Российская академия наук
Уральское отделение, Коми научный центр, Институт химии
Уфимский научный центр, Институт органической химии
Российский фонд фундаментальных исследований
Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева

V ВСЕРОССИЙСКАЯ НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

Уфа, 8-12 июня 2008

УДК 547:577.1:66(063)

Химия и технология растительных веществ: Тезисы докладов V Всероссийской научной конференции. – Сыктывкар-Уфа, 2008. – 348 с. (Институт химии Коми НЦ УрО РАН).

Представлены тезисы докладов, посвященные следующим основным направлениям исследования растительных веществ: структура, свойства и химическая модификация; биологическая функция и физиологическая активность; технология и биотехнология. Книга предназначена для работников научно-исследовательских институтов и промышленных предприятий, специализирующихся в области химии и химической переработки растительного сырья, специалистов в области органического синтеза, аспирантов.

Редакционная коллегия:
Член-корреспондент РАН А.В. Кучин (отв. редактор), академик Ю.С. Оводов,
И.А. Дворникова (отв.секретарь), С.А. Рубцова, И.В. Клочкова, И.Н. Алексеев,
И.Ю. Чукичева

ISBN 978-5-89606-356-8

© Институт химии Коми НЦ УрО РАН, 2008

Содержание

Пленарные доклады 4
Устные доклады 20
Постерные и заочные доклады..... 64
Алфавитный список авторов 341

Тезисы печатаются без редакторской правки

Пленарные доклады

СЕСКВИТЕРПЕНОВЫЕ ЛАКТОНЫ РАСТЕНИЙ. СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

Адекенов С.М.

АО «Научно-производственный центр «Фитохимия», Республика Казахстан,
100009, г. Караганда, ул. Газалиева, 4, факс: (721 2) 433773
E-mail: arglabin@phyto.kz

Сесквитерпеновые лактоны, являясь большой группой природных изопреноидов, содержатся преимущественно в растениях семейства *Asteraceae* (Сложноцветные), и в настоящее время выделено и установлено строение молекул более 4000 их представителей, имеющих ациклические, моно-, ди- и трициклические углеродные основы и подразделяющиеся на линейные и нелинейные ряды по строению молекул.

Сесквитерпеновые лактоны обладают широким спектром биологической активности и являются доступным, возобновляемым материалом для химической модификации их молекул и получения новых соединений.

В Научно-производственном центре «Фитохимия» проводятся работы по поиску новых сесквитерпеновых лактонов в растениях флоры Казахстана, выделению и установлению строения молекул, по разработке оптимальных способов их получения, изучению биологической роли данных веществ в природе, химической модификации и трансформации молекул сесквитерпеноидов для получения новых биологически активных производных. Создана база данных по 3600 сесквитерпеновым лактонам, которая включает физико-химические константы, спектральные данные (ИК-, ПМР-, ^{13}С ЯМР-, масс-), результаты РСА и биологическую активность. Изучается влияние пространственного строения молекул природных сесквитерпеновых лактонов и их производных на биологическую активность, включая установление конфигурации хиральных центров в оптически активных молекулах. Итогом такого многоаспектного и комплексного подхода исследований соединений данной группы терпеноидов является создание оригинальных и эффективных лекарственных средств и внедрение их в практическую медицину и фармацевтическое производство.

По результатам проведенных исследований разработаны фитопрепараты на основе природных сесквитерпеновых лактонов: противоопухолевый и иммуномодулирующий препарат «Арглабин», гиполипидемический препарат «Атеролид», противолямблиозный препарат «Саусалин».

В центре проводятся работы по разработке эффективных и экологически безопасных технологий по комплексной переработке растительного сырья и получению целевого вещества с количественным выходом в соответствии с международными стандартами GMP.

СИНТЕЗ АНАЛОГОВ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ БИОРЕГУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ (+)-3-КАРЕНА

Галин Ф.З., Куковинец О.С., Касрадзе В.Г.

Институт органической химии УНЦ РАН
450054, г.Уфа, пр. Октября 71, E-mail:galin@anrb.ru

Поиск доступных и многоцелевых исходных соединений для синтеза биологически активных веществ является одним из интенсивно развиваемых направлений синтетической органической химии. В этом плане особый интерес представляет монотерпен (+)-3-карен, который является техническим продуктом лесохимической промышленности. Привлекательность (+)-3-карена обуславливается его доступностью в энантиомерно чистом виде (> 95% *ее*), поэтому для большинства синтезов оптически активных низкомолекулярных биорегуляторов с заданной конфигурацией ассиметрических центров он является удобным исходным соединением.

В докладе приводятся результаты исследований окислительных трансформаций (+)-3-карена в синтезе структурных аналогов низкомолекулярных биорегуляторов. Рассматриваются реакции регио- и стереоселективного [1+2]циклоприсоединения разных циклопропанирующих агентов (карбенов и илидов серы) с моно- и полиенами, полученными на основе продуктов окисления (+)-3-карена. На примере реакции аллильного окисления еноллактона кетокароновой кислоты рассматриваются возможности применения ионных жидкостей для повышения селективности и эффективности окисления олефинов. Приводятся схемы синтеза производных (1R)-*цис*-замещенных циклопропанкарбоновых кислот с содержанием разных гетероциклических фрагментов в структуре.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых и ведущих научных школ Российской Федерации (НШ 1725.2008.3) и Программы №8 Президиума РАН.

ВОЗМОЖНОСТИ НОВОГО ПОДХОДА К ПЛАНИРОВАНИЮ ЛЕКАРСТВ

Громова А.С.[*], Луцкий В.И.[*], Малов И.В.[**], Неретина О.В.[*], Плотникова Ю.К.[**], Толстихина В.В.[*], Семенов А.А.[*]

[*]Иркутский государственный технический университет, [**]Иркутский государственный медицинский университет. 664074, Иркутск, ул. Лермонтова, 89-333, E-mail: solvey@irk.ru

Причиной множества болезней является нарушения функционирования интегральной иммунонейрогормональной системы гомеостаза организма. Текущий подход к коррекции патологий состоит в применении ингибиторов или стимуляторов отдельных компонентов этой гомеостатической системы. Но ввиду взаимной зависимости коррекция одного какого-либо звена зачастую не дает желаемого результата и порождает побочные эффекты.

Мы обнаружили, что в природе существуют вещества, способные воздействовать на гомеостаз иным образом. Мы называем их регуляторами гомеостаза. Их основное свойство – в одной и той же дозе проявлять нормализующее действие на отклонения в функционировании организменных систем независимо от знака этого отклонения. Например, вещество из культивируемых опухолевых клеток растения скорцонеры испанской с равным успехом способно нормализовать функции иммунитета как при иммунодефицитах, так и при аутоиммунных расстройствах. Подобным же образом алкалоиды из растения аконит байкальский регулируют гормональную секрецию как в случае гипо-, так и гиперпродукции гормонов. Практическим следствием обнаружения подобных веществ является то, что открывается новый подход к созданию средств лечения проблемных болезней. Одновременное регулирующее воздействие на иммунную, гормональную и гепатобиллиарную системы указанными регуляторами создает условия для борьбы с такими тяжелыми заболеваниями как, например, терминальные стадии рака, псориаз, аллергии, хронические антибиотикоустойчивые инфекции, узловой зоб, множество аутоиммунных болезней.

Как просто в перспективе могут быть решены сложные проблемы, свидетельствует такой пример. Гепатит С является тяжелым смертельно опасным заболеванием. Для его мало успешного лечения используются очень дорогие генноинженерные интерфероны и противовирусные препараты. Надеясь найти новые подходы к решению проблемы, мы исследовали растение *Hedysarum setigerum* (копеечник щетинистый). Экстракты из него не обладали угнетающим действием на разные возбудители инфекций. Поэтому предположили, что возможное лечебное действие осуществляется опосредованно, скорее всего через иммунную систему. Фракционирование экстракта, ведомое иммунологическим тестом, привело к выделению активных ингредиентов. К удивлению, ими оказались простые химические вещества, производимые промышленностью. Гепатит С – чисто человеческое заболевание, и не существует экспериментальной модели *in vivo*. Поэтому лечебное действие веществ копеечника было испытано на добровольцах в условиях клиники. Надежды, возлагавшиеся на эти эксперименты, полностью оправдались. У больных, проходящих лечение, быстро нормализовались биохимические показатели сыворотки крови, а к концу двухмесячного курса лечения наблюдалось значительное снижение вирусной нагрузки вплоть до полной элиминации вируса у отдельных пациентов.

Таким образом, традиционные фармакологические и химиотерапевтические подходы к разработкам новых лекарств могут быть дополнены совершенно новой концепцией – регулирующим воздействием на комплекс гомеостатических систем организма с помощью веществ, которых, вероятно, немало в природе.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ЭКСТРАКЦИОННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Егуткин Н.Л.

Институт органической химии УНЦ РАН, Институт биологии УНЦ РАН
г. Уфа, проспект Октября, 71. E-mail: egutkin@anrb.ru

Понимание основных физико-химических закономерностей межфазного распределения биологически активных веществ (БАВ) растительного происхождения является основой для оптимизации технологий их экстракционного выделения. При этом ключевыми являются вопросы, связанные с выбором типа экстракционных систем, состава и природы используемых экстрагентов, водной фазы, температурного режима осуществления процесса, подготовкой растительного сырья и.т.д.

На примере межфазного распределения алкалоидов, фитогормонов, флавоноидов и других фенольных соединений будет продемонстрирована роль ассоциативно-диссоциативных равновесий и специфической сольватации БАВ на их экстракцию, приведены примеры количественного описания экстракционных равновесий и обсуждены возможности целенаправленного регулирования экстракционым процессом.

Будет представлен большой фактический материал по экстракционной способности метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ) и по закономерностям межфазного распределения ионогенных БАВ в системе водная фаза-МТБЭ-разбавитель, а также рассмотрены композиции экстрагентов, проявляющих синергетные и антагонистические эффекты.

Интересным представляется обоснование целесообразности необычного одновременного использования всаливателей и высаливателей – соединений, обладающих противоположными свойствами, для оптимизации экстракционного выделения фитогормонов из растительного сырья.

Важное значение имеет изучение устойчивости БАВ в условиях выделения, разработка приемов стабилизации лабильных соединений – применение инертных газовых «подушек», выбор «щадящих» pH_i и температуры, использование химически инертных экстрагентов и их композиций, антиокислителей, комплексонов и других реагентов, снижающих каталитическую активность металлов, а также высокопроизводительного центробежного оборудования и специальной организации потоков. Что же касается ферментов, то в ряде случаев их необходимо ингибировать, а в других обеспечивать их высокую активность.

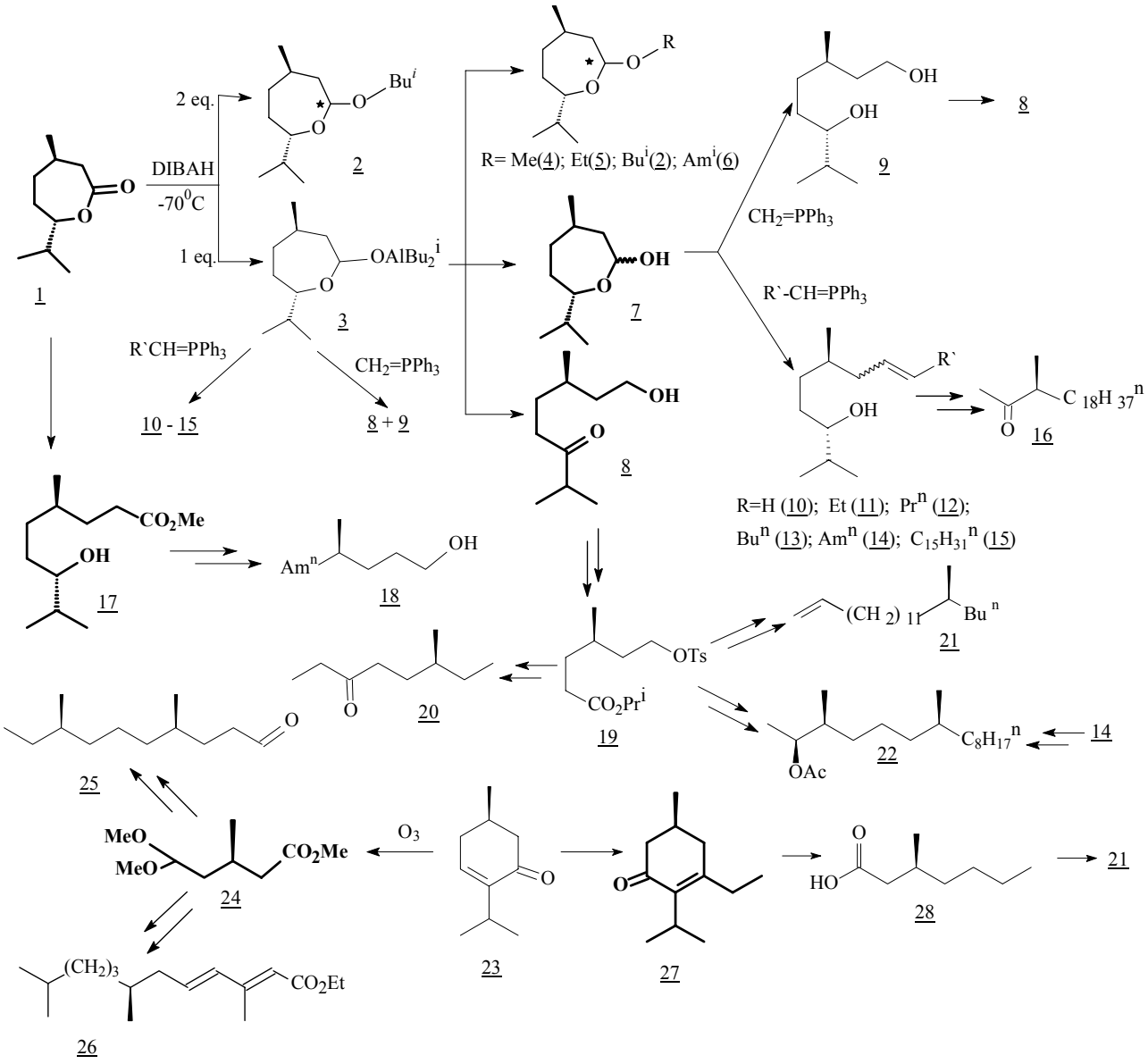
Предполагается также рассмотреть примеры использования вакуумирования растительного сырья, пульсации давления, кавитационных и ультрозвуковых воздействий, электростатических разрядов, аппаратов для осуществления парового «взрыва» для интенсификации массообменных процессов экстрагирования БАВ.

L-МЕНТОЛ КАК ОБЪЕКТ В НАПРАВЛЕННОМ ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

Ишмуратов Г.Ю., Яковлева М.П., Выдрина В.А., Латыпова Э.Р.,
Ишмуратова Н.М., Толстиков Г.А.

Институт органической химии Уфимского научного центра РАН,
450054, г.Уфа, проспект Октября, 71; E-mail: insect@anrb.ru

В докладе будут рассмотрены пути хемоселективной трансформации (–)-ментолактона и (R)-4-ментенона на базе реакций низкотемпературного гидридного восстановления и озонолиза в оптически чистые блок-синтоны (7, 8, 17, 24, 27) и далее феромоны насекомых (16, 18, 20-22, 25, 28) природной конфигурации и ювеноид (S)-(+)-гидропрен (26).



ИННОВАЦИОННО ПРИВЛЕКАТЕЛЬНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ФЕРМЕНТАТИВНЫХ МЕТОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Кокшаров С.А.

Институт химии растворов РАН, г. Иваново (Россия), E-mail: sva@isc-ras.ru

Стремительное развитие биологических наук открывает широкие возможности для промышленного использования биотехнологий в различных сферах производства, в том числе и в текстильной индустрии. Ключевым моментом в обеспечении целенаправленного изменения свойств волокнистых материалов в соответствии с технологическими задачами переработки полуфабрикатов и придания улучшенных потребительских характеристик готовой продукции является реализация принципов регулируемой глубины протекания биокатализуемых превращений полимеров посредством научно обоснованного подбора состава применяемых биопрепаратов. Всесторонний учет механизма действия и особенностей проявления каталитических свойств ферментов позволяет перейти от глубокой конверсии субстрата до низкомолекулярных продуктов под действием полиферментных систем к выявлению одного или нескольких компонентов, определяющих получение требуемого технологического результата.

Проанализированы динамика мирового производства и потребления ферментных препаратов, а также зарубежный и отечественный опыт в развитии перспективных направлений их применения для целенаправленного изменения свойств текстильных материалов и их облагораживания.

На примере биотехнологических приемов депигментации джинсовых тканей (эффекты «варёнки») рассмотрены специфика требований к энзимным препаратам, обеспечивающим мягкое тополитическое действие на окрашенные волокна с предупреждением ресорбции извлекаемого в раствор красителя и подфоновки неокрашенных нитей утка. Представлены рекомендуемые варианты использования ферментативного катализа в технологической цепочке хлопчатобумажного производства. Рассмотрены особенности получения эффектов «биоотварки» и «биополировки» хлопкового волокна, «биоопаливания» и «биомерсеризации» материалов из искусственных волокон, поверхностного омыления полиэфирных волокон, «биокарбонизации», умягчения и снижения пиллингуемости шерстяных материалов. Показаны преимущества реализации принципов наноконструирования льняных полуфабрикатов за счет постадийного пространственно локализованного расщепления полимерных спутников целлюлозы в определенных структурных образованиях комплексного льняного волокна.

Обсуждаются вопросы повышения инновационной привлекательности биохимических технологий переработки волокнистых материалов путем возможной минимизации расхода вспомогательных веществ и энергоносителей, повышения выхода продукции, ее качества и конкурентоспособности за счет получения уникальных эффектов биомодификации волокнистых материалов и технологических композиций.

ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА, СИНТОНЫ И ЛИГАНДЫ ДЛЯ АСИММЕТРИЧЕСКОГО СИНТЕЗА НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ И ПОЛУСИНТЕТИЧЕСКИХ ТЕРПЕНОИДОВ

Кучин А.В., Чукичева И.Ю., Фролова Л.Л.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН РФ 167982 Сыктывкар, ул. Первомайская, 48.
Тел/Факс: 8(8212)218477 E mail: kutchin-av@chemi.komisc.ru

Прогресс химии и технологии растительных веществ – путь устойчивого развития промышленности, сельского и лесного хозяйства. Богатая и разнообразная флора России может быть эффективно использована в качестве источника физиологически активных и технически ценных растительных низкомолекулярных веществ (терпеноиды, липиды и др.). Природные препараты успешно конкурируют с синтетическими средствами.

Поиск новых подходов к комплексной переработке растительного сырья позволит значительно расширить перечень выделяемых химических веществ, повысив степень их извлечения. Низкомолекулярные компоненты, выделяемые из растительного сырья, являются синтонами для химических трансформаций с целью получения аналогов известных природных соединений, обладающих физиологической активностью, а также новых препаратов для медицины, ветеринарии, сельского хозяйства. Немаловажное значение имеет использование для этих целей дешевого и легкодоступного сырья.

Одним из основных направлений исследований нашего Института является разработка научных основ комплексной переработки доступного растительного сырья и синтез аналогов природных физиологически активных соединений: производных хлорофилла и терпеноидов. Эти соединения перспективны для создания новых препаратов для лечения онкологических и вирусных заболеваний.

Древесная зелень основных хвойных пород, являющаяся отходом лесозаготовительных производств, богата биологически активными соединениями. Нами разработан новый не имеющий аналогов экологически безопасный метод переработки растительного сырья. Это способ эмульсионной экстракции с использованием водных растворов оснований. Одним из важных результатов этой работы является улучшение экологической обстановки, утилизация отходов лесопереработки и лесохимии.

Препараты антиоксидантного типа действия составляют новую фармакологическую группу лекарственных средств, обладающих разнообразным спектром биологической активности. Среди различных синтетических антиоксидантов большое внимание привлекают замещенные фенолы и аминофенолы. Значительный интерес для медицины представляют кислородсодержащие монотерпеноиды различной природы, проявляющие высокую физиологическую активность. Немаловажное значение имеет и то, что для этих соединений имеется широкая сырьевая база.

Таким образом, на основе возобновляемого растительного сырья разрабатываются методики выделения и синтеза новых функциональных производных изопреноидных соединений, которые обладают физиологической активностью и являются перспективными в создании лекарственных средств с антиоксидантной, адаптогенной, противоопухолевой и противовирусной активностью.

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ АМАРАНТА

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

Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН, Казань, E-mail: mironov@iopc.knc.ru

Химия возобновляемого растительного сырья – одно из интенсивно развиваемых актуальных направлений современной органической химии. Перспективной культурой для получения практически важных соединений является нетрадиционная культура амарант. Большая урожайность амаранта, наличие нескольких классов биологически активных соединений делают данную культуру перспективным воспроизводимым растительным сырьем.

Цель настоящих исследований – разработка научных основ комплексной переработки фитомассы амаранта для получения практически ценных веществ.

Результаты. Разработана новая высокоэффективная экологически безопасная технология пектинов из амаранта, в которой совмещены стадии гидролиза и экстракции на аппаратах роторно-пульсационного типа. Созданная технология позволяет соединить стадии гидролиза и экстракции, интенсифицировать процесс и обеспечить завершение процесса экстракции в течение 1-10 минут. Разработанная технология позволяет обеспечить высокий выход конечного продукта с использованием мягких пищевых кислот: лимонной, молочной, янтарной и др. Пектиновый экстракт, полученный с использованием молочной сыворотки можно рассматривать в качестве конечного продукта, так как он не содержит непищевых компонентов. Такой подход позволяет практически исключить стадии выделения и очистки пектина и повысить экономичность производства, а также решить экологическую проблему, связанную с образованием большого количества, подлежащих утилизации, сточных вод. Выделенные пектины являются высокомолекулярными, высокоэтерифицированными и обогащены белком, минеральными веществами и витаминами.

На основе данной технологии разработан способ получения эффективных кормовых добавок из амаранта, обладающих высокой питательной ценностью и повышенной переваримостью, обогащенных биологически активными соединениями (белками и пектиновыми веществами). Использование полученных кормовых добавок для кормления молодняка кур в стартовый период выращивания приводит к существенному (на 5-15 %) повышению массы тела и снижению падежа на 15-50 % .

На основе пектинов впервые синтезированы противоанемические водорастворимые комплексы, содержащие натрий и легко усвояемые 2-х валентные ионы: Fe^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}. Полученные соединения перспективны, так как содержат микроэлементы, необходимые для многих жизненно важных процессов в организме, в биологически доступной форме, и синтезированы на основе матрицы-носителя – пектиновых биополимеров, которые обладают широким спектром физиологической активности, усиливают терапевтический эффект и снижают токсичность препаратов. Металлокомплексы пектиновых полисахаридов улучшают гематологические показатели: наблюдается увеличение концентрации гемоглобина на 10-23 % и числа эритроцитов – на 20-38 %. Показано, что полиметаллокомплексы, содержащие Fe^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, проявляют более высокий эффект, чем противоанемические препараты Ферроплекс, Тотема и Ферроглобин B_{12}. При этом наблюдается снижение дозы железа в 2-3 раза, наблюдается выраженный эффект на кроветворение, по сравнению с терапевтическими дозами, рекомендуемыми для исследованных лекарственных препаратов.

Новые препараты малотоксичны – LD_{50} для мышей при внутрибрюшинном введении составляет 500-1200 мг/кг.

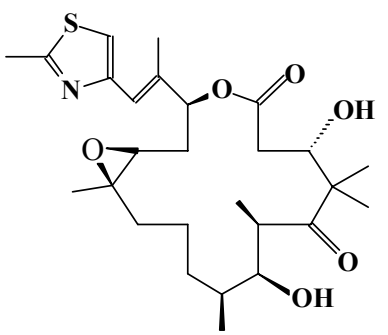
Работа поддержана грантом РФФИ № 04-03-97501 -р-офи и Академии наук РТ.

ЭПОТИЛОНЫ И АНАЛОГИ В РЯДУ АНТИРАКОВЫХ АГЕНТОВ С ТАКСОЛОПОДОБНЫМ МЕХАНИЗМОМ ДЕЙСТВИЯ

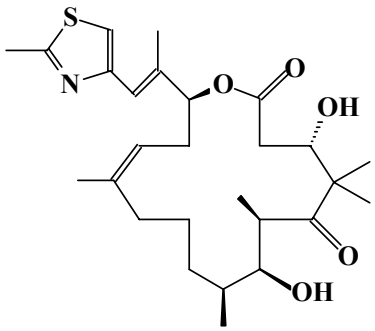
Мифтахов М.С.

Институт органической химии Уфимского научного центра РАН
450054, Уфа, пр. Октября, 71; e-mail: bioreg@anrb.ru

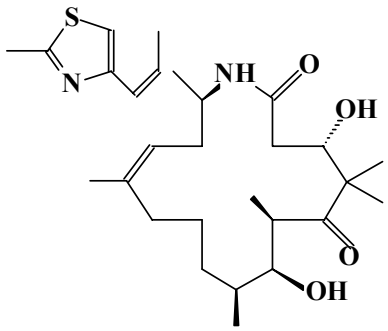
В докладе будут представлены исторический аспект и механизм антиракового действия природных соединений с таксолоподобным стабилизирующим микротрубочки противоопухолевым действием. Из них особое внимание будет уделено поликетидного происхождения 16-членным макролидам эпотилонам (Epo) и аналогам, обсуждены с ретросинтетических позиций наиболее значимые и собственные синтетические подходы, приведены данные по SAR-исследованиям и дизайну оптимальных структур. Ниже показаны структурные формулы разрабатываемых в настоящее время и используемых на практике эпотилонов и аналогов.



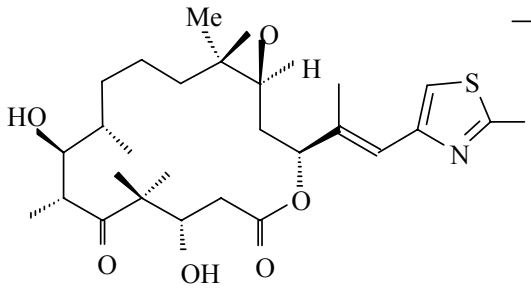
Epothilone B (EpoB)
(Novartis)



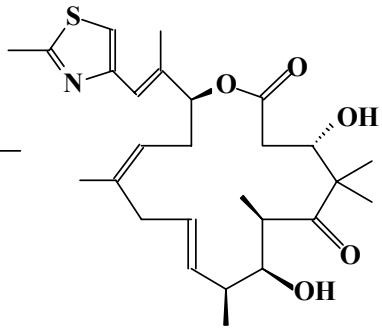
dEpoB (KOS-862)
Phase II



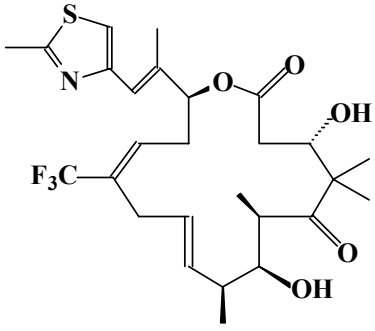
Ixempra (BMS)



ZK-EPO (Shering AG)
Phase I



9,10-deH-dEpoB (KOS-1564)
Phase I



Fludelone (KOS-1591)
Late Preclinical

ФУКОИДАНЫ ИЗ БУРЫХ ВОДОРОСЛЕЙ: СТРУКТУРНОЕ РАЗНООБРАЗИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

Нифантьев Н.Э.[1], Преображенская М.Е.[2], Ушакова Н.А.[2], Усов А.И.[1], Билан М.И.[1], Устюжанина Н.Е.[1], Крылов В.Б.[1], Шашков А.С.[1], Грачев А.А.[1], Гербст А.Г.[1], Дрозд Н.Н.[3], Макаров В.А.[3], Cumashi A.[4], Tinari N.[4], Iacobelli S.[4]

[1] Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский проспект 47; E-mail: nen@ioc.ac.ru

[2] ГУ НИИ биомедицинской химии им. В.Н. Ореховича РАМН, Москва, Россия

[3] Гематологический научный центр РАМН, Москва, Россия

[4] Department of Oncology and Neurosciences, University G. D'Annunzio, Chieti, Italy

Природные полисульфатированные полисахариды фукоиданы из бурых водорослей обладают разнообразными видами биологической активности, что делает перспективным их использование в качестве лекарственных препаратов. В докладе рассмотрены работы авторов за последние годы, посвященные исследованию строения и выяснению взаимосвязи их структурных характеристик (тип сочленения основной цепи, структура разветвлений, степень О-сульфатирования, углеводный состав) и биологической активности, включая антикоагулянтные свойства, антиангиогенную активность и способность ингибировать Р-селектин зависимое воспаление.

Данные исследования поддержаны грантами РФФИ 06-03-33080 и 08-04-00812-а.

МНОГООБРАЗИЕ И РАЗНООБРАЗИЕ ПРИРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА НАСТОЯЩЕМ ЭТАПЕ (СКОЛЬКО ИХ И ЗАЧЕМ ИХ СТОЛЬКО)

Племенков В.В.

Российский государственный университет им. И.Канта
г. Калининград, 236040, ул. Университетская, 2, кафедра химии
E-mail: plem-kant@yandex.ru

Представлен обзор экспериментальных и теоретических достижений химии природных веществ на новейшем этапе исследований в этой области органической химии.

Освоение новых методик извлечения веществ из природного сырья, позволяющих фиксировать достаточно лабильные соединения, применение новых физических и физико-химических методов высокого разрешения для исследования компонентного состава сложных смесей такого рода и строения индивидуальных продуктов в малых количествах определило существенный скачок в развитии химии природных соединений.

Показано растущее многообразие представителей различных классов природных веществ, найденных в различных природных источниках. Отмечена всё возрастающая роль морских организмов и микроорганизмов в качестве источников новых органических природных субстанций, отличающихся высокой степенью разнообразия, необычностью структур и перспективной биологической активностью.

Эти достижения определяют в настоящее время пути поиска эффективных лекарственных препаратов для лечения и профилактики самых тяжёлых заболеваний нашей эпохи – сердечно-сосудистых, вирусных, раковых, малярии и туберкулёза, наследственной и возрастной патологии.

Предположено, что многокомпонентность химического состава различных организмов в основном обязана минорным соединениям, скорее всего, являющимися промежуточными продуктами эволюционного процесса.

ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ФИТОТЕРАПИИ В КОМПЛЕКСНОЙ РЕАБИЛИТАЦИИ ОНКОЛОГИЧЕСКИХ БОЛЬНЫХ

Рахматуллина И.Р., Кудашкина Н.В., Ганцев Ш.Х., Булгаков Т.В., Кудряшова Л.Н., Ганцева Н.Р., Фаизов И.Н.

Башкирский государственный медицинский университет, 450001, г. Уфа, ул. Ленина, 3

Вторая половина двадцатого века и начало двадцать первого века характеризуются глобальным устойчивым ростом заболеваемости злокачественными новообразованиями и смертности от них во всем мире. Основные методы лечения рака (хирургический, лучевая терапия, химиотерапия) при отсутствии к ним противопоказаний не могут быть заменены другими альтернативными методами. В то же время, наш опыт показывает, что есть определенные клинические ситуации в онкологии, когда научно обоснованное назначение фитотерапии является оправданным и оказывает положительный лечебный эффект. Прежде всего, хотелось бы здесь отметить вопросы профилактики рака. Любая злокачественная опухоль возникает только на фоне предшествующих так называемых предраковых заболеваний. Лечение хронических заболеваний – это важная составляющая часть так называемой вторичной профилактики рака. В этом процессе неоценимую помощь могут оказать лечебные травы. Преимущество фитопрепаратов перед химическими аналогами состоит в том, что при продуманном подходе к их назначению и приему происходит нормализация многих нарушенных параметров при отсутствии побочных эффектов, токсического влияния на печень, почки, другие органы, которые неизбежно могут повреждаться при длительном, многолетнем лечении хронических заболеваний лекарствами синтетического происхождения.

Современные методы лечения рака – это агрессивные методы, обладающие рядом побочных эффектов, в частности, химиотерапия обладает негативным влиянием на иммунную систему, кроветворную систему, токсическим воздействием на печень, почки, сердце и другие органы. Все эти побочные эффекты химиотерапии частично или полностью корригируются назначением лекарственных средств, которые, к сожалению, не всегда доступны. Однако, на сегодняшний день есть ряд доступных лекарственных растений и препаратов из них, не уступающих в определенных ситуациях этим препаратам. Лекарственные средства на основе трав – это природные лечебные факторы, которые обеспечивают безусловный положительный эффект при грамотном их назначении, правильном подборе дозы, длительном применении. На поздних стадиях рака основной упор делается на устранение симптомов болезни и обеспечение качества жизни пациента. Эти клинические ситуации являются прямым показанием для назначения фитопрепаратов, обладающих иммунокорригирующим эффектом, свойствами, регулирующими обмен веществ, антибактериальным, противовоспалительным, противоотечным действием, а также улучшающим функции дыхания и кровообращения и др.

Таким образом, применение фитотерапии в онкологии является актуальным, обоснованным и имеет большие перспективы как в научном, так и в практическом плане. Учитывая важность проблемы онкологических заболеваний в г. Уфе открыт Фитоцентр на Гагарина, 10, где проводится реабилитация онкологических больных с использованием препаратов растительного происхождения, а также лечение фоновых и предраковых заболеваний.

НЕОБЫЧНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТЕРПЕНОИДОВ В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОТНЫХ ГЛИН

Салахутдинов Н.Ф., Волчо К.П.

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

Терпены и их производные являются ценным исходным возобновляемым сырьем в органической химии, нередко сочетая в себе уникальное строение, высокую химическую лабильность и оптическую активность. Многие терпеноиды находят применение в фармацевтической и косметической промышленности, в производстве вкусовых добавок, пестицидов и т.д., а также в тонком органическом синтезе, в том числе в асимметрическом синтезе сложных оптически активных соединений.

Использование глин, в основном монтмориллонитовых, для проведения кислотнокатализируемых внутри- и межмолекулярных превращений терпеноидов оказалось весьма плодотворным. Помимо обычных для кислотных гетерогенных катализаторов преимуществ, таких как отсутствие кислотных стоков, простая обработка реакционной смеси, в ряде случаев возможность регенерации и повторного использования катализатора и т.д., при использовании глин в реакциях терпеноидов проявился и ряд других их специфических особенностей. В первую очередь, это возможность «тонкой» подстройки катализатора под конкретную реакцию за счет варьирования способа кислотной и/или термической активации глины, введения подходящего обменного катиона в межслоевое пространство, импрегнирования глины солями металлов (например, $ZnCl_2$), использования пилларированных глин и др. Во-вторых, в случаях использования в качестве исходных соединений полифункциональных веществ, а также в межмолекулярных превращениях большое значение начинают иметь такие факторы, как преимущественное закрепление на поверхности глины определенной конформации исходных или промежуточных соединений, задание определенной 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, зачастую труднодоступные иными способами синтеза. Необходимо отметить, что, как правило, превращения терпеноидов в присутствии глин протекают стереоселективно. Полученная на настоящее время информация о таких превращениях позволяет, на наш взгляд, осуществить переход от первичного изучения реакционной способности терпеноидов на глинах к практическому использованию получаемых продуктов, например, в асимметрическом синтезе.

ФИТОХИМИЯ ВЧЕРА, СЕГОДНЯ, ЗАВТРА

чл.- корр. РАН Толстиков А.Г.[a], академик Толстиков Г.А.[b]

[a] Институт нефтехимии и катализа РАН (г.Уфа)
[b] Новосибирский институт органической химии СО РАН им. Н.Н. Ворожцова, г.Новосибирск

Настоящее сообщение охватывает лишь некоторые страницы истории взаимодействия исследователей с необъятным миром природы. За многие века, в течение которых человек изучает растения, выработалось понятие о фитохимии как разделе химической науки, получающем и концентрирующем сведения о строении и превращениях химических соединений, продуцируемых растениями. Фитохимия, в свою очередь, неразрывно связана с фитофармакологией, направленной на исследование биологической активности растительных веществ или, как часто их называют, растительных метаболитов.

Известно, что в состав растений входят органические и неорганические вещества. Органические можно условно разделить на два огромных класса соединений – высокомолекулярные и низкомолекулярные. Вторичные метаболиты с молекулярной массой, редко выходящей за одну тысячу единиц, составляют главный предмет настоящего повествования. Их роль в жизни растений огромна и, разумеется, во многом не познана. Интерес человека к низкомолекулярным метаболитам растений определён поиском продуктов питания, средств лечения болезней, а также предметов, повышающих, как сейчас принято говорить, качество жизни.

Престижное ли это занятие исследовать растительные метаболиты? Отвечая на этот вопрос положительно, следует подчеркнуть, что проблемами, прямо или косвенно связанными с разработкой лекарственных препаратов на основе растительных метаболитов, занимались в прошлом и продолжают заниматься многие ведущие химики-органики, фармакологи и клиницисты мира. Например, только из фамилий нобелевских лауреатов в области химии можно выстроить блестящий ряд. Э.Фишер, Р.Кун, Л. Ружичка, Р.Робинсон, Р. Вудворд, Д. Бартон, Э. Кори, К. Нойори – вот далеко не полный перечень имён учёных, чей вклад в развитие обсуждаемого предмета бесценен. Российский и советский «иконостас» также выглядит впечатляюще: А.М.Бутлеров, Е.Е.Вагнер, отец и сын Арбузовы, Н.А.Преображенский, А.П.Орехов, Н.К.Кочетков, отец и сын Юнусовы, Р.П.Евстигнеева, И.В.Торгов и многие другие.

Изучение растительных метаболитов берёт начало в фармакогнозии, основу которой как науки заложили в глубокой древности народная мудрость и наблюдательность. Среди 22 тысяч глиняных клинописных табличек, найденных при раскопках дворца ассирийского царя Ашурбанипала, 33 таблички содержат сведения о лекарственных растениях. В сочинениях знаменитого Гиппократа описываются 236 целебных растений. Книга «отца фармакогнозии» грека Диоскорида «Materia medica» вплоть до XVI века считалась в Европе самым авторитетным руководством. Труды греческого врача Галена, именем которого до сих пор называются галеновые препараты, высоко ценились ещё в XIX столетии.

Древнейшей медицинской книгой Индии считается «Яджуз-веда» (Наука о жизни), содержащая сведения о 700 лекарственных растениях. На основе «Яджурведы» составлена широко распространенная тибетская медицинская книга «Джуд-Ши» (Сущность целебного). Широчайшую известность получило многотомное сочинение великого ученого Абу-Али Ибн-Сина (Авицены) «Канон врачебной науки», в котором много места уделено лекарственным растениям.

Обо всем этом и многом другом пойдет речь в настоящем докладе, которому мы придали форму научно-популярного сообщения, главным образом для того, чтобы привлечь внимание молодых российских химиков – органиков и воодушевить их на исследования в этой увлекательной и чрезвычайно важной области человеческих знаний.

АЛКАЛОИДОНОСНЫЕ ВИДЫ ЮЖНОГО УРАЛА: ТАКСОНОМИЧЕСКИЙ СОСТАВ, РАСПРОСТРАНЕНИЕ, ВНУТРИВИДОВЫЕ ОСОБЕННОСТИ СОДЕРЖАНИЯ АЛКАЛОИДОВ

Федоров Н.И.

Институт биологии Уфимского научного центра РАН

Современные представления о роли алкалоидов в жизни растений базируются на том, что одни и те же алкалоиды могут выполнять в растении различные функции (участвовать в азотном обмене, повышать устойчивость к патогенным грибам, влиять на различные реакции и процессы метаболизма, регулировать рост и развитие растений и т.д.), способствующие адаптации растений к среде местообитания. Для понимания роли алкалоидов в адаптации к среде местообитания необходим анализ таксономических и экологических закономерностей распределения алкалоидоносных видов и внутривидовой изменчивости состава и содержания алкалоидов.

На Южном Урале нами проанализировано на наличие алкалоидов 789 видов растений. Алкалоиды обнаружены в 203 видах, из которых более чем в 50 видах – впервые. Среди них есть виды, используемые в народной медицине для лечения онкологических, нервных и других заболеваний. В целом, пропорционально большее количество алкалоидоносных видов выявлено в семействах *Fabaceae*, *Brassicaceae*, *Caryophyllaceae* и *Ranunculaceae* (соответственно 71.9, 50.0, 48.9 и 43.8%), которые требуют дальнейшего изучения на предмет возможного обнаружения новых алкалидоносных видов. На Южном Урале число алкалоидоносных видов пропорционально выше в типичных ненарушенных растительных сообществах (леса, степи, остепненные опушки), состав которых формируется в результате конкуренции видов друг с другом, и ниже – в растительных сообществах, формирующихся под влиянием природных и антропогенных стрессовых факторов (избыточное увлажнение, засоление почвы, вытаптывание и т.д.). При этом растения, доминирующие в ненарушенных типичных растительных сообществах (древесные виды, злаки и т.д.), как правило, не содержат алкалоиды, а алкалоидоносные виды относятся к числу видов, испытывающих сильную конкуренцию со стороны растений-доминантов. Одним из механизмов приспособления к произрастанию с более конкурентно-способными видами является более раннее сезонное развитие, которое характерно для большого числа алкалоидоносных видов, особенно произрастающих под пологом леса.

Роль алкалоидов в регуляции ритмов сезонного развития растений просматривается на внутривидовом уровне. У видов родов *Aconitum*, *Delphinium*, *Thalictrum* на Южном Урале содержание алкалоидов в растениях и темпы их сезонного развития выше при произрастании в условиях более короткого периода вегетации. На примере *Aconitum septentrionale* экспериментально установлено, что повышенное содержание дитерпеновых алкалоидов в растениях положительно влияет на сумму содержащихся в нем цитокининов и темпы роста надземной части и является одним из механизмов адаптации растений этого вида к произрастанию в условиях короткого периода вегетации. У видов с широкой экологической амплитудой произрастания (например, *Delphinium elatum*) нами выявлены внутривидовые генотипические различия состава и содержания алкалоидов, однако содержание суммы алкалоидов в растениях алкалоидопродуктивных форм может значительно варьировать в зависимости от условий произрастания.

Таким образом, поиск новых алкалоидоносных видов целесообразно проводить в типичных для конкретной зоны растительных сообществах. При планировании ресурсного использования алкалоидоносных видов необходимо особое внимание уделять местообитаниям с коротким периодом вегетации. Необходимо учитывать, что у видов с широкой экологической амплитудой произрастания в различных частях ареала могут быть формы, отличающиеся по составу и содержанию алкалоидов.

ТЕЗИСЫ УСТНЫХ ДОКЛАДОВ

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ЛИСТВЕННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СПОСОБА ОБРАБОТКИ

Алешина Л.А.[*], Мелех Н.В.[*], Фролова С.В.[**]

[*] Петрозаводский государственный университет
[**] Институт химии Коми НЦ УрО РАН

В данной работе были исследованы образцы, полученные в результате обработки технической сульфатной беленой целлюлозы лиственного потока предприятия ОАО «Монди Сыктывкарский ЛПК» кислотами Льюиса, а также микрокристаллическая целлюлоза, полученная в результате обработки этого же сырья пероксимоносерной кислотой. Способы получения исследованных образцов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Способы получения образцов лиственной целлюлозы

№	Деструктирующий агент	Время обработки целлюлозы, температура сушки
1	1,5% $TiCl_4$ в гексане	30 мин., 20 ºС
2	0,1% $AlCl_3$ в CCl_4	30 мин., 20 ºС
3		30 мин., 100 ºС
4		60 мин., 20 ºС
5	0,1% $TiCl_4$ в CCl_4	30 мин., 20 ºС
6		30 мин., 100 ºС
7	10% H_2SO_5	120 мин., 20 ºС

В таблице 2 приведены значения степени кристалличности и размеры областей когерентного рассеяния, рассчитанные из рентгенограмм исследованных целлюлоз.

Таблица 2. Степень кристалличности и размеры областей когерентного рассеяния в различных кристаллографических направлениях

Образец целлюлозы	Ст. кр., %	Размер кристаллитов, D (Å), в направлениях:				
		$[[1\bar{1}0]]$	[[110]]	[[012]]	[[010]]	[[001]]
Исходное сырье	79	28	57	57	43	59
1	67	31	76	55	43	60
2	73	36	62	56	43	172
3	74	34	57	43	43	72
4	80	28	58	38	49	73
5	75	38	57	43	43	59
6	68	36	74	56	43	80
7	88	26	69	58	49	60

Анализ таблицы 2 показывает, что размеры областей когерентного рассеяния для всех исследованных образцов минимальны в направлении $[1\bar{1}0]$, совпадающем с одной из диагоналей базисной плоскости элементарной ячейки. В направлении [[010]], что соответствует оси b элементарной ячейки, размеры областей когерентного рассеяния практически одинаковы, и составляют 5-6 элементарных ячеек. В направлении [[001]], совпадающем с осью микрофибрилл, размеры областей когерентного рассеяния составляют 6-8 элементарных ячеек для всех образцов, кроме 2. В данном случае наблюдается возрастание областей когерентного рассеяния до значения, соответствующего 17 элементарным ячейкам. Наибольшую степень кристалличности имеет МКЦ (образец №7), что согласуется с литературными данными. Наиболее низкая степень кристалличности у образца, полученного при интенсивной обработке целлюлозы тетрахлоридом титана (образец № 1).

Методом полнопрофильного анализа рентгенограмм поликристаллов проводится уточнение значений периодов элементарной ячейки и выбор атомной модели строения для всех исследованных образцов.

Работа поддержана грантом РФФИ “Север” № 08-02-98802.

ПИРОЛИЗ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА В ВЫСОКОКИПЯЩИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Андрейков Е.И., Амосова И.С., Диковинкина Ю.А., Ляпкин А.А.

Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, г. Екатеринбург
E-mail: cc@ios.uran.ru

Гидролизный лигнин является отходом химической переработки древесины. Один из возможных путей его утилизации – пиролиз. Проведение процесса пиролиза макромолекулярных органических соединений в растворителях позволяет снизить температуру процесса и улучшить условия процессов массообмена и теплопереноса.

Изучен процесс пиролиза гидролизного лигнина в нефтяных остатках (гудроне и битуме) и каменноугольном пеке в интервале температур 350-420 °С в открытой системе при атмосферном давлении. Продуктами совместных процессов являются отгоняющиеся из реактора жидкие дистиллятные продукты, неконденсирующиеся продукты (газ) и остаток в реакторе. Дистиллятными продуктами термического разложения лигнина являются органические соединения преимущественно фенольного характера и вода.

Радикальные продукты термодеструкции лигнина оказывают промотирующее влияние на термические реакции растворителей. При совместном пиролизе лигнина и нефтяных остатков активируются реакции жидкофазного крекинга остатков, приводящие к увеличению выхода углеводородных дистиллятных фракций.

Особенностью пиролиза лигнина в каменноугольном пеке, который состоит преимущественно из полиароматических соединений, является ускорение реакций конденсации и полимеризации этих соединений, что приводит к ускоренному росту температуры размягчения пека, повышению содержания в пеке соединений с большей молекулярной массой и увеличению коксообразующих свойств пека.

Промотирующий эффект при совместном пиролизе биомассы (лигнина) с полиолефинами наблюдался ранее В.И. Шарыповым с соавторами [1]. Инициирующее влияние добавок лигнина на разрыв алифатических углерод-углеродных связей в макромолекулах углей в процессах ожижения установлено в работе [2]. Предполагается, что термическая деполимеризация лигнина в интервале температур 300-400 °С приводит к образованию фенокси-радикалов, которые могут вступать в реакцию с углем. Полученные данные о составе продуктов процессов термической переработки лигнина в высококипящих растворителях позволяют наметить пути их практического использования.

Углеводородные дистиллятные продукты совместного процесса с нефтяными остатками могут использоваться для получения жидких топливных продуктов после гидрогенизационной переработки. Дистиллятные продукты пиролиза лигнина могут использоваться в качестве химического фенолсодержащего сырья, а также в производстве фенольных смол. Предварительные исследования показали возможность использования остатка термокрекинга совместного процесса для модификации таких свойств битумных дорожных вяжущих, как морозостойкость и адгезия к минеральным наполнителям. Продукты совместной термической переработки лигнина и пека могут быть применены для получения модифицированных углеродных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ: проекты 05-08-50254-а и 08-08-00260-а.

1. Патент РФ № 2216554.

2. Coughlin R.W., Davoudzadeh F. // Fuel, 1986. 65. № 1. p. 95-106.

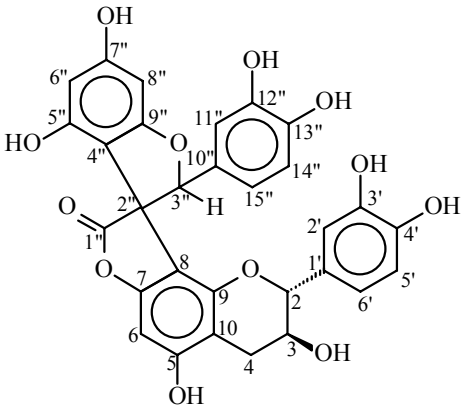
ПОЛИФЕНОЛЫ И ПОЛИСАХАРИДЫ БИОМАССЫ ЛИСТВЕННИЦЫ. ТЕХНОЛОГИЯ ВЫДЕЛЕНИЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Бабкин В.А., Трофимова Н.Н., Остроухова Л.А., Иванова С.З., Федорова Т.Е., Медведева Е.Н., Неверова Н.А., Иванова Н.В., Малков Ю.А.

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН
г. Иркутск, ул. Фаворского,1, Россия, 664033, E-mail: babkin@irioch.irk.ru

В лаборатории химии древесины ИрИХ СО РАН продолжается изучение химического состава биомассы лиственницы сибирской и лиственницы Гмелина (даурской), разработка технологии получения биологически активных веществ и практически полезных субстанций для создания на их основе медицинских и ветеринарных препаратов, пищевых добавок и других продуктов различного назначения.

Получены новые данные, в частности, касающиеся химии полифенолов и полисахаридов, усовершенствования технологии их получения. Полифенолы содержатся как в ядровой древесине лиственницы, так и в ее коре. Основным компонентом флавоноидной фракции, извлекаемой из древесины экстракцией этилацетатом, является дигидрокверцетин (ДКВ). Совместно с сотрудниками ГУ НИИ фармакологии РАМН впервые получены данные по доклиническому исследованию фармакокинетики ДКВ. Показано, что он является короткоживущим препаратом, обладающим хорошей биодоступностью (24%). В НИИ гриппа РАМН на модели экспериментальной летальной гриппозной пневмонии, вызванной вирусом гриппа типа А и В, выявлена антивирусная активность ДКВ. Полифенольный комплекс коры лиственницы сибирской и Гмелина содержит большое количество спирофлавоноидов – представителей нового класса флавоноидов, вероятно ответственных за высокую антиоксидантную активность, которую еще предстоит детально исследовать. Продолжая исследования флавоноидных соединений коры лиственницы Гмелина, выделили новое спиробифлавоноидное соединение, названное нами ларизинолом. На основании данных комплекса спектральных и хроматографических методов анализа для ларизинола предложена структура (Рис.).



Структура ларизинола

Мы продолжаем раскрывать полезный потенциал биологической активности арабиногалактана (АГ)-полисахарида лиственницы, сосредоточенного, главным образом, в ядровой древесине. Разработанная ранее технология получения из водных экстрактов древесины лиственницы арабиногалактана высокой степени чистоты реализована на опытно-промышленной установке. При опытно-промышленных испытаниях были выявлены некоторые недостатки предложенной последовательности стадий процесса. Поэтому была проведена оптимизация технологической схемы производства АГ по методу составления дерева вариантов. Проблему интенсификации стадии концентрирования и очистки растворов АГ ультрафильтрацией удалось решить путем использования электролита, добавление которого позволяет существенно повысить скорость процесса. Из полисахаридов коры лиственницы наиболее пристальное внимание привлекают пектины, благодаря своим практически полезным свойствам, в частности физиологической активности (иммуномодулирующей, противоопухолевой, гиполипидемической и др.). С помощью химических превращений был выделен и индивидуализирован пектиновый полисахарид, который, по данным ^{13}C ЯМР спектрального и хроматографического анализа, идентифицирован как гомогалактуронан, содержащий 1→4 связанные остатки α-D-галактуроновой кислоты. Полисахарид с установленным строением лежит в основе линейной цепи изучаемого пектина.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРПЕНОИДОВ ИЗ *STEVIA REBAUDIANA* BERTONI

Балтаев У.А., Жамбакин К.Ж.[*], Сарсенбаев Б.А.[*], Турко Я.А., Коробко Н.В., Тополя В.В., Жилкин В.С., Сметанкина О.Н.

Филиал РГП «Национальный центр биотехнологии РК» МОН РК в г. Степногорск
[*]ДГП «Национальный центр биотехнологии РК» Институт биологии и биотехнологии растений», г. Алматы

Растение *Stevia rebaudiana* Bertoni из семейства *Asteraceae* содержит вещества из класса дитерпеновых гликозидов, по сладости значительно превосходящие сахарозу. Благодаря этим свойствам, их можно использовать в качестве сахарозаменителя. Эти вещества нетоксичны, низкокалорийны и, по сравнению с другими заменителями сахара, имеют природное происхождение, что, несомненно, является главным преимуществом.

Разработана технология возделывания и получения биомассы надземных органов стевии биотехнологическим способом.

Проведены исследования по разработке способов выделения и очистке дитерпеновых гликозидов из надземных органов стевии, выращенной биотехнологическим способом в условиях Казахстана.

На основании полученных данных разработана технология получения очищенного гликозида, включающая водную экстракцию растительного сырья, жидко-жидкостную экстракцию растворителями различной полярности, осаждение и сушку.

СИНТЕЗ НОВЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ ЛИДИРУЮЩИХ ОЛЕАНЕНОВЫХ ТРИТЕРПЕНОИДОВ, ОБЛАДАЮЩИХ ПРОТИВОВИРУСНОЙ И АНТИКАНЦЕРОГЕННОЙ АКТИВНОСТЬЮ

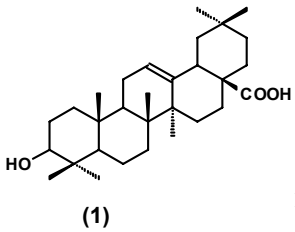
Балтина Л.А.[а,б], Худобко М.В.[а], Балтина Л.А.(мл.)[а]

[а] Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, 450054, г. Уфа, проспект Октября, 71; E-mail: baltina@anrb.ru

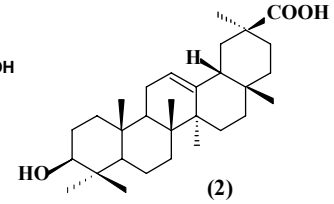
[б] Башкирский государственный медицинский университет, 450001, г. Уфа, ул. Ленина, 3

Разработка новых высокоэффективных лекарственных средств для лечения, контроля и профилактики вирусных инфекций и различных онкозаболеваний на основе лидирующих природных соединений, выделяемых из доступного растительного сырья, является одной из важнейших задач современной биоорганической и медицинской химии. Большую ценность для медицины в качестве основы для создания новых высокоэффективных препаратов для лечения и профилактики онкологических и вирусных заболеваний представляют олеананеновые тритерпеноиды, сочетающие доступность с низкой токсичностью и ценной биологической активностью. В последние годы все большее внимание исследователей уделяется развитию методологии синтеза тритерпеноидов с более глубоким изменением нативного скелета молекул.

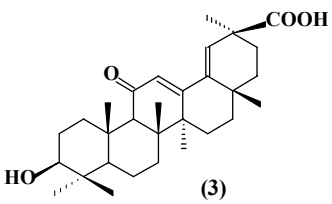
Настоящая работа посвящена разработке синтетических методов, направленных на получение новых производных и модифицированных аналогов биоактивных олеананеновых тритерпеноидов – олеаноловой кислоты, глицирретовой кислоты (ГЛК), 11-дезоксо-ГЛК, 18,19-дегидро-ГЛК и олеан-9(11),12(13)-диен-30-овой кислоты (**1-4**). Основная цель работы – синтез соединений новых структурных типов с измененным пентациклическим скелетом молекул – модифицированными кольцами А и С. Проведены изменения в кольце А данной группы тритерпеноидов с превращением в пентациклическую, 1,2-еновую, 2-окси(метокси), 2-карбокси (карбометокси) и 3-оксо-1,2-еновые системы. Предложена схема превращений 11-дезоксо-ГЛК, 18,19-дегидро-ГЛК и олеан-9(11),12(13)-диен-30-овой кислот – минорных тритерпеноидов корней солодки уральской в 2,3-секо- и 2-оксо-А-норолеан-12-еновые производные. Из 3- и 12-оксо-производных 11-дезоксо-ГЛК и олеан-9(11),12(13)-диен-30-овой кислоты синтезированы А- и С-аза-производные. Синтезированы производные олеан-9(11)-12-она на основе 3-О-ацетата 11-дезоксо-ГЛК. Проведены окислительные превращения А-норпроизводных 11-дезоксо-ГЛК под действием озона и диметилдиоксирана с получением новых функционализированных тритерпеноидов, содержащих дополнительные кислородсодержащие группировки (эпокси, оксо-, окси-, карбокси). Структура полученных соединений подтверждена спектрами ЯМР ^{1}H и ^{13}C и методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии.



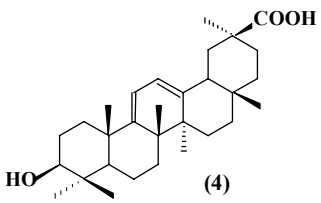
(1)



(2)



(3)



(4)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 08-03-00366) и Роснауки (02.434.11.7060).

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ТРИТЕРПЕНОИДЫ И ЛИПИДЫ ИЗ ПЛОДОВЫХ ТЕЛ *ARMILLARIA CEPISTIPES* VELEN.

Баяндина И.И.[*], Горбунова И.А.[*], Деревянко А.Г.[**], Кукина Т.П.[***]

[*] Центральный сибирский ботанический сад СО РАН, г. Новосибирск
[**] Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск
[***] Новосибирский институт органической химии СО РАН, г. Новосибирск

Впервые исследован состав липофильных компонентов плодовых тел базидиального гриба опенка осеннего серого (*Armillaria cepistipes* Velen.). В литературе сведения о химическом составе этого гриба практически отсутствуют. Сырье заготовлено на юге Красноярского края в сентябре 2006 года.

В ходе работы плодовые тела грибов фракционированы вручную на шляпки и ножки, каждая фракция измельчена при помощи шнековой дробилки и проэкстрагирована метил-трет-бутиловым эфиром (МТБЭ) в аппарате Сокслета. Липофильные компоненты отделены от водорастворимых экстракцией вода:гексан или вода:МТБЭ.

Липофильные компоненты исследовали при помощи хроматомасс-спектрометрии (ХМС). Липофильная часть экстракта ножек грибов разделена на кислые и нейтральные составляющие путем омыления водно-спиртовым раствором щелочи. Кислоты переводили в метиловые эфиры при помощи диазометана, нейтральные компоненты исследовали без дериватизации. В составе кислой фракции из ножек грибов идентифицированы алифатические кислоты: пентадекановая, пальмитиновая, пальмитолеиновая, олеиновая, линолевая, линоленовая, стеариновая и тетракозановая. Более половины фракции составляет линолевая кислота. Среди нейтральных компонентов основным является эргостерин, обладающий активностью провитамина D. Кроме него, идентифицированы фунгистерин, эргоста-7,22-диен-3β-ол, (22E)-эргоста-5,7,9(11),22-тетраен-3β-ол и сквален. Около 10% входящих компонентов не удалось однозначно идентифицировать ввиду отсутствия в базе данных соответствующих масс-спектров.

В экстракте шляпок *Armillaria cepistipes* Velen. раздельно исследовали свободные и связанные кислоты. Соотношение 1:14. Связанные кислоты находятся в сырье в виде жиров и эфиров с эргостерином и другими тритерпеновыми спиртами. Среди свободных кислот преобладают пальмитиновая, пальмитолеиновая, стеариновая, олеиновая, линолевая, тетракозановая и 15-тетракозеновая кислоты. Кроме того, идентифицированы минорные компоненты: лауриновая, миристиновая, пентадекановая, дегидроабиетиновая, трикозановая, гексакозановая, гексакозеновая, октакозановая, триаконтановая кислоты. Около 5% фракции составляют тритерпеновые кислоты, состав которых уточняется. Связанные кислоты представлены олеиновой, линолевой (50% фракции), пальмитиновой, пальмитолеиноваой, стеариновой кислотами, в сумме составляющими более 90%. Среди минорных компонентов идентифицированы лауриновая, миристиновая, пентадекановая, арахиновая, тетракозановая, 15-тетракозеновая, гексакозеновая, гадолеиновая кислоты. Присутствует следовое количество фенолокислот.

В неомыляемом остатке экстракта шляпок идентифицированы эргостерин, фунгистерин, эргоста-7,22-диен-3β-ол, (22E)-эргоста-5,7,9(11),22-тетраен-3β-ол, ланостерин, неоэргостерин, эргоста-5,8-диен-3β-ол, антраэргостатетраенол и сквален. Фракция содежит заметное количество эргона (эргоста-4,6,8(14),22-тетраен-3-она), для которого, согласно литературным данным, установлена цитотоксическая активность, а также до 5% неустановленных ланостаноидов, масс-спектры которых отсутствуют в базе данных. Как в ножках, так и в шляпках плодовых тел гриба обнаружены при помощи ВЭЖХ полипренолы, состав и количественное содержание которых уточняется.

Гидрофильная фракция экстракта ножек гриба состоит преимущественно из эритритола, применяемого в промышленности и фармакопее в качестве низкокалорийного сахарозаменителя. В экстракте шляпок эритритол практически отсутствует.

Полученные данные позволяют использовать изученное сырье как источник БАВ.

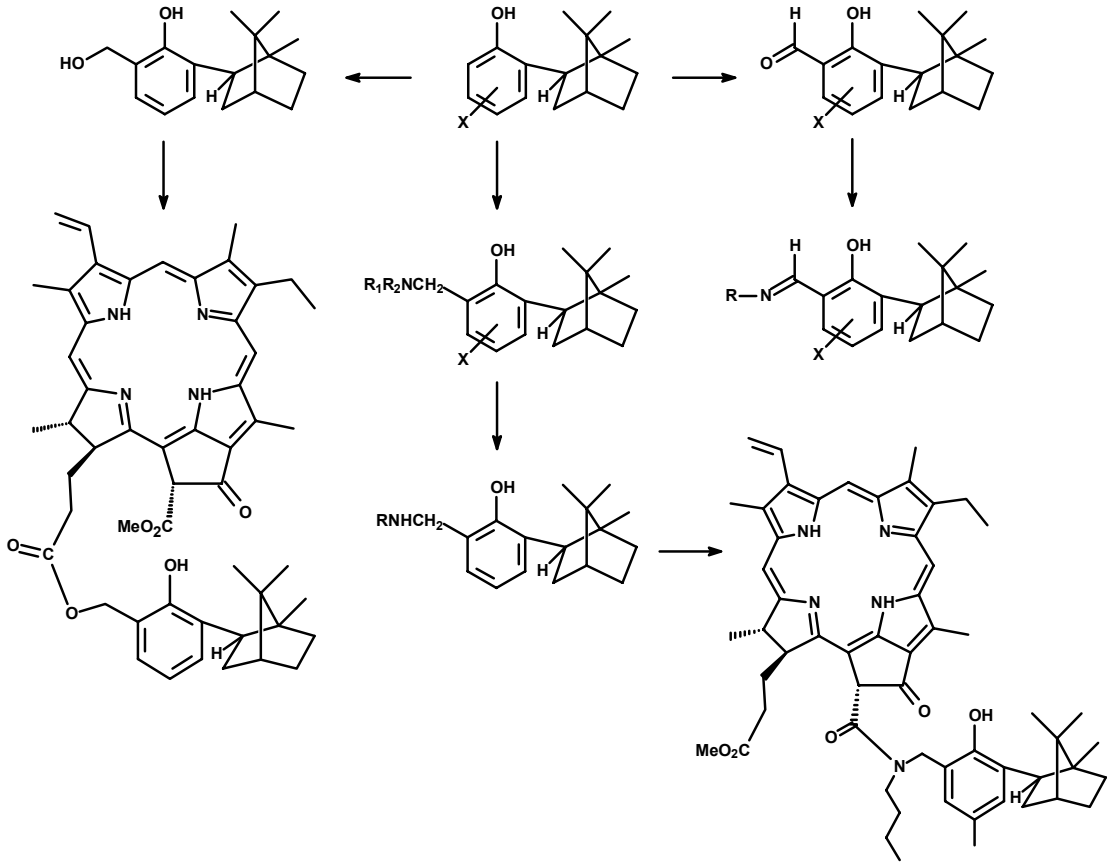
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ИЗОБОРНИЛФЕНОЛОВ

Буравлёв Е.В., Чукичева И.Ю., Кучин А.В.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
E-mail: buravlev-ev@chemi.komisc.ru

Пространственно-затрудненные фенолы широко используются в качестве технических антиоксидантов, а также находят применение в медицине в качестве препаратов различного спектра действия. Для замещенных изоборнилфенолов известны бактериостатические и противовоспалительные свойства при низкой токсичности.

В настоящей работе приведены примеры синтеза функциональных производных изоборнилфенолов (аналоги салицилового спирта, салицилового альдегида), которые нашли применение в качестве интермедиатов для дальнейших трансформаций. Помимо этого синтезирован набор аминометильных производных и оснований Шиффа. Реализован подход к созданию молекул, содержащих макроциклический хлориновый и терпенофенольный фрагменты.



В докладе также приведены результаты физиологических испытаний синтезированных амипроизводных изоборнилфенолов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 07-03-01132), Президента Российской Федерации (программа поддержки ведущих научных школ, грант НШ-4028.2008.3), а также грантом Уральского отделения РАН.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОЙ КРАПИВЫ ДВУДОМНОЙ *URTICA DIOICA* L.

Буркова В.Н., Юдина Н.В., Боев С.Г., Мальцева Е.В.

Институт химии нефти СО РАН, ООО «Биолит»,
НИИ высоких напряжений Томского политехнического университета

Растительное сырье является основным источником биологически активных веществ (БАВ) и антиоксидантов. Очевидно, что для максимального извлечения БАВ при их экстракции из сырья необходимо не только произвести разрушение оболочки клетки, но и освободить значительную часть БАВ из внутриклеточных структур.

Механическая деструкция листьев крапивы с относительной влажностью около 3% осуществлялась нами в планетарной мельнице АГО. Ударно-сдвиговое воздействие шаров мельницы на сырье обеспечивало его измельчение до размеров частиц в интервале значений от сотен нанометров до десятков микрон. Измельчение производилось при нормальном атмосферном давлении.

Исследовалось влияние центробежного ускорения шаров, их количества и размеры, а также время диспергирования. Установлено, что механообработка крапивы приводит к увеличению выхода водорастворимых веществ более чем в два раза. Механообработкой можно добиться увеличения выхода липидов в несколько раз.

Содержание каротиноидов и хлорофиллов в липидах диспергированного сырья может в несколько раз превышать их содержание в липидах, извлеченных из исходного сырья. Результаты объясняются тем, что механическая обработка сырья приводит к разрушению ассоциированных молекул различных классов соединений и их переходу в водорастворимое состояние. Обнаружено, что зависимости количества каротиноидов и хлорофиллов от времени измельчения имеют вид кривых с максимумом, что, вероятно, связано с увеличением температуры активированного сырья и его окислением при наличии кислорода воздуха.

Водная суспензия листьев диспергированной крапивы проявляет положительное стимулирующее влияние на функцию кроветворения, препятствует развитию нарушений кроветворения, вызванных гемолитическим токсином. Противовоспалительное действие диспергированной крапивы сравнимо с действием синтетических противовоспалительных препаратов. В эксперименте на животных подтверждено противоязвенное и антигипоксическое действия водной суспензии листьев диспергированной крапивы.

СУЛЬФАТИРОВАНИЕ ПЕКТИНОВЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ

Витязев Ф.В., Патова О.А., Головченко В.В.

Институт физиологии Коми НЦ УрО РАН, 167982, Сыктывкар, Первомайская, 50;
тел/факс: (8212)241001; E-mail:: rodefex@mail.ru

В настоящее время ведется поиск веществ, обладающих антикоагулянтными свойствами. Такие лекарственные препараты кумаринового и индандионового ряда, являются антикоагулянтами непрямого действия, они имеют много побочных эффектов, таких как токсичность, большой латентный период, склонность к кумуляции, наличие отдаленных последствий и т. д. Именно эти факторы и привели к ограничению применения подобных препаратов в антикоагулянтной терапии. Гепарин имеет широкий спектр физиологической активности. Сюда можно отнести антикоагулянтную активность, антилипидемическое, антимитотическое влияния, регуляторное воздействие в отношении ряда ферментативных систем и т.д. Однако наиболее изученным и имеющим большое практическое применение является антикоагулянтный эффект гепарина. Обнаружено, что антикоагулянтная активность гепарина связана с особенностями строения его молекулы. Так, антикоагулянтная активность зависит от содержания серы, степени сульфатирования, количества и расположения сульфатных групп, а также от размера скелета молекулы этого полисахарида. Активность гепарина, в которой на дисахаридную структурную единицу приходится четыре остатка серной кислоты, в 1,4 раза превышает активность гепарина с тремя остатками. Таким образом, антикоагулянтная активность гепарина растет по мере увеличения содержания в молекуле остатков серной кислоты. Широким спектром физиологической активности обладают и пектиновые полисахариды, не имеющие, как правило, в своем составе сульфатных групп. Пектины составляют одну из наиболее распространенных групп растительных полисахаридов наземных растений, ряда морских и пресноводных трав и отличаются структурным разнообразием. Пектины способны стимулировать иммунную систему человека и животных, являются детоксикантами солей тяжелых металлов [1].

Поскольку физиологическая активность зависит от степени сульфатирования полисахаридов, представляет интерес изучить влияние сульфатирования на свойства пектиновых полисахаридов. Были сульфатированы пектины рдеста плавающего *Potamogeton natans*, который подавляет иммунный ответ и обладает противовоспалительным эффектом, пектины из ряски малой *Lemna minor* и бадана толстолистного *Bergenia crassifolia*, проявляющие иммуномостимулирующее действие, которое направлено на усиление активности системы фагоцитоза. Для сульфатирования пектинов в качестве сульфатирующих реагентов была использована хлорсульфоновая кислота [2]. Методом ВЭЖХ показано, что в процессе сульфатирования пектинов происходит деструкция их углеводной цепи, которая сопровождается образованием фрагментов с разными молекулярными массами.

У полученных сульфатированных пектинов определена антикоагулянтная активность. В результате исследования было определено, что сульфатированные пектины показывают высокую способность связывать липиды и видно, что эта активность зависит от молекулярной массы.

1. Оводов Ю.С. Полисахариды цветковых растений: структура и физиологическая активность // Биоорган. химия, 1998. – Т. 24. – С. 483-501.
2. Vogt S., Heinze T., Röttig K., Klemm D. Preparation of carbomethylcellulose sulfate of high degree of substitution // Carbohydr. Res., 1995. – V.266. – P. 315-320.

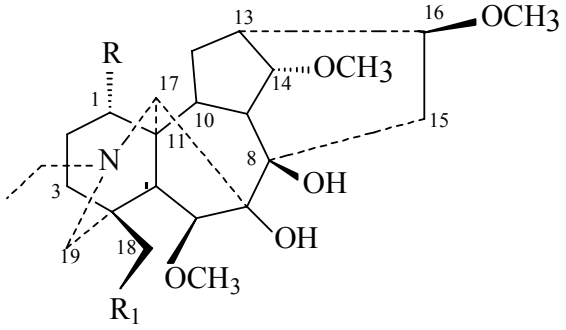
АЛКАЛОИДЫ РАСТЕНИЯ *DELPHINIUM URALENSE* NEVSKI

Габбасов Т.М.[а], Цырлина Е.М.[а], Спирихин Л.В.[а], Фёдоров Н.И.[б], Юнусов М.С.[а]

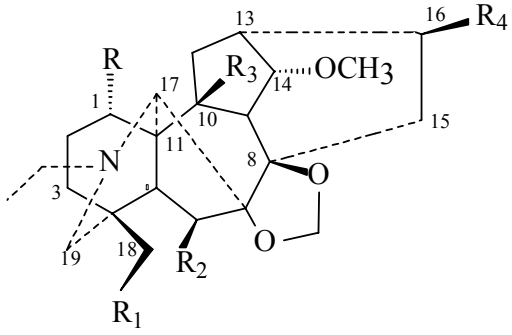
[а] Институт органической химии Уфимского НЦ РАН, г. Уфа
[б] Институт биологии Уфимского НЦ РАН, г. Уфа

Растение *Delphinium uralense* Nevski – узкоэндемичный вид, принадлежащий к комплексу *D. aggr. dictyocarpum* DC. Ранее из наземной части этого растения нами были выделены метилликаконитин (**1**), делькорин (**2**) и грандифлорин (**3**).

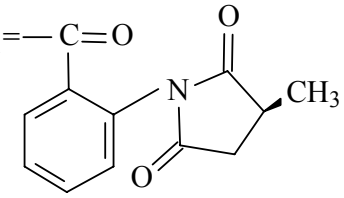
Продолжая исследование алкалоидного состава наземной части растения *Delphinium uralense* N. методом КХ и полупрепаративной ВЭЖХ выделили и идентифицировали, наряду с известными алкалоидами, дегидроделькорином (**4**), дельфелином (**5**), дельталином (**6**), дельтамином (**7**), элазином (**8**), дезацетилэлазином (**9**), гигактонином (**10**) и ликоктонином (**11**), три ранее не описанных алкалоида, названных нами «урафин» (**12**), «6-оксокорумдефин» (**13**) и «18-метоксиэладин» (**14**). Строение урафина, 6-оксокорумдефина и 18-метоксиэладина установлено на основании данных ЯМР ^{1}H, ^{13}C, ИК- и масс-спектров.



1, 3, 10, 11



2, 4-9, 12-14

1 $R=OCH_3$ $R_1=$ 

3 $R=OH$ $R_1=$ as[1]

10 $R=R_1=OH$

11 $R=OCH_3$ $R_1=OH$

2 $R=R_1=R_4=OCH_3$ $R_2=OH$ $R_3=H$

4 $R=R_1=R_4=OCH_3$ $R_2=O$ $R_3=H$

5 $R=R_4=OCH_3$ $R_1=R_3=H$ $R_2=OH$

6 $R=R_4=OCH_3$ $R_1=H$ $R_2=OAc$ $R_3=OH$

7 $R=R_4=OCH_3$ $R_1=H$ $R_2=R_3=OH$

8 $R=OCH_3$ $R_1=R_3=H$ $R_2=OAc$ $R_4=OH$

9 $R=OCH_3$ $R_1=R_3=H$ $R_2=R_4=OH$

12 $R=R_2=OH$ $R_1=R_4=OCH_3$ $R_3=H$

13 $R=R_1=OCH_3$ $R_2=O$ $R_3=H$ $R_4=OH$

14 $R=R_1=OCH_3$ $R_2=R_4=OH$ $R_3=H$

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ № НШ-4434.2006.3 и Программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов», проект 8П.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА, СОСТОЯНИЯ И СВОЙСТВ ВОЛОКОН ЛЬНА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ БИОДЕСТРУКТОРОВ

Галашина В.Н., Морыганов П.А., Кузнецов О.Ю.*

Институт химии растворов РАН, г. Иваново
* Ивановская государственная медицинская академия
E-mail: vng@isc-ras.ru

Чрезвычайно интересными и перспективными представляются развиваемые в настоящее время методы модификации льняных волокон для создания принципиально нового ассортимента продукции технического назначения, например биозащищенных нетканых материалов. В связи с этим, решение проблемы обеспечения эффективной защиты льноволокон требует выявления механизма их биодеструкции.

В данной работе оценена динамика разрушения нативных волокон льна и льняной пряжи при воздействии индивидуальных культур, их искусственно создаваемой ассоциации и естественного комплекса микрофлоры. В качестве биодеструкторов были использованы штамм гриба *Aspergillus niger* (из перечня, рекомендуемого ГОСТ 9.802-84 для испытания целлюлозных волокон на грибостойкость) и наиболее адаптированные к реальным условиям штаммы плесневых грибов и бактериальной культуры, выделенные с пораженной поверхности льняного волокна и идентифицированные как *Penicillum sp.*, штаммы 105, 96 и *Bacillus sp.*, штамм 25. Культивирование микрофлоры на целлюлозном субстрате обеспечивали выдерживанием его при 29±0,2 °С и влажности 98-100 % в течение 28-56 суток. Отбор образцов для проведения анализов осуществляли с интервалом в 7 суток.

Исследованием изменения содержания карбоксильных групп, состава примесей и прочностных показателей волокон установлено, что наиболее активная их биодеградация происходит в условиях, оптимальных для развития естественного комплекса микрофлоры. Определены различия в характере деструкции волокон льна при воздействии индивидуальных культур и их ассоциаций. Установлено, в какой мере деструкционные превращения в волокнистом материале зависят от изменения функционального состава целлюлозы, состояния её надмолекулярной структуры, состава и состояния сопутствующих примесей. Показано, что культуры, выделяющие ферментные комплексы, способствующие утилизации пектиновых соединений, лигнина, гемицеллюлоз, являются и наиболее активными биодеструкторами целлюлозы льна.

Выявлены специфические особенности протекания процесса биодеструкции льна в присутствии реагентов, в том числе наночастиц серебра, препятствующих развитию микроорганизмов. Обоснована целесообразность использования разработанного в ИХР РАН препарата «Комбатекс» (композиционного биологически активного) для получения биозащищенного льняного волокна.

ФАРМАКОГНОСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ *URTICA CANNABINA* L. ФЛОРЫ СИБИРИ

Губин К.В., Ханина М.А.

ГОУ ВПО Новосибирский государственный медицинский университет

Актуальность исследования: Крапива коноплевидная издавна применяется в народной медицине как кровоостанавливающее, мочегонное, противолихорадочное, противовоспалительное и поливитаминное средство. Она имеет обширный ареал и обладает большой биомассой. Поэтому можно прогнозировать использование к.коноплевидной наряду с официнальным видом к.двудомной.

Цель исследования: Проведение фармакогностического анализа надземной части к.коноплевидной.

Материалы и методы исследования: Объектом исследования служила надземная часть к.коноплевидной, собранной из разных точек ареала (Ордынский район НСО, Алтайский край, Кемеровская область) в 2007 г. Микроскопический, товароведческий, общий фитохимический анализ проведен по фармакопейным и общепринятым методикам. Для качественного определения биологически активных веществ использовали метод бумажной хроматографии. Количественное содержание флавоноидов (в пересчете на рутин), кумаринов (в пересчете на умбеллиферон), оксикоричных кислот (в пересчете на хлорогенновую кислоту), каротиноидов, хлорофилла и витамина К1 определяли спектрофотометрически, количественное содержание аскорбиновой кислоты определяли титриметрически.

Результаты исследования: В результате микроскопического анализа исследуемого вида крапивы были выявлены основные диагностические признаки. Общий фитохимический анализ надземной части к.коноплевидной показал наличие: кумаринов, флавоноидов, дубильных веществ, полисахаридов, оксикоричных кислот, каротиноидов, витаминов (К, С). Методом бумажной хроматографии в траве к.коноплевидной установлено наличие 8 оксикоричных кислот, из которых идентифицированы феруловая, хлорогеновая, транскоричная, кофейная и одна фенолкарбоновая кислота – галловая. Методом двумерной бумажной хроматографии в траве исследуемого вида крапивы установлено наличие 5 веществ флавоноидной природы, из которых идентифицированы рутин и кверцетин. Методом нисходящей бумажной хроматографии в листьях к. коноплевидной установлено наличие 6 кумаринов, из которых идентифицированы эскулин, эскулитин, умбеллиферон, скополетин, герниарин. Установлено, что лучшим экстрагентом биологически активных веществ является 70% спирт этиловый, оптимальный размер частиц сырья 1 мм, соотношение сырья и экстрагента 1:80. С целью определения сырьевой части растения провели анализ биологически активных веществ по органам. Количественное содержание флавоноидов по органам (лист, стебель, соцветие): 1,67, 0,45, 0,87%; кумаринов: 0,8, 0,29, 0,58%; оксикоричных кислот: 1,24, 0,45, 0,89% соответственно. Установили, что рационально использовать в качестве сырья все надземную часть. Содержание флавоноидов, кумаринов и оксикоричных кислот в траве исследуемого вида: 1,29, 0,66, 1,02% соответственно. Количественное содержание каротиноидов в траве к. коноплевидной 9,13 мг%, филлохинона 29,6 мг%, аскорбиновой кислоты 52 мг%, хлорофилла 50 мг%. Для проведения фармакологических исследований был получен сухой экстракт из листьев к.коноплевидной и проведена его стандартизация. Количественное содержание флавоноидов, кумаринов, оксикоричных кислот в экстракте: 8,2%, 3,9%, 5,8% соответственно, аскорбиновой кислоты 758 мг%, полисахаридов 9,56%. Влажность экстракта 6,25%. Определены товароведческие показатели сырья исследуемого вида.

Выводы: По результатам исследования были выявлены показатели подлинности и доброкачественности сырьевой части к.коноплевидной. В качестве сырья необходимо использовать все надземную часть растения, так как все органы накапливают биологически активные вещества в значительном количестве.

СОСТАВ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ТОРФА

Ефанов М.В.[1], Черненко П.П.[1], Галочкин А.И.[2], Миронов А.А.[2]

[1] ГОУ ВПО «Алтайский государственный университет», г. Барнаул, Россия
[2] ГОУ ВПО «Югорский государственный университет», г. Ханты-Мансийск, Россия

Комплексное использование торфа – это одна из актуальных задач современной торфяной промышленности. Значительный интерес в прикладном плане представляют оксигуминовые вещества, которые рекомендованы для применения в качестве гуминовых стимуляторов роста и удобрений. Основной метод их получения – окисление торфа пероксидом водорода в водно-щелочной среде при 120°С в автоклаве под давлением [1]. Этот способ имеет существенные технологические недостатки: сложность и длительность процесса, низкий выход продуктов при довольно значительных расходах окислителя и щелочи.

Одним из перспективных методов активации торфа для его химического модифицирования является кавитационная обработка в водной среде в кавитационных аппаратах [2]. Торф, подвергнутый кавитационной обработке в различных средах, изменяет свой химический состав, что приводит к его активации. Однако работ по систематическому изучению окисления торфа в различных средах в условиях кавитационной обработки в литературе не обнаружено. Поэтому целью настоящей работы является исследование химического состава продуктов окисления торфа пероксидом водорода в водно-щелочной среде в условиях кавитационной обработки.

В качестве исходного сырья использован низинный торф Одинцовского месторождения Алтайского края со степенью разложения около 25%, полученный в ООО НПО «Теллура-Бис» (г. Бийск). Процесс получения оксигуматов из торфа проводили следующим образом. Навеску исходного торфа влажностью 50% массой 2.0 кг после 15 мин щелочной кавитационной обработки 10%-ным водным раствором NaOH, обрабатывали в роторном кавитационном аппарате с частотой вращения ротора 3000 об/мин пероксидом водорода (в расчете 0.05 кг H_2O_2/кг абсолютно сухого торфа) в водной суспензии при температуре 60°С в течение 30 минут.

С целью изучения химического состава полученных продуктов деструкции из жидкой фазы, полученной после окисления торфа, были выделены оксигуминовые кислоты (ОГК) путем ее подкисления раствором 0.5 н H_2SO_4. Аналогично были выделены гуминовые кислоты из исходного торфа (ГК). Элементный и функциональный состав полученных гуминовых кислот определяли по известным методикам согласно [3]. Установлено, что оксигуминовые кислоты содержат большее количество углерода и меньшее количество водорода и азота, чем гуминовые кислоты из исходного торфа. Показано, что оксигуминовые кислоты по сравнению с исходными гуминовыми кислотами содержат большее количество СООН-групп и меньшее количество фенольных ОН-групп. Это говорит об окислении фенольных ОН-групп до СООН-групп. В ИК-спектре оксигуминовой кислоты, выделенной из жидкой фазы полученного продукта появляется полоса в области 1710 $см^{-1}$, характерная для поглощения СООН-групп, что подтверждает данные химического анализа.

Таким образом, установлено, что водорастворимые органические вещества, содержащиеся в жидкой фазе продуктов окисления торфа кавитационным методом представляют собой оксигуминовые кислоты, содержащие до 4.3 мг-экв/г СООН групп и до 1.9 мг-экв/г фенольных ОН-групп.

1. Наумова Г.В. Торф в биотехнологии. – Минск: Наука и техника, 1987. – 158с.
2. Петраков А.Д., Радченко С.М., Яковлев О.П. и др. Способ получения органоминеральных удобрений и технологическая линия для его осуществления // Патент РФ № 2296731. Опубликован Б.И. 2007. №10.
3. Орлов Д.С., Гришина Л.А. Практикум по биохимии гумуса. – М.: Изд-во МГУ, 1969. – 288 с.

ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ ТЕРПЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Журинова Т.А.[1], Кулагин Е.П.[1], Радбиль А.Б.[2]

[1] Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет, Н.Новгород
[2] ООО «Научно-внедренческая фирма Лесма», Н.Новгород

Скипидар является единственным крупным источником терпеновых углеводородов, которые, обладая высокой реакционной способностью, широко применяются в качестве исходного сырья для синтеза разнообразных веществ.

Перспективным направлением переработки скипидара является получение полимеров и сополимеров на его основе, которые, обладая рядом ценных свойств, находят широкое применение в различных отраслях промышленности.

Целью настоящей работы является исследование процесса сополимеризации монотерпеновых углеводородов с мономерами винилового рядя – стиролом и α-метилстиролом – с целью получения практически значимых продуктов с заданными физико-химическими и потребительскими свойствами.

Исследованы различные способы вовлечения монотерпеновых углеводородов, в частности, α-пинена и смеси ментадиенов в процесс сополимеризации, а именно: в ионную – в присутствии в качестве катализатора $AlCl_3$ и радикальную – с использованием перекиси бензоила или гидроперекиси пинана в качестве инициаторов.

Определены оптимальные значения температуры, времени и концентрации катализатора, влияющие на скорость сополимеризации и позволяющие получить продукты с определёнными свойствами.

В результате катионной сополимеризации α-пинена со стиролом и α-метилстиролом с использованием $AlCl_3$ в качестве катализатора в оптимальных условиях получены, в зависимости от соотношения мономеров, вязкотекучие и твёрдые продукты от светло-жёлтого до тёмно-коричневого цвета с температурой размягчения 37-64 °С, средней молекулярной массой – 350-500, растворимые в большинстве органических растворителях, представляющие собой соолигомеры с длиной цепи – 3-6.

При проведении в аналогичных условиях катионной сополимеризации смеси ментадиенов, полученных в результате кислотно-каталитической изомеризации α-пинена, образуются продукты с меньшей молекулярной массой и меньшим выходом, чем при использовании α-пинена. Вероятно, это связано с изомеризацией дипентена и терпинолена в ходе изучаемого процесса в ментадиены с сопряжёнными двойными связями, обладающих меньшей химической активностью в изучаемом процессе, чем α-пинен.

В результате радикальной сополимеризации α-пинена со стиролом в присутствии перекиси бензоила получены твёрдые прозрачные продукты от светло-жёлтого до оранжевого цвета с выходом 15-55 % (температура реакции – 80°С, время – 4 часа, концентрация перекиси бензоила – 1%). Изучены кинетические закономерности протекания данной реакции. С α-метилстиролом в этих же условиях образуются вязкотекучие продукты с выходом 10-30 %, что связано, по-видимому, с влиянием стерического фактора.

Проведённые испытания показали перспективность применения полученных сополимерных продуктов в качестве плёнкообразующих в составах ЛКМ.

ПРИМЕНЕНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ

Ивахнов А.Д., Боголицын К.Г., Скребец Т.Э.

Архангельский государственный технический университет, г. Архангельск
E-mail: fishim@agtu.ru

Основные промышленные способы делигнификации (сульфатный и сульфитный процессы) не лишены негативного влияния на окружающую среду. Существенно снизить экологическую нагрузку данных производств можно лишь при улучшении существующих и создании новых технологий. Среди перспективных способов делигнификации следует отметить сверхкритическую флюидную экстракцию. Сверхкритические среды (СКС) обладают свойствами присущими как газам, так и жидкостям. СКС наряду с высокой растворяющей способностью по отношению к полимерным материалам, обладают высокой диффузионной способностью, что облегчает их проникновение в поры древесины. Среди нетоксичных, негорючих и экологически безопасных соединений только диоксид углерода обладает относительно низкими критическими значениями давления (73 атм.) и температуры (31°С), обладая при этом достаточно высокой плотностью (0,47 г/см^3). Введение модификаторов позволяет не только повысить растворяющую способность СК-CO_2.

Целью данной работы явилось выяснение принципиальной возможности проведения делигнификации в условиях СКФЭ, а также определение влияния на степень делигнификации введения в СК-CO_2 модифицирующих добавок: этилового и изопропилового спиртов, ацетона, диоксана, ДМСО и ДМФА. Объектом исследования являлись нефракционированные еловые опилки, обессмоленные 96%-ным этиловым спиртом. Содержание лигнина в подготовленных опилках составило (29,16±0,05)%, сухость образца – (90,32±0,03)%.

При экстрагировании навеску материала в 1 г выдерживали в 10 мл СК-CO_2 при заданных параметрах в течение 1 часа, после чего промывали 50 мл СК-CO_2 при тех же параметрах. Модификаторы вводились в количестве 20%об. Обработки проводились в статических условиях при 350 атм и 120°С. Ранее проведённые исследования показали слабую температурную зависимость в интервале температур 80-140 °С. Делигнификация при более низких значениях давления в данных условиях практически не наблюдалась. Для проэкстрагированного материала определяли сухость и содержание в нём остаточного лигнина ($Lig_{(ост)}$) по методу Классона-Комарова. Экстракты принимали в 96%-ный этанол и фотометрировали в интервале длин волн 200-400 нм для подтверждения присутствия в них лигнина. Также в экстрактах определяли редуцирующие вещества для оценки устойчивости углеводной компоненты в процессе обработки.

В ходе проведения эксперимента обнаружено отсутствие заметного делигнифицирующего действия СК-CO_2. Наибольшая степень делигнификации наблюдалась в случае применения в качестве модификатора изопропилового спирта, и составляла 4%. Введение в качестве модификатора ДМСО вызвало 2% делигнификацию. Применение в качестве модификатора этилового спирта, диоксана, ацетона и ДМФА увеличения делигнифицирующей активности не вызвало. Отсутствие в экстрактах редуцирующих веществ свидетельствует об устойчивости углеводного компонента лигноуглеводной матрицы в условиях обработок. Присутствие в экстрактах лигнинных веществ подтверждено спектрофотометрически.

В работе показана недостаточность только экстракционного воздействия и необходимость введения в СКС активных делигнифицирующих агентов.

РАСТИТЕЛЬНЫЕ ТЕРПЕНОИДЫ В КАЧЕСТВЕ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ: ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Казакова О.Б.

Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, г.Уфа

С древнейших времен растительные терпеноиды широко используются в качестве лекарственных средств, косметических композиций и для бальзамирования. Активное применение в качестве медицинских препаратов нашли монотерпеноиды и их производные – камфора, терпин гидрат, ментол, α-пинен и др. Бициклический сесквитерпеновый лактон эудесманового типа сантонин, выделяемый из цитварной полыни Artemisia contra, хорошо зарекомендовал себя как медицинский и ветеринарный антигельминтный препарат, изопреноид гефарнат стал основой эффективного противоязвенного средства.

Основное внимание в докладе будет уделено разработкам последнего времени: антималярийным препаратам на основе сесквитерпеноида секо-кадалинового типа артемизинина, исследование которых дало новый толчок развитию химии биологически активных пероксидов; сесквитерпеновому лактону гвайанового типа арглабину, ставшему основой противоопухолевого препарата «Арглабин». Лекарственные препараты на основе дитерпеноидов включают таксол и его производные, обладающие тубулинполимеризующим механизмом цитотоксического действия. Антиглаукомные препараты получены на основе лабданового дитерпеноида форсколина. Новые перспективы терапевтического использования противоязвенного и антибактериального препарата экабет (сульфодегидроабиетиновая кислота) направлены на применение в офтальмологии для лечения сухого кератоконъюктивита.

Среди лекарственных препаратов тритерпеновой структуры несомненное лидерство принадлежит кислотам олеананового типа – сапонину глицирризиновой кислоте, ее агликону – глицирретовой кислоте. Олеаноловая кислота зарекомендовала себя как эффективный гепатопротектор. Перспективными адъювантами являются сапонины олеананового ряда QS-21A и QS-21B. 20(*S*)-Протопанаксадиол и 20(*S*)-протопанаксатриол в виде препаратов Ginseng 951 и Пандимекс имеют широкий спектр противоопухолевого действия. Завершаются клинические исследования анти-ВИЧ препарата Bevirimat на основе 3-O-(3',3'-диметилсукцинил)бетулиновой кислоты с новым механизмом противовирусного действия. Заслуживает внимания 2-циано-3,12-диоксоолеан-1,9(11)-диен-28-овая кислота (CDDO) для лечения воспалительных заболеваний и злокачественных опухолей. На основе тритерпеноидов лупанового и олеананового типов, дитерпеноидов абиетанового типа авторами разработаны перспективные противовирусные, гепатопротекторные и противоязвенные агенты.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект 08-03-00868) и Фонда содействия отечественной науке (молодые доктора наук).

СЕЛЕКТИВНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ БИОАКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ ПЛОДОВЫХ ОБОЛОЧЕК ГРЕЧИХИ

Каримова Э.Р., Ямансарова Э.Т., Куковинец О.С., Балтина Л.А.

Башкирский государственный университет, 450014, г. Уфа,
ул. Мингажева, 100, E-mail: SlusarAnn@rambler.ru
Институт органической химии УНЦ РАН, 450054, г. Уфа, пр. Октября, 69

В процессе переработки растительного сырья значительная часть биологически активных веществ, локализующихся в побочных органах растения, переходит в разряд отходов. Поэтому создание комплексной технологии переработки отходов зерновых представляется важной и актуальной задачей.

Целью настоящей работы является разработка методов избирательного извлечения биоактивных компонентов из плодовых оболочек гречихи для создания на их основе биологически активных добавок.

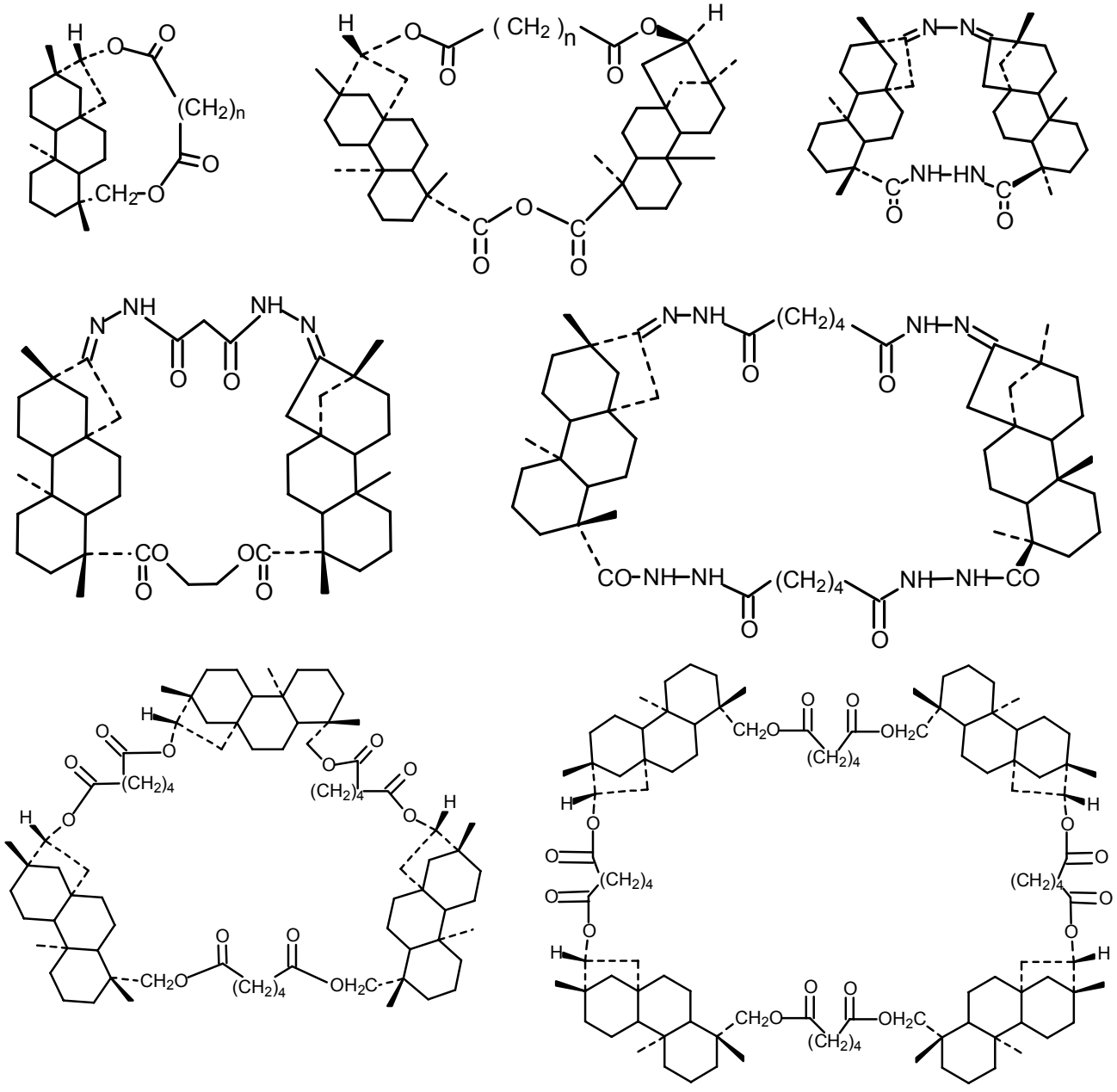
Нами предложена схема комплексной переработки этого отхода с постадийным выделением фенольной фракции и полисахаридов различного строения. Из измельченного воздушно-сухого сырья исчерпывающей экстракцией 70%-ным этанолом и последующей обработкой хлороформом извлекаются фенольные соединения с выходом 7%. Фракцию рутина отделяли обработкой сгущенного экстракта горячей водой и последующей кристаллизацией из метилового спирта. Выход рутина составил 1%, что сравнимо с содержанием его в зеленой массе. Избирательное разделение полифенолов с использованием растворителей различной природы позволило определить их групповой состав. Идентифицированы 5-оксифлавоны и 5-оксифлавонолы, содержащие гидроксифункции в 3,4-положении кольца В. Обработка сырья разбавленными растворами соляной кислоты и едкого калия с последующим осаждением из экстрактов биополимеров либо этанолом, либо уксусной кислотой позволила извлечь полисахариды различного строения с выходом пектиновых веществ – 5,1%, ГМЦ А – 12,1%, ГМЦ Б – 11,5%.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ МАКРОЦИКЛЫ НА ОСНОВЕ ДИТЕРПЕНОИДА ИЗОСТЕВИОЛА

Катаев В.Е., Гарифуллин Б.Ф., Стробыкина И.Ю., Ковыляева Г.И.

Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН
420088 Казань, ул. Арбузова 8
E-mail: kataev@iopc.knc.ru

Синтезирована и охарактеризована методами ИК спектроскопии, масс-спектрометрии, спектроскопии ЯМР ^{1}H, а в ряде случаев и методом РСА серия макроциклов, содержащих один и более энт-бейерановых каркасов, соединенных спейсерами различной природы.



ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА МОРФОТИПОВ *ARTEMISIA LERCHIANA* WEB. EX STECHM., ПРОИЗРАСТАЮЩЕЙ НА ТЕРРИТОРИИ ЮГО-ВОСТОКА РОССИИ

Кириченко Е.Б.[*], Орлова Ю.В.[*], Курилов Д.В.[**]

[*] УРАН Главный ботанический сад им. Н.В. Цицина РАН, г. Москва, E-mail: evkir@list.ru
[**] УРАН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва
E-mail: kur-dv@mail.ru

Полыни традиционно представляют интерес как эфирно-масличные культуры с богатым содержанием в их эфирных маслах моно- и сесквитерпеноидов. Перспективны в этом отношении представители подрода *Seriphidium*, к которому относится *Artemisia lerchiana* Web. ex Stechm. (полынь Лерха). Полыни этого подрода (филогенетически самого молодого в роде *Artemisia* L.) переживают период формообразования, в связи с чем полиморфны. Многие из представителей указанного подрода доминируют на значительных территориях Юго-Востока России и сопредельных государств.

Настоящая работа посвящена сравнительному анализу химического состава эфирного масла двух совместно произрастающих морфотипов (f. erecta и f. nutans) полыни Лерха с целью выяснения возможности их совместного ресурсного использования. Растительный материал собирали в фазе цветения в 2006 и 2007 гг. на территории Волгоградской области. Образцы эфирного масла, полученные гидродистилляцией из воздушно-сухой измельчённой надземной части растений (с выходами 0.6-1.0 %), исследованы методом хромато-масс-спектрометрии на приборе PolarisQ фирмы ThermoFinnigan, состоящем из газового хроматографа Trace GC 2000 (колонка Thermo-TR-5ms, 25 м × 0.25 мм × 0.25 мкм) и масс-селективного детектора PolarisQ.

В ходе масс-спектральной идентификации (по библиотеке масс-спектров NIST-05) хроматографируемых соединений в эфирном масле каждого из морфотипов выявлено более 60 индивидуальных компонентов. Мажорными компонентами эфирного масла для обоих форм полыни оказались циклические монотерпеноиды 1,8-цинеол (тип *n*-ментана), камфора, борнеол, борнилацетат (тип камфана) и камфен (тип изокамфана). Их общее содержание от суммы идентифицированных соединений у f. erecta и f. nutans составило 78.0-83.1 % и 75.25-81.25 % соответственно. Минорные компоненты эфирного масла (для f. erecta и f. nutans соответственно) относятся к ациклическим (0.9-0.95 % и 0.95-1.65 %; тип 2,6-диметилоктана, иррегулярные), моно- и бициклическим монотерпеноидам (7.7-9.0 % и 8.2-10.15 %; типы п-ментана, метилированного циклогептана, пинана, карана, туйана), а также к моно-, би- и трициклическим сесквитерпеноидам (7.6-11.3 % и 9.05-12.1 %; типы бисаболана, гермакрана, элемана, гумулана, кадинана, эудесмана, гваяна, кубебана, аромадендрана, маалиана). Кроме того, в составе эфирного масла присутствуют алкилированный фенол эвгенол (0.1-0.15 %), 8-додецен-1-ил-ацетат (до 0.15%) и насыщенные длинноцепные углеводороды (0.35-0.6 %). Полученные результаты показали отсутствие выраженных различий по химическому составу эфирного масла исследуемых форм полыни. Эфирное масло у двух морфотипов несколько отличается лишь количественным соотношением компонентов.

Накопленный нами фактический материал свидетельствует в пользу того, что *A. lerchiana* представляет собой перспективный продуцент эфирного масла и заслуживает более детального изучения в указанном аспекте с целью оценки ресурсного потенциала данного вида в природных условиях и в культуре.

СЕСКВИТЕРПЕНОВЫЕ ЛАКТОНЫ РАСТЕНИЙ РОДА *INULA* КАК ИСТОЧНИК ПРОТИВООПУХОЛЕВЫХ ПРЕПАРАТОВ

Клочков С.Г., Афанасьева С.В., Якунина Н.Г.[1], Булычев Ю.Н.[1]

Институт физиологически активных веществ РАН, 142432, г. Черноголовка
[1] Институт экспериментальной диагностики и терапии опухолей РОНЦ им. Н.Н. Блохина РАМН РАМН, 115478, г. Москва

Растения семейства *Asteraceae* активно применяются в народной медицине для лечения широкого спектра заболеваний, в том числе и онкологических. Основными действующими веществами таких растений являются сесквитерпеновые лактоны [1]. В настоящее время сесквитерпеновые лактоны рассматриваются как перспективный источник для создания новых лекарственных препаратов в связи с возможностью легкого культивирования содержащих их растений.

В растениях рода *Inula* содержатся цитотоксические сесквитерпеновые лактоны [2]. При исследовании химического состава растений *I. britannica* L., *I. caspica* L., *I. hirta* L., *I. helenium* L. нами был выделен и идентифицирован ряд сесквитерпеновых лактонов. Показано, что такие соединения составляют 3-6% от сухого веса растения, что является хорошей базой для их препаративного выделения и использования в качестве скаффолдов для последующей модификации. Для увеличения активности и получения водорастворимых форм была проведена химическая модификация природных лактонов. Данные соединения регио- и стереоселективно вступают в реакцию с аминами с образованием продуктов присоединения по активированной CH_2-группе лактонного цикла (реакция Михаэля). Широкое варьирование нуклеофильных агентов позволило получить большой ряд модифицированных лактонов и определить границы применения данной реакции, была установлена структура и изучены свойства полученных соединений. В результате исследовано более 150 новых производных природных лактонов, в том числе содержащих различные фармакофорные фрагменты.

Выделенные из растений и синтезированные соединения были протестированы на наличие цитотоксической активности на нескольких культурах опухолевых клеток человека. Оказалось, что аминопроизводные сесквитерпеновых лактонов обладают широким спектром противоопухолевой активности, проявляя при этом достаточно высокую специфичность. Наиболее перспективные соединения имеют активность на уровне 10^{-8} М в опытах на культурах опухолевых клеток.

Вероятным механизмом действия сесквитерпеновых лактонов является индукция апоптоза вследствие ингибирования фарнезилтрансферазы и сигнальных путей Ras/MAPK/PI3K [3, 4]. Изменения в этих сигнальных каскадах ведут к изменению многих клеточных функций – роста клетки, пролиферации, дифференциации, адгезии, выживании клетки. С помощью оригинального спектрофлуориметрического метода определения фарнезилтрансферазной активности были протестированы природные и модифицированные лактоны, выявлены соединения-хиты с удельной активностью на уровне известных ингибиторов фарнезилтрансферазы (IC_{50} в диапазоне 0.3-5 μM). Анализ полученных результатов позволяет наметить пути дальнейшей модификации соединений-лидеров с целью повышения их активности и использования для разработки эффективных и селективных антинеопластов с антипролиферативным и проапоптотическим действием.

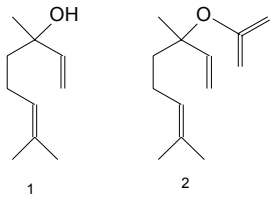
1. Zhang et al. Curr. Med. Chem. - Anti-Cancer Agents, 5, 239-249 (2005).
2. Bai et al. J. Nat. Prod., 69, 531-535 (2006).
3. Oh et al. Arch. Pharm. Res., 29 (1), 64-66 (2006).
4. Appels et al. Oncologist, 10, 565-578 (2005).

ЭФИРНЫЕ МАСЛА РАСТЕНИЙ И СИСТЕМА ИММУНИТЕТА

Князева О.А., Конкина И.Г.

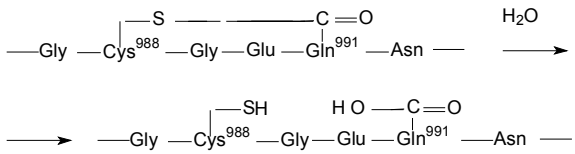
Башкирский государственный медицинский университет, г. Уфа,450000, ул. .Ленина ,3,
E-mail: olga_knyazeva@list.ru
Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, г .Уфа
450054, пр. Октября, 71, E-mail: irkonk@anrb.ru

В перечне веществ, обладающих иммунокорригирующими свойствами, определенное место занимают эфирные масла лекарственных растений [Леонова, Н.С., 2001; Чиссов В.И. и др., 2004; Сюрин С.А., 2006]. Состав эфирных масел сложен, но основное количество (70-80%), например, масел лаванды настоящей и шалфея мускатного составляют два компонента – монотерпеновый спирт линалоол (1) и монотерпеновый эфир линалилацетат (2).



1 2

Механизм действия летучих фракций связывают с ответной секрецией нейропептидов клетками гипоталамуса. Степень воздействия масел на отдельные звенья иммунитета практически не изучена. Представляет существенный интерес исследование их противоопухолевой активности в сочетании с влиянием на уровень конформационной формы С3 компонента комплемента – С3(H_2O), изменение которого, как было показано, коррелирует с уровнем опухолевого маркера СА-125 [Князева О.А. и др., 2007]. Изучение этих изменений при неопластических процессах может приблизить к пониманию причин «ускользания» опухолевых клеток из-под иммунного надзора. Благодаря конформационной подвижности, глобулярный белок С3 находится в динамическом равновесии нативной и обратимо «развернутой» формы, в которой обнаженная тиоэфирная связь может быть подвергнута нуклеофильной атаке водой и любым растворенным в воде нуклеофилом и гидролизоваться:



В результате образуется конформационная форма С3(H_2O), инициирующая активацию комплемента по альтернативному пути. При развитии заболевания белки претерпевают постсинтетическую модификацию, начальной стадией которой обычно является их конформационный переход. Для выявления факта модификации белка существуют различные методы, в числе которых используется также их гидролиз [Троицкий Г.В., 1991]. В этом плане спонтанный гидролиз С3 представляет особый интерес, т.к. позволяет выявить самые начальные, скрытые изменения в его конформации в максимально приближенном к естественному состоянию.

Исследование влияния эфирных масел лаванды настоящей и шалфея мускатного (НПО «Крымроза») в режиме ароматерапии (АРТ) на изменение уровня конформационной формы компонента комплемента С3 в процессе инкубации сыворотки крови проводилось для трех наблюдаемых групп до и после воздействия: 1 – больные с диагнозом рак молочной железы в стадии I-IIa (РМЖ), 2 – диффузная мастопатия (ДМП) и 3 – практически здоровые (контроль). При этом было выявлено, что наблюдаемое до курса АРТ резкое возрастание уровня С3(H_2O) при РМЖ, после проведения АРТ полностью исчезало. При ДМП наблюдалось стабильное повышение данного показателя на протяжении всего времени инкубации. Обработка полученных результатов позволила сделать вывод о корригирующем действии масел на конформационные изменения компонента С3, что подтверждает концепцию о реализации противоопухолевой активности иммунитета через систему комплемента [Motohara K. et al., 1996].

Противоопухолевое действие АРТ продемонстрировано также в экспериментах на лабораторных животных.

ПЛОДОВЫЕ ОБОЛОЧКИ ПОДСОЛНЕЧНИКА КАК СЫРЬЕ ДЛЯ НЕФТЕСОРБЕНТОВ

Ковехова А.В., Земнухова Л.А.

Дальневосточный государственный университет, г. Владивосток
Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток

Разливы нефтепродуктов имеют место на всех стадиях обращения с ними: при производстве, транспортировке, переработке, хранении, приеме, отпуске и использовании. Особенно актуальна эта проблема в России, где в связи с изношенностью оборудования, а также несоблюдением технологической дисциплины на территориях промышленных предприятий, а также в местах прохождения технологических эстакад, трубопроводов имеют место значительные разливы данных продуктов.

Получение углеродных сорбентов на основе отходов переработки подсолнечника является важной задачей эффективного использования местных растительных ресурсов. Решение данной задачи позволило бы повысить комплексность переработки плодовых оболочек подсолнечника, а производство дешевых сорбентов из отходов могло бы создать условия для внедрения новых технологий снижения вредного воздействия загрязняющих веществ на окружающую среду региона, выращивающего и/или прерабатывающего семена этого растения.

В настоящей работе изучены сорбционные свойства плодовых оболочек (шелухи) подсолнечника разных сортов по отношению к сырой нефти Сахалинского месторождения в сравнении с аналогичными отходами гречихи и риса, и неорганическим сорбентом вермикулитом.

Исходное растительное сырье промывали водой и сушили на воздухе, затем измельчали при помощи лабораторной шаровой вибромельницы и делили на фракции (0,5-0,25 мм; 0,25-0,1 мм; <0,1 мм), просеивая через стандартный набор сит. Затем изучали сорбционные свойства каждой фракции.

Установлена зависимость величины нефтеемкости в пресной воде от вида растения (подсолнечник, рис, гречиха), его сорта (подсолнечник), размера частиц сорбента и способа подготовки сорбента (необработанное исходное сырье, после термической деструкции, после отгонки фурфурола). Показано, что величина нефтеемкости сорбентов на основе подсолнечника выше, чем для других изученных образцов, и сравнима с вермикулитом.

Изучена нефтеемкость образцов сорбентов в искусственной морской воде в интервале температур от 25 до –18ºС. Сорбционная способность в искусственно морской воде ниже, чем в пресной. Наилучшими показателями характеризуются образцы исходной подсолнечной шелухи с размером частиц 0,25-0,1 мм. В условиях отрицательных температур нефтеемкость образца из гречихи практически не изменяется, а нефтеемкость сорбентов из подсолнечной и рисовой шелухи понижается. Проведено обсуждение полученных результаты в сопоставлении с химическим составом сорбентов.

ПРОДУКТЫ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ БИОМАССЫ БЕРЕЗЫ

Кузнецов Б.Н.[*], Кузнецова С.А.[**], Левданский В.А.[*]

[*] Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск
[**] Сибирский федеральный университет, г. Красноярск

Хотя береза является одной из наиболее распространенных пород деревьев в России, она мало используется в химической переработке из-за особенностей строения и состава.

В работе приведены результаты систематического исследования новых методов переработки древесины и коры березы, основанных на использовании подходов «зеленой химии», а также интеграции экстракционных и каталитических процессов.

Внешняя часть коры березы (береста) и внутренняя часть (луб) имеют различный химический состав, поэтому предложено осуществлять их раздельную переработку в востребованные продукты. Были разработаны новые способы выделения из бересты коры биологически активного бетулина и суберинових веществ, а из луба коры – дубителей и антоцианидиновых красителей. Щелочной обработкой твердого остатка луба получен энтеросорбент типа полифепана. При оптимальных условиях переработки из одной тонны сухой березовой коры можно получить

80-90 кг бетулина, 70-80 кг суберинових веществ, 130-150 кг полифенолов, 450-500 кг энтеросорбента.

Предложенный метод комплексной переработки древесины березы включает стадии выделения ксилозы на стадии предгидролиза древесины разбавленной серной или соляной кислотой и получение микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) каталитической делигнификацией твердого остатка предгидролиза смесью уксусной кислоты и пероксида водорода.

МКЦ может использоваться в качестве целевого продукта или подвергаться исчерпывающему кислотному гидролизу в глюкозу.

При оптимальных условиях переработки из одной тонны сухой древесины березы можно получить до 200 кг ксилозы, до 300 кг микрокристаллической целлюлозы, 250-300 кг глюкозы и до 100 кг фенольных веществ.

Продукты, получаемые из биомассы березы, востребованы в фармацевтической, пищевой, химической промышленности, в медицине и ветеринарии, а также применяются для синтеза многих других ценных веществ. Гидрированием ксилозы и глюкозы получают ксилит и сорбит, изомеризацией глюкозы – фруктозу. Глюкозные сиропы также используются для биотехнологических синтезов этанола, молочной кислоты и других ценных продуктов.

Разработанные способы получения химических продуктов из коры и древесины березы защищены патентами РФ.

ФЛАВОНОИДЫ И ФЕНИЛПРОПАНОИДЫ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ

Куркин В.А.

ГОУ ВПО «Самарский государственный медицинский университет Федерального агентства здравоохранения и социального развития»

Флавоноиды и фенилпропаноиды лекарственных растений, в значительной мере определяющие многообразие класса фенольных соединений, являются уникальным источником гепатопротекторных, антиоксидантных, иммуномодулирующих, адаптогенных и нейротропных лекарственных средств.

Цель настоящей работы – сравнительное исследование химического состава и фармакологических свойств лекарственного растительного сырья, содержащего флавоноиды и фенилпропаноиды.

На основе изучения физико-химических, химических, спектральных свойств, путей биосинтеза разработана новая классификация фенольных соединений. При этом обоснована необходимость введения в фармакогнозию фенилпропаноидов как самостоятельного класса биологически активных соединений (БАС), что нашло отражение в учебнике «Фармакогнозия» (Куркин В.А., 2004; 2007). К фенилпропаноидам отнесены такие лекарственные растения, как родиола розовая (*Rhodiola rosea* L.), эхинацея пурпурная [*Echinacea purpurea* (L.) Moench.], элеутерококк колючий [*Eleutherococcus senticosus* (Rupr. et Maxim.) Maxim.], сирень обыкновенная (*Syringa vulgaris* L.), расторопша пятнистая [*Silybum marianum* (L.) Gaertn.], лимонник китайский (*Schizandra chinensis* Baill.), лопух большой (*Arctium lappa* L.), омела белая (*Viscum album* L.).

С точки зрения химической классификации критически пересмотрено положение некоторых лекарственных растений, например, родиолы розовой, элеутерококка колючего, расторопши пятнистой (фенилпропаноиды), зверобоя продырявленного (*Hypericum perforatum* L.) (флавоноиды). Сформулированы подходы к стандартизации сырья и соответствующих фитопрепаратов на основе флавоноидов, заключающиеся в использовании в методиках анализа государственных стандартных образцов (ГСО) рутина (календула лекарственная и др.), гиперозида (зверобой продырявленный и др.), силибина (расторопша пятнистая), пиностробина (виды тополя), ликуразида (солодка голая), изосалипурпозида (бессмертник песчаный), цианидина (черника обыкновенная). Предложены новые подходы к химической стандартизации лекарственных растений, содержащих фенилпропаноиды, и препаратов на их основе, а также разработаны соответствующие унифицированные методики качественного и количественного анализа с использованием предложенных нами ГСО силибина, розавина и сирингина. Показана значимость γ-схизандрина, цикориевой кислоты и розмариновой кислоты для целей стандартизации сырья и препаратов лимонника китайского, эхинацеи пурпурной и мелиссы лекарственной соответственно.

Изучены зависимости спектральных и фармакологических свойств ряда фенилпропаноидов и флавоноидов от их химической структуры. Показано, что наиболее перспективными в плане создания тонизирующих и адаптогенных средств являются растения, содержащие производные коричных спиртов (родиола розовая, элеутерококк колючий и др.). Антидепрессантный эффект отмечен для настойки зверобоя, а также для одного из главных флавоноидов данного растения – гиперозида. Наиболее выраженный ноотропный эффект наблюдался при введении настойки родиолы розовой и розавина. Отчетливое анксиолитическое действие проявили настойка родиолы розовой, настойка мелиссы розавин и сирингин. Среди изученных растений наиболее перспективным источником иммуномодуляторов является эхинацея пурпурная. Выраженная гепатопротекторная активность выявлена для препаратов из плодов расторопши пятнистой. Изучена антиоксидантная активность рутина, кверцетина, дигидрокверцетина, силибина и розавина.

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ЭКСТРАКЦИОННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ИНГИБИТОРОВ ФЕНОЛЬНОГО РЯДА ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Левчук А.А., До Тьем Тай*, Дам Тхи Тхань Хай*, Иванова Н.В., Гоготов А.Ф.*

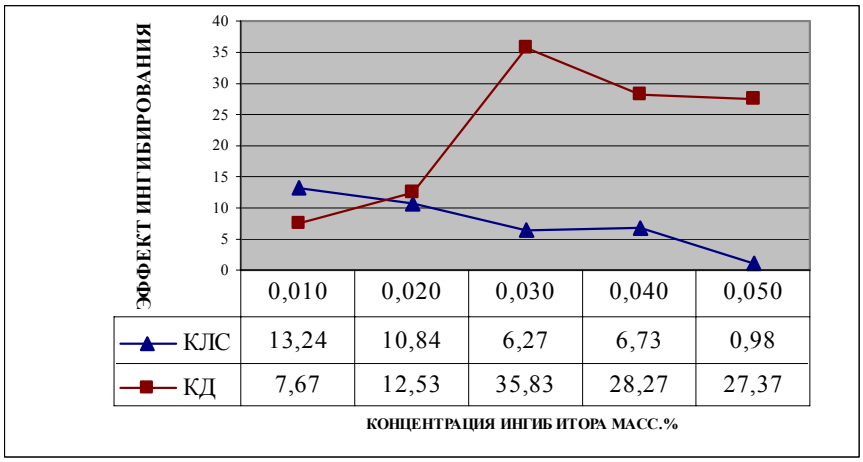
Иркутский институт химии СО РАН, E-mail: levka@hotmail.ru
* Иркутский государственный технический университет, E-mail: alfgoga@irk.ru

В процессе получения этилена и пропилена на установках типа ЭП-300 образуется значительное количество жидких продуктов пиролиза, содержащих различные соединения непредельного характера. Эти соединения при переработке пироконденсата проявляют высокую склонность к термической полимеризации, что приводит к отложению полимеров на теплообменниках, в межтрубном пространстве и т.д. Все это сокращает сроки межремонтного пробега установки и снижает её экономические показатели. Поэтому поиск современных, эффективных ингибиторов полимеризации является важной задачей на пути снижения затрат на энергоносители, сырье и повышение конкурентноспособности отечественных предприятий.

Наиболее распространенным сырьем для синтеза данного класса вспомогательных реагентов являются фенолы и фенолсодержащие фракции переработки угля и древесины, как наиболее доступные в нашей стране источники органического сырья. В качестве исходных были взяты образцы хвойных и лиственных пород древесины, а именно кора лиственницы сибирской (по аналогии получения ДКВ патент РФ №2158598) и кора дуба. Проводили как холодную (Х), так и горячую (Г) – при температуре кипения растворителя при атмосферном давлении – экстракции следующими растворителями: ацетон, этилацетат и бутанол.

В качестве показателя эффективности ингибиторов нами рассматривался брутто-процесс образования полимера в стандартных условиях (130°С, 1 ч), который оценивался по выходу фактических смол на приборе «ПОС-77М». Для анализа были использованы горячие бутанольные экстракты, вследствие их максимального выхода 30,21% и 7,4% соответственно. Ингибирующая активность данных соединений представлена на рисунке.

Эксперимент показал, что при использовании горячей экстракции из сырья либо дополнительно выделяются компоненты, которые при охлаждении выпадают в нерастворимый осадок, либо в раствор переходят более высокомолекулярные фракции, высаживающиеся при охлаждении раствора. Поэтому, несмотря на высокий выход при горячем варианте экстракции, перспективным направлением является использование холодной экстракции. Продолжаются работы по повышению эффективности выделенных экстрактов.



	0,010	0,020	0,030	0,040	0,050
КЛС	13,24	10,84	6,27	6,73	0,98
КД	7,67	12,53	35,83	28,27	27,37

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ЛЬНЯНОГО ВОЛОКНА И ФЕРМЕНТАТИВНО-ПЕРОКСИДНОЙ ПОДГОТОВКИ РОВНИЦЫ К ПРЯДЕНИЮ

Лепилова О.В.*

Институт химии растворов РАН, г. Иваново, ул. Академическая, 1
E-mail: sva@isc-ras.ru

Установлено, что для повышения прядильной способности льняного волокна и комплексного улучшения геометрических и физико-механических свойств пряжи остаточное содержание пектиновых веществ в подготовленной ровнице должно составлять 0,35…0,45 масс.%, гемицеллюлоз не менее 8…9 масс.%, а кислото-нерастворимого лигнина 2,0…2,5 масс.%.

Использование в текстильном производстве биохимических методов подготовки льняного сырья обеспечивает селективное разрушение полисахаридных соединений, являющихся клеящей основой в структуре технического волокна. Однако практическое их применение сдерживается отсутствием промышленного выпуска ферментных препаратов для расщепления лигнина, препятствующего дроблению волокна в процессах прядения.

Получено экспериментальное обоснование возможностей делигнификации льняного волокна за счет генерации на стадии ферментативной обработки редуцирующих агентов, обеспечивающих гидрирование карбонильных групп в макромолекулах лигнина, сопровождающееся разрывом прилегающих эфирных связей между фенилпропановыми звеньями полимера. Увеличение числа структурных звеньев в свободной фенольной форме ускоряет окислительную деструкцию лигнина пероксидом водорода.

На основании результатов исследования закономерностей проявления восстановительных свойств растворами моносахаридов подобран состав мультиэнзимных композиций, которые, наряду с регулируемым расщеплением клеящей основы связующих веществ комплексного льняного волокна, обеспечивают конверсию удаляемых полиуглеводных соединений до мономерных продуктов с максимальной редуцирующей способностью. Со-вместно со специалистами ОАО «Сиббиофарм» и Ивановской государственной медицинской академии получены экспериментальные образцы биопрепаратов мацерационно-делигнифицирующего действия. Разработанные технологические режимы ферментативно-пероксидной подготовки ровницы из высоколигнифицированного льняного волокна апробированы на ОАО «Вологодский текстиль». Результаты испытаний подтверждают увеличение на 21,4 % объема выпускаемой пряжи при существенном (более 2 раз) снижении статистических отклонений ее поперечных размеров и прочностных показателей. В 1,5-2 раза повышаются эластичность пряжи и ее устойчивость к многократному изгибу и истиранию, что обеспечивает снижение ее обрывности в последующих процессах перемотки и ткачества.

* Работа выполнена под руководством д.т.н. С.А. Кокшарова.

ВЫДЕЛЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕКТИНОВЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ ИЗ ДАЙКОНА

Минзанова С.Т., Миронов В.Ф., Миндубаев А.З., Цепаева О.В., Гинс М.С.*, Миронова Л.Г., Петрова Г.Р., Зиатдинова Ф.Х., Коновалов А.И.

Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН, г. Казань
* Всероссийский научно-исследовательский институт селекции и семеноводства овощных культур РАСХН, Одинцово, г. Москва, E-mail: minzanova@iopc.knc.ru

В последние годы интенсивно проводятся исследования по выделению из растительного сырья практически ценных веществ, обладающих лечебно-профилактическим действием. Одной из перспективных культур является дайкон – однолетнее корнеплодное растение, обладающее высокой продуктивностью, скороспелостью и пищевой ценностью, включая лекарственный эффект. Ранее нами рассмотрены основные способы экстрактивного выделения низкомолекулярных и высокомолекулярных (аминокислот, витаминов, пектиновых веществ и белка) компонентов из дайкона, а также оптимизированы технологические параметры гидролиза – экстракции пектинов в лабораторных условиях.

Цель настоящих исследований – изучение влияния ультразвукового воздействия на физико-химические свойства и выход пектиновых веществ дайкона. Объект исследования – дайкон сорта Дракон (высушенный), выведенный во Всероссийском Институте селекции и семеноводства овощных культур (ВНИИССОК).

Результаты. С целью усовершенствования технологий получения пектиновых веществ, нами отработаны процессы их экстракции из дайкона с использованием диспергатора УЗДН (22 кГц). Сырье экстрагировали 0.5%-ным раствором щавелевой кислоты и 1%-ного раствора лимонной кислоты (гидромодуль10:75). Выход пектина на АСВ сырья составил 5% при использовании щавелевой кислоты, и 3% в случае лимонной кислоты. Изучено влияние ультразвукового воздействия на степень этерификации пектинов в зависимости от характера гидролизующего агента и продолжительности обработки на УЗДН. Показано, что пектины, полученные с использованием щавелевой кислоты на УЗДН, имеют более высокую степень этерификации (СЭ), чем пектины, полученные лимонной кислотой. Интересно подчеркнуть, что в обоих экспериментах при увеличении продолжительности обработки свыше двух минут наблюдается не дальнейшее снижение степени этерификации и молекулярной массы, а их возрастание (рис.1, 2). Для объяснения этой закономерности необходимы дальнейшие исследования.

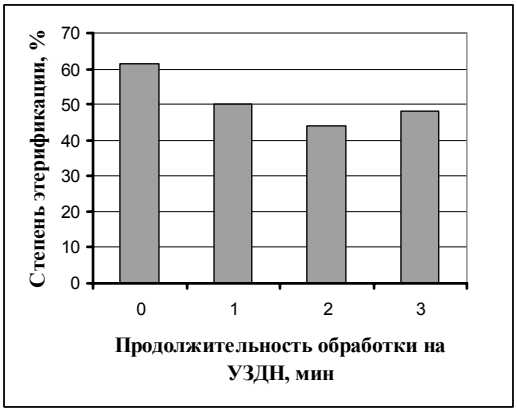


Рис.1. Влияние обработки на УЗДН на СЭ пектинов, полученных 0.5%-ным раствором щавелевой кислоты

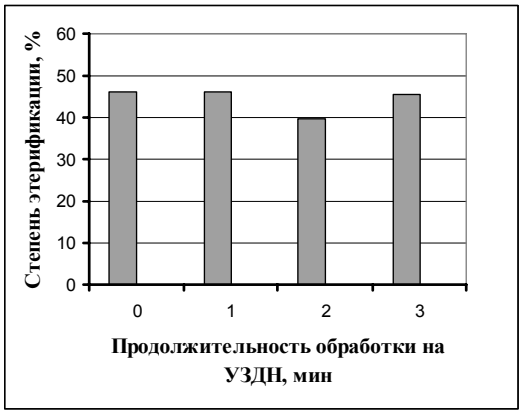


Рис.2. Влияние обработки на УЗДН на СЭ пектинов, полученных 1.0%-ным раствором лимонной кислоты

Работа поддержана грантом РФФИ № 04-03-97501-р-офи и Инвестиционно-венчурным фондом Республики Татарстан, МК – 4282.2007.3.

БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПРЕПАРАТА «ВИТИН»

Назарова В.Д.

Северо-Казахстанский государственный университет, г. Петропавловск
E-mail: mail@nkzu.kz

В Казахстане в течение нескольких десятилетий широко ведутся работы по изучению химического состава лекарственных растений. Флора Казахстана очень разнообразна и чрезвычайно богата, в ней насчитывается свыше 5000 видов растений. Интенсивное исследование природных соединений, разработка методов выделения и установления их химического строения обусловлены ростом потребности в новых эффективных препаратах для широкого практического применения. Следует отметить, что биологически активные вещества, содержащиеся в растениях пока остаются единственным источником для получения ряда незаменимых адаптогенных, противоопухолевых, антиаритмических, кардиотонических препаратов. По прогнозам ВОЗ препаратам растительного происхождения будет принадлежать фармацевтический рынок XXI века.

Объектом нашего исследования являлась *Linosyris villosa* (грудница мохнатая). Это многолетнее травянистое растение семейства сложноцветных. В народной медицине растение применяется при лечении язвы желудка, печени, бронхиальной астмы и органов дыхания. В странах СНГ встречается 6 видов грудниц, в Казахстане – 4 вида (прутьевидная, мохнатая, обыкновенная, татарская). Химический состав грудницы мохнатой изучается впервые. В растении обнаружены флавоноиды, фенолокислоты, углеводы, аминокислоты, эфирные масла, минеральные вещества и в виде следов – дубильные вещества. Богатое разнообразие веществ в растении позволяет рекомендовать его в качестве сырья для получения препаратов с целью применения их в медицине и сельском хозяйстве.

Из надземной части растения получен комплекс биологически активных веществ (субстанция «Витин»), которая в лекарственной форме «мазь» в ТОО «Центр иммунологии и аллергологии» в городе Алматы, прошла доклинические испытания на противовоспалительную активность. Субстанция «Витин» в концентрации 0,3 мг/мл оказывала ингибирующий эффект на продукцию противовоспалительного цитокина интерликин-1 перитониальными макрофагами в условиях *in vitro*, а также оказывала стимулирующий эффект на активность Т-лимфоцитов. В дальнейшем субстанцию «Витин» использовали для приготовления 10%-ной мази, которая прошла 1 и 2-ю фазы клинических испытаний на базе Карагандинской медицинской академии в качестве антидерматитного средства (лечение псориаза). Псориаз является одним из наиболее распространенных дерматозов, которым страдает до 2% населения Земли. Обследовано более 100 больных с распространенной формой псориаза в прогрессирующей стадии процесса в возрасте от 18 до 55 лет и 15 практически здоровых лиц в возрасте от 20 до 45 лет. Анализ результатов лечения показал, что значительное улучшение наблюдалось у 41,4% больных; улучшение у 24,3%, а отсутствие эффекта и ухудшение было у 5,7% больных. Дальнейшие исследования мази «Витин» позволяют говорить о новом препарате, обладающем комплексом активностей, выгодно отличающих и выделяющих его из многочисленных, применяемых в дерматологической практике, наружных средств. Настойку «Витин» изучили на процесс кроветворения в гематологическом отделении областной больницы города Петропавловска. Результаты испытания оказались обнадеживающими.

ВЫДЕЛЕНИЕ И СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПЕКТИНА СЕЛЬДЕРЕЯ ПАХУЧЕГО *APIUM GRAVEOLENS* L.

Оводова Р.Г.[1], Головченко В.В.[1], Шашков А.С.[2]

[1] Институт физиологии Коми НЦ УрО РАН, 167982, Сыктывкар, Первомайская, 50;
тел/факс: (8212)241001; E-mail: gol@physiol.komisc.ru
[2] Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119991, Москва, Ленинский пр.,47;
факс: тел/факс: (095)135-5328; E-mail: shash@ioc.ac.ru

Из стеблей сельдерея пахучего *Apium graveolens* L., широко используемого не только в медицинской практике как лекарственное растение, но и как основной продукт в приготовлении пищи, 0,7%-ным водным раствором оксалата аммония после предварительной обработки подкисленной водой (pH 4) был выделен пектиновый полисахарид, названный апиуманом (выход 6% от массы сухого растительного материала, $[\alpha]_D^{20}$+210° (с 0.14, H_2O)). Показано, что в состав углеводной цепи апиумана входят в качестве главных составляющих остатки D-галактуроновой кислоты (71,8%), рамнозы, арабинозы и галактозы. Методом высоко-эффективной жидкостной хроматографии установлено, что в состав апиумана входят молекулы с молекулярной массой 500-300 kDa, 300-100 kDa.

Частичный гидролиз апиумана 0.05M TFA приводит к образованию галактуронана (выход 97%), высокое положительное удельное вращение которого $[\alpha]_D^{20}$+259° (с 0.1, H_2O), указывает на D-конфигурацию остатков галакту¬роновой кислоты. Характерной особенностью полученного галактуронана является высокая степень метоксилирования карбоксильных групп остатков D-галактуроновой кислоты. Содержание метоксильных групп составляет 2.4%.

Основные черты строения апиумана были установлены спектроскопией ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Фрагменты апиумана получены сочетанием частичного кислотного гидролиза, проводимого водными растворами трифтор-уксусной кислоты различной концентрации, ферментативного гидролиза, проводимого α-1,4-полигалактуроназой (пектиназой). Спектр ^{13}C-ЯМР полученного фрагмента указывает на присутствие в углеводной цепи фрагмента →4-α-D-GalA-l→, причем на преимущественное наличие остатков галактуроновой кислоты, метоксильных групп. В составе апиумана идентифицированы терминальные остатки арабинофуранозы, галактопиранозы, 2- и 2,4-связанной рамнопиранозы.

РАСТИТЕЛЬНЫЕ ЭКДИСТЕРОИДЫ И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИЕ ТРАНСФОРМАЦИИ В БОКОВОЙ ЦЕПИ И СТЕРОИДНОМ ОСТОВЕ

Одиноков В.Н.

Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук
450075, Уфа, пр. Октября, 141; E-mail: odinokov@anrb.ru

Из сока свежесобранных растений вида *Serratula coronata* L. выделено и охарактеризовано 18 экдистероидов (5 новых фитоэкдистероидов, 6 впервые выделены из данного вида). Выполнены трансформации в боковой цепи 20-гидроксиэкдизона, его моно- и диацетонидов и синтезированы малодоступные из природных источников экдистероиды (шидастерон, понастерон А, инокостерон, витикостерон Е), а также ω-трифторсодержащие аналоги. Исследованы трансформации в стероидном остове в условиях каталитического гидрирования и озонирования, синтезированы подэкдизон и 2-дегидро-3-*эпи*-20-гидроксиэкдизон. Изучено взаимодействие производных 20-гидроксиэкдизона с комплексными гидридами щелочных металлов и установлена стереохимия продуктов 1,2- и 1,4-восстановления Δ^7-6-кетогруппировки. Синтезированы новые структурные аналоги экдистероидов – 7,8-дигидро-, $\Delta^{8,14}$-, 9,13- и 9,14-оксапроизводные, исследована конфигурация вновь образующихся хиральных центров.

ПОЛУЧЕНИЕ СРЕДСТВА «ЭКДИСТЕРОН-80» ИЗ *SERRATULA CORONATA* L. И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО ВЛИЯНИЯ НА ГОРМОНАЛЬНО-МЕДИАТОРНЫЙ БАЛАНС В УСЛОВИЯХ ХРОНИЧЕСКОЙ СЕРДЕЧНОЙ НЕДОСТАТОЧНОСТИ

Пунегов В.В.[1], Зайнуллин В.Г.[1], Сычев Р.Л.[1], Федоров В.Н.[2], Пунегова Н.В.[2]

[1] Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
[2] Ярославская государственная медицинская академия, Ярославль

Разработаны научные основы технологии производства субстанции «Экдистерон-80» и отражены результаты изучения ее кардиопротекторной активности на лабораторных животных. «Экдистерон-80» содержит фитоэкдистероиды *Serratula coronata* L.: 20-гидроксиэкдизон, 25S-инокостерон и α-экдизон.

В экспериментах на белых крысах-самцах установлено, что субстанция обладает выраженной кардиопротекторной активностью. Хроническая сердечная недостаточность (ХСН) по тотальному типу моделировалась введением крысам в обе плевральные полости по 2,5 мл силиконового масла (из расчета 1,5 мл на 100 г веса животного в каждую плевральную полость). «Экдистерон-80» вводился внутрижелудочно в дозе 20 мг/кг в течение 60 дней, начиная со второго месяца эксперимента. Контрольные животные в те же сроки получали вместо препарата дистиллированную воду. По истечении курса лечения (90 дней эксперимента) у животных определяли вес сердца и вычисляли весовые коэффициенты (вес сердца в мг, деленный на вес крысы в г). В крови и сердце флюориметрическим методом исследовали содержание катехоламинов (адреналин (АД), норадреналин (НА), дофамин(ДА)), гистамина (ГТ), серотонина (СТ) и 11-оксикортикостероидов (11-ОКС).

Введение «Экдистерона-80» в условиях экспериментальной ХСН оказывало достоверно выраженное терапевтическое воздействие, наиболее значимым проявлением которого было снижение летальности больных животных за трехмесячный период наблюдения в 1,7 раза и предупреждение развития гипертрофии миокарда. Эти процессы происходили на фоне положительных сдвигов в обмене исследуемых гормонов и медиаторов. Так, под влиянием «Экдистерона-80» наблюдалась практически полная нормализация содержания НА во всех изучаемых структурах организма крыс, АД и ДА в крови. В сердце по сравнению с контрольной группой содержание АД и ДА повысилось на 34 и 24%, соответственно. Таким образом, введение препарата привело к снижению в крови количества вазоспастических катехоламинов – АД и НА и повышению концентрации вазодилатирующего ДА, что привело к снижению постнагрузки и облегчению работы сердца. В целом, это уменьшило отрицательное влияние циркуляторного компонента на прогрессирование ХСН.

«Экдистерон-80» также препятствовал значительному нарастанию содержания 11-ОКС в крови больных крыс и нормализовал уровень СТ в крови и ГТ – в сердце. Курсовое применение субстанции на фоне ХСН оказывает благоприятное действие на соотношение активности внутрисосудистых вазоконстрикторов / вазодилататоров, препятствуя тем самым нарастанию гормонально-медиаторного дисбаланса во всех исследуемых тканях.

ГИДРОЛИЗУЕМЫЕ ДУБИЛЬНЫЕ ВЕЩЕСТВА РАСТЕНИЙ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Рахмадиева С.Б.

Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, 010008, г. Астана, ул. Мунайтпасова, 5, факс (3172) 357451, E-mail: rakh.sluken@mail.ru

Дубильные вещества являются одной из распространенных групп органических соединений, встречающихся во всех классах флоры Казахстана, и тесно связаны с жизнедеятельностью человека. Дубильные вещества могут сравнительно легко окисляться и восстанавливаться, их окислительно-восстановительный потенциал свидетельствует о том, что они принимают участие в обмене веществ. Одной из важнейших функций дубильных веществ является их способность образовывать при повреждении растений комплексы с белками. Такие комплексы создают на поврежденной поверхности пленку, препятствующую проникновению гриба-патогена, отсюда «защитная функция» дубильных веществ. Содержатся в больших количествах во многих лекарственных растениях, особенно в лекарственных средствах восточной медицины. Они обладают разнообразной структурой и оказывают специфическое физиологическое действие на живой организм, многие из них нашли применение в качестве лекарственных препаратов в медицине. В настоящее время установлено, что дубильные вещества обладают более чем 20 видами фармакологической активности и это открывает новые перспективы их использования в медицине.

Нами разработаны оптимальные способы выделения веществ фенольной природы, а именно, гидролизуемых дубильных веществ, из растений семейства *Euphorbiaceae* (15 видов) с использованием на стадии обессмоливания сырья ресурсосберегающей технологии, что позволяет облегчить их выделение и увеличивает выход с одновременной экономией времени и растворителей. Для селективного выделения гидролизуемых дубильных веществ было проведено исследование по применению различных экстрагентов при обработке одного и того же растительного сырья, что позволило выявить наиболее подходящий экстрагент.

Установлено, что исследуемые объекты содержат димерные эллаготаннины с конформацией углеводных ядер 1С. Димеры такого типа характерны пока только для растений семейства молочайных, что указывает на их специфическое распространение в этом семействе. В отличие от растений рода молочай, произрастающих в других частях света, из молочаев Казахстана впервые были выделены новые мономерные эллаготаннины с дегидродигалловой кислотой (зоонгарин А и лампрокарпин); новые димерные эллаготаннины – производные гераниина: зоонгарин С, содержащий впервые в качестве мономерной единицы лампрокарпин; карпины А и В, содержащие впервые мономерную единицу – 1-галлоил-2,4; 3,6-*бис*-гексагидроксидифеноил-β-D-глюкопиранозу.

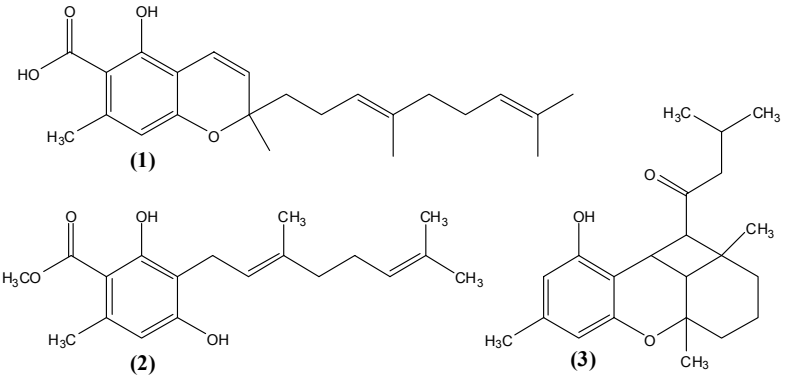
На основе экстракта молочая джунгарского, где действующими веществами являются дубильные вещества, был создан и разработан новый отечественный противоопухолевый фитопрепарат «Суттиген», разрешенный в виде субстанции и лекформ (мази, для инъекций, пленка, капсулы, гели) для официального применения в медицине. На основе биологически активных веществ молочаев созданы высокоэффективные препараты антиоксидантного, противовоспалительного, гепатопротекторного, ранозаживляющего, антигипоксического, иммуномодулирующего действий для медицины и росторегулирующего, фунгицидного, антивирусного действий для сельского хозяйства.

НЕКОТОРЫЕ ПРЕНИЛИРОВАННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ФЕНОЛОВ, ВЫДЕЛЕННЫЕ ИЗ ЛИСТЬЕВ И СТЕБЛЕЙ РОДОДЕНДРОНА АДАМСА *RHODODENDRON ADAMSII* REHDER

Рогачев А.Д., Комарова Н.И., Корчагина Д.В., Фоменко В.В., Салахутдинов Н.Ф.

Новосибирский институт органической химии им Н. Н. Ворожцова СО РАН
Россия, 630090, г. Новосибирск, просп. ак. Лаврентьева, 9.
Факс: +7(383) 330-97-52. E-mail: rogachev@nioch.nsc.ru.

Растения рода рододендрон (*Rhododendron*) находят широкое применение в народной медицине. У народов Восточной Сибири, Монголии, Китая в качестве стимулирующего, тонизирующего, адаптогенного средства используется рододендрон Адамса *Rhododendron adamsii* Rehder [1]. Изучение химического состава этого растения явилось целью наших предыдущих исследований [1,2]; в данной работе описаны некоторые пренилированные фенольные соединения, выделенные из его листьев и стеблей.



Из гексанового экстракта листьев и стеблей *Rh. adamsii* флеш-хроматографией на силикагеле и обращенно-фазном сорбенте нами были выделены даурихроменовая кислота **1** и не описанные ранее метиловый эфир каннабигерорциновой кислоты (КГК) **2** и соединение **3**.

Даурихроменовая кислота **1** идентифицирована методом спектроскопии ЯМР ^{1}H, а также с помощью ВЭЖХ/МС. В работах [4,5] было показано, что она проявляет высокую активность в качестве ингибитора ВИЧ в очень низкой концентрации. Структуры метилового эфира КГК **2** и соединения **3** установлены на основании спектров ЯМР ^{1}H и ^{13}C с использованием одномерных и двумерных спектров ЯМР с различными видами корреляции ^{1}H-^{1}H и ^{13}C-^{1}H. В литературе описан синтез КГК [6], однако ни эта кислота, ни ее метиловый эфир **2** из природного сырья ранее не выделялись, поэтому мы предлагаем назвать ее «адамсовая кислота» для обозначения природного источника *Rh. adamsii*, из которого она впервые была выделена.

Соединение **3**, по данным спектроскопии ЯМР, присутствует в растении в виде только одного стереоизомера. Показано, что атомы водорода и метильная группа циклобутанового фрагмента находятся в *цис*-положении друг относительно друга. Для определения конфигурации асимметрических центров **3** в данный момент ведутся работы по получению его кристаллических производных для исследования методом РСА.

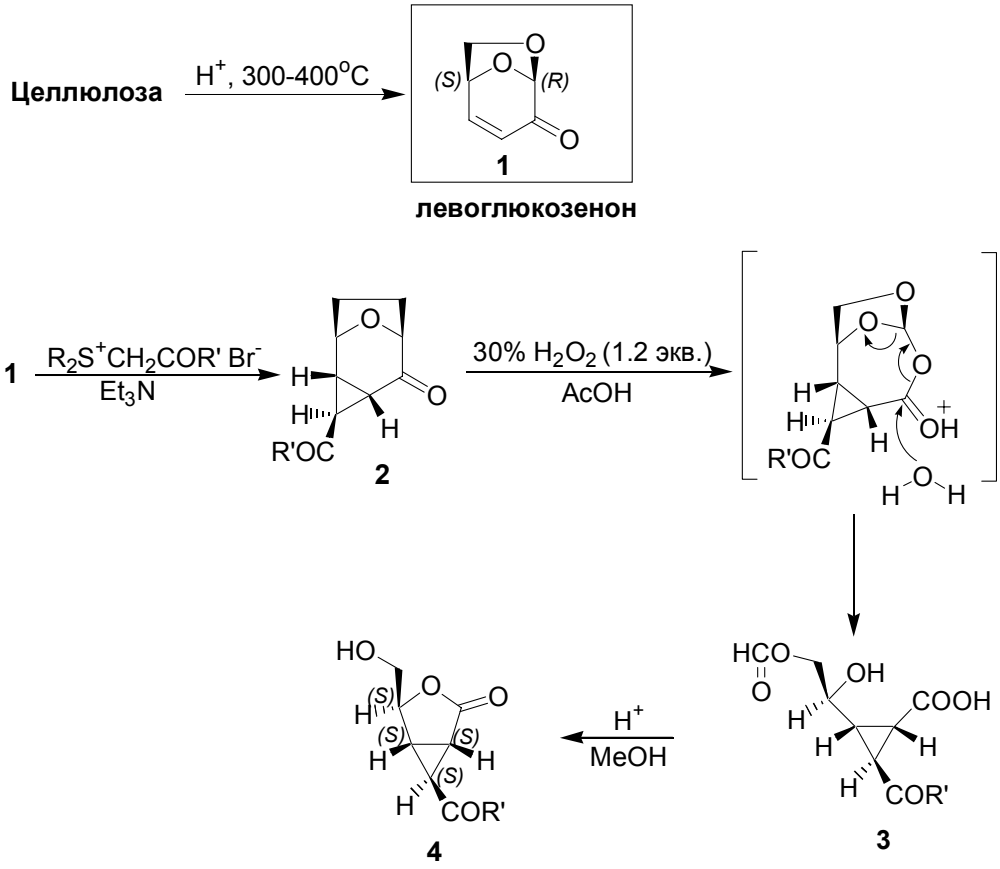
1. А.Н. Жекалов. // Раст. ресурсы, вып. 1995. – Вып. 4. – С. 87-91.
2. А.Д. Рогачев, В.В. Фоменко и др. // ХПС. – 2006. – № 4. – С. 344-347.
3. А.Д. Рогачев, С.В. Морозов и др. // Химия в интересах уст. развития. – 2007. – № 5. – С. 575-579.
4. Y.Kashiwada, K.Yamazaki et al. // Tetrahedron. – 2001. – V.57.– No. 8. – P. 1559-1563.
5. T. Hashimoto, D.N. Quang et al. // Heterocycles. – 2005. – V.65. – N. 10. – P. 2431-2439.
6. Y. Shoyama et al. // J. Labelled Compd. Radiopharm. – 1978. – V.14. – N. 6. – P. 835-842.

ПОЛУЧЕНИЕ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИКЛОПРОПАНА НА ОСНОВЕ ЛЕВОГЛЮКОЗЕНОНА

Самет А.В., Лутов Д.Н., Семёнов В.В.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

Левоглюкозенон **1** (оптически активный α,β-непредельный кетон, получаемый кислотно-катализируемым пиролизом целлюлозы и содержащих её материалов) подвергается стереоселективному циклопропанированию под действием сульфониевых илидов с образованием хиральных тризамещённых циклопропанов, аннелированных с углеводным фрагментом **2**. Под действием 30% водной H_2O_2 в AcOH последние подвергаются перегруппировке Байера-Виллигера с последующим гидролизом промежуточно образующегося лактона, что приводит – с сохранением конфигурации асимметрических центров – к оптически активным циклопропан-карбоновым кислотам **3** и далее к оптически активным 3-оксабицикло[3.1.0]гексан-2-онам **4** – ценным полупродуктам в синтезе хиральных циклопропанов, бутанолидов и аналогов нуклеозидов.



Список литературы

1. Samet, A.V.; Shestopalov, A.M.; Lutov, D.N.; Rodinovskaya, L.A.; Shestopalov, A.A.; Semenov, V.V. Tetrahedron: Asymmetry, 2007, 18, 1986-1989.

БИОАКТИВНЫЕ ГЛИКОКОНЬЮГАТЫ НА ОСНОВЕ ОЛИГОСАХАРИДОВ ПЕКТИНА

Селиванов Н.Ю., Сорокина И.В., Селиванова О.Г., Илюхова О.В., Игнатов В.В.

Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН, г. Саратов, Россия

Пектины – семейство физиологически активных полисахаридов растительного происхождения, характеризующихся высоким содержанием галактуроновой кислоты, наличием гомогалактуроновых и разветвленных гетеросахаридных участков.

Важной особенностью структуры пектинов являются этерификации функционально значимых карбоксильных и гидроксильных групп, а базовыми носителями их активности – олигосахаридные фрагменты, размер и структура которых определяют тип проявляемой активности. Биологическое действие пектиновых олигосахаридов проявляется в диапазоне низких концентраций – 10^{-4}-10^{-8} М в отношении живых объектов различного уровня организации – микроорганизмов, растений, животных. Кроме того, показана выраженная тканевая специфичность их действия, что в совокупности позволяет рассматривать пектиновые олигосахариды как универсальный класс высокоактивных клеточных медиаторов сигнального типа. Образование молекул, проявляющих биологическую активность, и их деградация происходит в результате ферментативного процессинга пектиновых полимеров, опосредуемого комплексом ферментов. Наличие реакционноспособных функциональных групп и возможность ферментативной фрагментации открывает возможность использования пектиновых поли- и олигосахаридов в качестве природной основы для создания неогликоконьюгатов, совмещающих биологическую активность олигосахарида и присоединяемого лиганда.

На основе сочетания методов низкоуровнего лигирования карбоксильных групп и ограниченного ферментолиза пектиновых полисахаридов, нами разработан способ получения модифицированных олигосахаридов – коньюгатов пектиновых олигосахаридов с аминосодержащими лигандами. Данный подход позволяет получать коньюгаты с различным положением лиганда – латеральным и (или) терминальным, а также моно- и поливалентные коньюгаты с различным соотношением олигосахарид – лиганд.

Исследовано влияние модифицированных пектиновых олигосахаридов на индукцию лигнификации в этиолированных гипокотилях огурца (*Cucumis sativus*). Показано, что введение глюкозамина в структуру пектиновых олигосахаридов повышает их удельную активность в отношении селективной индукции образования полифенолов клеточной стенки. Обработка модифицированными олигосахаридами, по сравнению с обработкой деэтерифицированными олигосахаридами, повышает общее содержание монолигнолов на 10%, при этом абсолютное содержание доминирующих компонентов – кофейной и п-кумаровой кислот увеличивается на 55% и 26%, соответственно. Обработка модифицированными олигосахаридами также вызывала изменение спектра минорных монолигнолов. Таким образом, нами показано, что частичная модификация карбоксильных групп пектиновых олигосахаридов глюкозамином, в отличие от природной этерификации, не только не оказывает ингибирующего эффекта, но и повышает их удельную активность в отношении селективной индукции образования полифенолов в клеточной стенке растений. Важно отметить, что предложенный вариант модификации позволяет получать полисахариды с регулируемым содержанием вводимого лиганда. Реакция конденсации с образованием химически стойкой амидной связи позволяет эффективно лигировать углеводные полисахариды и их фрагменты, что является перспективным для получения биоактивных гликоконьюгатов.

Для выявления и исследования рецепторов олигосахаридных молекул получены бифункциональные олигосахаридные коньюгаты, содержащие флюоресцентные метки, а также наноразмерные зонды на основе коллоидного золота, функционализированные олигосахаридными коньюгатами.

ОРГАНИЗАЦИЯ РАБОТЫ ПОЛЬЗОВАТЕЛЕЙ С ИНФОРМАЦИЕЙ О ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ И РЕАКЦИЯХ

Семенов Р.В., Трепалин С.В., Семенов В.В.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва

Проблема хранения и поиска информации о химических реакциях и соединениях сопровождает исследователя постоянно. Нужно как-то регистрировать добытые сведения, быстро к ним обращаться и, самое главное, свести к минимуму требования к пользователю (в том числе к настройке системы). В разработанной программе авторы попытались решить поставленную задачу. Химическая информация (реакции, структуры, текст, ссылки на спектры и др.) хранится в понимаемых всеми другими подобными программами текстовых форматах sdf, rdf. Благодаря чему возможен поиск по структурам и механизмам реакций (реакционным центрам). Программа работает по схеме «клиент-сервер», что автоматически делает любой компьютер пользователя web-сервером, как только появляется подключение к Сети (локальной или Internet). Для работы не требуется ни установки, ни специального программного обеспечения (только о/с MS Windows). Для редактирования структур, реакций, формирования запросов структурного поиска понадобится также установить «Java-машину» фирмы Sun (распространяется свободно и, как правило, уже присутствует на компьютере) . Работа пользователя (или нескольких одновременно) происходит в веб-обозревателе (Mozilla, Internet Explorer) , запросы которого обрабатываются серверной частью программы. Последняя может быть запущена как на том же компьютере, так и на удаленном. Редактором структур служит широко распространенный Java-applet «Novartis JME Editor». Формуляры, редактор структур легко поддаются настройке, так как для этого используются только открытые и всем известные базовые стандарты HTTP, HTML и JAVASCRIPT. В настоящий момент программа используется в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского в качестве лабораторного журнала сотрудников и студентов, для информационного обеспечения иностранных проектов (проверяющие постоянно имеют доступ через Internet ко всем журналам сотрудников, могут сами готовить отчеты, копировать, распечатывать). Программа также тестируется в качестве системы отчета по дипломным работам на Химфаке МГУ им. М.В. Ломоносова. На сайте http://www.zelinsky.ru создается база данных по природным соединениям бывшего СССР со структурами веществ, описаниями и структурным поиском.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗАРОДЫШЕЙ МОРСКОГО ЕЖА ДЛЯ ПОИСКА ВЕЩЕСТВ, ОБЛАДАЮЩИХ АНТИПРОЛИФЕРАТИВНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Семенова М.Н., Семенов В.В.

Институт биологии развития им. Н.К. Кольцова РАН, г. Москва
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва

Правильное распределение хромосом в процессе клеточного деления происходит благодаря функционированию митотического веретена, основным структурным компонентом которого являются микротрубочки – полимеры белка тубулина. Соединения, подавляющие пролиферацию клеток за счет дестабилизации микротрубочек митотического веретена, представляют интерес как потенциальные лекарственные средства для лечения злокачественных новообразований. С целью поиска дестабилизаторов тубулина мы разработали простой и эффективный фенотипический метод с использованием в качестве тест-системы зародышей морского ежа. Метод позволяет обнаружить молекулы, способные нарушать деление клеток, и дает информацию о механизме антимитотической активности. На первом этапе антипролиферативная активность веществ оценивается по способности нарушать деления дробления после обработки оплодотворенных яйцеклеток. Далее проводится тестирование на стадии вылупившейся бластулы, когда зародыши начинают плавать благодаря координированной работе ресничек, равномерно покрывающих поверхность зародыша. Угнетение прямолинейного плавания, оседание на дно сосуда и быстрое вращение зародышей на месте свидетельствуют о способности исследуемого вещества дестабилизировать тубулин. Соединения, нарушающие деление клеток путем воздействия на другие клеточные мишени, не вызывают такого характерного изменения плавательного поведения зародышей морского ежа. С помощью описанного метода найдены новые высокоактивные дестабилизаторы тубулина различной молекулярной структуры, действующие в наномолярных концентрациях. При этом эффективные концентрации веществ-стандартов, вызывающих нарушение дробления зародышей морского ежа, сопоставимы с IC50 для культур опухолевых клеток млекопитающих и человека. Кроме того, предложенная тест-система позволяет выявить вещества, обладающие токсическим эффектом, соединения, избирательно влияющие на реснички, и вещества с антипролиферативной/антимитотической активностью, не связанной с нарушением микротрубочек.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ГИДРОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Удоратина Е.В.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия
E-mail: udoratina-ev@chemi.komisc.ru

Воздействие этиленоксида на растительные полимеры приводит к изменению их свойств, что существенно расширяет возможности их применения. Варьируя условия синтеза и вид материала, используемого в качестве сырья, можно получать продукты с требуемым комплексом свойств: определенной растворимостью в воде, вязкостью растворов и значениями мольного замещения.

В работе исходным материалом для получения гидроксиэтилированных продуктов являлись волокнистая и порошковая формы беленой и небеленой сульфатной целлюлозы хвойных пород, а также целлюлоза, полученная из вторичного волокна, т.е. после облагораживания макулатурной массы. Синтез целлюлозных производных осуществлялся при варьировании температуры, в присутствии и без органических растворителей, с предварительной активацией сырья раствором щелочи и без нее.

Низкозамещенные, частично водорастворимые гидроксиэтилзамещенные целлюлозы были синтезированы из порошкового материала, диспергированного в среде органического растворителя в присутствии гидроксида натрия при комнатной температуре. Значение мольного замещения препаратов не превышало 1,0, растворимость в воде – до 40%. Относительная вязкость 0,2%-ных щелочных растворов составляла ~1,2, а значение средней степени полимеризации, рассчитанное по вязкости щелочных растворов, не превышало 150. Эффективность реакции, т.е. отношение количества вступившего в реакцию к введенному количеству этиленоксида – 30%. Остальная часть реагента, по всей видимости, превращалась в этиленгликоль и продукты полимеризации этиленоксида.

Предварительная активация исходного материала водными растворами щелочей и проведение синтеза при повышенной температуре (60°С) позволили увеличить количество введенных в макромолекулу оксиэтильных групп (20÷38 %), тем самым увеличить мольное замещение синтезированных эфиров (1,0÷2,2), а также повысить их растворимость в воде (60÷90 %). Большие значения этих величин соответствовали препаратам, выполненным на порошковом сырье. Эти образцы получены при меньшем расходе этиленоксида, эффективность использования его составила до 50%. Значения средней степени полимеризации зависят от вида исходного материала (волокнистая или порошковая формы) и находились в пределах от 220 до 600. Проведение процесса в отсутствии органического растворителя позволяет получить образцы с мольным замещением не больше 1,0 и растворимостью 70%.

Гидроксиэтиловые производные на основе вторичного целлюлозосодержащего сырья характеризовались высоким содержанием оксиэтильных групп (40÷45 %), что соответствует МЗ ~2÷3, и растворимостью в воде до 85%.

Сопоставление степени гидроксиэтилирования и вязкости щелочных растворов полученных продуктов и коммерческих образцов гидроксиэтилцеллюлозы показали, что характеристики первой близки к соответствующим характеристикам низковязкой гидроксиэтилцеллюлозы Сульфацелл 2. Полученные образцы охарактеризованы методами химического анализа, инфракрасной спектроскопии и рентгенофазового анализа, определены их физико-химические свойства.

БИОХИМИЯ ФЛАВОНОИДОВ И ИХ ЗНАЧЕНИЕ В МЕДИЦИНЕ

Уминский А.А.[1], Баканёва В.Ф.[2]

[1] Институт биологического приборостроения РАН, Пущино
[2] НИИ нормальной физиологии им. П.К. Анохина РАМН, Москва

Рост научно-технического прогресса, включая развитие техногенных процессов в современном мире, неизбежно ведет к ухудшению экологической обстановки. А стрессовые факторы заставляют по-новому взглянуть на проблему здоровья человека. Что является причиной бурного роста заболеваний века, – таких как: сердечно-сосудистые, онкологические, аутоиммунные, нарушение обмена веществ и т.д.? За последние десятилетия интерес к фитотерапии и, соответственно, к фитопрепаратам, как наиболее безопасным и совместимым с физиологией человека лекарственным средствам, необычайно возрос. Действующее начало веществ в составе препаратов растительного происхождения чаще всего представлено компонентами таких крупных семейств, как: *терпеноиды*, *стероиды*, *алкалоиды*, *каротиноиды* и *флавоноиды*. Историческим событием, определившим судьбу флавоноидов, явилось выделение А.Сент-Дьердьи (1936) из цитрусовых – цитрина (впоследствии оказавшегося смесью двух флавоноидных гликозидов с доминирующей долей гесперидина) и обнаружение у него способности уменьшать проницаемость стенки капиллярных сосудов. Именно это свойство стало критерием отнесения веществ к группе «витамина Р». Расширенный поиск источников Р-витаминных веществ показал, что многие растения продуцируют вещества, способные проявлять сильное капилляроукрепляющее действие. Впоследствии (1950 г.) название «витамин Р», как не соответствующее в полной мере понятию «витамины», было переименовано в термин «*биофлавоноиды*».

В фармакологии России фитопрепараты составляют около 40% номенклатуры всех лекарственных средств, выпускаемых в стране. В состав большинства из них входят, в том или ином количестве, флавоноидные соединения. Как правило, флавоноидсодержащие лекарственные средства представляют собой комплексные фитопрепараты, имеющие в своем составе сумму веществ из других классов.

Одним из авторов представляемой книги: «Биохимия флавоноидов и их значение в медицине» Уминским А.А. рассмотренно несколько способов синтеза и промышленного получения биофлавоноида дигидрокверцетина и его производных, сохраняя при этом, высокую биологическую активность (степень чистоты полученного монокристалла равна – 98% г/массы).

Целью настоящей работы является не столько презентация ёмкой и обобщающей информации по флавоноидам (отсутствующей до сих пор у нас в стране), но и показать одно из перспективных направлений химического синтеза флавоноидов – это создание нетоксичных, высокоэффективных АО гибридного строения, имеющего несколько мишеней действия в организме человека. Модификация структуры известных ингибиторов позволяет – путем направленного синтеза – сочетать в одной структуре несколько характеристических групп независимо, – либо синергически действующих на разные стадии процесса окисления. Это дает основание рассматривать гибридные АО, наряду с природными флавоноидами, как потенциальные лекарственные средства нового поколения, корректирующие структурные и функциональные нарушения в организме и являющимися конкурентно-способными лекарственными средствами, наряду с фармакопейными препаратами. Все эти и многие другие интересные проблемы отражены в представленной книге.

РАСТВОРИМЫЕ В ЩЕЛОЧИ ПОЛИСАХАРИДЫ ИЗ МИЦЕЛИЯ ГРИБА *GANODERMA LUCIDUM*

Усов А.И.[1], Евсенко М.С.[1,2], Шашков А.С.[1], Автономова А.В.[2], Краснопольская Л.М.[2]

[1] Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва
[2] Научно-исследовательский институт по изысканию новых антибиотиков им. Г.Ф. Гаузе РАМН, г. Москва

Высшие базидиальные грибы содержат противоопухолевые и иммуномодулирующие полисахариды. В частности, трутовик *Ganoderma lucidum*, популярное средство восточной народной медицины, известен как источник линейных α-глюканов, разветвленных β-глюканов и многочисленных более сложных полисахаридов, таких как арабиноксилоглюкан, глюкуроноглюкан, разветвленные гетерополисахариды с главной цепью из (1→4)-связанных остатков D-маннозы или D-галактозы, а также гликопротеины, содержащие α-L-фукозу, причем все эти биополимеры в той или иной степени проявляют противоопухолевое или иммуномодулирующее действие. Обилие разных полисахаридов, выделенных формально из одного источника, объясняется неоднородностью исходного материала, тогда как с практической точки зрения для получения биологически активного препарата необходимо иметь доступный и воспроизводимый источник сырья. С этой целью в НИИНА РАМН был отобран перспективный штамм *G. lucidum* и разработан ускоренный способ погруженного культивирования его мицелия, превосходящий по эффективности известные методы и позволяющий строго контролировать условия выращивания [1]. Предварительные испытания показали, что полисахаридные экстракты мицелия обладают значительной противоопухолевой активностью [2].

Полисахариды из мицелия экстрагировали водой и далее щелочью. Фракционированием щелочного экстракта с помощью реактива Фелинга были выделены линейный (1→3)-α-D-глюкан и разветвленный ксиломаннан, содержащий главную цепь из (1→3)-связанных остатков α-D-маннопиранозы, большая часть которых замещена по положению 4 единичными остатками β-D-ксилопиранозы или дисахаридными остатками β-D-Manp-(1→3)-β-D-Xylp-(1→. Строение полисахаридов установлено с помощью спектроскопии ЯМР в сочетании с методами метилирования и периодатного окисления. Линейные (1→3)-α-D-глюканы выделяли ранее из многих грибов, в том числе и из *G. lucidum*, но ксиломаннан указанной выше структуры выделен впервые. Его интересной особенностью является одновременное присутствие в молекуле остатков α-D-маннопиранозы и β-D-маннопиранозы (первые образуют главную цепь, а вторые представляют собой концевые невосстанавливающие остатки дисахаридных боковых ответвлений). По предварительным данным, ксиломаннан эффективно тормозит развитие привитого лимфолейкоза Р388 у мышей.

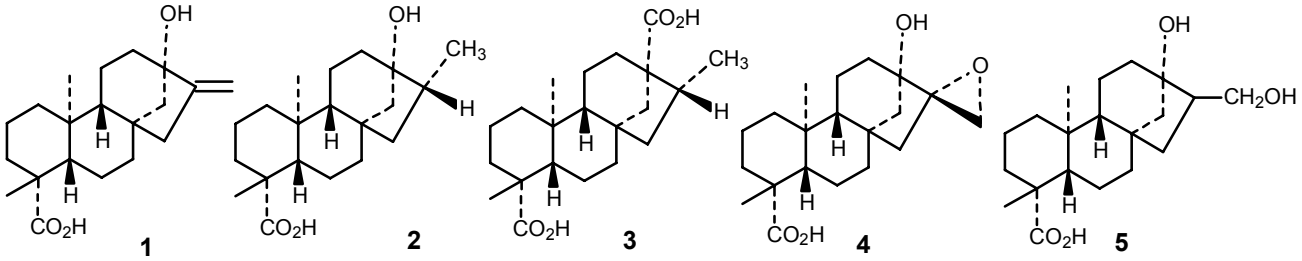
1. Автономова А.В., Краснопольская Л.М., Максимов В.Н. Микробиология, 2006, 75, С. 186-192.
2. Краснопольская Л.М., Белицкий И.В., Автономова А.В., Соболева Н.Ю., Усов А.И., Исакова Е.Б., Либензон А.В., Бухман В.М. Успехи медицинской микологии, 2005, 5, С. 192-195.

ХИМИЧЕСКАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ АГЛИКОНА ГЛИКОЗИДОВ РАСТЕНИЯ *STEVIA REBAUDIANA* BERTONI – КАУРЕНОИДА СТЕВИОЛА

Хайбуллин Р.Н., Стробыкина И.Ю., Катаев В.Е.

Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН
420088 Казань, ул. Арбузова 8, Россия
E-mail: kataev@iopc.knc.ru

В пищевой промышленности стран Южной Америки, Юго-Восточной Азии и Японии в качестве низкокалорийных заменителей сахара широко используются гликозиды растения *Stevia rebaudiana* Bertoni, агликоном которых является дитерпеноид (кауреноид) стевиол **1** (13-гидрокси-*энт*-каур-16-ен-19-овая кислота). Функционализация стевиола **1** по трем реакционноспособным группам могла бы привести к новым биологически активным соединением, в которых проявляемые им бактерицидные, иммуномодулирующие и другие свойства были бы усилены или изменены. Однако возможности химической трансформации стевиола **1** ограничены чрезвычайной неустойчивостью его в кислой среде, в которой он подвергается перегруппировке Вагнера-Меервейна, приводящей к образованию энт-бейеранового углеводородного каркаса. Целью настоящей работы является синтез производных стевиола, способных к функционализации в кислой среде и изучение их реакционной способности. Такими стартовыми соединениями для будущих синтезов (прекурсорами) являются производные стевиола, в которых отсутствует причина перегруппировки – связь $C^{16}=C^{17}$.



Нами разработан новый метод получения 16(*S*)-дигидростевиола **2**, основанный на кислотном гидролизе коммерческого пищевого подсластителя «Sweta». Карбоксилированием дитерпеноида **2** получен еще один перспективный прекурсор *энт*-каур-16(S)-ан-13,19-диовая кислота **3**. В качестве следующего кандидата на роль прекурсора мы рассмотрели 16,17-эпоксид стевиола **4**, который синтезировали окислением стевиола метахлорпербензойной кислотой в хлороформе. Однако, оказалось, что раскрытие эпоксидного цикла дитерпеноида **4** различными реагентами всегда приводит к смеси продуктов, в том числе продуктов перегруппировки Вагнера-Меервейна. Еще одним прекурсором является 13,17-дигидрокси-*энт*-кауран-19-овая кислота **5**, синтезированная реакцией гидроксиметилирования стевиола **1**. Кроме того, было установлено, что и сам стевиол **1** может быть прекурсором, если его функционализацию проводить в условиях, препятствующих изомеризации *энт*-кауренового каркаса в *энт*-бейерановый. Так, реакцией стевиола **1** с моно- и дигалогнеалканами в суперосновной среде КОН-ДМСО получены его сложные эфиры, в том числе, содержащие два кауреновых каркаса.

ВЫДЕЛЕНИЕ И ИММУНОСТИМУЛИРУЮЩАЯ АКТИВНОСТЬ ЦИРСИУМАНА, ПЕКТИНА ИЗ СТЕБЛЕЙ БОДЯКА СЪЕДОБНОГО *CIRSIUM ESCULENTUM* (SIEV.), ПРИ ПЕРОРАЛЬНОМ ВВЕДЕНИИ

Храмова Д.С., Головченко В.В.

Институт физиологии Коми НЦ УрО РАН, E-mail: dasha@physiol.komisc.ru

Из мякоти свежесобранных стеблей бодяка съедобного *Cirsium esculentum* (Siev.) экстракцией 0,7%-ным раствором оксалата аммония был выделен пектиновый полисахарид, названный нами цирсиуман (СА). Установлено, что главными компонентами углеводной цепи СА являются остатки галактуроновой кислоты, рамнозы, арабинозы и галактозы.

Исследована способность СА модулировать иммунный ответ на перорально введенный белковый антиген. Белые лабораторные мыши были трижды перорально иммунизированы овальбумином (ОВА, 1 мг) с интервалом в 7 дней или смесью 1 мг ОВА и 1 мг СА. Через неделю после последней иммунизации в сыворотке животных определяли концентрацию антител (IgG, IgE) с помощью иммуноферментного анализа (ИФА). Содержание иммуноглобулина А (IgA) определяли в супернатантах слизистой тонкой кишки иммунизированных мышей. В качестве препарата сравнения использовали яблочный пектин (ЯП, Sigma).

Содержание антител в сыворотке незначительно у животных, перорально иммунизированных только ОВА. Трехкратное пероральное введение ОВА в смеси с СА приводит к увеличению титра анти-ОВА-IgG в сыворотке крови, однако не влияет на продукцию IgE. Цирсиуман стимулирует продукцию IgA. Подобной активация иммунного ответа не наблюдается у животных, получавших ОВА с ЯП (таблица).

Пероральная иммунизация	Титр анти-ОВА- IgG, $\log_2$	IgE, нг/мл		IgA, нг/мл	
		Общий	Антиген-специфичный	Общий	Антиген-специфичный
ОВА	10.1±4.6	3070±300	48±22	720±10	7,6±4,0
ОВА+СА	15.7±0.9*	2800±680	46±34	774±14,4*	18±8,8*
ОВА+ЯП	9.4±3.0	2800±230	41±9	732±16,8	9±4,9

Данные представлены в виде среднего арифметического значения ± стандартное отклонение, * - $P<0,05$ по сравнению с ОВА, n=8.

Таким образом, выделен и охарактеризован пектиновый полисахарид из стеблей бодяка съедобного *Cirsium esculentum* (Siev.). Выявлено иммуностимулирующее действие цирсиумана при пероральном введении.

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОХИМИЧЕСКИХ МЕХАНИЗМОВ ПРОТИВОЛУЧЕВЫХ СВОЙСТВ ЭКДИСТЕРОИДСОДЕРЖАЩИХ ПРЕПАРАТОВ

Шевченко О.Г.[1], Загорская Н.Г.[1], Шишкина Л.Н.[2], Кудяшева А.Г.[1]

[1] Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар
[2] Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, г. Москва

Целью данной работы явилось изучение противолучевой активности фитоэкдистероидов в условиях низкоинтенсивного облучения животных в малых дозах. Экдистероидсодержащие препараты серпистен и инокостерон были выделены из надземной части серпухи венценосной (*Serratula coronata* L.) сотрудниками лаборатории биохимии и биотехнологии растений Института биологии КомиНЦ УрО РАН. Состав серпистена: 20-гидроксиэкдизон (80%), инокостерон (11%), экдизон (5%) и другие минорные фракции экдистероидов. Эксперименты проводили в весенний период на 250 одновозрастных самцах белых беспородных мышей. Мыши находились в γ-поле, образованном двумя источниками ^{226}Ra с активностью 0.474×10^6 и 0.451×10^6 кБк в течение одного месяца. Суммарная поглощенная доза составила в среднем 22.6 сГр. Изучено влияние серпистена и инокостерона в различных дозах (5, 15 и 50 мг/кг) и при различных схемах введения (до, после и во время облучения) на параметры системы регуляции перекисного окисления липидов (ПОЛ): состав фосфолипидов печени и эритроцитов крови, интенсивность ПОЛ в тканях, активность ферментов антиоксидантной защиты. Показана способность экдистероидсодержащих препаратов модифицировать эффекты низкоинтенсивного γ-облучения животных в малой дозе. Так, серпистен обладает выраженным противолучевым эффектом при терапевтическом использовании, при этом радиозащитный эффект зависит от дозы препарата. Инокостерон также приводит к нормализации показателей состояния ПОЛ в тканях облученных мышей при определенной схеме введения. Обнаружена существенная зависимость биологических последствий облучения от дозы экдистероидсодержащих соединений, времени их поступления в организм и исходного антиоксидантного статуса животных. Совокупность результатов работы и анализ литературы позволяют заключить, что биологическая активность экдистероидсодержащих препаратов связана с воздействием на параметры физико-химической системы регуляции ПОЛ.

Работа поддержана программой фундаментальных исследований Президиума УрО РАН «Фундаментальные науки – медицине».

ТЕЗИСЫ ЗАОЧНЫХ И ПОСТЕРНЫХ ДОКЛАДОВ

АНТИОКСИДАНТНЫЕ СВОЙСТВА БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ЛАБАЗНИКА ВЯЗОЛИСТНОГО

Авдеева Е.Ю., Краснов Е.А., Шилова И.В.

Сибирский государственный медицинский университет,
634050, г. Томск, ул. Московский тракт, 2, факс (3822) 533309
E-mail: elenaavdeev@yandex.ru

Доказана роль окислительного стресса как фактора этиологии и патогенеза различных заболеваний. Причиной радикального повреждения мембран является чрезмерная продукция активных форм кислорода, которые в норме выполняют позитивные функции. Необходимость в использовании антиоксидантов (АО) возникает при избыточной продукции активных форм кислорода, вследствие неполной эффективности эндогенных защитных систем и воздействия патологических факторов. Поэтому весьма актуальным является поиск высокоактивных природных АО, обладающих мембранопротекторным действием.

В этом отношении перспективным является лабазник вязолистный *Filipendula ulmaria* (L.) Maxim., сем. *Rosaceae*. Ранее было установлено [1], что наиболее выраженной антиоксидантной активностью (АОА) обладают экстракты лабазника на 70 и 95% этаноле, а также этилацетатная и хлороформная фракции из экстракта на 70% этаноле.

Из активных фракций растения нами выделены, наряду с олеаноловой и урсоловой кислотами, ряд фенольных компонентов: салициловая, эллаговая, галловая кислоты, этилгаллат, кверцетин, авикулярин, рутин, а также изокверцитрин (I) и 4`-галактопиранозид кверцетина (II), ранее не обнаруженные в растениях рода лабазник [2,3]. Хроматографическими методами выявлено, что биологически активные вещества в органах растения распределены неравномерно: простые фенольные соединения преимущественно содержатся в стеблях и цветках растения, II – в цветках, а I, рутин и галловая кислота – в листьях растения.

АОА выделенных веществ определяли методом катодной вольтамперометрии и оценивали по кинетическому критерию (К). Нами установлено, что основной вклад в АОА лабазника вязолистного вносят вещества полифенольной природы. При этом наибольшей активностью обладают флавоноиды I и II, которые по силе действия в 1,6 раза превосходят стандартный природный антиоксидант дигидрокверцетин (0,650 мкмоль/л•мин) (табл.).

АОА индивидуальных соединений лабазника вязолистного

Соединения	*К*, мкмоль/л·мин
Изокверцитрин и 4`-галактопиранозид кверцетина	1.046
Эллаговая кислота	0.426
Галловая кислота	0.405
Этилгаллат	0.306
Авикулярин	0.297
Рутин	0.263
Салициловая кислота	0.106

Таким образом, лабазник вязолистный является перспективным растением для создания лечебно-профилактических средств с высокой АОА.

1. Авдеева Е.Ю., Шилова И.В. Лабазник вязолистный – перспективное лекарственное растение флоры Сибири // Науки о человеке: матер. VIII конгр. молодых ученых и специал. – Томск: СибГМУ, 2007. – С. 214-215.
2. Авдеева Е.Ю., Шилова И.В., Краснов Е.А., Ралдугин В.А. Тритерпеновые и фенольные соединения лабазника вязолистного // «Химия и медицина»: матер. VI Всерос. научного семинара с Молодежной научной школой. – Уфа, 2007. – С. 122-123.
3. Фенольные соединения *Filipendula ulmaria* / Е.А. Краснов, В.А. Ралдугин, И.В. Шилова, Е.А. Авдеева // Химия природных соединений, 2006. – №2. – С. 122-124.

ИЗУЧЕНИЕ ЭФИРНОГО МАСЛА *AEGOPODIUM PODAGRARIA* L.

Агеев В.А.

Кафедра фармакогнозии с курсом ботаники
Новосибирского государственного медицинского университета
Научный руководитель: д. ф.н., профессор Ханина М.А.

Актуальность. Растение семейства Зонтичные (*Apiaceae*) сныть обыкновенная - *Aegopodium podagraria* L. содержит множество биологически активных веществ, в том числе и эфирное масло. В плане терапевтического эффекта эфирное масло является важным компонентом растения, т.к. оно обладает противовоспалительным и болеутоляющим свойствами. Сныть обыкновенную планируется применять в комплексе с химиотерапией при опухолевых заболеваниях для снижения токсичности лечения, и противовоспалительное и болеутоляющее свойства являются необходимыми для достижения этой цели. Поэтому было принято решение изучить эфирное масло, содержащееся в растении с. обыкновенная.

Целью работы явилось выделение эфирного масла из травы с. обыкновенной и качественный и количественный анализ полученного эфирного масла.

Объекты и методы исследования. Объектом исследования служила трава сныти обыкновенной, собранная в фазу прорастания летом 2007 года в пос. Мочище. Эфирное масло получали из надземной части *Aegopodium podagraria* L. методом перегонки с нагретым водяным паром и методом гидродистилляции. Время перегонки – 5 часов. Качественный анализ эфирного масла проводился в лаборатории терпеновых соединений Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова г. Новосибирска методом хромато-масс-спектрометрии.

Результаты исследования. Полученное масло представляет собой легкую подвижную жидкость светло-зеленого цвета с характерным горьковатым запахом. В результате проведенного анализа было установлено, что количественное содержание масла в надземной части с. обыкновенной составляет 0,2%. При хромато-масс-спектроскопическом исследовании в эфирном масле было обнаружено 27 компонентов: лимонен (23,1%), γ-терпинен (13,9%), β-*E*-фарнезен (10,6%), гермакрен Д (11,8%), *n*-цимол (7,2%), *E,E*-α-фарнезен (3,1%), β-элемен (4,0%), *цис*-β-оцимен (2,1%), β-пинен (2,7%), сабинен (1,5%), α-пинен (1,2%), 9-эпи-изокриофиллин (1,2%), β-мирцен (1,6%), гермакрен А (0,8%), Δ-кадинен (0,9%), аромадендрен (0,5%), γ-муролен (0,5%), хумулен (0,6%), *транс*-β-оцимен (0,6%), α-туйен (0,5%), α-копаен (0,3%), γ-кадинен (0,3%), спатулнол (0,2%), β-копаен (0,2%), 4-терпинеол (0,2%), α-терпинен (0,2%), терпинолен (0,1%).

Выводы:

- в сныти содержится достаточное количество эфирного масла – 0,2%, поэтому можно предположить, что эфирное масло будет содержаться и в экстракте из растения и будет оказывать терапевтическое действие;
- был установлен качественный состав эфирного масла сныти. В наибольшем количестве в эфирном масле растения содержатся лимонен, γ-терпинен, β-*E*–фарнезен, гермакрен Д;
- благодаря наличию в составе эфирного масла лимонена, β-пинена, α-пинен, α-терпинена и γ-терпинена, оно может обладать противомикробной активностью.

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА ИЗ ОТХОДОВ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Адеева Л.Н., Одинцова М.В.

Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского

В Сибири ежегодно образуется более 6 млн. тонн отхода растительного происхождения - скорлупы кедрового ореха. Термически обработанная на воздухе скорлупа кедровых орехов может быть использована в качестве сорбента неполярных органических веществ, например, нефтепродуктов. Для того, чтобы придать указанному сорбенту способность сорбировать тяжелые металлы, необходимо модифицировать его поверхность.

В работе изучается сорбционная способность сорбента, полученного термической обработкой скорлупы кедрового ореха и затем модифицированного окислением его поверхности.

В ранее проведенных исследованиях [1] показано, что при окислении поверхности углеродного материала из скорлупы кедровых орехов химическим способом (растворами азотной кислоты, перекиси водорода) и электрохимическим (электролит-5М H_2SO_4) происходит увеличение числа кислородсодержащих функциональных групп.

После окисления раствором перекиси водорода общее число кислородсодержащих функциональных групп на поверхности термически обработанной скорлупы кедровых орехов составило 0,50 мг-экв/г; карбоксильных групп – 0,43 мг-экв/г, лактонных групп – 0,015 мг – экв/г, фенольных групп – 0,06 мг-экв/г.

По методике [2] определена кривая титрования окисленного углеродсодержащего материала из скорлупы кедровых орехов и сделан вывод, что карбоксильные группы функционируют в интервале pH 3,2-9, а фенольные – при pH 9-10,2.

Показано, что емкость сорбента по ионам меди, цинка, никеля, кадмия, марганца соответственно составляет 11,5; 6,5; 7,2; 8,4; 5,5 мг/г. Такой сорбент может быть рекомендован для удаления ионов меди из сточных вод на стадии доочистки.

Таким образом, путем модификации (окисления) поверхности углеродного материала из скорлупы кедровых орехов может быть получен дешевый и доступный материал для сорбции из водных растворов ионов тяжелых металлов.

1. Патент РФ. Способ получения окисленного угля из растительного сырья для очистки сточных вод от ионов меди. Адеева Л.Н., Одинцова М.В. № заявки с решением на выдачу патента РФ на изобретение 2007 103696/15 от 11.01.08.
2. Гриссбах Р. Теория и практика ионного обмена. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С.499.

ФЕРМЕНТАТИВНАЯ ОБРАБОТКА БЕЛЕНОЙ СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Аксенов А.С.[1,2], Новожилов Е.В.[2]

[1] Институт экологических проблем Севера УрО РАН, lignin@arh.ru
[2] Архангельский государственный технический университет, biotech@agtu.ru

Одним из наиболее успешных вариантов использования ферментных технологий в целлюлозно-бумажной промышленности является ксиланазная обработка сульфатной целлюлозы перед отбелкой. Нами была исследована возможность использования ксиланаз на конечных стадиях отбелки.

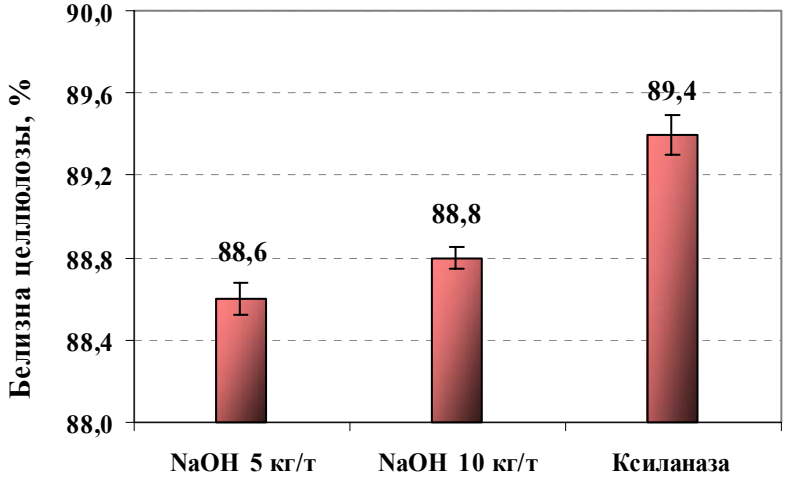
Современные ксиланазные препараты проявляют высокую активность в нейтральной и слабощелочной среде. В многоступенчатой схеме отбелки сульфатной целлюлозы одним из вариантов достижения такого значения pH могут служить стадии щелочной обработки – стадии $Щ_1$ или $Щ_2$.

Для установления возможности применения ксиланаз на стадии $Щ_2$, использовали пробу лиственной сульфатной целлюлозы после отбелки в производственных условиях по схеме КЩО–$Д_0$–ЩОП–$Д_1$. Обработку промышленными ксиланазами Pulpzyme HC (Novozymes), Ecopulp TX-200 A (Banmark) проводили в условиях: pH 6,0…7,0, температура 60…65 °С, концентрация массы 8%, продолжительность 120 мин. Расход ксиланаз при обработке целлюлозы на этой стадии в 2…3 раза ниже, чем при их использовании перед отбелкой. В контрольных пробах проводили щелочение с расходом NaOH 5 и 10 кг/т целлюлозы.

В результате ксиланазной обработки частично отбеленной целлюлозы происходит гидролиз ксилана, находящегося на поверхности целлюлозных волокон. Это приводит к удалению фракций, отрицательно влияющих на белимость целлюлозы. В результате белизна и стабильность белизны целлюлозы увеличиваются (Рисунок).

На этом этапе отбелки щелочение даже при расходе NaOH 10 кг/т целлюлозы оказывается менее эффективным по сравнению с ксиланазной обработкой.

Установлено, что если целлюлоза была ранее обработана ксиланазой перед отбелкой, то эффект от повторной обработки ксиланазой в процессе отбелки несколько ниже. Вероятно, это связано со специфичностью действия ксиланаз. В целлюлозе после каталитического гидролиза переосажденного ксилана остается все меньше структур, содержащих ксилан и доступных для проявления активности фермента.



Влияние ферментативной обработки после стадии $Д_1$ на белимость сульфатной лиственной целлюлозы

СПЕЦИФИКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ТРЕБОВАНИЙ К ПРОЦЕССАМ БИОКАТАЛИЗИРУЕМОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ ЛЬНЯНОГО ВОЛОКНА НА ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ СТАДИЯХ ТЕКСТИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Алеева С.В.

Институт химии растворов РАН, ул. Академическая, 1
г. Иваново (Россия), E-mail: sva@isc-ras.ru

Как известно, облагораживание льняных материалов в текстильном производстве осуществляют с проведением двухступенчатых циклов химико-технологических воздействий сначала при подготовке ровницы для формирования пряжи, а затем при обработке тканей в отделочном производстве. При создании комплекса эффективных методов биомодификации льняных волокнистых материалов учтено различие задач ферментативной обработки на стадии подготовки технического волокна к прядению от направленности действия энзимов при белении тканых полотен или их специальной отделке.

Основная цель подготовки льняной ровницы к прядению заключается в обеспечении ее равномерного дробления на более тонкие комплексы для повышения тонины получаемой пряжи. С учетом особенностей строения и химического состава комплексного льняного волокна установлено, что действие биокатализаторов необходимо ориентировать в двух направлениях, обеспечивающих повышение качества дробления льняных волокон: 1) дегуммирование поверхности комплексных волокон, т.е. удаление остатков паренхимных тканей, состоящих из гумми-веществ сложного химического состава; 2) мацерация комплексных волокон, т.е. расщепление межклетников без повреждения тонких прослоек клеящего вещества во избежание элементаризации волокон. Для успешного решения поставленной задачи обоснован состав мультиэнзимной композиции для пространственно локализованного разрушения пектиновых соединений и протеинов углеводно-белкового комплекса соединительных тканей с сохранением в волокне технологически важных гемицеллюлозных соединений, которые придают подвижность структурным фрагментам волокна при наложении растягивающих и изгибающих усилий.

В соответствии с технологическими задачами подготовки тканых полотен и последующей их заключительной отделки применение биокатализаторов должно способствовать приданию текстильному материалу основных потребительских качеств, таких как капиллярность и белизна, а также некоторых специальных свойств: мягкость, драпируемость, бархатистость и др. Оптимизация состава полиферментной композиции проведена с учетом: 1) необходимости полноценного удаления примесей крахмальной шлихты, что достигается при отсутствии в композиции амилолитических ферментов деветвящего действия; 2) возможностей использования продуктов ферментативной деструкции полиуглеводных примесей волокна для повышения сохранности целлюлозы и обесцвечивания лигнина. Найдены технические решения биомодификации материала на уровне элементарных волокон для получения перманентного мягчения серых и отбеленных льняных полотен, а также специальной отделки для выпуска нового ассортимента льняных тканей с уникальными эффектами ворсовой фактуры.

КОМПЛЕКС ЗАДАЧ БИОХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ЛЬНЯНОГО ВОЛОКНА ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ БЕСХЛОРНОГО БЕЛЕНИЯ ТКАНЫХ ПОЛОТЕН

Алеева С.В.

Институт химии растворов РАН, ул. Академическая, 1
г. Иваново (Россия), E-mail: sva@isc-ras.ru

В соответствии с возросшими экологическими требованиями к производственным процессам и качеству выпускаемой продукции в настоящее время все более актуальным является создание альтернативных методов переработки и облагораживания льняных текстильных материалов без использования хлорсодержащих соединений. Эффективным решением данной проблемы является использование при подготовке льняных волокнистых материалов специализированных ферментных препаратов.

В докладе обобщены результаты научно обоснованного подбора состава композиций ферментов и их групп (мультиэнзимных комплексов), а также осуществления поиска вариантов рационального сочетания ферментативных и химических методов обработки льняных тканей с учетом технологических задач биомодификации волокнистого материала, связанных с необходимостью расщепления основного клеящего вещества, деструкции и обесцвечивании лигнина и полного удаления примесей крахмальной шлихты.

Оптимизация состава группы амилолитических ферментов мультиэнзимного препарата для беления льняных тканей позволила устранить основной недостаток традиционной кислотной технологии расшлихтовки, связанный с перераспределением неразветвленных олигомерных продуктов деструкции амилопектина вглубь элементарных волокон в процессе длительной выдержки полотен в ямах. При этом процесс биорасшлихтовки целесообразно проводить в комплексе с ферментативной деструкцией нецеллюлозных полисахаридных примесей льняного волокна, для разрушения которых рекомендуется использовать осахаривающие ферменты пектиназного, β-глюканазного и ксиланазного комплексов. Подбор этой группы энзимов осуществляли с учетом установленной возможности достижения эффектов делигнификации и обесцвечивания текстильных материалов под действием восстанавливающих сахаров, генерируемых в системе при ферментативном расщеплении полисахаридных примесей льняного волокна гидролазами. Накопление и последующая активация редуцирующих сахаров позволяет уже на стадии энзимной обработки частично разрушить эфирные связи в макромолекуле лигнина и тем самым ускорить его дальнейшее окисление на стадии пероксидного беления.

Разработанная технология беления льняных тканей позволяет исключить использование экологически опасных хлорсодержащих окислителей. Сравнительный анализ результатов с традиционным гипохлоритно-пероксидным режимом показал, что при биохимической обработке, наряду с увеличением в 1,5 раза степени удаления крахмала, обеспечивается повышение в 1,13 раза капиллярности полотна и на 1,4% степени его белизны. При этом в 1,3 раза снижается жесткость ткани без ухудшения разрывных характеристик.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 06-08-00600).

АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ II

Алешина Л.А., Мелех Н.В.*, Фролова С.В.**

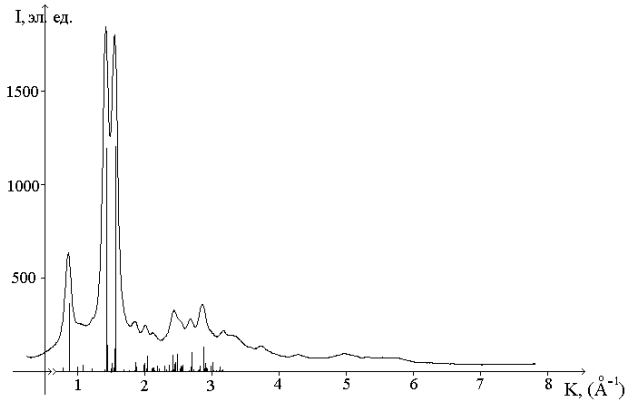
* Петрозаводский государственный университет
** Институт химии Коми НЦ УрО РАН

Целлюлоза II привлекает внимание исследователей, будучи второй, после природной, наиболее изучаемой формой целлюлозы [1].

В настоящей работе исследовали мерсеризованную целлюлозу, полученную по методике [2], в результате обработки технической сульфатной беленой целлюлозы лиственного потока предприятия ОАО «Монди Сыктывкарский ЛПК».

Рентгенографический эксперимент выполнен на автоматизированном дифрактометре ДРОН-6, на CuK_α излучении, монохроматизированном кристаллом пиролитического графита, установленным в первичных лучах.

На рисунке приведена рентгенограмма мерсеризованной целлюлозы в сопоставлении со штрихдиаграммой, рассчитанной по координатам атомов, приведенным в [3]. Методом полнопрофильного анализа рентгенограмм поликристаллов было проведено уточнение периодов и угла моноклинности элементарной ячейки мерсеризованной лиственной целлюлозы. Профильный фактор недостоверности составил 5.14%.



Кривая распределения интенсивности рассеяния исследованным образцом в сопоставлении со штрихдиаграммой целлюлозы II, рассчитанной по данным работы [3].

Кристаллографические характеристики исследуемого образца в сопоставлении с данными, приведенными в [3]

Образец	Параметры элементарной ячейки			
	a, Å	b, Å	c, Å	γ, °
Целлюлоза, полученная регенерацией (искусственный шелк) [3]	8.01	9.04	10.36	117.1
Средние значения для целлюлоз II, полученных различными способами [4]	7.93	9.18	10.34	117.3
Мерсеризованная лиственная целлюлоза	8.12	9.17	10.35	117.5

Из таблицы видно, что у полученной в данной работе мерсеризованной лиственной целлюлозы период элементарной ячейки a выше, чем у регенерированной целлюлозы [3] и выше среднего значения этого периода, рассчитанного в [4].

1. Алешина Л.А. и др. Современные представления о строении целлюлоз // Химия растительного сырья, 2001. – №1. – С. 5-36.
2. Оболенская А.В. Практические работы по химии древесины и целлюлозы. – М.: Лесная промышленность, 1965. – 412 с.
3. Kolpak F. G., Blackwell J. // Macromolecules, 1976. – V.9, N2. – P. 273-278.
4. Wellard N. J. // J. Polym. Sci., 1954. – V.13. – P. 471-476.

Работа поддержана грантом РФФИ “Север” № 08-02-98802.

ВЛИЯНИЕ ОСНОВНЫХ ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕСС ВОДНО-ЩЕЛОЧНОЙ ОБРАБОТКИ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ ЕЛИ В РОТОРНО-ПУЛЬСАЦИОННЫХ АППАРАТАХ

Анашенков С.Ю., Рощин В.И.

Санкт-Петербургская государственная лесотехническая академия им. С.М. Кирова

В настоящее время в лесохимической промышленности существует ряд технологий, ориентированных на экстракционную переработку древесной зелени (ДЗ) хвойных с получением продукции кормового и лечебно-профилактического назначения. Данные технологии имеют существенные недостатки, к которым относятся высокая энергоемкость и трудоемкость процесса, а также низкая степень извлечения экстрактивных веществ.

Вышесказанное в ближайшее время делает актуальным разработку новых технологий переработки ДЗ, которые снизили бы влияние перечисленных недостатков.

Представленная работа посвящена разработке технологии, подразумевающей комплексное использование сырья со снижением энергозатрат. Для решения поставленных задач была разработана схема экстракции ДЗ, включающая обработку сырья в роторно-пульсационном аппарате водными растворами щелочи с последующим разделением получающейся суспензии, промывкой, сушкой и фракционированием получаемого твердого остатка, и переработкой получающихся мисцелл.

Основная часть исследований посвящена поиску оптимальных условий проведения процесса водно-щелочной обработки ДЗ ели европейской в роторно-пульсационном аппарате.

На начальном этапе работы было установлено влияние масштаба пульсаций на эффективность проводимого процесса. Опредлено, что при увеличении масштаба пульсаций от 6 до 10 мм наблюдается увеличение выхода экстрактивных веществ в ряду 6, 8, 10 мм – 16,17 %, 16,93 %, 18,56 % и снижение выхода твердого остатка – 72,62%, 58,58%, 57,58%, соответственно. Исходя из полученных данных, в качестве наилучшего был выбран масштаб пульсаций, равный 10 мм, обеспечивающий наибольший выход экстрактивных веществ – 18,56% и высокий выход наименьших фракций твердого остатка: 0,25-0,125 мм – 8,51%, 0-0,125 мм – 2,51%.

В дальнейшем было важно установить влияние гидромодуля обработки на основные показатели проводимого процесса. При анализе полученных экспериментальных данных было выяснено, что зависимости выхода экстрактивных веществ и концентрации получаемых мисцелл от гидромодуля обработки носят линейный характер. При увеличении гидромодуля обработки от 12 до 16 в пересчете на абс.сух. ДЗ при масштабе пульсаций равном 6 и 10 мм наблюдается повышение выхода экстрактивных веществ с 12 до 16,7% при масштабе пульсаций 6 мм и с 17 до 20% при масштабе пульсаций 10 мм и снижение концентрации получаемых мисцелл с 1,6 до 1,3% и с 2,3 до 1,7% при масштабах пульсаций 6 и 10 мм, соответственно. Проанализировав вышесказанное в качестве оптимального был принят гидромодуль, равный 12, обеспечивающий получение мисцелл максимальной концентрации. Кроме того, в пользу данного гидромодуля говорили данные по сорбционной емкости получаемых наименьших фракций твердого остатка – при гидромодуле равном 12 наблюдалась наибольшая емкость фракций по метиленовой сини (м.с.): 0,25-0,125 мм – 92 мг м.с./г, 0-0,125 мм – 95 мг м.с./г.

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ: МЕТОДОЛОГИЯ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА И СТРОЕНИЯ

Апрелкова Н.Ф., Матвиевская Н.В., Бисикало А.Л., Кушнарев Д.Ф.

Иркутский государственный университет

Объяснение физиологической активности гуминовых веществ (ГВ) неоднозначно. Вопрос о связи физиологической активности молекул ГВ и их структурных особенностей требует привлечения современных методов анализа состава и строения. Количественная спектроскопия ядерного магнитного резонанса на ядрах С-13 позволяет получить полную информацию о содержании структурных фрагментов ГВ, недоступную другим химическим и физическим методам исследования, которая исключительно важна как для установления генезиса гуминовых кислот, так и их роли как стимуляторов (ингибиторов) роста растений.

Усовершенствована схема количественного определения состава и строения ГВ на основе совокупности структурных параметров количественных спектров ЯМР С-13 и многомерного статистического анализа закономерностей его изменения. Источниками ГВ служили низкосортные бурые угли различной степени химической зрелости месторождений Иркутской области, Бурятии и республики Монголия.

Проведена оценка относительных изменений структуры ГВ, выделенных из углей с предварительным механохимическим воздействием на исходное сырье. Особенно эффективна механоактивация углей при механических воздействиях высоких энергий и при достижении размеров угольных частиц в несколько десятков микрометров и меньше. Одним из основных результирующих эффектов механоактивации углей является механодеструкция их высокомолекулярных составляющих, что способствует как повышению выхода ГВ, так и изменению активности выделенных из него ГВ.

Установлены взаимосвязи параметров фрагментного состава из спектров ЯМР С-13, водной матрицы из спектров О-17 и физиологической активности гуминовых кислот, характеризующие их стимулирующие, в ряде случаев, ингибирующие рост растений свойства. Выполнено систематическое исследование особенностей состава, свойств и происхождения гуминовых кислот из углей России, Бурятии и Монголии различной степени углефикации. Усовершенствован ряд методик определения количества основных функциональных групп и структурных фрагментов макромолекул ГК на основе количественной спектроскопии ЯМР Н-1 и С-13.

Изучено влияние растворенных ГК, выделенных из различного природного сырья на структуру воды. Впервые методом спектроскопии ЯМР О-17, Na-23 установлен диапазон концентраций гуминовых кислот, в котором наблюдаются значительные изменения соотношения надмолекулярных и молекулярных их составляющих, что предопределяет их физиологическую активность определенную в полевых и лабораторных условиях.

Изучена цитогенетическая активность гуминовых кислот бурых углей и их влияние на прорастание семян кукурузы, а также повышения урожая ячменя и пшеницы. В диапазоне концентраций 4-160 мг/л они не вызывают хромосомных аберраций анализируемых клеток растений, мутагенная активность отсутствует. Установлено, что молекулярно-массовое распределение существенно влияет на активность гуминовых кислот. Активность возрастает по мере увеличения компонент с низкой молекулярной массой. Изменение соотношения компонент с различной молекулярной массой достигается применением различных способов механообработки исходного органического вещества (уголь, торф, лигнин и т.д.) и отражается в спектрах ЯМР ядер О-17 водной матрицы, содержащей гуминовые кислоты различного происхождения. Сделано предположение о перспективности комплексного исследования структуры гуминовых кислот методом спектроскопии ЯМР для прогнозирования свойств гуминовых кислот как стимуляторов роста растений.

ХИТИНСОДЕРЖАЩИЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ ВЫСШИХ ГРИБОВ

Артамонова С.Д.[*], Шарнина Ф.Ф.[**]

[*] Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва
[**] Марийский государственный университет, г. Йошкар-Ола

Разработана методика выделения хитин-глюкановых и хитин-глюкан-меланиновых комплексов из различных видов нативной биомассы высших грибов классов *Basidiomycetes* и *Ascomycetes*. Полученные комплексы биополимеров исследованы методами гравиметрии, пиролизной газовой хроматографии, ИК-фурье-спектроскопии и дифракции рентгеновских лучей в больших углах. Прослежены изменение состава полупродуктов (содержание воды, минеральных, органических веществ, общего азота и D-глюкозамина) и эволюция структуры материала на разных стадиях обработки. Установлено, что все полученные материалы характеризуются высоким содержанием хитина и по сорбционным характеристикам превосходят хлопковую целлюлозу и сопоставимы с хитозаном. Степень кристалличности и соотношение основных компонентов ХГК (хитин-глюкан-меланин) зависят от вида гриба и способа выделения. Молекулы α-глюканов выполняют одновременно структурную роль и заполняют пространство между фибриллами клеточных стенок.

Проведено сравнение сорбционных свойств биополимеров по отношению к воде и к ионам тяжелых металлов со свойствами хитина, выделенного из панциря крабов, и хлопковой целлюлозы. Обсуждается влияние природы металла, типа исходного гриба, условий обработки и структуры материала на его сорбционные свойства. Показано, что сорбционные характеристики полученных биополимеров по отношению к воде и катионам Ni^{2+} и Cd^{2+}, превосходят хлопковую целлюлозу и хитин краба.

Установлено, что предельная сорбционная емкость по Ni^{2+} и Cd^{2+} для всех типов грибов достигается через 40-60 минут. По мере добавления стадии обработки скорость сорбции понижается. В случае катионов Cd^{2+} емкость адсорбции для образцов, полученных по 3-х, 4-х и 5-ти стадийным схемам обработок лежит в интервале 0,44-0,71; 0,54-0,83 и 0,50-0,87 г/г, соответственно. Сорбция катионов Ni^{2+} не зависит от схемы обработки и типа гриба и составляет 0,2-0,3 г/г.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности использования грибного хитина в качестве эффективного адсорбента для удаления тяжелых металлов из растворов. Для получения адсорбентов из рассмотренной группы грибов для извлечения ионов кадмия из раствора предложено использовать 4-х стадийную обработку. Наибольшая адсорбционная способность по отношению как к Cd^{2+}, так и к Ni^{2+} отмечается у гриба *Amanita muscaria*, а наименьшая – у грибов *Ramaria flava* по Cd^{2+} и *Lactarius torminosus* по Ni^{2+}.

Продемонстрированы преимущества новой методики, позволяющей сохранять нативные свойства материала при выделении хитина. Показана возможность создания хитинсодержащих материалов с заданными селективными свойствами путем контролирования соотношения основных компонентов в гетерогенной структуре (хитин-глюкан-меланин) подбором вида гриба и условий обработки.

РАЗРАБОТКА НОВЫХ ПОДХОДОВ К СТАНДАРТИЗАЦИИ СЫРЬЯ ЭРВЫ ШЕРСТИСТОЙ

Аюпова А.А.

ГОУ ВПО «Самарский государственный медицинский университет Росздрава» 443099, г. Самара, ул. Чапаевская, 89. E-mail: vakur@samaramail.ru

Эрва шерстистая (*Aerva lanata* L.) – двулетнее или однолетнее (в культуре) травянистое растение семейства Амарантовых (*Amaranthaceae*), широко распространена в странах Юго-Восточной Азии и Южной Африки. Имеется положительный опыт культивирования данного растения в Грузии (г. Кобулети), Российской Федерации (Краснодарский край, Самарская область). В качестве лекарственного сырья используют надземную часть растения (ВФС 42-2849-92). Трава эрвы шерстистой содержит флавоноиды (около 1,0-1,5 %), среди которых основными являются ацилированные производные кемпферола – тилирозид и кумароилтилирозид. В сырье данного растения содержатся также гликозиды изорамнетина – эрвитрин, нарциссин.

Траву эрвы шерстистой применяют в виде настоя в качестве эффективного диуретического и гипоазотемического средства при пиелонефритах, циститах, уретритах, мочекаменной болезни, нарушениях солевого обмена (подагра и др.). Сущность фармакопейной методики количественного определения флавоноидов заключается в первоначальной очистке навески сырья от сопутствующих липофильных веществ в аппарате Сокслета экстракцией хлороформом, последующем извлечении анализируемых веществ 60%-ным этиловым спиртом и определении спектрофотометрическим методом оптической плотности при длине волны 316 нм испытуемого раствора. При этом процентное содержание суммы флавоноидов определяют в пересчете на тилирозид.

На наш взгляд, количественное определение по методике ВФС достаточно трудоемко. В предлагаемой нами методике отсутствует стадия очистки от сопутствующих веществ, однако избежать завышения результатов анализа удается путем использования дифференциальной спектрофотометрии, заключающейся в определении оптической плотности комплекса флавоноидов с алюминия хлоридом на фоне исходного раствора извлечения. В качестве аналитической длины волны выбрано значение 407 нм, а пересчет содержания суммы флавоноидов проводится на рутин. Определение содержания флавоноидов по методике ВФС показало, что сырье, выращенное в Самарской области, содержит их в количестве 1,32%, определение же по разработанной методике показывает содержание флавоноидов 1,00%. Расчет содержания флавоноидов для промышленного образца сырья, реализуемого через аптечную сеть, показал, что содержание флавоноидов в нем составляет 0,46%, хотя нижний предел содержания – 0,5%.

Таким образом, в результате проведенного исследования разработана новая методика количественного определения суммы флавоноидов в траве эрвы шерстистой. Разработанная методика имеет ряд преимуществ по сравнению с фармакопейной методикой: во-первых, она легче воспроизводится, поскольку не требуется очистка от сопутствующих веществ с помощью длительной экстракции, а во-вторых, дифференциальная спектрофотометрия позволяет минимизировать вклад сопутствующих веществ в оптическую плотность испытуемого раствора. Следовательно, внедрение данной методики, отвечающей параметрам валидации, позволит получать сырье эрвы шерстистой более высокого качества.

ПРИМЕНЕНИЕ АРАБИНОГАЛАКТАНА В КАЧЕСТВЕ МАТРИЦЫ И ПРОЛОНГАТОРА ДЕЙСТВИЯ ГИДРАЗИДА ИЗОНИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Бадыкова Л.А., Мударисова Р.Х., Монаков Ю.Б.

Институт органической химии УНЦ РАН, г.Уфа, Россия

С целью оценки возможности пролонгации действия гидразида изоникотиновой кислоты (ГИНК), иммобилизованной на арбиногалактане (АГ), методом УФ спектроскопии исследована кинетика высвобождения из капиллярного волокна комплексов АГ и его окисленных высокомолекулярной ($АГ_{ВМ}$) и низкомолекулярной ($АГ_{НМ}$) форм с ГИНК в модельные биологические среды.

Из таблицы 1 видно, что наибольшим пролонгирующим действием обладает комплекс АГ с ГИНК. Вероятно, это связано с разветвленностью и более высокой молекулярной массой полисахарида по сравнению с его окисленными формами.

Таблица 1

Соединение	Время, час	Количество, %
АГ+ГИНК	48.0	60
$АГ_{ВМ}$+ГИНК	49.0	68
$АГ_{НМ}$+ГИНК	18.0	86
ГИНК	2.5	70

Эффективную константу скорости диффузии комплексов находили путем трансформации кинетических кривых в координатах уравнения: $\ln[A]_t = \ln[A]_o - k_{эф}t$.

Найдено, что скорость диффузии комплексов на основе АГНМ больше, чем у АГ+ГИНК и $АГ_{ВМ}$+ГИНК (табл. 2):

Были получены логарифмические анаморфозы кинетических кривых диффузии ГИНК и комплексов. Установлено, что ГИНК диффундирует через волокно по закону реакции первого порядка и на логарифмических анаморфозах наблюдается линейная зависимость. На трансформациях кинетических кривых диффузии комплексов АГ+ГИНК и $АГ_{ВМ}$+ГИНК видно, что высвобождение комплексов в модельные среды идет по механизму диффузии с уменьшением скорости. На начальной стадии эффективная константа скорости диффузии значительно выше по сравнению с $k_{эф}$ на более глубокой стадии. В случае $АГ_{НМ}$+ГИНК анаморфозы кинетических кривых линейны и не содержат излома. Изломы на кинетических кривых можно объяснить тем, что природный полисахарид обладает полидисперсностью, и в связи с этим образуются комплексы различных молекулярных масс. Видимо, на начальной стадии процесса происходит диффузия комплексов с меньшими молекулярными массами, и поэтому наблюдается относительно высокая эффективная константа скорости диффузии. На более глубоких стадиях процесса экспериментально проявляется диффузия более высокомолекулярных комплексов с меньшей $k_{эф}$.

Таблица 2

Соединение	$К_{ЭФ}$	R
ГИНК	$(8{,}16\pm0.28)\cdot10^{-3}$	0.99
АГ+ГИНК	$(3.45\pm0.56)\cdot10^{-3}$ $(9.27\pm0.90)\cdot10^{-4}$	0.99 0.99
$АГ_{ВМ}$+ГИНК	$(2.88\pm0.36)\cdot10^{-3}$ $(7.35\pm1.10)\cdot10^{-4}$	0.99 0.98
$АГ_{НМ}$+ГИНК	$(5.88\pm0.34)\cdot10^{-3}$	0.99

Таким образом, динамика диффузии комплексов определяется, в основном, природой полисахаридной матрицы и ее молекулярной массой.

ПЕРЕРАБОТКА ЛУБОВОЛОКНИСТОГО СЫРЬЯ

Бармин М.И., Гребенкин А.А., Гребенкин А.Н.

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна.

На основании расчетов пороговых значений энергии разрушения лубяных волокон предложены методы переработки такого сырья в ультразвуковых и гидродинамических полях. Разработано и изготовлено лабораторное оборудование и проведены исследования различного лубоволокнистого сырья с целью получения волокон и их облагораживания. Проведено теоретическое обоснование и рассчитаны оптимальные режимы обработки в зависимости от назначения продукта.

Электрохимические и электрофизические методы обработки материалов за последние годы находят все большее применение как наиболее эффективные и экономичные, а нередко и единственно возможные способы получения необходимых потребительских свойств изготавливаемых изделий и полуфабрикатов. Не являются исключением и проблемы переработки лубоволокнистого сырья. В рамках одной работы невозможно рассмотреть использование всех применяемых вышеназванных методов для решения этой задачи. Поэтому были выбраны лишь наиболее разработанные с инструментальной и теоретической точки зрения методы: ультразвук и гидродинамический удар, получаемый за счет использования электрогидравлического эффекта. Это не мешает дальнейшим исследованиям по применению для указанных целей других аналогичных методов или их комбинаций для получения наилучшего эффекта. Целью настоящей работы было изучить воздействие таких ударных методов на структуру различных лубоволокнистых материалов и, как следствие, на технологические параметры, влияющие на прядильную способность и качество пряжи, полученной из лубяного волокна. В результате удалось не только рассмотреть теоретические аспекты таких воздействий, но и получить новые данные о строении и свойствах таких материалов, о влиянии на технологические параметры инкрустов, содержащихся в лубяных волокнах, выявить причины неудач некоторых традиционных методов переработки и предложить новые способы переработки такого сырья и отходов его производства.

В результате проведенных исследований можно сделать следующие ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ:

1. На основании изучения спектроскопическими, химическими, механическими и другими методами молекулярной и надмолекулярной структуры лубоволокнистых материалов и её изменения в процессе различных обработок показано, что общепринятая модель строения таких материалов требует уточнения и исправления. В частности, в плане наличия лигнин – углеводных связей, влиянии лигнина на жесткость лубяного волокна, связей макромолекул целлюлозы с молекулами других полисахаридов. Установлено, что лигнин не образует химических связей с макромолекулами целлюлозы и полисахаридов, а лишь создает конформационные препятствия для сегментальной подвижности макромолекул целлюлозы и полисахаридов, вызывая повышение жесткости макроцепей и образование аморфных областей с “замороженной” молекулярной подвижностью, расположенных в поверхностных слоях макрофибрил целлюлозы.

2. На основании проведенных исследований показано, что для надмолекулярного строения лубяных волокон может быть предложена трехкомпонентная модель с учетом различий в молекулярной подвижности различных областей: аморфные области высокой молекулярной подвижности (АО), аморфные области с “замороженной “ молекулярной подвижностью (ЗАО) и области высокой степени упорядоченности с низкой молекулярной подвижностью (КО). Предложенная модель позволяет разработать теорию и предложить формулу для расчета пороговой энергии для любых лубоволокнистых материалов, необходимой для разрушения лубяных комплексов волокон с целью выделения технического и элементарного волокна (котонизации).

Установлено, что для сокращения времени процесса выделения волокна и улучшения его потребительских свойств, требуются значения энергии лежащие за пределами возможностей механических методов, применяемых при использовании традиционных технологий переработки лубоволокнистого сырья.

3. Теоретически обосновано, что для достижения необходимого эффекта диспергирования лубяных пучков возможно применение ударных способов и, в частности, использование ультразвуковых и гидродинамических полей.

4. В соответствии с предложенной теорией рассчитаны параметры и изготовлено лабораторное оборудование для проведения испытаний по обработке лубоволокнистого сырья в ультразвуковых полях различной интенсивности, проведены исследования по влиянию ультразвуковых полей на структуру и технологические параметры лубяных волокон и установлено, что диспергирование в ультразвуковом поле позволяет получать из льняного луба и луба пеньки длинное техническое волокно, близкое по своим параметрам стланцевому волокну.

5. В соответствии с предложенной теорией рассчитаны параметры, изготовлено лабораторное оборудование для электрогидравлического удара, проведены испытания по обработке различных видов лубоволокнистого сырья в гидродинамических полях и показано, что гидродинамические поля позволяют получать качественное техническое волокно льна и пеньки, близкое по своим технологическим параметрам к стланцевому волокну для льна и превышающими параметры стланцевого волокна для пеньки, а волокно джута приобретает после обработки лучшую расщепленность и прочность; предложены примерные технологические схемы обработки лубяных волокон в ультразвуковых и гидродинамических полях и показано, что включение процесса диспергирования лубяных пучков в технологическую цепочку подготовки лубяных волокон к прядению не потребует существенной замены оборудования и может быть осуществлено непосредственно в подготовительных цехах прядильного производства.

6. Проведены испытания по подготовке к прядению короткого льняного волокна и волокна пеньки в ультразвуковых и гидродинамических полях и установлено, что данные виды обработки дают возможность получать качественную смесовую пряжу с хлопком и химическими волокнами при 30-50 % вложении в смеску лубяного волокна, что приближает его по своим свойствам к котонину, полученному механохимическим способом.

7. Проведены исследования отходов лубоволокнистого сырья в виде костры и непрядомого короткого волокна и показано, что они могут быть использованы для переработки:

- в порошковую целлюлозу и микрокристаллические гели путем замены механического перетирания в воде предварительно гидрализованных отходов на ультразвуковое диспергирование;
- в активированные угли широкого назначения близкие по своим параметрам к параметрам углей, полученных из отходов хлопка, древесины и ряда химических волокон;
- в выгорающие добавки для керамических изделий: установлено, что при определенной концентрации таких специально подготовленных добавок на 18% уменьшается удельный вес кирпича и на 22% возрастает прочность;
- в теплоизоляционные строительные материалы с кострой лубяных культур в качестве наполнителя и связующим, полученным из отходов нефтехимического производства.

8. Результаты работы внедрены на Невельском льнозаводе в Псковской области, используются в лекционных, лабораторных занятиях и при проведении НИР со студентами и аспирантами на кафедрах материаловедения, механической технологии волокнистых материалов, физики и химии Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна.

СТРОЕНИЕ ЛУБОВОЛОКНИСТЫХ РАСТЕНИЙ

Бармин М.И., Гребенкин А.А., Гребенкин А.Н.

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

Предложена модель строения лубоволокнистых растений, в которой между молекулами целлюлозы и полисахаридов существуют только водородные связи. Лигнин не образует связей с макромолекулами целлюлозы и полисахаридов, а играет роль "гостя" в межфибриллярном пространстве макромолекул целлюлозы и создавая напряженность вдоль цепи. Кроме того, лигнин увеличивает прочность волокон в поперечном направлении за счет создания трехмерной структуры.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АЛЛИЛОВОГО ЭФИРА МАЛЕОПИМАРОВОЙ КИСЛОТЫ

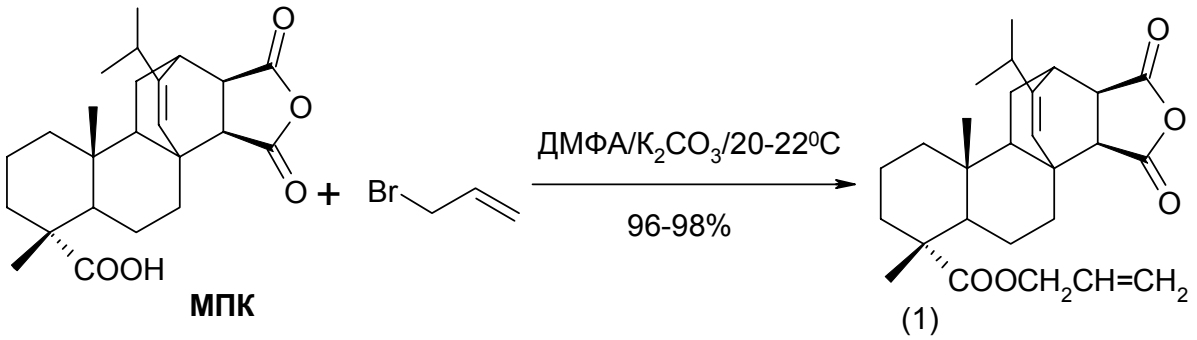
Бей М.П.[а], Ювченко А.П.[а], Кривогуз Ю.М.[б], Песецкий С.С.[б], Скаковский Е.Д.[а]

[а] Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси, 220141, г. Минск, ул. Скорины, 36, E-mail: mixa@ichnm.basnet.by

[б] Институт механики металлополимерных систем Национальной академии наук Беларуси им. В.А.Белого, 246050, г.Гомель, ул. Кирова, 32а, E-mail: otdel5mpri@tut.by

Аллиловые эфиры карбоновых кислот нашли применение как мономеры для получения олефиновых полимеров и сополимеров, а также как исходные вещества для синтеза глицидиловых эфиров. Малеопимаровая кислота (МПК) является доступным индивидуальным соединением, получаемым на основе возобновляемого лесохимического сырья. Насколько нам известно, в литературе отсутствуют данные по синтезу, свойствам аллилового эфира МПК.

Для получения эфира (1) были применены различные методы: взаимодействие МПК с аллиловым спиртом в присутствии *п*-толуолсульфокислоты; взаимодействие хлорангидрида МПК с аллиловым спиртом в присутствии триэтиламина, взаимодействие МПК с аллилбромидом. Установлено, что взаимодействие МПК в присутствии кислотного катализатора, хлорангидрида МПК в присутствии основания с аллиловым спиртом протекает по двум реакционным центрам – ангидридной и кислотной (хлорангидридной) группам с образованием смеси сложных эфиров, а реакция МПК с аллилбромидом протекает только по кислотной группе, при этом с препаративными выходами получен сложный эфир МПК с концевой двойной связью. Реакция протекает по схеме:



Получение аллилового эфира МПК

Полученный продукт представляет собой б.ц. соединение, хорошо растворимое в хлороформе, диметилформамиде и малорастворимое в диэтиловом эфире, с $T_{пл}$ 141-142ºС. Строение эфира (1) доказано методами ЯМР ^{1}H, ^{13}C и ИК спектроскопии, элементным анализом.

Методом дериватографии установлено, что синтезированный эфир (1) является термически устойчивым соединением и начинает разлагаться с заметной скоростью при температуре 290°С.

Полученный аллиловый эфир МПК представляет интерес в качестве нового мономера для процессов функционализации сополимеров олефинов и их смесей.

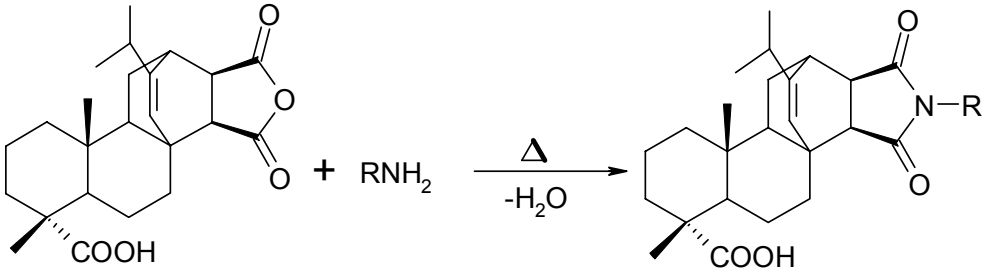
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АЛИФАТИЧЕСКИХ ИМИДОВ МАЛЕОПИМАРОВОЙ КИСЛОТЫ

Бей М.П., Ювченко А.П., Скаковский Е.Д.

Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси, 220141, г. Минск, ул. Скорины, 36, E-mail: mixa@ichnm.basnet.by

Малеопимаровая кислота (МПК) является доступным индивидуальным соединением, получаемым на основе возобновляемого лесохимического сырья – канифоли. Индивидуальная малеопимаровая кислота или в виде аддукта канифоли и малеинового ангидрида, ее соли и эфиры нашли применение в качестве основ смазочных материалов, добавок к адгезивам, красителям и др. В литературе известен целый ряд азотсодержащих производных МПК, однако отсутствуют сведения по синтезу длинноцепных алифатических имидов.

Нами разработан метод получения длинноцепных алифатических имидов МПК (2-6), взаимодействием МПК и соответствующего амина. Реакцию проводили по схеме:



(1) (2-6)

R = $CH_2CH_2CH_2CH_3$ (2), $(CH_2)_5CH_3$ (3), $(CH_2)_7CH_3$ (4), $(CH_2)_{11}CH_3$ (5), $(CH_2)_{17}CH_3$ (6)

Получение алифатических имидов малеопимаровой кислоты (2-6).

Установлено, что реакция взаимодействия амина и кислоты (1) может быть проведена как в органическом растворителе (бензол, толуол) при температуре кипения растворителя, так и в расплаве при температуре 120-160 ºС, причем последний метод предпочтительнее, так как не требует дополнительной стадии удаления растворителя и позволяет проводить реакцию при более высокой температуре и концентрации реагентов, что сокращает время реакции. Полученные соединения представляют собой бесцветные или желтые вещества с невысокой температурой плавления (55-110 ºС). С увеличением длины углеводородного радикала температура плавления имидов (2-6) уменьшается. Имид (6) при нормальных условиях представляет собой некристаллизующийся вязкий продукт. Строение синтезированных соединений доказано методами ЯМР ^1H, ^{13}C и ИК спектроскопии.

Методом дериватографии установлено, что синтезированные соединения являются термически стабильными соединениями, начинающими разлагаться с заметной скоростью при 300-320 ºС.

Синтезированные соединения могут найти применение в качестве добавок, улучшающих совместимость несовместимых полимеров в композиционных материалах, а также основ красителей.

ВЛИЯНИЕ ЗАЩИТНО-СТИМУЛИРУЮЩИХ КОМПЛЕКСОВ С МЕДЬЮ НА РОСТ И РАЗВИТИЕ ПОЛЕВЫХ КУЛЬТУР

Белопухов С.Л., Блинникова В.Д., Кауфман А.Л.
Российский государственный аграрный университет – МСХА
имени К.А.Тимирязева, г. Москва

Одним из направлений современной агрохимии является все более широкое применение защитно-стимулирующих комплексов (ЗСК) для получения высоких и устойчивых урожаев сельскохозяйственных культур высокого качества. Показано, что введение в состав, разработанных ранее ЗСК на основе гидроксикоричных кислот, ионов меди способствовало активации метаболических процессов, стабилизации тургора, динамичному росту и развитию растений, их репродуктивных и запасающих органов, повышению устойчивости к неблагоприятным факторам окружающей среды.

Предпосевную обработку семян пшеницы, ржи, овса, ячменя, льна-долгунца проводили замачиванием в ЗСК с 10^{-5}-1 М $CuSO_4$. Показана корреляционная зависимость прорастания семян всех культур от концентрации сульфата меди. Максимальный эффект наблюдается при обработке семян 0,001-0,01 М $CuSO_4$. Кинетические кривые прорастания семян после их обработки водой и ЗСК выявили, по сравнению с контролем, увеличение энергии прорастания и всхожести семян, обработанных ЗСК с $CuSO_4$ на 15-25 %. Дальнейшее увеличение концентрации соли снижает скорость роста. Взаимодействие химических веществ семени и ЗСК можно рассматривать как совокупность различных химических реакций, кинетику которых отражают дифференциальные кинетические кривые и показывают реакцию отклика на применяемую обработку семян. Кинетику таких реакций характеризовали эффективной константой скорости ($К_{эфф}$), отражающей вероятность химической трансформации сложных молекул, содержащихся в семени, при действии реагентов на семена. Близкие значения констант характеризуют практически одинаковый механизм действия ЗСК с одинаковой ионной силой на семена в данном временном интервале.

ФИЗИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ВЕЩЕСТВ ИЗ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ЛЬНА-ДОЛГУНЦА

Белопухов С.Л., Орджоникидзе К.Г., Гришина Е.А., Яшин М.А.

Российский государственный аграрный университет – МСХА
имени К.А.Тимирязева, г. Москва

Разработка и внедрение технологий комплексной переработки отходов, образующихся при переработке ежегодно возобновляемого растительного сырья, в том числе льна-долгунца, является перспективным направлением развития агропромышленного комплекса. Современные агротехнологии выращивания льна с применением защитно-стимулирующих комплексов (ЗСК), в состав которых входят физиологически-активные вещества, позволяют в максимальной степени реализовать продуктивность культуры и получать урожаи по семенам в среднем 10-12 ц/га, по волокну – 18-20 ц/га. До настоящего времени практически не перерабатывали льнокостру, некондиционные семена и короткое волокно, объем которых может достигать до 20-30 ц/га. В небольших объемах из семян льна извлекают биологически активные соединения: стеролы, сквален, витамин Е, органические кислоты и т.д. В процессе вегетации лен накапливает разнообразные химические вещества, которые при соответствующей переработке могут быть использованы в химической, медицинской, пищевой, текстильной и других отраслях промышленности, в качестве кормовых добавок в животноводстве, регуляторов роста в растениеводстве.

Разработанная нами технология позволяет выделять из костры льна и угаров – отходов льночесальной промышленности, биологически активные соли гуминовых и фульвокислот, низкомолекулярные органические кислоты, фенольные соединения. Их количество и соотношения между компонентами зависят от состава ЗСК при предпосевной обработке семян, всходов льна-долгунца и некорневой обработке растений. Установлены оптимальные температурные режимы, pH и концентрации реагентов, способствующие максимальному извлечению биологически активных веществ.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИГНИНА, ВЫДЕЛЕННОГО ИЗ ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ *RHODIOLA ROSEA* И *SERRATULA CORONATA*

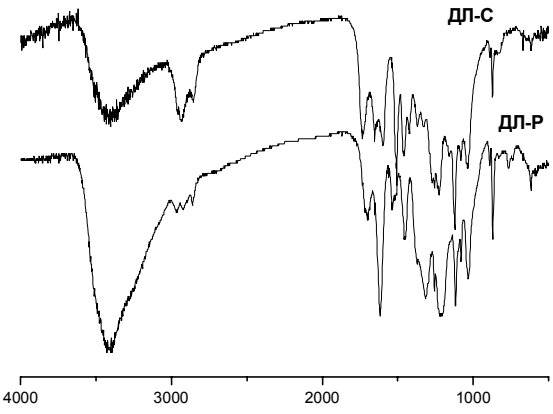
Белый В.А., Кочева Л.С., Мишуров В.П., Карманов А.П.

Институт химии КомиНЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

Малоизмененные лигнины, в силу выраженных ценных свойств [1], являются перспективным материалом для химической промышленности, фармацевтики и косметологии. В данной работе были показаны особенности химической структуры лигнинов недревесных растений: родиолы розовой (*Rhodiola rosea* L.) и серпухи венценосной (*Serratula coronata* L.).

Препараты были выделены диоксановым методом. Охарактеризованы методами ИК и ЯМР спектроскопии. По данным элементного и функционального анализа определено для ДЛР: С=56,2%; Н=4,9%; О=38,4%; $OH_{фен}$ = 5,8%; OH_{COOH} =2,2%; для ДЛС: С=59,0%; Н=6,3%; О=33,1%; $OH_{фен}$ = 3,1%; OH_{COOH} =2,3%.

Приведенные ИК спектры (см. рисунок) показывают структурные различия в строении лигнина, обусловленные природой исходного растительного материала. На основании анализа ИК-спектров исследуемые лигнины следует отнести к гваяцил-сирингил-кумаровому типу (GSH).



ИК-спектры ДЛР и ДЛС.

Значения pK_a фенольных гидроксилов (числитель – сопряженные структуры, знаменатель – несопряженные) и их количество

Образец лигнина	Длина волны, нм			Кол-во $OH_{фен.}$, % масс.		
	250	300	350	$OH_{несопр.}$	$OH_{сопр}$	$OH_{общ.}$
ДЛР	8,00/10,24	-/10,00	8,00/-	2,70	0,73	3,43
ДЛС	9,03/11,80	-/11,20	8,52/-	1,61	0,26	1,87

Мерой количественной оценки кислотно-основных свойств лигнина является величина pK_a его структурных фрагментов (таблица). В данной работе был использован спектрофотометрический метод определения pK_a [2].

Экспериментально установлено, что в препаратах преобладают несопряженные структуры с высокими значениями констант ионизации.

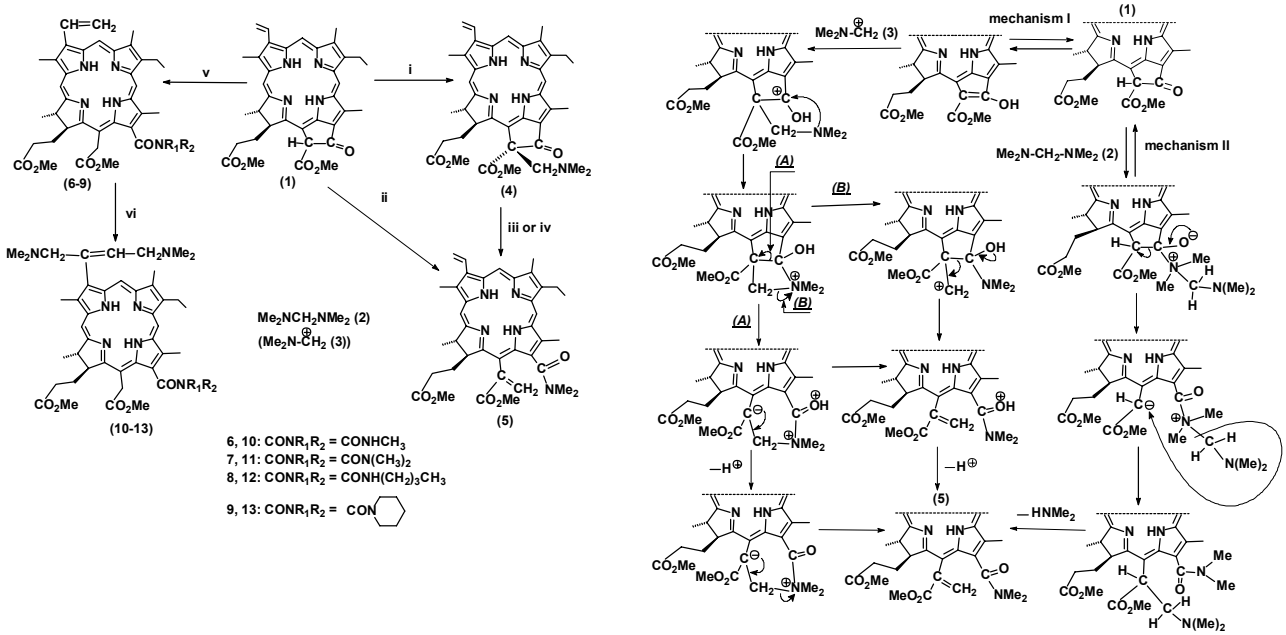
1. Кочева Л.С. Исследование структуры и антиоксидантных свойств лигнинов пшеницы и овса / Л.С. Кочева, М.Ф. Борисенков, А.П. Карманов, В.П. Мишуров, Л.В. Спирихин, Ю.Б. Монаков // Журнал прикладной химии, 2005. – Т. 78. - №8. – С.1367-1374.
2. Боголицин К.Г. Дифференцированное определение констант кислотности структурных фрагментов лигнина / К.Г. Боголицин, Д.С. Косяков, Н.С. Горбова, С.С. Хвиюзов // Химия растительного сырья, 2007. – №4. – С.45-52.

АМИНОМЕТИЛИРОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ХЛОРОФИЛЛА А С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИС(N,N-ДИМЕТИЛАМИНО)МЕТАНА

Белых Д.В.[1], Тарабукина И.С.[1], Груздев И.В.[2], Кодесс М.И.[3], Кучин А.В.[1]

[1] Институт химии КомиНЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия
[2] Институт биологии КомиНЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия
[3] Институт органического синтеза УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

Внедрение на периферию хлоринового макроцикла третичных амино-групп, алкилирование которых приводит к соответствующим солям четырехзамещенного аммония, представляет интерес с точки зрения синтеза катионных фотосенсибилизаторов. Известно, что *бис*(N,N-диметиламино)метан **2** может быть использован в качестве исходного соединения для генерирования диметиламинометильного катиона **3**. Этот процесс может быть использован для аминометилирования производных хлорофилла а. В настоящей работе выполнено аминометилирование метилфеофорбида а (**1**) (в енольной форме) и 13-амидов хлорина e_6 (**6-9**) (Схема).



i **2**, ТГФ-AcOH, 10-12°C; ii **2**, THF, кипячение 8 ч; iii THF-AcOH, 48 ч, комн. темп.; iv ТГФ, кипячение, v HNR_1R_2, $CHCl_3$ или THF, комн. темп.; vi **2**, ТГФ-AcOH, кипячение, 0.5 ч

Предполагаемый механизм образования продуктов аминометилирования – электрофильное замещение в винильную или енольную (в случае **1**) группу (электрофил – катион **3**). Как и следовало ожидать, **1** реагирует в более мягких условиях (кратная связь в енольной группе активирована +М-эффектом ОН-группы). Изомеризация **4** приводит к образованию хлорина **5**. То же соединение образуется при действии **2** непосредственно на **1**. Возможные механизмы этих реакций приведены на схеме.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕСКВИТЕРПЕНОВЫХ ЛАКТОНОВ В ЭФИРНОМ МАСЛЕ *INULA HELENIUM*

Бобылева М.С.[1], Куликов Н.С.[1], Вьюков А.А.[2]

[1] Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва
[2] ООО «Биоцевтика», г. Москва

В настоящее время из растительных источников выделено свыше 1200 лактонов различного типа. Этот класс терпеноидов привлекает внимание исследователей в связи с широким спектром их биологического действия – антигельминтного, противовоспалительного, противомалярийного и, по некоторым данным, противоопухолевого. Важнейшей группой биологически активных веществ, обуславливающей данные фармакологические эффекты, являются сесквитерпеновые лактоны (СЛ), к которым относятся, в частности, алантолактон, изоалантолактон и дигидроалантолактон, входящие в состав эфирного масла девясила высокого (*Inula helenium*).

В связи с этим, в работе для извлечения эфирного масла из корней девясила высокого, был использован метод докритической экстракции жидкой двуокисью углерода, обеспечивающий максимальный выход целевого вещества по сравнению с классическими методами. По данным хромато-масс-спектрометрического исследования основными компонентами образца эфирного масла девясила являются алантолактон (51%), изоалантолактон (44%), обнаружены также следовые количества дигидроалантолактона (0,5%). Полученные результаты позволяют сделать вывод о перспективности применения метода докритической флюидной экстракции для селективного извлечения СЛ из данного растительного сырья.

СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА *ARTEMISIA ABSINTHIUM*, ПОЛУЧЕННОГО ДОКРИТИЧЕСКОЙ CO_2-ЭКСТРАКЦИЕЙ

Бобылева М.С.[1], Куликов Н.С.[1], Вьюков А.А.[2]

[1] Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва
[2] ООО «Биоцевтика», г. Москва

Препараты на основе полыни горькой (*Artemisia absinthium*) обладают широким спектром терапевтического действия и с успехом применяются в практической и народной медицине. Особое внимание уделяют исследованию эфирного масла полыни, динамике его накопления и изменчивости состава. Известно несколько способов выделения эфирного масла из растительного сырья, основным из которых является перегонка с водяным паром. Экстракция сжиженными газами для большинства растительных объектов остается пока малоизученной.

В данной работе методом хромато-масс-спектрометрии исследован химический состав эфирного масла *Artemisia absinthium*, полученного в режиме низкотемпературной докритической экстракции сжиженным диоксидом углерода (6,5 МПа, 23-28 °С) из воздушно-сухого сырья, собранного в Украине. Измерения поводили на хромато-масс-спектрометре Finnigan MAT 112S в режиме электронного удара (70 эВ).

В эфирном масле полыни обнаружено около 70 компонентов, из которых 34 основных идентифицированы. К доминирующим компонентам относятся: сабинен (10%), мирцен (10%), β-туйон (29%), α-туйон (3%), сабинилацетат (4%), алантолактон (1,5%) и изоалантолактон (14%).

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АНТИОКСИДАНТНЫХ КОМПОНЕНТОВ РАСТИТЕЛЬНЫХ ЭКСТРАКТОВ СО СТАБИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ МЕТОДОМ ЭПР

Богушевич С.Е., Матвейчук С.В.

Институт физико-органической химии НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь

Актуальность работы связана с необходимостью оценки качества и биологической эффективности пищевой, косметической, фармацевтической продукции, определения оптимального количества вводимых в нее добавок, исследования окислительно-восстановительных процессов с участием антиоксидантов на стадии хранения.

Исследования проведены на экстрактах коры дуба, толокнянки, тысячелистника и шелухи репчатого лука, полученных с помощью полярных (вода и этанол) и неполярных растворителей (хлороформ и гексан). Было установлено, что антиоксидантная активность (АОА) экстрактов, оцениваемая методом спектрофотометрии по скорости реакции восстановления ими стабильного радикала дифенилпикрилгидразила (ДФПГ) в среде этанола, зависит от условий экстрагирования: в неполярных растворителях она минимальна. Водные и этанольные экстракты содержат приблизительно одинаковое количество экстрактивных веществ. Однако, первые из них проявляют меньшую АОА, хотя в их составе, согласно данным ИК-спектроскопии, содержание фенольных соединений выше. Вероятно, этот эффект связан с обнаруженным нами методом ЭПР явлением диффузии ионов переходных металлов (Mn^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}) из растительного сырья в водный экстракт.

Предложен способ качественной оценки АОА растительных экстрактов по кинетическим параметрам реакции восстановления ими ДФПГ, контролируемой методом ЭПР по уменьшению интенсивности центральной линии его сигнала. Методическая схема отработана на этанольных растворах полученных экстрактов. Определенная таким образом их АОА относительно стандартного флавоноида кверцетина увеличивается в ряду: тысячелистник < шелуха репчатого лука < кора дуба < кверцетин < толокнянка и согласуется с последовательностью, полученной спектрофотометрическим методом. Предложена формула, позволяющая по изменению интенсивности сигнала ЭПР от ДФПГ оценивать, во сколько раз антирадикальная эффективность исследуемого объекта выше антирадикальной эффективности стандарта.

Методом ЭПР на примере этанольных растворов нитроксильных радикалов 2,2,5,5-тетраметил-4-карбамидо-пироллидон-1-оксила (3-carbamoyl-PROXYL) и 2,2,6,6-тетраметил-4-сукцинилпиперидин-1-оксила (4-succinic-TEMPO) обнаружено, что в отличие от ДФПГ их взаимодействие с полифенольными соединениями растительных экстрактов затруднено. Из ряда стандартных антиоксидантов восстановить 4-succinic-TEMPO удалось лишь аскорбиновой кислотой. Это может быть связано, во-первых, с его особенностью легко восстанавливаться только в кислой среде, во-вторых, с сильными антиоксидантными свойствами самой кислоты, в-третьих, с влиянием кислорода и растворителя на состояние радикала. Установлены закономерности такого влияния. При удалении кислорода из раствора путем вакуумирования с одновременным охлаждением до 77К наблюдается сужение линий в спектре ЭПР нитроксильного радикала и значительное увеличение их интенсивностей. После 4-5 циклов откачки система достигает постоянных значений амплитуды и ширины линий. При напуске воздуха система возвращается в исходное состояние. При разбавлении раствора или после вакуумирования в системе «радикал – растворитель» также нарушается равновесие, восстанавливающееся в течение 1-7 дней. Сделано предположение о том, что в растворе образуются неустойчивые комплексы «растворитель – радикал – кислород», которые ухудшают процесс переноса электрона и протона, препятствуя протеканию реакции восстановления радикала антиоксидантом. Установлено, что меньшее влияние кислород и этанол (как растворитель) оказывают на состояние ДФПГ. Показана перспективность применения метода ЭПР для определения АОА растительных экстрактов.

ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ БИОПОЛИМЕРОВ

Бойцова Т.А., Паламарчук И.А., Афанасьев Н.И., Бровко О.С., Макаревич Н.А.

Институт экологических проблем Севера УрО РАН, 163061, г. Архангельск

Природные биополимеры – полиэлектролиты: лигносульфонаты ЛС (анионный полиэлектролит) – содержат метоксильные, фенольные, спиртовые гидроксильные, карбонильные, карбоксильные и сульфогруппы в натриевой форме, при действии, на которые растворами кислот Na-форма легко переходит в H-форму (лигносульфоновую кислоту – ЛСН); хитозан ХТ (катионный полиэлектролит), аминополисахарид 2-амино-2-дезокси-β-D-глюкан, образуется при дезацитилировании хитина, наряду с полярными гидроксильными группами – содержит реакционноспособные аминогруппы; полиэтиленполиамин ПЭПА (катионный полиэлектролит) – синтетический полимер, содержит аминогруппы с различной степенью замещения, главным образом, вторичные и концевые – первичные аминогруппы. Комбинация анионной и катионной форм этих полиэлектролитов позволяет получать интерполимерные комплексы различного технического назначения. Изучение поверхностно-активных свойств исходных компонентов и получаемых соединений важно для понимания процесса комплексообразования.

Методом Вильгельми измерено поверхностное натяжение водных растворов ЛСН, ХТ, ПЭПА и их комплексов. Установлено, что водные растворы хитозана менее поверхностно активны, чем водные растворы ПЭПА и лигносульфоновой кислоты, а в ряду полимергомологов хитозана поверхностная активность линейно возрастает с ростом молярной массы ХТ: $G=0{,}20\cdot M-1{,}56\cdot 10^{3}$.

Поверхностная активность G водных растворов полиэлектролитов

Полиэлектролит	Молекулярная масса, *а. е. м.*	Поверхностная активность $G\cdot 10^{-3}$, Дж·м/кмоль	Уравнения касательной при $C\to 0$ $\sigma = f(C\cdot 10^{6})$
Лигносульфоновая кислота	24200	25,0	$\sigma = -25{,}0\cdot C + 72{,}5$ $R^2=0{,}968$
Полиэтиленполиамин	4950	18,1	$\sigma = -18{,}100\cdot C + 72{,}5$ $R^2=0{,}981$
Хитозан	30000	5,2	$\sigma = -5{,}154\cdot C + 72{,}5$ $R^2=0{,}988$
	87900	11,5	$\sigma = -11{,}487\cdot C + 72{,}5$ $R^2=0{,}974$
	246800	47,0	$\sigma = -46{,}970\cdot C + 72{,}5$ $R^2=0{,}986$

Выявлено, что поверхностное натяжение на границе раствор – газ в исследуемых гетерогенных системах может характеризовать фазовые переходы.

ОТНЕСЕНИЕ КОНФИГУРАЦИИ ПРИ АНОМЕРНОМ ЦЕНТРЕ УГЛЕВОДОВ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ НА ОСНОВЕ КССВ $^{13}C–^{13}C$ МЕЖДУ ЯДРАМИ УГЛЕРОДА

Бородкина В.А., Истомина Н.В., Кривдин Л.Б.

Ангарская государственная техническая академия

Установление конфигурационного строения углеводов растительного происхождения в белках, нуклеиновых кислотах, нуклеотидах, нуклеозидах, коферментах и продуктах их метаболизма представляет исключительную важность для изучения и прогнозирования их биологической активности.

Имеющиеся экспериментальные данные по константам спин-спинового взаимодействия (КССВ) между ядрами углерода КССВ ^{13}C-^{13}C в углеводах позволяют предположить, что они чувствительны к стереохимическим эффектам, проявляя зависимость от конфигурации аномерного центра. Однако этих данных недостаточно для стереохимического анализа углеводов вследствие трудностей, возникающих при измерении КССВ ^{13}C-^{13}C, требующем, как правило, использования образцов, селективно меченых изотопом ^{13}C. В значительной мере этот пробел восполняют теоретические расчеты КССВ.

В ряду моносахаридов альдоз D-ряда проведен квантовохимический расчет КССВ ^{13}C-^{13}C в конформерах α- и β-аномеров всех пента- и гексапираноз, тетра-, пента- и гексафураноз, а также гексасептаноз. Сформулированы общие правила, связывающие стереоспецифичность констант с взаимной ориентацией гидроксилов при атомах углерода C^1 и C^2 в циклических формах моносахаридов.

Для пиранозного и септанозного циклов:

• в углеводе с диаксиальной ориентацией гидроксильных групп при атомах углерода C^1 и C^2 (*aa*) константа $^1J(C^1,C^2)$ больше, чем в другом его аномере с экваториальным аномерным гидроксилом и аксиальной гидроксильной группой при C^2 (*ea*);

• в углеводе с аксиальным аномерным гидроксилом и экваториальной гидроксильной группой при C^2 (*ae*) константа $^1J(C^1,C^2)$ больше, чем в другой его конформации с экваториальным аномерным гидроксилом и аксиальной гидроксильной группой при C^2 (*ea*).

Для пиранозного цикла:

• в углеводе с диэкваториальной ориентацией гидроксильных групп при атомах углерода C^1 и C^2 (*ee*) константа $^1J(C^1,C^2)$, как правило, больше, чем в другом его аномере с аксиальным аномерным гидроксилом и экваториальной гидроксильной группой при C^2 (*ae*).

Для фуранозного цикла:

• в случае *транс*-ориентации гидроксильных групп при атомах углерода C^1 и C^2 значение константы $^1J(C^1,C^2)$ больше, чем при их *цис*-ориентации.

РАСТЕНИЯ РОДА *ACONITUM* – КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ ПРЕПАРАТОВ

Бурдельная Е.В., Демеубаева А.М., Турмухамбетов А.Ж., Сейдахметова Р.Б., Ахметова С.Б., Адекенов С.М.

Научно-производственный центр «Фитохимия»
100009, Республика Казахстан, г. Караганда, ул. Газалиева ,4

Растения рода *Aconitum* семейства *Ranunculaceae*, произрастающие на территории Республики Казахстан, являются одним из основных источников важного класса вторичных метаболитов – дитерпеновых алкалоидов, которые обладают высокой физиологической активностью и широким спектром действия.

Целью данного исследования стало изучение антибактериальной активности некоторых видов растений рода *Aconitum*, произрастающих на территории Республики Казахстан. Изучение антибактериальной активности проводилось по отношению к штаммам грамположительных бактерий *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, к грамотрицательному штамму *Escherichia coli* и к дрожжевому грибку *Candida albicans* методом диффузии в агар (лунок). Препараты сравнения – натриевая соль бензилпинициллина для бактерий и нистатин для дрожжевого грибка *Candida albicans*.

В качестве объектов исследования были взяты экстракты растений *Aconitum leucostomum* Worosch., *Aconitum monticola* Steinb., *Aconitum soongaricum* L., *Aconitum antoroideum* L. и *Aconitum villosum* L.

В результате проведенных исследований установлено, что представленные образцы проявляют в разной степени выраженности антибактериальную активность. Сумма экстрактивных веществ, выделенная из надземной части аконита противоядного, обладает выраженной антибактериальной активностью в отношении грамотрицательного штамма *Escherichia coli*, превосходящую действие препарата сравнения – натриевую соль бензилпиниципллина. Умеренно выраженным антибактериальным действием в отношении грамположительных тест-штаммов *Bacillus subtilis* обладают сумма алкалоидов аконита горного (корни), аконита джунгарского (корни), а сумма экстрактивных веществ надземной части аконита горного и аконита противоядного в отношении к *Staphylococcus aureus*.

Антигрибковую активность в отношении *Candida albicans* проявляют экстракты аконита горного (подземные и надземные органы) и аконита противоядного.

Таким образом, растения рода *Aconitum* весьма перспективны для получения новых лекарственных препаратов антибактериального действия.

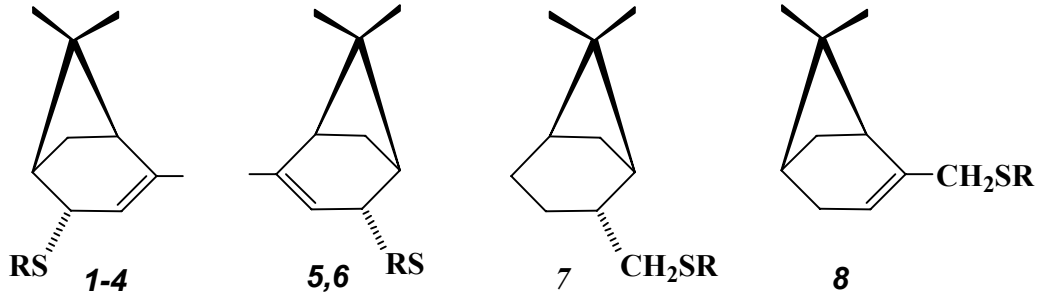
АНТИМИКОТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ ПИНАНОВОГО РЯДА

Вакуленко И.А.[а], Старцева В.А.[а], Никитина Л.Е.[а], Лисовская С.А.[б], Глушко Н.И.[б], Фролова Л.Л.[в], Кучин А.В.[в]

[а] Казанский государственный медицинский университет, 420012, г. Казань, ул. Бутлерова, 49, E-mail:nikit@mi.ru
[б] Казанский научно-исследовательский институт эпидемиологии и микробиологии
[в] Институт химии Коми научного центра УрО РАН, г. Сыктывкар, E-mail: frolova-ll@chemi.komisc.ru

Изучены противогрибковые свойства природных монотерпеноидов пинанового ряда (+)- и (–)-α-пиненов, (–)-β-пинена, (+)- и (–)-*цис*-вербенолов, (+)- и (–)-*транс*-вербенолов, миртенола, а также их серосодержащих производных [1,2] в отношении мицеллиальных и дрожжеподобных грибов с использованием диско-диффузионного метода на агаризованной среде.

Из исходных терпенов (+)-*транс*-вербенол оказался наиболее активным (высокая активность в отношении грибов рода *Candida*, *Penicillium* и др.). Введение в пинановую структуру алкилсульфидных групп (-S-*i*-Pr, -S-CH_2-CH_2SH, -S-$(CH_2)_2$-S-$(CH_2)_2$SH) приводит к соединениям (**1**,**2**,**7**), практически не обладающим противогрибковой активностью. Введение фрагмента меркаптоуксусной кислоты (-SCH_2COOH) практически не изменяет активности полученных соединений (**3**,**5**) по сравнению с исходными терпенами. Терпенсульфиды (**4**,**6**), содержащие фрагмент метилового эфира меркаптоуксусной кислоты, показали высокую антимикотическую активность в отношении патогенных грибов *Candida albicans* и *Penicillium tardum*, непатогенных грибов *Aspergillus niger* и *Epidermophyton flocossum*.



***R* = *i*-Pr (1), $(CH_2)_2S(CH_2)SH$ (2), CH_2COOH (3,5), CH_2COOCH_3 (4,6,8), $(CH_2)_2SH$ (7)**

Исследования на мутагенность и генотоксичность исходных терпенов и терпенсульфидов свидетельствуют о том, что они не являются прямыми мутагенами, следовательно, невелика вероятность проявления ими канцерогенных свойств.

1. И.А. Вакуленко, В.А. Старцева, Л.Е. Никитина, Н.П. Артемова, Л.Л. Фролова, А.В. Кучин // ХПС, № 6, 565 (2006).
2. Никитина Л.Е., Вакуленко И.А., Артемова Н.П., Кучин А.В., Фролова Л.Л. «Способ получения транс-пиненилсульфидов»// Патент Р.Ф. № 2296749 (18.08.2005).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 04-04-97511 ОФИ.

ПРОТИВОГРИБКОВАЯ АКТИВНОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ КАРАНОВОГО РЯДА

Вакуленко И.А.[а], Старцева В.А.[а], Никитина Л.Е.[а], Лисовская С.А.[б], Глушко Н.И.[б], Фролова Л.Л.[в], Кучин А.В.[в]

[а] Казанский государственный медицинский университет, 420012, г. Казань, ул. Бутлерова, 49, E-mail:nikit@mi.ru
[б] Казанский научно-исследовательский институт эпидемиологии и микробиологии
[в] Институт химии Коми научного центра УрО РАН, г. Сыктывкар, E-mail: info@chemi.komisc.ru

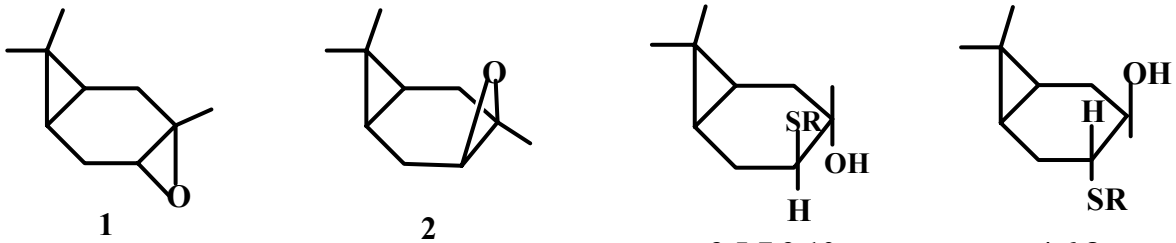
Целью данной работы явилось исследование противогрибковой активности соединений каранового ряда: эпоксикаранов (**1**,**2**) и синтезированных на их основе тиокаранолов (**3**-**10**) в отношении мицеллиальных и дрожжеподобных грибов с использованием диско-диффузионного метода на агаризованной среде.

β-окись 3-карена является более активной по сравнению с α-окисью 3-карена, проявляя умеренную активность против грибов Candida parapsilosis, Candida krusei. Противогрибковые свойства α-окиси 3-карена выражены слабо.

Введение фрагмента S-CH_3 в молекулу окисей 3-карена привело к повышению противогрибковой активности соединений (**3**,**4**).

На следующем этапе работы испытаниям на противогрибковую активность были подвергнуты изомерные соединения, содержащие аллильный или бензильный фрагменты (**5**-**8**). Такой выбор фрагментов неслучаен, т.к. бензильный и аллильный фрагменты входят в состав многих современных лекарственных препаратов. Однако противогрибковая активность полученных тиокаранолов (**5**-**8**) оказалась весьма слабой.

Далее, нам представилось интересным исследовать противогрибковую активность изомерных тиокаранолов, содержащих бутильный (**10**) и *изо*-бутильный фрагменты (**9**). Было установлено, что на антимикотическую активность влияет и степень разветвленности углеводородной цепи вводимого фрагмента.



1 **2** **3,5,7,9,10** **4,6,8**

R= Me (3,4), -$CH_2C_6H_5$ (5,6), -$CH_2CH{=}CH_2$ (7,8), *i*-Bu- (9), *n*-Bu (10)

Таким образом, сравнительный анализ синтезированных нами соединений еще раз доказывает, что характер и степень биологической активности соединения определяется не только природой функциональных групп, но и пространственным строением молекулы, оказывающим решающее влияние на её биологическую активность.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ АРАБИНОГАЛАКТАНА ИЗ ОПИЛОК ЛИСТВЕННИЦЫ СИБИРСКОЙ

Василишин М.С., Будаева В.В., Карпов А.Г., Кухленко А.А., Чернакова Н.С.

Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, г. Бийск

Комплексная проверка биомассы лиственницы сибирской позволяет получать ряд ценных компонентов, в том числе и арабиногалактан (АГ), выделяемый путём водной экстракции из щепы или опилок. Полнота извлечения АГ в значительной степени определяется эффективностью воздействия рабочих органов аппарата на обрабатываемый материал.

Нами исследован процесс экстракции АГ из опилок лиственницы сибирской в установке с роторно-пульсационным аппаратом (РПА). В РПА активный гидродинамический режим, механические колебания широкого диапазона частот и другие факторы сочетаются с мощным силовым воздействием на частицы сырья (деформация, резание и т. п.). При этом существенно интенсифицируется межфазный массообмен.

Эксперименты проводили в двухступенчатом РПА при варьировании числа оборотов ротора в диапазоне 1000…3000 об/мин. и температуры экстрагента 20…90°С. Радиальный зазор между ротором и статором аппарата составлял $1{,}5*10^{-3}$ м. Экстракции подвергалась фракция опилок с размером частиц $(0{,}63…2{,}5)*10^{-3}$ м., при этом соотношение сырьё : экстрагент составляло 1:16.

В ходе экспериментов через определённые промежутки времени отбирали пробы для определения массовой доли АГ в экстракте. Степень извлечения вычисляли на основе решения уравнения материального баланса.

Определены кинетические закономерности процесса. Показано, что применение РПА примерно в 6 раз сокращает продолжительность операции в сравнении с экстракцией в емкостной аппаратуре с перемешивающим устройством. Отмечен факт разогрева обрабатываемой суспензии со скоростью 0,2°С/мин.

Таким образом, применение РПА позволяет существенно интенсифицировать экстракцию АГ из опилок лиственницы сибирской за счёт улучшения условий взаимодействия и увеличения площади контакта фаз.

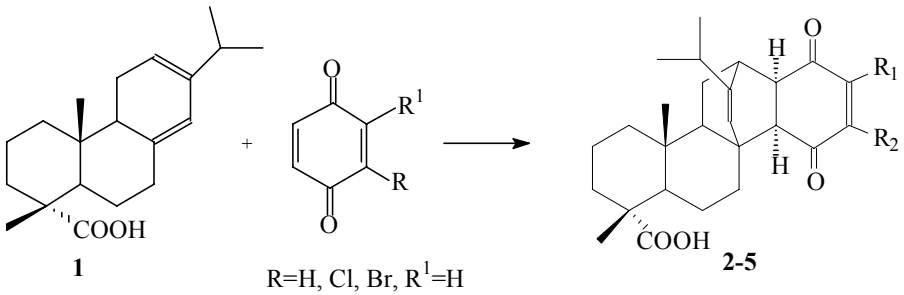
СМОЛЯНЫЕ КИСЛОТЫ В ДИЕНОВОМ СИНТЕЗЕ: НОВЫЙ МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЙ ПОДХОД

Вафина Г.Ф., Фазлыев Р.Р.

Институт органической химии УНЦ РАН
450054, Уфа, пр. Октября, 71, факс: (347)235 60 66, E-mail: vafina@anrb.ru

Синтетические трансформации природных соединений с целью разработки биологически активных агентов стали основой активно развивающегося научного направления тонкого органического синтеза и медицинской химии. Соединениями, сочетающими доступность с ценной биологической активностью, богат класс дитерпеноидов. Поскольку дитерпеновые смоляные кислоты и их хиноновые аддукты представляют большой интерес в медицинской практике, нами разработан новый способ получения хиноновых аддуктов левопимаровой кислоты с применением ионных жидкостей.

Нами исследована реакция Дильса-Альдера левопимаровой кислоты **1** с хинонами в присутствии каталитических количеств ионных жидкостей – 1-бутил-3-метилимидазолия (Bmim), содержащего в качестве анионов – $[BF_4]^-$, $[PF_6]^-$ и $[CF_3CO_2]^-$. В качестве диенофилов использованы 1,4-бензохинон, 2-Cl- и 2-Br-1,4-бензохиноны, α-нафтохинон. Установлено, что ионные жидкости проявляют различную каталитическую активность в процессе образования аддуктов диенового синтеза левопимаровой кислоты **1**. Во всех случаях наблюдается значительное (иногда более чем в 100 раз) сокращение времени реакции. Наибольшую каталитическую активность проявляет (Bmim)-PF_6. В этом случае наблюдается количественный выход аддуктов диенового синтеза **2**, **3а**,**б**, **5**. Кроме того, в этих условия 2-Br-1,4-бензохинон образует аддукт диенового синтеза **4а**,**б** с выходом 83% (без ионных жидкостей реакция не идет). В то же время, катализ солями имидазолия не оказывает влияния на региоселективность реакции **1** с 2-галоидхинонами, в обоих случаях образуются два региозомера в соотношении ~7:1 с преобладанием 3-галоидзамещенной хинопимаровой кислоты.



1 R=H, Cl, Br, R^1=H; R=R^1=$(CH)_4$

2-5

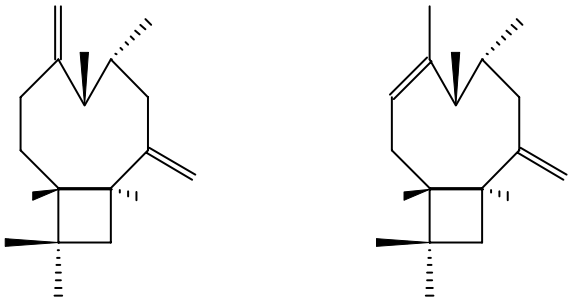
R_1=H, R_2=H (**2**) R_1=H, R_2=Br (**4а**)
R_1=Cl, R_2=H (**3б**) R_1=Br, R_2=H (**4б**)
R_1=H, R_2=Cl (**3а**) R_1=R_2=$(CH)_4$ (**5**)

СЕСКВИТЕРПЕНДИОЛЫ И ТРИТЕРПЕНОВАЯ КИСЛОТА ИЗ БЕРЕЗОВЫХ ПОЧЕК *BETULA PENDULA* ROTH.

Ведерников Д.Н., Рощин В.И.

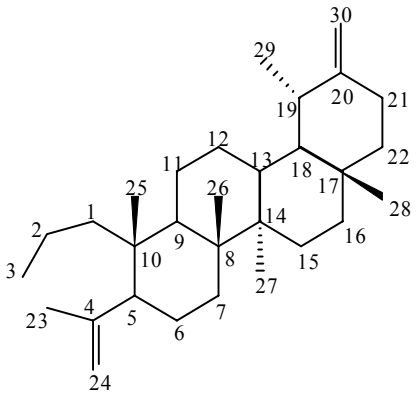
Санкт-Петербургская лесотехническая академия, г.Санкт-Петербург

Из углеводородного экстракта березовых почек была выделена фракция с двумя новыми производными кариофиллена: 5β,6α-дигидрокси-кариофилла-4(14), 8(15)-диен 56% и 5β,6α-дигидрокси-кариофилла-3, 8(15)-диен 44%.



Абсолютная конфигурация молекулы кариофиллен-диола с двумя гидроксилами устанавливалась на основании NOESY – эксперимента спектроскопии ЯМР^{1}Н.

В экстракте также была обнаружена новая секо-кислота тараксастанового типа: 3,4-секотараксастан-4(24), 20(30)-диен-3-овая кислота.



Абсолютная конфигурация молекулы кислоты устанавливалась на основании результатов рентгеноструктурного анализа кристаллов метилового эфира кислоты и определения величины и знака оптического вращения метилового эфира кислоты.

ARCTIUM TOMENTOSUM MILL. – ПЕРСПЕКТИВНОЕ ЛЕКАРСТВЕННОЕ РАСТЕНИЕ ФЛОРЫ СИБИРИ

Величко В.В., Ханина М.А.

Кафедра фармакогнозии с курсом ботаники Новосибирского государственного медицинского университета, г. Новосибирск, Россия

Лопух войлочный – растение широко распространенное во флоре Западной Сибири, издавна применяемое в народной медицине в качестве ранозаживляющего, противовоспалительного, кровоочистительного, мочегонного средства, для регуляции обмена веществ, при раковых опухолях различных органов. В официнальной медицине применяются корни лопуха, а надземная часть, значительно превышающая корни по фитомассе, остается не востребованной. В связи с этим актуальным является сравнительное фармакогностическое исследование корней и листьев лопуха с целью расширения сырьевой базы и показаний его применения в медицинской практике.

Цель: сравнительное фармакогностическое исследование листьев и корней лопуха войлочного, собранного по фазам развития растения, из разных мест произрастания.

Материалы и методы: объектами исследования служили надземная и подземная части растения. Методы исследования: микроскопические, хроматография (высокоэффективная жидкостная (ВЭЖХ), тонкослойная (ТХ), бумажная (БХ)); спектрофотометрия, титриметрия, гравиметрия.

Результаты: установлены микродиагностические признаки надземной и подземной части лопуха войлочного, что в дальнейшем будет использовано для составления проекта фармакопейной статьи и установления подлинности сырья.

Разными методами хроматографии с использованием различных систем растворителей показано присутствие в корнях и листьях веществ фенольной природы: кофейной, хлорогеновой, феруловой, галловой и м-оксикоричной кислот, рутина, кверцетина и кверцетина рамнозида, а также кумаринов: кумарина, умбеллиферона, скополетина, эскулина, эскулетина. Методом спектрофотометрии и хроматоспектрофотометрии определено количественное содержание оксикоричных кислот, флавоноидов, кумаринов в пересчете на преобладающий компонент в динамике развития растения в течение вегетационного периода. Определен фракционный состав полисахаридного комплекса (водорастворимые полисахариды, пектиновые вещества, гемицеллюлоза А и Б), количественное содержание инулина, количество полифенольных окисляемых соединений, витамина С, содержание микроэлементов в сырье и экстрактах. Определены числовые показатели для сырья. Определены оптимальные параметры экстракции суммы биологически активных веществ (БАВ) из сырья (такие, как степень измельченности сырья, экстрагент, соотношение сырья и экстрагента, время экстракции). Исследование динамики накопления БАВ в течение вегетационного периода позволило определить фазу заготовки сырья. Получены сухие экстракты из листьев и корней лопуха, проведена их стандартизация и фармакологические исследования в качестве средств, повышающих качество и снижающих токсичность лечения при проведении химиотерапии.

Выводы: В результате проведенного исследования установлены показатели подлинности и доброкачественности, выявлена близость химического состава по качественному составу и количественному содержанию корней и листьев лопуха войлочного. Это создает предпосылки для дальнейшего исследования данного растения с целью внедрения в официнальную медицину надземной части, что выгодно с точки зрения расширения спектра фармакологической активности и расширения сырьевой базы вида.

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ЛИШАЙНИКОВ Р. *CETRARIA*

Вершинина С.Э., Кравченко О.Ю.

Иркутский государственный технический университет

Лишайники рода *Cetrária Ach*. (сем. *Parmeliaceae*) широко распространены на территории Северной Евразии: они произрастают в различных экотопах на севере Европейской России, в Сибири и на Дальнем Востоке. Лишайники являются ценным кормовым сырьем, используются в фармацевтическом производстве, и хотя в научной медицине не применяются, описано получение из них ряда лекарственных препаратов.

Существуют довольно немногочисленные и разрозненные сведения о содержании тех или иных элементов в составе лишайников. Содержание большинства микроэлементов в лишайниках в основном выше, чем у мохообразных, папоротников, хвойных, кустарников и трав.

Целью нашего исследования явилось исследование элементного состава талломов двух видов лишайников р. *Cetrária*, собранных в различных регионах России: Магаданской, Читинской и Иркутской областях, республиках Бурятия, Коми и Карелия.

Ранее полученные данные о содержании химических элементов в талломах *Cetrária islándica* немногочисленны и разрозненны. Результаты исследования элементного состава талломов *Cetrária laevigata* Rassad. получены впервые.

Из собранных образцов готовили растворы, затем анализировали методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) на квадрупольном масс-спектрометре Agilent 7500ce в рамках полуколичественного анализа (погрешность определения металлов может достигать ±30%, а неметаллов и элементов вблизи пределов обнаружения – более 30%).

В собранных образцах талломов лишайников р. *Cetrária* обнаружено 60 элементов; из них 27 макро- и микроэлементов и 33 редких элемента. Содержание большинства элементов в изученных образцах различается, и вероятно, находится в некоторой зависимости от субстрата, на котором обитает лишайник. В образцах отмечено большое количество Si, возможно, в связи с тем, что представители р. *Cetrária* произрастают в основном на скалах и каменистых россыпях. Также все образцы отличаются высоким содержанием калия и кальция.

Образцы лишайника *Cetrária laevigata*, собранные на территории Читинской области отличаются самым высоким содержанием следующих элементов: Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Mn, Fe и некоторых других.

Самое низкое содержание K, Ca, S и Cl наблюдается в образце лишайника *Cetrária islándica*, собранного в Республике Карелия.

В силу отсутствия предельно допустимых концентраций (ПДК) содержания токсичных элементов для лекарственного растительного сырья, в качестве ориентировочного критерия экологической чистоты был использован ПДК для чая, принятый в России (Гигиенические требования к качеству и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов СанПиН 2.3.2.560-02). Содержание токсичных элементов в исследованных образцах р. Cetraria не превышает предельно допустимых концентраций.

АНАЛИЗ ЖИРНОКИСЛОТНОГО СОСТАВА ЭКСТРАКТОВ ДРЕВЕСИНЫ РАЗНЫХ ВИДОВ РОДА *PINUS*

Волкович А.Н.[1], Ламоткин С.А.[1], Скаковский Е.Д.[2], Гайдукевич О.А.[2]

[1] Белорусский государственный технологический университет, г. Минск
[2] Институт физико-органической химии НАН Беларуси, г. Минск

Масла семян отдельных видов растений рода *Pinus* ввиду их уникального состава и относительной доступности нашли применение в пищевой промышленности и в медицине. Однако, для большинства видов этого рода анализ масла практически не проводился. Нами изучен ранее жирнокислотный состав масел сосны обыкновенной и сосны сибирской. Масла семян других представителей рода оказались труднодоступны. Известно, однако, что жирные кислоты входят в состав экстракционной канифоли и о происхождении их нет четких суждений.

Цель настоящей работы – анализ жирнокислотного состава экстрактов древесины деревьев рода *Pinus*, произрастающих в ботаническом саду НАН Беларуси.

Образцы древесины (ветки деревьев) следующих видов рода *Pinus*: Бунге, Веймутова, гибридная, горная, горная черная, Джефри, жесткая, кедр корейский, кедровый стланик, крымская, масонская, Муррея, низкая, обыкновенная, румелийская, пицундская, сибирская и скрученная, отбирали в сентябре-октябре 2007 года. Экстракцию проводили кипящим гексаном в аппарате Сокслета из измельченной древесины в течение 10 часов. После удаления растворителя экстракты (их вес составлял 0,6-2,4 % от веса древесины) растворяли в $CDCl_3$ для проведения ^{1}H и ^{13}C ЯМР анализа или переводили в метиловые эфиры для газохроматографического анализа.

Запись спектров ЯМР осуществляли на спектрометре AVANCE-500 с рабочей частотой 500 МГц для ядер ^{1}H и 125 МГц для ядер ^{13}C в количественном режиме. Жирнокислотный состав образцов определяли на газовом хроматографе HP 4890D, снабженном пламенно-ионизационным детектором.

ЯМР анализ показал, что жирные кислоты присутствуют во всех экстрактах в виде триглицеридов, количество которых составляет около 20% от общего веса экстракта. В составе масел идентифицированы жирные кислоты с длиной цепи от 8 до 22 атомов углерода, основные из которых: линолевая (12,5-41,3 %), олеиновая (8,3-24,5 %), γ-линоленовая (3,6-14,3 %), пальмитиновая (2,6-6,9 %), стеариновая (0,5-2,5 %), α-линоленовая (0,8-2,3 %), пиноленовая (0,2-1,5 %) кислоты.

Сравнительный жирнокислотный состав масел семян и древесины сосны обыкновенной приведен в таблице.

№	Кислота	Содержание кислоты в масле семян, %	Содержание кислоты в масле древесины, %
1	Линолевая	45,2	42,0
2	Олеиновая	14,5	28,0
3	γ-Линоленовая	21,6	11,2
4	Пальмитиновая	3,1	5,0
5	Стеариновая	1,8	0,5
6	α-Линоленовая	0,3	1,7
7	Пиноленовая	2,6	1,5

Таким образом, основные компоненты идентичны, но их количественное содержание в образцах масел, извлеченных из семян и древесины, различается.

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ, ПОДВЕРГНУТЫХ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

Волкович А.Н.[1], Ламоткин С.А.[1], Скаковский Е.Д.[2], Гайдукевич О.А.[2]

[1] Белорусский государственный технологический университет, г. Минск
[2] Институт физико-органической химии НАН Беларуси, г. Минск

Для организма человека не безразлично, за счет каких продуктов будет удовлетворяться потребность в жирах. Поскольку растительные масла являются основными источниками незаменимых полиненасыщенных жирных кислот, использование этих масел в пищу необходимо. Основная ценность растительных масел состоит в наличии в них жирных кислот с двумя и более ненасыщенными связями в молекуле. Это линолевая кислота $C_{18:2}$ и линоленовая кислота $C_{18:3}$. Эти кислоты называют незаменимыми или эссенциальными, так как они не образуются в организме, а поступают в него только с пищей, в основном с растительными маслами [1]. Однако встает вопрос об определении качественных и количественных характеристик масла, предлагаемого потребителю как на начальном этапе, так и контроль их изменения в процессе использования продукта. При приготовлении пищи растительные масла зачастую подвергаются термообработке, что приводит к термической деградации пищевых масел и жиров. Результаты зарубежных исследований [2] методами ^{1}H ЯМР и Фурье-ИК спектроскопии показывают, что образование карбонильных соединений (альдегидов, кетонов, свободных кислот и гидроксильных соединений) начинается при 150°С, и деградация становится значительной при 200°С и в результате нагревания при 300°С значительно увеличиваются концентрации продуктов разложения, а также содержание *транс*-изомеров ненасыщенных жирных кислот [3].

Нами были исследованы растительные масла, реализуемые в торговой сети г. Минска. Анализ проводили методом газовой хроматографии и методом ^{1}H и ^{13}C ЯМР спектроскопии.

Были исследованы различные режимы термической обработки масел (температуры от 180°С до 210°С, время от 1 до 48 часов). Было показано, что нагревание масел на открытом воздухе (210°С, 48 ч) приводит к заметному их разложению с уменьшением содержания ненасыщенных жирных кислот, увеличением содержания короткоцепочечных насыщенных жирных кислот и образованием продуктов окисления. Изменение содержания *транс*-изомеров ненасыщенных жирных кислот и жирнокислотный состав образцов определяли на газовом хроматографе HP 4890D, снабженном пламенно-ионизационным детектором.

1. С.Н. Кулакова, М.Г. Гаппаров, Е.В. Викторова. О растительных маслах нового поколения в нашем питании // Масложировая промышленность, 2005. – №1. – С. 4-8.
2. Moreno M. C. M. Study of the formation of carbonyl compounds in edible oils and fats by 1H-NMR and FTIR / Moreno M. C. M., Olivares D. Mendoza, Lopez F. J. Amezquita, Martinez V. Peris, Reig F. Bosch // J. Mol. Struct., 1999. – С. 482-483.
3. Shu-Hui Chen. Determination of fatty acids in vegetable oil by reversed-phase liquid chromatography with fluorescence detection SO / Shu-Hui Chen, Kwan-Cheng Chen, Hsiang-Mei Lien // J. Chromatogr. A., 1999. – V. 849, N 2, – С. 357-369.

ИЗУЧЕНИЕ ДУБИЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СБОРА «СТОПАЛ-БИО»

Воронова А.В., Маркарян А.А., Садоян В.А.

Московская медицинская академия им. И.М. Сеченова, г. Москва
ЗАО «Маги-фарма», Москва

В ходе разработки биологически активной добавки к пище, рекомендуемой для профилактики алкогольной интоксикации предложена композиция из 8 видов лекарственного растительного сырья. На основании данных литературы и предварительного фитохимического анализа в исследуемом сборе, наряду с другими биологически активными веществами, обнаружены дубильные вещества конденсированного ряда. В связи с этим нами проведено изучение качественного состава данной группы веществ с помощью метода ВЭЖХ. Анализ проводили на колонке Phenomenex Luma 5 mkm C12(2) в качестве подвижной фазы использовали смесь растворителей трихлоруксусная кислота-ацетонитрил (pH2) 3:1. Детектирование проводили с помощью УФ-детектора при длине волны 275 нм.

В качестве испытуемого раствора использовали извлечение из сбора, приготовленное путем экстракции навески сырья в соотношении 1:100 0,1% фосфорной кислотой 1 ч на водяной и 5 мин на ультразвуковой бане.

Параллельно хроматографировали 0,005% растворы стандартных образцов катехинов в 0,1% растворе фосфорной кислоты.

В результате проведенного исследования в сборе «Стапал-БИО» по временам удерживания идентифицированы (–)-эпигаллокатехин, (+)-катехин, (–)-эпикатехин, (–)-эпигаллокатехин галлат, (–)-галлокатехин галлат, (–)-эпикатехин галлат.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕКТИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ БАХЧЕВЫХ КУЛЬТУР

Выдрина Д., Куковинец О.С., Ямансарова Э.Т., Каюмова М.А.

Башкирский государственный университет, г. Уфа

Пектиновые вещества, весьма распространенные в растительных пищевых продуктах, являются природными противоядиями, связывающими и выводящими из организма тяжелые металлы и другие ксенобиотики, нормализуют обмен веществ. Эти свойства пектиновых веществ зависят, в основном от двух показателей – количества свободных карбоксильных групп в макромолекуле и молекулярной массы. Молекулярная масса влияет также на способность пектиновых веществ образовывать устойчивые гели, связывающие избыточную влагу, что немаловажно при нарушениях моторики кишечника.

Целью данной работы явилась оценка новых источников пектиновых веществ и подбор методов выделения полисахаридов, наиболее близких по структуре к нативным.

В качестве объектов исследования были выбраны жом и кожура тыквы. Экстрагентами являлись 1 и 2%-ные растворы оксалата аммония (70ºС, 3 ч) и 1%-ный раствор соляной кислоты (25ºС, 1, 2, 5, 11 и 24 ч). Осаждение проводили этанолом. Извлеченные 1%-ным раствором оксалата аммония из жома тыквы пектиновые вещества не растворялись в воде, их молекулярная масса находится в пределах 5100, 2%-ным оксалатом аммония извлекаются более высокомолекулярные пектины, хотя в целом молекулярная масса невелика – 8150. Степень этерификации сильно зависит от способа экстракции. Так, 2%-ным аммонием щавелевокислым извлекаются пектиновые вещества с максимальной степенью этерификации – 92%. Использование для экстракции соляной кислоты приводит к сильной деструкции макромолекул полисахарида и существенному снижению степени этерификации, особенно если извлечение проводить длительное время (11 и 24 часа).

ПОИСК ПРИРОДНЫХ РЕАГЕНТОВ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ ПЛАСТА

Гаврилов В.И.[1], Гариева Ф.Р.[1], Рахматуллин Р.Р.[1], Мусин Р.Р.[1], Мусин Р.З.[2]

[1] Казанский государственный технологический университет
420015, г. Казань, Карла-Маркса 68;
[2] Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН
420088, г. Казань, ул. Арбузова, 8; E-mail:musin@iopc.knc.ru

Анализ литературных данных свидетельствует, что в качестве загустителей воды широко используются полиакриламиды, полиэтиленоксиды и полисахариды.

Учитывая доступность, дешевизну объектами исследований были выбраны полисахариды марок А и Б и композиционные системы на их основе. Исследование влияния времени выдержки показало, что вязкость полисахарида марки Б зависит от концентрации раствора, для слабых растворов через 1 сутки наблюдается незначительный рост вязкости, в то время как с увеличением концентрации вязкость раствора начинает понижаться. Выдержка этих растворов в течение 7 суток приводит к снижению вязкости в 2-4 раза по сравнению со свежеприготовленным раствором для растворов с концентрацией от 0.6 до 0.8% масс. В то же время значительных изменений вязкости для слабых растворов не наблюдается.

В случае же с полисахаридом марки А наблюдалась иная картина. При выдержке растворов полисахарида А в течение 1 суток независимо от концентрации исследуемого раствора (от 0.2 до 3 % масс.) вязкость практически не изменяется. Через 7 суток для растворов с концентрацией 0.2-0.5 % наблюдается незначительное уменьшение вязкости. При более высоких концентрациях от 1 до 3% масс. растворы приходят в негодность.

Изучение влияния pH среды выявило , что вязкость полисахарида марки Б как в кислой, так и в щелочной среде уменьшается, вязкость же полисахарида марки А под влиянием кислот и щелочей изменяется незначительно.

Исследование влияния солей свидетельствовало, что независимо от природы катиона и аниона вязкость растворов резко снижается.

Исследование влияния механического воздействия на водные растворы полисахаридов показывает, что вязкость полисахарида марки Б снижается резко, а снижение вязкости полисахарида марки А практически не наблюдается.

Выявлена композиция на основе ПАА и полисахарида с необходимой степенью загущения 13.8 $мм^2/с$.

Для композиций на основе ПАА и полисахарида марки А выявлено, что их использование возможно в течение 6 суток, на 7-е сутки они приходят в негодность. Влияние pH показало, что вязкость водных растворов в кислой среде снижается, а в щелочной – увеличивается.

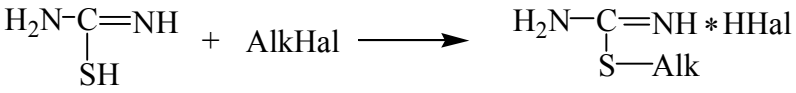
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ ПОТЕНЦИАЛЬНО БИОАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ ТИОМОЧЕВИНЫ И БИОГЕННЫХ АМИНОВ

Газалиев А.М., Исабаева М.Б., Ибатаев Ж.А., Ибраев М.К.

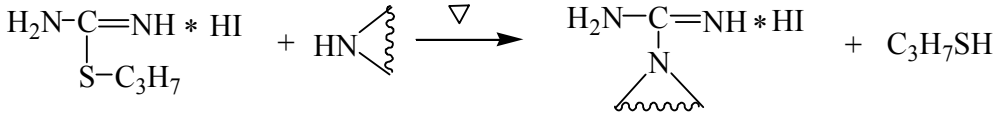
Восточно-Казахстанский государственный университет им. С.Аманжолова

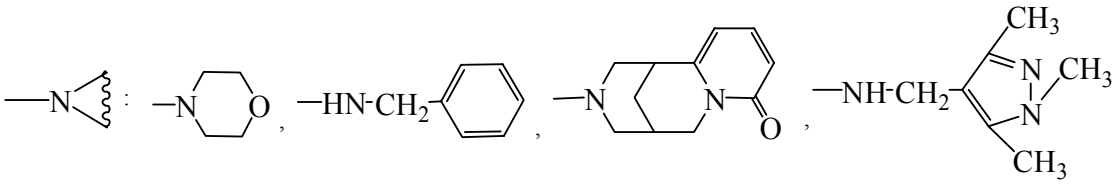
Синтезирован ряд новых веществ на основе тиомочевины и биогенных аминов: морфолин, бензиламин, цитизин и 1,3,5-триметил-4-аминометилен¬пиразол. Состав и строение синтезированных соединений установлено на основании данных ИК-спектроскопии и элементного анализа.

Гидрогалогениды S-алкилтиомочевины или тиоурониевые соли легко образуются при добавлении соответствующего алкилгалогенида к тиомочевине [1]. Пропил- и бутилиодиды дают хорошо кристаллизующиеся соли:



S-алкилтиоурониевые соли легко омыляются основаниями, аминами с образованием соответствующего гуанидинового производного и меркаптана:





I II III IV

Синтезированные соединения (I-IV) представляют собой белые кристаллические вещества, которые хорошо растворимы в воде и практически не растворимы в органических растворителях.

Реакция с морфолином и 1,3,5-триметил-4-аминометиленпиразолом идет энергично с интенсивным выделением меркаптана, а соединения (II) и (III) получаются при нагревании реакционной смеси до температуры 65-70 °С.

ИК-спектры получены на приборе AVATAR-320 в таблетках KBr. Температуры плавления определяли на приборе Boetius. Контроль за ходом реакции осуществляли с помощью ТСХ на пластинках Silufol UV-254.

1. Органикум. Пер. с нем. – М.: Мир, 1979. – Т.1. – 453 с.

ВЫЯВЛЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ЛЬНОВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ОТ ХАРАКТЕРА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ В ИХ СТРУКТУРЕ НАНООБЪЕКТОВ

Галашина В.Н., Дымникова Н.С., Морыганов А.П.

Институт химии растворов РАН, г. Иваново, E-mail: vng@isc-ras.ru

Работами многих исследователей доказана перспективность использования льняных волокон для получения медицинской продукции. В ИХР РАН разработана технология изготовления высокосорбционного отбеленного льняного волокна из сравнительно дешевых продуктов льнопереработки (короткого волокна, отходов чесания и т.д.), обеспечивающая необходимую степень их очистки от природных примесей, высокую степень белизны и требуемые показатели качества. В настоящее время получено несколько вариантов перевязочных средств на основе этого волокна, в том числе биологически активных, прошедших комплекс микробиологических, медико-технических и клинических испытаний, и разрешенных Минздравом РФ к промышленному производству и медицинскому применению, разработаны и утверждены ТУ. По результатам Государственных испытаний рекомендовано принять указанные изделия на обеспечение лечебных учреждений Минобороны РФ. Дальнейшее развитие данного направления может быть связано с разработкой нанокомпозитов, обладающих высокой биологической активностью.

Создание современных биологически активных материалов медицинского назначения предполагает разработку приемов регулирования реакционной способности целлюлозы льна, сорбционно-диффузионных процессов в льняной матрице и приемов иммобилизации или генерирования в полимере биологически активных реагентов, включая наночастицы металлов. На данном этапе исследований оценена возможность получения изделий медицинского назначения путем иммобилизации в гигроскопичном льносодержащем материале наночастиц серебра, меди или путем их магнетронного напыления на поверхность полимера. Для иммобилизации использовали аттестованные препараты, в которых размеры частиц металлов (4-80 нм) определены в серии экспериментальных исследований. Изготовлены биологически активные льносодержащие материалы с различным характером распределения частиц металлов в полимерной матрице (иммобилизацией нанообъектов в объеме, магнетронным напылением на поверхности).

Проведено сравнение биологической активности препаратов с наночастицами серебра и изготовленных нанокомпозитов. Показано, что препараты серебра обеспечивают высокие зоны задержки роста тест-культур (4-9 мм) при значительно более низких концентрациях, чем традиционно используемые антимикробные реагенты. Оценена роль целлюлозного субстрата в изменении состояния иммобилизованных наночастиц и в достижении эффекта их антимикробной активности.

Авторы выражают благодарность к.т.н. Б.Л. Горбергу за получение льносодержащих материалов с магнетронным напылением металлов на их поверхности.

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (Гос. контракт № 02.513.11.3229 от 17.05.2007 г.)

