ РАН на протяжении длительного периода времени проводятся работы по исследованию химического состава российских растений и изучению биологического действия их компонентов. При исследовании экстрактов, полученных пульсационной технологией, оказалось, что содержание экстрактивных веществ в них значительно выше, чем при других способах экстракции. Соответственно, гораздо выше и биологическая активность экстрактов, получаемых таким способом. Углубленные исследования биологической активности экстрактов, получаемых с помощью уникальной пульсационной технологии, исследования химического состава этих экстрактов, позволило разработать и внедрить целый ряд биологически активных пищевых добавок к пище с прогнозируемым и стабильным протекторным и детоксикоционным действием.

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ СТАНДАРТИЗАЦИИ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ СУЛЬФАТИРОВАННОГО АРАБИНОГАЛАКТАНА

Я.А. Костыро¹, Е.Н. Гуменникова², Т.В. Ганенко¹

1 - Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, Россия

2 - Управление Росздравнадзора по Иркутской области, Иркутск, Россия

vykos@bk.ru

Актуальной проблемой современной практической медицины является поиск новых эффективных лекарственных средств, обладающих противомикробным, противовоспалительным и ранозаживляющим действием. В Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН разработаны оригинальные субстанции биологически активных наноструктурированных серебросодержащих систем на основе сульфатированного арабиногалактана.

В опытах *in vitro* показана высокая антимикробная активность полученных соединений по отношению, как грамположительным коккам, так и грамотрицательной микрофлоре. С целью изучения противовоспалительного и ранозаживляющего действия *in vivo* оригинальных наноструктурированных серебросодержащих систем на основе сульфатированного арабиногалактана разработаны составы мягких лекарственных форм в виде гелей, стандартизацию которых проводили в соответствии с требованиями ГФ XI и ОСТ 91500.05.001-00 «Стандарты качества лекарственных средств. Основные положения» по следующим показателям: описание, подлинность, рН водного извлечения, микробиологическая чистота и количественное определение действующего вещества.

При разработке методик качественного анализа лекарственных форм исходили из полисахаридной природы действующих веществ (реакция со спиртом этиловым ректификованным - белый аморфный осадок) и наличия в их составе функциональных групп: органически связанной сульфатной группировки (метахроматическая реакция с толуидиновым голубым - изменение окраски раствора красителя с синей на сиреневую) и ионов серебра (реакция с кислотой хлористоводородной разведенной - белый творожистый осадок). Для количественного определения серебросодержащих систем на основе сульфатированного арабиногалактана в разработанных лекарственных формах был применен модифицированный метод осадительного титрования - роданометрия.

На основании полученных результатов установлены нормы качества мягких лекарственных форм новых серебросодержащих систем с антимикробным и ранозаживляющим действием на основе сульфатированного арабиногалактана, которые легли в основу проектов нормативной документации.

ИССЛЕДОВАНИЕ АЦИЛИРОВАНИЯ ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА

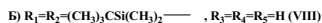
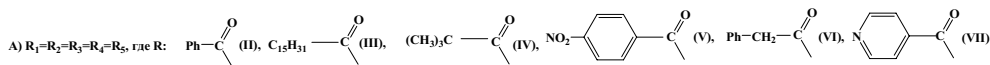
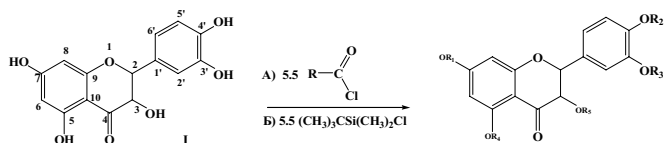
М.С. Крымчак, Т.С. Кухарева, М.П. Коротеев, А.М. Коротеев, Е.С. Ганушевич,
Э.Е. Нифантьев

*Московский педагогический государственный университет, г.Москва, Россия
chemdept@mail.ru*

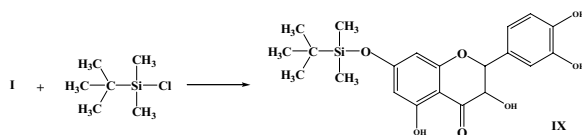
Работами последних лет показано, что хорошо известные полигидроксильные соединения после их глубокого ацилирования могут превращаться в эффективные лекарственные средства. Таким образом, можно предположить, что производные некоторых природных полиолов после введения в их молекулы ацильных групп могут рассматриваться как потенциальные биоактивные структуры нано-типа.

Учитывая сказанное выше, мы поставили своей целью исследовать процессы ацилирования флавоноида дигидрокверцетина (I), являющегося доступным лесохимическим продуктом.

В качестве ацилирующих агентов были использованы хлорангидриды карбоновых кислот различного строения, а также кремниевой кислоты. Пентаацилирование хлорангидридами карбоновых кислот протекает достаточно легко в мягких условиях с хорошими выходами целевых продуктов (60 – 70%). Интересен тот факт, что при попытке полиацилирования дигидрокверцетина третбутилдиметилхлорсиланом удалось получить только дизамещенное соединение (выход 55%). Большая степень замещения невозможна вследствие стерических затруднений.



Избирательное ацилирование по OH-группе в положение 7 хлорангидридами карбоновых кислот приводит к образованию смеси соответствующих изомеров. Однако, при силилировании хлорангидридом разветвленного строения удалось получить 7-О-третбутилдиметилсилил-2,3-дигидрокверцетин (выход 58%).



СПОСОБЫ РЕОРГАНИЗАЦИИ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ ПРИРОДНЫХ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

О.Ю. Кузнецова, А.И. Носов, М.А. Сысоева

Казанский государственный технологический университет, Казань, Россия
kuznetsovaolga@mail.ru

В последнее время актуальным является разработка новых лекарственных препаратов на основе природных объектов, обладающих разными биологическими и терапевтическими свойствами. Эта задача часто достигается за счет введения в экстрагент вспомогательных компонентов, которые способствуют увеличению выхода основных действующих веществ. Подобные компоненты разрешены и часто используются в фармации в очень низких концентрациях (10^{-10} ÷5%).

Природным источником получения биологически активных веществ в данной работе является березовый гриб чага (*Inonotus obliquus* (Pers.) Pil.).

Объектом исследования являются меланины чаги, которые являются дисперсной фазой коллоидных систем извлечений из чаги. Реорганизация дисперсной фазы коллоидных систем извлечений чаги осуществлена за счет введения в водную среду органического растворителя в концентрации (10^{-6} ÷1%) и/или изменением pH среды. Определены оптимальные условия проведения экстракции чаги.

Реорганизация дисперсной фазы коллоидных систем извлечений чаги приводит к изменениям физико-химических параметров, размеров глобул меланинов, антиоксидантной активности. Использование, как органического растворителя, так и изменения pH среды, по отдельности в обоих случаях приводит к повышению антиоксидантной активности на 13-16%. В случае использования органического растворителя размеры глобул меланинов в системе несколько увеличиваются. Токсичность модифицированных коллоидных систем в случае использования органического растворителя снижается по отношению к водным извлечениям чаги на 15%.

Совместное же воздействие этих двух факторов на коллоидную систему извлечения чаги (введение в экстрагент органического растворителя и изменение её pH среды) приводит к

синергетическому эффекту. Вдвое происходит увеличение антиоксидантной активности, а размеры глобул меланинов уменьшаются втрое. Выход основного действующего вещества – меланина увеличивается втрое, также увеличивается втрое содержание зольных компонентов.

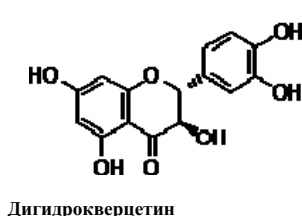
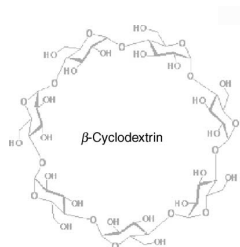
Полученные результаты исследований в дальнейшем дают предпосылки для разработки и создания на их основе высокоантиоксидантных лекарственных препаратов.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ В КАЧЕСТВЕ СРЕДЫ ДЛЯ СИНТЕЗА КОМПЛЕКСОВ БЕТА-ЦИКЛОДЕКСТРИНА С БИОФЛАВОНОИДАМИ

А.В. Лекарь, Е.В. Ветрова, С.Н. Борисенко, Е.В. Максименко, Н.И. Борисенко
НИИ физической и органической химии Южного Федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия
lekaram@mail.ru

Как известно, циклодекстринам находят применение в пищевой промышленности, фармакологии, косметологии, защите окружающей среды и др.¹ В основу работы легла хорошо известная особенность циклодекстринов формировать твердые комплексы включения (комплексы «хозяин – гость») в очень широком интервале соединений за счет молекулярных нековалентных взаимодействий. В этих комплексах молекулы гостя удерживаются впадиной молекул циклодекстрина (хозяина). Включение в циклодекстрин оказывает влияние на физико-химические свойства молекул гостя, в том числе увеличивает растворимость высоко нерастворимого гостя.

Нами осуществлен синтез и исследование методами ЯМР- и масс-спектрометрии комплексных соединений, образуемых β-циклодекстрином с растительными биофлавоноидами дигидрокверцетином и кверцетином в среде субкритической воды в стационарных условиях².



Сравнения состава продуктов реакции комплексообразования, полученных с использованием традиционных методик и субкритической воды, показало, что в традиционных условиях комплексообразование кверцетина с β-циклодекстрином малоэффективно. В то время как эффективность образования комплексов дигидрокверцетина с β-циклодекстрином в традиционных органических растворителях на два порядка ниже, чем в условиях субкритической воды.

Полученные результаты демонстрируют существенные преимущества использования среды субкритической воды для создания супрамолекулярных комплексов и открывают перспективы разработки водорастворимых биологически активных добавок биофлавоноидов (кверцетина и дигидрокверцетина) с использованием субкритических технологий.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда CRDF (США) и Министерства Образования и науки РФ по Российско-американской программе «Фундаментальные

исследования и высшее образование, программы «Развитие научного потенциала высшей школы» Рособразования РФ (проекты РНП 2.2.2.2.3915, ВР3С04, ВР4М04, ВГ0104).

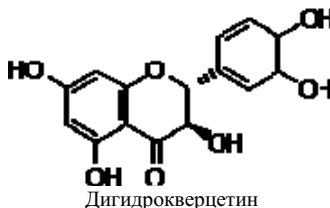
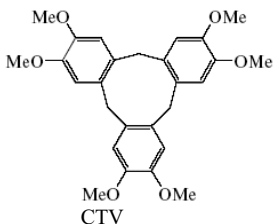
Литература

1. E.M. Martin Del Valle. Cyclodextrins and their uses: a review. // *Process Biochemistry*. 2004. V. 39. P 1033–1046.
2. Лекарь А.В., Борисенко С.Н., Максименко Е.В., Борисенко Р.Н., Ветрова Е.В., Н.И.Борисенко, Минкин В.И. // *Журнал «Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика»*. 2008. Т. 3. № 2. С. 33-36.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ВКЛЮЧЕНИЯ ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА С ЦИКЛОВЕРАТРИЛЕНОМ В СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ

А.В. Лекарь, Е.В. Ветрова, С.Н. Борисенко, Е.В. Максименко, Н.И. Борисенко
НИИ физической и органической химии Южного Федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия
boni@ipoc.rsu.ru

В данном исследовании в качестве молекулы «хозяина» использован циклотривератрилен (СТВ), молекула которого, как известно[1], имеет весьма гибкую структуру, обуславливающую способность СТВ связывать анионы и нейтральные молекулы, как в растворе, так и в твердом состоянии. Предпочтительная конформация центрального девятичленного кольца СТВ (производное циклоноатриена) — это конформация «корона», которая вынуждает все три арильных цикла располагаться в одном направлении.



В настоящей работе, для синтеза модельных комплексов СТВ с дигидрокверцетином использовалась среда субкритической воды в стационарном режиме [2]. Результаты исследования показали, что с ростом температуры субкритической воды (в интервале 120-230 °С) увеличивалась интенсивность соответствующих пиков в масс-спектрах, а, следовательно, и содержание комплексов СТВ-дигидрокверцетин. Причем, с ростом температуры увеличивалась вероятность включения дигидрокверцетина в три- и тетрамеры СТВ. При температурах 150 °С и выше регистрировались комплексы «СТВ - ДГК» с включением молекул воды.

В отличие от комплексов с β-циклодекстрином, включение дигидрокверцетина цикловекатриленом не привело к существенному изменению растворимости полученных комплексов с дигидрокверцетином, что, по-видимому, обусловлено различными механизмами формирования соответствующих комплексов.

Полученные результаты открывают перспективы создания комплексов СТВ с биофлавоноидами с использованием среды субкритической воды.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда CRDF (США) и Министерства Образования и науки РФ по Российско-американской программе «Фундаментальные исследования и высшее образование, программы «Развитие научного потенциала высшей школы» Рособразования РФ (проекты РНП 2.2.2.2.3915, ВР3С04, ВР4М04, ВГ0104).

Литература

1. Д.В. Сид, Д.Л. Этвуд. Супрамолекулярная химия // Москва. ИКЦ «Академкнига». 2007. 480 с.
2. S. N. Borisenko, M. I. Rudnev, A. V. Bicherov, O.V. Ryabtsova, N. I. Borisenko, E. V. Vetrova, V. I. Minkin, A. V. Lekar// Russian Journal of Physical

ДИЗАЙН НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ХЛОРОФИЛЛОВ ДЛЯ ФОТОБИОНИКИ

А.В. Лобанов, Г.Г. Комиссаров

*Институт химической физики имени Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия
avlobanov@mail.ru*

Хлорофиллы *a* и *b* (Хл) поглощают в красной части видимого спектра (640-665 нм) и способны с высоким квантовым выходом (60-90%) генерировать долгоживущие триплетные возбужденные состояния. Эти особенности делают Хл перспективными молекулами для фотобионики, - моделирования фотобиологических процессов, а также фотодинамической терапии. На устойчивости Хл, его фотофизических и фотохимических свойствах существенно сказывается его ассоциация. Для подавления ассоциации, а также для направленного влияния на фотонику и тропность Хл перспективно включение его в различные надмолекулярные комплексы.

Нами разработаны способы получения комплексов Хл различного соотношения с белками, моноламельными липосомами, мицеллами детергентов различной природы, гидрофильными полимерами (поливинилпирролидоном, поливиниловым спиртом, полиэтиленгликолем) и методы адсорбции Хл на микро- и наноразмерных кремнеземах. Получены данные о стабильности этих систем и определены их фотофизические свойства в зависимости от состава. Природа локального окружения существенно изменяет оптические и люминесцентные свойства Хл. В данных комплексах возможно стабилизировать Хл как в молекулярном состоянии, так и в агрегированной форме.

Для ряда комплексов показана фотокаталитическая активность в генерации $^1\text{O}_2$, активных радикальных форм кислорода и H_2O_2 . Рассмотрен механизм этого процесса, зависящий от рН. Обнаружена активность надмолекулярных комплексов в качестве фотосенсибилизаторов редокс-процессов с участием бикарбонат- и фосфат-анионов, пиридиннуклеотидов, витамина K_3 и красителей, изменяющаяся в зависимости от состава комплексов. Данные системы показали перспективность использования для разработки искусственных фотосинтезирующих систем.

Работа выполнена при поддержке проектом МНТЦ 3910, программой Президиума РАН П-15 и Ведущей научной школой (грант НШ-1468.2008.3).

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СОДЕРЖАНИЯ АНТИОКСИДАНТОВ И УРОВНЯ ИХ АКТИВНОСТИ В СОКАХ СУККУЛЕНТНЫХ РАСТЕНИЙ

В.М. Мисин¹, Н.Н. Сажина¹, В.В. Вандышев², А.С. Хомик²

¹ - Институт биохимической физики РАН, Москва, Россия

² - Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

misin@sky.chph.ras.ru

Проведен анализ суммарного содержания антиоксидантов (АО) и уровня их активности в соках каллизии душистой («золотой ус») (*Callisia fragrans (Lindl.) Woodson*), рео покрывальчатого (*Rhoeo spathacea (Swartz) Stearn*), дихоризандры букетоцветной (*Dichorisandra thyrsiflora Mikan*), каланхоэ Блоссфельда (*Kalanchoë blossfeldiana Poellnitz*), каланхоэ перистого (*Kalanchoë pinnata (Lam.) Pers.*) и каланхоэ Дегремона (*Kalanchoë daigremontiana Hamet et Perrier*).

В работе использовали амперометрический и вольтамперометрический методы определения суммарного содержания АО и их антиоксидантной активности. Сущность первого заключается в измерении электрического тока, возникающего при окислении исследуемого АО фенольного типа (или смеси АО) на поверхности рабочего электрода при определенном потенциале [1]. Второй метод использует в качестве критерия антиоксидантной активности - кинетический критерий *K*, который отражает количество кислорода и активных кислородных радикалов, прореагировавших с АО (или смесью АО) за минуту [2].

Результаты измерений показали, что наивысшие значения содержания АО и величины кинетического критерия имеют соки из листьев и «деток» каланхоэ, особенно каланхоэ Дайгремона (740 мг/л и 4,1 мкмоль/л·мин, соответственно), а также сок из листьев рео покрывальчатого (461 мг/л и 2,4 мкмоль/л·мин). Для соков из разных частей каллизии душистой наибольшие значения содержания АО и их активность установлены для сока из боковых толстых стеблей (280 мг/л и 1,8 мкмоль/л·мин). Наименьшие значения этих показателей установлены в соках из листьев каллизии душистой и стеблей дихоризандры букетоцветной.

Сравнительный анализ результатов измерений содержания и активности АО, полученные этими методами показал их высокую корреляцию ($r=0,96$).

[1] Яшин А.Я. // Российский химический журнал. 2008. Т. ЛП. №2. С. 130-135.

[2] Korotkova E.I. et al. // Anal. and Bioanal. Chem. 2003. V. 375. №. 1-3. P. 465-468.

АМИНОМЕТИЛИРОВАНИЕ ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА

С.Е. Мосюров, Т.С. Кухарева, О.С. Мармонтова, Э.Е. Нифантьев

Московский педагогический государственный университет, Москва, Россия

mosyurov@yandex.ru

Продолжая исследования химических особенностей природного флавоноида дигидрокверцетина (I, ДГК) изучен синтез соединений, содержащих в своём составе остатки аминокислот.

В работе были использованы: глицин, β-аланин, γ-аминомасляная кислота, фенилаланин и пролин.

антиоксидантной защите как внутриклеточных органелл (например, хлоропластов) так и клетки в целом.

Исследование в эксперименте с мечеными полипренолами из хвои ели позволили установить их биодоступность и фармакокинетику в организме млекопитающих. Определено, что около 0,3 – 0,4 % от вводимых в ЖКТ полипренолов попадает в организм животного. Около 60 % от этого количества обнаруживается в печени. Большая часть полипренолов модифицируется до фосфатов, долихолов и эфиров с жирными кислотами.

Проведенные экспериментальные и клинические исследования полипренолов (Препарат “Ропрен”) в качестве гепатопротектора показали более высокую эффективность лечения по сравнению с известными лекарственными средствами (“Легалон”, “Гептрал”, “Эссенциале форте – Н”) – препаратами сравнения заболеваний печени различной этиологии и при резекции части печени. По результатам клинических исследований Минздравсоцразвития России разрешил использование препарата “Ропрен” в практической медицине.

По технологии глубокой переработки экстрактивных веществ из древесной зелени, разработанной в Академии, пущен завод с получением концентрата полипренолов, которые доводятся до лекарственной формы на фармфабрике.

ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕЙ

К.А. Сартова¹, Г.М. Арапбаева², К.Т. Салиева¹

1 - Кыргызско-Турецкий университет "Манас", г. Бишкек, Кыргызская Республика

*2 - Кыргызская медицинская академия имени И.Ахунбаева, г. Бишкек, Кыргызская Республика
k.sartova@mail.ru*

Благодаря структурным особенностям органической массы угли являются перспективным сырьем для получения малодоступных, ценных химических соединений. В процессе их деструктивного окисления образуется сложная смесь суммы поликарбоновых кислот (ПКК). Выходы их составляют 45-55% на органическую массу угля.

В синтесах физиологически активных соединений широко используются бензолмоно- и дикарбоновые кислоты. Для расширения арсенала средств воздействия на живой организм нами синтезированы N- производные меллитовой кислоты и изучены их токсичность и антимикробная активность. Полученные ди(гексаметилентетрамин) и гексагидразин меллитат и исходные соединения испытаны на токсичность на белых мышах при пероральном введении подкожно по Кёрберу. ЛД₅₀ ди(гексаметилентетрамин) меллитата 2250± 346,2; гексагидразин меллитата 393± 29,8; меллитовой кислоты 1025± 97,9 мг/кг.

При изучении острой токсичности нами установлено, что ди(гексаметилентетрамин) меллитат и меллитовая кислота относятся к малотоксичным веществам, а гексагидразин меллитат к среднетоксичным.

Исходные компоненты и соли меллитовой кислоты - ди(гексаметилентетрамин)- и гексагидразин меллитат были испытаны на антибактериальное действие.

Антибактериальную активность определяли методом *in vitro* в чашках Петри с посевами возбудителей брюшного тифа, сальмонеллезной инфекции, возбудителей гнойных и пищевых, токсикоинфекций и колипатогенных серотипов эшерихии-0111, 026, 055).

При проведении испытаний меллитовой кислоты на бактерицидную активность, установлено, что она оказывает губительное действие на возбудителей сальмонеллезной инфекции и колипатогенных серотипов эшерихии в разведениях 1:10 – 1:40. На возбудителей дизентерии 1:10 – 1:20 и на синегнойную палочку 1:10 – 1:320 на протей данный препарат не оказывает никакого действия. Менее выраженными антибактериальными свойствами обладает гексаметилентетрамин. Гидразин является сильным ядом и в качестве физиологически активного препарата не применяется.

Результаты опытов по изучению антибактериальной активности ди(гексаметилентетрамин) меллитат показали, что это соединение оказывает бактерицидное действие на возбудителей сальмонеллеза ягнят и телят в разведениях 1:10 – 1:160 соответственно. На возбудителей гнойных и пищевых токсикоинфекций, дизентерии Зонне и колипатогенные серотипы эшерихии 0111 и 026 этот препарат убивает в разведениях 1:10 – 1:40, а серотип 055- в разведениях 1:10 – 1:160. Гексагидразин меллитат оказывает бактерицидное действие на возбудителей брюшного тифа и др. сальмонеллезных инфекций, дизентерии и синегнойной палочки в разведениях 1:10 – 1:640, на возбудителей колипатогенных серотипов эшерихии 0111, 026-055 в разведениях 1:10 - 1:160, на патогенные стафилококки и протеи в разведениях 1:10 – 1:80. Показано, что продукты окисления угля и их азотосодержащие производные обладают сильно выраженным антимикробным действием довольно в малых концентрациях- от 0,05% до 0,0003%.

ПОЛИРОТАКСАНЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ МАКРОЦИКЛОВ И ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНА ДЛЯ НАПРАВЛЕННОГО ТРАНСПОРТА ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ

М.П. Соколова¹, Т.Е. Суханова¹, Г.Н. Губанова¹, С.В. Бронников¹, V. Harabagiu²

1 - Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербурге, Россия

2 - Institute of Macromolecular Chemistry "Petru Poni", Academia Romana, Romania

pmarip@mail.ru

Полиротаксаны (ПРот) являются супрамолекулярными комплексами включения типа «гость-хозяин», состоящими из циклических молекул («хозяин»), нанизанных на линейные макромолекулы («гость») с концевыми объемными группами – блокаторами. Устойчивость структуры ПРот обеспечивается нековалентными взаимодействиями между циклическими и линейными компонентами. При получении препаратов медицинского назначения часто используют природные макроциклы, в частности, циклодекстрины (ЦД), которые нетоксичны в широком диапазоне дозировок. Путем ковалентного присоединения лекарственных средств к ЦД в ПРот формируют конъюгаты, которые, попадая, например, в кишечник, под действием ферментативного гидролиза распадаются на фрагменты, и далее ЦД с присоединенным лекарством проникают через клеточную мембрану, попадая в клетку-адресат.

С целью *создания* новых препаратов для направленного транспорта лекарственных средств на основе ЦД с контролируемыми параметрами и требуемыми свойствами, нами синтезированы и исследованы ПРот на основе β- и γ-циклодекстринов (β- и γ-ЦД) с линейным полимером – модифицированным полидиметилсилоксаном (ПДМСЭ) различной молекулярной массы. Полученные ПРот являются модельными соединениями, удобными для изучения структурно-морфологических характеристик и определения основных факторов, влияющих на структурообразование и свойства этих систем.

С помощью дифракционных и электронно-микроскопических методов, а также термического анализа, показано, что условия получения (соотношение компонентов в системе, температура, степень очистки и др.) и молекулярная масса ПДМСЭ влияют на структуру на нано- и микроуровнях, морфологию, фазовое поведение и термические свойства ПРот.

Полученные ПРот перспективны в качестве модельных супрамолекулярных наносистем нового поколения для направленного транспорта лекарственных препаратов.

НАНОСТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИЙ МЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ И КОЛЛОИДНЫХ ДИСПЕРСИЙ СЕРЕБРА

Т.Е. Суханова, М.Э. Вылегжанина, А.И. Григорьев, А.Я. Волков, И.В. Гофман,
Л.И. Куценко, Ю.Г. Сантурян, А.М. Бочек, Е.Ф. Панарин
Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия
tat_sukhanova@mail.ru

С целью разработки материалов биомедицинского назначения с высокой бактерицидной и вирулицидной активностью на основе производных целлюлозы, в работе получены и исследованы композиции метилцеллюлозы (МЦ) и коллоидной дисперсии серебра (КДС), стабилизированного поливинилпирролидоном (ПВП), обладающей широким спектром антимикробного действия. С помощью комплекса дифракционных, электронно-микроскопических методов, атомно-силовой микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии и термомеханики исследованы структура на разных масштабных уровнях, морфология и термомеханические свойства пленок МЦ-КДС, полученных из концентрированных водных растворов МЦ, содержащих 0-20 вес.% КДС ($M_{ПВП} = 14188$). Использовались промышленные образцы МЦ со степенью замещения 1.7 и степенью полимеризации $SP_n = 780$, КДС с содержанием серебра 8% (от массы ПВП). Для всех изученных составов наблюдается термодинамическая совместимость МЦ с КДС. В пленках МЦ обнаружена нанокластерная структура размерами ~150-300 нм, при этом макромолекулы МЦ находятся в слабо упорядоченном состоянии. Для пленок смесей МЦ-КДС при увеличении содержания в них КДС происходит последовательное уменьшение размеров нанокластеров до 50-80 нм (при 20% КДС). Интересно, что высокотемпературный прогрев пленок МЦ (с целью стабилизации структуры) приводит к уменьшению среднего диаметра нанодоменов до 55-85 нм и возникновению локальной упорядоченности фрагментов макромолекул размерами 3-5 нм. То есть, введение КДС приводит к структурированию пленочных композиций, такого же характера, как прогрев образцов. Для пленок смесей МЦ-КДС зарегистрирован последовательный рост значений E и $\sigma_{пл}$ с ростом содержания в них КДС. Установлено, что введение КДС приводит к антипластификационным эффектам.

Полученные композиции перспективны для создания на их основе раневых покрытий, а также антисептических материалов для пищевой промышленности, косметики и парфюмерии.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАРМАКОКИНЕТИКИ 4-МЕТИЛ-2,6-ДИИЗОБОРНИЛФЕНОЛА В ПЛАЗМЕ КРОВИ КРЫС ПРИ ВНУТРИВЕННОМ ВВЕДЕНИИ

Е.А. Яновская¹, Г.А. Чернышева¹, В.И. Смольякова¹, В.В. Удуд¹, А.В. Кучин²,
И.Ю. Чукичева², Е.В. Буравлев²

1 - НИИ фармакологии СО РАМН, Томск, Россия

2 - Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия
yale3@yandex.ru

Диборнол – 4-метил-2,6-диизоборнилфенол (ИБФ) – новое полусинтетическое биологически активное соединение, полученное на основе продуктов лесопереработки, синтезированное в институте химии Коми НЦ УрО РАН. ИБФ представляет собой фенольное основание, экранированное объемными заместителями, благодаря чему он обладает высокой антиоксидантной активностью.

Целью исследования явилось изучение фармакокинетического профиля ИБФ в плазме крови крыс при внутривенном введении.

Опыты проводили на крысах-самцах Вистар массой 380–420 г. ИБФ растворяли в ДМСО и вводили в дозе 1,2 мг/кг внутривенно в бедренную вену. Кровь для исследования забирали из общей сонной артерии под эфирным наркозом.

Экстрагирование ИБФ проводили после денатурации белков. Для этого к супернатанту добавляли смесь хлороформа-изопропилового спирта-ортофосфорной кислоты (9:1:0,15) в соотношении к плазме 1:1. После высушивания сухой остаток растворяли в 100 мкл смеси гексан-ИПС-ацетонитрил в соотношении 3:5:2 и анализировали методом ВЭЖХ на хроматографе «Милихром А-02». Количественное содержание ИБФ определяли методом абсолютной калибровки.

При изучении фармакокинетического профиля ИБФ в плазме крови при внутривенном введении обнаружено, что в течение 30 минут происходит резкое снижение концентрации вещества за счет быстрого распределения препарата в интенсивно перфузируемые органы. Полупериод распределения составил 0,007 ч. С 30 минут наблюдается терминальный участок кривой, характеризующий кинетику элиминации препарата. Полупериод элиминации в «периферической камере» составил 6,36 ч.

Сравнительный анализ констант скорости массопереноса между двумя камерами и объемов распределения (объем распределения в «периферической камере» значительно больше объема распределения в «центральной камере») свидетельствует о преобладании процесса переноса вещества в ткани.

Показано, что ИБФ длительно выводится из организма. Среднее время удерживания препарата составило более 9 ч, а клиренс – 60,3 мл/(ч·кг).

ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОЕ СЫРЬЕ: МЕСТО В ЭНЕРГЕТИКЕ (БИОТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ, ТЕРМОЛИЗ И РОДСТВЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ, РАДИОЛИЗ, ПОИЗВОДСТВО ТОПЛИВНЫХ ГРАНУЛ. СОЦИАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДРЕВЕСНЫХ ОТХОДОВ)

СЕЗОННЫЕ КОЛЕБАНИЯ КОММЕРЧЕСКИ ЗНАЧИМЫХ ФРАКЦИЙ В ТБО САНКТ-ПЕТЕРБУРГА

Н.В. Мартынов¹, Д.С. Якшилов², А.В. Гарабаджиу², Г.В. Козлов², Д.В. Суворов³,
А.Х. Никогосов³

1 - ООО "ЭКОДОТ", г. Санкт-Петербург, Россия

2 - Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

3 - Академия коммунального хозяйства им. К.Д. Памфилова, г. Москва, Россия

kozlov_gv@mail.ru

В таблице приведены результаты изучения содержания в ТБО г. Санкт – Петербурга коммерчески значимых извлекаемых фракций за 2008 год (мусороперегрузочная станция «Коломяги», г. Санкт-Петербург).

Таблица - Содержание извлекаемых коммерчески значимых фракций ТБО Санкт-Петербурга (валовый сбор) по временам года.

Время года	Содержание, % масс.					
	макулатура	металлолом	поли-меры	ПЭТ	Стеклобой	«хвосты»
ЗИМА	22,64	0,42	1,07	2,56	2,32	70,99
Весна	24,79	0,68	2,17	3,05	2,92	66,39
Лето	23,12	0,56	1,25	3,43	3,47	68,17
Осень	19,97	0,72	0,74	1,37	1,73	75,47
Средне-годовые значения	22,63	0,56	1,31	2,60	2,61	70,25

Таким образом, основными коммерчески привлекательными компонентами ТБО Санкт – Петербурга являются макулатура, стеклобой и ПЭТ. При ручной сортировке отходов, собранного валом в условиях реального производства удается извлекать только около 30% вторичных ресурсов.

ПЕРЕРАБОТКА ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА В ПРОДУКТЫ ДЛЯ АЛЬТЕРНАТИВНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Л.А. Опарина¹, О.В. Высоцкая¹, Н.К. Гусарова¹, А.В. Рохин², Б.А. Трофимов¹

1 - Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН

2 - Иркутский государственный университет

oparina@iioch.irk.ru

Значительные ресурсы гидролизного лигнина (по оценкам экспертов примерно 95 миллионов тонн только в России) настоятельно требуют разработки квалифицированных, рациональных и масштабных путей применения этого отхода. Одним из перспективных путей решения данной задачи может быть переработка лигнина в жидкое топливо. Возрождающаяся перспектива широкого применения переработки растительного сырья,

включая древесину, для получения топливных биоэтанола и биобутанола еще более повышает значимость таких исследований.

В настоящей работе изучена возможность превращения гидролизного лигнина в продукты для альтернативной энергетики. Разработаны условия практически количественного превращения лигнина в жидкие и газообразные продукты. Разрушение сложной полимерной матрицы лигнина осуществляется комплексным термокаталитическим гидролизом и алкоголизом в условиях, приближающихся к суперкритическим (включая также каталитический гидрогенолиз). Продукты деполимеризации лигнина представлены смесью фенолов и органических кислот. Относительное содержание функциональных групп определено методом количественной спектроскопии ЯМР ^{13}C .

Дальнейшее "облагораживание" жидких продуктов деполимеризации лигнина состава $\text{C}_{10-14}\text{H}_{13-20}\text{O}$ (соотношение Н/С 1.3-1.4) путем известных приемов, применяемых в нефтепереработке (гидрокрекинг, риформинг), позволит получать моторное топливо нового поколения.

Газообразные продукты представлены оксидами углерода, метаном, а также другими низшими углеводородами ($\text{C}_2\text{-C}_5$).

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума Российской академии наук (Программа фундаментальных исследований Президиума РАН, проект 3.7).

ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ РАДИОЛИЗА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

А.В. Пономарев, И.Г. Тананаев

*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия
ponomarev@ipc.rssi.ru*

Усиление внимания к возобновляемым растительным ресурсам является общемировой тенденцией, вызванной, в первую очередь, задачами энергобезопасности государств. Неблагоприятная динамика цен на традиционные углеводородные ресурсы, рост темпов потребления нефти и газа, политизация и нестабильность нефтяного рынка на фоне ограниченного и неравномерного распространения залежей углеводородов – все это способствует расширению работ по совершенствованию и созданию альтернативной энергетики и диверсификации сырьевых источников для химических производств. Развитие альтернативной энергетики в России может опираться на могучую ресурсную базу. В России сосредоточена четвертая часть мировых запасов леса (82 млрд. м³ древесины). Рациональное использование этой массы позволяет получать ежегодно $1.1 \cdot 10^{18}$ Дж энергии без ущерба для лесного хозяйства.

Российские ученые занимают лидирующее положение в разработке электрофизических методов и подходов к переработке возобновляемого растительного сырья, расширению знаний о механизме деструкции лигноцеллюлозных материалов и ускорении развития химии растительных макромолекул.

Современные радиационно-химические исследования показали возможность продуктивной прямой конверсии растительных полисахаридов и полифенолов в жидкие органические продукты (с выходом до ~75 мас.%). Эффективность электронно-лучевой конверсии много выше, чем эффективность традиционных гидролитических, пирогенетических, ферментативных и др. методов. Электронно-лучевая перегонка растительного сырья дает возможность селективного получения фуранов – перспективного сырья для производства высококачественных альтернативных топлив Р-типа, совместимых с традиционными моторными топливами и современными типами автомобильных двигателей.

Изученный эффект радиолитической деполимеризации растительного сырья в сочетании с недавно обнаруженными синергетическими эффектами разложения бинарных древесно-

битумных и древесно-полимерных смесей открывает широкие возможности для разработки альтернативных топливных производств, утилизации целлюлозно-полимерных комплексных отходов, утилизации природных битумов и тяжелых нефтяных остатков, практических методов регенерации синтетических мономеров и синтеза промышленных ингибиторов радикальной полимеризации.

БИОКОНВЕРСИЯ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ОТХОДОВ МИКРООРГАНИЗМАМИ ВИДА *BACILLUS SUBTILIS*

Е.А. Прутенская

*Тверской государственной технической университет, г.Тверь, Россия
prutenskaya@mail.ru*

Разработка экологически безопасных биотехнологических процессов предобработки, биоконверсии и утилизации лигносодержащих материалов способствует получению целевых продуктов (биоэтанол, удобрение, ванилин, гуминовые кислоты). Биопрепараты, содержащие гуминовые вещества, являются наиболее перспективными для сельского хозяйства, чем химические, так как они имеют низкую себестоимость и не содержат химических реагентов (NaOH, HCl).

Целью данной работы было изучение деструкции лигноцеллюлозного сырья при культивировании штамма *Bacillus subtilis* PreA.

В качестве субстрата были выбраны: опилки березовые и дубовые, костра, лузга подсолнечника, при этом наибольшей деструкции подвергаются последние два субстрата (28 - 30% по массе). Несмотря на хороший рост, наблюдаемый на опилках, потребление лигнина микроорганизмами в этом случае незначительное (5-10% от начальной концентрации). В процессе биоконверсии лигноцеллюлозного сырья происходит вымывание гемицеллюлозы, что приводит к возрастанию объема пор субстрата на 10-30%. *Bacillus subtilis* PreA воздействует на лигноцеллюлозный субстрат, модифицируя качественно и количественно его состав, а в молекуле лигнина происходят изменение содержания гидроксильных, метоксильных и карбоксильных групп. Известно, что продукты деградации лигнина и целлюлозы могут рассматриваться как предшественники гуминовых веществ, поэтому в работе также проводились исследования по образованию гуминовых веществ микроорганизмами вида *Bacillus subtilis* PreA на отходах деревоперерабатывающей промышленности. Достаточно высокий уровень деструкции лигноцеллюлозного сырья и обнаруженные в спектрах гуминоподобных веществ пики основных сингил- и гваяцилпропановых единиц лигнина подтверждает его ведущую роль в формировании гуминовых веществ.

ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ЕЕ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ

О.В. Рожкова¹, В.В. Мясоедова²

1 - Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН, г. Иваново, Россия

*2 - Учреждение Российской академии наук Институт химической физики РАН, г. Москва, Россия
rojik88@mail.ru*

Термохимическая конверсия целлюлозы и её производных имеет большое практическое значение при переработке целлюлозных отходов в твердые и жидкие топлива, а также активированные угли и наносорбенты. Не менее актуальным является регулирование важнейших технических показателей целлюлозных материалов, в частности, их термостабильности.

Нами проведен цикл экспериментальных работ по изучению закономерностей влияния вида заместителей, вводимых в макромолекулы целлюлозы, на термическую и термоокислительную деструкцию целлюлозных материалов, а также смесей простых

эфиров целлюлозы с другими полимерами. Термический анализ образцов целлюлозы ее производных (метил-, этил-(ЭЦ), оксипропил-, оксиэтил-, метилоксипропил-, бензилцеллюлозы), а также смесей полимеров проводили в динамическом режиме нагревания, скорость нагревания составляла 5 и 10°С/мин, атмосфера – воздух и ток азота, максимальная температура до 500°С.

При нагревании (в области температур 50-300°С) все изученные образцы простых эфиров целлюлозы отличаются высокой термостабильностью (потеря массы составляет 1-15%). Однако различия в строении отдельных эфиров целлюлозы обуславливает некоторые особенности их термораспада уже в низкотемпературной области. При повышении температуры (300-450°С) скорость термодеструкции простых эфиров целлюлозы возрастает, что сопровождается значительной потерей массы. К концу процесса термообработки величина потери массы целлюлозных материалов существенно зависит от условий пиролиза. Найдено, что в присутствии атмосферного воздуха потеря массы меньше по сравнению с результатами, полученными в токе азота. Смеси ЭЦ-бутадиен-нитрильный каучук характеризуются свойствами термоэластопластичного материала (судя по особенностям кривых термомеханического анализа – ТМА).

Анализ дифференциальных термогравиметрических кривых показал, что для изученного ряда простых эфиров целлюлозы характерно наличие двух ярко выраженных стадий, каждая со своим максимумом: процесс деполимеризации с отщеплением углеводородных радикалов и образование ненасыщенных соединений, превращающихся в карбонизированный остаток.

ПЕРЕРАБОТКА БИОМАССЫ МЕТОДОМ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ СО СВЕРХАДИАБАТИЧЕСКИМИ РАЗОГРЕВАМИ

Е.А. Салганский, В.М. Кислов, С.В. Глазов, Г.Б. Манелис

*Учреждение Российской академии наук Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, РФ
sea@icp.ac.ru*

Использование биомассы в качестве источника энергии является одним из основных направлений проекта «Инновационная энергетика» в рамках приоритетного направления «Энергосберегающие технологии и энергоэффективность». В России сосредоточена четвертая часть мировых запасов леса. Ежегодно в России вырубается около 130 млн. куб. метров древесины, при этом отходы составляют до 40%.

Технология фильтрационного горения со сверхадиабатическими разогревами позволяет эффективно и экологически чисто газифицировать различные твердые топлива, в том числе некондиционные (высокозольные и высоковлажные). Эффективная переработка биомассы позволит вовлечь в хозяйственный оборот такие ныне мало используемые альтернативные, возобновляемые источники энергии как отходы дерево-заготовки и обработки.

Целью работы являлось определение выхода и состава образующихся жидких продуктов фильтрационного горения древесины, исследование влияния размера частиц, содержания в топливе золы и влаги, прочих режимных факторов на состав и выход смол.

Экспериментально показано, что уменьшение размера частиц топлива приводит к увеличению выхода смол. С увеличением влажности топлива выход продукт-газа несколько увеличивается, а выход смол – снижается. Большое количество воды в продуктах при газификации влажных топлив способствует разделению смолы на водорастворимую и нерастворимую части. Это, с одной стороны, снижает количество сырья, доступного для переработки, с другой стороны, заметно повышает содержание горючих элементов в нерастворимой части смолы. Элементный состав смол практически не зависит от режима, при котором они были получены.

Полученные жидкие продукты, по сравнению с нефтью, имеют более низкое содержание горючих элементов, и более высокое содержание кислорода (и влаги). Для переработки

этих смол в моторные топлива необходимо снизить содержание кислорода, например, методом гидрирования.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 09-03-00623а).

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ВТОРИЧНЫХ ПРОДУКТОВ ИЗ ВАРОЧНЫХ ЩЕЛОКОВ

О.В. Смирнова, М.С. Анферова, С.В. Голеньков, А.О. Голубев, Е.Ю. Демьянцева

*Санкт-Петербургский государственный университет растительных полимеров, Санкт-Петербург, Россия
olga.smirnova@list.ru*

Одна из задач повышения эффективности сульфатного производства состоит в комплексном использовании вторичных продуктов от варки целлюлозы. Максимальное извлечение растворенных веществ из отработанного щелока исключает их попадание в сточные воды целлюлозно-бумажного комбината.

В отработанном черном щелоке содержится сложный комплекс веществ, переходящих в раствор при разрушении древесины под воздействием варочного щелока. Проведенные в последние годы фундаментальные работы на кафедре физической и коллоидной химии СПбГТУРП по исследованию дисперсного состава водно-щелочных и сульфатных варочных растворов органических компонентов древесины показали, что эти системы являются гетерогенными с преобладающей долей наночастиц, агрегативно неустойчивых при понижении температуры. В результате гетерокоагуляции образуются коагуляционные соединения, состоящие из лигнина, производных углеводной части древесины и смолы, растворенных в щелоке. С одной стороны, эти вещества являются ценным сырьем для производства вторичных продуктов сульфатной варки. С другой, представляя собой так называемую «вредную» смолу и осаждаясь на целлюлозном волокне, снижают качество целлюлозы и являются дополнительным источником загрязнения сточных вод в процессе промывки целлюлозы. Избежать этого можно направленным регулированием коллоидно-химических свойств растворов органических компонентов древесины в щелоках.

Было исследовано коагуляционное выделение смеси органических веществ древесины под влиянием добавок электролитов (CaCl_2 , H_2SO_4 , и др.). Добавка электролитов осуществлялась в слабый черный щелок ($\rho=1,04$ г/см), полученный после варки лиственной древесины, в разбавленный ($\rho=1,02$ г/см), а также в концентрированный – упаренный черный щелок.

Результаты исследования показали, что для более эффективного выделения вторичных продуктов целесообразно использовать смесь электролитов, а коагуляцию проводить в слабом черном щелоке, полученном в процессе сульфатной делигнификации, а не в концентрированном, который используется в настоящее время при производстве вторичных продуктов. Кроме того, использование слабого черного щелока вместо упаренного для экстракции веществ из растворов позволяет снизить энергозатраты при производстве вторичных продуктов сульфатной делигнификации.

СОСТАВ ТБО МОСКВЫ В ПЕРВОМ ДЕСЯТИЛЕТИИ XXI ВЕКА

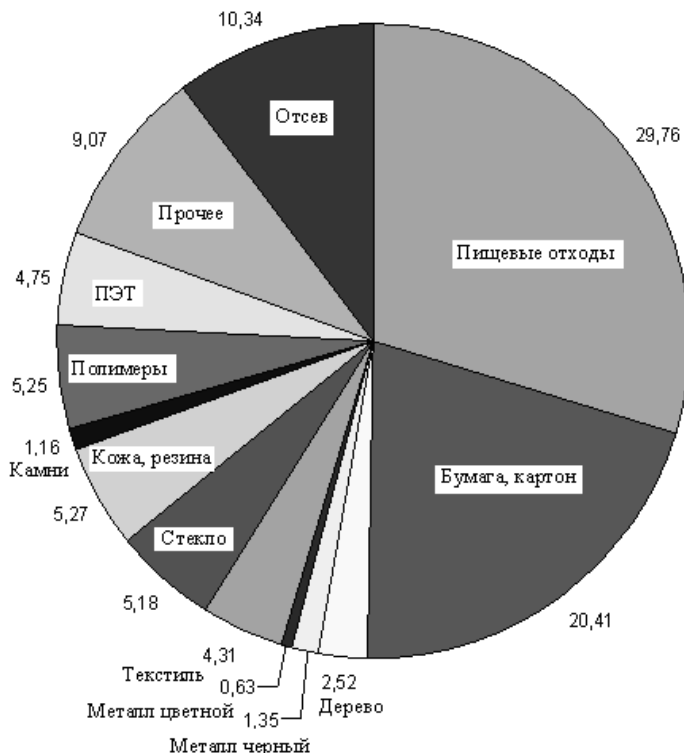
Д.В. Суворов¹, А.Х. Никогосов¹, А.В. Гарабаджиу², Д.С. Якшилов², Г.В. Козлов²,
Н.В. Мартынов³

1 - Академия коммунального хозяйства им. К.Д. Памфилова, г. Москва, Россия

2 - Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

3 - ООО "ЭКОДОТ", г. Санкт-Петербург, Россия
kozlov_gv@mail.ru

Усредненный состав ТБО г. Москвы в % масс. за первое десятилетие XXI века (2000-2009 гг.) представлен на диаграмме.



Основными компонентами ТБО столицы являются пищевые отходы и макулатура, далее следуют полимеры, большую часть которых составляет ПЭТ – упаковка. Минимальны доли черных и особенно цветных металлов.

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ ОЛЬХИ И ОСИНЫ НА СВОЙСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ СУЛЬФАТНОЙ ВАРКЕ БЕРЕЗЫ

Б.Н. Филатов, М.А. Алехина

Санкт-Петербургская государственная лесотехническая академия
lta_cbp@mail.ru

С целью расширения сырьевой базы и снижения себестоимости продукции проведены исследования основных особенностей сульфатной варки березы с примесями осины и ольхи.

Проанализировано влияние примесей на свойства полученной целлюлозы и волокна.

Согласно результатам варок, древесина осины имеет некоторые преимущества перед древесиной ольхи и березы: более высокая степень провара (при большем выходе целлюлозы) и белизна. Водоудержание ниже, чем для березы и ольхи

При смешанных варках наблюдается незначительный эффект при добавлении осины к березе:

смесь осина + береза варится до более высокой степени провара (при меньшей продолжительности варки), потребление варочного щелока ниже, белизна целлюлозы немного выше.

Представлены экспериментальные данные по изменению анатомии волокна в процессе обработки.

Проанализированы щелока от варок на углеводный состав, экстрактивные вещества и теплотворную способность.

Теплотворная способность чёрного щёлоков от варок берёзы и смеси пород имеет незначительные изменения и колеблется в пределах 13.4-12.9 Мдж/кг.

Безхлорная отбелка целлюлоз по схеме D_0 -Щ- D_1 - D_2 - H_2SO_4 показала наилучшую и наиболее стабильную белизну для целлюлозы из смеси берёзы и осины. Определена сравнительная энергия размола полученных образцов целлюлозы.

При добавлении ольхи к березе способность к размалываемости незначительно увеличивается.

Показано, что добавление осины и ольхи при сульфатных варках березы является рентабельным. Незначительное снижение сопротивления раздиранию и разрыву не является критичным, потому что при изготовлении высокосортной бумаги для печати прочность бумаги достигается при добавлении длинноволокнистых хвойных пород.

АНАЛИЗ ТЕРМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ТЕТРАХЛОРИДОМ ТИТАНА

С.В. Фролова, Л.А. Кувшинова, А.Ю. Бугаева, А.В. Кучин

*Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия
kuvshinova-la@chemi.komisc.ru*

Проведен сравнительный анализ термических характеристик различных видов волокнистой сульфатной целлюлозы (беленой и небеленой) хвойного и лиственного потока древесины производства ОАО «Монди Сыктывкарский ЛПК» и порошковых целлюлоз (ПЦ), полученных на их основе обработкой в растворе тетрахлорида титана в гексане, для оценки их термостойкости.

Изучение воздушно-сухих образцов растительных биополимеров проводили на дериватографе Q-1500-D марки «Paulik-Paulik-Erdey» в атмосфере воздуха при скорости нагрева 5 °C/мин в алуновом тигле. Измерения проводили в интервале температур 23 ÷ 600 °C. В качестве эталона использовали оксид алюминия.

Термостойкость целлюлозы существенно зависит от наличия в ее массе низкомолекулярных фрагментов полисахаридов. Смещение начала термораспада у ПЦ в низкотемпературную область по сравнению с исходной (волокнистой) целлюлозой объясняется, прежде всего, значительно меньшей молекулярной массой и может быть следствием появления в макромолекуле полимера новых ацетальных связей.

В процессе исследования было отмечено, что ПЦ, модифицированная тетрахлоридом титана, отличается от волокнистой целлюлозы сравнительно большим интервалом температуры интенсивного разложения.

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСНЫХ ОТХОДОВ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА

ЭМИССИЯ ДИОКСИНОВ ПРИ СЖИГАНИИ ТБО - ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ И РЕЦИКЛИНГА

Г.В. Козлов¹, Д.С. Якшилов¹, А.В. Гарабаджиу¹, Д.В. Суворов², А.Х. Никогосов²,
Н.В. Маргынов³

1 - Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

2 - Академия коммунального хозяйства им. К.Д. Памфилова, г. Москва, Россия

*3 - ООО "ЭКОДОТ", г. Санкт-Петербург, Россия
kozlov_gv@mail.ru*

Для оценки взаимосвязи эмиссии диоксинов с объемами сжигаемых ТБО нами была проанализирована литературные данные по 12 странам мира. Лидерами эмиссии являются США и Япония. Коэффициент корреляции эмиссии диоксинов и объемов сжигаемых ТБО составляет +0,946, а коэффициент детерминации 89,5%. Таким образом, ключевую роль в изменении объемов эмиссии диоксинов играет изменение объемов мусоросжигания.

Диоксины образуются при наличии в сжигаемых отходах атомов хлора, поэтому сортировка ТБО позиционируется как способ снижения эмиссии. Нами были рассчитаны коэффициенты корреляции рециклинга отходов и удельной эмиссии диоксинов. Связь между этими величинами хотя и обратная, но довольно слабая -0,345, а коэффициент детерминации равный 11,9%, показывает, что увеличение доли выбираемых вторичных ресурсов лишь на 11,9% определяет снижение эмиссии диоксинов. Во многом это обусловлено тем, что в литературе приведены данные по рециклингу вообще, а рециклинг, к примеру, стекла не снижает эмиссии диоксинов. Тем не менее, очевидно, что ни уровень развития технологий газоочистки, ни сортировка не могут в полной мере решить проблему эмиссии стойких органических загрязнений, необходимо развитие альтернативных технологий мусоропереработки.

ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ДРЕВЕСНЫХ ОТХОДОВ И ПРОДУКТОВ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

ОЗОНОЛИЗ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА

И.В. Грибков

*Санкт-Петербургская государственная лесотехническая академия
faorgchem@yandex.ru*

В исследовании использовались технические гидролизные лигнины спиртового производства, лигнины Вильштеттера технических лигнинов и еловой древесины. В результате исследования установлен компонентный состав преобладающих компонентов озонлиза лигнинов, сделаны выводы о стереохимии исследованных образцов, определено, что в ходе гидролиза в лигнине происходит уменьшение структур, содержащих β -О-4 связь в эритро-форме, поэтому гидролизном лигнине преобладает β -О-4 связь в трео-форме. Предложены основные структурные единицы, характеризующей строение фенилпропановых структур в α – и β - положении исследованных образцов.

ОЗОНОЛИЗ ТЕХНИЧЕСКИХ ГИДРОЛИЗНЫХ ЛИГНИНОВ

И.В. Грибков¹, Ю. Матсумото², К.И. Володин¹, Е.Н. Гоголева¹, С.М. Крутов¹

1 - Санкт-Петербургская государственная лесотехническая академия имени С.М. Кирова, Санкт-Петербург, Россия

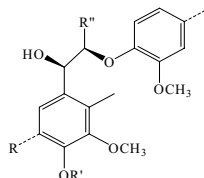
*2 - Laboratory of Wood Chemistry, Department of Biomaterial Sciences, Graduate School of Agricultural and Life Sciences, The University of Tokyo, Tokyo, Japan
faorgchem@yandex.ru*

Для исследования были взяты: проэкстрагированный спирт-толуольной смесью промышленный гидролизный лигнин (I); лигнин Вельштеттера, полученный из предыдущего образца (II); лигнин Вельштеттера, полученный из еловой древесины (III). Групповой состав исходного образца: зольность, влажность, лигнин Класона, содержание экстрактивных веществ, остаточные полисахариды. Озонлиз проведён по методике [1]. Количество образующейся эритровой и треоновой кислот был определён методом газожидкостной хроматографии. Содержание трео-формы преобладает во всех исследуемых образцах. Следовательно, в ГЛ основной структурной единицей, характеризующей строение фенилпропановых структур в α – и β - положении, является структура, изображённая на рис. 1.

На основании полученных результатов, можно сделать вывод, что в ходе гидролитического процесса происходит изменение соотношения Е/Т в сторону увеличения трео-структур, возможно, за счет того, что эритро-структуры более активно вступают в реакцию.

Установлено, что гидролизные лигнины, полученные из хвойных и лиственных пород древесины имеют примерно аналогичное соотношение эритро- и трео-изомеров.

Таким образом, на основании результатов озонлиза гидролизного лигнина установлено, что этот лигнин имеет повышенное содержание трео-структур в своём составе.



R - OCH₃, ФПЕ (фенилпропановая единица); R' - CH₃, ФПЕ; R'' - ФПЕ
Рис.1. Преобладающая структура в исследованных лигнинов

Лигнин, полученный из еловой древесины, содержит наименьшее количество эритроформ (минимальное значение E/T) в структуре гидролизного лигнина. Полученные результаты согласуются с литературными данными [2], в соответствии с которыми для структур лигнина из хвойных пород древесины соотношение E/T меньше, чем у лигнина лиственных пород.

1. Matsumoto Y, Ishizu A, Nakano J. Studies on chemical structure of lignin by ozonation // *Holzforschung* 40: Suppl. 1986. P. 81-85

2. Тищенко Д.В. Озонолиз лигнина // *Ж. Прикл. Хим.* №32. 1959. С. 686 – 690

ПРИБОРЫ ШИМАДЗУ ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ И ИСПЫТАНИЙ В ОБЛАСТИ ХИМИИ И ПЕРЕРАБОТКИ БИОМАССЫ ЛЕСА

И.Л. Гринштейн

ООО АНАЛИТ, Санкт-Петербург, Россия
grin@analit-spb.ru

Корпорация Шимадзу - крупнейший японский производитель аналитического и испытательного оборудования. На российский рынок Шимадзу поставляет следующие группы оборудования, представляющие интерес для специалистов в области химии и переработки биомассы леса.

- хроматографы и хроматомасс-спектрометры газовые и жидкостные;
- оборудование для оптической и рентгеновской спектроскопии;
- оборудование для рентгеновской дифрактометрии;
- оборудование для био- и нано-технологий;
- масс-спектрометрическое оборудование;
- анализаторы общего органического углерода и азота,
- испытательные машины;
- лазерные анализаторы размеров частиц;
- и другое оборудование

В группе спектральных приборов особый интерес представляют относительно новые разработки Шимадзу: двух-лучевой сканирующий спектрофотометр UV-1800, ИК-Фурье спектрометр IRAffinity-1, атомно-абсорбционный спектрометр AA-7000 и ICP-спектрометр ICPAE-9000. Оба прибора для исследования молекулярных спектров отличаются компактностью, лучшими в своих классах соотношениями сигнал/шум и наличием встроенных USB портов. Атомно-абсорбционный спектрометр AA-7000 обеспечивает одни из лучших в мире пределов обнаружения элементов в пламени и в графитовой печи. ICP-спектрометр ICPAE-9000, благодаря системе детектирования на базе CCD-детектора (1050000,00 пикселей) и мощному программному обеспечению, позволяет практически полностью избавиться от спектральных влияний и проводить качественный и количественный анализ пробы без предварительного задания аналитических линий.

Измерения возможны при двойном наблюдении плазмы: аксиальном и радиальном.

Новый жидкостной хроматограф LC-30, жидкостной хроматомасс-спектрометр LCMS-2020 и новый газовый хроматограф GC-2010Plus отличаются уникальными характеристиками с точки зрения чувствительности и воспроизводимости анализа, являясь лучшими приборами в своих классах.

Анализатор размера частиц IG-1000 позволяет работать, в том числе, и в суб-нанодиапазоне: с частицами диаметром от 0.5 нм. Работа этого прибора основана на новом, впервые разработанном корпорацией Шимадзу методе наведенной дифракционной решетки (НДР).

Крупнейшим российским генеральным дистрибьютором Шимадзу является ООО АНАЛИТ-Продактс, имеющий представительства, сервисные центры и лаборатории в С-Петербурге, Нижнем Новгороде, Казани и Уфе. Компания АНАЛИТ-Продактс является

параллельно и дистрибьютором таких известных компаний, как Миллипор, Антек-Лейден, Меттлер-Толедо, поставляя оборудование для водоочистки, фильтрации, пробоподготовки, титриметрии и т.д.

АДСОРБЦИЯ ОДНОСНОВНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОРИСТЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

А.Ф. Дмитрук, Е.Л. Плехова, Ю.О. Лесишина

*Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского, Донецк, Украина
dmitruk@kaf.donduet.edu.ua*

Цель работы заключалась в исследовании кислотно-основных центров адсорбции поверхности пористых углеродных материалов (ПУМ) из растительного сырья индикаторным методом, основанным на адсорбции одноосновных красителей на твердой поверхности из водной среды. В качестве сорбентов использовали ПУМ, полученные из недревесного растительного сырья (ПУМ_0 – из опавшей листвы; ПУМ_НС1 – из листвы, обработанной соляной кислотой; ПУМ_Ц – из целлюлозы) в соответствии с [1] при одинаковых условиях, но характеризующиеся различным содержанием углеродной и минеральной частей ($C^{daf}\%$: ПУМ_0 - 39,90; ПУМ_НС1 - 63,40; ПУМ_Ц - 89,80). Для адсорбции использовали о-нитроанилин, метиловый оранжевый, бромтимоловый синий и индигокармин, что позволило регистрировать кислотно-основные центры поверхности ПУМ в диапазоне pK_a от -0,29 до 12,8. Химическую природу адсорбционных центров подтверждали методами ИК-спектроскопического и рентгенофазового анализов.

Результаты адсорбции красителей показали, что на поверхности ПУМ присутствуют кислотно-основные центры, характеризующиеся значениями pK_a 3,4 -- 12,8 и $pK_a \leq -0,29$. Адсорбция метилового оранжевого, бромтимолового синего и индигокармина может быть обусловлена присутствием на поверхности кислотно-основных центров органической природы, а именно карбоксильных и фенольных функциональных групп. Адсорбция о-нитроанилина может протекать на кислотных центрах Льюиса неорганической природы, обусловленных наличием большого количества кальцита в ПУМ_0. Однако, в ПУМ_Ц и ПУМ_(НС1) кальцит обнаружен не был, а значения предельной адсорбции о-нитроанилина и фенола ($pK_a = 9,98$) достаточно высокие, причем адсорбция фенола на ПУМ_Ц превышает значение предельной адсорбции о-нитроанилина. Поэтому, учитывая разную природу (pK_a) о-нитроанилина и фенола и сходство в их строении (размеры молекул, наличие бензольного кольца) можно сделать вывод, что основной вклад в адсорбционные взаимодействия ПУМ с такого рода веществами вносят не кислотно-основные, а дисперсионные взаимодействия.

Литература.

1. Zhenhui Kang et al 2005 Nanotechnology 16. – P.1192 – 1195

РАСТВОРИМОСТЬ СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

Э.И. Евстигнеев

*Санкт-Петербургская государственная лесотехническая академия, Санкт-Петербург, Россия
edward_evst@mail.ru*

Растворимость является фундаментальным свойством полимеров, в том числе лигнина. Все существующие способы делигнификации растительного сырья в конечном итоге сводятся к функционализации, т.е. образованию в макромолекулах лигнина гидрофильных групп, и последующему его растворению. В связи с этим прогресса в решении проблемы

ускорения и углубления процесса делигнификации при варке можно достичь, ответив на вопрос о том, какие факторы управляют растворимостью лигнина.

Наиболее распространенные промышленные варки проводятся в водной, главным образом водно-щелочной, среде. В последние годы проявляется все больший интерес к использованию в промышленности органических растворителей, а именно к так называемым органосольвентным варкам. В данной работе проводилось количественное определение растворимости лигнина в водных растворах гидроксида натрия и в смесях диоксан : вода по специально разработанной методике.

Установлено, что зависимость растворимости лигнина в растворе от степени оттитрованности фенольных гидроксильных групп в растворе NaOH представляет собой S-образную кривую с тремя участками, различающимися наклоном. Показано, что растворимость лигнина в воде является функцией pH раствора и pK_a его кислых групп. В качестве параметра, характеризующего растворимость различных препаратов лигнина в воде, рекомендовано использовать данные, полученные при $pH = pK_a$.

Растворимость лигнина в смеси диоксан : вода зависит от содержания диоксана в смеси. Полное растворение происходит при содержании диоксана в интервале от 0.6 до 0.95 объемной доли, а вне этой зоны растворимость лигнина резко уменьшается. Высказано предположение о том, что растворение лигнина в этой смеси происходит за счет образования водородных связей между фенольными гидроксильными группами лигнина и гидратированными молекулами диоксана.

ПИГМЕНТЫ ОСЕННЕЙ ОКРАСКИ ЛИСТЬЕВ ДРЕВЕСНЫХ РАСТЕНИЙ

И.Я. Киселев

*Санкт-Петербургская государственная лесотехническая академия
lta4455@yandex.ru*

Методами электронной и инфракрасной спектроскопии, рентгенофазового анализа определены качественный состав и структура пигментов осенней окраски листьев дуба черешчатого, клена остролистного, барбариса обыкновенного.

В осенних листьях дуба, клена, барбариса содержатся пигменты - естественные и соединения железа (III).

Гидроксид оксожелеза (III), $FeOOH$

в желто-коричневых листьях дуба;

Пируват оксожелеза (III), $FeOCH_3COCOO$, лютеин

в красно-коричневых листьях клена;

Пируват железа (III), $Fe(CH_3COCOO)_3$, лютеин, антоциан

в пурпурно-фиолетовых листьях барбариса.

Методом химической идентификации подтверждена осенняя окраска, вызванная соединениями железа (III): желто-коричневая листьев дуба, красно-коричневая листьев клена, пурпурно-фиолетовая листьев барбариса.

Окраска и интенсивность окраски осенних листьев зависят от содержания гидроксида оксожелеза (III) и пировиноградной кислоты, а также от глубины превращения гидроксида оксожелеза (III) в пируваты железа (III). При этом осенние листья могут приобретать различные оттенки желтого, оранжевого, красного и пурпурного цветов.

Литература

1. Киселев И.Я. Исследование качественного состава пигментов осенней окраски листьев некоторых видов древесных растений. «Лесной журнал» 2006 г № 5 с.106 – 112.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМЫХ ФРАКЦИЙ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА

Л.С. Литвинова, Е.Е. Кевер, Ю.Н. Сазанов, Е.М. Куликова, М.В. Мокеев, А.В. Грибанов
Институт высокомолекулярных соединений РАН
litvinls@hq.macro.ru

Проблема утилизация отходов лигнина требует исследования свойств лигнинов различного происхождения, и в частности, определения растворимости лигнинов в органических растворителях, а также получении молекулярно-массовых характеристик перешедших в раствор фракций.

Для решения этой задачи ряд гидролизных лигнинов экстрагировали при повышенной температуре (65 °С) такими полярными растворителями как диоксан, пиридин, ДМФ и ДМСО. Продукты экстракции анализировали с помощью эксклюзионной жидкостной хроматографии на колонке со стирогелем (Phenogel MXL, “Phenomenex”). В качестве подвижной фазы впервые в анализе лигнинов использовали диметилформамид с добавкой трифторуксусной кислоты (0.2 моль/л). Калибровку колонки по молекулярным массам осуществляли по полистирольным стандартам фирмы «Waters». Концентрацию растворимого лигнина определяли по градуировочной зависимости, для построения которой использовали хроматограммы лигнина Бьёркмана, полностью растворимого в подвижной фазе.

Путем сравнительной оценки состава фракций лигниновых экстрактов показано, что молекулярно-массовые характеристики и количество перешедших в раствор фракций изменяются в зависимости от природы растворителя, а также от технологических особенностей выделения лигнина из продуктов гидролиза. Однако, существенно увеличить содержание в растворе гидролизного лигнина изменяя полярность и природу органического растворителя, не удается.

Установлено, что предварительная термическая обработка образцов (до 200-300 °С) приводит к увеличению содержания низкомолекулярных фракций в экстракте.

СТАБИЛИЗИРУЮЩИЕ И ДЕСТАБИЛИЗИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ

Т.Н. Луговичка¹, К.Н. Болатабаев¹, С.С. Набойченко²

1 - Северо-Казахстанский государственный университет, Петропавловск, Казахстан

2 - Уральский государственный технический университет -УПИ, Екатеринбург, Россия
tlugovitskaja@mail.ru

Применение технических лигносульфонатов (ЛСТ) в технологии выщелачивания никель-пирротиновых концентратов в ОАО «ГМК Норильский никель» из-за чрезмерного ошламования элементной серы отрицательно повлияло на показатели последующей серо-сульфидной флотации. Учитывая то, что лигносульфонаты (ЛС) в составе ЛСТ характеризуются широким интервалом молекулярно-массового распределения, представлялось целесообразным оценить стабилизирующее действие их на S^0 в зависимости от средневзвешенных молекулярных масс (μ). Использовали три образца ЛС, соответственно ЛС№1, ЛС№2 и ЛС№3 со значениями μ 16900, 9250 и 46300 а.е.м.

Стабилизирующий эффект образцов исследовали в свежеприготовленных суспензиях серы, варьируя в них содержания ЛС от 0 до 0.64 г/дм³; в отдельной серии опытов оценивали влияние температурах (293-333 К) и рН. Агрегативную устойчивость суспензий устанавливали по продолжительности «жизни» (τ_k) и скорости разрушения (V_k). По мере увеличения температуры агрегативная устойчивость суспензий ухудшается; наименьшим периодом «жизни» при всех температурных режимах характеризуются суспензии с ЛС№2; причем дестабилизирующий эффект усиливался (не менее чем в 2

раза) при повышенных концентрациях этой разновидности (свыше 0.16-0.20 г/дм³). При незначительных температурах в изоконцентрационных (по содержанию ЛС) режимах большую агрегативную устойчивость проявляли суспензии, содержащие высокомолекулярную разновидность лигносульфонатов (ЛС№3). Наблюдаемые при пониженных температурах различия в устойчивости суспензий нивелируются по мере дальнейшего увеличения температуры; для суспензий с равностепенным содержанием трех разновидностей лигносульфонатов, значения τ_s при 333 К практически совпадают ($\tau_s = 60-100$ мин).

В нейтральных и слабокислых средах (рН = 4.5-6.0) наибольшую агрегативную устойчивость проявляют суспензии, содержащие в своем составе высокомолекулярные лигносульфонаты (ЛС№3);

При рН ≤ 1 наблюдается инверсия в стабилизирующей способности лигносульфонатов - большей устойчивостью характеризовались суспензии с ЛС№2; при этом эффект обращения в стабилизирующей активности лигносульфонатов усиливался по мере увеличения их количественных содержаний в суспензиях.

Установленные закономерности изменения агрегативной устойчивости элементарной серы от вышеперечисленных факторов создают предпосылки для ее целенаправленного регулирования в технологических условиях ОАО «ГМК Норильский никель».

ХАРАКТЕРИСТИКИ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ОБРАБОТАННОЙ РАСТВОРОМ ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА В ГЕКСАНЕ

И.В. Люханова¹, Л.А. Алешина¹, С.В. Фролова², Л.А. Кувшинова²

1 - Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск

*2 - Институт химии Коми научного центра Уральского отд. РАН, г. Сыктывкар
luhanova@yandex.ru*

В данной работе исследована сульфатная целлюлоза хвойных пород древесины производства ОАО «Монди Сыктывкарский ЛПК» в исходном состоянии и обработанная раствором тетрахлорида титана в гексане (TiCl₄ в C₆H₁₄) при 23° С. После обработки образцы, высушенные при температуре 20° С, были подвергнуты дополнительному термическому воздействию при 60° С и 100° С. Рентгенографический эксперимент выполнен на автоматизированной установке ДРОН - 3М (на FeK α – излучении) в геометрии на отражение. Для характеристики таких аморфно-кристаллических объектов, как целлюлоза, используют понятие степени кристалличности, размера и формы областей когерентного рассеяния (ОКР). Было установлено, что обработка исходных беленых и небеленых древесных целлюлоз раствором TiCl₄ в C₆H₁₄ приводит к повышению степени кристалличности. Высушивание образцов при всех указанных выше температурах не приводит к существенному изменению их физических параметров. Для всех исследованных образцов целлюлозы ОКР минимальны по размеру в направлении $[\bar{1}10]$, совпадающем с длинной диагональю базисной плоскости элементарной ячейки, и равны примерно трем диагоналям. В направлении, совпадающем со второй (короткой) диагональю базисной плоскости элементарной ячейки $[110]$, размеры ОКР примерно вдвое выше, чем в направлении $[\bar{1}10]$, и близки к соответствующим данным в направлении $[102]$. Размеры ОКР в направлениях $[100]$ и $[001]$ фактически представляют собой соответственно толщину и длину упорядоченных областей элементарных фибрилл. В направлении $[100]$ размеры ОКР составляют примерно 5 - 7 периодов а элементарных ячеек. Полученное значение согласуется с литературными данными. В направлении оси микрофибрилл $[001]$ размеры областей когерентного рассеяния составляют 4 - 6 периодов с элементарных ячеек. Необходимо отметить, что размер ОКР в направлении оси с для всех образцов, подвергнутых обработке TiCl₄ в C₆H₁₄, увеличивается по сравнению с таковыми для исходных образцов.

Работа поддержана грантом РФФИ “Север” № 08-02-98802 (Петрозаводский государственный университет). Работа поддержана ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» ГК №П415 от 30.07.09 (Петрозаводский государственный университет).

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК И СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ, ЛИГНИНА В ПРОЦЕССЕ ОРГАНСОЛЬВЕТНОЙ ОБРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ ЕЛИ И СОСНЫ

Е.А. Павлова, Р.Г. Алиев, Э.П. Терентьева, Н.К. Удовенко

*Санкт-Петербургский Государственный технологический университет растительных полимеров
khp.d.gturp@yandex.ru*

Одно из основных преимуществ органосольвентных процессов производства волокнистых полуфабрикатов – получение активного лигнина, который в меньшей мере, чем другие виды технических лигнинов, подвергается структурному и химическому модифицированию. Это облегчает его переработку и расширяет сферы его применения.

Целью настоящей работы было исследование влияния технологических параметров на изменение молекулярно-массовых характеристик и структурных параметров органосольвентного лигнина методом эксклюзионной жидкостной хроматографии (ЭЖХ) и химическими методами.

На первом этапе работы осуществляли выделение лигнина из щелоков органосольвентной варки древесины и изучали его свойства. Как контрольный метод использовали непосредственный анализ щелоков.

Варку древесины проводили в смеси растворителей этанол – вода - уксусная кислота (35:35:30 по объему) при температуре 150, 170, 190 °С. Образующиеся щелока выдерживали в течение нескольких дней при комнатной температуре, затем осадившийся лигнин отделяли центрифугированием. Сушили при комнатной температуре и готовили 0,1%-ный раствор в ДМФА (диметилфурмамид) для хроматографирования.

Сравнение хроматограмм показало различие характеристик лигнина, выделенного из щелоков в виде твердого остатка, и лигнина, исследованного непосредственно в щелоке. Это можно объяснить несовершенством методики выделения лигнина из щелоков, так как определенная доля лигнина, особенно низкомолекулярные его компоненты, очевидно, остаются в растворе. Не исключено также, что часть препаратов лигнина из-за большей их реакционной способности по сравнению с сульфатным лигнином после выделения окисляется на воздухе. В связи с этим в дальнейшем мы исследовали щелока непосредственно после органосольвентной делигнификации. По мере делигнификации древесины молекулярная масса выделяемых препаратов увеличивается, что можно объяснить выделением из клеточной стенки все более высокомолекулярных компонентов лигнина и конденсацией выделившегося лигнина в щелоке. При длительной варке (380 мин) и высокой температуре (190 °С) может происходить и обратный процесс – деструкция лигнина. Сравнение молекулярных масс сульфатного и органосольвентного лигнина показывает, что они одного порядка.

Концентрация низкомолекулярных фенольных веществ в щелоке в процессе органосольвентной варки проходит через максимум. Уменьшение количества фенольных веществ при длительной варке и высокой температуре можно, вероятно, объяснить их конденсацией. Особенно хорошо эти изменения прослеживаются при сравнении хроматограмм для трех температурных режимов варки.

Таким образом, нами показана принципиальная возможность изучения органосольвентного лигнина без его выделения из щелока. Установлено, что характер процессов конденсации и деструкции лигнина, протекающих при делигнификации древесины, сложен и зависит от продолжительности и температуры варки. При длительных варках часть лигнина сорбируется на целлюлозе.

ЭКСКЛЮЗИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ТРИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ ОРГАНОСОЛЬВЕНТНОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ

Е.А. Павлова, Р.Г. Алиев, Э.П. Терентьева, Н.К. Удовенко

*Санкт-Петербургский Государственный технологический университет растительных полимеров
khp.d.gturp@yandex.ru*

Техническая целлюлоза древесины получена методом органосольвентной делигнификации в среде: этанол – вода – уксусная кислота в соотношении 35:35:30 об. % при температуре 170-180 °С. Метиллоцеллюлозу получали при взаимодействии параформа (представляющего собой смесь линейных полимерных молекул формальдегида, на концах которых расположены гидроксигруппы) с предварительно очищенным ДМФА (диметилфурмамид). Смесь целлюлозы с ДМФА термостатируют при температуре 85 °С, затем в сосуд помещают параформ и добавляют силиконовое масло для равномерного растворения. Смесь нагревают до 130 °С, параформ при этом начинает интенсивно возгоняться, образуя формальдегид, который взаимодействует с целлюлозой, образуя метиллоцеллюлозу. Для получения триацетата метиллоцеллюлозы в охлажденный раствор добавляют ацетилирующую смесь уксусный ангидрид – пиридин (катализатор). Ацетилирование протекает в течение 18 часов при комнатной температуре. После чего смесь осаждается в ледяную воду. Параллельно получают триацетат целлюлозы из смеси: уксусная кислота, уксусный ангидрид и серная кислота.

Целлюлозу отбеливали пероксидом водорода в щелочной среде. В процессе отбелики выясняли влияние содержания пероксида водорода, гидроксида натрия, температуры и времени на качество отбелики. На основании экспериментальных данных сделано заключение, что при увеличении расхода пероксида водорода до 2,2% остаточный лигнин снизился от 3,5 до 1,4%. Определен оптимальный режим отбелики органосольвентной целлюлозы пероксидом водорода в щелочной среде, который характеризуется следующими параметрами: $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, время 90 мин, расход пероксида водорода 1,1%.

Молекулярная масса и молекулярно-массовая неоднородность целлюлозы определялась в виде ее триацетатметиллол производных методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с использованием рефрактометрического детектора, сорбент Сферон-1000, элюент ДМФА с 0,03 моль/дм³ бромистым литием и 0,03 моль/дм³ фосфорной кислотой для подавления полиэлектролитного эффекта. Калибровку колонки проводили фракциями производных целлюлозы с известными значениями молекулярных масс.

В работе дано сравнение значений молекулярных масс и молекулярно-массового распределения в зависимости от времени варки и отбелики. Средние молекулярные массы производных целлюлозы показывают, что ММ триацетатов целлюлозы примерно в 1,5 раза ниже, чем средняя молекулярная масса метиллоцеллюлозы, что свидетельствует о деструкции первоначальной молекулярной цепи целлюлозы при получении различных ее производных.

Молекулярная масса органосольвентной целлюлозы изменяется при изменении условий отбелики, особенно сильное воздействие на деструкцию целлюлозы оказывает концентрация перекиси водорода.

ОЦЕНКА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП В ЛИГНИНЕ МЕТОДОМ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР

А.В. Рохин¹, Д.Ф. Кушнарёв¹, Л.В. Каницкая², Г.А. Калабин³

1 - Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия

2 - Иркутский государственный технический университет, Иркутск, Россия

3 - Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

irkrav66@gmail.com

Нерегулярная структура одного из наиболее распространенных в природе полимеров – лигнина затрудняет его исследование как химическими, так и физическими методами. Наиболее информативным при изучении состава и структуры отдельных звеньев макромолекулы лигнина признан метод спектроскопии ЯМР. Имеются работы по идентификации и количественной оценке содержания основных структурных звеньев, связей и функциональных групп лигнина с применением количественной спектроскопии ЯМР. В связи с этим авторами предпринята попытка разработки новых приемов в исследовании химического состава и структуры лигнина методом количественной спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C в сочетании с экспериментами в двумерном представлении. Нами разработан независимый подход для идентификации функциональных групп, связей и звеньев лигнина: третичных (C_{ар}H) и четвертичных (C_{ар}) атомов углерода ароматического кольца (АК), определяющих степень замещения АК и атомов углерода двойных связей, циклических структур на примере структуры лигнина механического размола ели. Решена задача контроля и аттестации существующих и вновь разрабатываемых методов функционального анализа природных полимеров, использующих предварительную химическую модификацию препаратов. Установлено, что в процессе химических реакций и последующего выделения модифицированных препаратов лигнина происходит деструкция макромолекулы, что приводит к значительным потерям массы лигнина, при этом отщепляются низкомолекулярные соединения, химическая структура которых не соответствуют усредненной структуре макромолекулы лигнина; протекают побочные химические реакции, в том числе и не обнаруженные для модельных соединений; из-за пространственных затруднений конверсия функциональных групп ни в одном из методов не достигает 100%. Показано, что практически все химические реакции, используемые в традиционном функциональном анализе макромолекул лигнинов, вызывают существенную трансформацию структуры макромолекулы из-за побочных процессов, что в совокупности приводит к заниженным значениям концентрации определяемых функциональных групп.

ПРЕВРАЩЕНИЯ ЛИГНИНА БЬЕРКМАНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ СУПЕРКИСЛОТ БРЕНСТЕДА

Д.С. Рябухин, А.В. Васильев, М.Я. Зарубин

Санкт-Петербургская государственная лесотехническая академия

rdms@bk.ru

Методом МЛДИ (MALDI) проанализированы лигнин Бьеркмана древесины хвойных пород и продукты его превращений в суперкислотах HSO₃F, CF₃SO₃H и CF₃SO₃H–SbF₅.

этой позиции уже первичные акты термодеструкции и структурирования при относительно низких температурах являются стадиями инициирования процесса карбонизации.

Вторая позиция определяет технологические приёмы превращения отходного материала (в основном гидролизного, технического лигнина) в карбонизованный материал многоцелевого назначения на уровне промышленного или опытно – промышленного производства.

Примерами работ в рамках научных разработок являются комплексные термоаналитические и спектральные исследования кинетики конкурентных термохимических реакций лигнина в широком температурно – временном интервале с количественным и качественным определением всех продуктов реакции. Значительное место занимают разработки модельных реакций.

Работы по второму направлению сосредоточены на поисках путей утилизации лигнина как отходного продукта. Использование в качестве активного наполнителя различных материалов (пластмассы, резины, асфальт, бетон, кокс и т.п.), производства полифункциональных адсорбентов, гранулированных углей, волокнистых прекурсоров для получения углеродных волокон.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГУМИНОПОДОБНЫХ ВЕЩЕСТВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ИЗ МОНОСАХАРИДОВ, ДИСАХАРИДОВ И ФУРАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В УСЛОВИЯХ ПРОМЫШЛЕННОГО ГИДРОЛИЗА ДРЕВЕСИНЫ

И.В. Сумерский¹, С.М. Крутов¹, М.В. Макеев², Ю.Н. Сазанов², А.В. Пранович³,
М.Я. Зарубин¹

1 - Санкт-Петербургская Государственная Лесотехническая Академия им. С.М.Кирова, Санкт-Петербург, Россия

2 - Институты Высокмолекулярных Соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

3 - Process Chemistry Center, Abo Akademi University, Finland

ftaorgchem@yandex.ru

В процессе переработки древесины методом кислотного гидролиза разбавленной серной кислотой (0,5%), при температуре ~180°C, с получением этанола, кормовых дрожжей, фурфурола и др., из компонентов углеводной природы образуются гуминоподобные вещества. В реакции образования гуминоподобных веществ может принимать участие и лигнин, в результате чего образуются так называемые лигноуглинистые вещества.