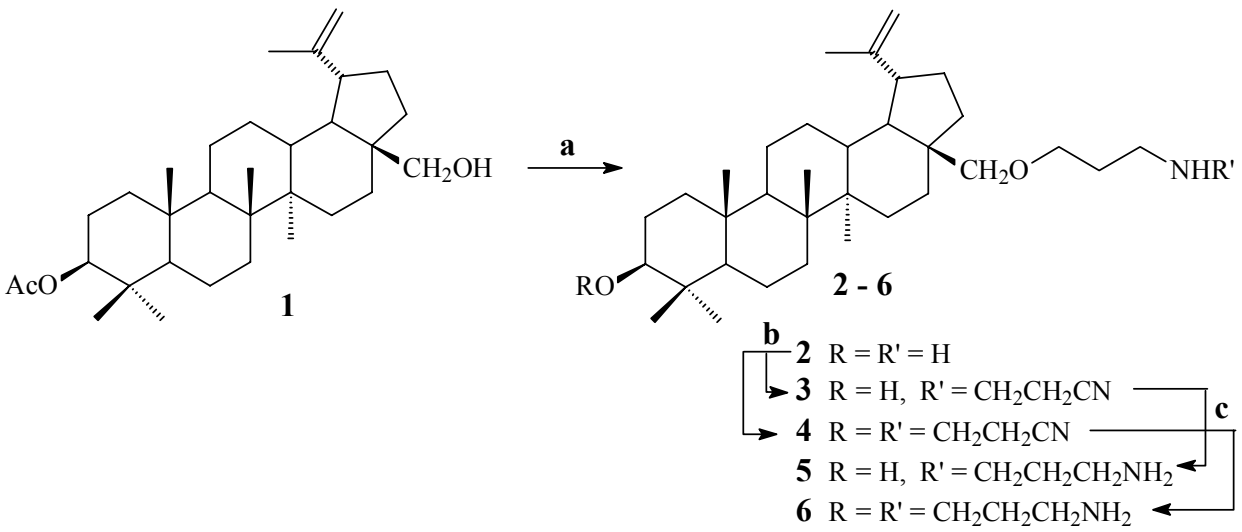
СИНТЕЗ ТРИТЕРПЕНОВЫХ МЕТИЛЕНПОЛИАМИНОВ НА ОСНОВЕ 3-АЦЕТИЛБЕТУЛИНА

Гиниятуллина Г.В., Флехтер О.Б., Медведева Н.И., Байкова И.П., Толстиков Г.А.

Институт органической химии Уфимского научного центра РАН,
450054, Уфа, просп. Октября, 71. E-mail: obf@anrb.ru

Полиметиленовые полиамины найдены во всех живых клетках, участвуют в различных биологических процессах и являются структурными единицами многих биологически активных веществ. Актуальным является синтез тритерпеновых полиметиленполиаминов в качестве новых потенциальных канцеростатиков.

Серией последовательных превращений из 3-ацетилбетулина **1** получен 3-гидрокси-28-*O*-пропиламинобетулин **2**, цианэтилирование которого привело к смеси моно- и дипропионитрилов **3** и **4**, охарактеризованных в индивидуальном виде после хроматографической очистки. При каталитическом гидрогенолизе нитрилов **3** и **4** были получены 3β-гидрокси-28-*O*-пропил-*N*-пропиламин **5** и 3β-*O*-пропиламин-28-*O*-пропил-*N*-пропиламин **6** с выходом 86% и 69%, соответственно. Структура соединений **2**-**6** подтверждена элементным анализом, ИК- и ЯМР-спектрами.



Условия:
a. CH_2CHCN, 1,4-диоксан, 40% KOH, 36 ч, $LiAlH_4$, ТГФ, 3 ч, 60ºC;
b. CH_2CHCN, 1,4-диоксан, 40% KOH, 30 ч;
c. H_2, Ni-Raney, MeOH, 16 ч, 100 атм.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 08-03-00868).

ОСОБЕННОСТИ ФЕРМЕНТАТИВНОЙ КИНЕТИКИ РАСПАДА ПРИРОДНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Губернаторова Т.Н.

Институт водных проблем РАН, г. Москва, Россия

На современном этапе развития общества и промышленности, экологические аспекты производства вызывают все возрастающий интерес, проблемы экологической безопасности и сохранения водной среды не только не теряют своей актуальности, но наоборот выступают на передний план. Так, к примеру, целлюлозно-бумажная промышленность (ЦБП) занимает одно из ведущих мест по объемам потребляемой воды и сбросам загрязняющих веществ органической и неорганической природы (органические кислоты, углеводы, фенольные соединения, хлорорганические вещества, лигнин, гумусовые и дубильные вещества, фенолы, хиноны), многие из которых транзитом проходят через очистные сооружения и попадают в водные экосистемы. Поступление стойкой органики в водную среду представляет собой серьезную угрозу для природных водных экосистем, их экологической безопасности, устойчивости и полноценного функционирования. Изучение кинетических закономерностей деструкции органического вещества в природных водных экосистемах и в технологических процессах актуально для решения проблем сохранения водной среды, рационального управления водными ресурсами, предотвращения рисков возникновения экстремальных ситуаций, (например, катастрофическое накопление стойких органических соединений).

В статье [Долгоносов Б.М., Губернаторова Т.Н. / ТОХТ, 2007, №6, с. 671-680] рассмотрены особенности ферментативной кинетики деструкции природных стойких органических веществ на примере лигнина.

Лигнин является природным полимером, одним из основных компонентов древесины. В древесине лигнин существует в виде гелеобразной бесконечной сетки, а в водной среде – в виде золя с широким спектром размеров и структур макромолекул-кластеров. Синтез макромолекул протекает следующим образом: при низкой концентрации мономеров – путем случайного присоединения фенилпропановых звеньев к уже существующим растущим макромолекулам, а при высокой концентрации мономеров – путем кластер-кластерной агрегации, при этом считается, что реакционная способность функциональных групп не зависит от размера и сложности макромолекул (принцип Флори). При обоих механизмах роста образуются класстеры с фрактальной структурой, но их фрактальные размерности различаются. Деструкция лигнина в естественных условиях происходит с участием специфических ферментов (лакказа, пероксидаза и тирозиназа), которые выделяются различными грибами и бактериями.

На основе анализа механизмов ферментативной деструкции природного органического вещества – лигнина, состоящего из макромолекул разного размера с фрактальной структурой, сформулировано кинетическое уравнение деструкции, в котором константа скорости реакции зависит от характеристик фрактальной структуры. Проведен анализ решения в двух случаях: для фракции макромолекул одинакового размера и для смеси макромолекул разных размеров. В первом случае процесс деструкции можно описать нелинейным кинетическим уравнением, порядок которого равен фрактальному индексу макромолекул (т.е. отношению фрактальных размерностей поверхности и объема макромолекул). Во втором случае кинетику деструкции определяет не только фрактальная структура макромолекул, но и тип их начального распределения по размерам. Если это распределение имеет степенной хвост (который может появиться в процессе коагуляционного формирования макромолекул в водной среде), то снижение концентрации органического вещества с течением времени следует степенному закону, показатель степени которого зависит от индекса убывания начального распределения и фрактального индекса макромолекул. Теоретические результаты применены к анализу литературных данных по кинетике деструкции органического вещества в морских седиментах. Эти данные охватывают огромный временной интервал: от нескольких часов до почти миллиона лет. Показано, что во всем этом интервале концентрация убывает со временем по универсальному степенному закону с показателем степени 0.14. Рассмотрена также кинетика ферментативной деструкции лигнина – продукта естественного распада растительных остатков и побочного продукта переработки древесины. Найдено, что показатель степени убывания концентрации равен 0.4–0.5 при деструкции технологического лигнина в толще воды и 1–2 при его деструкции в воде в присутствии донных отложений.

ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ ЭКСТРАКТОВ *CRATAEGUS MONOGINA* L.

Гулиев В.Б.[1], Метин Чапа[2]

[1] Институт биоресурсов Нахчыванского отделения
Национальной Академии Наук Азербайджана
[2] Фармацевтический факультет Ататюркского университета, Ерзурум, Турция

Последние годы увеличиваются интерес к антиоксидантам (АО), особенно предназначенных для предотвращения предполагаемых вредных эффектов свободных радикалов, которые образуются в живых организмах, в маслах и жирах, а также других жирных продуктах продовольствия. В каждом случае отдается предпочтение естественным антиокислителям по сравнению с синтетическими АО. Поэтому увеличивается интерес к выявлению новых природных источников антиокислителей и использованию различных методов для оценки их эффективности.

Изучена антиокислительная активность (АОА) экстрактов, полученных из плодов *Crataegus monogina* L. и сравнена с коммерческими антиоксидантами α-токоферолом и бутилгидроксианизолом (БОА). АОА экстрактов определяли железотиацианатным (ингибирование пероксидации липидов) и DPPH (нейтрализация свободных радикалов) методами. Экстракты получали растворителями различной полярности (диэтиловый эфир, этанол и вода).

АОА экстрактов (ингибирование пероксидации, ИП %), оцененная железо-тиацианатным методом, увеличивается в следующем ряду: этанол (89.3%) > эфир (72,5%) > вода (56,4%) при концентрации 100 мкг/мл. Этанольный экстракт при концентрации 40 мкг/мл показывает 83.5 % ингибирование пероксидации линолевой кислоты, α-токоферол при 40 мг/мл (71,8%), а БОА при 20 мг/мл (91.6%), соответственно. Антирадикальная активность экстрактов, определенная методом DPPH, следует в такой последовательности: этанол (96.7%) > вода (66.85%) > эфир (32.95%) при концентрации 100 мкг/мл. Однако BHA и α-токоферол показали при концентрации 0.1 mg/ml 92.1 и 85.2% антирадикальную активность. Определены также хелатирование ионов железа (Fe^{+2}), восстанавливающая мощь экстрактов и содержание фенольных соединений. Водный экстракт показал высокий хелатирующий эффект, а этанольный экстракт высокую редуцирующую мощь. Было выявлено, что эфирные экстракты имели самую высокую антиокислительную активность, но проявляли наименьшую восстановительную способность.

Результаты исследования показывают, что экстракты, полученные из плодов *Crataegus monogina* L., характеризуются высокими антиокислительными свойствами.

ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА РАЗНЫХ СОРТОВ АМАРАНТА

Гульшина В.А.[*], Зеленков В.Н.[**]

[*] Мичуринский государственный педагогический институт, г. Мичуринск
[**] РАЕН, г. Москва, ООО Концерн «ОИТ», г. Жердевка, Тамбовская область

В последнее время весьма актуальным является вопрос оценки лекарственных растений как источника минеральных веществ, роль которых в жизни человека переоценить достаточно тяжело. Амарант является одним из растений с богатым минеральным составом и высокой зольностью.

Задачей нашего исследования являлась оценка минерального состава листьев разных сортов амаранта. Объектами исследования служили 8 сортов амаранта, заложенных в экспериментальных делянках ООО Концерн «Отечественные инновационные технологии» (г. Жердевка Тамбовской области) в весенне-летние периоды 2006-2007 гг. В пробах растений определяли концентрацию минеральных элементов методом атомно-адсорбционной спектрометрии. Количественное определение кальция осуществляли также комплексометрическим титрованием ионов кальция трилоном Б.

В результате проведенных исследований установлено, что все изучаемые сорта амаранта обладают способностью аккумулировать из почвенных растворов в больших концентрациях ионы таких макроэлементов, как Ca и P и таких микроэлементов, как Mg, Mn и Si. Микроэлементы: Ag, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sn, W содержатся в минорных концентрациях, менее 0,0005% в сухих образцах всех исследуемых сортов. Остальным биогенным элементам свойственны достаточно значимые концентрации. Особо следует отметить, что максимальные уровни большинства элементов обнаружены у сортов Рушничек и Эльбрус. Распределение макроэлементов в исследуемых растениях происходило следующим образом: Ca>Mg>P>Si>Mn. Концентрации P, Mg, Mn, Si и Fe составили: 1,45-3,50; 8,70-25,0; 0,10-0,80; 0,90-7,50, 0,27-0,98 г/кг сухой массы сырья, соответственно. Количество Fe в листьях растений сорта Рушничек и Эльбрус превышало в 2-3 раза его содержания в других сортах.

Микроэлементы в листьях амаранта распределялись в следующем порядке: Fe>Al>Zn>Cu>Pb>Cd. Больше всего Zn обнаружено в листьях сортов Ультра и Эльбрус – 0,07-0,06 г/кг сухой массы. Содержание Cu изменялось в узком диапазоне значений от 0,006 до 0,016 г/кг сухой массы и не превышает границы предельно допустимых концентраций, установленных для сухих овощей и фруктов.

Все сорта имеют выраженную способность к накоплению Ca (от 45 до 180 г/кг сухой массы). Различия по содержанию Ca являлись существенными и изменялись в пределах 5-35 % от массы сухого сырья. Средней величиной аккумуляции данного макроэлемента характеризуются сорта Кармин, Кремовый ранний, Жайвир и Ультра (от 82 до 100 г/кг сухой массы), а максимальной – сорта Рушничек и Эльбрус (150 г/кг сухой массы). Динамика накопления Ca у исследуемых сортов имела симбатный ход кривых. Достаточно высокий уровень Ca был отмечен уже в начале вегетации (от 84,5 до 133,5 г/кг сухой массы), а в последующие 2-3 декады, вплоть до массового образования генеративных органов содержание кальция повышалось. Максимум содержания Ca приходился на фазу массовой бутонизации растений и варьировал в пределах 128,4-186,4 г/кг сухой массы сырья.

Таким образом, наиболее перспективными сортами амаранта, которые могут использоваться в качестве источника биогенных минеральных элементов при профилактике заболеваний, связанных с их дефицитом, являются Рушничек и Эльбрус.

БИОЛОГИЧЕСКИЕ И БИОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СОРТОВ АМАРАНТА В УСЛОВИЯХ РАЙОНИРОВАНИЯ В ЦЕНТРАЛЬНО-ЧЕРНОЗЕМНОМ РАЙОНЕ ТАМБОВСКОЙ ОБЛАСТИ

Гульшина В.А.[*], Лапин А.А.[**], Зеленков В.Н.[***]

[*] Мичуринский государственный педагогический институт, г. Мичуринск
[**] Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского НЦ РАН, г. Казань
[***] ООО Концерн «Отечественные инновационные технологии», Жердевка, Тамбовской обл.

Одним из интенсивно развивающихся направлений современной науки является химия возобновляемого растительного сырья. Этим объясняется возросший интерес к изучению нетрадиционных, но ценных в лекарственном и хозяйственном отношении растений. Таким перспективным видом растительного сырья для производства высокоэффективных фитопрепаратов, нетоксичных и не вызывающих побочных действий, является амарант (*Amaranthus* L.), который относится к числу лекарственных растений, издавна применяющихся в народной медицине и обладающих широким спектром вторичных метаболитов и веществ, проявляющих фармакологические свойства: фенольные соединения, в том числе антиоксиданты (витамины В, С и α-токоферол), флавоноиды (кверцетин, трефолин и рутин), гликозиды (алкалоиды – амарантин и бетанин), витамины, антидиуретические вещества, летучие вещества, обладающие аллелопатическими свойствами, пектины, макро- и микроэлементы. Амарант отличается высоким содержанием белка, сбалансированного по незаменимым аминокислотам и отсутствием глютена в зерне, что крайне важно при использовании амаранта в детском и лечебном питании. Масло из семян амаранта содержит сквален, который при использовании в диетотерапии сердечно-сосудистых заболеваний способствует снижению в сыворотке крови уровня холестерина; оно также обладает противоожоговым и ранозаживляющим действием, улучшает память и успешно используется в клинике детских болезней.

Амарант является не только ценным лекарственным и пищевым растением, но и отличается высокой биологической продуктивностью, что может обеспечить сборы большого объема лекарственного сырья. Особую актуальность представляет создание его сырьевой базы в центрально-черноземном регионе и изучение особенностей накопления физиологически активных веществ в зависимости от сорта растения.

Наши исследования были сосредоточены на изучении биологии развития, продуктивности и биохимических особенностей сортов амаранта: Шунтук, Кармин, Харьковский, Рушничек, Кремовый ранний, Жайвир, Ультра и Эльбрус, выращенных в весенне-летние периоды 2004, 2006-2007 гг. Установлено, что исследованные сорта проходят полный цикл сезонного развития, обильно цветут, формируют удовлетворительный урожай как зеленой массы (до 18.17 кг/м^2), так и листьев (1.13-4.42 кг/м^2) и обеспечивают полное созревание семян. Сравнительный анализ биохимического состава листьев показал высокое содержание протеина (4.94-7.58 % от абсолютно сухого образца), максимальное содержание которого достигается в фазу массовой бутонизации. Листья амаранта всех исследуемых сортов обладают высоким суммарным содержанием антиоксидантов (АО), в том числе флавоноидов (ФВ), в пересчете на стандартный образец – рутин, в среднем от 6.55 до 14.00 (АО) и от 0.80 до 1.09 (ФВ) г рутина на 100 г сухого вещества образцов, максимальные значения которых наблюдаются в фазу массового цветения растений.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРОИЗРАСТАНИЯ НА НАКОПЛЕНИЕ МАСЕЛ И ФЛАВОЛИГНАНОВ В СЕМЕНАХ РАСТОРОПШИ ПЯТНИСТОЙ В ЛЕСОСТЕПИ СРЕДНЕГО ПОВОЛЖЬЯ

Деменина Л.Г.

ГУ Самарский научно-исследовательский институт садоводства и лекарственных растений «Жигулевские сады», г. Самара,Россия, E-mail: demenina@e-mail.ru

Расторопша пятнистая – *Silybum marianum* (L.)Gaertn. – однолетнее травянистое растение семейства астровых (*Asteraceae*). Как известно, расторопша пятнистая является источником сырья для производства препаратов, называемых гепатопротекторами – силимара, силибора, сибектана, в Германии – легалона, в Болгарии – карсила. Эти препараты, содержащие в своем составе в качестве лекарственной субстанции силимарин – очищенную сумму трех доминирующих флаволигнанов растения, применяются как эффективное средство при остром и хроническом воспалении, циррозе и токсическом поражении печени. Силимарин обладает не только антиоксидантными свойствами, но и поддерживает всю иммунную систему организма, благотворно влияет на пищеварение, обеспечивает противораковую защиту организма, особенно когда речь идет о гормонально зависимых опухолях.

Семена расторопши содержат жирное масло (до32%), эфирное масло (0.08%), смолы, слизь, биогенные амины, макро- и микроэлементы. Масло богато жирорастворимыми витаминами A, D, E, F и пр. Оно обладает ранозаживляющими, противоожоговыми и гепатопротекторными свойствами и не уступает по биологической активности облепиховому маслу. В силу своих целительных свойств расторопша используется в народной медицине со времени раннего средневековья, однако в культуру растение введено сравнительно недавно. В 1975 году расторопшу начали изучать в ВИЛАРе-центре, а с 1976 года на Куйбышевской зональной опытной станции института. Расторопша культивируется в Германии, Венгрии, Болгарии, Молдавии, на Украине, в России. В настоящее время расторопша находит новые области применения. Без преувеличения можно сказать, что это растение используют во всех отраслях народного хозяйства: фармацевтической и медицинской промышленности, косметологии и пищевом производстве, сельском хозяйстве.

Задачей наших исследований было изучение влияния условий континентального климата Среднего Поволжья на накопление биологически активных веществ в плодах расторопши пятнистой различных природных популяций, интродуцированных из географически отдаленных мест произрастания, и таким образом обеспечить фармацевтическую промышленность продукцией высокого качества. Работа выполнялась в Сергиевском районе Самарской области. В качестве объекта исследования использовалась коллекция расторопши пятнистой, насчитывающая более 200 сортообразцов различного происхождения: из стран Европы (Чехия, Италия, Венгрия, Германия, Франция, Великобритания и др.), Средней Азии (Казахстан, Узбекистан), Украины, Латвии; отборов, проведенных на производственных площадях и коллекционном материале.

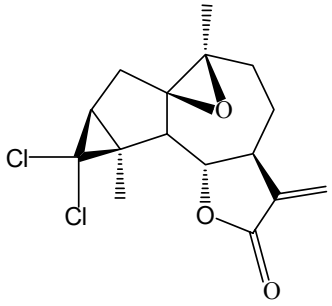
Нами обобщены результаты исследований за 1989-2006 годы. Комплексная оценка биологических свойств и биохимических характеристик исследуемых популяций, позволила сделать вывод о том, что не только урожайность, но и содержание флаволигнанов и жирного масла значительно варьировало в зависимости от климатических условий вегетационного периода. Содержание флаволигнанов варьировало от 3.0 до 4.0%, содержание жирного масла от 23.0 до 33.0%. В благоприятные годы при оптимальных условиях созревания плодов, содержание биологически активных веществ было максимальным.

АНТИМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ ГАЛОИД- И АМИНОПРОИЗВОДНЫХ ГВАЙАНОЛИДОВ АРГЛАБИНА И ЭСТАФИАТИНА

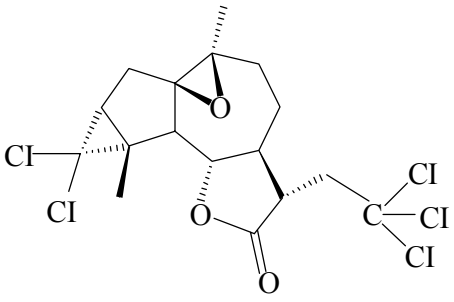
Джалмаханбетова Р.И., Есенбаева А.Е., Ахметова С.Б., Адекенов С.М.

НПЦ «Фитохимия» МОН РК, 100009, Республика Казахстан, г. Караганда, ул. М. Газалиева, 4. Факс: 8 (7212) 43 37 73, E-mail: arglabin@phyto.kz

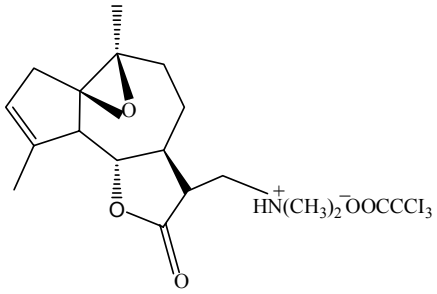
Сесквитерпеновые лактоны остаются источниками биологически активных соединений [1-3]. Учитывая особенности строения и реакционную способность функциональных групп молекулы сесквитерпеновых лактонов, нами проведены химическая модификация практически доступных гвайанолидов арглабина и эстафиатина с целью получения новых биологически активных соединений. При этом нами получены ряд хлор- и аминопроизводных 1-4 и изучена их антимикробная активность.



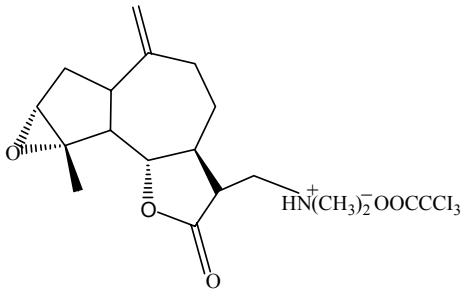
1



2



3



4

Изучение антимикробной активности образцов проводилось по отношению к штаммам грамположительных бактерий *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, к грамотрицательному штамму *Escherichia coli*. В результате исследования установлено их умеренно-выраженное антимикробное действие.

1. Huo J., Yang Sh.P., Ding J., Yue J.M. Cytotoxic Sesquiterpene Lactones from *Eupatorium lindleyanum* // J. Nat. Prod., 2004. – Vol.67. – P. 1470-1475.
2. Saroglou V., Karioti A., Demetzos C., Dimas K., Skaltsa H. Sesquiterpene Lactones from *Centaurea spinosa* and Their Antibacterial and Cytotoxic Activities // J. Nat. Prod., 2005. – Vol.68. – P. 1404-1407.
3. Bruno M., Rosselli S., Maggio A., Raccuglia R.A., Bastow K.F., Lee K.-H. Cytotoxic Activity of Some Natural and Synthetic Guaianolides // J. Nat. Prod., 2005. –Vol.68. – P. 1042-1046.

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОПАВШЕЙ ЛИСТВЫ

Дмитрук А.Ф., Лесишина Ю.О., Медведева Е.Л.

Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского, г. Донецк, Украина. E-mail: yules@yandex.ru

Получение углеродных сорбентов из отходов растительного происхождения является важной и актуальной задачей эффективного использования возобновляемых природных ресурсов. К таким отходам относится и опавшая листва, ежегодно накапливающая на территории городов. В работе показана возможность получения пористых углеродных материалов (ПУМ) на основе опавшей листвы в ходе ее термохимической активации, установлены функциональные зависимости, связывающие ренгеноструктурные параметры ПУМ с их сорбционными свойствами.

В таблице представлены основные рентгеноструктурные параметры и физико-химические характеристики исследуемых ПУМ.

№	Условия получения ПУМ*	d_{002}	L_a	L_c	h/l	n	$S_{БЭТ}$, м^2/г	A_{I_2}, мг/г	$A_{МГ}$, мг/г	*pH*
1	LiOH, 800ºC, б/а	0,416	4,8	1,83	1,27	5	86	431,8	713,6	9,8
2.	NaOH, 800ºC, б/а	0,416	6,4	1,99	0,91	6	20	558,8	368,0	10,8
3	KOH, 800ºC, б/а	0,423	6,4	2,30	1,24	6	310	965,5	688,0	9,6
4	CsCl, 800ºC, б/а	0,530	6,1	2,17	1,45	5	372	965,5	560,0	9,9
5	LiOH, 600ºC, H_2O	0,423	6,9	1,82	1,00	5	120	508,0	57,6	10,2
6	NaOH, 600ºC, H_2O	0,433	5,9	2,03	1,75	6	119	497,8	102,4	9,6
7	KOH, 600ºC, H_2O	0,423	15,7	1,98	0,82	6	188	370,8	198,2	8,9
8	LiOH, 600ºC, CO_2	0,447	4,3	2,23	1,08	6	4	185,4	108,8	9,9
9	NaOH, 600ºC, CO_2	0,380	12,7	1,62	0,58	5	55	307,3	99,2	10,5

* продолжительность термообработки всех образцов – 1 час

** б/а – без агентов активации.

Методом нелинейной регрессии были найдены функциональные зависимости, связывающие сорбционные свойства ПУМ относительно йода и красителя МГ с удельной поверхностью ($S_{БЭТ}$), удельной основностью (P) – количеством гидроксильных групп OH-, которое генерирует в водной вытяжке 1 м^2 поверхности ПУМ, и параметром L_a, характеризующим продольный размер пакета ПУМ. Зависимость сорбционной активности ПУМ по йоду и МГ от указанных факторов описывается уравнениями (1-2), соответственно:

$$A_{I_2} = 2.088 + 0.127 \cdot S_{БЭТ} \cdot \frac{\exp(0.081 \cdot P)}{\exp(0.472 \cdot L_a)} \qquad (1)$$

r = 0.950; SE = ±0.799 ммоль/г; p < 0.00008, где r – коэффициент корреляции; SE – стандартная ошибка; p – критерий достоверности модели.

$$A_{МГ} = 0.322 + 211.726 \cdot S_{БЭТ} \cdot \frac{\exp(0.227 \cdot P)}{\exp(2.512 \cdot L_a)} \qquad (2)$$

r = 0.961; SE = ±0.246 ммоль/г; p < 0.00004.

Оказалось, что природа активных центров поверхности ПУМ определяется двумя факторами: зарядовым распределением (фактор P) и размерами кристаллитов ПУМ (фактор L^a), которые являются пропорциональными удельной поверхности ПУМ. Для эффективной сорбции йода более значимым является вклад фактора, характеризующего продольный размер кристаллита, для эффективной сорбции МГ определяющую роль играет фактор, характеризующий зарядовое распределение на поверхности ПУМ (удельная основность).

ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫЙ БИОСТИМУЛЯТОР РОСТА РАСТЕНИЙ НА ОСНОВЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ КАРТОФЕЛЬНОГО СОКА

Домаш В.И.[*], Азизбекян С.Г.[**], Шманай В.В.[**], Набиуллин А.Р.[**], Шарпио Т.П.[*], Забрейко С.А.[*], Голубева В.С.[***]

[*] Институт экспериментальной ботаники им.В.Ф. Купревича НАН Беларуси
[**] Институт физико-органической химии НАН Беларуси
[***] Центральный ботанический сад НАН Беларуси, г. Минск

Большинство регуляторов роста, применяемых в настоящее время в сельском хозяйстве, в основном искусственного происхождения. Они не разрушаются ни ферментными системами растений, ни физическими и химическими воздействиями. Это приводит к накоплению их в урожае и, естественно, в организме человека и животных. В связи с этим в настоящее время существует острая необходимость создания препаратов, использование которых позволит получить экологически чистые продукты питания.

Основной продовольственной культурой Беларуси является картофель. При получении крахмала из картофельного сока в нем остаются белки. Основная часть запасного белка после его осаждения идет на корм скоту, а оставшийся сок – в отходы производства. Нами разработан способ получения биостимулятора роста растений на основе биологически активных веществ, содержащихся в отходах производства (микро- и макроэлементы, аминокислоты, витамины и пр.).

Наши исследования показали, что данный препарат биостимулятора способствует повышению энергии прорастания и всхожести семян злаковых, овощных, декоративных и лекарственных культур. Так, инкрустация семян 0,03%-ным препаратом по д.в. способствовала повышению всхожести семян свеклы на 17%, моркови на 28%, лука – на 20%. Препарат способствует увеличению длины корней ржи, ячменя, тритикале, пшеницы, свеклы, лука, огурцов на 40-90 % в зависимости от культуры и концентрации препарата. В условиях мелкоделяночного опыта показана способность биостимулятора увеличивать высоту растений озимой ржи в фазе колошения на 19% по отношению к контролю и на 13% по отношению к эталону (агростимулину). Наблюдалось также повышение кустистости злаковых культур на 40-60 % по отношению к контролю (вода). Отмечено и увеличение длины главного колоса, числа колосков в главном колосе и урожая зерна с единицы площади. При действии препарата на декоративные и лекарственные культуры отмечено ускорение на 8-9 дней вступления в фазу цветения агератума, тагетеса, алтея лекарственного и др. Препарат способствовал образованию вторичных побегов, что повышало декоративность, цветочную продуктивность и увеличивало выход лекарственного сырья.

ИЗУЧЕНИЕ АНТИКОАГУЛЯНТНОЙ АКТИВНОСТИ ЭКСТРАКТА КОРЫ КЕДРА СИБИРСКОГО

Дрозд Н.Н.[*], Кузнецова С.А.[**], Бутылкина А.И.[**], Лапикова Е.С.[*], Давыдова А.И.[*], Макаров В.А.[*]

[*] Гематологический научный центр РАМН, г. Москва
[**] Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск

Используемый в клинической практике антикоагулянт прямого типа действия – нефракционированный гепарин (НФГ), получаемый из животного сырья, обладает рядом вредных побочных эффектов. Это делает актуальным поиск альтернативных растительных веществ с антикоагулянтными и антитромботическими свойствами.

В работе исследовали *in vitro* способность экстрактов из коры кедра сибирского (*Pinus sibirica* Du Tour) удлинять время свертывания плазмы крови человека, а также ингибировать амидолическую активность тромбина (alla) и фактора свертывания Ха (aXa). Была сопоставлена антикоагулянтная активность *in vitro* экстрактов коры кедра сибирского, полученных разными способами, и стандартного образца – нефракционированного гепарина (НФГ). В тесте аЧТВ исследованные образцы в конечных концентрациях 0,2-0,3 мг/мл удлиняли время появления фибринового сгустка плазмы крови человека. Был осуществлен подбор образца экстракта коры кедра, обладающего наиболее высокой аникоагулянтной активностью. Концентрация этого экстракта, при которой время свертывания плазмы увеличилось в 2 раза (2аЧТВ), в сравнении с контрольным (31,9±2,7) составила 0,54±0,02 мг/мл. Для НФГ, выбранного в качестве стандарта, подобная величина составила 0,00033±0,1 мг/мл. Антитромбиновые активности (alla) образцов, рассчитанные по гепарину достигали 0,053-0,200 ЕД/мг и коррелировали с эффективной концентрацией 2аЧТВ.

Наиболее активный образец экстракта коры кедра удлинял время появления фибринового сгустка плазмы человека в тесте РеаКлот-Гепарин (определение влияния исследуемых веществ на активность фактора Ха в коагулологическом тесте) в диапазоне концентраций 0,27-5,00 мг/мл. Концентрация этого образца, при которой время свертывания плазмы увеличивалось в 2 раза (2РеаКлот) составляла 1,30±0,19 мг/мл. Активность против фактора Ха(aXa) для образца экстракта, рассчитанная по гепарину достигала 0,044 ЕД/мг и коррелировала с концентрацией 2РеаКлот. Способность экстрактов кедра ингибировать активность тромбина и фактора Ха в присутствии антитромбина определяли в амидолитических тестах с применением хромогенных субстратов S 2238/S 2222. Образцы экстрактов в конечных концентрациях 0,042-1,00 мг/мл снижали скорость гидролиза тромбином хромогенного субстрата. Концентрация IC_{50} для наиболее активного образца составила 0,83±0,04 мг/мл, что в 2000 раз больше, чем для стандарта гепарина (0,00014±0,00005 мг/мл). Отмечена корреляция с alla активностями образцов экстрактов, рассчитанными по стандарту гепарина. Наличие связи между эффективными концентрациями экстрактов коры кедра сибирского и их alla/aXa активностями по гепарину свидетельствует о подобных механизмах влияния этих веществ на внутренний путь свертывающей системы крови и на ингибирование активности фактора Ха. Снижение способности экстрактов ингибировать амидолическую активность тромбина посредством только антитромбина, в сравнении с коагулологическим определением, свидетельствует о том, что для проявления антитромбиновой активности экстракта коры кедра вероятно необходимо наличие другого плазменного ингибитора сериновых протеиназ свертывающей системы крови – кофактора гепарина II.

ОБОСНОВАНИЕ РАЦИОНАЛЬНЫХ СХЕМ ЭКСТРАКЦИОННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ФИТОГОРМОНОВ

Егуткин Н.Л., Высоцкая Л.Б., Кудоярова Г.Р.

Институт биологии УНЦ РАН, Институт органической химии УНЦ РАН,
г. Уфа, проспект Октября, 71. E-mail: egutkin@anrb.ru

При исследовании физиологии растений, особенно в условиях стрессовых воздействий, засухи, заморозков, засоленности почв и др. все большее значение приобретает изучение их гормонального статуса, основанное на определении фитогормонов типа индолилуксусной и абсцизовой кислот (ИУК, АБК). При этом актуальным остается разработка рациональных схем их экстракционного выделения и концентрирования, направленная на снижение числа стадий анализа, увеличение воспроизводимости и достоверности получаемых результатов.

Как известно, традиционной можно признать схему, при которой первой стадией экстрагирования фитогормонов является их извлечение в 70-80 % раствор водного этанола. Далее следует упарка до водного остатка, многократная последующая экстракция из водного раствора ИУК и АБК, обычно диэтиловым эфиром (ДЭЭ) или этилацетатом, метилирование кислых фитогормонов, их разделение на ТСХ и последующий анализ методами ВЭЖХ или иммуноферментного анализа.

Изучение закономерностей экстракции фитогормонов, установление констант их распределения в различные растворители, при различных pH_i водной фазы, концентрации спирта и высаливателей, а также количественное описание экстракционных равновесий позволило:

- избежать стадии упарки водно-спиртовых экстрактов фитогормонов, заменой разбавлением их водными растворами высаливателей. В результате резко возросла производительность операций, а также воспроизводимость получаемых результатов;
- обеспечить выбор эффективных экстрагентов ИУК и АБК. Например, переход от ДЭЭ на метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) позволил не только снизить число ступеней экстракции, увеличить степень концентрирования кислых фитогормонов, но и исключить необходимую, в случае использования ДЭЭ, постоянную очистку растворителя от перекисных соединений;
- обосновать условия эффективной реэкстракции и концентрирования ИУК и АБК (pH_i, соотношение объемов фаз, число ступеней реэкстракции).

Предложены новые схемы экстракционного выделения фитогормонов, которые позволяют в 5-10 раз увеличить производительность анализов, при определении гормонального статуса растений.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭКСТРАКЦИИ П-ТИРОЗОЛА МЕТИЛ-ТРЕТ-БУТИЛОВЫМ ЭФИРОМ

Егуткин Н.Л., Михалева М.С.

Институт органической химии УНЦ РАН, Институт биологии УНЦ РАН
г. Уфа, проспект Октября, 71. E-mail: egutkin@anrb.ru

n-Тирозол (I) эффективный биостимулятор и адаптоген растительного происхождения, получаемый преимущественно из Родиолы розовой (золотой корень) и коньячной барды экстракцией водно-органическими или органическими растворителями.

В настоящем сообщении, впервые для экстракции (I), применялся метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ), доступный растворитель, производимый в больших количествах на нефтехимических предприятиях.

Установлено, что при $pH_i < 8$ коэффициенты распределения (I) в МТБЭ из водных растворов остаются практически постоянными (D_o=2.1), а также не зависят от его концентрации в интервале от $1\cdot10^{-3}$ до $1\cdot10^{-1}$ мол/л. Это указывает, что наиболее экстрагируемой формой п-тирозола является его молекулярная форма, которая в рассмотренных условиях не подвергается самоассоциации в МТБЭ. Зависимость коэффицентов распределения (D_i) от концентрации ионов $[H^+]$ описывается уравнением $D_i=P_o/(1+K_a/[H^+])$. При pH>12 можно осуществлять эффективную реэкстракцию (I) из фазы МТБЭ в водный раствор за счет образования высокогидратированных анионных форм распределяемого соединения. Однако, эффективную реэкстракцию, даже при более низких значения pH_i, можно достичь, если в фазу МТБЭ добавлять «инертный» разбавитель типа парафиновых углеводородов. Показано, что это связано с нелинейной диссоциацией экстрагируемых комплексов *n*-тирозола с МТБЭ, по мере снижения концентрации сольватирующего растворителя за счет введения в него, «инертных» разбавителей.

Установлено, что при экстракции (I) растворами МТБЭ в гексане одновременно образуется смесь ди- и тетрасольватов. Уравнение для расчета констант распределения (P_o) в зависимости от молярной концентрации МТБЭ (Si), констант экстракции ди- и тетрасольватов (K_{ex2}, K_{ex4}) можно представить следующим образом:

$$\mathbf{P_o=K_{ex2}S_i^2 + K_{ex4}S_i^4=5.2\cdot10^{-3}\ S_i^2 +1.5\cdot10^{-4}\ S_i^4}$$

(где S_o=8.6 мол/л для неразбавленного МТБЭ, $S_i=S_o/n$, n-степень разбавления МТБЭ).

Степень извлечения (I) на стадиях одноступенчатой экстракции и реэкстракции (E_{ex}, E_{rex}) при разном соотношении объемов водной и органической фаз (V/O) легко рассчитать из выражений:

$$\mathbf{E_{ex}(\%)= 100D_i/(D_i+V/O)\ и\ E_{rex}\%=100\% - E_{ex}\%.}$$

СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ ИЗ КОСТОЧКОВОГО СЫРЬЯ В АДСОРБЦИИ ПАЛЛАДИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Еремина А.О., Головина В.В., Щипко М.Л.

Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск

Перспективным сырьем для получения углеродных адсорбентов, достаточно устойчивых к механическому истиранию, являются дробленые фруктовые косточки. Особый интерес к ним обусловлен также необходимостью утилизации крупнотоннажных отходов пищевой промышленности.

В настоящей работе приведены результаты по адсорбционному извлечению палладия из солянокислых растворов углеродными адсорбентами, полученными карбонизацией и парогазовой активацией дробленых абрикосовых и сливовых косточек. Основные свойства углеродных адсорбентов приведены в таблице. Анализ приведенных результатов показывает, что углеродные адсорбенты из абрикосовых и сливовых косточек обладают низкой зольностью (не выше 5%), развитой пористой структурой (объем пор не ниже 1 $см^3/г$, удельная поверхность не ниже 900 $м^2/г$), высокой адсорбционной активностью по йоду (не ниже 90%) и достаточно высокой механической прочностью (не ниже 85%).

Физико-химические и адсорбционные свойства углеродных адсорбентов

Показатель	Углеродные адсорбенты из	
	абрикосовых косточек	сливовых косточек
Влажность, мас.%	4,7	4,5
Зольность, мас.%	3,2	4,6
Насыпная плотность, $кг/м^3$	350	450
Объем пор, $см^3/г$	1,3	1,0
Удельная поверхность, $м^2/г$	1000	930
Адсорбционная активность по йоду, %	95,1	90,0
Прочность на истирание, %	90,1	86,3

Проведено испытание углеродных адсорбентов из абрикосовых и сливовых косточек в процессе адсорбции палладия из солянокислых растворов. Исходную концентрацию палладия варьировали в пределах от 100 до 1000 мг/л. Установлено, что изотермы адсорбции палладия при невысоких равновесных концентрациях (до 7-8 мг/л) отличаются большой крутизной, что свидетельствует о высоком коэффициенте использования емкости адсорбентов. Это, при довольно невысоком расходе адсорбентов (10 $кг/м^3$), позволяет получить высокую степень извлечения палладия 98-99 % при исходных концентрациях палладия в водных растворах 500-700 мг/л. Повышение исходной концентрации палладия в растворе больше указанных величин (до 1000 мг/л) приводит к уменьшению степени извлечения до 92,6 и 76,1% на углеродных адсорбентах из абрикосовых и сливовых косточек, соответственно.

Проведена десорбция палладия, адсорбированного на углеродных адсорбентах. Десорбцию палладия осуществляли горячим раствором (50-70 °С) 1 М соляной кислоты. Степень извлечения адсорбированного палладия составила 98-99 %. Потеря адсорбционной активности (по палладию) за один цикл не превышала 3-5 % отн. Отмечено снижение механической прочности углеродных адсорбентов после трех циклов адсорбции-десорбции палладия до 84-87 %.

Таким образом, применение углеродных адсорбентов из косточкового сырья (дробленые абрикосовые и сливовые косточки) позволяет достичь высокой степени извлечения палладия из солянокислых водных сред в широком интервале концентраций палладия в растворах. Показана возможность многократного использования углеродных адсорбентов для извлечения палладия из кислых водных сред при незначительном снижении их адсорбционной активности.

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ТОРФА

Ефанов М.В.[1], Галочкин А.И.[2]

[1] ГОУ ВПО «Алтайский государственный университет»
[2] ГОУ ВПО «Югорский государственный университет»

Глубокая химическая модификация органического вещества торфа представляет собой решение важной проблемы рационального природопользования [1]. Традиционным направлением химической переработки торфа является получение из него гуминовых и органоминеральных удобрений [2]. Агрохимическая ценность торфа определяется в основном содержанием гуминовых, фульвокислоты и азота в его составе. Однако вследствие малой доступности органического вещества торф слабо проявляет свойства удобрения. Активатором органического вещества торфа может быть водный аммиак, который извлекает гуминовые вещества в виде водорастворимых гуматов аммония [3]. Известны способы получения стимуляторов роста из торфа путем его обработки в автоклаве пероксидом водорода в среде водного аммиака или NaOH при 120°С в течение 4 ч. Эти способы имеют существенные технологические недостатки: высокую температуру – 120°С, длительность до 4 ч, многостадийность процесса [4, 5].

Нами разработан новый эффективный механохимический способ получения азотсодержащих гуминовых удобрений путем окислительного аммонолиза торфа под действием пероксида водорода в среде водного аммиака и получены азотсодержащие производные, содержащие до 5.3% органически связанного азота, до 23.2% гуминовых и до 31.1% фульвокислот [6]. Разрабатываются также новые кавитационные технологии получения гуминовых препаратов из торфа путем их окисления непосредственно в условиях кавитации и кавитационной обработки в присутствии окислителя H_2O_2 в водно-щелочной среде [7]. Получены сухие азотсодержащие гуминовые препараты, содержащие до 5.5% азота, 31% гуминовых и 18% фульвокислот, а также жидкие оксигуминовые препараты, содержащие до 105 г/л гуминовых веществ.

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

1. Орлов Д.С. Гуминовые вещества в биосфере // Соросовский образовательный журнал, 1997. – № 2. – С. 56-63. **2**. Инишева Л.И. Агрономическая природа торфа // Химия растительного сырья, 1998. – №4. – С. 17-22. **3**. Тишкович А.В. Теория и практика аммонизации торфа. – Минск: Наука и техника, 1972. – 152 с. **4**. Касимова Л.В. Способ получения стимуляторов роста растений // Патент РФ № 2213452. МПК С 05 F 11/02. Опубликован 10.10. 2003. – Б.И. № 28. **5**. Наумова Г.В., Косоногова Л.В., Жмакова Н.А., Овчинникова Т.Ф. Биологически активные препараты стимулирующего и фунгицидого действия на основе торфа // Химия твердого топлива, 1995. – № 2. – С. 82-88. **6**. Ефанов М.В., Галочкин А.И., Антропов Л.А. Способ получения азотсодержащих органических удобрений из торфа // Патент РФ №2291138. МПК С 05 F 11/02. Опубликован 10.01. 2007. – Б.И. № 1. **7**. Ефанов М.В., Галочкин А.И., Черненко П.П. Получение оксигуматов натрия из торфа // Химия твердого топлива, 2008. – № 2. – С. 24-28.

ХИМИЯ АНТИБИОТИКОВ БАЗИДИАЛЬНЫХ ГРИБОВ

Ефременкова О.В., Тихонова О.В., Катруха Г.С.

ГУ НИИ по изысканию новых антибиотиков им. Г.Ф. Гаузе РАМН
119021, г. Москва, Большая Пироговская 11; E-mail: gs-katrukha@mail.ru

Основное количество известных антибиотиков выделено из актиномицетов, однако постоянно возрастает интерес к грибным продуцентам, в частности к высшим грибам, что отчасти объясняется достижениями биотехнологии в области их культивирования и оптимизации условий биосинтеза.

Публикации по антибиотикам базидиальных грибов могут быть разделены на две группы, исходя из исходного сырья: плодовых тел, собранных в природных условиях, или плодовых тел/биомассы, полученных в культуре в асептических условиях. В первом случае возможно образование антибиотика организмом, присутствующим в плодовых телах в качестве контаминанта, что подтверждено в ряде исследований. В данной работе рассматриваются антибиотики, образуемые базидиальными грибами при росте в чистой культуре.

Биологически активные вещества (БАВ) грибов обладают различным действием: антибиотическим, гиполипидемическим, цитотоксическим, препятствующим агрегации тромбоцитов, фитотоксическим, влияющим на деятельность мозга (лечение болезни Альцгеймера), инсектицидным, антигельминтным. Кроме того, БАВ грибов являются ингибиторами различных ферментов (аминопептидаз, бета-глюкозидаз, фосфолипаз, натрий-калиевых-АТФаз, обратных транскриптаз, системы сигнальной трансдукции и биосинтеза холестерина).

Предметом данного сообщения являются антибиотики – вещества природного происхождения, вызывающие гибель, торможение развития или роста бактерий, грибов, вирусов, простейших, а также опухолевых клеток. Круг рассматриваемых соединений ограничен антибиотиками установленного химического строения из базидиальных грибов. Базидиальные грибы во многих странах служили источником лекарственных средств на протяжении многих столетий и использовались в народной медицине в виде отваров, настоек, порошка плодовых тел и др., однако структура действующих веществ оставалась неизвестной. В настоящем сообщении приводятся сведения только о тех веществах, которые подпадают под определение «антибиотики», в том числе антибиотики с выявленной дополнительной функцией. Далее перечислены основные химические группы антибиотиков базидиальных грибов и названия антибиотиков – отдельных представителей этих групп: *Полиацетилены*: миценон, 8-гидрокси-2,4,6-октатриоиновая кислота. *Нуклеотиды*: небуларин и др. *Аминокислоты и пептиды*: антаманид, доластин. *Поликетиды*: мерулиновые кислоты, оосполактон. *Иллуданы*: иллудины M и S. *Гирсутаны*: кориолин B, гирсутановая кислота. *Лактараны*: бленнины, омфалодин. *Фоманнозины*: фоманнозин. *Терпены*: лагоподин, лентинеллон, меллеолиды, маразманы. *Гликолипиды*: шизонеллины A и B. *Стробилурины*: стробилурины A, B, C, E, F1, F2, дрозофилин A-D. *Жирные кислоты*: филоболетовая кислота, кориоловая кислота и др. группы.

В сообщении представлены литературные данные по биологически активным веществам из грибов, а также результаты скрининга, выделения и изучения антибиотиков из базидиальных и плесневых грибов, полученные в ГУ НИИ по изысканию новых антибиотиков им. Г.Ф.Гаузе РАМН.

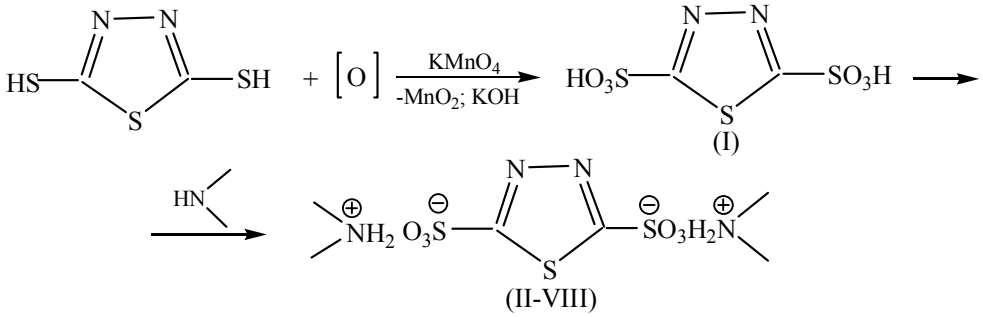
АЛКАЛОИД(АМИНО)СОДЕРЖАЩИЕ СОЛИ 1,3,4-ТИАДИАЗОЛ-2,5-ДИСУЛЬФОКИСЛОТЫ И ИХ БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

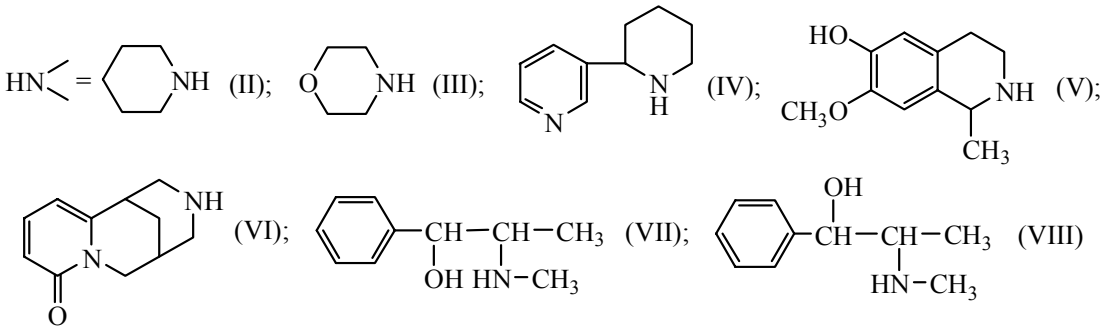
Животова Т.С.

Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан, г. Караганда
E-mail: zhts2004@mail.ru

Несмотря на то, что антиоксидантами традиционно принято считать вещества фенольной природы, среди азотистых гетероциклов, содержащих пиперидиновый, пиридиновый, пиримидиновый, тиазольный и другие фрагменты, встречаются вещества, обладающие анти- или прооксидантным действием.

Окислением 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазола синтезирована 1,3,4-тиадиазол-2,5-дисульфокислота (I). Взаимодействием (I) с некоторыми алкалоидами и вторичными аминами получены ониевые соли (II-VIII) и проведены испытания синтезированных соединений (I-VIII) на антиоксидантную активность.





Полученные соединения (I-VIII) представляют собой белые кристаллические вещества с высокими температурами плавления, хорошо растворимые в воде.

Выход 1,3,4-тиадиазол-2,5-дисульфокислоты (I) составляет порядка 98%, солей (II-VIII) – 50-77%. Выходы соединений (II-VIII) зависят от электронодонорных свойств заместителей и от конформационной жесткости циклов в молекулах исходных алкалоидов и вторичных аминов. Строение и состав полученных соединений (I-VIII) доказаны данными ИК-, ЯМР ^{1}H- и ^{13}C-спектроскопии, элементного анализа.

Антиоксидантную активность 1,3,4-тиадиазол-2,5-дисульфокислоты (I) и ее солей (II-IV, VI, VII) изучали на модели окисления липосом фосфатидилхолина по тесту с тиобарбитуровой кислотой. Препарат сравнения – синтетический антиоксидант ионол. Все исследованные соединения в разной степени, но проявили антиоксидантные свойства. С учетом того, что анабазин и *l*-эфедрин не проявляют антиоксидантных свойств, а цитизин является прооксидантом, можно предположить, что именно введение сульфогрупп и тиадиазольного фрагмента в структуру алкалоидов и вторичных аминов приводит к появлению у них антиоксидантной способности.

ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЕ РАСТВОРОВ ЛИГНОСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ В ПРИСУТСТВИИ СОЛИ ШЕСТИВАЛЕНТНОГО ХРОМА

Жукова О.В., Медведева В.В., Семчиков Ю.Д.

НИИ химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, Россия

В настоящее время достаточно остро стоит проблема увеличения добычи нефти и газа. Для интенсификации данного процесса используют вторичную и третичную обработку добывающих скважин, например, способ полимерного заводнения пластов. Однако это не всегда эффективно, и требуются системы с улучшенными структурно-механическими характеристиками – гидрогели, которые могут быть получены в результате процесса гелеобразования полимера, за счет взаимодействия функциональных групп макромолекул с соответствующими сшивающими агентами.

В нефтегазодобывающей промышленности используют различные водорастворимые полимеры, одним из наиболее перспективных является лигносульфонат натрия (Na-ЛСТ). Это дешевый и доступный полимер, получающийся в качестве побочного продукта при производстве сульфатной целлюлозы из древесины различных пород. Применение таких гелей на основе Na-ЛСТ в нефтегазодобывающей промышленности способствует решению, по крайней мере, двух проблем: экологической – утилизации отходов целлюлозно-бумажной промышленности; экономической – удешевления материалов для нефтегазодобычи.

В данной работе проводилось изучение процесса гелеобразования растворов лигносульфоната натрия (Na-ЛСТ) в присутствии ионов $Cr_2O_7^{2-}$, а также исследование влияния солей щелочных и щелочноземельных металлов на концентрационные границы гелеобразования и физико-механические свойства образующихся гелей.

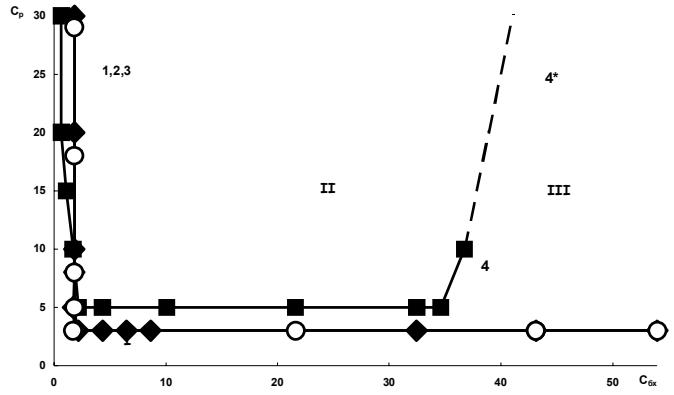


Рис. Изотермическая диаграмма системы Na-ЛСТ – соль $[Cr_2O_7^{2-}]$ в координатах концентрация полимера C_p(мас.%) – концентрация соли хрома (VI) $C_{хр.}$ (мас.%).
[NaCl] = 0 (1,2,3); 0,5 (2); 3,0 моль/л (4),
$[MgSO_4 \times 7H_2O]$=0 (1,2); 0,5 моль/л (3).
I – область растворов,
II – область гелей,
III – область гетерогенных систем.

Результаты исследований гелеобразования в системе Na-ЛСТ – соль шестивалентного хрома свидетельствуют о том, что данный процесс характеризуется ярко выраженным индукционным периодом. Это можно объяснить окислительно-восстановительной реакцией между бихромат – ионом и функциональными группами макромолекул. О протекании данной реакции свидетельствует изменение pH системы от кислой до слабощелочной в процессе ее структурирования.

Модуль упругости геля G является реологической характеристикой, непосредственно связанной с плотностью координационной сетки, т.е со степенью структурированности системы. Модуль упругости координационной сетки определяется концентрацией комплексообразователя и полимера. Также модуль упругости увеличивается при введении в систему солей щелочных и щелочноземельных металлов.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ВЫРАЩИВАНИЯ И ПЕРЕРАБОТКИ СЕЛЕКЦИОННОГО СОРТА ЛЬНА-ДОЛГУНЦА «А-93» НА ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЬНЯНОГО ВОЛОКНА

Забываева О.А., Алеева С.В., Кудряшов А.Ю.

Институт химии растворов РАН, ул. Академическая, 1
г. Иваново (Россия), E-mail: sva@isc-ras.ru

Разработка льноводами новых отечественных высокопроизводительных сортов растения должна учитывать множество факторов, влияющих на качество получаемого лубоволокнистого сырья. В данной работе прослежено влияние почвенного фактора на биосинтез полимеров лубяной части стебля селекционного сорта льна-долгунца «А-93» (разработка ВНИИЛ) урожая 2005 года, на их расщепление при биологических методах обработки льносоломы и на физико-механические свойства чесаного волокна.

Выращивание проведено в Тверской области на опытном поле ВНИИЛ и в Костромской области на опытном поле Костромского НИИСХ с соблюдением одинаковых сроков посева и теребления льна. Содержание основных полимерных компонентов в стланцевом и моченцовом трепаном льняном волокне количественно оценено путем последовательного проведения экстракции примесей с дифференциацией показателей для вершинной, срединной и комлевой зон льняного стебля.

Показано, что выращивание и переработка одного сорта льна-долгунца в разных регионах существенно влияет на синтез полимерных компонентов лубяных пучков. В частности, волокно из сырья, выращенного в Тверской обл., менее лигнифицировано в сравнении с растительным сырьем из костромского региона, что связано с различиями климатических условий и почвенной микрофлоры. При расстиле на поле Костромского НИИСХ деструкция лигнина под действием лигниндеструктирующих грибов «белой плесени» обеспечивает снижение его содержания в стланцевом волокне в 1,5 раза по сравнению с моченцом. Принципиальные отличия наблюдаются и в характере расщепления пектиновых примесей. При луговом расстиле пектиновые вещества льняного волокна расщепляются ферментами аэробных микроорганизмов в 1,5 раза хуже, чем под действием ферментов анаэробных бактерий рода *Clostridium*, развивающихся в условиях тепловой мочки соломы.

Установлено, что физико-механические свойства чесаного льноволокна находятся в прямой зависимости от долевого содержания спутников целлюлозы. Раздробленность волокна коррелирует с количеством нерасщепленных полиуронидных соединений, являющихся клеящей основой связующих веществ в структуре лубяного пучка. Наибольшая линейная плотность зафиксирована у тверского моченцового волокна, где поперечно сшитые структуры нерасщеп-ленного углеводно-белкового комплекса примесей между элементарными волокнами и в инкрустирующем слое остатков паренхимных тканей резко повышают сопротивляемость разрывным нагрузкам. Наилучшая совокупность свойств волокна из селекционного сорта «А-93» получена при выращивании в Костромской области с выделением тресты методом лугового расстила.

ВЛИЯНИЕ НЕИОНОГЕННЫХ СМАЧИВАТЕЛЕЙ НА ПОГЛОЩЕНИЕ АТМОСФЕРНОГО КИСЛОРОДА ВАРОЧНЫМИ РАСТВОРАМИ И ОКИСЛИТЕЛЬНУЮ ДЕСТРУКЦИЮ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Забываева О.А., Кокшаров С.А.

Институт химии растворов РАН, ул. Академическая, 1
г. Иваново (Россия), E-mail: sva@isc-ras.ru

Облагораживание целлюлозосодержащих волокнистых материалов осложняется низкой смачиваемостью суровых полотен технологическими растворами. В качестве интенсификаторов пропитки тканей используют поверхностно-активные вещества – смачиватели. Однако необходимо учитывать, что некоторые виды ПАВ ускоряют поглощение атмосферного кислорода щелочными варочными растворами и, как следствие, повышают глубину окислительной деструкции целлюлозы в ходе щелочной отварки.

Проведена оценка кинетики межфазного переноса атмосферного кислорода в водно-щелочные растворы в присутствии неионогенных ПАВ, действие которых сопоставлено с влиянием алифатических спиртов и триэтаноламина. Скорость поглощения кислорода определена на основании анализа кинетики окисления растворов дитионита натрия спектрофотометрическим методом по изменению поглощения дитионит-иона $S_2O_4^{2-}$. Установлено, что добавки вспомогательных веществ в 1,2…1,5 раза снижают поверхностное сопротивление раствора и в 1,2…1,3 раза ускоряют массоперенос атмосферного кислорода, усиливающийся при нагреве растворов.

Оценка степени окислительной деструкции целлюлозы проведена по данным разрывных характеристик, удельной вязкости медноаммиачных растворов целлюлозы с расчетом степени полимеризации целлюлозы и фактора ее повреждения, а также по изменению содержания концевых альдегидных и карбоксильных групп в макромолекулах целлюлозы.

Анализ изменения степени полимеризации свидетельствует, что присутствие спиртов и триэтаноламина вызывает увеличение степени повреждения целлюлозы в 2,0-2,1 раза. С увеличением длительности аэробной выдержки раствора с добавкой неонола П10-13, снижение степени полимеризации возрастает в 1,3 раза по сравнению с раствором без введения ПАВ.

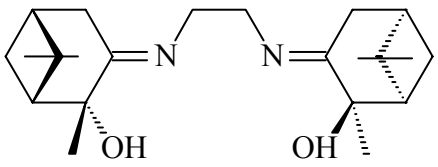
Данные изменения содержания карбонильных и карбоксильных групп целлюлозы в обработанных образцах свидетельствуют, что, несмотря на более эффективное удаление полисахаридных примесей целлюлозы в присутствии вспомогательных веществ, массовая доля концевых группировок возрастает в соответствии с выявленной способностью ПАВ ускорять хемосорбцию кислорода. Образование дополнительных концевых группировок в этом случае обусловлено протеканием деструкции основного волокнообразующего полимера. Причем с увеличением продолжительности выдержки варочного раствора в аэробных условиях перед обработкой целлюлозного материала увеличивается глубина протекания окислительных процессов: общее содержание концевых группировок повышается в основном за счет прирастания числа карбоксильных групп.

КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ НА ОСНОВЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ПРОЗВОДНЫХ 2-ГИДРОКСИПИНАН-3-ОНА

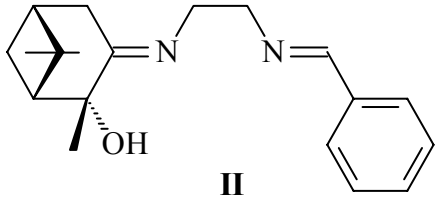
Залевская О.А.[*], Воробьева Е .Г.[*] , Дворникова И.А.[**], Кучин А.В.[**]

[*] Сыктывкарский государственный университет 167023, г. Сыктывкар, ул. Петрозаводская,120; E-mail: kbhvms@syktsu.ru, Россия
[**] Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия

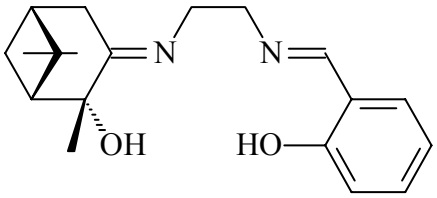
В данной работе получены хиральные комплексы палладия различного типа. В качестве лигандов исследован ряд азотсодержащих производных (I-VI) 2-гидроксипинан-3-она, который был получен окислением природного монотерпена α-пинена.



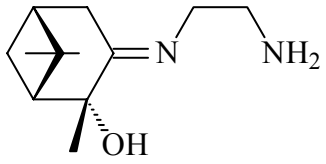
I



II

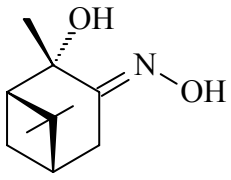


III

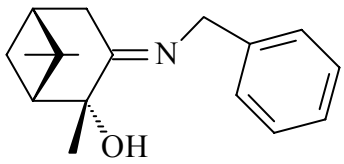


IV

Бидентатные лиганды (I-IV) способны образовывать хелатные комплексы палладия и нами установлено, что это реализуется в случае симметричного и несимметричного дииминов (I) и (II). Диимин (III) формирует комплекс саленового типа. Моноимин (IV) в зависимости от типа палладирующего реагента образует как координационный, так и хелатный комплекс.



V



VI

Установлено, что результат реакции палладирования оксима (V) также зависит от условий реакции. При использовании тетрахлоропалладата лития получен моноядерный координационный комплекс.

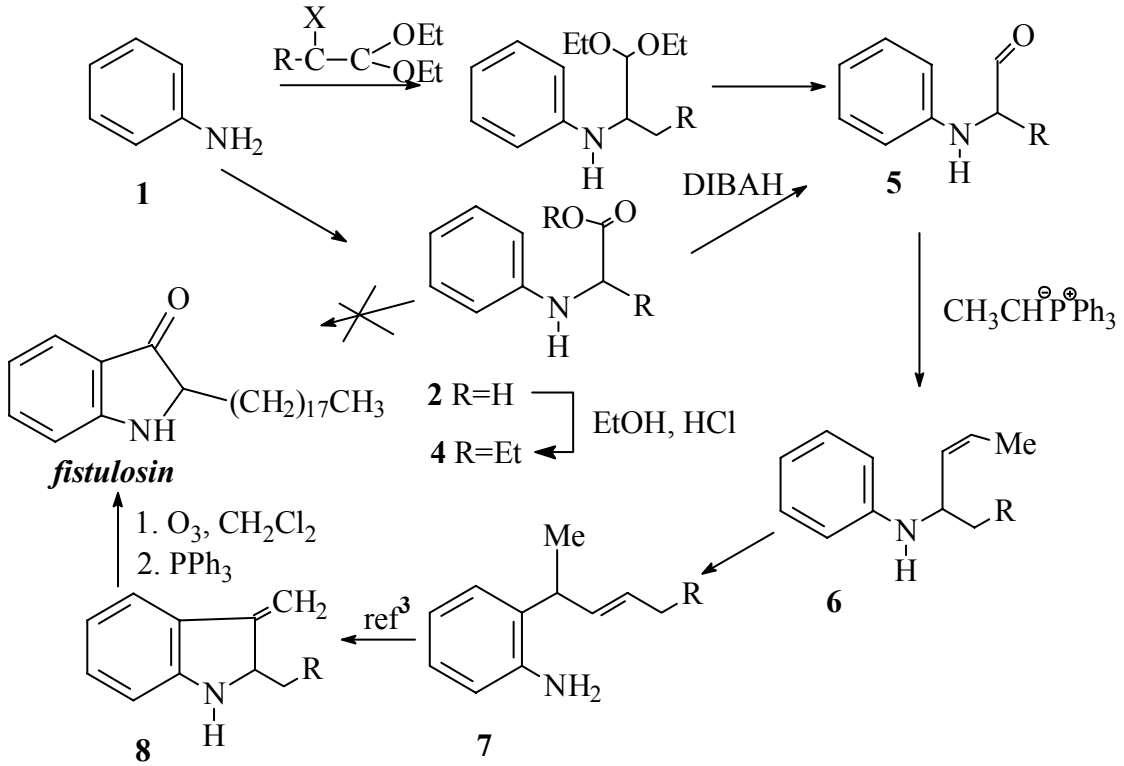
Бензилимин 2-гидроксипинан-3-она (VI) представляет интерес с точки зрения возможности получения циклопалладированных комплексов. Установлено, что в присутствии ацетата натрия происходит *орто*-палладирование имина (VI), а без основания образуется моноядерный координационный комплекс.

НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ АЛКАЛОИДА FISTULOSIN

Зарипов В.Р., Гатауллин Р.Р.

Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук, Россия, г. Уфа, 450054, просп. Октября, 71

Алкалоид fistulosin, выделенный из растения *Allium fistulosum* L. в 1999 году [1] обладает фунгицидной активностью. Несмотря на тривиальную структуру этого соединения, выход к нему синтетическим путем является многостадийным. Многостадийным является также схема [2], где в качестве стартового вещества применяется коммерчески доступный орто-аминостирол. При этом в одной из реакций используется катализатор Граббе второго поколения.



После того, как наша попытка выхода к аналогам этого соединения из α-(фенил)аминоалкановой кислоты (2) циклизацией под действием реактива Итона оказалась безуспешной, нами разрабатывается альтернативный способ, включающий применение реакции Виттига к альдегиду (5), стадию амино перегруппировки Кляйзена, винильного сдвига двойной связи алкенильного звена к ароматическому ядру, циклизацию под действием брома с последующей обработкой водным NH_3 [3] в 3-метилидениндол (8) и озонирование в целевое соединение.

1. N. Phay, T. Higashiyama, et al. // Phitochemistry, 1999. 52. 271.
2. Y. Terada, M. Arisawa, A. Nishida. // J. Org. Chem., 2006. 71. 1269.
3. Р. Р. Гатауллин, А. М. Сотников, и др. // ЖОрХ, 2005, 41. 730.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПЕРСПЕКТИВНОГО ЛЕКАРСТВЕННОГО РАСТЕНИЯ RHODIOLA IREMELICA BORISS

Захожий И.Г.

Институт биологии Коми научного центра УрО РАН, г. Сыктывкар

Родиола иремельская (*Rhodiola iremelica* Boriss) – многолетнее, травянистое растение из семейства толстянковых (*Crassulaceae*). В результате неконтролируемой антропогенной нагрузки на природные ценопопуляции в настоящее время вид находится под угрозой полного исчезновения. Для сохранения генофонда р. иремельской наряду, с усилением природоохранных мер, необходимо введение ее в культуру и реинтродукция.

Культивирование р. иремельской представляет большой интерес и с хозяйственной точки зрения. Ранее было показано, что в подземных органах растения содержатся биологически активные вещества, обладающие антиоксидантными, иммуномодулирующими и стимулирующими свойствами. К данным веществам относятся гликозиды коричного спирта и тирозола. Данные гликозиды являются основными носителями биологической активности препаратов родиолы розовой – широко известного лекарственного растения. Таким образом, р. иремельская является перспективным источником для получения препаратов, сходных по свойствам с препаратами р. розовой. В то же время химический состав корневищ р. иремельской остается малоизученным.

Целью настоящей работы было исследование химического состава корневищ р. иремельской. Отбор проб осуществлен в ноябре 2007 г. на опытных делянках Института биологии Коми НЦ УрО РАН.

Корневища растений характеризуются сравнительно невысоким содержанием эфирного масла – 0.026% на сухую массу. В составе эфирного масла преобладают производные ациклических и моноциклических монотерпенов. Бициклические и ароматические соединения и их производные содержатся в меньших концентрациях. Ароматические соединения представлены коричным спиртом и его производными. Основными компонентами эфирного масла являются гераниол – 64.03%, октанол-1 – 14.10% и линалоол – 1.04%. Проведенные анализы выявили высокое накопление веществ фенольной природы в подземных органах культивируемых растений. Содержание суммы дубильных веществ в корневищах растений составляет в среднем 176.9±2.7 мг/г сухой массы.

Для корневищ р. иремельской характерно высокое содержание растворимых углеводов – до 15% на сухую массу. В экстрактивных веществах идентифицированы фруктоза, глюкоза, сахароза и мальтоза. В общем пуле углеводов преобладают моносахариды, подавляющая часть моносахаридов приходится на глюкозу – 121.8±23.1 мг/г сухой массы, сахароза содержится в значительно меньших концентрациях – 14.9±1.7 мг/г. На долю дисахарида сахарозы (13.1±1.2 мг/г сухой массы) приходится не более 10% от обшей суммы углеводов. При исследовании элементного состава корневищ обнаружено высокое содержание железа, алюминия и титана (360, 390 и 32 мг/кг сухой массы). Отмечено значительное накопление марганца – 23 мг/кг и меди – 4.2 мг/кг. Концентрация свинца, кадмия, кобальта и молибдена не превышает 1 мг/кг. По содержанию азота, углерода, серы, фосфора, натрия, калия, кальция и магния корневища р. иремельской мало отличаются от р. розовой.

Таким образом, в результате проведенных исследований охарактеризован элементный состав корневищ культивируемых растений, дана оценка накопления веществ первичного и специализированного обмена.

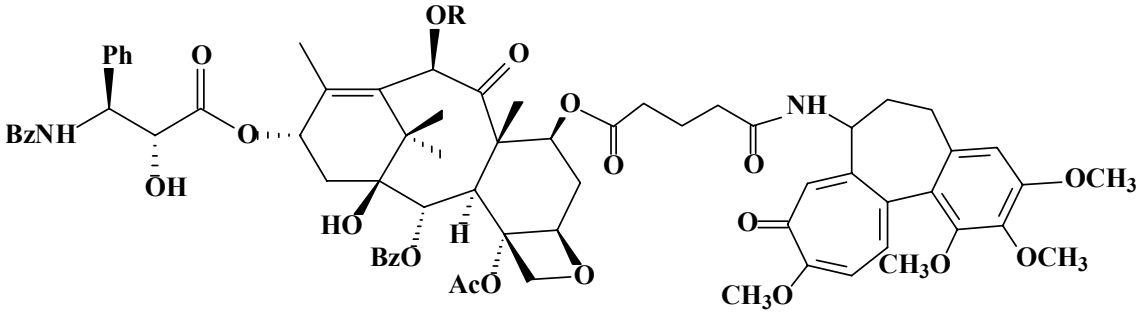
СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКОЕ ТЕСТИРОВАНИЕ «УПРОЩЕННОГО» АНАЛОГА КОЛХИТАКСЕЛЯ

Зефирова О.Н., Нуриева Е.В., Шишов Д.В., Зык Н.В., Зефиров Н.С.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва
E-mail: olgaz@org.chem.msu.ru

К используемым в клинической практике химическим соединениям, которые взаимодействуют с белком тубулином и проявляют противоопухолевую активность, относятся алкалоиды барвинка розового (*Vinca rosea*) винкристин и винбластин, алкалоиды безвременника великолепного (*Colchicum speciosum* Stev.) колхицин и колхамин, а также компонент коры и листьев тисса широколистного (*Taxus brevifolia*) таксол.

Установление эмпирических закономерностей структура–активность для аналогов таксола и колхицина, а также строения их сайтов связывания с тубулином привело в 2006 г. к созданию колхитакселя – необычного гибридного лиганда, объединяющего молекулы таксола и колхицина.



Колхитаксел

При создании этого соединения перемычка, объединяющая исходные фрагменты, была присоединена к группам, которые не участвуют в связывании с тубулином. Длину перемычки рассчитали так, чтобы каждый фрагмент взаимодействовал со «своим» сайтом на белке. Биологическое тестирование показало, что колхитаксел вызывает в клетках заметную деформацию построенных из тубулина микротрубочек.

В настоящей работе мы осуществили многостадийный синтез аналога колхитакселя (структура 1), в котором таксольный фрагмент заменен на его своеобразный «упрощенный» аналог и соответственно увеличена длина связывающей перемычки (линкера).

1

Согласно данным биологического тестирования, проведенного в университете г. Росток (Германия), в экспериментах *in vitro* соединение **1** проявило очень высокую цитотоксичность.

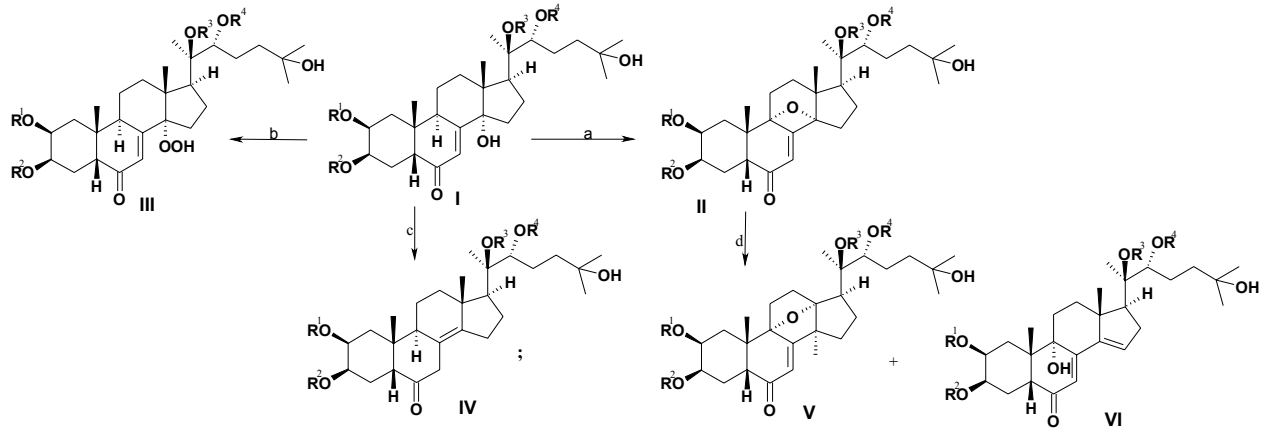
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 07-03-12110-офи) и Гранта ОХНМ Российской Академии наук.

НЕТРАДИЦИОННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭКДИСТЕРОИДОВ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ СО ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ В ЖИДКОМ АММИАКЕ

Ибрагимова А.Ш., Галяутдинов И.В., Одиноков В.Н.

Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук,
450075, г. Уфа, пр. Октября, 141; E-mail: ink@anrb.ru

Реакция сопряженных α,β-енонов со щелочными металлами в жидком аммиаке часто используется в химии стероидов для селективного восстановления двойной связи. Нами установлено, что в случае экдистероидов (I), содержащих γ-гидрокси-α,β-еноновую систему, реакция протекает в ином направлении с образованием (вместо соответствующих насыщенных кетонов в кольце B) 9α,14α-оксапроизводных (II) или 14α-гидропероксидов (III). Если выделение продукта реакции выполнять в инертной атмосфере, то получают $\Delta^{8,14}$-аналоги экдистероидов (IV). В спиртовом растворе оксетаны (II) перегруппировываются с образованием соответствующих 9,13-окса-14-метилпроизводных (V) и 9-гидроксистахистеронов (VI). Строение полученных соединений установлено с помощью 1D и 2D спектров ЯМР ^{1}H и ^{13}C, масс-спектров высокого разрешения, а также метода РСА (анализ сделан для одного из оксетанов).



$R_1+R_2 = R_3+R_4 = Me_2C$;
$R_1=R_2 = H$, $R_3+R_4 = Me_2C$;
$R_1+R_2 = Me_2C$, $R_3=R_4 = H$;
$R_1=R_2=R_3=R_4 = H$

Реагенты и условия:
a. (1) $Li/liq.NH_3$ – THF, (2) NH_4Cl, (3) упаривание NH_3 (O_2);
b. (1) $Na/liq.NH_3$ – THF, (2) NH_4Cl, (3) упаривание NH_3 (O_2);
c. (1) $Li/liq.NH_3$ – THF, (2) NH_4Cl, (3) упаривание NH_3 (Ar);
d. ROH (R = Me, Et).

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ КАРБОНИЗАЦИИ КОРЫ ЛИСТВЕННИЦЫ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Иванов И.П., Судакова И.Г., Иванченко Н.М., Кузнецов Б.Н.

Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск, Россия

Пористые углеродные материалы (ПУМ) находят широкое применение в различных областях человеческой деятельности. Перспективным сырьем для получения ПУМ являются многотоннажные отходы древесной коры. В связи с чем, исследования, направленные на разработку технологий получения ПУМ из отходов переработки древесины, являются важной задачей эффективного комплексного использования природных возобновляемых ресурсов.

Настоящая работа посвящена изучению структурных и сорбционных свойств углеродных материалов, полученных карбонизацией зерен коры лиственницы класса крупности 3-5 мм в условиях низкоскоростного (5°С/мин) и скоростного (80°С/мин) подъема температуры. Карбонизацию проводили в стационарном слое в атмосфере аргона при варьировании конечных температур карбонизации 500-700 °С и изотермической выдержки в течение 30, 45 и 60 минут. Карбонизованные образцы активировали диоксидом углерода при температуре 850°С. Полученные результаты показали, что степень обгара зерен коры лиственницы линейно увеличивается при повышении температуры карбонизации с 500 до 700°С и продолжительности изотермической выдержки при низкоскоростном (с 37,8 до 47,1%) и скоростном (с 59,7 до 71,6%) подъеме температуры. Данные, полученные при изучении влияния условий карбонизации на свойства активированных продуктов, показали, что зависимости суммарной пористости, сорбционной активности по йоду и метиленовому голубому углеродных материалов, полученных в условиях низкоскоростного подъема температуры, имеют экстремальный характер:

- суммарная пористость углеродных материалов достигает своего максимального значения 88,3% при температуре 600°С;
- активность по йоду имеет максимум 43,7%, при температуре карбонизации 650°С;
- максимальную сорбционную емкость по метиленовому голубому 281,2 мг/г имеют образцы, полученные при температуре карбонизации 600°С.

Аналогичные показатели свойств углеродных материалов, полученных в условиях скоростного подъема температуры, при повышении температуры карбонизации с 500 до 700°С, монотонно снижаются:

- суммарная пористость снижается с 58,3 до 52,1% ;
- активность по йоду с 23,2 до 20,6%;
- сорбционная емкость по метиленовому голубому с 182,6 до 172.3 мг/г.

В результате выполненного исследования установлено, что для получения углеродных материалов с максимальной сорбционной активностью следует использовать температурный интервал карбонизации 600-650 °С и изотермическую выдержку в течение 60 минут в случае низкоскоростного подъема температуры.

В условиях же скоростного подъема температуры улучшению сорбционных характеристик, получаемых из коры углеродных материалов благоприятствует понижение температуры карбонизации до 500°С и повышение продолжительности изотермической выдержки до 60 мин.

ПРИМЕНЕНИЕ ВЭЖХ В АНАЛИЗЕ ОРИГИНАЛЬНЫХ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ ФИТОПРЕПАРАТОВ

Ивасенко С.А.

АО «Научно-производственный центр «Фитохимия», Республика Казахстан,
100009, Караганда, ул. Газалиева 4,факс: (7212) 43-37-73,
E-mail: arglabin@phyto.kz

В АО «Научно-производственный центр «Фитохимия» создан ряд оригинальных фитопрепаратов действующими веществами которых, обуславливающими фармакологическое действие, являются вторичные растительные метаболиты.

Противоопухолевый препарат «Арглабин» создан на основе производного одноименного природного лактона, выделенного из эндемичного вида растения – *Artemisia glabella* Kar. et Kir. (полынь гладкая).

На основе сесквитерпенового лактона леукомизина из полыни беловатой (*Artemisia leucodes* Schrenk.) разработан гиполипидемический, ангиопротекторный препарат «Атеролид»; из соссюреи солончаковой (*Saussurea salsa* (Pall.) Spreng.), действующим веществом которого является сесквитерпеновый лактон цинаропикрин - препарат «Саусалин», обладающий противолямблиозной, противоописторхозной, антибактериальной активностью.

Из сырья тополя бальзамического (*Populus balsamifera* L.) получен фитопрепарат «Тополин», используемый при лечении пародонтоза, действующим началом которого является флавоноид пиностробин.

Экдистерон, обладающий адаптогенной и анаболической активностью, является основой препарата «Экдифит».

Нами разработаны унифицированные, селективные и высокочувствительные методики качественного и количественного анализа методом ВЭЖХ действующих веществ в сырье, субстанциях и лекарственных формах выше перечисленных фитопрепаратов, с учетом их структурных особенностей.

Разработанные методики включены в нормативную документацию на стандартные образцы, лекарственное растительное сырье, субстанции и лекарственные формы фитопрепаратов, а именно, для объективного контроля при определении посторонних примесей и количественного определения действующих веществ.

По валидационным характеристикам разработанные методики являются специфичными, характеризуются корректной точностью, воспроизводимостью и линейной зависимостью, что позволяет использовать их для достоверной оценки качества вышеуказанных фитопрепаратов.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА НОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЦЕТИЛИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ И СОЕДИНЕНИЙ АЛЮМИНИЯ

Игнатова Н.В., Новоженов В.А., Ефанов М.В., Котванова М.К.

ГОУ ВПО «Алтайский государственный университет»

Ацилирование растительного сырья является эффективным направлением его химического модифицирования. Продукты ацилирования лигноуглеводных материалов растворимы в органических растворителях, обладают гидрофобными и термопластичными свойствами и биостабильностью. Эти физико-химические свойства определяют возможные направления практического использования ацилированных лигноуглеводных материалов в качестве связующих для композитов. Известно изготовление древесно-минеральных композитов, включающее обработку растительного сырья химическими добавками (жидким стеклом, сернокислым алюминием, хлористым кальцием), совмещение с минеральным вяжущим, например, с портландцементом марки 400-500, прессование композиции, термообработку, выдержку и сушку полученного изделия [1]. Недостатком известного способа являются невысокие физико-механические показатели изделий из композиционного материала, прочность и водостойкость.

В настоящей работе получены композиционные материалы на основе ацетилированной древесины, алюминия и его соединений, изучены их прочностные свойства и электропроводность. Ацетилирование древесины осины (АДО) проводили и композиционные материалы с соединениями алюминия получали согласно [2]. Образцы композиционных материалов были изучены методами термического и рентгенофазового анализа. Установлено, что полученные композиционные материалы при содержании всех видов минеральных наполнителей 30-70 % имеют наилучшие показатели свойств. Показано, что материалы обладают достаточно высокими значениями величины напряжения разрушения до 21.0 МПа в случае образца с Al, в меньшей степени с хлоридом алюминия и гидроксидом. Установлено, что однотипные КМ, содержащие 70 и 90% наполнителя, практически не отличаются по прочности. Кроме того, КМ такого состава во много раз превосходят прочность связующей матрицы.

Данные термограмм указывают на относительно хорошую устойчивость материалов вплоть до 120°С. Два экзотермических пика в интервале 210-480 °С для случая разложения связующего обусловлены деструкцией ацетилированных компонентов древесины осины. Для образца композиционного материала, содержащего водный хлорид алюминия в качестве наполнителя наблюдаются три эндотермических эффекта без потери массы и один экзотермический эффект со значительной потерей массы образца, характеризующий основные реакции деструкции ацетилированных компонентов древесины в интервале температур 200-278 °С. В случае образца, содержащего в качестве наполнителя гидроксид алюминия, наблюдается лишь один пик на кривой ДТА в интервале температур 264-493 °С.

Исследование образцов методом рентгенофазового анализа показало, что на рентгенограмме композиционного материала с гидроксидом алюминия в качестве наполнителя в количестве 70% по массе имеется только один рефлекс, характерный для АДО. Отсутствие фазы неорганического наполнителя свидетельствует об его аморфности. На рентгенодифрактограмме композиционного материала, содержащего 90% наполнителя $Al(OH)_3$ присутствуют две фазы: σ – $Al(OH)_3$ и нордстрандит. Данные рентгенофазового анализа материала с алюминием в количестве 70 и 90% по массе наполнителя образцов однозначно указывают на присутствие фазы алюминия. Рентгенофазовый анализ композита, содержащего 90% наполнителя $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, указывает на присутствие двух фаз: фаза водного хлорида алюминия и AlO(OH). Установлено, что материалы, содержащие в качестве наполнителя алюминий, гидроксид алюминия проявляют диэлектрические свойства; удельное сопротивление превышает 10^6 Ом·см, а с хлоридом алюминия слабые проводящие до 10^5 Ом·см при 70%, и до 10^4 Ом·см при содержании наполнителя в 90%. Таким образом, получены композиционные материалы, содержащие 30-70 % ацетилированной древесины и алюминия и его соединения в качестве минерального наполнителя. Прочность полученных композитов составляет до 21.0 МПа, что сравнимо с аналогами. Полученные композиции могут быть использованы в качестве строительных и отделочных материалов, нагревательных элементов.

1. Щербаков А.С., Мельникова Л.В., Гамова И.А. Технология древесных композиционных материалов. – М.: Экология, 1992. 192 с. **2**. Игнатова Н.В., Новоженов В.А., Ефанов М.В., Котванова М.К. Получение и свойства композиционных материалов // Пластические массы, 2007, № 10, с. 40-41.

ИССЛЕДОВАНИЯ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОГО ТОРФА

Ильина А.А., Маслов С.Г.

Томский политехнический университет

Разнообразие областей применения торфа – ценного природного сырья, стимулировали широкий теоретический и практический интерес к проблеме его эффективного применения.

Одним из перспективных направлений исследований является создание буровых растворов на основе торфа. Несмотря на достигнутые успехи в создании новых типов буровых растворов, основные объемы работ все еще ведутся с применением традиционных глинистых дисперсий. Поиск нового сырья для этих целей вызван отсутствием месторождений высококачественных бентонитовых глин во многих районах страны.

Активация торфа при механическом воздействии является малоисследованной областью. Существенными преимуществами механохимического подхода является исключение из технологии большого количества органических растворителей, снижение материальных и трудовых затрат на производство. Посредством интенсивного механического воздействия может быть достигнута принципиальная возможность изменения физико-химических свойств торфа и составляющих его высокомолекулярных соединений [1, 2].

Целью работы является выявление особенностей влияния условий механоактивации на состав и свойства торфа как компонента буровых растворов.

Объектом исследований были гуминовые кислоты, торфощелочные реагенты и буровые растворы, полученные из торфа Клюквенного и Темного месторождений Томской области исходного, механообработанного без добавок и обработанного 3% NaOH.

Показано, что наилучшими свойствами обладает буровой раствор, приготовленный на основе механоактивированного торфа Темного месторождения. Он обладает оптимальными значениями pH, ДНС, динамической вязкости, плотностью, содержит в своем составе ГК, обладающие высокой реакционной способностью.

1. Евтушенко Г.С., Косаревич И.В., Мавлюшов М.Р. Буровые и тампонажные растворы на основе торфа и сапропелей. Обзор/ ВНИИ экономики минерального сырья и геологоразведочных работ (ВИЭМС). М., 1988. – 66 с.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 4-АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛА С АЦИЛПРОИЗВОДНЫМИ АЛКАЛОИДОВ

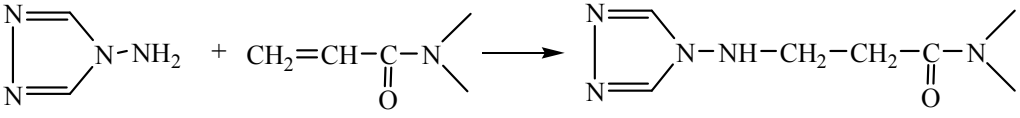
Исабаева М.Б., Газалиев А.М., Китапбаева Д.Е., Ибраев М.К.

Восточно-Казахстанский государственный университет им. С.Аманжолова

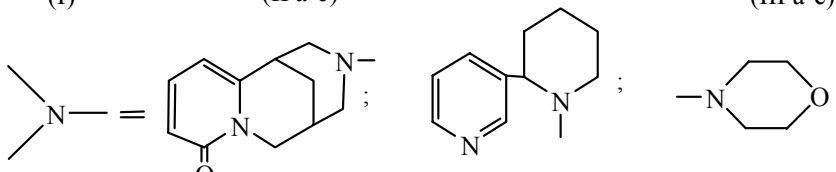
Анализ литературных данных показывает, что вещества, содержащие в своей структуре фрагмент 1,2,4-триазола, обладают широким спектром биологической активности [1]. Аминотриазолы используют в медицине, промышленности и фотографии [2]. На основе триазолов получают высокоактивные гербициды и фунгициды, успешно защищающие урожай от болезней и вредителей [3].

Выбранные нами биогенные амины – цитизин, анабазин, морфолин обладают сильным физиологическим и фармакологическим действием [4]. Поэтому использование биогенных аминов в модифицировании 4-амино-1,2,4-триазола является перспективным.

В данной работе изучена реакция взаимодействия 4-амино-1,2,4-триазола с ацилпроизводными алкалоидов и их структурных аналогов. При взаимодействии 4-амино-1,2,4-триазола (I) с ацилпроизводными азотсодержащих гетероциклов (II a-c) присоединение происходит по β-углеродному атому винильной группы:



(I) (II a-c) (III a-c)



(a) (b) (c)

Выходы конечных продуктов (III a-c) составили 54,6-62,8 %. Полученные соединения представляют собой порошкообразные соединения, хорошо растворимые в этаноле и ацетоне.

Строение конечных продуктов (III a-c) доказано данными ИК-спектроскопии, состав подтвержден элементным анализом.

1. Каплан Г.И., Кукаленко С.С. Триазолы и их пестицидная активность. – М.: НИИТЭХИМ, 1983, вып.2 (140) – 39 с.
2. Иванский В.И. Химия гетероциклических соединений. – М.: Высшая школа, 1978. – 320 с.
3. Мельников Н.Н. Химия и технология пестицидов. – М.: «Химия», 1974. – 659.
4. Орехов А.П. Химия алкалоидов. – М.: АН СССР, 1955. – 859 с.

СИНТЕЗ НОВЫХ ПОТЕНЦИАЛЬНО БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ БЕНЗИМИДАЗОЛА И БИОГЕНННЫХ АМИНОВ

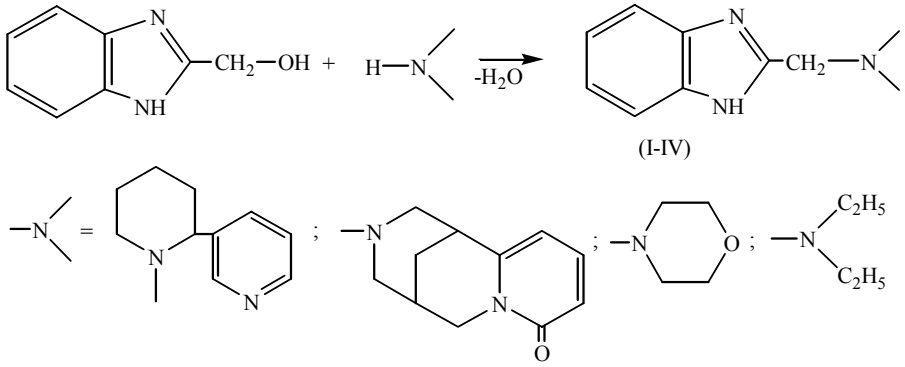
Исабаева М.Б., Газалиев А.М., Малахова И.В., Ибраев М.К.

Восточно-Казахстанский государственный университет им. С.Аманжолова

Производные бензимидазола находят применение как антитуберкулезные, антимикробные, противоопухолевые, противовоспалительные, противоязвенные вещества [1]. Важным направлением в химии бензимидазола является его химическая модификация с участием различных групп, приводящая к разнообразным соединениям с широким спектром биологического действия. В качестве исходного соединения нами был выбран (бензимидазол-2-ил)-метанол, который имеет в своем составе активную гидроксильную группу.

Биогенные амины, а именно выбранные нами амины – цитизин, анабазин, морфолин и диэтиламин также являются биологически активными соединениями [2,3]. В связи с этим использование биогенных аминов в модифицировании бензимидазола является перспективным.

Реакцию взаимодействия (бензимидазол-2-ил)-метанола с вторичными аминами приводили в спирте:



Соединения (I-III) представляют собой белые порошкообразные вещества, N-[(бензимидазол-2-ил)метил]-N-этилэтанамин (IV) является маслообразным. Полученные вещества хорошо растворимы во многих органических растворителях. Выходы конечных продуктов составили 40-73 %. Строение полученных соединений доказано данными ПМР-анализа, состав подтвержден элементным анализом.

1. Машковский М.Д. Лекарственные средства. – М.: Медицина, 2000. – В 2 т.
2. Химия гетероциклических соединений / пер. с анг.; под ред. М.А. Юровской. – М.: Мир, 1996. – 464 с.
3. Орехов А.П. Химия алкалоидов. – М.: АН СССР, 1955. – 859 с.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ НОВОЙ ЛЕКАРСТВЕННОЙ ФОРМЫ ПРЕПАРАТА «АРГЛАБИН»

Итжанова Х.И.

В результате фитохимического анализа полыни гладкой, эндемичного растения, произрастающего на территории Центрального Казахстана, установлено, что преобладающим в сумме сесквитерпеновых лактонов, являющихся одной из основных групп действующих веществ данного сырья, является лактон арглабин [1,2]. Это соединение предложено использовать в качестве стандартного образца (СО) для анализа данного вида растительного сырья, субстанции и препаратов [3]. Субстанцию получили из углекислотного экстракта полыни гладкой, по разработанной технологии на Карагандинском фармацевтическом заводе, с последующей хроматографической очисткой и определением основных показателей качества.

Целью данного исследования является разработка пероральной лекарственной формы арглабина в капсулах, которая обладает противовоспалительным, иммуномодулирующим действием.

Изучены технологические свойства субстанции арглабина, такие как сыпучесть, насыпная масса, растворимость и другие.

Арглабин по внешнему виду представляет собой кристаллический порошок от белого до белого с желтоватым оттенком цвета, без запаха, растворим в спирте этиловом 96%, эфире диэтиловом, легко растворим в хлороформе, практически нерастворим в воде очищенной.

Проведена работа по подбору оптимальной рецептуры капсул исходя из физико-химических свойств используемых вспомогательных веществ и субстанции лекарственного препарата. В качестве вспомогательных веществ использованы лактоза безводная (ВР 1999), поливинилпирролидон низкомолекулярный (ВР 1999), натрия альгинат (ВР 1999), кальция стеарат (ТУ 2432-003-48602470-99), аэросил (ГОСТ 14922-77).