Целью работы является изучение гуминоподобных веществ образующихся из моносахаридов, дисахаридов и фурановых соединений в условиях промышленного гидролиза древесины различными физико-химическими методами.

Гуминоподобные вещества были проанализированы методами: хромато-масс-спектрометрии (ХМС), твердофазным ¹³C ЯМР, высокоэффективной жидкостной хроматографией (ВЭЖХ), пиролитической хромато-масс-спектрометрии (пиролитическая ХМС), а также, ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием.

Установлено, что гуминоподобные вещества являются полимерами, преимущественно, фурановой природы. Они образуются в условиях промышленного кислотного гидролиза из моносахаридов и дисахарида, а так же из фурановых соединений, с выходом около 20% и 30% из гексоз и пентоз, соответственно.

Показано, что образующиеся гуминоподобные вещества состоят примерно на 60% из фурановых циклов и 20% из алифатических цепей. Выявлено, что в процессе образования макромолекул гуминоподобных веществ, значительная часть фурановых циклов подвергается раскрытию цикла с образованием дикетонов.

Предложены возможные пути образования гуминоподобных веществ. В случае гексоз, образование гуминоподобных веществ протекает через 5-гидроксиметилфурфурол, который вступает в дальнейшие поликонденсационные процессы по механизму

электрофильного замещения S_E с образованием эфирных или ацетальных связей между циклами. В случае пентоз, образующийся фурфурол так же вступает в дальнейшие поликонденсационные процессы, но по механизму ароматического электрофильного замещения S_E с образованием углерод – углеродных связей между циклами.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КАК ИНСТРУМЕНТ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ОБЛАСТЕЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Д.А. Сухов

*Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров
dmitry_sukhov@mail.ru*

В сообщении приводятся результаты сопоставительного анализа целлюлозных образцов с различным содержанием упорядоченных и неупорядоченных областей. Они показывают, что методы ИК-Фурье спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света имеют неоспоримые преимущества при решении вопросов, связанных с фазовой структурной неоднородностью природного полимера.

Для детального анализа неупорядоченных областей целлюлозы в работе также использовались методы дейтерообмена и инклюдирования молекул-зондов.

При изучении волокон природной и мерсеризованной целлюлозы экспериментально было показано, что конформационные различия в укладке макромолекулярных цепей существуют не только в упорядоченных, но и в неупорядоченных областях полисахарида. Результаты исследования позволяют заключить, что доля неупорядоченных областей в широко используемом на практике целлюлозном волокнистом полуфабрикате древесного происхождения составляет 70-80%.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МАКРОМОЛЕКУЛ ЛИГНИНА РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБОВ ВЫДЕЛЕНИЯ

Д.А. Сухов, О.Ю. Деркачева

*Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров
dmitry_sukhov@mail.ru*

Представленные материалы описывают результаты исследований лигнинного компонента в волокнах древесины берёзы и ели и в процессах их сульфатной делигнификации методом ИК- Фурье спектроскопии.

Ранее, на основе большой базы экспериментальных данных, нами были созданы устойчивые спектральные модели хвойного и лиственного лигнинов. Такой подход позволяет из экспериментального ИК – спектра древесного и лигноцеллюлозного образца выделять спектры природного и остаточного лигнинов и выявлять тонкие изменения в их структуре *in situ*, то есть решать структурные проблемы без химической изоляции препаратов.

В работе приводятся данные спектральных параметров, которые позволяют описывать структурные различия в состоянии природного(нативного), мягковыделенных, остаточных и технических лигнинов.

Одной из информативных является полоса поглощения валентных колебаний С-С связей ароматических структур лигнина с максимумом около 1510см^{-1} , эксперимент подтвердил то, что её интегральная интенсивность хорошо коррелирует с данными химического анализа при оценке содержания остаточного лигнина. При рассмотрении дековолюцированных спектров образцов волокон лиственной древесины удалось выявить две компоненты этой полосы, связанные с существованием двух видов ароматических колец и показать, что в нативном лигнине берёзы содержание структур сиригингильного типа в несколько раз превышает содержание гваяцильных структур.

Получено, что в процессе делигнификации более эффективно идет разрушение сиригильных фрагментов и в структуре остатка преобладают гваяцильные единицы. При этом менее разрушенными остаются пространственно более организованные ароматические структуры лигнина берёзы.

Анализ спектров волокон ели показал, что к концу варки частично деструктурированные фрагменты макромолекул остаточного лигнина на волокнах становятся более разупорядоченными. Также не исключено, что подобный вклад в форму спектральной полосы может давать лигнин, реадсорбированный из варочного раствора.

Полученные спектральные данные позволили также сделать заключение о структурных различиях мягковыделенного и нативного лигнинов.

ВОЗМОЖНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ СПЕКТРОСКОПИИ ^{13}C ЯМР К ИССЛЕДОВАНИЮ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЧЕРНОГО ЩЕЛОКА

Т.Г. Федулина, М.Ф. Кирюшина, М.Я. Зарубин, С.М. Шевченко

*Санкт-Петербургская государственная лесотехническая академия, Санкт-Петербург, Россия
t-fedulina@yandex.ru*

Черные щелока от щелочных варок древесины после упаривания сжигают, при этом вся органическая часть, состоящая из лигнина (около 40% от сухого остатка черного щелока), углеводов и низкомолекулярных продуктов их превращения, безвозвратно теряется. Лигнин, перешедший в раствор, имеет значительно меньшую молекулярную массу и более высокое содержание фенольных гидроксильных групп, по сравнению с природным лигнином, поэтому он обладает повышенной реакционной способностью и может быть использован как ценное химическое сырье.

В данной работе предложено использовать спектроскопию ^{13}C ЯМР для изучения химического состава черных щелоков от крафт-варок лиственной и еловой древесины. Для интерпретации спектров черных щелоков использованы литературные данные и ранее полученные авторами результаты спектроскопии ^{13}C ЯМР моделей и препаратов природного лигнина, а также выделенных из черных щелоков лигнинов, растворенных в 1М NaOH.

Установлено, что в спектрах черных щелоков наблюдается хорошее разрешение сигналов в ароматической (лигнинной) части спектра (100-160 м.д.), особенно для структур со свободным фенольным гидроксилем. Сигналы ароматических атомов углерода не перекрываются с сигналами атомов углерода низкомолекулярных продуктов деструкции лигнина и полисахаридов, среди которых были зафиксированы сигналы низкомолекулярных компонентов, отнесенные на основании спектров стандартов к карбонат-дианиону (пик при 171.0 м.д.), формиат-аниону (пик при 174.0 м.д.) и ацетат-аниону (пики при 184.4 и 26.3 м.д.). Эти данные могут служить важным источником информации о степени деструкции компонентов древесины при варке и о содержании Na_2CO_3 в черном щелоке. Преимуществом предлагаемого метода можно считать также возможность исследования химического строения растворившегося при варке лигнина без предварительного фракционирования черного щелока. Полученные результаты свидетельствуют о том, что спектроскопия ^{13}C ЯМР может служить удобным и надежным способом контроля варочного процесса.

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СПОСОБА ОБРАБОТКИ

С.В. Фролова¹, Л.А. Кувшинова¹, Л.А. Алешина², И.В. Люханова², Н.В. Мелех²

1 - Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

2 - Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия

kuvshinova-la@chemi.komisc.ru

В данной работе показано влияние способа обработки разных видов древесной целлюлозы на изменение ее структурных характеристик. В качестве сырья использована сульфатная целлюлоза производства ОАО «Монди Сыктывкарский ЛПК», которую обрабатывали раствором тетрахлорида титана в гексане.

В результате взаимодействия $TiCl_4$ с целлюлозой происходит разрыв гликозидной связи в ее макромолекуле, что приводит к снижению значения средней степени полимеризации (СП) целлюлозы. Для беленой целлюлозы эта величина изменяется от 1210 до 265, для небеленой — от 1310 до 260 (при концентрации тетрахлорида титана $18 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Повышение концентрации реагента в растворе в четыре раза приводит к снижению СП целлюлозы до 150.

В ходе исследований установлено, что изменение степени кристалличности (C_k) целлюлозы взаимосвязано с глубиной ее деструкции, причем для хвойной и лиственной целлюлозы оно различно. При этом, наибольшим изменениям C_k подвержены лигноцеллюлозные образцы.

Было отмечено, что изменение структурных характеристик целлюлозы зависит от способа обработки. Для сравнения проанализированы образцы, полученные из этого же сырья после гидролитической обработки в растворах соляной и серной кислот. Они имеют наибольшую степень кристалличности ($C_k = 86$), что согласуется с литературными данными. Результаты исследований структуры образцов целлюлозы методами рентгенографии позволяют сделать вывод о существенных различиях между порошковыми целлюлозами, полученными гидролитическим путем и с использованием кислоты Льюиса.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОЗОНОКАТАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ В ПРОЦЕССАХ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

А.Г. Худошин, А.Н. Митрофанова, Е.М. Бенько, В.В. Лунин

Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия

khudoshin@kge.msu.ru

В последние годы интенсивно развиваются исследования в области химической переработки биомассы с использованием катализаторов. Применение озоноталитических методов может быть направлено на селективное окисление одного из компонентов растительного сырья - лигнина с целью получения из него различных продуктов, а также для решения проблем делигнификации лигноцеллюлозных материалов.

В настоящей работе изучены закономерности превращений технического сульфатного лигнина, лигносульфоната натрия, соединений, моделирующих структурные фрагменты лигнина - гваякола и вератрола и продуктов их превращения – малеиновой, щавелевой, глиоксалевой и муравьиной кислот в реакциях каталитического озонирования в присутствии ионов переходных металлов- $Mn(II)$ и $Fe(III)$.

С использованием методов УФ-, ИК- спектроскопии, ВЭЖХ и кинетического анализа показано, что в присутствии ионов металлов возрастает скорость разрушения ароматических структур лигнина и образующихся в результате озонлиза соединений, содержащих двойные связи. Однако наибольший каталитический эффект проявляется на

стадии окисления алифатических кислот (щавелевая, глиоксалева, муравьиная), которые практически не реагируют с озоном без катализатора.

Совокупность экспериментальных и литературных данных дает возможность предположить, что в случае Fe(III) роль металла заключается в его способности активировать субстрат за счет образования с ним хелатных комплексов, в которых субстрат имеет более низкий окислительно-восстановительный потенциал. Катализ в присутствии ионов Mn(II) обусловлен образованием в результате окисления озоном ионов Mn(III), которые участвуют в окислительно-восстановительных превращениях фенольной структуры лигнина и алифатических насыщенных кислот до CO₂ и H₂O, а Mn(III) восстанавливается до Mn(II).

Таким образом, исследованные системы эффективно окисляют лигнин и продукты его превращения до CO₂ и воды, при этом сам озон не дает токсичных продуктов, что может быть использовано в процессах делигнификации и отбеливания древесного сырья и очистки сточных вод ЦБК.

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПЕРЕРАБОТКИ И ДЕГРАДАЦИИ ОТХОДОВ ЛПК

ЭКСТРАКЦИОННАЯ ПЕРЕРАБОТКА КОРЫ ЛИСТВЕННИЦЫ КАК ПРИМЕР РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМЫ УТИЛИЗАЦИИ МНОГОТОННАЖНОГО ОТХОДА

В.А. Бабкин, Н.В. Иванова, Ю.А. Малков
Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН
babkin@irioch.irk.ru

Известно, что при заготовке и переработке лиственницы – основной лесообразующей древесной породы России, образуется до 40% нерационально используемого остаточного материала, который либо сжигается, либо уходит в отвал. Отходы коры лиственницы составляют в среднем 18-25% от объема ствола, и по массе достигают 184 кг/м³ перерабатываемой древесины. Кора скапливается в отвалах и наносит вред окружающей природной среде: занимает огромные территории, загрязняет прилегающие земли, водоемы и представляет пожароопасность.

Нами предлагается способ решения экологической проблемы посредством использования коры лиственницы в качестве исходного сырья для экстракционной переработки с целью получения востребованных и недорогих продуктов медицинского, пищевого и технического назначения – воск, комплекс фенольных соединений (АОК), таниды, пектин и го воздействия влаги, бактерий и грибов, а также в качестве основы кремов и мазей в медицинской и косметической промышленности.

Проведены токсико-фармакологические исследования АОК и установлено, что он относится к IV классу опасности веществ (малоопасные), обладает капилляроукрепляющей активностью, высоким гастрозащитным эффектом, гепатопротекторной активностью, дозозависимым стимулирующим влиянием на ЦНС, увеличивает резервы системы антиоксидантной защиты организма.

Извлекаемые из коры лиственницы таниды являются сырьевым источником для приготовления дубящего средства в кожевенной промышленности.

Установлено, что пектину свойственна мембранотропная активность, а также показано, что он может служить аморфной, стабилизирующей частицы металла, матрицей нанобиокмозитов.

В результате проведенной обработки у коры значительно увеличивается удельная поверхность, и соответственно повышаются сорбционные свойства. Полученный эффективный сорбент не требует дополнительной активации и пригоден, в частности, для очистки промышленных стоков и объектов, загрязненных нефтепродуктами и фенолами.

Экономические расчеты предлагаемого производства переработки коры лиственницы показывают, что из 1 м³ коры можно получить продукцию на 9,5 тыс. руб, при средней рентабельности 36%.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РАЗРАБОТКИ МЕРОПРИЯТИЙ ПО СНИЖЕНИЮ НАГРУЗКИ НА ВОДНЫЕ ОБЪЕКТЫ ВБЛИЗИ ПРЕДПРИЯТИЙ ЛЕСОПРОМЫШЛЕННОГО КОМПЛЕКСА

А.Б. Дягилева
Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, Санкт-Петербург, Россия
abdiag@mail.ru

Современные технологии переработки воспроизводимого растительного древесного сырья в настоящее время не позволяют целиком утилизировать побочные продукты, такие как

лигнины. Они остаются в значительных количествах в промывных и сточных водах, что придает им специфическую окраску. Потоки щелочесодержащих сточных вод создают значительные трудности при традиционных способах биологической очистки, так как высокомолекулярные примеси в виде технических лигнинов не могут быть полностью окислены в современных аэротенках и требуют дополнительной ступени физико-химической очистки для обеспечения нормативов на сброс в водные объекты.

На основе теоретических представлений о состоянии коагулянтов в воде и исследований агрегативной устойчивости сульфатного лигнина в растворах алюмосодержащих компонентов на кафедре охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов СПбГТУ РП обоснована необходимость модификации метода пробного коагулирования для определения оптимальных условий проведения коагуляционной очистки щелочесодержащих сточных вод. Показана универсальность разработанного нами модифицированного метода пробного коагулирования для определения оптимальных условий проведения процесса по отношению к лигнинсодержащим потокам предприятий лесопромышленного комплекса. Этот метод позволяет получить полную информацию о процессе, прогнозировать качество очищенной воды по совокупности основных технологических параметров на входе при заданных условиях дозирования основного реагента системой автоматики.

Обоснована перспективность использования нового типа коагулянта-флокулянта на основе нефелинсодержащего сырья или его отхода в технологии очистки воды от специфических лигнинных примесей. Показаны преимущества и недостатки при использовании НФК в технологии очистки воды. Доказано отсутствие вторичного загрязнения при использовании композиционно коагулянта-флокулянта в дозах выбранных с помощью модифицированного метода пробного коагулирования. Это позволяет разрабатывать мероприятия опережающего цикла в водоохраных зонах в режиме эксплуатации существующих систем водоочистки.

ПЕРСПЕКТИВЫ ФОРМИРОВАНИЯ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ СТРУКТУР ЦЕЛЕВОГО НАЗНАЧЕНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ЛИГНИННЫХ ПРИМЕСЕЙ

А.Б. Дягилева, Н. Смирнова

*Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, Санкт-Петербург, Россия
abdiag@mail.ru*

В технологии очистки воды от лигнинных примесей при использовании низкоконцентрированного коагулянта-флокулянта, полученного из нефелинового сырья или его отхода (НФК), при взаимном сосуществовании этих компонентов образуются специфические органоминеральные комплексы. Эта ценная органоминеральная структура может являться основой для получения новых целевых продуктов специального назначения, например, лечебных грязей с заданными фармакологическими или косметическими свойствами, в зависимости от добавки биогенных веществ.

Выделенные органоминеральные осадки при очистке сточных вод производства лечебного лигнина - полифепана могут также являться основой для восстановления и пополнения ценными биогенными компонентами органогенных деградированных почвенных структур на урбанизированных территориях вблизи предприятий лесопромышленного комплекса, что согласуется с развитием принципов «зеленой химии» для этих производств.

На примере трех модифицированных технических лигнинов (сульфатного, лигносульфонатов и щелочной вытяжки из гидролизного лигнина) установлены как общие, так и специфические особенности поведения их водных дисперсий в зависимости от рН и концентраций электролитов. Генетическое родство по основным структурным

единицам этих модифицированных природных полимеров независимо от способа их делигнификации и перевода в водные системы позволяет выдвинуть гипотезу общности механизмов формирования лигноминеральных комплексов при низких концентрациях лигнинных компонентов в водных растворах электролитов. С помощью косвенных методов анализа экспериментально показана принципиальная возможность формирования лигноминеральных структур при регулировании условий процесса их коагуляционного выделения, что позволяет прогнозировать развитие нового направления в исследовании химии лигнина и его новых производных -лигноминеральных структур заданного или переменного состава на наноуровне, что существенно расширяет спектр использования лигнинных компонентов в ресурсном цикле и разработке технологических решений на принципах «зеленой» химии.

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОГЕННОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ ЕЛИ СИБИРСКОЙ

Е.В. Игнатова

*Сибирский государственный технологический университет, Красноярск, Россия
eva-ignatova2008@yandex.ru*

Процесс угнетения лесных экосистем под влиянием атмосферного загрязнения сложен и многообразен и, как правило, уже не имеет локального характера, а охватывает крупные регионы. Однако в настоящее время ощущается недостаток обобщенной информации об ответной реакции лесных экосистем на воздействие техногенных эмиссий.

Основной путь поступления загрязняющих веществ в растение – поглощение их в процессе газообмена через устьица, а также через клетки эпидермиса хвои (листьев) и неодревесневших побегов. Установлено, что наиболее сильно на загрязнение атмосферы реагируют хвойные породы. В связи с этим основным объектом исследований служила древесная зелень ели сибирской (*Picea obovata* Ledeb.). Выбор ели сибирской обусловлен ее широкой распространенностью, хозяйственной значимостью и возможностью круглогодичного использования.

Биологическая ценность древесного сырья определяется его химическим составом. В настоящей работе рассмотрено влияние на химический состав древесной зелени ели сибирской, подверженной различной степени техногенного стресса. При проведении исследований в городской черте выделен сильнозагрязненный участок насаждений, подверженных интенсивному воздействию нагруженных автомагистралей и слабозагрязненный участок с низкой транспортной нагрузкой. Фоновым объектом являлась пробная площадь в лесном массиве, расположенным в 60 км от краевого центра. Установленные отклонения от нормы содержания некоторых продуктов метаболизма может служить надежным показателем загрязнения аэрогенной среды. При этом промышленное загрязнение способствует не только высвобождению и преобразованию уже имеющихся соединений, но и стимулирует метаболизм некоторых из них. При нарастании аэрогенной нагрузки происходит интенсификация биосинтеза эфирного масла, а также водорастворимых веществ, в т.ч. фенольной природы.

Изменения в пигментном комплексе под влиянием загрязнения происходят главным образом за счет увеличения содержания хлорофилла В, что можно связать с защитной функцией пигмента, оказывающего экранирующее действие на фотосинтетически активный хлорофилл А.

Полученные сведения дадут возможность усовершенствовать технологию комплексной переработки всей биомассы ели сибирской с учетом места произрастания и техногенного загрязнения.

ХАРАКТЕРИСТИКА И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ УТИЛИЗАЦИИ И ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ В ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Т.Ф. Личутина, К.Г. Боголицын, М.А. Гусакова
Институт экологических проблем Севера УрО РАН
tfl@iepn.ru

Процессы химической переработки древесного сырья, осуществляемые в ходе производственной деятельности на целлюлозно-бумажных предприятиях, связаны с образованием различающихся по химическим свойствам газообразных, жидких и твердых отходов, поступающих в природные экосистемы. Цель комплексного контроля загрязнений состоит в том, чтобы предотвратить выбросы в атмосферу и сбросы в водную среду или почву везде, где это практически возможно с учетом необходимости управления отходами; там, где это не возможно, нужно минимизировать эти выбросы/сбросы для достижения высокого уровня защиты окружающей среды в целом.

В настоящем сообщении приведены результаты анализа и классификации отходов, образующихся на различных стадиях технологического процесса комплексной переработки биомассы дерева. Для эколого-аналитического контроля выполнена оценка вклада неорганической и органической составляющей в его значение, а также индивидуальных компонентов и групп органических фракций в величину ХПК. Показано, что реализованная на предприятиях технология биологической очистки стоков позволяет эффективно производить ассимиляцию группы летучих компонентов, при этом транзитом через систему проходит наиболее высокомолекулярная фракция лигнинных компонентов, представляющая собой «трудноокисляемую» составляющую величины ХПК.

Сравнение удельных сбросов / выбросов приоритетных ЗВ в целом по производству целлюлозы на анализируемых предприятиях с технологическими нормативами сбросов сточных вод, газовых выбросов и расхода энергии для производства сульфатной целлюлозы на заводах Европейского Сообщества (ЕС) показало, что сброс загрязняющих веществ со сточными водами на отечественных предприятиях соответствовал технологическим нормативам ЕС по всем показателям, за исключением удельного расхода сточных вод и удельного сброса / выброса взвешенных веществ в водоем и атмосферу.

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСНОЙ БИОМАССЫ В ЛЕСОСИБИРСКОМ ЛЕСОПРОМЫШЛЕННОМ КОМПЛЕКСЕ

С.О. Медведев, Р.А. Степень
Сибирский государственный технологический университет
medvedev_serega@mail.ru

Основой развития лесопромышленного комплекса России является создание и модернизация производств, направленных на полную (тотальную) переработку биомассы леса. Процесс установления для действующих производственных комплексов оптимального баланса между производственно-экономической сферой и состоянием окружающей среды, уровнем жизни местного населения требует детального анализа. Последнее обуславливается комплексом проблем, возникающих при глубокой переработке биомассы леса, зачастую требующей создания дорогостоящих химических производств с повышенной экологической опасностью. В качестве объекта исследования выступает Лесосибирский лесопромышленный комплекс – один из трех ведущих деревоперерабатывающих центров Красноярского края. Основные сырьевые резервы комплекса – мягкие древесные (опилки на промышленных предприятиях) и лесосечные отходы. В ходе исследования разработана принципиальная схема совершенствования

действующего производства, реализация которой способствует минимизации воздействия на окружающую среду отходов за счет создания на их основе комплекса востребованных на рынке продуктов. В качестве основного элемента предлагаемой схемы выступает спиртодрожжевое производство, сырьем для которого являются брикетируемые опилки. Получаемые брикеты также могут реализовываться заинтересованным сторонам и использоваться в энергетических целях на предприятии. Важной задачей является нейтрализация кислотных выбросов и образующегося лигнина, для чего предполагается использовать близлежащие залежи известняка. В рамках Лесосибирского комплекса гидролизный лигнин рационально использовать для получения топлива, биогаза, удобрений и пьезотермопластиков. Побочный продукт гидролизного производства – углекислоту эффективно потреблять для получения хвойных CO_2 -экстрактов, выработку которых рационально дополнять получением эфирных масел и хвойной воды. Отработанный твердый остаток может служить основой для компоста, обесхвоенные ветви и сучья – топливом или дополнительным сырьем для гидролизного производства. Таким образом, за счет создания рабочих мест на лесосеках будет достигаться повышение уровня жизни в лесных (сельских) районах, снятие социальной напряженности.

ОТБЕЛКА ОТХОДОВ СОРТИРОВАНИЯ

О.В. Расова

Институт химии КомиНЦ УрО РАН

Rasova_olga@mail.ru

Развитие целлюлозно-бумажной промышленности в настоящее время возможно только при условии обязательного учета экологических проблем, и, естественно, утилизации отходов производства целлюлозы. В сульфатцеллюлозном производстве отходами являются непровар и сучковая целлюлоза. Общее количество сучков и непровара, содержащееся в целлюлозной массе после варки, в большей степени зависит от породы древесины, качества щепы, способа и условий варки, а также от степени провара целлюлозы. Отходы сортирования составляют около 1 % от выработки целлюлозы. С целью утилизации их подвергают размолу, и полученная при этом древесная масса используется для выработки небеленой оберточной бумаги или картона.

Практический интерес представляет процесс отбеливания отходов сортирования, с целью получения беленой целлюлозы для дальнейшего применения в беленых видах картона.

Объектом исследования являлось целлюлозное волокно промышленной выработки ОАО «Монди СЛПК», полученное путем размола на дисковых рафинерах в две ступени, из отходов сортирования сульфатной целлюлозы из смеси хвойных и лиственных пород древесины (соотношение ~ 1:1). Технические показатели исходной целлюлозы: степень помолы 20 °ШР, белизна 8 % ISO, жесткость 127 Каппа. В первой серии опыта была проведена отбелка целлюлозной массы по схеме, используемой на производстве для отбеливания хвойной сульфатной целлюлозы: Д – Щп – Д – Щп – Д, где Д – обработка ClO_2 ; Щп – обработка H_2O_2 в щелочной среде. При этом белизна целлюлозы составила 47 % ISO, жесткость – 4 Каппа. В виду большого содержания лигнина в размолотой древесной массе в качестве делигнифицирующего реагента в следующей серии опытов использовали азотную кислоту. Отбелка проводилась по схеме HNO_3 – NaOH – ClO_2 , с расходом ClO_2 до 2 % от абсолютно сухой целлюлозы. Белизна целлюлозы при этом достигла 85 % ISO, жесткость – 1 Каппа, выход – 54 %.

Таким образом, проведено исследование процесса отбеливания отходов сортирования по двум схемам Д – Щп – Д – Щп – Д и HNO_3 – NaOH – ClO_2 . Полученные результаты показали, что при предлагаемой схеме отбеливания с пониженным расходом ClO_2 максимальная белизна целлюлозы составила 85 % ISO, что в два раза превышает показатели, получаемые при традиционной схеме.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОРУБОЧНЫХ ОСТАТКОВ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ТОРФЯНЫХ СУБСТРАТОВ В ЛЕСОПИТОМНИКАХ

Е.В. Робонен¹, Н.П. Чернобровкина¹, М.И. Зайцева²

1 - Учреждение Российской академии наук Институт леса Карельского научного центра РАН
Петрозаводск Россия

2 - Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия
er51@bk.ru

Одним из способов утилизации порубочных остатков является компостирование и, в комплексе с торфом, приготовление субстратов для выращивания сеянцев древесных растений. В составе порубочных остатков в большом количестве представлена древесная зелень лиственных пород – березы, ольхи, ивы, осины.

Эксперименты по испытанию субстратов, приготовленных с использованием порубочных остатков, для выращивания посадочного материала хвойных пород с закрытой корневой системой (ЗКС), проводили на базе лесопитомнического комплекса в условиях защищенного грунта. Для получения древесных отходов (древесной зелени) были выбраны: береза повислая (*Betula pendula* Roth), ольха серая (*Alnus incana* L.), ива козья (*Salix caprea* L.). Кроме того, в схему эксперимента включили травянистое растение – рогоз широколистный (*Typha latifolia* L.). Рогоз был выбран как растение, перспективное при проведении работ по очистке загрязненных земель. Заготовленные побеги ивы, ольхи, березы и надземную часть растений рогоза компостировали при температуре 30 – 35⁰С в течение 2 – 3 недель, затем перерабатывали с помощью дезинтегратора и компостировали еще 2 – 3 недели, после чего смешивали с торфом. Торф для субстрата заправляли доломитовой мукой, 2 кг м⁻³.

В результате вегетационных опытов было показано, что субстраты, приготовленные из местного сырья (торф, доломитовая мука) при добавлении древесной зелени пригодны для выращивания посадочного материала с ЗКС. Наибольший положительный эффект наблюдали от внесения переработанных листьев ивы в количестве 12,3 и 18,7 % об. При ускоренном способе приготовления компоста из древесной зелени его объемная доля в субстрате не должна превышать 1/3 для отходов из ивы, 1/5 для отходов из ольхи и 1/7 для отходов из березы. При внесении в субстрат листьев в количестве 50% и более наблюдается отрицательное влияние для всех исследованных видов. Разработанный субстрат пригоден для выращивания сеянцев древесных растений с ЗКС в условиях защищенного грунта.

ВЛИЯНИЕ РАЗМОЛА НА СВОЙСТВА ВТОРИЧНОГО ВОЛОКНА ИЗ МАКУЛАТУРЫ МАРКИ МС-11В

Г.В. Свердлик¹, Д.А. Дулькин², И.Н. Ковернинский²

1 - ООО "Экологические Технологии" Нижний Новгород РФ

2 - ООО "УК"Объединенные бумажные Фабрики" Москва РФ
kovern@list.ru

В технологии тарного картона из вторичного волокна размол оказывает наибольшее влияние на свойства бумажной массы. При размоле протекает ряд основных процессов, как улучшающих, так и ухудшающих бумагообразующие свойства. Процессы гидратации и фибриллирования, обуславливающие развитие связей между волокнами в структуре листа, улучшают свойства, а процессы укорочения и утоньшения волокна их ухудшают. Зависимость длины волокна от степени помола остается классической – уменьшается с увеличением степени помола. Интервал изменения – от 1,41 мм, при исходной степени помола 23 °ШР, до 1,17 мм, при степени помола 42 °ШР. Интенсивность уменьшения длины волокна от степени помола составила примерно 0,012 мм на 1 °ШР.

Как видно, табл.1, ороговение волокна в процессе размола уменьшается, на что указывают отрицательные значения этого фактора; по абсолютной величине ороговение понизилось на 30-33%, при увеличении степени помола массы на 19 °ШР.

Таблица 1. Расчетные значения ороговения волокна в процессе размола волокна

Волокно	Степень помола, °ШР	WRV, %	Длина волокна, мм	Ороговение, %
Волокно из макулатуры марки МС-11В	23	120	1,41	-
	27	133	1,31	- 10,8
	32	142	1,25	- 6,8
	38	152	1,22	- 7,0
	42	160	1,17	- 5,7
	Суммарное увеличение 19 °ШР	Суммарное увеличение 40 %	Суммарное уменьшение 0,24 мм	Суммарное снижение (-) 30-33%

Учитывая, что фактор «ороговение» является определяющим при характеристике способности волокна к взаимодействию с водой (смачивание, гидратация, набухание), то его снижение в процессе размола волокна ведет к улучшению бумагообразующих свойств бумажной массы.

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ НА ЦЕЛЛЮЛОЗУ

Н.П. Тимофеев

*КХ БИО (Научно-производственное предприятие)
timfbio@atnet.ru*

Объемы переработки древесного сырья на целлюлозу в РФ составляют десятки миллионов тонн ежегодно. Сточные воды целлюлозно-бумажных производств, образующиеся в процессе технологической обработки целлюлозы различными химическими методами (делигнификации, экстракции, отбелки), содержат сложную смесь различных органических и минеральных компонентов и являются одним из трудно биodeградируемых отходов промышленности. Загрязненность сточных вод обусловлена присутствием в них комплекса веществ фенольной природы, лигнина сульфатного и сульфитного (ЛСК), адсорбированного органического хлора, биоцидов, синтетических поверхностно-активных веществ, фурфурола, метанола, формальдегида, скипидара, смоляных кислот и окислов, щелоков, сахаров, соединений серы – сероводорода, диметилсульфида, метилмеркаптана и т.д. Кроме того, в промстоках присутствуют полихлорированные и конденсированные соединения, а также нефтепродукты.

Уровень органических загрязнений оценивается показателем суммарного химического поглощения кислорода (ХПК), из которого лишь часть может быть окислена биологическим способом (БПК) – при помощи бактерий активного ила (АИ). В целом доля биологически разлагаемых загрязнений на входе в очистную систему, соотношенная как БПК/ХПК, часто характеризуется крайне неблагоприятным соотношением – 25-30% долевого участия при оптимальных 70%.

Основное действующее вещество очистных сооружений (ОС) – активный ил, представленный в виде биоценоза из почвенных бактерий (зооглей), простейших и водных животных. Скачкообразные колебания различных параметров ингибируют процессы

биохимического окисления зооглея, и наоборот, стимулируют развитие защищенных от воздействия среды нитчатых форм бактерий, приводя к формированию хрупкого и неустойчивого биоценоза. Возмущения могут вызывать такие техногенные факторы, как ненормативные сбросы по отдельным потокам на очистные сооружения; разовое поступление большого количества загрязняющих веществ – разброс по зольности (10-44 %), рН (1.7-12.5), БПК (120-300 мг/л), ХПК (500-4700 мг/л), ЛСК (40-90 мг/л при сульфатном и до 350 мг/л при сульфитном способе варки); нестабильные параметры аэрации O₂ (от 0.1 до 3.3-4.5 мг/л) и т.д.

При использовании элементарного хлора в процессах отбелики практически весь он из промывочных вод адсорбируется на АИ (на 91-97 %). Также, молекулы лигносульфонатов, поступающие совместно со щелочами, способны к набуханию и адсорбированию на верхней границе водного зеркала вторичных отстойников, снижая поверхностное натяжение хлопьев зооглея, расплывая их и препятствуя осаждению.

Длительное воздействие токсичных и часто варьирующих по химсоставу стоков может привести к смене структуры биоценоза, распаду и распылению АИ, резкому уменьшению полезных бактерий и полному исчезновению простейших (утилизирующих пылевидную фракцию), развитию чужеродных нитчатых форм бактерий (не осаждаемых в отстойниках). Последствия – вынос загрязнителей (взвешенных веществ) из системы.

Только техническими средствами и инженерными методами решить проблему не всегда удается. При больших объемах сточных вод возможности вычленения отдельных стадий в изолированные блоки (анаэробные реакторы, технологии прикрепленной биопленки) с целью ускорения биохимических процессов очистки отсутствуют.

К тому же технологическое перевооружение требует больших финансовых затрат и не всегда возможно. Наиболее простым решением является повышение эффективности ведения биохимических процессов. Факторы, лимитирующие процесс минерализации загрязнителей в биореакторах-аэротенках (АЭ), комплексны. Среди них можно выделить: а) технологические – гидронагрузка, число АЭ и отстойников, доля регенерации и рециркуляции АИ, объем выводимого из системы ила; б) биотические – температура жидкой среды, рН, концентрация активного ила и его возраст, минеральное питание (НРК), величина и плотность хлопьев зооглея, структурный состав простейших, присутствие нитчатых форм микроорганизмов, антагонистические или синергические взаимоотношения сообществ и т.д.

Биоценоз ОС круглогодично находится под открытым небом, поэтому биоритм функционирования живых существ зависит от природно-климатических условий. В летнее время в АЭ создается режим термобиоза с температурой 41-43° С, при котором все виды простейших исчезают из системы, а его состав обогащается высокоактивными термо- и мезофильными штаммами бактерий. Под действием насыщенной энергией УФ-лучей в водном слое генерируются высокоактивные формы кислорода (супероксиданты-окислители), ведущие к ускорению ферментативных реакций. Возрастает плотность ила, элиминируются нитчатые, система полностью управляема.

В периоды резких сезонных изменений температуры и фотопериода наблюдается ухудшение флокуляционных и седиментационных свойств АИ (с увеличением илового индекса), развитием нитчатых форм бактерий *Sphaerotilus natans*. Последние формируют разветвленную плавучую сеть, на которые осаждаются зооглеи из споровых форм и выносятся из системы вместе с адсорбированными загрязнителями. Уже при 10-20 % долевого их участия в составе биоценоза создаются значительные трудности в управлении системой очистки. Нитчатые бактерии сильно прогрессируют на фоне низкой температуры окружающей среды, короткого светового дня, отсутствия УФ освещения.

В зимнее время в АЭ создаются особые условия функционирования ОС, которые характеризуются следующими, драматично развивающимися коррелирующими связями:

1. Обилие нитчатых отражается на высоком иловом индексе, достигающий 94-97 % от максимально возможного (940-970 единиц против 80-120 оптимальных для зооглея).

2. Высокий иловый индекс – показатель неустойчивости системы, и может привести к сверхнормативным выносам взвешенных веществ. Предотвращение выноса взвешенных веществ достигается увеличением вывода избыточного ила через участок обезвоживания.

4. С увеличением вывода избыточного ила снижается концентрация ила в АЭ. Как следствие, доля нитчатых бактерий в структуре биоценоза возрастает, так как последние, в силу своей неосаждаемости, меньше всего выводятся из системы.

5. Нитчатые бактерии выделяют в жидкую среду антибиотические вещества, ингибирующие жизнедеятельность зооглея, поэтому после преодоления ими пороговой величины система очистки неспособна на автоматический возврат в прежнюю точку.

Опыт работы очистных систем Котласского ЦБК (с июля 2007 г. филиал ОАО группы "Илим"), основанный на современных знаниях о функционировании экосистем, показывает, что проблема решаема. Учет внутренних механизмов управления процессами биологической очистки привело к значительному повышению эффективности работы ОС в период с 2003 по 2009 гг. без их технического перевооружения – степень утилизации промстоков в зимнее время приблизилось к летнему и составило 97-98 % по БПК₅ (при проектном значении 92.5 %) [1]. В данном случае успех был достигнут смещением приоритета в сторону биотических факторов – на формирование новой, значительно более высокоактивной среды АИ, определяемой максимальной его концентрацией, возрастом и устойчивостью экологических связей живого вещества.

Выводы. Только техническими средствами и инженерными методами решить проблему очистки промстоков не всегда удается. Поэтому современные методы оптимизации функционирования экосистем ОС должны учитывать биохимические взаимодействия различных сообществ в среде АИ, зависимость их ферментативной (окисляющей) активности от природно-климатических, внутренних биологических и технологических факторов, опираясь на такие ключевые понятия, как:

1. Целостность – внутреннее единство природных и антропогенных факторов.

2. Устойчивость – способность к саморегулированию лишь в пределах определенных величин (после преодоления критического порога начинается лавинообразное разрушение структуры и скачкообразный переход в неустойчивое состояние).

3. Емкость и допустимые пределы возмущений – тип, интенсивность, длительность и число возмущений во входных параметрах химического состава сбросов, разрушающих целостность и устойчивость системы.

С целью формирования высококачественного зооглея работу ОС необходимо осуществлять при повышенных концентрациях АИ и температуры. В периоды сезонных изменений температуры, остановка и пуска основных производств после капитальных ремонтов нужно сформировать буферные объемы АИ, способного гасить неблагоприятные изменения. Необходимо также оперативно прослеживать за изменениями целостности морфологических и биохимических характеристик зооглея, прогнозировать разрушение структуры, предотвращая тем самым переход ее в неустойчивое состояние.

Литература. 1. Тимофеев Н.П. Внутренние механизмы управления процессами биологическими очистки промстоков // Экология производства, 2009, № 12, с. 72-79.

НАКОПЛЕНИЕ L-АРГИНИНА В ХВОЕ СОСНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ ПРИ РЕГУЛЯЦИИ АЗОТНОГО И БОРНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ

Н.П. Чернобровкина¹, Е.В. Робонен¹, М.И. Зайцева²

1 - Учреждение Российской академии наук Институт леса Карельского научного центра РАН, Петрозаводск, Россия

*2 - Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия
chernobrovkina@krc.karelia.ru*

Актуальным является поиск новых способов получения растительного материала с высоким содержанием определенных соединений. Повышение в растительном сырье уровня доступных для усвоения аминокислот, обладающих высокой биологической активностью, и изменение их количественного соотношения в соответствии с конкретными задачами можно осуществлять путем регуляции минерального питания растений. Целью работы было исследование содержания L-аргинина в хвое сосны обыкновенной при регуляции азотного и борного обеспечения.

При внесении в почву (с содержанием азота и бора соответственно 0,12 и 0,0008% от сухой массы) в первой половине вегетации, под сосну обыкновенную азота в дозе 180 кг га⁻¹ и азота совместно с бором в дозе 1,5 кг га⁻¹ сухая масса хвои повысилась соответственно в 2,7 и 3,5 раза (на 167 и 246% по сравнению с контролем). Содержание общего и белкового азота в хвое при внесении азота и, особенно в сочетании с бором, также повышалось. В контроле (без внесения азота и бора в почву) сумма свободных аминокислот в хвое составила 0,82 ± 0,07 кг т⁻¹ сухого вещества. В составе свободных аминокислот хвои определены 19 аминокислот. В наибольшем количестве содержались глутаминовая кислота (15% от суммы аминокислот) и аргинин (12%). Дополнительное обеспечение растений азотом, особенно в сочетании с бором, повысило содержание суммы свободных аминокислот в хвое соответственно до 2,35 ± 0,21 и 2,67 ± 0,24 кг т⁻¹ сухого вещества. Повышение суммы аминокислот в хвое опытных растений произошло преимущественно за счет L-аргинина. Его содержание в хвое составило в контроле 0,1±0,01 кг т⁻¹ сухой массы, в опыте с использованием азота – 1,26±0,10, с использованием азота и бора – 2,03±0,17 кг т⁻¹ сухой массы. Таким образом, уровень L-аргинина в хвое в расчете на единицу сухого вещества увеличился по сравнению с контролем при внесении в почву азота, а также азота и бора соответственно в 12,2 и 19,7 раз и составил 53 и 76% от общего содержания аминокислот. Повышение содержания L-аргинина в хвое путем регуляции минерального питания растений открывает новые возможности использования ее в качестве сырья для получения биологически активных веществ.

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ И УТИЛИЗАЦИИ ДРЕВЕСНЫХ ОТХОДОВ И ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОТОПЛИВА

УЛЬТРАЗВУКОВАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОГО СЫРЬЯ

Е.А. Прутенская, М.Г. Сульман, Э.М. Сульман
Тверской государственный технический университет, г.Тверь, Россия
prutenskaya@mail.ru

Биоконверсия лигноцеллюлозных материалов в значительной степени зависит от их реакционной способности. Для ее увеличения предложено много способов предобработки, которые влияют на выход целевого продукта (целлюлоза, лигнин, углеводы).

Представленная работа направлена на изучение возможности использования ультразвукового воздействия как разрушающего влияния на лигноцеллюлозный материал. Ультразвуковое воздействие относится к физическим способам предобработки питательной среды. В качестве параметров, позволяющих считать условия процесса оптимальными, были выбраны: содержание лигнина, целлюлозы и гидролизуемых веществ. В качестве объекта исследования использовали опилки. В процессе выполнения эксперимента варьировалась интенсивность и продолжительность ультразвуковой обработки. Полученные данные свидетельствуют о деструкции растительного материала под воздействием ультразвука. Увеличение интенсивности ультразвука позволяет увеличить выход легкогидролизуемых и трудногидролизуемых полисахаридов до 14.2% и 16% от абсолютно сухого вещества (а.с.в.) соответственно. Одновременно происходит и уменьшение выхода твердого лигноцеллюлозного остатка на 7.4% от а.с.в. В отличие от целлюлозы, лигнин в условиях ультразвукового воздействия меньше подвергается деструкции.

После проведения ультразвукового воздействия при оптимальных параметрах было проведено спектральное исследование субстрата. В ИК спектрах сульфолигнина (полученного из сырья, обработанного ультразвуком и по традиционной методике), несмотря на их большое сходство, отражаются структурные различия в строении лигнина, обусловленные воздействием ультразвука. После обработки появляется четко выраженная линия 1428см^{-1} , определяемая скелетными колебаниями ароматического кольца и линия 1034 см^{-1} , характерная деформационным плоскостным колебаниям С-Н связей в ароматическом кольце гваяцильного типа. Все это указывает на преобладание в необработанном материале синрингильных структур, а в озвученном гваяцильных структур. Очевидно, что ультразвуковое воздействие в водной среде вызвало нарушение связей между субъединицами лигнина.

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

УЛЬТРАЗВУКОВОЕ ЭКСТРАГИРОВАНИЕ АНТОЦИАНОВЫХ ПИГМЕНТОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Т.С. Лозовская¹, Н.А. Биланова², В.И. Крыльская¹, В.М. Болотов¹

1 - Воронежская государственная технологическая академия

2 - Воронежский государственный университет

t-lozovskaya@yandex.ru

Антоциановый краситель (Anthocyanins – E163), извлеченный из растительного сырья может придавать продуктам питания разнообразные оттенки красного и синего цветов, одновременно повышая их биологическую ценность. Таким образом, является альтернативой целой группе синтетических красителей: E122, E124, E128, E129, E131, E132, E133.

Для получения красного натурального красителя традиционно применяют термическое экстрагирование. Однако, учитывая чувствительность природных биологически активных веществ к длительному нагреванию и экономические факторы, актуальными являются способы с привлечением ультразвуковых технологий.

Краситель извлекали из высушенных выжимок ягод черники, отходов плодово-ягодного производства. Измельченное сырье массой 1 г заливали 15 см³ экстрагента. В работе сравнили эффективность термического (65-70 °С, 90 минут) и ультразвукового (65 W, 50 °С, 15 минут) воздействий при извлечении антоцианов. Для экстрагирования применяли подкисленные (1% HCl) растворители: вода; вода : этанол и вода : глицерин ($m_{\text{вода}}=m_{\text{спирт}}$). При ультразвуковом воздействии наиболее селективным к антоциановым пигментам является подкисленный этанол. При этом значимо не повышается степень экстрагирования пигментов по сравнению с традиционным подходом. Качество полученного продукта увеличивается за счет снижения содержания желто-коричневых компонентов. Кратковременное воздействие ультразвука не приводит к деструктивным процессам.

Основной недостаток натуральных красителей - нестабильность окраски при хранении. Полученные красители хранили в течение четырех недель, на свету при $t=18-25$ °С. Отмечено, что наиболее стабилен антоциановый краситель, извлеченный из растительного сырья водно-глицериновым растворителем в результате воздействия ультразвука.

Таким образом, для извлечения антоциановых пигментов из растительного сырья перспективным является разработка способа ультразвукового экстрагирования растворителем на основе трех компонентов: вода, этанол, глицерин.

ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТЬ ПЕРЕРАБОТКИ БИОМАССЫ МЕТОДОМ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ

Г.Б. Манелис, В.М. Кислов, Е.А. Салганский, С.В. Глазов

Учреждение Российской академии наук Институт проблем химической физики РАН

vmkislov@icp.ac.ru

Энергоэффективность используемых технологий наглядно демонстрирует уровень развития любой страны. Эффективность использования ресурсов в России значительно ниже, чем в большинстве развитых и развивающихся стран, поэтому в Минэнерго был разработан проект Государственной программы энергосбережения и повышения энергоэффективности, одно из приоритетных направлений которого – энергетическое использование биомассы.

Ежегодно в России образуется более 100 млн тонн древесных отходов, однако низкая теплота сгорания и высокая влажность затрудняют их использование в исходном виде, поэтому её необходимо переработать в более удобные для использования газообразные или жидкие топлива. Одним из путей решения таких задач является разрабатываемый в ИПХФ РАН метод фильтрационного горения со сверхadiaбатическим разогревом. Данный метод дает возможность устойчивого проведения процесса с высоким энергетическим КПД при зольности и влажности топлива до 70% и обеспечивает минимальное образование вредных продуктов сгорания.

Вследствие различной температурной зависимости стадии пиролиза топлива и газификации коксового остатка разделяются в пространстве, что позволяет эффективно проводить пиролиз и газификацию биомассы в одном реакторе. При этом газообразные продукты, обогащенные жидкими продуктами пиролиза, можно сжигать в паровом котле с получением тепловой и электрической энергии, либо разделять аэрозоль на горючий газ и жидкие углеводороды и перерабатывать последние в ценные продукты, например, моторные топлива. В данный момент для первой схемы имеется успешный опыт реализации на установках промышленного масштаба в России (г. Москва) и Финляндии (г. Лапперанта), вторая схема исследуется в установках лабораторного масштаба.

Простота конструкций газификатора и минимальные требования к качеству топлива позволяет перерабатывать отходы и некондиционную биомассу непосредственно на лесосеке или деревоперерабатывающем предприятии, замещая получаемой из них дешевой энергией более дорогие традиционные источники энергии. В данный момент предлагаемый нами метод является наиболее перспективным методом получения энергии из биомассы.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 09-03-00623а).

ОТХОДЫ БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСНОЙ БИОМАССЫ - НОВОЕ СЫРЬЁ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

Н.Э. Нифантьев, Д.В. Яшунский, Д.Е. Цветков, В.М. Меньшов, Ю.Е. Цветков,
А.О. Чижов, А.А. Грачев

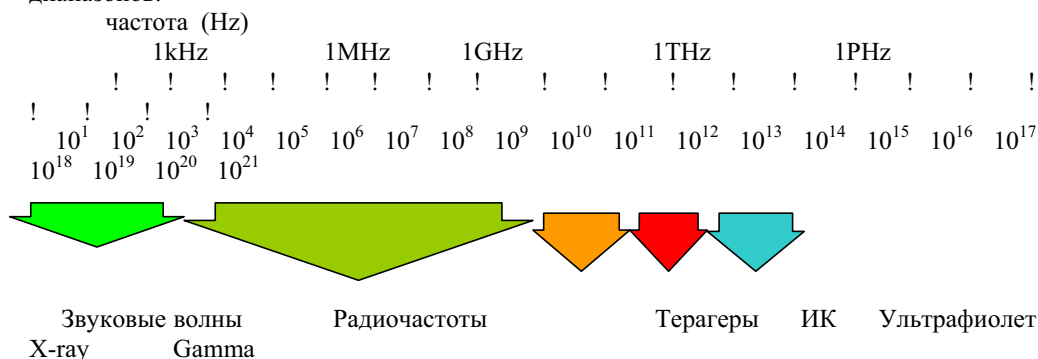
*Лаборатория химии гликоконъюгатов, Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН
nen@ioc.ac.ru*

Освоение промышленной биотехнологической переработки древесной биомассы до сиропов, а затем продуктов более глубокого передела, сопряжено с накоплением новых видов отходов, требующих разработки технологий их утилизации. Одним из крупномасштабных видов отходов являются экстракты органическими растворителями измельченной древесины, образующиеся на этапе её кондиционирования перед проведением биотехнологического осахаривания. Данный вид отходов является весьма удобным и перспективным источником для выделения природных органических соединений, требующихся при производстве продуктов питания, сельском хозяйстве, промышленном химическом производстве, фармацевтической промышленности и других отраслях. В настоящем докладе рассматриваются проводившиеся нами исследования путей утилизации древесных экстрактов указанных типов и выделение из них мало изучавшихся ранее биологически активных природных соединений, являющихся основой для производства новых лекарств.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ЧАСТОТ НА ГИДРОЛИЗ ПОЛИФРУКТАЗАНОВ КЛУБНЕЙ ТОПИНАМБУРА

Е.Н. Офицеров, В.Г. Певгов, А.В. Омельков
Российский химико-технологический университет им Д.И. Менделеева
ofitser@mail.ru

Основные подготовительные операции, связанные с переработкой растительного сырья – измельчение, экстракция и гидролиз. Эти стадии определяют или лимитируют производительность оборудования и поэтому ускорение этих процессов – актуальная задача. Для этих целей нами используются электромагнитные излучения широкого диапазона частот и их комбинации с механическими воздействиями. Ниже приведена шкала электромагнитного спектра с выделением использованных нами в работе диапазонов.



Звуковые волны. Использовались роторно-пульсационные аппараты с частотой излучения $10\text{-}10^4$ Hz, которые в течение нескольких лет зарекомендовали себя в производстве различной продукции. Рассмотрено получение инулина, фруктозных сиропов из топинамбура.

Радиочастоты. В работе использовались генераторы ультразвука с частотой 17 и 25 кГц. Возрастает скорость экстракции инулина вследствие кавитационных воздействий на сырье. При использовании частоты 2.4 ГГц процесс гидролиза ускоряется в 45 раз при использовании даже не максимальной мощности источника. В докладе приведены теоретические основы воздействия излучения микроволнового диапазона на органические молекулы в жидкой фазе.

Ультрафиолет. В докладе приведены результаты использования холодной плазмы с энергией ультрафиолетового диапазона. Особо нужно подчеркнуть, что нами достигнуты удельные энергоклады до $10\text{--}20$ кВт в cm^3 разрядного промежутка, что на два порядка превосходит достигнутые ранее величины. Большая величина энергоклада позволяет рассчитывать на создание компактных плазмохимических реакторов для переработки растительного сырья, что будет значительно удешевлять технологию.

Терагерцовый диапазон. В докладе рассмотрено также использование нового для химиков и биологов терагерцового диапазона электромагнитных волн.

ИННОВАЦИОННЫЕ РАЗРАБОТКИ И НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ УТИЛИЗАЦИИ ДРЕВЕСНЫХ ОТХОДОВ

О КАПИЛЛЯРНОЙ СТРУКТУРЕ МАКУЛАТУРНОГО ЛИСТА

М.А. Агеев

Уральский государственный лесотехнический университет, г.Екатеринбург, Россия
m-ageev@yandex.ru

Одной из важнейших стадий переработки макулатуры является ее роспуск в водной среде. При взаимодействии макулатуры с водой происходит ее набухание, связанное с проникновением молекул воды в пространство между волокнами. Такое проникновение происходит благодаря тому, что кинетические единицы макулатурного листа, не подходят друг к другу вплотную и образуют свободные пространства – поры. Набухание способствует повышению гибкости, пластичности волокон, которое приводит к улучшению показателей механической прочности бумаги. Для ускорения набухания имеет значение общая пористость макулатурного листа и размеры отдельных пор.

Цель работы – оценка распределения пор по размерам макулатуры марки МС-3А методом адсорбции.

Поскольку бумажный лист представляет капиллярно-пористый материал с различными по размерам и форме порами, нами был выбран эксикаторный метод определения адсорбционных свойств макулатуры. Результаты адсорбции представлены в таблице.

Таблица – Результаты адсорбции

Относительное давление паров, (p/p_s)	0,15	0,32	0,42	0,51	0,57	0,78
Адсорбция, (a) , г/г	0,0325	0,0600	0,0671	0,0810	0,0952	0,1404

Пористость рассчитали по формуле $V = aV_m$, здесь a - удельная адсорбция при соответствующем давлении; V_m - молярный объем адсорбтива-конденсата (для воды $v_m = 18 \cdot 10^{-6}$ м³/моль).

По уравнению $r = 2\sigma v_m / RT \ln(p_s/p)$, где $\sigma = 72,5 \cdot 10^{-3}$, Дж/м² – поверхностное натяжение адсорбата (воды); $R = 8,31$, Дж/моль*К – универсальная газовая постоянная; $T = 293$, К – температура подставляя значения p_s/p , соответствующие рассчитанным значениям пористости, вычислили эффективные радиусы шаровидных менисков в порах. Построив интегральную и дифференциальную кривые распределения пор адсорбента по радиусам в координатах $V = f(r)$ и $\Delta V/\Delta r = f(r)$ установили, что размеры пор бумажного адсорбента (макулатуры марки МС-3А) находятся в пределах $0,565 \cdot 10^{-9}$ – $4,323 \cdot 10^{-9}$ м. Максимальный объем поглощенной влаги $140,4 \cdot 10^{-6}$ м³/кг, или 14 % адсорбционной влаги.

ИННОВАЦИОННЫЙ ПОДХОД К РАЗРАБОТКЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Л.И. Бельчинская, О.Ю. Стрельникова, Н.А. Ходосова
Воронежская государственная лесотехническая академия, Воронеж, Россия
chem@vgtla.vrn.ru

Предложен инновационный подход, основанный на положениях системного анализа и представлении о древесине, как о сложной физико-химической системе, позволяющий управлять процессами получения древесно-полимерных композиционных материалов.

Древесина как система характеризуется целостностью, связанностью, неаддитивностью, иерархичностью и представляет собой множество подсистем (целлюлоза, лигнин и др.) и элементов – неделимых частей системы (атомов, функциональных групп).

Свойства древесины как сложной физико-химической системы, состоящей в основном из полимерных наноразмерных молекул, позволяют сочетать древесные частицы с полимерными органическими и неорганическими соединениями, также имеющие наноразмеры, и получать гибридные композиционные материалы, в частности древесно-полимерные композиционные материалы (ДПКМ), основными компонентами которых являются: природный биополимер – древесные частицы, органические молекулы, полимеры или полимерные материалы. Композиты наполнены различными веществами, выполняющими определенные функции. В качестве наполнителя использовали: 1) ультрадисперсные частицы до 5%, позволяющие значительно улучшить физические и технические параметры композитов, так как наночастицы обеспечивают самоорганизацию системы в процессе обмена энергией и веществом с окружающей средой; 2) природный цеолит клиноптилолит, выполняющий роль катализатора в процессе сополимеризации при образовании нанокompозитов (ДПКМ); 3) природные нанопористые слоистые и слоисто-ленточные минералы, интеркалирующие органические молекулы. При этом получают самоорганизованные нанокompозиты с уникальными механическими, химическими, термическими и другими свойствами.

Предложенный инновационный подход позволяет: управлять процессами получения ДПКМ без деструкционных изменений сложной физико-химической системы древесины; совершенствовать технологический процесс получения ДПКМ с заданными физико-механическими показателями при использовании наночастиц различного вида в качестве наполнителей; разрабатывать экологичную, энергосберегающую и ресурсосберегающую технологию получения ДПКМ.

ПОЛУЧЕНИЕ КОРМОВЫХ ДОБАВОК БИОКОНВЕРСИЕЙ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В.С. Болтовский, Т.П. Цедрик, Ю.Н. Погорелова
Белорусский государственный технологический университет
pogorelowa@rambler.ru

Растительная лигноцеллюлозная биомасса является практически неисчерпаемым источником энергетических и сырьевых ресурсов для химической и биохимической переработки. В частности, путем гидролитической и микробиологической переработки растительного сырья можно получать кормовой белок или белоксодержащие кормовые продукты, восполнение дефицита которых является одной из важных задач для каждой страны с целью обеспечения собственной продовольственной безопасности. Традиционный процесс производства кормовых дрожжей на гидролизатах растительного сырья является энергоемким, что существенно повышает себестоимость конечной продукции.

Перспективным способом получения белоксодержащих кормовых продуктов является биоконверсия лигноцеллюлозных материалов способом твердофазной ферментации, осуществляемой в аэробных и анаэробных условиях под действием микроорганизмов или ферментных препаратов. Данное направление получило широкое развитие в последние годы. Сырьем для биоконверсии служат отходы лесопиления и деревообработки (опилки, малоценное древесно-кустарниковое сырье и т.д.), а также отходы сельскохозяйственного производства (солома злаковых и масличных культур, костра льна и др.) и отходы гидролитической переработки растительной биомассы (целлолигнин). Возможно также использование верхового торфа низкой степени разложения, который является продуктом биодеструкции растительного сырья в естественных условиях. Однако практически все лигноцеллюлозные материалы содержат в своем составе полисахариды в малодоступной для микроорганизмов форме, трудно поддаются биодegradации и поэтому требуют предварительной обработки для повышения эффективности процесса биоконверсии. На кафедре ХПД БГТУ проведены исследования по повышению реакционной способности целлюлозосодержащих материалов и их биоконверсии с целью получения белоксодержащих кормовых продуктов. В частности, разработаны процессы получения кормовых добавок на основе целлолигнина, соломы различных видов и верхового торфа с низкой степенью разложения. Результаты проведенных исследований показывают, что после ферментации в получаемых продуктах содержится 8,5-15,6% протеина, в т.ч. 7-13,6% истинного белка, что свидетельствует о возможности использования лигноцеллюлозных материалов для получения белоксодержащих кормовых добавок биоконверсией.

О ВОЗМОЖНОСТИ И ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТИ КИСЛОЙ СУЛЬФИТНОЙ ВАРКИ В ЦБП

И.С. Гелес

*Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия
iosifgeles@yandex.ru*

В свое время ЦБП стояло на «двух ногах» - сульфатном (СФА) и сульфитном (СФИ) способах. В первом реализована регенерация химикатов с утилизацией тепла при сжигании щелоков. У второго имеется ряд положительных сторон: повышенный выход целлюлозы, более легкая ее отбеливаемость, что упрощает переход на бесхлорную отбелку, устранение диоксановой опасности и т.п. При кислой СФИ варки образуется меньше токсикантов, гемицеллюлозы гидролизуются до моносахаридов. Утилизация их методами биотехнологии в присутствии лигносульфонатов (ЛСФ) дает ценные продукты (этанол, кормовой белок и т.д.). Выход этанола можно повысить за счет пентоз, используя новые штаммы микроорганизмов, т.е. СФИ способ вносит вклад в проблему «биоэтанола». ЛСФ находят применение в различных отраслях. Несмотря на эти и др. позитивы СФИ способ в ЦБП сведен к минимуму, загрязняя природные воды. Причина этого – отсутствие приемлемых систем регенерации химикатов при варке на Na – основании. Мировой опыт показал недостаточную эффективность многочисленных разработок в этой области. Очевидно, одним из решений представляется получение из ЛСФ катионообменных смол многократного пользования, с поступлением части на рынок. Возможна следующая схема: смола из ЛСФ в H^+ - форме \rightarrow обмен на Na^+ из растворов ЛСФ с получением ЛСФ кислот (далее синтез смолы) \rightarrow регенерация Na^+ и смолы водным раствором $SO_2 \rightarrow$ после некоторого числа циклов смола в H^+ - форме используется как топливо \rightarrow утилизация тепла и регенерация SO_2 ... Известны предложения по применению синтетических катионитов (СК) для регенерации Na^+ - основания, но они экономически не оправданы. Известны разработки по получению смол из ЛСФ в H^+ - форме с применением СК, но в них не отмечалось включение смол из ЛСФ в процесс их производства. Нами была показана реальность иных вариантов получения смол из ЛСФ и их неоднократного

применения в циклах обмена иона H^+ на Na^+ из ЛСФ (технических лигносульфонатов) с последующей конденсацией кислот в смолу. Смолы из ЛСФ в H^+ - форме в отличие от синтетических выступают топливом, что обеспечивает энергией основное производство целлюлозы с регенерацией химикатов. Смолы из ЛСФ можно получать на первых стадиях СК, т.к. свободные ЛСФ в H^+ - форме образуются при варках древесины с водными и водно-этанольными растворами SO_2 (без основания). Несомненно, возможно сочетание различных вариантов СФИ способа. Без новых разработок в этой области не решить основных проблем ЦБП.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ

С.В. Ефремова, Ю.И. Сухарников

*Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан
secretar_rgp@mail.ru*

На современном этапе в силу очевидных причин возрастает интерес ученых и практиков к использованию в производственном переделе возобновляемого сырья. Уникальным представителем последнего является многотоннажный отход возделывания и переработки риса – рисовая шелуха (РШ), состав и свойства которой отличают ее от ряда других растительных отходов и открывают перспективу широкого применения.

Несмотря на разнообразие предложенных в литературе способов переработки рисовой шелухи, положительная практика внедрения разработанных технологий отсутствует, что объясняется направленностью большинства из них на получение только одного продукта и, как следствие этого, экономической и экологической нецелесообразностью.

Нами созданы научные основы и разработана технология комплексной переработки рисовой шелухи с получением новых полифункциональных материалов, для апробации которой создана опытная установка производительностью 300 кг/сутки РШ. Высушенное до остаточной влажности ~ 3-5% исходное сырье поочередно из двух загрузочных бункеров, снабженных затворами, выполняющими роль дозаторов, поступает в шнековый питатель, осуществляющий его подачу во вращающийся реактор, где подвергается термообработке при 600-650 °С в течение 30 минут. Твердый продукт непрерывно выгружается в два охлаждаемых водой приемных бункера, оснащенных взрывными клапанами и штуцером для натекания воздуха. Парогазовая смесь с помощью водокольцевого насоса выводится из реактора через газоотвод и направляется в конденсационную систему, включающую фор-конденсатор со смолоотстойником и конденсатор. Конденсат собирается в сборнике для жидкого продукта, из которого периодически сливается в специальную тару. Неконденсирующиеся газы подаются на стадию сушки РШ, где используются в качестве топлива для нагрева сушильного агента (воздуха).

Твердый продукт представляет собой композит, состоящий из наночастиц углерода и диоксида кремния. Установлено, что этот материал является перспективным наполнителем эластомеров, может быть использован в качестве сорбента для извлечения из технологических растворов благородных и редких металлов и кормовой добавки для сельскохозяйственной птицы.

Органический конденсат в растворах с концентрацией до 1% является высокоэффективным стимулятором роста растений, выше 50% - дезинфицирующим средством, а после определенной обработки служит сырьем для получения сорбентов с глобулярной структурой, проявляет свойства универсального флотореагента.

ЭКОЛОГИЧНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АНТРАХИНОНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ В ПРИСУТСТВИИ РАСТВОРОВ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ

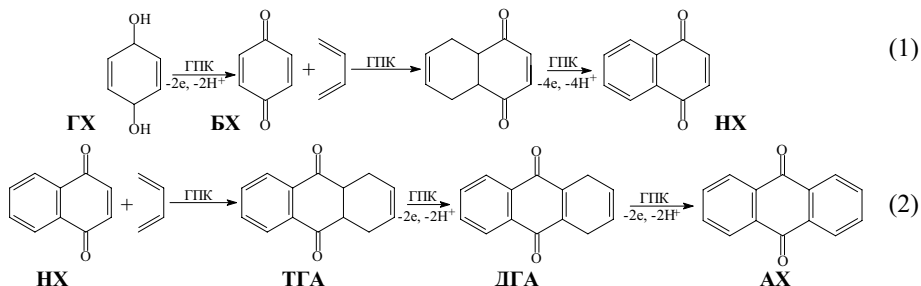
Е.Г. Жижина, В.Ф. Одяков

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, Россия
zhzh@catalysis.ru*

Основным промышленным способом получения антрахинона (АХ) является ацилирование бензола фталевым ангидридом по Фриделю-Крафтсу с последующей циклизацией орто-бензоилбензойной кислоты. Необходимость утилизации избытка кислых катализаторов – серьезный недостаток процесса. Возрастающий спрос на АХ не может быть удовлетворен за счет устаревших технологий его производства.

Мы предложили экологичный способ получения АХ в присутствии растворов Мо-V-Р гетерополикислот (ГПК), способных выступать в качестве обратимо действующих окислителей в процессах окисления субстратов кислородом. Растворы ГПК обладают бифункциональными (кислотными и окислительными) свойствами, поэтому мы использовали их как катализаторы в процессе получения АХ по схеме (1)+(2), объединив в one-pot процесс реакцию диенового синтеза и окисление его аддуктов [1].

Экологичность способа в целом обеспечивается способностью катализаторов многократно регенерироваться кислородом с полным восстановлением своих свойств.



В растворе ГПК в атмосфере 1,3-бутадиена (P=1 атм, 70°C) без органического растворителя удается получить АХ, исходя из гидрохинона (ГХ) по схеме (1)+(2) или 1,4-нафтохинона (НХ) по схеме (2). Образуется малорастворимая смесь АХ, 1,4,4а,9а-тетрагидро-9,10-антрахинона (ТГА) и 1,4-дигидро-9,10-антрахинона (ДГА), количественно отделяемая от раствора ГПК фильтрованием. Установлено, что смесь АХ + ТГА + ДГА является эффективным катализатором делигнификации древесины.

[1] Жижина Е.Г., Симонова М.В., Русских В.В. Катализ в промышленности. 2005. № 1. С. 12.

ИННОВАЦИОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ УТИЛИЗАЦИИ ВЕГЕТАТИВНОЙ ЧАСТИ ТОПОЛЯ

Е.В. Исаева, Т.В. Рязанова

*Сибирский государственный технологический университет, г. Красноярск, Россия
Isaevaelena08@mail.ru*

Комплексная переработка биомассы растений относится к числу приоритетных направлений. В качестве сырья может использоваться вегетативная часть тополя. Тополь бальзамический, произрастающий в условиях Средней Сибири, обладает более высоким содержанием эфирных масел (ЭМ) по сравнению с тополями других регионов.

Использование паровой отгонки позволяет выделить из сырья ЭМ с высоким содержанием сесквитерпеновой фракции (более 91 %), преобладающе компоненты – бизаболол (15-30 %) и эвдесмол (23-38 %). ЭМ обладают антибактериальной и антифунгальной активностью.

Экстракция с использованием этанола в установленных оптимальных условиях позволяет получить из вегетативной части тополя высокий, более 96 %, выход спирторастворимых веществ (СРВ). Состав экстракта: 37-41 % липиды, 20-23 % флавоноиды, 9-14 % ЭМ, 6-8 % воскообразные вещества, 3-5 % стеринны и др. соединения. Экстракт обладает антифунгальной активностью, бактериостатическим и бактерицидным действием.

Твердый остаток, образующийся в процессе выделения из сырья ЭМ и СРВ, возможно перерабатывать по нескольким направлениям: получать с участием микромицетов биопрепарат типа «Триходермин» для сельского хозяйства ($4,3 \cdot 10^9$ КОЕ/г субстрата) и структурообразования почвы; использовать в качестве биологически активной кормовой добавки (перевариваемость 34,4%, сырая клетчатка 17,6 %, каротин, 31,2 мг/кг, сырой протеин 6,6 %); получать один из видов биотоплива – топливные гранулы, химический состав и высокая теплотворная способность (21,6 МДж/кг) которых позволяет отнести их к твердому углеродному топливу; на основе гидролизатов вегетативной части получать белковые кормовые дрожжи. Кубовую жидкость, образующуюся на стадии выделения ЭМ, возможно включать в технологический процесс получения биопрепарата типа «Триходермин» на стадии увлажнения субстрата. Это позволяет получить препарат с более высоким титром спор, дает возможность сделать технологию переработки вегетативной части тополя безотходной.

Таким образом, глубокая переработка биомассы тополя позволяет получать в едином технологическом потоке гамму биологически активных продуктов.

ГАЗИФИКАЦИЯ ДРЕВЕСНЫХ ОПИЛОК В ПСЕВДООЖИЖЕННОМ СЛОЕ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ШЛАКОВ

Б.Н. Кузнецов¹, М.Л. Щипко², А.В. Рудковский²

1 - Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

2 - Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия

im@icct.ru

В работе описана разрабатываемая технология газификации твердого растительного сырья с одновременным получением топливного газа и синтез-газа. Она основана на интеграции процессов окислительной карбонизации измельченного сырья (в частности опилок) в псевдоожигенном слое каталитически активного материала с последующей газификацией продукта карбонизации водяным паром при его непрерывной циркуляции между реакторами карбонизации и газификации.

Поскольку из получаемого полукокса уже удалена большая часть летучих веществ, то его газификация водяным паром не сопровождается выделением смол и других углеводородов. Получаемый синтез-газ не загрязнен смолами и другими примесями. Использование рециркуляции горячего полукокса между реакторами карбонизации и газификации позволяет обеспечить автотермический режим процесса и резко снизить потребление дорогостоящего кислорода.

Другой вариант газификации древесных опилок в псевдоожигенном слое металлургических шлаков ориентирован на получение обогащенного метаном топливного газа. В большинстве процессов используется двухстадийная схема: на первой стадии получают синтез-газ (смесь водорода и оксида углерода), на второй стадии синтез-газ подвергают каталитическому метанированию.

При разработке одностадийного процесса газификации опилок в обогащенный метаном газ были решены задачи по разработке специального аппаратного оформления процесса и подбору дешевых и доступных катализаторов. Тепло, необходимое для поддержания

процесса газификации, поступает в реактор за счет трех основных источников: перегретого водяного пара; реакции метанирования, протекающей в псевдоожиженном слое катализатора, и сжигания углеродного остатка. При подборе каталитически активных материалов для псевдоожиженного слоя приходилось учитывать жесткие условия их работы в процессе газификации. Поэтому поиск проводился преимущественно среди шлаков металлургических производств, которые отличаются высокой механической и термической стойкостью. Обнаружено, что мартековский шлак, прошедший специальную активацию проявляет довольно высокую активность, достигающую 40 % от соответствующего показателя промышленного катализатора метанирования.

УТИЛИЗАЦИЯ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ СИБИРСКИХ ТЕМНОХВОЙНЫХ ПОРОД

Е.В. Петренко¹, В.Н. Паршикова¹, Р.А. Степень²

1 - Красноярский государственный торгово-экономический институт, г.Красноярск, Россия

2 - Сибирский государственный технологический университет, г.Красноярск, Россия

83794@g-service.ru

Пихта и ель часто произрастают на одних площадях, в связи с чем, как правило, производится их совместная рубка. Отдача пихтово-еловых фитоценозов может существенно возрасти, если наряду с древесиной будут перерабатываться лесосечные отходы, составляющие с вершиной до 20 % биомассы ствола. Наиболее ценной частью таких отходов является древесная зелень. Совместный сбор древесной зелени пихты и ели упрощает и удешевляет самую трудоемкую операцию при использовании. Об эффективности их совместной переработки свидетельствуют результаты водно-бензиновой экстракции этого сырья.

При проведении комплексных исследований определено содержание эфирного масла в древесной зелени пихты сибирской и ели сибирской разного возраста (таблица).

Таблица – Изменчивость выхода пихтового и елового эфирного масла, %

Древесная зелень	Возраст древостоев, лет							
	10-20	20-40	40-60	60-80	80-100	100-120	120-160	выше
Пихта сибирская	1,52	3,71	3,26	2,81	2,23	1,92	1,70	1,54
Ель сибирская	0,73	0,88	0,75	0,66	0,53	0,45	0,32	0,25

Возраст деревьев существенно сказывается на содержании эфирного масла в древесной зелени. Для обеих пород его вклад в охвоенных побегах молодняка в 2–3 раза выше по сравнению с перестойными деревьями. В то же время насыщенность терпеноидами древесной зелени молодняка ели вдвое ниже его запасов в охвоенных побегах перестойных деревьев пихты. Исходя из этой предпосылки, а также с учетом преимущественного произрастания на одной площади одновозрастных деревьев разных пород вопрос о совместной переработке такого сырья с целью получения эфирного масла и липидных продуктов имеет непосредственное прикладное значение. Если исходить из традиционного проведения рубки спелых и перестойных древостоев, то при одинаковом представительстве пихты и ели при утилизации лишь древесной зелени пихты выход масла составит 1,81 %, а обеих пород – 1,10 %, то есть почти в 1,7 раза меньше. Скорее всего это экономически неоправданно. Реальнее, что в данном производстве наряду с древесной зеленью пихты старших классов возраста будет перерабатываться подрост и охвоенные побеги молодняка обеих пород. Из такого елово-пихтового сырья выгодно и получение липидных продуктов.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛАЗ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ВЯЗКОСТИ РАСТВОРОВ ВИСКОЗНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Д.Н. Пошина¹, А.В. Кондаков², Е.В. Новожилов¹

1 - Архангельский государственный технический университет, Архангельск, Россия

*2 - ООО "БрайМейстер", Архангельск, Россия
biotech@agtu.ru*

Вязкозная целлюлоза для эффективного проведения процессов химической переработки и получения высококачественных волокон и пленок должна обладать определенными свойствами, такими как минимальное содержание примесей, небольшая степень полимеризации (СП), высокая реакционная способность.

Известно, что ферменты целлюлазного комплекса способны снижать вязкость растворов и СП технических целлюлоз. Это является нежелательным процессом при обработке целлюлозы для производства бумаги, но может быть выгодно при получении вязкозной целлюлозы. Эффективное снижение вязкости происходит под действием эндоглюканаз, которые, благодаря особой структуре активного центра, расщепляют макромолекулы целлюлозы произвольно по длине цепи, вызывая снижение СП.

Обработка промышленными препаратами селективно действующих эндоглюканаз компании Novozymes (Дания) образцов сульфитной хвойной вязкозной целлюлозы Котласского ЦБК, взятых с разных стадий отбелки, показала, что большинство использованных эндоглюканаз снижают вязкость растворов целлюлозы до уровня, заданного регламентом производства – 215...265 мПа. Эндоглюканазная активность препаратов по карбоксиметилцеллюлозе может служить показателем эффективности действия препарата. По нашим данным необходимое снижение вязкости происходит уже при небольшом расходе ферментов, при этом уменьшение содержания α -целлюлозы незначительно, а потери волокна в результате ферментативного гидролиза минимальны.

Деструкция небеленой целлюлозы при действии эндоглюканаз происходит менее интенсивно, чем целлюлозы в процессе отбелки. Обработка эндоглюканазами товарной вязкозной целлюлозы мало эффективна, так как ее вязкость уже снижена до определенного уровня, кроме того, целлюлозные волокна после сушки менее доступны для ферментов в результате ороговения.

В результате проведенных исследований подобраны промышленные препараты эндоглюканаз, обеспечивающие эффективное снижение вязкости растворов при сохранении высокого качества целлюлозы. Для лучших препаратов целлюлаз расход составляет 0,2...0,3 кг/т волокна. Ферментативная обработка может быть включена в схему отбелки вместо стадии второй гипохлоритной отбелки, что позволит снизить загрязнения стоков отбелки хлороорганическими соединениями.

ТЕХНОЛОГИЯ УТИЛИЗАЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ И ПРИМЕНЕНИЕ ИХ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЭМУЛЬСИОННЫХ КАУЧУКОВ

И.Н. Пугачева¹, С.С. Никулин¹, А.И. Дмитренко²

1 - ГОУВПО Воронежская государственная технологическая академия, г. Воронеж, Россия

*2 - ГОУВПО Воронежская государственная лесотехническая академия, г. Воронеж, Россия
eco-inna@yandex.ru*

В последнее время сохраняется повышенный интерес к применению волокнистых наполнителей в полимерных композитах. Однако волокнистые наполнители в большом количестве затруднительно ввести в каучуковые композиты из-за неравномерности их распределения в полимерной матрице, что в свою очередь отражается на свойствах вулканизатов. В связи с этим проявляется интерес к использованию в композиционных составах порошковых наполнителей, полученных из природных полимеров, к которым

относятся целлюлоза – основной компонент древесины. Представилось интересным получение и разработка способов ввода порошкообразных наполнителей на основе целлюлозы в бутадиен-стирольный каучук на стадии его производства, с оценкой их влияния на процесс коагуляции.

Для получения порошкообразного наполнителя на основе целлюлозы использовали хлопковое волокно. Перевод хлопкового волокна в порошкообразное состояние осуществляли в присутствии концентрированной серной кислоты. Получаемый таким образом порошкообразный наполнитель может содержать остатки серной кислоты. Однако этот недостаток превращается в преимущество в случае использования данного порошкообразного наполнителя в производстве эмульсионных каучуков, где осуществляется подкисление системы на завершающей стадии выделения каучука из латекса. Введение подкисленного порошкообразного наполнителя должно снизить расход серной кислоты и стабилизировать процесс коагуляции. Далее порошкообразный наполнитель на основе целлюлозы вводили на разных стадиях производства каучука следующими способами: в сухом виде, с коагулирующим агентом, с подкисляющим агентом. Анализ полученных данных показал, что ввод порошкообразного наполнителя на основе целлюлозы целесообразен с коагулирующим агентом.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод, что переработка отходов содержащих целлюлозу в порошкообразные наполнители и использование их в производстве каучуков, получаемых эмульсионным способом, является перспективным направлением с реальным использованием в промышленном масштабе.

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА КОРЫ ХВОЙНЫХ ПОРОД

Т.В. Рязанова, О.Н. Еременко, Н.А. Чупрова, Ю.А. Литовка
Сибирский государственный технологический университет, г. Красноярск
tatyana-htd09@mail.ru

Проблема эффективного использования всей биомассы древесного сырья не утратила своей актуальности. Одной из важных задач, по-прежнему, остается переработка отходов окорки древесины. Десятки миллионов тонн коры ежегодно скапливается на деревообрабатывающих предприятиях, вывозится в отвалы, нанося значительный ущерб окружающей среде.

В мировой практике утилизация отходов окорки осуществляется по следующим основным направлениям: использование в качестве энергетического сырья (в смеси с другими топливами); производство плитных и строительных материалов; химическая переработка; переработка для нужд сельского и лесного хозяйства.

В данном случае предусмотрен комплексный подход к проблеме утилизации коры хвойных пород, и получение на её основе широкой гаммы продуктов различного назначения. Для утилизации коры разработаны относительно простые технологии, которые могли бы быть использованы как крупными деревообрабатывающими, лесохимическими предприятиями, так и малыми предприятиями, частными фирмами, занимающимися переработкой древесины.

Основные стадии переработки коры

1. Переработка коры с получением дубильных экстрактов с заданными свойствами. В качестве экстрагента используется разбавленные растворы гидроксида натрия. продолжительность экстракции 3-5 мин, температура 40-50 °С. Выход экстрактивных веществ 50-55 % от а.с. м. коры. Облагораживание экстрактов до требуемого уровня доброкачественности (60-90 %) осуществляется методом ультрафильтрации при температуре 20-25 °С.

2. Переработка твердого остатка после экстракции (одубины) осуществляется методом биоконверсии грибами рода *Trichoderma* в течение 5-7 сут с получением биопрепаратов для защиты растений и почвенного гумуса. Биопрепарат типа “Триходермин” имеет титр спор 10^9 сп/г .

Таким образом производство является безотходным. Наряду с указанными продуктами при более глубокой переработке экстрактивных веществ можно получать антиоксиданты, используемые в производстве синтетического каучука и резино-технических изделий, а также можно получать полифенолы, в частности дигидрокверцетин.

МОЛОДЕЖНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ-ШКОЛА «ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ СОСТАВА ОТХОДОВ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ И РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ»

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ЭКСТРАКТОВ РАСТЕНИЙ РОДА *INULA*

А.Б. Ерматова¹, А.В. Чудинов¹, Ю.Н. Булычев², С.Г. Клочков¹

1 - Учреждение Российской академии наук Институт физиологически активных веществ РАН

*2 - Институт экспериментальной диагностики и терапии опухолей Российского онкологического центра им. Н.Н.Блохина РАМН
Alexiya-2712@mail.ru*

Растения рода *Inula* обладают широким спектром биологической активности, в том числе противоопухолевым действием, которое связано с наличием сесквитерпеновых лактонов [1]. В настоящее время сесквитерпеновые лактоны рассматриваются как перспективный источник для создания новых лекарственных препаратов в связи с возможностью легкого культивирования содержащих их растений. Цель проводимых нами исследований заключалась в хроматографическом анализе экстрактов некоторых видов *Inula*: *I. britannica*, *I. helenium*, *I. aspera*, *I. germanica* и др., содержащих различные сесквитерпеновые лактоны. Ставилась также задача разработать методику количественного хроматографического обнаружения определенных лактонов как в цельных, так и во фракционированных экстрактах.

Экстракты исследовали методом обращенно-фазовой ВЭЖХ на наличие алантолактона, изоалантолактона, британина и иннучиненолида С, которые были предварительно выделены в индивидуальном виде и использованы в качестве реперных соединений. Подобраны оптимальные условия для хроматографического анализа экстрактов и лактонов. Показано, что ВЭЖХ позволяет быстро и эффективно проводить оценку количественного содержания соединений данного класса в растительном сырье.

Все экстракты были протестированы на наличие цитотоксического действия на культурах опухолевых клеток человека (NCI-H460, MCF7, SF-268). Среди исследованных образцов обнаружены экстракты с высокой и средней цитотоксической активностью, которые проявляют достаточно высокую специфичность. Сравнивая активности выделенных экстрактов и индивидуальных соединений, можно заключить, что активность экстрактов обусловлена наличием не только известных лактонов, но и других цитостатических веществ. Таким образом, на основе компонентов экстрактов растений рода *Inula* могут быть созданы новые эффективные противоопухолевые препараты.

1. S.Zhang, Y.-K.Won, C.-N.Ong, H.-M.Shen. *Curr. Med. Chem. - Anti-Cancer Agents*, **5**, 239 (2005)

АМИНО- И ЖИРНОКИСЛОТНЫЙ АНАЛИЗ СКОРЛУПЫ *JUGLANS REGIA L*

М.В. Жирнова, С.Б. Рахмадиева

*Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилёва, г. Астана, Казахстан
marina-zhirnova24@yandex.ru*

Из скорлупы зеленого грецкого ореха получен препарат юглон, применяемый при лечении тяжелых кожных заболеваний (туберкулез кожи, экземы) и пародонтоза, а также в большом количестве аскорбиновая кислота (от 1000 до 3000 мг на 100 г скорлупы). Цель – исследование amino-, жирнокислотного состава зрелой скорлупы грецкого ореха (*Juglans regia L.*), являющегося отходом производства.

Методы исследования. Для исследования применяли наиболее чувствительный и селективный метод разделения и идентификации – метод газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) на хроматографе марки «Карло Эрба». Для разделения аминокислот использовалась колонка из нержавеющей стали, заполненная полимерной смесью из 0,31% карбовакса, 0,28% силара и 0,06% лексана на хромосорбе WAW. Газ-носитель – гелий, температура пламенно-ионизационного детектора - 300°C, температура испарителя - 250°C, начальная температура колонки (печи) - 110°C, конечная температура колонки - 250°C. Жирные кислоты делили на адсорбенте – целит 545 на хромосорбе WAW. Газ-носитель – гелий, пламенно-ионизационный детектор, скорость газа-носителя 30 мл/мин, температура детектора 188°C, температура печи - 230°C.

Результаты. В данной работе приведены результаты исследования аминокислотного состава скорлупы грецкого ореха (*Juglans regia* L.). Методом ГЖХ в скорлупе установлено наличие 20 аминокислот, в наибольшем количестве – глицин, аспарагин, пролин, аланин, серин; и 11 высших жирных кислот, из них основная доля приходится на линолеовую, олеиновую, стеариновую, пальмитиновую.

Выводы: впервые проведено исследование аминокислотного состава скорлупы *Juglans regia* L. методом газовой хроматографии и в исследуемом объекте обнаружено 20 аминокислот и 11 жирных кислот.

ФУНГИЦИДНЫЕ СВОЙСТВА ШРОТА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ КОРНЕЙ *L. MYRIANTHUM*

Г.Е. Жусупова¹, А.В. Гадецкая¹, Ж.А. Кожамкулова¹, Л.В. Карева², Ж.О. Ибрашева²,
Н.С. Васильева²

1 - Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

*2 - КазНИИ плодоводства и виноградарства, Алматы, Казахстан
puppy-09.06@mail.ru*

Наряду с разработкой и освоением новых промышленных способов получения различных веществ и соединений из растительного сырья, большое значение имеют исследования, направленные на разработку безотходных технологий, а также мероприятия по рациональному использованию природных ресурсов. Измельченные корни *L. myrianthum* экстрагировали 50 % этиловым спиртом при соотношении сырье-растворитель – 1:6, времени экстракции, равным 6 часам, температуре – 22-25 °С и кратности экстракции, равной двум. Шрот, остающийся после извлечения из исследуемого растительного сырья экстрагируемых веществ и сбрасываемый, как правило, в отвал, как показали проведенные испытания, целесообразно использовать для хранения яблок. При длительной хранении яблок потери от микробиологических гнилей и физиологических болезней могут достигать 40-60%. Для снижения потерь в мировой практике широко используется их обработка ультрафиолетовыми и инфракрасными лучами, хранение в гипобарической атмосфере, термическое и химическое орошение. Перспективным направлением в области хранения плодов является использование новых препаратов, повышающих их устойчивость. Внедрение данной технологии позволит продлить сроки хранения плодов на 2-3 месяца, а некоторых сортов вплоть до нового сбора урожая. Действие шрота сравнивали с действием азоцена (системного фунгицида) и хлорида кальция (биопрепарата широкого диапазона действия). Установлено, что шрот не уступает по биоактивному действию эталонам в подавлении развития грибных и физиологических болезней, повреждающих яблоки при их хранении. Полагаем, что фунгицидное действие шрота связано с наличием в нем флавоноидов в количестве 4,023 %, свободных органических кислот – 0,11 %, дубильных веществ конденсированного типа – 6,47 %. Из микроэлементов в нем в наибольшем количестве присутствуют натрий, кальций, калий и магний. Содержание железа достаточно высокое и им более богат шрот, остающийся после экстракции корней растений *L. myrianthum*, нежели таковой из их надземной части.

Полученные данные характеризует исследуемое сырье как ценный источник для получения на его основе многообразных продуктов различного назначения и о возможности создания при его использовании безотходного производства.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ В АППАРАТЕ РОТОРНО-ПУЛЬСАЦИОННОГО ТИПА

А.А. Кухленко, С.Е. Орлов, М.С. Василишин
 Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН
 ak-79@rambler.ru

Настоящая работа посвящена разработке математического описания процесса измельчения твердых частиц в аппаратах роторно-пульсационного типа (РПА).

Пусть, плотность исходного распределения частиц по размеру задана функцией $\varphi_0(x)$, где $x \in (0, x_{\max})$. Предполагаем, что при обработке в РПА частицы имеющие размеры меньше некоторой величины l_{\min} не подвергаются измельчению, а частицы имеющие размеры больше некоторой величины l_{\max} – измельчаются. Частицы из интервала (l_{\min}, l_{\max}) измельчаются с вероятностью $\alpha(x)$, возрастающей от 0 до 1. Соответственно, $\alpha(x) = 0$ при $x \leq l_{\min}$ и $\alpha(x) = 1$ при $x \geq l_{\max}$. Для твердых частиц l_{\min} приближенно равно радиальному зазору между ротором и статором ступени аппарата, а l_{\max} определяется по

зависимости $l_{\max} \approx \frac{dV(t) \cdot (\Delta t)^2}{dt} + V(t) \cdot \Delta t + l_{\min}$, где $V(t)$ – скорость жидкости через прерыватель РПА в радиальном направлении; $\Delta t = t_2 - t_1$ – максимально возможное время

движения частицы размером x через прерыватель; $t_1 = \frac{x}{\omega R}$ – момент времени

соответствующий началу движения частицы; $t_2 = \frac{a_p + a_c - x}{\omega R}$ – момент времени

соответствующий окончанию движения частицы, a_p, a_c – ширина каналов ротора и статора, ω – угловая скорость вращения ротора, R – радиус ротора. При прохождении частиц через одну ступень РПА дифференциальная функция распределения фракционного состава получаемых частиц можно записать как:

$$\varphi_1(x) = \int_x^{x_{\max}} \alpha(u) \varphi_0(u) \varphi_{10}(x, u) du + (1 - \alpha(x)) \varphi_0(x), \text{ где } \varphi_{10}(x, u) \text{ – нормированная функция}$$

плотности распределения для измельчаемой частицы исходного размера u . Функция $\varphi_{10}(x, u)$ может быть записана в виде распределения Розина-Раммлера.

Разработанное математическое описание процесса измельчения частиц твердой фазы в РПА позволяет прогнозировать дисперсный состав получаемых частиц и возможно определение площади получаемой поверхности контакта фаз.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ ТРОПИЧЕСКИХ ПОРОД

А.М. Михаилиди¹, Н.Е. Котельникова², М.В. Мокеев², Н.Н. Сапрыкина², В.К. Лаврентьев²

1 - Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

2 - Учреждение Российской Академии наук Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия
amikhailidi@yahoo.com

Переработка отходов растений тропических пород, количество которых очень велико, является актуальной задачей. В большинстве случаев отходы используют в качестве топлива, в ряде случаев применяют в производстве био-масел, для выделения сахаров и производства метана.

В рамках данного исследования нами был изучен компонентный состав древесины пальмы *Rhapis*, кактуса *Cereus Peruvians* и растения драцены *Dracaena Sanderiana*. Было показано, что содержание целлюлозы в них является высоким. Очевидно, что для успешной утилизации этих пород древесины необходимо исследование физико-химических свойств целлюлозы, выделенной из них, сведения о которых весьма ограничены. Структуру полученных образцов изучали с помощью рентгеновской дифрактометрии и ¹³С ЯМР в твердой фазе, химический состав – методом ИК-Фурье спектроскопии, морфологию волокон – с помощью СЭМ (табл.)

Таблица. Свойства целлюлозы, выделенной из образцов древесины

Характеристики	<i>Dracaena Sanderiana</i>	<i>Cereus Peruvians</i>	<i>Rhapis</i>
СП _v	575	220	265
К _p	0.68	0.70	0.68
Вид фибрилл	параллельные, с большими порами	жесткие, с разрушенным каркасом	жгутобразные, с высокой пористостью

Целлюлоза, выделенная из *Dracaena Sanderiana*, имеет молекулярную массу существенно более высокую, чем целлюлоза, выделенная из древесины двух других пород. Образцы целлюлоз имеют упорядоченную рентгенографическую структуру целлюлозы I и высокий индекс кристалличности, который соответствует аналогичным величинам для древесных целлюлоз. Морфологически образцы целлюлозы состоят из фибрилл, которые были существенно разрушены в процессе делигнификации. Фибриллы образцов целлюлозы, выделенной из *Dracaena Sanderiana* и *Rhapis*, имеют вытянутую или жгутобразную форму с регулярно расположенными порами. Фибриллы целлюлозы из *Cereus Peruvians* имеют вид жестких палочкообразных частиц, каркас которых существенно разрушен. Полученные результаты показывают, что выделенные образцы целлюлозы могут представить интерес для дальнейшей переработки и получения перспективных продуктов.

ПРИМЕНЕНИЕ ЯМР В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ГИДРОЛИЗНЫХ ЛИГНИНОВ

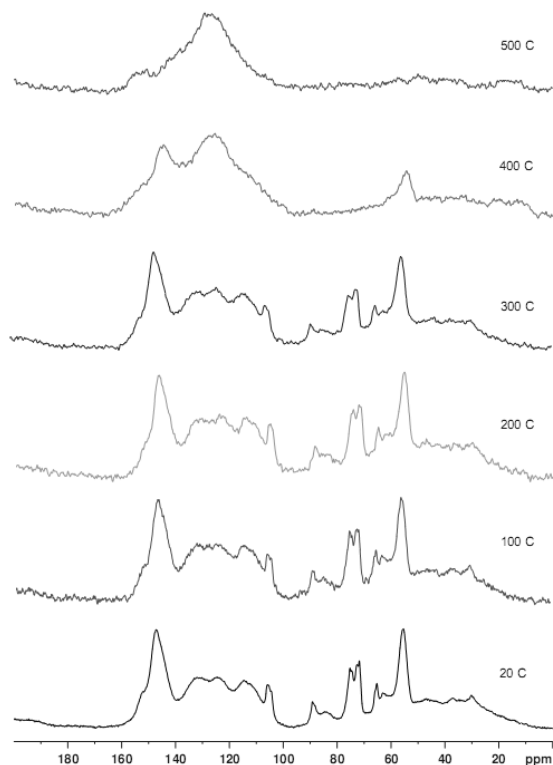
М.В. Мокеев¹, Е.Н. Попова¹, С.М. Крутов², И.В. Сумерский², Ю.Н. Сазанов¹, В.Е. Юдин¹

1 - Институт высокомолекулярных соединений РАН

*2 - Санкт-Петербургская государственная лесотехническая академия
mokeev@bruker.ru*

ЯМР¹³C в ТТ является современным эффективным методом определения структурных характеристик лигнина и продуктов его термических превращений. Это качество появляется в первичном анализе гидролизных ЛГ различных предприятий, что заметно из сравнения спектров ГЛГ Сыктывкарского, Тавдинского и Кировского заводов.

При термической обработке ГЛГ происходит изменение элементного и функционального состава соединений, входящих в лигнинный конгломерат в соответствие с конкуренцией двух основных термохимических реакций – термодеструкции и структурирования. Эти изменения достаточно точно фиксируются по данным ЯМР¹³C спектроскопии в ТТ и методами комплексного термического анализа. Примером такой информации являются динамика потери массы по данным ТГА при температурах 100, 200, 300, 400 и 500°С и кинетика изменения сигналов ЯМР¹³C характерных структурных связей в ГЛГ.



При расшифровке первичных данных спектроскопического и термического анализов использованы дифференциальные формы преобразования соответствующих приборных показаний в виде кривых ДТГ и деконволюции сигналов ЯМР.

В результате проведенного исследования

1. Установлено качественное и количественное изменение состава и структуры ГЛГ при его термообработке в интервале температур 20-500°С.
2. Установлена температурная граница равновесия термохимических реакций деструкции и структурирования ГЛГ в районе 280-300°С.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ПОЛИСАХАРИДОВ *VALERIANA OFICINALIS L* МЕТОДОМ ИК ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ

Е.В. Ожимкова

Тверской государственной технической университет, Тверь, Россия
eozhimkova@mail.ru

В различных отраслях пищевой промышленности растительные полисахариды широко используются в качестве формообразователей, наполнителей, загустителей, стабилизаторов и эмульгаторов. Кроме того, в последние годы полисахариды рассматривают как биологически активные вещества. Следовательно, целесообразным является разработка методик получения гликанов из доступного растительного сырья и анализ выделенных полисахаридов эффективными физико-химическими методами.

В представленной работе полисахариды валерианы лекарственной *Valeriana officinalis L*, которые обладают подтвержденной иммуностимулирующей активностью, выделяли из сырья, остающегося после получения медицинской настойки. В составе полисахаридов валерианы лекарственной обнаружены следующие моносахариды: рамноза (21% масс), арабиноза (13% масс), ксилоза (5,5% масс), галактоза (15% масс). Кроме указанных сахаров, присутствует также глюкоза, D-галактуроновая кислота, арабино-3,6-галактан; галактуроновая кислота частично метилирована ($\approx 33\%$) и O-ацетилирована.

Для анализа состава выделенных гликанов использовали метод инфракрасной Фурье спектроскопии, для чего полученные полисахариды таблетировали с KBr. На таблетку толщиной 1 мм при диаметре 3 мм использовали 18,4 мг бромистого калия. Порошок смешивали с исследуемым веществом в агатовой ступке; количество исследуемого вещества выбирали в пределах от 0,2 до 1 % иммерсионного вещества.

На полученных спектрах отчетливо видны пики, отвечающие колебаниям функциональных групп, характерных для кислых полисахаридов: $\text{COOH}_{(s)}$ ($1540\text{-}1580\text{ см}^{-1}$), $\text{COOH}_{(as)}$ ($1520\text{-}1525\text{ см}^{-1}$), $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ($1040\text{-}1050\text{ см}^{-1}$), $\text{C}-\text{OH}$ ($1390\text{-}1410\text{ см}^{-1}$), $\text{C}-\text{C}$ (1150 см^{-1}). Широкий пик, соответствующий 1078 см^{-1} позволяет отнести полученные полисахариды к арабиногалактанам.

ВЛИЯНИЕ АЛЮМОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОНЕНТОВ НА ВЕЛИЧИНУ ПОВЕРХНОСТНОГО ЗАРЯДА ВОДНОЙ ДИСПЕРСИИ СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА

Н. Смирнова, А.Б. Дягилева

Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, Санкт-Петербург, Россия
abdias@mail.ru

Для установления закономерностей изменения поверхностного заряда сульфатного лигнина (СЛ) в присутствии алюмосодержащих компонентов, в том числе в присутствии композиционных коагулянтов-флокулянтов на основе нефелинового сырья или его отхода, был выбран метод обратного кислотно-основного потенциометрического титрования водной дисперсии Сегежского лигнина, с известными характеристиками. В качестве фоновых систем, содержащими алюминий, использовался $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и низкоконцентрированный коагулянт-флокулянт (НФК), полученный кислотным вскрытием нефелинового концентрата, концентрация которого в системе оценивалась по активному алюминию. Диапазон исследованных концентраций по алюминию составлял от 2 до 30 мг/л. Величину $\Delta\Gamma$ определяли по известной формуле.

На основе полученных данных были построены зависимости $\Delta\Gamma=f(\text{pH})$, которые имеют экстремальный характер, что свидетельствует о сложных и разнообразных механизмах взаимодействия компонентов системы в различных областях рН.

Известно, что СЛ обладает значительным числом различающихся по своей кислотности функциональных групп, причем количество гидроксильных, в том числе фенольных гидроксильных, превышает концентрацию карбоксильных групп. При совместном присутствии в системе водной дисперсии СЛ и алюмосодержащих компонентов в области рН, где должен происходить процесс гидролиза алюминия, гидролиз протекает с вовлечением гидроксильных групп СЛ в образующийся гидроксокомплекс алюминия и таким образом возникают предпосылки образования новых, более крупных, компактных лигногидроксоалюминиевых. В случае присутствия НФК эти процессы протекают более специфическим образом, что связано с формированием дополнительных структур с участием активной кремниевой кислоты, что способствует образованию более плотной и пространственно организованной органоминеральной структуры на основе лигнина, которая отличается от известных шлам-лигнинов.

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ХВОЙНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ В ЛИГНИНАХ

К.С. Хитрин¹, С.Л. Фукс², С.В. Хитрин², Д.С. Метелева², Ю.Р. Нисанбаева²

1 - СТИ-Мед-Сорб, г. Москва, Россия

2 - Вятский государственный университет, г. Киров, Россия

fox@vgu.ru

Получение модифицированных материалов на основе лигнинового сырья, обладающего рядом свойств, значительно повышающих эффективность его использования в различных направлениях, невозможно без разработки и создания принципиально новых способов химических превращений.

Целью данной работы является изучение углубления возможностей применения метода ИК-спектроскопии для определения природы исходного сырья гидролизных лигнинов и количественной идентификации компонентного состава.

Первоначально были изготовлены модельные смеси, содержащие заданное количество хвойного и лиственного лигнинов, полученных при гидролизе в стандартных условиях сосны и березы.

Изучались спектры смесей лигнинов и сравнивались отношения площадей характеристических полос поглощения 1030/1130, 1230/1275, 1460/1510, где: 1030 соответствует ароматическим С-Н плоскостным деформационным колебаниям (ДК), С-О валентным колебаниям (ВК) в первичных спиртах и С-О-С симметричным ВК; 1130-ароматическим С-Н плоскостным ДК, С-О ВК во вторичных спиртах и С-О-С асимметричным ВК; 1230 - скелетным колебаниям (СК) сиригильного кольца и С-О ВК в фенолах; 1275 - СК гваяцильного кольца и С_{Ar}-О-С асимметричным ВК; 1460 – С-Н асимметричным ДК в метильных и метиленовых группах; 1510 – С-С валентным ароматическим СК.

Оказалось, что индексы прямолинейно изменяются с увеличением доли соснового лигнина. Построенные калибровки зависимости индексов от процентного содержания соснового лигнина позволяют определять состав неизвестных смесей. Был проведен анализ 20 смесей лигнинов различного происхождения, который выявил точность метода не менее 83%.

Таким образом, относительное содержание соснового и березового лигнина может быть достаточно надежно определено в результате количественной обработки ИК- спектров по предлагаемому методу.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ФОСФОЛИПИДНОГО КОНЦЕНТРАТА - МОДИФИКАТОРА СИНТЕТИЧЕСКИХ КАУЧУКОВ

М.Е. Цыганова¹, А.П. Рахматуллина¹, А.Г. Лиакумович¹, Е.Э. Потапов²

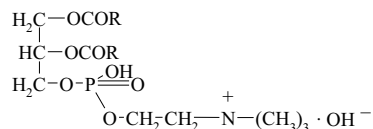
1 - Казанский государственный технологический университет, г. Казань, РФ

*2 - Московская академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, г. Москва, РФ
tsganovamarina@mail.ru*

Целенаправленный поиск аналогов некаучуковых веществ, содержащихся в структуре натурального каучука (НК) и обеспечивающих уникальность его свойств по сравнению с синтетическим аналогом (СКИ-3), показал, что потенциальными модификаторами могут служить соединения, выделяемые из растительного сырья.

Технологические процессы маслодобывающих предприятий организованы зачастую таким образом, что из сырья извлекается лишь основной компонент, несмотря на прогрессивные сдвиги в развитии масложировой отрасли. Одним из основных видов сопутствующих веществ при производстве растительных масел являются фосфолипиды или их концентраты. Фосфолипидный концентрат (ФЛК) – товарный продукт, содержащий различные фосфолипиды и триглицериды жирных кислот.

Исследование ФЛК проводили различными химическими и физико-химическими методами анализа. Элементный анализ показал, что исследуемый образец имеет одинаковое соотношение фосфора к азоту (P:N) 1:1, что позволяет отнести его к моноаминофосфатидам следующей структуры:



Гидролиз фосфолипидов метанольным раствором гидроксида калия с последующим анализом образовавшихся продуктов методом масс-спектрометрии позволил установить ассортимент жирнокислотных остатков в его молекуле: пальмитиновой, олеиновой и линолевой. Содержание двойных связей в молекуле фосфолипида установлено методами ЯМР-анализа и титрования. По данным ЯМР-анализа установлено наличие фосфора по интенсивности пика изотопа ³¹P в области 0,58 ppm.

В результате показано, что по составу и структуре ФЛК сходен с фосфолипидами, содержащимися в НК, и может служить перспективным модификатором СКИ-3.

На начальных этапах исследований модификации синтетического изопренового каучука фосфолипидами была показана эффективность их действия, проявляющаяся в увеличении ряда физико-механических показателей резиновых смесей и их вулканизатов.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, ГК № П478.

VI ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ»

ХАРАКТЕРИСТИКА БЕЛКОВ КОМПЛЕКСА КЛЕТОЧНЫХ МЕМБРАН ЖИВЫХ ТКАНЕЙ ПОЧЕК СОСНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ И ЕЛИ СИБИРСКОЙ

Е.В. Алаудинова, П.В. Миронов, Ю.С. Шимова
ГОУ ВПО "Сибирский государственный технологический университет"
AlaudinovaEV@yandex.ru

Уровень продуктивности древесных растений в значительной степени определяется, в том числе и приспособленностью к климатическим условиям. Возможность переносить суровые сибирские зимы реализуется механизмами, формирующими криозащищенное состояние живых тканей дерева – меристем. В данной работе приведены результаты исследования белков комплекса клеточных мембран (ККМ) сосны и ели, выделенного из меристем почек.

Рост содержания общего белка ККМ в меристемах начинался в августе и заканчивался к концу ноября, причём наибольший прирост имели интегральные белки (ИБ), в меньшей степени увеличивалось содержание периферических белков (ПБ). Содержание ПБ достигало наибольшего значения во второй половине октября – 7-9 % а.с.м. ткани. С этого момента начинался быстрый синтез ИБ; к концу ноября их количество составляло около 16 %. Снижение содержания ИБ у обеих пород было отмечено еще в зимних условиях – с середины февраля, и продолжалось до распускания хвои. На две недели позже у ели наблюдалось небольшое снижение содержания ПБ – на 8-10 % от зимнего уровня. Однако примерно в середине апреля следовал быстрый рост их количества (весенний пик). В тоже время, у сосны весеннего увеличения количества ПБ не наблюдалось, но зимнее содержание сохранялось почти до середины апреля. Иная картина динамики ПБ наблюдалась при отнесении их содержания не к сухой массе ткани, а к сухой массе ККМ. В этом случае относительное содержание ПБ в общей массе мембран в конце осени не увеличивалось, а наоборот, снижалось. Среднезимнее содержание ПБ в ККМ составляло у сосны около 25 %, у ели – 23 %. Вероятно, увеличение массовой доли ККМ в клетках в период покоя объясняется не только синтезом ИБ в уже существующих мембранах (синтез ИБ обеспечивает примерно 60 % прироста массы ККМ), но и синтезом новых мембранных структур. Поскольку содержание ПБ в этот период времени было относительно стабильно (в расчете на сухую ткань), находит объяснение и соответствующее данному периоду снижение доли ПБ в общей массе ККМ.

Анализ сезонной динамики мембранных белков сосны и ели позволяет предполагать: во-первых, что у морозостойких пород хвойных в меристемах реализуются сходные механизмы криозащиты биомембран; во-вторых, что ИБ и ПБ наряду с липидным матриксом играют важную роль при формировании криорезистентности мембран и клеток.

ПРЕБИОТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ

Н.М. Аминина, Е.Л. Конева, Е.В. Якуш
ФГУП ТИПРО-центр, Владивосток, Россия
aminina@tinro.ru

Углеводы являются наиболее известной группой веществ, стимулирующих рост и развитие сахаролитических микроорганизмов. Известно, что пребиотической активностью обладают растительные олигосахариды, в том числе альгинатные. Проведенные нами исследования показали, что альгинатные полимеры также

стимулируют рост бифидобактерий и увеличивают их жизнеспособность. Через двадцать четыре часа культивирования количество бифидобактерий в среде с добавлением альгината натрия на порядок выше, чем в контроле. По мере роста культуры *B.bifidum* содержание альгиновой кислоты в среде Блаурокка уменьшается в 1,3 раза, а на полужидком голодном агаре – в 1,5-2 раза. Предполагается, что в присутствии альгината натрия бифидобактерии индуцируют синтез фермента, необходимого для расщепления этого полисахарида.

ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОВ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ЛИШАЙНИКОВ

В.В. Аньшаклова¹, Б.М. Кершенгольц², М.М. Шашурин², В.И. Аньшаков³

1 - Северо-Восточный федеральный университет, Якутск, Россия

2 - Институт биологических проблем криолитозоны, Якутск, Россия

3 - Представительство Grace GmbH&Co.KG, г. Москва

anshakova_v@mail.ru

Механохимическая активация является новой рациональной твердофазной технологией не только диспергирования сухого природного биосырья, но и образования наноразмерных клатратных комплексов фармакона с преобразованным «активным» наполнителем, обладающих принципиально новыми биологическими свойствами. Нами разработана механохимическая технология получения высокоактивных комплексов биологически активных веществ антибиотического действия (НАНОЯГЕЛЬ) из слоевищ лишайников, включающая как протекание твердофазных химических реакций преобразования лишайниковых кислот (фармакона), так и расщепления части лишайниковых β-полисахаридов с образованием β-олигосахаридов («активного» наполнителя), без участия растворителей в одну технологическую стадию.

Для исследования состава полученных наноструктурированных супрамолекулярных клатратов активного наполнителя (лишайниковых β-олигосахаридов) с фармаконом (лишайниковыми кислотами), перешедшим в результате механохимической реакции в биодоступную форму, использовали методы ИК-спектроскопии и комбинационного (рамановского) рассеивания. Показано, что характер спектров в случае всех образцов ягеля идентичен, а интенсивность всех наблюдаемых полос поглощения зависит от способа получения образца биопрепарата. Увеличение интенсивности поглощения в области валентных колебаний ОН-группы (3450–3350 см⁻¹) механохимического ягеля свидетельствует о разрыве части прочных β-гликозидных связей в исходных нерастворимых полисахаридах, входящих в состав лишайникового сырья, и как следствие, об образовании более биодоступных β-олигосахаридов.

Близость частотных диапазонов характерных линий поглощения спектров для усниновой кислоты и механоактивированного ягеля, также свидетельствует о более высоком содержании усниновой кислоты в образце механоактивированного ягеля, в отличие от ягеля грубого помола.

Образование новых наноструктур биоклатратов было зафиксировано методом атомно-силовой микроскопии, в то время как неструктурированная поверхность порошка ягеля грубого помола отличалась отсутствием новых структур – наличием более гладкого рельефа.

Антибактериальное действие препарата НАНОЯГЕЛЬ доказано в экспериментах на культурах бактериальных штаммов четырех условно-патогенных и патогенных микроорганизмов по стандартным и модифицированным методикам.

Применение твердофазных механохимических технологий переработки лишайникового сырья без реагентов в одну технологическую стадию имеет большие перспективы, поскольку позволяет осуществлять процессы получения твердофазных препаратов самых различных БАВ – фармаконов (витамино-минеральные комплексы, активные вещества

антибиотического, цитостатического, иммуномодуляторного и др. направлений действия) экологически чистыми методами, получая при этом конечные продукты - высокоактивные и биодоступные наноструктурированные комплексы фармакона с «активным» наполнителем (лишайниковые β -олигосахариды). Благодаря этому и происходит резкое повышение соответствующей активности фармакона и его биодоступности. Это выгодно отличает получаемые механохимические препараты от аналогов, произведенных с использованием классических технологий.

ПОЛУЧЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО ПРОДУКТА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

С.А. Аутлов, Н.Г. Базарнова, Е.Ю. Кушнир

*Алтайский государственный университет
autlov@mail.ru*

Среди экологически безопасных способов делигнификации актуальным является окисление лигнина пероксокислотами, которое позволяет исключить использование соединений серы. Другой стороной проблемы делигнификации является сокращение продолжительности воздействия делигнифицирующих реагентов с целью уменьшения их влияния на целлюлозное волокно. Это может быть достигнуто использованием микроволнового излучения (МВИ) как источника нагрева реакционной смеси.

Изучено влияние воздействия МВИ на процесс делигнификации древесины осины (ДО) и сосны (ДС) раствором надуксусной кислоты (НУК) и определен выход, степень полимеризации (СП) и степень кристалличности (СК) целлюлозосодержащих продуктов.

Опилки древесины осины и сосны делигнифицировали надуксусной кислотой на кипящей водяной бане, а также под воздействием МВИ мощностью до 700 Вт в течении различного времени. По окончании обработки целлюлозосодержащие продукты отделяли фильтрованием и промывали водой. СП продуктов оценивали по вязкости кадоксеновых растворов, а СК - по методу Нельсона и О'Коннора.

Установлено, что при использовании традиционного нагрева выход целлюлозосодержащего продукта составил 55,7% и 57,4% для древесины осины и сосны, соответственно, что совпадает с выходом продукта при использовании микроволнового нагрева продолжительностью 25 минут (56,6-58,5% для ДО и 57,6-58,9% для ДС). Однако продукты, полученные с использованием микроволнового нагрева, характеризуются более высокими значениями СП 640-680 (ДО) и 660-680 (ДС), чем при использовании традиционного нагрева: 500 и 400 соответственно.

Показано, что в образцах целлюлозосодержащих продуктов выделенных под действием МВИ возрастает степень кристалличности и составляет 0,62-0,63 и 0,45-0,59 для древесины осины и сосны соответственно, тогда как при традиционном нагреве эти величины равны 0,50 и 0,49.

На основании результатов сделан вывод, что использование МВИ, позволяет ускорить выделение целлюлозы в 2 раза, а также получить целлюлозу с более высокими значениями СП и СК, чем при использовании традиционного нагрева.

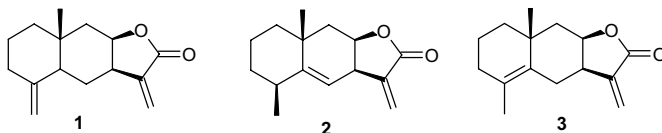
МОДИФИКАЦИЯ АЛАНТОЛАКТОНОВ ПРИРОДНЫМИ АЛКАЛОИДАМИ ПИПЕРИДИНОВОГО РЯДА

С.В. Афанасьева, А.Б. Ерматова, С.Г. Ключков

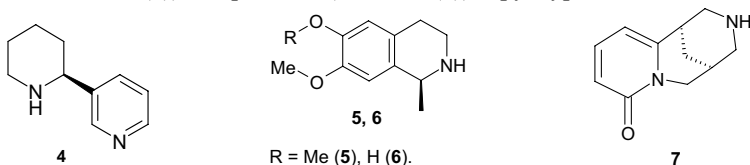
*Учреждение Российской академии наук Институт физиологически активных веществ РАН
svafa@ipac.ac.ru*

Природные сесквитерпеновые лактоны и алкалоиды проявляют самую разнообразную физиологическую активность [1]. В качестве объектов для химической модификации и

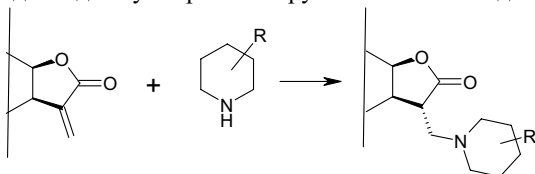
получения соединений с новыми свойствами были выбраны алантолактоны **1 - 3**, выделенные из растений семейства *Inula*. Кроме того, были получены продукты их окисления пероксициклотами – соответствующие эпоксипроизводные по экзо- и эндо-циклической двойной связи нафталиновой системы [2]. В лактонном цикле всех исходных молекул присутствует активированная двойная связь, которая легко атакуется нуклеофильными агентами по типу реакции Михаэля.



Для химической модификации алантолактонов использовались природные алкалоиды пиперидинового ряда – моноциклической (анабазин (**4**)), бензанелированной (сальсолин (**5**), сальсолидин (**6**)) и каркасной (цитизин (**7**)) структуры.



Реакция между лактонами и алкалоидами протекает в метаноле при комнатной температуре, приводя к одному стереоизомеру с высоким выходом.



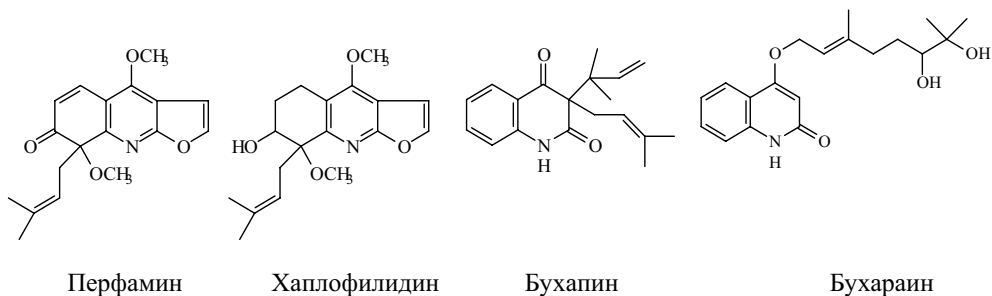
Полученные соединения были протестированы *in vitro* на различные виды биологической активности.

1. А.С.Рисман. *Biochem. System. Ecol.*, **14**, 255 (1986)
2. С.Г.Клочков, С.В.Афанасьева, А.Н.Пушин. *Химия природ. соед.*, № 4, 325 (2006)

ХИНОЛИНОВЫЕ АЛКАЛОИДЫ РАСТЕНИЙ РОДА *НАРЛОПХИЛЛУМ*

В.И. Ахмеджанова¹, Л. Ангенот², Р.Ш. Шакиров¹, Х.С. Ахмедходжаева¹
¹ - Институт химии растительных веществ им. акад. С. Ю. Юнусова АН РУз, Ташкент
² - Льежский университет, Льеж, Бельгия
 Akhmedjanova@rambler.ru

Род *Narlophyllum* семейства Rutaceae является уникальным источником хинолиновых алкалоидов, разнообразных по структуре и фармакологическому действию. Из 20 видов *Narlophyllum* выделено более 80 алкалоидов, в том числе 60 новых, для которых установлено строение. Наряду с известными группами класса хинолина обнаружены новые структурные системы: фуранохинолины с замещенным циклогексадиеноновым циклом (перфамин), 5,6,7,8-тетрагидрофуранохинолины (хаплофилидин), гемзамещенные гемитерпеноидные хинолдионы (бухапин), хинолиновые алкалоиды с терпеноидным заместителем (бухараин), димеры с циклобутановым кольцом, гликоалкалоиды и др.

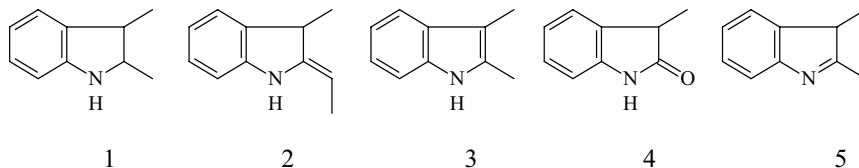


Изучена химия алкалоидов новых структурных систем. Обнаружена необычная циклоконденсация хаплофилидина и перфорина. Открыта новая для дигидрофуранохинолинов реакция гидрогенолиза дигидрофуранового кольца. Фармакологические исследования показали, что алкалоиды *Haplophyllum* являются малотоксичными соединениями и обладают широким спектром действия. Большинство из них оказывает седативное влияние на ЦНС, другие, как гравеолин и дубамин, проявляют возбуждающее действие. Фолиозидин обладает антиаритмическими свойствами, а бухапин - ингибирующим действием в отношении вируса ВИЧ-1. Недавно были обнаружены противораковые свойства ряда алкалоидов *Haplophyllum* и выявлены некоторые закономерности взаимосвязи “структура – противораковая активность”. Установлено, что более активными являются фуранохинолины типа диктамнина и пирано-2-хинолоны группы флиндерсина.

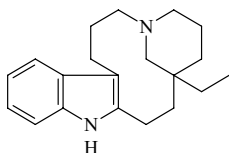
ИНДОЛЬНЫЕ АЛКАЛОИДЫ РАСТЕНИЯ *VINCA ERECTA*

В.И. Ахмеджанова, П.Х. Юлдашев, В.М. Маликов
 Институт химии растительных веществ им. акад. С. Ю. Юнусова АН РУз, Ташкент
 Akhmedjanova@rambler.ru

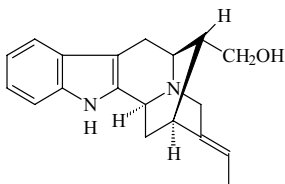
Растения рода *Vinca* (сем. *Apocynaceae*) продуцируют индольные алкалоиды, разнообразные по структуре и фармакологическому действию. Из 5 изученных видов *Vinca* наиболее богатым их источником является *Vinca erecta*. В этом растении найдено более 70 алкалоидов, из них 40 новые, для которых установлено строение. Выделенные алкалоиды являются производными 5 групп – индолина (1), α-метилениндолина (2), индола (3), оксиндола (4) и индоленина (5).



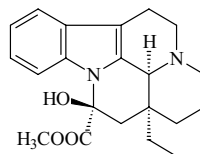
Наиболее разнообразной по строению является индольная группа алкалоидов, к которой относятся квебрахамин, томбозин, винкамин и др.



Квебрахамин



Томбозин



Винкамин

Проведен ряд взаимопереходов алкалоидов, химических модификаций и синтезов на их основе. Многие из изученных соединений обладают широким спектром физиологического действия. Несколько препаратов на основе индольных алкалоидов *Vinca erecta*, такие как винкамин гидрохлорид (аналептик ЦНС), хлорметилат винканина (ганглиоблокатор кратковременного действия), винсумин (сумма алкалоидов из надземной части *V. erecta*; выраженное гипотензивное и спазмолитическое действие) предложены для применения в медицине.

ПОВЕДЕНИЕ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ ИЗОСТЕВИОЛА В УСЛОВИЯХ МАЛДИ

В.М. Бабаев¹, М.Г. Корочкина², Р.З. Мусин², И.Х. Ризванов², В.И. Гаврилов¹

¹ - ГОУ ВПО Казанский государственный технологический университет, Казань, Россия

² - Учреждение Российской академии наук Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН, Казань, Россия
babaev-84@mail.ru

В настоящей работе рассмотрены масс-спектры матрично-активированной десорбции/ионизации (МАЛДИ) серии четвертичных аммониевых производных дитерпеноида изостевиола, которые являются перспективными биологически-активными агентами. Данные соединения являются привлекательными объектами для масс-спектрометрических исследований, так как и по сей день, двухзарядные ионы остаются важной моделью для развития подходов к исследованию многозарядных ионов.

Целью работы является разработка методики идентификации четвертичных аммониевых соединений методом МАЛДИ.

Четвертичные аммониевые производные дитерпеноида изостевиола (I-VIII) (схема 1) являются продуктами кватернизации аминапроизводного изостевиола с дибромалканами различного строения.

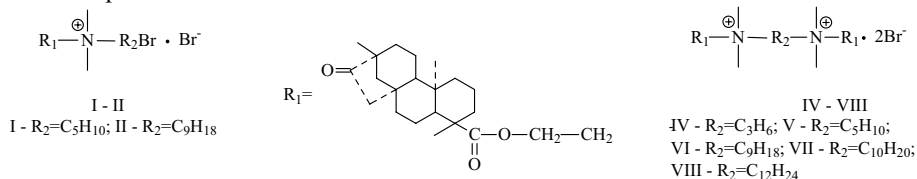


Схема 1

Исследованы два производных изостевиола с одним ониевым атомом азота и пять бисониевых солей изостевиола методом матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации. Показано, что в условиях МАЛДИ для монотетрацичных аммониевых бромидов характерно образование ионов катиона солей – [M-Br]⁺, вне зависимости от матрицы. Характерной особенностью для бисчетвертичных аммониевых солей, у которых расстояние между ониевыми атомами азота 5 и менее углеродных атомов, является наличие пиков ионов [M - 2Br - R₁N(CH₃)₂ + 3H]⁺. В случае

бисчетвертичных аммониевых солей, у которых расстояние между четвертичными атомами азота более 5 углеродных атомов, образуются ионы ассоциатов $[M - 2Br + 2matr + Na]^+$, $[M - 2Br + 2matr - O + Na]^+$, $[M - 2Br + matr - H]^+$, интенсивность пиков которых зависит от природы матрицы, и энергии лазерного излучения. Наблюдается образование характеристичных ионов ассоциатов $[M - Br]^+$ и ионов $[M - 2Br - CH_3]^+$.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФЕНОЛЬНЫХ ПРИМЕСЕЙ В АРАБИНОГАЛАКТАНЕ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННИЦЫ

В.А. Бабкин, Е.Н. Медведева, Л.А. Остроухова, Н.А. Неверова, Н.А. Онучина

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН

babkin@irioch.irk.ru

Разработанная Лабораторией химии древесины ИрИХ СО РАН технология промышленного выделения из древесины лиственницы водорастворимого полисахарида арабиногалактана (АГ) позволяет получать продукт с содержанием основного вещества 95-98 %. Для получения на основе АГ медицинских препаратов необходима дополнительная очистка получаемого продукта от сопутствующих примесей. Решение этой проблемы невозможно без установления природы загрязняющих веществ.

В УФ спектрах опытно-промышленных образцов АГ наблюдается интенсивный максимум поглощения в области 200-203 нм, плечо в области 230 нм и менее интенсивный максимум в области 280-290 нм. Спад поглощения в спектрах наблюдается до 700 нм. Поглощение в УФ и видимой областях спектра обусловлено наличием в полисахариде примесей фенольной природы. Исследование примесей методом ТСХ позволило идентифицировать флавоноиды дигидрокверцетин и дигидрокемпферол (сравнение с аутентичными образцами). Тот факт, что значительная часть соединений остается на старте и не проявляется хлористым алюминием, свидетельствует об их нефлавоноидной природе. Многократное пересаживание полимера из воды в этанол позволяет полностью удалить флавоноиды. Частично сохраняющееся поглощение в УФ спектре в области 200 - 700 нм может свидетельствовать как о высокомолекулярной природе оставшихся примесей, так и о наличии химической связи их с макромолекулами полисахарида.

Методом ТСХ на пластинках с обращенной фазой Сорбтон-2 обнаружено три фенольных соединения, подвижность которых в выбранной системе свидетельствует о возможности изучения их методом ВЭЖХ на обращенной фазе. На хроматограммах ВЭЖХ обнаружены пики трех близких по природе соединений, обладающих большей, чем у флавоноидов, растворимостью и, судя по их подвижности на обращенной фазе, более высокой молекулярной массой. На основе данных ИК, УФ и ЯМР спектров предположено, что данная группа соединений относится к классу танинов. Исследование ВЭЖХ аутентичных образцов танинов, а также качественные реакции с желатином и солями железа (III) подтверждают это предположение. По данным фотоколориметрического анализа, содержание флавоноидов в опытно-промышленных образцах АГ не превышает 1,5 %, а танинов - 2,5 %.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СКОРЛУПЫ КЕДРОВЫХ ОРЕХОВ НА РОСТ ПРОПИОНОВОКИСЛЫХ БАКТЕРИЙ В ТВОРОЖНОЙ СЫВОРОТКЕ

Ф.П. Балдынова

Восточно-Сибирский государственный технологический университет, Улан-Удэ, Россия

feodocia@rambler.ru

В качестве лекарственных растений использовали скорлупу кедровых орехов. Основную часть скорлупы кедровых орехов составляют углеводы, главным образом клетчатка. Наличие минеральных веществ и большое содержание углеводов характеризует скорлупу

кедровых орехов как источник углеводно-минерального комплекса и различных органических веществ. Дубильные вещества или таниды, содержащиеся в скорлупе кедровых орехов способны изменять коллоидное состояние белков, оказывают вяжущее, противомикробное, противовоспалительное действие, способствует стягиванию кожи, образуют на слизистых оболочках и раневых поверхностях защитную пленку, под которой восстанавливается новый слой молодых клеток.

Актуальность работы заключается в разработке натуральной косметической композиции, которая имеет свои уникальные особенности:

- использование пропионовокислых микроорганизмов, издавна известных своими лечебно-профилактическими свойствами;
- использование натуральных компонентов животного и минерального происхождения - творожная сыворотка, бентонитовая глина - в качестве основы маски;
- исключение консервантов, спирта в предлагаемой технологии.

В данной работе подобраны условия культивирования *Propionibacterium shermanii* в творожной сыворотке, способствующие увеличению эффективности процесса экстрагирования действующих веществ из скорлупы кедровых орехов в присутствии бентонитовой глины.

В ходе исследований определяли влияние экстрактивных веществ скорлупы кедровых орехов и концентрации бентонитовой глины (10-60%) на рост пропионовокислых бактерий, путем подсчета количества клеток через определенные промежутки времени. Растительное сырье вносили в количестве 10% от объема творожной сыворотки.

Определены концентрация бентонитовой глины и длительность процесса ферментации, позволяющие получить максимальный выход действующих веществ, составляющие соответственно 50 % и 120 часов при температуре 30⁰С.

На основании полученных экспериментальных данных предлагается биотехнологический способ получения косметического препарата – маски, применяемый для питания и увлажнения кожи, а также удаления нежелательных волос на теле.

ПЕРВЫЙ МАКРОЦИКЛ НА ОСНОВЕ ХЛОРИНОВОГО И ИЗОСТЕВИОЛЬНЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ БЛОКОВ

Д.В. Белых¹, М.В. Мальшакова¹, М.Г. Корочкина², В.Е. Катаев², А.В. Кучин¹

1 - Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

*2 - Институт органической и физической химии имени А.Е. Арбузова РАН, г. Казань
belykh-dv@mail.ru*

Макроциклические соединения представляют интерес как объекты супрамолекулярной химии при изучении межмолекулярных взаимодействий, явлений молекулярного распознавания и др. Построение макроциклов на основе биологически активных молекул может привести к новым биологическим свойствам. Интересными с точки зрения биологической активности являются производные хлорофилла *a* и дитерпеноида изостевиола. Поэтому в настоящей работе они были использованы для построения макроцикла (Схема). Строение всех полученных соединений подтверждено методами спектроскопии ЯМР ¹Н и масс-спектрометрии (МАЛДИ).

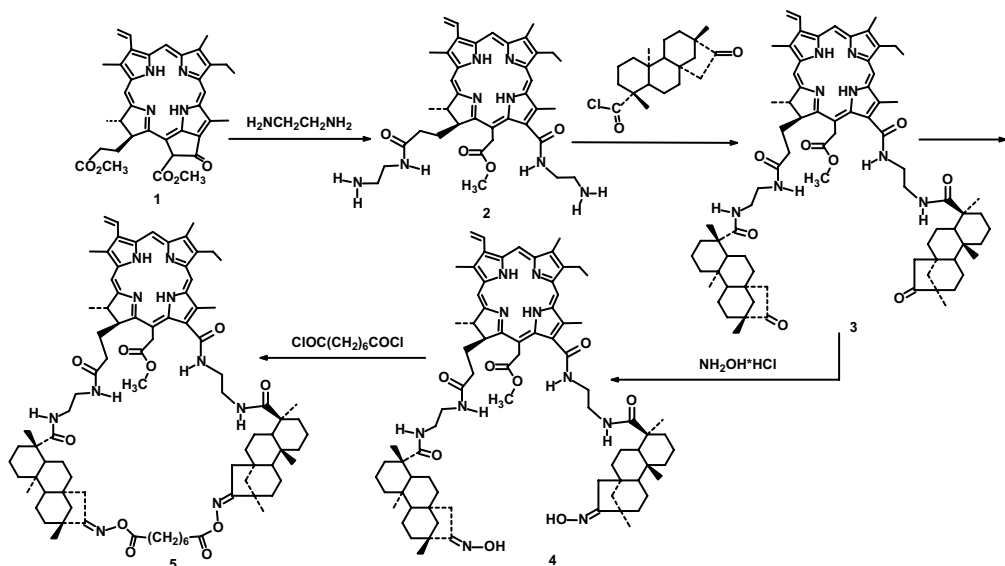


Схема 1.

Насколько нам известно, полученное нами соединение **5** является первым представителем синтетических макроциклических соединений, содержащих хлориновый и изостевиольные фрагменты.

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (государственный контракт № 02.740.11.0081); при поддержке Российской академии наук (фундаментальные исследования, выполняемые совместно с организациями СО и ДВО РАН, государственных академий наук России, национальных академий наук стран СНГ и отраслевых академий, программа № 18 Президиума РАН “Развитие методологии органического синтеза и создание соединений с ценными прикладными свойствами”, а также РФФИ (грант 10-03-00499-а)).

ПОЛУЧЕНИЕ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ. СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ

А.С. Беренблум, Е.А. Кацман, В.Р. Флид

*Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова
ayb@go.ru*

В докладе излагается современное состояние каталитической химии и технологии получения моторных биотоплив I и II поколений из растительных масел. С начала восьмидесятых годов прошлого века началось бурное развитие научных исследований в этой области, которое привело к созданию промышленного производства биодизеля первого поколения, который получается каталитической переэтерификацией триглицеридов метиловым или этиловым спиртами. Только в странах Евросоюза уже в 2008 году его было произведено около 8 млн. тонн. Однако, это топливо, являющееся в основном метиловыми или этиловыми эфирами жирных кислот C_{16} – C_{18} , обладает рядом недостатков по сравнению с нефтяным (низкая калорийность, набухание резиновых изделий и т.д.). Кроме того, использование пищевых масел в качестве сырья вызвало повышение цен на некоторые пищевые продукты.

В настоящее время появилась альтернативное направление, связанное с использованием непищевого растительного сырья. На наш взгляд, наиболее перспективным является использование водорослей, которые характеризуются очень высоким содержанием масла

(до 80 % в расчете на сухую массу). Уже сейчас созданы серьезные предпосылки для промышленного выращивания водорослей в открытых водоемах и специальных реакторах. Масла из водорослей могут быть каталитически превращены в соответствующие углеводороды топливного состава, так называемый биодизель II поколения, отличающийся даже от нефтяного топлива высоким качеством. Рассмотрены возможные пути таких превращений (декарбоксилирование, деоксигенация и т.д.) и намечены перспективные направления их промышленного использования.

Проанализированы имеющиеся в литературе и полученные авторами настоящего доклада данные по различным классам катализаторов для этих процессов. На основании собственных исследований предложен новый механизм реакции декарбоксилирования карбоновых кислот, включающий промежуточное образование муравьиной кислоты и соответствующих олефинов. Муравьиная кислота в условиях каталитической реакции разлагается до двуокиси углерода и водорода, который гидрирует олефины до парафинов. Полученные данные позволяют сформулировать подходы к созданию научных основ процесса получения моторных топлив различного фракционного состава из водорослей.

ПРИМЕНЕНИЕ ПРИНЦИПОВ «ЗЕЛеноЙ ХИМИИ» ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ

К.Г. Боголицын

Институт экологических проблем Севера УрО РАН
bogolitsyn@iepn.ru

Одним из важнейших направлений развития современной науки, отвечающим вызовам XXI века, является создание научных основ новых инновационных технологий производства химических продуктов, материалов и энергии из возобновляемых источников с целью достижения долгосрочного развития глобальной экономики и решения насущных проблем. В этом плане, в последние годы особую актуальность приобрели исследования, направленные на вовлечение в оборот колоссальных ресурсов биомассы растений. Работы в данном направлении, объединяемые популярным термином “biorefinery”, получили бурное развитие в ведущих исследовательских центрах развитых стран.

Биомасса растений представляет собой природный композиционный материал, состоящий в основном из полисахаридов (целлюлозы и гемицеллюлоз) и ароматических биополимеров (лигнины, лигнаны), связанных как механически, так и ковалентными связями. В соответствии с принципами «зеленой химии», наиболее перспективными средами для проведения технологических процессов переработки растительного сырья являются водно-органические системы на основе диполярных апротонных растворителей с высокой основностью, сверхкритические флюиды (СКФ) и ионные жидкости (ИЖ).

В настоящее время выполнены исследования в области химии и химической технологии растительного сырья и получены следующие научные результаты:

- разработаны методы исследования и получены основополагающие данные по топологической, химической и надмолекулярной структуре, функциональной природе и физико-химическим свойствам биополимеров;
- с применением теории биотической регуляции, предложенной Пригожиным, в приложении к экосистемам исследуются биогеохимические закономерности формирования древесного вещества. Разработана и экспериментально подтверждена концепция термодинамической самоорганизации лигноуглеводной матрицы, как природного нанокомпозита;
- выполнены масштабные исследования по разработке приоритетных технологий комплексной переработки растительного сырья путем направленного химического (органические и водно-апротонные растворители, ионные жидкости, селективные катализаторы редокспревращений, окислители) и физического (сверхкритические

флюидные среды) воздействий на структуру и свойства биополимеров на наноуровне с получением продуктов широкого спектра потребительских свойств (БАВ, энтеросорбентов, продуктов окислительной деструкции лигнина, модифицированных лигнинных и углеводных препаратов, целлюлозных полуфабрикатов).

Итак, теоретические и экспериментальные результаты исследований природных наноструктур клеточных стенок биомассы открывают принципиально новые возможности как для изучения природных наноконструктов, так и для разработки современных экологически безопасных технологий их переработки. Следовательно, формируется новое научное направление – нанохимия и нанотехнологии биокомпозитов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ СОЛЬВАТАЦИИ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛИГНИНА ГВЯЦИЛЬНОГО РЯДА В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ НА ТВЁРДЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

К.Г. Боголицын, Н.Л. Иванченко, А.Н. Шкаев, Н.В. Шкаева, Л.Ф. Набиева, И.Н. Зубов
Архангельский государственный технический университет
ashkaev@mail.ru

Для описания как специфического, так и неспецифического взаимодействия растворенного соединения с растворителем в настоящее время используется большое число методов, одним из которых является вольтамперометрия. Одной из основных характеристик сольватированных частиц в растворе могут быть коэффициенты диффузии, для определения которых использовали уравнение предельного тока. На основании полученных значений коэффициентов диффузии, можно оценить объём сольватированных частиц и толщину сольватной оболочки в различных растворителях. Величина сольватации в значительной мере зависит от природы и состава смешанного растворителя.

Говоря о смешанных растворителях, следует отметить, что сольватация в них обладает рядом существенных особенностей по сравнению с индивидуальными жидкостями. Свойства смешанных растворителей сильно зависят как от химических и структурных особенностей индивидуальных компонентов, так и от специфических взаимодействий между компонентами смеси.

При определении коэффициентов диффузии используется уравнение предельного тока для вращающегося дискового электрода. По экспериментальным значениям предельных токов вольтамперограмм исследуемых соединений были рассчитаны коэффициенты диффузии для гваякола, α -гваяцилпропанола, ванилина, ванилинового спирта, гидрохинона и ацетованилона в зависимости от концентрации этанола в растворе при электрохимическом окислении на вращающемся платиновом и углеситаловом электродах. Выявлено две тенденции изменения данных зависимостей,

Список литературы

1. Иванченко, Н.Л. Исследование процессов сольватации модельных соединений лигнина гваяцильного ряда в водно-этанольной среде методом циклической вольтамперометрии [Текст]: дис. ... канд. хим. наук. Архангельск, 2007. - 113с.
2. Стромберг, А. Г. Физическая химия [Текст]: учеб. для хим. спец. вузов / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко – М.: Изд-во «Высш. шк.», 2003. – 527с.

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИГНИНА В СИСТЕМЕ ВОДА - АПРОТОННЫЙ РАСТВОРИТЕЛЬ

К.Г. Боголицын¹, Д.С. Косяков², С.С. Хвиузов¹

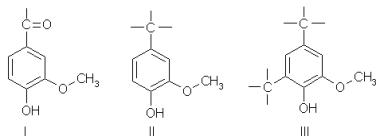
1 - Институт экологических проблем Севера УрО РАН, Архангельск, Россия

2 - Архангельский государственный технический университет, Россия

khviuzov_s@mail.ru

Использование ряда апротонных растворителей и их смесей с водой ускоряет процесс растворения лигнина. Такие растворители, в первую очередь, дипольные апротонные, перспективны с термодинамических позиций. Лигнин содержит значительное количество фенольных гидроксильных групп, являющихся активными реакционными центрами макромолекулы.

В качестве объектов исследования выбраны препараты диоксанлигнина ели и сульфатного лигнина. Методом спектрофотометрического титрования определены величины pK_a основных фенольных структурных единиц лигнина (I-III) в системах растворителей вода –



диметилсульфоксид, вода – N,N-диметилформамид,

вода – ацетонитрил и вода – 1,4-диоксан. Увеличение

содержания апротонного растворителя в системе

приводит к существенному возрастанию величин pK_a ,

что вызвано ослаблением сольватации фенолят-

анионов относительно неионизированных макромолекул.

Для установления вкладов различных типов сольватационных взаимодействий в общий эффект среды в процессах кислотной ионизации использован метод линейного соотношения свободных энергий Камлета-Тафта, где в качестве стандартного состояния выбрана водная среда. Полученные данные показывают, что для препаратов нативного и технического лигнина в целом не наблюдается существенных различий влияния растворителя на pK_a . Наибольшие изменения pK_a в системах растворителей вода – диметилсульфоксид, вода – N,N-диметилформамид и вода – 1,4-диоксан обусловлены изменением полярности растворителя. Преобладание в эффекте среды неспецифических взаимодействий с растворителем является важным отличием поведения фенольных структур лигнина от мономерных фенолов. Для системы вода – ацетонитрил наблюдается равный вклад неспецифических и специфических донорно-акцепторных взаимодействий фенольных структур лигнина и растворителя.

МАССОПЕРЕНОС ПРИ ЭКСТРАГИРОВАНИИ ДИКОРАСТУЩИХ ПЛОДОВЫХ СИБИРИ

Т.В. Борисова, Б.Д. Левин

Сибирский государственный технологический университет, Красноярск, Россия

yuliya_shimova@mail.ru

На территории Сибирского региона достаточно широко распространены дикорастущие плодовые деревья и кустарники. Плоды дикорастущих плодовых содержат в два – три раза больше биологически активных веществ (БАВ), чем одноименные культурные сорта и тем самым представляют большую практическую ценность, являясь высокоценным сырьем для пищевой, ликероводочной, косметической отраслей промышленности.

Одним из сложных этапов получения БАВ – экстрагирование их из плодов различными растворителями. Существует несколько вариантов аппаратного оформления извлечения БАВ из растительного сырья, но наиболее целесообразным является тот, который характеризуется наилучшими кинетическими характеристиками процесса и степенью их извлечения.

Сравнительная оценка вариантов извлечения экстрактивных веществ при различных режимных условиях и вариантах экстрагирования может быть проведена путем сопоставления численных значений коэффициентов массопередачи и степени извлечения ценных компонентов из растительного сырья.

В работе изучалась кинетика экстрагирования БАВ различными растворителями в неподвижной среде, в условиях колебательного движения, при вынужденной циркуляции системы твердая фаза – экстрагент в замкнутом контуре из измельченных плодов рябины обыкновенной и жома аронии черноплодной. Установлено влияние технических решений экстракционного узла и режимных параметров процесса на гидродинамическую обстановку, кинетику процесса, получены зависимости объемного коэффициента массопередачи от критерия Рейнольдса и температуры процесса. При сопоставлении численных значений коэффициента скорости процесса предпочтительным из рассмотренных является способ экстрагирования в движущемся потоке.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНАНТИОБОГАЩЕННЫХ ИЗОБОРНИЛФЕНОЛОВ

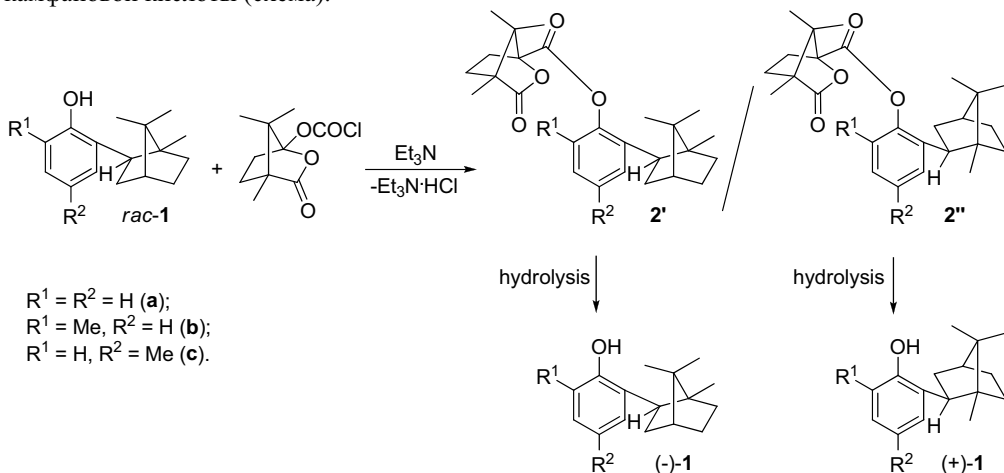
Е.В. Буравлев¹, И.Ю. Чукичева¹, Ю.Б. Вихарев², В.В. Гришко²

¹ - Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН, Сыктывкар, Россия

² - Институт технической химии Уральского отделения РАН, Пермь, Россия

buravlev-ev@chemi.komisc.ru

Известно, что в ряде случаев энантимеры хирального биологически активного вещества могут оказывать различное воздействие на живой организм [1]. Одним из наиболее удобных способов получения изоборнилфенолов является реакция алкилирования фенолов природным терпеноидом камфеном в условиях кислотного катализа, однако в результате синтеза образуется смесь рацемических продуктов [2]. С целью дальнейшего изучения биологических свойств терпенофенолов актуальной остается проблема получения энантиобогащенных препаратов. Для решения данной проблемы в настоящей работе изучена возможность разделения рацемических изоборнилфенолов 1a-c на энантимеры с использованием в качестве хирального помощника хлорангидрида камфановой кислоты (схема).



Проведена оценка использования хирального помощника для каждого из субстратов. Для соединения *rac*-1c и его энантимеров проведены испытания на цитотоксическую активность.

1. Wainer I.W., Drayer D.E, eds. Drug Stereochemistry. Analytical Methods and Pharmacology. New York, Marcel Dekker, 1988, 246.
2. Чукичева И.Ю., Кучин А.В. *Рос. хим. ж.*, 2004, 48 (3), 21.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 10-03-01129а), гранта Уральского отделения РАН (конкурс проектов молодых ученых и аспирантов УрО РАН) и Российской академии наук (интеграционный проект фундаментальных исследований, выполняемый в Учреждениях Российской академии наук Уральского отделения РАН).

ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДОВ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДУБИЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ В ПРЕПАРАТЕ НА ОСНОВЕ ПЛОДОВ ШИПОВНИКА ЦИТКОНОСНОГО

Н.А. Верещагин, Д.Ю. Корулькин

*Казахский национальный университет им. аль-Фараби
vna87@mail.ru*

Было проведено количественное определение дубильных веществ (ДВ) различными методами.

Исходная концентрация растворов для количественного определения была выбрана в результате отработки концентрационных пределов качественных реакций.

Первым метод количественного определения был перманганатометрия, описанный в государственной фармакопее.

По полученным данным можно предположить, что содержание конденсированных дубильных веществ в пересчете на танин составляет 22, 58%.

Существенным преимуществом данного метода является четкий переход окраски из темно-синего в золотисто-желтый, вследствие чего, можно без труда и с большой точностью определить точку эквивалентности.

Но недостатком данного метода является завышенность получаемых результатов, вследствие того, что перманганат калия способен окислять фенолы, фенолокислоты, соединения содержащие ненасыщенные связи (витамин А, оксикоричные кислоты, и т.д.).

Второй метод основан на комплексонометрическом титровании с трилоном Б

По результатам проведенного анализа можно судить о том, что в препарате содержится 11,7%.

Преимуществом является простота технического оформления метода.

Недостатком метода является неточный переход окраски (из желто-оранжевого в лимонно-оранжевый), что затрудняет фиксирование точки эквивалентности. Возможно получения завышенных результатов.

Третьим методом было определение содержания дубильных веществ железо-тарtratным методом.

Этот метод основан на реакции комплексообразования с железо-тарtratным реактивом. Комплексообразование характерно для любых дубильных веществ, но результат может быть частично завышен за счет возможного присутствия фенолов и фенолокислот, но только тех, которые способны к комплексообразованию.

Четвертый метод гравиметрический метод определения содержания дубильных веществ

Этот метод основан на количественном осаждении ДВ желатиной, ионами тяжелых металлов или адсорбцией на гольевом порошке.

Расчитанное содержание ДВ этим методом составляет 32%.

Достоинства метода в том, что осаждаются все ДВ и метод действует независимо от вида ДВ.

Недостатком являются завышенные результаты, т.к. осаждению подвергаются и свободные органические кислоты, содержание которых составляет . Так же недостатком метода является большая продолжительность отмывания от свободного свинца(до 8 часов).

По результатам эксперимента можно сделать вывод о том, что наилучшим является фармакопейный метод перманганатометрии. Были изучены температурные и концентрационные пределы, отработаны пределы рН.

Исследуя концентрационные пределы мы использовали семь концентраций (1%; 0,5%; 0,25%; 0,125%; 0,0625%; 0,03125%; 0,015625%)

Данный метод работает на всех предложенных концентраций кроме 0,5 и 1%, т.к. здесь наблюдается не характерный переход окраски.

Изменение рН на две единицы с шагом в одну единицу не влияет на результаты перманганатометрии.

По полученным результатам можно судить о том, что оптимальным является проведение реакции при температуре 20-30⁰ и концентрации 0,25%.

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ СТАНДАРТИЗАЦИИ ФИТОПРЕПАРАТА ШИПОВНИКА ЩИТКОНОСНОГО

Н.А. Верещагин, Д.Ю. Корулькин

Казахский национальный университет им. аль-Фараби
vna87@mail.ru

Шиповник щитконосный (*Rosa corymbifera*) является известным лекарственным растением, включенным в фармакопеи многих стран мира. Плоды шиповника - общепризнанное лекарственное средство медицины Китая, Тибета, Индии, Монголии и народов Сибири. Он не только «лечит», но и усиливает действие многих компонентов в сложных смесях. Показано, что основными действующими веществами его являются дубильные вещества гидролизуемого и конденсированного типов, флавоноиды, полисахара и кислота аскорбиновая. Мякоть плодов также содержит рибофлавин, бета-каротин, филлохинон и биофлавоноиды, а семена - токоферолы, каротин и жирное масло, 14.1% пектиновых веществ, 1.58% лимонной кислоты. В составе шиповника нами были найдены также кверцетин, кемпферол, изокверцитрин, тилирозид, эпигаллокатехин, галлокатехин, эпигаллокатехингаллат и эпикатехингаллат.

Объектом исследования были высушенные плоды и суммарный фитопрепарат шиповника щитконосного (*Rosa corymbifera*), производства АО Химфарм.

На основании экспериментальных данных по химическому составу фитопрепарата шиповника щитконосного и литературных данных по иммуностимулирующей и витаминной активности вторичных метаболитов растений, нами предложена стандартизация препарата по методам качественного и количественного определения действующих веществ – дубильных веществ конденсированного типа, полисахаридов и кислоты аскорбиновой, по составу вспомогательных веществ – окисленных форм флавоноидов.

В ходе исследования, нами были изучены как официальные фармакопейные методы контроля подлинности индивидуальных БАВ растений, так и данные фармакопейных статей и ВАНД на зарегистрированные в Республике суммарные препараты растительного происхождения.

Для отобранных методов контроля подлинности фитопрепаратов, нами были изучены температурные, концентрационные пределы реакций; исследовано влияние величины рН на характер и направление прохождения реакции.

Для более детального изучения нами отобраны реакции с раствором квасцов железоаммониевых (дубильные вещества), раствором железа окисного хлорида, раствором свинца ацетата, раствора ванилина в кислоте хлороводородной концентрированной, аммиаком концентрированным (флавоноиды), раствором соли красной кровяной (кислота аскорбиновая), раствором α -нафтола в спирте этиловом, раствором резорцина в спирте этиловом (полисахариды). Полученные данные представлены в таблице:

Реактив	Концентрационный предел, %	Температурный предел, °С	Влияние pH на характер реакции
Аммиак	0,0625	0-100	Не вносит существенных изменений
Хлорид железа (III)	0,03125	0-70	Не вносит существенных изменений
ЖАК	0,03125	0-70	Не вносит существенных изменений
Ацетат свинца	0,125	0-100	Увеличение pH стимулирует более наглядное прохождение реакции
Ванилин	0,125	0-100	Увеличение pH ускоряет реакцию
Красная кровяная соль	0,03125	20-80	Не вносит существенных изменений
α -нафтол	0,125	0-100	Реакция проводится с добавлением конц. серной кислоты
Резорцин	0,0625	0-100	Реакция проводится с добавлением конц. серной кислоты

Верхний температурный предел реакции с железа окисного хлоридом обусловлен быстрой окисляемостью фенольных соединений при температурах выше 70⁰С. Температурный предел реакции с квасцами железоаммониевыми связан с неустойчивостью образующегося хелатного комплекса при высоких температурах. Низкая скорость прохождения окислительно-восстановительной реакции с солью красной кровяной обуславливает ее нижний температурный предел, в то время как происходящее при повышенной температуре окисление аскорбиновой кислоты обуславливает верхний температурный предел реакции.

Определение концентрационных пределов реакций осуществлялось по четкости перехода окраски рабочих растворов.

Из представленных экспериментальных данных следует, что наиболее чувствительными, точными и воспроизводимыми методами контроля подлинности препарата являются реакции с квасцами железоаммониевыми (дубильные вещества), железа окисного хлоридом (флавоноиды), солью красной кровяной (витамин С), α -нафтолом (полисахариды).

СУЛЬФАТИРОВАНИЕ ПЕКТИНОВ И ИХ ГИПОЛИПИДЕМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Ф.В. Витязев

Учреждение РАН Институт физиологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия
rodefex@mail.ru

Гиполипидемическая терапия существенно снижает риск возникновения атеросклероза, приводящего к сердечно-сосудистым патологиям (инсульт, инфаркт, тромбоз). Большинство лекарственных препаратов синтетического происхождения обладают многочисленными побочными эффектами. Поэтому все чаще фармакологи и врачи обращают свое внимание на препараты природного происхождения. Показано, что гиполипидемической активностью обладает гепарин, сульфатированный полисахарид животного происхождения, и его производные.

В данной работе представлены результаты исследования гиполипидемической активности пектинов ряски малой *Lemna minor* L, бадана толстолистного *Bergenia crassifolia* L, рдеста плавающего *Potamogeton natans*, борщевика сибирского *Heracleum sibiricum*, и их сульфатированных производных.

Методом ВЭЖХ показано, что в процессе сульфатирования пектинов происходит деструкция их углеводных цепей, которая сопровождается образованием фрагментов с молекулярной массой 50-100кДа.

Установлено, что введение сульфатных групп в макромолекулы пектинов бадана и рдеста увеличивает их гиполипидемическую активность. Сульфатирование не изменяет гиполипидемическую активность пектинов борщевика и ряски.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СУБСТАНЦИЙ ИЗ КОРНЕЙ РАСТЕНИЙ *L. GMELINII* И *L. MYRIANTHUM*

А.В. Гадецкая, К.А. Маева, Г.Е. Жусупова, Ж.А. Кожамкулова, Ж.А. Абилов
Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан
pippy-09.06@mail.ru

В ведущих странах мира доля растительных препаратов в общем арсенале выпускаемых ими лекарственных средств к настоящему времени достигает более 50 %. Растительная флора Казахстана многообразна и в ней более 100 лекарственных растений, широко используемых в народной медицине. Для введения растений в официальную медицину необходимо, чтобы их запасы были промышленными, а их заготовка и получение на их основе субстанций были целесообразными и экономичными. Всем этим требованиям отвечают растения рода кермек (*Limonium Mill*) семейства свинчатковых (*Plumbaginaceae*). Производственный запас *L. gmelinii* и *L. myrianthum* превышает 54,4 тыс. тонн, что и послужило основанием для исследования этих видов растения в качестве приоритетных.

Для получения субстанции из растительного сырья используют только доброкачественное сырье, что подтверждается установлением ряда показателей. Для корней *L. gmelinii* и *L. myrianthum* установлены влажность, равная 9,11% и 11,2%, общая зола – 5,72% и 4,7%, зола, нерастворимая в 10% HCl, – 0,7%, и 0,4%, а также сульфатная зола, равная 5,2% и 6,1% соответственно. Содержание флавоноидов в исследуемых образцах составляет 3,14% для *L. myrianthum* и 12,2% для *L. gmelinii*, свободных органических кислот – 0,36% и 4,39%, дубильных веществ – 11,27% и 26,06%, углеводов – 3,81% и 5,11%, аминокислот – 9961 мг/100 г (*L. gmelinii*) и 10263 мг/100 г (*L. myrianthum*).

Оптимальные технологические схемы получения субстанций из исследуемых растений были разработаны варьированием природы экстрагента, его соотношения с сырьем, температуры и времени экстракции, а также ее кратности. Параметром оптимизации служила количественная оценка экстрагируемых веществ. Экстракцию исследуемых видов сырья проводили в статистических условиях путем настаивания, при этом она обеспечивалась скоростью молекулярной диффузии внутри кусочков растительного материала. Установлено, что подходящим экстрагентом является 50 % этиловый спирт при его соотношении с сырьем 1:5 (*L. myrianthum*) и 1:6 (*L. gmelinii*), время экстракции составило 6 часов, температура – 22-25 °С, кратность экстракции равна двум.

Установлена высокая антиоксидантная активность исследуемых субстанций, обусловленная высоким содержанием в этих растениях полифенолов различного типа.

ИЗУЧЕНИЕ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ЭКСТРАКТОВ ЧАГИ, ПОЛУЧЕННЫХ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ ПОСТОЯННОГО ТОКА

Н.В. Грачева

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия
gracheva.tasha@yandex.ru

Лечебные и лечебно-профилактические препараты на основе березового гриба чаги проявляют широкий спектр биологической активности. Важной составляющей этого спектра являются антиоксидантные свойства. Согласно литературным данным, антиоксидантная активность (АОА) водных экстрактов чаги зависит от многих факторов: способа получения, температуры процесса, вида экстрагента и др.

Данная работа посвящена изучению АОА водных экстрактов чаги, полученных в электрическом поле постоянного тока при различных токовых параметрах: напряжении в пределах 4-32В и плотности тока в пределах 7-80 А/м².

Изучение АОА проводили в экспериментах *in vitro* с использованием в качестве субстрата перекисного окисления липидов (ПОЛ) спиртовой раствор линолевой кислоты. Индукцию

ПОЛ вызывали добавлением в инкубационную среду сульфата железа (II). Концентрацию гидроперекисей определяли железо-тиоцианатным методом согласно методике (Summer, 1943) с некоторыми модификациями. Количественно АОА характеризовали показателем C_{50} – концентрацией экстрактивных веществ, при которой максимальная концентрация тиоцианатного комплекса железа (III) равна половине максимальной концентрации комплекса пробы без антиоксиданта, и временем достижения максимальной концентрации комплекса. Для сравнения определяли АОА экстрактов чаги, полученных методом реперколяции.

В ходе экспериментов выявлено, что экстракты чаги, полученные при плотности тока выше 60 A/m^2 , имеют низкую АОА. Наиболее высокой АОА обладают экстракты, полученные при плотности тока от 7 до 35 A/m^2 . При этом показатель C_{50} ниже на 7-23%, чем у экстрактов, полученных реперколяцией, а индукционный период окисления увеличивается.

Проведен анализ АОА экстрактов чаги в зависимости от содержания в них общих полифенолов и ПФК. Выявлена достаточно высокая корреляция между АОА экстрактов и содержанием полифенолов (коэффициент корреляции 0,86). Таким образом, наложение электрического поля при экстрагировании чаги оказывает влияние на АОА экстрактов. При оптимальных токовых параметрах возможно получение экстрактов чаги с высокой АОА.

ЭКСТРАГИРОВАНИЕ БЕРЕЗОВОГО ГРИБА ЧАГИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Н.В. Грачева, А.Б. Голованчиков

*Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия
gracheva.tasha@yandex.ru*

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к природному лекарственному сырью, как основе для создания лекарственных и лечебно-профилактических препаратов. Древоразрушающий гриб чага является одним из наиболее перспективных и востребованных сырьевых источников, используемый как в народной, так и официальной, медицине. Увеличение ассортимента новых лекарственных препаратов и различного рода биологических добавок на основе чаги приводит к потребности разработки новых эффективных способов переработки, позволяющих повысить скорость процесса, увеличить выход и сохранить извлекаемые вещества.

Данная работа посвящена изучению влияния наложения электрического поля постоянного тока при экстрагировании чаги на процесс извлечения биологически активных веществ.

Основным действующим веществом чаги, обуславливающим биологическую активность препаратов на ее основе, является темно-окрашенный полифенолоксикарбонный комплекс (ПФК), который осаждается из экстракта при изменении pH до 2.

Экстрагирование чаги проводили при температуре 60°C в экстракторе-электролизере с инертными электродами при напряжении от 4 до 32В при соотношении сырье - экстрагент, равном 1:6-10, в течение определенного времени, по истечении которого экстракт сливали и анализировали на содержание экстрактивных веществ и ПФК. Для сравнения проводили экстракцию чаги методом мацерации при температуре 60°C без наложения электрического поля в течение 5 часов.

Наложение электрического поля при экстрагировании чаги показало, что скорость выхода экстрактивных веществ и ПФК возрастает с увеличением напряжения и зависит от продолжительности процесса. Показано, что при высоких значениях напряжения увеличивается расход воды за счет интенсивного электролиза, что ведет к уменьшению количества слитого экстракта. Увеличение соотношения сырье – экстрагент ведет к увеличению выхода экстрактивных веществ и ПФК, но при этом получают менее концентрированные экстракты, что ведет к дополнительным затратам при сушке.

Для увеличения выхода экстрактивных веществ чаги до 90-95% предложен метод ремацерации с наложением электрического поля при напряжении 4-16В и соотношении сырье – экстрагент, равном 1:6.

ХИРАЛЬНЫЕ ЦИКЛОПАЛЛАДИРОВАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗИЛАМИНА И 2-ГИДРОКСИПИНАН-3-ОНА

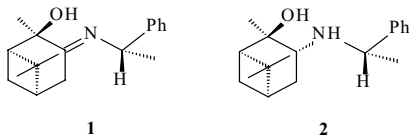
Я.А. Гурьева¹, О.А. Залевская², Л.Л. Фролова¹, И.Н. Алексеев¹, А.В. Кучин¹

1 - Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук, Сыктывкар, Российская Федерация

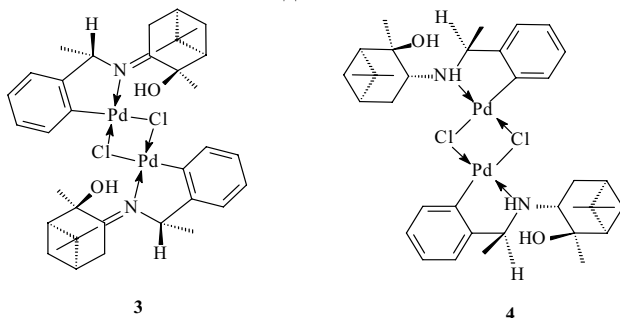
*2 - Сыктывкарский государственный университет, Сыктывкар, Российская Федерация
gurjeva-ja@chemi.komisc.ru*

Хиральные комплексы палладия различного типа находят широкое применение в современном асимметрическом синтезе, целью которого является получение энантиомерно чистых соединений. Особую группу составляют циклопалладированные комплексы (ЦПК), содержащие σ -связь палладий-углерод [1]. Хиральные ЦПК весьма успешно используются в асимметрических синтезах как в качестве исходной матрицы, так и в качестве катализаторов.

В качестве матрицы для синтеза хиральных лигандов мы использовали природный оптически чистый монотерпен (1S)-(-)- α -пинен. На основе его кислородсодержащего производного 2-гидроксипинан-3-она нами были синтезированы соединения (1) и (2), содержащие в своем составе α -метилбензиламинный фрагмент. Эти лиганды представляют интерес с точки зрения возможности получения орто-палладированных комплексов, так как из литературы [1] известно, что производные α -метилбензиламина удовлетворяют ряду требований для реакций циклометаллирования. Реакция циклометаллирования сопровождается выделением хлороводорода и для связывания его вводится дополнительно основание.



Было установлено, что имин **1** подвергается циклопалладированию даже в отсутствие основания. Биядерный циклопалладированный комплекс **3** был получен с выходом 50% в присутствии ацетата натрия при мольном соотношении реагентов 1:1 и в отсутствие ацетата натрия при мольном соотношении реагентов 1:2. Этот результат вполне объясним с учетом того, что вторая молекула имина может выступать в роли основания, связывающего выделяющийся хлороводород, стимулируя тем самым циклометаллирование. Амин **2** вступает в реакцию циклопалладирования в присутствии ацетата натрия при мольном соотношении реагентов 1:1 и образует биядерный циклопалладированный комплекс **4** с выходом 55%.



Строение полученных лигандов и комплексных соединений подтверждено методами ЯМР, ИК–спектроскопии, данными элементного анализа.

Литература

1. Dupont J., Consorti C.S., Spencer J. // Chem. Rev. 2005. V.105. № 6. P. 2527.

СИНТЕЗ НОВЫХ ХИРАЛЬНЫХ 1,2-ДИИМИНОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ МОНОТЕРПЕНОИДОВ

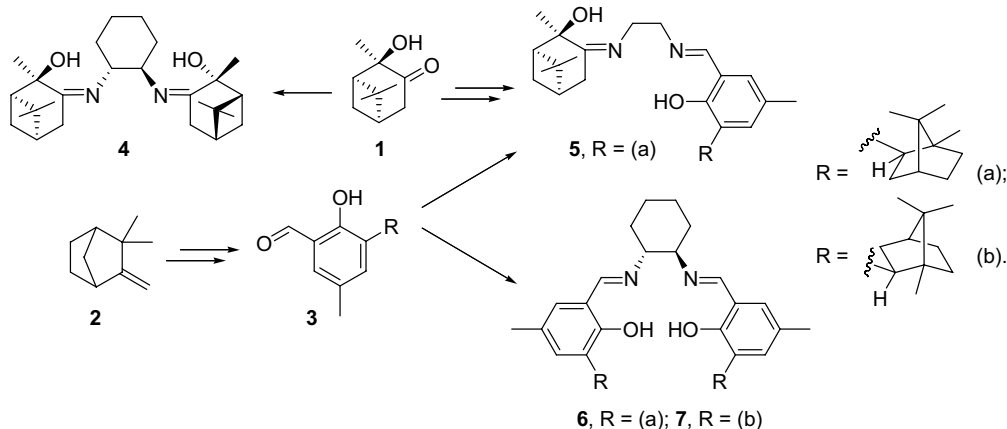
И.А. Дворникова, Е.В. Буравлев, И.Ю. Чукичева, А.В. Кучин

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

dvornikova-ia@chemi.komisc.ru

В современном асимметрическом катализе широко используются азотсодержащие лиганды. Разнообразие типов этих лигандов позволяет применять их в различных реакциях. Энантиомерно чистые симметричные и несимметричные 1,2-диамины и диимины используются, например, в реакциях алкилирования альдегидов, восстановления прохиральных кетонов, окисления, эпоксицирования и др. С другой стороны, в энантиоселективном органическом синтезе в качестве хиральных помощников и лигандов часто применяются природные монотерпеноиды – α -пинен, камфора и их производные. Как известно, изменения в электронных, стерических и геометрических свойствах лиганда могут оказать сильное влияние на их каталитическую эффективность и энантиоселективность. В работе представлен синтез 1,2-дииминов, содержащих в молекуле хиральные терпеновые фрагменты пинановой и борнановой структуры.

Синтез дииминов проводили с использованием в качестве карбонильных соединений энантиобогащенных салициловых альдегидов с изоборнильным заместителем в положении 3 (**3**) и кетона – (+)-2-гидрокси-3-пинанона (**1**). Строение синтезированных соединений (**4-7**) подтверждено данными ЯМР ^1H и ^{13}C -спектроскопии.

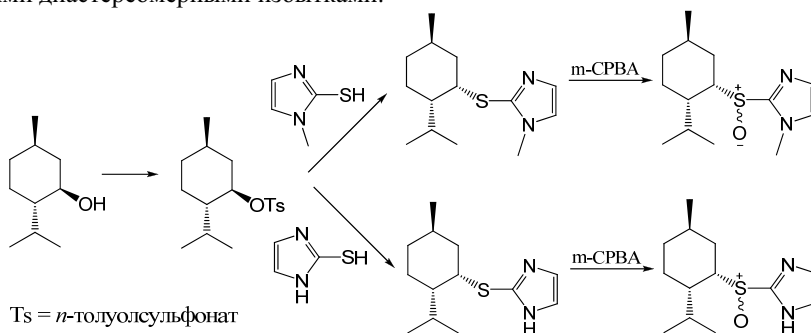


Работа выполнена при поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (государственный контракт № 02.740.11.0081).

СИНТЕЗ И ОКИСЛЕНИЕ ИМИДАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ НЕОМЕНТИЛСУЛЬФИДОВ

М.Я. Демакова, Д.В. Судариков, С.А. Рубцова, А.В. Кучин
Институт Химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия
sudarikov-dv@chemi.komisc.ru

Гетероциклические сульфиды и сульфоксиды, в том числе соединения, включающие имидазольную группу, широко используются в клинической терапии функциональных заболеваний, имеют противовирусную, противобактериальную, противоязвенную, противовоспалительную, а также противораковую активность. Некоторые препараты данного ряда используются при лечении заболеваний связанных с нарушением свертываемости крови и сосудистой проницаемостью, артритов. Кроме того, имидазолсодержащие сульфиды применяются как гербициды и фунгициды [1]. Монотерпены также обладают широким спектром биологической активности и являются носителями хиральности, что позволяет получать сульфинильные производные с большими диастереомерными избытками.



В данной работе синтезированы имидазолсодержащие неоментилсульфиды и сульфоксиды.

Исходный *n*-толуолсульфонат ментола получен по реакции между L-ментолом и *n*-толуолсульфохлоридом. При взаимодействии *n*-толуолсульфоната ментола с соответствующими тиолами в спиртовом растворе гидроксида калия получены сульфиды. Дальнейшее окисление сульфидов приводило к смеси диастереомерных имидазолсодержащих неоментилсульфоксидов с большими диастереомерными избытками.

Литература

1. Youssef M. S. K., Ahmed R. A. // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*. 2006, 181:5, P. 1123-1199.

ЭНАНТИОМЕРНЫЙ СОСТАВ МОНОТЕРПЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ХВОЙНЫХ РАСТЕНИЙ СИБИРИ

Д.В. Домрачев, Е.В. Карпова, А.В. Ткачев
Новосибирский институт органической химии СО РАН, Новосибирск, Россия
dmitry@nioch.nsc.ru

Изучен энантиомерный состав монотерпеновых углеводородов основных лесообразующих хвойных видов Сибири: *Pinus sibirica*, *Pinus silvestris*, *Picea obovata*, *Larix sibirica*, *Abies sibirica*, *Juniperus sibirica*, *Juniperus pseudosibirica* [1]. Образцы эфирных масел получали пародистилляцией свежесобранной древесной зелени из Томской области

и северо-востока Казахстана. Фракция монотерпеноидов отделяли вакуумной перегонкой масла. Энантиомерный состав углеводов определяли с помощью ГЖХ-МС на приборе Agilent 6890/5973N EI/PCI оснащенном капиллярной колонкой с хиральной фазой SusloSil-B. Идентификацию проводили с использованием собственной библиотеки масс-спектров [2]. Обнаружено, что 3-карен представлен только (+)-энантиомером во всех образцах, сабинен – только (–)-энантиомером во всех образцах, за исключением можжевельника (для *J. sabina*, *J. pseudosabina* – только (+)-энантиомер). Соотношение энантиомеров других монотерпенов (α - и β -пинен, камфен, лимонен и β -фелландрен) варьирует в широких пределах (см. таблицу).

Таблица. Соотношение энантиомеров (–):(+) монотерпеновых углеводов
Обозначения: Psib – *Pinus sibirica*, Psilv – *Pinus silvestris*, Jsab – *Juniperus sabina*, Jpseudosab – *Juniperus pseudosabina*

	Psib1	Psib2	Psilv1	Psilv2	Psilv3	Jsab	Jpseudosab
α -пинен	8:92	8:92	26:74	31:69	23:77	92:8	91:9
камфен	28:72	27:73	84:16	89:11	82:18	>99:1	>99:1
β -пинен	14:86	15:85	11:89	10:90	11:89	~1:8	~1:8
лимонен	94:6	94:6	94:6	77:23	87:13	92:8	95:5
β -фелландрен	>99:1	>99:1	>99:1	>99:1	>99:1	22:78	29:71

Обозначения: Pic – *Picea obovata*, Lar – *Larix sibirica*, Ab – *Abies sibirica*

	Pic1	Pic2	Pic3	Pic4	Lar1	Lar2	Lar3	Lar4	Ab1	Ab2	Ab3
α -пинен	90:10	84:16	81:19	83:17	78:22	95:5	93:7	78:22	53:47	41:59	45:55
камфен	88:12	83:17	89:11	83:17	89:11	96:4	93:7	98:2	96:4	95:5	96:4
β -пинен	2:98	7:93	12:88	7:93	3:97	4:96	4:96	3:97	14:86	9:91	4:96
лимонен	98:2	81:19	91:9	88:12	79:21	70:30	67:33	76:24	79:21	81:19	89:11
β -фелландрен	>99:1	94:6	78:22	95:5	95:5	99:1	99:1	96:4	97:3	94:6	99:1

1. Данная работа была выполнена при частичной поддержке РФФИ (Грант # 07-03-00620-а) и программы интеграционных исследований СО РАН на 2009–2011 гг. (интеграционный проект № 53 Генофонд хвойных Урала и Сибири: структура, принципы сохранения и использование в селекционных программах).

2. Ткачев А.В. Исследование летучих веществ растений. Новосибирск. ИПП «Офсет». 2008

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ ХВОИ 5-ХВОЙНЫХ СОСЕН СЕВЕРНОЙ И ВОСТОЧНОЙ ЕВРАЗИИ

Д.В. Домрачев¹, А.В. Ткачев¹, С.Н. Горошкевич²

¹ - Новосибирский институт органической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

² - Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, Томск, Россия
dmitry@nioch.nsc.ru

Исследованы летучие вещества хвои 5-хвойных видов хвойных растений северной и восточной Евразии [1]. Были проанализированы виды секции *Strobus*, подсекции *Cembrae*: *P. cembra*, *P. sibirica*, *P. koraiensis*, *P. pumila* и подсекции *Strobi*: *P. parviflora*, *P. armandii*. Для сбора хвои использовали семена возраста 5-7 лет и прививки возраста 11-18 лет, выращенные на стационаре «Кедр» Института мониторинга климатических и экологических систем СО РАН.

Сумму летучих веществ получали методом микрогидродистиляцией образцов с одновременной непрерывной экстракцией дистиллята гексаном в стеклянной

лабораторной установке собственного изготовления. Состав летучих веществ определяли с помощью ГЖХ-МС на приборах Agilent 5973N и Agilent 5973N EI/PCI оснащенных капиллярной колонкой HP-5ms. Идентификацию проводили с использованием собственной библиотеки масс-спектров и индексов удерживания [2].

Все образцы эфирного масла схожи между собой по составу: как моно-, так и сесквитерпеновые соединения представлены одним и тем же набором основных компонентов. Характеристичными являются две группы сесквитерпеновых соединений это (1) гермакрен D (0,14-24,19%), бициклогермакрен (0,07-3,61%) и биогенетически родственные гермакрену D соединения кадалинового ряда (α -муролон (0,64-1,30%), γ -кадинен (0,88-2,91%), δ -кадинен (2,12-6,12%)) и (2) спирты кадалинового ряда (Т-кадинол (0,93-2,73%), Т-муролол (0,21-1,38%), δ -кадинол (0,23-0,86%) и α -кадинол(0,71-5,96%)). Наибольшим разбросом по относительному содержанию сесквитерпеноидов выделяется пара кариофиллен–гумулен (от 0,40/0,06% до 23,79/3,96%), а также гермакрен-D-4-ол (0-6,76%) и оплопанон (0-1,47%), которые в некоторых образцах обнаруживаются в заметном количестве, а в некоторых образцах отсутствуют вообще. Основные различия между образцами состоят в наборе и содержании обширного набора минорных компонентов сесквитерпеноидов и дитерпеновых соединений.

Полученные данные представляют интерес для использования в хемотаксономических целях.

1. Данная работа была выполнена при поддержке программы интеграционных исследований СО РАН на 2009–2011 гг. (интеграционный проект № 53 Генофонд хвойных Урала и Сибири: структура, принципы сохранения и использование в селекционных программах).

2. Ткачев А.В. Исследование летучих веществ растений. Новосибирск. ИПП «Офсет». 2008

МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПРИРОДНЫХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ

В.И. Евсеенко, Е.С. Метелева, А.В. Душкин, Л.И. Деменкова

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия
evseenko@solid.nsc.ru*

В условиях механохимического воздействия возможны превращения макромолекул полисахаридов, связанные, во-первых, с разрывом и образованием валентных связей, а во-вторых, с разрушением и возникновением более слабых межмолекулярных взаимодействий (разупорядочение, конформационные превращения и т.д.). Всё это в свою очередь может привести к изменению биологической активности и токсико-фармакологических свойств полисахарида. В настоящей работе методом гель-фильтрационной хроматографии исследованы изменения молекулярно-массовых характеристик природных водорастворимых полисахаридов – арабиногалактана из лиственницы Сибирской и Гмелина и фибрегама – гликопротеина из акации Японской в результате механохимической обработки их твердых фаз (порошков) в различных условиях. Расчетные данные молекулярно-массовых распределений приведены в Таблице:

Образец	Молекулярная масса	Способ получения			
		исх	ШМ 2 ч	ШМ 24 ч	АГО 10 мин
Арабиногалактан	Mm ₁	17110	17660	16760	15930
	Mm ₂			6850	8150
Фибрегам	Mm ₁	739000	739000	649000	
	Mm ₂			372000	477000

Из этих результатов следует, что при использовании интенсивного режима механической обработки в планетарной мельнице АГО-2 происходит фрагментация макромолекул и снижение их молекулярной массы. С точки зрения использования исследованных полисахаридов в составе БАД и лекарственных средств, в технологических процессах их приготовления желательно избегать заметного изменения молекулярно-массовых характеристик полимерных материалов, так как в противном случае могут потребоваться дополнительные испытания и стандартизация продуктов. Вследствие этого, целесообразно использовать «мягкий» режим механической обработки в шаровых мельницах (ШМ).

СИНТЕЗ ИЗОБОРНИЛФЕНОЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 3-АРИЛ-1,2,4-ТРИАЗИН-5(4Н)-ОНА

И.Н. Егоров¹, О.Н. Чупахин², Т.А. Цейтлер¹, М.В. Березин², Г.Л. Русинов², В.Л. Русинов¹,
И.Ю. Чукичева³, А.В. Кучин³

1 - Уральский государственный технический университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург

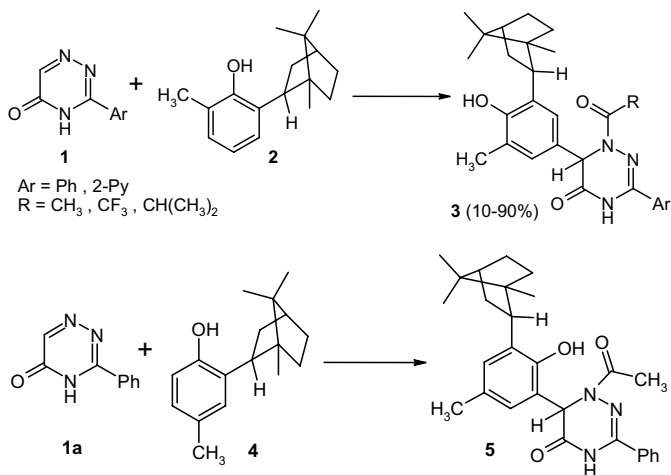
2 - Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург

3 - Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

i.n.egorov@gmail.com

Терпенофенолы являются продуктами биосинтеза растений, они представляют собой физиологически активные соединения, обладающие широким диапазоном активности. Алкилфенольные соединения, в целом, широко известны своими антиоксидантными, антибактериальными, противовирусными свойствами, проявляют антиатеросклеротическую активность, широко применяются в народном хозяйстве. Модификация терпенофенолов введением 1,2,4-триазинового фрагмента представляет интерес с целью дальнейшего биоскрининга с точки зрения синтеза продуктов, обладающих одновременно антиоксидантными и противовирусными свойствами.

Нами было исследовано взаимодействие между 3-арил-1,2,4-триазин-5(4Н)-онами **1**, рацемическим 2-метил-6-изоборнилфенолом (**2**) и 4-метил-6-изоборнилфенолом (**4**) в качестве С-нуклеофилов в различных условиях. Эксперименты показали, что образование продуктов присоединения происходит как в среде чистого ангидрида карбоновой кислоты, так и в его смеси с карбоновой кислотой. В результате реакции с умеренными выходами были получены продукты **3** и **5**, несущие ацильный заместитель при атоме азота N1 триазинового кольца.



Нами была показана принципиальная возможность введения остатков изоборнилфенолов в триазиновый цикл. Планируется проведение подобных синтезов с использованием индивидуальных стереоизомеров терпенофенолов.

ПЕРСПЕКТИВЫ МЕДИЦИНСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СУЛЬФАТИРОВАННЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ КРАСНЫХ ВОДОРОСЛЕЙ

И.М. Ермак¹, А.О. Барабанова¹, В.Н. Давыдова¹, Е.В. Соколова¹, Р.Н. Богданович²

1 - ТИБОХ ДВО РАН, Владивосток, Россия

2 - МО ДВО РАН, Владивосток, Россия

iren@piboc.dvo.ru

Растительные полисахариды обладают широким спектром физиологической активности, участвуя в активации секреторирующей и моторной функции кишечника, сорбции радионуклидов, тяжелых металлов и бактерий, нормализации липидного обмена. Полионные полисахариды способны к многоточечному взаимодействию с поверхностью иммунокомпетентных клеток, что может обеспечивать модуляцию различных звеньев иммунной системы.

Сульфатированные полисахариды красных водорослей – каррагинаны – относятся к растворимым пищевым волокнам и внесены в список пищевых и медицинских продуктов. Биологические свойства каррагинанов находятся в тесной связи с их физико-химическими свойствами и структурой, которая отличается большим разнообразием и блочным строением полимерной цепи, что определяется родовой принадлежностью водоросли и условиями ее произрастания.

Каррагинаны различных структурных типов (каппа-, лямбда-, каппа/бета-, каппа/йота- и X-тип) выделены из красных водорослей семейств Gigartinales и Rhodospirillales, изучена их макромолекулярная организация и физиологическая активность в экспериментах *in vitro* и *in vivo*. Установлена зависимость иммуномодулирующей активности каррагинанов от их структуры. Показано, что наиболее ярко выраженным иммуностимулирующим эффектом обладают лямбда-каррагинан, под влиянием которого увеличивается концентрация ионов кальция в мышечных лимфоцитах и усиливается формирование активных форм кислорода в макрофагах, и каппа/бета-каррагинан, увеличивающий фагоцитарную активность макрофагов. Установлено, что все исследуемые образцы каррагинанов проявляют цитокин-индуцирующую активность, стимулируя синтез ФНО (фактора некроза опухоли) и интерлейкинов (ИЛ-6, ИЛ-8, ИЛ-10) мононуклеарными клетками крови человека. Показатель этой активности в значительной мере зависит от концентрации каррагинана и его структуры. Каппа-каррагинан проявляет наибольший эффект на спонтанную и стимулированную митогеном (ЛПС) продукцию ИЛ-6, а лямбда- и каппа/йота- каррагинаны, имеющие наибольшую степень сульфатирования, на синтез ФНО. Каппа/бета-каррагинан показывает высокую цитокин-индуцирующую активность в отношении синтеза противовоспалительного цитокина ИЛ-10. Лямбда-каррагинан оказывает существенное воздействие на процесс конденсации хроматина в ядрах опухолевых клеток, что позволяет рассматривать этот тип каррагинана в качестве потенциального противоопухолевого препарата. Структурное разнообразие выделенных каррагинанов обеспечивает широкий спектр их иммуномодулирующей активности, которая при правильном подходе может быть использована по конкретному назначению.

Показано, что разработанная на основе двух структурных типов биологически-активная добавка “Каррагинан-ДВ”, повышает неспецифическую сопротивляемость организма к действию эндотоксинов грамотрицательных бактерий, и проявляет свойства пребиотика, эффективно стимулируя рост полезной микрофлоры кишечника и ограничивая размножение патогенных бактерий. Проведено клиническое исследование профилактического приема “Каррагинана-ДВ”. Получены данные о корригирующем влиянии “Каррагинан-ДВ” на некоторые биохимические показатели, характеризующие

состояние гомеостаза, и на восстановление показателей гемостаза, больных ОКИ (острыми кишечными инфекциями) при добавлении его к базовой патогенетической терапии больных. БАД “Каррагинан-ДВ” избирательно проявляет иммуномодулирующий эффект и регулирует параметры системы гемостаза пациентов с заболеванием сердечно-сосудистой системы и диабета. Установлено влияние “Каррагинан-ДВ” на функциональное состояние слизистой оболочки ЖКТ пациентов.

ВЛИЯНИЕ ДИБОРНОЛА НА СОСТОЯНИЕ НЕЙРОНОВ СЕТЧАТКИ ПРИ СТРЕПТОЗОТОЦИНОВОМ ДИАБЕТЕ

А.А. Жданкина¹, Г.А. Кон¹, И.С. Иванов², А.В. Кучин³, И.Ю. Чукичева³, М.Б. Плотников², С.В. Логвинов¹

1 - ГОУ ВПО "Сибирский государственный медицинский университет Росздрава"

2 - НИИ фармакологии Томского научного центра Сибирского отделения РАМН

*3 - Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН
ajd2@rambler.ru*

Современные представления о структурных проявлениях диабетической ретинопатии включают не только микроангиопатию, но и нейродегенерацию, которая способствует прогрессированию слепоты.

Цель работы: оценить влияние антиоксиданта диборнола (4-метил-2,6-диизоборнилфенола) на ультраструктурные изменения нейронов сетчатки крыс со стрептозотоциновым диабетом. Эксперименты проведены на 30 белых беспородных половозрелых крысах-самцах, из которых 10 животных служили интактным контролем, 20 животным воспроизводили сахарный диабет путем внутрибрюшинного введения стрептозотоцина в дозе 15 мг на 100 г веса. Через 30 суток после введения стрептозотоцина крысы были разделены на две группы: крысы первой группы (n=10) ежедневно в течение 30 сут получала внутривенно диборнол в дозе 100 мг/кг массы тела, взвешенного в 1 мл крахмальной слизи; крысы второй группы (n=10) получали эквивалентное количество крахмальной слизи.

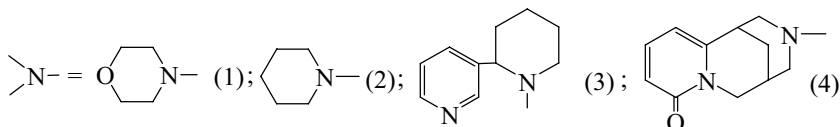
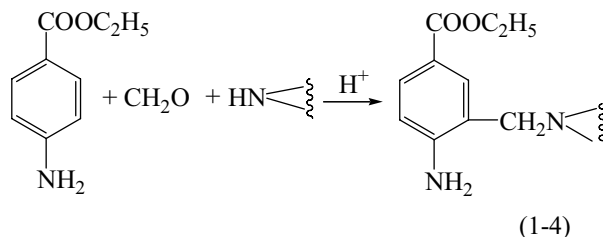
Наибольшие деструктивные изменения наблюдались в биполярных нейронах внутреннего ядерного слоя и ганглионарных нейронах сетчаток крыс со стрептозотоциновым диабетом. В цитоплазме биполярных нейронов происходило снижение удельной площади митохондрий в 1,5 раза, гранулярной ЭПС в 4,2 раза (контроль, митохондрии 15,58±2,08%, гранулярная ЭПС, 42,79±5,71%). Изменения мультиполярных нейронов сопровождались достоверным снижением удельной площади гранулярной ЭПС в 3,9 раза и митохондрий в 1,4 раза (контроль, гранулярная ЭПС 50,59±3,15%, митохондрии 13,01±0,89%). Диборнол оказывал положительное влияние на ультраструктуру нейронов внутренних слоев сетчатки. Удельная площадь митохондрий в цитоплазме биполярных и ганглионарных нейронов при курсовом введении диборнола оставалась на уровне контрольной группы. Удельная площадь гранулярной ЭПС в цитоплазме обоих видов нейронов была в 2,8 раза выше, чем в группе без коррекции.

Таким образом, проведенные исследования показали, что диборнол, проявляя антиоксидантные и мембранопротекторные свойства, оказывает выраженный нейропротекторный эффект, способствуя сохранности метаболических процессов в биполярных и ганглионарных нейронах сетчатки крыс со стрептозотоциновым диабетом.

АЛКАЛОИД(АМИНО)МЕТИЛСОДЕРЖАЩИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА П-АМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ И ИХ БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Т.С. Животова, А.Х. Жакина, М.Ю. Курапова
Институт органического синтеза и углекислотной химии Республики Казахстан
zhhs2004@mail.ru

Исследованы и разработаны условия конденсации этилового эфира *p*-аминобензойной кислоты с алкалоидами цитизином, анабазином и их структурными аналогами – морфолином и пиперидином в горячем 40%-ном водном растворе формалина при pH = 1-2 с образованием соответствующих аминометильных производных (1-4) – потенциально биоактивных этиловых эфиров 4-амино-3-(алкалоид(амино)метил)бензойной кислоты.



Соединения (1-4) представляют собой порошкообразные вещества хорошо растворимые в органических растворителях, но не растворимые в воде. Выходы соединений (1-4) составили 59-77% и зависят от электронодонорных свойств заместителей и от конформационной жесткости циклов в молекулах исходных алкалоидов и вторичных аминов. Строение и состав соединений (1-4) доказаны данными ИК-, ПМР-спектроскопии, элементного анализа.

В результате скрининговых исследований на некоторые виды биоактивности соединения (4) установлено, что оно обладает умеренно-выраженной антибактериальной активностью в отношении грамположительных (*Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*) и грамотрицательных (*Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*) штаммов бактерий, а также выраженным антигрибковым действием в отношении дрожжевого грибка *Candida albicans*, а также выраженной цитотоксической активностью в отношении личинок морских рачков *Artemia salina*.

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ВОЛОКОН ЛЬНА И ДЕФОРМАЦИОННО – ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ В ПРОЦЕССЕ ХИМИЧЕСКИХ ОБРАБОТОК

Н.М. Забивалова, А.М. Бочек, Л.М. Калюжная, Е.Н. Власова, Б.З. Волчек
Учреждение Российской академии наук Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург, Россия
naturpol@hq.macro.ru

Существующие способы очистки и облагораживания льняных волокон предполагают их обработку растворами кислот, щелочей и ПАВ, в результате чего изменяются санитарно –

гигиенические свойства волокон, их физико – механические характеристики и структурная организация целлюлозы.

В настоящей работе изучено влияние процессов удаления сопутствующих веществ (жиров, восков, гемицеллюлоз и пектинов) на структурную организацию целлюлозы и изменение морфологии коротких волокон льна.

Показано, что химическая и физико - химическая обработки волокон с целью удаления сопутствующих целлюлозе веществ приводят к деструкции целлюлозы, снижению прочности волокон (относительной разрывной нагрузки) и их способности сорбировать пары воды. Последовательная обработка льняных волокон с целью удаления жиров и восков, пектинов не приводит к полному расщеплению льняных пучков волокон. При обработке льняных волокон раствором гипосульфита натрия в присутствии щелочи на поверхности остается минимальное количество сопутствующих веществ, однако и такая обработка не приводит к полному расщеплению пучков волокон.

На основании полученных ИК-спектров были рассчитаны индексы кристалличности целлюлозы льна после различных обработок (по отношению полос поглощения A_{1372}/A_{2900}). Показано, что значения индекса кристалличности исходных волокон льна значительно ниже (0,39), чем для хлопковых волокон (0,67). По мере удаления сопутствующих целлюлозе веществ, которые находятся в аморфном состоянии и вносят определенный вклад в полосу поглощения при 2900 см^{-1} , наблюдается повышение значений индекса кристалличности целлюлозы (0,61).

ИЗМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ЛЬНЯНЫХ ВОЛОКОН В ПРОЦЕССЕ СОЗРЕВАНИЯ ЛЬНА

Н.М. Забивалова, А.М. Бочек, Л.М. Калюжная, Н.Н. Сапрыкина, Е.Н. Власова,
Б.З. Волчек, В.К. Лаврентьев

*Учреждение Российской академии наук Институт высокомолекулярных соединений РАН, РФ, Санкт-Петербург
naturpol@hq.macro.ru*

В процессе роста и созревания льняных волокон изменяются их химический состав, физические характеристики (длина волокон, диаметр, плотность и т. п.), а также молекулярные характеристики целлюлозы и структурная организация полимера.

В связи с тем, что при производстве тканей различного назначения используются волокна разной степени созревания льна, представляет научный и практический интерес изучение морфологии волокон, их химического состава и структурной организации целлюлозы, выделенных на разных стадиях. Исследовали волокна льна, выделенные на следующих стадиях роста: «бутонизация», «зеленая спелость» и «ранняя желтая спелость» (сорта Оршанский 2).

Морфология волокон была изучена методом электронной микроскопии. Для исследования структурной организации целлюлозы были использованы методы Фурье ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Степень кристалличности целлюлозы определяли по методу Сегала и по площади пиков на кривых широкоугольного рентгеновского рассеяния образцов. Молекулярную массу целлюлозы определяли вискозиметрически по вязкости растворов полимера в кадоксене. Химическими и физико-химическими методами изучен компонентный состав волокон льна разной степени созревания и их способность сорбировать пары воды.

Показано, что по мере созревания льна в волокнах увеличивается содержание целлюлозы, гемицеллюлоз, лигнина и минеральных веществ, и снижается количество пектинов и жиров. Наибольшую молекулярную массу имеет целлюлоза в волокнах льна «ранней желтой спелости». В льняных волокнах стадии «зеленая спелость» содержится целлюлоза, имеющая наименьший индекс кристалличности и обладающая максимальной

способностью сорбировать пары воды. При этом в них наблюдается наименьшая степень ориентации кристаллитов относительно оси волокна.

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ ВОЛОКОН ЛЬНА РАЗНЫХ СОРТОВ НА ИХ ДЕФОРМАЦИОННО - ПРОЧНОСТНЫЕ И ФИЗИКО ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Н.М. Забивалова¹, А.М. Бочек¹, С.Н. Кутузова², В.К. Лаврентьев¹, Л.М. Калюжная¹
1 - Учреждение Российской академии наук Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург, Россия
2 - ГНУ ГНЦ ВНИИ растениеводства им. Н.И. Вавилова, г. Санкт-Петербург, Россия
naturpol@hq.macro.ru

Основным сырьем для получения эфиров является древесная и хлопковая целлюлоза. Альтернативным источником целлюлозы для получения ее производных могут служить крупнотоннажные отходы льнопроизводства - короткие волокна и одревесневшая часть стеблей льна (костра). Физико - механические свойства волокон зависят от многих факторов, к которым можно отнести регион произрастания культуры, климатические (погодные) условия в конкретный сезон (год), морфологию волокон, сопутствующие целлюлозе вещества, молекулярные характеристики целлюлозы и ее надмолекулярную структуру. Наиболее полно влияние перечисленных факторов изучено на примере хлопка. Волокнам льна уделялось меньше внимания и в опубликованных работах наблюдаются противоречивые точки зрения авторов публикаций о влиянии сопутствующих целлюлозе веществ на деформационно - прочностные характеристики и технологические свойства волокон.

В настоящей работе изучен химический состав и надмолекулярная организация волокон льна четырех сортов и проведен анализ их физико-механических свойств, и способности сорбировать пары воды.

Показано, что на прочность и гибкость волокон оказывает влияние не только наличие минеральных веществ (золы), пектинов, лигнина и гемицеллюлоз, но и степень упорядоченности макромолекул природного полимера в элементарных волокнах, а также размеры кристаллитов и их ориентация относительно оси волокна. На способность волокон сорбировать пары воды оказывают влияние наряду с наличием сопутствующих целлюлозе веществ, морфология пучков элементарных волокон и надмолекулярная структура целлюлозы.

ЛИМФОКИНЕТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПОЗИЦИИ ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА И ЛИПОВОЙ КИСЛОТЫ

И.С. Иванов, А.В. Сидихменова, О.И. Алиев, М.Б. Плотников
НИИ фармакологии Томского научного центра Сибирского отделения РАН
mbp2001@mail.ru

Хроническая венозная недостаточность продолжает лидировать среди заболеваний периферического сосудистого русла. В связи с этим оценка состояния лимфооттока и применение оптимальных способов его коррекции у больных с хронической венозной недостаточностью нижних конечностей представляет важную задачу.

Целью исследования являлась оценка лимфокинетической активности композиции дигидрокверцетина и липоевой кислоты.

Эксперименты выполнены на 30 крысах-самцах линии Вистар массой 300–380 г. Животные были разделены на 5 групп по 6 крыс в каждой. Дигидрокверцетин (50 мг/кг), детралекс (50 мг/кг), липоевую кислоту (50 мг/кг) и смесь дигидрокверцетина (50 мг/кг) и липоевой кислоты (50 мг/кг) вводили однократно внутривенно в виде суспензий в

очищенной воде, контрольные крысы получали эквивалентное количество воды за один час до забора лимфы.

Оценку лимфокинетического эффекта проводили с использованием методики определения количества лимфы, поступающей из катетеризированной млечной цистерны крыс (*cisterna chili*). Забор лимфы осуществляли под тиопенталовым наркозом (60 мг/кг, внутривенно). Лимфу стабилизировали гепарином в конечной концентрации 50 ЕД/мл. Скорость лимфоотока выражали в мкл/кг·мин. Статистическую обработку результатов проводили с помощью пакета программного обеспечения «Statistica 6.0». Рассчитывали среднее значение, стандартную ошибку, для выявления межгрупповых различий использовали Mann-Whitney U test.

Скорость лимфоотока в группе животных, получавших детралекс и дигидрокверцетин, была больше на 38% и 25% соответственно по сравнению со значениями в контрольной группе. Липоевая кислота значимо не влияла на скорость лимфоотока. Композиция дигидрокверцетина и липоевой кислоты проявляла лимфокинетическую активность, сопоставимую с таковой у детралекса увеличивая скорость лимфоотока на 38%.

Таким образом, дигидрокверцетин и композиция дигидрокверцетина с липоевой кислотой проявляют лимфокинетическую активность. Липоевая кислота усиливает лимфокинетический эффект дигидрокверцетина.

БЕЗОПАСНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ГАЛЕНОВЫХ ПРЕПАРАТОВ НА ОСНОВЕ БЕРЕЗОВОГО ГРИБА *INONOTUS OBLIQUUS*

Г.А. Иванова¹, М.А. Сысоева¹, В.В. Зобов²

1 - Казанский Государственный Технологический Университет, Казань, Россия

2 - ИОФХ им. А. Е. Арбузова КНЦ РАН, Казань, Россия

guziva@rambler.ru

Водные извлечения из чаги являются полидисперсными коллоидными системами. По своим физико-химическим свойствам они схожи с внутренними средами организма – внутри- и межклеточной жидкостью, кровью, лимфой. Благодаря такому родству коллоидные растворы имеют высокую биодоступность. Установлено, что размеры частиц дисперсной фазы – меланина находятся в наноразмерном диапазоне и составляют 100-400 нм. Согласно «Классификации опасности веществ по степени воздействия на организм» водные извлечения из чаги относятся к IV классу опасности (вещества «малоопасные»; мыши, *per os*). По шкале экотоксикологических категорий - к «практически не токсичным» веществам (млекопитающие, *per os*). Острая смертельная доза LD₅₀ водных извлечений из чаги составляет 6500 мг/кг.

Одним из важных свойств водных извлечений из чаги является их антиоксидантная активность (АОА), которая составляет 1,8-7,0 Кл/мл. С целью рационального использования сырья и повышения АОА водных извлечений из чаги и препаратов на их основе, проведена обработка растворами гиперразветвленных полимеров (ГРП) серии Boltorn водных извлечений из чаги. Обнаружено, что малые концентрации ГРП приводят к перестройке и изменению размера частиц меланина, что способствует повышению АОА водных извлечений и препаратов на их основе. Применение Boltorn H30 и H40 в концентрации 10⁻¹-10⁻¹⁹ г/л позволяет увеличить АОА исходных водных извлечений в три раза.

ГРП серии Boltorn являются нетоксичными соединениями. Синтезированные на их основе соединения проходят испытание для использования в фармацевтической промышленности, в частности, для борьбы с вирусом Эбола. Проведено определение токсичности полученных нами образцов на основе водных извлечений из чаги и ГРП Boltorn H30 и H40. По результатам испытаний образцы относятся к III классу опасности (вещества «умеренно опасные»; мыши, *per os*) согласно «Классификации опасности

веществ по степени воздействия на организм»; по шкале экотоксикологических категорий - к «практически не токсичным» веществам (млекопитающие, *per os*). Острая смертельная доза LD₅₀ образцов составляет более 2550 мг/кг. Один из исследованных образцов показал высокую гепатопротекторную активность в модели CCl₄ – гепатита.

АЦЕТИЛИРОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

А.Д. Ивахнов¹, Т.Э. Скребец¹, К.Г. Боголицын²

1 - Архангельский государственный технический университет

2 - Институт экологических проблем Севера УрО РАН

ivahnov-tema@yandex.ru

В последние годы среди производных целлюлозы всё большее значение приобретает ацетилцеллюлоза. Независимо от технологии на первой стадии процесса получают триацетат целлюлозы. Вторичный ацетат получают путём частичного омыления триацетата до содержания связанной уксусной кислоты на уровне 54 – 56%. Устранение токсичных растворителей и снижение расхода ацетилирующего реагента являются актуальными проблемами данного производства. Также весьма перспективным является прямое получение вторичного ацетата целлюлозы.

Применение общего подхода к описанию структуры лигноуглеводной матрицы и её компонентов позволяет рассматривать применение СКФ технологий, как перспективный метод переработки растительного сырья [1].

В работе использована отбеленная сульфатная целлюлоза, сульфитная целлюлоза для химической переработки, а также отбеленная целлюлоза, полученная способом низкотемпературной окислительной делигнификации в среде сверхкритического диоксида углерода [2].

Применение сверхкритического углекислого газа дало возможность получить равномерно ацетилированную целлюлозу из всех использованных образцов. Содержание связанной уксусной кислоты в препаратах составляло 53 – 55,5% при выходе 210 – 225%, что соответствует выходу диацетата целлюлозы, получаемому по классическому способу.

В результате проведённых исследований показаны перспективы проведения ацетилирования целлюлозы в среде сверхкритического диоксида углерода. Использование СК CO₂ в качестве среды позволяет проводить процесс в отсутствие кислотного катализатора, традиционных разбавителей и растворителей при пониженном расходе ацетилирующего агента.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 09-03-12310-ОФИ_М

1. Физическая химия лигнина/ Под ред. К.Г. Боголицына и В.В. Лунина// Архангельск: Арханг. гос. техн. ун-т., 2009. – 489с.

2. Ивахнов, А.Д., Боголицын К.Г., Скребец Т.Э. Окислительная делигнификация древесины в среде сверхкритического углекислого газа// Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2008. – Т. 3. - № 4. – С. 45-51.

СИНТЕЗ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ТИОЛСУЛЬФИНАТОВ МЕНТАНОВОГО РЯДА

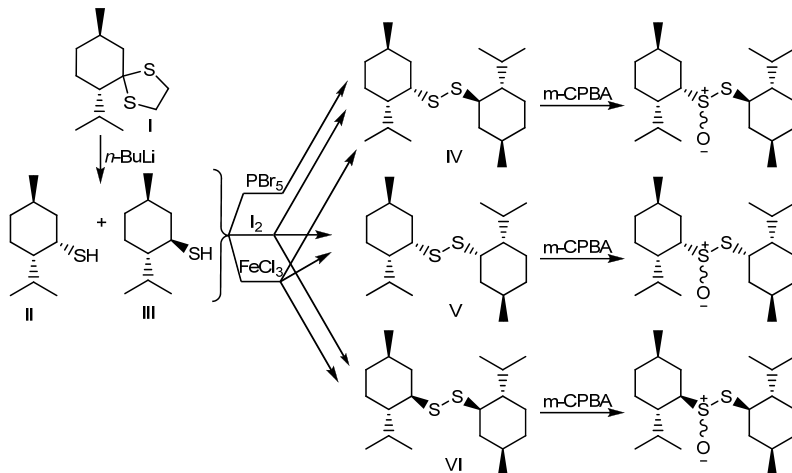
Е.С. Измestьев, Д.В. Судариков, С.А. Рубцова, А.В. Кучин

Институт Химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

sudarikov-dv@chemi.komisc.ru

Исследования в области химии терпеновых меркаптанов, в частности (+)-неоментилмеркаптана и (-)-ментилмеркаптана, а также некоторых продуктов их дальнейших трансформаций: дисульфидов и тиолсульфинатов, обусловлены их

практической значимостью как биологически активных соединений, обладающих потенциальной противовирусной и антидиабетической активностью; для получения лекарственных препаратов, пестицидов, душистых веществ [1]; в органическом синтезе для получения сульфениламидов, хиральных лигандов саленового типа, используемых в асимметрическом катализе.



По реакции дитиолана ментона (I) с *n*-бутиллитием нами получены два диастереомерных ментилмеркаптана II и III. Диастереомерную смесь меркаптанов подвергли действию различных окислителей PBr₅, I₂, FeCl₃ и выснили, что наиболее селективно окисление проходит с PBr₅, в качестве основного продукта реакции образуется только один из трех возможных диастереомеров - ментилнеоментилдисульфид (IV). При окислении дисульфидов *m*-CPBA (мета-хлорпероксибензойной кислотой) получены три пары диастереомерных тиолсульфинильных производных ментанового ряда со значением *de* до 30%.

Литература

1. Fernández I., Khair N. // *Chem. Rev.* 2003, 103, P. 3651-3705.

СИНТЕЗ НОВЫХ ХИРАЛЬНЫХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ТЕРПЕНОИДОВ КАРАНОВОГО РЯДА

И.В. Ильина, К.П. Волчо, Д.В. Корчагина, Н.Ф. Салахутдинов

Новосибирский институт органической химии имени Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия
verbenon@mail.ru

Использование монтмориллонитовых глин для катализа превращений монотерпеноидов позволяет получить широкий спектр новых оптически активных соединений разнообразных структурных типов, малодоступных или недоступных другими способами синтеза. Очевидно, это объясняется тем, что в случаях использования в качестве исходных соединений таких лабильных полифункциональных веществ как монотерпеноиды, большое значение имеют такие факторы, как преимущественное закрепление на поверхности глины определенной конформации исходных или промежуточных соединений, задание взаимной ориентации реагирующих молекул и т.д. В результате, нередко превращения терпеноидов на глинах протекают по иным путям, нежели в присутствии традиционных кислотных катализаторов, что позволяет получать из

возобновляемого растительного сырья в экологически приемлемых условиях новые интересные продукты.

Важное место среди оптически активных монотерпенов занимают (+)-2- и (+)-3-карены (1 и 2). Наличие у них бициклического остова, реакционно-способной двойной связи и диметилциклопропанового фрагмента, создающего значительные пространственные затруднения с одной стороны молекулы, а так же доступность из природных источников обоих энантиомеров этих соединений делает карены высокоперспективными исходными соединениями для асимметрического синтеза.

В данной работы нами впервые изучены реакции (+)-2- и (+)-3-каренов и некоторых их производных с альдегидами в присутствии монтмориллонитовых глин. В результате обнаружены превращения, ведущие к образованию разнообразных хиральных полициклических соединений, строение которых определяется как структурой терпеноида, так и структурой исходного альдегида.

ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕСТ-СРЕДСТВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ САХАРОЗЫ В РАСТВОРАХ

Е.Н. Калмыкова, О.А. Борганова

*Кафедра химии Липецкого государственного технического университета, г. Липецк, Россия
veter1407@rambler.ru*

Для внедрения в производственные лаборатории предприятий пищевой промышленности с целью анализа технологических и сточных вод необходимы простые, экономичные, экспрессные, высокочувствительные методы определения сахарозы, например тест-средства с применением бумажных тест-полосок. Такие методы позволят существенно модифицировать и упростить процедуру анализа, что в свою очередь будет способствовать осуществлению своевременного экспресс-контроля за содержанием сахарозы в очистных аэротенках и объектах окружающей среды (пруды, реки и другие водоемы). Известные в настоящее время тест-средства обнаружения углеводов предназначены главным образом для определения компонента сахарозы - глюкозы, однако их недостатком является необходимость использования в качестве реагентов-индикаторов дорогостоящих ферментов.

Нами показана возможность использования тест-средств на основе бумажных полосок, импрегнированных растворами солей Co^{2+} (CoCl_2 ; $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$; CoSO_4) с последующим «проявлением» щелочным раствором (KOH, NaOH) и появлением окрашенной зоны при определении сахарозы в диапазоне концентраций от 0,001 до 10 %. В работе использовали следующие реактивы: соли и щелочи (ч.д.а., Россия), для приготовления растворов применяли бидистиллированную воду. Для изготовления бумажных полосок использовали бумагу марки Filtrak FN-15.

Показана зависимость интенсивности окрашивания от следующих факторов:

- концентрация растворов солей Co^{2+} в диапазоне $0,05 \div 3 \text{ M}$;
- природа аниона, входящего в состав соли (Cl^- ; NO_3^- ; SO_4^{2-});
- концентрация и природа катиона щелочных растворов (0,1%, 1%, 5% и 10%);
- температура высушивания бумаги ($18 \div 50^\circ \text{C}$);
- изменение цвета окрашенной зоны с течением времени (через 1, 15, 30 и мин);
- мешающее влияние примесных моносахаридов (Fru, Glc) и др.

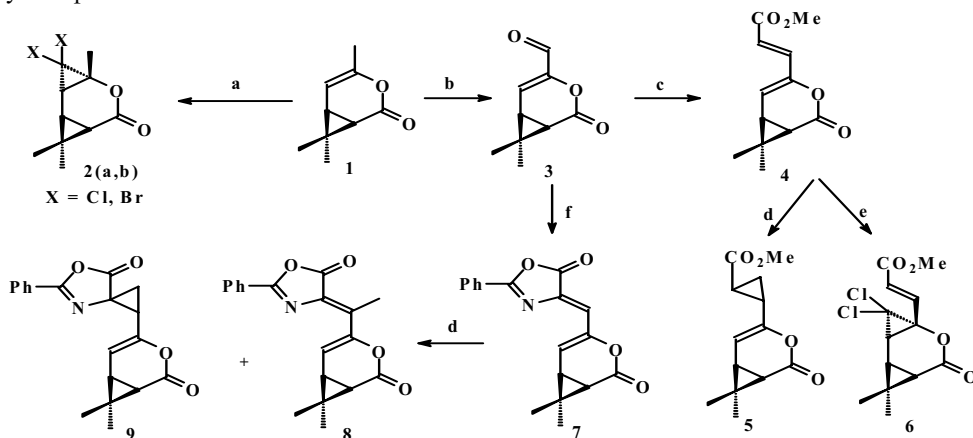
Установлено, что наиболее высокая чувствительность определения сахарозы в водных средах достигается при импрегнировании бумаги 0,5 М раствором $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ с последующим высушиванием при температуре $18\text{-}20^\circ \text{C}$ и проявлением 5 % раствором NaOH. Получена шкала цветности, соответствующая наличию различных концентраций сахарозы, что позволяет обнаруживать ее присутствие в водных растворах на уровне 1%.

СИНТЕЗ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ (+)-3-КАРЕНА

В.Г. Касрадзе¹, Е.В. Салимова¹, О.С. Куковинец², Л.Р. Гарифуллина², Д.Г. Габдрахимова²
1 - Учреждение Российской Академии наук Институт органической химии УНЦ РАН, Уфа, Россия
2 - ГОУ ВПО "Башкирский государственный университет", Уфа, Россия
salimovaev@mail.ru

Азот-, кислород- и серусодержащие гетероциклы, а также циклопропановое кольцо с разнообразными заместителями, составляют основу многих низкомолекулярных биорегуляторов. Сочетание этих двух важных структурных единиц в одной молекуле может оказаться полезным для усиления биологической активности. Уникальным ключевым синтоном для реализации синтеза такого рода соединений является еноллактон кетокареновой кислоты 1, легко получаемый из (+)-3-карена.

Циклопропанированием еноллактона 1 дигалокарбенами получены трициклические соединения 2a,b, послужившие в свою очередь платформой для синтеза полифункционализированных дициклопропанов. Аллильное окисление 1 с получением альдегида 3 открыло путь к производным 5(4Н)-оксазолону 7-9, а также к трициклическим соединениям 5-6. Изучено влияние структуры субстрата на селективность реакций циклоприсоединения и на результат взаимодействия с нуклеофильными агентами.



Реагенты: а) CHX_3 , K_2CO_3 , $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Br}^-$, MeOH ; б) SeO_2 (2 экв.), $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$, 110°C ;
с) $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCO}_2\text{Me}$, THF ; д) CH_2N_2 , $\text{Pd}(\text{acac})_2$, Et_2O , $5\text{-}10^\circ\text{C}$; е) CHCl_3 , K_2CO_3 , $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Br}^-$, $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{Na}$, \bullet); ф) $\text{PhCONHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$, Ac_2O , K_2CO_3 .

Работа выполнена при поддержке гранта президента РФ для ведущих научных школ НШ-1725.2008.3 и программы фундаментальных исследований президиума РАН № 18.

СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ КРИОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И ПОЛИСАХАРИДОВ

А.А. Касымбеков, М.Т. Омырзаков, А.У. Байбактина, А.С. Исабекова,
Б.М. Кудайбергенова, Ш.Н. Жумагалиева, М.К. Бейсебеков, Ж.А. Абилов
Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, химический факультет г. Алматы, Казахстан
angel_ild@mail.ru

Криогели на основе полимерных систем - макропористые гетерофазные студни, образующиеся в результате замораживания, выдерживания в замороженном состоянии и последующего оттаивания исходных растворов или коллоидно-дисперсных объектов, в

которых либо уже имеются, либо специально создаются предпосылки для структурирования и превращения в гель. При этом обязательным условием формирования гетерогенных гелей является кристаллизация основной массы низкомолекулярной жидкости. После ее размораживания получают анизотропные макропористые гелеобразные полимерные продукты, называемые криогелями.

Нами были получены и исследованы возможности использования композиций поливинилового спирта (ПВС) + натрий карбоксиметилцеллюлоза (NaКМЦ) и ПВС + агар-агар в качестве сорбентов для очистки сточных вод от тяжелых металлов.

Были получены 10, 13 %-ные композиционные криогели на основе ПВС + NaКМЦ и ПВС + агар-агар и изучена их набухающая способность в течении 2 суток. По результатам исследований с увеличением концентрации композиций ПВС + NaКМЦ и ПВС + агар-агар, повышается степень набухания (α) криогелей, которая составляет для ПВС + NaКМЦ 3,3 – 9 % и для ПВС + агар-агар 1,5-8 % от массы.

Данные ИК-спектра криогельных композиций ПВС-NaКМЦ и ПВС-агар-агар подтверждают образование полимер-полимерного комплекса за счет межмолекулярных водородных связей.

Таким образом, полученные композиционные криогели отвечают высокой механической прочностью, и термической стабильностью по сравнению с физическими гелями. В результате исследований получены композиционные криогели ПВС + NaКМЦ и ПВС + агар-агар, которые могут использоваться в различных отраслях, где не требуется высокая набухающая способность.

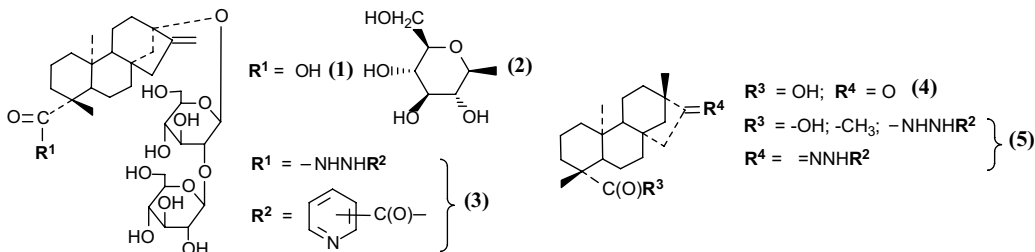
ГИБРИДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГЛИКОЗИДОВ *S. REBAUDIANA* И ДИТЕРПЕНОИДА ИЗОСТЕВИОЛА С ТУБЕРКУЛОСТАТИКОМ ИЗОНИАЗИДОМ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫМИ. СИНТЕЗ И АНТИТУБЕРКУЛЕЗНАЯ АКТИВНОСТЬ

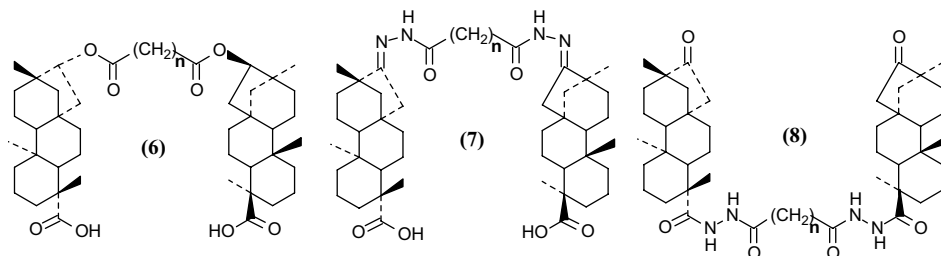
В.Е. Катаев, И.Ю. Стробыкина, О.В. Андреева, Б.Ф. Гарифуллин, Р.Р. Шарипова

ИОФХ им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН, Казань, Россия
kataev@iopc.ru

Обобщен и проанализирован большой массив литературных данных о природных метаболитах (терпеноидах, стероидах, гликозидах), их синтетических производных, в том числе гибридных соединений различного строения, обладающих антитуберкулезной активностью.

Впервые синтезированы гибридные соединения гликозида *S. rebaudiana* стевииобозида (1) и дитерпеноида изостевиола (4) с туберкулостатиком изониазидом и его производными (3, 5). Синтезированы первые представители гибридных молекул на основе тетрациклических дитерпеноидов (6)-(8), представляющих собой два *энт*-бейерановых каркаса, соединенных спейсерами различного строения.





Установлено, что гликозиды *S. Rebaudiana* (1, 2), дитерпеноид изостевиол (4), а также их синтетические производные (3), (5), (6)-(8) проявляют высокую (МИК = 1-20 мкг/мл) антитуберкулезную активность (H_37R_V , *in vitro*). Высказано предположение о возможной причине ингибирования соединениями (1)-(8) роста клеток *M. tuberculosis*.

СОВРЕМЕННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР В ИССЛЕДОВАНИИ ПРИРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ (НА ПРИМЕРЕ СТЕРОИДОВ, ТРИТЕРПЕНОИДОВ, АЛКАЛОИДОВ И ИХ ГЛИКОЗИДОВ)

В.В. Качала

ООО "Брукер"/ИОХ им. , Москва, Россия
kachala@bruker.ru

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) является одним из молодых и быстроразвивающихся методов исследования вещества. За прошедшие 30 лет метод стал одним из основных для установления строения веществ благодаря прогрессу в развитии аппаратной базы спектрометров и вычислительных мощностей компьютеров. Двумерная корреляционная спектроскопия ЯМР получила очень широкое распространение благодаря разнообразию методик для определения расположения атомов в молекуле.

В настоящее время для исследования природных соединений часто обращаются к методикам двумерной гомоядерной (1H - 1H COSY, TOCSY и ROESY) и гетероядерной инверсной спектроскопии (1H - ^{13}C gHSQC, gHMBC и 1H - ^{15}N gHMBC), которые отличаются повышенной чувствительностью по сравнению с прямым наблюдением гетероядер. При сравнимых затратах экспериментального времени, двумерные методики предоставляют намного больший объем информации о строении молекулы: определение атомов углерода/азота и связанных с ними протонов, отнесение соседних протонов, определение пространственно близких протонов, и т.д. В ряде задач более оправданно использование ряда одномерных селективных методик вместо двумерных.

Нами был разработан алгоритм исследования строения молекул природных соединений, таких, как тритерпеноиды, алкалоиды, стероиды и их гликозиды с применением одномерных и двумерных спектров ЯМР. Применение данного алгоритма позволило оптимизировать время экспериментов, получать максимум полезной информации, а также обходиться без выполнения рентгеноструктурного анализа.

В настоящем докладе рассмотрены возможности современной спектроскопии ЯМР в исследовании строения молекул природных соединений, а также показаны эффективные способы решения таких задач с привлечением современных методик.

Литература.

1. T. Claridge. High-resolution NMR spectroscopy in organic chemistry. 2nd edition. Elsevier, 2009.
2. R. Marek, A. Lyska. ^{15}N NMR Spectroscopy in Structural Analysis. Current organic chemistry, 2002, №6, 35-68
3. I.S. Levina, E.V. Pokrovskaya, L.E. Kulikova et. al. «3- and 19-Oximes of 16 α ,17 α -cyclohexanoprogesterone: synthesis and interactions with progesterone receptor and other proteins». Steroids, Volume 73, Issue 8, September 2008, Pages 815-827

ВЫСОКОПРОИЗВОДИТЕЛЬНЫЕ РЕШЕНИЯ В СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР КОМПАНИИ BRUKER BIOSPIN

И.В. Качала
ООО "Брукер"
ivk@bruker.ru

Компания Bruker Biospin является общепризнанным лидером в производстве ЯМР-спектрометров высокого разрешения, во многом благодаря разработкам аппаратной части приборов, методик и программного обеспечения под различные задачи во многих областях знаний.

В химии природных соединений особенно актуальны задачи установления строения неизвестных веществ, часто входящих в состав смесей, исследования минорных соединений на фоне высококонцентрированных — основных, определения свойств и состава полимеров, количественный анализ.

При исследовании уникальных веществ редко их удается выделить в количестве, достаточном для проведения анализа.

Спектрометры ЯМР Avance третьего поколения выполнены с применением цифровых технологий, которые обеспечивают динамический диапазон более $10^6:1$ и превосходное соотношение сигнал/шум за счет использования современной электроники и современных датчиков.

Улучшение чувствительности сокращает время эксперимента и позволяет работать с малым количеством вещества. Технология датчиков с использованием катушек, охлаждаемых до низких (15-25К) температур позволила увеличить чувствительность в 3-5 раз по сравнению с обычными. При этом существенно снижается время исследования одного объекта. Кроме того, становится возможным исследовать строение соединений, располагая сотнями и даже десятками микрограммов вещества.

Выделение природных соединений часто бывает невозможным без использования хроматографии. При использовании традиционной жидкостной хроматографии и ЯМР в ампулах требуется накопить индивидуальные компоненты смеси в достаточных для изучения количествах, чтобы растворить их и перенести в ампулы для исследования.

Для решения этой проблемы мы предлагаем оснастить спектрометр ЯМР проточным датчиком, сопряженным с хроматографом. В таких случаях исследование образца может быть проведено незамедлительно после разделения на колонке. При этом минимизируется риск загрязнения образца, разложения либо испарения вещества, что особенно актуально при количественных измерениях. Кроме того, такой датчик отличается повышенной чувствительностью по сравнению с датчиком для ампул, а значит, способен детектировать вещества в малых концентрациях. К сопряженной системе LC-NMR можно подключить масс-спектрометр, превратив ее в производительный аналитический комплекс.

Эффективная работа спектрометра ЯМР невозможно без соответствующего программного обеспечения. Единая программа TOPSPIN, выпущенная уже в третьей версии, позволяет полностью управлять спектрометром и обрабатывать полученные данные. Для специальных задач, востребованных в химии природных соединений, для TOPSPIN разработан ряд программ-надстроек для количественного анализа, исследования смесей веществ, предсказания спектров ^{13}C и ^1H , установления структуры неизвестных соединений.

Таким образом, предложения для эффективной работы с природными соединениями, от компании Bruker Biospin содержат новые решения в конструкции спектрометра, датчиков и программного обеспечения, позволяя работать на спектрометре ЯМР с максимальной отдачей.

ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ ПОЛИСАХАРИДОВ БУРЫХ ВОДОРОСЛЕЙ: РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

М.П. Клиндух, Е.Д. Облучинская

Мурманский морской биологический институт КНЦ РАН, г. Мурманск, Россия
bluefoxik@mail.ru

Полисахариды применяются в различных сферах деятельности человека. Наиболее часто используемые полисахариды, такие как крахмал, целлюлоза, изучены практически полностью с точки зрения химии, физики и биологического влияния на организм. Но в настоящее время всё шире используются полисахариды, полученные микробиологическим синтезом или путём экстракции из растений. Биологическое влияние и физико-химические свойства таких полисахаридов требуют дополнительных исследований. Полисахариды образуют вязкие водные и неводные растворы. Эту их способность широко используют для получения гелей, студней, эмульсий и суспензий. Для создания качественных структурированных продуктов и препаратов очень важно изучить реологические свойства полисахаридных растворов.

Цель работы – исследовать реологические свойства растворов полисахаридов бурых водорослей.

В результате проведенных исследований установлено, что водные растворы водорослевых полисахаридов (альгината натрия и фукоидана), выделенных по запатентованной технологии (*Патент РФ № 2337571*), обладают высокими показателями реологических свойств, и с успехом могут использоваться для получения структурированных жидкостей медицинского, пищевого и промышленного назначения.

При изучении зависимости вязкости растворов водорослевых полисахаридов от скорости сдвига установлено, что кривая зависимости вязкости от скорости сдвига имеет обратно экспоненциальный вид и характерна для неньютоновских жидкостей. С увеличением скорости сдвига вязкость уменьшается до определенного минимального значения, которое характеризует псевдопластическую область (σ_2), когда кривая параллельна оси абсцисс, и наблюдается постоянство вязкости аномально вязких жидкостей.

Следовательно, растворы полисахаридов водорослей Баренцева моря относятся к структурированным пластическим жидкостям, и имеют достаточно устойчивую структуру с сильными внутренними связями, так как псевдопластическая область образуется при высоком значении скорости сдвига (более 50 об/мин).

Установлено, что зависимость вязкости от концентрации для изученных растворов полисахаридов имеет нелинейный характер со скачкообразным увеличением в 10-100 раз. Это связано с появлением большого количества пространственных структур (сеток, нитей) между молекулами вещества, а значит и более прочной их связи.

При повышении температуры значительно снижает вязкость растворов полисахаридов, однако характер изменения вязкости от скорости сдвига остаётся постоянным. Это подтверждает образование связывающих структур между молекулами вещества

Таким образом, водные растворы изученных полисахаридов являются неньютоновскими структурными пластическими жидкостями, являются устойчивыми структурированными жидкостями даже при высоких значениях скорости сдвига. Зависимость вязкости от концентрации для изученных растворов полисахаридов имеет нелинейный характер со скачкообразным увеличением в 10-100 раз. Повышение температуры значительно снижает вязкость растворов полисахаридов, однако характер изменения вязкости от скорости сдвига остаётся постоянным. Образование псевдопластической области происходит при одинаковых значениях скорости сдвига, что подтверждает структурообразование в растворах полисахаридов.

РАЗРАБОТКА НОВЫХ МУЛЬТИТАРГЕТНЫХ СИСТЕМ С ПРОАПОПТОТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ АНТИБИОТИЧЕСКИХ ПЕПТИДОВ ЧЛЕНИСТОНОГИХ И СЕСКВИТЕРПЕНОВЫХ ЛАКТОНОВ

С.Г. Клочков

*Учреждение Российской академии наук Институт физиологически активных веществ РАН, Черноголовка, Россия
klochkov@ipac.ac.ru*

Использование индукторов апоптоза раковых клеток является динамично развивающимся направлением поиска потенциальных противоопухолевых препаратов. Индукция апоптоза реализуется посредством взаимодействия экстраклеточного стимула с рецептором на поверхности клетки и передачи сигналов внутрь и внутри клетки. Понимание процессов передачи сигнала ведет к возможности разработки ингибиторов сигнальных путей, которые наиболее значимы для развития неопластов. Один из ключевых сигнальных путей - сигнальный путь Ras/MAPK и фосфоинозитол-3-киназы (PI-3K) [1]. Изменения в этом каскаде ведут к изменению многих клеточных функций – роста и выживании клетки, пролиферации, дифференциации, адгезии, модуляция позволяет вызвать управляемый апоптоз раковой клетки. Однако монотерапия ингибиторами участвующих в этих каскадах ферментов не достигает желаемого результата.

Анализ литературных данных и проведенных нами исследований показывает, что наиболее успешным применением ингибиторов сигнальных путей, в данном случае природных и модифицированных сесквитерпеновых лактонов, становится при совместном применении соединений, действующих на многие точки каскада [2]. Для усиления их действия предлагается одновременное применение веществ, способных оказывать моделирующее действие на систему иммунитета. Соединения с такой активностью были обнаружены среди антимикробных пептидов (АМП) членистоногих.

Нами проведены поисковые работы по обнаружению АМП среди природных объектов – личинок насекомых. На основе природных и модифицированных сесквитерпеновых лактонов и АМП составлен ряд фармацевтических композиций. Механизм действия этих композиций связан с ингибированием ключевого фермента каскада Ras/MAPK/PI-3K – фарнезилтрансферазы и с модуляцией проницаемости митохондриальных мембран, что ведет к высвобождению комплекса проапоптотических факторов.

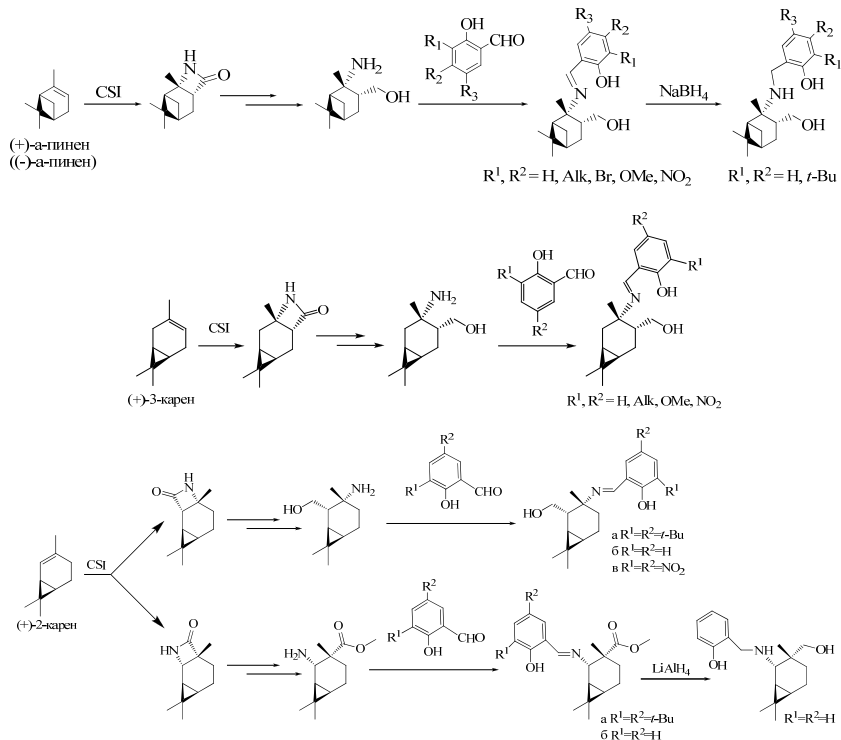
1. K. Jiang, D. Coppola et. al, Mol. Cell. Biol., 2000, Vol. 20, 1, p. 139–148
2. Lane K.T., Beese L.S., J. Lipid Research, V. 47, 2006, p. 681

СИНТЕЗ НОВЫХ ХИРАЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ НА ОСНОВЕ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МОНОТЕРПЕНОВ ДЛЯ АСИММЕТРИЧЕСКОГО МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНОГО КАТАЛИЗА

Е.А. Конева, Д.В. Корчагина, К.П. Волчо, Н.Ф. Салахутдинов

*Новосибирский институт органической химии имени Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия
myraiya@rambler.ru*

В последнее десятилетие хиральные монотерпены всё чаще рассматриваются в качестве перспективных источников хиральности для синтеза новых оптически активных лигандов. В настоящей работе в качестве исходных веществ мы выбрали монотерпены (+)-, (-)- α -пинены, (+)-2- и (+)-3-карены с высокой оптической чистотой. В качестве базовой реакции использовали взаимодействие монотерпенов с хлорсульфонил-изоцианатом (CSI). Синтез новых лигандов осуществляли по следующим схемам:



Таким образом, мы впервые осуществили синтез новых хиральных лигандов, исходя из монотерпенов (+)-, (-)- α -пиненов, (+)-2- и (+)-3-каренов. Показано, что полученные лиганды могут быть использованы для асимметрического окисления сульфидов, катализируемого ионами ванадила, а так же для восстановления бенальдегида с использованием диэтилцинка.

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СПЕКТРЫ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СТРУКТУРНОГО ЗВЕНА ЛИГНИНА В СМЕСЯХ ВОДЫ С ДМСО И ДМФА

Д.С. Косяков¹, Н.С. Горбова², М.А. Архилин¹, К.Г. Боголицын²
 1 - Северный (Арктический) федеральный университет, г. Архангельск, Россия
 2 - Институт экологических проблем Севера УрО РАН, г. Архангельск, Россия
 kosyakov@mail.ru

Смеси воды с высокоосновными диполярными апротонными растворителями широко используются для выделения и исследования свойств препаратов лигнина, являются перспективными средами для проведения процессов делигнификации растительного сырья и модификации технических лигнинов. В связи с этим, значительный интерес представляют исследования, направленные на изучение сольватационных взаимодействий в системе лигнин-растворитель и их взаимосвязи с физико-химическими свойствами природного ароматического полимера и родственных ему соединений.

Одним из наиболее эффективных инструментов исследования сольватационных процессов в растворах является флуоресцентная спектроскопия, поскольку взаимодействие молекул-флуорофоров с ближайшим окружением приводит к заметным изменениям как квантовых выходов флуоресценции, так и положения полос в эмиссионном спектре.

В представленной работе для ряда *пара*-производных гваякола, моделирующих структурные фрагменты макромолекулы хвойного лигнина, в молекулярной и анионной формах получены высококачественные спектры флуоресценции в УФ-области в диметилсульфоксиде, N,N-диметилформамиде и их бинарных смесях с водой. Влияние растворителя на энергию электронных переходов интерпретировано на основе теории преимущественной сольватации в смешанных растворителях. Показано, что в сольватных оболочках электронновозбужденных состояний фенолов и фенолят-анионов в широкой области составов растворителя преобладают комплексы вода-апротонный растворитель. На основе сопоставления данных по положению полос в спектрах поглощения и испускания гваяцильных фенолов в кислой и щелочной среде с использованием термодинамического цикла Ферстера рассчитаны константы кислотности исследуемых соединений в электронновозбужденных состояниях. Проанализировано влияние растворителя на изменение протолитических свойств родственных лигнину фенолов при фотовозбуждении.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 09-03-00809-а)

МОДИФИКАЦИЯ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ НАТРИЕВОЙ СОЛИ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ В РОТОРНО-ЦЕНТРОБЕЖНОМ АППАРАТЕ

Н.Е. Кочкина, В.А. Падохин

*Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН
vap@isc-ras.ru*

Механическая активация растворов полисахаридов в аппаратах центробежного типа является эффективным способом регулирования реологических характеристик, во многом определяющих результаты процессов переработки и применения биополимерных систем. В настоящей работе исследовано влияние режимов работы роторно-центробежного аппарата оригинальной конструкции на реологические свойства растворов натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ), широко используемой в различных химических технологиях в качестве загустителя, стабилизатора и т.д. При механической обработке растворов полисахарида варьировали тип ротора аппарата, частоту его вращения и время активации.

Растворы Na-КМЦ представляют собой неньютоновские псевдопластические жидкости. Зависимость скорости от напряжения сдвига всех исследованных систем достаточно хорошо описывается уравнением Оствальда де-Вилия. Установлено, что сдвиговые и ударно-импульсные воздействия на растворы биополимера, в целом, не изменяют вид кривых течения. Индекс течения исследованных растворов Na-КМЦ варьируется в пределах 0.5-0.7, снижаясь с ростом интенсивности механических воздействий, что свидетельствует об увеличении прочности межмолекулярной сетки водородных связей, образованной гидроксильными группами макромолекул биополимера. Факт усиления структурированности растворов Na-КМЦ при увеличении линейной скорости сдвиговых механических воздействий, регулируемой путем изменения диаметра и частоты вращения ротора механоактиватора, подтверждается также ростом абсолютных значений вязкости и коэффициента консистенции изученных образцов. Показано, что возрастание прочности надмолекулярной структуры растворов Na-КМЦ происходит и при повышении времени механоактивации (в пределах 30-120 секунд).

Таким образом, механические деформации, реализуемые в роторно-центробежном аппарате, позволяют целенаправленно менять реологические свойства Na-КМЦ.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ КРАХМАЛА И СЛОИСТОГО СИЛИКАТА В РОТОРНО-ИМПУЛЬСНОМ УСТРОЙСТВЕ

Н.Е. Кочкина, В.А. Падохин

*Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН
vap@isc-ras.ru*

Крахмал – недорогой экологически безопасный полимер, широко используемый в различных отраслях промышленности как структуро- и пленкообразователь. Одним их эффективных методов улучшения механических и барьерных свойств крахмальных пленок является введение в них малых количеств слоистого силиката – монтмориллонита (ММТ), эксфолиированного до монослоев толщиной ~ 1 нм.

Существует целый ряд работ, направленных на создание высокоэффективных способов получения нанокomпозитов на основе крахмала и ММТ. Основной недостаток предлагаемых технологий заключается в значительных затратах времени и энергии на диспергирование ММТ и его смешение с биополимерной матрицей.

В настоящей работе процесс получения наноматериалов на основе кукурузного крахмала и ММТ интенсифицирован с помощью роторно-импульсного устройства комбинированного принципа действия (РИУ), реализующего гидромеханическое, акустическое, тепловое и другие воздействия на жидкофазные среды. Время получения нанокomпозитов составило 20-30 минут (в известных методах 12-48 часов). Выполнен рентгенофазовый и механический анализ пленок, сформованных из полученных систем.

Установлено, что использование РИУ обеспечивает эффективное диспергирование агломератов ММТ в биополимерной матрице. Об этом свидетельствует исчезновение в малоугловой области рентгенограмм композитов пика, характеризующего расстояние между силикатными слоями ММТ.

Пленки нанокomпозитов при содержании 3-5% ММТ обладают повышенной на 75-80% прочностью и пониженной на 30-40% водопроницаемостью в сравнении с ненаполненными крахмальными пленками.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 09-08-01172_a и 09-08-97587 p_центр_a).

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВИДОВ *STELLARIA* И ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИХ В МЕДИЦИНЕ

Е.А. Краснов, Я.В. Горина, Э.В. Сапрыкина
*Сибирский государственный медицинский университет
e.krasnoff@yandex.ru*

Среди разнообразной флоры Сибири значительный интерес представляют растения рода *Stellaria* сем. Caryophyllaceae и в особенности *S. media* L., *S. graminea* L., *S. bungeana* Fenzl. и *S. holostea* L., благодаря разнообразному применению в народной медицине, широкому распространению в природе и ограниченным сведениям по химическому составу.

Нами исследованы 4 вида рода *Stellaria*, собранные в фазу цветения в Томской области. Установлено содержание следующих групп БАВ: полисахаридов (от 0,52 % в *S. graminea* L. до 12,57 % в *S. media*), тритерпеновых сапонинов (1,17 % в *S. media*), дубильных веществ (от 0,35 % в *S. bungeana* и до 6,20 % в *S. media*), кумаринов, незначительного количества флавоноидов, каротиноидов, аскорбиновой кислоты (63,5 мг% в *S. media*). В золе *S. media* методом атомно-эмиссионной спектроскопии выявлено не менее 32 элементов, из которых выделяются высоким содержанием следующие биоэлементы (мг/кг воздушно-сухой травы): К-19, Са-12, Mg-5,2, Na-5,0 и Fe- 0,7. По результатам кислотного гидролиза выявлен мономерный состав фракции водорастворимых полисахаридов

(ВРПС): Glc, Gal, Ara и Xyl. Показано, что сапонины в *S. media* представлены 5 тритерпеновыми гликозидами двух агликонов, один из которых является олеоноловой кислотой.

Установлено, что экстракт и фракция ВРПС *S. media* L. обладают гепатопротективной и иммуностропной активностью. Гепатозащитное действие устанавливали на модели токсического ССL₄- гепатита на белых крысах-самцах. Терапевтическую эффективность экстракта *S. media* и его фракции ВРПС оценивали одновременно с препаратом сравнения карсил по активности ферментов трансаминаз, содержанию ЩФ, билирубина, тимоловой пробы в сыворотке крови. При этом выявлены репаративные процессы, обусловленные уменьшением воспалительных и дистрофических процессов гепатоцитов и повышение регенераторных возможностей печеночной ткани, что способствует стабилизации мембран гепатоцитов, нормализуя их функцию, и предотвращает повышенный выход ферментов в кровь. На этом фоне нормализуются желчевыделительная функция и некоторые метаболические процессы. Полученные результаты свидетельствуют, что эффективность экстракта и фракции ВРПС сопоставима, а по некоторым показателям превосходит гепатопротекторную активность препарата сравнения карсил.

ГРУППОВОЙ СОСТАВ ГИДРОФОБНОЙ ЧАСТИ УГЛЕКИСЛОТНОГО ЭКСТРАКТА ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ ПИХТЫ

А.К. Курганов¹, В.И. Рошин²

1 - Сибирский завод экстрактов и биотехнологий Сибэк

*2 - Санкт-Петербургская государственная академия имени С.М. Кирова
kaf.chemdrev@mail.ru*

В Томской области основными хвойными лесобразующими породами древесины являются кедр, сосна, пихта и ель. При заготовке древесины около 40 % биомассы дерева остается как отход лесозаготовки в лесу, около половины отходов составляет древесная зелень.

На заводе “Сибэк” введена в строй установка по экстракции древесной зелени – отхода лесозаготовок жидкой углекислотой. Переработка экстракта ДЗ пихты позволяет получить ряд продуктов, состав соединений которых изучен недостаточно.

Продукт, соответствующий ТУ 9151-001-58908454-03, был разделен на свободные кислоты (31,3 % от массы экстракта) и нейтральные вещества (64,5 %). Последние, состояли на 76,6 % из неомыляемых веществ и 17,9 % “связанных” кислот. Из продукта выделили свободные кислоты и нейтральные вещества. Нейтральные вещества разделили методом адсорбционной хроматографии на силикагеле на девять фракций, различающихся по сорбционным характеристикам.

Основными классами органических природных соединений (ИК – спектры) являются: углеводороды (21,4 %), сложные эфиры (35,2 %), спирты (38,2 %) и полифункциональные соединения (около 4 %).

Углеводороды представлены моно-, сескви- и дитерпеновыми соединениями. В отличие от состава монотерпенов живицы пихты сибирской, в экстракте из ДЗ более высокое содержание камфена. Среди сесквитерпенов идентифицированы карифиллен, α -гумулен, бизаболен и лонгифолен. Изопимарадиен и дегидроабитан – основные компоненты дитерпенов.

Сложные эфиры представлены эфирами высших жирных и уксусной кислот. Спиртовая составляющая первых состоит из стеринов, тритерпеновых и алифатических спиртов. В группу ацетатов определены борнилацетат (абсолютно основной компонент), α -терпенилацетат, лонгиборнилацетат, геранилацетат. В небольшом количестве (0,1 % от нейтральных веществ) идентифицированы метилдегидроабитат, метилабитат, метилизопимарат.

В нейтральных веществах установлено наличие кариофилленоксида и маноилоксида. Карбонильные соединения представлены камфорой и альдегидами трициклических дитерпеноидов: дегидроабетиаль, палюстриаль, изопимариналь. Исследование спиртов и полифункциональных соединений продолжается.

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ТАЛЛОВЫХ ПРОДУКТОВ – ПУТЬ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

А.В. Курзин, А.Н. Евдокимов, О.С. Курзина, О.К. Абакун, Ю.В. Коковкина,
Е.А. Завалишина, Е.О. Богданова, Г.Д. Янковецкая, А.М. Крысина, О.Н. Шаронова,
О.В. Тимофеева, Н.В. Теплова, Ю.М. Голубева, В.Б. Антипина, В.С. Голикова,
Э.З. Гасанова, Л.П. Васильева, Л.А. Тамм, Ю.Г. Тришин
Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров
trish@YT4470.spb.edu

Ежегодный объем производства таллового масла, образующегося при сульфатной варке целлюлозы, составляет около 1 млн. т в год, в том числе примерно 100 тыс. т в России. Одним из путей повышения эффективности использования продуктов первичной переработки таллового масла является их химическая модификация, приводящая к появлению новых потребительских свойств.