Гранулы с арглабином 50 мг расфасованы в кишечнорастворимые капсулы № 2. Наработаны и проанализированы по показателям качества с использованием фармакопейных тестов опытные партии капсул арглабина.

Изучена стабильность капсул при хранении методом ускоренного старения. Установлен срок годности 2 года. На основании проведенных исследований разработан опытно-промышленный регламент производства капсул и проект нормативной документации.

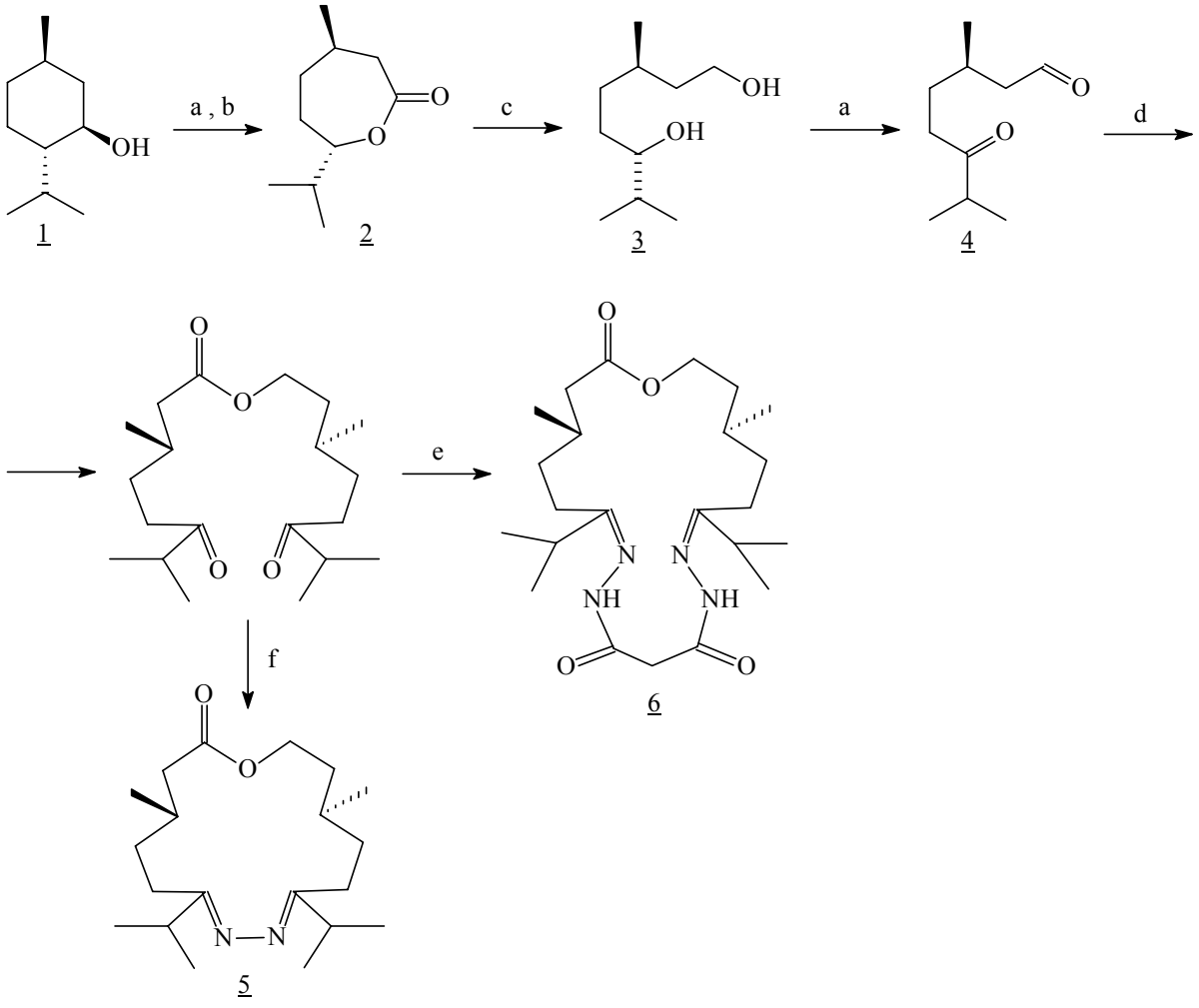
1. Адекенов, С.М. Арглабин – противоопухолевое средство из полыни гладкой (*Artemisia glabella* Kar. et Kir. / С.М. Адекенов // Российский биотерапевтический журнал, 2002. – Т. 1, № 2. – С. 2-5.
2. ФС РК 42- 652-04 от 21.12.2004. Арглабин.
3. ВФС РК 42-1328-04. Арглабин – стандартный образец.

ПРИРОДНЫЕ МОНОТЕРПЕНОИДЫ В СИНТЕЗЕ МАКРОЛИДОВ С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ФРАГМЕНТАМИ

Ишмуратов Г.Ю., Яковлева М.П., Гареева Г.Р., Хасанова Э.Ф.,
Выдрина В.А., Муслухов Р.Р., Галкин Е.Г., Вырыпаев Е.М., Толстиков Г.А.

Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук
450054, г. Уфа, проспект Октября, 71. Телефон: (347) 2355801, факс: (347) 2356066,
E-mail: insect@anrb.ru

Разработан синтез потенциально биологически активных 15-и- (**5**) и 20-членных (**6**) макролидов с азотсодержащими (азинными и гидразидными) фрагментами на основе внутримолекулярной циклизации при комнатной температуре дикетоэфира (**4**), полученного по реакции Тищенко из кетоальдегида (**3**), с гидразин гидратом и дигидразидом малоновой кислоты соответственно. Строение полученных макролидов доказано методами ИК-, ЯМР ^{1}H- и ^{13}C-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии.



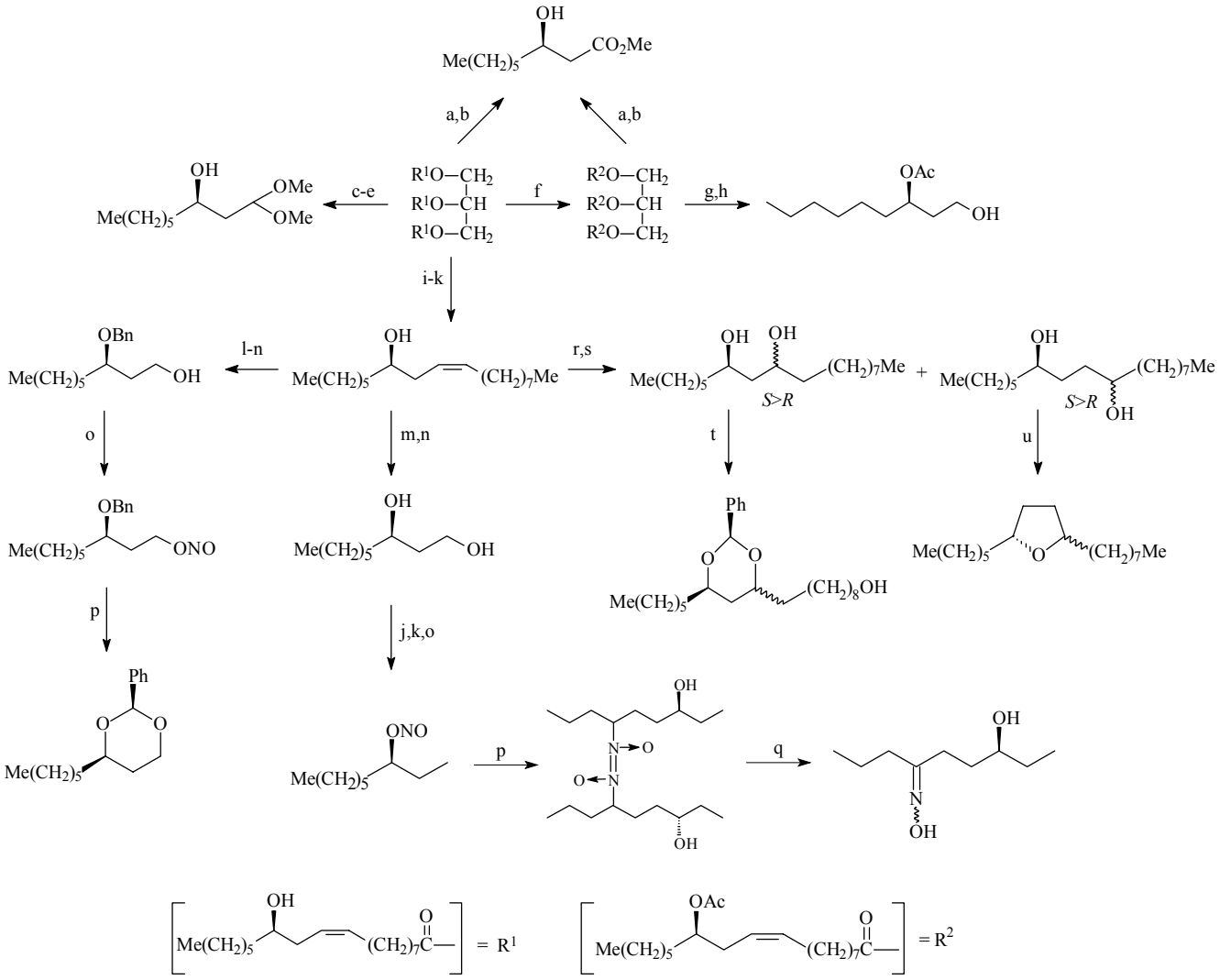
a. PCC / CH_2Cl_2; b. m-CPBA / $CHCl_3$; c. DIBAH / CH_2Cl_2, 0°C;
d. $Al(OR)_3$; e. $N_2H_4{\times}H_2O$; f. $NH_2NH(O)CCH_2C(O)NHNH_2$, dioxane.

ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ РИЦИНОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

Ишмуратов Г.Ю., Яковлева М.П., Шаханова О.О., Шаяхметова А.Х., Толстиков Г.А.

Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук, 450054, Российская Федерация, г. Уфа, проспект Октября, 71. E-mail: insect@anrb.ru

Проведены исследования по расширению синтетического потенциала производных рицинолевой кислоты посредством окислительных трансформаций: озонолиза, дальней функционализации химически стабильной алкильной части (C-13÷C-18) молекулы с помощью реакции Бартона, гидроборирования-окисления.



Реагенты:

a) O_3/MeOH; b) $NH_2OH{\cdot}HCl$/MeOH; c) O_3/CH_2Cl_2; d) $NH_2OH{\cdot}HCl/CH_2Cl_2$;
e) MeOH/TsOH; f) Ac_2O, Δ; g) O_3/CH_2Cl_2-AcOH; h) $NaBH(OAc)_3$;
i) DIBAH; j) TsCl, Py; k) $LiAlH_4$, Et_2O; l) BnBr, NaH; m) O_3/CH_2Cl_2-MeOH;
n) $NaBH_4$; o) $NaNO_2$, H_2SO_4; p) hν; q) Δ; r) $NaBH_4$, $BF_3{\cdot}Et_2O$, THF;
s) H_2O_2, NaOH; t) PhCHO, $ZnCl_2$, Na_2SO_4; u) TsOH, PhH.

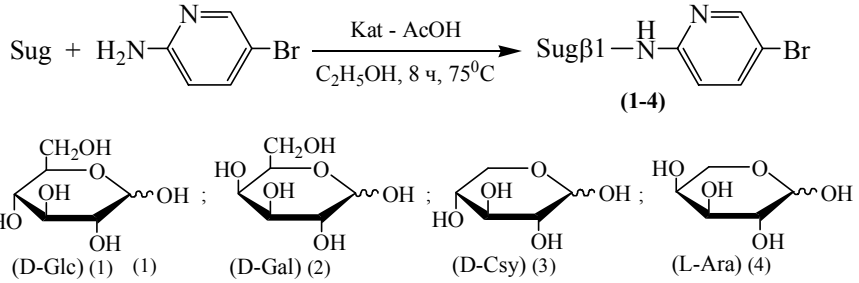
ГЛИКОЗИЛИРОВАНИЕ 2-АМИНО-5-БРОМПИРИДИНА НЕКОТОРЫМИ МОНОСАХАРИДАМИ

Кабыл Ж.А.[1], Ильин А.И.[1], Кулаков И.В.[2]

[1] РГП «Научный центр противоинфекционных препаратов», г.Алматы,
E-mail*: zhanar12_12@mail.ru
[2] «Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан», г. Караганда

Одной из актуальных проблем современной химической науки является поиск направленного рационального использования природных ресурсов и создание на их основе практически полезных новых материалов и технологий. Химическая модификация структуры широко доступных природных углеводов, введением в их структуру активных фармакофорных групп, обладает большими и все еще полностью не раскрытыми потенциальными перспективами. Кроме того, известно, что введение углеводных остатков в структуру биологически активных веществ, приводит к увеличению их растворимости в воде, снижению токсичности, целенаправленной транспортировке и проницаемости внутрь клетки [1, 2].

Ранее [3] нами были синтезированы N-аминогликозиды D-глюкозы и D-галактозы на основе простейших 4-бром- и 4-йодпроизводных анилина. В продолжение этих работ, нами была предпринята попытка синтеза на основе бромпроизводного аминопиридина новых N-аминогликозидов. Конденсацией моносахаридов d-глюкозы, d-галактозы, d-ксилозы и l-арабинозы с 2-амино-5-бромпиридином с выходами 50-60 % получены устойчивые и стабильные соответствующие N-(2-амино-5-бромпиридин)-β-D-глюкопираноза (1), N-(2-амино-5-бромпиридин)-β-D-галактопираноза (2), N-(2-амино-5-бромпиридин)-β-D-ксилопираноза (3) и N-(2-амино-5-бромпиридин)-β-L-арабинопираноза (4). Реакция конденсации проводилась в спиртовой среде в присутствии каталитических количеств уксусной кислоты.



При анализе ЯМР ^{1}H-спектров (DMSO-d6, 500 МГц) соединений (1-4) установлено, что аномерный протон H(1) углеводного остатка проявляется триплетом в области около 4,30-4,50 м.д. с КССВ = 6,8-7,2 Гц, характерные для β-аномеров и свидетельствующие об его аксиальном положении. Следует отметить, что синтезированные N-аминогликозиды в биоиспытаниях на уровень перекисного окисления липидов (ПОЛ) в эксперименте *in vitro* оказали выраженную антиоксидантную активность.

1. Сарымзакова Р.К. , Абдурашитова Ю.А., Джаманбаев Ж.А. Пути снижения токсичности и повышения избирательности лекарственных препаратов // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. – 2006. – Т.47, №3, С. 242-244.
2. Салех М.А., Красавина Л.С., Вигдорчик М.М., Турчин К.Ф., Кулешова Е.Ф., Суворов Н.Н. N-Глюкозиды 5- и 6-аминоиндолов // ЖОрХ. – 1989. Т.25, №.12. С.2613-2619.
3. Бессонов Д.В., Кулаков И.В., Газалиев А.М., Нуркенов О.А. Синтез гликоконъюгатов физиологически активных веществ // ЖПХ. – 2007. Т.80. Вып. 3. С.510-512.

ВОЗДЕЙСТВИЕ ГРИБА *LENTINUS TIGRINUS* НА ЛИГНИН БЕРЕЗЫ И СОСНЫ

Кадималиев Д.А., Паршин А.А., Надёжина О.С., Атыкян Н.А.

Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева

Лигнин – наиболее устойчивый и широко распространенный органический природный полимер, обязательный компонент клетки высших растений. Благодаря сложной многомерной структуре, наличию большого числа различных типов связей и малой растворимости в воде лигнин обладает высокой устойчивостью. Основной группой организмов, способных осуществлять полную деградацию лигнина, являются базидиальные грибы белой гнили, к которым относится гриб *L. tigrinus*, обладающий мощным ферментативным комплексом. Однако механизмы биодеградации лигнина этими организмами до конца не исследованы. Целью исследования было изучение динамики снижения содержания лигнина и продуктов его биодеградации при обработке древесины грибом *L. tigrinus*.

Твердофазное культивирование (ТФК) *L. tigrinus* на березовых и сосновых опилках сопровождалось потреблением лигнина после двухсуточной лаг-фазы. Период индукции, по-видимому, связан с преимущественным потреблением целлюлозы на начальных этапах роста гриба. Потребление лигнина снижается после 10 суток ТФК, что может быть связано с накоплением токсичных продуктов (фенолов и др. ароматических соединений) по мере деградации лигнина. Лучший рост гриба и более высокий уровень потребления лигнина наблюдался при ТФК на березовых опилках. Это связано с тем, что береза является природным субстратом для *L. tigrinus*, а также наличием в древесине сосны большего количества сшивок и веществ, угнетающих рост гриба (например, смол). В связи с тем, что структуры лигнинов различных растительных субстратах различаются, предполагается, что механизмы их биодеградации будут различны. Для выяснения этих механизмов нами были проведены исследования по изучению растворимых в диэтиловом эфире продуктов биодеградации лигнина сосновых, березовых опилок методом тонкослойной хроматографии на 3, 6, 9 сутки. Разделенные вещества проявляли диазотированным бензидином, их идентификацию осуществляли используя значения R_f , окрашивающие реагенты и «свидетелей». Были обнаружены различные ароматические соединения с сирингильными и гваяцильными ароматическими ядрами. Продукты разрушения использованных субстратов зависели от их природы и длительности культивирования. Количество окрашивающихся бензидином фракций и идентифицированных продуктов биодеградации сосновых опилок было меньше, чем березовых опилок. В продуктах биодеградации сосны отсутствовали этилгаллол, и три полосы, окрашивающиеся бензидином. Сравнение интенсивности окраски полос указывает на то, что в результате биодеградации березовых опилок образуется больше ванилина, но меньше фенола.Таким образом, L. tigrinus потребляет лигнин сосны хуже, чем березы, а продукты биодеградации сосны усваиваются хуже и позже, после детоксикации.

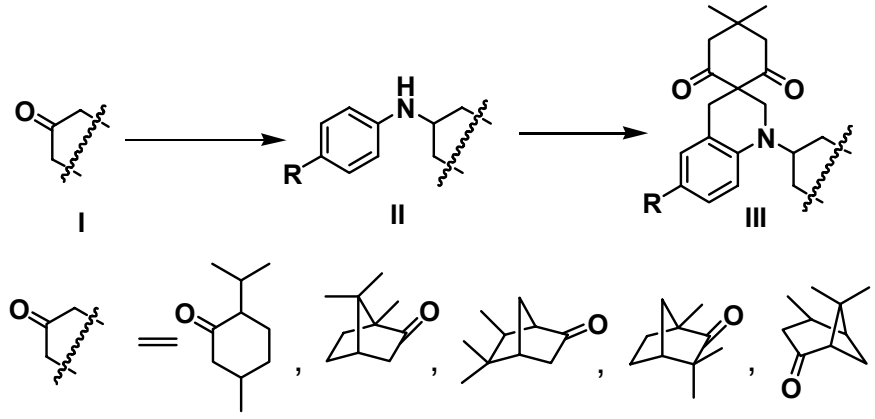
ПРИРОДНЫЕ ТЕРПЕНОВЫЕ КЕТОНЫ В СИНТЕЗЕ ПРОИЗВОДНЫХ 1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОХИНОЛИНА

Кадуцкий А.П., Козлов Н.Г.

Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси
220072, РБ, Минск, ул. Сурганова,13, E-mail kadutskii@gmail.com

Производные хинолина обладают широким спектром биологической активности, находят применение в качестве фармацевтических препаратов, красителей, комплексообразователей, лигандов каталитических систем. Кроме того, хинолиновый цикл является структурной основой ряда природных алкалоидов.

Ранее нами найден новый подход к синтезу спиропроизводных 1,2,3,4-тетрагидрохинолина, основанный на трехкомпонентной конденсации моно-N-замещенных анилинов, циклических β-дикарбонильных соединений и формальдегида [1]. На основе этого метода, мы разработали двухстадийный процесс, позволяющий вводить природные терпеновые фрагменты в качестве заместителя в 1,2,3,4-тетрагидрохинолиновое ядро. В качестве исходных использованы различные доступные терпеновые кетоны.



R= Me, OMe, OEt, Ph, OPh

Сначала восстановительным аминированием кетон (I) превращается в соответствующий ариламин (II), который далее при обработке димедоном и формальдегидом циклизуется в полизамещенный спиро-1,2,3,4-тетрагидрохинолин (III). Терпеновый фрагмент исходного кетона при этом становится заместителем у атома азота 1,2,3,4-тетрагидрохинолинового ядра. Методика успешно применена для различных природных кетонов (таких как ментон, камфара, изокамфанон, фенхон, вербанон) и различных ароматических аминов (п-анизидин, п-толуидин, п-этидин, п-фенетидин, 4-аминобифенил).

Строение всех синтезированных соединений доказано на основании данных ЯМР ^{1}H, ЯМР ^{13}C и ИК спектроскопии.

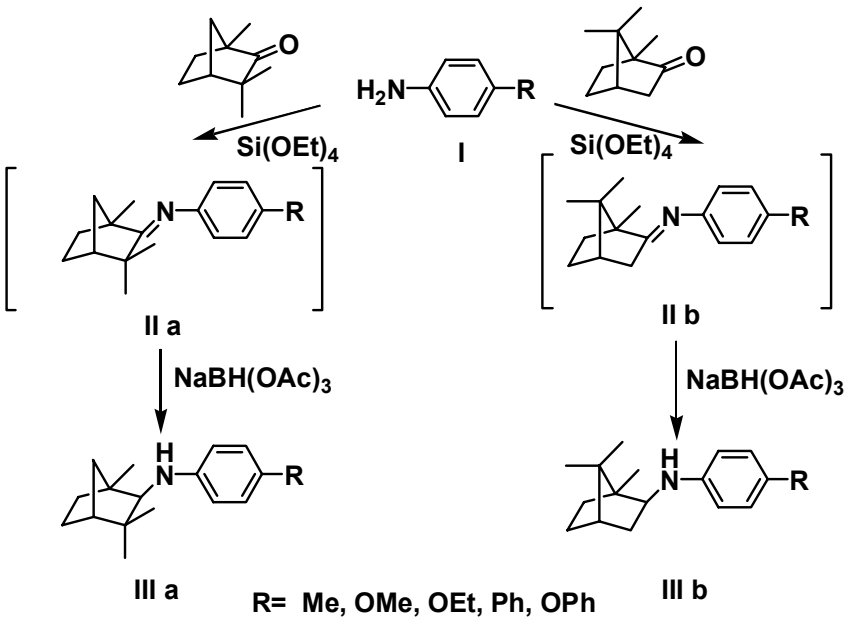
1. Kadutskii, A. P.; Kozlov, N. G. // Synlett, 2006, 3349.

ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ АМИНИРОВАНИЕ КАМФАРЫ И ФЕНХОНА РАЗЛИЧНЫМИ АНИЛИНАМИ

Кадуцкий А.П.[1], Козлов Н.Г.[1], Буравлев Е.В.[2], Чукичева И.Ю.[2]

[1] Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси
220072, РБ, г. Минск, ул. Сурганова,13, E-mail: kadutskii@gmail.com
[2] Институт химии Коми НЦ УрО РАН
167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48, E-mail: kutchin-av@chemi.komisc.ru

Гетероциклические соединения с хиральными заместителями широко используются в качестве лекарственных препаратов, красителей, полупродуктов и катализаторов асимметрического синтеза. В настоящее время известны многочисленные синтетические стратегии, обеспечивающие получение азотсодержащих гетероциклов на основе различных ариламинов. Соответственно, актуальным представляется синтез ариламинов, содержащих в структуре хиральные терпеновые заместители – в качестве синтетических предшественников азотсодержащих гетероциклов с хиральными заместителями. Восстановительное аминирование терпеновых кетонов ариламинами в присутствии триацетоксиборгидрида натрия представляет собой удобный подход для осуществления такого рода синтезов. Однако нам не удалось провести прямое восстановительное аминирование камфары и фенхона, что обусловлено низкой стерической доступностью кетогруппы в этих соединениях.



Для получения ариламинов с камфановым и фенхановым фрагментами нами был использован двухстадийный подход: сначала взаимодействием соответствующего кетона и ароматического амина (I) в присутствии тетраэтоксисилана (водоотнимающий агент) получали кетимин (II), который далее без выделения и очистки восстанавливали триацетоксиборгидридом натрия. Искомые амины (III) были получены таким образом с общими выходами 60-75 %.

Строение всех синтезированных соединений доказано на основании данных ЯМР ^{1}H, ЯМР ^{13}C и ИК-спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 08-03-90011-Бел_а) и БелФФИ (договор № Х08Р-015).

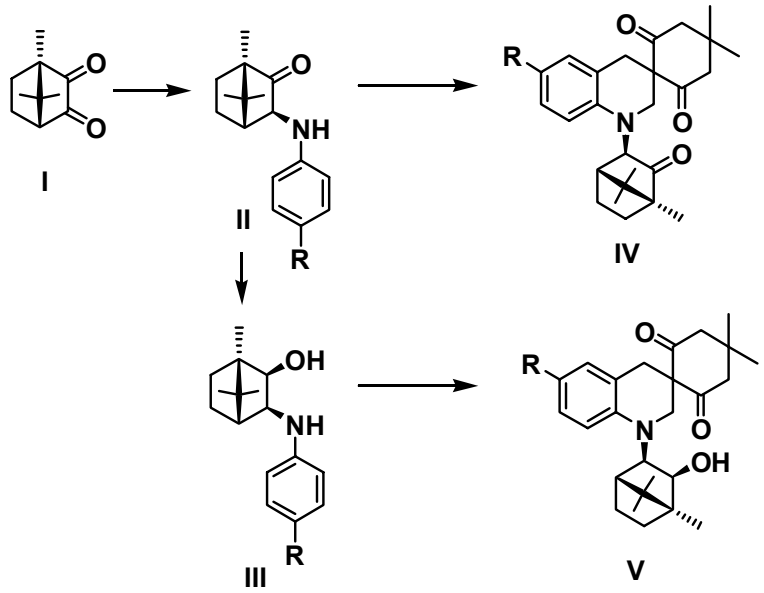
СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОХИНОЛИНА, СОДЕРЖАЩИХ ХИРАЛЬНЫЕ ФРАГМЕНТЫ КАМФАРЫ ИЛИ ИЗОБОРНЕОЛА В КАЧЕСТВЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ

Кадуцкий А.П.[1], Кучин А.В.[2], Фролова Л.Л.[2]

[1] Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси
220072, РБ, г. Минск, ул. Сурганова,13, E-mail: kadutskii@gmail.com
[2] Институт химии Коми НЦ УрО РАН, 167982, г. Сыктывкар,
ул. Первомайская, 48, E-mail: kutchin-av@chemi.komisc.ru

Производные 1,2,3,4-тетрагидрохинолина используются в качестве лекарственных препаратов, красителей, полупродуктов и катализаторов асимметрического синтеза. Кроме того, хинолиновое ядро является структурной основой ряда природных алкалоидов. Камфара и продукты ее структурной модификации также находят широкое применение в фармакологии и асимметрическом синтезе.

Продолжая реализовывать концепцию синтеза азотсодержащих гетероциклов с природными заместителями, мы разработали метод получения производных 1,2,3,4-тетрагидрохинолина, содержащих в структуре хиральные фрагменты камфоры или изоборнеола. В качестве исходного соединения использовался энантиомерно чистый (–)-камфорохинон (I). Восстановительное аминирование (I) рядом анилинов приводило к регио- и стереоселективному образованию 3-*экзо*-ариламинопроизводных камфары (II). Последующее восстановление аминокетонов (II) боргидридом натрия протекало также стереоселективно, давая 3-*экзо*-ариламиноизоборнеолы (III).



R = Me, OMe, OEt, Ph, OPh

При обработке димедоном в присутствии формальдегида полученные ариламины (II) и (III) циклизовались в спироциклические производные 1,2,3,4-тетрагидрохинолинового ряда (IV) и (V) соответственно.

Строение всех синтезированных соединений доказано на основании данных ЯМР ^{1}H, ЯМР ^{13}C и ИК спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 08-03-90011-Бел_а) и БелФФИ (договор № Х08Р-015).

ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ ПОРОШКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

Казакова Е.Г., Демин В.А.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар
E-mail: kazakova_77@mail.ru

В последние годы появляются новые области применения порошковых целлюлозных материалов. Они используются в качестве наполнителей в химико-фармацевтической промышленности, сорбентов и фильтрационного материала в технике, сырья для получения производных целлюлозы. Порошковые целлюлозы применяются также в пищевой и косметической промышленности.

Для получения порошковой целлюлозы обычно используют беленую целлюлозу, которую деструктируют до предельной степени полимеризации (ПСП) различными реагентами.

В данной работе порошковая целлюлоза была получена в результате гидролитической деструкции (серной кислотой) небеленой лиственной сульфатной целлюлозы производства ОАО «Сыктывкарский ЛПК».

Полученный порошковый материал отличается высоким выходом (84% от массы абсолютно сухой целлюлозы), имеет степень полимеризации 180 и белизну 46.3%. Содержание остаточного лигнина в порошке – 5%, который может быть удален обычными отбельными реагентами (например, пероксидом водорода). Исследованию процесса делигнификации порошковой целлюлозы пероксидом водорода и посвящена данная работа.

Делигнификацию проводили стабилизированным раствором пероксида водорода при температуре 90ºС. В качестве стабилизатора использовали силикат натрия ($Na_2SiO_3 \times 9H_2O$). Продолжительность процесса составляла 120 мин.

Таким образом, показаны возможности делигнификации порошковой целлюлозы, содержащей лигнин, пероксидом водорода. Изучено влияние отдельных факторов процесса (расход пероксида водорода, наличие стабилизатора, концентрация массы, pH, расход NaOH) на белизну порошковой целлюлозы.

ПРИМЕНЕНИЕ СУЛЬФАТИРОВАННЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ ДЛЯ АКТИВАЦИИ ЭЛЕКТРОДОВ ПЬЕЗОКВАРЦЕВЫХ ИММУНОСЕНСОРОВ

Калмыкова Е.Н., Зубова Н.Ю.*, Ермолаева Т.Н.

Липецкий государственный технический университет, Россия
* ФГУЗ Центр гигиены и эпидемиологии Липецкой области
E-mail: kalmyken@stu.lipetsk.ru; veter1407@rambler.ru

Возрастающий интерес исследователей к созданию гравиметрических пьезокварцевых иммуносенсоров, применяемых для осуществления контроля качества пищевых продуктов, обусловлен высокой чувствительностью, селективностью, экспрессностью и возможностью регистрации иммунохимических взаимодействий без введения меток. Аналитическим сигналом пьезокварцевого сенсора служит уменьшение частоты колебаний при увеличении массы биослоя за счет образования гетерогенного иммунного комплекса.

Поскольку чувствительность, селективность и воспроизводимость определений с помощью пьезокварцевого иммуносенсора в значительной мере зависят от способа иммобилизации иммунореагентов на поверхности его электродов, исследованы различные способы формирования биослоя (физическая сорбция антител, химическое прикрепление с помощью глутарового альдегида к предварительно полученной подложке на основе конканавалина А – Кон А и сульфатированных полисахаридов – S-ПС, выделенных из красных водорослей Японского моря, любезно предоставленных с.н.с. Ермак И.М., Институт биоорганической химии ДВО РАН).

В работе использовали пьезокварцевые резонаторы АТ-среза (собственная частота колебаний 10 МГц) отечественного производства с золотыми электродами диаметром 5 мм. Поэтапное приращение массы покрытия электродов при формировании на его поверхности биорецепторного слоя регистрировали по измерению частоты колебаний сенсора на воздухе после высушивания до постоянной массы. Сравнительную оценку активности и стабильности получаемого рецепторного покрытия электрода резонатора осуществляли по реакции связывания бактерий *Yersinia enterocolitica* серовара О:3 с соответствующими иммобилизованными антителами в условиях проточно-инжекционного анализа. Эффективность и качество исследоВанных покрытий, определяющих стабильность работы сенсора при проточно-инжекционном определении бактерий, оценивали по массе пленочного покрытия (мкг), чувствительности сенсора (Sm, Гц·мкг$^{-1}$), удельной сорбционной емкости подложки (Суд), линейному диапазону определяемых содержаний бактерий, пределу обнаружения (ПрО), числу измерительных циклов (N) без снижения аналитического сигнала сенсора.

Показано, что активация электродов S-ПС более предпочтительна по сравнению с Кон А, поскольку обеспечивает в 5-7 раз более высокую устойчивость биослоя (N). Установлено, что использование полисахаридов повышает прочность прикрепления к поверхности металла и эффективность иммобилизации молекул антител (значения Sm для Кон А и S-ПС составляют 6,4 и 14,5 Гц·мкг$^{-1}$ соответственно). Линейный диапазон определяемых концентраций бактерий биослоем с полисахаридной подложкой составляет 0,06-0,6·10^4, ПрО – 0,02·10^4 клеток/мл.

Работа выполнена при поддержке гранта «Создание новых высокочувствительных гравиметрических иммуносенсоров для ранней клинической диагностики инфекционных и аутоиммунных заболеваний» РФФИ №06-03-32226.

ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-ТОПОЛОГИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОДВЕРГНУТОЙ МЕХАНООБРАБОТКЕ В СОСТАВЕ ДРЕВЕСИНЫ

Калюта Е.В., Микушина И.В., Базарнова Н.Г., Ольхов Ю.А.[*], Маркин В.И.

Алтайский государственный университет, г. Барнаул,
E-mail: mikuschinv@mail.ru
[*] Институт проблем химической физики, пос. Черноголовка Московской области

В процессе механохимической обработки увеличивается доступность компонентов древесины для химического модифицирования. В отличие от других полимеров снижение молекулярной массы компонентов древесной композиции сопровождается некоторым упорядочиванием структуры древесной матрицы, повышением полидисперсности, что установлено методами термомеханической спектроскопии (ТМС) и рентгенодифрактометрии. Топологическая структура целлюлозы Кюршнера, выделенной из образцов древесины, измельченной в виброцентробежной мельнице (ВЦМ), отличается от исходной размолотой древесины: доля кристаллического блока значительно ниже; появляется высокотемпературный аморфный блок, доля которого возрастает с увеличением продолжительности размола. Функция ММР межузловых цепей целлюлозы, выделенной из размолотой древесины, с увеличением продолжительности обработки в ВЦМ из мономодальной переходит в бимодальную, что свидетельствует о понижении однородности и согласуется с данными, полученными для древесины. Следовательно, основной вклад в распределение по молекулярным массам в древесине вносит целлюлоза.

Молекулярно-массовое распределение целлюлозы, выделенной из древесины, подвергнутой механохимическому размолу в ВЦМ с разной продолжительностью, исследовали методом турбидиметрического титрования кадоксеновых растворов. С увеличением продолжительности обработки в ВЦМ однородность и СП образцов целлюлозы снижаются. Результаты исследования полидисперсности целлюлозы, полученные методом турбидиметрического титрования, хорошо согласуются с данными метода ТМС.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗА СЕСКВИТЕРПЕНОВЫХ ЛАКТОНОВ В ЭКСТРАКТАХ ВАСИЛЬКА ШЕРОХОВАТОГО

Каминский И.П., Краснов Е.А., Балыкин В.В., Кадырова Т.В.

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Сибирский государственный медицинский университет» Федерального агентства по здравоохранению и социальному развитию, г. Томск. Кафедра фармацевтической химии.

Василек шероховатый (*Centaurea scabiosa* L.) семейства *Asteraceae* является типичным представителем флоры Сибири. По литературным данным, химический состав василька шероховатого (ВШ) представлен разнообразными группами веществ, из которых особую значимость имеют сесквитерпеновые лактоны (СЛ) [3]. Методами ВЭЖХ и хромато-масс-спектрометрии в надземной части ВШ идентифицировано два СЛ – цинаропикрин и гроссгемин [2]. Фармакологические исследования этого растения выявили у него антипаразитарную активность, которая, по литературным данным, может быть обусловлена наличием цинаропикрина.

Целью данной работы явилась разработка методик качественного и количественного экспресс-анализа цинаропикрина в различных экстрактах из надземной части ВШ. Надземная часть ВШ была собрана в фазу массового цветения в окрестностях г. Новокузнецка в 2007 г. в естественных условиях обитания.

Для качественного экспресс-анализа проводили хроматографирование на пластинах «Sorbfil ПТСХ-П-А» (Россия). При подборе рациональных условий были использованы различные элюирующие системы (петролейный эфир-этилацетат 1:1, 3:2, 7:3; хлороформ-метанол 9:1; гексан-ацетон-уксусная кислота 20:10:0,1) и различные проявители (50 и 25% растворы серной кислоты, ванилин-серный реактив, насыщенный раствор калия перманганата). Оптимальной системой растворителей, в которой происходит полное разделение СЛ, является система гексан-ацетон-уксусная кислота 20:10:0,1. Детектирование зон целесообразно проводить насыщенным раствором калия перманганата, т.к. образующаяся окраска устойчива в течение длительного времени. Для количественного анализа СЛ, в основном, используются физико-химические методы (СФ, ВЭЖХ, ГЖХ, ХМС). Эти методы не всегда приемлемы для проведения количественного экспресс-анализа. В связи с этим, нами был использован метод планарной хроматографии с последующей цифровой обработкой хроматограмм в компьютерной программе «Видеоденситометр Sorbfil» (г. Краснодар).

Содержание цинаропикрина в исследуемых экстрактах определяли методом абсолютной калибровки (внешнего стандарта). При этом абсолютное количество вещества в пробе определяли по градуировочному графику зависимости «масса вещества – площадь пика» (линейная аппроксимация) [1]. Для этого проводили хроматографирование различных экстрактов ВШ совместно с серией разведений стандартных растворов вещества-свидетеля при подобранных условиях. После проявления пластину сканировали с помощью планшетного сканера с разрешением 300 dpi и полученное изображение анализировали в программе «Видеоденситометр Sorbfil».

На основании проведенных исследований было установлено, что количественное содержание цинаропикрина в экстрактах ВШ на 96, 70 и 40% этаноле составляет 3,9; 1,47; 1,94% соответственно. Полученные данные согласуются с результатами фармакологической активности.

Таким образом, предложенная методика качественного и количественного экспресс-анализа СЛ является адекватной и достоверной.

1. Водорезов, Л. А. Количественное определение сантонина и тауремизина в наземной части Artemisia Santoica (Asteraceae) / Л. А. Водорезов, Т. Д. Мезенова, Д. А. Коновалов // Растительные ресурсы. – 2007. Т. – 43, № 2. – С. 106 – 110.
2. Каминский, И. П. Сесквитерпеновые лактоны василька шероховатого (Centaurea scabiosa L.) / И. П. Каминский, Т. В. Кадырова, Е. А. Краснов, С. А. Ивасенко, С. М. Адекенов // Материалы II международной научной конференции «Химия, технология и медицинские аспекты природных соединений» / Казахский национальный университет им. Аль-Фараби АО «Научно-производственный центр «Фитохимия». Алматы, Казахстан, 2007. – С. 194.
3. Растительные ресурсы СССР : Цветковые растения, их химический состав, использование; Семейство Asteraceae (Compositae). – СПб. : Наука, 1993. – 335 с.

ЭКЗОГЕННОЕ ВЛИЯНИЕ ГРИБА *ASPERGILLUS NIGER* НА МОНОСАХАРИДНЫЙ СОСТАВ ПОЛИСАХАРИДОВ КАЛЛУСНОЙ КУЛЬТУРЫ СМОЛЕВКИ ОБЫКНОВЕННОЙ

Капустина О.М., Гюнтер Е.А., Шубаков А.А.

Институт физиологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар,
167982, ул. Первомайская, 50, E-mail: gunter@physiol.komisc.ru

Пектиновые полисахариды – один из основных компонентов клеточных стенок растений, которые первыми подвергаются воздействию фитопатогенов. Данная работа посвящена изучению различных способов воздействия фитопатогена *Aspergillus niger* на моносахаридный состав полисахаридов каллусной культуры смолевки обыкновенной.

Процентное содержание в клетках пектина силенана снижается как при инфицировании каллуса спорами, так и при добавлении элиситора в среду в высокой (177 мг/л) и низкой (1.9 и 11 мг/л) концентрациях. Выход внутриклеточного арабиногалактана увеличивается только при концентрации элиситора 177 мг/л. Отмечено, что при совместном культивировании каллуса с грибным мицелием продуктивность каллуса на литр питательной среды по пектину снижается в 1.8 раза, а для арабиногалактана увеличивается в 2.4 раза. Добавление в культуральную среду элиситора, приготовленного из *A. niger*, увеличивает продуктивность арабиногалактана в 1.4-2.0 раза по сравнению с контролем, в то время как не влияет на продуктивность силенана.

Содержание остатков галактуроновой кислоты в силенане при обоих способах воздействия на каллус снижается: при инфицировании спорами – в 1.3 раза, при добавлении элиситора в концентрациях 1.9, 11 и 27 мг/л – в 1.2 раза. После инфицирования каллуса спорами отмечено повышение количества маннозы в силенане в 2.2 раза, тогда как после добавления элиситора изменений не выявлено.

Наблюдается увеличение содержания остатков галактуроновой кислоты и маннозы во внутриклеточном арабиногалактане при сокультивировании с грибом в 1.1 и 1.6 раза соответственно. Количество остатков галактозы в арабиногалактане после сокультивирования уменьшается в 1.1 раза, в то время как при добавлении элиситора их количество не изменяется. При концентрации элиситора 11 мг/л содержание остатков арабинозы уменьшается в 2.3 раза, тогда как при инфицировании каллуса спорами *A. niger* количество арабинозы не изменяется. При низкой концентрации элиситора (1.9 мг/л) содержание минорных моносахаридных остатков – ксилозы, маннозы и глюкозы – увеличивается в 1.7, 1.9, 3.1 раза соответственно. Добавление элиситора в питательную среду в концентрации 105 мг/л увеличивает их содержание в 1.2, 1.7 и 2.2 раза. Наблюдается увеличение содержания остатков арабинозы во внеклеточном арабиногалактане в 2.0 раза при сокультивировании, а при добавлении элиситора в среду в концентрациях 11-105 мг/л – в 1.4-2.0 раза. Происходит увеличение количества остатков галактуроновой кислоты в 1.2 раза во внеклеточном арабиногалактане при сокультивировании.

Изменения выхода и количественного моносахаридного состава полисахаридов, вероятно, связаны с действием ферментной системы фитопатогена (карбогидраз), направленной на разрушение пектинов и гемицеллюлоз клеточной стенки растения. Сокультивирование растительных клеток с фитопатогеном и обработка элиситором открывают возможность для направленного действия на структуру растительных полисахаридов и получения их с заданным строением и свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президиума РАН «Молекулярная и клеточная биология» и гранта Президента РФ «Ведущие научные школы».

ВЫДЕЛЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ ПИГМЕНТОВ РАСТЕНИЙ

Карманова Л.П.

Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН, г. Сыктывкар
E-mail: karmanova-lp@chemi.komisc.ru

Число природных пигментов, синтезируемых живыми организмами, чрезвычайно велико. Ими обусловлено то бесконечное многообразие цветов и оттенков, которыми изобилует окружающий нас животный и растительный мир. Значение исследования пигментов пластид обусловлено той ролью, которую они играют в жизни растений и животных.

Пигменты пластид участвуют в процессе фотосинтеза: образование макроэргических связей под действием световой энергии (фотосинтетическое фосфорилирование) имеет большое значение для осуществления цикла фотосинтетических реакций в зеленых пластидах и хроматофорах. Кроме того, пигменты пластид в известной мере участвуют в процессах роста и развития. Так, проростки, выросшие в темноте – этиолированные – имеют большую длину, чем выросшие на свету. Это явление имеет большое биологическое значение и может быть объяснено теми регулирующими рост процессами, которые зависят от присутствия хлорофилла и его устойчивости в различных средах. Процессы фотопериодизма, с которыми связано прохождение растениями световой стадии, оказались зависящими от пигментно-белкового комплекса, имеющего поглощение как в красном, так и в ближнем инфракрасном свете. Важным назначением для пигментов является создание в растениях витаминных комплексов, отвечающих за здоровое состояние крови и, как фоторецепторы, за зрительный акт. Фотосенсибилизирующая роль пигментов, широко и глубоко изучаемая в последнее время, позволяет рассчитывать на эффективное лечение онкологических заболеваний.

В этой связи доклад посвящен систематизированному изучению зависимости физиологической активности от строения, свойств и анализа соединений, содержащих хромофорные группы и приуроченные к специальным клеточным структурам – пластидам.

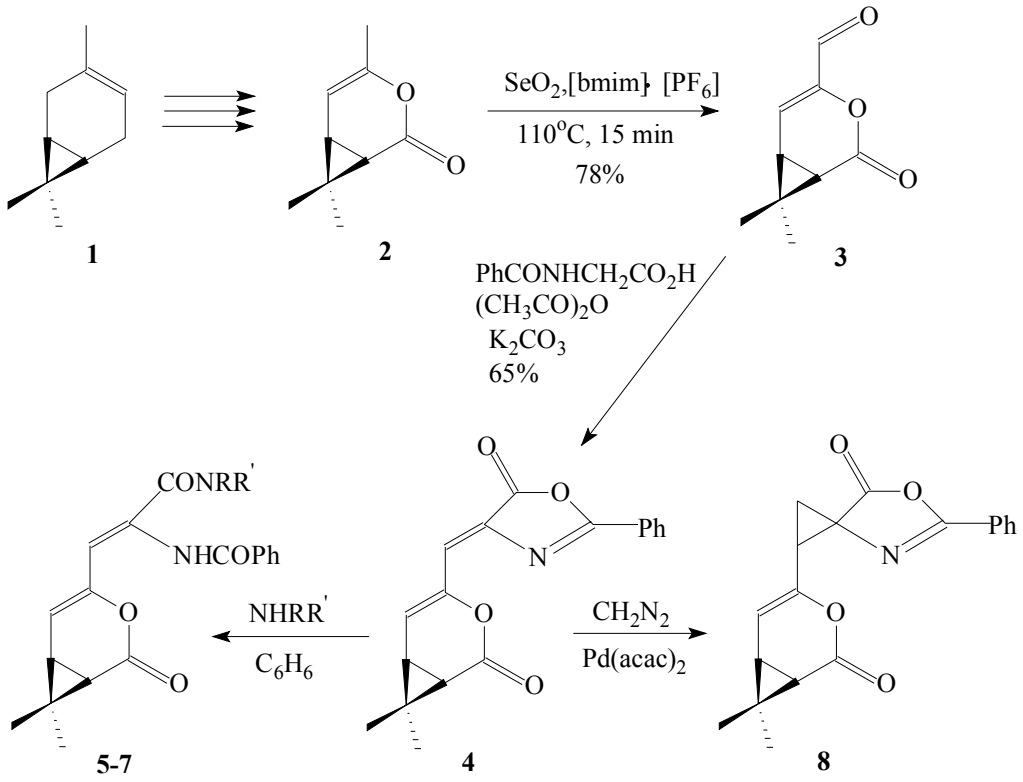
Влияние, оказываемое на цвет и свойства соединения увеличением числа хромофорных групп, рассмотрено на примерах дифенил-полиенов и полипиррольных соединений, представляющих собой каротиноиды и хлорофиллы, выделенные из пигментов пластид растений.

СИНТЕЗ И ТРАНСФОРМАЦИИ 5(4H)-ОКСАЗОЛОНА, СОДЕРЖАЩЕГО *ЦИС*-ГЕМ-ДИМЕТИЛЦИКЛОПРОПАНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

Касрадзе В.Г., Куковинец О.С., Салимова Е.В., Ханова М.Д.,
Гилязетдинова И.И., Галин Ф.З.

Институт органической химии УНЦ РАН, 450054, г. Уфа, пр. Октября 71
E-mail: galin@anrb.ru

Одним из ключевых промежуточных продуктов в синтезе биологически активных соединений с *цис*-гем-диметилциклопропановым фрагментом в структуре является еноллактон (2), который получают в результате ряда последовательных окислительных трансформаций монотерпена (+)-3-карена (1). Окисление соединения (2) SeO_2 в ионной жидкости при нагревании протекает с образованием единственного продукта – альдегида (3), который далее вовлекали в реакцию с гиппуровой кислотой, приводящую к 5(4H)-оксазолону (4). Взаимодействие последнего с первичными или вторичными аминами дает 4-замещенные карбамоилвинилбензамиды (5-7). Каталитическое циклопропанирование диазометаном соединения (4) проходит селективно по экзоциклической двойной связи с образованием дициклопропана (8).



R= H; R'= i-Pr (**5**), R= H; R'= $CH[CH(CH_3)_2]CO_2Me$ (**6**), R+R' = $(CH_2)_5$ (**7**)

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых и ведущих научных школ Российской Федерации (НШ 1725.2008.3) и Программы №8 Президиума РАН.

КАЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕВИОЗИДА В СУХОМ ОЧИЩЕННОМ ЭКСТРАКТЕ ИЗ ЛИСТЬЕВ СТЕВИИ

Кедик С.А., Ярцев Е.И., Станишевская И.Е.

Московская государственная академия тонкой химической технологии
им. М.В.Ломоносова (МИТХТ)

Для качественного определения стевиозида в сухом очищенном экстракте из листьев стевии (*Stevia rebaudiana* Bertoni) была разработана методика тонкослойной хроматографии (ТСХ).

Для этих целей использовалась система растворителей хлороформ – метанол-вода в соотношении (10:5:1), пластинки «Fertigplatten Kieselgel 60» (Merck). Обнаружение проводили визуально при дневном свете после обработки пластинок 50% раствором серной кислоты. Пятна были окрашены в чёрный цвет. Хроматографированию подвергали 50 мкг сухого очищенного экстракта из листьев стевии. Чувствительность методики определения – 0,5 мкг стевиозида. Характерной зоной являлось пятно с R_f 0,37, соответствующее стевиозиду.

Разработанный метод ТСХ для качественного определения стевиозида в сухом экстракте стевии был включён в раздел “Подлинность” проекта ФСП на субстанцию “Сухой очищенный экстракт из листьев стевии” и ТУ на биологически активную добавку к пище – БАД “Стевия” (таблетки, капсулы).

Установлены нормы для общих числовых показателей качества сухого очищенного экстракта из листьев стевии: растворимость, температура плавления (199-204 °С), потеря в массе при высушивании (не более 7%), удельное вращение $[\alpha]_D$ 5% раствора в воде (–32–34)°. Содержание стевиозида не менее 65%.

СИНТЕЗ НОВЫХ АЦИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БЕТУЛИНА

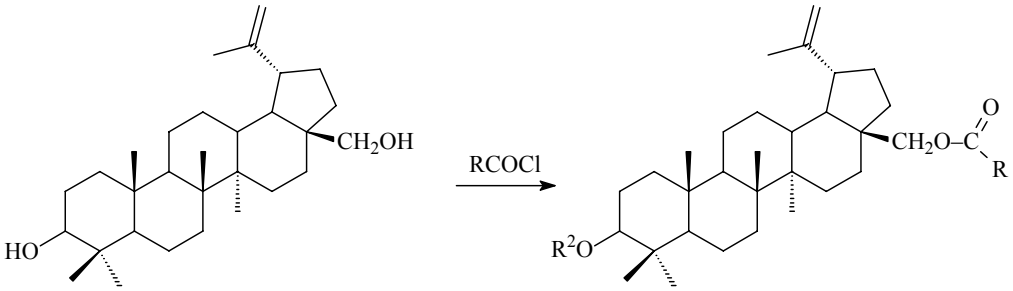
Когай Т.И.[*], Кузнецов Б.Н.[**]

[*] Сибирский федеральный университет, г. Красноярск
[**] Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск

Химическая модификация природных биологически активных веществ приводит в некоторых случаях к интересным результатам – новые соединения проявляют иную или более сильную биологическую активность, чем нативные вещества.

Известен ряд сложных эфиров бетулина, обладающих высокой биологической активностью. Так, 3,28-О-бис-диметилсукцинат бетулина обладает анти-ВИЧ-1 активностью, а бисгемифталат бетулина проявляет высокую противовирусную активность в сочетании с иммуностимулирующим действием [1,2]. В настоящее время возникла необходимость в расширении ассортимента ацильных производных бетулина для поиска более эффективных лекарственных препаратов. С этой целью нами были синтезированы новые моно- и диацильные производные бетулина.

Проведено ацилирование выделенного из коры березы бетулина хлорангидридами 1-адамантанкарбоновой, гидрокоричной, каприловой и хлоргидрата *п*-аминобензойной кислот. Все хлорангидриды, синтезированы по методике [3] из соответствующих кислот и пятихлористого фосфора. Ацилирование бетулина проводили в сухом бензоле в присутствии безводного пиридина при 0ºС с постепенным нагреванием смеси до 20ºС:



где R = 1-адамантил-; (2-фенил)-этил-; гептил- , а R^2 = H или R-CO-.

Соотношение бетулина и хлорангидрида кислоты составляло 1:2 во всех опытах. Ход реакции и чистоту полученных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254. Выделенные из реакционной смеси продукты ацилирования, очищали методом препаративной тонкослойной хроматографии с последующей дополнительной перекристаллизацией. Строение полученных соединений устанавливали методами ИК- и ПМР- спектроскопии, подтверждали элементным анализом.

В результате взаимодействия бетулина с хлорангидридами 1-адамантанкарбоновой, гидрокоричной кислот и хлорангидридом хлоргидрата *п*-аминобензойной кислоты синтезированы моноэфиры бетулина: 28-О-1-адамантат, 28-О-гидроциннамат и 28-О-*п*-аминобензоат. В случае ацилирования бетулина хлорангидридом каприловой кислоты был выделен 3,28-О-дикаприлат бетулина.

1. Флехтер О.Б., Боренко Е.И., Николаева С.Н., Павлова Н.И. Химико-фарм. журн., 2004. – Т.38, №6. – С. 11-13.
2. Гольдберг Е.Г., Зуев Е.П. Препараты из растений в комплексной терапии злокачественных новообразований. Томск.: ТомГУ, 2000. – 128 с.
3. Вейганд-Хильгетаг В.Г. Методы эксперимента в органической химии. М.: Химия, 1969. – 233 с.

СИНТЕЗ ПОЛИЭФИРА БЕТУЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Когай Т.И.[*], Кузнецов Б.Н.[**]

[*] Сибирский федеральный университет, г. Красноярск
[**] Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск

Известно, что полученная из бетулина коры березы бетулоновая кислота и её производные обладают ярко выраженной биологической активностью [1]. Одним из недостатков, препятствующих их широкому использованию в медицинской практике, является отсутствие растворимости в воде. Поскольку при лечении препаратами на основе бетулоновой кислоты или её производных необходимо создавать в организме значительную концентрацию этих соединений, возникают сложности при их введении в организм. Широкое использование препаратов на основе бетулоновой кислоты и её производных в медицинской практике возможно лишь при условии создания гидрофильных форм этих соединений.

С целью получения растворимого в воде производного бетулоновой кислоты нами осуществлён синтез полиэфира на основе поливинилового спирта (ПВС) и бетулоновой кислоты с небольшим содержанием ацилированных гидроксильных групп полимера. В качестве ацилирующего реагента использовали хлорангидрид бетулоновой кислоты, который синтезировали по методике [2] из бетулоновой кислоты и оксалилхлорида. Ацилирование осуществляли введением ацетонового раствора хлорангидрида бетулоновой кислоты в щелочной водный раствор ПВС при интенсивном перемешивании. Все полученные образцы ацилированного хлорангидридом бетулоновой кислоты поливинилового спирта анализировали методом ИК-спектроскопии на ИК-спектрометре “Vektor”-22 фирмы «Bruker», в таблетках KBr.

Определены условия реакции (соотношение реагентов, температура, концентрации реагирующих веществ), при которых подвергается ацилированию небольшой процент гидроксильных групп ПВС. Бетулонат поливинилового спирта, полученный в этих условиях, ограниченно растворим в горячей воде.

1. Флехтер О.Б. Получение бетулиновой кислоты из экстракта бетулина. Противовирусная и противоязвенная активность некоторых родственных терпеноидов / О.Б. Флехтер, Л.А. Балтина, Ф.З. Галин, Е.И. Боренко, Н.И. Павлова // Химико-фармацевтический журнал, 2002. – Т. 36, №9. – С. 26-28.
2. Петренко, Н.И. Синтез производных бетулоновой кислоты, содержащих аминокислотные фрагменты / Н.И. Петренко, Н.В. Еланцева, В.З. Петухова и др. // Химия природных соединений, 2002. – №4. − С.276-283.

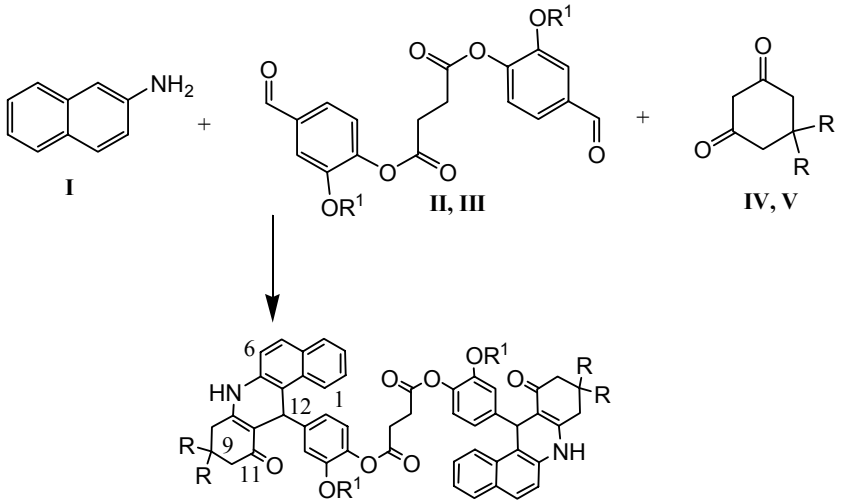
СИНТЕЗ БИС[4-(11-ОКСО-7,8,9,10,11,12-ГЕКСАГИДРОБЕНЗО[А]АКРИДИН-12-ИЛ)-2-МЕТОКСИФЕНИЛ] СУКЦИНАТОВ ИЗ КОМПОНЕНТОВ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Козлов Н.Г., Дикусар Е.А., Однобурцев Б.А.

Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси
220072, Минск, ул. Сурганова, 13, E-mail: loc@ifoch.bas-net.by

В настоящей работе изучена реакция диазометинов, полученных из 2-нафтиламина (I) и сукцинатов ванилина (II) и ванилаля (III), с 1,3-циклогександионом (IV) и 5,5-диметил-1,3-циклогександионом (димедон) (V). При этом были селективно синтезированы соответствующие бис[4-(11-оксо-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[*a*]акридин-12-ил)-2-алкоксифенил] (VIII, IX) или бис[4-(9,9-диметил-11-оксо-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[*a*]акридин-12-ил)-2-алкоксифенил] сукцинаты (X, XI) с выходами от 50 до 75% в пересчете на исходный диальдегид.

С целью увеличить выход целевых продуктов реакции (VIII-XI) и упростить методику их получения мы осуществили трехкомпонентную гетероциклизацию 2-нафтиламина, сукцинатов ванилина и ванилаля с 1,3-циклогександионом и димедоном. Выходы целевых продуктов составляли от 57 до 85%. Как видно из полученных данных, проведение синтеза бис[4-(R-11-оксо-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[а]акридин-12-ил)-2-алкоксифенил] сукцинатов методом трехкомпонентной циклоконденсации являлось, в данном случае, предпочтительным. Синтезированные производные гексагидробензо[*a*]акридина (VIII-XI) – окрашенные кристаллические соединения с четкой температурой плавления.



где R^1 = CH_3 (II, VI), R^1=C_2H_5 (III, VII), R=H (IV), R=CH_3 (V), R=H, R^1= CH_3 (VIII), R=H, R_1=C_2H_5 (IX), R=CH_3, R^1=CH_3 (X), R=CH_3, R^1=C_2H_5 (XI).

Целесообразность использования в данной реакции в качестве альдегидного компонента сукцинатов ванилина (II) и ванилаля (III) обусловлена тем, что природные растительные фенолы – ванилин и ванилаль – служат удобными синтонами для конструирования биологически активных соединений и целенаправленного введения в их состав фармакофорных фрагментов, сложноэфирный фрагмент янтарной кислоты также позволяет успешно строить молекулярный дизайн высокомолекулярных полиядерных соединений, содержащих различные функциональные группы.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ ОТБЕЛКИ СУЛЬФАТНОЙ ЛИСТВЕННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДИОКСИДОМ ХЛОРА НА ОБРАЗОВАНИЕ АОХ В ЦЕЛЛЮЛОЗЕ

Кокшаров А.В., Стебунов О.Б.

ОАО «ВНИИБ», Россия, г. Санкт-Петербург, E-mail: koav85@atnet.ru

В процессе отбелки сульфатной лиственной целлюлозы с использованием хлорсодержащих реагентов образуются хлорорганические соединения, которые могут представлять опасность для окружающей среды. В практике указанные соединения принято характеризовать показателем АОХ (Adsorbable Organic Halogen), который измеряется согласно стандарту ISO 9562:1989. В представленных результатах (табл.1) показано количество АОХ в целлюлозе после ступеней отбелки при отбелке сульфатной лиственной целлюлозы по схеме КЩО-Д1-ЩОП-Д2-Щ-Д3.

Породный состав используемой для варки древесины – 50% береза, 50% осина. Жесткость небеленой целлюлозы – 15 единиц Каппа. Общий расход двуокиси хлора на отбелку составил 28 кг/т а.с.ц.. в ед. акт. хлора, конечная белизна целлюлозы – 89,9%.

Таблица 1

Место отбора пробы	Концентрация АОХ в пробе, мг/кг а.с. ц-зы
После КЩО	0
После Д1	299
После ЩОП	150
После Д2	246
После Щ2	180
После Д3	200

Как видно из табл.1, основное количество АОХ образуется на ступенях отбелки диоксидом хлора, на щелочных ступенях происходит снижение содержания АОХ в целлюлозе.

Для исследования влияния температуры отбелки диоксидом хлора на образование АОХ брали целлюлозу, сваренную сульфатным способом из смеси березы и осины (50:50), после кислородно-щелочной обработки. Продолжительность отбелки во всех случаях составила 90 минут, расход диоксида хлора – 20 кг/т а.с. ц. в ед. акт. хлора, расход серной кислоты – 6,5 кг/т а.с.ц., концентрация массы – 11%. В табл.2 представлены данные по содержанию АОХ в целлюлозе после отбелки диоксидом хлора от температуры отбелки.

Таблица 2

Температура отбелки °С	Образец 1, жесткость после варки 14 ед.Каппа Концентрация АОХ в пробе, мг/кг а.с. ц-зы	Образец 2, жесткость после варки 14,8 ед.Каппа Концентрация АОХ в пробе, мг/кг а.с. ц-зы
50	233	
60	209	231
70	197	
75	-	213
80	188	
90	184	170

Как видно из представленных результатов, содержание АОХ в целлюлозе снижается с 233 мг/кг до 184 мг/кг с увеличением температуры отбелки от 50°С до 90°С в одном случае, и с 231 мг/кг до 170 мг/кг с увеличением температуры отбелки от 60°С до 90°С в другом.

Влияния продолжительности обработки целлюлозы диоксидом хлора при 70°С на содержание АОХ в целлюлозе показано табл.3. Условия отбелки те же, что и в предыдущем случае. Образец с жесткостью после варки – 14,6 единиц Каппа.

Таблица 3

Время обработки, мин.	Концентрация АОХ в пробе, мг/кг а.с. ц-зы
0	0
10	215
20	211
30	212
40	212
50	213
60	209
70	208
80	215

Из представленных данных видно, что содержание АОХ резко возрастает в начальный период и затем существенно не меняется. Это говорит о том, что образовавшиеся АОХ в целлюлозе, заметным образом не разлагаются в процессе отбелки.

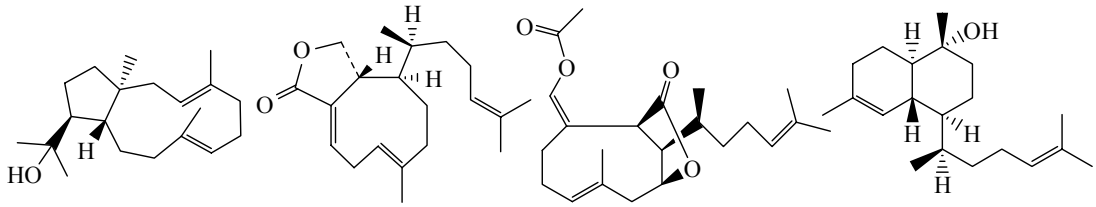
МАЛОПОЛЯРНЫЕ ВТОРИЧНЫЕ МЕТАБОЛИТЫ ДАЛЬНЕВОСТОЧНОЙ БУРОЙ ВОДОРОСЛИ *DICTYOTA DICHOTOMA*

Колесникова С.А., Калиновский А.И., Стоник В.А.

Тихоокеанский институт биоорганической химии ДВО РАН, г. Владивосток
E-mail: sovin81@inbox.ru

Бурая водоросль *Dictyota dichotoma* распространена в умеренных и тропических водах многих морей и океанов. Она хорошо известна в качестве источника разнообразных по химической структуре терпеноидов, которые зачастую являются биологически активными веществами, проявляющими бактерицидное, противогрибковое, инсектицидное, противоопухолевое и противовирусное действия. Ранее были изучены вторичные метаболиты из популяций этой водоросли, растущих у берегов Японии, Австралии, Индии, Пакистана, Греции, Италии и Испании. Было показано, что состав терпеноидной фракции зависит от места сбора водоросли [1]. В то же время российская популяция *D. dichotoma*, обитающая у северо-западного побережья Японского моря, оставалась химически неизученной.

Мы впервые изучили состав вторичных метаболитов дальневосточной бурой водоросли D. dichotoma, собранной в бухте Троица на МЭС ТИБОХ ДВО РАН в августе 2004 года. Ранее из этанольного экстракта данной водоросли сочетанием хроматографических методов нами были выделены шесть соединений, включая два новых неполярных дитерпеноида [2]. В ходе дальнейшего исследование экстракта *D. dichotoma* мы выделили и идентифицировали еще четыре дитерпеноида (**1**-**4**).



1 **2** **3** **4**

Структуры и относительная стереохимия соединений **1**-**4** были установлены на основе данных одномерной и двумерной ЯМР-спектроскопии (^{1}H и ^{13}C ЯМР, ^{1}H-^{1}H COSY, DEPT, HSQC, HMBC и NOESY) и ГЖХ-МС-спектров. Они были идентифицированы как 18-гидрокси-3,7-долабелладиен (1) [3], диктиолактон (2) [4], дилофолид (**3**) [5] и диктиотин Б (**4**) [6]. Дитерпеноиды диктиолактон (**2**) и дилофолид (**3**) из водоросли *D. dichotoma* выделены впервые. Ранее они были известны как вторичные метаболиты водорослеядного моллюска *Aplysia depilans* [4] и бурой водоросли *Dilophus ligulatus* [5], соответственно. Недавно соединение **2** было выделено также из водоросли *Dilophus okamurae* [7]. Соединения **1** и **4** ранее находили в итальянской и японской популяциях *D. dichotoma*, соответственно [3,6].

Работа выполнена при поддержке гранта ДВО РАН 06-III-B-05-128 и «Фонда содействия отечественной науке».

1. D.J. Faulkner // Nat. Prod. Rep., 2002. № 19. P. 1-48.
2. S.A. Kolesnikova et al. // Phytochemistry, 2006. V. 67. № 19. P. 2115-2119.
3. V. Amico et al. // Phytochemistry, 1981. V. 20. № 4, P. 848-849.
4. J. Finer et al. // J. Org. Chem., 1979. V. 44, № 12. P. 2044-2047.
5. N. Bouaicha et al. // J. Nat. Prod., 1993. V. 56, № 10 P. 1747-1752.
6. M.O. Ishitsuka et al. // Phytochemistry, 1990. V. 29. № 8. P. 2605-2610.
7. M. Suzuki et al. // J. Nat. Prod., 2002. V. 65. № 2. P. 121-125.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ ДЛЯ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Колпаков И.М.[1], Уминский А.А.[2], Бойко Б.Н.[2]

[1] Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН, Пущино
[2] Институт биологического приборостроения РАН, Пущино
E-mail: imkolpakov@rambler.ru, boyko@ibp.serpukhov.su

В последние годы значительно возрос интерес к дигидрокверцетину (ДГК), как новому уникальному антиоксиданту растительного происхождения. ДГК относится к классу биофлавоноидов, обладающих биологической активностью, и является одним из наиболее перспективных биологически активных веществ высокого антиоксидантного действия, превышающи известные природные антиоксиданты (витамин С, α-токоферол, витамин Е, бета-каротин). Банк присущих ДГК фундаментальных фармакологических свойств обеспечивает ему базисный статус для создания на его основе новых производных ДГК и комбинированных препаратов фармакологического действия, направленного на мишени, специфические для данного заболевания.

С появлением новых препаратов на основе комбинирования молекул ДГК и биологически активного соединения, вследствие усложнения состава действующих веществ, существенно различающихся по свойствам, усложняется и задача контроля стадий технологического процесса и получаемой субстанции. Наиболее объективным является контроль, основанный на измерении параметров объектов. Термин измерение подразумевает наличие метрологического обеспечения.

Объективными параметрами в технологии получения лекарственных субстанций на базе ДГК являются: степень чистоты ДГК, как главной субстанции; содержание воды, ее состояние и форма; количественный состав. В настоящее время для такого контроля применяют практически весь спектр физических методов измерения, включающий методы аналитической химии, хроматографии, полярографии, ИК и УФ-спектрофотомерии, ЯМР и др. Обилие применяемых методов связано с тем, что все они являются специфическими методами косвенного измерения. В то же время информация, получаемая с их помощью, является избыточной для задачи оперативного технологического контроля процесса или контроля качества готового препарата. К тому же, все эти методы длительны и трудоемки, требуют высокой квалификации обслуживающего персонала и применения дорогостоящего оборудования.

В противоположность этому методы дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) позволяют создать эффективные, объективные, неспецифические и достаточно экономичные средства контроля, которые могут быть использованы в технологических процессах производства, так и как средство контроля качества готовых препаратов, содержащих ДГК.

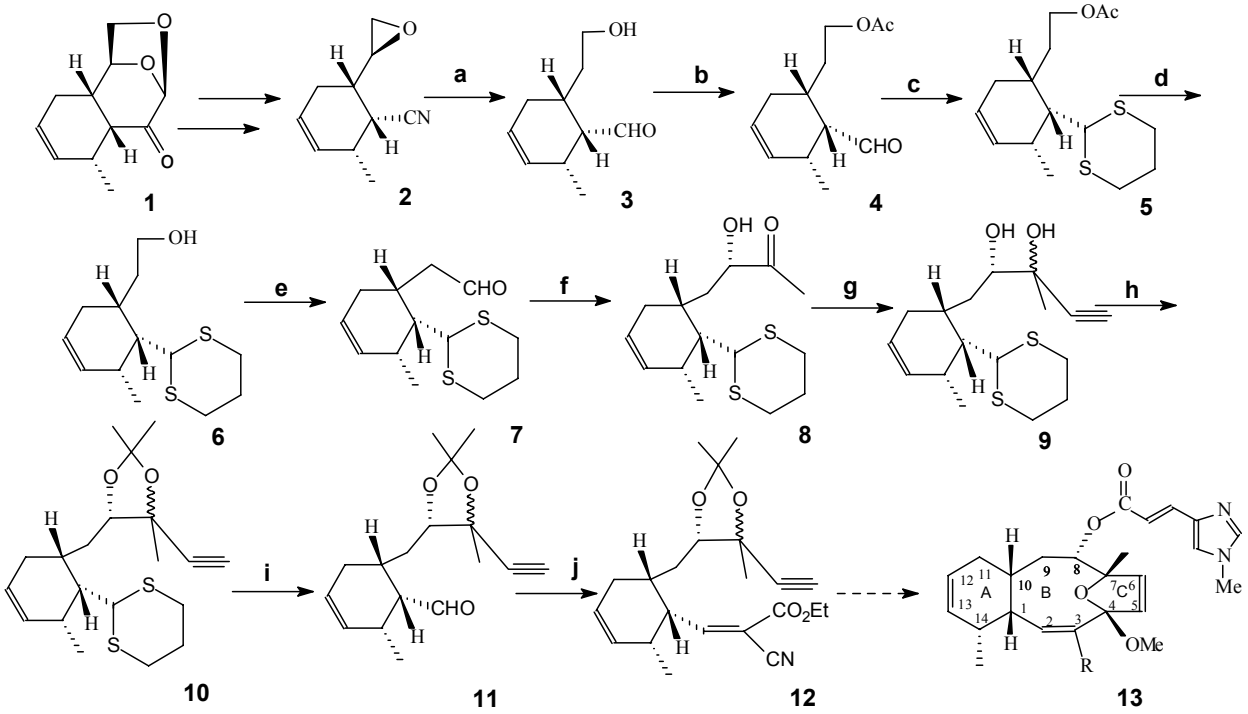
В качестве примера применения методов ДСК в данной работе представлены результаты экспериментального исследования качественных характеристик ДГК и его производных – пентаацетилсалицилат-ДГК, пентаацетат-ДГК, пентабензоат-ДГК, пентаникотинат-ДГК. Показаны возможность определения содержания воды в источнике сырья и в конечном продукте, как в свободном состоянии, так и в различных связанных формах, температурные интервалы фазовых переходов. Термограммы, фиксируемые ДСК в ходе эксперимента, объективно отражали качественные характеристики субстанций, их отличие предварительно свидетельствует о качестве технологического получения производных и отсутствии (на уровне разрешающей способности метода ДСК) отдельных групп и кластеров не «сшитых» молекул ДГК в новых соединениях. Это предположение требует дальнейшего изучения с целью сопоставления с результатами, полученными традиционными методами. Предполагается достаточным сопоставление с результатами рентгеноструктурного анализа, хроматографии и ЯМР.

СИНТЕЗ ПРЕДШЕСТВЕННИКА ЭЛЕУТЕЗИДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПО ЦИКЛУ А

Кондрова Ю.А., Краснослободцева О.Ю., Валеев Ф.А.

Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, г. Уфа
E-mail: sinvmet@anrb.ru

На основе аддукта Дильса-Альдера левоглюкозенона и пиперилена синтезирован ключевой интермедиат для изучения внутримолекулярной карбоциклизации в 12,13-дегидро-11,12-дигидро-11-деметил-14-деизопропил-14-метил-аналог элеутезидов – "морских" дитерпеноидов таксолоподобного механизма действиях [1,2].



Реагенты и условия:
a) RedAl, THF; b) Ac_2O, Py, 0ºC; c) $CH_2(CH_2S)_2$, p-TsOH, CH_2Cl_2;
d) KOH, EtOH-H_2O; e) PCC, CH_2Cl_2; f) CH_2=CH(OEt), t-BuLi, THF, -78°C;
g) CH≡CMgCl, THF, 0°C; h) $(CH_3O)_2C(CH_3)_2$, p-TsOH, CH_2Cl_2;
i) HgO, $BF_3 \cdot Et_2O$, THF-H_2O; j) $CNCH_2CO_2Et$, β-аланин, EtOH.

1. K.C. Nicolaou, J.-Y. Xu, Kim S., T. Ohshima, S. Hosokawa, J. Pfefferkorn // J. Am. Chem. Soc., 1997. V. 119. N. 46. P. 11353-11354.

2. Г.А. Толстиков, А.М. Кунакова, И.П. Цыпышева, Ф.А. Валеев // Известия АН. Сер. хим., 2001. № 9. С. 1618-1620.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ОСНОВНЫХ ПРИМЕСЕЙ ВОЛОКНА ДЖУТА И ЭФФЕКТИВНОСТИ ИХ УДАЛЕНИЯ В ПРОЦЕССАХ ЩЕЛОЧНЫХ ОБРАБОТОК

Конычева М.В., Стокозенко В.Г., Морыганов А.П.

Институт химии растворов РАН, Россия, г. Иваново, E-mail: vgs@isc-ras.ru

Опыт модификации технического низкосортного льносырья и переработки получаемого продукта – модифицированного льноволокна – в смесовые изделия с высокими эксплуатационными свойствами обозначил новые перспективы в области расширения сырьевой базы текстильной промышленности за счет различных видов лубяных волокон (пеньковые, джутовые и пр.). Уникальные свойства этих волокон (высокая гигроскопичность, прочность, стойкость к УФ облучению) заставили авторов обратиться к исследованию возможности получения на их основе (в частности, на основе джутового волокна) новых видов текстильного сырья.

Из-за грубости и жесткости джутового волокна его применение ограничивается только областью технического текстиля. Для получения волокна, пригодного к переработке в бытовые текстильные изделия, ему необходимо придать свойства, необходимые при переработке по традиционным схемам хлопчатобумажного и/или шерстяного производств. Эта проблема может быть решена путем химической модификации по аналогии с процессами, разработанными для короткого льноволокна.

В работе проведен сравнительный анализ содержания основных примесей в волокне джута и установлена корреляция между химическим составом лубяных волокон и способностью его к элементаризации. С целью выбора параметров технологического процесса исследовано влияние щелочных обработок на степень очистки волокна и изменение его технических характеристик. Первой стадией технологического процесса должна быть механическая обработка, способствующая частичному нарушению целостности комплексных волокон и их очистке, что обеспечивает наиболее эффективное растворение примесей и элементаризацию волокон при химических обработках. Проведены поисковые работы по подбору интенсификаторов процессов химической модификации исследуемых волокон.

СОДЕРЖАНИЕ САЛИЦИНА В ЭКСТРАКТАХ КОРЫ ИВЫ *SALIX ACUTIFOLIA* L.

Коптина А.В., Шургин А.И., Канарский А.В., Пономарёва Т.А., Сергеев Р.В.

Марийский государственный технический университет, г. Йошкар-Ола
E-mail: anna_koptina@hotmail.com

Кора ивы содержит различные фенольные гликозиды, включая салицин, 2-(гидроксиметил)фенил-β-D-глюкопиранозид, который обладает противовоспалительными, обезболивающими и антисептическими свойствами. Несмотря на то, что общее количество фенольных компонентов составляет от 2 до 11%, кора содержит значительно меньшее количество салицина, что зависит от вида, времени сбора, сезонной изменчивости, пола и возраста растения. Но при щелочном гидролизе экстракта многие фенольные гликозиды, такие как саликортин, фрагилин и тремулацин, превращаются в салицин [1].

Целью нашего исследования являлось изучение межпопуляционной изменчивости отдельных видов ивы по общему содержанию фенольных компонентов для селекции и размножения ценного генофонда и разработки технологии получения БАВ.

Объектами исследования были выбраны модельные популяции естественных насаждений ивы остролистной (*Salix acutifolia* L.) в бассейне Средней Волги.

Проведён анализ популяций ивы на содержание общего салицина. Количественное содержание салицина определялось методом тонкослойной хроматографии – денситометрии воздушно-сухих образцов однолетних побегов ивы. Использовались пластины для тонкослойной хроматографии Сорбфил ПТСХ-АФ-А («ЗАО Сорбполимер», Россия) и система растворителей $CH_3COOC_2H_5$-CH_3OH-H_2O (77:13:10). Обнаружение салицина производилось опрыскиванием 4%-ным раствором серной кислоты в этиловом спирте (объём.) с последующим нагреванием при 110°С в течение 10 минут. Салицин и его производные образуют пятна красного цвета. Количественный расчёт осуществлялся с помощью программного обеспечения Scion Image for Windows (© Scion Corporation) в результате сравнения со стандартом. Содержание общего салицина варьировалось от 3 до 10% в зависимости от модельной популяции ивы.

1. Zaugg, S. Capillary electrophoretic analysis of salicin in Salix spp. / S.E. Zaugg, D. Cefalo, E.B. Walker // Journal of chromatography A, 1997. – V. 781. – P. 487-490.

ЭКСТРАКТЫ БУРЫХ ВОДОРОСЛЕЙ В РЕШЕНИИ ПРОБЛЕМЫ ИОДДЕФИЦИТА

Коровкина Н.В.[1], Кутакова Н.А.[2], Богданович Н.И.[2]

[1] ФГУП Северный филиал Полярного научно-исследовательского института морского рыбного хозяйства и океанографии им. Н.М. Книповича, ул. Урицкого,17, Архангельск, 163002 (Россия). E-mail: techlab@sevpinro.ru

[2] Архангельский государственный технический университет, Наб. Северной Двины,17, Архангельск, 163002 (Россия). E-mail: lesochim@agtu.ru

В настоящее время проблема иоддефицита стоит очень остро, существуют огромные эндемические районы и области, где люди страдают от нехватки иода в организме, и на фоне этого развиваются тяжелые заболевания, связанные с эндокринной системой. Известно, что решение проблемы иоддефицита не всегда достигается нормализацией функции щитовидной железы при нормальном содержании иода в плазме крови и моче, выработка гормона трииодтиронина может быть снижена при недостатке ферментов, микроэлементов, витаминов.

Лучшая форма обеспечения населения стабильным иодом и рядом других микроэлементов – это употребление в иоддефицитных регионах морских водорослей, особенно препаратов и пищевых продуктов из них.

Для исследования состава использовали экстракты бурых водорослей: фукус пузырчатый (*Fucus vesiculosus* (L) и аскофиллум узловатый *Ascophyllum nodosum* (L) Le Jolis) после спиртового экстрагирования.

Анализ химического состава экстрактов показал, что они содержит 40,2…43,0 % минеральных веществ, 19,1…17,3 % маннита и 0,07…0,19 % иода соответственно. Проведенные исследования элементного состава фукоидов и продуктов их переработки показали, что экстракт наиболее богат такими микро- и макро элементами, как: K, Na, Fe, Zn, Cu. Необходимо подчеркнуть, что в продуктах переработки фукоидов сосредоточены не только перечисленные биологически активные вещества, но и липидные компоненты (из *F. vesiculosus* в экстракт перешло 35% липидов, из *A. nodosum* – 14% липидов от первоначального содержания в сырье), витамины жирорастворимые, пигменты, извлекающиеся в процессе спиртового экстрагирования водорослей, фармакологическое действие которых основано на их способности снижать содержание холестерина в крови и повышать концентрацию в плазме фосфолипидов, а также предотвращать жировую инфильтрацию сердечных сосудов.

Разработана технология производства напитков, сбалансированных по содержанию иода, витаминов, микроэлементов. Проведенные биологические испытания свидетельствуют, что пищевые продукты на основе исследуемых экстрактов фукоидов обладают выраженными противорадионуклидными свойствами и существенным образом влияют на обмен иода в организме. А также не оказывают токсического, иммунотоксического и аллергенного действий на организм.

Следовательно, вовлечение мало используемых морепродуктов для приготовления биологически полноценных продуктов питания и лечебно–профилактических препаратов является реальным средством решения проблемы иоддефицита.

ФЛАВОНЫ И ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ *PRIMULA MACROCALYX* BGE.

Косенкова Ю.С., Половинка М.П., Корчагина Д.В., Комарова Н.И., Морозов С.В., Вялков А.И., Салахутдинов Н.Ф.

Новосибирский институт органической химии Сибирского отделения Российской академии наук, 630090, г. Новосибирск, просп. акад. Лаврентьева, 9, kosen@nioch.nsc.ru

Гексановый экстракт надземной части *Primula macrocalyx Bge*. (ВЭЖХ, рис. 1) содержит большое количество красящих пигментов, липофильных веществ, в том числе свободных и связанных жирных кислот.

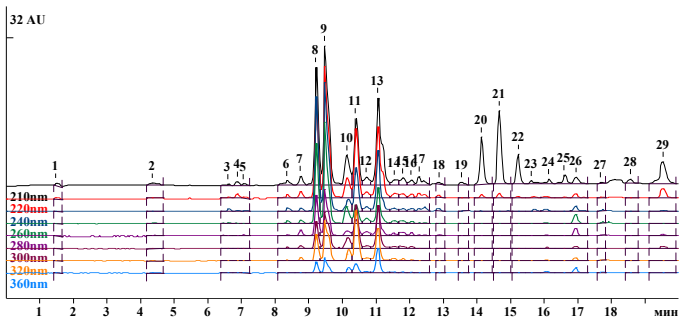


Рис. 1

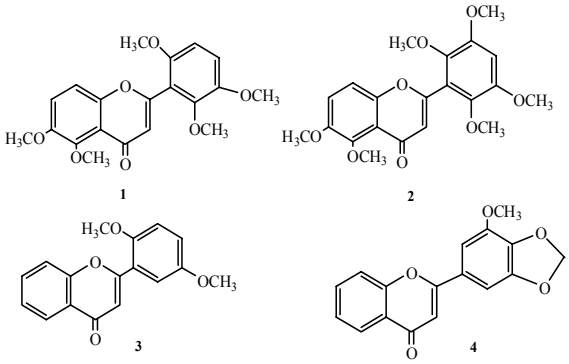


Рис. 2

Хроматографией экстракта на силикагеле нами выделены метоксилированные флавоны **1-4** (Рис. 2). Флавоны 1 и 2 выделены из представителя рода Primula впервые [1], а соединения 3 и 4 выделялись ранее из *Primula veris* [2].

Качественный и количественный состав жирных кислот в надземной части *Primula macrocalyx* Bge. определен нами методами ГХ и ГХ/МС. В исследуемом растении присутствуют все монокарбоновые кислоты с числом атомов углерода от 6 до 30 и незначительное количество дикарбоновых кислот с четным (в основном) и нечетным числом атомов углерода. Основными кислотами надземной части *Primula macrocalyx* являются пальмитиновая (C16:0, отн. содержание 12%), октадекатетраеновая (C18:4$\Delta^{6,9,12,15}$, отн. содержание 10.7%), линолевая (C18:2$\Delta^{9,12}$, отн. содержание 14.8%) и α-линоленовая (C18:3$\Delta^{9,12,15}$, отн. содержание 6.6%) кислоты. Содержание остальных кислот находится в интервале 0.2-4.8 %, некоторые кислоты (C8:0, C11:0 и др.) присутствуют в следовых количествах. Следует отметить, что надземная часть *Primula macrocalyx* содержит наряду с неразветвленными насыщенными жирными кислотами их изомерные формы (как изо-, так и антиизокислоты). Доля ненасыщенных кислот составляет 37% от общего их содержания. Наличие в исследуемом растении γ-линоленовой кислоты (C18:3$\Delta^{6,9,12}$, отн. содержание 4.8%) в сочетании со значительным количеством октадекатетраеновой (C18:4$\Delta^{6,9,12,15}$) является таксономическим маркером рода *Primula* [3]. Общее содержание кислот в надземной части составляет 2.2%, доля свободных жирных кислот (СЖК) – 0.37% от массы сухого растительного сырья.

1. B. Heneka, H. Rimpler, A. Ankli et al., Phytochemistry. 66, 649 (2005)
2. J. Budzianowski, M. Morozowska, M. Wesolowska, Phytochemistry. 66, 9, 1033 (2005).
3. O. Sayanova, J. A. Napier, P. R. Shewry, Phytochemistry 52, 5, 419 (1999).

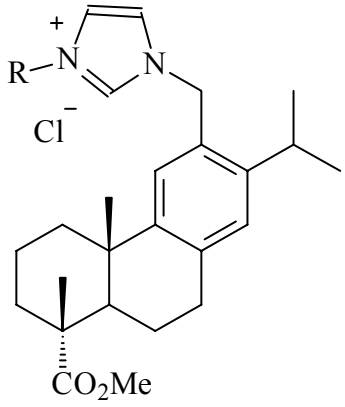
ХИРАЛЬНЫЕ «ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ» НА ОСНОВЕ АБИЕТАНА И ЛУПАНА

Котелев М.С., Рудовский К.С., Тарантин А.В., Глушков В.А.

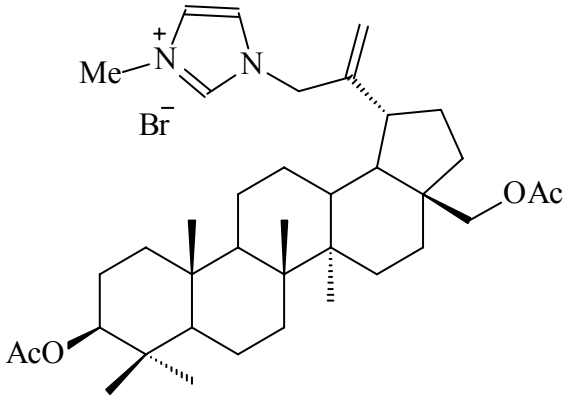
Институт технической химии УрО РАН, г. Пермь, E-mail: glusha@nm.ru

Взаимодействие метилового эфира 12-хлорметил-дегидроабиетиновой кислоты с алкилимидазолами при кипячении в толуоле или ацетонитриле приводит к гидрохлоридам метиловых эфиров 12-(N-алкилимидазолилметил)-дегидроабиетата **1а-д** с выходами 45-67 %. Полученные соединения представляют собой бесцветные кристаллы или стеклообразные вещества, но по строению относятся к так называемым ионным жидкостям, в последние годы широко применяемым в органическом синтезе и катализе.

Аналогично 30-бром-3β,28-диацетат бетулина дает с N-метилимидазолом бромид **2**. Строение соединений **1,2** подтверждено данными элементного анализа и ЯМР ^{1}H спектров.



1а R = H, **б** R = Me,**в** R = i-Pr,
г R = t-Bu, **д** R = CH=CH$_2$



2

В литературе известны примеры получения солей имидазолия из монотерпенов [1,2], но наша работа дает редкий пример хиральных ионных жидкостей на основе ди- и тритерпенов.

В настоящее время соединения **1а-г** испытываются нами как N-гетероциклические карбеновые лиганды для Pd-катализируемой реакции Судзуки-Мияры.

Работа поддержана грантом РФФИ 07-03-96033 р_урал.

1. J. Pernak, J. Feder-Kubis, A. Cieniecka-Rosłonkiewicz, C. Fischmeister, S.T. Griffin, R.D. Rogers. // New J. Chem. 2007. Vol. 31. No. 6. P. 879-892.
2. U. Grošelj, A. Meden, B. Stanovnik, J. Svete. // Tetrahedron: Asymmetry. 2008. Vol. 19. No. 3. P. 330-342.

МУЧНЫЕ КОНДИТЕРСКИЕ ИЗДЕЛИЯ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Красина И.Б., Джахимова О.И., Аракчеева О.А.

Кубанский государственный технологический университет, г. Краснодар

По данным Российской медицинской академии наук более 90% населения нашей страны имеют отклонения показателей от физиологической нормы. И это связано с техногенными и экологическими причинами, низкокачественными пищевыми продуктами, избыточным употреблением синтетических лекарств, а также алкоголя и наркотиков. Такое состояние людей и вызвало к жизни появление так называемых функциональных продуктов питания, благодаря которым человек может сохранять свое здоровье, снизить риск возникновения заболеваний, замедлить процессы старения. Ведь если направленно подбирать составляющие таких продуктов: микроорганизмы, витамины, макро- и микроэлементы, то можно регулировать практически все жизненные процессы в организме человека и поддерживать их в нормальном состоянии.

Одним из наиболее важных направлений развития отраслей пищевой промышленности является разработка изделий нового поколения с лечебно-профилактическими свойствами и сбалансированным составом.

Кондитерские изделия являются любимым лакомством у всех слоев населения. Основными потребителями кондитерских изделий является подрастающее поколение. Очень важно, чтобы сладости вместе с удовольствием приносили также и пользу. Для нормального развития детям необходим целый ряд витаминов, минералов, пищевых волокон и других питательных веществ. Существует возможность улучшения состава кондитерского изделия пребиотиками, которые способствуют росту и развитию нормальной кишечной микрофлоры человека, в том числе бифидобактерий.

Среди известных сегодня бифидогенных факторов наибольшую долю составляют ферментируемые бактериями углеводы, специально синтезированные или выделенные из природных источников (например, топинамбура, цикория и др.). В настоящее время из перечисленных выше пребиотиков наибольшее коммерческое значение имеют олигосахариды и растворимые пищевые волокна. Их использование с пищей не увеличивает содержание глюкозы в крови и не стимулирует образование инсулина. Добавление этих пищевых волокон в пищу не сопровождается ухудшением органолептических свойств продуктов.

Нами изучена возможность использования растворимых пищевых волокон в качестве пребиотиков при производстве вафельных изделий. Определено влияние различных дозировок про- и пребиотиков на потребительские свойства готовых вафель. Показано, что внесение пищевых волокон в начинку позволяет получить изделия с хорошими органолептическими свойствами, по физико-химическим показателям не отличающимися от контрольного образца.

Проведенные исследования показали, что совместное внесение пробиотиков и пребиотических волокон оказывает положительное влияние на реологические свойства начинки, делая ее более пластичной, что способствует более равномерному нанесению ее на вафельные листы, а увеличение адгезионного напряжения способствует лучшему сцеплению начинки с листами, предотвращая расслоение вафель.

Внесение пребиотических волокон в вафельную начинку способствует улучшению пищевой ценности готовых вафельных изделий за счет обогащения их пищевыми волокнами.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод о целесообразности применения про- и пребиотиков в производстве вафель функционального назначения.

РАСТИТЕЛЬНЫЕ БАД В ПРОИЗВОДСТВЕ МУЧНЫХ КОНДИТЕРСКИХ ИЗДЕЛИЙ ДЛЯ ДИАБЕТИКОВ

Красина И.Б., Карачанская Т.А., Капаева Е.В.

ГОУ ВПО «Кубанский государственный технологический университет», г. Краснодар

Кондитерская промышленность наряду с другими отраслями пищевой индустрии призвана удовлетворять потребности населения в продуктах питания. Большую долю в общем объёме выпускаемой ею продукции составляет группа мучных кондитерских изделий. Приятный вкус, тонкий аромат, привлекательный внешний вид, высокую калорийность и усвояемость им придаёт разнообразное высококачественное сырьё: мука, сахар, жиры, патока, яйца, молоко и др., каждый из ингредиентов имеет огромное значение в изготовлении высококачественной продукции.

В последнее время в соответствии с современными требованиями науки о питании получило развитие направление увеличения выпуска изделий с заменителями сахарозы, расширения производства низкокалорийных пищевых продуктов, а также продуктов для людей, страдающих различными заболеваниями. В качестве подсластителей используются натуральные (стевиозид, тауматин, монелин, миракулин, глицеризин) и синтетические вещества (сахарин, цикломаты, аспартам, ацесульфам и др).

Большинство из изученных до настоящего времени сахарозаменителей проявляют значительную токсичность или имеют другие отрицательные эффекты. В связи с этим поиск новых сахарозаменителей, отвечающих высоким технологическим, экономическим и гигиеническим требованиям, является весьма актуальным. К числу естественных сахарозаменителей относятся дитерпеновые гликозиды, получаемые из многолетнего растения стевии. Сегодня большое количество людей страдает сахарным диабетом, ожирением. Поэтому для этой группы людей необходимо вырабатывать диабетические продукты с использованием подсластителей. Поэтому актуальным является исследование возможности использования стевиозида в производстве мучных кондитерских изделий.

Первым этапом исследовали влияние стевиозида на физико-химические и органолептические показатели качества пряников.

Были проведены лабораторные выпечки заварных пряников, в которых снижалось содержание сахара на 40, 50 и 60%. При этом, чтобы изделия обладали той же сладостью, вносили стевиозид, количество которого определялось исходя из того, что его сладость составляет 100-110 единиц по отношению к сахару.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что оптимальными образцами являются образцы пряников с 50% заменой сахара на стевиозид. При этом опытный образец по физико-химическим показателям не отличается от контрольного.

Органолептическая оценка заварных пряников показала, что опытные образцы незначительно отличаются по цвету от контрольного образца, имеют правильную, слегка расплывчатую форму, выпуклую без трещин поверхность, пропеченный мякиш и равномерную пористость.

По результатам исследования структурно-механических свойств теста для заварных пряников с заменой сахара на стевиозид можно сделать вывод, что при замене до 50% сахара на стевиозид наблюдается улучшение реологических свойств теста: нарастание пластических деформаций, увеличение напряжений релаксации, снижение адгезии.

На основании проведенных исследований разработана нормативно-техническая документация на пряники заварные со стевиозидом.

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНАЯ ДОБАВКА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЛЕЧЕБНО-ПРОФИЛАКТИЧЕСКИХ КОНДИТЕРСКИХ ИЗДЕЛИЙ

Красина И.Б., Сквиря М.А., Иванисова Ю.А.

ГОУ ВПО «Кубанский государственный технологический университет», г. Краснодар

Основной причиной, приводящей к формированию йодного дефицита в организме и последующего развития йод-дефицитных заболеваний, является недостаточное поступление в организм йода из-за низкого содержания его в наиболее распространенных продуктах питания. Среди факторов, влияющих на рост ЙДЗ в настоящее время, следует отметить ухудшение экологической ситуации, радиационные техногенные катастрофы, высокие психоэмоциональные нагрузки. В России список этих факторов расширяется за счет негативных изменений структуры питания большей части населения в новых социально-экономических условиях, нарушения традиционных межрегиональных связей, что привело к уменьшению снабжения продуктами, выращенными на почвах, богатых йодом.

Наиболее эффективным методом борьбы с эндемическим зобом является массовая йодная профилактика, которая заключается в создании продуктов питания с заданным химическим составом и свойствами или в обогащении йодом, наиболее распространенных пищевых продуктов, в частности, соли, хлеба, воды, молока. К сожалению, таких продуктов в России, по сравнению со странами, Европы и Северной Америки, выпускается еще мало и по количеству, и по ассортименту.