Нами реализуется комплексная программа химической модификации жирных кислот таллового масла (ЖКТМ), дистиллированного таллового масла (ДТМ) и легкого таллового масла (ЛТМ), направленной в первую очередь на превращение входящих в их состав карбоновых кислот в разнообразные производные. Трансформация карбоксильной группы в соответствующие функциональные группы позволила получить талловые продукты (ТП), содержащие в своем составе соединения следующих классов: 1) сложные эфиры на основе низших алифатических спиртов, перфторалкиловых спиртов, углеводов, полиэтиленгликоля и гидроксилсодержащих полимеров, 2) аммонийные соли на основе первичных алифатических, жирноароматических и циклоалифатических аминов, 3) октиламиды и незамещенные гидразиды, 4) четвертичные аммонийные соли с карбоксилатным радикалом кислот ТП, 5) имидазолины. В каждом случае изучены различные способы получения целевых продуктов, из которых выбраны наиболее оптимальные.

Определены некоторые области применения полученных ТП. Этерифицированные ЖКТМ, ДТМ, ЛТМ могут быть использованы в качестве биодизельного топлива, поверхностно-активных веществ, компонентов смазок и исходных веществ для синтеза других модифицированных ТП. Органиламмонийные соли, гидразиды и октиламиды ТП предлагается использовать в качестве ингибиторов коррозии. Четвертичные аммонийные соли на основе глицидиловых эфиров, этаноламинов, имидазолинов проявляют свойства эффективных поверхностно-активных веществ.

Другое направление химической модификация ТП основано на эпоксицировании непредельных жирных кислот, входящих в состав ЖКТМ, с последующим получением производных в результате раскрытия оксиранового цикла - гидроксикислот, аминокислот, продуктов их межмолекулярной конденсации.

СТЕРЕОИЗОМЕРНЫЙ СОСТАВ МАЖОРНЫХ МОНОТЕРПЕНОИДОВ ЭФИРНОГО МАСЛА ИНТРОДУЦИРУЕМЫХ ФОРМ МЯТЫ

Д.В. Курилов¹, Н.Д. Зубарева¹, Е.Б. Кириченко², Г.Ф. Бидюкова², Л.С. Олехнович²,
И.М. Смирнова²

¹ - УРАН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

² - УРАН Главный ботанический сад им. Н.В. Цицина РАН, Москва, Россия

kur-dv@mail.ru

Методом хромато-масс-спектрометрии нами исследован стереоизомерный состав мажорных монотерпеноидов эфирного масла, полученного гидроdistилляцией из интродуцируемых представителей рода *Mentha* L. (2-го года вегетации): NV-74 (I и II), Краснодарская-2 (III) и ГБС 2-95 (IV). Мажорные монотерпеноидные компоненты эфирного масла представлены стереоизомерными ментонами, а также ментолами и ментилацетатами (таблица).

Таблица. Стереоизомерный состав мажорных монотерпеноидов эфирного масла

Сtereoизомеры	Конфигурация	KI ¹⁾	Образцы эфирного масла ^{2), 3)}			
			I	II	III	IV
			%			
Ментон	<i>транс</i> -изомер	1133	7.80	3.50	10.15	17.30
Изоментон	<i>цис</i> -изомер	1141	16.85	15.10	25.40	3.00
Неоментол	1 α , 2 α , 5 β -	1151	1.10	1.05	1.70	3.65
Неоментилацетат		1261	0.20	0.20	0.10	0.15
Ментол	1 α , 2 β , 5 α -	1163	43.10	43.45	33.80	55.00
Ментилацетат		1279	21.90	27.55	3.90	2.70
Изоментол	1 α , 2 β , 5 β -	1173	1.60	1.80	6.50	1.10
Изоментилацетат		1291	0.70	0.85	0.90	0.20

Примечания: ¹⁾ – соответствующие хроматографические индексы Ковача, вычисленные относительно *n*-алканов; ²⁾ – эфирное масло получено: I – из цветов; II-IV – из листьев; ³⁾ – относительное содержание (%) стереоизомеров рассчитано исходя из совокупности всех идентифицированных компонентов в образце эфирного масла.

Условия хромато-масс-спектрометрического исследования были следующие. Прибор фирмы Agilent Technologies, состоящий из: 1) газового хроматографа 7890 (колонка HP-1, 30 м x 250 мкм x 0.25 мкм) и 2) масс-селективного детектора 5975 С с квадрупольным масс-анализатором. Хроматограмма образцов – по полному ионному току. Программное обеспечение – ChemStation E 02.00.

Идентификацию компонентного состава проводили согласно библиотеке полных масс-спектров NIST-05 и соответствующим значениям индексов Ковача. Кроме того, для идентификации использованы стандарты стереоизомеров ментонов и ментолов (а также *O*-ацетилированные производные, полученные обработкой соответствующих стереоизомерных ментолов ацетилхлоридом в пиридине). Относительное содержание стереоизомеров (%) вычисляли методом простой нормировки.

КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА ИНТРОДУЦИРУЕМЫХ ФОРМ МЯТЫ

Д.В. Курилов¹, Е.Б. Кириченко², Г.Ф. Бидюкова², Л.С. Олехнович², О.Л. Енина²

¹ - УРАН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

² - УРАН Главный ботанический сад им. Н.В. Цицина РАН, Москва, Россия

kur-dv@mail.ru

Цель исследования - изучение представителей рода *Mentha* L. как продуцентов эфирного масла (ЭМ). Методом хромато-масс-спектрометрии проанализированы образцы ЭМ, полученного гидродистилляцией из воздушно-сухой биомассы побегов 2-го года вегетации 4-х интродуцируемых сортов или форм: NV-74 (I и II), Краснодарская 2 (III), ГБС 2-95 (IV) и ГБС 1-84 (V). Детектировано и идентифицировано более 70-ти компонентов ЭМ (таблица).

Таблица. Компонентный состав ЭМ интродуцируемых представителей рода *Mentha* L.

Соединения	Образцы эфирного масла ^{**})				
	I	II	III	IV	V
	(%)				
Выходы эфирного масла	2.84	3.37	1.27	1.97	1.98
Минорные монотерпеноиды	3.95	3.10	8.30	8.95	5.85
α-туйен, α-пинен, камфен, сабинен, β-пинен, β-мирцен, ψ-лимонен, <i>n</i> -цимол, 1,8-цинеол, ли-монен, <i>транс</i> -β-оцимен, оцимен, <i>т</i> -терпинен, 5-изопропил-2-метилбicyclo[3.1.0]гексан-2-ол, линалилоксид, α-терпинолен, 4-изопропил-1-метил-2-циклогексен-1-ол, <i>транс</i> -пинокарвеол, <i>цис</i> -β-терпинеол, пинокарвон, ментофуран, 3-пинанон, 4-терпинеол, α-терпинеол, миртенол, пиперитол, пулегон, пиперитон, <i>транс</i> -гераниол, изопулегиллацетат, тимол, миртенилацетат, 8-гидроксилиналоол, <i>транс</i> -геранилацетон, геранилацетат					
Мажорные монотерпеноиды					
ментон [*])	24.65	18.60	35.55	20.30	0.30
ментол и ментилацетат [*])	68.60	74.90	46.90	62.80	1.60
линалоол	< 0.05	0.05	2.65	1.65	83.30
Минорные сесквитерпеноиды	2.40	3.05	6.00	5.60	8.45
копаен, β-бурбонен, β-элемен, α-гурьюнен, β-кариофиллен, 4-изопропил-1-метил-3-оксоцик-логексилацетат, β-кубебен, α-кариофиллен, β-фарнезен, аромадендрен, 1-изопропил-4,7-ди-метил-1,2,4а,5,6,8а-гексагидронафталин [*]), 1-изопропил-7-метил-4-метилен-1,2,3,4,4а,5,6,8а-октагидронафталин [*]), гермакрен D, <i>т</i> -элемен, α-селинен, кадина-1,3,5-триен, δ-кадинен, аромадендрен эпоксид, спатуленол, гермакрен D-4-ол, β-кариофиллен эпоксид, 1,1,4,7-тет-раметилдекагидро-1 <i>H</i> -циклопропа[e]азулен-4-ол [*]), кубенол, леден оксид, 4-изопропил-1,6-диметил-1,2,3,4,4а,7,8,8а-октагидронафталин-1-ол, 6-изопропенил-4,8а-диметил-1,2,3,5,6,7,8,8а-октагидронафталин-2-ол [*])					
Неизопреноиды	0.40	0.30	0.60	0.70	0.50
3-октанол, <i>изо</i> -амилизовалерат, <i>н</i> -амилизовалерат, 3-оксилацетат, <i>цис</i> -3-гексенилизовалерат, <i>н</i> -гексенилизовалерат, эвгенол, <i>цис</i> -жасмон, β-фенилэтилизовалерат					

Примечание: ^{*}) - сумма стереоизомеров; ^{**}) - ЭМ из соцветий (I) и листьев (II-IV).

Хромато-масс-спектрометрия выполнена на приборе фирмы Agilent Technologies, состоящем из: 1) газового хроматографа 7890 (колонка HP-1, 30 м x 250 мкм x 0.25 мкм) и 2) масс-селективного детектора 5975 С с квадрупольным масс-анализатором.

(идентификация компонентного состава – по библиотеке полных масс-спектров NIST-05 и индексам Ковача). Относительное содержание компонентов смеси (%) вычисляли методом простой нормировки.

Изученные сорта и формы оценены как перспективные продуценты эфирных масел.

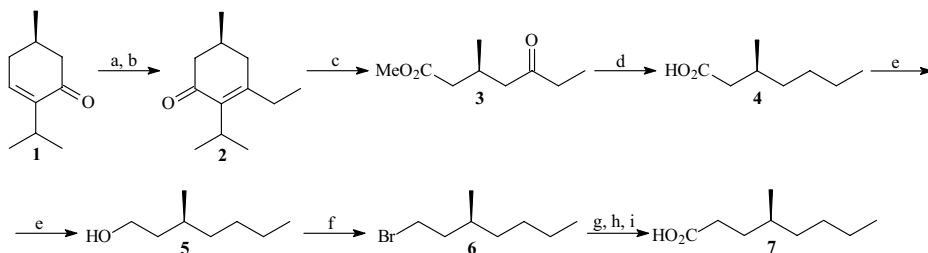
(R)-4-МЕНТЕН-3-ОН В СИНТЕЗЕ (4S)-МЕТИЛОКТАНОВОЙ КИСЛОТЫ – КОМПОНЕНТА АГРЕГАЦИОННОГО ФЕРОМОНА ЖУКА НОСОРОГА

Э.Р. Латыпова¹, А.В. Баннова¹, М.А. Шутова¹, Р.Р. Муслухов², Р.Ф. Талипов¹, Г.Ю. Ишмуратов²

¹ - Башкирский государственный университет

² - Учреждение Российской академии наук Уфимского научного центра РАН
bannovaanna@mail.ru

Нами на примере синтеза 4S-метилоктановой кислоты (7) – компонента агрегационного феромона жука носорога рода *Oryctes*, продемонстрированы возможности синтетического использования доступного из 1-ментола (R)-4-ментен-3-она (1), связанные со способностью сопряженных енонов к избирательному 1,2-присоединению металлоорганических реагентов с последующей перегруппировкой образующихся третичных аллиловых спиртов под действием Cr^{VI} [1, 2].



a. EtMgBr, Et₂O, -78°C; b. PCC, CH₂Cl₂, 0°C; c. O₃/O₂, c-C₆H₁₂-MeOH, 0°C; d. N₂H₄·H₂O, KOH, Δ; e. LiAlH₄, Et₂O; f. PBr₃/Py; g. Mg; h. CO₂; i. H₂O.

1. S. Torii, T. Inokuchi, R. Oi, *J. Org. Chem.*, 48, 1944 (1983).

2. A. Nangia, G. Prasuna, *Synth.-Commun.*, 24, 1989 (1994).

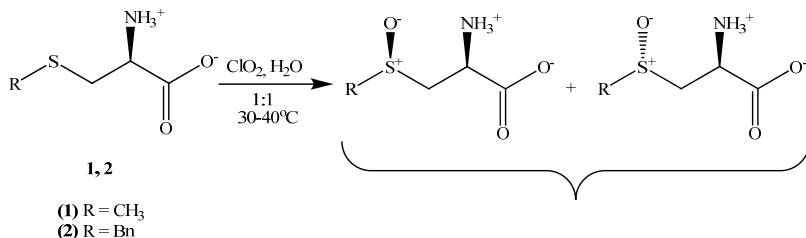
ОКИСЛЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИСТЕИНА ДИОКСИДОМ ХЛОРА

И.В. Логинова, С.А. Рубцова, А.В. Кучин

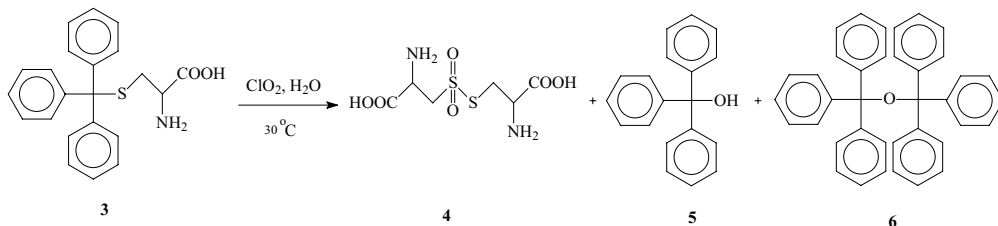
Учреждение Российской академии наук Институт химии Коми НЦ УрО РАН
rubtsova_sa@chemi.komisc.ru

Серосодержащие аминокислоты являются уникальным химическим сырьем для синтезов на их основе разнообразных органических биологически активных соединений.

При окислении *S*-метил-*L*-цистеина (1), *S*-бензил-*L*-цистеина (2) водным раствором диоксида хлора образуются сульфоксиды с выходом 95-97 % в виде двух диастереомеров.



Продуктами реакции окисления *S*-тримил-*L*-цистеина (3) водным раствором диоксида хлора являются диалантинтиосульфонат (4), трифенилметанол (5), дитритиловый эфир (6).



Реакция протекает через образование сульфоксида *S*-тримил-*L*-цистеина, в котором практически сразу происходит разрыв связи S-C с образованием сульфинильного радикала и трифенилметильного радикала. Сульфинильные радикалы образуют неустойчивый сульфенилсульфинат. Это соединение разрывается по связи S-O, образует два радикала: сульфонильный и сульфенильный. Далее происходит образование связи S-S в диалантинтиосульфонате. Из трифенилметильных радикалов образуются дитритиловый эфир и трифенилметанол.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА ПРОЦЕСС ЭКСТРАКЦИИ ГИПЕРИЦИНА ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

И.О. Ломовский¹, О.И. Ломовский²

¹ - Научно-образовательный центр «Молекулярный дизайн и экологически чистые технологии» при
Новосибирском государственном университете, Новосибирск, Россия

² - Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия
lomovsky@solid.nsc.ru

Трава зверобоя продырявленного (*Hypericum perforatum L.*) содержит широкий ряд нафтодиантроновых соединений, основным из которых является гиперидин. Интерес к нафтодиантроновым соединениям обусловлен проявляемыми ими антиоксидантными свойствами – способностью инактивировать свободные радикалы.

Гиперидин обладает кислым протоном благодаря резонансной стабилизации аниона. Однако, как многие полифенольные соединения, гиперидин в щелочной среде легко вступает в свободнорадикальные реакции и окисляется кислородом. Показано, что кинетика деградации гиперидина в растворе и в твердой фазе, в матрице растительного сырья, может быть описана уравнением псевдопервого порядка, рассчитаны соответствующие константы.

Изучена кинетика деградации под действием кислорода воздуха и при механическом воздействии. Показано, что существуют условия, позволяющие проводить механическую активацию без значительной деградации вещества.

При механохимической обработке со щелочью с интенсивностью 5 Вт/г происходит преимущественно хрупкое разрушение матрицы растительного сырья без протекания

реакции нейтрализации. Выход экстракции гиперидина из образцов механохимически активированных с щелочью в 6 раз выше, чем из исходного сырья, что не объясняется только изменением состава экстрагента. При механохимической активации со щелочью не образуется соли гиперидина, однако получающийся механокомпозит характеризуется высокой реакционной способностью по отношению к воде.

При механохимической обработке со щелочью с интенсивностью 1 Вт/г в зависимости от температуры происходит как хрупкое разрушение, так и пластическая деформация матрицы. Пластическая деформация является необходимым условием для протекания реакции нейтрализации гиперидина. Определены условия проведения механохимической обработки, позволяющие повысить выход экстракции гиперидина в 10 раз.

Работа выполнена при поддержке грантов CRDF (RUX0-008-NO-06), РФФИ (08-09-12130, 09-03-92658).

ТЕХНОЛОГИЯ ВЫДЕЛЕНИЯ СУБСТАНЦИИ ИЗ НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ LIMONIUM MYRIANTHUM И ЕЕ АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ

К.А. Маева, Г.Е. Жусупова, Ж.А. Абилов

*Казахский национальный университет им. аль-Фараби, химический факультет, Алматы, Республика
Казахстан*

mayeva.kseniya@gmail.com

Поиск и выделение новых лекарственных средств из растительного сырья всегда остается одной из самых актуальных задач фармацевтической науки. В последнее время большое внимание исследователей привлекают полифенольные соединения, обладающие высокой антиоксидантной активностью. Несмотря на их широкое распространение в растительном мире, лишь небольшое количество лекарственных растений используется для производства фитопрепаратов на их основе. Это связано с недостатком информации о химическом составе и сырьевой базе растений, действующими веществами которых являются полифенолы.

Прогрессирующее опустынивание и распространение засоленных земель в Казахстане являются благодатными условиями для распространения растений, способных переносить высокие уровни засоления почвы. К таким растениям относятся растения рода *Limonium Mill*, они привлекают к себе внимание и вызывают огромный интерес как растения, произрастающие в экстремальных условиях и издревле широко используемые в народной медицине. Известно, что устойчивость таких растений к высоким концентрациям солей в почвах тесно связано с наличием в них соединений, проявляющих антиоксидантные свойства, и, в первую очередь, соединений полифенольной природы. Именно полифенольный состав растений является одним из факторов адаптивной изменчивости растений и их приспособляемости к условиям среды.

Чтобы ввести лекарственное растение в официальную медицину, его запасы должны быть промышленными. На территории Казахстана произрастают два промышленных вида кермека – *L. gmelinii* и *L. myrianthum*. К настоящему времени из всех видов кермека, произрастающих в Республике Казахстан и других странах, наиболее полно изучен химический состав *L. gmelinii*. Не менее интересным является второй промышленно значимый вид – *L. myrianthum*.

Для получения субстанции из растительного сырья используют только доброкачественное сырье, что подтверждается установлением ряда показателей. Для надземной части *L. myrianthum* установлены: влажность, равная 7,5%, общая зола - 6,7%, зола, нерастворимая в 10 % HCl, – 0,7 %, а также сульфатная зола, равная 8,3%. Полученные показатели свидетельствуют о хорошем качестве исследуемого сырья и о невысоком содержании в нем минеральных примесей. Оптимальная технологическая схема выделения субстанции в виде сухого экстракта из *L. myrianthum* была разработана путем варьирования природы

экстрагента, его соотношения с сырьем, температурного и временного режима экстракции, а также ее кратности. В результате в эксперименте установлено, что оптимальными условиями для максимального выделения субстанции из надземной части *L. myrianthum*, в том числе и действующих веществ, являются: экстрагент - 50 % этиловый спирт, его соотношение с сырьем 1:8, время экстракции - 24 часа, кратность экстракции равна двум, температура - 22-25 °С.

В исследуемой субстанции обнаружены о-кумаровая, бензойная, о-метоксибензойная, кофейная, хлорогеновая кислоты, мирицетин, кверцетин, конденсированные дубильные вещества. Количественное содержание флавоноидов составляет 4,56%, свободных органических кислот – 0,15%, дубильных веществ – 9,8%.

Установлена высокая антиоксидантная активность субстанции, что связано с наличием в растении большого количества веществ полифенольной основы.

ПРОТИВОВОСПАЛИТЕЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ПЕКТИНОВ И ИХ ФРАГМЕНТОВ ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ КАЛЛУСОВ РЯСКИ МАЛОЙ (*LEMNA MINOR L.*) И СМОЛЕВКИ ТАТАРСКОЙ (*SILENE TATARICA L.*)

П.А. Марков, Е.А. Гюнтер

УРАН Институт физиологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия
p.a.markov@mail.ru

Установлено, что, несмотря на схожий тип строения макромолекулы, не все пектины обладают способностью ингибировать воспаление. С целью выявления зависимости противовоспалительной активности пектинов от их строения было проведено исследование действия пектинов, их полимергомологов, а также галактуроновых фрагментов макромолекулы пектинов на проницаемость стенки сосудов. Как известно увеличение сосудистой проницаемости – одна из первых фаз воспаления (Foitzik et al., 1999).

В исследовании использовали пектины, выделенные из каллусной культуры ряски малой *Lemna minor L.* (лемнан LMC) и смолевки татарской *Silene tatarica L.* (силенан STC). Для выделения полимергомологов был использован метод ультрафильтрации на мембранах с разным диаметром пор (100 и 300 кДа) который позволил разделить пектиновые полисахариды по молекулярной массе. Для получения линейного фрагмента макромолекулы пектинов был использован метод частичного кислотного гидролиза трифторуксусной кислотой. Свежеприготовленные водные растворы пектинов вводили мышам однократно перорально в дозе 200 мг/кг. Проницаемость стенки сосудов определяли в тесте с красителем Эванса через сутки после введения полисахаридов (Pereira et al., 2000).

Обнаружено, что лемнан LMC и силенан STC представляющие собой смесь гликаногалактуроновых полимергомологов не оказывают противовоспалительное действие. Выявлено, что противовоспалительным действием обладают фракции полисахаридных цепей с молекулярной массой более 300 кДа выделенные из лемнана LMC и силенана STC. Проницаемость стенки сосудов снижается более чем в два раза у мышей получивших эти полисахариды. Действие пектинов на стенку сосудов сравнимо с действием индометацина - нестероидного противовоспалительного препарата. Углеводные цепи с меньшей молекулярной массой не оказывают действие на сосудистую проницаемость. Доминирующим моносахаридным остатком высокомолекулярной фракции пектинов является галактуроновая кислота (65-70%). Моносахаридный состав полисахаридных цепей с молекулярной массой менее 300 кДа характеризуется снижением остатков галактуроновой кислоты до 40%. Установлено, что у мышей получивших галактуроновый фрагмент макромолекулы лемнана LMC и силенана STC проницаемость стенки сосудов снижается в среднем на 50% по сравнению с контрольными животными.

Таким образом, можно предположить, что, противовоспалительная активность пектинов обуславливается наличием в их составе высокомолекулярных фракций гликаногалактуроновых полимергомологов.

БИОТЕХНОЛОГИЯ ИММУНОМОДУЛИРУЮЩИХ И АНТИМИКРОБНЫХ БИОПРЕПАРАТОВ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ

Е.А. Мартинсон¹, А.А. Злобин¹, С.Г. Литвинец¹, Р.Г. Оводова², Ю.С. Оводов²

1 - Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Вятский государственный университет"

2 - Учреждение Российской Академии наук Институт физиологии Коми научного центра Уральского отделения РАН
biotech.vgu@gmail.com

Создание лекарственных препаратов и пищевых добавок, способных регулировать иммунные процессы в организме, является одним из наиболее перспективных направлений современной биоорганической химии и медицины.

Обширный клинический и экспериментальный материал свидетельствует о том, что пищевые волокна усиливают процессы иммунной защиты. Широкая распространенность пищевых аллергий делает необходимым создание средств, снижающих сверхчувствительность иммунной системы. При этом важно знать, какие особенности строения углеводных цепей полисахаридов регулируют переключение иммунной системы от процессов активации к состоянию толерантности. Большой интерес вызывает и изучение пектиновых веществ как эффективных и безопасных антибактериальных средств. Установлено, что пектины оказывают бактерицидное действие на представителей наиболее распространенных патогенных и условно-патогенных микроорганизмов, однако механизм их антибактериального действия до настоящего времени не установлен.

Цель данной работы – разработка на основе пектиновых веществ новых противоаллергических лекарственных препаратов, а также препаратов, обладающих антимикробной активностью.

В ходе выполнения работы планируется дать структурно-химическую характеристику фрагментов пектиновых полисахаридов, полученных действием на нативные пектины ферментами пищеварительной системы и *эндо*-полигалактуроназами микроорганизмов; определить влияние условий культивирования каллусных тканей растений (содержание в питательной среде углеводов и фитогормонов) на состав и строение углеводных цепей пектинов; провести скрининг иммуномодулирующей активности пектиновых веществ и их фрагментов, выделенных из растений и каллусных тканей, по их влиянию на способность лейкоцитов крови индуцировать цитокины в условиях *in vivo*; определить антимикробную активность полученных пектинов и их фрагментов в отношении бактериальных возбудителей гнойно-воспалительных заболеваний и острых кишечных инфекций.

Данная работа поддержана федеральной целевой программой «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы».

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ С ГЛИЦИРРИЗИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Е.С. Метелева¹, А.В. Душкин¹, Т.Г. Толстикова², М.В. Хвостов²

1 - Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г.Новосибирск, Россия

2 - Институт органической химии СО РАН, г. Новосибирск, Россия
meteleva@solid.nsc.ru

В настоящей работе для исследования структуры водных растворов ГК, в том числе в присутствии малорастворимых лекарственных веществ ЛВ, был применен метод гель-

проникающей хроматографии, позволяющий определить наличие и размеры самоассоциатов/мицелл и оценить диапазон концентраций их существования. С другой стороны, для получения твердых композиций ГК с ЛВ был использован механохимический подход, развиваемый в ИХТТМ СО РАН. В диапазонах исследованных концентраций растворов глицирризиновой кислоты (0,001 - 0,5 вес%), в гель хромаграммах наблюдаются только пики высокомолекулярных образований молекулярной массой ~60-90 кДа, в то время как молекулярная масса ГК составляет 836,96 Да, что позволяет сделать вывод, что в изученных условиях глицирризиновая кислота практически полностью самоассоциирована в мицеллы, причем наиболее стабильны мицеллы $MW = \sim 90$ кДа, состоящие из приблизительно 107 молекул ГК. Мы также получили механохимическим способом твердые дисперсии ГК с рядом лекарственных веществ. Использовался массовый избыток ГК/ЛВ = 10/1. При растворении полученных дисперсий наблюдается значительное повышение водорастворимости ЛВ, что демонстрирует высокую эффективность ГК в качестве солилизатора и эффективности механохимического способа получения водорастворимых твердых дисперсий. В водных растворах ГК-ЛВ растворенные вещества также самоассоциированы в мицеллы увеличенной MW. Учитывая эти данные, мы считаем, что повышение растворимости малорастворимых лекарственных веществ происходит за счет их включения их молекул в мицеллы/самоассоциаты ГК. Использование изученных ЛВ в виде полученных водорастворимых комплексов существенно улучшает их фармакологические характеристики – достигается снижение действующей дозы, а также нежелательных побочных эффектов. Полученные результаты представляют интерес для создания лекарственных средств повышенной эффективности и безопасности.

МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ВОДОРАСТВОРИМЫХ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПРИРОДНЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ С ЛЕКАРСТВЕННЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Е.С. Метелева¹, А.В. Душкин¹, Т.Г. Толстикова², М.В. Хвостов²

1 - Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г.Новосибирск, Россия

2 - Институт органической химии СО РАН, г. Новосибирск, Россия

meteleva@solid.nsc.ru

В настоящей работе проведено сравнительное исследование эффективности различных условий механохимического синтеза и использования различных комплексообразователей – арабиногалактана из лиственницы Сибирской и Гмелина (АГ), фибрегама – гликопроина из акации Японской и пектина. Все эти комплексообразователи разрешены для использования в пищевой или фармацевтической промышленности. Было применено два режима механической обработки – интенсивный – в планетарной лабораторной мельнице, а также более «мягкий» - в ротационной шаровой мельнице. Во всех исследованных случаях имеет место повышение растворимости малорастворимых ЛВ. При этом «прочность» межмолекулярных комплексов возрастает в ряду: фибрегам < пектин < арабиногалактанан. Как известно, макромолекулы полимеров в условиях механических воздействий могут подвергаться частичной деструкции, сопровождающейся уменьшением молекулярной массы. При использовании интенсивного режима механической обработки происходит значительное снижение молекулярной массы полисахаридов, к примеру, молекулярная масса арабиногалактана уменьшается с 17кДа до 8кДа. То есть целесообразно использовать преимущественно «мягкий» режим механической обработки. Также были проведены фармакологические исследования, подтверждающие влияние эффекта комплексообразования фармаконов (ЛВ) водорастворимыми полисахаридами на базовые свойства ЛВ. Так, при испытании на лабораторных животных (мышях) полученных нами композиций эффект специфического фармакологического действия

достигался при уменьшении дозы лекарственных веществ (в виде комплексов с полисахаридами) до 20 раз.

Описанные результаты перспективны для создания технологии лекарственных средств повышенной эффективности и безопасности.

ВЛИЯНИЕ ФРАКЦИЙ ИЗ ФИТОМАССЫ АМАРАНТА, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЮОТРОПНЫМ РЯДОМ РАСТВОРИТЕЛЕЙ, НА ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТЬ АНАЭРОБНЫХ МИКРООРГАНИЗМОВ

А.З. Миндубаев, А.Д. Волошина, С.Т. Минзанова, Д.М. Афордоаньи, Й.А. Акоса,
Д.Е. Белостоцкий, Л.Г. Миронова, В.Ф. Миронов, В.В. Зобов, А.И. Коновалов
ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН
mindubaev@iopc.knc.ru

В более ранних исследованиях мы показали, что фитомасса растения амарант багряный (*Amaranthus cruentus* L.) эффективно сокращает лаг-фазу метанового брожения [1]. Большой интерес вызывает поиск химических компонентов в амаранте, стимулирующих жизнедеятельность микрофлоры. Однако природа этих компонентов до сих пор не известна, а стимулирующее действие проверялось только на микрофлоре активного ила. Кроме того, не известен механизм стимуляции, которая может осуществляться через прирост микробной биомассы или через интенсификацию обмена веществ. Цель настоящего исследования – изучение влияния фракций из амаранта, извлеченных элюотропным рядом растворителей, на рост биомассы и кислотообразующую активность анаэробных бактерий рода *Bifidobacterium*, применяемых для производства кисломолочных продуктов и ряда лекарственных препаратов.

Фитомасса *A. cruentus* L. экстрагировалась тремя растворителями различной полярности – метиленхлоридом, 70 % водным этанолом и дистиллированной водой. Экстракт из метиленхлорида добавлялся в культуральные среды в концентрациях от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-15}$ %. Бифидобактерии из медицинского препарата «Бифидобактерин» культивировались на среде Блаурокка. Влияние экстрактов из амаранта на жизнедеятельность бактерий оценивалось по двум показателям – вес сухой биомассы бифидобактерий после 2 суток культивирования и кислотность культуральной среды также на третьи сутки (измерялась титрованием 0.1 н NaOH в присутствии фенолфталеина).

Установлено, что экстракт из метиленхлорида в концентрациях $1 \cdot 10^{-5}$ и $1 \cdot 10^{-7}$ % не влияет на рост бифидобактерий. В концентрациях $1 \cdot 10^{-9}$, $1 \cdot 10^{-11}$ и, в особенности, $1 \cdot 10^{-13}$ %, наблюдается увеличение содержания кислот – продуктов бактериального сбраживания сахаров – при снижении прироста биомассы. В концентрациях $1 \cdot 10^{-14}$ и $1 \cdot 10^{-15}$ % экстракт стимулирующего действия не оказывает. Из полученных результатов можно заключить, что экстракт из амаранта стимулирует метаболизм микрофлоры, а не рост.

Работа поддержана программой № 3 Президиума РАН

Литература

1. А.З. Миндубаев, С.Т. Минзанова, Е.В. Скворцов, В.Ф. Миронов, В.В. Зобов, Ф.Ю. Ахмадуллина, Л.Г. Миронова, Д.Е. Белостоцкий, А.И. Коновалов // Вестник Казанского технологического университета. – 2009. - № 4. – С. 220 – 226.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТРИТЕРПЕНОВЫХ САПОНИНОВ – ПРОИЗВОДНЫХ ОЛЕАНОЛОВОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ УФ – СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

Н.В. Мироненко, Т.А. Брежнева, В.Ф. Селеменев
Воронежский государственный университет
natashamir@yandex.ru

Природные соединения гликозидного характера – тритерпеновые сапонины – являются основными компонентами многих лекарственных средств, число которых на фармрынке постоянно увеличивается. Контроль качества таких лекарственных препаратов в настоящее время затруднен в связи с отсутствием стандартных образцов этих веществ, необходимых для разработки методик количественного определения тритерпеновых сапонинов в растительном сырье и производимой из него продукции.

Поскольку основные методы определения содержания тритерпеновых сапонинов основаны на физико-химических свойствах их агликона - наиболее реакционноспособной составляющей молекул, определяющей их биологическую активность, целесообразным было бы использовать именно агликон в качестве стандартного образца. Подобный подход широко используется для решения задач анализа веществ природного происхождения.

Получение общего, стабильного в подобранных условиях (аммиачный буфер – раствор сапонинов в соотношении 1:1) максимума поглощения в УФ-спектрах сапонинов и их агликона позволило успешно использовать один из наиболее общедоступных и распространенных методов качественного и количественного анализа – УФ-спектрофотометрию. В вышеприведенных условиях была получена градуировочная зависимость, построенная на основании результатов измерения оптической плотности стандартных растворов олеаноловой кислоты. Количественное суммарное содержание сапонинов в этом случае определяется в пересчете на их общий агликон. Была показана возможность использования разработанной методики для определения сапонинов в лекарственном препарате и растительном сырье. Ошибка определения сапонинов этим методом в лекарственном препарате (таблетках «Сапарал») составила $\pm 3\%$, в случае анализа растительного сырья (корнеплодов сахарной свеклы) - $\pm 6\%$, что является приемлемым для анализа столь сложного объекта. Результаты определения тритерпеновых сапонинов – производных олеаноловой кислоты в вышеописанных объектах с использованием разработанной методики, позволяют прогнозировать возможность ее применения и для других видов растительного сырья и получаемых из него фитопрепаратов.

ВЛИЯНИЕ ГАСТРОЭНТЕРАЛЬНОЙ СРЕДЫ НА СТРОЕНИЕ ПЕКТИНОВ ИЗ ОВОЩЕЙ

Н.Я. Михалева
Учреждение РАН Институт физиологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия
nmichaleva@gmail.com

Пищевые волокна, в состав которых входят пектиновые полисахариды, являются частью рациона питания. Пектиновые полисахариды обладают широким спектром физиологической активности, их недостаток ведет к серьезным заболеваниям, как пищеварительной системы, так и организма в целом. Однако процесс переваривания пектинов изучен слабо, а имеющиеся данные противоречивы [1, 2].

Целью данной работы было исследование продуктов трансформации пектиновых полисахаридов в условиях, приближенных гастроэнтеральным.

Пектины редьки посевной *Raphanus sativus* L., перца сладкого *Capsicus annuum* L. и сельдерея пахучего *Apium graveolens* L. обрабатывали последовательно раствором

соляной кислоты (30 ммоль) в течение 4 часов и 1,4- α -D-полигалактуроназой (1мг на 150 пектина) в течение 2 часов, при 37°C.

Установлено, что в результате последовательной обработки пектинов в условиях, приближенных гастроэнтеральным, происходит их частичная деструкция.

В процессе обработки пектинов раствором соляной кислоты происходит разрушение боковых цепей, образованных остатками нейтральных моносахаридов, в первую очередь арабинозы и глюкозы. Обработка ферментом не приводит к существенным изменениям в моносахаридном составе пектинов. Кроме того, методом высокоэффективной жидкостной хроматографии показано, что в условиях, приближенных к гастроэнтеральным, деструкция углеводных цепей пектинов сопровождается образованием фрагментов с молекулярной массой менее 300 кДа.

1. Holloway W.D. Pectin digestion in humans / W.D. Holloway, C. Tasman-Jones, K. Maher // *Am. J. Clin. Nutr.* – 1983. – Vol. 37. – P. 253-255.
2. Coles H.W. The digestion of pectin and methylated glucoses by various organisms // *Plant Physiol.* – 1926. – Vol. 1(4). – P. 379–385.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ ВОДНОЙ ДИСПЕРСИИ СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА ОТ pH МЕТОДОМ ФИЛЬТРАЦИИ НА ТРЕКОВЫХ МЕМБРАНАХ

Ю.Л. Морева, Н.С. Алексеева, А.В. Лоренцсон, Ю.М. Чернобережский
Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров
loreuss@pochta.ru

Технические лигнины являются одними из наиболее мощных загрязнителей сточных вод целлюлозных производств. Исследования их коллоидно-химических свойств позволит усовершенствовать существующие методы очистки воды от лигнинов, а также найти новые пути их использования.

Методом фильтрации через набор трековых мембран с размерами пор от 30 до 3500 нм в широком диапазоне pH (9.5 - 2.0) исследованы процессы коагуляции низкокцентрированных (10мг/л) водных дисперсий сульфатного лигнина (СЛ). Показано, что в щелочной области pH он представлен преимущественно частицами с размером менее 30 нм. С уменьшением значения pH возрастают размеры частиц СЛ в результате снижения электростатической составляющей энергии взаимодействия частиц. При pH 5 доминируют частицы СЛ с размерами от 50 до 100нм (57%, масс.), а при pH 4 – частицы с размерами от 150 до 200нм (74%, масс.). В изоэлектрической точке СЛ (pH 2) размер частиц составляет несколько микрометров: от 1000 до 1500нм – 38%, масс.; от 1500 до 2500нм - 15%, масс.; более 3500нм – 27%.

Полученные результаты могут быть использованы для дальнейшего развития представлений о механизмах коагуляции и гетерокоагуляции дисперсных систем, а также на практике для разработки систем доочистки лигнинсодержащих сточных вод при сульфатном способе получения целлюлозы.

АГРЕГАТИВНАЯ И СЕДИМЕНТАЦИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ АЛЮМИНИЯ

П.М. Мосур, А.В. Лоренцсон, Ю.М. Чернобережский

Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров
lorenss@pochta.ru

Микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ) является одним из наиболее перспективных производных целлюлозы - важнейшего растительного полимера. Широкое применение этого вида продукции в различных сферах экономики ставят её по объёму продаж в один ряд с другими многоотраслевыми видами продукции. Именно широким применением МКЦ в различных отраслях промышленности обусловлена актуальность исследования устойчивости её водных дисперсий.

Целью данной работы являлось исследование агрегативной и седиментационной устойчивости водных дисперсий МКЦ в растворах нитрата, хлорида и сульфата алюминия в широком интервале их концентраций ($1 \cdot 10^{-5}$ – $2 \cdot 10^{-3}$) моль/л и pH (2-11).

В качестве объекта исследований агрегативной и седиментационной устойчивости водных дисперсий МКЦ в растворах солей нами использована хлопковая МКЦ (фракция менее 15 мкм).

В отсутствие солей алюминия дисперсия МКЦ агрегативно устойчива во всём исследованном интервале pH, включая область изоэлектрического состояния, которая находится независимо от вида аниона при значении pH 3,2. При введении солей алюминия, при всех исследованных концентрациях солей, изоэлектрическая точка МКЦ смещается с pH 3,2 до pH 3,8, что свидетельствует о специфической адсорбции ионов алюминия в этой области pH. При этом наблюдается уменьшение агрегативной устойчивости дисперсий МКЦ. В результате исследования были отмечены различия в поведении МКЦ в присутствии разных солей алюминия. Эти различия объясняются влиянием аниона (SO_4^{2-} , Cl^- и NO_3^-) на гидролиз алюминия и состав образующихся полиядерных гидроксокомплексов.

Следует отметить, что эффект потери агрегативной устойчивости в наиболее широкой области pH (4 – 9) наблюдается в случае введения $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ при концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Этим может быть объяснено широкое применение на практике при производстве различных бумаг в качестве коагулянта именно сульфата алюминия, а не других его солей.

КОМПЛЕКСНОЕ ИЗУЧЕНИЕ КАЗАХСТАНСКОГО ВИДА РАСТЕНИЙ POLYGONUM ALPINUM

А.Е. Мусина, Р.А. Музыкакина

Казахский национальный университет имени аль-Фараби химический факультет, г. Алматы, Казахстан
himikbenz-hps09@rambler.ru

По литературным данным, *Polygonum Alpinum* отличает высокое содержание полифенольных соединений, в меньшем количестве – полисахаридов, сапонинов и алкалоидов. Эти характеристики обуславливают его использование в народной медицине в качестве кровоостанавливающего, противовоспалительного, противотуберкулезного, дубящего и противоопухолевого средства.

Ареал распространения и запасы данного вида дикорастущих горцев на территории РК велики, вследствие чего изучение казахстанского *Alpinum* актуально для его внедрения в фарминдустрию и в некоторые другие отрасли промышленности.

Ранее нами установлены основные показатели доброкачественности, качественный и компонентный состав основных групп БАВ, количественное их содержание и

макроэлементов К, Са, Mg, Fe, ГЖХ качественное и количественное содержание 20 аминокислот.

Для комплексного использования сырья отработаны технологические параметры выделения БАВ: оптимальный экстрагент (50% спирт), соотношение «сырье – растворитель» (1:7), время экстракции (5 часов), кратность -2 в прерывном режиме при температуре 75-80°C. При этом выход суммарного экстракта составляет 28,44 %.

Фитоанализом с использованием специфических реагентов и БХ для субстанции определены доминирующие группы БАВ: флавоноиды, феноло- и аминокислоты, фенолы, дубильные вещества гидролизуемого и конденсированного типов, алкалоиды, кумарины, тритерпеновые сапонины, углеводы и полисахариды.

Таким образом, отработанные технологические параметры выделения БАВ дают возможность для разработки технологической блок-схемы комплексной переработки растительного сырья, для выделения индивидуальных соединений и для получения фитопрепаратов, проявляющих различные виды биологической активности.

АДАПТОГЕННАЯ АКТИВНОСТЬ ФИТОПРЕПАРАТА «ВИТИН»

В.Д. Назарова, М.Ш. Кузенбаева

*Северо-Казахстанский государственный университет им.М.Козыбаева
tlugovitskaja@gmail.com*

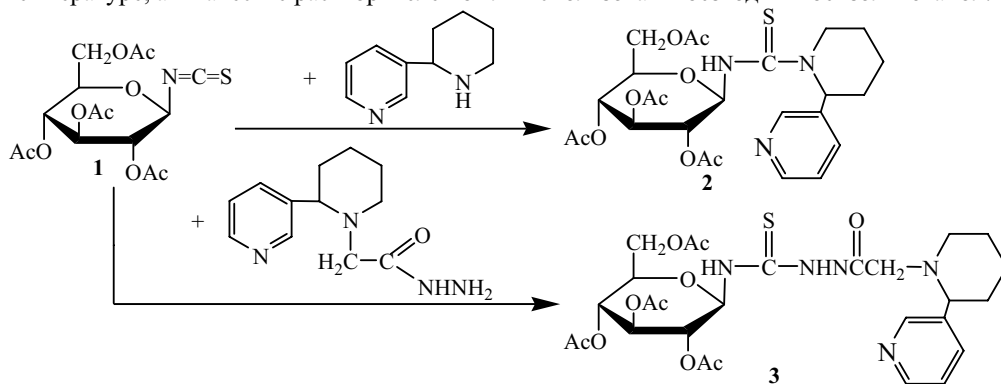
Устойчивость человека к неблагоприятным факторам окружающей среды является важнейшим биологическим свойством организма. В процессе эволюции сформировалось большое количество стереотипных физиологических механизмов, включающихся при воздействии различных раздражителей. При длительном воздействии неблагоприятных факторов окружающей среды на организм человека, происходит истощение защитных сил, что приводит к развитию различных заболеваний. Повышение устойчивости организма к экстремальным факторам могут обеспечить антиоксиданты природного и синтетического происхождения. Эффект адаптогенов реализуется благодаря содержащимся в них биологически активным веществам. Растения производят и хранят гормоны, ферменты, витамины, флавоноиды, кумарины, гликозиды, углеводы, эфирные масла, антрахиноны и другие вещества. Названные химические соединения вырабатываются в формах, полностью совпадающих по структуре и свойствам естественным биологически активным веществам и встраиваются в метаболические и структурные системы организма, не требуя энергетических затрат организма на их синтез. Одним из наиболее существенных неблагоприятных факторов является химический фактор. Промышленные токсиканты наносят существенный вред здоровью человека, особенно фенол. Диапазон его влияния на системы организма велик, особенно опасен он для детей. Фенол нарушает метаболизм в тканях и железах внутренней секреции человека. В СКГУ ведутся исследования по изучению биологической активности нового фитопрепарата «Витин», полученного из лекарственного растения *Linomyrsis villosa* (грудница мохнатая). Химический состав растения изучается впервые. Из надземной части *Linomyrsis villosa* получен комплекс БАВ (субстанция «Витин»), которую изучили на адаптогенную активность. Исследования проводили на белых мышах. Ксенобиотик использовали в дозе 10 ПДК, который приводил к включению ответных реакций адаптационного и дезадаптационного характера у животных. Препарат «Витин» на фоне хронической интоксикации фенолом оказал протекторное действие, уменьшив степень выраженности изменений системы крови, вегетосоматических показателей, а также адаптогенный эмбриозащитный эффект, проявившийся в уменьшении признаков задержки постэмбрионального развития.

УГЛЕВОДСОДЕРЖАЩИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ АЛКАЛОИДА АНАБАЗИН

О.А. Нуркенов, И.В. Кулаков, Ж.Б. Сатпаева, А.Е. Аринова

ТОО "ИОСУ РК"
nurkenov_oral@mail.ru

Известно, что многие лекарственные препараты проявляют высокую токсичность и оказывают ряд побочных действий, что препятствует широкому использованию их в медицинской практике. Введение углеводных остатков в структуру биологически активных соединений приводит к резкому снижению их токсичности, что позволяет рекомендовать метод гликозилирования физиологически активного соединения как один из возможных путей получения малотоксичных биологически активных веществ. Гликозилирование также приводит к увеличению водной растворимости препаратов. В связи с этим, нами, с целью получения углеводсодержащих производных природных соединений, была проведена реакция взаимодействия алкалоида анабазин и гидразида N-анабазинилуксусной кислоты с 1-дезоксидеокси-2,3,4,6-тетра-O-ацетил-β-D-глюкопиранозилизотиоцианатом (1). Показано, что гликозилизотиоцианат легко реагируют с нуклеофильными реагентами и с хорошими выходами (75 и 82% от теорет.) образуются N-замещенные ацетилгликозилтиомочевины (2,3). Реакцию проводили при комнатной температуре, а в качестве растворителей были использованы безводный бензол и этанол.



В ИК-спектрах синтезированных соединений (2,3) наблюдаются полосы поглощения при $1545-1575\text{ см}^{-1}$, относящиеся к валентным колебаниям тиоамидной группы ($\text{C}=\text{S}$), а также полосы поглощения в области $3320-3345\text{ см}^{-1}$, характерные для валентных колебаний NH . Ацетатные группы углеводного кольца проявляются при 1750 (C=O) и 1240 (O-C) . Пиранозное кольцо в соединениях (2,3) характеризуется полосой поглощения при $912-928\text{ см}^{-1}$. Деформационные колебания связи C1-N в области $887-892\text{ см}^{-1}$ обусловлены β-конфигурацией агликона.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РАЦИОНАЛЬНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МАКРОФИТОВ БАРЕНЦЕВА МОРЯ

Е.Д. Облучинская

Мурманский морской биологический институт КНЦ РАН, Мурманск, Россия
okaterine@yandex.ru

Разработаны и запатентованы оптимизированные технологии комплексной переработки фукусовых водорослей Баренцева моря с получением нескольких биологически активных веществ (БАВ).

При этом разработана общая схема комплексной переработки фукусовых водорослей, являющаяся основой рационального использования водорослей Баренцева моря с

получением в едином технологическом цикле как индивидуальных веществ, так и комплексных препаратов.

Способ предлагает использовать в качестве сырья для получения БАВ нетрадиционные виды сырья - фукусковые водоросли Баренцева моря (*Fucus vesiculosus*, *Fucus serratus*, *Fucus distichus* и *Ascophyllum nodosum*). В качестве конечных продуктов получают: липидно-пигментный комплекс в виде густого экстракта, маннит, полисахаридный комплекс в виде сухого экстракта и альгинат натрия.

Фукусковые водоросли являются природными источниками биологически активных веществ (БАВ). Они содержат маннит, соли (натриевые, кальциевые, калиевые и т.п.) альгиновой кислоты, фукоидан, ламинаран, липиды, пигменты, стерины и другие. Качественные и количественные характеристики этих БАВ водорослей изменяются в зависимости от многих факторов, таких как вид водорослей (видоспецифичность), стадии развития растений, условия их произрастания и т.д. Поэтому при получения БАВ необходимо учитывать вышеперечисленные факторы.

В результате многолетних исследований разработаны и запатентованы способы (*Патент РФ № 2337571*) комплексной переработки четырех видов фукусковых водорослей Баренцева моря с получением БАВ со стандартными характеристиками, применимыми в медицине, химико-фармацевтической промышленности и в пищевой промышленности.

При оптимизации технологий переработки фукоидов удалось увеличить выход целевых продуктов на 5-17% в зависимости от вида водорослей при одновременном увеличении степени их чистоты.

УЛЬТРАЗВУКОВАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ГЕТЕРОГЛИКАНОВ ЛЬНА КУЛЬТУРНОГО

Е.В. Ожимкова¹, А.И. Сидоров¹, Е.И. Мартирасова², И.В. Ущуповский³

1 - Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия

2 - Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия

3 - ГНУ ВНИИПТИ механизации льноводства РАСХН, Тверь, Россия

eozhinkova@mail.ru

В настоящее время в России широко развито выращивание льна, особенно в Новгородской, Костромской, Тверской и Вологодской областях. Лен культурный имеет большое хозяйственное и лекарственное значение: из надземной части растения вырабатывают батист, холст, технические ткани и бумагу, льняное масло считается ценным питательным продуктом, а также используется для производства олифы, лаков, красок.

В фитохимическом отношении семена льна содержат богатый арсенал биологически активных веществ, имеющих широкий спектр фармакологического действия. При этом наружная оболочка семян содержит около 10% слизи, следовательно, семена льна являются перспективным источником гетерополисахаридов. Гетерогликанов льна состоят из двух полисахаридных фракций: кислой (производные галактуроновой кислоты) и нейтральной (галактоглоканы и арабиноксиланы).

Следует отметить, что гликанов льна являются перспективными пребиотиками, а также могут использоваться в качестве водоудерживающих, связующих агентов и текстурантов при производстве, например, хлебобулочных изделий.

Одним из перспективных методов выделения различных ценных компонентов, в том числе и гликанов, из растительного сырья является использование ультразвукового воздействия. В представленной работе проведена ультразвуковая (30кГц) экстракция гетерогликанов из семян льна. Оценку качества выделенных полисахаридов осуществляли методами ИК-Фурье спектроскопии динамического светорассеяния и ВЭЖХ. Предложенная методика (Патент РФ 2358983) значительно сокращает время выделения полисахаридов (с 24 часов до нескольких минут) и обеспечивает более высокий выход гетерогликанов при экстракции.

КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА *ARTEMISIA LERCHIANA*: РОЛЬ ПОЧВЕННО-КЛИМАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ В ЕГО БИОСИНТЕЗЕ

Ю.В. Орлова¹, Д.В. Курилов², Е.Б. Кириченко³

1 - УРАН Институт физиологии растений им. К.А. Тимирязева РАН, Москва, Россия

2 - УРАН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

3 - УРАН Главный ботанический сад им. Н.В. Цицина РАН, Москва, Россия

orl-jul@mail.ru

Свойства полыни Лерха синтезировать эфирное масло (ЭМ) изучены крайне мало. Для изучения компонентного состава эфирного масла *Artemisia lerchiana* Web., а также сезонной динамики его образования в пределах подзоны сухих степей были выбраны ценопопуляции, различающиеся по почвенно-климатическим условиям. Ценопопуляция I (ЦП-1) произрастала в лерхополынно-типчаковой степи на каштановых почвах вблизи г. Волгограда, а ценопопуляция II (ЦП-2) – в лерхополынно-типчаково-ковыльной степи на меловой возвышенности по правому берегу р. Иловля Волгоградской области. Надземную биомассу растений собирали в течение вегетации 2006 г в основные фазы морфогенеза. Образцы опытного материала сушили, измельчали и использовали для получения ЭМ методом гидродистилляции.

Значительная часть периода вегетации полыни протекает в условиях засухи, засоления, высоких температур и избытка инсоляции. При этом полученные нами данные показали, что *A. lerchiana* способна синтезировать ЭМ в ходе вегетации в значительных количествах. Содержание ЭМ в растениях в разные фазы вегетации варьировало в пределах 0.3 ÷ 1.3 % от сухой биомассы. Выявлены два пика образования ЭМ: в июне и в августе. Первый пик совпал с периодом активного роста и началом бутонизации. В этом месяце содержание ЭМ было выше у растений ЦП-1, чем у растений ЦП-2 (1.32 и 0.95 % соответственно). В июле у растений обеих ценопопуляций наблюдалось снижение содержания ЭМ в надземных органах. При этом количество ЭМ у растений ЦП-1 было выше (0.83 %), чем у растений ЦП-2 (0.5 %). В августе, в условиях максимальной напряженности стрессовых факторов, содержание ЭМ в надземных органах полыни обеих ценопопуляций вновь увеличилось. Второй пик образования ЭМ, совпал со снижением биомассы растений. Описанная выше динамика содержания ЭМ в надземных органах полыни имела сходный характер для растений обеих ценопопуляций несмотря на то, что эдафические и погодные условия сильно различались.

В составе ЭМ методом газовой хромато-масс-спектрометрии детектировано и идентифицировано более 60-ти компонентов. Показно, что *A. lerchiana* относится к числу камфорных полыней. Мажорными компонентами у растений обеих ценопопуляций являлись камфора, 1,8-цинеол, борнеол, борнилацетат и камфен. В целом эдафические и погодные факторы мало влияли на суммарное содержание мажорных компонентов ЭМ, однако оказывали сильное влияние на количественное содержание отдельных соединений. Например, содержание 1,8-цинеола в ЭМ, полученном из растений, произраставших на меловых почвах (ЦП-2), составило 41%, а на светло-каштановых (ЦП-1) – 24.5%; содержание камфоры – 26.3% и 45.5% соответственно.

Полученный нами экспериментальный материал позволяет сделать вывод о том, что *A. lerchiana* - перспективный продуцент эфирного масла и потенциальный ресурсный вид на территории Волгоградского региона.

ДЕЙСТВИЕ ПЕКТИНОВ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ СОКОВ, НА ВОСПАЛИТЕЛЬНУЮ РЕАКЦИЮ

Н.М. Падерин

Учреждение РАН Институт физиологии Коми НЦ УрО РАН, г.Сыктывкар, Россия
paderin_nm@mail.ru

Воспаление – первый неспецифический этап защиты организма, который сводится к миграции лейкоцитов в очаг проникновения инфекта. Известно, что развитие местной воспалительной реакции на начальном этапе связано с секрецией тканевыми макрофагами одного из провоспалительных цитокинов фактора некроза опухоли- α (ФНО- α). Показано, что пектины обладают противовоспалительным эффектом, например: потамогетонан, пектин рдеста плавающего, и апиуман, пектин сельдерея. Однако эти пектины обладают рядом недостатков: выделены из растений, не входящих в рацион питания человека, или выделены в условиях, которые не соответствуют гастральным.

Цель работы – определение действия пектинов, выделенных из соков, на воспалительную реакцию.

Воспаление вызывали внутрибрюшинным введением мышам 0,002% раствора зимозана. Пектины томатного (LES), персикового (PVS), тыквенно-морковного (DSCPS) и яблочного соков (MDS) вводили мышам перорально за сутки до индукции воспаления. Контрольные мыши получали физиологический раствор. Забой мышей осуществляли через 4 часа после индукции воспаления. В смыве перитонеальной полости определяли количество лейкоцитов и концентрацию ФНО- α .

Количество лейкоцитов в перитонеальной полости, после введения зимозана, возрастает до 8 тыс. кл/мкл, а содержание ФНО- α до увеличивается 15 нг/мл. Выявлено, что у мышей, получивших LES и PVS, количество лейкоцитов в перитонеальном смыве значимо меньше чем в контроле на 39% и 45%, соответственно. Показано, что у мышей, получивших пектин LES, значимо ниже концентрация ФНО- α на 90%, чем у мышей, получивших физиологический раствор. Пектины DSCPS и MDS не влияют на количество клеток и концентрацию ФНО- α в смыве перитонеальной полости.

Таким образом, снижают воспалительную реакцию пектины томатного и персикового соков, а пектины тыквенно-морковного и яблочного соков не влияют на воспалительную реакцию у мышей.

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ВЫДЕЛЕНИЯ И КОМПЛЕКСНОЕ ИЗУЧЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ЛЕКАРСТВЕННОГО РАСТЕНИЯ *SOPHORA FLAVESCENS SOLAND*

Н.А. Панкрушина¹, Д.В. Санданов², Е.И. Черняк³

¹ - Новосибирский институт органической химии СО РАН; НОЦ 008 при Новосибирском государственном университете, Новосибирск, Россия

² - Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, Улан-Удэ, Россия

³ - Новосибирский институт органической химии СО РАН, Новосибирск, Россия
pankrush@nioch.nsc.ru

Растения рода *Sophora* семейства *Fabaceae* широко распространены на территории Восточной Сибири, Китая и Тибета и издавна используются в качестве лекарственных растений в народной и традиционной медицине. Лекарственное действие софоры желтоватой (*Sophora flavescens* Soland.) обусловлено содержащимися в ней биологически активными веществами (БАВ) – флавоноидами и хинолизидиновыми алкалоидами. Нами проведена оценка качественного и количественного состава БАВ в исходном сырье, механохимически обработанных образцах и экстрактах. Строение соединений установлено на основании спектральных данных (ЯМР ¹H, ¹³C, УФ, ХМС, ВЭЖХ, ВЭЖХ-МС, РСА). Софора желтоватая охарактеризована по содержанию алкалоидов во

всех частях растения — корнях, надземной части, семенах, околоплодниках. Максимально алкалоиды накапливаются в корнях и семенах софоры желтоватой, значительное количество содержится в околоплодниках. В сумме алкалоидов обнаружены основные алкалоиды — матрин, N-оксид матрина и минорные алкалоиды — софокарпин, софорамин и софоранол. Для матрина, хемотоксономического маркера этого растения, его содержание в суммах алкалоидов, выделенных из корней, составляет от 51 до 67%. Показано, что механохимическая обработка сырья совместно с твердым адсорбентом приводит к существенному увеличению выхода суммы алкалоидов. Такая обработка корней софоры желтоватой с добавками, способными взаимодействовать с целевыми компонентами с образованием водорастворимых форм, эффективно повышает выход растворимых фракций. Полученные механокомпози́ты представляют практический интерес как источники суммы алкалоидов. Изучен качественный и количественный состав флавоноидов корней софоры желтоватой. Содержание сумм флавоноидов в корнях и корневищах растений, собранных в различных местообитаниях составляет от 0,52 до 0,99%. Обнаружены флавоноиды куаринон, куаридин, кушенол А, леахианон А, софорафлавонон G и изоксантокумол. Основываясь на различиях в химическом поведении алкалоидов и флавоноидов, нами предложена новая схема выделения этих ценных биологически активных соединений. Преимуществом механохимического способа выделения БАВ является увеличение выхода целевых продуктов, простота и экологическая безопасность.

КАТАЛИЗ ОКИСЛЕНИЯ ДИОКСАНЛИГНИНА ЕЛИ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

Т.В. Поварницына, Н.Р. Попова, К.Г. Боголицын

*Архангельский государственный технический университет, Архангельск, Россия
tpovarnitsyna@yandex.ru*

Катализ ионами и комплексными соединениями металлов переменной валентности является одним из способов интенсификации процессов переработки растительной биомассы и лигносодержащих материалов. Одним из перспективных направлений в этой области является применение полиоксометаллатов в качестве катализаторов, каталитическое действие которых применительно к окислению лигнинных веществ было обнаружено в процессе поиска и создания новых бесхлорных отбеливающих технологий [1]. Целью данной работы является установление основных закономерностей процесса каталитического окисления лигнинных веществ растворенным кислородом в кислой среде с использованием в качестве катализаторов полиоксометаллатов. В связи с этим исследовано влияние продолжительности окисления, концентрации катализатора, pH раствора и температуры на процесс каталитического окисления диоксанлигнина ели с использованием марганецсодержащего ванадомолибдофосфата натрия в качестве катализатора. Процесс контролировали по изменению функционального состава выделенных продуктов окисления, который определяли по стандартным методикам [2]. На основании проведенных исследований определены основные закономерности и оптимальные условия протекания процесса каталитического окисления лигнинных веществ; установлена каталитическая активность катализатора в процессах окисления; показано, что при исследовании процесса каталитического окисления лигнина можно использовать те же подходы, что и при изучении процесса окисления модельных соединений, что говорит о тождественности основных закономерностей и факторов, влияющих на процессы окисления этих веществ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Архангельской области. Проект № 08-03-98803 p_север_a

1. Боголицын К.Г., Лунин В.В., Косяков Д.С. и др. Физическая химия лигнина / под.ред. К.Г. Боголицына и В.В. Лунина. – Архангельск: Арханг.гос.техн. ун-т, 2009 . 489 с.
2. Закис, Г.Ф. Методы определения функциональных групп лигнина [текст]/Г.Ф. Закис, Л.Н. Можейко, Г.М. Тельшева.- Рига: Зинатне.-1975.-176 с.

ФАРМАКОГНОСТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ CHAMANERION ANGUSTIFOLIUM ФЛОРЫ КРАСНОЯРСКОГО КРАЯ

И.В. Полежаева¹, А.С. Ангаскиева²

1 - Сибирский государственный технологический университет, Красноярск, Россия

2 - Красноярский государственный медицинский университет, Красноярск, Россия
polezhaeva80@mail.ru

Кипрей узколистный - *Chamanerion angustifolium*, сем. *Onagraceae* находит широкое применение в народной медицине, является прекрасным медоносом и издавна используется как заменитель чая. В условиях сибирской климатической зоны накапливает за период вегетации значительную биомассу и представляет интерес как кормовое растение.

В результате исследования химического состава надземной части кипрея узколистного установлено содержание дубильных, белковых веществ, полисахаридов, флавоноидов, кумаринов, витаминов.

Методом масс-спектрологии определено содержание 26 макро- и микроэлементов. Содержание токсичных элементов не превышает установленных СанПин 2.32.560-96 ПДК для пищевых продуктов.

С помощью газовой и жидкостной хроматографии идентифицированы индивидуальные соединения, принадлежащие к основной группе флавоноидов: гиперозид, изокверцитрин, кверцитрин, астрагалин, кверцетин и кемпферол.

Для выделения экстрактивных веществ в качестве экстрагента использовали воду и этанол разной концентрации. Наибольший выход экстрактивных веществ получен при использовании 40% этанола (до 47,5%).

Экстракт кипрея узколистного на 40%-ном этаноле является малотоксичным, установлена его иммунотропная и антигипоксическая активность.

Полученные результаты указывают на перспективность дальнейшего изучения кипрея узколистного в качестве объекта для разработки фитопрепарата с широким спектром показаний к применению.

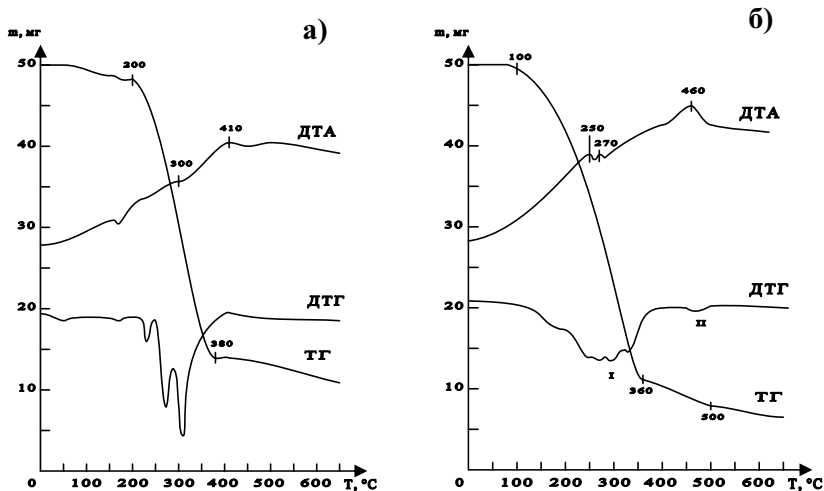
ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ КОМПОЗИЦИИ ПОЛИЭФИРНОЙ СМОЛЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ КАНИФОЛЬЮ, И БРОМИДА ТЕТРАЭТИЛАММОНИЯ

Н.И. Полежаева, И.В. Полежаева

Сибирский государственный технологический университет, Красноярск, Россия
piv-80@mail.ru

С целью разработки различных композиционных материалов для низкотемпературных припойных паст в качестве органического связующего была синтезирована полиэфирная смола, модифицированная канифолью, а флюсом выбран бромид тетраэтиламмония (БТЭА) – соль четвертичного аммониевого основания.

Параметры термоокислительной деструкции флюса и полученной композиции были определены методом динамической термогравиметрии. Исследование проводили на дериватографе фирмы MOM Q-1000 (Венгрия) в режиме программированного нагрева образца. Образец массой 0,05 г нагревали в платиновом тигле на воздухе, скорость нагрева 10 град·мин⁻¹. Термограммы БТЭА (рис.1, а) и композиции полиэфирной смолы, модифицированной канифолью, и БТЭА (рис.1, б) показали, что плавление БТЭА происходит при 250-300°С, а композиция термически устойчива до 450°С.



Исследование кинетики термического разложения манометрическим методом в статических условиях показало, что разложение композиции описывается уравнением реакции первого порядка. Константа скорости термораспада для композиции составила $1,9 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ при 250°С, при 300°С – $4,4 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, что свидетельствует о её термической устойчивости. Эффективная энергия активации для композиции на основе полиэфирной смолы и БТЭА составила в интервале температур 250-300°С – $41,8 \pm 0,8 \text{ кДж/моль}$.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ ЭКСТРАКЦИИ И ПЕРЕРАБОТКИ ТРИТЕРПЕНОИДОВ БЕРЕЗОВОЙ КОРЫ

С.А. Попов

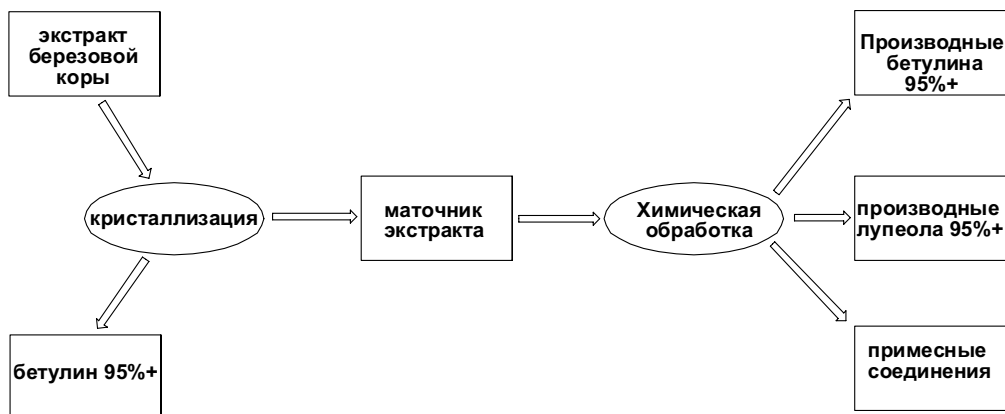
Новосибирский Институт Органической Химии СОРАН, Новосибирск, Россия
 spopov@nioch.nsc.ru

Получение химически чистых тритерпеноидов из экстрактов березовой коры является важным для синтетических целей, в частности для получения фармпрепаратов.

Бетулин, содержащий минимальное количество примесей, может быть получен с относительно низким выходом при экстракции бересты неполярными растворителями. С увеличением полярности экстрагента увеличивается выход экстрактивных веществ, однако, из-за примеси кислот и полиэфиров осложняют очистку бетулина. Известная из литературы схема с предварительным щелочным гидролизом коры позволяет повысить выход экстрактивных веществ, однако образующиеся при гидролизе примеси существенно затрудняют очистку тритерпеноидов.

Относительное содержание остаточного экстрагента в сырье после экстракции может достигать значения 2-2,5. Предложены рациональные схемы экстракции березовой коры; минимальный расход органических растворителей обеспечивается процессом регенерации (гидродистилляция после экстракции и концентрирования экстрактов).

Выделение и очистка лупеола является сложной из-за его низкого содержания в экстрактах на фоне высокой концентрации примесных соединений.



Предложен ряд технологических схем с химической модификацией экстрактов, позволяющих получать бетулин с высоким выходом и чистотой и эффективно выделять производные лупеола и бетулина из маточных растворов от кристаллизации экстрактов.

МЕМБРАНОТРОПНОЕ ДЕЙСТВИЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ

В.И. Прошева¹, А.И. Вислобоков²

¹ - Институт физиологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия

² - Санкт-Петербургский Государственный Медицинский Университет имени академика И.П.Павлова, г.

Санкт-Петербург, Россия

val-prosheva@yandex.ru

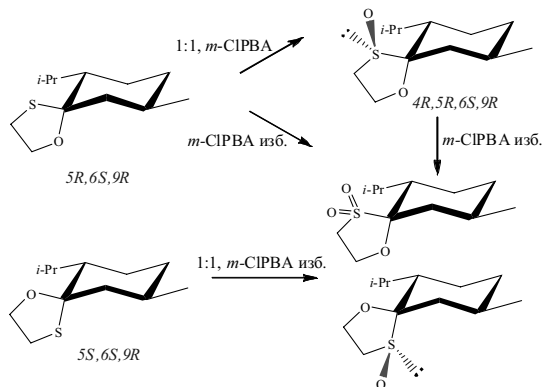
Изучали мембранотропное действие растительных полисахаридов: пектина (танацетана) из пижмы обыкновенной *Tanacetum vulgare* L., пектина (силенана) и арабиногалактана из каллусной культуры смолевки обыкновенной *Oberna behen* (L.)I. (*Silene vulgaris* (M.)G.), пектина (лемнана) и арабиногалактана из каллусной культуры ряски малой *Lemna minor* L. Использовали метод фиксации потенциала на изолированных нейронах моллюска *Lymnaea stagnalis*. Установлено, что изученные растительные полисахариды в концентрациях 0.1-100 мкг/мл неизбирательно сходным образом активируют входящий натриевый и кальциевый и выходящий калиевый ионные токи (слабо дозозависимо и обратимо увеличивают их амплитуду на 5-10 %), а также снижают неспецифические токи утечки мембраны, оказывая мембраностабилизирующее действие. Кинетика развития ионных токов под влиянием полисахаридов не изменялась.

СИНТЕЗ И ОКИСЛЕНИЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ МОНОТЕРПЕНОИДОВ

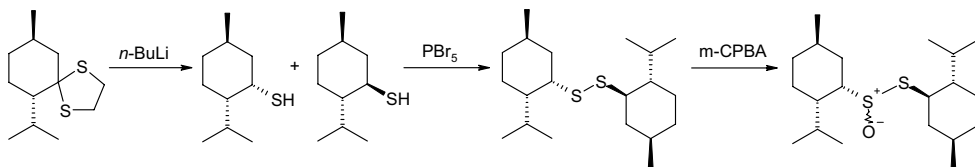
С.А. Рубцова, А.В. Тимшина, Д.В. Судариков, Е.С. Измestьев, М.Ф. Демакова, А.В. Кучин
Учреждение Российской академии наук Институт химии Коми НЦ УрО РАН
rubtsova-sa@chemi.komisc.ru

Актуальность в исследовании химии терпенов обусловлена их практической значимостью как доступного и возобновляемого сырья для получения лекарственных препаратов, душистых веществ, технических материалов. Несомненный интерес представляют серосодержащие терпеноиды как потенциальные физиологически активные соединения.

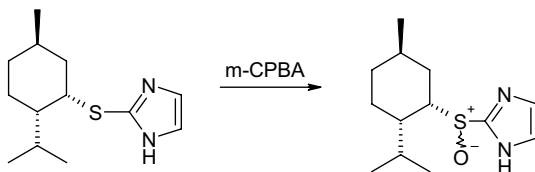
Нами синтезированы дитиоланы ментона, вербена, камфоры и оксотиолан ментона. Проведено асимметрическое окисление тиоланов и получены их суфинил- и суфонилпроизводные.



Терпеновые дитиоланы использованы в синтезе тиолсульфинатов:



Осуществлены синтез и окисление имидазолсодержащих терпеновых сульфидов:



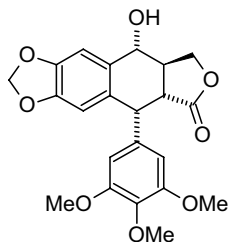
СИНТЕЗ ХИРАЛЬНЫХ ХРОМЕНОВ НА ОСНОВЕ ЛЕВОГЛЮКОЗЕНОНА

А.В. Самет, Д.Н. Лутов, В.В. Семёнов

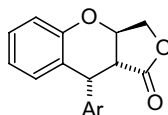
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва

sametav@server.ioc.ac.ru

Хиральный хромановый фрагмент входит в состав ряда биологически активных природных соединений, в частности – кислородных аналогов природного противоопухолевого соединения подофиллотоксина:

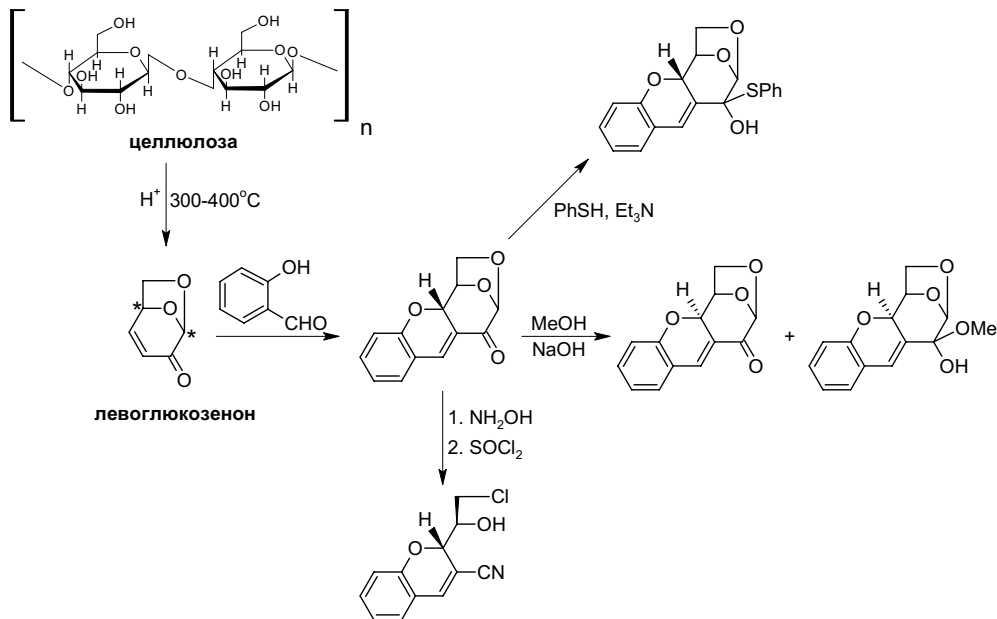


подофиллотоксин



О-аналоги подофиллотоксина

Левоглюкозенон (α,β -непредельный кетон, получаемый пиролизом целлюлозы) использован в качестве хиральной матрицы для синтеза оптически активных производных с хромановым ядром:

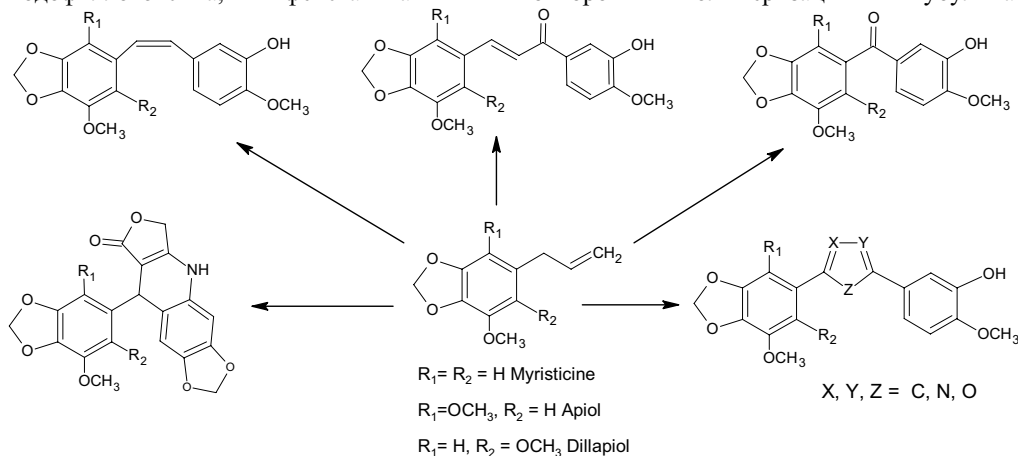


РАСТИТЕЛЬНЫЕ АЛЛИЛПОЛИАЛКОКСИБЕНЗОЛЫ В СИНТЕЗЕ АНАЛОГОВ ПРИРОДНЫХ ПРОТИВООПУХЛЕВЫХ ВЕЩЕСТВ

В.В. Семенов
ИОХ им. Н.Д.Зелинского РАН
vs@zelinsky.ru

Полиалкоксибензолы входят в состав многих природных и синтетических цитостатиков (подофиллотоксина, колхицина, комбретастинов, фенстатина и др.), обладающих противоопухолевой активностью. Однако источником большинства из этих веществ являются растения, не произрастающие в России. Перспективным сырьем для их синтеза могут служить СО₂-экстракты отечественных сортов семян укропа и петрушки, содержащие в больших количествах разнообразные аллилполиалкоксибензолы. На пилотных установках из семян петрушки и укропа выделены миристицин, апиол, диллапиол, аллилтетраметоксисбензол (5-40 кг), из которых с помощью реакций изомеризации, озонирования, окисления, 1,3-диполярного циклоприсоединения, получены ключевые блоки для целевого синтеза: альдегиды, кислоты, нитросоединения с выходами 70-90%.

Синтезированы аналоги природных противоопухолевых препаратов: комбретастина подофиллотоксина, фенстатина -ингибиторов полимеризации тубулина



Исследована антипролиферативная активность полученных структур «*in vivo*» на эмбрионах морского ежа, «*in vitro*» на клетках опухолей человека (MT4, U937, СЕМ13, А549, а также «*in vitro*» на ингибирование полимеризации очищенного тубулина. Найдены структуры, нарушающие деление клеток в более низких концентрациях, чем импортные природные препараты, находящиеся на 3 фазе клинических испытаний.

ИНГИБИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ПЕКТИН-БЕЛКОВЫХ КОМПЛЕКСОВ НА АКТИВНОСТЬ КСАНТИНОКСИДАЗЫ

В.В. Смирнов
Учреждение Российской академии наук Институт физиологии Коми научного центра Уральского
отделения РАН, г.Сыктывкар, Россия
smirnov@physiol.komisc.ru

Пектиновые вещества, выделенные из растений, снижают повреждение стенки пищеварительного тракта при воспалении. Защитное действие пектинов может быть связано с их антирадикальными свойствами. Главным источником кислородных

радикалов в кишечнике являются оксидазы. Однако не известно, какими антиоксидантными свойствами обладают пектиновые вещества, образующиеся в просвете пищеварительного тракта. В связи с этим целью исследования заключалась в определении влияния пектин-белковых комплексов (ПБК), полученных в гастральных условиях, на ферментативную продукцию супероксидного радикала *in vitro*.

В работе использовались ПБК, полученные в кислой среде (рН 1,9), несодержащей (пектины капусты, моркови, лука и перца болгарского) и содержащей пепсин (пектины лука). Активность ксантинооксидазы молока оценивали по скорости образования мочевой кислоты в растворе (290 нм), а продукцию супероксидного радикала - по восстановлению цитохрома *c* (580 нм).

Установлено, что ПБК капусты и лука (1 мг/мл) снижают образование мочевой кислоты на 24 и 51% соответственно. Пектины из моркови и перца болгарского изменяют активность фермента в незначительной степени. Выявлено, что ингибирование восстановления цитохрома *c* пектинами не превышает ингибирование активности ксантинооксидазы. Это говорит о том, что пектины овощей не связывают супероксидный радикал. Кроме того, показано, что обработка лукового пектина пепсином в концентрации 0,25 г/л приводит к снижению ингибирующего действия. Выявлено, что ингибирующая способность пектинов капусты и лука связана с высоким содержанием в их составе остатков галактозы. Возможно, снижение активности ксантинооксидазы под влиянием ПБК обусловлено фенольными соединениями, которые, как известно, связаны с пектиновой макромолекулой через остатки арабинозы и/или галактозы.

Таким образом, антиоксидантное действие пектиновых веществ, экстрагирующихся из растений в желудочной среде, обусловлено скорее ингибированием оксидаз, чем избирательным связыванием активных форм кислорода.

ВЫДЕЛЕНИЕ N-МЕТИЛЦИТИЗИНА ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ЦИТИЗИНА

Г.Б. Сотимов, Р.А. Ботиров, Ш.Б. Рахимов, В.И. Виноградова, Ш.Ш. Сагдуллаев
Институт химии растительных веществ им. академика С.Ю. Юнусова АН РУз, г. Ташкент
dr.sotimov@mail.ru

Флора Средней Азии богата дикорастущими лекарственными растениями. К их числу относится и *Thermopsis alterniflora* Rgl. et. Schmalh.– (термописис очередноцветковый), сем. *Fabaceae* (бобовые) – источник растительного сырья для промышленного производства субстанции цитизин. Как показали результаты исследований, проведенные в Институте химии растительных веществ АН РУз, надземная часть данного растения кроме алкалоидов содержит также сумму флавоноидов.

Многолетнее исследование суммы алкалоидов растения *Thermopsis alterniflora* показали, что цитизин и N-метилцитизин содержится в равном количестве.

На базе Опытного производства ИХРВ АН РУз налажено серийное производство субстанции цитизин, где ежегодно перерабатывается десятки тонн *Thermopsis alterniflora*. Ранее мы сообщали, что в маточном растворе после выделения нитрата цитизина остаются алкалоиды: пахикарпин, N-метилцитизин, альтерамин, термописин, аргентамин, диметамин, аргентин и др. Нами установлено, что маточный раствор в значительном количестве содержит алкалоид N-метилцитизин (60%).

Целью нашего исследования являлась разработка промышленной технологии получения N-метилцитизина из отходов производства цитизина.

В результате исследований наработано достаточное количество образцов субстанции N-метилцитизина для обеспечения фармакологических и токсикологических испытаний.

ОТДЕЛЕНИЕ И АНАЛИЗ БЕЛКОВОЙ ФРАКЦИИ ВОДНЫХ ИЗВЛЕЧЕНИЙ ЧАГИ

Е.В. Сысоева, В.Р. Хабибрахманова, В.С. Гамаюрова, М.А. Сысоева, М.Ю. Макеева,
А.А. Ахмадуллина

*Казанский Государственный Технологический Университет, Казань, Россия
inonotuss@mail.ru*

Галеновые препараты на основе природного сырья часто представлены в виде коллоидных систем. Исследование подобных объектов, выделение из них отдельных фракций крайне затруднено. В частности, изучение водных извлечений чаги, обладающих широким спектром биологической активности и использующихся при лечении свободнорадикальных патологий, осложняется присутствием в них большого количества хромогенов-меланинов. Как было показано ранее, белковая фракция водных извлечений чаги содержит лектины, обладающие выраженной иммуномодулирующей активностью. Выделение лектинов производилось с помощью хлорида натрия, что отличается трудоемкостью и получением белков с молекулярной массой менее 3000Да. Получение и исследование биологической активности более широкой фракции белков чаги является непростой, но актуальной на сегодняшний день задачей.

Разработана комплексная методика по отделению фракции белка из сложноорганизованной полидисперсной коллоидной системы. Она заключается в отделении дисперсной фазы путем осаждения трихлоруксусной кислотой и хлоридом кальция. Наиболее перспективным оказалось применение обработки водных извлечений чаги трихлоруксусной кислотой. Полученные фракции, содержащие максимальное количество белков, разделяют с применением горизонтального электрофореза на пластинах Sorbfil. Используются две буферные системы – борно-боратный буфер с рН 8,6 и буфер на основе муравьиной кислоты с рН 2,4. Подобраны режимы проведения электрофореза, которые позволяют отделить и проанализировать количественное содержание белков.

ВЛИЯНИЕ ЭНДОМИКОРИЗЫ RHIZOPONTICUM CARTHAMOIDES НА БИОСИНТЕЗ ЭКДИСТЕРОИДОВ В НАДЗЕМНЫХ ОРГАНАХ РАСТЕНИЯ

Н.П. Тимофеев

*КХ БИО (Научно-производственное предприятие)
timfbio@atnet.ru*

Введение. Проблема познания управляющих факторов, регулирующих продуктивность и биосинтез фитоэкдистероидов (ФЭС), весьма актуальна, но она не решена ни в теоретическом, ни практическом плане. Несмотря на первичную способность к биосинтезу ФЭС у всех представителей мировой флоры, источниками могут служить только отдельные экдистероид синтезирующие (ЭС) растения (Тимофеев, 2007). У исторически давно возделываемых в культуре видов биосинтез ФЭС блокируется на уровне генной экспрессии, причины которых остаются неизвестными.

Цели и задачи. Нами выдвинута гипотеза, что жизнедеятельность ЭС-растений сопряжена с формированием симбиотической микоризы, участвующей как в росте и развитии, так и в биосинтезе ФЭС. Для симбиоза характерна тесная метаболическая интеграция с растением-хозяином, включающей образование общих путей биосинтеза и катаболизма различных веществ (Тихонович и Проворов, 2003). Отсюда предполагается, что через механизмы, лежащие в основе эколого-биохимических взаимодействий везикулярно-арбускулярной микоризы и ЭС-растений, можно управлять продуктивностью, биосинтезом и накоплением ФЭС – контролируя биологическими, технологическими или агрохимическими методами эффективность симбиоза.

Результаты. Блокирование эндомикоризы. По результатам длительных исследований (1989-2009) нами впервые установлено, что жизнедеятельность ЭС-растений (*R. carthamoides*, *R. scariosum*, *S. coronata*) в онтогенезе тесно связана с симбиотическими взаимоотношениями с гломусовыми грибами *Glomus* (*Glomeraceae*: *Glomeromycota*). Эндомикориза на корнях при отсутствии антропогенных воздействий присутствует всегда. Массовая доля микоризы меняется в течение годового цикла по отношению к массе растения в 7 раз (с 8 до 57 %), а общая длина симбиотических поглощающих структур – более чем в 100 раз (с 4-6 до 880 п.м.).

Экспериментально доказана сильная отрицательная реакция симбиотической микоризы на присутствие легкодоступных форм элементов питания в почве. Изменяется топология микотрофных корней (с горизонтального на вертикальный), блокируется их ветвление (1-2 порядка вместо 3-4). При поверхностном методе внесения органики микориза обнаружена с глубины 7-10 (15) см, а при заделке в почву – только с 20-25 см. Длина сезонных корней по оси при заправке почвы органикой 2-5 см, поверхностном внесении – 3-7 см, в контроле – 15-25 см. Развитость мицелия гломусовых грибов в межклеточном пространстве отрицательно коррелирует с присутствием легкодоступных элементов. Самые сильные негативные последствия имело внесение свежего навоза – эндомикориза в межклеточниках корковой паренхимы и апопласте полностью отсутствовала. Инфицированность при поверхностном внесении органики ниже контроля на порядок, а численность гиф в инокулированных корнях – в 2-3 раза. Везикулы встречались только в новообразованных корнях, плотность их на гифах уступала контролю в 8-12 раз. По величине они мелкие, размером 2-5 x 3-7 мкм (в контроле 7-10 x 15-20 мкм).

Торможение роста и развития. Внесение органики привело к усиленному поглощению водорастворимых форм элементов питания из почвы и повышению зольности фитомассы до 40 %. Однако развитие растений при этом было подавлено, что отразилось в торможении роста побегов. 3 вида органических удобрений (навоз, компост, активный ил) вызывали схожее торможение роста вегетативных побегов на 15-20 % (70.4-81.5 см против 82.8-101.3 см). В июле, после вступления в фазу плодоношения, взрослые розеточные листья вегетативных побегов в контроле желтеют и отмирают. С удобрениями же наблюдается линейный рост и во 2-й половине вегетации; листья остаются темно-зелеными до поздней осени из-за избытка минерального азота.

Биосинтез ФЭС. На 2-й год после удобрения средними дозами навоза (150 т/га), у растений 3-го года жизни (*v*) в середине июня сумма ФЭС составила 0.052 %, что в 4.3 раза ниже контроля. У растений среднегенеративного возраста разница была так же велика – в 4.2 раза (0.120 против 0.507 %). Лишь через 3 года ингибирование синтеза и накопления ФЭС значительно снималось – во время отрастания разница сокращалась до 1.3 раз (0.289 против 0.368 %) Дозы компоста вносились в больших дозах – 500 т/га, поэтому у растений 10-11-го года жизни (*g2*) в начале цветения концентрация ФЭС в листовых органах была ниже уже на порядок – в 9.4 раза (0.039 против 0.366 %).

В более поздние сроки, во время осенней вегетации 25 сентября, ФЭС в опытном варианте полностью отсутствовали (в контроле 0.18 %). Поверхностное внесение активного ила в небольших дозах (80 т/га) до начала вегетации во время бутонизации выразилось в снижении накопления ФЭС в 1.2 раза – 0.19 против 0.24. Высокие дозы органики (500 т/га АИ) сильнее подавляли биосинтез ФЭС: в 2.3 раза во время фазы отрастания (0.209 и 0.483 %), в 3.6 раза в начале цветения (0.132 против 0.472 %).

Выводы. Таким образом, блокирование развития симбиотических структур на подземных органах ЭС-растений приводит к торможению роста и развития, снижению продуктивности растения-хозяина, а также подавлению биосинтеза фитоэксдистероидов, накапливающихся в лекарственном растительном сырье. Наиболее сильное отрицательное воздействие оказывает прямой метод внесения органических удобрений в корнеобитаемую зону, при котором биосинтез ФЭС снижается в 5-10 раз.

Благодарности. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке научного гранта РФФИ и Администрации Архангельской области (Грант № 08-04-98840).

Литература. 1). Тимофеев Н.П. Достижения и проблемы в изучении биологии лекарственных растений *Rhaponticum carthamoides* (Willd.) Pjin и *Serratula coronata* L. (Обзор) // Сельскохозяйственная биология, 2007, № 3. С. 3-17. 2). Тихонович И.А., Проворов Н.А. Симбиогенетика микробно-растительных взаимодействий // Экологическая генетика, 2003, Т. 1. С. 36-46.

ТОРМОЖЕНИЕ РАЗВИТИЯ RHAPONTICUM CARTHAMOIDES ПРИ ВНЕСЕНИИ ЛЕГКОДОСТУПНЫХ ФОРМ ЭЛЕМЕНТОВ ПИТАНИЯ

Н.П. Тимофеев

КХ БИО (Научно-производственное предприятие)
timfbio@atnet.ru

Введение. Жизнедеятельность левзеи сафлоровидной (*Rhaponticum carthamoides*) сопровождается с синтезом ценных биологически активных веществ – фитостероидов (ФЭС). Фармпрепараты из растения используются в медицине для профилактики и лечения от сердечно-сосудистых и онкологических заболеваний, стимулирования деятельности ЦНС, в качестве гемореологических, адаптогенных и анаболических средств (Растительные ресурсы, 1993). В предыдущих наших исследованиях была установлена фундаментальная закономерность (Тимофеев, 2006) – накопление ФЭС в лекарственном сырье находится в зависимости от ростовых процессов, положительно и достоверно коррелирует с величиной продуктивности надземных органов ($r = 0.78-0.81 \dots 0.92-0.99$, $p = 0.99$). Предполагается, что можно управлять биосинтезом и накоплением ФЭС через стимулирование развития побегов и формирования продукции.

Цели и задачи. Была поставлена задача выявить ответную реакцию *R. carthamoides* на интенсификацию питания легкодоступными элементами – через внесение различных видов органических удобрений, широко применяемых в практике сельского хозяйства.

Методы. В качестве объектов использовали растения разного биологического возраста (4-5-й, 10-й, 17-19-й годы жизни, культивируемых в подзоне средней тайги (62° с.ш.). Применяли 3 вида органических удобрений: а) навоз свежий с подстилкой из опилок; б) компост из навоза с торфом (1:1); активный ил (АИ – отходы ЦБП, обогащенные минеральными элементами). Удобрения характеризуются повышенным количеством полуразложившегося органического вещества, водорастворимыми и обменными формами элементов питания по сравнению с почвенным фоном (супесь). Методы внесения – перемешивание с почвой (навоз и компост в дозе 150 т/га), поверхностное разбрасывание (АИ 500 т/га). Отзывчивость растений учитывали по химсоставу, числу и высоте разных типов побегов, параметрам листьев, продуктивности.

Результаты. Вынос элементов питания. После внесения органических удобрений листья растений интенсивной темно-зеленой окраски, что служит индикаторным признаком усиленного поглощения азота. Зольность надземных органов повышена в 1.1-1.4 раза. Наибольший вынос элементов в вариантах, где удобрения заделывались непосредственно в почвенный слой, наименьший – при поверхностном методе внесения. Среди отдельных элементов калия выносятся больше в 2.0-2.7, фосфора в 1.4-2.3 раза. Массовая доля калия в золе возрастает до 33-38 % (против 19 % в контроле), фосфора до 5-8 % (против 3 %). Таким образом, при внесении полуразложившейся органики происходит усиленное поглощение легкодоступных форм элементов питания корневой системой *R. carthamoides* и транспорт их в надземные органы.

Развитость листовых органов. Продукционный процесс связан с эффективностью фотосинтеза и зависит от величины листовых органов. Наиболее развитые розеточные листья *R. carthamoides* в контроле имеют длину: на 5-й год жизни – 101.3 см, 10-й год – 96.2 см, 19-й год – 82.8 см). Внесение всех 3-х видов органических удобрений (навоза,

компоста и активного ила) вызывало их измельчение на 15-20 %, при этом наиболее сильное ингибирующее воздействие оказал свежий навоз, заделанный в почву.

Развитие побегов. После внесения АИ весной следующего года общее число вегетативных побегов *R. carthamoides* незначительно отличалось от контроля – 19.5 против 22.2 шт/особь. Однако на 3-й год (последействие) численность их резко снизилась в 1.9 раза – 13.8 против 25.6 шт. Этот факт можно объяснить ингибированием заложения и развития новых полициклических почек возобновления в побеги – предыдущие 2 года после внесения удобрения.

У генеративных побегов в контрольном варианте рост завершается в конце июня. В опытных вариантах с АИ линейный рост длится и в июле, стебли тонкие и удлиненные. Средняя масса побегов снижена до 8.0 г против 21.6 г в контроле. Соцветия недоразвитые и мелкие (доля их повышена до 66-69 % при 15-31 % в контроле), семена шушье. При выращивании растений на субстрате с навозом (3-й год последействия) у растений 5-го года жизни общее число побегов составило 6.7 против 17.5 шт/особь, что в 2.5 раза ниже контрольного варианта, а репродуктивные побеги не сформировались совсем.

Продуктивность фитомассы. Продуктивность есть интегрированный показатель и зависит от числа побегов, скорости (темпов) их развития, величины массы и т.д. Масса 1 листа по вариантам различается незначительно (2.3 и 2.6 г), но численность их при внесении органики в 1.4 раза меньше (49.7 шт против 71.2). Поэтому внесение органических удобрений не сопровождается прибавкой продуктивности. Поверхностное внесение ила в дозе около 500 т/га вызвало снижение величины продуктивности в 1.7 раза – 111.5 против 188.3-193.8 г в контроле.

Выводы. Предположение, что использование органических удобрений в качестве источника легкодоступных элементов питания будет стимулировать развитие надземных частей и тем самым увеличивать продуктивность *R. carthamoides*, не подтвердилось. Отзывчивость на разные виды органики, разные сроки и способы внесения в средних и высоких дозах является отрицательной в течение не менее 3-х лет после применения.

Благодарности. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке научного гранта РФФИ и Администрации Архангельской области (Грант № 08-04-98840).

Литература. 1). Растительные ресурсы СССР: Цветковые растения, их химический состав, использование. Т. 7. Сем. Asteraceae. – СПб.: Наука, 1993. – С. 161-163. 2). Тимофеев Н.П. Продуктивность и динамика содержания фитостероидов в агропопуляциях *Rhaponticum carthamoides* и *Serratula coronata* (Asteraceae) на Европейском Севере // Растительные ресурсы, 2006. Т. 42; Вып. 2. – С. 17-36.

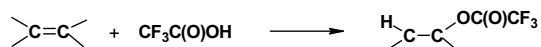
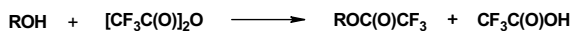
ТЕРПЕНИЛТРИФТОРАЦЕТАТЫ: СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА

Ю.Г. Тришин, М.В. Шафеева, Л.А. Тамм, М.А. Язвенко, Е.А. Артеменко, Л.В. Матевосян, Г.Г. Чернявский

Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров
trish@YT4470.spb.edu

Терпенилацилаты $R^1C(O)OR^2$, где R^2 – остаток терпенового спирта, широко распространены в природе, а многие из них производятся в промышленных масштабах и применяются в качестве душистых веществ, лекарственных препаратов, пищевых добавок, пластификаторов и т.д. Аналогично построенные сложные эфиры перфторкарбонных кислот практически не изучены. В то же время хорошо известно, что введение фтора в ацильный радикал существенно изменяет свойства сложных эфиров, в частности, расширяет спектр их физиологической активности. В связи с этим нами исследованы пути синтеза и некоторые свойства терпенилтрифторацетатов.

Для получения терпенилтрифторацетатов использованы два подхода: ацилирование терпеновых спиртов трифторуксусным ангидридом и присоединение трифторуксусной кислоты к двойной углерод-углеродной связи терпенов.



Селективность обоих процессов определяется строением исходных терпеновых спиртов или терпенов.

Так, если при ацилировании ментола, изоборненола, α -терпинеола, терпингидрата и бетулина с высокими выходами получены соответствующие моно- и бистрифторацетаты, то в реакции пинан-2-ола с трифторуксусным ангидридом установлено образование многокомпонентной смеси продуктов.

Присоединение трифторуксусной кислоты к терпенам отличается еще более сложным характером. Трифторацетоксилирование камфена в определенных условиях является хемо- и стереоселективным и приводит к получению изоборнилтрифторацетата. Лимонен в зависимости от условий проведения реакции присоединяет одну или две молекулы трифторуксусной кислоты с образованием с высокими выходами трифторацетата α -терпинеола или бистрифторацетата терпина соответственно. В то же время взаимодействие трифторуксусной кислоты с α - и β -пиненами, α - и γ -терпиненами характеризуется многообразием превращений первоначально образующегося карбениевого иона, что не позволяет получать терпенилтрифторацетаты с преобладанием какого-либо из изомеров.

Исследована устойчивость, в том числе термическая, полученных терпенилтрифторацетатов. Она значительно различается в зависимости от строения терпенилтрифторацетатов. Наиболее устойчивы ментил- и изоборнилтрифторацетаты.

По предварительным данным некоторые из синтезированных эфиров обнаруживают высокий уровень инсектицидной активности.

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ КОМПОНЕНТЫ ВЫСШИХ ГРИБОВ (НА ПРИМЕРЕ *GANODERMA LUCIDUM*)

А.И. Усов

Институт органической химии имени Н.Д.Зелинского РАН, Москва, Российская Федерация
usov@ioc.ac.ru

Один из наиболее известных биологически активных грибов, трутовик *Ganoderma lucidum*, является популярным средством восточной народной медицины [1]. С древних времен в Китае, Коре и Японии его наделяют чудодейственными свойствами и применяют для лечения множества разнообразных заболеваний. Наибольший практический интерес представляет противоопухолевое действие экстрактов из *G. lucidum*, которое связывают с двумя группами соединений, тритерпеноидами [2] и полисахаридами [3]. Уникальный набор тритерпеноидов позволяет отличать этот вид гриба от родственных видов. Противоопухолевая активность тритерпеноидов объясняется прямым цитотоксическим действием на растущие опухолевые клетки.

Строение биологически активных полисахаридов, выделенных из *G. lucidum*, характеризуется большим разнообразием. В литературе описаны линейные α -глюканы, разветвленные β -глюканы и многочисленные более сложные гетерополиполисахариды, такие как арабиноксилотриглюкан, глюкуроноглюкан, ксилотриглюкан, фукогалактан, а также гликопротеины, характерным компонентом разветвленных углеводных цепей которых являются концевые невосстанавливающие остатки α -L-фукозы. Все эти биополимеры в той или иной степени оказывали противоопухолевое или иммуномодулирующее действие, однако разнообразие их структур не позволяет установить надежные корреляции между строением и биологической активностью.

Недавно разработан ускоренный способ погруженного культивирования мицелия гриба и простой метод выделения полисахаридов [4]. Полученные при этом ксиломаннан и фукогалактан, молекулы которых обладают разветвленной структурой, показали перспективную биологическую активность и могут представить основу для создания новых противоопухолевых препаратов.

1. R.R.M.Paterson. *Phytochemistry*, 67 (2006) 1985-2001.
2. R.Chyr, M.S.Shiao. *J. Chromatogr.* 542 (1991) 327-336.
3. M.Zhang, S.W.Cui, P.C.K.Cheung, Q.Wang, *Trends Food Sci. Technol.*, 18 (2007) 4-19.
4. М.С.Евсенко, А.С.Шашков, А.В.Автономова, Л.М.Краснопольская, А.И.Усов. *Биохимия*, 74 (2009) 657-667.

ПОЛИСАХАРИДЫ ТИХООКЕАНСКОЙ БУРОЙ ВОДОРОСЛИ *ALARIA MARGINATA*

А.И. Усов, М.И. Билан

Институт органической химии имени Н.Д.Зелинского РАН, Москва, Российская Федерация
usov@ioc.ac.ru

В предыдущей работе [1] было показано, что отдельные части таллома бурой водоросли *Alaria marginata*, собранной на побережье Камчатки (пластина, центральная жилка, спорофиллы, черешок и ризоиды), существенно различаются по составу полисахаридов, а содержащийся в наибольших количествах в спорофиллах фукоидан представляет собой, по всей вероятности, сульфатированный фукогалактан. Данное исследование посвящено анализу полисахаридного состава другого образца *Alaria marginata*, собранного на побережье острова Шикотан (Курильские острова).

Гидролиз с последующим определением моносахаридов показал, что спорофиллы превосходят прочие участки таллома по содержанию ламинарана, а присутствующий в них фукоидан отличается особенно высоким содержанием галактозы. Спорофиллы экстрагировали 2% водным CaCl_2 , кислые полисахариды отделяли от нейтральных осаждением цетавлоном, получали ламинаран и фукоидан с выходами 8% и 12.7% от сухой обезжиренной биомассы соответственно. Ламинаран имеет типичный для линейных (1→3)- β -глюкоанов спектр ^{13}C -ЯМР, степень полимеризации 40, причем 2/3 молекул несут остаток маннита на «восстанавливаемом» конце. В составе фукоидана найдены фукоза (31%), галактоза (19%) и сульфат (30%). С помощью хроматографии на ДЭАЭ-сефацеле из суммарного фукоидана выделена высокосульфатированная фракция, содержащая фукозу, галактозу и сульфат в соотношении 1:2:5. Сольволитическое десульфатирование этой фракции привело к получению препарата, содержащего фукозу и галактозу в соотношении 2:7. По данным метода метилирования, вещество содержит углеводные цепи из (1→3)-связанных остатков фукозы с разветвлениями в положении 4 каждого пятого остатка. Более разветвленные галактановые цепи содержат связи 1→3, 1→4 и 1→6 в линейных участках, а разветвления присоединены только к 6-связанным остаткам галактозы в положениях 4, 2 или 3. Можно заключить, что фукоидан из *Alaria marginata* напоминает галактофукан, выделенный ранее из спорофиллов водоросли *Undaria pinnatifida* [2], но отличается большей разветвленностью галактановой части молекулы.

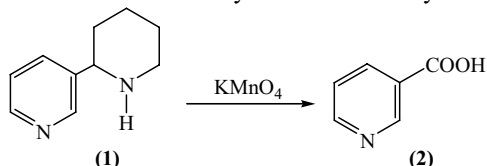
[1] А.И.Усов, Г.П.Смирнова, Н.Г.Клочкова, *Биоорганическая химия*, 27 (2001) 444.

[2] J.A.Hemmingson, R.Falshaw, R.H.Furneaux, K.Thompson, *J.Appl.Physcol.*, 18 (2006) 185.

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ АЛКАЛОИДА АНАБАЗИН В УСЛОВИЯХ МИКРОВОЛНОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ

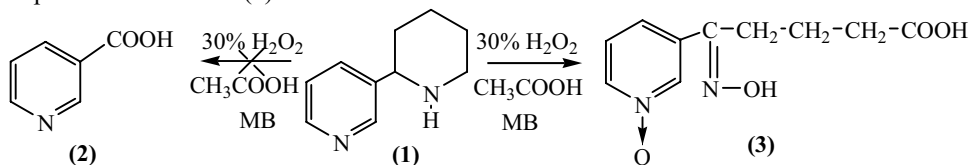
С.Д. Фазылов, О.А. Нуркенов, З.М. Мулдахметов, Г.Т. Хамзина
 ТОО "ИОСУРК"
 Khamzina_G@mail.ru

Процесс окисления является одним из интересных реакций изучения модификации алкалоида анабазина. В 1931 году Орехов и Меньшиков [1] окислили анабазин (1) с применением марганцевокислым калием и получили никотиновую кислоту (2).



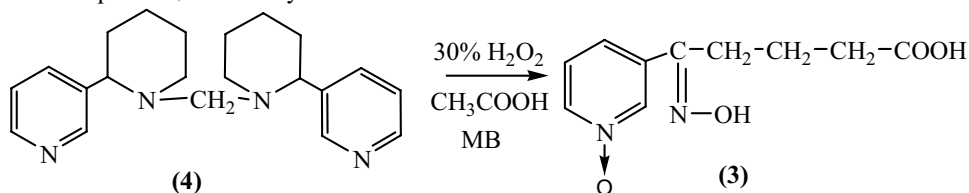
Для нахождения дешевого источника синтеза никотиновой кислоты Матвеев [2] окислял анабазин концентрированной серной кислотой и кислородом воздуха в присутствии различных катализаторов (металлический селен, ртуть, сернокислый висмут, осмиевая кислота, пятиокись ванадия). Результаты исследований показали, что лучшим катализатором оказался селен. Наибольший выход никотиновой кислоты при этом составлял 77,5%.

Нами была предпринята попытка провести окисление анабазина до никотиновой кислоты в условиях микроволнового облучения с целью разработки эффективного метода получения никотиновой кислоты. Однако, анализ продукта реакции показал, что реакция протекает не по пути полного окисления до никотиновой кислоты или образования Ru-N-окси анабазина, как это можно было бы предположить, а приводит к раскрытию пиперидинового кольца с образованием продукта - Ru-N-окси δ-оксимино-δ-(пиридил-3) валериановой кислоты (3):



Установлено, что благодаря применению микроволнового облучения время реакции удалось сократить с 24 часов до 30 минут при мощности облучения 70 Вт. В результате с выходом 65%, сопоставимым с выходом в классических условиях, был получен продукт окисления анабазина.

Встречным синтезом установлено, что соединение (3) образуется при окислении дианабазинилметана (4) 30% раствором перекиси водорода в среде ледяной уксусной кислоты при мощности излучения 70 Вт в течение 30 мин.



Таким образом, изучена реакция окисления анабазина и дианабазинилметана в условиях микроволнового облучения. Установлено, что продукт окисления анабазина Ру-N-окись δ -оксимино- δ -(пиридил-3) валериановой кислоты (17) получается при мощности излучения 70 Вт в течение 20-30 минут.

1. Орехов А.П., Меньшиков Г.П. // Бюлл. НИХФИ.-1931.-№1.-С.12.
2. Матвеев В.В. // Журн. Общей химии.-1947.-Т.17.-С.482.

АЛКИЛИРОВАНИЕ ФЕНОКСИДА АЛЮМИНИЯ БИЦИКЛИЧЕСКИМИ ТЕРПЕНАМИ

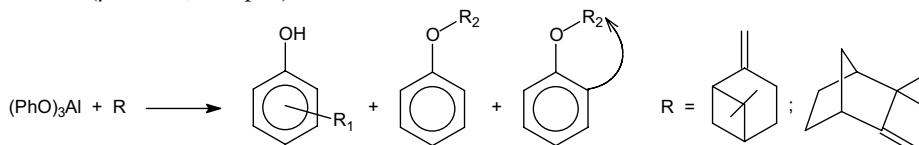
И.В. Федорова, О.А. Шумова, И.Ю. Чукичева

Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН, Сыктывкар, Россия
fedorova-iv@chemi.komisc.ru

Одним из основных направлений использования фенолов является производство антиоксидантов. Наиболее эффективными антиоксидантами являются фенолы, в молекулах которых замещены *орто*- и *пара*-положения, причем в *орто*-положении находятся разветвленные алкильные группы.

Ранее нами был разработан способ получения терпенофенолов с использованием природных бициклических и алифатических терпеновых спиртов и реагентных количеств органоалюминиевых соединений, который позволяет проводить алкилирование фенолов с 95-100%-ой конверсией исходного спирта и содержанием С-алкилированных продуктов порядка 60-93 % [1-2]. Селективность алкилирования ароматических соединений является немаловажным моментом. Как известно применение алкоксидов алюминия в качестве катализаторов позволяет селективно проводить алкилирование фенолов. В частности, при алкилировании фенолов камфеном образуются *орто*-изоборнилфенолы с выходом 85% и выше [3].

В представленной работе изучено алкилирование феноксида алюминия бициклическими терпенами (β -пинен, камфен).



В результате было установлено, что при взаимодействии фенолята алюминия с камфеном реакция проходит с образованием продуктов С-алкилирования (95%). Особенностью алкилирования β -пиненом в подобных условиях реакции является высокий выход О-алкилированных продуктов хроманового типа (37%) и *пара*-алкилированного фенола, что не характерно для реакций с участием $(\text{PhO})_3\text{Al}$.

1. Чукичева И.Ю., Тимушева И.В., Королева А.А., Кучин А.В. / Патент РФ № 2341511. Бюлл. №35 от 20.12.2008.
2. Чукичева И.Ю., Королева А.А., Тимушева И.В., Кучин А.В. // Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология. 2009. Вып. 1. С. 27-33.
3. Чукичева И.Ю., Кучин А.В. // Росс. хим. журнал. 2004. Т. XLVIII. №3. С. 21-37.

Работа выполнена при поддержке Российской академии наук (фундаментальные исследования, выполняемые по программе Президиума РАН №18 «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов»).

САПОНИНЫ *SAPONARIA OFFICINALIS* L.: СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

Г.М. Фролова¹, Т.П. Юдина², Е.И. Черевач², Ю.В. Бабин²

¹ - Тихоокеанский институт биоорганической химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

² - Тихоокеанский государственный экономический университет, г. Владивосток, Россия
buv@list.ru

Растительные сапонины – тритерпеновые и стероидные гликозиды, на протяжении многих десятилетий привлекают пристальное внимание исследователей благодаря своей высокой поверхностной активности и широкому спектру биологического действия. В настоящее время они находят широкое применение в качестве натуральных эмульгаторов и биологически-активных веществ во многих отраслях промышленности.

Научно обоснована возможность использования водного экстракта корней культивированной *Saponaria officinalis* (65-70% сапонинов) в качестве эффективного природного эмульгатора. Настоящее исследование приобретает особую актуальность в связи с наблюдаемой в настоящее время тенденцией замены синтетических ПАВ на натуральные.

Исследованы поверхностная активность, кинетика образования и вязко-упругие свойства межфазного адсорбционного слоя вода/воздух, определены значения критической концентрации мицеллообразования, размер и термодинамика мицелл индивидуальных сапонинов *S. officinalis* - бидесмозидов квилаевой кислоты (1832 и 1863 Да). Показано, что их высокие поверхностные и мицеллярные параметры, соизмеримые с таковыми для коммерческих *quillaja* сапонинов коры дерева *Quillaja saponaria*, обуславливают эмульгирующую, пенообразующую и солюбилизующую эффективности экстракта корней *S. officinalis*.

Изучение острой и подострой токсичности экстракта корней *S. officinalis* позволило исключить их токсическое действие при пероральном использовании. На основе экстракта разработан широкий ассортимент низкокалорийных эмульсионных продуктов: паст, майонезных соусов, дрессингов, кондитерских кремов, реологические и органолептические показатели которых соответствовали требованиям ГОСТ для данного вида продукции. Пищевая безопасность разработанных продуктов доказана с помощью биологического теста на инфузории *Tetrahymena pyriformis*.

Короткий срок культивирования (2 года), высокая продуктивность корней (10 т./га.), содержащих до 35% сапонинов, доказывает перспективность использования корней *S. officinalis* в качестве коммерческого источника высокоэффективных натуральных ПАВ, имеющих низкую себестоимость. Кроме того, различная анифунгальная активность экстрактов в зависимости от фазы вегетации растения позволяет расширить возможную область их применения (например, в косметологии или в сельском хозяйстве).

АГЛИКОН ГЛИКОЗИДОВ РАСТЕНИЯ *STEVIA REBAUDIANA* BERTONI ДИТЕРПЕНОИД СТЕВИОЛ И ЕГО СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

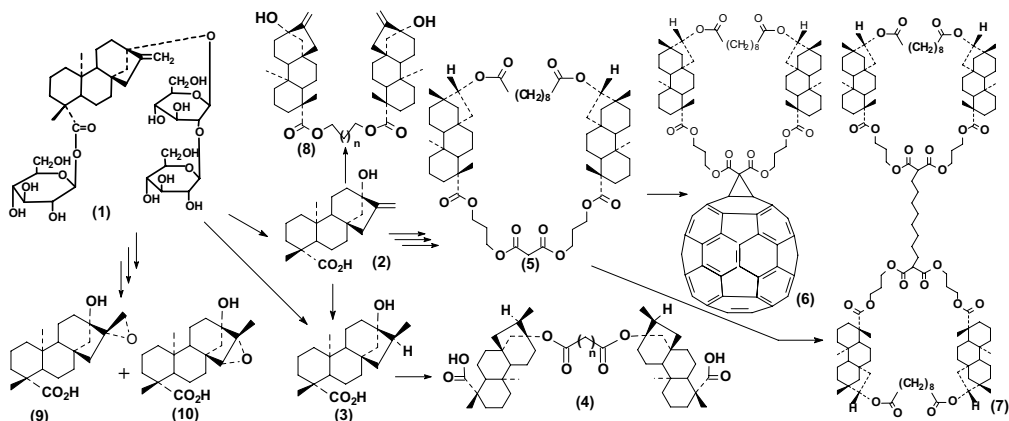
Р.Н. Хайбуллин, И.Ю. Стробыкина, В.Е. Катаев

УРАН Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова Казанского научного центра РАН

Казань, Россия
kataev@iopc.knc.ru

Впервые агликон доступных в промышленном масштабе гликозидов растения *S.rebaudiana* (1) – дитерпеноид стевиол (2) использован в качестве платформы для синтеза новых биологически активных соединений, а также для исследования влияния геометрии сочленения колец В и С на активность тетрациклических дитерпеноидов. Это стало возможным благодаря разработке эффективного способа стереоселективного восстановления двойной связи упомянутых гликозидов (причине скелетной

перегруппировки Вагнера-Меервейна их агликона в кислой среде), приводящего к 16(*S*)-дигидростевиолу (3), на основе которого был синтезирован широкий ряд производных дитерпеноида стевиола различного строения, в том числе, неизвестные ранее соединения с двумя *энт*-каурановыми каркасами алициклического (4) и макроциклического (5) строения, метанофуллерен (6), а также полимакроциклические системы (7).



Синтезированы первые эфиры стевиола (8), а также эпоксиды стевиола (9) и его 15-ен изомера (10), которые в кислой и щелочной средах неожиданно изомеризуются с изменением *энт*-каурановой геометрии на *энт*-бейрановую. Некоторые из синтезированных соединений проявили выраженную противомикробную и антитуберкулезную активность, которая зависит от геометрии сочленения колец *B* и *C* в терациклическом дитерпеноидном каркасе.

МОДИФИКАЦИЯ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА

К.С. Хитрин¹, С.Л. Фукс², С.В. Хитрин², Ю.Р. Нисанбаева², Д.С. Метелева²,
А.А. Алашкин²

1 - СТИ-Мед-Сорб, г. Москва, Россия

2 - Вятский государственный университет, г. Киров, Россия
fox@ygu.ru

Лигнин – наиболее стабильная часть полимерной основы растительных организмов является до сих пор недооцененным видом возобновляемого органического сырья. Все направления предполагаемого использования лигнинов, не связанные с их глубокой деградацией, представляют ту или иную степень их модификации, которая начинается с процессов их выделения, определяемых технологией переработки древесины.

Целью настоящей работы является изучение модификации гидролизных лигнинов Кировского биохимического завода для получения новых стабилизаторов и сорбентов. Продукт щелочной активации гидролизных лигнинов, содержащих в результате подбора условий максимальное количество фенольных групп, подвергали действию хлоруксусной кислоты, хлорангидрида фосфорной кислоты и трифенилфосфита. Продукты карбоксилирования и фосфорилирования, затем аминировали ариламинами различного строения. В результате синтезирован ряд метилкарбоксилированных лигнинов, лигнофосфитов и лигноамидофосфитов с разными полезными характеристиками. Первая группа веществ проявляет интересные сорбционные свойства, а лигнофосфиты и лигноамидофосфиты оказались, кроме того, сильными ингибиторами окислительных процессов [1,2]. Они вводились в состав эластомерных композиций на основе ненасыщенных каучуков. Фосфорилированные лигнины не оказывали значительного

влияния на общий комплекс свойств, но проявляли более высокую стабилизирующую эффективность по сравнению с промышленными стабилизаторами аминного и фенольного типов. При всех дозировках опытных продуктов, включая меньшие по сравнению со стандартными, наблюдалось лучшее сохранение прочности и относительного удлинения после старения резин. Кроме того, повышалась динамическая выносливость и сопротивление раздиру. Эффективность лигнофосфитов, а еще в большей степени лигноамидофосфитов, при окислении изопренового каучука оказалась выше, чем пространственно затрудненных фенолов и ариламинов. Это объясняется, скорее всего внутренним синергизмом взаимного стабилизирующего действия аминных, фосфитных и фенольных групп модифицированных лигнинов, отмечавшееся ранее для фосфорилированных аминфенолов [3], а также эффектом благоприятно закрепленного, взаимного расположения антиокислительных центров, что связано с упорядоченной структурой лигнина.

1. Алалыкин А.А. Дисс. Канд.хим. наук. М. РХТУ. 2002.112 с.
2. Хитрин К.С. Дисс. Канд.хим. наук. М. РХТУ. 2007.130 с.
3. Мукменева Н.А. и др. //Высокомолекулярное соединение. 1997.Т.39. № 6.С.956.

СНИЖЕНИЕ ПРОНИЦАЕМОСТИ КИШЕЧНОЙ СТЕНКИ ПЕКТИН-БЕЛКОВЫМИ КОМПЛЕКСАМИ

Д.С. Храмова

Учреждение РАН Институт физиологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия
dkhramova@yahoo.com

Известно, что пектин ряски малой *Lemna minor* L. и цитрусовый пектин (MP Biomedicals, Inc., США) повышают проникновение белкового антигена из просвета кишки в кровь (Popov et al., 2006; Khranova et al., 2009). Однако эти пектины, были выделены в условиях, сильно отличающихся от тех, которые воздействуют на пектиновую макромолекулу во время ее прохождения по пищевому тракту. Поэтому интересным представлялось изучить активность пектинов, экстрагируемых в условиях, приближенных к гастральным. В работе использованы пектин-белковые комплексы (ПБК), выделенные из пищевых растений (болгарского перца *Capsicum annuum* L.; капусты *Brassica oleracea* L. и редьки *Raphanus sativus* L.) водным раствором соляной кислоты (рН 1.2-1.9) при 37°C в присутствии пепсина или без него.

Изучение действия ПБК на проницаемость кишечной стенки для белкового антигена проводили в эксперименте *in vivo*. Для этого мышам перорально вводили смесь белка куриного яйца – овалбумина (OVA) (доза 1000 мг/кг) и ПБК (доза 50 мг/кг). Через три часа после введения определяли концентрацию OVA в крови животных методом конкурентного иммуноферментного анализа, используя поликлональные анти-OVA-антитела.

Установлено, что ПБК, выделенные из болгарского перца, капусты и редьки, снижают проницаемость кишечной стенки. Концентрация OVA в крови мышей, которым вводили белок в смеси с ПБК, в три раза ниже, чем у мышей, получавших только белок ($0.40 \pm 0.15^*$; $0.36 \pm 0.12^*$ и $0.26 \pm 0.08^*$ мкг/мл для ПБК из болгарского перца, капусты и редьки соответственно vs 1.20 ± 0.35 мкг/мл в крови контрольных мышей; $n=8$; * - $P < 0.05$). Содержание OVA в крови мышей, получавших белок в смеси с ПБК, экстрагированными в присутствии пепсина, не отличается от контрольных значений (1.06 ± 0.31 ; 1.16 ± 0.39 и 0.77 ± 0.23 мкг/мл для ПБК из болгарского перца, капусты и редьки соответственно vs 1.20 ± 0.35 мкг/мл; $n=8$).

Таким образом, ПБК, выделенные в условиях, приближенных к гастральным, снижают проницаемость кишечной стенки для белкового антигена. Проникновение OVA не изменяется, когда белок поступает с ПБК, экстрагированными в присутствии пепсина.

ТЕРПЕНОФЕНОЛЫ: СИНТЕЗ, ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ, СВОЙСТВА

И.Ю. Чукичева, Е.В. Буравлев, А.А. Королева, А.А. Федорова, О.А. Шумова, А.В. Кучин
Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН, Сыктывкар, Россия
chukicheva-iy@chemi.komisc.ru

Практическая значимость природных терпенофенолов и их синтетических аналогов обусловлена использованием их как для получения фармакологических субстанций, так и технических стабилизаторов и антиоксидантов. Синтез терпенофенолов с выявленной физиологической активностью и веществ с новой структурой представляет определенный практический интерес.

Нами проведен цикл исследований по изучению реакции алкилирования фенолов монотерпеноидами при действии алюминийсодержащих катализаторов. Изучена новая реакция феноксидов алюминия с бициклическими и линейными терпеновыми спиртами и терпенами. Выявлены некоторые закономерности протекания реакции в зависимости от структуры терпенового спирта и органоалюминиевого соединения. Исследовано алкилирование нафтолов камфеном с использованием алкоксидов алюминия, получены неожиданные для указанных катализаторов продукты взаимодействия.

На основе терпенофенолов получен ряд функциональных производных. Синтезированы с хорошими выходами аминотильные и амидотильные производные, осуществлено введение в молекулу терпенофенола гидроксиметильной, формильной групп, и атома брома.

Получение энантиобогащенных препаратов является важным аспектом при разработке новых лекарственных средств. Для решения данной проблемы в настоящее время нами проводятся исследования по разделению рацемических изоборнилфенолов с использованием хиральных помощников.

Модификация терпенофенолов представляет интерес для дальнейшего биоскрининга с точки зрения синтеза продуктов, обладающих антиоксидантными и фармакологическими свойствами. Синтезированные терпенофенолы перспективны для практического использования в качестве антиоксидантов пластифицированных полимерных композиций. В работе будут показаны результаты использования аминотильных производных терпенофенолов в качестве отвердителей в реакции гомополимеризации и в качестве катализаторов раскрытия ангидридного цикла в реакции полиприсоединения.

Работа выполнена при поддержке Российской академии наук (фундаментальные исследования, выполняемые по программе Президиума РАН №18 «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов»).

ЭКОЛОГОБЕЗОПАСНАЯ ЭНЕРГО- И РЕСУРСОБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ СЕМЯН КЕДРОВЫХ СОСЕН

В.Г. Ширеторова

Байкальский институт природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ, Россия
vshiretorova@rambler.ru

Одним из уникальных биологически активных видов сырья для получения функциональных продуктов питания являются семена сосны сибирской *Pinus Sibirica du Tour* и сосны корейской *Pinus Koraiensis* – кедровые орехи. На территории России произрастает 60% кедровых лесов мира, причем на долю Сибирского региона приходится 80 % мировых запасов сосны сибирской. Основными составными частями кедрового ореха являются ядро (содержащее до 70% жира), твердая оболочка – скорлупа и пленка, плотно облегающая ядро. Доля скорлупы составляет 52-59 % от массы ореха, а пленки – до 2 %. Фармакологическая активность семян кедра обусловлена гармоничным

сочетанием целого комплекса биологически активных веществ. Это обуславливает перспективность их дальнейшего изучения и использования в качестве лекарственного растительного сырья, а также для обогащения продуктов питания ценными компонентами с получением так называемых, продуктов функционального питания.

В связи с этим нами была разработана принципиальная технологическая схема комплексной переработки кедровых орехов с получением продуктов пищевого, лечебно-профилактического и технического назначения. Отличительной особенностью данной схемы от существующих является замена токсичных растворителей пищевым спиртом этиловым и использование СВЧ-энергоподвода для интенсификации процесса экстракции [Патент РФ №2194070 Способ получения кедрового масла / Хантургаев Г.А. и др. - Б.И. №15 от 10.12.02, Патент РФ № 2351641 Способ получения экстрактивных веществ из скорлупы семян сосны сибирской / Залуцкий А.В. и др., Б.И. №10 от 10.04.2009]. Установлено, что экстракция под воздействием электромагнитного поля сверхвысокой частоты (ЭМП СВЧ), позволяет увеличить выход извлекаемых компонентов по сравнению с классическими методами экстракции и отличается простотой, быстротой и экономичностью. Комплексный подход к переработке сырья, основанный на оптимальном использовании всех его компонентов, с научно обоснованными технологическими решениями позволяет повысить рентабельность его переработки, снизить себестоимость получаемых продуктов, расширить области их использования.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых (№ МК-639-2009.4)

ПОЛУЧЕНИЕ ЭКСТРАКТОВ ИЗ СКОРЛУПЫ СЕМЯН СОСНЫ СИБИРСКОЙ

В.Г. Ширеторова¹, А.В. Залуцкий², А.Г. Хантургаев², А.А. Ширеторов²

1 - Байкальский институт природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ, Россия

*2 - Восточно-Сибирский государственный технологический университет, г. Улан-Удэ, Россия
vshiretorova@rambler.ru*

Решение проблем комплексной переработки растительной биомассы в ценные продукты пищевого и технического назначения особенно актуально для Сибирского региона, на территории которого расположено до 19 % мировых запасов древесины. Запасы кедрового сырья в Восточной Сибири огромны и составляют 18,7 млн. га. Ежегодно в Сибири заготавливают более 1 млн. тонн кедровых орехов, в местах промышленной переработки которых будет накапливаться большое количество отходов в виде скорлупы, составляющей 51-59% от массы орехов. Скорлупа является ценным сырьем для получения пищевых и технических дубильных веществ (таннидов), эфирных масел и активных углей.

В скорлупе кедрового ореха содержится до 10-12% экстрактивных веществ, обладающих дубящими, красящими, антиоксидантными и дезинфицирующими свойствами. Основную часть скорлупы кедрового ореха 91,73% составляют углеводы, главным образом клетчатка 69,06%. Наличие минеральных веществ 0,92%, большое содержание углеводов, дубильных, красящих веществ, микроэлементов и эфирных масел характеризует скорлупу кедрового ореха как источник углеводно-минерального комплекса и различных органических веществ.

Нами проведены исследования по получению водно-спиртовых экстрактов и порошков дубильных веществ из измельченной скорлупы семян сосны сибирской для пищевых и медицинских целей. Экстракцию проводили водными растворами этилового спирта при воздействии на экстрагируемый объект высокочастотных колебаний. С помощью математического планирования эксперимента изучено влияние основных факторов на выход экстракта: степени измельчения, концентрации водно-спиртовой смеси, мощности СВЧ-излучения, соотношения растворитель:сырье. Состав водно-спиртовых экстрактов получаемых при оптимальных условиях: сухой остаток – 56%, водорастворимые вещества

28,01%, из них таниды – 11,97%. Разработана технологическая схема получения экстрактов и порошков танидов из скорлупы семян сосны сибирской. Полученный экстракт дубильных веществ обладает приятным запахом кедровых орехов, хорошо растворяется в водных и водно-спиртовых растворах. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых (№ МК-639-2009.4)

КИСЛОТЫ ЭКСТРАКТА МОЖЖЕВЕЛЬНИКА КАЗАЦКОГО JUNIPERUS SABINA L

Э.Н. Шмидт, А.В. Ткачев

Новосибирский институт органической химии СО РАН, Новосибирск, Россия
shmidt@nioch.nsc.ru

Экстрактивные вещества можжевельников различных видов давно являются предметом исследования.

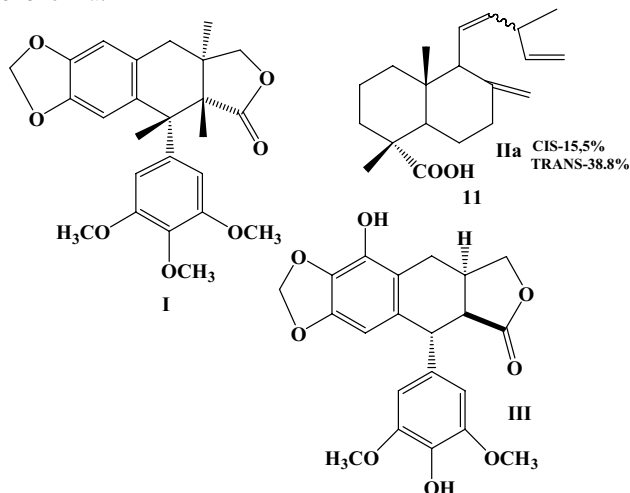
В экстрактах можжевельника найдены соединения различных структурных типов: парафины, терпеноиды, лигнаны, флавоноиды

Ранее мы сообщали о составе эфирных масел из различных элементов можжевельника казацкого алтайской популяции. В настоящем сообщении мы представляем результаты изучения кислой части гексанового экстракта хвои (листьев) и ягод можжевельника.

Кислоты выделены обработкой экстракта водным раствором едкого натра и далее полученные свободные кислоты анализировали в виде метиловых эфиров методом хроматомасс-спектрометрии и адсорбционной хроматографии.

Сравнительный анализ состава кислот из экстрактов хвои и ягод показал их существенное различие. Кислоты экстракта хвои представлены жирными кислотами состава C₁₆- C₁₈ (около 7%), смоляными кислотами (дегидроабетиновая, левопимаровая, неоабетиновая (13% в сумме) и 4-эпиабетиновой (46%), а также бициклической транс-коммуновой кислотой (23%,1). Среди кислот обнаружены лигнаны тетралинового ряда, известные своей высокой биологической активностью: деоксиподофиллотоксин (5%,11) и пелтатин (2; 2%,111).

В кислой части экстракта ягод содержание жирных кислот незначительно (C₂₂, C₃₄, C₃₆, C₃₈; около 1%), основной кислотой является коммуновая транс- (38%) и цис-(15%), смоляные кислоты- дегидроабетиновая, абетиновая и их окисленные производные –составляют около 7%. Суммарное содержание лигнанов в сумме кислот около 3% с преобладанием деоксиподофиллотоксина.



РЕГУЛЯЦИЯ РОСТА И РАЗВИТИЯ РАСТЕНИЙ ПЕКТИНОВЫМИ ПОЛИСАХАРИДАМИ

А.А. Шубаков, Е.А. Михайлова
УРАН Институт физиологии Коми НЦ УрО РАН
elkina@physiol.komisc.ru

Пектиновые полисахариды играют важную и уникальную роль в жизнедеятельности растений. В этой связи представляется весьма актуальным выяснение роли пектинов в регуляции роста и развития растений.

Проведенный скрининг различных пектинов, выделенных из растений Республики Коми, показал, что все пектины способствуют прорастанию семян и росту проростков, но наибольшее влияние на увеличение всхожести семян, ускорение их прорастания, рост корней и побегов овощных и зерновых культур, оказывают следующие пектины: лемнан из ряски малой *Lemna minor* L. и силенан из каллусной ткани смолевки обыкновенной *Silene vulgaris* (M.) G. [*Oberna behen* (L.) Kohn]. Линейный яблочный пектин (положительный контроль) оказывает наименьшее действие.

Показано, что пектины из разных растений отличаются по характеру влияния на прорастание семян овощных и зерновых культур. Можно предполагать, что это связано с различиями в молекулярных размерах и с особенностями структуры пектиновых полисахаридов.

Урожайность томатов, обработанных разветвленными пектинами: лемнаном, потамогетаном и силенаном, - а также огурцов, обработанных лемнаном и силенаном, заметно увеличивается по сравнению с контролем, что также подтверждает предположение о важности величины молекулярной массы и разветвленности макромолекулы пектиновых полисахаридов в их влиянии на онтогенез двудольных растений.

Обнаружено, что полисахариды из интактных семян пшеницы, в основном, представляют собой гемицеллюлозы, а именно арабиноксиланы и ксилоглюканы, тогда как в составе проростков присутствуют арабиноксиланы, глюканы и гликуроногликаны, качественные и количественные характеристики которых изменяются в процессе прорастания и роста проростков.

Таким образом показано, что пектины оказывают стимулирующее действие на всхожесть, прорастание семян, рост и развитие растений и способствуют увеличению урожая сельскохозяйственных культур.

СИНТЕЗ ХИРАЛЬНЫХ СЕМИЧЛЕННЫХ ЛАКТОНОВ ИЗ ПРИРОДНЫХ МОНОТЕРПЕНОИДОВ И ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ИХ ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

М.П. Яковлева¹, В.А. Выдрин¹, Э.Ф. Валеева¹, Г.Ю. Ишмуратов¹, Р.Р. Муслухов¹,
Г.А. Толстиков²

¹ - Институт органической химии УНЦ РАН

² - Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН
insect@anrb.ru

С использованием кислоты Каро выполнен синтез ряда семичленных лактонов, в том числе четырех ранее не описанных, образующихся в результате окислительных и скелетных превращений бициклических терпеноидов.

При исследовании низкотемпературного восстановления карвоментолактона и α -камфолида обнаружено образование О-алкильных производных семичленных лактолов по новой реакции в химии алюминийорганических соединений.

Установлено, что $\text{CH}_2=\text{PPh}_3$ в реакциях с рядом семичленных лактолов и их алюминатов может выступать как восстанавливающий до соответствующих диолов агент. С использованием продуктов низкотемпературного восстановления ментолактона предложен новый подход к синтезу ключевых синтонов для полового феромона рыжего соснового пилильщика.

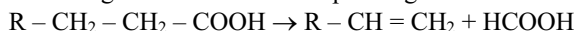
DECARBOXYLATION OF FATTY ACIDS DERIVED FROM VEGETABLE OILS INTO FUEL HYDROCARBONS

A.S. Berenblyum, T.A. Podoplelova, R.S. Shamsiev, E.A. Katsman
M.V. Lomonosov Moscow State Academy of Fine Chemical Technology
ayb@go.ru

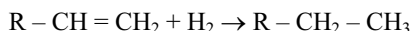
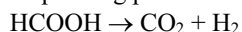
Obtaining motor fuels from inedible vegetable oils appears to be important scientific and practical problem. The key stage of such a process is decarboxylation of fatty acids obtained from these oils.

We synthesized and studied different catalysts based on Pd, Pt, Cu, Ni, and other metals supported by different oxide carriers including solid acids. We obtained palladium catalyst samples, which at temperatures of 300-350°C provide decarboxylation of stearic acid into paraffins with close to 100 % conversion and selectivity.

Almost no references can be found on fatty acids decarboxylation mechanism. Recently we supposed [1] it proceeds through formation of corresponding olefin and formic acid



Formed formic acid decomposes at reaction temperatures in presence of catalysts into CO_2 and H_2 . Hydrogen converts olefin into corresponding paraffin:



Next observations say in favor of this supposition. We discovered in liquid reaction products at certain conditions small quantities of formic acid (PMR data), heptadecene, and H_2 in gas phase (GC data).

A DFT study of propionic acid decarboxylation by palladium catalysts was performed. As quantum-chemical calculations shows the reaction can proceed through intermediate formic acid and olefin formation (path 1) or straightforward with the formation of CO_2 and alkane (path 2). In both cases the limiting step appears to be R-COOH bond dissociation in the palladium coordinated acid. Activation energies amount to 15.4 and 18.0 kcal per mol for paths (1) and (2) accordingly. The path (1) involving the formation of formic acid and olefin is kinetically more preferable. Thus this conclusion is in a good conformity with above said experimental data.

References

1. A.S. Berenblyum, V.Ya. Danushevsky, E.A. Katsman, V.R. Flid. Obtaining motor fuels based on inedible vegetable oils. Abstracts of III Russian conference "Actual problems of petrochemistry", Part 2, Zvenigorod-, 2009, p. 110.

PROCESS FOR THE PREPARATION OF LACTIDE FROM BUTYL LACTATE

D.S. Khlopov, V.F. Shvets, R.A. Kozlovskiy, Y.P. Suchkov
D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia
hlopovd@mail.ru

Lactide - is a monomer, that can be polymerized into polymeric materials. Polymers made from the polymerization of lactide are particularly useful because they can be bio-degraded over time

under most environmental conditions into carbon dioxide and water. In the future such compounds can solve the problem of polymeric wastes.

In literature there are a lot of works devoted to synthesis of L-lactide from L-lactic acid. In the current report we present results on investigation of L-lactide synthesis from butyl lactate which can be prepared from ammonium lactate obtained by fermentation of biomass.

The process of the conversion of a butyl ester of lactic acid to lactide comprise two stage of:

- the condensation of molecules of the butyl ester of lactic acid to form molecules of polylactic acid, having an average molecular weight of between about 100 and about 5,000.

The oligomerization is carried out at continuous feeding of inert gas for 8-10 hours at atmospheric pressure. Suitable temperatures for the oligomerization range from about 200.degree. to 220.degree. C. In these conditions the pot material of this stage (butyl ester oligomers) contains 30-45% of unreacted butyl ester.

- the depolymerization of polylactic acid molecules to form lactide molecules.

The depolymerization is carried out in a vacuum for 6-7 hours in the presence of catalyst. Suitable temperatures for this depolymerization range from about 225.degree. to 240.degree. C. The vacuum under which this step is carried out ranges from about 1 to 25 torr. The product contains 3-4% ,butyl lactate, 8-9% linear oligomers, 77-78% L-lactide and 9% meso-lactide.

Suitable catalysts for both stages are any compounds of metals of Groups IV, V or VIII of the Periodic Table which contains some acid functionality (provides a proton source) or Lewis acid functionality (provides positive charge density). The quantity of the catalyst is 1.0-3.0%wt (counting on metal), the most active are the organic tin compounds, such as tin (II) octoate.

СИМПОЗИУМ НЕКОММЕРЧЕСКОГО ПАРТНЕРСТВА ИНСТИТУТОВ РАН «ОРХИМЕД»: «РАЗРАБОТКА ЛЕКАРСТВЕННЫХ И ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ ВЕЩЕСТВ»

ПРЕЗЕНТАЦИЯ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ МЕТОДОВ, ПОЗВОЛЯЮЩИХ ПРОСЛЕДИТЬ ВЛИЯНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА НА ПЕРВЫЕ МИШЕНИ В ОРГАНИЗМЕ ЖИВОТНЫХ

О.М. Алексеева¹, Ю.А. Ким², Е.М. Миль¹, В.И. Бинюков¹, А.В. Кременцова¹,
В.Н. Ерохин¹, В.А. Семенов¹, А.В. Кривандин¹, О.В. Шаталова¹, А.Н. Голощапов¹,
Е.Б. Бурлакова¹, С.Г. Фаттахов³

1 - Институт биохимической физики им. Н.М. Эммануэля РАН, Москва, Россия

2 - Институт биофизики клетки РАН, Пущино, Россия

*3 - Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН,
Казань, Россия
olgavek@yandex.ru*

В работе представлена подборка методов для выявления механизмов действия на разных уровнях организации клетки при взаимодействии с биологически активными веществами, получаемыми при переработке растительных отходов: дигидрокверцитина, кверцитина, арабиногалактана, также регулятора роста растений – Мелафена в широком диапазоне концентраций (10^{-21} – 10^{-3} М). Одной из первых мишеней на пути инородного вещества в организме животного является внеклеточная мембрана. Поэтому были последовательно протестированы воздействия перечисленных веществ на структурные и функциональные свойства всех компонентов мембран: липидные, белок-липидные домены, поверхностные рецепторы и каналы. Методом адиабатной дифференциальной калориметрии изучалось влияние на структурную организацию микродоменов в мультиламеллярных гигантских липосомах из индивидуального фосфолипида и белок-липидных доменах в тенях эритроцитов, являющихся адекватной моделью внеклеточной мембраны для большинства клеток. Уширение липидного бислоя при воздействии отслеживали с помощью дифракционного анализа. Влияние на растворимые белки – сывороточный альбумин (БСА) исследовалось спектральным анализом с измерением собственной флуоресценции БСА. Активность поверхностных каналов целых клеток эритроцитов регистрировалась потенциометрически с применением ионселективных электродов. По первичному светорассеянию регистрировались Ca^{2+} - K^{+} и - Cl^{-} -зависимые изменения объема клетки асцитной карциномы Эрлиха (АКЭ), отражающие механизмы передачи информации внутрь клетки и обратный ответ. Метод иммуоблоттинга позволил при измерении уровня про- и анти- апоптических маркеров выявить скорость вхождения в апоптоз клеток АКЭ в присутствии мелафена. И, наконец, влияние на развитие солидной опухоли Льюис, позволило продемонстрировать затормаживающий эффект на неконтролируемый рост клеток. Разработанная комплексная совокупность методов открывает новые возможности для тестирования препаратов, определения механизмов их действия на разных уровнях организации и позволяет выявить потенциальные возможности для их применения.

НЕЙТРАЛЬНЫЕ ВЕЩЕСТВА И ПРОАНТОЦИАНИДИНЫ ALHAGI PSEUDALHAGI

Д.Ф. Алимова, Р.З. Кулиев, С.З. Нишанбаев, Н.М. Маматкулова, Н.К. Хидырова,
А.Д. Вдовин, Н.Д. Абдуллаев, Х.М. Шахидояттов

Институт химии растительных веществ им. акад. С. Ю. Юнусова АН РУз Ташкент
sabir78@rambler.ru

Известно, что экстракты и водные извлечения корней и надземной части *Alhagi pseudalhagi* широко применяются в народной медицине в качестве гемостатических, патогенных и диуретических средств [1].

Ранее из суммы экстрактивных веществ *Alhagi pseudalhagi* (верблюжья колючка, янтак) нами было изолировано 12 индивидуальных веществ [2], из которых шесть соединений были мономерными катехинами, а четыре- димерными проантоцианидинами [3].

В данном сообщении приводятся результаты изучения нейтральных веществ и установления структуры двух новых олигомерных проантоциани-динглокозидов из надземной части *Alhagi pseudalhagi*.

В состав нейтральных веществ *Alhagi pseudalhagi*, изученных с применением высокоэффективной тонкослойной хроматографии (ВЭТСХ), обнаружены полипрениловые спирты, стерины, высшие углеводороды, сложные эфиры стеринов и высших спиртов.

Изучением физико-химических свойств и спектральных характеристик (УФ-, ИК- и ¹³C ЯМР- спектров), а также химических превращений установлено строение и относительная конфигурация новых проантоцианидинов: $7-O-\beta-D-Glcp-6 \rightarrow Galloyl-(+)-катехин-$ (4 α -8)-(+)-катехин-(4 α -8)-(-)-эпигаллокатехина, названного нами алхацином и $7-O-\beta-D-Glcp-6 \rightarrow Galloyl-(+)-катехин-[(4\alpha-8)-(+)-катехин]_3-(4\alpha-8)-(-)-эпигаллока-техингаллата$ (алхацидина).

Будут обсуждены качественный и количественный состав нейтральных веществ надземной части *Alhagi pseudalhagi*.

Литература

1. Г. Бурнашева, М.М. Мухамедярова, Т.К. Чумбалов *Химия природ. соедин.*, 1975, 254.
2. D.F. Alimova, Z.A. Kuliev. Phenolic compounds of *Alhagi pseudalhagi*. 1st International Symposium on Biomolecules and Related Compounds Chemistry, Biology and Applications. Montpellier, France, 2005, p.59
3. Д.Ф. Алимова, З.А. Кулиев, А.Д. Вдовин, *Химия природ. соедин.*, 2007, 272 [Chem. Nat. Comp., 2007, 43, 3, 326 (Engl. Transl.)]

ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЙОДА В НЕКОТОРЫХ РАСТЕНИЯХ, ИСПОЛЪЗУЕМЫХ ДЛЯ ЛЕЧЕНИЯ СЕРДЕЧНО-СОСУДИСТЫХ ЗАБОЛЕВАНИЙ

В.Ю. Андреева¹, А.С. Ангаскиева²

¹ - Сибирский государственный медицинский университет, Томск, Россия

² - Красноярский государственный медицинский университет, Красноярск, Россия
vilival@yandex.ru

На развитие сердечно-сосудистых заболеваний (ССЗ) влияют различные микроэлементы, в том числе и йод. Йод является жизненно необходимым микроэлементом и его содержание в организме человека зависит, главным образом, от того, сколько йода находится в рационе питания. Дефицит йода является неблагоприятным фоном для

возникновения и прогрессирования атеросклероза, который является одним из факторов, приводящих к серьезным нарушениям кровообращения.

Содержание йода в растениях весьма разнообразно и колеблется от тысячных долей миллиграмма на 1 кг сухой массы до 10 мг. Накопление йода, как правило, отмечается в надземной части растения. Уровень содержания йода у сухопутных растений на 2-3 порядка ниже, чем в морепродуктах, и составляет в среднем 0,42 мг/кг. Такие большие различия в концентрации йода в продуктах моря и суши обусловлены, с одной стороны, генетически детерминированной способностью поглощать и накапливать йод, с другой - доступностью его в источниках поступления. Для России проблема йодного дефицита чрезвычайно актуальна, так как более 70% густонаселенных территорий страны имеют недостаток йода в воде, почве и продуктах питания местного происхождения, поэтому целью нашего исследования стала попытка оценить содержание йода в некоторых растениях, используемых для лечения и профилактики ССЗ.

Для определения иодид-иона был использован метод МУ 31-07/4 «Томьаналит». Объектами исследования стали корневище с корнями рапontiкума сафлоровидного, плоды аронии черноплодной, трава манжетки обыкновенной и трава зизифоры клиноподиевидной (табл. 1).

	Рапontiкум сафлоровидный	Арония черноплодная	Манжетка обыкновенная	Зизифора клиноподиевидная
Содержание йода (в мкг/кг)	0,34±0,11	0,7±0,23	0,39±0,13	0,29±0,098

Сравнивая полученные данные с литературными источниками о содержании йода в таких растениях как ламинария (2100 мкг/кг), вахта (2,26 мкг/кг), ряска (1,87 мкг/кг), продуктах растениеводства (овощи - 29 мкг/кг, фрукты - 18 мкг/кг, продукты из злаков - 47 мкг/кг) и, учитывая потери йода при приготовлении лекарственной формы, можно сказать, что столь незначительное содержание йода в исследуемых растениях не имеет практической значимости.

ТРОПАНОВЫЕ АЛКАЛОИДЫ РАСТЕНИЙ СЕМЕЙСТВ SOLANACEAE, CONVULVACEAE ФЛОРЫ УЗБЕКИСТАНА И ИХ ФАРМАКОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

С.Ф. Арипова, А.М. Гаппаров, А. Набиев, В.У. Хужаев, А. Вахабов

*Институт химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова АН РУз, Ташкент, Узбекистан
salima_aripova@mail.ru*

Изучен алкалоидный состав 18 видов растений, относящихся к семействам *Solanaceae* – пасленовые, *Convolvulaceae* – вьюнковые родов *Convolvulus*, *Physochlaina*, *Datura*, *Hyoscyamus*. Выделено 42 алкалоида, 22 - новых, для которых установлено строение, 6 новых алкалоидов являются бимолекулярными.

Мономерные тропановые алкалоиды (ТА) растений семейств *Solanaceae* родов *Physochlaina*, *Datura*, *Hyoscyamus* являются сложными эфирами аминоспиртов нортропина и тропина и их гидрокси- и ацетокси- производных с ароматическими (троповой, атроповой, анисовой) кислотами, а алкалоиды растений семейства *Convolvulaceae* этерифицированы вератровой и ванилиновой кислотами.

Новые димерные алкалоиды семейств *Solanaceae* и *Convolvulaceae* различаются по структуре, их можно отнести к двум различным типам. В структуре димерных ТА выделенных из растений родов *Physochlaina*, *Datura* в качестве этерифицирующих отмечаются изатроповые кислоты (α - и β - формы), которые определяют оптическую активность этих алкалоидов – это α - и β -белладоннины и α - и β -сконодоннины.

Димерные ТА растений семейства *Convolvulaceae* - субхирзин и конвольвидин, имеющие симметричное строение, состоят из двух структурных единиц конвольвина, соединенных

между собой через атомы азота посредством карбонильной (субхирзин), либо этиленовой группы (конвольвидин).

Тропановые алкалоиды растений рода *Convolvulus* близки друг другу по строению. Путем несложных реакций были осуществлены взаимные превращения и переходы между ними. Синтезирован ряд производных на основе ТА и изучена фармакологическая активность как самих алкалоидов, так и синтетических аналогов последних.

В результате исследований установлено, что α - и β -белладоннины и в меньшей степени α - и β -скоподоннины обладают миорелаксантным действием, что послужило основой для создания препарата «Этбелоний» курареподобного типа действия превосходящего по активности тубокурарин.

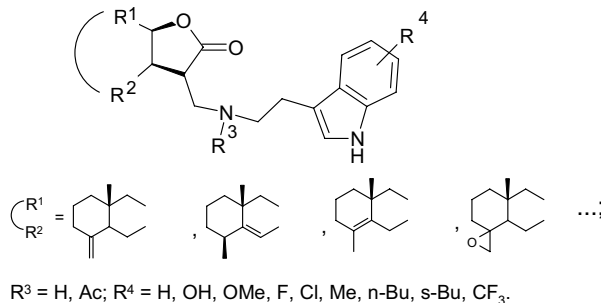
Алкалоид конвольвин и его производные обладают местноанестезирующей выраженной ангиопоксической, противовоспалительной, иммуностимулирующей активностью. У алкалоидов конвольвина и конволамина выявлена противогрибковая и антимикробная активность против ряда грам-положительных и грам-отрицательных штаммов патогенных и условнопатогенных микроорганизмов и некоторых видов грибов, что послужило основой для разработки противомикробного и противогрибкового препарата «Консубин», предложенного для применения в дерматологии.

ТРИПТАМИНОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ПРИРОДНЫХ СЕСКВИТЕРПЕНОВЫХ ЛАКТОНОВ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ АНТИОКСИДАНТЫ И МИТОПРОТЕКТОРЫ

С.В. Афанасьева, М.Е. Неганова, Е.Ф. Шевцова, С.Г. Клочков

Учреждение Российской академии наук Институт физиологически активных веществ РАН
svafa@ipac.ac.ru

В последние годы возрос интерес к созданию новых лекарственных препаратов на основе веществ природного происхождения. Нами синтезирован ряд производных, молекула которых содержит структурные фрагменты двух классов вторичных растительных метаболитов – сесквитерпеновых лактонов *Inula helenium* и алкалоидов триптаминового ряда, - а также их аналогов.



Проведен скрининг полученных соединений в тестах ингибирования перекисного окисления липидов (ПОЛ), радикал-связывающей, металл-хелатирующей активности, изучено влияние ряда веществ на функции митохондрий. Несмотря на то, что исходные лактоны не обладают антиоксидантной активностью, а триптамины проявляют антиоксидантную активность в крайне высоких концентрациях (более 1мМ), новые синтезированные производные ингибируют Fe^{3+} -индуцированное ПОЛ и являются хелаторами Fe^{2+} , ряд из них также подавляет ПОЛ, вызванное трет-бутилгидроксипероксидом, и проявляет низкую радикал (ДФПГ)-связывающую активность. В случае лактонов, не обладающих заметным влиянием на мембранный потенциал и реакцию Ca^{2+} -индуцированного «набухания» митохондрий, их

триптаминовые производные проявляют способность увеличивать устойчивость митохондрий к индукции проапоптотического процесса скачка митохондриальной проницаемости.

Полученные результаты позволяют предположить перспективность поиска потенциальных цитопротекторов, в частности нейропротекторов, в рядах триптаминовых производных лактонов.

ПРОДУКТЫ ПЧЕЛОВОДСТВА КАК ИСТОЧНИК БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОГО РЫНКА

Л.Т. Ахметова, Ж.Ж. Сибгатуллин, С.Ю. Гармонов, И.В. Зеваков, В.Ф. Сопин

*Казанский Государственный Технологический Университет, г.Казань, Россия
gmp-1@yandex.ru*

Актуальность использования продуктов пчеловодства в последнее время значительно возросла. Несомненная эффективность таких известных субстанций как прополис, маточино молочко, пчелиный яд доказана многолетним научным и практическим мировым опытом. Кроме того, существует ряд субстанций, недостаточно используемых отечественным фармацевтическим рынком. Одной из них является перга – так называемый «пчелиный хлеб». Проведенные нами исследования позволили установить, что перга в своем составе содержит обширную витаминную группу – водо- и жирорастворимые витамины, группу микро- и макроэлементов, значительный ряд незаменимых аминокислот. Вместе с этим в перге присутствуют ростковые гормоны и ряд ферментов. Вследствие уникальности такого биологически активного состава популярность данного продукта пчеловодства в последнее время возрастает. Однако, существуют сложности в заготовке, хранении, переработке перги. Температурные колебания (замораживание, нагревание), высокая влажность, обсемененность патогенной микрофлорой могут не только ухудшить биологически активные свойства этого пчеловодческого продукта, но и привести к токсичному воздействию на организм человека. В связи с этим возникает необходимость создания безопасного для потребления продукта с соответствующей регламентирующей, инструктирующей документацией, используемой в производстве.

Нами на основе перги разработана комплексная технология получения субстанции перги, которая используется для изготовления эффективных препаратов с высокой биологической доступностью. В Республике Татарстан на основе этой технологии выпускается биологически активная добавка (БАД) «Винибис С», содержащая в своем составе пергу. Производство осуществляется согласно требованиям к качеству и безопасности, отраженным в ТУ 9360-001-27848209-07. Настоящие технические условия помимо органолептических и физико-химических показателей БАДа, по содержанию токсичных элементов и радионуклеидов, по микробиологическим показателям содержат также требования к сырью – перге.

Клинические исследования «Винибис С» выявили иммуномодулирующее, антиоксидантное, антианемическое, детоксикационное и антимуtagenное действие комплекса биологически активных веществ препарата. На основе фармакологического изучения установлены оптимальные дозозависимые и временные схемы введения «Винибис С».

Вышеописанные эффекты позволили успешно использовать биологически активную добавку «Винибис С» как средство, оказывающее влияние на течение обменных процессов в комплексной терапии ряда социально-значимых заболеваний: инфекционных, сердечно-сосудистых, сахарного диабета, а так же как дополнение к базисной оздоровительной терапии подросткам с 14 лет и взрослым, испытывающим высокие антропогенные нагрузки по месту проживания.

ИЗУЧЕНИЕ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНОГО КОМПЛЕКСА ХИТОЗАНА С КАРБОКСИАРАБИНОГАЛАКТАНОМ

Л.А. Бадыкова, Р.Х. Мударисова

ИОХ УНЦ РАН, Уфа, Россия

badykova@mail.ru

На основе полиэлектролитного комплекса (ПЭК) хитозан+карбоксии-арабиногалактан были получены медицинские пленки с пролонгированным выделением антибиотика цефазолина (ЦФЗ). Одним из способов регулирования кинетики выделения лекарственного препарата является изменение условий формирования полимерной матрицы. С этой целью были сформированы два вида пленок. В первом случае варьировалась концентрация карбоксии-арабиногалактана (карбоксии-АГ) в композиции от 0,2 до 0,6. Во втором - изменялся порядок заливки: пленка 1- вначале получали пленку из раствора хитозана (ХТЗ), затем добавляли к ней водную смесь карбоксии-АГ+ЦФЗ; пленка 2 – формировали пленку ХТЗ+ЦФЗ и далее добавляли водный раствор карбоксии-АГ. Результаты исследований показали, что с увеличением концентрации карбоксии-АГ в композиции до 0,6, наблюдается замедление выхода ЦФЗ в 2 раза. Вероятно, это связано с образованием прочного полиэлектролитного слоя при получении стехиометрического ПЭК при этом соотношении, что и способствует более прочному удерживанию антибиотика в пленке. Варьируя концентрацию карбоксии-АГ в композиции можно не только увеличить пролонгирующий эффект, но и регулировать количество выделяющегося лекарства.

На основании полученных данных, касающихся порядка заливки, установлено, что ЦФЗ выходит медленнее из пленки 2, когда происходит первоначальное формирование комплекса ЦФЗ с ХТЗ за счет взаимодействия аминогрупп ХТЗ с карбоксийными группами ЦФЗ. В пленке 1, вероятно, за счет конкурентного взаимодействия карбоксийных групп карбоксии-АГ и ЦФЗ с аминогруппами ХТЗ образуются менее прочные связи между ХТЗ и лекарственным соединением, и карбоксии-АГ способствует более полному и быстрому высвобождению ЦФЗ за счет своей гидрофильной природы. Таким образом, изменяя состав и способ получения пленок, можно варьировать время контролируемого высвобождения лекарственного препарата от нескольких часов до нескольких месяцев. Введение карбоксии-АГ в хитозановую матрицу позволяет, во-первых, увеличить время пролонгирования антибиотика в 5-7 раз, во-вторых, использовать данные композиции без дополнительного модифицирования, по сравнению с пленкой только на основе ХТЗ.

РАЗРАБОТКА И КЛИНИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НОВОГО ПРОТИВОГРИБКОВОГО ПРЕПАРАТА “АМИКОСКИН”- МАЗЬ 3%

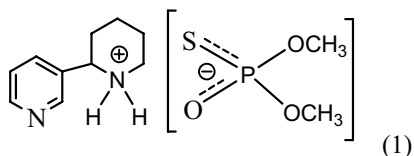
О.В. Бакбардина¹, А.М. Газалиев¹, А.Т. Карибаева², Г.К. Аскарлова²

1 - Карагандинский государственный технический университет, Караганда, Казахстан

2 - Карагандинский государственный медицинский университет, Караганда, Казахстан

bakbardina@yandex.ru

Цель исследования - разработка на основе растительного сырья *Anabasis arphylla* нового биосинтетического препарата “Амикоскин”- мазь 3% (1) для лечения грибковых инфекций, сокращения сроков лечения, профилактики рецидивов и распространения заболеваемости трихофитией.



Для наружной терапии дерматомикозов препарат “Амикоскин”- мазь 3% применяли в виде аппликаций на очаги поражения 2 раза в сутки в течение 10 дней. Лечение проводили до исчезновения воспалительных явлений, разрешения высыпаний и появления на их местах вторичных эритематозных пятен. Под наблюдением находилось 62 больных трихофитией в возрасте от 2 до 58 лет, которые были распределены в 2 группы. Группа №1 - (25 больных) получала традиционное лечение (противогрибковые препараты, витамины, обработка очагов 2% спиртовым раствором йода с последующим чередованием аппликаций 10% серно-дегтярной мази и мази «Клотримазол»). В группе №2 - (37 больных) лечение проводили препаратом “Амикоскин”- мазь 3%. Вышеуказанными препаратами обрабатывалась кожа на 2-3 см снаружи от краев инфильтратов во время смазывания очагов поражения (т.е. процедура осуществлялась 2 раза в сутки). Клиническое улучшение отмечалось через 2-3 дня после начала применения препарата “Амикоскин”- мазь 3% в виде уменьшения инфильтрации, отека, воспалительного валика по периферии очагов, клиническое выздоровление отмечалось на 6-8 сутки в виде полного отсутствия симптомов. При осуществлении традиционного лечения динамика вышеуказанных показателей отставала от результатов группы №2 на 2-5 дней. Таким образом, сопоставляя данные клинических изменений в процессе лечения традиционным методом и препаратом “Амикоскин”- мазь 3%, следует отметить, что положительная динамика клинических показателей выражена более отчетливо у больных группы №2. Исследуемый препарат “Амикоскин”- мазь 3% и метод наружного лечения дерматомикозов расширяет арсенал противогрибковых средств лечения, обладает высоким клиническим эффектом, сокращая сроки лечения и предотвращает возникновение рецидивов.

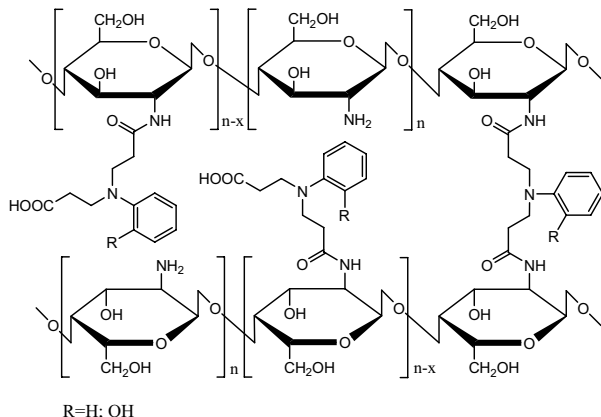
ПОЛИМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ КОНТРОЛИРУЕМОГО ВЫСВОБОЖДЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА

А.С. Березин, Ю.А. Скорик

*Санкт-Петербургская государственная химико-фармацевтическая академия, Санкт-Петербург, Россия
yury_skorik@mail.ru*

В настоящее время значительные усилия направлены на разработку и исследование полимерных систем для контролируемого высвобождения (ПСКВ) биологически активных соединений (БАС). Пролонгированная доставка БАС в организм в требуемых дозах позволяет устранить многие недостатки наружного, перорального, инъекционного и других способов их введения при использовании традиционных лекарственных форм. Такими недостатками, чаще всего, являются повышенная токсичность и нестабильность БАС, неравномерная скорость их подачи, неэффективный расход активного компонента. Использование ПСКВ дает возможность планомерно и целенаправленно вводить в организм требуемую дозу препарата, что особенно важно при лечении хронических заболеваний. Кроме того, используя полимерную форму лекарственного препарата, можно варьировать время высвобождения от нескольких часов (наночастицы) до нескольких месяцев (матрицы).