Основные трудности применения неорганических соединений йода для обогащения продуктов питания заключаются в их высокой летучести, возможности разрушения в процессе хранения и переработки, что значительно затрудняет их точное дозирование. Это касается и морских водорослей, так как содержание йода в них непостоянно и зависит от многих факторов (вида и возраста, места и условий произрастания, времени года, технологии переработки и хранения).

Перспективным сырьем среди йодсодержащих растений являются листья грецкого ореха, в которых содержание йода составляет 3,1 мг%. Порошок из высушенных и измельченных листьев грецкого ореха представляет собой однородную сыпучую массу коричневого цвета, в химический состав которого входят: белок – 7,8%, клетчатка – 28,63%, минеральные вещества (калий, кальций, магний, железо, цинк) – 8,54%. Кроме того, в нем содержатся водорастворимые и жирорастворимые витамины – Р, B_1, B_6, А, С, дубильные вещества (3-4%); эфирное масло (0,03%); эллаговая и галлусовая кислоты; красящее вещество юглон, обладающее бактерицидными и фунгистатическими свойствами; флавоноиды – кверцетин и кемпферол; кофейная кислота. В листьях, собранных в мае, отмечается высокое содержание аскорбиновой кислоты (1300 мг%), провитамина А-β-каротина (свыше 30 мг%) и фосфора (564 мг), что свидетельствует об их высокой пищевой ценности.

Нами экспериментально доказана возможность использования в качестве пищевой добавки порошка из листьев грецкого ореха (ЛГО), как натурального нетрадиционного сырья в производстве кондитерских изделий, что позволяет расширить ассортимент кондитерских изделий профилактического назначения.

Установлено, что с внесением порошка из высушенных листьев грецкого ореха пищевая ценность нового сорта конфет повышается за счет увеличения содержания основных функциональных нутриентов. Следует отметить, что в опытных образцах помады содержание таких минеральных элементов, как калий, кальций, магний и железо, значительно выше, чем в контрольных образцах. Так же разработанные сорта помады отличаются наличием магния, который активизирует деятельность ферментов в организме и снижает риск атеросклероза. Особенно следует отметить, что опытные образцы помады содержат в своем составе органический йод.

САПРОПЕЛЬ – КАК ИСТОЧНИК БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Кривонос О.И., Плаксин Г.В.

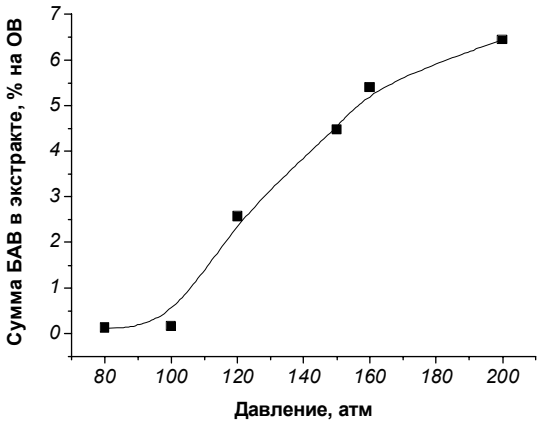
Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, г. Омск
E-mail: oksana@ihcp1.oscsbras.ru

В настоящее время идет целенаправленный поиск природного органического сырья богатого биологически активными веществами (БАВ). Природные БАВ обладают широким диапазоном лекарственных и фармакологических свойств, поэтому представляют существенный интерес для медицинской и ветеринарной практики. Нативный сапропель имеет высокое содержания БАВ и этим давно привлекаем исследователей как объект для выделения и концентрирования этих веществ. Большинство известных технологий извлечения БАВ из природного органического сырья сводятся к обработке сырья органическими растворителями. Эти технологии имеют ряд недостатков, основным из которых является необходимость удаления растворителя при повышенной температуре, что приводит к потере значительного количества термически нестабильных кислород- и азотсодержащих веществ. Современные технологии используют в качестве экстрагентов газы, находящиеся в жидком или сверхкритическом состоянии, в частности диоксид углерода, что позволяет устранить основной недостаток экстракционных технологий – высокотемпературную отгонку растворителя.

В настоящей работе в качестве объекта исследования использовался сапропель месторождения оз. Жилой Рям Омской области, с содержанием органического вещества (ОВ)71 %. Установлены зависимости выхода суммы БАВ от параметров экстракции (давления, температуры, продолжительности), максимальный выход суммы биологически активных веществ достигает 6,4 на ОВ (рисунок).

Методами высокоэффективной жидкостной хроматографии и биохимического анализа исследованы продукты экстракции сверхкритическим CO_2. Обнаружены 14 аминокислот, из них 8 незаменимых; ферменты – биологические катализаторы; липиды (триглицериды и фосфолипиды); витамины А, Е и B_2; пептиды. Содержание аминокислот в сверхкритических экстрактах составляет 20,74 мг/мл, для сравнения содержание аминокислот в пропиленгликолевом экстракте составляет 2,44 мг/мл.

Выделенные БАВ использованы в качестве действующих (бактерицидных, противовоспалительных, антиоксидантных, иммуностимулирующих и др.) веществ. На их основе приготовлены препараты, стимулирующие клеточный метаболизм и активирующие регенеративные процессы органов и тканей, в т.ч. иммунной системы; стимулирующие продуктивность животных, способствующие усвоению микроэлементов кормов.



Выход ∑ БАВ (60°С, 60 мин)
в зависимости от давления

ИЗМЕНЧИВОСТЬ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА МЕДУНИЦЫ МЯГЧАЙШЕЙ

Круглов Д.С.

Новосибирский государственный медицинский университет, Новосибирск

Суммарное извлечение из медуницы мягчайшей обладает выраженным антианемическим действием, которое связывается с наличием в составе растения микроэлементов кроветворного комплекса и в первую очередь Fe и Mn. В этой связи представляет интерес исследование изменчивости микроэлементого состава в зависимости от года сбора сырья.

Объектом исследования являлись высушенные и измельченные надземные органы м. мягчайшей, собранные в середине фазы цветения в 2003-2007 годах. Сбор производили на территории Новосибирской области в одном и том же месте.

Содержание микроэлементов – Cr, Mn, Fe, Zn, Co, Ni,Cu,Mo определялось методом масс-спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе «ELAN-DRC». Для контроля правильности определения использовался метод добавок. Воспроизводимость определения содержания микроэлементов составляла 5,0; 3,0; 3,0; 5,0; 10,0;7,0; 4,0 и 10% при определении концентрации Cr, Mn, Fe, Zn , Ni,Cu и Mo соответственно. Пробоподготовка и измерение производилось по общепринятой методике [2].

Содержание микроэлементов в мкг/г (в пересчете на абсолютно-сухое сырье)

элемент / год сбора	Fe	Mn	Cu	Zn	Cr	Ni	Mo	Co	γ
2003	308,0	68,0	17,0	35,9	2,5	2,8	0,58	0,19	0,22
2004	380,0	107,0	10,3	33,6	2,0	1,3	0.47	0,16	0,28
2005	495,0	135,0	13,5	24,5	1,9	1,6	0.35	0,5	0,27
2006	263,0	62,0	11,7	21,4	3,3	0,8	0.21	0,4	0,24
2007	444,0	118,0	10,0	27,0	2,5	2,0	0.34	0,24	0,27
$\overline{X}_i$	378,0	98,0	12,5	28,5	2,4	1,7	0,4	0,3	0,26
σ_i	95,0	31,0	2,9	6,1	0,6	0,75	0,14	0,15	0,026
ε_i	25,1	31,6	23,2	21,4	25,0	44,0	35,0	50,0	10,0

По полученным результатам рассчитывалось среднее значение концентрации элемента по годам $\overline{X}_i$ и его среднеквадратичное отклонение σ_i. Их отношение $\varepsilon_i = \frac{\sigma_i}{\overline{X}_i} \cdot 100\%$ характеризует величину разброса содержания i-того элемента относительно среднего значения. Кроме того, приведен параметр $\gamma = \frac{[Mn]}{[Fe]}$ характеризующий соотношение основных микроэлементов, влияющих на кроветворение [1]. В целом разброс содержания основных микроэлементов, влияющих на кроветворение, не превышает 32%. Изменчивость параметра γ существенно ниже и составляет 10%. Очевидно, что содержание микроэлементов зависит от условий произрастания, которые варьируют от года к году. Соотношение же микроэлементов, вероятнее всего, определяется физиологическими процессами в растительном организме, которые более постоянны, что позволяет сделать вывод о достаточно малой зависимости соотношения микроэлементов от года сбора сырья.

1. Круглов Д.С., Ханина М.А. Параметрический подход к классификации лекарственных растений, применяемых в фитотерапии анемий/ Материалы X Межд. съезда «Фитофарм 2006», СПб., НИИХ СПбГУ, 2006, с. 193-198. **2**. Определение содержания химических элементов в диагностируемых биосубстратах, препаратах и биологически активных добавок методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной аргоновой плазмой: Методические указания МУК 4.1.1483-03 .- М.: ФЦ ГСЭН МЗ РФ, 2003. – 36 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИСАХАРИДНОГО КОМПЛЕКСА МЕДУНИЦ МЯГЧАЙШЕЙ И НЕЯСНОЙ

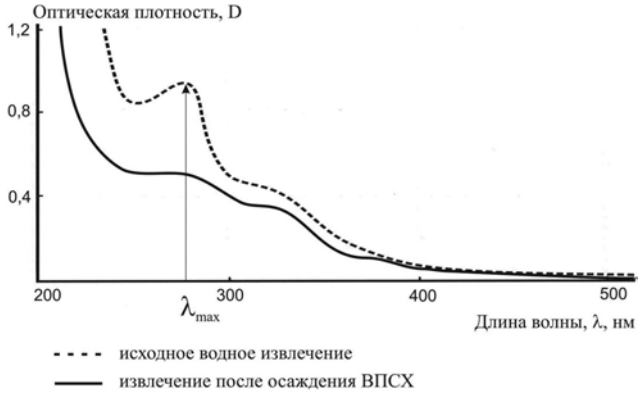
Круглов Д.С.

Новосибирский государственный медицинский университет, Новосибирск

Медуница мягчайшая и неясная как источники микроэлементов кроветворного комплекса являются перспективными растениями для использования в фитотерапии анемий. Полисахаридный комплекс может выступать в роли своеобразного матрикса для микроэлементов, и исследование состава полисахаридного комплекса представляется актуальным.

Объектом исследования являлись высушенные и измельченные надземные органы м.мягчайшей и м.темной (генеративный побег и розеточные листья).

Полисахаридный комплекс определялся методом последовательной экстракции [1] с последующим выделением из экстрактов водорастворимых полисахаридов (ВПСХ), пектиновых соединений (ПС), а также β- и γ-целлюлоз (или гемицеллюлоз ГМЦ А и Б). Дополнительно спектрофотометрическим методом [2] определяли белок в исходном извлечении и в извлечении после выделения ВПСХ.



Ультрафиолетовые спектры водных извлечений

Содержание полисахаридов и белка в % (в пересчете на абсолютно-сухое сырье)

соединение / объект	БПК		ПС	ГМЦ А	ГМЦ Б	Всего
	ВПСХ	белок				
М.мягчайшая,побег	6,6±0,03	1,03±0,07	4,8±0,05	16,4±0,1	3,1±0,03	31,9±1,8
М.неясная, побег	4,5±0,04	0,8±0,08	17,4±0,2	19,3±0,2	4,4±0,04	46,4±3,1
М.мягчайшая, лист	6,1±0,04	1,8±0,1	5,4±0,06	15,1±0,1	4,1±0,02	32,5±2,0
М.неясная, лист	5,2±0,02	1,6±0,1	13,8±0,1	21,3±0,3	3,7±0,03	45,6±3,0

В УФ спектре исходного извлечения имеется максимум поглощения на 280нм, характерный для ароматических аминокислот [2], что свидетельствует о наличие в составе ВПСХ белковой фракции, содержание которой составляет 15-25% от общей массы. Суммарное содержание полисахаридов выше у м.неясной, однако доля белково-полисахаридного комплекса (БПК) существенно выше у м.мягчайшей (доля БПК в общем составе полисахаридного комплекса составляет 11-14% и 24% соответственно). В составе м.неясной выше содержание β-целлюлоз со средней степенью полимеризации не более 200 [3]. Содержание у медуниц γ-целлюлоз со средней степенью полимеризации не более 50 [3] не различается

Таким образом, при близости качественного состава соотношение компонентов полисахаридного комплекса различно для разных видов медуниц, что может влиять и на фармакологическую активность суммарных извлечений из исследуемых растений.

1. Бубенчиков Р.А. Фенольные соединения и полисахариды фиалки собачьей // Р.А. Бубенчиков // Вестник ВГУ. Сер.: Химия. Биология. Фармация., 2004. – №1. – С. 156-159. **2**. Государственная фармакопея СССР: Вып.2. Общие методы анализа. Лекарственное растительное сырье / МЗ СССР. 11 изд. – М.: Медицина, 1989. – 400 с. **3**. Шарков В.И. Химия гемицеллюлоз / В. И. Шарков и Н. И. Куйбина. – М.: Лесная промышленность, 1972. – 440 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КИСЛОТ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ НА КИНЕТИКУ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА С АЛЬФАМЕТИЛСТИРОЛОМ

Крючкова Н.В.[1], Головачева О.А.[1], Радбиль А.Б.[2], Радбиль Б.А.[2]

[1] ООО «Тольяттикаучук», г. Тольятти
[2] ООО «Научно-внедренческая фирма Лесма», г. Н.Новгород

Уже более 60-ти лет в производстве эмульсионных бутадиенстирольных каучуков в качестве эмульгаторов используется смесь калиевых солей диспропорционированной канифоли и жирных кислот взамен ранее применяемого эмульгатора «некаль» (на основе сульфонафтеновых кислот). При этом установлено, что на кинетику сополимеризации и свойства латексов (и каучука!) существенное влияние оказывает как канифольная, так и жирнокислотная составляющие. В сообщении приведены результаты исследования влияния жирных кислот растительного происхождения на кинетику сополимеризации бутадиена с альфаметилстиролом.

Исследование кинетики проводили в лабораторных условиях общепринятым методом бутылочной сополимеризации по железо-ронгалитовому рецепту. В качестве эмульгаторов (5.6 м.ч.) были использованы следующие калиевые соли: жирных кислот пальмоядрового масла (насыщенные кислоты C_{12}-C_{18}) (Прифак-7908), дегидроабиетиновой кислоты (КМДАК), малеопимаровой кислоты (КММПК), а также неионогенные ПАВ – оксиэтилированные жирные кислоты таллового масла (ОЖКТМ-15) и оксиэтилированное дистиллированное талловое масло (ОДТМ-15). Температура ведения процесса – 5-8 °С, pH водной фазы – 10.4-10.6, инициатор (гидроперекись пинана) – 0.06 м.ч. Для сравнения в этих же условиях использовали промышленный эмульгатор Эдискан-1010-1418 – смесь калиевых солей диспропорционированной канифоли и жирных кислот растительного происхождения в соотношении 1:1, а также эмульгатор Е-30 – аналог «некаля».

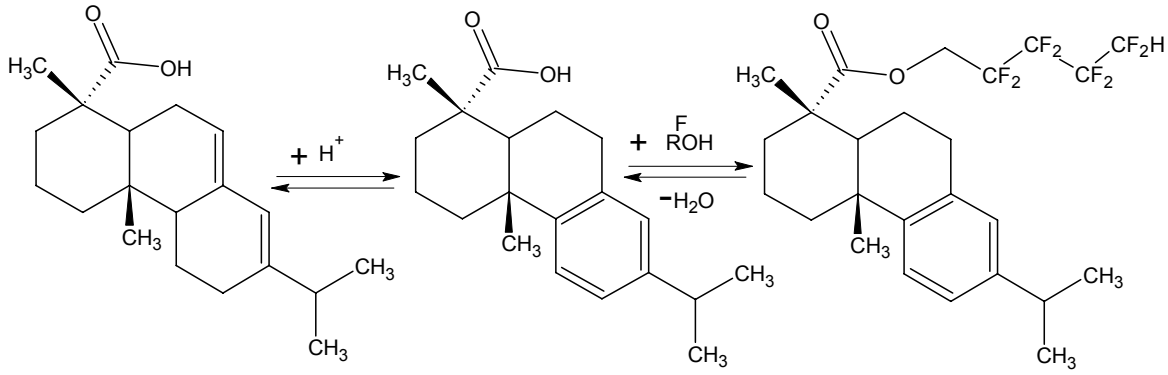
Измерение максимальной скорости процесса (W, $ч^{-1}$) сополимеризации с использованием солей кислот в качестве эмульгаторов показало, что она зависит от природы кислот. Эту зависимость можно представить следующим рядом по убыванию скорости W: Е-30 (15.6) > Прифак-7908 (13.1) > КМДАК (10.6) = Эдискан (10.5) > КММПК (7.4) > ОЖКТМ-15 (7.0) = ОДТМ-15 (7.0). При этом латекс, полученный с эмульгатором на основе дегидроабиетиновой кислоты обладает пониженной устойчивостью (доля образующегося в процессе полимеризации коагулюма составляет 6.4%), а неионогенные эмульгаторы ОЖКТМ-15 и ОДТМ-15 не пригодны из-за постоянной коагуляции, сопровождающей процесс сополимеризации. Следует отметить, что максимальная скорость сополимеризации с использованием эмульгаторов Е-30 и кислот пальмоядрового масла заметно выше скорости как серийно используемого эмульгатора Эдискан, так и калиевых солей дегидроабиетиновой кислоты. Предстоит уточнить влияние канифольной составляющей комплексного эмульгатора (смесь смоляных и жирных кислот) на скорость процесса сополимеризации.

ЭТЕРИФИКАЦИЯ СМОЛЯНЫХ КИСЛОТ 2,2,3,3,4,4,5,5-ОКТАФТОРПЕНТАН-1-ОЛОМ

Крячко Е.Н., Тришин Ю.Г., Попова Л.М.

Санкт-Петербургский государственный технический университет растительных полимеров
Россия, 198095, г. Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4

Нами исследованы реакции канифоли, смеси смоляных кислот и абиетиновой кислоты (I) с 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентан-1-олом в присутствии *п*-толуолсульфокислоты и установлено, что в условиях кислотного катализа происходит диспропорционирование смоляных кислот и этерификация образующейся дегидроабиетиновой кислоты (II). В результате получен 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентиловый эфир дегидроабиетиновой кислоты (III):



I II III

Реакцию проводили при соотношении 1:3 в присутствии 10-15 % (масс.) *п*-толуолсульфокислоты при 140°С в атмосфере аргона в течение 3 ч, выходы по сырцу со всеми исходными смоляными кислотами составляли 70-90 %. Ход процесса контролировали по снижению кислотного числа.

Строение (III) установлено с помощью ИК, ЯМР ^{1}H и ^{19}F спектроскопии. Так, в спектре ЯМР 1Н продуктов отсутствуют сигналы этиленовых протонов смоляных кислот, однако появляются сигналы протонов ароматического кольца в области 6.89-7.26 м.д., характерные для дегидро-абиетиновой кислоты. Образование фторалкиловых эфиров подтверждается наличием метиленовых протонов группы $-O-CH_2-$ в интервале 4.5-4.6 м.д. и триплета триплетов метиновых протонов группы $-CF_2H$ (6.04 м.д.).

Кроме того, обнаружено, что обменная реакция между солями смоляных кислот и 5-бром-1,1,2,2,3,3,4,4-октафторпентаном не проводит к образованию (III), в отличие от аналогичной с 1-бромпентаном и калиевой солью канифоли, приводящей к продукту этерификации – амиловому эфиру абиетиновой кислоты (выход 70%). При этом диспропорционирование смоляных кислот не наблюдалось.

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ПИЩЕВЫХ ВОЛОКОН ИЗ СОЛОМЫ ПШЕНИЦЫ

Кузнецов Б.Н., Данилов В.Г., Яценкова О.В., Ибрагимова Е.Ф.

Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск

Препараты, являющиеся источником пищевых волокон (клетчатки) и использующиеся для обогащения пищевых продуктов, получают, как правило, из зерен хлебных и нехлебных злаков, семян бобовых растений, овощей и фруктов.

Более дешевым и доступным сырьем для переработки в пищевые волокна являются отходы злаковых культур.

Ранее авторами были предложены новые экологически безопасные способы каталитической делигнификации древесного сырья разбавленными водными растворами, содержащими уксусную кислоту и пероксид водорода. В настоящей работе с целью подбора оптимальных условий процесса окислительной делигнификации соломы пшеницы в водном растворе уксусной кислоты и пероксида водорода было изучено влияние температуры, продолжительности и гидромодуля процесса, добавок сернокислотного катализатора на выход и степень полимеризации пищевого волокна.

Влияние условий обработки на выход и степень полимеризации пищевого волокна, получаемого из соломы пшеницы

Параметры стадий делигнификации						Выход пищевого волокна	СП** пищевого волокна
Каталитическая стадия			Некаталитическая стадия				
Т, °С	ГМ*	τ, ч	Т, °С	ГМ*	τ, ч		
120	10	2,0	120	10	2,0	30,6	114
120	7,5	2,0	120	10	2,0	33,4	103
120	7,5	2,5	120	10	2,0	31,6	127
120	5	2,5	120	10	2,0	38,7	115
130	10	2,0	120	10	2,0	32,3	134
130	10	2,5	120	10	2,0	29,4	98
130	7,5	2,5	120	10	2,0	38,92	106

* гидромодуль; ** степень полимеризации

Состав реакционной смеси на первой стадии делигнификации:
CH_3COOH 25,8% мас. + H_2O_2 6,4% мас. + H_2SO_4 2% мас.
Состав реакционной смеси стадии завершающей делигнификации:
CH_3COOH 23,6% мас. + H_2O_2 4,2% мас.

Как следует из полученных данных, выход пищевых волокон составляет от 29,4 до 38,9% от массы исходного сырья, в зависимости от условий процесса делигнификации соломы.

Получаемые пищевые волокна представляют собой высококачественную целлюлозу, размолом которой можно получить микрокристаллическую (МКЦ) и порошковую целлюлозы. Кристаллическая структура образцов МКЦ, полученных из соломы пшеницы, идентична моноклинной решетке целлюлозы I, и по своим характеристикам соответствует образцу промышленной микрокристаллической целлюлозы из хлопкового сырья.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПИЩЕВОЙ ГЛЮКОЗЫ ИЗ РАСТИТЕЛЬНЫХ ОТХОДОВ

Кузнецов Б.Н.[*], Данилов В.Г.[**], Яценкова О.В.[**], Ибрагимова И.Ф.[**]

[*] Сибирский федеральный университет, г. Красноярск
[**] Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск

В традиционных процессах гидролиза лигноцеллюлозных отходов, например, древесины получают растворы глюкозы, загрязненные продуктами деструкции лигнина, что позволяет их использовать только в качестве технических или кормовых продуктов.

Разработан экологически безопасный метод получения пищевой глюкозы из опилок осины и соломы пшеницы, включающий стадии получения целлюлозы и ее последующего кислотного гидролиза. Делигнификацию растительного сырья (древесные опилки, солома) проводят в водной среде «уксусная кислота – пероксид водорода – вода – сернокислотный катализатор». Затем осуществляют кислотный гидролиз целлюлозного продукта с получением глюкозного сиропа.

Делигнификацию древесных опилок и соломы осуществляли при установленных ранее оптимальных условиях процессов. Гидролиз полученного целлюлозного продукта проводили 70%-ной серной кислотой по традиционному способу.

Влияние условий обработки растительного сырья на выход сахаров

Сырье	Условия обработки	Выход продукта, %*
Древесина осины	Делигнификация при 120-130 °С и гидролиз продукта 70 % H_2SO_4, 20°С	Глюкоза 42-48
Солома пшеницы	Делигнификация при 110-120 °С и гидролиз продукта 70 % H_2SO_4, 20°С	Глюкоза 34-36
Сахарный тростник	Традиционная технология переработки	Сахароза 46-50

* от массы абсолютно сухого исходного сырья

Установлено, что при оптимальных режимах процессов делигнификации и гидролиза выход глюкозы из опилок осины и измельченной соломы пшеницы достигает 36-48 % от массы исходного сырья.

Глюкозу, получаемую из растительных отходов разработанным методом, можно использовать в пищевой и кондитерской промышленности, производстве напитков, в медицине, биотехнологических синтезах и в других областях, что позволяет достичь экономии ценного пищевого сырья.

ИЗУЧЕНИЕ ГАСТРОПРОТЕКТОРНЫХ СВОЙСТВ БЕТУЛИНА И ГЕКСАНОВОГО ЭКСТРАКТА КОРЫ БЕРЕЗЫ

Кузнецова С.А.[*], Веселова О.Ф.[**], Редькина Е.С.[*]

[*] Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск
[**] Красноярская государственная медицинская академия, г. Красноярск

В последние годы возрос интерес к исследованию и использованию биологически активных тритерпеновых веществ, содержащихся во внешнем слое коры березы (бересте). Основным компонентом этих веществ является бетулин, высоким содержанием которого в бересте (до 40% мас.) обусловлен белый цвет коры березы. В литературе имеются сведения об антисептических, антиоксидантных, противовоспалительных, антивирусных и других полезных физиологических свойствах бетулина и его производных.

В работе приведены результаты исследования гастропротекторных свойств бетулина и более доступного и дешевого, чем чистый бетулин, гексанового экстракта бересты.

Как следует из данных хромато-масс-спектрометрии, основными компонентами гексанового экстракта являются бетулин (около 60%) и лупеол (32%).

Изучение гастрозащитных свойств гексанового экстракта и бетулина проводили на модели индометациновой язвы в хроническом эксперименте. Было взято 3 группы мышей массой 10-12 г по 10 особей в каждой. Бетулин и ГЭБ вводили в виде крахмальной взвеси внутрижелудочно однократно в течение 7 дней подряд, в дозе 600 мг/кг (0,2 мл), контрольной группе вводили воду по 0,2 мл/100 г веса. Язвообразование индуцировали путем внутрижелудочного введения индометадина в дозе 20 мг/кг. Через сутки подсчитывали количество язвенных поражений во всех группах, рассчитывали индекс Паулса (ИП) и противоязвенную активность (ПА) по формуле ИП = AB/100, где A – среднее количество язв на одно животное, B – количество животных с язвами в группе. Противоязвенную активность определяли как отношение ИП в контрольной группе к ИП опытной.

Гастрозащитные свойства гексанового экстракта бересты (ГЭБ) и бетулина на модели индометациновой язвы

Группы	Доза, мг/кг	Общее количество язв	Количество язв на 1 животное	ИП	ПА
Контроль	-	28	3,5	0,28	-
ГЭБ	600	10	1	0,04	7
Бетулин	600	6	0,75	0,03	9,3

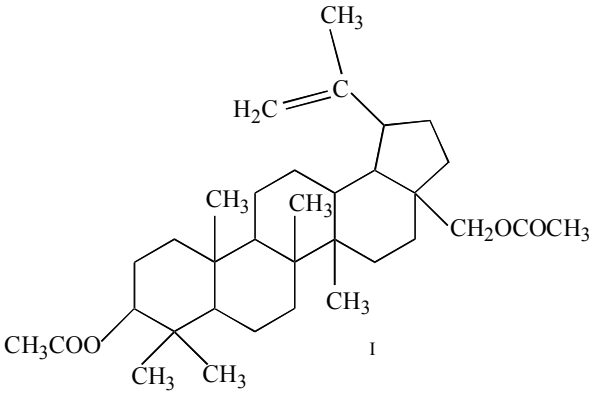
Как следует из полученных данных, бетулин и гексановый экстракт бересты проявляют высокий гастрозащитный эффект, причём гастропротекторное действие бетулина выше, чем ГЭБ.

СИНТЕЗ ДИАЦЕТАТА БЕТУЛИНА И АЛЛОБЕТУЛИНА ИЗ БЕТУЛИН-СУБЕРИНОВОГО КОМПЛЕКСА КОРЫ БЕРЕЗЫ

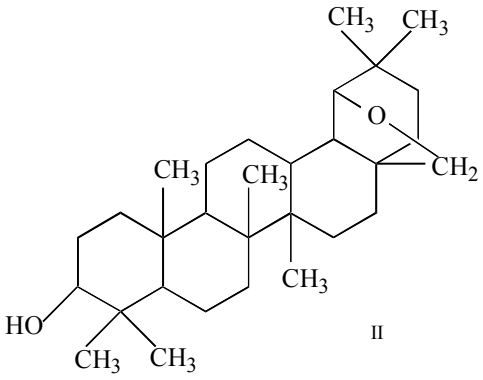
Кузнецова С.А.[*], Кузнецов Б.Н.[**], Редькина Е.С.[*], Скворцова Г.П.[*]

[*] Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск
[**] Сибирский федеральный университет, г. Красноярск

Предложен новый подход к синтезу биологически активных тритерпеновых соединений – диацетата бетулина (I) и аллобетулина (II), основанный на интеграции стадии выделения бетулина из бетулин-суберинового комплекса коры березы с реакциями химических превращений бетулина.



I



II

Диацетат бетулина с выходом 35-38 % от массы бересты получен совмещением экстракции бетулина и его ацилирования при кипячении измельченной бересты в уксусной кислоте. Массовая доля диацетата бетулина в продукте составляет 92-93 %.

Аллобетулин получен с выходом 20-21 % от массы бересты путем совмещения экстрации бетулина и его изомеризации при кипячении измельченной бересты в гексане в присутствии ортофосфорной кислоты. После перекристаллизации из смеси этанола и этилацетата чистота аллобетулина составила 93-95 %.

Состав и строение полученных диацетата бетулина и аллобетулина подтверждены методами тонкослойной хроматографии, элементного анализа, ИК и H^1 ЯМР спектроскопии.

Диацетат бетулина проявляет противоопухолевую активность, аллобетулин обладает выраженной противовирусной активностью.

Разработанные способы синтеза тритерпеновых соединений, исключающие стадию выделения бетулина из бересты, позволяют значительно расширить сырьевую базу для производства новых БАВ и лекарственных средств.

ИЗУЧЕНИЕ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ЭТАНОЛЬНОГО ЭКСТРАКТА КОРЫ БЕРЕЗЫ

Кузнецова С.А.[*], Титова Н.М.[**], Скворцова Г.П.[*]

[*] Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск
[**] Сибирский федеральный университет, г. Красноярск

Поиск эффективных и доступных нетоксичных антиоксидантов для их использования в составе БАД является весьма актуальной задачей. В литературе имеются сведения об антиоксидантной активности природных тритерпеновых веществ, содержащихся в коре березы.

Как было показано авторами, бетулин и лупеол являются основными компонентами этанольного экстракта бересты (51 и 34 % соответственно). Эти вещества относятся к 4 классу малотоксичных веществ.

В работе изучена антиоксидантная активность бетулина и этанольного экстракта бересты, которая проявляется в их влиянии на процесс накопления диеновых коньюгатов, а также на активность ферментов супероксиддисмутазы и каталазы в условиях окислительного стресса. В качестве объектов исследования использовали эритроциты и плазму кроликов и человека, содержащие основные компоненты ферментативной и неферментативной антиоксидантной системы. Активацию ПОЛ вызывали введением аскорбата и сульфата железа ($FeSO_4$) в реакционные смеси, содержащие эритроциты и плазму. Об уровне антиоксидантной активности судили по накоплению малонового диальдегида (МДА) и активности супероксидисмутазы (СОД) и каталазы.

В экспериментах *in vitro*, проводимых на крови человека с инициатором окислительного стресса «аскорбат-Fe^{2+}», установлено, что этанольный экстракт бересты (ЭЭБ) и бетулин в концентрации 3 мкг/мл способствуют ингибированию свободных радикалов. Об этом свидетельствует снижение МДА и активности ферментов СОД и каталазы в опытных пробах, содержащих ЭЭБ и бетулин. Эффективность действия этанольного экстракта бересты и бетулина является сопоставимой.

Введение в среду этанольного экстракта бересты и бетулина снижает количество МДА на 57,7 и 71,9 % соответственно.

В экспериментах in vivo, проводимых на белых крысах в условиях плавательного стресса, также наблюдалось снижение интенсивности процессов свобонорадикального окисления в присутствии этанольного экстракта бересты. Обнаружено существенное снижение содержания МДА в печени, эритроцитах и плазме экспериментальных крыс при ведении ЭЭБ.

Этанольный экстракт бересты проявляет явно выраженное защитное действие от вредного влияния токсичных веществ (ксенобиотиков) на живой организм. С учетом полученных результатов рекомендуется применять бетулин и этанольный экстракт бересты коры березы в качестве антиоксидантных пищевых добавок.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ЛИГНИНА И ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Кузьмин Д.В., Броварова О.В., Карманов А.П., Прудова Т.А.

Институт химии КомиНЦ УрО РАН,
Email: kuzmin-dv@chemi.komisc.ru

Утилизация лигнина и лигноцеллюлозных материалов, образующихся в процессе переработки растительного сырья на предприятиях химико-лесного комплекса остается одной из наиболее актуальных проблем при создании технологий рационального использования древесины. Большой интерес представляют новые разработки по созданию эффективных сорбентов на основе технического гидролизного лигнина.

Цель данной работы – исследование сорбционных свойств лигнина и лигноцеллюлозных материалов, в том числе модифицированных по предложенному нами новому методу, основанному на реакции карбоксиметилирования монохлоруксусной кислотой.

Предложенный способ включает две основные стадии. Первая стадия заключается в химическом «сшивании» биополимеров с целью формирования единой пространственно-сшитой полимерной матрицы. Вторая стадия состоит во введении в полимерную структуру новых карбоксильных (карбоксиметильных) групп. Как показали исследования, химическая модификация лигноцеллюлозных материалов по предложенной схеме с получением карбоксиметилированных сорбентов приводит к существенному увеличению сорбционных характеристик в отношении ионов тяжелых металлов. Обменная емкость образцов после модификации предложенным способом увеличивается в четыре-шесть раз. По сорбционной способности полученные материалы превосходят известные сорбенты – полифепан и активированный уголь. Изучение воздействия различных факторов позволило выявить влияние тепловой обработки и содержание влаги на свойства сорбентов.

УРСОЛОВАЯ И ОЛЕАНОЛОВАЯ КИСЛОТЫ ИЗ НЕКОТОРЫХ ВИДОВ *SALVIA*

Кукина Т.П.[*], Байкова Е.В.[**]

[*] Новосибирский институт органической химии СО РАН, г. Новосибирск
[**] Центральный сибирский ботанический сад СО РАН, г. Новосибирск

Наиболее распространенные тритерпеновые кислоты урсанового и олеананового ряда – урсоловая (УК) и олеаноловая (ОК). Они обладают выраженной биологической активностью в разнообразных медико-биологических тестах. УК и ОК широко представлены в растительном сырье, простые способы определения их содержания в растительных экстрактах при поиске удобного источника их выделения является актуальной задачей. Основными методиками определения УК и ОК в экстрактах растительного сырья являются ГЖХ метиловых эфиров и УФ- спектрометрия производных. В последнее время появились методики определения УК и ОК, включающие ВЭЖХ. Так как в большинстве видов сырья УК и ОК присутствуют совместно, необходимо для характеристики продукта определять их количественное соотношение. Из литературы известно, что наиболее богаты УК и ОК растения семейств вересковых – *Ericaceae*, брусничных – *Vacciniaceae*, грушанковых – *Pyrolaceae*, розоцветных – *Rosaceae*, губоцветных – *Lamiaceae* (*Labiatae*). Тем не менее, литературные данные бедны сведениями о содержании ОК в этих видах сырья. Сырьевые источники УК изучены подробнее. Многие представители рода шалфей (*Salvia* L.) семейства *Lamiaceae* на содержание УК и ОК ранее не исследовались. Между тем, в ЦСБС СО РАН более 20 лет проводится интродукционный эксперимент, результаты которого показали перспективность введения в культуру 27 видов шалфея. Некоторые из них были исследованы нами на содержание УК и ОК с целью ресурсоведческой оценки.

В качестве объектов исследования были выбраны 10 видов, дающих значительный урожай фитомассы в условиях интродукции. Исследованные виды имеют различное таксономическое положение, представляя разные секции и все 4 подрода шалфеев по системе Дж. Бентама (Bentham, 1876): подрод *Salvia* (*S. glutinosa* L., *S. przewalskii* Maxim.), подрод *Sclarea* (*S. viridis* L., *S. pratensis* L, *S. deserta* Schang.), подрод *Leonia* (*S. verticillata* L.) и подрод *Calosphace* (*S. splendens* Sellow ex Roem. et Schult., *S. reflexa* Hornem., *S. hispanica* L., *S. tiliaefolia* Vahl). Представители первых трех подродов обитают в умеренных областях Евразии и имеют жизненную форму многолетних стержнекорневых трав (за исключением однолетника *S. viridis*). Виды подрода Calosphace происходят из более теплых субтропических и тропических регионов Америки; в условиях интродукции они выращиваются как длительно вегетирующие однолетники.

Воздушно-сухое сырье экстрагировали смесью этанол:гексан. При добавлении 15% воды по объему экстракт фракционируется на малополярные и полярные компоненты. УК и ОК концентрируются в полярной фракции экстракта. Содержание и соотношение УК и ОК в исследованных видах сырья приведено в таблице.

Вид сырья	Содержание УК в сырье (%)	Содержание ОК в сырье (%)	УК:ОК
S. przewalskii	0.42	0.13	1:3.3
S. splendens	0.17	0.06	1:2.7
S. glutinosa	0.25	0.07	1:3.5
S. viridis	0.32	0.14	1:2.2
S. verticillata	0.40	0.16	1:2.4
S. pratensis	0.12	0.05	1:2.4
S. deserta	0.36	0.12	1:3.0
S. reflexa	0.14	0.07	1:2
S. hispanica	0.26	0.08	1:3.2
S. tiliaefolia	0.08	0.09	1:0.9

СИНТЕЗ АЦИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТИОМОЧЕВИН НА ОСНОВЕ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ АЛКАЛОИДОВ ЦИТИЗИНА И АНАБАЗИНА

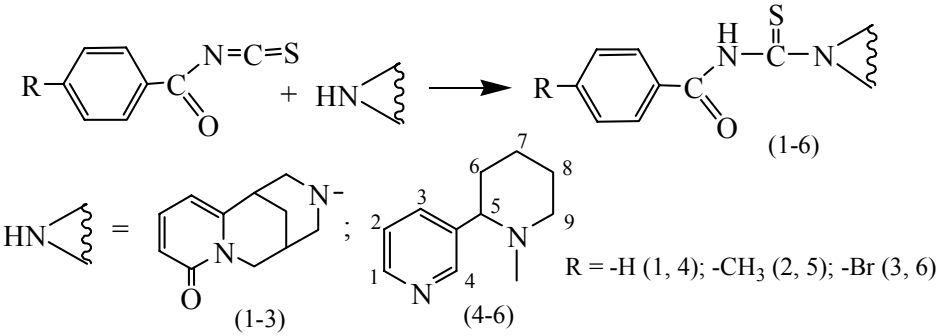
Кулаков И.В.*, Жамбеков З.М., Айнабаев А.А., Фазылов С.Д., Нуркенов О.А.

Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан
Казахстан, 100008, г. Караганда, ул. Алиханова, 1; E-mail*: ivanku1@mail.ru

Модификация физиологически активных природных алкалоидов путем введения серы в их структуру, приводит не только к общему снижению токсичности, за счет легкой окисляемости ее производных в организме, но и к появлению других видов биоактивности. Кроме того известно, что большинство тиомочевинных производных обладают ценными фармакологическими свойствами и находят применение как антитуберкулезные, противоопухолевые, антимикробные, противоязвенные и другие терапевтически активные вещества [1-3].

Ранее [4] нами были осуществлены синтезы тиомочевинных производных алкалоидов цитизин, l-эфедрин и d-псевдоэфедрин с ацетальными ненасыщенными и ароматическими остатками. В продолжении данной работы нами осуществлены синтезы ацилзамещенных производных тиомочевин удобным в препаративном плане изотиоцианатным способом.

Синтез исходных изотиоцианатов проводили *in situ* (без выделения), нагреванием соответствующих хлорангидридов (бензоилхлорид, *n*-метилбензоилхлорид, *n*-бромбензоилхлорид) с роданистым калием в среде ацетона. Дальнейшее взаимодействие полученных растворов изотиоцианатов в мягких условиях с алкалоидами цитизин и анабазин приводит к образованию целевых продуктов – растворимых в полярных растворителях белых кристаллических веществ.



Состав, строение и индивидуальность синтезированных соединений подтверждены данными элементного анализа, ИК-, ЯМР ^{1}H-спектроскопией и масс-спектрометрией. ИК-спектр: 1545-1535 см$^{-1}$ (C=S), 1687-1689 см$^{-1}$ (C(O)NH). Спектр ЯМР ^{1}H (DMSO-d6, δ, м.д., J, Гц) соединения (4): 1,37-2,05 м (6H, H_6, H_7, H_8), 2,60 м (2H, H_9), 3,04 т (1H, H_5, $J_{H_5H_6}$ = 13,0 Гц), 7,47 д.д (1H, H_2, $J_{H_2H_3}$ = 4,5 Гц), 7,52-7,78 м (5H-Ar), 8,00 д (1H, H_3), 8,50 с (1H, H_4), 8,71 д (1H, H_1, $J_{H_1H_2}$ = 4,8 Гц), 10,93 с (1H, N-H).

1. Мозолис В.В., Йокубайтите С.П. Синтез N-замещенных тиомочевин // Успехи химии, 1973, №7. – С.1310-1324.
2. Патент США №51900961. Производные тиомочевины. Антимикробные и противоязвенные средства на их основе. Опубл. 02.03.93 // РЖХим., 1995. – 15059П.
3. Машковский М.Д. Лекарства XX века. – М.: Новая Волна, 1998. – С. 320.
4. Айнабаев А.А., Кулаков И.В., Нуркенов О.А., Газалиев А.М. Синтез тиомочевинных производных алкалоидов цитизина. l-эфедрина и d-псевдоэфедрина // Тезисы докл. Всеросс. научн. конф. «Совр. проблемы органич. химии», посвящ. 100-летию со дня рождения академика Н.Н.Ворожцова – основат. и первого дир-ра НИОХ СО РАН. – Новосибирск, 2007. – С.129.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ НИЖНЕВОЛЖСКИХ ПОПУЛЯЦИЙ ВИДОВ Р. *THYMUS*

Кулакова Ю.Ю.[а], Дмитриева В.Л.[а], Дмитриев Л.Б.[б]

[а] Всероссийский НИИ лекарственных и ароматических растений РАСХН, г. Москва
[б] Российский государственный аграрный университет – МСХА им.К.А.Тимирязева, г. Москва

Целью исследования является изучение компонентного состава эфирных масел нижневолжских видов рода *Thymus*. Образцы эфирных масел были получены из надземной части тимьянов, собранной в местах естественного их произрастания. Каждый образец ЭМ был отобран от отдельной ценопопуляции. Оценке подвергались следующие виды: тимьян Маршалла (*Thymus marschallianus* Willd.), тимьян известняковый (*Th. calcareus* Klok. et Shost.), тимьян Палласа (*Th. pallasianus* H.Br.), тимьян казахский (*Th. kirgisorum* Dubjan.), тимьян казахский разн.лимонная (*Th. kirgisorum var.creticola* Klok. et Shost). Сырье для выгонки ЭМ собирали на протяжении вегетационных периодов 2004-2007 гг. с нескольких природных популяций по каждому виду.

Эфирные масла получали методом гидродистилляции с учетом стандартной методики (Государственная, 1987). Содержание эфирного масла вычисляли в объемно-весовых процентах по отношению к воздушно-сухой массе. Измеряли объем, плотность и показатель преломления света полученных образцов.

Все образцы представляли собой легкоподвижную жидкость светло-лимонного, желтого или желто-оранжевого цвета со жгучим вкусом и специфическим ароматом. Для каждого вида характерны индивидуальные отличия в запахе. По содержанию ЭМ образцы можно расположить следующим образом (по убыванию его количества):

Thymus eltonicus (2,5943%±1,138) > *Thymus kirgisorum* (1,89%±0,292) > *Thymus kirgisorum var. creticola* (1,868%±0,875) > *Thymus marschallianus* (1,59%±0,243) > *Thymus calcareus* (1,215%±0,23) > *Thymus pallasianus* (0,7%).

Компонентный состав эфирных масел исследовали методом ГЖХ на газовом хроматографе Биохром-I с пламенно-ионизационным детектором. Содержание отдельных терпеноидов определяли методом внутренней нормализации с выражением количества каждого компонента в процентах от общей суммы. Идентификацию компонентов эфирных масел осуществляли при помощи баз данных спектров и методом добавок заведомо известных стандартов.

В составе исследуемых эфирных масел обнаружено более 50 веществ, среди которых идентифицировали 47. Все образцы хорошо отличались друг от друга по набору доминирующих компонент. Так, в составе ЭМ *Thymus kirgisorum* доминировал тимол (49-65 %); у *Th. kirgisorum var.creticola* на фоне полного отсутствия тимола выделялись компоненты – гераниол (11,66%), гераниаль (23,7%), нераль (16%); *Th. calcareus* – нераль (10%), борнеол + α-терпинеол (23%), гераниаль (12,39%); *Th. pallasianus* – мирцен (8,15%), цитронеллаль (8,20%), линалоол (5,49%), α-терпинен (5,36%); *Thymus marschallianus* – тимол (49-55%), γ-терпинен (15-18 %), *n*-цимен (7-9 %).

Образцы ЭМ исследуемых видов продемонстрировали в целом значительное постоянство компонентного состава на фоне определенных колебаний по содержанию ЭМ по годам. Данные по составу изученных нами эфирных масел близки к данным официнальных видов тимьянов, что позволяет рекомендовать нижневолжские популяции в качестве дополнительных источников сырья для фармацевтической промышленности.

Литература:

Государственная фармакопея СССР. Вып.1. Общие методы анализа. Лекарственное растительное сырье / МЗ СССР. 11-е изд. М.: Медицина, 1987. – С. 290-292.

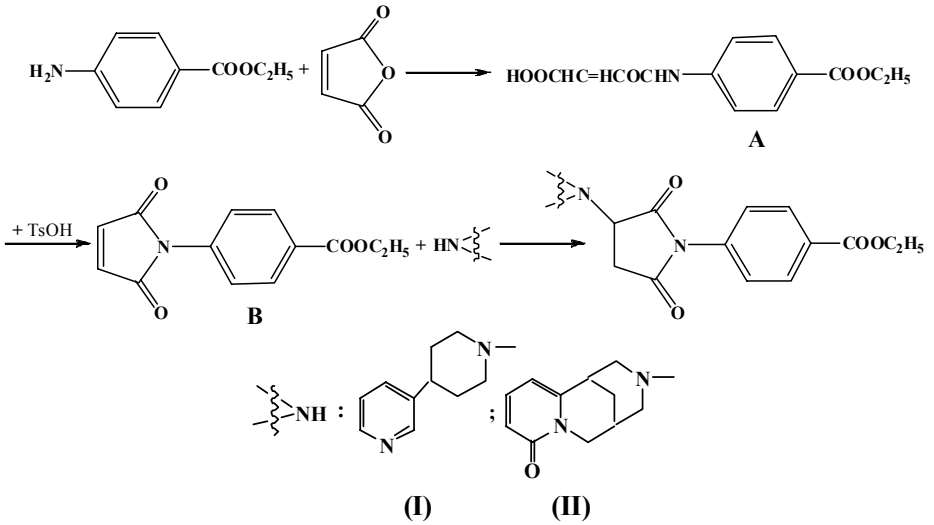
СИНТЕЗ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА 4-(3-ДИАЛКИЛАМИНО-2,5-ДИОКСО-2,3,4,5-ТЕТРАГИДРО-1Н-ПИРРОЛИЛ)БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Курапова М.Ю., Жакина А.Х., Газалиев А.М., Нуркенов О.А.

Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан

N-Арил-3-диалкиламино-2,5-диоксо-2,3,4,5-тетрагидро-1Н-пирролины обладают снотворной, противосудорожной, антиаритмической активностью [1-3], а замещенная 4-аминобензойная кислота и ее эфиры используются в качестве анестезирующих средств. Так, этиловый эфир 4-аминобензойной кислоты используется в качестве болеутоляющего средства [4]. Авторами [5] был получен ряд эфиров 4-(3-диалкиламино-2,5-диоксо-2,3,4,5-тетрагидро-1Н-пирролил)бензойной кислоты со вторичными аминами (морфолин и пиперидин).

В связи с этим было логичным получение производных этилового эфира 4-аминобензойной кислоты, которые содержат фрагмент 2-диалкиламино(алкалоид)-сукцинимидный цикл:



При взаимодействии этилового эфира 4-аминобензойной кислоты с малеиновым ангидридом была получена 3-[(4-этоксикарбонил)фенилкарбамоил]-2-пропеновая кислота – А, последующая циклизация которой путем азеотропной перегонки с толуолсульфокислотой в смеси ДМФА-толуол приводит к этиловому эфиру 4-N-малеимидобензойной кислоты. Далее полученный имид В был подвержен взаимодействию с алкалоидами в среде диоксана при незначительном нагревании реакционной смеси до 45-50 °С. В результате получены светло-желтые мелкокристаллические кристаллические вещества (I-II), хорошо растворимые в спирте и некоторых полярных органических растворителях, таких как бензол, хлороформ.

1. Умио С. Пат.30313 (1968). Япония. РЖХим. 1970, 7Р375П.
2. Умио С., Кариёнэ К., Накамура Н. Пат. 21433. (1968). Япония. РЖХим., 1969, 23Н310П.
3. Ahmed Q., Wagner-Jauregg Th. Пат. 583226 (1976). Швейцария. РЖХим., 1977, 14Щ131П.
4. Химический энциклопедический словарь. М.: Советская энциклопедия, 1970, 47, 167, 389.
5. Колямшин О.А., Данилов В.А., Кольцов Н.И. Эфиры 4-(3-диалкиламино-2,5-диоксо-2,3,4,5=тетрагидро-1Н-пирролил) бензойной кислоты // Ж.орг.хим., 2007. – Т.43. – Вып. 3. – С. 395-397.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗЦОВ ТРАВЫ ЗВЕРОБОЯ ПРОДЫРЯВЛЕННОГО

Куркин В.А., Правдивцева О.Е.

ГОУ ВПО «Самарский государственный медицинский университет Росздрава» 443099, г. Самара, ул. Чапаевская, 89. E-mail: vakur@samaramail.ru

Зверобоя продырявленного трава (*Hypericum perforatum* L., сем. Зверобойные – *Hypericaceae*) широко применяется в нашей стране в качестве противовоспалительного и вяжущего средства, а за рубежом является основой для получения антидепрессантных средств. Главным препятствием для создания антидепрессантных средств в РФ является отсутствие объективных методик стандартизации сырья и препаратов травы зверобоя. С целью решения этой проблемы нами были разработаны методики качественного и количественного анализа основных биологически активных соединений (БАС) зверобоя травы – флавоноидов и антраценпроизводных.

С помощью этих методик нами был проанализирован ряд образцов зверобоя травы, заготовленных в различных регионах РФ. Была исследована динамика накопления БАС в надземной части зверобоя в различные сроки заготовки, а также изучено содержание действующих веществ в различных видах сырья зверобоя, представляющего собой цветки, листья, стебли и плоды. Кроме того, нами были исследованы образцы травы с различной длиной стебля.

Исследование показало, что соотношение флавоноидов и антраценпроизводных в сырье является величиной достаточно стабильной вне зависимости от региона заготовки сырья и составляет приблизительно 10:1. Отмечено, что наибольшее количество БАС обнаружено в цветках и листьях зверобоя. При этом наибольшее количество действующих веществ обнаружено в сырье, собранном в фазу начала цветения растения. Качественный анализ, проведенный методом тонкослойной хроматографии, позволил обнаружить ряд фенольных компонентов, которые содержатся именно в этих образцах сырья. Анализ сырья, собранного в зависимости от длины стебля показал, что содержание БАС снижается при увеличении длины стебля. В целях получения сырья зверобоя высокого качества следует заготавливать надземные части зверобоя продырявленного в фазу начала цветения, а срезаемые стебли не должны, на наш взгляд, превышать длину 20 см. Именно такие образцы сырья имеют большой процент листьев и цветков в сырье и для них отмечен высокий уровень содержания основных БАС.

Таким образом, нами показана целесообразность стандартизации зверобоя травы по двум группам действующих веществ – флавоноидам и антраценпроизводным, а также обоснована необходимость заготовки сырья данного растения в фазу начала цветения.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СТАНДАРТИЗАЦИИ СЫРЬЯ И ПРЕПАРАТОВ БЕССМЕРТНИКА ПЕСЧАНОГО

Куркина А.В.

ГОУ ВПО «Самарский государственный медицинский университет Федерального агентства здравоохранения и социального развития»

Цветки бессмертника песчаного [*Helichrysum arenarium* (L.) Moench.], а также препараты на основе данного сырья широко применяются в качестве желчегонных лекарственных средств. Оценку качества сырья и препаратов данного растения осуществляют по содержанию флавоноидов, однако используемые методики не отвечают параметрам валидации. Так, для определения подлинности цветков бессмертника песчаного используется лишь пробирочная качественная реакция, хотя современные тенденции предусматривают ориентиры на хроматографические методы, включая тонкослойную хроматографию (ТСХ) и высокоэффективную жидкостную хроматографию. Не лишена недостатков и методика количественного определения флавоноидов, в которой имеет место завышение результатов анализа.

Целью настоящих исследований является разработка новых подходов к стандартизации цветков бессмертника песчаного.

Для качественного анализа сырья использовали метод ТСХ, позволяющий идентифицировать флавоноиды, характерные для цветков бессмертника песчаного. На хроматограмме извлечения при визуальной оценке обнаруживается доминирующий флавоноид, идентифицированный как изосалипурпозид. Данное вещество определяется в цветках исследуемого растения в виде пятна желтого цвета с величиной R_f около 0,6. При этом на хроматограмме извлечения обнаруживаются и другие флавоноиды, характерные для данного растения – салипурпозид (5-О-глюкозид нарингенина) и прунин (7-О-глюкозид нарингенина) в виде одного пятна с фиолетовой флуоресценцией в УФ-свете при длине волны 254 нм. С учетом отсутствия в РФ государственного стандартного образца (ГСО) изосалипурпозида разработана схема выделения этого стандарта, который изучается в настоящее время в плане подготовки к государственной регистрации соответствующей нормативной документации.

В УФ-спектре водно-спиртового извлечения обнаружены два наиболее характерных максимумов поглощения в области 295 нм и 335 нм. Следует отметить, что в фармакопейной статье в качестве аналитической длины волны используется величина 315 нм, т.е. область одного из минимумов кривой поглощения. Установлено, что характер кривой поглощения УФ-спектра извлечения коррелирует с УФ-спектром изосалипурпозида: в присутствии AlCl3 наблюдается батохромный сдвиг максимума при 370 нм в область 418 нм. Это позволяет сделать вывод о том, что в присутствии AlCl3 характер кривой поглощения УФ-спектра водно-спиртового извлечения цветков бессмертника обусловлен в основном изосалипурпозидом.

В основу разработанной нами методики количественного определения суммы флавоноидов положены следующие оптимальные параметры: экстракция сырья 70 % этиловым спиртом в течение 1 часа в условиях кипения в соотношении 1:50, измерение оптической плотности при длине волны 418 нм в условиях дифференциальной спектрофотометрии в присутствии ГСО изосалипурпозида. Определено, что содержание суммы флавоноидов в различных образцах цветков бессмертника находится в пределах 3,10-3,80 % (в пересчете на изосалипурпозид).

Таким образом, в результате проведенных исследований разработаны объективные методики качественного и количественного анализа по содержанию флавоноидов с использованием ТСХ и дифференциальной спектрофотометрии в присутствии ГСО изосалипурпозида.

ИНТЕНСИВНЫЕ МЕТОДЫ ЭКСТРАКЦИИ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ ЕЛИ

Кутакова Н.А.

Архангельский государственный технический университет

Экстракционная переработка древесной зелени (ДЗ) – единственный метод, позволяющий извлекать комплекс биологически активных веществ (БАВ): пигменты, витамины, стерины, эфирные масла, воски и другие жирорастворимые вещества. При разработке интенсивных методов экстракции можно выделить два приоритетных направления: ускорение диффузионных процессов и подбор эффективных экстрагентов.

Ускорение проникновения растворителя достигается в специальных видах аппаратов (роторно-пульсационном, виброизмельчительном), а также при тщательной подготовке сырья к экстракции. В исследовательской практике удается получить муку из ДЗ даже без высушивания, применяя машины ударно-фрикционного действия (мясорубка). При экстракции еловой ДЗ петролейным эфиром дефлегмационным методом обнаружено, что из муки размером частиц от 2 до 5 мм извлечение хлорофилла и суммы жирорастворимых веществ происходит в 1,3-1,4 раза активнее, чем из «резки» размером более 5 мм, а выход каротиноидов увеличивается в 4 раза. Таким образом, размол ДЗ можно считать действенным фактором интенсификации экстракции.

Ультразвуковая обработка используется в диффузионных процессах и может существенно увеличить выход экстрактивных веществ (ЭВ). Проведены сравнительные опыты по экстракции еловой муки петролейным эфиром различными методами: дефлегмационным в аппаратах Сокслета, настаиванием в термостатируемой ультразвуковой ванне и настаиванием без обработки ультразвуком. Обнаружено, что при совмещении экстракции с обработкой ультразвуком увеличивается выход ЭВ в 1,3 раза по сравнению с дефлегмационным методом и в 1,5 раза относительно обычного настаивания. Изучение группового состава экстрактов показало, что при обработке ультразвуком значительно возрастает выход свободных кислот и в меньшей степени – неомыляемых веществ, но содержание ценных нейтральных веществ преобладает над свободными кислотами.

В качестве экстрагентов растительного сырья традиционно используют бензин, реже изопропиловый спирт и трихлорэтилен. Предложен новый вид экстрагента - сжиженные газы, но при этом недостаточно извлекаются жирорастворимые вещества. Органические растворители, особенно полярные, извлекают большее число компонентов. В работе [1] доказано преимущество этилового спирта при экстракции сосновой ДЗ, но для еловой ДЗ этанол подходит больше, так как извлекает и водорастворимые вещества, которыми богата именно еловая ДЗ.

По экспериментальным данным при экстракции еловой ДЗ этиловым спиртом в аппаратах Сокслета выход каротиноидов увеличивается в 2 раза, сумма ЭВ – в 7,5 раза, а выход хлорофилла – в 15 раз по сравнению с петролейным эфиром. Метод настаивания с обработкой ультразвуком показал результаты значительно ниже. Максимальное извлечение ЭВ (28,5% от массы абс. сух. сырья) достигнуто при использовании 75%-ного этилового спирта, выход хлорофилла при этом превышает 2,5 г/кг. Столь высокого выхода зеленых пигментов не обеспечивают другие экстрагенты. Кроме того, этанольные экстракты хорошо хранятся и могут использоваться как в концентрированном, так и в разбавленном виде. Биомасса ДЗ используется полнее, а комплекс БАВ - разнообразнее.

Таким образом, определены эффективные методы экстракции еловой ДЗ, позволяющие извлекать ценные компоненты с высоким выходом.

1. Шанина Е.В. Экстракция древесной зелени сосны обыкновенной с использованием водно-этанольных смесей. Автореферат на соиск. учен. степ. канд. техн. наук. – Красноярск, 2004. – 18 с.

ПИГМЕНТЫ ЦВЕТКОВ 30 СОРТОВ 3 ВИДОВ *LILIUM*

Лабунская Н.А., Сорокопудова О.А., Дейнека В.И.

Белгородский государственный университет

Рынок цветочных срезочных растений в настоящее время предлагает потребителям множество растений, среди которых – азиатские и восточные гибриды лилий (*Lilium*), сорта *Lilium longiflorum* вызывают усиливающийся интерес у производителей и потребителей благодаря красивым цветкам, раннему цветению и длительной декоративности в срезанном состоянии. Высокое накопление ксантофиллов в цветках лилии карликовой (*Lilium pumilum*) позволило использовать эти растения для экстракции пигментов сверхкритическим CO_2, с получением коммерческого концентрата для пищевой и медицинской промышленности с содержанием капсантина не менее 96%. Поэтому биосинтез пигментов в цветках этих растений принимает уже не только научный интерес.

В ботаническом саду Белгородского государственного университета собрана обширная коллекция лилий. Она насчитывается около 10 видов и 300 сортов Азиатских гибридов, LA-гибридов, LO-гибридов, Трубчатых гибридов российской и иностранной селекции согласно международной садовой классификации гибридных лилий.

Для исследования пигментов цветков использовали ВЭЖХ, ТСХ и спектроскопию в видимой области. Хроматограммы экстрактов цветков окраски от оранжевой до бордовой были очень похожими между собой. Это же было справедливо и для спектров экстрактов в видимой области электромагнитного спектра также были близкими, напоминающими спектр капсантина. Характер хроматограмм свидетельствовал о том, что основными компонентами каротиноидного экстракта были диэфиры капсантина, среди пигментов заметная роль принадлежала моноэфирам, а также всегда детектировались неэтерифицированные ксантофиллы. Степень этерификации для цветков оранжевой окраски чаще всего превышала 60%. Но для некоторых сортов наблюдалось снижение этой характеристики, например, для лилии тигровой – ниже 40%. Наименьшую степень этерификации имели каротиноидные комплексы лилий желтой окраски.

Диэфиры капсантина во всех случаях были образованы жирными кислотами от лауриновой до стеариновой, при этом полностью *транс*-изомеры дополнялись значительными долями *цис*-изомеров (до 30%). После предварительного разделения экстракта методом тонкослойной хроматографии была выделена всегда присутствовавшая (розовые пятна на пластинах) в меньшем по сравнению с капсантином количестве фракция диэфиров капсорубина. Из оранжевых и красных сортов исследованных в работе лилий наивысшее содержание ксантофиллов было найдено в цветках лилии Буша (1,28 мг/г свежих лепестков). При этом в сортах с красной окраской накопление уровень накопления был меньше, чем в оранжевых цветах. В лилиях желтого цвета содержание ксантофиллов было почти на порядок меньше, чем в оранжевых цветках.

Подкисленными водными растворами из лепестков цветков от красной до бордовой окрасок экстрагируются антоцианы, причем этот комплекс оказался простым – основным компонентом во всех исследованных случаях был цианидин-3-рутинозид. Отметим, что экстракция антоцианов после экстракции каротиноидов ацетоном невозможна вследствие разрушения антоцианов в ацетоновом растворе. На хроматограммах, как правило, обнаруживались также небольшие пики сопутствующих цианидин-3-глюкозиду слабее удерживаемые примеси.

Если сопоставлять накопление ксантофиллов и антоцианов с другими источниками пигментов, то следует отметить, что в большинстве исследованных образцах лилий оранжевой окраски содержание каротиноидов примерно на порядок ниже, чем в случае цветков лучших сортов бархатцев. Но по концентрации антоцианов бордовые сорта лилий сопоставимы с такими ягодами, как черная смородина, жимолость синеплодная, магония падуболистная.

ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ

Лагуткина Е.В.

Алтайский государственный университет, г. Барнаул
E-mail: lagutkina@chem.asu.ru

Хотя методам химической модификации древесины уделяется большое внимание, однако экспериментальный материал, связанный с фосфорилированием древесины до сих пор не был систематизирован и обобщен.

Фосфаты, фосфиты и амидофосфиты древесины представляют интерес для создания огнестойких материалов; в результате реакции фосфорилирования древесине придается свойство бактерицидности, водостойкости. Они имеют значение для получения материалов с катионообменными и комплексообразующими свойствами.

Этерификацию древесины проводили фосфористой кислотой и ее производными (триэтилфосфит, гексаэтилриамидофосфит, треххлористый фосфор), пентаоксидом фосфора, фосфорной кислотой. Использование соединений трехвалентного фосфора обеспечивает максимальные скорости фосфорилирования; их достоинствами является доступность, высокая реакционная способность и мягкость препаративного применения.

Изучено влияние на процесс фосфорилирования природы растворителя, температуры, количества действующего реагента, продолжительности проведения синтеза. Методами планирования эксперимента оценено влияние каждого из перечисленных факторов.

Рассмотрено поведение основных компонентов древесины в реакциях фосфорилирования, как в составе древесного комплекса, так и в изолированном состоянии.

Строение и состав продуктов фосфорилирования древесины изучены методами элементного и функционального анализа, ИК- и термомеханической спектроскопии, дериватографии. Фосфаты и фосфиты древесины обладают повышенной термоокислительной стабильностью по сравнению с исходной древесиной.

Введение в древесину полярных группировок атомов резко усиливает ее сорбционные свойства. В результате фосфорилирования вводятся координационно ненасыщенные атомы фосфора, которые придают древесине сорбционную активность.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ В НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ ВАСИЛЬКА ШЕРОХОВАТОГО (*CENTAUREA SCABIOSA* L.)

Ларькина М.С., Кадырова Т.В., Ермилова Е.В.

ГОУ ВПО «Сибирский государственный медицинский университет», г. Томск

Василек шероховатый (*Centaurea scabiosa* L.) – травянистый многолетник, используемый в народной медицине в качестве вяжущего, мочегонного и противовоспалительного средства, а также при малярии, желтухе, водянке [1].

Цель настоящей работы заключалась в определении содержания водорастворимых полисахаридов (ВРПС) в надземной части василька шероховатого. Для определения был выбран спектрофотометрический метод, основанный на реакции с антронсерным реактивом [2]. В процессе разработки методики была проведена серия опытов по варьированию условий определения (кратность и время экстракции ВРПС из сырья, объем аликвоты, взятой для анализа, количество добавляемого 0,2% антронсерного реактива). На основании полученных результатов были подобраны рациональные условия определения содержания ВРПС в нашем объекте:

- экстракция трехкратная по 90, 30 и 30 минут соответственно;
- величина навески сырья 1,0 г (точная масса) в мерную колбу на 100 мл;
- объём аликвоты – 2,0 мл в мерную колбу на 25 мл;
- объём 0,2% антронсерного реактива – 4,5 мл.

Расчет содержания полисахаридов в надземной части василька шероховатого в процентах в пересчете на глюкозу проводили, используя калибровочный график.

По разработанной методике было проанализировано одиннадцать образцов сырья: содержание ВРПС составило 17,61±0,50 % в пересчете на глюкозу (относительная ошибка единичного определения с 95% вероятностью – 2,78).

Для оценки правильности методики использовали способ «введено-найдено». В результате установлено, что относительная ошибка не превышает 4,5% (таблица).

Определение правильности разработанной методики способом «введено-найдено»

Содержание ПС в аликвоте, мкг Glu	Введено Glu, мкг	Теоретическое содержание ПС, мкг Glu	Найдено ПС, мкг Glu	Ошибка	
				абс., мкг	отн., %
34,5	6	20,25	20,0	+0,25	1,23
37,0	8	22,5	21,5	+1,0	4,44
37,5	16	26,75	27,5	-0,75	2,8

Отклонение от среднего из трех независимых определений не превышает 3,0%, что свидетельствует об удовлетворительной воспроизводимости методики.

1. Растительные ресурсы СССР: цветковые растения, их химический состав, использование; семейства Asteraceae / Под ред. А.А. Федорова. – Ленинград: Наука, 1987. – 326 с.
2. Олейников, Д. Н. Спектры поглощения углеводов и родственных соединений в серной кислоте / Д. Н.Олейников, Л. М. Танхаева // Химия природных соединений, 2006. – №3. – С. 218-220.

ИЗУЧЕНИЕ АНТИОКСИДАНТНЫХ СВОЙСТВ ТРАВЫ ПЕРВОЦВЕТА

Латыпова Г.М., Гильмутдинова Л.Т., Романова З.Р., Соколов Г.В., Михайлова А.Н.

ГОУ ВПО«Башкирский государственный медицинский университет», г.Уфа
НИИ восстановительной медицины и курортологии БГМУ, г.Уфа

Объектом наших исследований является трава первоцвета весеннего *Primula officinalis* (сем. *Primulaceae*). Изученный ранее нами химический состав показал наличие в ней богатого полифенольного комплекса флавоноидов, кумаринов, коричных кислот, дубильных веществ, аскорбиновой кислоты. Корневище и цветки первоцвета применяются в народной медицине как отхаркивающее, мочегонное средство, при мигренях, невралгии, подагре и ревматизме. Растение имеет широкий ареал распространения, в том числе на территории Республики Башкортостан. Данных об антиоксидантном воздействии препаратов из первоцвета в доступной научно-медицинской и патентной литературе не обнаружено.

Целью нашего исследования является изучение антиоксидантной активности густого экстракта травы первоцвета. Метод исследования основан на регистрации хемилюминесценции (ХЛ) биологического материала с использованием аппаратно-программного комплекса ХЛМ-003. Комплекс состоит из портативного хемилюминомера, процессорного блока и монитора. Для оценки влияния густого экстракта из травы первоцвета весеннего на процессы свободнорадикального перекисного окисления липидов использовали модельные системы: система, где имитируется генерация активных форм кислорода (АФК) – на основе фосфатно-солевого буферного раствора с цитратом натрия (2,5% раствор) с добавлением люминола (10^{-5} М), который резко повышает активность свечения; система, где протекают реакции перекисного окисления липидов, состоящая из суспензии желточных липопротеидов, обладающая высокой окисляемостью.

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать следующие выводы: в различных модельных системах экстракт из травы первоцвета оказывал прямое антиоксидантное действие; раствор водно-спиртового экстракта оказывал более выраженное антиоксидантное действие по сравнению с раствором водного экстракта; подавление свободно-радикального окисления имеет прямую зависимость от концентрации: чем выше концентрация, тем больше антиоксидантная активность. Проведённое исследование обосновывает применение густого экстракта травы первоцвета в качестве эффективного антиоксидантного средства для профилактики и лечения патологических состояний, сопряженных с активацией свободнорадикальных процессов.

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА КОРЫ КЕДРА

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

Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск

В работе изучены различные варианты комплексной переработки коры кедра в ассортимент востребованных лесохимических продуктов. В качестве исходного сырья использовали воздушно-сухую кору кедра с небольшим сроком хранения, измельченную до частиц размером 2,0 мм. Образцы коры кедра были получены на спичечной фабрике г. Томска.

На первой стадии переработки кору подвергали экстракции гексаном с целью извлечения ценного продукта – хвойного воска. Выход смолистых веществ из коры кедра составил 5,0%. Далее обессмоленную кору экстрагировали этиловым спиртом или этилацетатом. Выход спиртового экстракта составил 8,2%, этилацетатного экстракта – 2,3%. Затем твердый остаток промывали водой при температуре 60°С и гидромодуле 1:30 для удаления сопутствующих примесей и подготовки коры для выделения из нее пектиновых веществ.

Пектины получали экстракцией твердого остатка коры 1%-ным раствором соляной кислоты при гидромодуле 1:30, температуре 100°С в течение 1 ч. Экстракт отделяли от твердого остатка фильтрованием и высаживали пектиновые вещества трехкратным объемом изопропилового спирта. Выход пектина составил 3,2%.

Остаток коры после четырех описанных стадий обработки может быть использован либо в качестве сорбента, либо в качестве основы для производства удобрительных композиций.

Хвойный воск коры кедра, полученный на стадии обессмоливания, разделили на кислые и нейтральные вещества. Состав полученных фракций исследовали методом хромато-масс-спектрометрии. Установлено, что кислая часть экстракта состоит из насыщенных и ненасыщенных жирных кислот. Нейтральная часть содержит жирно-алифатические соединения и терпеноиды. Установлено, что хвойный воск обладает биоцидными и гидрофобными свойствами и может применяться в качестве поверхностных покрытий для защиты древесных материалов от воздействия влаги, бактерий и грибков.

Спиртовый экстракт коры кедра содержит значительное количество таннидов – природных дубителей, и может также быть использован для получения антоцианидиновых красителей. Этилацетатом из коры кедра извлекается сложная смесь фенолокислот и флавоноидов. Многие из этих соединений являются биологически активными.

Как следует из результатов выполненного исследования, кора кедра, которая в настоящее время не находит практического применения, может использоваться для производства ассортимента востребованных продуктов: хвойного воска, дубильных веществ, пектинов, сорбентов и удобрений.

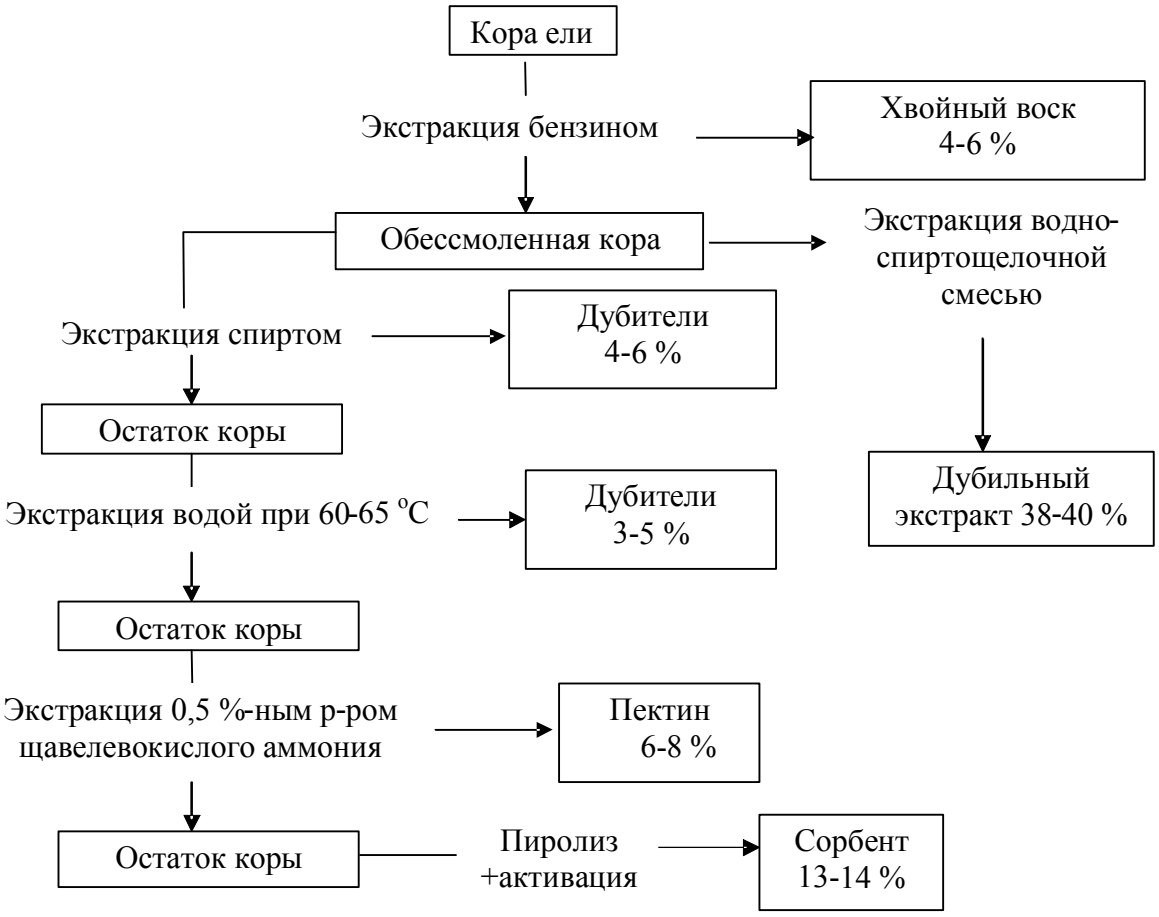
КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА КОРЫ ЕЛИ

Левданский В.А., Бутылкина А.И., Левданский А.В.

Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск

По своему химическому составу кора хвойных пород деревьев является уникальным возобновляемым и практически неисчерпаемым сырьем для получения многих важных продуктов. Наибольшую ценность представляет пектин, его содержание в коре сосны 4,0 %, лиственницы – 4,5 % и ели – 8,2 %. Пектиновые вещества являются природными сорбентами радиоактивных и тяжелых металлов, и различных шлаков. Высокое содержание пектиновых веществ делают еловое корье перспективным сырьем для получения пектина.

Предложена схема комплексной переработки коры ели, включающая экстракцию бензином с целью выделения хвойного воска, последующую экстракцию спиртом и водой с выделением фенольных веществ, затем извлечение пектина экстракцией раствором щавелевокислого аммония.



Второй способ предусматривает экстракцию коры ели водно-спирто-щелочным раствором с получением дубильного экстракта.

Предложенные в работе варианты переработки коры ели позволяют существенно расширить ассортимент и осуществить выпуск новых лесохимических продуктов, востребованных различными отраслями промышленности, а также достичь полной утилизации отходов коры ели.

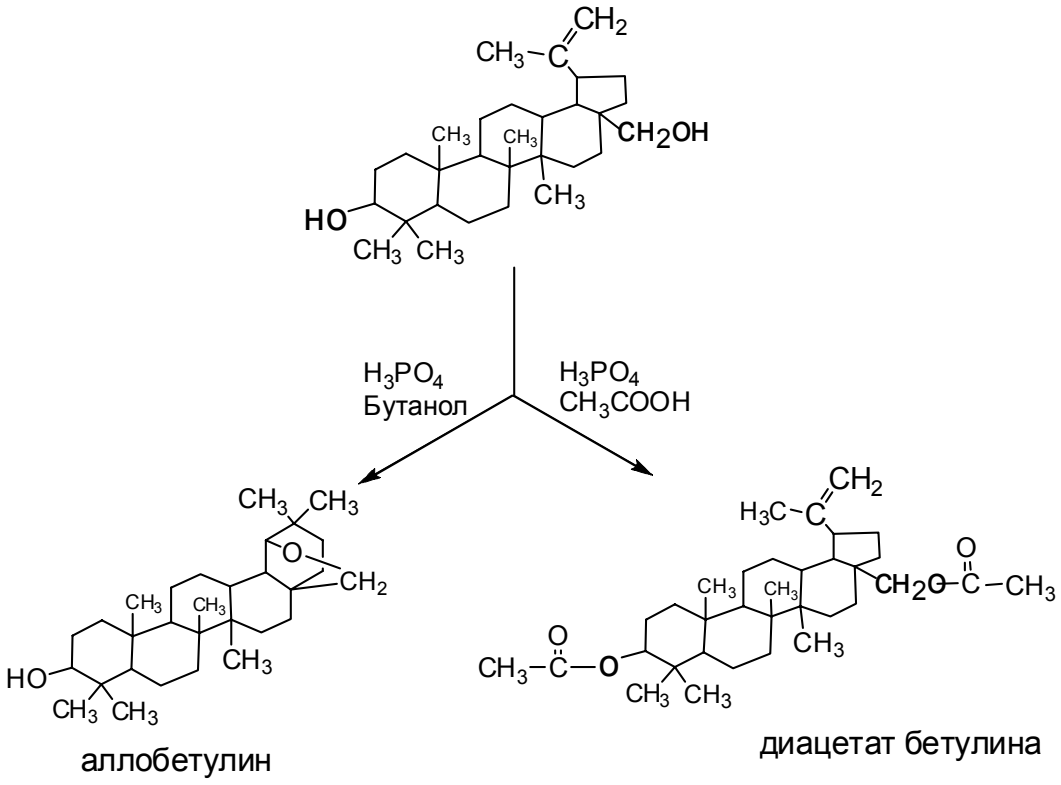
ВЛИЯНИЕ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ НА ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ БЕТУЛИНА В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Левданский В.А., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н.

Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск

Содержащийся в коре березы бетулин проявляет биологически активные свойства и используется в качестве исходного соединения для синтеза других биологически активных тритерпеновых соединений. В данной работе изучены закономерности химических превращений бетулина в органических растворителях в присутствии ортофосфорной кислоты.

Обнаружено определяющее влияние природы растворителя на состав образующихся производных бетулина: в среде бутанола или изобутанола протекает изомеризация бетулина в аллобетулин, а в среде уксусной кислоты – его ацетилирование в диацетат бетулина.



Проведена оптимизация условий синтеза из бетулина аллобетулина и диацетата бетулина. Максимальный выход аллобетулина (94%) достигнут в среде бутанола или изобутанола при концентрации ортофосфорной кислоты 42% и продолжительности реакции 15 ч. Диацетат бетулина с выходом 95% получен в среде уксусной кислоты при концентрации H_3PO_4 33% и продолжительности реакции 1,5 ч.

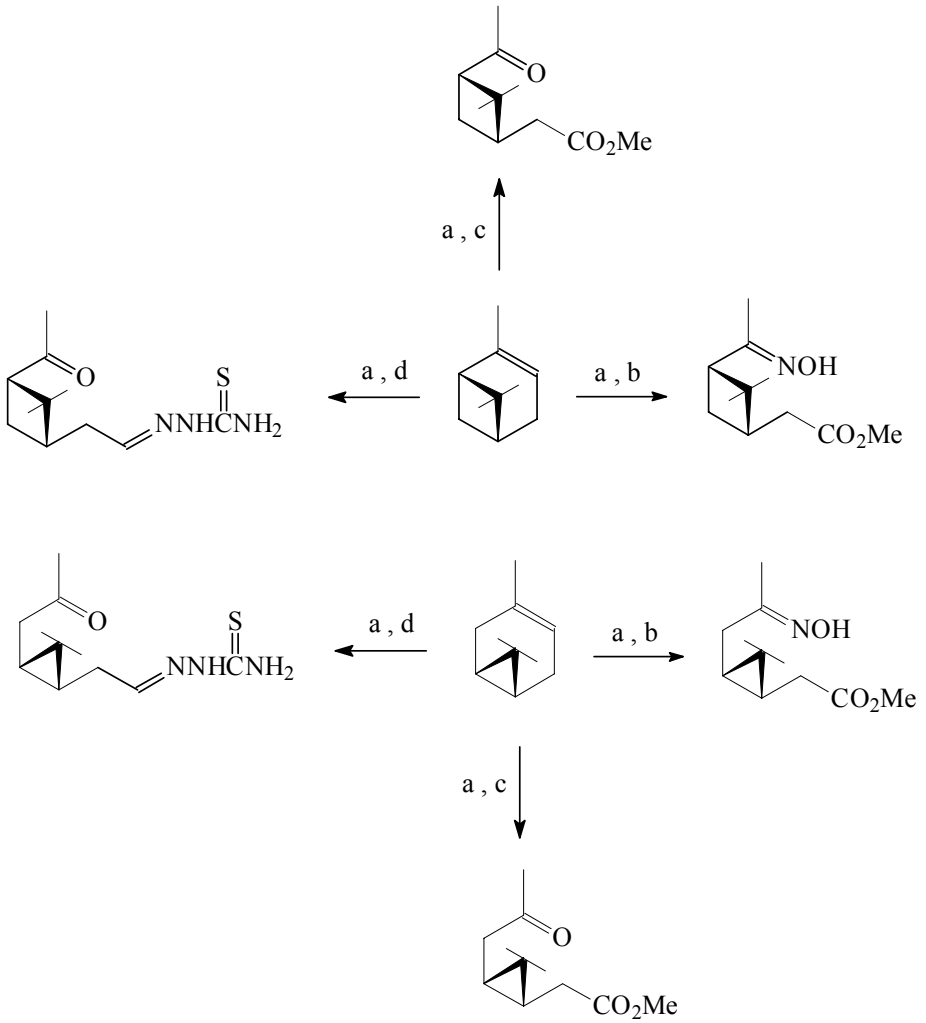
Структура полученных соединений бетулина подтверждена методами ИК и ^{1}H ЯМР-спектроскопии, а состав элементным анализом.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПЕРЕКИСНЫХ ПРОДУКТОВ ОЗОНОЛИЗА ПРИРОДНЫХ МОНОТЕРПЕНОИДОВ АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ВОССТАНОВИТЕЛЯМИ

Легостаева Ю.В., Боцман Л.П., Яковлева М.П., Выдрина В.А.,
Муслухов Р.Р., Ишмуратов Г.Ю., Толстиков Г.А.

Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук
Российская Федерация, 450054, г. Уфа, проспект Октября, 71.
Факс (347 2) 35 6066. E-mail: insect@anrb.ru

С целью исследования закономерностей превращений перекисных продуктов озонолиза циклических тризамещенных олефинов природного происхождения (α-пинена и Δ^3-карена) органическими азотсодержащими восстановителями различной природы (солянокислыми гидроксиламином, семи- и тиосемикарбазидами) выделены и идентифицированы продукты реакций, строение и способы образования которых обсуждаются в данном докладе.



a. O_3 / MeOH; b. NH_2OH•HCl / MeOH; c. $NH_2NHC(O)NH_2$•HCl / MeOH;
d. $NH_2NHC(S)NH_2$•HCl / MeOH.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЯВЛЕНИЯ ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ В РАСТВОРАХ МОНОМЕРНЫХ ПРОДУКТОВ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИУГЛЕВОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛЬНЯНОГО ВОЛОКНА

Лепилова О.В., Алеева С.В.

Институт химии растворов РАН, ул. Академическая, 1
г. Иваново (Россия), E-mail: sva@isc-ras.ru

Льняное волокно имеет в своем составе богатейший набор полиуглеводных соединений, которые в процессах технологически необходимого разрушения при переработке в текстильном производстве могут служить источником вторичных реагентов, обладающих высокой активностью и пригодных для регулирования некоторых побочных процессов или осуществления целевых реакций.

Известно, что химическая активность моносахаридов связана с равновесным переходом пиранозного цикла в свободную альдегидную форму, обладающую восстановительными свойствами и способную окисляться до альдоновых и гликаровых кислот. Оценка восстановительных свойств растворов моносахаридов (метилгалактуроната, галактуроновой кислоты, галактозы, маннозы, арабинозы, ксилозы, α-глюкозы и β-глюкозы) по показателю ОВП подтверждает влияние химического и стереоизомерного строения молекул на стабильность пиранозной формы и уровень проявляемой редуцирующей способности. Температурные зависимости изменения ОВП систем свидетельствует о протекании термоинициируемых превращений моносахаридов с образованием продуктов, способствующих резкому повышению восстановительной активности. Выявлено, что наиболее высокими восстановительными свойствами обладают альдопентозы, входящие в состав гемицеллюлозных соединений льняного волокна, деметоксилированные продукты деструкции пектина, а также продукты ферментативного гидролиза крахмала, инвертируемые в β-конформацию.

Показано, что моносахара обеспечивают эффективное связывание растворенного кислорода в аэробных условиях, что может быть использовано для предупреждения окислительной деструкции целлюлозы, чувствительной к присутствию окислителя при обработке в щелочных растворах. На примере кубового красителя бромингидо проведено сопоставление кинетических параметров перевода красящего вещества в лейкоформу, обладающую сродством к целлюлозе, что позволяет обосновать технологические подходы для создания совмещенного способа ферментативной подготовки и окрашивания льноволокна кубовыми красителями. Экспериментально подтверждено протекание редокс-превращений окрашенных примесей льноволокна (кверцетин и лигнин) в растворах моносахаридов, что ослабляет окраску волокнистого материала и облегчает его последующее беление.

АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ ФИТОПРЕПАРАТА ИЗ КОРНЕЙ ЩАВЕЛЯ ПАМИРСКОГО

Литвиненко Ю.А., Музычкина Р.А.

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

Во флоре Казахстана описано 23 вида щавелей, 5 видов являются фармакопейными. Проблема поиска растений, в дополнение к официнальным видам, а также создание на их основе новых средств с антиоксидантными свойствами – актуальная задача фармации и химии природных соединений.

Все виды щавелей содержат дубильные вещества (8-22,5 %), флавоноиды (0,5-4,5 %), производные антрахинона (1-9 %) и другие биологически активные вещества, поэтому они перспективны как источники фитопрепаратов кровоостанавливающего, мочегонного, вяжущего, противовоспалительного, антисептического, желчегонного, слабительного, болеутоляющего, потогонного, седативного, противогнилостного, кожного и другого действия.

Фитопрепарат LP-4 хорошо растворим в 30%-ном этиловом спирте и 50%-ном водном ацетоне.

Компонентный состав фитопрепарата изучен методом восходящей одно- и двумерной БХ с использованием систем растворителей: бутанол-уксусная кислота-вода (40:12.5:29), толуол-этиловый спирт (9:1), толуол, уксусная кислота 2% и 15%.

Качественными реакциями с использованием специфических проявителей и СО обнаружены катехины, димеры антрахинонов, сапонины, алкалоиды. Препарат содержит: флавоноидов – 4,79%, сумму фенолов и фенолокислот – 11,56%, антрахинонов – 11,13%, дубильных веществ – 13,36%, аминокислот – 4,62%, катехинов – 0,84% и алкалоидов – 0,020%.

По данным УФ-, ИК-, ПМР-, ^{13}С-ЯМР- , масс-спектров и продуктам кислотного гидролиза в фитопрепарате идентифицированы: сахароза, глюкоза, рамноза, галактоза, галловая и *n*-оксибензойная кислоты, 20 аминокислот, пирогаллол, пирокатехин, флороглюцин, кверцетин, мирицетин, рутин, мирицетин-3-О-рамнозид, хризофанол, эмодин, фисцион, скирин и 1,2,4,5,6,8-гексагидроксиантрахинон.

Антиоксидантная активность изучена в НИЦ химии (Пакистан) методом тестирования (метод DPPH: 1,1-Diphenyl-2-propilhydrasil radical) и превышает (96,9%) активность стандартного образца пропилгаллата (90,3%).

Таким образом, корневища и корни щавеля памирского могут служить сырьем для получения фитопрепаратов широкого спектра действия, в частности природных антиоксидантов.

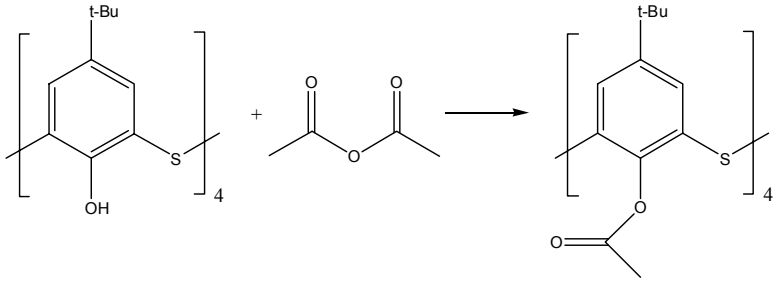
СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ *p-T*-БУТИЛТИАКАЛИКС[4]АРЕНА

Логинова И.В.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар
E-mail: loginova-iv@chemi.komisc.ru

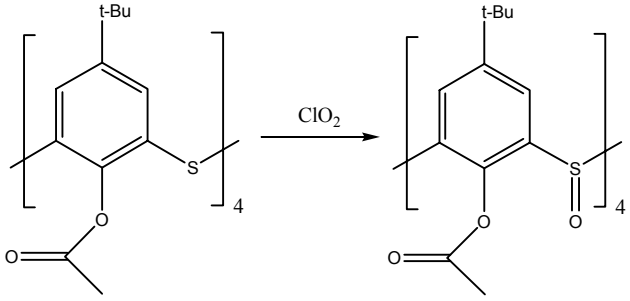
Каликс[4]арены представляют собой трехмерные каркасные структуры, обладающие четко обозначенными молекулярными плоскостями. Каликсарены находят широкое применение в различных отраслях промышленности. Так, в аналитической химии на основе каликсареновых основ синтезированы рецепторы (ловушки, соединения, реагирующие на определенный класс ионов металлов) для селективного и группового извлечения ионов различных металлов: щелочных, щелочноземельных и переходных металлов.

В настоящей работе представлены результаты ацетилирования *p-t*-бутилтиа[4]арена.



По реакции ацетилирования фенольной группы *p*-третбутилтиакаликс[4]арена уксусным ангидридом получен тетразамещенный по нижнему ободу производный – *p*-третбутилтиакаликс[4]арентетраацетат. Структура полученного соединения доказана спектроскопическими методами анализа.

Полученное соединение было окислено нами диоксидом хлора в дихлорметане при комнатной температуре. Результаты окисления показали, что реакция окисления протекает по атому серы с сохранением каликсареновой структуры.



ВЛИЯНИЕ НАСЫЩЕНИЯ ВОДОЙ НА СТРУКТУРУ ЦЕЛЛЮЛОЗ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Люханова И.В.

Петрозаводский государственный университет

В данной работе исследовались образцы бисульфитных целлюлоз различного происхождения. Рентгенограммы образцов бисульфитной целлюлозы были получены на автоматическом дифрактометре ДРОН 4, излучение FeKα (λ=1,9373Å) в геометриях на отражение и на просвет. Исследовались образцы высушенной и насыщенной водой целлюлозы. Насыщение образцов целлюлозы водой происходило при комнатной температуре в течение 2-3 часов. Относительная влажность насыщения образца составила 30%.

Наличие максимумов кристаллической фазы на рентгенограммах, полученных на отражение, позволило провести их обработку методом полнопрофильного анализа с целью как уточнения периодов элементарной ячейки, так и выбора модификации, соответствующей строению исследуемых объектов. Рассматривались следующие модели целлюлозы: α_1 триклинная, с 1 молекулой на элементарную ячейку, и β_1: моноклинная с антипараллельным, и параллельными up и down расположениями молекул. Периоды (a, b, c) элементарной ячейки, угол моноклинности γ, рассчитанные для образцов высушенной бисульфитной целлюлозы и целлюлозы, пропитанной водой, а также факторы недостоверности профильный R_P и брэгговский R_F, представлены в таблице:

Целлюлоза бисульфитная	модель	a, Å	b, Å	c, Å	γ,°	R_P	R_F
Кондопога	β1, парал. up	8.171 8.216	7.904 7.913	10.38 10.38	97.04 97.07	4.61 3.68	1.75 3.42
Светогорск	β1, антипарал.	8.172 8.220	7.906 7.919	10.38 10.39	97.04 97.08	2.77 2.42	1.27 3.71
Финляндия	β1, антипарал.	8.172 8.223	7.905 7.915	10.38 10.38	97.04 97.08	2.86 3.57	1.80 3.42
углы: α = 90°, β = 90°, Δa = Δb = 0.001Å, Δc= 0.01Å							

Для образцов целлюлозы, пропитанной водой, наблюдается заметное увеличение периодов a и b элементарной ячейки. Угол моноклинности γ и период c практически не изменяются.

Как было сказано ранее, относительная влажность исследуемых образцов составила 30%. Согласно литературным данным, это значение является пороговым для механизма проникновения молекул воды в структуру целлюлозы. При относительной влажности до 30% молекулы воды не взаимодействуют со свободными гидроксилами воды, а находятся в виде несвязанной воды, лишь проникая в микрофибриллы. В этом случае размеры элементарной ячейки изменяться не должны, а должно происходить только разбухание волокон, обусловленное тем, что на поверхности микрофибрилл есть свободная некомпенсированная энергия, и вода вступает в связь с гидроксилами поверхности микрофибрилл. При значении относительной влажности 30% и больше происходит проникновение воды в области между цепочками целлюлозы и наблюдается взаимодействие молекул воды со свободными связями гидроксилов, что может приводить к разупорядочению структуры и увеличению периодов решетки.

Работа поддержана грантом РФФИ “Север” № 08-02-98802.

К ФИТОХИМИЧЕСКОМУ ИЗУЧЕНИЮ *ARTEMISIA PONTICA* L. ФЛОРЫ СИБИРИ: ФЕНОЛЬНЫЙ КОМПЛЕКС

Макарова Д.Л., Ханина М.А.

ГОУ ВПО «Новосибирский государственный медицинский университет»

В настоящее время лекарственные растения продолжают оставаться важным источником многих групп биологически активных соединений, а возросший в последнее десятилетие интерес к фитотерапии делает актуальным детальное изучение растений, издавна применяемых в народной медицине.

Одним из таких растений является *Artemisia pontica* L., его применяют в народной медицине как возбуждающее аппетит, улучшающее пищеварение, отхаркивающее, антигельминтное средство. Однако, несмотря на многовековое использование, детальный химический анализ фенольного комплекса данного растения не проводился.

Поэтому целью нашего исследования явилось проведение сравнительного фитохимического анализа надземной части *A. pontica*.

Материал исследования (надземная часть *A. pontica*) собран в естественных местах произрастания (степная зона Барабинской лесостепи Алтайского края).

Методы исследования. Анализ оксикоричных кислот и флавоноидов выполняли спектрофотометрическим, хроматоспектрофотометрическим, ВЭЖХ методами, содержание дубильных веществ исследовали титриметрическим методом.

Результаты. Хроматографический анализ качественного состава гидроксикоричных кислот показал наличие 12 веществ (идентифицированы кофейная, хлорогеновая, м-оксикоричная кислоты). Количественное содержание рассчитывали в пересчете на хлорогеновую кислоту при λ=326 нм. Установлено, что минимальное содержание оксикоричных кислот в надземной части отмечается во время вегетации (4,6%), максимальное – в период цветения (до 5,7%).

Хроматографический анализ флавоноидов показал наличие 10 веществ флавоноидной структуры (идентифицированы рутин, кверцетин, кверцетина рамнозид, байкалеин, апигенин, лютеолин). Спектрофотометрическое определение содержания веществ проводилось в пересчете на рутин при λ = 361 нм. Наибольшее содержание флавоноидов отмечается в растениях, собранных в период цветения (до 3,8%). Исследования извлечений из надземной части *A. pontica*, проведенные методом ВЭЖХ, показали, что среди флавоноидов преобладает рутин, содержание которого в экстрактах в зависимости от концентрации спирта этилового может достигать 1,3% (экстрагент – спирт этиловый 70%).