Среди многообразия полимеров природного происхождения, используемых для биомедицинских целей, особое место занимает хитозан. Уникальность строения, в сочетании с биосовместимостью и способностью к биодеградации в организме с образованием нетоксичных конечных продуктов открывают широкие возможности его применения в качестве носителя БАС.



С учетом требований, предъявляемых к ПСКВ, нами проведена направленная модификация хитозана *o*-гидроксианилин- и анилин-*N,N*-ди-3-пропионовыми кислотами. Полученные системы потенциально могут выполнять не только функции полимерно-носителя БАС, но и способствовать повышению резистентности организма к возбудителям заболеваний

вследствие иммуностимулирующего действия исходного полимера. Также рассматривается возможность использования полученных полимерных систем в качестве энтеросорбентов.

ЭКДИСТЕРОИДЫ РАСТЕНИЯ *LAGOCHILLUS PLATYCALYX*

И.М. Бойматов, И.Д. Бобаев, Н.Ш. Рамазанов

Институт химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова АН РУз
bobaev-isom@mail.ru

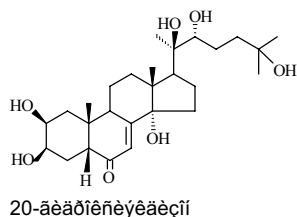
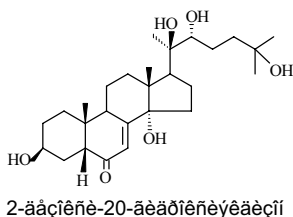
Экдистероиды широко распространены как в растительном, так и в животном мире.

Физиологические эффекты экдистероидов на организм человека и теплокровных животных весьма разнообразны. Они регулируют минеральный, углеводный, липидный и белковый обмен. Способность их к нормализации уровня сахара в крови может быть полезной при лечении сахарного диабета. Экдистероиды нормализуют также уровень холестерина; снимают воспаление печени, вызванное токсическим гепатитом; обладают способностью дублировать действие витамина D₃, проявляя антирахитичный эффект. В медицине экдистероидсодержащие натуральные составы используются при нарушениях работы сердечно-сосудистой, центральной нервной и репродуктивной систем, в качестве тонизирующих и стимулирующих средств при умственном и физическом утомлении, пониженной работоспособности, импотенции, ослаблении функций разных органов.

С целью выявления новых источников экдистероидсодержащего сырья мы изучали растение *Lagochillus platycalyx*, произрастающее в Ферганской области Республики Узбекистан.

Высушенную и измельченную надземную часть *Lagochillus platycalyx* экстрагировали 5 раз MeOH. Экстракт концентрировали досуха, разбавляли водой, выпавший осадок удаляли фильтрацией. Водную часть последовательно экстрагировали хлороформом, этилацетатом, затем бутанолом-1. После упаривания растворителей под вакуумом были получены этилацетатная и бутанольная фракции.

Бутанольную фракцию разделяли на колонке с силикагелем, элюируя системами хлороформ-метанол 30:1, 15:1; 9:1, 6:1, 4:1. Выделили 20-гидроксиэкдизон (1) и в очищенных фракциях сравнением с подлинными образцами обнаружили 2-дезоксиде-20-гидроксиэкдизон.



Таким образом, обнаружено, что растение *Lagochillus platycalyx* содержит экидстероиды.

СИНТЕЗ ИМИНОКОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(IV), СОДЕРЖАЩИХ АМИНОГРУППУ В БОКОВОЙ ЦЕПИ, И ИХ ПРОТИВООПУХОЛЕВАЯ АКТИВНОСТЬ

Н.А. Бокач¹, Ю.Е. Москаленко², А.В. Грибанов², М.Л. Кузнецов³, В.Ю. Кукушкин⁴

1 - Санкт-Петербургский государственный университет, Химический факультет

2 - Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург

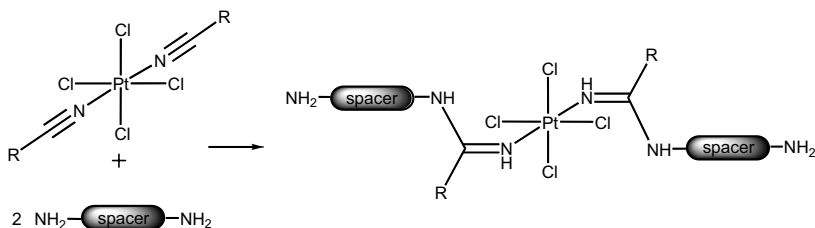
3 - Московский государственный педагогический университет, Химический факультет, Москва

4 - Санкт-Петербургский государственный университет, Химический факультет; Институт

высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург

bokach@nb17701.spb.edu

Препараты на основе платины являются одними из наиболее используемых веществ в химиотерапии раковых заболеваний. Кинетически инертные комплексы платины(IV) представляют особый интерес в связи с возможностью избирательного действия на опухолевые клетки. Одним из перспективных направлений синтеза разнообразных комплексов платины(IV), содержащих иминолиганды, является реакция платинапрототируемого нуклеофильного присоединения к координированным нитрилам. Платина(IV) известна как один из наиболее сильных электрофильных активаторов нитрильной группы; реакции лигандов RCN с широким кругом нуклеофилов (вода, спирты, оксиды, гидросиламины, амины, имины, амидины, гуанидины, иминоэфир, пиразолы и т.д.) протекают в мягких условиях и практически количественно. Другой особенностью металлоцентра Pt^{IV} является относительная кинетическая инертность в реакциях замещения, что способствует повышению селективности нуклеофильного присоединения к связи C≡N нитрильного лиганда и приводит к формированию преимущественно монодентатно координированных иминов – продуктов реакции с бифункциональными нуклеофилами.



Было установлено, что нитрильные лиганды в комплексах *trans*-[PtCl₄(RCN)₂] (R = Me, Et, CH₂Ph, Ph) взаимодействуют с ди- и триаминами NH₂{spacer}NH₂ (spacer = CH₂CH₂, CH(Me)CH₂, CH₂CH₂CH₂, CH₂CH₂CH₂CH₂, CH₂CH₂NHCH₂CH₂) с образованием монодентатно координированных амидинов, содержащих в боковой цепи свободную аминогруппу. Полученные соединения охарактеризованы комплексов физико-химических методов анализа (элементный CHN анализ, спектроскопии ¹³C CP-MAS ЯМР и ИК, ESI масс спектрометрия, рентгеноструктурный анализ).

Проведены предварительные *in vivo* испытания цитостатической активности комплекса *транс*-[PtCl₄{NH=C(Et)NH₂(CH₂)₂NH₂}₂]. Было установлено, что хотя само соединение не проявляет антиметастатической активности, но усиливает эффект известных цитостатиков, повышая эффективность до 65%.

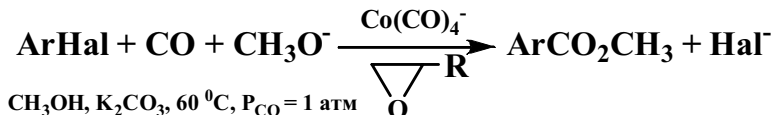
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 08-03-00631 и 08-03-12027), Президента РФ (грант МК-643.2009.3), совместного Российско-Тайваньского исследовательского проекта (NSC 96-2923-M002 и РФФИ № 07-03-92002).

N. A. Bokach, N. P. Konovalova, Y. Wang, Y. E. Moskalenko, A. V. Griбанov, V. Yu. Kukushkin // Dalton Transactions. 2010. in press.

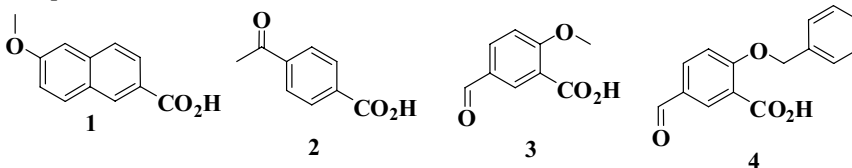
КОБАЛЬТКАТАЛИЗИРУЕМОЕ КАРБОНИЛИРОВАНИЕ АРИЛГАЛОГЕНИДОВ – НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

В.П. Боярский, И.А. Боярская, Т.Е. Жеско
химический факультет СПбГУ, СПб, Россия
vadimpb@yahoo.com

Ароматические и гетероароматические карбоновые кислоты являются основой для получения большого количества лекарственных препаратов и биологически активных веществ. Недавно нами разработан новый способ синтеза арилкарбоновых кислот с использованием реакции карбонилирования арилгалогенидов, катализируемой комплексами кобальта [1,2]:



Реакция протекает в мягких условиях и может быть реализована не только в лабораторном, но и в промышленном варианте. Разрабатываемый метод оказался очень удобным в случае получения нескольких типов арилкарбоновых кислот, которые трудно получить простыми окислительными методами:



Особенно следует отметить возможность получения с количественным выходом 6-метоксинафталин-2-карбоновой кислоты (1). Практическая важность этого продукта обусловлена тем, что недавно на базе 6-метоксинафталин-2-карбоксамидов были разработаны новые MDR-реверсивные агенты для лечения рака, некоторые из которых показали лучшую активность и меньшую токсичность по сравнению со стандартным агентом, в качестве которого рассматривался верапамил [3].

Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН "Медицинская и биомолекулярная химия".

1. Боярский В.П., Жеско Т.Е., Ланина С.А. *ЖПХ*. 2005. 78(11). 1875.
2. Боярский В.П., Жеско Т.Е., Ларионов Е.В., Полукеев В.А. *ЖПХ*. 2007. 80(4). 584.
3. T.N. Lokhande, C.L. Viswanathan, A. Joshi, A. Juvekar // *Bioorg. & Med. Chem.* 2006. Vol. 14, N 17. P. 6022–6026.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИММОБИЛИЗАЦИИ ПРОСПИДИНА ГИДРОГЕЛЕВЫМИ ФОРМАМИ ФОСФАТОВ КРАХМАЛА И ДЕКСТРАНА

П.М. Бычковский¹, Т.Л. Юркштович¹, Н.В. Голуб¹, С.А. Беляев¹, В.А. Алиновская¹,
Р.И. Костерова¹, С.О. Соломевич¹, А.А. Кладиев²

1 - Учреждение БГУ НИИ физико-химических проблем, Минск, Беларусь

2 - Биотехнологическая компания ТНК, Москва, Россия
sergejsolomevich@yandex.ru

Получены эфиры декстрана и крахмала с различной степенью замещения по фосфорнокислым группам и карбаматным группам в виде гидрогелей, изучена их степень набухания. Изучено влияние условий проведения реакции этерификации на состав и свойства полученных продуктов. Установлено, что соотношение компонентов в этерифицирующей смеси, величина давления в зоне реакции фосфорилирования ортофосфорной кислотой в расплаве мочевины в значительной степени влияют на содержание в образцах фосфорнокислых групп, выход гель-фракции.

Изучена зависимость количества сорбированного проспицина от времени контакта катионита с раствором цитостатика. Полученные данные свидетельствуют об очень высокой скорости поглощения катионов проспицина гидрогелями на основе фосфатов полисахаридов. Показано, что предельное насыщение гидрогелей лекарственным веществом происходит практически за первые 5 минут контакта полисахарида с цитостатиком.

Показано, что при концентрации цитостатика во внешнем растворе до 0,0015 ммоль/мл селективность сорбции проспицина Н- и Na-формами фосфатами крахмала и декстрана, имеющих одинаковую полную обменную емкость, практически одинакова. Сопоставление величин сорбции проспицина при более высоких концентрациях цитостатика в растворе показывает более высокую сорбционную емкость Na-форм фосфатов полисахаридов в сравнении с Н-формой.

Из результатов, полученных в доклинических исследованиях в условиях *in vitro* и *in vivo* в РНПЦ онкологии и медицинской радиологии им. Н.Н.Александрова следует, что гидрогелевая форма проспицина на основе фосфата декстрана обеспечивает потенцирование противоопухолевого действия проспицина и вызывает полное рассасывание различных видов опухоли у всех животных в эксперименте, что приводит к полному излечению.

ПРЕПАРАТ «ЦИСПЛАЦЕЛ» - НОВОЕ ЭФФЕКТИВНОЕ ПРОТИВООПУХОЛЕВОЕ СРЕДСТВО НА ОСНОВЕ ОКИСЛЕННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

П.М. Бычковский¹, Т.Л. Юркштович¹, Ф.Н. Капуцкий¹, С.А. Беляев¹, Д.А. Адамчик¹,
Э.А. Жаврид², А.В. Ваккер², Ю.Г. Шанько³, Е.А. Короткевич³

1 - Учреждение БГУ НИИ физико-химических проблем, Минск, Беларусь

2 - ГУ РНПЦ онкологии и медицинской радиологии им. Н.Н. Александрова, Минск, Беларусь

3 - ГУ РНПЦ неврологии и нейрохирургии МЗ РБ, Минск, Беларусь
bychkovsky@tut.by

В работе исследован процесс иммобилизации на биodeградируемом полимере – окисленной целлюлозе (ОЦ) цисплатина (ЦП), одного из наиболее эффективных противоопухолевых препаратов для системной и внутриартериальной химиотерапии злокачественных новообразований. В результате был разработан способ получения лекарственного препарата «Цисплацел», заключающийся в иммобилизации ЦП окисленной целлюлозой посредством ионообменного взаимодействия из водного раствора цитостатика с концентрацией, не превышающей $8 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Установлено, что релиз ЦП из фазы полимера в физиологический раствор протекает в две стадии. Причем, на

начальной стадии вблизи пораженного органа создается ударная доза цитостатика, а на протяжении конечной стадии происходит постепенная “подпитка” пораженного органа небольшим количеством лекарственного вещества, что создает эффект пролонгированного действия.

В условиях *in vitro* и *in vivo* было показано, что полимерная форма ЦП не обладает выраженным нейротоксическим действием на интактную ткань головного мозга, как в месте имплантации, так и на отдалении, и полностью сохраняет цитостатические свойства исходного ЦП. В результате проведенных клинических испытаний было установлено, что эффективность препарата «Цисплацел» в качестве противоопухолевого средства послеоперационной локальной химиотерапии супратенториальных глиом головного мозга оценивается как положительная: наблюдалось достоверное увеличение продолжительности безрецидивного периода с $31,9 \pm 2,8$ недель до $50,8 \pm 3,2$ недель. Кумулятивная выживаемость, рассчитанная по таблицам продолжительности жизни (Life table method) в основной группе была выше, чем в контрольной, что также свидетельствует об эффективности полимерной формы ЦП, по сравнению с нативной. Лекарственный препарат «Цисплацел» зарегистрирован на территории Республики Беларусь (регистрационное удостоверение №09/09/1667 от 30.09.2009 года) и рекомендован к применению в медицинской практике.

НОВЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ СТЕРОИДНЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ ИЗ ФИТОСТЕРИНОВ

Н.Е. Войшвилло, Т.С. Стыщенко, В.В. Ядерец, А.В. Дружинина, В.А. Андриюшина

Центр Биоинженерия РАН, Москва, Россия

voishvillo@rambler.ru

В настоящее время фитостерины (смесь β -ситостерина, кампестерина, стигмастерина, брассикастерина и др.) являются основным сырьем для синтеза стероидных лекарственных препаратов. Они могут быть получены из отходов при переработке древесины, сои, сахарного тростника и другого растительного сырья.

Интермедиатами в синтезе стероидных препаратов из стероидов являются образуемые с помощью мутантных штаммов бактерий 17-кетоандростаны: андрост-4-ен-3,17-дион (АД), андроста-1,4-диен-3,17-дион (АДД) и 9 α -гидрокси-АД (9-ОН-АД), из которых может быть получена практически вся номенклатура стероидных лекарственных препаратов:

- из АД - минерало- и глюкокортикоиды, половые гормоны – андрогены, гестагены, а также диуретики, анаболики и др. лекарства; из АДД - половые гормоны, в частности - эстрогены и гестагены 19-норстероидного ряда, а также анаболики; из 9-ОН-АД - фторированные по C₉ кортикостероиды (дексаметазон, синаflan, триамцинолон и др.).

В Центре «Биоинженерия» РАН проводятся исследования по синтезу стероидных препаратов из фитостероидов по трем направлениям: селекция штаммов, окисляющих стероиды до 17-кетоандростанов, разработка технологий получения АД, АДД, 9-ОН-АД и методов синтеза стероидных лекарственных препаратов из этих интермедиатов.

В результате проведенных исследований получены пять новых штаммов, позволяющих осуществлять наиболее важные модификации стероидов для синтеза биологически активных соединений: *Mycobacterium neoaurum Ac-1634*, *Mycobacterium neoaurum Ac-1656*, *Pimelobacter simplex Ac-1632*, *Curvularia lunata F-981*, *Rhodococcus erythropolis Ac-1740*, депонированных в Всероссийской коллекции промышленных микроорганизмов и защищенных патентами РФ. На их основе созданы технологии получения АД, АДД и 9 α -ОН-АД из фитостероидов и методы направленного 7 α -, 9 α -, 11 β -, 14 α -гидроксилирования, открывающие путь к высокоактивным модифицированным аналогам стероидных лекарственных веществ.

С использованием методов биотехнологии разработаны оригинальные высокоэффективные технологии синтеза из стероидов жизненно-необходимых стероидных

лекарственных препаратов, таких как гидрокортизон, преднизолон, метилпреднизолон, метандростенолон, спиринолактон, этинилэстрадиол, метилтестостерон и др. Выходы и качество препаратов соответствуют уровню мировых стандартов.

ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ИЗ КОРНЕЙ LIMONIUM MYRIANTHUM

А.В. Гадецкая¹, Г.Е. Жусупова¹, Ж.А. Кожамкулова¹, М.К. Мурзахметова², Ж.А. Абилов¹

1 - Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

2 - Институт физиологии человека и животных, Алматы, Казахстан

purpy-09.06@mail.ru

В настоящее время актуальным является создание эффективных лекарственных средств на основе растительного сырья. Перспективными объектами в этом плане являются растения рода кермек (*Limonium Mill*) семейства свинчатковых (*Plumbaginaceae*). Противовоспалительная, противовирусная и гепатопротекторная активности субстанции «Лимонидин», полученной из растений *Limonium gmelinii*, способствовала созданию на ее основе ряда лекарственных средств с соответствующим действием. Высокая эффективность субстанции «Лимонидин» обусловлена наличием в ней дубильных веществ гидролизуемого и конденсированного ряда, флавоноидов окисленного и восстановленного типов, витаминов, аминокислот, ненасыщенных жирных кислот и других групп биологически активных веществ (БАВ). Установленный большой набор БАВ в корнях другого промышленно значимого вида рода кермек, а именно кермека тысячечеткового (*Limonium myrianthum*), дает основание считать, что исследуемое растение является также ценным сырьем для получения на его основе практически значимых продуктов и обосновывает возможность его использования в официальной медицине.

Целью работы является получение субстанций с антиоксидантной активностью из корней *Limonium myrianthum*, содержащих различные классы БАВ, и определение их биологической активности. Антиоксидантную активность исследуемых субстанций определяли общепринятыми методами в биохимии. Установлено, что субстанции, выделенные из корней *Limonium myrianthum*, проявляют больший антиоксидантный эффект, чем таковые, выделенные из их надземной части. При низких концентрациях различных образцов наибольшей антиоксидантной активностью обладает субстанция, полученная из корней при их экстрагировании водой. При более высоких концентрациях субстанций наибольший антиоксидантный эффект проявляет таковые, выделенные при экстрагировании сырья этиловым спиртом, а также ацетоном.

Гармоничное сочетание основных групп БАВ обуславливает достаточно высокий фармакологический эффект *Limonium myrianthum*, что является важным аспектом в схемах лечения хронических системных заболеваний.

ОБОРУДОВАНИЕ ШИМАДЗУ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ЛЕКАРСТВЕННЫХ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПРЕПАРАТОВ

И.Л. Гринштейн

ООО АНАЛИТ, Санкт-Петербург, Россия

grin@analit-spb.ru

Корпорация Шимадзу - один из крупнейших в мире производителей спектрального, хроматографического, масс-спектрометрического и другого аналитического и испытательного оборудования. На российском рынке хорошо известны спектрометры и спектрофотометры, хроматографы, хроматомасс-спектрометры и другие приборы Шимадзу. Особый интерес для специалистов, занимающихся разработкой лекарственных

и физиологически активных соединений, представляют приборы Шимадзу, позволяющие определять и подтверждать химический соединений и их смесей, количественно определять биологически активные и токсичные примеси, оценивать стабильность смесей и соединений и т.д.

С этой точки зрения безусловный интерес представляют новые разработки Шимадзу в области спектроскопии и хроматографии 2009-2010 годов: новый жидкостный хроматограф LC-30 для сверх-быстрой ВЭЖХ высокого разрешения, способный работать при давлениях до 1300 атм при температурах до 150⁰С и сокращающий время анализа до 1 минуты; новый газовый хроматограф GC-2010Plus, оснащенный самыми чувствительными в мире детекторами; новый высокочувствительный жидкостной хроматомасс-спектрометр LCMS-2020; атомно-абсорбционный спектрофотометр AA-7000 с двойной системой атомизации, автоматической сменой атомизаторов и двойной системой коррекции фона, позволяющий достигать пределов обнаружения на уровне 0.01-0.001 ppb. В группе спектральных приборов особый интерес представляет, также, и ICP-спектрометр параллельного действия ICPE-9000. Этот вакуумный термостатируемый спектрометр, благодаря совершенной оптической системе и мощной системе детектирования на базе CCD-детектора (1050000,00 пикселей) позволяет проводить как качественный, так и количественный анализ пробы даже без предварительного задания аналитических линий, обеспечивая при этом практически полную свободу от спектральных влияний – этой основной проблемы эмиссионного спектрального анализа.

Анализатор размера частиц IG-1000 определяет распределение частиц по размерам, в том числе, и в суб-нанодиапазоне: с частицами диаметром от 0.5 нм. Работа этого прибора основана на новом, впервые разработанном корпорацией Шимадзу методе наведенной дифракционной решетки (НДР).

Сервисное обслуживание и методическую поддержку приборов Шимадзу осуществляет крупнейший российский генеральный дистрибьютор Шимадзу ООО АНАЛИТ-Продактс, имеющий представительства, сервисно-методические центры и лабораторию в С-Петербурге, Нижнем-Новгороде, Казани и Уфе. Компания АНАЛИТ-Продактс является параллельно и дистрибьютором таких известных компаний, как Миллипор, Антек-Лейден, Меттлер-Толедо, поставляя оборудование для водоочистки, фильтрации, пробоподготовки, титриметрии и т.д.

ЭЛЕКТРОФИЛЬНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ СОЕДИНЕНИЙ ДИАЦЕТИЛЕНОВОГО РЯДА

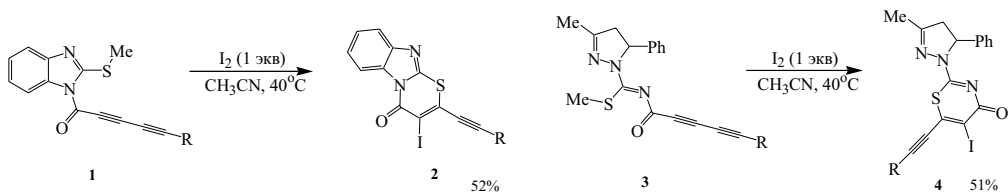
Н.А. Данилкина, И.А. Балова

*Санкт-Петербургский Государственный Университет
daniilkina.natalia@gmail.com*

Электрофильная циклизация функционализированных ацетиленовых производных является удобным и эффективным методом синтеза галогензамещенных гетероциклов [1]. Аналогичная реакция для соединений, содержащих сопряженную систему 2-х тройных связей, открывает возможность получения *o*-йодоэтинилгетероциклических соединений – труднодоступных предшественников ендиновых систем, конденсированных с гетероциклическим ядром.

В качестве субстратов для изучения электрофильной циклизации были выбраны диацетиленовые производные 2-метилсульфанилбензимидазола (1) и S-метилпиразолин-тиокарбоксамид (3).

Было установлено, что циклизация амидов (1, 3) протекает в присутствии эквивольного количества йода, затрагивая при этом лишь одну тройную связь субстрата, и приводит к 5-йод-6-этинил-1,3-тиазин-4-онам (2, 4).



Таким образом, нами впервые осуществлен синтез гетероциклических систем с использованием электрофильной активации тройной связи бута-1,3-диинилкарбонильного фрагмента амидов диацетиленкарбоновых кислот. Полученные производные 5-йод-6-этинил-1,3-тиазин-4-онов, представляют интерес в качестве субстратов для синтеза неизвестных эндиновых систем, содержащих 1,3-тиазиновый цикл.

[1] R. C. Larock in *Acetylene Chemistry*. Ed. F. Diederich, P.J. Stang, R.R. Tikwinski, Wiley-VCH, 2005

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ХИТИНА С ЛЕКАРСТВЕННЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ РАЗЛИЧНЫХ ГРУПП

Г.В. Ефремова¹, М.В. Фадеева¹, Д. Черняков¹, А.С. Березин¹, Ю.Е. Москаленко²,
Ю.А. Скорик¹

¹ - Санкт-Петербургская государственная химико-фармацевтическая академия, Санкт-Петербург, Россия

² - Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

yury_skorik@mail.ru

Процесс создания нового лекарственного препарата (ЛП) является длительным и требует больших капитальных вложений, - именно поэтому актуальным является поиск путей повышения эффективности уже существующих ЛП. Одним из наиболее перспективных направлений является создание полимерных носителей, пролонгирующих действие ЛП, повышающих его терапевтический эффект или снижающих токсичность. Для этих целей чаще всего используются полимеры синтетического происхождения, но основными их недостатками являются относительно высокая токсичность, а также аллергическое и раздражающее действие на организм пациента. Природные полимеры, напротив, обладают хорошей биосовместимостью, биodeградируемостью и имеют очень высокие значения LD.

В настоящей работе изучены некоторые водорастворимые производные хитина различного происхождения и их взаимодействие с лекарственными веществами различных групп (рибофлавин, никотинамид, перфлорксацин, ацикловир) с целью создания более эффективных форм этих ЛП.

Объектами настоящего исследования являлись *O*-карбоксиметил-хитин-глюкановый комплекс, *N,O*-(2-сульфоэтил)хитин-глюкановый комплекс, полученные химической модификацией хитин-глюканового комплекса, выделенного из мицелия волокнистых грибов *Aspergillus niger* [1], а также *N*-(2-карбоксиил)хитозан (КЭХ), полученный взаимодействием крабового хитозана с 3-бромпропионой кислотой [2]. Химическая структура синтезированных производных определена с использованием ИК-, ЯМР спектроскопии (¹H, ¹³C, COSY, HMBC, HSQC), элементного анализа.

Взаимодействие полимеров с лекарственными веществами в водных растворах изучали методами электронной спектроскопии в сочетании с потенциометрическим контролем кислотности растворов и ¹H ЯМР спектроскопии высокого разрешения. В работе обсуждаются состав, структура и устойчивость образующихся комплексов.

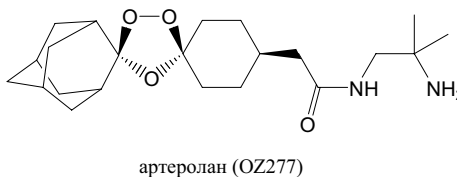
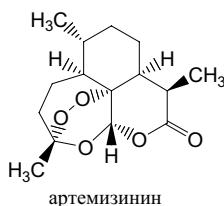
1. Skorik Y.A., Pestov A.V., Yatluk Y.G. *Biores. Technol.* 2010 101(6) 1769-1775.
2. Skorik Y.A., Gomes C.A.R., Vasconcelos M.T.S.D., Yatluk Y.G. *Carbohydr. Res.* 2003 338(3) 271-276.

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ПЕРОКСИДЫ

Д.В. Казаков

Учреждение Российской академии наук Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, г. Уфа, Россия
DKazakov@anrb.ru

Последнее десятилетие можно по праву назвать ренессансом химии циклических пероксидов благодаря открытию выдающейся биологической активности у целого ряда перокси-соединений, содержащих триоксолановые и тетраоксановые фрагменты [1-3]. Оказалось, что некоторые пероксиды по антималярийной активности не только сравнимы, но и превосходят известный препарат артемизинин и его аналоги [4]. Эти находки привели к тому, что в настоящее время один из триоксоланов на основе адамантанона артеролан (OZ277) находится на третьей фазе клинических испытаний, проводимых фирмой Ranbaxy [5], в качестве нового препарата против малярии.



В докладе дается представление о современном состоянии дел в области химии биологически активных пероксидов. Особое внимание уделено результатам недавно инициированного в стенах ИОХ УНЦ РАН проекта по химии и хемилюминесценции биологически активных пероксидов: сообщается об успешном синтезе нового класса потенциально активных триоксоланов на основе тритерпеноидов – молекул с двумя фармакофорами, а также о важном свойстве 1,2,4,5-тетраоксанов и 1,2,4-триоксоланов – способности генерировать электронно-возбужденные состояния в ходе химических трансформаций.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-03-00831-а), гранта Президента РФ для поддержки молодых российских ученых – докторов наук (грант № МД-3852.2009.3), а также Отделения химии и наук о материалах РАН (№1-ОХ).

1. J.L. Vennerstrom et al., *Nature*, **2004**, 430, 900-904; 2. P. M. O'Neill et al., *Org. Biomol. Chem.*, **2006**, 4, 4431-4436; 3. J.L. Vennerstrom et al., *J. Med. Chem.* **2010**, 53, 481-491; 4. C. W. Jefford, *Drug Discovery Today*, **2007**, 12, 487-495; 5. <http://www.ranbaxy.com/researchndevlopment/overview.aspx>

ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ РЕАКЦИЙ ТЕТРАОКСАНОВ И ТРИОКСОЛАНОВ

Д.В. Казаков¹, Ф.Э. Сафаров¹, М.Ю. Овчинников¹, А.Р. Тимербаев¹, Ю.В. Легостаева¹,
Г.Ю. Ишмуратов¹, Д.А. Мамыкин¹, М.Р. Талипов¹, Г.А. Толстиков²

1 - Учреждение Российской академии наук Институт органической химии Уфимского научного центра
РАН, г. Уфа, Россия

2 - Учреждение Российской академии наук Новосибирский институт органической химии им. Н.Н.
Ворожцова Сибирского отделения РАН, г. Новосибирск, Россия
DKazakov@anrb.ru

Пероксиды, содержащие тетраоксанные и триоксолановые фрагменты, находятся в центре внимания химического сообщества благодаря обнаружению у этих соединений выдающейся биологической активности [1-4]. Мы полагаем, что одним из новых подходов к анализу, изучению свойств, реакционной способности и химических превращений, а также механизма действия биологически активных пероксидов могла бы стать хемилюминесценция (ХЛ) – тонкий и, подчас, незаменимый инструмент исследования природных явлений, нашедший широкое применение в практике [5]. В настоящей работе сообщается о генерации электронно-возбужденных состояний в реакциях ряда 1,2,4 – триоксоланов и 1,2,4,5- тетраоксанов, а именно пероксидов 1- 4,4-диметил-3,4-озонид-А-нео-5βН-19β,28-эпокси-18α-олеан; 2- 4,4-метил(трифторметил)-3,4-озонид-А-нео-5βН-19β,28-эпокси-18α-олеан; 3-метил12α-ацетокси-5β-холан-24-оат-3-спиро-6'-(3',3'-диметил-1',2',4',5'-тетраоксациклогексан); 4- 3,3,6,6-тетраметил-1,2,4,5-тетраоксан; 5- бис(трифторометил)-3,6-диметил-1,2,4,5-тетраоксан; 6 – артемизинин (соединения 1-3 на основе природного сырья синтезированы впервые):



Наблюдение ХЛ в реакции триоксоланов и тетраоксанов с двухвалентным железом представляется крайне важным, поскольку предполагается, что именно взаимодействие пероксидов с Fe^{2+} гема приводит к образованию реакционноспособных радикалов, приводящих к гибели малярийного паразита [6].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-03-00831-а), гранта Президента РФ для поддержки молодых российских ученых – докторов наук (грант № МД-3852.2009.3), а также Отделения химии и наук о материалах РАН.

1. J.L. Vennerstrom et al., *Nature*, 2004, 430, 900-904; 2. P. M. O'Neill et al., *Org. Biomol. Chem.*, 2006, 4, 4431-4436; 3. J.L. Vennerstrom et al., *J. Med. Chem.* 2010, 53, 481-491; 4. B.A. Šolaja et al., *Invest New Drugs*, 2009, 27, 432-439; 5. W. Adam et al., *Analyst*, 1996, 121, 1527-1531 ; 6. B. Meunier et al. *Coord. Chem. Rev.*, 2005, 249, 1927-1936.

МЕТОДОЛОГИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СЕСКВИТЕРПЕНОВЫХ ЛАКТОНОВ – ПРИРОДНЫХ ИНГИБИТОРОВ ФАРНЕЗИЛТРАНСФЕРАЗЫ - ДЛЯ РАЗРАБОТКИ ПРОАПОПТОТИЧЕСКИХ ПРОТИВООПУХОЛЕВЫХ ПРЕПАРАТОВ

С.Г. Клочков, С.В. Афанасьева

*Учреждение Российской академии наук Институт физиологически активных веществ РАН, Черноголовка, Россия
klochkov@ipac.ac.ru*

Обширная группа вторичных растительных метаболитов - сесквитерпеновые лактоны - широко распространены среди растений семейства *Asteraceae*. Биологическая активность сесквитерпеновых лактонов известна, начиная с их использования в народной медицине и заканчивая многочисленными научными исследованиями [1]. Способность этих соединений затрагивать эу- и прокариотический клеточный рост, пути передачи сигнала и дифференцировку клеток представляет собой область постоянного интереса фармацевтической промышленности, поскольку эти свойства обеспечивают широкий терапевтический диапазон разрабатываемых лекарственных кандидатов - от антибактериальных агентов до противоопухолевых препаратов.

В настоящей работе обобщены данные по исследованию противоопухолевой активности сесквитерпеновых лактонов за последние 10 лет, рассмотрены основные биохимические мишени, механизмы взаимодействия, структурные требования и т.д. Наиболее подробно рассмотрены исследования сесквитерпеновых лактонов в качестве потенциальных противоопухолевых препаратов. На конкретных примерах показано их влияние на процесс развития опухоли, выделены специфические биохимические мишени. На основе анализа приведенных литературных данных и собственных экспериментов предложена стратегия природных сесквитерпеновых лактонов для разработки потенциальных противоопухолевых препаратов. В основе действия этих препаратов лежит их способность ингибировать пост-трансляционный процессинг онкогенов Ras и влиять на высвобождение проапоптотических факторов [2].

1. Abdul Latif Khan et all., *Molecules*, 2010, 15, 1562-1577

2. Клочков С.Г. и др., *Технология живых систем*, 2008, 5, 5–6, 31-39

РАЗРАБОТКА ОРИГИНАЛЬНОЙ ИМПОРТОЗАМЕЩАЮЩЕЙ СУБСТАНЦИИ ГИПОЛИПИДЕМИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ НА ОСНОВЕ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ ВОСТОЧНОЙ СИБИРИ

Я.А. Костыро, Б.А. Трофимов, В.К. Станкевич

*Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, Россия
vykos@bk.ru*

Разработка эффективных и доступных гиполлипидемических средств является одной из наиболее актуальных проблем современной медицинской и фармацевтической науки, а исследование представителей класса гепариноидов в этом направлении наиболее перспективно.

В Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН впервые методом направленного синтеза с целью создания нового представителя класса полусинтетических гепариноидов разработана оригинальная наноструктурированная фармакологически активная субстанция, представляющая собой сульфатированный арабиногалактан в виде калиевой соли - «Агулар[®]», обладающая гиполлипидемической и антикоагулянтной активностью. По данным проведенных доклинических исследований по эффективности субстанция Агулар[®] не уступает импортным препаратам Вессел Дуэ Ф[®] (сулодексид) «капсулы 250 ЛЕ (липосемические единицы), раствор для инъекции 600 ЛЕ/2 мл» производства фирмы «Alfa-Wassermann S.p.A.» Италия (антикоагулянтная и

анти тромботическая активность) и препарату Зокор® (симвастатин) «таблетки, покрытые оболочкой, 10 мг» производства фирмы «Merck Sharp & Dohme» Нидерланды (гиполипидемическая и антиатерогенная активность).

В основе метода получения оригинальной субстанции Агсулар® лежит химическая модификация (сульфатирование) растительного полисахарида – арабиногалактана, получаемого в результате комплексной безотходной переработки древесины лиственницы сибирской (*Larix sibirica Ledeb.*). Содержание арабиногалактана в древесине достигает 15%, так из 1 м³ биомассы лиственницы сибирской с влажностью 52% можно получить до 26-54 кг арабиногалактана. Это свидетельствует об огромных запасах исходного сырья и возможных перспективах массового производства нового отечественного гиполипидемического и антикоагулянтного средства на основе арабиногалактана.

Таким образом, разработанная на основе возобновляемого сырья Восточной Сибири оригинальная фармакологически активная субстанция Агсулар® может стать реальной альтернативой дорогостоящим импортным лекарственным препаратам гиполипидемического и антикоагулянтного действия, что в целом будет способствовать национальной безопасности России в области лекарственного обеспечения населения.

СИНТЕЗ ТРАНС-БИС-ОКСАДИАЗОЛЬНЫХ И ТРАНС-ОКСАДИАЗОЛ-НИТРИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ – ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

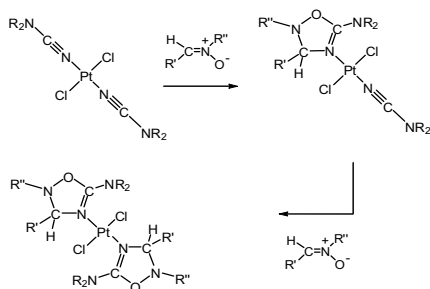
А.С. Критченков, Н.А. Бокач, Ю.А. Изотова, С.А. Мильцов, Т.Г. Чулкова

Санкт-Петербургский государственный университет, Химический факультет, Санкт-Петербург, Россия
platinist@mail.ru

Разработка противоопухолевых препаратов на основе комплексных соединений платины является одним из наиболее перспективных направлений в исследованиях, посвященных химиотерапии рака. В современной клинической онкологической практике при терапии злокачественных опухолей (терапии рака яичка и яичников, саркоме матки, остеогенной саркоме, плевральных и перитониальных мезотелиом) широко используются координационные соединения платины. Из этой группы химиотерапевтических лекарственных средств наиболее распространенными являются цисплатин, карбоплатин (карбоплатам) и оксалиплатин, а также их модификации и комбинации с другими препаратами. Существенным недостатком этих препаратов является высокая токсичность, узкий интервал терапевтических доз и чрезвычайно низкая селективность действия. Данное положение создалось во многом из-за того, что ранее не обращалось должного внимания на структуру лиганда, изменяя которую можно добиваться усиления действия на клетки опухолей и повышения селективности действия препаратов. В погоне за синтезом комплексов платины, имеющих *цис*-конфигурацию (согласно правилу SAR – связь строения с активностью, они имеют более высокую противоопухолевую активность), использовались соединения, которые сами по себе являются высокотоксичными.

Однако по мере накопления экспериментальных данных было показано, что комплексы платины, имеющие *транс*-конфигурацию, также имеют высокую противоопухолевую активность [1]. Ранее было показано, что *транс*-бис-оксадиазольные и смешанные *транс*-оксадиазол-нитрильные комплексы платины(II) обладают выраженной противоопухолевой активностью *in vitro* [1]. Данные соединения были получены путем реакции циклоприсоединения ациклических нитронов к нитрильным лигандам, содержащим электроноакцепторный заместитель при нитрильной группе, т.к. в случае электронодонорных заместителей данные реакции не протекают. Об успешном циклоприсоединении ациклических нитронов к Pt(II)-координированным диалкилцианамидам (содержат электронодонорный заместитель при нитрильной группе) сведения в литературе отсутствуют.

Нами было установлено, что степень активации группы $C\equiv N$ диалкилцианамидов посредством координации к Pt(II) оказывается достаточной для легкого 1,3-ДЦП с ациклическими нитронами с образованием координированных к Pt(II) 2,3-дигидро-1,4-оксадиазолов. Путем ступенчатого 1,3-ДЦП ациклических нитронов к бис-диалкилцианамидным комплексам Pt(II) нами было синтезировано 8 комплексов на основе Pt(II). Полученные соединения (продукты моно- и бис-циклоприсоединения) имеют *транс*-конфигурацию и являются потенциальными биологически активными веществами. Все полученные комплексы охарактеризованы с помощью комплекса физико-химических методов анализа, включая ЯМР 1H и $^{13}C\{^1H\}$, ESI⁺ масс-спектрометрию, ИК-спектроскопию и элементный анализ. Строение некоторых соединений в твердой фазе изучено с помощью метода РСА.



Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 08-03-00247).

Литература

1. Coley H. M., Sarju J., Wagner G. Synthesis and characterization of platinum(II) oxadiazoline complexes and their in vitro antitumor activity in platinum-sensitive and -resistant cancer cell lines, *Journal of Medicinal Chemistry*, 51, 135-141, 2008.

ИЗУЧЕНИЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ГОМЕОПАТИЧЕСКОГО ПРЕПАРАТА "ПЕТРОЛЕУМ-К"

Д.В. Курилов¹, А.В. Стреляева², Е.Д. Стрельцова¹, А.О. Яковлев², С.С. Зуев², А.П. Ильина³

¹ - УРАН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

² - Московская медицинская академия им. И.М. Сеченова, Россия

³ - УРАН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

kur-dv@mail.ru

На основе очищенного авиационного керосина, полученного из российских сортов нефти, нами изготовлен «Петролеум-К», который использовался в качестве матричной субстанции для последующей динамизации. Потенцирование (разведение) петролеума проводили по методике общей фармакопейной статьи. «Петролеум» – хорошо известный препарат, описанный в Немецкой гомеопатической фармакопее. Широко применяются разведения D2, D3, D4. В частной фармакопейной статье Немецкой гомеопатической фармакопеи приводится анализ качества препарата именно до D4 разведения. Нами изучены спектрофотометрические характеристики «Петролеума-К» в разбавлении 1:500, при котором удалось получить полосы поглощения с максимумами при $\lambda = 266$ и 216 нм с хорошим разрешением.

Актуальна задача стандартизации гомеопатических разведений изучаемого препарата «Петролеум-К». С этой целью измерены величины оптической абсорбции (А, ось Y) полосы с максимумом при $\lambda = 266$ нм для концентрационного ряда разведений препарата (ось X) в диапазоне D от 2 до 4 (без динамизции), что соответствует отношению объёмных частей субстанции (петролеум) к растворителю (EtOH) - $V_{\text{Субст.}}/V_{\text{EtOH}}$ - в интервале от 10^{-2} до 10^{-4} . Измерения проведены на спектрофотометре Hitachi U 1900 при комнатной температуре и атмосферном давлении. На основании полученных спектрофотометрических данных с учётом экстраполяции значений построен градуировочный график $A = f(V_{\text{Субст.}}/V_{\text{EtOH}})$ (рисунок). Методом наименьших квадратов найдено соответствующее уравнение: $Y = 559X$ (коэффициент корреляции $R = 0.9998$).

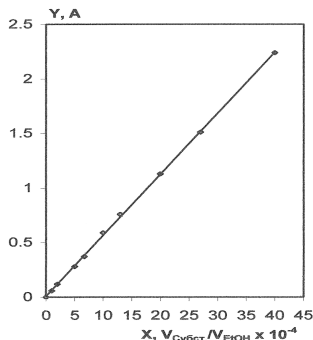


Рис. Гомеопатический «Петролеум-К»: градуировочный график зависимости $A = f(V_{\text{Субст.}}/V_{\text{EtOH}})$.

Методом хромато-масс-спектрометрии установлен компонентный состав «Петролеум-К»: исследование проведено на приборе фирмы Agilent Technologies, состоящем из: 1) газового хроматографа 7890 (колонка HP-5, 50 м x 320 мкм x 1.05 мкм) и 2) масс-селективного детектора 5975 С с квадрупольным масс-анализатором. Найдено, что «Петролеум-К» содержит более 100 индивидуальных соединений (идентификация - согласно библиотеке полных масс-спектров NIST-05 и индексам Ковача), относящихся к различным классам углеводородов: *n*-алканы (35.80%), разветвлённые и циклические алканы (25.75 и 10.55% соответственно), а также алкены (2.20%) и арены (25.70%). Полосы поглощения алкенов и аренов лежат в интервале λ от 300 до 200 нм.

Таким образом, нами выявлена линейная зависимость величины оптической абсорбции (А) от величины разведения ($V_{\text{Субст.}}/V_{\text{EtOH}}$), что в дальнейшем может служить основой для разработки метода стандартизации гомеопатического препарата.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСА ПЛАТИНЫ С ИМИНОТРИАЗИНОМ В РАСТВОРЕ И ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

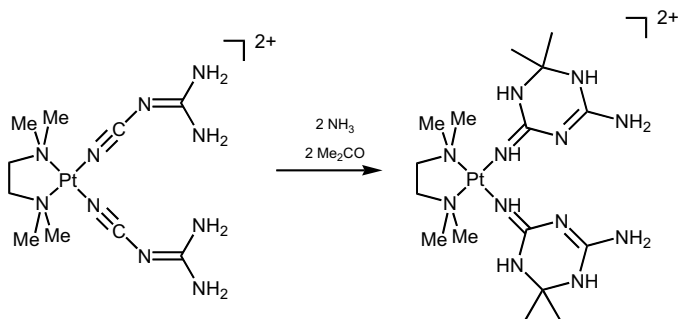
Ю.Е. Москаленко¹, А.Г. Цховребов², М.В. Мокеев¹, Н.А. Бокач², В.Ю. Кукушкин³

¹ - Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург

² - Санкт-Петербургский государственный университет, Химический факультет

³ - Санкт-Петербургский государственный университет, Химический факультет; Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург
bokach@nb17701.spb.edu

Комплексы платины с азот-содержащими лигандами представляют интерес в качестве современных лекарственных препаратов. Иминотриазин является перспективным лигандом при создании новых биологически активных комплексов платины ввиду возможности дополнительного связывания комплекса и ДНК за счет водородных связей. Комплекс Pt^{II}(tmeda) и 4-имино-6,6-диметил-1,4,5,6-тетрагидро-[1,3,5]триазиныламина-2 был впервые синтезирован реакцией аминирования координированного цианоганидина в среде ацетона, сопровождающейся конденсацией образующегося бигуанидинового лиганда с молекулой ацетона.[1]



Структура полученного комплекса была исследована методами спектроскопии ЯМР ¹H в растворе, спектроскопии ЯМР ¹³C и ¹⁵N в твёрдом теле, РСА и при помощи компьютерного моделирования с помощью метода DFT. Было показано, что в растворе характерно наличие *E,Z*- и *Z,Z*-конфигураций Pt^{II}[*bis*(4-имино-1,3,5-триазина)]. Кроме того, по данным спектроскопии ЯМР ¹H титрование раствора комплекса в ДМСО-*d*₆ менее полярным CD₂Cl₂ приводит к повышению содержания *E,Z*-конформера. В свою очередь, с использованием спектроскопии ЯМР в твердом теле показано, что осаждение комплекса диэтиловым эфиром приводит к образованию смеси веществ с различной пространственной конфигурацией лигандов. В то же время, кристаллизация комплекса из смеси ацетон/толуол (2:1, об/об) сопровождается выделением индивидуального *E,E*-конформера, структура которого подтверждена при помощи метода РСА. В соответствии с теоретическими расчетами энергетическая стабильность конформеров комплекса Pt^{II}(1,3,5-триазин) убывает в ряду *Z,Z* – *E,Z* – *E,E* с барьером перехода между изомерными формами порядка 1.6 ккал•моль⁻¹. Таким образом, в ходе исследования было установлено существование соединения в виде нескольких форм, соотношение которых определяется малым энергетическим барьером перехода и межмолекулярным взаимодействием с растворителями.

1. Tskhovrebov A.G., Bokach N.A., Naukka M., Kukushkin V.Yu., Inorg. Chem., 2009, 48, 8678–8688.

Благодарности: Работа была выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для молодых кандидатов наук (МК 634.2009.3), гранта РФФИ (09-03-00065-а) и Фонда поддержки науки и технологии Португалии (Fundação para a Ciência e a Tecnologia, Project PTDC/QUI-QUI/098760/2008)

САМООРГАНИЗАЦИЯ В РАСТВОРАХ НЕКОТОРЫХ ПРИРОДНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НИЗКИХ И СВЕРХНИЗКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ

Л.И. Муртазина¹, И.С. Рыжкина¹, А.П. Тимошева¹, И.А. Савельева², А.И. Коновалов¹

1 - Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН, Казань, Россия

*2 - Казанский государственный технологический университет, Казань, Россия
myrlea@mail.ru*

Известно, что природные вещества растительного происхождения, эндогенные нейромедиаторы, стероидные гормоны являются богатейшим источником новых лекарств и соединений-лидеров. Известно также, что многие из них характеризуются нелинейными концентрационными зависимостями биоэффектов и сменой знака биоэффекта (стимулирующая или ингибирующая активность) при переходе из области обычных в область низких (нано-пикомолярные) и сверхнизких (фемтомолярные и ниже) концентраций. Проведенное недавно исследование самоорганизации и свойств водных растворов некоторых биологически активных веществ в области низких и сверхнизких концентраций позволило впервые показать, что причиной возникновения нелинейных концентрационных зависимостей физико-химических свойств и биоэффектов растворов является образование и перестройка наноассоциатов, в результате которой изменяется их размер и электрокинетический потенциал /1-3/. Целью настоящей работы является исследование самоорганизации в растворах некоторых гомонов (тестостерон, эстрон), холестерина, ацетилхолин иодида, изучение физико-химических свойств растворов этих веществ, установление взаимосвязи между физико-химическими параметрами, размерами, поверхностным зарядом (дзета-потенциалом) наноассоциатов и биоэффектами растворов в широкой области концентраций, и причин, вызывающих противоположный биоэффект в различных интервалах концентраций растворенных веществ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 10-03-00147) и программы № 6 ОХНМ РАН «Химия и физикохимия супрамолекулярных систем и атомных кластеров».

1. Коновалов А.И., Рыжкина И.С., Муртазина Л.И. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2008. № 6. С. 1207-1214.
2. И.С. Рыжкина, Л.И. Муртазина, Ю.В. Киселева, А.И. Коновалов // Доклады АН. – 2009. - Т. 428. - № 4. - С. 487-491.
3. И.С. Рыжкина, Л.И. Муртазина, Ю.В. Киселева, А.И. Коновалов // Доклады АН. -2009. - Т. 428. - № 5. – С. 628-632.2.

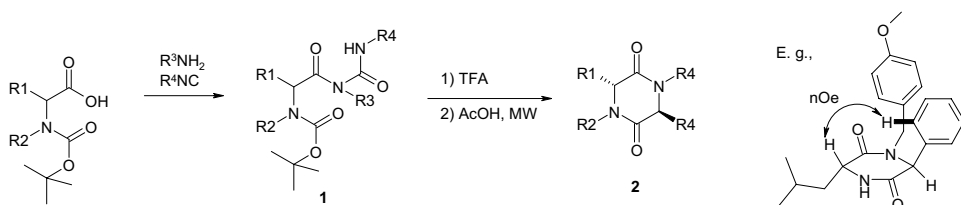
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ АМИНОКИСЛОТ В СИНТЕЗЕ ДИАСТЕРЕОМЕРНО ЧИСТЫХ ПИПЕРАЗИН-2,5-ДИОНОВ

М.М. Никульников¹, М.Ю. Красавин²

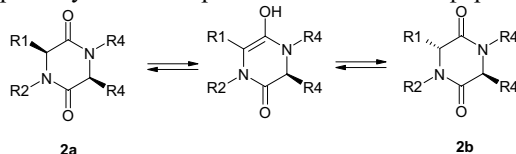
1 - Научно-образовательный центр «Инновационные исследования» ЯрГПУ

2 - Исследовательский институт химического разнообразия, г. Химки
myk@chemdiv.com

В настоящей работе показана возможность использования в качестве компонентов реакции Уги Вос-защищенных природных аминокислот и их аналогов в сочетании с трет-бутилизоцианидом. Полученные в виде смеси диастереомеров (~1:1) продукты 1, после снятия защитной группы, подвергались микроволновому облучению в ледяной уксусной кислоте [1, 2]. В ходе реакции происходило внутримолекулярное замещение остатка трет-бутиламина нуклеофильным атомом азота остатка аминокислоты. Полученные таким образом пиперазин-2,5-дионы 2 образовывались и выделяли с хорошими выходами (40-55%) в виде одного (!) диастереомера.



Последнее может быть объяснено енализационным эквilibрированием первоначально образующейся диастереомерной смеси 2 (действительно, оба диастереомера 2a и 2b детектируются в ¹H ЯМР спектре реакционной смеси при малых конверсиях). В пользу такого объяснения говорит и тот факт, что продукты 2, в синтезе которых использовались оптически чистые аминокислоты, не являются оптически активными: рацемизация объясняется как раз промежуточным образованием енольной формы 3.



Относительная стереохимия выделяемого из реакционной смеси диастереомера надежно подтверждается в каждом случае экспериментом NOESY и хорошо соотносится с результатами расчетов конформаций с минимальной энергией, выполненных для каждого из двух возможных диастереомеров методом MM2.

Литература

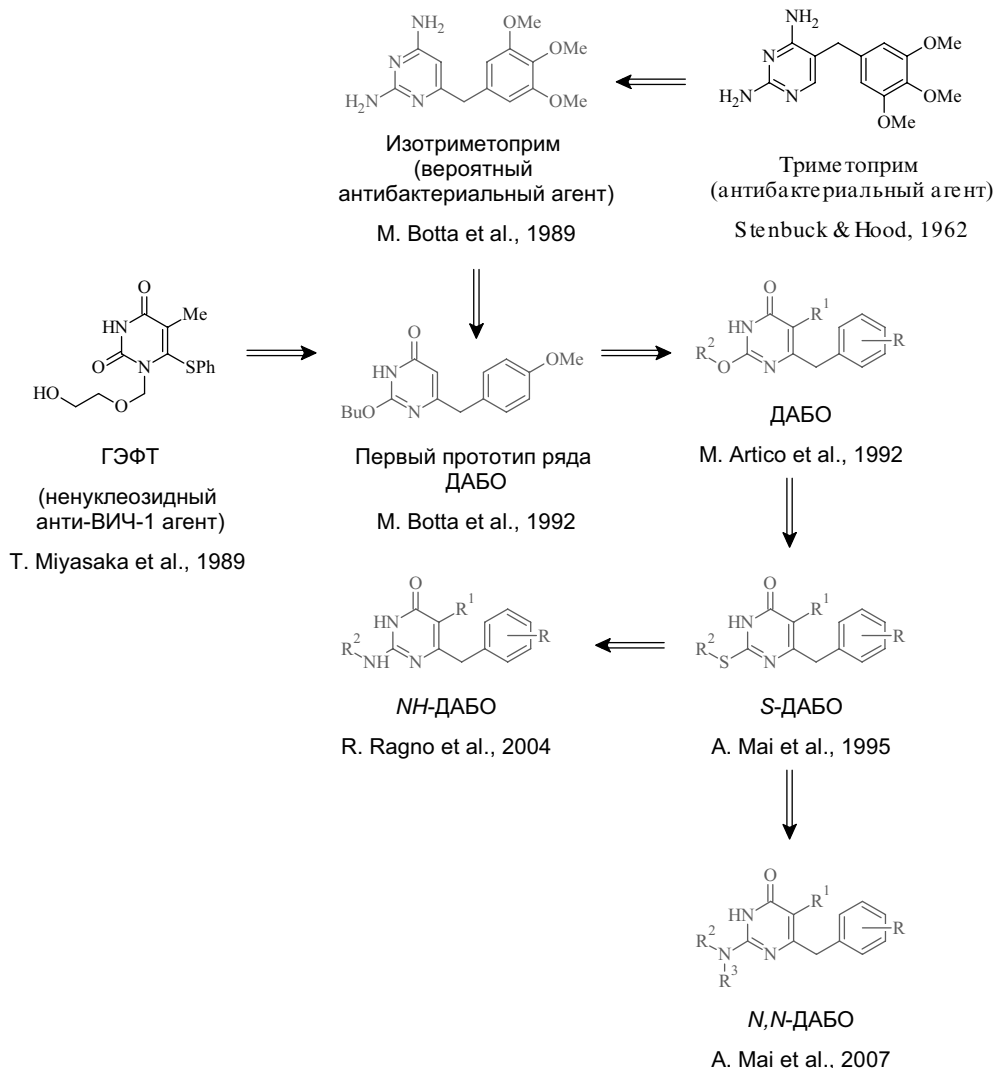
[1] Krasavin *et al.* *SYNLETT* 2009, 260-262.

[2] Krasavin *et al.* *Tetrahedron Lett.* 2009, 50, 5529-5531.

3,4-ДИГИДРО-2-АЛКОКСИ-6-БЕНЗИЛ-4-ОКСОПИРИМИДИНЫ (ДАБО) – ИНГИБИТОРЫ РЕТРОВИРУСНОЙ РЕПЛИКАЦИИ: АНТОЛОГИЯ СОЗДАНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ

И.А. Новаков, Б.С. Орлинсон, М.Б. Навроцкий
Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия
alfentanyl@rambler.ru

3,4-Дигидро-2-алкокси-6-бензил-4-оксопиримидины были открыты и обоснованы как новый класс ингибиторов ретровирусной репликации в 1992 году Итальянскими учеными под руководством профессора Marino Artico. С момента этого открытия были получены новые, биоизостерические аналоги этих соединений, содержащие атомы серы (S-ДАБО) и азота (NH-ДАБО и N,N-ДАБО). Конспективная схема создания и развития этого ряда производных может быть отражена следующим образом:



На сегодняшний день Итальянскими и Российскими исследователями получены новые, высокоактивные производные S-ДАБО и N,N-ДАБО, способные угнетать репликацию ВИЧ-1 в пиколярном диапазоне концентраций. Кроме этого, некоторые из полученных веществ обладают способностью подавлять также репликацию ВИЧ-2 и эндогенных ревертаз клеточного происхождения. Последний вид биологической активности открывает возможности использования этих веществ, также для профилактики и лечения онкологических заболеваний.

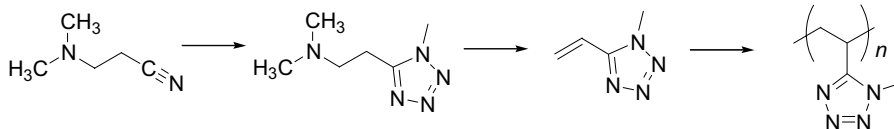
НОВЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА NH-НЕЗАМЕЩЕННОГО 5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА

В.А. Островский¹, П.А. Алешунин¹, Р.Е. Трифонов¹, Е.А. Попова¹, А.П. Филиппов²

1 - Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

*2 - Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия
va_ostrovskii@mail.ru*

5-Винилтетразол – перспективный мономер для получения макромолекул, содержащих в элементарном звене высокоазотистый тетразольный цикл. Такие полимеры востребованы современной медициной, и техникой. В настоящей работе все известные способы получения NH-незамещенных 5R-тетразолов применены для получения 5-винилтетразола (R=vinyl). А именно: реакция акрилонитрила и азиды алюминия в ТГФ, (метод Арнольда), реакция акрилонитрила, NaN_3 , ZnBr_2 в гидротермальных условиях (метод Демко-Шарплесса) и другие [1]. Все указанные методы не позволили получить 5-винилтетразол с приемлемыми выходом и содержанием основного вещества. В качестве альтернативы нами предложен метод синтеза 5-винилтетразола по следующей многостадийной схеме.



На первой стадии получали 5-β-диметиламиноэтилтетразол. Далее, проводили исчерпывающее алкилирование этого субстрата и дезаминирование промежуточной четвертичной аммониевой соли (метод СПбГТИ (ТУ)). Показано, что данный метод наиболее перспективен так как позволяет получить целевой продукт – 5-винилтетразол с выходом не менее 50% и содержанием основного вещества >99%. Полимеризация 5-винилтетразола позволила получить высокоазотистый полимер с заданными молекулярно-массовыми и физико-механическими параметрами. В дальнейшем будет проведено исследование этого полимера в качестве фильтрующего материала для очистки крови и лимфы от солей тяжелых металлов.

Литература

1. V.A.Ostrovskii, G.I.Koldobskii, R.E.Trifonov, Tetrazoles. In: *Comprehensive heterocyclic chemistry III.*, A. R. Katritzky, C. A. Ramsden, E. F.V. Scriven, and R. J.K.Taylor, Eds.; , Elsevier: Oxford, 2008; Vol.6. , pp 257-424.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов: РФФИ № 10-03-007-00-а, Грант Президента РФ по поддержке молодых ученых, кандидатов наук № МК-1354.2009.3, гранта 2009 г. Правительства СПб для молодых ученых, студентов и аспирантов.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ХИРАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ТИТАНА(IV) И ВАНАДИЯ(IV) ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ЭНАНТИОМЕРНО ОБОГАЩЕННЫХ СУЛЬФОКСИДОВ

К.С. Родыгин¹, С.А. Рубцова¹, А.В. Кучин¹, В.А. Полукеев²

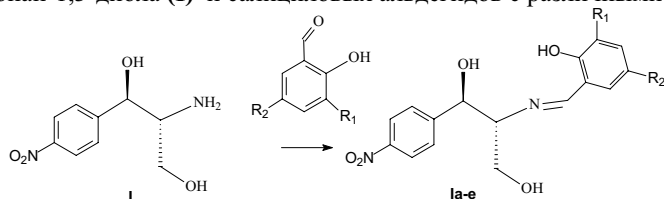
¹ - Институт химии Коми НЦ УрО РАН

² - ЗАО "Вектон"

konstantinrs@rambler.ru

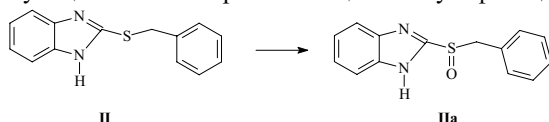
Интерес к сульфоксидам обусловлен их высокой биологической активностью как антиоксидантов и антидепрессантов, а также ингибиторов желудочной кислоты. Оптически активные сульфоксиды широко применяются в асимметрическом синтезе, используются для получения несимметричных дисульфидов, в качестве DIR-компонент современных систем фотопрограммирования и антиуалирующих средств.

В настоящей работе получен ряд хиральных оснований Шиффа из исходного 2-амино-3-*n*-нитрофенилпропан-1,3-диола (**I**) и салициловых альдегидов с различными заместителями.



$R_1=R_2=H$ (a); $R_1=R_2=t\text{-Bu}$ (б); $R_1=R_2=Br$ (в); $R_1=R_2=I$ (г); $R_1=H, R_2=Cl$ (д); $R_1=H, R_2=Br$ (е).

Синтезированные соединения были использованы в металлокомплексном катализе при асимметрическом сульфоксидировании 2-бензилтио-1Н-бензимидазола (**II**) по Больму и Фуджиту в соответствующие энантиомерно обогащенные сульфоксиды.



Окисление проводили пероксидом водорода в присутствии $(VO(acac)_2)$ и *трет*-бутилгидропероксидом в присутствии $(Ti(O-iPr)_4)$ с лигандами **Ia** и **Iб**. Выход сульфоксидов составил от 85 до 89%. Наилучший результат при окислении по Фуджиту *трет*-бутилгидропероксидом получен при использовании комплекса $Ti(O-iPr)_4$ с хиральным основанием Шиффа **Iб** (19.2 *ee*). В этой же системе с **Ia** образуется сульфоксид с низким значением энантиомерного избытка (2.4 *ee*), что позволяет сделать вывод о влиянии достаточно объемных электронодонорных *трет*-бутильных заместителей в положениях 3 и 5. Аналогичные выводы можно сделать исходя из результатов окисления по Больму.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ИЗУЧЕНИЮ РАСТВОРОВ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В ОБЛАСТИ НИЗКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ: САМООРГАНИЗАЦИЯ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, БИОЭФФЕКТЫ

И.С. Рыжкина, Л.И. Мургазина, Ю.В. Киселева, Ю.В. Коновалов

Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН, Казань, Россия

ryzhkina@iopc.knc.ru

Многие природные и синтетические биологически активные вещества (БАВ) проявляют биоэффекты в области низких ($10^{-10} - 10^{-4}$ моль/л) и сверхнизких ($10^{-20} - 10^{-13}$ моль/л) концентраций. Для объяснения накопившихся фактов высокой физиологической активности водных растворов БАВ необходимо раскрыть физико-химические

закономерности, присущие разбавленным растворам, выяснить влияние низких концентраций растворенных веществ на процессы самоорганизации в водных системах [1-3]. В настоящей работе обсуждается взаимосвязь самоорганизации, свойств водных растворов и биоэффектов ряда биологически активных веществ в широкой области концентраций, включая низкие и сверхнизкие. В качестве таких соединений исследованы природные и синтетические регуляторы роста растений, витамины, антиоксиданты. Изучение комплексом физико-химических методов (динамическое светорассеяние, кондуктометрия, тензометрия, рН-метрия) концентрационных зависимостей размеров ассоциатов и свойств водных растворов позволило показать, что в растворах изученных веществ образуются наноассоциаты, которые с изменением концентрации вещества претерпевают перестройку, что отражается на размерах и дзета-потенциале наноассоциатов, а также на физико-химических параметрах растворов, таких как электропроводность, поверхностное натяжение, рН. Анализ концентрационных зависимостей размеров наноассоциатов, физико-химических параметров и биоэффектов растворов биологически активных веществ в области низких и сверхнизких концентраций позволил установить взаимосвязь дзета-потенциала наноассоциатов, удельной электропроводности и биоэффектов растворов изученных веществ, высказать предположение о причине смены знака биоэффекта (стимулирующая или ингибирующая активность) при переходе в область низких концентраций.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 10-03-00147).

1. Коновалов А.И., Рыжкина И.С., Муртазина Л.И. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2008. № 6. С. 1207-1214.

2. И.С. Рыжкина, Л.И. Муртазина, Ю.В. Киселева, А.И. Коновалов // Доклады АН. – 2009.- Т. 428. - № 4. - С. 487-491.

3. И.С. Рыжкина, Л.И. Муртазина, Ю.В. Киселева, А.И. Коновалов // Доклады АН. -2009.- Т. 428. - № 5. – С. 628-632.2.

СИНТЕЗ НОВЫХ 6-ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ДЕЛЬТА4-3-КЕТОАНДРОСТАНОВ ИЗ ФИТОСТЕРИНОВ

Т.С. Савинова¹, О.В. Егорова², Г.В. Латышев¹, М.В. Донова³, Н.В. Лукашѐв¹

1 - Химический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова

2 - Инновационно-технологический центр «Биологически активные соединения и их применение» РАН, Москва

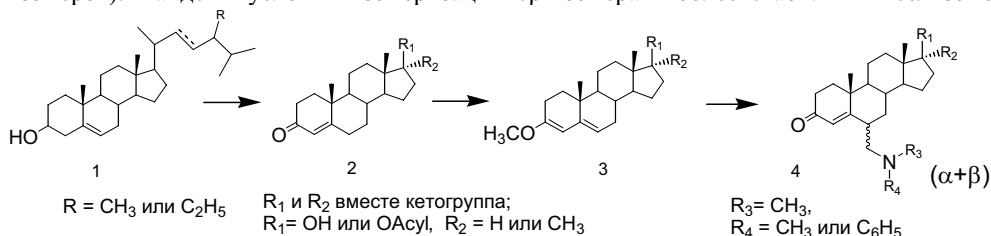
*3 - Институт биохимии и физиологии микроорганизмов им. Г.К. Скрыбина РАН
tatiana_savinova@rambler.ru*

Синтезированы новые N,N-дизамещенные аминотиленадростаны – стероидные основания Манниха, - являющиеся перспективными субстанциями для создания новых препаратов медицинского назначения.

Основания Манниха – реверсивные структуры, способные расщепляться в месте назначения с регенерацией родительского активного вещества. С₆-Стероидные основания Манниха (4) в зависимости от условий способны не только генерировать родительское активное соединение, но и превращаться в 6-метилен-аналоги, обладающие противоопухолевым действием. Кроме того, известно, что N,N-дизамещенные аминотиленадростаны Δ^4 -3-кетопрегрнаны обладают кининогеназной (анальгезирующей) активностью, связанной с наличием аминотиленовой группы у атома С₆. Это даёт основание для прогнозирования наличия аналгезирующей активности и у 6-аминотиленадростанов ряда андростана. Комбинация этих свойств позволит создать принципиально новые лекарственные препараты стероидной структуры.

Синтез осуществлён из Δ^4 -3-кетоандростанов (2), которые, в свою очередь, получены из фитостеринов (1) – отходов переработки растительного сырья (соевого масла, древесины и т.п.). N,N-Дизамещенные аминотиленадростаны (4) получены конденсацией

енолэфира (3) с формальдегидом и вторичным амином в условиях кислого катализа. Впервые обнаружено образование смеси диастереомерных соединений (6 α и 6 β -изомеров). Найдены условия изомеризации 6 β -изомера в более стабильный 6 α -изомер.



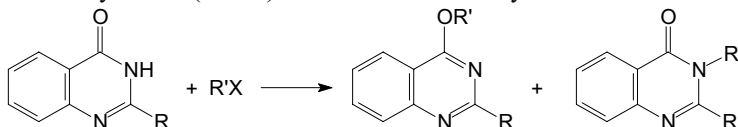
N,N-Дизамещённые аминометиленандростаны (4) могут быть превращены в 6-метилен- и 6-метил-производные, которые в дальнейшем можно использовать в синтезе стероидных препаратов, обладающих противоопухолевым действием (например, эксместана, 6-метилпреднизолона, медроксипрогестерона, мегестрола ацетата и т.п.).

СИНТЕЗ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЦЕЛЕНАПРАВЛЕННЫМ N- И O- АЛКИЛИРОВАНИЕМ 2Н (МЕТИЛ) ХИНАЗОЛОНОВ-4

Ф.Э. Саидкулов¹, Ф.С. Шомуродов¹, Д.А. Тураева¹, Х.М. Шахидоятов²
 1 - Самаркандский Государственный Университет им. А. Навои, Самарканд РУз
 2 - Институт химии растительных веществ им. С.Ю.Юнусова АН РУз
 jakhon82@rambler.ru

Хиназолоновые алкалоиды достаточно широко распространены в растительном мире. В ряду хиназолонов-4 в медицинской практике нашли применение такие препараты как метаквалон, мотолен, дезоксипеганин и др. [1]. Вместе с этим известно, что биологическая активность соединений сильно зависит от месторасположения заместителей. Кроме того, хиназолон-4 являются амбифункциональными соединениями и реакции алкилирования их, как и в случае пиримидин-4-онов, протекает по атому азота N-3 и атому кислорода в положении 4 [2-6].

В данной работе мы сообщаем о реакции алкилирования хиназолона-4 и 2-метилхиназолона-4 различными алкилирующими агентами, приводящая к 3-алкил-2Н(метил)хиназолону-4 и 2Н(метил)-4-метоксихиназолину.



Будут обсуждены вопросы, связанные с образованием того или иного изомера или их смеси, соотношение N/O изомеров, факторы, влияющие на ход реакции. Будут приведены методы разделения и определения смеси изомеров.

Литература

1. Машковский М.Д. *Лекарственные средства*. Абу Али ибн Сино. 1998.
2. Т. 1, С. 27, 204.
3. Lyga J.W., Patera R.M. *J.Fluor. Chem.* 1998, v.92, P.141
4. Махмудов С.А. *Дисс...канд. хим. наук* Ташкент, 1993
5. Ходжаниязов Х.У., Ураков Б.А., Шахидоятов Х.М. *ДАН РУз*. 2000, N9, с. 26.
6. Эгамов Д.И., Шахидоятов Х.М. *Узб. хим. ж.* 1999, N1, с. 26
7. Ураков Б.А. *Дисс. канд. хим. наук* Алма-Ата., 1990.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ФУКОЗОСОДЕРЖАЩИХ ОЛИГОСАХАРИДОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Т.В. Санина, О.С. Корнеева

ГОУ ВПО "Воронежская государственная технологическая академия", г. Воронеж, Россия
saninatv@rambler.ru

Многочисленные исследования последних 10-15 лет посвящены биологическому действию полимеров фукозы - фукоиданов и фукоолигосахаридов, полученных путем частичного их гидролиза. В литературе имеются сообщения о противоопухолевых, иммуномодулирующих, антибактериальных, противовирусных, противовоспалительных и других свойствах фукоиданов. По этой причине фукоиданы можно отнести к так называемым «полivalentным биомодуляторам». До сих пор не установлена взаимосвязь между биологической активностью фукоиданов и их строением: степенью сульфатирования, молекулярной массой, наличием фрагментов определенной структуры. Поэтому разработка технологии получения фукоолигосахаридов известной молекулярной массы из доступного растительного сырья становится весьма актуальной задачей.

Фукоиданы содержатся преимущественно в бурых водорослях родов *Laminaria* и *Fucus*, а также в клеточной стенке хлореллы и в тканях некоторых морских беспозвоночных. Наиболее богаты фукоиданами водоросли *Fucus vesiculosus* и *Fucus evanescens*. Нами исследована возможность выделения фукоидана из *F. vesiculosus* и процесс его кислотного гидролиза в мягких условиях, так как к настоящему моменту не найдено ферментов, способных эффективно гидролизовать фукоидан, поскольку он содержит преимущественно 1,3-фукозидные связи, тогда как фукозидазы известных продуцентов имеют 1,2-специфичность. Также было определено соотношение продуктов гидролиза различной молекулярной массы при заданной продолжительности гидролиза. В дальнейшем планируется проведение широкого скрининга микроорганизмов для выделения 1,3-специфичной фукозидазы. В дальнейшем будет разработана биокаталитическая технология получения фукозы и фукоолигосахаридов из доступного растительного сырья с применением высокоактивной фукозидазы.

Работа выполняется при поддержке Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, Госконтракт № П 260.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГИДРОКСИЭТИЛИРОВАННОГО КРАХМАЛА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫМИ ФЕНОЛАМИ

О.Ю. Сергеева¹, М.С. Завьялова¹, Н.С. Домнина¹, В.Б. Вольева², И.С. Белостоцкая²,
Н.Л. Комиссарова², Е.А. Комарова¹

¹ - Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург, Россия

² - Институт биохимической физики им. Н.М.Эмануэля РАН, Москва, Россия
sergolya@mail.ru

Поиск синтетических высокоэффективных лекарственных средств антиоксидантного типа действия является одной из актуальных проблем современной медицины и фармакологии. Это обусловлено широким спектром возможного применения их при различных патологических состояниях, сопровождающихся активацией процессов перекисного окисления липидов. В связи с этим перспективным является создание гибридных макромолекулярных антиоксидантов, сочетающие в одной структуре ценные свойства полимера и свойства антиоксиданта как регулятора свободнорадикальных процессов. Нами созданы гибридные макромолекулярные фенольные антиоксиданты (ГМАО), на основе гидроксипропилированного крахмала и различных функциональных производных

пространственно-затрудненных фенолов (ПЗФ). Варьированием условий реакции получены ГМАО, различающиеся степенью замещения звеньев и, соответственно, растворимостью в воде и в водно-органических средах. Установлено, что антирадикальная активность ГМАО значительно превосходит низкомолекулярные антиоксиданты из класса ПЗФ и определяется природой ковалентной связи между полимером и антиоксидантом.

Молекулярные свойства растворов гибридных макромолекулярных антиоксидантов исследованы методами динамического рассеяния света, просвечивающей электронной микроскопии. Установлено, что эти структуры в воде существуют в основном в виде одиночных молекул.

На основе гибридных макромолекулярных антиоксидантов, обладающих антирадикальной и антиокислительной активностями, создан новый тип плазмозаменителей, для которых проведен первоначальный скрининг и дана оценка фармакологического профиля (Патент РФ № 2273483, 2006г).

ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРЫ И АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ПОЛИСАХАРИДОВ КРАСНЫХ ВОДРОСЛЕЙ

Е.В. Соколова, А.О. Барабанова, И.М. Ермак
ТИБОХ ДВО РАН, Владивосток, Россия
eka9739@yandex.ru

Проблемы химической регуляции окислительного стресса, лежащего в основе ряда тяжелых заболеваний, и поиск биологически активных веществ, обладающих антиоксидантной активностью, находятся в центре внимания различных групп исследователей. Антиоксидантные свойства веществ, полученных из наземных растительных источников, достаточно изучены, в то время как первые сведения об антиоксидантной активности экстрактов морских водорослей, широко представленных в диете человека, появились лишь в последнее десятилетие.

Клеточные стенки красных водорослей содержат сульфатированные полисахариды – каррагинаны, которые относятся к растворимым пищевым волокнам и обладают широким спектром биологической активности, находящейся в тесной связи с их структурой и физико-химическими характеристиками.

Изучена антиоксидантная активность каррагинанов различных структурных типов – каппа-, лямбда-, каппа/йота-, каппа/бета- и X-типа – выделенных из водорослей семейств Gigartinales и Rhodospirillales дальневосточных морей. В экспериментах *in vitro* показана железо-восстанавливающая активность каррагинанов, и их способность оказывать ингибирующее действие на гидроксил радикалы и супероксид анион-радикалы. Степень этой активности зависит от структуры каррагинана, возрастая с увеличением степени сульфатирования полисахарида. Установлена прямо-пропорциональная зависимость железо-восстанавливающей способности всех типов каррагинанов, за исключением каппа/йота, от их концентрации и времени протекания реакции. Выявлено, что наибольшей активностью в этом тесте обладают лямбда- и X- каррагинаны. Все исследуемые типы каррагинанов оказывают умеренно супрессирующее действие на гидроксил радикалы, которые являются наиболее реактивными из активных кислородных метаболитов. Способность каррагинанов ингибировать гидроксил радикалы в значительной степени определяется концентрацией полисахарида. Каррагинаны также ингибируют супероксид анион-радикалы, и в этом тесте их активность была сравнима или превышала эффект известного антиоксиданта – аскорбиновой кислоты.

Таким образом, предварительное исследование *in vitro* антиоксидантных свойств каррагинанов показало, что каррагинаны проявляют потенциальную антиоксидантную активность, степень выраженности которой зависит от структуры каррагинана. Предполагается, что антиоксидантная активность каррагинанов зависит как от степени их

сульфатирования, так и местоположения сульфатных групп и их распределения вдоль полимерной цепи полисахарида.

Работа выполнена в рамках программ фундаментальных исследований Президиума ДВО РАН «Фундаментальные науки – медицине», Президиума РАН «Молекулярная и клеточная биология» и научной школы акад. Ю.С. Оводова

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ФАРМАКОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПРЕПАРАТА "МЕНТА-У"

А.В. Стреляева¹, Д.В. Курилов², Е.Б. Кириченко³, Е.Д. Стрельцова², А.О. Яковлев¹,
С.С. Зуев¹, В.М. Садыков¹

1 - Московская медицинская академия им. И.М. Сеченова, Россия

2 - УРАН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

3 - УРАН Главный ботанический сад им. Н.В. Цицина РАН, Москва, Россия

docstrelaeva@mail.ru

Нами получен углеводородный экстракт из воздушно-сухого сырья (листьев) мяты перечной (*Mentha piperita* L., сем. яснотковые - *Lamiaceae*), где в качестве экстрагента использовался очищенный авиационный керосин, являющийся аналогом импортного препарата «Петролеум» по составу и ряду физико-химических свойств. Хорошо известен препарат «Петролеум», применяемый в Европе для лечения невралгии, ишиаса и радикулита. В России используется препарат «Меновазин», обладающий антисептическим и болеутоляющим свойствами. В задачу наших исследований входило изучение фармакологической активности препарата «Мента-У». В исследовании участвовали 10 добровольцев, страдающих невралгией, радикулитом (с основным заболеванием - эхинококкоз). Углеводородный экстракт мяты наносился однократно в виде компресса в течение 1 минуты. На следующий день боли исчезли у 7-ми пациентов. Проведены биохимические исследования крови и мочи, показания которых не отличались от нормы. Предварительно были проведены комплексные доклинические исследования острой и хронической токсичности «Мента-У».

Методом хромато-масс-спектрометрии в исследуемом препарате детектировано и идентифицировано более 100 компонентов, относящихся к различным классам углеводов экстрагента, а также экстрагированные из мяты монотерпеноиды - ментон (в виде 2-х стереоизомеров), пулегон и пиперитон. Условия анализа: прибор фирмы Agilent Technologies, состоящем из: 1) газового хроматографа 7890 (колонка HP-5, 50 м x 320 мкм x 1.05 мкм) и 2) масс-селективного детектора 5975 С с квадрупольным масс-анализатором. Идентификацию компонентного состава проводили согласно библиотеке полных масс-спектров NIST-05 и соответствующим значениям индексов Ковача; относительное содержание компонентов смеси (%) вычисляли методом простой нормировки.

Для более достоверной идентификации монотерпеноидного состава изучаемого препарата проведён анализ экстракта мятного растительного сырья хлористым мети-леном. Один из ожидаемых (типичных для рода *Mentha* L.) мажорных компонентов, таких как ментол (и его стереоизомеры), ни в углеводородном экстракте, ни в экстракте хлористым метиленом не был обнаружен.

В задачу наших исследований также входило изучение спектрофотометрических характеристик углеводородного экстракта и сравнение с таковыми для чистого экстрагента (петролеума), который является многокомпонентной смесью углеводов. Оптические спектры поглощения экстрагента и экстракта получены на спектрофотометре Hitachi U 1900 при комнатной температуре и атмосферном давлении. Данные регистрировали и записывали с интервалом 2 нм, скоростью сканирования 1200 нм/мин в диапазоне λ от 1100 до 200 нм.

В спектрах экстрагента зарегистрированы максимумы поглощения при $\lambda = 266$ и 216 нм с абсорбцией поглощения $A = 3.40$ и 1.14 соответственно (при разбавлении петролеум-EtOH

1:500). В углеводородном экстракте мяты в диапазоне измерения от 1100 до 200 нм (при разбавлении углеводородный экстракт-EtOH 1:50) зарегистрированы дополнительные пики с максимумами поглощения при $\lambda = 667, 609, 560, 534, 505, 471$ и 408 нм с абсорбцией поглощения $A = 0.54, 0.12, 0.09, 0.13, 0.18, 0.27$ и 1.01 соответственно. В углеводородном экстракте мяты указанные полосы поглощения соответствуют феофитину *a*. Полосы поглощения соединений терпенового ряда в экстракте мяты, по-видимому, попадают в область, где интенсивно поглощают компоненты экстрагента.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФИТОСТЕРИНОВ В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ ДЛЯ СИНТЕЗА ВЫСОКОАКТИВНЫХ 14АЛЬФА-ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ СТЕРОИДНЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

Т.С. Стыщенко, В.В. Ядерец, Н.Е. Войшвилло, А.В. Дружинина, В.А. Андришина

Центр Биотехнологии РАН, Москва, Россия
andryushina@rambler.ru

Для 14 α -гидроксиловосодержащих стероидов андростанового и прегнанового рядов отмечены высокая гестагенная, контрацептивная и канцеролитическая активности, однако способ их получения химическим путем труднодоступен из-за особенностей пространственной конфигурации стероидной молекулы. Нами разработан оригинальный способ конверсии фитостеринов (ФС) в 14 α -гидроксиандростаны, на основе которых возможно осуществить синтез антигонадотропного препарата пролигестона (ПГ), широко используемого в медицинской и ветеринарной практике, и его модифицированных аналогов. Способ включает 2 микробиологических трансформации: отщепление алкильной боковой цепи ФС с образованием 17-кетандростанов: андрост-4-ен-3,17-диона (АД), 1-дегидро-АД (АДД) и 9 α -гидрокси-АД с помощью актинобактерий *Mycobacterium neoaurum* ВКПМ Ас-1634 и Ас-1656 и *Rhodococcus erythropolis* ВКПМ Ас-1740 соответственно и затем их гидроксилирование мицелием плесневого гриба *Curvularia lunata* ВКПМ F-981. С целью реализации этих реакций в промышленном масштабе подбирались оптимальные условия проведения обоих процессов, в результате чего разработаны методы полной биоконверсии ФС в АД за 144 ч при нагрузке субстрата 30 г/л среды, ФС до АДД при нагрузке 10 г/л за 72 ч, АД до 9 α -гидрокси-АД при нагрузке 20 г/л за 50 ч и 14 α -гидроксилирования полученных полупродуктов при концентрации субстратов от 2 до 6 г/л в течение 30-48 ч. Из 14 α -гидрокси-АД нами осуществлен синтез ПГ с помощью четырех химических реакций: наращиванием прегнановой боковой цепи с предварительной защитой кетогруппы при С-3 и получением пропилидендиоксипроизводного по 14 α - и 17 α -гидрокси группам. Аналогичным образом из 14 α -гидрокси-АДД и 9 α ,14 α -дигидрокси-АД планируется получение 1-дегидро- и 9 α -гидрокси-аналогов ПГ с целью изучения их биологической активности.

ПОЛИПРЕНОЛЫ НЕКОТОРЫХ РАСТЕНИЙ СЕМ. MALVACEAE КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ СТИМУЛЯТОРЫ РЕГЕНЕРАТОРНЫХ ПРОЦЕССОВ

В.Н. Сыров, З.А. Хушбакова, Е.В. Вайс, Н.В. Турсунова, Н.К. Хидырова,

Р.Х. Шахидоятов

Институт химии растительных веществ им.акад.С.Ю.Юнусова АНРУз, Узбекистан
zainab@icps.org.uz

Полипrenoлы (ПП) относятся к низкомолекулярным биополимерам и представляя-ют собой полиненасыщенные алифатические спирты. Исследованные полипrenoлы выделены из листьев растений сем. Malvaceae: Alhtaea, Alseae, являются полимергомологами с изопреновыми единицами $n=9-12$. Рассмотрено действие ПП на процессы репаративной регенерации у крыс (180-200 г) с дефектами наружных кожных покровов, слизистой

желудка и токсическим поражением печени. Проведенные исследования показали, что ПП при наружном применении (50% раствора в подсолнечном масле) значительно увеличивали плотность рубца на месте нанесенных линейных ран (метод ранотнзиометрии) и способствовали более раннему закрытию раневого дефекта кожи у животных с плоскостными ранами (метод планиметрического измерения). При введении ПП внутрь (10 мг/кг) отмечалось их четкое гастропротективное действие у крыс с гидрокортизон-индуцируемым гастритом, а также выраженное антиульцерогенное действие на моделях поражений слизистой желудка резерпином, атофаном, бутадиионом (уменьшалось количество всех видов деструкций: точечных, крупных, полосовидных). При введении ПП крысам с поражениями печени гелиотрином и тетрахлорметаном наблюдалось их выраженное гепатозащитное действие (уменьшалась гиперферментемия, гипопротейнемия, гипербилирубинемия, восстанавливались желчсекреторные процессы). При изучении механизма стимулирования ПП процессов регенерации установлено, что под их влиянием в коже, стенке желудка и паренхиме печени активируются пластические процессы – увеличивается содержание РНК, белка и гликогена, выявляется четкий антиоксидантный эффект - уменьшается накопление первичных и вторичных продуктов липопероксидации. По своей активности в проводимых экспериментах исследуемые ПП не уступали препарату сравнения фосфоренилу (продукт фосфорилирования ПП хвой сосны, ЗАО «Микро-плюс» при НИИ ЭМ им.Гамалеи РАМН). В работе обсуждаются методы выделения, идентификации, качественный и количественный состав ПП в онтогенезе растений. Таким образом, изученные полипренолы можно рассматривать в качестве перспективных средств для создания на их основе препаратов, оказывающих стимулирующее влияние на процессы регенерации в организме.

АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ В СВЯЗИ С ЭКОЛОГИЧЕСКИМИ ФУНКЦИЯМИ ИХ ОРГАНОВ

Н.П. Тимофеев¹, А.А. Лапин²

1 - КХ БИО - Научно-производственное предприятие

*2 - Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, г. Казань
timfbio@atnet.ru*

Введение. Естественная защитная норма реакции организма к экстремальным факторам сопровождается изменениями на биохимическом уровне, в том числе генерацией активированных форм кислорода, а также азота и хлора. Они вырабатываются прежде всего в тканях, испытывающих гипоксию, стрессовое воздействие, экстремальные мышечные нагрузки, или же как физиологически ответная реакция организма на вирусно-бактериальную инвазию, процесс болезни, последствия хирургических и химио-терапевтических методов лечения (Немцова, 2006).

Антиоксидантные же системы лекарственных растений призваны утилизировать избыточные значения окислителей до безвредных для жизнедеятельности уровней. В теоретическом плане важно установление таких корреляционных связей между функциями отдельных органов растений и их экологической средой обитания, которые позволяют целенаправленно управлять накоплением биоактивных веществ в лекарственном сырье, позволяя тем самым конструировать более совершенные препараты. Цели и задачи. Задачей наших исследований явилось исследование антиоксидантной активности (АОА) экстрактов лекарственных растений различного географического происхождения методом кулонометрического титрования, исходя из сопряженности функций их органов с окружающей средой, а также обоснование перспектив управления биосинтезом и накоплением АО веществ в лекарственном сырье.

Методика. Изучены экстракты 38 образцов, представленных 11 ботанически разными органами цветковых растений. Образцы получены: а) из видов, произрастающих в

равнинной лесной зоне с умеренным климатом; б) из подземных органов растений, заготовленных в высокогорной зоне Сибири (Алтайский край); б) из образцов экистероид синтезирующих растений, интродуцированных с высокогорной зоны на Европейский Север. Для электрогенерации брома использовали кулонометр "Эксперт-006-антиоксиданты" ООО "Эконикс-Эксперт" (г. Москва), по МВИ-001-44538054-07. Результаты пересчитывали на суммарный показатель АОА по рутину (г на 100 г сухого экстракта).

Результаты. Лекарственные растения изученных 17 видов дифференцированы на 3 группы по величине АОА, исходя из их географического происхождения и сезонности развития изучаемых органов. Наивысшей активностью обладают экистероид синтезирующие растения горной флоры из сем. Asteraceae (1-я группа) – *Rhaponticum carthamoides* (левзея сафлоровидная) и *Serratula coronata* (серпуха венценосная). В разрезе отдельных органов этих 2-х растений АОА составила: а) у *R. carthamoides* – семена (23.1 г), корневище (23.0 г), корни (18.6 г), почки зимующие (19.6 г), листья ранневесенней генерации (20.3 г); б) у *S. coronata* – семена (13.8 г) и листья весенней генерации (14.6 г).

При этом сравнительная АОА лекарственного сырья у *R. carthamoides* (подземные и надземные органы), была примерно одинаковой как для растений, произрастающих в Горном Алтае (18.7-19.2 г), так и интродуцированных на Европейский Север (18.6-23.0 г), превышая значения АОА изученных равнинных видов от 2.5 до 13.1 раз. У *S. coronata* (несколько более требовательной к теплу и позднее начинающей вегетацию), АОА отрастающих листьев на 40 % ниже по сравнению с *R. carthamoides*.

2-я группа представлена холодостойкими листовыми органами растений равнинной флоры, не синтезирующими экистероиды, но обогащенных фенольными производными, каротиноидами, протеином. Активность элементов лекарственного сырья здесь значительно (в 2-3 раза) уступала растениям 1-й группы (4.8-9.3 г). Это листья шалфея лекарственного (*Salvia officinalis*) и топинамбура клубненосного (*Helianthus tuberosus*), а также трава зверобоя продырявленного (*Hypericum perforatum*). Чайный лист (*Camellia chinesis*) и кора дуба черешчатого (*Quercus robur*), содержащие большие количества полифенолов (18-25% таннинов), уступали *R. carthamoides* по показателю АОА в 3 и 5 раз. Наиболее активными (9.3 г) среди растений этой группы были листья *S. officinalis*. Аналогичные данные приводятся в литературе (Рагажинскене и др., 2001) – среди 215 растений Каунасского Ботанического сада, принадлежащих 163 родам и 60 семействам, по значению АОА (ДФПГ-метод) выделялись холодостойкие виды шалфея (*Salvia officinalis*, *S. glutinosa*) и лапчатки кустарниковой (*Potentilla fruticosa*). *P. fruticosa* способен произрастать в условиях вечной мерзлоты и в районах Восточной Сибири поднимается в горы почти до предела распространения растительности.

3-я группа образцов представлена главным образом репродуктивными органами растений равнинной флоры (соцветия, цветки, плоды), развивающихся в летнее время и не испытывающих сопоставимой стрессовой нагрузки. Значения АОА лекарственного сырья, обогащенных флавоноидами, антоцианами и витаминами, в 5-12 раз меньше значений *R. carthamoides* (1.8-3.9 г). Это соцветия хмеля обыкновенного (*Humulus lupulus*), ромашки аптечной (*Matricaria matricarioides*), пижмы обыкновенной (*Tanacetum vulgare*), календулы лекарственной (*Calendula officinalis*), тысячелистника обыкновенного (*Achillea millefolium*); трава пустырника пятилопастного (*Leonurus quinquelobatus*) и чистотела большого (*Chelidonium majus*); а также листья подорожника обыкновенного (*Plantago major*).

Низкие показатели АОА могут быть обусловлены как низкой концентрацией полифенольных соединений, пептидов и хлорофилла (плоды шиповника *Rosa cinnamomea*, концентрирующие витамин С и полисахариды), так и присутствием малорастворимых в воде веществ (например, смолистые почки березы повислой *Betula verrucosa*). Показано, что практически все "зеленые" травяные экстракты обладают значительно более высокими АОА характеристиками, чем подвергнутые ферментативной обработке с разрушением биоактивных веществ (Лапин и др., 2007). Следует также указать, что по мнению

шведских ученых, реальный вклад флавоноидов (например, кверцетина) в антиокислительные процессы не так велик, как это принято считать (Halliwell, 2005). Высокая АОА как функция защиты от стресса. Исходя из результатов испытаний, наибольшей величиной АОА обладает экидистероид синтезирующее травянистое растение *R. carthamoides*. Территории обитания вида в природе охватывают горно-тундровый альпийский и горно-луговой субальпийский пояс гор Сибири, Монголии, Китая. Вид встречается на высоте от 1200 до 3000 м над у.м., в 35-100 м от края тающих ледников. Таким образом, накопление высоких значения АОА (19-23 г) может быть связано со свойством растительного организма преодолевать биотический и абиотический стресс – через накопление и транспорт антиоксидантов специализированного синтеза. Поэтому наивысшими значениями АОА характеризуются органы, функционально ответственные за продолжение жизненного цикла и испытывающих высокие уровни стрессового напряжения – семена, корневище с корнями, а также зимующие почки и раноотрастающие листья. У летнезацветающих репродуктивных органов *R. carthamoides* (цветоложе и венчики цветков) АОА меньше в 3 раза (7.6-9.7 г). Активность стеблей, выполняющих функцию поддерживающих и транспортных структур – меньше в 8-10 раз (4.0-4.3 г). Значение высоких уровней АОА для семян состоит в предохранении прорастающих зародышей от губительного воздействия экстремальных факторов (микрофлора, нематоды, токсичная концентрация рН, Al, тяжелые металлы, заморозки, перепад в уровнях солнечной инсоляции, переувлажнение или пересыхание почвенного слоя и т.д.). Листовые органы не повреждаются насекомыми-вредителями, где определенную защитную роль играет и синтез антиокислительных ферментов через транскрипцию чувствительных генов, индуцируемых экидестероидами. Жизнедеятельность придаточных корней в течение всей жизни (до 20-50 лет) сопровождается длительным и агрессивным воздействием почвенно-климатических факторов и патогенно-сапрофитной микрофлоры. Постоянно высокие показатели АОА корневой системы возможно обусловлены результатом деятельности эндомикоризы. Микориза может оказаться одним из ключевых факторов, влияющим на биохимическую трансформацию углерода, поступающего из надземных частей и синтеза на их основе веществ антирадикальной природы. В дальнейшем, через систему апопласта, становится возможен быстрый их транспорт в органы растения-хозяина, испытывающих стрессовую нагрузку. Предполагается, что через механизмы, лежащие в основе эколого-биохимических взаимодействий корневой системы с микоризой, можно управлять биосинтезом и накоплением АО веществ в растениях. Благодарности. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке научного гранта РФФИ и Администрации Архангельской области (Грант № 08-04-98840).

Литература. 1). Немцова Е.Р. Принципы и методологические аспекты разработки и изучения антиоксидантных средств для онкологической клиники. Автореф...дис. биол. наук, 2006. Москва, НИИОИ им. П.А.Герцена, 47 с. 2). Лапин А.А. и др. Антиоксидантные свойства продуктов растительного происхождения // Химия растительного сырья, 2007, 2: 79-83. 3). Halliwell B., Rafter J., Jenner A. Health promotion by flavonoids, tocopherols, tocotrienols, and other phenols: direct or indirect effects? Antioxidant or not? // American Journal of Clinical Nutrition, 2005, 81(1): 268-276.

СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ БИОМЕТАЛЛОВ ЦИНКА И МАРГАНЦА С АЛЛОФАНАМИДОМ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

К.С. Турсуналиева¹, К.С. Сулайманкулов²

1 - Кыргызская Государственная Медицинская Академия

*2 - Институт химии и химической технологии НАН КР, г.Бишкек, Кыргызская Республика
kalipa65s@mail.ru*

На сегодняшний день становится важным создание новых комплексных соединений с высокой физиологической активностью. Интерес к таким соединениям обусловлен тем, что они стали интенсивно применяться в сельском хозяйстве в качестве удобрений, как заменители природного белка при выращивании и откорме животных.

Методом изотермической растворимости исследованы фазовые равновесия в системах с участием формиатов переходных металлов, аллофанамида и воды при 25°C. Установлено, образование новых инконгруэнтно растворимых соединений состава $Me(HCOO)_2 \cdot NH(CONH_2)_2$, где $Me = Zn, Mn$. Определены их концентрационные интервалы существования и подтверждена их индивидуальность методами ИК-спектроскопии, термического и рентгенофазового анализов.

Аллофанамид ввиду своего строения может выступать при комплексообразовании как монодентатный, бидентатный или мостиковый лиганд. Сопоставление ИК спектров таутомеров аллофанамида и синтезированных комплексов показывают, что координация молекулы аллофанамида осуществляется за счет атома кислорода одной карбонильной группы. Вторая $C=O$ не участвует в образовании координационной связи.

На термограммах соединений $Me(HCOO)_2 \cdot NH(CONH_2)_2$ зафиксированы несколько термоэффекты при 145-700°C. Первый эндоэффект при 145°C соответствует плавлению и частичному разложению комплекса с небольшой потерей массы. В интервале температур 200-250°C аллофанамид разлагается с образованием аммиака, углекислого газа и циануровой кислоты. При дальнейшем нагревании на кривой ДТА фиксируются максимумы в интервале 370-700°C, отвечающие плавлению и разложению формиатов металлов. Конечный продукт разложения - MeO .

АНТИОКСИДАНТНОЕ ДЕЙСТВИЕ ЛЕТУЧИХ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ НА РАЗВИТИЕ СПОНТАННОГО ЛЕЙКОЗА У МЫШЕЙ

Л.Д. Фаткуллина, Т.А. Мишарина, Е.Б. Бурлакова, В.Н. Ерохин, А.К. Воробьева,
А.В. Кременцова, В.А. Семенов, М.Б. Теренина

*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия
bcp-lfat@mail.ru*

Известно, что многие продукты растительного происхождения, травы, пряности и их экстракты обладают широким спектром биологического действия, в том числе антиоксидантной и фармакологической активностью. В настоящее время эти соединения приобретают особое значение в медицине для снижения риска заболеваний, вызываемых окислением. Среди натуральных растительных антиоксидантов важное место принадлежит эфирным маслам (ЭМ), которые являются смесью летучих веществ, выделяемых из пряно-ароматических растений. Они могут стать перспективными факторами защиты, т.к. обладают антиоксидантным действием и низкой токсичностью и способны повышать устойчивость организма к вредным факторам окружающей среды. Для изучения биологической активности ЭМ удобной моделью является спонтанный лейкоз у мышей высокоракетной линии AKR. Целью данной работы было изучение антиканцерогенных свойств ЭМ чабера садового (*Satureja hortensis L.*), добавляемого в питьевую воду или корм, на продолжительность жизни мышей AKR, частоту

возникновения этого заболевания, а также на характеристики окислительного стресса в крови животных. Обнаружено увеличение средней продолжительности жизни мышей со спонтанным лейкозом на 20% при длительном (в течение 3 месяцев) приеме ЭМ чабера, а также снижение частоты возникновения этого заболевания на 14 -37%. Выявленные изменения сопровождаются снижением степени гемолиза и количества ТБК-активных продуктов в эритроцитах мышей, получавших ЭМ, изменением структурного состояния липидов мембран эритроцитов, а также стабилизацией соотношения насыщенных и ненасыщенных жирных кислот в печени животных, что свидетельствует о сохранении антиоксидантного статуса мышей на высоком уровне. Таким образом, полученные нами результаты позволяют считать перспективным использование летучих фракций растений, содержащих антиоксиданты (в частности, масло чабера), в малых дозах в лечебных и профилактических целях.

СИНТЕЗ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ АНАЛОГОВ ПУРИНОВЫХ АЛКАЛОИДОВ

Ф.А. Халиуллин, Ю.В. Шабалина, Р.А. Губаева, Р.М. Шарафутдинов, Д.З. Муратаев

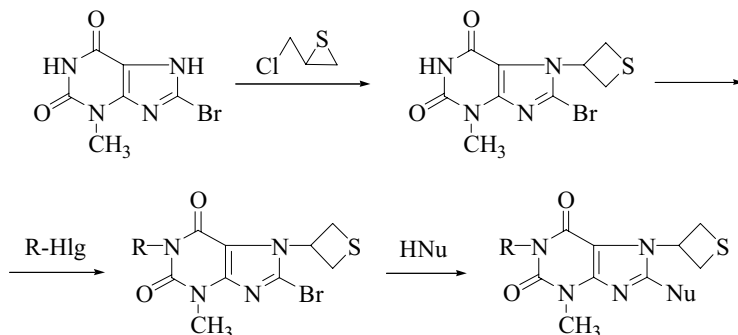
Башкирский государственный медицинский университет, г.Уфа, Россия

ferkat@mail.ru

Известна высокая биологическая активность пуриновых алкалоидов: кофеина, теофиллина и теобромина. Интенсивный поиск их аналогов привел к созданию новых лекарственных веществ – пентоксифиллина, ксантинола никотината, эуфиллина и др.

С целью поиска новых биологически активных веществ нами синтезированы тиадансодержащие аналоги пуриновых алкалоидов.

Тиадановый цикл вводится при взаимодействии 8-бром-3-метилксантина с 2-хлорметилтираном в присутствии щелочи в результате тиран-тидановой перегруппировки.



Реакцией калиевой соли синтезированного 8-бром-3-метил-7-(тиетанил-3)ксантина с алкилирующими реагентами получены 1-алкил-8-бром-3-метил-7-(тиетанил-3)ксантины, при взаимодействии которых с различными нуклеофилами происходит замещение атома брома.

Синтезированные соединения были подвергнуты скринингу гемореологической, гепатотропной и противомикробной активности. Среди них обнаружены вещества, проявляющие высокую гемореологическую и гепатотропную активность. Таким образом, разработан способ синтеза большого ряда потенциально биологически активных тиадансодержащих аналогов пуриновых алкалоидов.

ОБ АНТИГИПОКСИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ПРОАНТОЦИАНИДИНОВ ИЗ РАСТЕНИЙ ЦЕНТРАЛЬНО-АЗИАТСКОГО РЕГИОНА

З.А. Хушбактова, Д.А. Нарбутаева, С.С. Назруллаев, З.С. Нишанбаев, Ш.Ш. Сагдуллаев,
В.Н. Сыров

*Институт химии растительных веществ им.акад. С.Ю.Юнусова АН РПУз, Ташкент, Узбекистан
zainab@icps.org.uz*

Проантоцианидины, выделенные из родиолы Семенова (*Rhodiola Semenovii* Regel. et Herd.), родиолы розовой (*Rhodiola rosea* L.) верблюжьей колючки (*Alhagi pseudalhagi* (Bieb.) Fisch), родиолы памироалайской (*Rhodiola pamirgalaica* Boriss), платана восточного (*Platanus orientalis* L.), горца дубильного (*Polygonum coriarianum* Grig), коры дуба обыкновенного (*Quercus robur*), гранатового дерева (*Punica granatum* L.) относятся к конденсированным катехинам, состоящим из катехиновых-эпикатехиновых, эпигаллокатехиновых блоков и смешанных катехиново-галлокатехиновых сополимеров и их производных с галловой кислотой (определено на основе продуктов их кислотного расщепления и щелочного сплавления в атмосфере азота, цветных реакций на них, по данным ультрафиолетовой, инфракрасной спектроскопии и метода ПМР и ЯМР C^{13} -резонанса). Выявлено, что для многих из них характерно проявление антиоксидантного, антигипоксического и гипохолестеринемического действия. Проведенные сравнительные исследования вышеперечисленных веществ показали, что в условиях гипоксической нормобарической гипоксии у мышей, введение проантоцианидинов в дозе 20 мг/кг (внутрибрюшинно) способствует увеличению продолжительности жизни в 1,25-1,35 раз по сравнению с контролем. В экспериментах, проведенных на животных с низкой и высокой устойчивостью к гипоксии (В.А. Березовский, 1978) наибольший защитный эффект проантоцианидинов родиолы Семенова, горца дубильного, коры дуба обыкновенного и гранатового дерева проявлялся у животных с низкой устойчивостью к гипоксии. Причем этот антигипоксический эффект достигал уровня показателей группы крыс с высокой устойчивостью, получавших препарат сравнения гутимин. Эти препараты не влияли на уровень лактата и пирувата в сыворотке крови животных при нормальном доступе кислорода к тканям, но в условиях низкоэнергетического сдвига в тканях, вызванного гипоксией, препятствовали повышению уровня лактата и снижению пирувата, уменьшая накопление избыточного лактата в органах и тканях. Таким образом, полученные данные свидетельствуют, что проантоцианидины родиолы Семенова, горца дубильного, коры дуба обыкновенного и гранатового дерева повышают устойчивость организма к кислородной недостаточности и могут рассматриваться в качестве потенциальных антигипоксических лекарственных средств.

АМИНИРОВАНИЕ ЦИАНОГУАНИДИНА, ПРОМОТИРУЕМОЕ ПЛАТИНОЙ(II)

А.Г. Цховребов, Н.А. Бокач, В.Ю. Кукушкин, А.А. Легин, А.Н. Чернышев

*СПбГУ
tsh88@bk.ru*

Соединения переходных металлов с цианогуанидином ($N\equiv CN=C(NH)_2$) и их реакционная способность к настоящему времени практически не исследованы по сравнению с другими $N\equiv CR$ субстратами. Цианогуанидин является прекурсором для синтеза различных фармацевтических препаратов и, кроме того, обладает биологической значимостью (является субстратом нитрогеназы). Цианогуанидин координированный к металлоцентру, в частности платине, представляет интерес в качестве прекурсора в синтезе более сложных соединений, содержащих большое количество атомов азота и потенциально обладающих противоопухолевой активностью, что указывает на перспективность изучения реакционной способности координированного цианогуанидина.

Было обнаружено, что аминирование координированного к платине(II) цианоганидина протекает в разных направлениях в зависимости используемых условий (Схема 1). В EtOH реакция приводит к образованию бигуанидина, который замещая соседнюю непрореагировавшую молекулу цианоганидина, замыкает металлоцикл. В твердой фазе аминированию подвергаются оба цианоганидиновых лиганда, а образованные молекулы бигуанидина остаются монодентатно координированными. Кроме того, когда процесс проводится в ацетоне, в результате реакции образуются координированные молекулы триазина. Следует отметить, что триазины представляют собой соединения с разнообразными биологическими свойствами (например, они используются в качестве гербицидов).

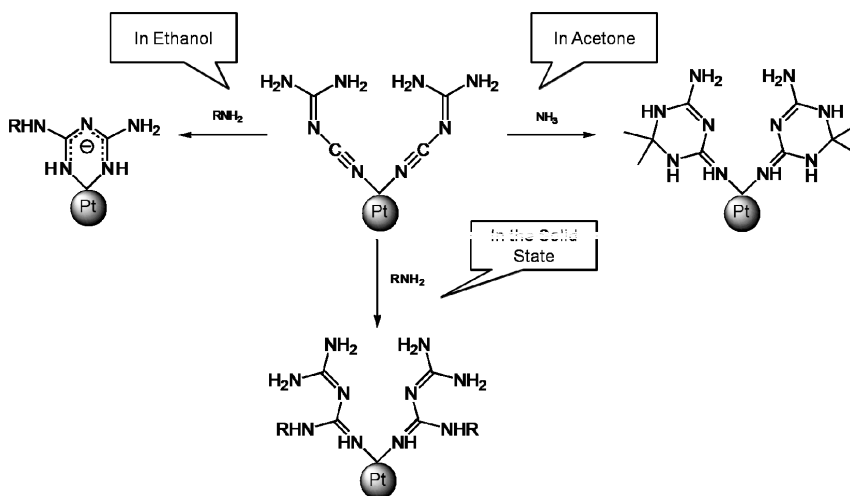


Схема 1

В докладе будет обсуждаться присоединение аминов к координированному цианоганидину (Схема 1). Будет показано, что ход реакции зависит от внешних условий, а также от стехиометрии исходных соединений.

Авторы благодарят комитет по грантам Президента РФ для поддержки молодых учёных (МК-643.2009.3) и РФФИ (грант 09-03-00065).

Tskhovrebov, A. G.; Vokach, N. A.; Haukka, M.; Kukushkin, V. Yu. Different Routes for Amination of Platinum(II)-bound Cyanoguanidine, *Inorganic Chemistry*, 2009, 48, 8678–8688.

СТРУКТУРА ИЗОБОРНИЛФЕНОЛОВ И ИХ БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Л.Н. Шишкина¹, Л.И. Мазалецкая¹, Н.И. Шелудченко¹, А.В. Кучин², И.Ю. Чукичева²,
О.Г. Шевченко³

1 - Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН

2 - Институт химии Коми НЦ УрО РАН

3 - Институт биологии Коми НЦ УрО РАН

Shishkina@sky.chph.ras.ru

Биологическая активность многих синтезированных на основе природного сырья соединений обусловлена их способностью принимать участие в регуляции окислительных процессов *in vivo*. К перспективным антиоксидантам с широким спектром биологической активности могут быть отнесены замещенные фенолы, содержащие в качестве алкильных заместителей изоборнильную группировку.

В работе проведено сопоставление кинетических характеристик изоборнилфенолов с их способностью в дозах 100 мкМ влиять на индуцированный пероксидом водорода гемолиз эритроцитов крови мышей и накопление продуктов окисления эритроцитов, реагирующих с 2-тиобарбитуровой кислотой (ТБК-АП). Изучены следующие препараты: 2-(1,7,7-триметилбицикло[2,2,1]гепт-экзо-2-ил)оксифенол (ТФ-1); 4-метил-2-(1,7,7-триметилбицикло[2,2,1]гепт-экзо-2-ил)фенол (ТФ-5); 4-метил-2,6-ди-(1,7,7-триметилбицикло[2,2,1]гепт-экзо-2-ил)фенол (ТФ-7); и 4-метил-2,6-дипрет.бутил-фенол (ионол). Показано, что значения констант скорости реакции препаратов с пероксирадикалами этилбензола изменяются в интервале $(0,4 - 27,5) \times 10^4$ л/моль.с. Выявлено, что все изученные препараты тормозят накопление ТБК-АП в суспензии эритроцитов. Показано, что препараты ТФ-1, ТФ-7 и ионол существенно ингибируют гемолиз эритроцитов, оказывая влияние как на степень, так и скорость гемолиза. Однако ТФ-5, имеющий только одну изоборнильную группировку в *o*-положении, существенно ускоряют гемолиз эритроцитов крови, ингибируя процесс окисления.

Отсутствие корреляции между ингибированием гемолиза эритроцитов, их окислительной деструкцией и антирадикальной активностью препаратов в модельной системе может быть связано с особенностями структуры отдельных изоборнилфенолов, что обуславливает их способность встраиваться в мембрану эритроцита.

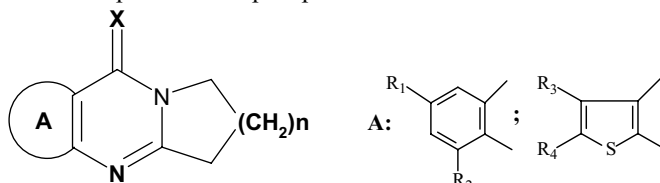
ХИМИЧЕСКИЙ ДИЗАЙН ХИНАЗОЛИНОВЫХ АЛКАЛОИДОВ И ИХ АНАЛОГОВ

Б.Ж. Элмурадов, Х.А. Бозоров, А.Ш. Абдуразаков, Ж.Э. Турдибаев, А.О. Насруллаев,
Ч.Э. Махмадиёрова, Х.М. Шахидоятов

*Институт химии растительных веществ им. С.Ю. Юнусова АН РУз, Ташкент, Узбекистан
burkhon@rambler.ru*

Химический дизайн природных соединений и их синтетических аналогов является перспективным направлением для создания новых, высокоэффективных лекарственных средств с различной физиологической активностью¹⁻³.

Среди алкалоидов дезоксипеганина, дезоксивазицинона, макиназолина, макиназолинона, выделенных из растений *Peganum harmala* и *Mackinlaya subulata Philipson*, а также их тиофеновых аналогов (тиенопиримидинонов) найдены и внедрены в медицинскую практику эффективные лекарственные препараты^{4,5}.



X=H₂, O, S; n=1, 2, 3; R₁=H, Br, NO₂, NH₂, CH₃CONH, C₆H₅CONH;
R₂=Br; R₃=R₄=CH₃; R₃+R₄=(CH₂)_m; m=3, 4, 5

В данной работе будет обсуждена сравнительная реакционная способность 2,3-полиметиленхиназолинов и хиназолонов-4, их производных с электронодонорными и электроноакцепторными заместителями в 6- и/или 6,8- положениях, а также их тиофеновых аналогов (вышеприведенные структуры) в реакциях электрофильного и нуклеофильного замещения. Эти реакции могут идти с участием одного (или двух) потенциальных реакционных центров (бензольное ядро, N-1, C⁴=O, C⁴=S и C⁴H₂, метиленовая группа в α -положении и т.д.). Будут приведены данные биологической активности.

Литература

1. Л. Н. Яхонтов, С. С. Либерман, Г. П. Жихарева, К. К. Кузьмина, *Хим.-фарм.журн.*, №5, 14 (1977)
2. Н. Туляганов, *Фармакология природных соединений*, Фан, Ташкент, 1979, 71 с.
3. М. В. Тележенецкая, С. Ю. Юнусов, *Химия природ.соедин.*, 731 (1977)
4. А.с. 605614 (СССР). Антихолинэстеразное средство// С. Ю. Юнусов, Н. Туляганов, М. В. Тележенецкая, Ф. Садритдинов, Х. Хашимов, *Отубл. в Б.И.* №17, (1978)
5. Х. М. Шахидоятов, *Хиназолонь-4 и их биологическая активность*, Фан, Ташкент, 1988, 87 с.

СИНТЕЗ НОВЫХ А-АРИЛИДЕН ПРОИЗВОДНЫХ НА ОСНОВЕ 5,6-ТРИМЕТИЛЕНТИЕНО[2,3-D]ТЕТРАГИДРОПИРИДО[1,2-А]ПИРИМИДИН-4-ОНА

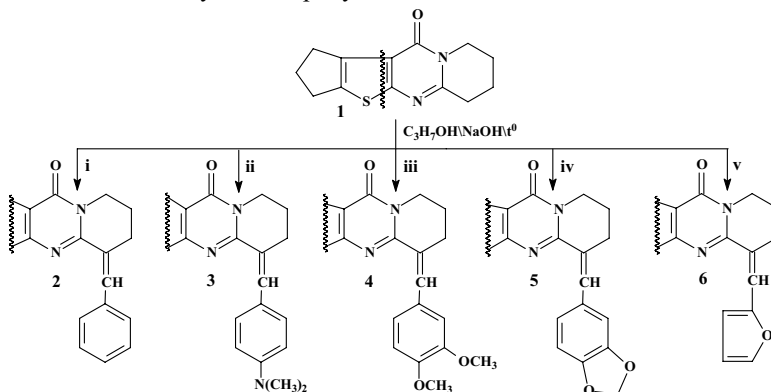
Б.Ж. Элмурадов, Х.А. Бозоров, Х.М. Шахидоятов

*Институт химии растительных веществ им. С.Ю.Юнусова АН РУз, Ташкент, Узбекистан
burkhon@rambler.ru*

Тиенопиримидин-4-оны являются важным классом гетероциклических соединений. Они интересны не только с теоретической^{1,2}, но и с практической точек зрения^{3,4}.

Ранее нами была изучена конденсация 5,6-диметил-, -три-, -тетра-, -пентаметилентиено[2,3-d]дигидропирроло[1,2-a]пиримидин-4-онов с альдегидами и получены соответствующие α -арилиденпроизводные⁵.

Продолжая эти исследования, мы изучили взаимодействие 5,6-триметилентиено[2,3-d]тетрагидропиридо[1,2-a]пиримидин-4-она (1) – тиофенового аналога алкалоида *Mackinazolinone* (выделенного из растения *Mackinlaya species*)⁶, синтезированного нами с альдегидами (бензальдегид; 4-диметиламинобензальдегид; 3,4-диметоксибензальдегид; пиперонал и фурфурол; i-v). Проведение реакции в этанольном растворе при кипячении идет медленно, в н-пропиловом спирте в таких же условиях в присутствии гидроокиси натрия приводит к соответствующим продуктам конденсации 2-6:



i, benzaldehyde; ii, 4-dimethylaminobenzaldehyde; iii, 3,4-dimethoxybenzaldehyde; iv, 3,4-methylenedioxybenzaldehyde (piperonal); v, furfural

Будет обсуждено влияние природы растворителя, заместителей в ароматическом кольце альдегида, продолжительности реакции и количества метиленовых групп на реакционную способность, а также выявление новых БАС.

Литература

1. Csukonyi K., Lazar J., Bernath G., Hermecz I. & Meszaros, Z. *Monatsh. Chem.*, 1986, 117, pp.1295–1303.
2. Shvedov V.I., Kharizomenova I.A. & Grinev A.N. *Khim. Get.Soedin.*, 1975, pp.765–766.

3. Kapustina M.V., Kharizomenova I.A., Shvedov V.I., Radkevich T.P. & Shipilova L.D. *Pharm. Chem. J.*, 1992, 26, pp.73–75.
4. Lilienkampf A., Heikkinen S., Mutikainen I. & Wähälä K. *Synthesis*, 2007, pp. 2699–2705.
5. Bozorov Kh.A., Elmuradov B.Zh., Okmanov R.Ya., Tashkhodjaev B. & Shakhidoyatov Kh.M. *8th International Symposium on the Chemistry of Natural Compounds*, Turkey, 2009, P-168.
6. Fitzgerald I.S., Johns S.R., Lambertson J.A., Radcliffe A.H. *Austral. J. Chem.* 1966, Vol.19, №1, pp.151-153.

1,3-DIPOLAR CYCLOADDITION REACTIONS TO ORGANONITRILES LEADING TO HETEROCYCLIC COMPOUNDS WITH ACTUAL OR POTENTIAL PHARMACOLOGICAL SIGNIFICANCE: THEORETICAL ASPECTS

M.L. Kuznetsov

Instituto Superior Tecnico, Centro de Quimica Estrutural, TU Lisbon, Lisbon, Portugal
max@mail.ist.utl.pt

1,3-Dipolar cycloaddition reactions (CA) to organonitriles (RCN) play an important role for the synthesis of heterocyclic products with extended pharmacological application such as tetrazoles and 1,2,4-oxadiazoles. However, the reactions of only three types of 1,3-dipoles (azides, nitrile oxides and nitrones) with nitriles are investigated to date. The CAs of dipoles of other types to RCN is still unexplored area despite these processes might eventually result in the isolation of new heterocyclic systems exhibiting biological activity. In this work, a systematic study of CAs of nitriles with the whole series of twelve 1,3-dipoles of allyl-anion type ($X=Y^+-Z^-$, $X, Z = CH_2, NH, O$; $Y = NMe, O$) was undertaken by theoretical (B3LYP) methods and a number of practically useful predictions are made.

Three types of dipoles $NHN(Me)NH$, $NHN(Me)O$ and $ON(Me)O$ were predicted to be inert towards free acetonitrile due to high activation barriers ($\Delta G^\ddagger = 41.2-60.7$ kcal/mol) and positive reaction energies. The dipoles $NHOO$, $NHONH$, $CH_2N(Me)NH$, OOO and $CH_2N(Me)O$ should have moderate to low reactivities ($\Delta G^\ddagger = 23.7-31.5$ kcal/mol), while CH_2OO , CH_2ONH , CH_2OCH_2 and $CH_2N(Me)CH_2$ were found as the most reactive dipoles ($\Delta G^\ddagger = 11.6-19.0$ kcal/mol). The thermodynamic stability of the cyclic products decreases along the row of dipoles: $CH_2OCH_2 - CH_2ONH - CH_2OO - CH_2N(Me)CH_2 - NHONH - CH_2N(Me)NH - OOO - CH_2N(Me)O - NHN(Me)NH - NHN(Me)O - ON(Me)O$, three latter being endoergonic species. Hypothetical products of CA of $NHOO$ to nitriles cannot exist when uncomplexed.

The ligation of RCN to a Lewis acid (e.g. Pt^{II} or Pt^{IV}) may affect the reaction rates and stability of CA products. It was found that this type of reactant activation should greatly accelerate the reactions of $CH_2N(Me)O$ and $CH_2N(Me)NH$ also providing a significant stabilization of the CA products opening up a facile route for the synthesis of poorly explored 1,2,4-oxadiazolines and 1,2,4-triazolines. The activation is moderate for CAs of $CH_2N(Me)CH_2$ and CH_2ONH and low for the reactions of CH_2OCH_2 , CH_2OO and $NHONH$. The CAs of $NHOO$ and OOO are inhibited upon nitrile coordination. Finally, dipoles $NHN(Me)NH$, $NHN(Me)O$ and $ON(Me)O$ remain completely inert even towards nitriles bound to the metal.

A ROUTE TO NOVEL PALLADOCARBENES BASED ON A [2 + 3] CYCLOADDITION OF NITRONES TO PALLADIUM-BOUND ISONITRILES

K.V. Luzyanin¹, A.G. Tskhovrebov², M. Haukka³, M.F.C. Guedes Da Silva¹, A.J.L. Pombeiro¹, V.Yu. Kukushkin²

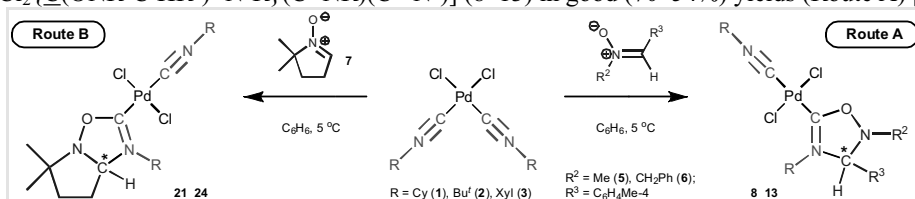
¹ - Centro de Química Estrutural, Instituto Superior Técnico, Lisbon, Portugal

² - Department of Chemistry, St. Petersburg State University, Stary Petergof, Russian Federation

³ - University of Joensuu, Joensuu, Finland

kluzyanin@ist.utl.pt

Complexes with *N*-heterocyclic carbenes have recently demonstrated antitumor and antimicrobial properties being promising as new metallopharmaceuticals [1]. Developing new synthetic routes towards preparation of metallocarbene species with potential pharmacological significance, we found that metal-mediated [2 + 3] cycloaddition of nitrones to palladium-bound isonitriles furnishes complexes with novel types of *N*-heterocyclic carbenes. Hence, the reaction between equimolar amounts of *cis*-[PdCl₂(C≡NR)₂] [1–3] and the acyclic nitrones O⁺N(R²)=C(H)R³ [5 and 6] proceeds in C₆H₆ at 5 °C for *ca.* 4 h followed by keeping of the system at 20–25 °C for 20 h and provides the carbene complexes [PdCl₂{C(ONR²C^cHR³)=N^dR}(C≡NR)(C^c-N^d)] (8–13) in good (70–54%) yields (Route A) [2].



The reaction of equimolar amounts of *cis*-[PdCl₂(C≡NR)₂] (1–3 and R = C₆H₄OMe-4) and the non-aromatic cyclic nitron ⁻O⁺N^a=CHCH₂CH₂C^bMe₂(N^a-C^b) (7) in CHCl₃ at 5 °C for *ca.* 2 h leads to the carbene species [PdCl₂{C(ON^aCMe₂CH₂CH₂C^bH)=N^eR}(C≡NR)(N^a-C^b)(C^b-N^e)] (21–24), isolated in 92–78% yields (Route B). All prepared complexes were characterized by elemental analyses (CHN), ESI+-MS, IR, and 1D (¹H, ¹³C{¹H}) and 2D (¹H,¹H COSY, ¹H,¹³C-HSQC, and ¹H,¹³C-HMBC) NMR spectroscopy, and single-crystal X-ray diffraction analysis for four species.

[1] S. Ray; R. Mohan; J.K. Singh; M.K. Samantaray; M.M. Shaikh; D. Panda; P. Ghosh. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 15042. [2] K.V. Luzyanin, A.G. Tskhovrebov, M.F.C. Guedes da Silva, M. Haukka, A.J.L. Pombeiro, V.Yu. Kukushkin, *Chem. Eur. J.* 2009, 15, 5969.

Acknowledgements. The work has been supported by the Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT), Portugal – Project PTDC/QUI-QUI/098760/2008, and by the Russian Fund for Basic Research (grant no. 08-03-00443-a).

АВТОРСКИЙ ИНДЕКС

А

Абакун О.К.	262
Абдуллаев Н.Д.	306
Абдуразаков А.Ш.	346
Абилов Ж.А.	67, 235, 252, 267, 317
Агабеков В.Е.	94, 97
Агафонова С.В.	78
Агеев М.А.	201
Адамчик Д.А.	18, 315
Адекенов С.М.	63, 84
Азаров В.И.	4
Азизбекян С.Г.	5, 123
Акмалова Г.Ю.	149
Акоса Й.А.	271
Алалыкин А.А.	297
Алаудинова Е.В.	6, 219
Александрова А.В.	7
Алексеев И.Н.	237
Алексеева Л.И.	8, 9
Алексеева Н.С.	273
Алексеева О.М.	305
Алехина М.А.	169
Алешина Л.А.	177, 185
Алешунин П.А.	330
Алиев О.И.	247
Алиев Р.Г.	135, 178, 179
Алимова Д.Ф.	306
Алиновская В.А.	315
Альжанов А.Е.	84
Аминина Н.М.	219
Ангаскиева А.С.	281, 306
Ангенот Л.	222
Андреева В.Ю.	306
Андреева О.В.	253
Андрюшина В.А.	316, 338
Анохина Е.П.	143
Антипина В.Б.	262
Анферова М.С.	168
Аньшаков В.И.	220
Аньшакова В.В.	220
Апрышко Г.Н.	26
Арапбаева Г.М.	160
Ариничева Ю.А.	32
Аринова А.Е.	276
Арипова С.Ф.	307
Артеменко Е.А.	291
Архилин М.А.	258
Аскарлова Г.К.	310
Аутлов С.А.	69, 221
Афанасьева С.В.	221, 308, 322
Афордоаньи Д.М.	271

Ахмадуллина А.А.	288
Ахмеджанова В.И.	222, 223
Ахмедходжаева Х.С.	222
Ахметова Л.Т.	309
Ашимова Л.Ж.	63
Ашымбаева Б.А.	31

Б

Бабаев В.М.	224
Бабин Ю.В.	296
Бабкин В.А.	9, 10, 102, 106, 187, 225
Бадыкова Л.А.	310
Базарнова Н.Г.	46, 69, 71, 75, 221
Байбактина А.У.	252
Байдуллаулы А.	11
Бакбардина О.В.	310
Балдынова Ф.П.	225
Балова И.А.	318
Бальцевич Е.А.	11
Баннова А.В.	265
Барабанова А.О.	243, 336
Барелко В.В.	125
Барышников С.В.	55
Басченко Н.Ж.	82, 83
Бахтенко Е.Ю.	68, 98
Баяндина И.И.	57
Бей М.П.	12, 13
Бейсебеков М.К.	252
Бектенов Н.А.	130
Беланова Н.А.	14
Белецкая И.П.	93
Белостоцкая И.С.	335
Белостоцкий Д.Е.	271
Белый В.А.	109
Белых Д.В.	226
Бельчинская Л.И.	202
Беляев С.А.	18, 315
Беляева И.А.	100
Бенько Е.М.	185
Березин А.С.	311, 319
Березин М.В.	242
Беренблум А.С.	227
Бессонова Н.М.	61
Бидюкова Г.Ф.	263, 264
Билан М.И.	293
Биланова Н.А.	198
Бинюков В.И.	305
Блуденко А.В.	85
Бобаев И.Д.	312
Богдан В.И.	15, 109
Богданова Е.О.	262
Богданович Р.Н.	243

Боголицын К.Г.	190, 228, 229, 230, 249, 258, 280
Бозоров Х.А.	346, 347
Бойматов И.М.	312
Бойцова Т.А.	123
Бокач Н.А.	313, 323, 326, 344
Болагабаев К.Н.	176
Болотов В.М.	198
Болтовский В.С.	16, 202
Бомштейн В.Е.	152
Борганова О.А.	251
Борисенко Н.И.	143, 144, 155, 156
Борисенко С.Н.	143, 144, 155, 156
Борисова Л.В.	16
Борисова Т.В.	230
Ботиров Р.А.	287
Бочек А.М.	129, 162, 245, 246, 247
Боярская И.А.	314
Боярский В.П.	314
Бравова И.М.	152
Брежнева Т.А.	272
Бровко О.С.	123
Бродская Е.П.	36
Бронников С.В.	161
Бугаева А.Ю.	170
Будаева В.В.	17, 37, 77
Бульчев Ю.Н.	211
Бульшева М.А.	8
Буравлев Е.В.	102, 162, 231, 238, 299
Бурлакова Е.Б.	305, 342
Бутылкина А.И.	61
Бухтияров В.И.	30
Быков Л.А.	125
Быструшкин А.Г.	8
Быховцова Ю.В.	117
Бычковский П.М.	18, 315

В

Вайс Е.В.	338
Ваккер А.В.	315
Валеева Н.Н.	134
Валеева Э.Ф.	302
Вандышев В.В.	158
Василишин М.С.	213
Васильев А.В.	180
Васильева И.В.	80
Васильева Л.П.	262
Васильева Н.С.	212
Васильева Н.Ю.	18
Вахабов А.	307
Вдовин А.Д.	306
Ведерников Д.Н.	145, 146
Венедиктов Е.А.	136
Веприкова Е.В.	19, 20, 124
Веремейчик Я.В.	32
Верещагин Н.А.	232, 233

Вершилов С.В.	86
Ветрова Е.В.	143, 144, 155, 156
Виноградова В.И.	287
Винокуров В.А.	21
Вислобоков А.И.	283
Витязев Ф.В.	234
Вихарев Ю.Б.	231
Власова Е.Н.	245, 246
Войшвилло Н.Е.	316, 338
Волков А.Я.	162
Волкова Л.В.	24
Володин К.И.	172
Волошина А.Д.	271
Волчек Б.З.	245, 246
Волчо К.П.	250, 257
Вольева В.Б.	335
Воробьева А.К.	342
Воронова М.И.	130
Вураско А.В.	22, 23
Выглазов В.В.	59
Выдрин В.А.	302
Вылегжанина М.Э.	162
Высоцкая О.В.	79, 164
Выштакалюк А.Б.	71

Г

Габдрахимова Д.Г.	252
Гаврилов А.Б.	52
Гаврилов В.И.	134, 224
Гадецкая А.В.	212, 235, 317
Газалиев А.М.	310
Гайдуков И.Н.	87
Галайко Н.В.	23, 24
Гальинкин В.А.	25
Гамаюрова В.С.	288
Ганенко Т.В.	152
Ганушевич Е.С.	153
Гаппаров А.М.	307
Гарабаджиу А.В.	25, 164, 169, 171
Гариева Ф.Р.	134
Гарифуллин Б.Ф.	253
Гарифуллина Л.Р.	252
Гармонов С.Ю.	309
Гартман М.В.	125
Гарынцева Н.В.	54
Гасанова Э.З.	262
Гелес И.С.	203
Геньш К.В.	75
Герчиков А.Я.	106, 107
Гиниятуллина Г.В.	26
Глазов С.В.	167, 198
Глуценко А.С.	143
Гоголева Е.Н.	172
Голеньков С.В.	168
Голикова В.С.	262
Голова Л.К.	133

Голованчиков А.Б.....	26, 236
Головина В.В.....	127, 128
Голощапов А.Н.....	305
Голуб Н.Б.....	35
Голуб Н.В.....	315
Голубев А.О.....	168
Голубева Ю.М.....	262
Голубина О.А.....	61
Гольнская А.С.....	95
Горбова Н.С.....	258
Горина Я.В.....	260
Горошкевич С.Н.....	240
Гостищева М.В.....	41
Гофман И.В.....	162
Грабовский С.А.....	50
Грачев А.А.....	199
Грачева Н.В.....	26, 235, 236
Грибанов А.В.....	137, 176, 181, 313
Грибков И.В.....	172
Григорьев А.И.....	162
Григорьева О.А.....	27
Гринштейн И.Л.....	173, 317
Гришко В.В.....	23, 24, 40, 231
Груздев И.В.....	9
Груздева А.Е.....	140
Губасва Р.А.....	343
Губанова Г.Н.....	161
Гуменникова Е.Н.....	152
Гурьева Я.А.....	237
Гусакова М.А.....	190
Гусарова Н.К.....	79, 164
Гюнтер Е.А.....	268

Д

Давляшин К.С.....	28
Давыдова В.Н.....	243
Данилкина Н.А.....	318
Данилов В.Г.....	54, 55
Дворникова И.А.....	238
Дейнеко И.В.....	29
Дейнеко И.П.....	29
Делидович И.В.....	30
Демакова М.Ф.....	284
Демакова М.Я.....	239
Деменкова Л.И.....	241
Демьянцева Е.Ю.....	168
Денисова М.Н.....	30, 74
Деркачева О.Ю.....	183
Джуманазарова А.З.....	31
Дзюбенко А.А.....	32
Дзюркевич М.С.....	32
Дмитренков А.И.....	208
Дмитрук А.Ф.....	174
Довбня Д.В.....	108, 147
Домаш В.И.....	5
Домнина Н.С.....	335

Домрачев Д.В.....	33, 239, 240
Допова М.В.....	108, 147, 333
Дрикер Б.Н.....	22, 23
Дрозд Н.Н.....	18, 102, 139
Дружинина А.В.....	316, 338
Дудкин Д.В.....	138
Дулькин Д.А.....	192
Душкин А.В.....	241, 269, 270
Дышин А.А.....	36
Дягилева А.Б.....	187, 188, 216

Е

Евдокимов А.Н.....	262
Евсеев В.И.....	241
Евстафьев С.Н.....	105
Евстигнеев Э.И.....	174
Егоров И.Н.....	242
Егорова О.В.....	333
Елкин В.А.....	76
Ёлкин В.А.....	59
Емелина Е.Е.....	82, 83
Еникеев А.Х.....	25
Енина О.Л.....	264
Епифанцев С.В.....	34
Ергожин Е.Е.....	130
Еременко О.Н.....	209
Еремина А.О.....	127, 128
Ермак И.М.....	243, 336
Ерматова А.Б.....	211, 221
Ерохин В.Н.....	305, 342
Ефанов М.В.....	35
Ефремова Г.В.....	319
Ефремова Е.С.....	128
Ефремова С.В.....	128, 204

Ж

Жаврид Э.А.....	315
Жакина А.Х.....	245
Жданкина А.А.....	244
Желдакова Р.А.....	13
Жеско Т.Е.....	314
Животова Т.С.....	245
Жижина Е.Г.....	205
Жирнова М.В.....	211
Жумагалиева Ш.Н.....	252
Жураховская Д.И.....	35
Жусупова Г.Е.....	67, 212, 235, 267, 317

З

Забивалова Н.М.....	129, 245, 246, 247
Завалишина Е.А.....	262
Завьялова М.С.....	335
Зайцева М.И.....	192, 196

Залевская О.А.	237
Залуцкий А.В.	300
Зарубин М.Я.	51, 137, 180, 182, 184
Зарудий Ф.С.	82, 83
Захаров А.Г.	36, 130
Захаров В.М.	36
Зеваков И.В.	309
Зиатдинова Ф.Х.	71
Зиновьев М.А.	52
Злобин А.А.	269
Зобов В.В.	71, 248, 271
Золотников А.Н.	152
Золотухин В.Н.	37
Зорин В.В.	38
Зубарева Н.Д.	263
Зубов И.Н.	229
Зуев С.С.	324, 337

И

Ибрашева Ж.О.	212
Иваненко А.Д.	38
Иванов А.А.	39
Иванов И.П.	40
Иванов И.С.	83, 244, 247
Иванова Г.А.	248
Иванова Н.В.	10, 187
Иванова С.З.	9
Иванченко Н.Л.	229
Иванченко Н.М.	61
Ивахнов А.Д.	249
Игнатова Е.В.	189
Игошева Е.В.	40
Идрисси А.	36
Изместьев Е.С.	249, 284
Изотова Ю.А.	323
Ильина А.П.	324
Ильина И.В.	250
Инишева Л.И.	41
Исабекова А.С.	252
Исаева Е.В.	205
Исламова Ж.И.	42
Исмаилова М.Г.	128
Ишмуратов Г.Ю.	265, 302, 321

К

Кабальнова Н.Н.	50
Кабулова Г.К.	130
Кадиров О.Ш.	89
Кадирова З.Ч.	137
Казаков Д.В.	320, 321
Казакова О.Б.	26, 43, 111
Казиев Г.З.	99, 148, 149
Калабин Г.А.	180
Калашников И.Н.	140

Калиева Б.К.	130
Калмыкова Е.Н.	251
Калюжная Д.С.	7
Калюжная Л.М.	245, 246, 247
Калюта Е.В.	71
Камалин О.А.	44
Камалин Т.О.	44
Камбарова Г.Б.	44, 94
Каницкая Л.В.	180
Капуцкий Ф.Н.	315
Карева Л.В.	212
Карибаева А.Т.	310
Карпов С.И.	14
Карпова Е.В.	239
Касаикина О.Т.	64
Касаточкин А.Н.	82, 83
Касрадзе В.Г.	72, 252
Касымбеков А.А.	252
Катаев В.Е.	226, 253, 296
Каткова А.С.	45
Катраков И.Б.	46, 71
Кацман Е.А.	227
Качала В.В.	254
Качала И.В.	255
Кевер Е.Е.	176
Кершенгольц Б.М.	220
Ким Ю.А.	305
Кириченко Е.Б.	263, 264, 278, 337
Кирюшина М.Ф.	184
Киселев И.Я.	175
Киселев М.Г.	36
Киселева Ю.В.	332
Кислов В.М.	167, 198
Кияев Д.И.	149
Кладиев А.А.	315
Клиндух М.П.	256
Клочков С.Г.	52, 152, 211, 221, 257, 308, 322
Клюев А.Ю.	47
Ковернинский И.Н.	192
Ковжина А.Л.	80
Кожамкулова Ж.А.	67, 212, 235, 317
Козлов Г.В.	25, 164, 169, 171
Козлов Н.Г.	47
Коковкина Ю.В.	262
Кокурина Н.Ю.	103, 140
Кокшаров А.В.	48
Колесникова Н.Н.	132, 140
Колзунова Л.Г.	49
Колосов П.В.	71
Комаров А.В.	131
Комарова Е.А.	335
Комиссаренков А.А.	66
Комиссаров Г.Г.	157
Комиссарова Н.Л.	335
Кон Г.А.	244
Кондаков А.В.	208
Конева Е.А.	257

Конева Е.Л.	219
Конкина И.Г.	50
Коновалов А.И.	71, 271, 327
Коновалов Ю.В.	332
Коновалова Г.Н.	98
Кононов Г.Н.	4
Корабаев А.С.	128
Корнеева О.С.	143, 335
Королева А.А.	299
Коропчук А.П.	34
Коротеев А.М.	148, 149, 153
Коротеев М.П.	148, 149, 153
Короткевич Е.А.	315
Корочкина М.Г.	224, 226
Корсун В.Ф.	50
Корулькин Д.Ю.	232, 233
Корчагина Д.В.	250, 257
Костерова Р.И.	315
Костыро Я.А.	152, 322
Костокевич А.В.	141
Косяков Д.С.	230, 258
Котельникова Н.Е.	75, 117, 214
Котова Н.В.	60
Кочкина Н.Е.	136, 259, 260
Красавин М.Ю.	328
Краснов Е.А.	83, 260
Кременцова А.В.	305, 342
Кривандин А.В.	305
Критченков А.С.	323
Круглова И.С.	29
Крутов С.М.	51, 137, 172, 182, 215
Крыльская В.И.	198
Крымчак М.С.	153
Крысина А.М.	262
Кувшинова Л.А.	170, 177, 185
Кудайбергенова Б.М.	252
Кудряшов В.К.	52
Кузенбаева М.Ш.	275
Кузнецов Б.Н.	18, 54, 55, 56, 61, 62, 206
Кузнецов В.М.	57
Кузнецов М.Л.	313
Кузнецова О.Ю.	154
Кузнецова С.А.	18, 19, 20, 56
Кузьмина Р.И.	34
Кукина Т.П.	57, 58
Куковинец О.С.	252
Кукушкин В.Ю.	82, 83, 313, 326, 344
Кулаков И.В.	276
Кулиев Р.З.	306
Куликова Е.М.	176
Куличихин В.Г.	133
Куницкая О.А.	59
Курапова М.Ю.	245
Курганов А.К.	261
Курзин А.В.	262
Курзина О.С.	262
Курилов Д.В.	263, 264, 278, 324, 337

Куркин Е.Н.	125
Кутузова С.Н.	247
Кухарева Т.С.	148, 149, 153, 158
Кухаренко Ю.А.	80
Кухленко А.А.	213
Куценко Л.И.	162
Кучин А.В.	65, 83, 102, 139, 162, 170, 226, 237, 238, 239, 242, 244, 249, 265, 284, 299, 332, 345
Кушнарёв Д.Ф.	180
Кушнир Е.Ю.	75, 221

Л

Лаврентьев В.К.	214, 246, 247
Лагуткина Е.В.	60, 132
Лактионова Е.А.	61
Лапин А.А.	339
Ларина В.Н.	103, 140
Латыпова Э.Р.	265
Латышев Г.В.	333
Лебедева Т.Н.	130
Левданская Л.В.	56
Левданский А.В.	62
Левданский В.А.	61, 62
Левин Б.Д.	230
Легин А.А.	344
Легостаева Ю.В.	321
Лежнева М.Ю.	63
Лекарь А.В.	143, 144, 155, 156
Лесин В.И.	64
Лесишина Ю.О.	174
Лиакумович А.Г.	218
Литвинец С.Г.	269
Литвинова Л.С.	176
Литовка Ю.А.	209
Лихачев А.Н.	132, 140
Личутина Т.Ф.	190
Лобанов А.В.	157
Лобов А.Н.	43, 72
Логвинов С.В.	244
Логинова И.В.	65, 265
Лозовская Т.С.	198
Ломовский И.О.	266
Ломовский О.И.	115, 266
Лопухин Н.С.	65
Лоренцсон А.В.	273, 274
Луговицкая Т.Н.	176
Луканина Т.Л.	66
Луканина Ю.К.	132, 140
Лукашёв Н.В.	93, 333
Лунин В.В.	15, 69, 70, 109, 185
Лутов Д.Н.	285
Люханова И.В.	177, 185

М

Маева К.А.	67, 235, 267
Мазалецкая Л.И.	345
Макаров И.С.	133
Макарова Е.Н.	68
Макеев М.В.	182
Макеева М.Ю.	288
Максименко Е.В.	155, 156
Максимов А.Л.	32
Маликов В.М.	223
Малков Ю.А.	10, 187
Мальшев Р.М.	52
Мальцева Т.О.	68, 98
Мальшакова М.В.	226
Маматкулова Н.М.	306
Мамлеева Н.А.	69, 70
Мамыкин Д.А.	321
Манелис Г.Б.	167, 198
Маркин В.И.	46, 71
Марков П.А.	268
Мармонтова О.С.	158
Мартинсон Е.А.	269
Мартиросова Е.И.	277
Мартьянов Н.В.	164, 169, 171
Матвиенко Л.Г.	30
Матевосян Л.В.	291
Матсумото Ю.	172
Матухина Е.В.	133
Махмадиёрова Ч.Э.	346
Медведев С.О.	190
Медведева Е.Н.	10, 225
Медведева Н.И.	43
Мелех Н.В.	185
Меньшов В.М.	199
Мертин Э.В.	22
Мертин Э.М.	23
Метелева Д.С.	217, 297
Метелева Е.С.	241, 269, 270
Микова Н.М.	40
Миль Е.М.	305
Мильцов С.А.	323
Минакова А.Р.	22, 23
Миндубаев А.З.	71, 271
Минзанова С.Т.	71, 271
Минилбаева А.В.	72
Мироненко Н.В.	272
Мионов В.Ф.	71, 271
Мионов П.В.	6, 219
Мионова Л.Г.	71, 271
Мирошниченко В.В.	73
Мисин В.М.	158
Митасов М.М.	113
Митина Г.В.	45
Митрофанов Р.Ю.	30, 37, 74
Митрофанова А.Н.	185
Михаилиди А.М.	75, 214

Михайлова Е.А.	302
Михалева Н.Я.	272
Михеева Т.А.	63
Мишарина Т.А.	342
Мишина В.Ю.	99
Мишина Е.Н.	99
Мокеев М.В.	176, 214, 215, 326
Морева Ю.Л.	273
Мороз Б.Л.	30
Морозов С.В.	113
Москаленко Ю.Е.	313, 319, 326
Мосур П.М.	274
Мосюров С.Е.	158
Мударисова Р.Х.	310
Музыкачина Р.А.	274
Мулдахметов З.М.	294
Муратаев Д.З.	343
Мурзахметова М.К.	317
Муринов Ю.И.	50, 91
Муртазина Л.И.	327, 332
Мусин Р.З.	134, 224
Мусина А.Е.	274
Муслухов Р.Р.	265, 302
Муфаззалова Р.Р.	107
Мухин Д.В.	4
Мясоедова В.В.	166

Н

Набиев А.	307
Набиева Л.Ф.	229
Набиуллин А.Р.	5
Набойченко С.С.	176
Навроцкий М.Б.	329
Назаров Д.В.	136
Назарова В.Д.	275
Назруллаев С.С.	344
Напилкова О.А.	81
Нарбутаева Д.А.	344
Насруллаев А.О.	346
Наумов И.А.	25
Неверова Н.А.	225
Неганова М.Е.	308
Некрасова В.Б.	76
Нестерова Е.В.	76
Нехаев А.И.	32
Никитина А.И.	130
Никогосов А.Х.	164, 169, 171
Николаева В.М.	108, 147
Никольский В.М.	100
Никулин С.С.	208
Никульников М.М.	328
Нисанбаева Ю.Р.	217, 297
Нифантьев Н.Э.	199
Нифантьев Э.Е.	99, 148, 149, 153, 158
Нишанбаев З.С.	344
Нишанбаев С.З.	306

Новаков И.А.	329
Новиков Р.А.	101
Новикова О.В.	152
Новоженев В.А.	35
Новожилов Е.В.	208
Новоселова Н.В.	103
Носов А.И.	154
Нуркенов О.А.	276, 294
Няникова Г.Г.	87

О

Облучинская Е.Д.	256, 276
Обрезкова М.В.	77
Оводов Ю.С.	269
Оводова Р.Г.	269
Овчинников М.Ю.	321
Овчинникова А.А.	7
Одяков В.Ф.	205
Ожимкова Е.В.	216, 277
Оленников Д.Н.	78
Олехнович Л.С.	263, 264
Ольшанская Л.Н.	142
Омельков А.В.	200
Омырзаков М.Т.	252
Онучина Н.А.	225
Опарин Р.Д.	36
Опарина Л.А.	79, 164
Орехова Е.Н.	107
Орлинсон Б.С.	329
Орлов С.Е.	213
Орлова Ю.В.	278
Осипова С.О.	42
Осмоловская Н.А.	73
Осовская И.И.	80
Островский В.А.	330, 331
Остроух О.В.	16
Остроухова Л.А.	10, 102, 225
Офицеров Е.Н.	200
Охлопкова Ж.М.	80

П

Павлова Е.А.	135, 178, 179
Падерин Н.М.	279
Падохин В.А.	136, 259, 260
Пазухина Г.А.	28
Паламарчук И.А.	123
Панарин Е.Ф.	162
Панкрушина Н.А.	279
Панченко О.А.	81
Пармон В.Н.	30
Парпиев Н.А.	137
Паршикова В.Н.	73, 207
Патова О.А.	68
Певгов В.Г.	200

Пензина Т.А.	78
Перевозчикова Е.Н.	24
Пестерева С.А.	24
Петренко Е.В.	207
Петров А.А.	82, 83
Петров А.В.	54
Петрова Г.Р.	71
Петухова Н.И.	38
Писаренко Л.М.	64
Пиялкин В.Н.	86, 116
Платонова А.Г.	27
Племенков В.В.	32
Плехова Е.Л.	174
Плотников М.Б.	83, 244, 247
Поварницына Т.В.	280
Погорелова Ю.Н.	202
Полежаева И.В.	281
Полежаева Н.И.	281
Полторацкий Г.М.	80
Полукеев В.А.	332
Поляков В.В.	65, 84
Полякова Г.Г.	58
Помешалкин Е.И.	25
Пономарев А.В.	85, 107, 165
Пономарев Д.А.	86
Попов А.А.	132, 140
Попов С.А.	282
Попова Е.А.	330, 331
Попова Е.Н.	215
Попова Л.М.	86, 87
Попова Н.Р.	280
Попова О.В.	142
Попова С.С.	142
Поскачина Е.Р.	80
Потапов Е.Э.	218
Пошина Д.Н.	208
Пранович А.В.	182
Прошева В.И.	283
Прутенская Е.А.	166, 197
Пугачева И.Н.	208
Пыряев П.А.	30

Р

Радбиль А.Б.	88
Радугин М.В.	130
Разважная О.В.	70
Разговоров П.Б.	89
Разговорова М.П.	89
Рамазанов Н.Ш.	312
Расова О.В.	191
Рафиков Р.Р.	101
Рахимов Ш.Б.	287
Рахмадиева С.Б.	211
Рахманбердиев Г.	89
Рахманбердиев Г.Р.	149
Рахматуллина А.П.	218

Рахматуллина Л.Р.....	134
Ребров А.В.	133
Ризванов И.Х.	224
Робонен Е.В.	192, 196
Родыгин К.С.....	332
Рожкова О.В.....	166
Романко В.Г.....	91
Романко Т.В.....	91
Рохин А.В.....	78, 92, 164, 180
Рохина Е.Ф.....	92
Рошин В.И.....	145, 146, 159, 261
Рубцова С.А.....	65, 239, 249, 265, 284, 332
Рудковский А.В.	127, 206
Русинов В.Л.....	242
Русинов Г.Л.....	242
Рыжкина И.С.....	327, 332
Рябухин Д.С.....	180
Рязанова Т.В.	205, 209

С

Саввин С.Б.	16
Савельева И.А.....	327
Савинова Т.С.	93, 333
Сагдуллаев Ш.Ш.	287, 344
Садыков В.М.....	337
Сажина Н.Н.....	158
Сазанов Ю.Н.....	51, 137, 176, 181, 182, 215
Саидкулов Ф.Э.....	334
Салахутдинов Н.Ф.....	250, 257
Салганский Е.А.	167, 198
Салиева К.Т.....	160
Салимова Е.В.....	252
Салтысова Е.Б.....	109
Самет А.В.....	285
Санданов Д.В.	279
Санина Т.В.....	335
Сантурян Ю.Г.....	162
Сапрыкина Н.Н.....	214, 246
Сапрыкина Э.В.....	260
Саргсян А.В.....	44
Сартова К.А.	94, 160
Сарымсаков Ш.С.	94
Сагпаева Ж.Б.....	276
Сафаров Ф.Э.....	321
Сафарова А.Б.....	107
Свердлик Г.В.....	192
Селеменев В.Ф.....	14, 272
Селькин В.П.....	97
Семенов В.А.....	305, 342
Семенов В.В.....	286
Семёнов В.В.....	285
Сеньков Г.М.....	94
Сергеева О.Ю.....	335
Сердобинцева И.Р.	98
Серов И.В.....	80
Сибгатуллин Ж.Ж.	309

Сивцева С.В.....	80
Сидихменова А.В.....	247
Сидоренко А.Ю.....	94
Сидоров А.И.....	277
Сильченко Л.А.	95
Симакова И.Л.	30
Симонов А.Н.....	30
Ситанов С.В.....	89
Скаковский Е.Д.	47
Скворцова Г.П.....	18, 20
Скорик Ю.А.....	311, 319
Скребец Т.Э.....	249
Скрипова Н.Н.....	110
Смирнов В.В.....	286
Смирнова И.Е.....	43
Смирнова И.М.....	263
Смирнова М.А.....	114
Смирнова Н.....	188, 216
Смирнова О.В.....	168
Смирнова Т.И.....	100
Смолякова В.И.....	83, 162
Смыслов Р.Ю.....	18
Соколова Е.В.....	243, 336
Соколова М.П.....	161
Солнцев А.П.....	97
Соломевич С.О.....	18, 315
Сопин В.Ф.....	309
Сотимов Г.Б.....	287
Спивак А.Ю.....	107
Спицын А.А.....	96
Станкевич В.К.....	322
Стародубов А.В.....	33
Стебунов О.Б.....	48
Степанов А.В.....	79
Степанов И.А.....	98
Степанова И.А.....	47
Степень Р.А.....	73, 190, 207
Стрельникова О.Ю.....	202
Стрельцова Е.Д.....	324, 337
Стреляева А.В.....	324, 337
Стрижаков Д.А.....	97
Стробыкина И.Ю.....	253, 296
Строева Т.Ю.....	80
Стыщенко Т.С.....	316, 338
Суворов Д.В.....	164, 169, 171
Судакова И.Г.....	54, 56
Судариков Д.В.....	239, 249, 284
Сулайманкулов К.С.....	342
Сульман М.Г.....	197
Сульман Э.М.....	197
Сумерский И.В.....	182, 215
Супоницкий К.Ю.....	111
Суслов Ю.А.....	68, 98
Суханова Т.Е.....	161
Суханова Т.Е.....	162
Сухарников Ю.И.....	204
Сухов Д.А.....	183

Суходольская Г.В.	108, 147
Сушкова С.Н.	143
Сыров В.Н.	42, 338, 344
Сысоева Е.В.	288
Сысоева М.А.	154, 248, 288

T

Талипов М.Р.	321
Талипов Р.Ф.	265
Тамм Л.А.	98, 262, 291
Тананаев И.Г.	165
Тарабанько В.Е.	114
Таран О.П.	30
Телешев А.Т.	99
Теплова Н.В.	262
Теренина М.Б.	342
Терентьева Э.П.	135, 178, 179
Терещенко Е.А.	124
Тетерюк Л.В.	8, 9
Тимербаев А.Р.	321
Тимофеев Н.П.	193, 288, 290, 339
Тимофеева О.В.	262
Тимошева А.П.	327
Тимшина А.В.	284
Титов В.Е.	128
Ткачев А.В.	33, 239, 240, 301
Ткаченко А.А.	18
Тойка А.М.	57, 116
Токарчук Ю.В.	52
Толкачева Л.Н.	100
Толмачева И.А.	23, 24, 40
Толстикова Г.А.	26, 302, 321
Толстикова Т.Г.	269, 270
Толстяк А.С.	138
Томилов Ю.В.	101
Торлопов М.А.	102, 139
Третьякова Е.В.	43
Трифонов Р.Е.	330, 331
Тришин Ю.Г.	262, 291
Трофимов Б.А.	79, 164, 322
Трофимова Н.Н.	10, 102
Трутнев Н.С.	130
Тураева Д.А.	334
Турдибаев Ж.Э.	346
Туробжонов С.М.	89
Турсуналиева К.С.	342
Турсунова Н.В.	338

У

Ударов Б.Г.	123
Удовенко Н.К.	135, 178, 179
Удоргатина Е.В.	139
Удуг В.В.	162
Урьяш А.В.	140

Урьяш В.Ф.	103, 140
Усов А.И.	292, 293
Устимов И.В.	34
Ушанова В.М.	104, 105
Ушаповский И.В.	277

Ф

Фадеева М.В.	319
Фазылов С.Д.	294
Фаминская Л.А.	140
Фаткуллина Л.Д.	342
Фаттахов С.Г.	305
Фахретдинова Г.Ф.	138
Федоров Н.И.	118
Федорова А.А.	299
Федорова И.В.	295
Федорова Т.Е.	9
Федотова О.В.	27
Федулина Т.Г.	184
Филатов Б.Н.	169
Филиппов А.П.	330
Флид В.Р.	227
Фомина Е.С.	105
Франкивский В.Н.	35
Фролова Г.М.	296
Фролова Л.Л.	237
Фролова С.В.	170, 177, 185
Фукс С.Л.	217, 297

Х

Хабибрахманова В.Р.	288
Хайбуллин Р.Н.	296
Хайруллина В.Р.	106, 107
Хакало А.С.	29
Халиуллин Ф.А.	343
Халыпина Я.М.	100
Хамзина Г.Т.	294
Хамидуллина Л.Ф.	43
Хантургаев А.Г.	300
Хатмуллина Л.И.	118
Хватов А.В.	132, 140
Хвиюзов С.С.	230
Хвостов М.В.	269, 270
Хидырова Н.К.	306, 338
Хитрин К.С.	217, 297
Хитрин С.В.	217, 297
Ходосова Н.А.	202
Холодкова Е.М.	85, 107
Холодович А.Н.	30
Хомик А.С.	158
Хомутов С.М.	108, 147
Хоромская А.Р.	146
Храмова Д.С.	298
Хрипунов А.К.	18

Худошин А.Г.	15, 109, 185
Хужаев В.У.	307
Хуршайнен Т.В.	109, 110
Хуснутдинова Э.Ф.	111
Хушбактова З.А.	42, 338, 344

Ц

Царев Г.И.	131
Цветков Д.Е.	199
Цветков Ю.Е.	199
Цедрик Т.П.	202
Цейтлер Т.А.	242
Цапаева О.В.	71
Цховребов А.Г.	326, 344
Цыганова М.Е.	218
Цыганова С.И.	112
Цыпышева И.П.	72

Ч

Чепрасова М.Ю.	71
Черевач Е.И.	296
Черемушкина И.В.	143
Черная Н.В.	141
Чернобережский Ю.М.	273, 274
Чернобровкина Д.И.	142
Чернобровкина Н.П.	192, 196
Черноморкина Д.В.	96
Чернышев А.Н.	344
Чернышева Г.А.	83, 162
Чернявский Г.Г.	291
Черняк Е.И.	113, 279
Черняк М.Ю.	114
Черняков Д.	319
Чесноков Н.В.	40, 124, 127, 128
Чижов А.О.	199
Чистякова К.Н.	22
Чудинов А.В.	211
Чукичева И.Ю.	83, 162, 231, 238, 242, 244, 295, 299, 345
Чулков В.Н.	85
Чулкова Т.Г.	323
Чунгулова Т.	31
Чупахин О.Н.	242
Чупрова Н.А.	209

Ш

Шабалина Ю.В.	343
Шабрина О.П.	87
Шакиров Р.Ш.	222
Шакурова Э.Р.	107
Шанько Ю.Г.	315
Шаполова Е.Г.	115
Шарафутдинов Р.М.	343

Шарипова Р.Р.	253
Шаронова О.Н.	262
Шарпио Т.П.	5
Шарыпов В.И.	55
Шаталова О.В.	305
Шафеева М.В.	291
Шафин Р.М.	50
Шахидиятов Р.Х.	338
Шахидиятов Х.М.	306, 334, 346, 347
Шахматов Е.Г.	68
Шашурин М.М.	220
Шевцова Е.Ф.	308
Шевченко О.Г.	345
Шевченко С.М.	184
Шелудченко Н.И.	345
Шехов А.В.	49
Шимова Ю.С.	219
Ширеторов А.А.	300
Ширеторова В.Г.	299, 300
Ширшиков В.И.	116
Шишкина Л.Н.	345
Шкаев А.Н.	229
Шкаева Н.В.	229
Шмидт Э.Н.	301
Шомуродов Ф.С.	334
Шубаков А.А.	302
Шумова О.А.	102, 295, 299
Шурай К.Н.	7
Шутова М.А.	265
Шушакова М.В.	81

Щ

Щербаков И.Ю.	116
Щербакова Т.П.	117
Щипко М.Л.	124, 206

Э

Элмурадов Б.Ж.	346, 347
Эрназаров К.	31

Ю

Ювченко А.П.	12, 13
Юдин В.Е.	215
Юдина Н.В.	39
Юдина Т.П.	296
Юзихин О.С.	45
Юлдашев П.Х.	223
Юнусов М.С.	72, 82, 83, 118
Юнусова С.Г.	118
Юркштович Т.Л.	315

Я	
Ягодин В.И.	131
Ядерец В.В.	316, 338
Ядрихинская В.К.	80
Язвенко М.А.	291
Яковишин Л.А.	143, 144
Яковлев А.О.	324, 337
Яковлева М.П.	302
Якуш Е.В.	219
Якшилов Д.С.	164, 169, 171
Янковецкая Г.Д.	262
Яновская Е.А.	162
Яценкова О.В.	54, 55
Яшунский Д.В.	199

A

Almetkina L.A.	119, 120
----------------	----------

B

Berenblyum A.S.	303
Bolshakova O.V.	119

C

Cherkasov R.A.	119, 120
Chernysheva N.B.	122

D

De Ita A.	121
-----------	-----

G

Gabdullina G.T.	119, 120
Guedes Da Silva M.F.C.	349

H

Harabagiu V.	161
Haukka M.	349

K

Kadirova Sh.A.	120
Kadirova Z.Ch.	120
Karmanova I.B.	122
Katsman E.A.	303
Kaziev G.Z.	121

Khlopov D.S.	303
Kirichenko O.A.	121
Konyushkin L.D.	122
Kozlovskiy R.A.	303
Kraslawski A.	116
Kukushkin V.Yu.	349
Kuznetsov M.L.	348

L

Luu Duc H.	93
Luzyanin K.V.	349

M

Martianov Ye.M.	119, 120
-----------------	----------

N

Nizamov I.S.	119, 120
--------------	----------

P

Parpiev N.A.	120
Podoplelova T.A.	303
Pokrovsky A.G.	122
Pokrovsky M.A.	122
Pombeiro A.J.L.	349

Q

Quinones S.H.	121
---------------	-----

S

Sagamanova I.K.	122
Semenov V.V.	122
Semenova M.N.	122
Shamsiev R.S.	303
Sharipov Kh.T.	120
Shvets V.F.	303
Sofronov A.V.	119, 120
Stash A.I.	121
Stepnova A.F.	121
Suchkov Y.P.	303

T

Titov I.Yu.	122
Tskhovrebov A.G.	349
Tsyganov D.V.	122