Изучение динамики содержания дубильных веществ по фазам развития растений показало, что их синтез начинается на ранних этапах развития, и в фазу вегетации отмечено 11,7%, в фазу бутонизации отмечается наибольшее накопление (13,3%), а в фазу цветения происходит снижение содержания (9,1%).

Выводы. Установлено, что *A. pontica* является ценным источником таких биологически активных веществ, как дубильные вещества, оксикоричные кислоты, флавоноиды. Проведенный анализ показал, что в зависимости от места произрастания растения качественный состав анализируемых компонентов остается постоянным, вариации наблюдаются только в количественном содержании веществ.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОГО ТОРФА НА МИКРОБИОЛОГИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННОЙ ПОЧВЫ

Мальцева Е.В., Иванов А.А., Юдина Н.В.

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

Известно, что в почве, загрязненной нефтепродуктами в концентрации до 50 г/кг, после короткого адаптационного периода численность углеводородокисляющих микроорганизмов постепенно увеличивается, обеспечивая ее самоочищение. Но в условиях внешней среды эти процессы протекают крайне медленно и нуждаются в стимуляции. Одним из таких способов является внесение в систему гуминовых кислот (ГК) торфа. Однако последние представляют собой гетерогенные полидисперсные высокомолекулярные структуры. Механохимическая активация торфа позволяет модифицировать их молекулярную структуру за счет снижения молекулярной массы, увеличения содержания функциональных групп и повышения биодоступности.

В работе исследовалось влияние гуминовых кислот, выделенных из торфа, подверженного механохимической обработке, и гуминовых кислот фирмы Aldrich на численность микроорганизмов (гетеротрофов, актиномицетов, грибков) в нефтезагрязненных почвах. На основе результатов элементного анализа и C^{13} ЯМР-спектроскопии проведена сравнительная характеристика гуминовых кислот, позволяющая прогнозировать влияние данных высокомолекулярных соединений на активность микроорганизмов.

Гуминовые кислоты, выделенные из механоактивированного торфа с добавлением щелочи, оказали наибольшее влияние на рост гетеротрофов и актиномицетов по сравнению с остальными образцами ГК. Рост численности микроорганизмов сопровождается процессами деструкции углеводородов нефти, которая оценивалась по спектральным коэффициентам.

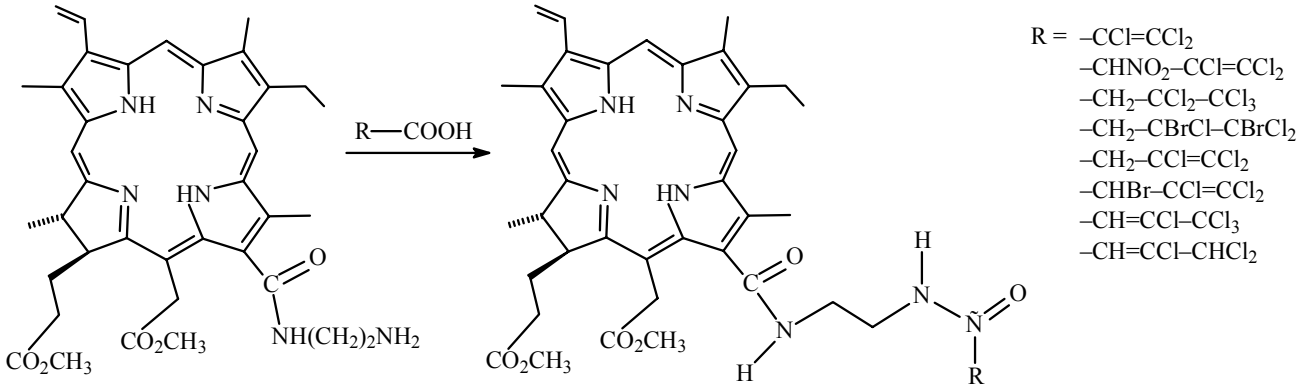
При культивировании микроорганизмов в нефтезагрязненных почвах, внесение гуминовых кислот, выделенных из механоакивированного торфа, повышает численность и оксигеназную активность микроорганизмов в 10 и 5 раз, соответственно. Данные, полученные в результате эксперимента, могут быть использованы при разработке биотехнологии восстановления плодородия нефтезагрязненных почв.

СИНТЕЗ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ ХЛОРИНА e_6

Мальшакова М.В.[1], Белых Д.В.[1], Поткин В.И.[2], Петкевич С.К.[2], Кучин А.В.[1]

[1] Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар
[2] Институт физико-органической химии НАН Белоруссии, г. Минск

Основные направления применения производных хлорофилла в медицине – онкология и гематология. Высокая тропность производных хлорофилла к злокачественным новообразованиям позволяет рассматривать их как основу противоопухолевых препаратов с любым механизмом действия (ингибирование МЛУ, цитостатическое действие и т.п.). Присоединение к молекуле природного хлорина соответствующего фрагмента, в частности галогенпроизводной карбоновой кислоты, может дать соединение направленного действия, избирательно поражающее злокачественное новообразование. Кроме того, сочетание в одной молекуле двух и более фармакофоров может привести не только к усилению уже известных активностей вещества, но и к возникновению новых. В данной работе было проведено взаимодействие активированной карбоксильной группы галогенпроизводных кислот с аминохлорином (в качестве активатора использовался дитретбутилпирокарбонат). Получены соответствующие галогенпроизводные хлорина e_6 с выходами от 10 до 55%.



ПОИСК СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЦИНАРОЗИДА

Маматханова М.А., Халилов Р.М., Маматханов А.У., Сотимов Г.Б.

Институт химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова АН РУз,
100170, г. Ташкент, пр. акад. Х. Абдуллаева, 77
E-mail: munir_05@mail.ru

Известно, что флавоноиды обладают капилляроукрепляющей, противовоспалительной, желчегонной, противоязвенной, гепатопротекторной и гипоазотемической активностью. Последнее их свойство успешно применяется в клинической практике.

При исследовании фармакологической активности цинарозида выявили наличие выраженного гипоазотемического действия [1].

Цинарозид представляет собой 5,3′,4′-тригидрокси-7-(O-β-D-глюкопиранозид)-флавон [2].

С целью получения цинарозида с наибольшим выходом, нами проведен поиск растительного сырья. Для этого были выбраны следующие объекты: надземная часть, бутоны и цветки *Ferula varia*, а также корни, надземная часть и семена *Ferula foetida*.

Была проведена экстракция растительного сырья этиловым спиртом. Так, в бутонах и цветках ферулы изменчивой, корнях и надземной части ферулы вонючей цинарозид не выделен. Из надземной части ферулы изменчивой выделено 1,2% цинарозида к массе сырья с чистотой 98%. А из семян *Ferula foetida* – 0,34% с чистотой 61,9%. Таким образом, надземная часть ферулы изменчивой является наиболее выгодным сырьевым источником для получения цинарозида.

Ферула изменчивая (*Ferula varia* (Schrenk) Trautv., сем. Сельдерейные – *Apiaceae*) – многолетнее растение 60-120 см высотой, широко распространено по территории Средней Азии. Произрастает на закрепленных бугристых песках, лёссовых предгорьях, пестроцветах. Корни этого растения применяют при лихорадке, зубной боли, как антигельминтное, а также местно в качестве ранозаживляющего средства. Надземная часть обладает лактогенным действием [3]. Естественные сырьевые запасы растения достаточны для удовлетворения потребности промышленного производства.

1. Сыров В.Н., Хушбактова З.А., Ботиров Э.Х., Маматханов А.У., Грунина И.И. Влияние цинарозида на азотистый обмен и функциональное состояние почек при их экспериментальном поражении в опытах на лабораторных животных // Химико-фармацевтический журнал, 1993. – №7. – С. 60-63.
2. Батиров Э.Х., Юлдашев М.П., Нежинская Г.А., Маликов В.М. // Химия природ. соедин., 1979. – С.727.
3. Растительные ресурсы СССР. Цветковые растения, их химический состав, использование. т. IV, 1988. – С. 120-122.

ИЗУЧЕНИЕ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ ЭКСТРАКТА ВИДА *MUSCARI PARVIFLORUM* DESF.

Мамедов Р., Душен О.

Университет Памуккале, Кыныклы, 20100, Денизли, Турция
Тел. 0258 296 35 75, E-mail: rmammad@yahoo.com

Флора Турции включает свыше 12.000 таксонов. Распространено много видов цветковых растений на Европейской и Азиатской частях Турции. Среди них особенное место занимают лекарственные растения, содержащие в своем составе уникальные комплексы биологически активных веществ (БАВ). Среди этих видов геофиты занимают особое место. Луковицы, корневища и клубнелуковицы растительной группы геофитов тоже являются источником биологически активных веществ (БАВ). Среди родов геофитов Гадючий лук (*Muscari* Mill.) с точки зрения богатства БАВ занимает особое место. Известны антиокислительные свойства этих веществ, имеющих синтетическое или естественное происхождение. Среди видов *Muscari* Mill. широко изучен органические состав *M. comosum* Mill. и *M. armenacum* L. and Miller. В этом исследовании выделены гликозиды. Изучена антиокислительная активность гомоизофлавонов, которые выделены из листьев *M. armenacum* L. and Miller. Кроме того, из вида *M. armenacum* L. and Miller найден и выделен новый тип алкалоида (из группы пиролизидина), который успешно ослабляет действие ферментов реакции заболевания рака. Экстракты корней и листьев *M. bourgaei* Baker in J обладают высокой антиокислительной деятельностью и могут быть легким доступным источником естественного антиокислителя.

M. parviflorum Desf. распространен в Термо-Медитеренеанных (1-700 м. частей Турции и совсем не изучен, кроме таксономических особенностей. Поэтому мы изучили антиокислительные особенности этого вида. Этот вид включен в следующую систематическую категорию: Семейство: *Liliaceae* (лилейные), род: *Muscari* Mill. (Гадючий лук), вид: *M. parviflorum* Desf. Материалы (листья и луковицы) были собраны на территории Мармариса до Датчу (Mugla-Турция), на опушках эвкалиптовых лесов (150-200 м над. ур. моря) в октябре 2005-2006 годов. Высушенные на воздухе листья и клубни послужили основанием к прекрасному порошку. Антиокислительное исследованиие *M. parviflorum* Desf. сделано в лаборатории Биохимии Университета Мугла (Турция). Экстракты приготовлены из листьев и луковицы *M. parviflorum* Desf. 70%-ным этиловым спиртом. Экстракты были фильтрованы и органические растворители были удалены в вакууме ротационным испарителем (Heidolph Laborota 4010, Германия), после этого экстракт сублимационно сушили с помощью аппарата (Freeze Dryer). Из полученного порошка готовили растворы для опытов. Антиоксиданные активности экстрактов определены методом с β-каротин-линолевой кислотой (β-karotene-linoleic acid system). Потом была измерена спектральная поглощательная способность при 470 нм (Shimadzu UV–1601, Japon). И была определена ценность пероксида. Запрещение пероксида липида было рассчитано по следуюшему уравнению:

AA: [1- (A0-At / A0º - Atº)] × 100

A^0 - спектральная поглощательная способность контроля

A^1 - спектральная поглощательная способность образца

Экстракт из листьев 60±1,3 %, и из луквицы 65,2±0,8 % показал антиокислительные свойства. Относительно устойчивый радикал DPPH (l,l-difenil-2-pikrilhidrazil), широко использовался в оценке радикальной очистительной деятельности некоторых естественных источников. В этом методе устойчивый радикальный DPPH в алкоголе уменьшен до редукционного радикала DPPH-H в присутствии жертвующего водород антиокислителя. Мы тоже воспользовались этим методом. Выбраны в различных пропорциях (0,2-1 мг. на 1 мл этанола) экстракты листьев и луковиц, добавлено 4 мл. 0,004%-ного етанольного раствора DPPH. Образцы были выдержаны в течение 30 минут в темноте при комнатной температуре. Очищенных радикалов исчислялось вместимость в спектрофотометре. Вычислено уменьшение в спектральной поглощательной способности в 517 нм.

Эффект очищенных радикалов DPPH (%) =100-[(A^1/A^0)×100]

A^0 - спектральная поглощательная способность контроля

A^1- спектральная поглощательная способность образца.

Экстракты из листьев 29,08±0,42 % и из луковицы 31,50±0,74 % показали высокий эффект на очищенных радикалах DPPH. В качестве контроля использован раствор синтетического антиоксиданта BHT (Butylated hydroxytoluene). Выводы показывают,что более высокие антиокислительные свойства у экстрактов луковиц, чем в листьев.

КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ СВЧ-ИЗЛУЧЕНИЯ

Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Михаилиди А.М., Хардыкайнен А.Н.

Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия)
E-mail: markin@chem.asu.ru

Карбоксиметилированием растительного сырья на кафедре органической химии в АлтГУ проводятся исследования вот уже более 10 лет. Получены карбоксиметилированные производные на основе различных видов древесины и однолетних растений. В качестве предварительной обработки использовались различные химические и физико-химические методы. Ранее было предложено использовать СВЧ-обработку для сушки древесины и в качестве средства активации при различном химическом модифицировании целлюлозы.

Цель настоящей работы – изучить влияние СВЧ-обработки на свойства продуктов карбоксиметилирования различных видов растительного сырья.

В качестве исходного сырья использовались древесина сосны, лен Кудряш и его костра. СВЧ-обработка проводилась в специальном СВЧ-излучателе с частотой электромагнитного поля – 2,45 ГГц. Мощность генератора микроволнового излучения изменялась от 200 до 800 Вт. Продолжительность однократной обработки в электромагнитном поле составляет 20-30 с. Проводилась как предварительная обработка древесины, так и во время химического модифицирования монохлорацетатом натрия.

Карбоксиметилирование проводилось в воде и в среде пропанола-2. Установлено, что в водной среде получаются более высокие значения КМГ и растворимости продуктов реакции карбоксиметилирования. В качестве примера в таблице приведены данные по карбоксиметилированию древесины сосны в водной среде в зависимости от продолжительности и мощности СВЧ-обработки при одновременной загрузке древесины, гидроксида натрия и монохлорацетата натрия.

Содержание КМГ изменяется незначительно при увеличении мощности СВЧ-излучения с 350 до 700 Вт при его продолжительности в течение 20 с. При обработке в течение 30 с содержание КМГ выше и меняется более резко при изменении мощности СВЧ-излучения. Следует отметить, что растворимость в воде полученных образцов невысокая. Она гораздо ниже, чем у образцов, полученных в суспензионной среде. Однако для достижения сопоставимого значения КМГ суспензионным способом требуется проведение двухстадийной реакции в течение 3-4 ч.

Таким образом, СВЧ-обработка при проведении реакции карбоксиметилирования является весьма перспективным и требует дальнейшего исследования.

Характеристики продуктов карбоксиметилирования древесины в водной среде по методу одновременной загрузки в зависимости от времени и мощности обработки СВЧ-волнами

Время обработки СВЧ-волнами, с	Мощность излучения, Вт	Содержание КМГ, %	Растворимость в воде, %
20 с	700	15,2	20
	560	13,9	19
	350	14,1	18
30 с	700	22,2	29
	560	19,4	13
	350	17,6	17

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОПАВШЕЙ ЛИСТВЫ

Медведева Е.Л., Лесишина Ю.О., Дмитрук А.Ф.

Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского, г. Донецк, Украина, E-mail: lamedd@mail.ru

В настоящее время проблема получения пористых углеродных материалов (ПУМ) на основе возобновляемых растительных отходов является актуальной. Характерной особенностью растительного сырья является высокое содержание в нем минеральных компонентов, что может влиять на качество и свойства получаемых сорбентов. Поэтому возникает необходимость изучения минералогического состава таких ПУМ.

ПУМ на основе опавшей листвы получали следующим образом: измельченное сырье пропитывали водными растворами гидроксидов лития, натрия, калия и хлорида цезия концентрацией 1 моль/л в весовом соотношении сырье : раствор = 1:1. Смесь выдерживали в течение 24 часов, сушили при 110±5 °С и подвергали термолизу при различных значениях температуры 600-800 °С в течение 1 часа, либо активировали водяным паром или углекислым газом. pH водной вытяжки ПУМ определяли потенциометрическим методом на приборе иономер И-160М. Содержание микроэлементов в исходном сырье и продуктах термолиза определяли рентгенофлюоресцентным методом на приборе «Спектроскан». Ренгенофазовые исследования ПУМ проводили на дифрактометре типа ДРОН с $NiK_{\alpha 1+\alpha 2}$. ПУМ на основе опавшей листвы обусловливают щелочную среду водных вытяжек. Явно основный характер поверхности ПУМ может быть связан с содержанием в них минеральных компонентов, а полученные при данных условиях ПУМ могут являться, так называемыми, твердыми основаниями. Анализ микроэлементного состава листвы и ПУМ на ее основе позволил определить в них присутствие 29 микроэлементов, среди которых преобладают Ca, Fe, Mn, Zn, Ba. Термохимическая активация листвы в присутствии ионов щелочных металлов не приводит к изменениям в качественном составе этих микроэлементов, а их количественный состав меняется в пределах одного порядка.

На дифрактограммах всех образцов ПУМ обнаруживаются рефлексы, свидетельствующие о присутствии кальцита $CaCO_3$. Интенсивность этих рефлексов у ПУМ, полученных при 600°С выше, чем у образцов, полученных при температуре 800°С. Во всех ПУМ на основе листвы, обработанной раствором LiOH и раствором NaOH, обнаруживаются рефлексы забюйелита Li_2CO_3 и карбоната натрия Na_2CO_3, соответственно. У ПУМ на основе листвы, обработанной раствором KOH, рефлексы, свидетельствующие о наличии карбоната калия или минерала бючлиита $K_2Ca[CO_3]_2$, не идентифицируются. На дифрактограммах образцов ПУМ, полученных при температуре 600°С на основе листвы, обработанной раствором LiOH или NaOH, также обнаруживаются рефлексы, характерные для железосодержащих минералов: магнетита Fe_3O_4, перовскита $CaFe_3Ti_4O_{12}$, силиката железа $FeSiO_3$. На дифрактограмме ПУМ на основе листвы, обработанной CsCl, – рефлексы хлорманганокалита K_4MnCl_6, атакамита $Cd_2(OH)_3Cl$, бартонита $K_4Fe_{24}S_{26}(Cl,S)$.

Установлено, что форма существования преобладающего элемента Ca в образцах ПУМ – кальцит. Влияние температуры на минеральный состав получаемых материалов весьма существенно – меняется распределение преобладающего минерала по образцу, либо же нарушается степень его кристалличности. Растворы щелочей вносят свой вклад в формирование минеральной составляющей – обнаруживаются минералы, содержащие ионы металлов, входящих в состав этих растворов, однако количество данных минералов очень незначительно, что может свидетельствовать о малом влиянии природы раствора щелочи на минералогический состав ПУМ.

ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-ТОПОЛОГИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОДВЕРГНУТОЙ МЕХАНООБРАБОТКЕ В СОСТАВЕ ДРЕВЕСИНЫ В ПРИСУТСТВИИ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ

Микушина И.В., Калюта Е.В., Базарнова Н.Г., Ольхов Ю.А.[*], Маркин В.И.

Алтайский государственный университет, г. Барнаул,
E-mail: mikuschinv@mail.ru
[*] Институт проблем химической физики, п. Черноголовка Московской области

По данным метода термомеханической спектроскопии (ТМС) древесина имеет сложную молекулярно-топологическую структуру аморфно-кристаллического строения. Размол древесины в виброцентробежной мельнице (ВЦМ) способствует деструкции макромолекулярных цепей, снижению величины молекулярной массы и сопровождается формированием новой, более упорядоченной структуры природного полимера. Обработка древесины в ВЦМ в присутствии твердого NaOH значительно ускоряет процессы деструкции.

Методом турбидиметрического титрования кадоксеновых растворов целлюлозы, выделенной из механообработанной древесины, установлено, что однородность и СП целлюлозы в составе древесины после размола снижается по сравнению с целлюлозой в исходной древесине. А добавление NaOH к древесине при размоле в ВЦМ способствует повышению однородности молекулярного состава целлюлозы, но более значительному снижению СП.

Таким образом, механохимическая обработка древесины, совмещенная со щелочной обработкой, способствует разрушению клеточного строения, изменению пространственной сетчатой структуры и формированию новой. При этом наблюдается значительное упорядочивание топологической структуры и деструкция макромолекулярных цепей структурных компонентов древесины. Упорядочивание структуры и полидисперсность тем выше, чем более был подвергнут диспергированию препарат, что связано с высокой подвижностью макромолекулярных фрагментов с малой молекулярной массой.

О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БЕЛКОВО-ЛИПИДНОЙ ДОБАВКИ ИЗ СЕМЯН ТЫКВ В ХЛЕБОПЕЧЕНИИ

Милованова Е.С., Вершинина О.Л., Кучерявенко И.М.

ГОУ ВПО Кубанский государственный технологический университет, г. Краснодар

В настоящее время актуальной является проблема поиска новых источников получения физиологически и биологически ценных продуктов из нетрадиционного маслосодержащего сырья. Принимая во внимание то, что хлеб остается одним из массовых продуктов питания, он является самым удобным объектом, через который можно в нужном направлении корректировать питательную и профилактическую ценность пищевого рациона.

В связи с этим создание изделий массового потребления повышенной пищевой и биологической ценности с одновременным улучшением технологических показателей качества хлеба выдвигает решение проблемы расширения сырьевой базы отечественной хлебопекарной промышленности.

С этой точки зрения практический интерес для хлебопекарной промышленности представляет новый вид натуральной биологически активной добавки – тыквенной массы (ТМ), получаемой из семян тыквы по специальной технологии с применением метода холодной экструзии. Эта добавка отличается хорошо сбалансированным белковым, липидным и витаминно-минеральным комплексами, поэтому использование ее в хлебопечении позволит не только повысить пищевую, биологическую ценность и расширить ассортимент хлебобулочных изделий, но и придать им функциональные свойства.

С учетом вышеизложенного, нами были проведены исследования по изучению возможности применения ТМ при производстве хлебобулочных изделий повышенной пищевой и биологической ценности.

Экспериментальные исследования проводили по следующей схеме:

- изучение влияния ТМ на хлебопекарные свойства пшеничной муки;
- изучение влияния ТМ на ход технологического процесса и качество хлеба;
- определение на основе анализа математической модели оптимального количества вводимой добавки при наилучших параметрах технологического процесса;
- изучение влияния ТМ на пищевую и биологическую ценность готовых хлебобулочных изделий;
- проверка полученного результата лабораторных исследований промышленной апробацией.

На основании полученных результатов была выбрана оптимальная дозировка ТМ, максимально улучшающая качество хлеба и повышающая его пищевую и биологическую ценность. При добавлении в тесто ТМ наблюдалось усиление спиртового брожения, улучшение реологических и структурно-механических свойств теста, улучшение органолептических и физико-химических показателей качества готового хлеба, а также увеличение сроков сохранения его свежести.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ФИТОМАССЫ АМАРАНТА И АМАРАНТОВОГО ЖОМА В КАЧЕСТВЕ СТИМУЛЯТОРА ВЫРАБОТКИ БИОГАЗА

Миндубаев А.З., Минзанова С.Т., Скворцов Е.В., Миронов В.Ф., Белостоцкий Д.Е., Миронова Л.Г., Коновалов А.И.

Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН, г. Казань, Россия, (843)2727384, E-mail: minzanova@iopc.knc.ru

Проблема нехватки энергетических ресурсов в мире с каждым десятилетием становится все острее. В связи с этим все большее внимание уделяется разработке альтернативных источников топлива, способных заменить нефть и природный газ. Одним из перспективных источников энергии является выработка биогаза в результате анаэробного биологического метаногенеза. При этом существенное значение придается стимуляции выработки биогаза добавлением зеленой массы некоторых растений.

Ранее нами показано стимулирующее влияние на метаногенез фитомассы растений рода *Amaranthus* L. В представленной работе продемонстрирована стимуляция метаногенеза амарантовым жомом, остающимся после экстрагирования белка. Использование в качестве стимулятора амарантового жома более оправдано с экономической точки зрения. Сырьем для биогаза служили вторичные осадки сточных вод с водоочистного сооружения г. Казани. Стимулятором процесса метаногенеза являлась сухая зеленая масса багряного амаранта (*A. cruentus*), выращенного на опытном поле в Пестречинском районе Республики Татарстан, а также жом, остающийся после экстрагирования белка из этих же самых растений. Результаты исследования представлены на диаграммах.

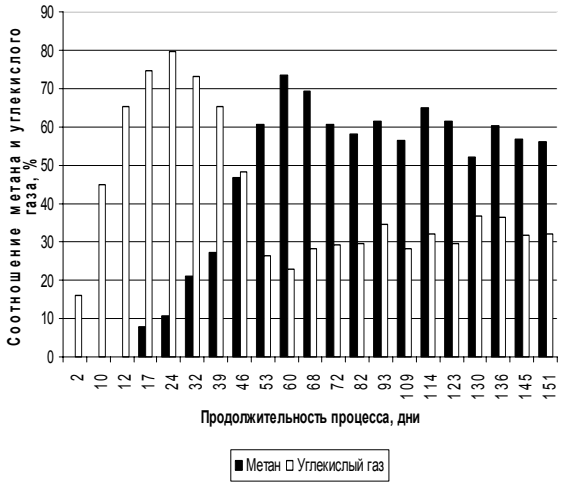


Рис. 1. Кинетика выделения метана и углекислого газа без стимуляции.

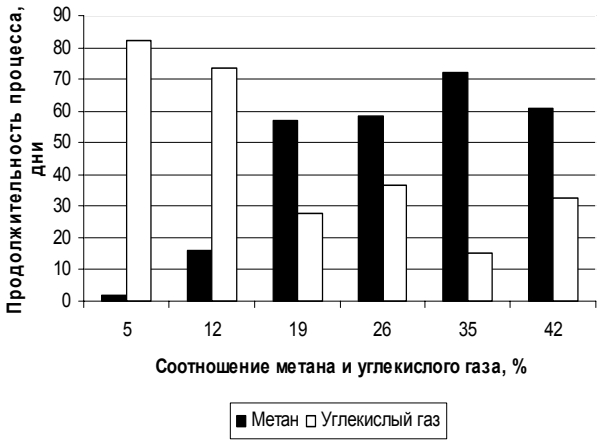


Рис. 2. Кинетика выделения метана и углекислого газа при стимуляции жомом амаранта в термофильном режиме (50ºС).

Показано, что вторичные осадки сточных вод подвергаются интенсивному метановому брожению и в отсутствии стимуляторов, но в таком случае наблюдается длительная лаг-фаза (порядка 35-45 дней) (рис. 1). Фитомасса амаранта и ее жом заметно ускоряют процесс, причем в случае амарантового жома наблюдается даже более интенсивная стимуляция (в термофильном режиме содержание метана в газе на 42 день превышало 70%) (рис. 2). Это означает, что стимуляция амарантом происходит не только за счет белка, как мы предполагали ранее.

Работа поддержана программой № 7 Президиума РАН, грантом МК 2007 и ИВФ РТ Идея 1000.

ФЕРМЕНТАТИВНЫЙ ГИДРОЛИЗ ПИВНОЙ ДРОБИНЫ

Минзанова С.Т., Миронов В.Ф., Галимова Л.И., Ахмадуллина Ф.Ю.[*],
Миндубаев А.З., Миронова Л.Г., Скворцов Е.В., Цепаева О.В., Коновалов А.И.

Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН, г. Казань,
E-mail: minzanova@iopc.knc.ru
[*] Казанский государственный технологический университет им. С.М.Кирова

Сегодняшнее состояние промышленности России требует решения вопросов комплексной утилизации пищевых отходов, в том числе и пивоваренных производств. Пивная дробина может являться новым источником сырья для получения ксилозы и ксилита – ценных продуктов, нашедших применение в качестве сахарозаменителя для питания больных сахарным диабетом. Ксилоза находит применение для получения ксилита, использующегося также для изготовления красок, олиф, лаков, клеев, смол, моющих и поверхностно-активных веществ, различных полимерных материалов.

Цель настоящей работы – разработка способа получения пентозных гидролизатов, содержащих преимущественно ксилозу из пивной дробины.

Объект исследования: пивная дробина натуральной влажности (80%). Элементный состав: C, % 51.37-51.59; H, % 7.87-7.96, N, % 4.42-4.16.

Результаты. Разработан новый метод выделения D-ксилозы из пивной дробины ферментативным гидролизом. Ферментативный процесс вели в течение 24 часов при температуре 40°C и pH среды 5.5 с использованием фермента *эндо*-1,4-ксиланазы «Shearzyme» из *Aspergillus oryzae*. Ферментативный гидролиз требует предварительной подготовки сырья, которая подразумевает удаление арабинанов с применением высокотемпературной обработки (100°C, 1 час). Изучено влияние ультразвука на сырье в течение 1-5 минут, показано увеличение выхода уже при трехминутной обработке. Идентификацию продуктов гидролиза осуществляли при использовании ТСХ (пластинки "Silufol", система растворителей бутанол : уксусная кислота : вода в соотношении 5:4:1) (рис.1.). Содержание сахаров в гидролизатах определялось титриметрическим методом и методом ВЭЖХ (рис.2). После обработки гидролизат содержал 70% D-ксилозы и 30% L-арабинозы. Выход пентоз на АСВ 12%.

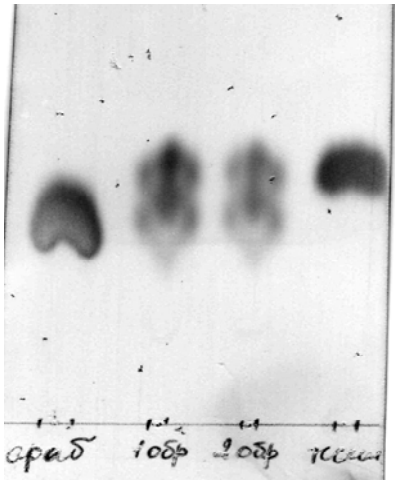


Рис. 1. ТСХ гидролизата пивной дробины.

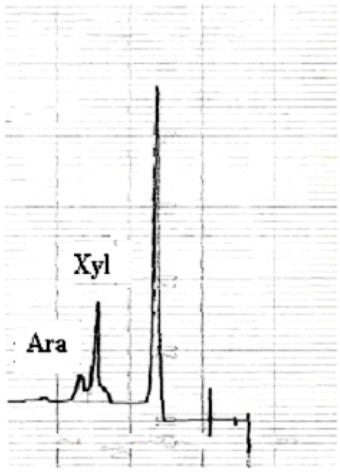


Рис. 2. Хроматограмма пентозного гидролизата.

НОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕКТИНОВЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ С АРОМАТИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ

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

Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН, г. Казань
E-mail: minzanova@iopc.knc.ru

На протяжении длительного времени нами ведутся исследования комплексов пектиновых полисахаридов – потенциальных лекарственных препаратов. Ранее нами синтезированы комплексы с дикарбоновыми кислотами (янтарная и фумаровая), обладающие пониженной ульцерогенностью. Целью настоящей работы является получение аналогичных комплексов пектина с салициловой и ацетилсалициловой кислотами.

Результаты. Для достижения поставленной цели были апробированы несколько подходов. Первоначально комплексы получены из водных растворов пектина и кислот. В работе были использованы соотношения пектин: кислота от 1 : 2 до 2 : 1. Изучена зависимость комплексообразования от температуры и установлена оптимальная температура, равная 50-60 °С, обеспечивающая максимальный выход комплекса. Основной трудностью при получении целевых продуктов являлась низкая растворимость кислот в воде. В связи с этим было предложено в качестве исходных реагентов использовать натриевые соли пектина и кислот, лучше растворимые в воде. Электронные спектры поглощения натриевых солей ароматических кислот демонстрируют интенсивное поглощение в УФ области при 295 нм (рис. 1), характерный максимум поглощения наблюдался и в целевых продуктах, что доказывает наличие связывания кислот с пектином (рис. 2). УФ спектры получены на спектрофотометре Lambda 35 (Perkin-Elmer). Комплексообразование подтверждено также методом ИК спектроскопии.

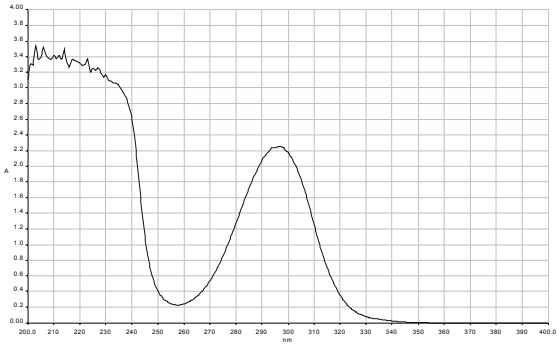


Рис. 1. УФ спектр 0.005% раствора ацетилсалицилата натрия

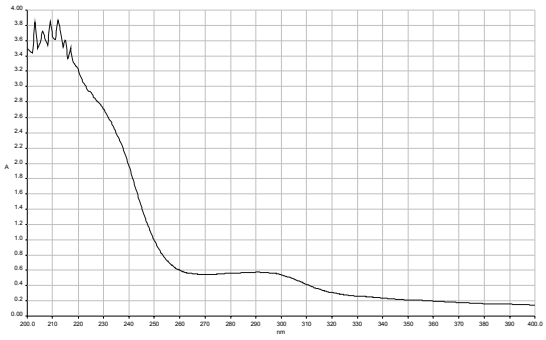


Рис. 2. УФ спектр 0.5% раствора комплекса пектата натрия с ацетилсалицилатом натрия

Второй оригинальный метод получения комплексов – гетерофазный синтез в 90% этаноле из растворенной кислоты и порошкообразного пектина при 45-50 °С. Оптимизированы продолжительность процесса, соотношение реагентов и температура. Максимальный выход комплекса наблюдался при соотношении пектин : кислота 5 : 1. Полученные комплексы планируется исследовать на биологическую активность.

Работа поддержана грантом РФФИ № 04-03-97501-р-офи, Инвестиционно-венчурным фондом Республики Татарстан и грантом МК-4282.2007.3.

ХАРАКТЕРИСТИКА ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЛИГНИНА МЕТОДОМ СЕДИМЕНТАЦИОННО-ДИФФУЗИОННОГО АНАЛИЗА И ВИСКОЗИМЕТРИИ

Миронов М.В., Беляев В.Ю., Кочева Л.С., Карманов А.П.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

В настоящее время проблема строения макромолекул природных лигнинов остается нерешенной. Это связано с многообразием лигнинов по химическому строению, отсутствием совершенных методов выделения и трудностями в изучении и интерпретации данных о гидродинамическом поведении и конформационных свойствах полимеров в растворах.

Целью работы является характеристика и анализ полимерных свойств малоизмененного лигнина, выделенного из капусты зимней Brassica диоксановым методом.

Образец лигнина был расфракционирован методом дробного осаждения на 8 фракций в системе диоксан-бензол. Гидродинамические характеристики фракций лигнина в диметилформамиде определяли методами молекулярной гидродинамики – капиллярной вискозиметрии, поступательной диффузии и скоростной седиментации.

По значениям коэффициентов седиментации, диффузии и характеристической вязкости были установлены молекулярные массы фракций, инварианты Цветкова-Кленина и скейлинговые индексы a, b, c степенных зависимостей Марка-Куна-Хаувинка. Были вычислены фрактальные размерности по методу Козлова-Темираева-Созаева, по данным вискозиметрии и седиментационно-диффузионного анализа.

Установлено, что значения скейлинговых параметров уравнения Марка-Куна-Хаувинка составляют: a=0,54 b=-0,59 c=0,41. Величина инварианта Цветкова-Кленина равна $A_0=2{,}86\cdot10^{10}$ эрг·град$^{-1}$×моль$^{-1/3}$. Среднее значение фрактальной размерности составляет d_f=1,75. Результаты анализа показывают, что диоксанлигнин, изолированный из капусты зимней, находится в растворе в конформации набухший непротекаемый клубок.

СОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ТРИТЕРПЕНОВЫХ САПОНИНОВ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Михина И.А., Мироненко Н.В., Брежнева Т.А., Селеменев В.Ф.

Воронежский государственный университет

Тритерпеновые сапонины – природные биологически активные вещества растительного происхождения находят все более широкое применение в фармацевтической, косметической и пищевой промышленности.

Извлечение сапонинов из растительных объектов или продуктов их переработки представляет собой сложный многостадийный процесс. До настоящего времени основным методом выделения подобных соединений из растительного сырья и их очистки являлась экстракция с последующим переосаждением, позволяющая получить конечный продукт с содержанием сапонинов до 44%.

Замена широко применяемого экстракционного метода выделения сапонинов сорбционным позволила бы провести более эффективную очистку (повысить содержание сапонинов в целевой фракции) и сделать процесс выгодным с экологической точки зрения.

В предварительных экспериментах были изучены процессы сорбции сапонина на неионогенном сорбенте Стиросорб и анионитах АВ-17-8 и АВ-17-2П в OH^- и Cl^--формах. Наиболее эффективным сорбентом для целей очистки сапонинов оказался макропористый анионит АВ-17-2П в Cl^--форме.

В качестве десорбирующего реагента нами использовался раствор аммония хлорида. Извлеченный с сорбента сапонин переходит в раствор в виде водорастворимых аммонийных солей, то есть в форме, оптимальной для дальнейшего использования. Было установлено, что солевые формы получаемых нами сапонинов обладают фармакологической активностью и могут входить в состав БАД. Процесс десорбции проводили в тех же условиях, что и процесс сорбции. Относительная величина десорбции сапонина при пропускании 30-ти объемов десорбирующего реагента на объем сорбента составила 83,4%. После сорбционной очистки раствор отгоняли досуха и получали целевую суммарную фракцию сапонина.

Содержание сапонина в выделенной фракции составило 88%, в то время как применение других методов очистки не позволяют получить сапонин с чистотой более 67%. Таким образом, несмотря на потери сапонина при проведении процесса сорбционной очистки их чистота значительно выше, чем при использовании метода многократного переосаждения. Выход сапонина соизмерим с его выходом при экстракционном выделении и составил 58,2%.

БИОФУНГИСТИМ – НОВОЕ НИЗКОДОЗНОЕ СРЕДСТВО ИЗ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННИЦЫ ДЛЯ БОРЬБЫ С БОЛЕЗНЯМИ ЗЕРНОВЫХ КУЛЬТУР

Морозов С.В.[1], Черняк Е.И.[1], Вялков А.И.[1], Митасов М.М.[1], Ляшенко М.В.[2], Коломникова В.И.[3]

[1] Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, г. Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 9
[2] ООО «Экспро», г. Красноярск
[3] СибНИИРС СО РАСХН, г. Новосибирск

Создание современных физиологически активных препаратов для сельского хозяйства на основе возобновляемого растительного сырья является одним из приоритетных направлений химии природных соединений. Хвойные растения Сибири являются продуцентами биологически активных веществ широкого спектра действия. Разработка новых химических средств защиты растений на основе биологически активных веществ природного происхождения – «биорациональных пестицидов» и создание на их основе биологических технологий защиты растений является актуальной задачей фундаментальных и прикладных исследований.

Из древесины лиственницы с использованием CO_2-экстракции получено новое низкодозное средство для борьбы с болезнями зерновых культур – БИОФУНГИСТИМ. Методами хромато-масс-спектрометрии, газожидкостной и высокоэффективной жидкостной хроматографии установлен индивидуально-групповой состав БИОФУНГИСТИМА. Идентифицированы его основные компоненты, принадлежащие к группам биологически активных липидных и фенольных соединений. В составе липидного комплекса идентифицированы дитерпеновые и жирные кислоты, дитерпеновые углеводороды и спирты, стерины. В составе фенольного комплекса идентифицированы фенолокислоты, фенолоспирты, гидроксикоричные соединения, лигнаны.

Разработанный препарат БИОФУНГИСТИМ является стимулятором роста и индуктором иммунитета растений к грибковым, бактериальным и вирусным болезням, повышающим урожайность и качество зерновых (пшеница, ячмень, овес) и овощных (картофель, лук, чеснок) культур и предназначен для предпосевной обработки семян, клубней, луковиц и опрыскивания в период вегетации.

Результаты испытаний в течение 2005-2006 гг. показали высокую эффективность БИОФУНГИСТИМа против твердой головни и пыльной головни на ячмене, пшенице и овсе. Кроме того, отмечено существенное снижение листостеблевых болезней и корневых гнилей.

ИЗУЧЕНИЕ ГЛУБИНЫ СТРУКТУРНОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ БИОДЕСТРУКЦИИ НАТИВНЫХ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВОЛОКОН ЛЬНА

Морыганов П.А., Галашина В.Н., Завадский А.Е.*

Институт химии растворов РАН
* Ивановский государственный химико-технологический университет
E-mail: poul.m@mail.ru

Быстрая адаптация микробиологических культур к неблагоприятным факторам и подверженность целлюлозных материалов действию биодеструкторов обусловливают возрастание интереса к льноволокнам, как к объектам биологической защиты. Цель проводимых исследований заключалась в выявлении характера повреждения волокон льна в зависимости от их химического состава и структуры.

Целенаправленное изменение состояния целлюлозы и сопутствующих примесей обеспечивали путем обработки льноволокнистых материалов щелочными, щелочно-восстановительными и щелочно-окислительными растворами. Рентгеноструктурным анализом исследуемых объектов показано, что выбранные технологические параметры обеспечили полный переход кристаллических областей целлюлозы из структурной модификации Целл. I в структурную модификацию Целл. II (структурная модификация) и, дополнительно, на порядок увеличение содержания карбоксильных групп (химическая модификация). Сравнением степени трансформации кристаллических областей целлюлозы в нативных и предварительно очищенных волокнах установлено, что наличие примесей не влияет на соотношение величин меж- и внутрикристаллитного набухания целлюлозы в щелочи. Сопутствующим фактором полиморфного перехода целлюлозы льна является снижение её степени кристалличности на 9.4-10 %. Показано, что химической модификации подвергаются гидроксилы целлюлозы в аморфных областях полимера.

Количественные характеристики процесса биодеградации нативных, химически и структурно модифицированных волокон получены в условиях культивирования естественного комплекса микрофлоры. Проведена сравнительная оценка скорости и глубины деструкционных превращений в волокнах льна в зависимости от изменения химического состава и структуры целлюлозы и изменения состояния пектиновых соединений, лигнина, гемицеллюлоз. Выявлены факторы, позволяющие эффективно воздействовать на антимикробную устойчивость льноволокон и обеспечивать их пролонгированную защиту. Показано, что изменением функционального состава целлюлозы достигается регулирование количества сорбируемых материалом антимикробных препаратов, скорости их десорбции из полимерного носителя, а, следовательно, и регулирование его биологической активности.

Работа выполнена при поддержке Фонда содействия развитию малых предприятий в научно-технической сфере по программе У.М.Н.И.К. 2007 - НИОКР №5282р/7735 от 20.07.2007 г. «Разработка новых технологий проектирования и изготовления текстильных и швейных изделий улучшенного качества» (пункт 4. «Получение биозащищенных льноволокон – новый путь к производству перспективных технических материалов»).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АРАБИНОГАЛАКТАНА СИБИРСКОЙ ЛИСТВЕННИЦЫ С СУЛЬФАТОМ КАНАМИЦИНА

Мударисова Р.Х.[*], Макара Н.С.[*], Монаков Ю.Б.[*,**]

[*] Институт органической химии Уфимского научного центра РАН
450054 Уфа, пр. Октября, 71. Тел/факс: (347)2356166
E-mail: monakov@anrb.ru
[**] Башкирский государственный университет
450074 Уфа, ул. Фрунзе, 32. Тел.: (347)2236727

Природный полисахарид арабиногалактан (АГ) обладает уникальным комплексом свойств – водорастворимостью, иммуномодулирующей, противоопухолевой и антиоксидантной активностью. Наличие широкого спектра свойств позволяет рассматривать АГ как полимерную матрицу лекарственных соединений для придания им повышенной биодоступности, пролонгированности действия и физиологической активности полисахарида.

В данной работе изучено взаимодействие АГ и его окисленных фракций, полученных в процессе окислительной деструкции АГ под действием перекиси водорода и кислорода воздуха, с антибиотиком – сульфатом канамицина (КМ), который обладает антибактериальной и туберкулостатической активностью. Спектрофотометрическими методами исследования установлено, что при взаимодействии АГ и его окисленных фракций с КМ образуются комплексные соединения. С помощью двух методов (молярных отношений и изомолярных серий) определен состав комплексов, который равен 1:2 (КМ:АГ), подсчитаны их константы устойчивости. Изучение кинетических закономерностей реакции комплексообразования в системе АГ+КМ+H_2O показало, что реакция протекает быстро в течение первых пяти-десяти минут. Было исследовано влияние температуры, времени и соотношения реагентов на реакцию комплексообразования. Полученные результаты показывают, что температурный режим, продолжительность процесса и молярное соотношение соединений оказывают незначительное влияние на содержание лекарственного препарата в продуктах реакции. Количество лекарственного препарата в комплексах составляет порядка 55-67 % в зависимости от условий получения. Структура модифицированных соединений была подтверждена данными элементного анализа, ИК-, УФ-спектроскопии. Определены некоторые физико-химические свойства комплексов. По результатам ИК спектров можно предположить, что комплексообразование происходит в основном за счет образования водородных связей между гидроксильными, карбоксильными группами и гликозидными связями взаимодействующих соединений.

Было установлено, что комплексы на основе АГ и его окисленных фракций относятся к малотоксичным соединениям. На модели каррагенинового воспаления комплексы проявляют активность на уровне исходного лекарственного соединения.

ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ АДАПТОГЕННОГО СРЕДСТВА «ЭКДИФИТ»

Мурзалиева Г.Т., Итжанова Х.И.

АО «Научно-производственный центр «Фитохимия»,
100009, Караганда, ул. М. Газалиева, 4, E-mail: phytoinform@nursat.kz

В настоящее время рынок лекарственных средств адаптогенного действия Республики Казахстан представлен зарубежными препаратами, такими как бемитил, экдистен, экстракт элеутерококка и др. [1].

К категории потенциальных источников актопротекторных препаратов относится серпуха венценосная (*Serratula coronata*). Она имеет достаточный ареал произрастания в различных регионах Казахстана, что делает перспективной разработку лекарственных средств на её основе [2-4].

В лаборатории лекарственных форм АО «НПЦ «Фитохимия» ранее была разработана таблетированная форма препарата «Экдифит» в стандартной дозе 0,24 г. Однако, из-за высокой гигроскопичности сухого экстракта нами было решено уменьшить дозу действующего вещества в лекарственной форме и разработать состав модельных таблеток, покрытых оболочкой, и предложить основу для покрытия.

Для оптимизации технологии таблетированной формы «Экдифит» разработано 5 составов модельных таблеток в дозе 0,12 г. Подобраны вспомогательные ингредиенты, такие как – МКЦ, аэросил, тальк, лактоза, поливинилпирролидон, крахмал, кальция стеарат и определен состав пленочного покрытия. По результатам экспериментальных исследований наиболее оптимальной оказалась композиция, состоящая из экстракта серпухи венценосной 120 мг, целлюлозы микрокристаллической 26-360 мг, аэросила 5 мг, талька, пленочного покрытия голубого цвета 17,5 мг, состоящего из гидроксипропилметилцеллюлозы 11,8 мг, полиэтиленгликоля-1500 2,4 мг, мальтодекстрина 0,44 мг, двуокиси титана 0,86 мг, лака бриллиантового синего 2 мг. Общая масса таблетки «Экдифит» составила 0,5 г.

Таблетирование проводилось на таблетпрессе РТМ–150 Е в следующих технологических показателях: прочность на излом составила 190 Н, распадаемость 18 мин, средняя масса 0,52±10 %. Содержание действующего вещества в таблетках покрытых оболочкой составило согласно ВЭЖХ в пересчете на экдистерон 0,0052 г, считая на среднюю массу одной таблетки. Пленочное покрытие таблеток проводили на грануляторе с использованием псевдожижженного слоя на оборудования фирмы Huttlin (Германия) в следующих технологических условиях: температура входящего воздуха 70ºС, исходящего воздуха 55-57 ºС.

Таким образом, в результате экспериментальных исследовании получены таблетки «Экдифит», покрытые оболочкой голубого цвета овальной формы.

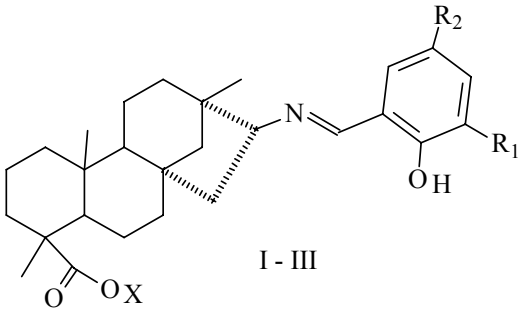
1. Ахрем А.А., Ковганко Н.В. Экдистероиды: химия и биологическая активность. – Минск: Наука и техника, 1989. – 327 с.;
2. Бердин А.Г. Ивасенко С.А., Кулыясов А.Т., Адекенов С.М., Ралдугин В.А., Хабдолда Г. Биологически активные компоненты и технология комплексной химической переработки сырья *Serratula coronata* L. // В сб. Труды Республиканской научной конференции «Фитохимия для развития отечественной фармацевтической промышленности », посв. 60-летию изв. ученого М.Н. Мухаметжанова.– Караганда. – 2000. – С. 89-92.
3. Махланюк В.П. Лекарственные растения в народной медицине. – Саратов: Приволж. кн. изд-во. – 1993. – 544 с.
4. Карилхан И., Альжанов С.С., Бердин А.Г., Исследование токсичности экстракта *Serratula coronata* L. В книге 3. Развитие фитохимии и перспективы создания новых лекарственных препаратов. – Алматы. – Гылым. – 2004. – С. 154-164.

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ ДИТЕРПЕНОИДА ИЗОСТЕВИОЛА

Мусин Р.З., Катаев В.Е., Стробыкина И.Ю., Ковыляева Г.И., Мусин Р.Р.

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КНЦ РАН
г. Казань, 420088, ул. Арбузова, 8, E-mail: musin@iopc.knc.ru

Изучены масс-спектры электронной ионизации (ЭИ) оснований Шиффа дитерпеноида изостевиола (I-VII) для установления путей диссоциативной ионизации и разработки методов идентификации соединений, содержащих изостевиольный фрагмент.

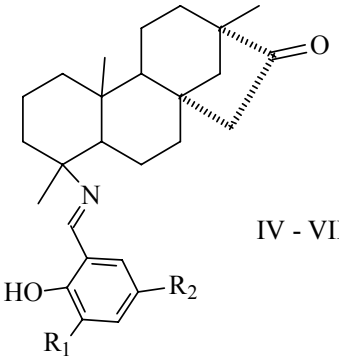


I - III

I X=H, R_1=R_2=H

II X=H, R_1=R_2=tBu

III X=CH_3, R_1=H, R_2=NO_2



IV - VII

IV R_1=R_2=H

V R_1=H, R_2=Br

VI R_1=R_2=tBu

VII R_1=H, R_2=NO_2

Масс-спектры изученных соединений содержат пики молекулярных ионов ($M^{+\cdot}$) в пределах от 5-75 % от максимального пика. Главные направления распада исследованных молекул при ЭИ обусловлены отщеплением метильной группы, что ведет к образованию в масс-спектрах пиков ионов $(M\text{-}CH_3)^+$. Характерной особенностью изученных соединений являются разрывы связи C-N с образованием ионов двух типов. Первый тип ионов связан с локализацией положительного заряда на азот содержащем, а второй – на изостевиольном фрагменте. При этом происходит миграция атома водорода к заряженному осколку. Для соединений IV-VП наблюдаются интенсивные пики ионов $(M\text{-}CH_3\text{-}CO)^+$. Установлено, что в области низких масс интенсивными являются ионы с m/z 152, 121, 109, 93, 81, 55 , 41. Пути их образования обсуждаются. С аналитической точки зрения важными являются ионы $M^{+\cdot}$, $(M\text{-}CH_3)^+$, $(M\text{-}CH_3\text{-}CO)^+$. На основании данных масс-спектрометрии высокого разрешения установлен элементный состав.

Соединения I-Ш получены из 16-аминопроизводного, а соединения IV-VП из 4-аминопроизводного изостевиола и замещенных альдегидов [1].

1. Милицина О.И., Стробыкина И.Ю., Ковыляева Г.И., Бакалейник Г.А., Катаев В.Е., Губайдуллин А.Т., Мусин Р.З., Толстиков А.Г. Синтез оснований Шиффа на основе дитерпеноида изостевиола // Ж.общ.химии, 2007. – Т.77. Вып. 2. – С. 313-324.

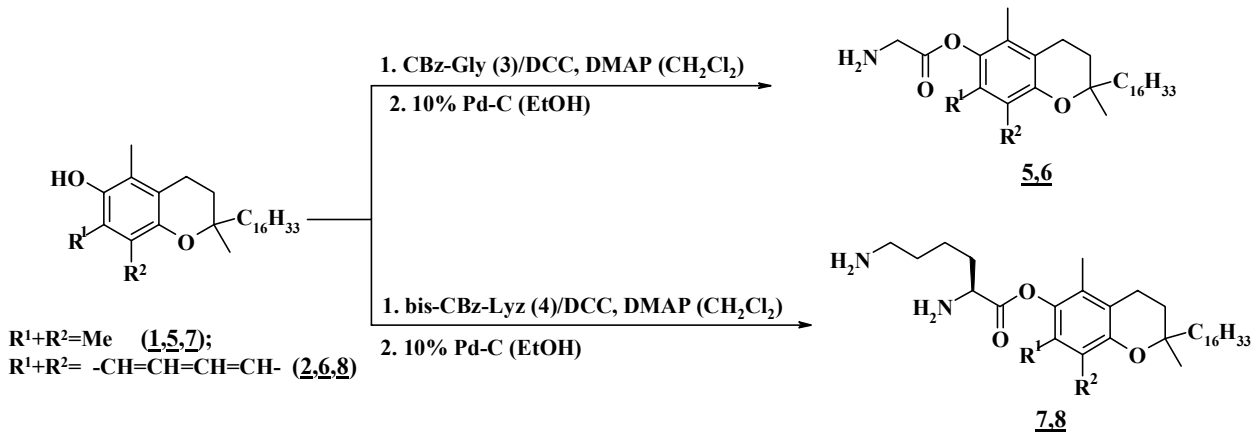
СИНТЕЗ КОНЪЮГАТОВ α-ТОКОФЕРОЛА И НАФТОТОКОФЕРОЛА С α-АМИНОКИСЛОТАМИ

Муфаззалова Р.Р., Хабибрахманова О.В., Спивак А.Ю., Одиноков В.Н.

Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук,
Российская Федерация, 450075 г. Уфа, просп. Октября, 141.
Факс: (347)2312750. E-mail: ink@anrb.ru

α-Токоферол (**1**) входит в состав витаминов группы Е и является основным липофильным антиоксидантом биологических мембран млекопитающих. Обнаружено его положительное влияние в предотвращении и лечении ряда заболеваний, вызванных окислительным стрессом. В последние годы возросло внимание к гидрофильным производным α-токоферола, модифицированным по фенольному гидроксилу, среди которых обнаружены соединения, проявившие биологическую активность иную, чем сам α-токоферол. Ранее сообщалось о высокой антиоксидантной активности гидрофобного 7,8-бензоаннелированного аналога α-токоферола – циклического изомера дигидропроизводного витамина K_1 (нафтотокоферола) (**2**). В этой связи представляется актуальным вовлечение α-токоферола и его аналогов в комбинаторный синтез с целью создания лекарственных препаратов с комбинированными фармакологическими свойствами, полезными в терапии патологических нарушений вызванных окислительным стрессом.

Взаимодействием **1** и **2** с защищенными по аминогруппам α-аминокислотами – CBz-глицином (**3**) и CBz-лизином (**4**) в присутствии N,N'-дициклогексилкарбодиимида (DCC) и 4-диметиламинопиридина (DMAP) в хлористом метилене синтезированы конъюгаты **5**, **7** и **6**, **8** соответственно.



БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА *REAUMURIA SOONGARICA* И *TAMARIX ARCEUTHOIDES*

Мынбаева Ж.Т.[1], Абилов Ж.А.[2], Рахмадиева С.Б.[1], M. Igbal Choudhary[3]

[1] Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева
010000, г. Астана, ул. Мунайтпасова, 5, факс (3172) 357451, zhanar_mynbayeva@mail.ru
[2] Казахский национальный университет им. аль-Фараби,
050012, г.Алматы, ул. Карасай батыра, 95
[3] International Center for Chemical and Biological Sciences,H.E.J. Research Institute of Chemistry,
Dr. Panjwany Center for Molecular Medicine and Drug Research University of Karachi,
Karachi – 75720, Pakistan

В настоящее время большое внимание привлекают соединения растительного происхождения ввиду их доступности и широкого спектра действия. Растения обладают противовоспалительным, антисептическим действием, которое обуславливается действием тритерпеноидов и полифенольными соединениями, представляющие потенциальный интерес.

С целью поиска новых биологически активных соединений в данной работе нами были выделены вещества из *Tamarix arceuthoides* Bge. и *Reaumuria soongarica* (Pall.) Maxim. семейства Гребенщиковых (*Tamaricaceae* Lindl.) флоры Казахстана.

Биологически активные соединения были выделены методом экстракции водным ацетоном с последующей отчисткой от липофильных веществ, хлорофиллов и разделением их методом распределительной хроматографией на силикагеле, адсорбционной – на полиамиде, гель- хроматографией на сефадексах.

В результате проведенной работы в индивидуальном состоянии выделено 20 веществ, которые на основании физико-химических и спектральных данных (ИК-, УФ-, ЯМР ^{13}C-, ^{1}H-, 2М-ЯМР, масс-спектрометрия) идентифицированы как флавоноидные агликоны – кемпферол, кверцетин, изорамнетин, хризоэриол, рамназин, рамнетин, 3,5-дигидрокси-4',7-диметоксифлавон; тамариксетин, 3,5,4'-тригидрокси-7-метоксифлавон; фенолокислоты – как ванилиновая, феруловая, галловая, эллаговая, дегидродигалловая и дегидротригалловая кислоты; терпены – как β-ситостерол, изотамариксен, 3β,29-дигидрокси-олеан-12-ен-28-диовой кислоты, 3β,23,29-тригидрокси-олеан-12-ен-28-диовой кислоты, 3β-метокси-23,29-дигидрокси-олеан-12-ен-28-диовой кислоты, метиловый эфир 3β-ацетокси,23,29-дигидрокси-олеан-12-ен-28-диовой кислоты.

Для исследуемых растений выявлены антибактериальная, антидиабетическая, цитотоксическая, фунгицидная, иммуномодулирующая виды активностей.

АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ ЭКСТРАКТОВ ИЗ *REAUMURIA SOONGARICA* (PALL.) MAXIM

Мынбаева Ж.Т.[1], Абилов Ж.А.[2], Рахмадиева С.Б.[1], Сейтембетова А.Ж.[3]

[1] Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, 010000, г. Астана, ул. Мунайтпасова, 5, факс (3172) 357451, E-mail: zhanar_mynbayeva@mail.ru
[2] Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г.Алматы, Карасай батыра, 95
[3] Казахская государственная медицинская Академия, г. Астана, ул. Сары-Арка, 95

Устойчивость галофитов к высоким концентрациям солей в почвах тесно связана с наличием в них соединений полифенольной природы, проявляющих антиоксидантные свойства. Именно полифенольный состав является одним из факторов адаптивной изменчивости растений и их приспособляемости к экстремальным условиям среды. По-видимому, фенольные соединения в пределах физиологических концентраций стабилизируют клеточные мембраны, а их высокая протекторная активность повышает устойчивость мембран к повреждению. Следовательно, исследование и выявление БАВ галофитов имеет теоретическое и практическое значение при условии адаптивной роли фенольных соединений с определенной структурой и при изучении связи в ряду «структура-активность». Фенольные соединения в силу сопряжения окислительно-восстановительных реакций способствуют восстановлению других веществ в реакционной смеси либо, во всяком случае, препятствуют их окислению. Такое действие фенольных соединений может быть охарактеризовано как антиокислительное. Практически все фенольные соединения, от простых до полимерных конденсированных фенолов, обладают антиоксидантной активностью. Заметной антиоксидантной активностью из флавоноидов обладают: кверцетин, рутин.

В Казахстане с каждым годом увеличивается территория засоленных почв, поэтому существует большая проблема по их использованию. В этой связи представляет интерес исследование биологически активных веществ галофитов, соле- и засухоустойчивых, не требовательных к почве. Одним из таких растений являются растения семейства Гребенщиковые (*Tamaricaceae* Lindl.) .

Гребенщики растут быстро, светолюбивы, засухоустойчивы, к почвам не требовательны, многие виды солеустойчивы. 54 вида гребенщиков растут в пустынях, полупустынях и степях Южной Европы, Африки и Азии (до Индии); в бывшем СССР – 24 вида. Гребенщики используют на топливо, для плетения различных изделий, закрепления песков и лесопосадок на засоленных почвах. Хорошие медоносы. Животные поедают главным образом молодые ветви. Перспективны как декоративные растения. Размножаются семенами, корневыми отпрысками и черенками, легко образуют гибридные формы.

В данном сообщении приводятся сведения о проведении биоскрининга на антиоксидантную активность суммарных фракций из *Reaumuria soongarica* (Pall.) Maxim.

Качественный состав суммарных фракции представлен: гидролизуемыми дубильными веществами, флавоноидами, свободными сахарами, аминокислотами, терпенами, высшими предельными спиртами и фенолокислотами, микроэлементами.

Были проведены информативные тесты (*in vitro*) препаратов из *Reaumuria soongarica* (Pall.) Maxim.

В результате первичного биологического скрининга на антиоксидантную активность установлено, что наработанные препараты из *Reaumuria soongarica* (Pall.) Maxim. обладают выраженной антиоксидантной активностью.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО ВОЛОКНА ПЕНЬКИ КАК НОВОГО ИСТОЧНИКА СЫРЬЯ ДЛЯ ТЕКСТИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Неманова Ю.В., Стокозенко В.Г., Ермолаева Н.А.

Институт химии растворов РАН, Россия, г. Иваново
E-mail: vgs@isc-ras.ru

Получение волокнистого сырья из пенькового волокна (волокна бесканнабиноидной конопли) для производства текстильных материалов с необходимыми физико-механическими свойствами должно основываться на четких представлениях о составе основных примесей и особенностях их поведения при щелочных обработках.

Методами количественного анализа определено содержание в волокне пектиновых веществ, гемицеллюлоз, а также лигнина. Исследованы кинетические закономерности их перехода в раствор под действием щелочно-окислительных и щелочно-восстановительных систем. Обоснован выбор химических реагентов, способствующих наиболее эффективной деструкции лигнина. Показано, что щелочные обработки в отсутствии интенсификаторов способствуют удалению пектиновых веществ лишь на 24-30 %, гемицеллюлоз – на 46-50 %, а лигнина не более чем на 22%. Введение в раствор композиции из комплексонов и восстановителей существенно повышает степень очистки волокна от примесей: растворимость пектиновых веществ повышается до 58-72 %, гемицеллюлоз – до 80%, лигнина – до 38%.

Методами УФ спектрофотометрии изучены химические превращения, происходящие в лигнине под действием исследуемых систем. Выявлено, что растворение лигнина под действием щелочно-восстановительных систем обусловлено разрывом эфирных связей, отщеплением и переходом в раствор части ароматических (фенилпропановых) звеньев и накоплением за счет этих процессов в макромолекуле гидроксильных группировок, повышающих гидрофильность лигнина. Доказано, что действие пероксида водорода не распространяется на простые эфирные связи, а направлено на разрушение ароматических структур, что приводит к нарушению сопряженной системы двойных связей и частичному обесцвечиванию лигнина.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗОСТЕВИОЛА С PCl_3 И ЕГО ХЛОРАНГИДРИДА С ТРИАЛКИЛФОСФИТАМИ

Никитина К.А., Мамедова В.Л., Альфонсов В.А.

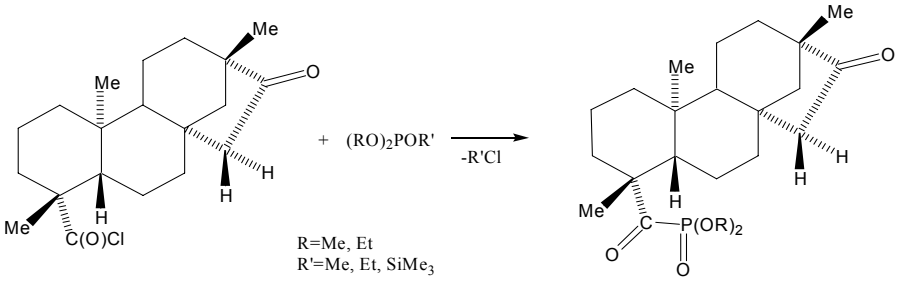
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН,
420088, г. Казань, ул. Арбузова, 8
тел.: +7(843) 27-27-444, E-mail: alfonsov@iopc.knc.ru

В последние годы наши исследования связаны с изучением реакционной способности дитерпеноида изостевиола, легко получаемого из доступного природного сырья – растения *Stevia rebaudiana* Bertoni. Привлекательными свойствами этого соединения являются его 100%-ная энантиомерная чистота, достаточно большое содержание и легкость выделения его из природного сырья, наличие реакционноспособных группировок, способных к функционализации, конформационная жесткость и конфигурационная устойчивость хиральных центров [1-3].

Фосфорилирование природных энантиочистых соединений может привести к созданию новых типов физиологически активных веществ, а также новых реагентов для энантиоселективного синтеза. В работе [4] нами описан первый пример фосфорилирования изостевиола. В продолжение этих исследований мы изучили взаимодействие изостевиола с трехлористым фосфором и полученного по этой реакции хлорангидрида изостевиола с полными эфирами фосфористой кислоты.

Единственным продуктом реакции изостевиола с PCl_3 является хлорангидрид изостевиола. Ни жесткие условия, ни добавление стехиометрического количества воды в реакционную смесь не приводит к продуктам фосфорилирования, как это имеет место в реакциях с другими карбоновыми кислотами.

Реакции хлорангидрида изостевиола с диметил- и диэтилтриметилсилилфосфитом, триметил- и триэтилфосфитом приводят к образованию ацилфосфонатов независимо от соотношения реагентов и условий проведения реакций.



Продукты охарактеризованы методами ЯМР ^{31}P и ^{1}H, ИК-спектроскопии, элементного анализа. Ацилфосфонаты – устойчивые соединения, инертные к действию нуклеофильных реагентов, таких как вода, метанол, триалкилфосфиты, диалкилфосфиты и силилфосфит. Причиной этого, вероятно, является объемный изостевиольный каркас, затрудняющий доступ реагентов к атому углерода карбонильной группы ацилфосфоната.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Грант №07-03-00617).

1. Alfonsov V.A.,et.al. Mendeleev Comm., 2003, 234.
2. Phillips K.C. Dev. Sweeteners, 1987, 1.
3. Альфонсов В.А., и др. Ж. общ. химии, 2001, 1213.
4. Mamedova V.L., et.al. Mendeleev Comm., 2005, 98.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НИЗКОЧАСТОТНОГО УЛЬТРАЗВУКОВОГО ПОЛЯ НА ПРОЦЕСС ЭКСТРАКЦИИ ПОЛИУРОНОВЫХ КИСЛОТ ЛЬНА ОБЫКНОВЕННОГО

Ожимкова Е.В., Сидоров А.И.

Тверской государственный технический университет

Одним из важнейших научных направлений в последнее время является "конструирование" новых продуктов питания, при этом основное внимание уделяется "функциональности" продукта, под которой понимают совокупность интенсивных свойств, обусловливающих область его применения в питании человека. Как правило, функциональные свойства продуктам придают пробиотики или пребиотики, а также их сочетание. К сожалению, в настоящее время в отечественной промышленности используются, в основном, пребиотики зарубежного производства. Собственное производство этих ценных полисахаридов в нашей стране практически отсутствует. В связи с этим, исследования в области разработки новых перспективных способов их получения из доступного отечественного растительного сырья с минимальными энергетическими затратами приобретают важное практическое значение.

Одним из наиболее доступных источников пребиотиков являются семена льна и льняной жмых. Полисахариды льна устойчивы к воздействию энзимов желудочно-кишечного тракта и, поступая в нижние отделы кишечника, частично ферментируются и реализуются микрофлорой, которая получает таким образом энергетический и пластический материал. Кроме того, данные гликаны представляют практический интерес, так как могут выступать в качестве водоудерживающих и связующих агентов, текстурантов при производстве хлебобулочных изделий, оказывая при этом протекторное действие на пищеварительную систему, а также общеукрепляющее действие на весь организм.

Использование ультразвукового воздействия является перспективным способом интенсификации процесса экстракции растительных полисахаридов из природного сырья. При этом необходим индивидуальный подход к выбору оптимальных режимов ультразвуковой обработки для каждого вида сырья. Можно выделить несколько основных параметров, которые собственно и делают процесс ультразвукового экстрагирования более эффективным по сравнению с традиционными методами экстракции: увеличение скорости обтекания; ускорение пропитки твердого тела жидкостью; увеличение коэффициента внутренней диффузии, а также кавитационный эффект, влияющий на структуру пористых тел и приводящий к появлению микротрещин. Под действием ультразвуковых колебаний происходит более быстрое и активное разрушение внутриклеточных тканей растительного сырья, что приводит к интенсификации процесса экстракции и дает возможность увеличить содержание биологически активных соединений в растворе.

В настоящей работе проведена низкочастотная (30 кГц) ультразвуковая экстракция полисахаридов из семян льна и льняного жмыха. Определены оптимальные условия ультразвукового воздействия, при которых выход гликанов максимален. Для подтверждения сохранения структуры полученных при ультразвуковой экстракции полисахаридов использованы методы вискозиметрии, ИК-Фурье спектроскопии, а также дифференциальной сканирующей калориметрии. Установлено, что ультразвуковая экстракция значительно сокращает время выделения полисахаридов (с 24 часов до нескольких минут). Выделенные из семян льна и льняного жмыха полисахариды не имеют неприятного запаха, улучшают структуру продукта; являются перспективными пребиотиками, нетоксичны, то есть могут являться компонентами функциональных продуктов питания.

ФИЗИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ФЕНИЛПРОПАНОИДОВ И ФЛАВОНОИДОВ НА ПРИМЕРЕ РАСТЕНИЙ ПШЕНИЦЫ

Олениченко Н.А., Загоскина Н.В.

Институт физиологии растений им. К.А. Тимирязева РАН, 127276, г. Москва, ул. Ботаническая, 35, факс: (495) 977-80-18, E-mail: phenolic@ippras.ru

Одними из наиболее широко распространенных в растительных тканях представителей вторичного метаболизма являются фенольные соединения (ФС). Будучи высоко реакционными веществами, они принимают участие во многих физиологических процессах растений и могут выступать в качестве регуляторов их роста. Несмотря на многочисленные исследования, до сих пор нет ясности в вопросе об ингибирующем и стимулирующем действии ФС. Возможно, это связано с большим структурным разнообразием ФС, их метаболизмом и уровнем накопления в клетках и тканях.

Целью настоящего исследования являлось сравнения действия различных ФС (фенилпропаноидов и флавоноидов) на рост и развитие растений проростков мягкой пшеницы (*Triticum aestivum* L.).

Проростки пшеницы озимого сорта Московская 39 и ярового сорта Амир выращивали в течение 10 суток на растворах ФС (концентрации 10^{-4}, 10^{-5} и 10^{-6} М) или на дистиллированной воде (контроль) при температуре 22ºС и 16-час фотопериоде. ФС были представлены феруловой кислотой (ФК), относящейся к фенилпропаноидам и являющейся одним из основных биогенетических предшественников большинства ФС, и кверцетином (КВ) – широко распространенным представителем флавоноидов зеленых тканей растений.

Контрольные растения сорта Московская 39 имели большую высоту надземной части и меньшую длину корней, чем у сорта Амир. При действии ФС характер роста проростков изменялся. При этом в присутствии КВ отмечалось снижение ростовой активности растений. При высокой его концентрации (10^{-4} М) происходило почти полное подавление развития на стадии прорастания семян, а при более низких - замедлялся рост корней (особенно у сорта Амир при концентрации 10^{-5} М) и несколько увеличивался рост надземной части, по сравнению с контрольными вариантами.

В присутствии ФК рост растений преимущественно повышался. У обоих сортов увеличивалась длина корней (на 15-21 % по сравнению с контролем) при высоких ее концентрациях (10^{-5} М и, особенно, 10^{-4} М) и снижалась (примерно на 13%) при низкой (10^{-6} М). Рост же надземных органов при действии ФК либо сохранялся на уровне контроля, как это отмечалось для сорта Московская 39 (за исключением концентрации 10^{-5} М), либо увеличивался (в среднем на 10% у сорта Амир при всех использованных концентрациях).

Таким образом, от структуры веществ фенольной природы (в частности, их принадлежности к фенилпропаноидам или флавоноидам), их концентрации и органоспецифичности растительных тканей зависит проявление физиологической активности ФС, тогда как от сортовых характеристик растений этот эффект малозависим.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 07-04-00909).

ФИТОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ШИПОВНИКА ИГЛИСТОГО И ШИПОВНИКА ДАУРСКОГО

Павлова Е.П., Анцупова Т.П.

Восточно-Сибирский государственный технологический университет

Шиповник является одним из ценнейших лекарственных растений, произрастающих на территории нашей страны. Применяемые с лечебной целью плоды шиповника имеют сложный химический состав. Основными действующими веществами являются вещества витаминной природы – аскорбиновая кислота, каротин, витамин В2, витамин К, витамин Р. Кроме того семена содержат богатое каротином и витамином Е жирное масло, а также в плодах шиповника содержатся сахара, пектиновые и дубильные вещества, органические кислоты. (Лекарственные..,1975). В Республике Бурятия произрастает два вида шиповника: ш. иглистый *R. acicularis* Lindl и ш. даурский *R. davurica* Pall. (Определитель…, 2001). Нами проведен анализ этих видов собранных в одинаковых экологических условиях в окрестностях села Бичура. Местообитаниями шиповников здесь являются: пойма реки Хилок, ивняк редкотравный и ивняк разнотравный. Плоды растения собирали в августе-сентябре 2006-2007 гг. в стадии полной спелости и высушивали до воздушно-сухого состояния. Затем в них определяли содержание витамина С, свободных органических кислот, приведенной в Гос.Фармакопее, содержание влаги и общей золы (Государственная., 1989), а также содержание каротина по методу Мури (Ермаков.., 1987). Полученные данные представлены в таблице.

Содержание некоторых БАВ в плодах шиповника (% к массе абсолютно сухого сырья)

№	Вид	Год сбора	Содержание, %				
			влага	Общая зола	Витамин С	β-каротин	Свободные органические кислоты
1	*R. acicularis*	2006	11,3	3,0	1,70	-	2,8
2	Тот же	2007	11,4	3,0	2,33	19,08мг%	2,3
3	*R. davurica*	2006	12,0	3,0	1,40	-	2,6
4	Тот же	2007	11,8	3,0	1,79	10,17мг%	2,2

Данные таблицы показывают, что шиповник иглистый отличается большим содержание β-каротина, витамином С и свободных органических кислот по сравнению с шиповником даурским. При этом в 2007 году содержание аскорбиновой кислоты выше в обоих видах, чем в 2006, в то время как содержание свободных органических кислот, напротив, в 2007 году меньше, чем в 2006 году. Вероятно, это связано с тем, что 2007 год был более (менее) жарким, чем 2006. В целом полученные результаты свидетельствуют том, что плоды обоих видов шиповника по основным числовым показателям удовлетворяют требованиям Гос.Фармакопеи и могут быть вполне использованы для сбора в качестве поливитаминного лекарственного растительного сырья.

НЕИОНОГЕННЫЕ И АМФОТЕРНЫЕ ПАВ НА ОСНОВЕ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ТАЛЛОВОГО МАСЛА

Павлова О.С., Евдокимов А.Н., Курзин А.В.

Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, Россия, 198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4

В настоящее время основную долю рынка поверхностно-активных веществ занимают анионактивные продукты нефтехимического производства, но в мире усиливается интерес к биоразлагаемым и менее токсичным соединениям. Нами получены неионогенные и амфолитные ПАВ на основе промышленных жирных кислот таллового масла (ЖКТМ). Неионогенные ПАВ представляют собой сложные эфиры высших карбоновых кислот и гидроксилсодержащих полимеров (крахмал, поливиниловый спирт) различной степени замещения, полученные либо путем взаимодействия хлорангидридов кислот с активированным полимером, либо при взаимодействии кислот с полимером в присутствии трихлоруксусной кислоты и пиридина, либо путем переэтерификации в присутствии суспензии карбоната калия в метаноле. Изменения функционального состава полимеров подтверждены данными ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Амфолитные ПАВ аминокислотного и бетаинового типов получены при взаимодействии хлорангидридов ЖКТМ с триэтаноламином или этилендиамином и последующим взаимодействием с хлорацетатом натрия. Строение полученных продуктов установлено с помощью ^{1}Н-ЯМР спектроскопии.

Изучены коллоидно-химические свойства водных растворов полученных сложных эфиров жирных кислот таллового масла и гидроксилсодержащих полимеров: поверхностное натяжение, процессы адсорбции-десорбции, эмульгирующая и пенообразующая способность. По сравнению с исходным полимером полученные эфиры крахмала начинают проявлять поверхностно-активные свойства. Модифицированный поливиниловый спирт является более эффективным поверхностно-активным веществом по сравнению с исходным. Он в большей степени снижает поверхностное натяжение, обладает лучшей эмульгирующей способностью, более высокими адсорбционными свойствами, его пенообразующая способность близка к исходному полимеру.

Полученные продукты могут найти применения в тех же областях, где применяются неионогенные ПАВ.

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИПРЕНОЛОВ С ФОСФОРНЫМ АНГИДРИДОМ

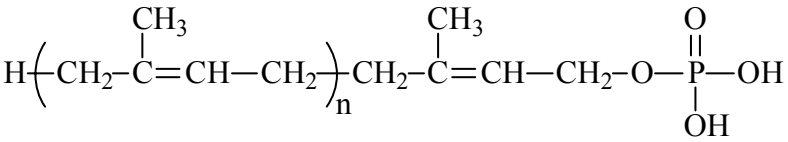
Павлова Ю.А., Ведерников Д.Н., Рощин В.И.

Санкт-Петербургская государственная лесотехническая академия, г. Санкт-Петербург

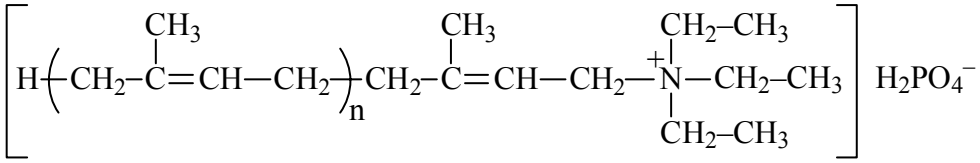
Полипренолы относятся к группе широко распространенных в природе регулярно построенных 1,5-полиенов. Полипренолы обладают противоязвенной, антитромбозной, противоопухолевой активностями, нормализуют иммунную функцию [1]. Содержание производных полипренолов в древесной зелени ели достигает 1,0-1,6 % [2]. Фосфаты полипренолов являются их водорастворимой формой, в живых организмах полипренолы (долихолы) в виде фосфатов участвуют в биосинтетических реакциях. Полипренолы взаимодействуют с фосфорным ангидридом в среде диметилформамида в присутствии триэтиламина. В ходе данной реакции образуются фосфаты полипренолов, четвертичные аммониевые фосфаты полипренолов и углеводороды. Четвертичные аммониевые фосфаты обладают ценными свойствами – такими как противовирусная активность (против вирусов гриппа).

Качественный и количественный состав продуктов мы определяли методом ЯМР ^{1}H. Продукты были идентифицированы сравнением спектральных и хроматографических характеристик с литературными данными [3].

Фосфаты полипренолов:



Четвертичные аммониевые фосфаты полипренолов:



Было исследовано влияние различных факторов на соотношение продуктов реакции. Реакционная способность полипренолов возрастает с повышением температуры реакции и с увеличением количества фосфорного ангидрида. При избытке фосфорного ангидрида и проведении реакции при температуре кипения триэтиламина в качестве продуктов образуются преимущественно четвертичные аммониевые фосфаты полипренолов (до 80%). При пониженных температурах и минимальном количестве фосфорного ангидрида образуется до 40% фосфатов полипренолов. Снижение температуры реакции уменьшает выход углеводородов. На реакционную способность полипренолов и выход углеводородов влияет содержание воды в реакционной среде. Перемешивание не является обязательным условием для проведения реакции, но ускоряет её. Таким образом, варьируя условия реакции, можно получать целевые продукты с разным выходом.

1. Григорьева Н. Я., Моисеенков А. М. Физиологическая активность полиизопреноидов // Химико-фармацевтический журнал, 1990. – №2. – С. 144-155.
2. Ewa Swiezewska, Wlodzimier Sasak etc. The search for plant polyprenols // Acta Biochimica Polonica, 1994. – Vol.41, №3, – P. 221-260.
3. Данилов Л.Л., Мальцев С.Д., Шибаев В.Н. Фосфорилирование полипренолов тетра-н-бутиламмонийфосфатом в присутствии трихлорацетонитрила // Биоорг. химия, 1988, – Том 14, №9. – С. 1287-1288.

ДЕЙСТВИЕ ПЕКТИНОВЫХ ГАЛАКТУРОНАНОВ НА МИГРАЦИЮ ЛЕЙКОЦИТОВ В ОЧАГ ВОСПАЛЕНИЯ

Падерин Н.М.

Институт физиологии Коми НЦ УрО РАН, E-mail: paderin_nm@mail.ru

Полисахариды растений, в частности пектины, обладают противовоспалительным действием [1, 2]. Миграция лейкоцитов в очаг воспаления является одним из ключевых этапов воспаления. Однако влияние галактуронана, главного углеводного фрагмента пектинов, на миграцию лейкоцитов изучено не было.

Цель данной работы – исследование влияния пектиновых галактуронанов, полученных из комарумана, пектина сабельника болотного *Comarum palustre* L., на миграцию лейкоцитов в очаг воспаления.

Воспаление вызывали подкожным введением мышам 2% раствора каррагинана [3]. Комаруман (Ср) и его галактуронановые фракции СрН-1 и СрН-2 с молекулярной массой свыше 300 кДа и 50-100 кДа, соответственно, вводили мышам перорально за сутки до индукции воспаления. Контрольные мыши получали физиологический раствор. Мышей забивали через 2, 12, 24, 48 и 72 часа после индукции воспаления. В смыве из очага воспаления подсчитывали количество лейкоцитов и определяли концентрации интерлейкина-1β (Ил-1β) и интерлейкина-10 (Ил-10) с помощью иммуноферментного анализа.

Количество лейкоцитов в месте введения каррагинана возрастает через 12 часов, достигает максимума (17 тыс. кл/мкл) через 24 часа и сокращается до 4 тыс. кл/мкл к исходу третьих суток. Содержание Ил-1β и Ил-10 через 2 часа увеличивается до 0.3 и 16.0 нг/мл, соответственно, и снижается до нуля к 48 часу после введения каррагинана. Показано, что в первые сутки после введения каррагинана количество лейкоцитов в очаге воспаления у мышей, получивших Ср и СрН-1, меньше, по сравнению с контролем. На вторые сутки воспаления Ср и СрН-1 увеличивают число привлеченных клеток на 55% и 42% соответственно. Установлено, что Ср и СрН-1 снижают продукцию Ил-1β на начальной стадии воспаления (до 2 часов) и стимулируют через 12 часов. Концентрация противовоспалительного цитокина Ил-10 выше на 95 и 30% у мышей, получивших Ср и СрН-1, соответственно, через 24 часа после введения каррагинана. Галактуронан СрН-2 не влияет на количество клеток и концентрацию цитокинов.

Таким образом, действие галактуронана СрН-1 на накопление лейкоцитов в очаге воспаления имеет двухфазный характер: в первые сутки СрН-1 ингибирует миграцию клеток, а затем стимулирует. Влияние комарумана и его галактуронанового фрагмента с молекулярной массой свыше 300 кДа на лейкоциты обусловлено снижением продукции Ил-1β в первые часы после индукции воспаления.

1. Rolandelli R.H., Saul S.H., Settle R.G et al. Comparison of parenteral nutrition and enteral feeding with pectin in experimental colitis in the rat // Am. J. Clin. Nutr., 1988. – Vol. 47. – P. 715-721.
2. Popov S.V., Popova G.Yu., Paderin N.M. et al. Preventative anti-inflammatory effect of potamogetonan, a pectin from the common pondweed *Potamogeton natans* L. // Phytother. Res., 2007. – Vol. 21. – P. 609-614.
3. García-Ramallo E., Marques T., Prats N. et al. Resident cell chemokine expression as the major mechanism for leukocyte recruitment during local inflammation // J. Immunol., 2002. – Vol. 169. – P. 6467-6473.

ИЗМЕНЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА ПРИ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ ЕЛИ В СИСТЕМЕ УКСУСНАЯ КИСЛОТА – ПЕРОКСИД ВОДОРОДА – ВОДА

Пазухина Г.А., Шабанова Ю.В., Шабанова И.П.

Санкт-Петербургская государственная лесотехническая академия,
Институтский пер., д.5,194021, Санкт-Петербург (Россия)
E-mail: gamide@yandex.ru

В СПб ГЛТА разработан низкотемпературный способ делигнификации еловой древесины пероксидом водорода в присутствии уксусной кислоты и воды. Этот способ обеспечивает получение целлюлозы высокой (91%) и устойчивой (Pc = 0,95) белизной, с выходом около 54% и остаточным содержанием лигнина менее 0,5%. Окислительная способность пероксида водорода сильнее выражена в кислой среде. В серной кислоте окислительно-восстановительный потенциал пероксида водорода составляет +1,776 В [1]. В варочном растворе, состоящем из пероксида водорода, уксусной кислоты и воды, процесс делигнификации древесины ели происходит глубоко и эффективно только при концентрации пероксида водорода 20% и выше. Диэлектрическая проницаемость (ξ), которая является мерой полярности органических веществ для уксусной кислоты, равна 6,2 и свидетельствует о том, что эта кислота должна способствовать растворению лигнина. Было установлено, что чем больше концентрация уксусной кислоты в варочном растворе, тем выше скорость растворения лигнина.

Для определения окислительно-восстановительной способности варочной системы пероксид водорода – уксусная кислота – вода на разных этапах варки была выполнена серия варок еловой щепы, в которых через определенные промежутки времени замеряли окислительно-восстановительный потенциал, pH варочного раствора и концентрацию пероксида водорода [2].

В результате выполненных исследований было установлено, что несмотря на значительное снижение концентрации пероксида водорода в процессе варки древесины (с 250 г/л до 15 г/л) окислительно-восстановительный потенциал заметно уменьшался (с 0,648 В до 0,590) по окончании пропитки, когда часть варочного раствора, содержащего пероксид водорода, была заменена на ледяную уксусную кислоту. В дальнейшем в процессе варки на конечной температуре, несмотря на продолжающееся уменьшение концентрации пероксида водорода с 98 г/л до 15 г/л, окислительно-восстановительный потенциал изменился незначительно (с 0,586 В до 0,568 В). Объяснить это можно понижением значения pH варочной жидкости с 1,80 до 1,65 в следствии перехода в неё продуктов деструкции древесины, являющихся более сильными кислотами, чем уксусная.

В целом, выполненное исследование показало, что окислительно-восстановительный потенциал разработанной варочной системы вполне достаточен для получения из еловой древесины целлюлозы с высоким выходом (54%), практически полностью делигнифицированной, не требующей дальнейшей отбелки.

1. Краткий справочник физико-химических величин. Под. ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1983. – 232 с.
2. А.Н. Александрова, В.В. Буданов, В.Н. Васильева и др. Практикум по физической химии. М.: Химия, 1986. – 252 с.

ПОЛУЧЕНИЕ АЦИЛНИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ

Панченко О.А., Карелин А.С.

Алтайский государственный университет, г. Барнаул

Переработка лигноуглеводного материала без его предварительного разделения на компоненты – одно из перспективных направлений развивающейся промышленности.

В качестве сырья для получения ацилнитратов целлюлозы использовали древесину осины. Осина (*Populus tremula*) – листопадное двудомное дерево из рода тополь, семейства ивовых.

Нитрование проводили после предварительной обработки древесины трифторуксусной кислотой.

При действии на целлюлозу трифторуксусная кислота проникает в ее структуру, вызывает набухание, взаимодействие с гидроксильными группами в разрывом водородных связей, причем за 60 минут идет этерификация первичных гидроксильных групп целлюлозы и в дальнейшем степень замещения существенно не меняется.

Нитраты целлюлозы, полученные с предобработкой в трифторуксусной кислоте, содержат неэтерифицированные ОН-группы, способные участвовать в характерных для них реакциях. Это свойство нитратов целлюлозы используется для их модификации с целью придания новых практически полезных свойств изделиям на их основе. Особенно широко применяют химическую модификацию по ОН-группам для улучшения качества порохов и ракетных топлив.

Модифицирование проводили смешанными ангидридами, в интервале температур 30-70 °С и продолжительности реакции 15-45 минут.

Достоинство предлагаемого метода заключается в том, что при работе с твердыми веществами не требуется растворитель, процесс проводится в мягких условиях и протекает быстро.

Химическая модификация нитратов целлюлозы имеет своей целью воздействовать на практически важные свойства исходного полимера путем введения других функциональных групп и заместителей. Анализ таких модифицированных нитратов на содержание в них ацильных групп вызывает затруднения именно из-за присутствия в них нитроэфирных заместителей.

Денитрование проводили водным раствором гидросульфида аммония. Омыление нитратных групп в предложенных условиях происходит количественно, ацильная группа при этом не затрагивается. Подтверждением этого являются данные элементного анализа и ИК-спектроскопия.

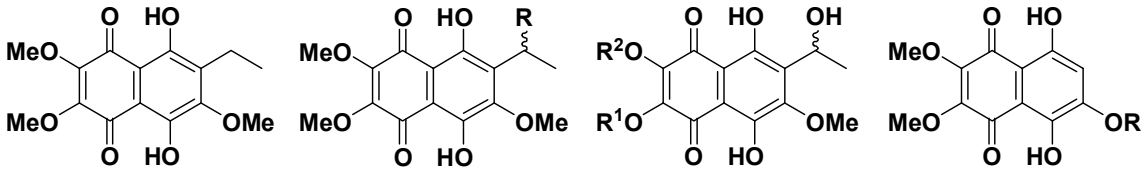
Таким образом, показана возможность модифицирования нитратов целлюлозы смешанными ангидридами кислот для получения ацилнитратов. Полученные продукты имеют высокую растворимость в ацетоне и пониженную горючесть.

ТРИМЕТИЛОВЫЙ ЭФИР ЭХИНОХРОМА – УДОБНЫЙ СУБСТРАТ В СИНТЕЗЕ ПРИРОДНЫХ ПРОДУКТОВ И ИХ АНАЛОГОВ

Пелагеев Д.Н., Панченко М.Н., Похило Н.Д., Ануфриев В.Ф.

Тихоокеанский институт биоорганической химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Владивосток, Россия
E-mail: pelageev@piboc.dvo.ru

Химия полиметоксилированных производных нафтазарина (5,8-дигидрокси-1,4-нафтохинона) в силу их малой доступности практически не изучена. Нами разработаны удобные методы получения этих соединениий, что делает их привлекательными в качестве стартовых субстратов в синтезе природных продуктов и их аналогов [1]. Одним из перспективных производных в этом плане является триметиловый эфир эхинохрома **1** [2]. Например, свободнорадикальное бромирование субстрата **1** дает 1'-бромпроизводное **2**, которое, после замещения атома галогена ацетоксигруппой, с последующим гидролизом образующегося 1'-ацетата **3**, привело к ломазарину (**4**), метаболиту выделенному ранее из корней растения *Lomandra hastilis* [3]. Щелочной гидролиз продукта **4** дал норломазарин (**5**), метаболит, ранее выделенный из того же растения, в смеси с его изомером **6** и, неожиданно, – диметиловый эфир спинохрома D **7**, пигмента морского ежа *Echinotrix calamaris* [3]. Механизм образования соединения **7** возможен через окисление гидроксигруппы в положении 1'-продукта **4** до карбонильной группы с последующим отщеплением образовавшегося ацильного радикала [4]. Диметиловый эфир **7** явился главным продуктом полученным также при щелочном гидролизе 1'-бромпроизводного **2** и метилового эфира ломазарина **8**. Селективное метилирование производного **7** диазометаном дало трикрозарин В (**9**), пигмент, выделенный ранее из луковец растения *Tritonia crocosmaeflora* [5].



1

2 R=Br; **3** R-OAc;
4 R=OH (ломазарин);
8 R=Me

5 R^1=H, R^2=Me;
6 R^1=Me, R^2=H

7 R=H;
9 R=Me

Необходимо отметить, что диметиловый эфир **7** как субгруппа входит в структуру многих природных биологически активных продуктов и, по этой причине, может являться удобным интермедиатом в их синтезе. Мы показали это на примере синтеза производного этилиденбиснафтазарина **10** – тетраметилового эфира пигмента морского ежа *Strongylocentrotus intermedius* и *S. dröebachiensis* [3] (схема 1).

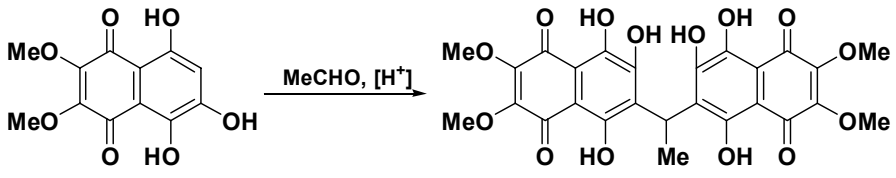


СХЕМА 1 **7** **10**

1. Anufriev V.Ph., Novikov V.L. Tetrahedron Lett. 1995. 36. 2515-2518. **2**. Пат. РФ 2277083. **3**. Thomson, R.H. Naturally Occurring Quinones; Acad. Press: London, 2ed., 1971, p. 734. **4**. F. Farina, R. Martinez-Utrilla, C. Parades, Tetrahedron, 1982, 38, 1531-1537. **5**. Thomson, R.H. Naturally Occurring Quinones; London, 4th., 1997, p. 746.

ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНЫЙ СПОСОБ СВЧ-ЭКСТРАКЦИИ БАВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Пенджиев Э.Д.

ГОУ ВПО Санкт-Петербургская химико-фармацевтическая академия

Одной из наиболее длительных и энергоемких стадий в технологии получения биологически активных веществ (БАВ) из растительного сырья является экстрагирование. Наложение различных интенсифицирующих воздействий на систему сырье-экстрагент, таких как применение механических или ультразвуковых колебаний, электрических разрядов, вакуумного кипения, зачастую требует приобретения дорогостоящего и энергоемкого оборудования. Известные способы СВЧ-экстракции БАВ из растительного сырья предусматривают достаточно длительное облучение всей суспензии, что делает их также достаточно энергоемкими.

Основой эффективности поля СВЧ применительно к экстрагированию является безынерционный нагрев объекта, обусловленный наличием в нем влаги. Это приводит к вскипанию экстрагента внутри частиц сырья, разрушению клеточных стенок и уносу БАВ от центра частиц к периферии. Поэтому следует проводить СВЧ-обработку не всей суспензии, а лишь частично истощенного сырья.

Проведенные эксперименты состояли в экстрагировании флавоноидов из высушенных плодов боярышника и травы зверобоя при комнатной температуре соответственно 70 и 40% водными растворами этанола при перемешивании в емкостном аппарате с лопастной мешалкой. Концентрацию флавоноидов в жидкой фазе определяли спектрофотометрически по реакции комплексообразования с хлоридом алюминия. При этом в моменты значительного снижения скорости процесса сырье отделяли от экстрагента и облучали СВЧ-полем мощностью 800 Вт и частотой 2450 МГц в течение 90 с (50 г плодов боярышника в присутствии 40 г экстрагента) и 50 с (трава зверобоя, 25 г). Далее сырье объединяли с извлечением и продолжали процесс до наступления следующего момента снижения скорости экстрагирования флавоноидов, после чего вновь облучали сырье и т.д.

Шестикратная СВЧ-обработка неизмельченных плодов боярышника с интервалом 40 мин позволила уже через 4 часа получить извлечение с таким же содержанием флавоноидов (выход близок к 50%), как и классические фармакопейные методики: мацерация с перемешиванием (неизмельченное сырье, 1 сут.), ремацерация с делением экстрагента на неравные части (измельченное сырье, 7 сут.), реперколяция с делением сырья на неравные части (измельченное сырье, 2 сут.). Аналогичные результаты получены и с травой зверобоя, с той лишь разницей, что потребовалось всего три СВЧ-обработки сырья (1 час) для достижения максимального выхода флавоноидов, равного 70%. Повышение температуры экстрагента во всех опытах до 50°С позволяет достичь практически 100% выходов БАВ.

Качественный состав полученных извлечений определяли методом тонкослойной хроматографии на пластинах “Sorbifil”, в качестве элюента используя смесь этилацетат: муравьиная кислота: вода (10:4:1). Полученные хроматограммы проявляли в УФ-свете после обработки 2%-ным спиртовым раствором хлорида алюминия. Анализ результатов показал отсутствие качественных отличий между извлечениями, полученными предлагаемым способом и в соответствии с фармакопейными методиками. Таким образом, за счет малого времени облучения, удалось избежать деструкции флавоноидов.

В результате были предложены аппаратурные схемы установок, позволяющие интенсифицировать процесс экстрагирования за счет периодической кратковременной СВЧ-обработки сырья, отличающиеся надежностью, простотой конструкции и экономичностью.

ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Плакушкина Д.Ю., Ямансарова Э.Т., Куковинец О.С., Юнусова С.Г.

Башкирский государственный университет, 450014, г. Уфа,
ул. Мингажева, 100, E-mail: SlusarAnn@rambler.ru
Институт органической химии УНЦ РАН, 450054, г. Уфа, пр. Октября, 69

Согласно литературным данным окисленные формы липидов, обладают бактерицидным, ранозаживляющим и регенеративным воздействием на ткани живых организмов. Кроме этого, устойчивые озониды непредельных высших жирных кислот модифицируют структурно-функциональное состояние клеточной мембраны, обеспечивают интенсификацию ферментных систем и, тем самым, усиливают обменные процессы выработки энергетических субстратов.

С целью синтеза гидроксипроизводных олеиновой кислоты проведены окислительные трансформации в различных условиях. Олеиновую кислоту выделяли из оливкового масла холодного прессования его омылением спиртовым раствором едкого калия и последующим подкислением. Смесь жирных кислот разделяли мочевинным способом.

Окисление олеиновой кислоты *трет*-бутилгидроперекисью в присутствии каталитических количеств диоксида селена в хлористом метилене при 0ºС в течение 4 часов приводит к образованию смеси 8- и 10-гидроксиолеиновых и 8- и 10-оксоолеиновых кислот с общим выходом 20%. Аллильное окисление SeO_2 в этаноле дает еще меньший выход (~5%). Эфиры в этих условиях окисляются значительно легче (ω = 35%) с преимущественным образованием α-гидроксипроизводных.

При замене этанола на ионную жидкость окисление олеиновой кислоты диоксидом селена сопровождалось образованием только кетокислоты, что подтверждается появлением в ИК-спектре полосы поглощения сопряженной карбонильной группы области 1680 $см^{-1}$, а в спектре ПМР – наличием сигнала метиленовой группы рядом с кето-функцией в области 2.0 м.д. Сигналы, характерные для гидроксильной группы, отсутствуют.

3-МЕТИЛ-3-ЦИАНОЦИКЛОПРОПЕН В КАЧЕСТВЕ ПРЕНИЛИРУЮЩЕГО РЕАГЕНТА

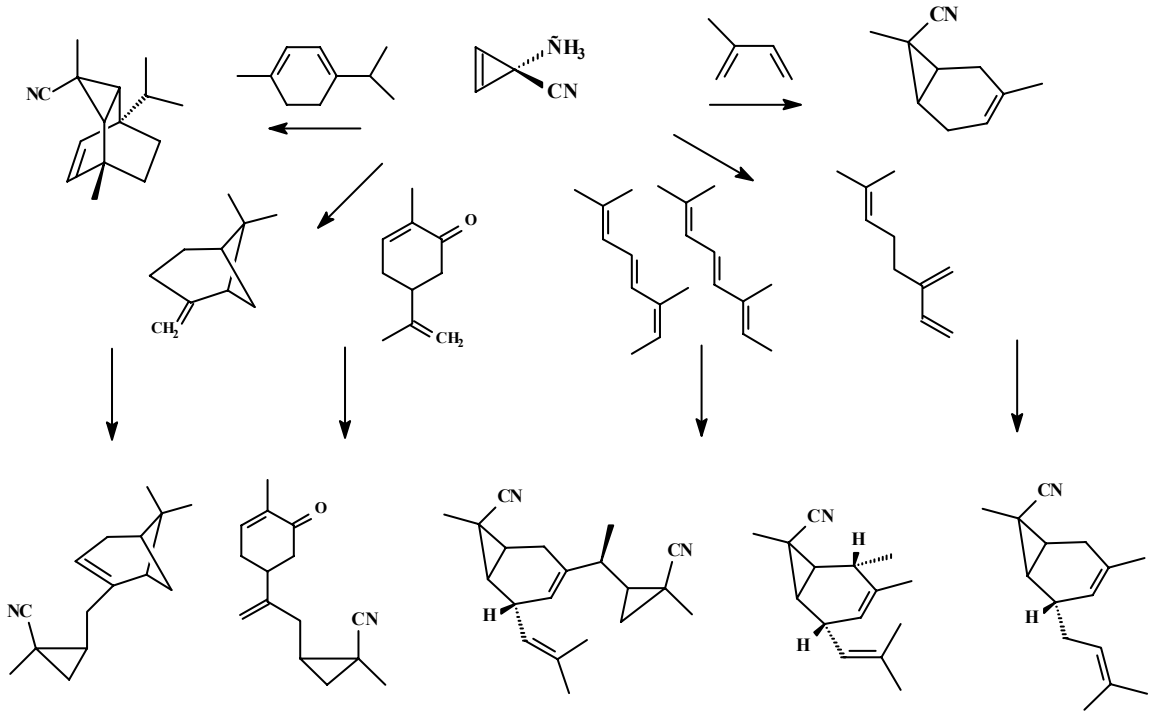
Племенков В.В., Аширов Р.В., Лодочникова О.А.

Российский государственный университет им. Иммануила Канта,
г. Калининград, 236040, ул. Университетская, 2, кафедра химии
E-mail: plem-kant@yandex.ru

В качестве электрофильного пренилирующего реагента нами изучен 3-метил-3-цианоциклопролпен (МЦЦП) в реакциях с терпеноидами различной степени ненасыщенности с π-системами донорного электронного типа: изопреном, α-терпиненом, мирценом, аллооцименом, β-пиненом, карвоном, лимоненом.

В результате этих исследований было показано, что МЦЦП: в реакциях с диеновыми терпеноидами цисоидной стереохимии реагирует по схеме Дильса-Альдера, образуя аддукты с 3-кареновым ключевым скелетом; с монотерпенами с изолированным олефиновым фрагментом реагирует по схеме Альдер-енового присоединения, образуя сесквитерпеноиды с циклопропановым фрагментом в боковой цепи.

Необычно интересно ведёт себя в этих реакциях аллооцимен (всегда представленный смесью Z- и E- измеров) – его E-изомер реагирует как диен по Дильсу-Альдеру; тогда как Z-изомер (*нео*-аллооцимен) сначала реагирует по схеме Альдер-енового присоединения, продукт которого, приобретая цисоидную диеновую, реагирует со второй молекулой МЦЦП уже по Дильсу-Альдеру, образуя дитерпеноидный аддукт.



Реакции протекают с хорошими выходами при умеренных температурах и отличаются высокой стереоселективностью (*син*-присоединение по циано-группе). Структура аддуктов установлена методами ЯМР спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА ЭФИРНЫХ МАСЕЛ СЛОЖНОЦВЕТНЫХ

Племенков В.В., Мазова О.В., Покровская И.С., Апыхтин Н.Н.

Российский государственный университет им. Иммануила Канта
г. Калининград 236040, ул. Университетская, 2, кафедра химии
E-mail : plem-kant@yandex.ru

Растения семейства сложноцветных (*Compositae*) или Астровых (*Asteraceae*) отличаются высоким и разнообразным содержанием летучих компонент, большинство из которых представлены терпеноидами, многие представители семейства широко применяются в традиционной и официальной медицине. Известно, что химический состав этих растений в существенной степени варьирует в зависимости от фазы вегетации, времени сбора и места произрастания.

Нами предпринято исследование химического состава эфирных масел типичных представителей семейства сложноцветных – тысячелистника обыкновенного (*Achillea millefolium* L.), пижмы обыкновенной (*Tanacetum vulgare* L.) и полыни горькой (*Artemisia absintium* L.), произрастающих в Калининградской области, климатические условия которой существенно отличаются от других регионов России, где проводились работы подобного плана.

Эфирные масла отбирали модифицированным методом гидродистилляции, с последующим хромато-масс-спектрометрическим анализом (GC-MS) их компонентного состава. Использовали воздушно-сухое сырьё, в некоторых случаях – свеже собранное. Образцы (соцветия растений) заготовляли в период с июня по сентябрь в фазу цветения.

Образцы растений тысячелистника обыкновенного были отобраны в трёх регионах России (Калининградская обл., Марийская респ., Алтайский край), расположенных на одной широте, но существенно различающихся по климату – в одно и то же время (первая декада июля 2007 г.). Результаты по хим. составу эфирного масла растений Алтайского края и Марийской республики были достаточно близкими по основным компонентам: хамазулена 26.3 и 24.6%; β-кубебена 14.1 и 19.8%; кариофиллена 5.9 и 17.7%; β-пинена 10.6 и 13.8 %; эвкалиптола 7.9 и 8.2%. Данные по Калининградской области заметно отличаются: хамазулена 37.5%; кариофиллена 13.6%; гермакрена 19.7%.

Эфирное масло полыни горькой (Калининградская обл., июль 2007 г.) было отогнано из свеже собранных растений и согласно данным GC-MS содержало одну главную компоненту, сабинилацетат (66.9%), и несколько компонент в заметных количествах: кариофиллен (6.8%), γ-куркумен (3.4%), гермакрен (4.8%).

Образцы растений пижмы обыкновенной были собраны в Калининградской области в течении всего периода цветения [три сбора – в июле (I) , в августе (II) и в сентябре (III)]. Неожиданно было обнаружено существенное варьирование в их химическом составе по основным компонентам: сбор I содержал камфоры 26.5%, туйона 20.6%, изомиокорена (2,5,5-триметил-3,6-гептадиен-2-ол или 2,2,5-триметил-3-винил-4-гексен-2-ол) 16.6%; сбор II содержал вербенолацетата 53.9%, лонгивербенона 16.2%, туйона 8.3% ; сбор III содержал туйона 42.1%, артемизиа кетона 39.8%.

Обсуждены возможности методов GC-MS с библиотечной идентификацией соединений для анализа эфирных масел растений, зависимость химического состава эфирных масел изученных растений от условий сбора и места произрастания.

ПРИМЕНЕНИЕ АНТИАРИТМИЧЕСКОГО ПРЕПАРАТА АЛЛАПИНИН ПРИ ПРЯМОЙ ХИРУРГИЧЕСКОЙ РЕВАСКУЛЯРИЗАЦИИ МИОКАРДА

Плечев В.В., Юнусов В.М., Ижбульдин Р.И., Зубарева И.Г.

Республиканский кардиологический диспансер МЗ РБ, Республика Башкортостан, Россия, г.Уфа, 450106, ул.С.Кувыкина,96, E-mail: vyunusov@yandex.ru

Прогностически значимые нарушения ритма сердца (НРС) являются частыми осложнениями раннего послеоперационного периода (РПП) у больных при прямой хирургической реваскуляризации миокарда (ПХРМ). По данным разных авторов они встречаются в 13-40 % случаев. Развитие прогностически значимой тахиаритмии (ТА) (мерцания-трепетания предсердий, наджелудочковой тахикардии, желудочковой экстрасистолии высоких градаций (4-5 по Lown, Wolf в модификации Ryan) у больных ишемической болезнью сердца (ИБС) в РПП ассоциируется с повышением риска развития таких осложнений, как: тромбоэмболия магистральных артерий, прогрессирование сердечной и почечной недостаточности, является предиктором развития внезапной смерти, ухудшает отдаленные результаты. Современные представления о механизмах развития аритмий и электрофизиологических эффектах противоаритмических средств создают предпосылки для логически обоснованного назначения тех или иных препаратов при лечении больных с различными формами НРС. Вместе с тем существует ряд проблем, связанных с реальным эффектом антиаритмических средств в клинической практике. Таким образом, приходится констатировать, что очень трудно сделать правильный выбор эффективной и безопасной антиаритмической фармакотерапии.

Целью исследования является выбор эффективной антиаритмической терапии для лечения нарушений ритма сердца, возникающих после ПХРМ.

В исследование включено 146 человек, имеющих в анамнезе прогностически значимые ТА и подготовленные на ПХРМ. Все больные были распределены на три группы. Первую группу составили 109 больных ИБС, перенесшие операцию ПХРМ, которые имели в анамнезе прогностически значимые ТА, но специальную антиаритмическую терапию не получали. Во вторую группу вошли 19 пациентов, получавшие амиодарон в периоперационном периоде в стандартных дозировках. Третью группу образовали 18 пациентов с ИБС, которым для предупреждения послеоперационной ТА назначали аллапинин (лаппаконитина гидробромид). Препараты назначались за 6-7 дней до операции и в течение 10-12 дней после неё. Переносимость лаппаконитина гидробромида и амиодарона была хорошей, побочных действий, потребовавших уменьшения дозы или отмены препаратов не отмечено. Все больные получали в составе стандартной терапии бетта-адреноблокаторы. Все три группы были сопоставимы по возрасту, полу, функциональному классу стенокардии и сердечной недостаточности, наличию постинфарктного кардиосклероза, размерам левого предсердия, давности заболевания и форме аритмии в анамнезе.

В первой группе в РПП ТА были отмечены у 99 (составило 91%) пациентов. Во второй группе ТА сохранились у 8 человек (составило 42%). В третьей группе у одного больного (составило 5%) с пробежками желудочкового ритма в анамнезе, после операции по данным суточного мониторирования ЭКГ, сохранялись парные желудочковые экстрасистолы, несмотря на увеличение дозы лаппаконитина гидробромида.

Выводы:

1. Наличие ТА у больных ИБС, готовящихся на ПХРМ является фактором высокого риска возникновения их в РПП. Так в первой группе частота возникновения ТА в РПП составила 91%.

2. Общепринятая схема купирования пароксизмов ТА в РПП амиодароном эффективна, по нашим данным, лишь в половине случаев (58%).

3. Эффективным способом предотвращения развития послеоперационных эпизодов ТА, является назначение лаппаконитина гидробромида. Его эффективность, по нашим наблюдениям, составила 95%.

ВЛИЯНИЕ 4-МЕТИЛ-2,6-ДИИЗОБОРНИЛФЕНОЛА НА РЕОЛОГИЮ КРОВИ ПРИ СТРЕПТОЗОТОЦИНОВОМ ДИАБЕТЕ У КРЫС

Плотников М.Б.[1], Смольякова В.И.[1], Иванов И.С.[1], Чернышева Г.А.[1], Кучин А.В.[2], Чукичева И.Ю.[2]

[1] НИИ фармакологии ТНЦ СО РАМН, г. Томск
[2] Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

Сахарный диабет сопровождается нарушениями реологических свойств крови, которые напрямую связаны с изменениями морфофункциональных свойств эритроцитов – снижением деформируемости эритроцитов, повышению агрегации эритроцитов и, как следствие, возрастанием вязкости цельной крови (ВК), а также снижением оксигенации тканей. Поэтому применение в комплексной терапии, наряду с гипогликемическими препаратами средств, улучшающих реологические свойства крови, является клинически обоснованным.

Целью данного исследования явилось изучение влияния нового полусинтетического антиоксиданта 4-метил-2,6-диизоборнилфенола на реологические свойства крови при экспериментальной модели сахарного диабета у крыс.

Эксперименты проведены на беспородных крысах-самках массой 220-250 г (n=21). У 16 животных моделировали сахарный диабет однократным внутрибрюшинным введением стрептозотоцина (50 мг/кг). На 5 сут у крыс с помощью глюкометра «SmartScan» (U.S.A.) измеряли уровень глюкозы в крови и разделяли животных на контрольную (16,4±1,0 ммоль/л) и опытную (18,3±1,1 ммоль/л) группы. В течение последующих 14 сут животным контрольной группы (n=8) и интактным животным (n=5) внутрижелудочно вводили крахмальную слизь, крысам опытной группы (n=8) – 4-метил-2,6-диизоборнилфенол в дозе 100 мг/кг в крахмальной слизи. Через 1 ч после последнего введения препарата у животных под тиопенталовым наркозом проводили забор проб крови, в качестве стабилизатора крови использовали гепарин.

В пробах крови оценивали ВК, гематокрит (Ht), агрегацию эритроцитов, деформируемость эритроцитов (ДЭ), доступность кислорода для тканей (ДКТ). ВК измеряли на ротационном вискозиметре АКР-2 в диапазоне скоростей сдвига от 5 $с^{-1}$ до 300 $с^{-1}$. Агрегацию эритроцитов исследовали с помощью метода силлектометрии. Критерием агрегационной активности эритроцитов служил полупериод агрегации эритроцитов ($T_{1/2}$). Исследование деформируемости эритроцитов (ДЭ) проводили эктацитометрически, на основе метода, предложенного M. Bessis и N. Mohandas. ДКТ оценивали по соотношению Ht/ВК. К 19 суткам после введения стрептозотоцина у животных контрольной группы уровень сахара составил 17,8±2,7 ммоль/л. На фоне гипергликемии развивался синдром повышенной вязкости (СПВ) крови: существенно повышалась ВК на 20-74 % во всем исследуемом диапазоне скоростей сдвига, $T_{1/2}$ сократился в 2,8 раза, значимо снизилась ДЭ на 10-17 % и ДКТ на 15-42 % по сравнению с интактными животными. Таким образом, внутрибрюшинное введение стрептозотоцина приводило к развитию сахарного диабета и ухудшению реологических свойств крови у крыс. Курсовое внутрижелудочное введение 4-метил-2,6-диизоборнилфенола, хотя и не вызывало снижения уровня глюкозы в крови (18,8±2,9 ммоль/л), но сдерживало развитие СПВ крови. По сравнению с контрольной группой у крыс этой группы достоверно снижалась ВК (на 8-17 %), увеличивался показатель $T_{1/2}$ (на 15%) и индекс ДЭ (на 8-16 %), а также повышалась ДКТ (на 9-18 %). Выявленное в нашем исследовании улучшение реологических свойств крови под влиянием 4-метил-2,6-диизоборнилфенола обусловлено его влиянием на морфофункциональные свойства эритроцитов, что, вероятно, связано с выраженной антиоксидантной активностью соединения.

АНТИОКСИДАНТНОЕ ДЕЙСТВИЕ ЭКСТРАКТА МААКИИ АМУРСКОЙ НА ЭРИТРОЦИТЫ ПРИ ОВАРИОЭКТОМИИ У КРЫС

Плотникова А.М.[1], Шульгау З.Т.[2], Плотникова Т.М.[2], Федореев С.А.[3]

[1] НИИ фармакологии ТНЦ СО РАМН, г. Томск
[2] ГОУ ВПО СибГМУ Росздрава, г. Томск,
[3] ТИБОХ ДВО РАН, г. Владивосток

Функциональное состояние клеточных систем во многом определяется состоянием поверхностной мембраны. Основными факторами, участвующими в повреждении мембран клеток, являются активация свободнорадикальных процессов и нарушение их липидного состава. Дефицит женских половых гормонов на фоне естественной или хирургической менопаузы является одной из причин окислительного стресса и может вызывать нарушения реологических свойств крови, причем наиболее уязвимым, по нашим данным, является клеточное звено, определяемое функциональным состоянием эритроцитов.

Целью данной работы явилось изучение влияния экстракта маакии амурской (ЭМА) на перекисное окисление липидов (ПОЛ) и липидный состав мембран эритроцитов у крыс после овариоэктомии.

Эксперименты проведены на 28 крысах-самках Вистар массой 320-380 г. Удаление яичников у животных опытных групп осуществляли под эфирным наркозом. ЭМА вводили ежедневно внутрижелудочно в дозе 200 мг/кг в течение 14 дней, начиная с 8-го дня после операции. Контрольные животные получали эквиобъемное количество 1% крахмальной слизи. Для изучения ПОЛ и липидного состава мембран получали тени эритроцитов, где оценивали уровень общих липидов и общих фосфолипидов. Содержание лизофосфолипидов оценивали с помощью хроматографии. Определяли содержание малонового диальдегида (МДА) и диеновых конъюгатов (ДК) в мембранах эритроцитов.

В группе овариоэктомированных крыс (контроль) количество ДК в мембранах эритроцитов превышало соответствующие значения у ложнооперированных крыс на 62%. Содержание МДА оказалось в 2 раза выше, чем у ложнооперированных животных. При индукции ПОЛ сульфатом железа количество МДА в контроле повышалось до значений, превосходящих соответствующие значения в группе ложнооперированных животных на 50%. У овариоэктомированных крыс, получавших ЭМА, активность процессов перекисного окисления была значительно ниже, чем у контрольных животных. Наблюдалось достоверное уменьшение содержания ДК на 30%. Уровень МДА после индукции ПОЛ у крыс, получавших ЭМА, снижался по сравнению с контрольными животными на 31%.

К 21 суткам после проведения овариоэктомии уровень белка в мембранах эритроцитов не отличался у ложнооперированных и контрольных животных. Вместе с тем, в группе овариоэктомированных крыс (контроль) произошло достоверное снижение абсолютного количества общих липидов на 28%, отношения общих липидов к белку на 25% и увеличение доли лизофосфолипидов в эритроцитарных мембранах на 37%, по сравнению со значениями у ложнооперированных животных. Курсовое введение овариоэктомированным крысам ЭМА вызывало увеличение абсолютного количества общих липидов и отношения общих липидов к белку на 21 и 25%, соответственно, и снижение на 33% лизофосфолипидов в мембранах эритроцитов по сравнению со значениями у животных контрольной группы.

Таким образом, овариоэктомия у крыс провоцирует усиление процессов ПОЛ, способствует вымыванию липидов и накоплению лизофосфолипидов в мембранах эритроцитов. Курсовое введение ЭМА ограничивает протекание процессов ПОЛ, препятствует снижению общего содержания липидов, возрастанию уровня лизофосфолипидов, способствует восстановлению соотношения липидов и белка в мембранах эритроцитов у крыс после овариоэктомии. Эти эффекты могут приводить к улучшению вязкоэластических свойств эритроцитов и нормализации показателей клеточной реологии крови после овариоэктомии.

ИЗМЕНЕНИЕ СООТНОШЕНИЯ МОНОТЕРПЕНОВ ХВОИ *PICEA ABOVATA* L. В ХОДЕ ВЕГЕТАЦИОННОГО ПЕРИОДА

Пляшечник М.А., Анискина А.А., Лоскутов С.Р.

Институт леса им. В.Н. Сукачёва СО РАН, Красноярск, E-mail: lilwood@ksc.krasn.ru

Летучие органические соединения, включая терпеновые углеводороды, являются важнейшими компонентами лесных экосистем и локальных растительных сообществ. Взаимодействие типа растение-растение, растение-микроорганизмы, растение-животные в экосистемах универсально опосредованы этими соединениями, что является координирующим фактором в развитии экосистемы. Количественные и качественные изменения в составе монотерпенов могут быть индикатором стрессового воздействия абиотических/биотических факторов на растение. Слабая изученность этих аспектов экологии и количественных соотношений вторичных метаболитов древесных растений побудила к осуществлению данного исследования.

Целью работы было изучение динамики химического состава монотерпенов хвои ели сибирской (*Picea obovata* L.) 38-летнего возраста, произрастающей в дендрарии Института леса им. В.Н. Сукачева СО РАН группой в окружении сосны обыкновенной, ивы прутовидной, боярышника кроваво-красного, рябины обыкновенной и лиственницы сибирской в ходе вегетационного периода.

Эксперимент проводился с 5 июня по 31 августа 2006 г. Образцы хвои (второго года) отбирались, в среднем, девять раз в месяц по три раза в день: в 10:00, 13:00 и 16:00 часов. На одинаковой высоте (около 2 м) с четырех сторон у пяти рядом расположенных деревьев отбиралась хвоя (100 хвоинок – один образец); разрезалась на части и быстро, насколько это было возможным, помещалась в специальные, герметично закрываемые виалы, ёмкостью 0.20 мл, которые переносили в рефрижератор для хранения при температуре -12÷-15 °С до использования.

Химический состав образцов хвои исследовался газохроматографическим методом с использованием парофазного пробоотборника HeadSpacer 7694 E, соединенного с хроматографом Agilent 6890N. Применялась 30-метровая кварцевая колонка HP-5 (сополимер 5%-дифенил-95%-диметилсилоксан) с внутренним диаметром 0.25 мм. Газ-носитель – гелий с постоянным потоком 1.1 мл/мин. Температура испарителя и детектора: 300°С; температура колонки 50°С (2 мин), 50-200 °С (4°С /мин), 200-280 °С (20 °С/мин), 280°С (5 мин). Параметры парофазного пробоотборника: температура термостата – 100°С, температура петли – 110°С, температура HS-интерфейса – 115°С, время достижения равновесия – 7 мин.

Количественный анализ хроматограмм осуществлялся с помощью программного обеспечения «Leochem Ver A08.03». Идентификация отдельных компонентов проводилась с помощью газохроматографических стандартов индивидуальных терпенов фирм «SIGMA-ALDRICH» – α-пинена, камфена, мирцена, Δ^3-карена, лимонена, камфоры и терпеноидов – борнеола, и борнилацетата

Установлены динамика содержания индивидуальных монотерпенов, а также корреляционные связи их массовых долей. В частности, содержание α-пинена в образцах хвои, отобранных в полдень, монотонно убывает от начала и до конца наблюдения, в то время как для лимонена наблюдается слабо выраженный максимум 3-10 июля и снижение массовой доли до конца августа. Для образцов хвои, отобранных в 10:00 и 16:00 часов, характерно наличие четко выраженных максимумов содержания α-пинена (3-7 августа и 18-20 июля, соответственно), тогда как содержание лимонена в те же сроки было минимальным.

Анализ парных корреляций массовых долей компонентов показал наличие сильных связей ($R=0.861\div0.995$ при $P<0.05$) за весь период наблюдения между содержанием ряда компонентов: α-пиненкамфен, лимоненкамфора, камфенкамфора, борнилацетаткамфен.

ОСОБЕННОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ФОСФОЛИПИДОВ ЖИВЫХ ТКАНЕЙ ПОЧЕК ХВОЙНЫХ В УСЛОВИЯХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО СТРЕССА

Поваляева В.А., Алаудинова Е.В.

Сибирский государственный технологический университет, г. Красноярск,
660049, пр. Мира 80, E-mail: vera-povalyaeva@yandex.ru

Исследования состава фосфолипидов живых тканей почек хвойных являются актуальными по двум причинам: во-первых, фосфолипиды – это структурные компоненты биомембран, повреждающихся при гипотермии в первую очередь; и во-вторых, изменения фосфолипидов считаются главным фактором устойчивости растений при адаптации к низкотемпературному стрессу.

В качестве объекта исследования использовались меристематические ткани вегетативных почек сосны обыкновенной (*Pinus silvestris* L.) и ели сибирской (*Picea obovata* L.).

Результаты исследования показали, что формирование низкотемпературной устойчивости живых тканей почек сосны и ели сопровождается увеличением суммы фосфатидилхолинов (ФХ), фосфатидилэтаноаминов (ФЭ) и фосфатидилсеринов (ФС) (в сосне примерно в 2,7 раза в ели в 1,5 раза). Максимальное содержание перечисленных форм липидов было отмечено в декабре и составляло: для ФХ – 3,80% от абсолютно сухой массы ткани (а.с.м. ткани) в меристемах сосны и 3, 77% в ели; для ФС – 2,99% и 2,59% соответственно; для ФС – 0,58% в сосне и 0,55% в ели. Такое высокое содержание вышеперечисленных липидных форм можно рассматривать как типичную адаптивную реакцию на снижение температуры, свойственную различным растительным организмам.

Характер динамики фосфатидных кислот (ФК) в обеих породах имел сходство. В осенне-зимний период их количество увеличивалось с 0,34% до 0,99% для сосны и с 0,61% до 0,90% от а.с.м. ткани для ели. Следует отметить, что в зимнее время содержание ФК в ели превышало таковое у сосны, а в период вегетации и распускания молодой хвои наблюдалось обратное.

В живых тканях почек ели осенне-зимний период характеризовался невысоким содержанием фосфатидилглицеринов (ФГ) – около 0,4% от а.с.м. ткани, весной с пробуждением почек наблюдалось значительное увеличение данного компонента до 0,95%. В сосне в осенне-зимний период было отмечено повышенное содержание ФГ – 0,85%, в период подготовки к распусканию молодой хвои резкое снижение до 0,16% от а.с.м. ткани.

Особенностью состава фосфолипидов ели в период низкотемпературной устойчивости является сокращение количества групп ФЛ за счет исключения фосфатидилинозитов (ФИ) (данный компонент присутствовал только весной и осенью, причем минимальное его содержание наблюдалось в августе - 0,11% а максимальное в мае – 0,28% от а.с.м. ткани). В сосне ФИ присутствовали на протяжении всего периода исследования, их содержание в период покоя увеличивалось от 0,11% до 0,44% от а.с.м. ткани.

Вероятно, отсутствие ФИ в осенне-зимний период, невысокое количество ФГ в меристемах почек ели рассматривается в качестве дополнительной защиты от низких температур, так как ель по сравнению с сосной является наиболее морозостойкой породой.

ВЛИЯНИЕ pH НА КИНЕТИКУ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СТРУКТУРНОГО ЗВЕНА ЛИГНИНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРА $Na_8[PMo_7V_5O_{40}]$

Поварницына Т.В., Боголицын К.Г., Попова Н.Р., Белоглазова А.Л.

Архангельский государственный технический университет

Одним из путей интенсификации экологически безопасных способов производства целлюлозы является использование катализаторов. Наиболее перспективными в этом отношении являются комплексные соединения металлов переменной валентности, в частности катализаторы на основе полиоксометаллатов.

С целью изучения механизма процесса каталитического окисления лигнинных веществ растворенным кислородом с использованием полиоксометаллата в качестве катализатора, установления механизма действия катализатора и основных закономерностей поведения окисляемых веществ исследовано влияние pH на кинетику проведения процесса. Исходя из современных представлений о строении и свойствах лигнина, изучение реакций его окисления можно проводить, используя такие органические структуры, которые моделируют фрагменты его макромолекулы, т.е. имеют специфические функциональные группы, характерные связи и атомные группировки. В качестве модельных соединений структурного звена лигнина использованы ванилиновый спирт и феруловая кислота.

pH среды оказывает существенное влияние на механизм, скорость и глубину окислительно-восстановительных превращений как лигнинных веществ, так и его модельных соединений. Кроме того, pH среды оказывает существенное влияние и на каталитическую активность полиоксометаллатов, обусловленную его стабильностью. Методом УФ-спектроскопии была подтверждена стабильность полиоксометаллата в области pH=2-5. В связи с этим для определения оптимальных условий проведения процесса исследовалось влияние pH на кинетику каталитического окисления модельных соединений структурного звена лигнина растворенным кислородом в интервале от 2 до 5.

За кинетикой процесса окисления наблюдали спектрофотометрическим методом, измеряя оптическую плотность во времени по характеристическим полосам (λ=198 нм и λ=316 нм для ванилинового спирта и феруловой кислоты соответственно).

В качестве кинетического параметра использовалась начальная скорость. С этой целью проведена аппроксимация зависимостей $[Ox]_\tau=f(\tau)$ различными функциями в программе Curve Expert. Наилучшая корреляция получена при использовании уравнения вида $[Ox]_\tau=1/(a+bx)$. Путем дифференцирования данного уравнения в момент времени $\tau=0$ рассчитана начальная скорость реакции $d[Ox]_\tau/d\tau=W_0$.

В результате проведенных исследований установлено, что зависимости начальной скорости реакции каталитического окисления ванилинового спирта и феруловой кислоты от pH имеют экстремальный характер и оптимальным значением pH для проведения каталитического окисления ванилинового спирта и феруловой является pH=3, что объясняется активностью катализатора и химизмом процесса.

Работа поддержана грантом РФФИ № 08-03-98803.

ХАРАКТЕРИСТИКА МЕДИЦИНСКИХ ЛИГНИНОВ – ЭНТЕРОСОРБЕНТОВ

Полина И.Н., Кузьмин Д.В., Белый В.А., Прудова Т.А., Карманов А.П.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

Как известно, лигнин сорбирует из биологических растворов в значительных количествах холестерин, мочевину, креатинин, желчные кислоты, в меньшей степени - липиды, белки, глюкозу. Исследование сорбционной активности лечебного лигнина по отношению к ионам тяжелых металлов показало возможность извлечения из водных растворов ионов свинца, кадмия и меди. Выявлена способность лигнина к сорбции микроорганизмов, в частности золотистого стафилококка, синегнойной палочки, холероподобного вибриона. Применение лигнина в медицинской практике известно еще с 1943 года. В России лигнины как медицинские препараты используются, начиная с 90-х годов 20 века. В настоящее время налажено производство энтеросорбентов на основе гидролизного лигнина под торговыми названиями полифепан, энтегнин, полифан. Основным препятствием для расширения сферы применения и совершенствования препаратов на основе лигнина является отсутствие адекватных критериев качества указанных энтеросорбентов. В связи с этим возникает необходимость проведения комплексных исследований медицинских лигнинов с целью установления корреляционных соотношений типа состав–структура–свойство.

В данной работе изложены результаты исследования медицинских лигнинов – полифанов, произведенных ООО СТИ «Медсорб». Образцы лигнинов были исследованы методами компонентного, элементного и функционального анализа, а также ИК-спектроскопии. Проведена оценка сорбционной способности образцов по метиленовому синему и в отношении тяжелых металлов, на примере ионов свинца и кадмия.

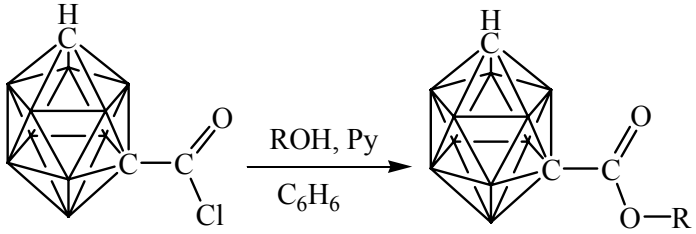
На основании анализа результатов исследования был разработан комплексный показатель качества препаратов лигнина, который отражает зависимость сорбционных характеристик от содержания основных компонентов и структуры препарата.

СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ И АЗОМЕТИНОВ м-С-КАРБОРАНОВОГО РЯДА, СОДЕРЖАЩИХ ФРАГМЕНТЫ РАСТИТЕЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

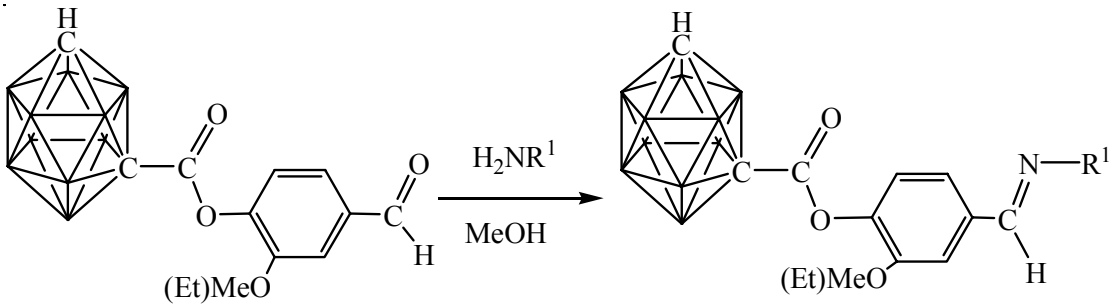
Поткин В.И., Дикусар Е.А., Рудаков Д.А., Ювченко А.П.

Институт физико-органической химии НАН Беларуси, г. Минск
E-mail: potkin@ifoch.bas-net.by

Из природных терпеновых спиртов, растительных фенолов и оксимов карбонильных соединений реакцией с хлорангидридом *м*-карборан-С-карбоновой кислоты в присутствии пиридина при соотношении реагентов 1:1:1 синтезированы ранее не описанные сложные эфиры с выходами 83-93 %. В качестве гидроксил-содержащих компонентов были взяты: ванилин, ванилаль, цитринеллол, эленол, гераниол, нерол, линалоол, ментол, терпинеол, борнеол, изоборнеол, изофенхол, нопол, транс-вербенол, эвгенол.



Разработаны препаративные методы синтеза ранее неизвестных *м*-карборан-содержащих азометинов конденсацией сложных эфиров *м*-карборан-С-карборановой кислоты, ванилина и ванилаля с первичными алифатическими, циклоалифатическими и ароматическими аминами (выходы 82-91 %). Реакция завершалась за 0.5 ч, протекала в мягких условиях, что способствовало сохранению лабильных сложноэфирных групп.



Состав и строение соединений подтверждены элементным анализом, ИК, УФ, ЯМР ^{1}H и ЯМР ^{11}B, ^{11}B{^{1}H}, ^{11}B-^{11}B COSY спектроскопией. Выполнены отнесения сигналов и отмечены особенности спектров ЯМР ^{11}B синтезированных веществ.

Некоторые из полученных производных карборанов представляют интерес для изучения в качестве агентов для бор-нейтронозахватной терапии рака и радиодиагностики.

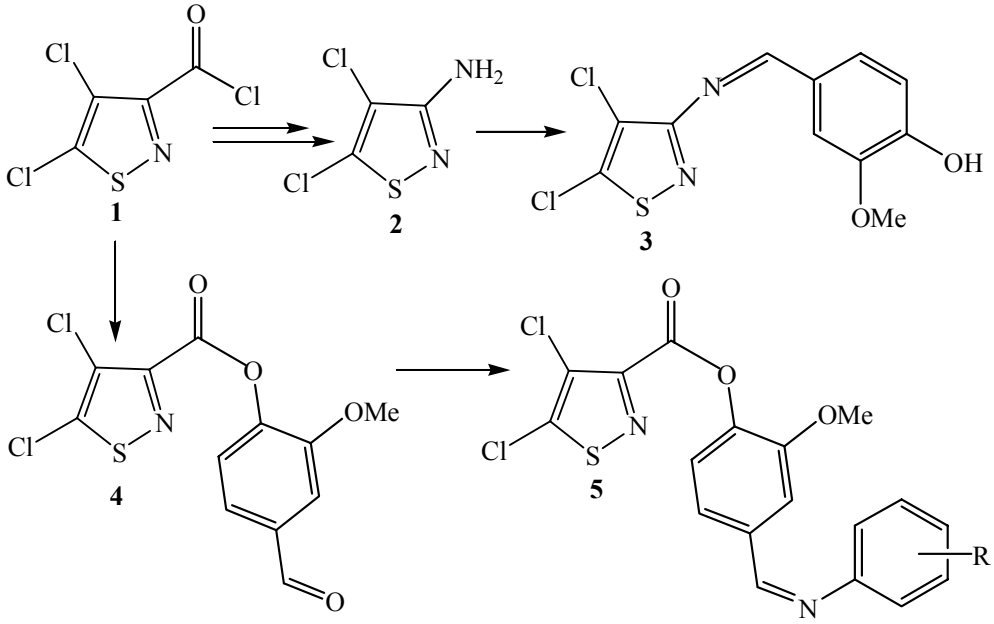
БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ВАНИЛИНА, СОДЕРЖАЩИЕ ИЗОТИАЗОЛЬНЫЙ ГЕТЕРОЦИКЛ

Поткин В.И., Зубенко Ю.С., Петкевич С.К., Быховец А.И.

Институт физико-органической химии НАН Беларуси, г. Минск
E-mail: potkin@ifoch.bas-net.by

Ванилин, являющийся представителем природных альдегидофенолов, широко используется в синтезе биологически активных соединений и душистых веществ. Ранее нами был разработан новый удобный подход к получению 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты. Химия изотиазола бурно развивается, что объясняется, прежде всего, высокой биологической активностью его производных. Нами была поставлена цель – синтезировать соединения, содержащие в одной молекуле остатки ванилина и изотиазола. В качестве изотиазольной составляющей был взят доступный хлор-ангидрид 4,5-дихлоризотиазолкарбоновой кислоты **1**.

По реакции Курциуса был получен 3-аминодихлоризотиазол **2**, конденсация которого с ванилином приводила к соответствующему азометину **3**. Альтернативная схема заключалась в получении ванилинового эфира дихлоризотиазолкарбоновой кислоты **4** и далее по реакции с ароматическими аминами – серии азометинов **5**.



Ряд полученных продуктов проявил высокую пестицидную активность. Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, грант Х07М-025.

УЛЬТРАЗВУКОВАЯ МОДИФИКАЦИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ В СИНТЕЗЕ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

Прутенская Е.А., Ожимкова Е.В., Сульман М.Г.[1], Воробьева Г.И.[2]

[1] Тверской государственный технический университет, г.Тверь,Россия
[2] ВНИИ «Синтез – белок», г.Москва
E-mail: prutenskaya@mail.ru

К основным органическим веществам, являющимся наиболее ценными источниками гумусовых веществ, относят углеводы, белки, лигнины, нуклеиновые кислоты, липиды, дубильные вещества, воска, смолы. Однако участие этих соединений в гумусообразовании неодинаково. Значительно более высокий выход гуминовых кислот, особенно более устойчивой и трудногидролизуемой фракции, наблюдается при гумифицировании лигнина. Лигнин хорошо гумифицируется, причем его трансформация, по основным гипотезам, может осуществляться как путем частичных изменений, так и путем распада до мономеров. Продуктами гумификации являются гуминовые кислоты и фульвокислоты.

Однако природная лигноцеллюлоза (древесина, растительный материал) являются субстратами с низкой реакционной способностью. Поэтому для использования растительной биомассы необходимо решить проблему увеличения ее реакционной способности. Это возможно при наличии эффективных методов предварительной обработки, основная цель которых заключается в разрушении кристаллической, высокоупорядоченной структуры целлюлозы и разрушении лигнина. При этом происходит увеличение поверхности лигноцеллюлозы доступной молекулам ферментов.

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 критериев, позволяющих считать условия предобработки оптимальными, были выбраны содержание лигнина, целлюлозы и накопление гуминовых кислот в ходе культивирования микроорганизмов на подвергнутом ультразвуковой предобработке субстрате.

В качестве объекта исследования нами была взята лузга подсолнечника и микроорганизмы, выделенные на кафедре «Биотехнологии и химии» ТГТУ. В процессе выполнения эксперимента варьировались интенсивность и продолжительность ультразвуковой обработки. Полученные данные свидетельствуют о деструкции растительного материала под воздействием ультразвука. С увеличением времени обработки лузги подсолнечника содержание целлюлозы закономерно уменьшается. Одновременно происходит и уменьшение выхода твердого лигноцеллюлозного остатка.

Следующим этапом работы явилось исследование процесса гумификации на немодифицированном и предобработанном УЗВ субстрате. Опытные данные показали, что процесс образования гуминовых кислот идет интенсивнее на модифицированном субстрате. По окончании экспериментов было установлено, что культивирование микроорганизмов на обработанной шелухе семечек происходит с наибольшим накоплением биомассы и увеличением выхода гуминовых кислот.

Таким образом, разработан способ предобработки шелухи семечек, повышающий эффективность синтеза гуминовых кислот в условиях *in vitro*. Способ основан на ультразвуковой деструкции, в результате чего увеличивается биодоступность субстрата. На основании сравнительных анализов с использованием физико-химических методов УФ-, ИК-Фурье спектроскопии было доказано, что по структурному составу изучаемые гуминовые кислоты близки к гуминовым кислотам низинного торфа.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОСОДЕРЖАЩИХ ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЕВЫХ ЭКСТРАКТОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ С ПОВЫШЕННОЙ УСТОЙЧИВОСТЬЮ К МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОМУ ЗАГРЯЗНЕНИЮ

Пунегова Л.Н., Шитова Т.С., Смоленцев А.В., Курбанова И.И., Хасянзянова Ф.С., Волошина А.Д., Магдеев И.М., Синяшин О.Г.

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, г. Казань
E-mail: punegova@iopc.knc.ru

Наиболее эффективным и доступным способом выделения биологически активных веществ из растительного сырья является экстракция. Традиционные методы экстракции веществ из растений при использовании водно-глицериновых или водно-пропиленгликолевых экстрагентов предполагают длительное воздействие температуры, что приводит к деструкции активной части экстрагируемых компонентов. Для обеспечения микробиологической чистоты водно-пропилен-гликолевых экстрактов, получаемых методом мацерации, как правило, используют консерванты – триклозан или катон. С целью повышения эффективности извлечения полезных веществ из растительного сырья экстрагирование проводят в турбулентном потоке экстрагента при вибрации жидкости в слое сырья с применением ультразвука и т.д. Для получения водосодержащих пропиленгликолевых экстрактов, устойчивых в течение длительного времени к микробиологическому загрязнению, нами изучена возможность получения последних в роторно-пульсационном аппарате (РПА). Для исследования выбраны растения с разным содержанием флавоноидов, такие как зверобой, эхинацея, пижма, горец перечный, ромашка, можжевельник, шалфей, мелисса, тысячелистник, чистотел, облепиха, мать-и-мачеха, шиповник, лимон. В качестве экстрагента использовали пропиленгликоль с содержанием воды от 4 до 50%. Нами установлены оптимальные условия экстрагирования: соотношения масс растительное сырье – экстрагент 1:20, продолжительность процесса 10-15 мин., температура – до 45°С. Показано, что содержание флавоноидов при экстракции в РПА увеличивается на 25-40 %, органолептические и физико-химические показатели полученных экстрактов соответствуют ТУ 9154-010-02700055-2002. Отличительной особенностью экстрактов, изготовленных в РПА в выше указанных условиях, является их высокая микробиологическая чистота, сохраняющаяся в течение 6 месяцев без применения консервантов, что соответствует требованиям МУ 4.2.801-99.

Таким образом, разработанный нами способ проведения экстракции в РПА позволяет получить водосодержащие пропиленгликолевые экстракты с повышенным содержанием флавоноидов, устойчивостью к микробиологическому загрязнению в течение 6 месяцев при сокращении времени экстрагирования почти в 20 раз.

АНАЛИЗ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ПРОФИЛЕЙ ЖИРНЫХ КИСЛОТ, ТОКОФЕРОЛОВ И СТЕРИНОВ КАК МЕТОД ИДЕНТИФИКАЦИИ И ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СВОЙСТВ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ И ПРОДУКТОВ

Рабина О.А.[*], Вялков А.И.[*], Черняк Е.И.[*], Степанова Е.Н.[**], Морозов С.В.[*]

[*] Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,
г. Новосибирск, пр. акад. Лаврентьева, 9
[**] Сибирский университет потребительской кооперации,
г. Новосибирск, пр. К.Маркса, 26

Сегодня функциональные пищевые продукты стали одним из самых распространенных объектов инновационных разработок во многих странах. Основным путем придания пищевым продуктам функциональных свойств является обогащение их природными физиологически активными веществами и оптимизация их состава. Масложировые продукты являются ценнейшими компонентами питания и широко используются в различных отраслях пищевой промышленности, включая производство БАД, продуктов функционального и лечебно-профилактического назначения.

Нами разработаны рецептуры функциональных растительных масел на основе подсолнечного масла с добавлением растительных масел (льняное, кедровое, зародышей пшеницы) и вкусоароматических эфирных масел (укропа, сельдерея, лимона, кориандра, лавра, тмина).

Методами высокоэффективной жидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии получены хроматографические профили жирных кислот, токоферолов, фитостеринов и монотерпенов, определены основные показатели, характеризующие качество, пищевую и биологическую ценности разработанных продуктов. Следует отметить, что использование современных хроматографических методов позволяет надежно идентифицировать минорные компоненты растительных масел (токоферолы, стерины, сквален и др. соединения), качественный и количественный состав которых индивидуален для масложировых продуктов и определяет их биологические свойства. Результаты исследований профилей жирных кислот, токоферолов и фитостеринов дают возможность прогнозировать основные свойства создаваемых продуктов, в частности биологические свойства, стойкость к окислению и разрабатывать критерии их идентификации.

В настоящее время отмечается устойчивая тенденция к созданию биологически полноценных масложировых продуктов путем обогащения растительных масел токоферолами, каротиноидами, фитостеринами и другими соединениями.

МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ СУТТИГЕНОВОЙ МАЗИ В КОМПЛЕКСНОЙ ТЕРАПИИ ГНОЙНЫХ РАН

Рахмадиева С.Б.[1], Бисенова Н.М.[2], Сторожук В.Т.[3], Байдалинова Б.А.[3]

[1] Евразийский национальный университет имени Л.Н.Гумилева, Астана, Казахстан
[2] Национальный научный медицинский центр, Астана, Казахстан
[3] Павлодарский филиал Семипалатинской государственной медицинской академии, г. Павлодар, Казахстан

Известно, что основной причиной низкой эффективности антибактериальной терапии гнойно-воспалительных хирургических процессов является широкое, этиологически необоснованное применение антибиотиков, приводящее к формированию полиантибиотико-резистентных штаммов. Поиск и апробация медикаментозных средств, ускоряющих местное заживление гнойных ран мягких тканей раневого процесса, важен.

Цель настоящего исследования – оценка по микробиологическим показателям эффективности 3% суттигеновой мази при непосредственном нанесении на раневую поверхность во 2-й фазе раневого процесса.

Под нашим наблюдением находилось 207 больных с гнойными ранами мягких тканей. Структура послеоперационных гнойных осложнений и заболеваний мягких тканей была разнообразна: аппедэктомия, абсцессы, флегмоны, парапроктиты, маститы и прочие. Возраст больных колебался от 15 до 70 лет. Основную группу составили 150 больных, которым местно применяли отечественную суттигеновую мазь. Наряду с местной терапией гнойных ран проводилось общее лечение с применением антибиотиков, десенсебилизирующих и детоксикационных препаратов. В процессе лечения нагноений послеоперационных ран и гнойных заболеваний мягких тканей проводилось количественное микробиологическое исследование гноя и раневого экссудата. Забор материала осуществляли в момент вскрытия гнойного очага и далее в динамике через 2-3 дня. Выделение и идентификацию микроорганизмов проводили по общепринятым методикам.

Выявлено, что бактерии рода *Staphylococcus* продолжают оставаться ведущими возбудителями послеоперационных осложнений, составляя 56,9% от общего количества изолированных из гнойных ран микроорганизмов. Сохраняется тенденция к повышению удельного веса грамотрицательной условно-патогенной флоры, в частности представителей семейства *Enterobakteriaceae*. В лабораторной диагностике гнойно-воспалительных заболеваний большое значение имеет определение не только возбудителя, но и его количественных параметров. Первичная микробная обсемененность гнойных ран была очень высокая, независимо от этиологического патогена. Например, обсемененность ран *Staphylococcus aureus* до лечения составляла $10^7 \cdot 10^8$ микробных тел в гнойном отделяемом раны (на 1см^2 раны). На третьи сутки применения отечественной 3% суттигеновой мази обсемененность раны *Staphylococcus aureus* упала до $1 \cdot 10^4$. На пятые сутки терапии с применением этой мази происходит полное очищение гнойной раны от золотистого стафилококка. В контрольной группе содержание *Staphylococcus aureus* в отделяемом из гнойной раны на первые сутки составляло 10^8, на третьи – 10^6 и на пятые – 10^4 (на 1 см^2 раны).

Таким образом, проведенное изучение эффективности лечения больных с гнойно-воспалительными заболеваниями мягких тканей с использованием гипохлорита натрия, отечественной 3% суттигеновой мази по сравнению с применением мази левомеколь и 10% метилурациловой мази показало, что применение 3% суттигеновой мази в комплексной терапии позволило сократить сроки очищения гнойных ран от микрофлоры в 1,5-2 раза и улучшить исходы лечения по сравнению с применением мази левомеколь и 10% метилурациловой мази.

ЭКСТРАКТЫ РАСТЕНИЙ – РЕГУЛЯТОРЫ РОСТА ЗЛАКОВЫХ КУЛЬТУР

Рахмадиева С.Б., Достанова Р.Г.

Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева
010008, г. Астана, ул. Мунайтпасова, 5, факс (3172) 357451, E-mail: rakh.sluken@mail.ru

Вещества фенольной природы представляют значительный интерес как вещества, используемые самим растением в качестве ингибиторов и активаторов роста, в репродуктивных процессах, регуляции активности некоторых ферментов, лигнификации клеточной оболочки.

Росторегулирующая активность 11 комплексов на основе полифенолов из различных видов молочая (под шифрами СБ-1 по СБ-11) была изучена в Институте физиологии, генетики и генной инженерии растений МОН РК. Изучалось влияние действия различных концентраций на всхожесть, энергию прорастания семян, рост корней и надземной части колеоптиля, на рост проростков корней и колеоптилей на сортах Казахстанская-4, Алмалы. Средства СБ-1 и СБ-6 были испытаны также на сортах яровой пшеницы: Альба, Отан, Омская-9 и на озимой пшенице – Комсомольская, выращенных в серии лабораторных и полевых опытов в течение трех лет.

В лабораторных опытах было изучено влияние различных концентраций 0,01; 0,05; 0,03% исследуемых средств на рост проростков пшеницы Казахстанская-4. Было установлено, что в концентрации 0,01% средства СБ-10, СБ-4 стимулируют рост проростков (корней и колеоптилей), а СБ-4 является ингибитором роста корней. В концентрации 0,05% максимально активно проявляет себя средство СБ-6 как стимулятор роста, а средство СБ-1 показало одинаковое значение прироста в % от контроля у корней и колеоптилей. В концентрации 0,3% средства СБ-1 и СБ-6 ингибируют рост корней, а рост колеоптилей затормаживается при действии средства СБ-6, средство СБ-1 значительно активизирует рост колеоптилей. Исследования на различных сортах пшеницы показали, что характер влияния одних и тех же препаратов на рост проростков пшеницы значительно отличается. Средства СБ-1 и СБ-6 оказывают на рост проростков пшеницы сорта Казахстанская стимулирующее, а на рост проростков сорта Алмалы ингибирующее действие. Изучение влияния различных концентраций (0,01; 0,05; 1 и 2%) СБ-11, СБ-8, СБ-10, СБ-4, СБ-5 на рост отрезков колеоптилей проводили также на колеоптилях сорта Казахстанская-4. Средства СБ-10 и СБ-8 активизируют ростовой процесс отрезков колеоптилей в концентрации 0,5%, а в концентрациях 0,01; 1 и 2% проявляют себя как ингибиторы. Отличается характер действия СБ-11. Это средство в концентрации 0,05% проявляет себя как ингибитор, а при концентрации 0,01 и 1% активизирует рост клеток колеоптилей. Средство СБ-4 в малых концентрациях (0,05%) несколько активизирует процесс роста, но дальнейшее увеличение концентрации до 2% приводит к снижению интенсивности роста. Для средства СБ-5 характерно ингибирование ростового процесса в концентрации 0,05%, в концентрациях 1 и 2% происходит дальнейшее торможение роста. При накоплении средств из молочая в растениях происходит усиление их ингибирующего действия.

При применении СБ-1 и СБ-6 в оптимальной концентрации (0,03%) в процессе выращивания яровой и озимой пшеницы в полевых условиях установили наличие выраженной росторегулирующей активности, что отразилось на урожайности растений (увеличились вес главного колоса, число зерен в колосе, вес тысячи зерен).

Таким образом, в результате полевых испытаний для средств СБ-1 и СБ-6 из надземной части молочая толстокорневого и корней молочая светлоплодного было установлено их выраженное росторегулирующее действие, что оказывало положительное действие на рост и продуктивность пшеницы.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФОСФАТИДОВ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ СИНТЕТИЧЕСКОГО ИЗОПРЕНОВОГО КАУЧУКА

Рахматуллина А.П.[*], Цыганова М.Е.[*], Хусаинов А.Д.[*], Степанова Г.С.[**], Лиакумович А.Г.[*], Потапов Е.Э.[***]

[*] Казанский государственный технологический университет
[**] ОАО «Казанский жировой комбинат»
[***] Московская государственная академия тонкой химической технологии

Фосфатидные концентраты, выделенные из растительных масел путем гидратации с последующей сушкой полученного гидратационного осадка, могут быть использованы в качестве модификаторов синтетического изопренового каучука. Натуральный каучук, содержащий в своем составе липиды и связанные белки, обладает уникальным комплексом свойств и до сих пор остается эталоном каучука общего назначения. Синтетический изопреновый каучук является структурным аналогом натурального каучука, но по ряду свойств уступает последнему. Известно, что совершенствование свойств синтетического полиизопрена (СПИ) достигается иммобилизацией белков на его макромолекулы.

Химическую модификацию СПИ фосфатидами проводили в растворителе (толуол) при температуре 80°С в течение 3 часов как в присутствии инициатора – пероксида бензоила, так и в его отсутствие. Иммобилизация фосфолипидов на макромолекулы СПИ была доказана методами ИК-спектроскопии и элементного анализа. Кроме того, модифицированные каучуки имели более высокие значения средневязкостной молекулярной массы по сравнению с исходным образцом.

В результате физико-механических испытаний опытных образцов определено, что по сравнению со стандартным образцом когезионная прочность резиновых смесей на основе химически модифицированного СПИ в присутствии инициатора и без него увеличилась на 160 и 70%, соответственно. Для всех опытных вулканизатов характерно увеличение прочности по сравнению со стандартным образцом. Наибольшее значение этого показателя – у вулканизата на основе химически модифицированного образца (без инициатора), что значительно выше (на 120%), чем для стандартного вулканизата.

Таким образом, нами показана принципиальная возможность повышения свойств резиновых смесей и вулканизатов на основе синтетического изопренового каучука СКИ-3 путем его модификации фосфолипидным концентратом. Кроме того, решается важная проблема квалифицированного использования побочного продукта ОАО «Казанский жировой комбинат» – фосфолипидов, образующихся в результате физической рафинации растительных масел.

СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОТИВОВОСПАЛИТЕЛЬНОЙ МАЗИ НА ОСНОВЕ КОМПОНЕНТОВ ПРИРОДНОГО ТОРФА

Романко Т.В.

Институт органической химии Уфимского научного центра РАН
450054, г.Уфа, пр. Октября,71, ИОХ УНЦ РАН, тел./факс: (3472) 35-60-66,
E-mail: romankovg@rambler.ru

Одним из современных и успешных направлений в фармации является разработка экологически безопасных лекарственных средств на основе природных источников сырья. Таким природным источником является торф низинный древесно-травянистый, месторождение «Темное» Томской области, из которого был получен гумат натрия очищенный.

Разработанная мягкая лекарственная форма (МЛФ) «Гуматран» на основе гумата натрия обладает противовоспалительным, ранозаживляющим, противогрибковым, противоаллергическим действием. В качестве основы для мази была взята композиция на основе полиэтиленгликолей (ПЭГ).

Для измерения вязкостных характеристик мази использовался модифицированный реовискозиметор Rheotest-2.1 (цилиндр-цилиндр).

Реограммы 5% мази «Гуматран» носят ярко выраженный неньютоновский характер. Вязкость мази при добавлении гумата натрия значительно повышается (почти на порядок) по сравнению с основой мази. Добавляемый в ПЭГ-основу гумат натрия является одновременно действующим началом мази и структурирующим компонентом. Так, если ПЭГ-основа мази при 20°С имеет предел текучести τ=10 Па, то добавление к ней гумата натрия увеличивает предел текучести до τ=90 Па. С практической точки зрения важно, что формирование структуры мази «Гуматран» носит обратимый характер. Данные реологических исследований показали, что разрушенные в результате термических воздействий структурные образования имеют способность восстанавливаться. При многократном воздействии на композицию в режиме нагрев-охлаждение системе требуется одинаковое время для ее восстановления.

В результате проведенных исследований показано:

- исследуемая МЛФ «Гуматран» проявляет ярко выраженный неньютоновский характер течения;
- в зависимости от температурного режима изученный состав можно отнести к бингамовским пластикам или псевдопластическим жидкостям.
- на кривых течения для малых скоростей сдвига выявлена область, обусловленная вкладом структурообразующего агента в вязкое течение.
- разработанная МЛФ способна восстанавливаться после многократного температурного воздействия в режиме нагрев-охлаждение.

ИЗУЧЕНИЕ УГЛЕВОДНОГО СОСТАВА НАЗЕМНОЙ ЧАСТИ ТОПИНАМБУРА, ВЫРАЩЕННОГО НА ПОЧВЕ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ СВИНЦА

Рохина Е.Ф., Пастухова С.А.

Иркутский государственный университет

Почва служит основным источником многих химических элементов для растений и одновременно является мощным барьером на пути промышленных выбросов, содержащих токсичные вещества и тяжелые металлы. Научными сотрудниками г. Иркутска было установлено повышенное содержание свинца в почве отдельных районов, а для изучения возможности их рекультивации был высажен топинамбур. Эта культура отличается устойчивостью к сложным климатическим условиям Восточной Сибири и формирует значительный урожай биомассы.

Проведено исследование наземной части топинамбура, выращенного на почве с содержанием свинца выше ПДК более чем в десять раз, а результаты исследований сравнивались с данными по топинамбуру, выращенному на контрольных участках, где содержание свинца не превышало фоновых значений. Пробы растений отбирались в несколько этапов в течение периода вегетации через определенное время.

Образцы предварительно обрабатывали органическими растворителями для удаления смолистых веществ, затем определяли выход легко- и трудногидролизуемых веществ. Экстракты подвергали гидролизу в две ступени, состав гидролизатов изучали химическими методами, ТСХ и ЯМР.

Установлено, что содержание легкогидролизуемых веществ в контрольных образцах максимально в пробах середины вегетационного периода и постепенно снижается к октябрю, т.е. к окончанию срока вегетации. В исследуемых образцах не наблюдалось уменьшения выхода этой группы соединений, а содержание редуцирующих резко уменьшалось к концу вегетационного периода. Кроме того, углеводный состав гидролизатов контрольных образцов разнообразен, представлен моно- и дисахаридами, в том числе глюкозой, фруктозой, галактозой и др.

В составе углеводов гидролизатов из образцов, выращенных на почвах с повышенным содержанием свинца, преобладает глюкоза. Зольность исследуемых образцов выше, чем контрольных и не снижается к концу периода вегетации. Высказано предположение, что наличие тяжелых металлов в почве вызывает увеличение срока вегетации топинамбура и одновременно положительно влияет на процесс её рекультивации.

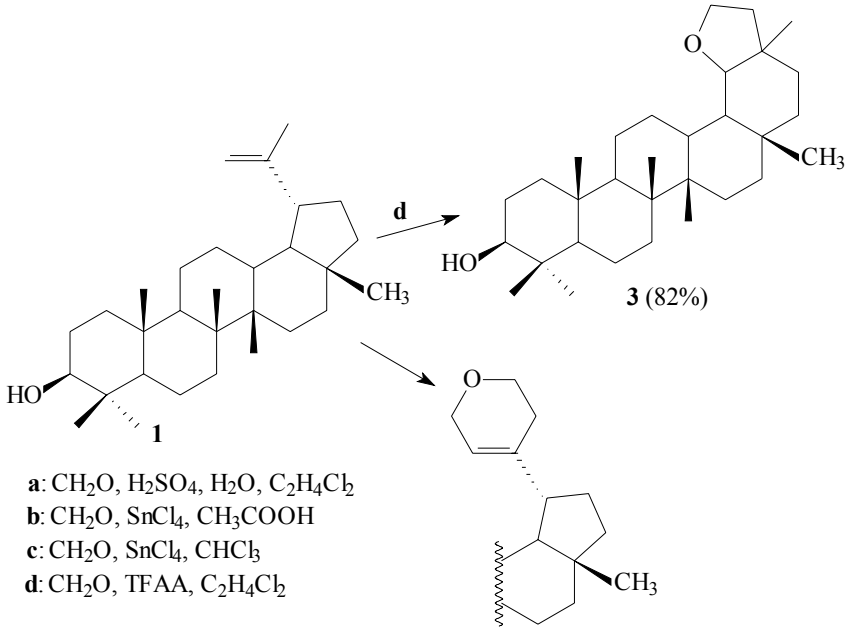
ТРАНСФОРМАЦИЯ ЛУПЕОЛА ПО РЕАКЦИИ ПРИНСА

Рыбина А.В., Шепелевич И.С., Талипов Р.Ф.

Башкирский государственный университет
450074, г. Уфа, ул. Фрунзе, 32

Химические модификации биоактивных природных веществ приводят к новым соединениям, обладающих широким спектром действия. Одними из представителей природных соединений являются тритерпеноиды ряда лупана (бетулин, лупеол, бетулоновая кислота). Интерес к данным тритерпеноидам обусловлен наличием в их структуре реакционноспособых функциональных групп, позволяющих использовать соединения этого класса в качестве исходных веществ для различных химических трансформаций. Одним из направлений является функционализация тритерпеноидов по изопропенильной группе с использованием реакции Принса.

В качестве объекта исследования трансформации по Принсу был выбран лупеол (**1**), содержащий изопропенильную группу при C^{19}.



2 (**a:** 35%, **b:** 52%, **c:** 70%).

Взаимодействие лупеола (**1**) с формальдегидом в условиях реакции Принса осуществлялось в водной среде в присутствии каталитических количеств серной кислоты, в хлороформе в присутствии $SnCl_4$, в уксусной и трифторуксусной кислотах (TFAA).

В водной среде в присутствии каталитических количеств серной кислоты, в хлороформе и в уксусной кислоте происходило образование дигидропирана **2** с выходом до 70%.

При проведении реакции в TFAA был получен продукт карбокатионной перегруппировки **3** с выходом 82%. Интересно отметить, что образование гидрированных фуранов и β-ненасыщенных спиртов в трифторуксусной кислоте в данном случае не наблюдалось. Выделенные продукты идентифицированы ЯМР-, ИК-спектроскопией, данными масс-спектрометрии и элементного анализа.

ОСОБЕННОСТИ СОВРЕМЕННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЭРГОАЛКАЛОИДОВ

Сайбель Е.С.

Всероссийский научно-исследовательский институт лекарственных и ароматических растений (ВИЛАР), г. Москва

Препараты эргоалкалоидов применяются в клинической практике с середины XX века. Один из таких препаратов Абергин – специфический агонист дофамина, усиливает его тормозящее влияние на секрецию гормонов передней доли гипофиза, главным образом пролактина и соматотропина, не влияя на нормальные уровни других гормонов.

Абергин представляет собой смесь двух изомерных мезилатов: 2-бром-α-эргокриптина и 2-бром-β-эргокриптина. Препарат получают полусинтетическим путем из рожков спорыньи эргокриптинового штамма.

Процесс получения субстанции абергина состоит из экстракции алкалоидов из рожков спорыньи, очистки на силикагеле, химической модификации бромированием и получении соли (мезилата).

Эксперименты по обратной эпимеризации эргоалкалоидов позволили возвращать в технологический процесс до 50% эпимеризовавшихся алкалоидов.

В процессе производства в 2002-2005 гг. удалось стандартизовать стадию хроматографической очистки путем подбора оптимального соотношения элюентов, был повышен выход целевых продуктов при бромировании. Масштабирование процесса бромирования также дало прирост выхода 2-Br-производных эргокриптинов.

Совершенствование технологии производства абергина потребовало разработки документации и получения стандартных образцов (РСО) алкалоидов, которые используются при анализе методом ВЭЖХ сырья, полупродуктов и субстанции Абергин.

ИЗУЧЕНИЕ АНТОЦИАНОВ ТРАВЫ МАЛЬВЫ ЛЕСНОЙ *MALVA SILVESTRIS* L.

Сайбель О.Л.

Всероссийский научно-исследовательский институт лекарственных и ароматических растений (ВИЛАР), г. Москва

На протяжении многих лет трава мальвы лесной используется в народной медицине в качестве лекарственного растительного сырья для получения мягчительных и противовоспалительных средств. Мальва лесная – *Malva silvestris* L. сем. *Malvaceae* – дикорастущее однолетнее травянистое растение, которое с успехом культивируется в средней полосе европейской части РФ. По данным литературы, трава мальвы содержит полисахариды, аскорбиновую кислоту, каротин, антоцианы.

Целью нашего исследования являлось изучение качественного и количественного состава антоцианов травы мальвы лесной. Объектом исследования служила трава мальвы, заготовленная на территории Ботанического сада ВИЛАР в 2007 г.

Количественное определение антоцианов проводили методом pH-дифференциальной спектрофотометрии при 510 и 700 нм растворов с pH 1 и 4,5 по методике, изложенной в «Руководстве по методам контроля качества и безопасности биологически активных добавок к пище», Р4.1.1672-03. Длина волны 510 нм.

Качественный состав антоцианов мальвы определяли с помощью ВЭЖХ с использованием спектрофотометрического детектора при длине волны 510 нм.

В результате проведенных исследований установлено, что содержание суммы антоцианов в траве мальвы составляет 0,04%, в составе которых идентифицированы мальвидин-3-глюкозид и цианидин-3-глюкозид.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке нормативной документации на травы мальвы лесной.

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА

Селиванова Н.В., Селянина С.Б., Афанасьев Н.И.

Институт экологических проблем Севера УрО РАН, г. Архангельск
E-mail: lignin@arh.ru

Целлюлозное производство является наиболее крупным потребителем древесины, причем выход целевого продукта составляет около 50 %. Организация процессов получения побочных продуктов целлюлозного производства должна положительно сказаться на экономических показателях предприятий за счет расширения ассортимента товарной продукции, а также повысить комплексность использования древесного сырья и улучшить экологическую обстановку.

Получение целлюлозы сульфатным способом предусматривает полную утилизацию отработанных варочных растворов. Необходимой стадией этого процесса является выделение сульфатного мыла в виде мицеллярных агрегатов. При последующем получении на его основе таллового масла образуется устойчивая гетерогенная система (так называемая, лигно-талловая эмульсия или лигниновая фаза), в которой лигнин склонен распределяться на межфазной границе, экранируя поверхность распределенных в объеме жидкости капель масла и препятствуя коалесценции последних. Таким образом, свойства поверхности лигнина во многом определяют особенности поведения эмульсии в его присутствии.

Вместе с тем, в настоящее время отмечается высокий спрос на различные сорбенты. В частности, начинают широко использоваться различными отраслями промышленности (в том числе, фармацевтической и медицинской) производные лигнина, полученные путем гидролиза растительного сырья (например, лактосорб, полифепан и др.). Черный сульфатный щелок, образующийся в ходе сульфатной варки, также может служить источником для получения лигнинных препаратов. Причем сульфатный лигнин отличается большой удельной поверхностью (около 20 м2/г) и высокой сорбционной способностью по отношению к соединениям различных классов за счет большего числа функциональных групп, чем у других производных лигнина. Кроме того, сульфатный лигнин относится к классу нетоксичных соединений.

Ранее технология получения сульфатного лигнина прошла промышленную апробацию в условиях Соломбальского ЦБК. Однако, изменение сырьевой базы, произошедшее в последние десять лет, требует уточнения технологических параметров данного процесса прежде, чем предлагать его к внедрению в производство. Вместе с тем, влияние породного состава древесного сырья на протекание процесса выделения сульфатного лигнина из черного щелока и сорбционные свойства получаемых продуктов ранее подробно не изучалось.

В докладе представлены результаты изучения сорбционных свойств сульфатных лигнинов, выделенных как из производственных щелоков, так и из черных сульфатных щелоков лабораторных варок обессмоленной древесины ели и березы.

ФИЗИОЛОГО-БИОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ АДАПТАЦИИ ХВОЙНЫХ К НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМУ СТРЕССУ

Симкина С.Ю., Алаудинова Е.В., Миронов П.В.

ГОУ ВПО «Сибирский государственный технологический университет»

На сегодняшний день среди исследователей нет окончательного мнения о безопасном уровне содержания воды в живых растительных тканях при зимних отрицательных температурах. Поведение воды в растительных клетках в условиях сезонного снижения температуры воздуха во многом обусловлено составом водорастворимых веществ (ВВ) цитоплазмы, контролирующих инициацию образования льда в клетках посредством коллигативных и неколлигативных механизмов. Исследование сезонной динамики содержания и состава ВВ цитоплазмы меристем почек ели и сосны, пород, обладающих высокой морозоустойчивостью, является актуальным, поскольку позволит выявить особенности адаптации хвойных к низкотемпературному стрессу.

Результаты исследования показывают, что динамика содержания ВВ в ели и сосне имела сходство. В начале сентября содержание ВВ в тканях меристем обеих пород начинало возрастать, что по срокам совпадало с началом снижения содержания воды в них. Максимальных зимних значений содержание ВВ в меристемах ели и сосны достигало практически одновременно – во второй половине ноября и составляло около 59 и 40% от а.с.м. ткани соответственно. Такой высокий и стабильный уровень содержания ВВ в обеих породах наблюдался в течение всего зимнего периода. При этом содержание ВВ в меристемах вегетативных почек ели было выше, чем в меристемах почек сосны: в августе (сформированные почки) примерно на 15%; зимой (почки в состоянии низкотемпературной устойчивости) – на 19% от а.с.м. ткани. Между содержанием ВВ и влажностью меристем наблюдалась высокая обратная корреляционная зависимость.

Таким образом, анализируя динамику процессов роста содержания ВВ и обезвоживания меристем почек ели и сосны, можно сделать следующий вывод: в начальный период действия механизма резистентности – осенью, при положительных температурах воздуха, происходящее в тканях увеличение содержания ВВ неизбежно приводит к снижению содержания в них воды. Поскольку влажность прилегающих тканей (древесины и коры побега) в этот период низкая, синтезирующиеся ВВ, при неизменных размерах клеток, по существу, вытесняют из них избыток воды. При этом концентрация растворимых веществ в цитоплазме возрастает. Для расчета изменения концентрации ВВ в цитоплазме меристем почек ели и сосны при отрицательных температурах (в условиях внеклеточного льдообразования) были использованы данные по равновесному содержанию воды надо льдом и сезонной динамики содержания ВВ. Установлено, что концентрация ВВ в цитоплазме меристематических клеток при снижении температуры в отрицательной области до минус 40°С может изменяться у ели от 26 до 69% и у сосны от 23 до 65%, при наличии времени, достаточного для установления равенства давлений паров воды надо льдом и внутриклеточным раствором.

СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ СМЕСЕЙ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА И НЕФТЕШЛАМОВ

Симонова В.В.[*], Шендрик Т.Г.[*], Дроздов В.А.[**], Чесноков Н.В.[***]

[*] Институт физико-органической химии и углехимии НАНУ, г. Донецк, Украина
[**] Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, г. Омск, Россия
[***] Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия

Для регулирования структуры, сорбционных и прочностных свойств активных углей (АУ) из гидролизного лигнина (ГЛ) используются методы его химической модификации и со-карбонизации с другими видами органического сырья.

В работе изучено влияние на характер термопревращений ГЛ, выход и свойства АУ добавок нефтешлама (НШ), который содержит связующие и структурообразующие компоненты.

В качестве исходного материала для получения АУ использовали лигнин – отход гидролизной переработки древесины (Красноярский биохимический завод, Россия). Нефтешламы, образующиеся при очистке цистерн, представляли собой водную эмульсию тяжелых фракций нефти с примесями ПАВ. Смеси ГЛ и НШ готовили механическим смешением. АУ получали в совмещенном процессе пиролиз/парогазовая активация.

Изучены закономерности термических превращений ГЛ, НШ и их смесей, а также структурных характеристик получаемых АУ методами ДТА, ИКС, РСА, БЭТ, элементного анализа и микроскопии.

В результате выполненных исследований установлено, что нефтешламы выступают в качестве связующих и структурообразующих компонентов при термических превращениях лигнина. Полученный из смеси лигнина и нефтешлама АУ представлял собой прочные спекшиеся частицы, чем существенно отличался от порошкообразного угля из ГЛ. Добавки НШ влияют на характер термодеструкции ГЛ и его надмолекулярную структуру.

Хотя выход АУ из смесей ГЛ и НШ несколько ниже, чем из ГЛ, наличие нефтешлама в смеси способствует росту удельной поверхности АУ, получаемых при 700-900 °С. При этом доля мезопор со средним диаметром 5,0-5,6 нм возрастает в 3 раза в присутствии добавки НШ. Микропористая структура АУ из смеси и ГЛ примерно одинакова и представлена микропорами со средним диаметром 0,7-0,8 нм.

Несмотря на различие в пористой структуре АУ из смесей и из ГЛ, их адсорбционная активность по иоду и метиленовому голубому практически не отличается. Такие преимущества АУ из смесей ГЛ и НШ, как наличие развитой мезопористой структуры с узким распределением мезопор по размерам, высокая удельная поверхность (до 750 $м^2/г$), повышенная прочность и возможность получения ПУМ с заданной геометрической формой и размерами открывает широкие перспективы для их применения в качестве углеродных сорбентов, подложек и носителей для катализаторов.

ЯМР АНАЛИЗ МОДИФИЦИРОВАННОГО РАПСОВОГО МАСЛА

Скаковский Е.Д.[1], Опанасенко О.Н.[2], Жигалова О.Л.[2], Крутько Н.П.[2], Гайдукевич О.А.[1]

[1] Институт физико-органической химии НАН Беларуси, г. Минск
[2] Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, г. Минск

В настоящее время поверхностно-активные вещества (ПАВ) находят все более широкое применение в различных технологиях. Их применяют как флотореагенты, диспергаторы, эмульгаторы, присадки, модификаторы, структурообразователи, компоненты пожаротушащих составов, косметических средств. Разработка методов синтеза ПАВ на основе дешевого растительного сырья является актуальной и современной задачей. Одновременно важна разработка методов экспрессного анализа состава образующихся в результате композиций.

Цель настоящей работы – ^{1}H и ^{13}C ЯМР анализ модифицированного рапсового масла (РМ).

Были записаны спектры исходного РМ, три образца аминированного и по одному образцу эпоксидированного и фосфорилированного РМ в $CDCl_3$. Кроме того, для идентификации сигналов компонентов масел записаны спектры жирных кислот (ЖК): пальмитиновой (1), стеариновой (2), олеиновой (3), линолевой (4), α-линоленовой (5) и эруковой (6), глицерина (7) и смеси аминов (8), которыми обрабатывали РМ.

Спектры ^{1}H, ^{13}C ЯМР регистрировали в количественном режиме на спектрометре AVANCE-500 с рабочей частотой 500 МГц для 1H и 125 МГц для ядер ^{13}C.

Результаты анализа показали, что жирнокислотный состав анализируемого РМ следующий: 1 – 5%, 2 – 1%, 3 – 56%, 4 – 19%, 5 – 9% и 6 – 5%. Содержание диглицеридов составляет ~3%.

Установлено, что в составе (8) преобладает диэтитентриамин. Обработка этой смесью РМ приводит к образованию амидов ЖК и свободного (7), молярное содержание которого в три раза меньше, чем образовавшихся амидов. В образцах не обнаружены ни исходное РМ, ни (8). При изменении режима обработки увеличивается доля амидов, образовавшихся из аминов с большей молекулярной массой, чем у диэтилентриамина. Соотношение ЖК в образцах аминированного масла остается таким же, как и в исходном РМ, что указывает на практически одинаковую скорость аминирования различных ЖК.

Анализ эпоксидированного РМ, полученного окислением кислородом воздуха исходного масла при повышенной температуре показал, что наряду с глицеридами ЖК присутствуют сигналы новых соединений – продуктов окисления РМ, а интегральная интенсивность линий, принадлежащих олефиновым атомам, меньше, чем в исходном соединении на 30%. Жирнокислотный состав изменился по сравнению с исходным РМ и составлял: 1 – 5%, 2 – 1%, 3 – 45%, 4 – 13%, 5 – 4%, 6 – 4%. Таким образом, содержание триглицеридов (3) и (6) уменьшилось на 20%, (4) – на 32%, а (5) – на 56%, указывая на большую лабильность (5) к действию кислорода.

Показано, что фосфорная кислота разрушает триглицериды ЖК с образованием диглицеридов и свободных ЖК. Состав смеси фосфорилированного РМ оказался следующим: свободные ЖК – 12%, sn-1,3-диглицериды – 12%, триглицериды – 65%, sn-1,2-диглицериды – 6%.

ТЕРМИЧЕСКИЕ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ЛЕВОПИМАРОВОЙ КИСЛОТЫ

Скаковский Е.Д.[1], Тычинская Л.Ю.[1], Гайдукевич О.А.[1], Козлов Н.Г.[1], Клюев А.Ю.[2], Бей М.П.[2], Опанасенко О.Н.[3], Барановский А.В.[4]

[1] Институт физико-органической химии НАН Беларуси, г. Минск
[2] Институт химии новых материалов НАН Беларуси, г. Минск
[3] Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, г. Минск
[4] Институт биоорганической химии НАН Беларуси, г. Минск

Левопимаровая кислота (ЛК) – главный компонент живицы сосны обыкновенной, являющейся источником скипидара и канифоли, широко применяемых в разных отраслях промышленности. ЛК легко изомеризуется в неоабиетиновую, палюстровую и абиетиновую кислоты, что сказывается на качестве канифоли. Несмотря на широкое применение канифоли, изомеризация ЛК и роль кислорода при ее нагревании изучены недостаточно, а сведения о фотохимии этой кислоты практически отсутствуют.

Цель настоящей работы – анализ термических превращений ЛК как в виде индивидуального соединения, так и в виде деаэрированных и воздушно-насыщенных растворов, а также исследование ее фотохимических реакций.

Исследовалась ЛК, выделенная из живицы *Pinus silvestris* L. Содержание основного компонента составляло 92%. Готовили 0.2 М растворы ЛК в CH_3OH и CD_3OD. Для анализа продуктов реакций использовали метод ЯМР. Записывали ^1H, ^{13}C и двумерные спектры (COSY, NOESY, HMBC и HSQC) на спектрометре AVANCE-500. При различных температурах проведены кинетические исследования термических превращений индивидуальной ЛК, термолиз метанольных растворов осуществляли при 413К, а фотолиз – полным светом ртутной лампы ДРШ–500 при комнатной температуре. При этом растворы находились в кварцевых запаянных ампулах-«вкладышах», диаметр которых позволял помещать их через определенные промежутки времени в ампулу ЯМР и регистрировать спектры.

Анализ спектров ЯМР продуктов разложения индивидуальной ЛК показал, что во всех образцах присутствуют дегидроабиетиновая, неоабиетиновая, абиетиновая, пимаровая и палюстровая смоляные кислоты. Понижение температуры нагревания приводит к уменьшению выхода неоабиетиновой и возрастанию доли абиетиновой и палюстровой кислот. Содержание дегидроабиетиновой кислоты зависит от количества кислорода, находящегося в реакционном сосуде. Установлено, что наряду с изомеризацией ЛК наблюдается миграция изопропильной группы в ароматическом кольце дегидроабиетиновой кислоты.

При нагревании метанольных растворов ЛК уменьшается содержание исходного соединения и увеличивается количество абиетиновой и палюстровой кислот. Кроме того, дегидроабиетиновая кислота – продукт диспропорционирования ЛК с растворенным кислородом – испытывает миграцию изопропильной группы в ароматическом кольце.

Обнаружено, что фотолиз метанольных растворов сопровождается изомеризацией ЛК с образованием новой смоляной кислоты, содержащей бициклический фрагмент [2.2.0] гексена.

СВОБОДНОРАДИКАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ БЕЛКОВ В ПРИСУТСТВИИ ПЕКТИНОВЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ

Смирнов В.В.[*], Здрогова О.А.[**]

[*] Институт физиологии Коми НЦ УрО РАН,
[**] Сыктывкарский государственный университет, г. Сыктывкар
E-mail: smirnov@physiol.komisc.ru

Пектиновые полисахариды ингибируют развитие свободнорадикальных процессов в тканях животных [1,2,3]. Показано, что яблочный пектин, в отличие от клюквенного, снижает окислительное повреждение белков стенки толстой кишки мышей, вызванное воспалением [4]. Действие пектинов на окислительную модификацию белков *in vitro* ранее не оценивалось.

Цель работы заключается в определении действия пектинов на окислительное повреждение белков в условиях *in vitro*.

В качестве субстрата для окисления использовали бычий сывороточный альбумин (БСА) и овальбумин (ОВА). Окисление индуцировали с помощью смеси ионов меди (II) и перекиси водорода (реактив Фентона). Пектины, полученные из яблок, цитрусов и ягод клюквы, добавляли к пробам в диапазоне 0,1-1 мг/мл. Положительным контролем служила этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА, 0,1-1 ммоль/л). Степень окислительного повреждения оценивали по концентрации карбонильных групп [5].

Установлено, что реактив Фентона увеличивает концентрацию карбонильных групп в БСА до 606±95 (n=6), а в ОВА до 802±39 (n=12) ммоль/моль белка. Количество карбонильных групп составляет 648±59 (n=6) и 606±34 (n=6) ммоль/моль БСА, окисленного в присутствии яблочного пектина в концентрации 0,1 и 1 мг/мл соответственно. Содержание карбонильных групп в ОВА равняется 794±80 (n=6), 828±48 (n=9) и 837±72 (n=6) ммоль/моль белка при концентрации яблочного пектина 0,25, 0,5 и 1 мг/мл соответственно. Окисление БСА не изменяется под влиянием цитрусового и клюквенного пектинов (1 мг/мл) и составляет 656±31 (n=6) и 516±77 (n=6) ммоль/моль белка соответственно. ЭДТА в концентрации 0,5 ммоль/л ингибирует окисление БСА на 36% и ОВА на 25%.

Таким образом, свободнорадикальное повреждение белков не зависит от присутствия пектиновых полисахаридов. По-видимому, ингибирующее действие пектинов на окисление белковых молекул *in vivo* обусловлено опосредованным влиянием на свободнорадикальные процессы, например, через усиление механизмов антиоксидантной защиты.

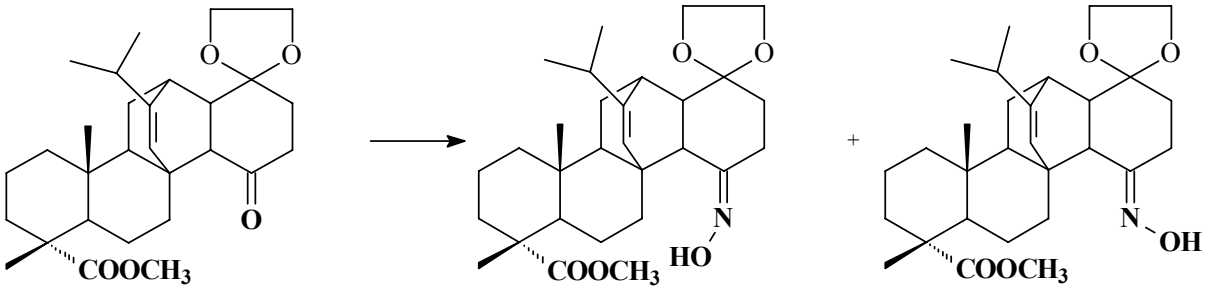
1. Khasina E.I. et al. // Russian Journal of Marine biology. 2003, Vol. 29 (4), P. 254-259.
2. Галкин Б.Н. и др. // Укр. биохим. журн. 1994, Том. 66(3), С. 254-259.
3. Popov S.V. et al. // World J Gastroenterol. 2006, Vol. 12 (41), P. 240-242.
4. Smirnov V.V., Ovodova R.G. // 14th European carbohydrate symposium “Eurocarb 14”, September 2-7, 2007, Lubeck, Germany. - Lubeck, 2007. - C. 437.
5. Арутюнян А.В. и др. // Метод. рек. – СПб.: ИКФ “Фолиант”, 2000. – 104с.

СИНТЕЗ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА 1-ДИОКСОЛАНО-4-ОКСИМИНОДИГИДРОХИНОПИМАРОВОЙ КИСЛОТЫ

Смирнова И.Е., Третьякова Е.В., Флехтер О.Б.

Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук
450054, г. Уфа, пр. Октября, 71; E-mail: obf@anrb.ru

Поскольку не ослабевает интерес к азатерпеноидам ввиду их разнообразной биологической активности, нами проведен синтез и установлена структура метилового эфира 1-диоксолано-4-оксиминодигидрохинопимаровой кислоты.



I **IIa** **IIb**

Синтез метилового эфира 1-диоксолано-4-оксиминодигидрохинопимаровой кислоты **II** проводили взаимодействием кетона **I** с солянокислым гидроксиламином при кипячении в пиридине с выходом 95%. Согласно спектру ЯМР ^{1}H сырой продукт представлял собой смесь *син*- **IIa** и *анти*-оксимов **IIb** в соотношении 1:4 . Соединение **IIb** с *анти*-конфигурацией кристаллизовали из метанола с выходом 57%. Структура метилового эфира 1-диоксолано-4-*анти*-оксиминодигидрохинопимаровой кислоты **IIb** установлена методом РСА.

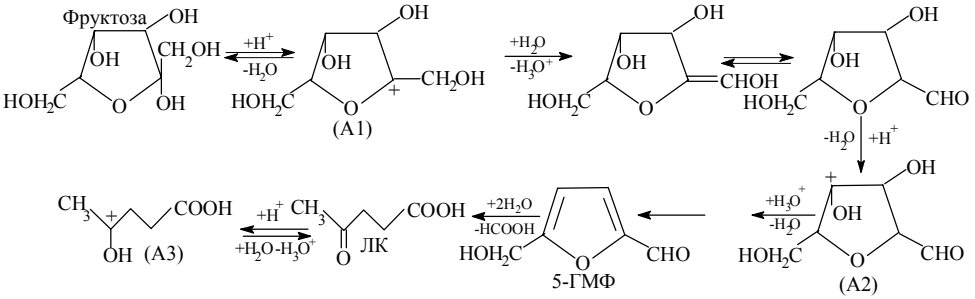
ПРИРОДА И МЕХАНИЗМ СНИЖЕНИЯ СЕЛЕКТИВНОСТИ КИСЛОТНО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОВ В ЛЕВУЛИНОВУЮ КИСЛОТУ

Смирнова М.А., Тарабанько В.Е., Черняк М.Ю.

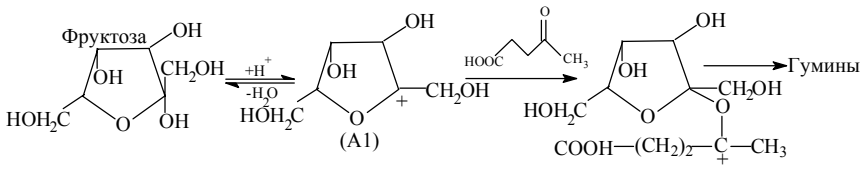
Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск
E-mail: veta@icct.ru

Одним из направлений переработки гексозных растительных углеводов является их кислотно-каталитическая конверсия в водной среде с образованием левулиновой кислоты (ЛК) и 5-гидроксиметилфурфурола (5-ГМФ), которые применяются в пищевой, парфюмерной промышленности, в производстве фармацевтических препаратов, полимеров и добавок к моторным топливам. Проведение таких процессов в концентрированных растворах углеводов сталкивается с проблемой их невысокой селективности.

Нами изучено влияние добавок конечных (ЛК) и начальных продуктов (глюкозы) на кислотно-каталитическую конверсию фруктозы. В качестве катализатора использовался гидросульфат натрия с добавками серной кислоты. Установлено, что выход ЛК снижается при увеличении количества добавок ЛК и глюкозы, а масса гуминовых веществ возрастает в линейной зависимости. Это свидетельствует о взаимодействии ЛК с углеводом. По полученным результатам, а также известным литературным данным предложена гипотеза о механизме образования целевых продуктов и гуминовых веществ из одних и тех же карбкатионов, общепризнанных интермедиатов кислотно-каталитической конверсии карбогидратов [1]. Образующиеся карбкатионы (А1) могут реагировать с водой и через несколько элементарных стадий давать левулиновую кислоту:



или с молекулами исходных веществ, приводя к образованию гуминов:



Согласно предложенной гипотезе, селективность процесса конверсии определяется соотношением вкладов данных маршрутов. Поэтому увеличение концентрации углевода снижает активность воды в системе и, тем самым, снижает селективность конверсии. Таким образом, для увеличения селективности кислотно-каталитической конверсии углеводов образующуюся левулиновую кислоту нужно отделять от исходного углевода. Такой подход реализован нами в двухфазных системах вода – бутанол с использованием гидросульфата натрия с добавками серной кислоты в качестве катализатора [2].

1. Коптюг В. А. Избранные труды. Карбкатионы: строение и реакционная способность, Т. 1, М., 2001. 418 с. **2**. Тарабанько В.Е., Смирнова М.А., Черняк М.Ю. //Химия в интересах устойчивого развития, 2005. т. 13. вып. 4. С. 551-558.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ФЛАТЕРОНА ПРИ ЭКСТРАКЦИИ НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ *THERMOPSIS ALTERNIFLORA*

Сотимов Г.Б., Маматханов А.У.

Институт химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова АН РУз,
100170, г. Ташкент, пр. акад. Х. Абдуллаева, 77
E-mail: dr.Sotimov@mail.ru

Основне факторы риска, повышающие возможность развития и осложняющие течение сердечно-сосудистых заболеваний, в основном связаны с отягощением ангиопатологии из-за дислипопротеидемий, атеросклероза аорты, венечных артерий сердца и других сосудов. Более привлекательными в этом плане пока остаются препараты, которые не являются чужеродными для организма человека и проявляющие выраженное коррегирующее влияние на нарушенный липидный обмен. К таким препаратам можно отнести суммарный препарат флавоноидной природы, получаемый из надземной части термопсиса очередноцветкового (*Thermopsis alterniflora* Rgl. et. Schmalh), в состав которого входят флавоноиды формононетин, хризоэриол, апигенин, лютеолин, термопсозид и цинарозид.

Препарат проявляет нормализующее действие на нарушенный обмен холестерина, ингибирует процессы свободно-радикального окисления липидов в организме, уменьшает соотношение холестерин/фосфолипиды в органах и тканях, улучшает энергопотенциал клеточных систем.

Как ранее сообщалось, нами был изучен процесс экстракции суммы флавоноидов из надземной части термопсиса очередноцветкового [1].

Известно, что экстрагирование природных соединений зависит от многих факторов, каждый из которых в большей или меньшей степени влияет на выход конечного продукта. Одним из этих факторов является очистка экстракта от примесей.

В спиртовый экстракт из надземной части *Thermopsis alterniflora* (0,5 кг) наряду с флавоноидами переходит значительное количество балластных веществ (пигменты, хлорофиллы и др.). Удаление их в начале процесса позволит значительно упростить технологию производства и снизить потери конечного продукта. Для удаления основного количества балластных веществ кубовый остаток обрабатывали равным объемом бензина. При этом основное количество балластных веществ переходит в бензин. После отделения балластных веществ из водно-спиртового раствора выпадает осадок, который отделяли фильтрованием, промывали экстракционным бензином, высушивали и получили флатерон, выход которого составил 79.6%.

1. Сотимов Г.Б., Маматханов А.У. и др. Технология получения суммарного флавоноидного препарата из Thermopsis alterniflora, его лекарственной формы и оценка их гиполипидемической активности // Хим.-фарм. журн., 2003. – №4 (32). С. 42-44.

ЭКСТРАКЦИОННЫЙ СПОСОБ ВЫДЕЛЕНИЯ ЛИГНАНСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИЙ ИЗ СЕМЯН ЛЬНА МАСЛИЧНОГО

Стасевич О.В., Михаленок С.Г.

Белорусский государственный технологический университет

Лигнаны – вещества растительного происхождения, обладающие широким спектром биологически активных свойств и характеризующиеся наличием в своей структуре двух фенилпропановых единиц. Эти соединения содержатся в различных частях некоторых растений. Особенно богаты лигнанами семена льна масличного (*Linum usitatissimum*). В них содержится большое разнообразие лигнанов: матаирезинол, изоларицирезинол, пинорезинол, ларицирезинол, но основным лигнаном является диглюкозид секоизоларицирезинола (SDG) или (+)-[2*R*,2'*R*]-бис[(4-гидрокси-3-метоксифенил)-метил]-1,4-бутандиил-бис(b-глюкопиранозид), содержание которого в льняном семени достигает 3% в пересчете на обезжиренную массу.

Лигнаны обладают антиоксидантными, противовоспалительными и противоопухолевыми свойствами, повышают общий иммунитет, обладают противовирусным действием за счет ингибирования вирусной обратной транскриптазы. Все эти свойства делают актуальным выделение этих веществ, как в чистом виде, так и обогащенных лигнанами композиций.

Цель данной работы – разработать эффективный способ получения лигнан-обогащенных фракций из семян льна масличного с применением экологически безопасных растворителей.

Получение лигнансодержащей фракции осуществляли по схеме, включающей в себя несколько стадий: обезжиривание измельченных оболочек льняных семян, их экстракцию, гидролиз с последующей нейтрализацией и концентрированием полученного экстракта. Для выбора оптимальных условий проведения процесса экстракции были проанализированы ранее проведенные исследования в этом направлении. Из ряда использованных экстракционных смесей мы выбрали водно-этанольную систему, обеспечивающую высокий выход экстрактивных веществ, а также безопасное проведение процесса. Мы совместили проведение этапов гидролиза и экстракции, что привело к сокращению продолжительности процесса до 1 ч при температуре 60°С и до 5 мин при использовании микроволновой энергии. Качественный и количественный анализ полученного экстракта осуществляли методом ВЭЖХ.

Таким образом, был разработан эффективный экологически безопасный экстракционный способ получения лигнансодержащих композиций.

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕЦИФИКИ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ РЕДУЦИРУЮЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Стокозенко В.Г., Неманова Ю.В.

Институт химии растворов РАН, Россия, г. Иваново
E-mail: vgs@isc-ras.ru

В проведенных ранее исследованиях было установлено, что гидролитическая деструкция целлюлозы в щелочной среде сопровождается возникновением и ростом редокспотенциала, что связано с деполимеризацией целлюлозы и накоплением в растворе редуцирующих веществ, в частности глюкозы. При этом высказано предположение, что одним из условий активации процесса гидролиза гликозидных связей является повышенная нуклеофильность гидроксида натрия.

С целью экспериментального доказательства высказанного предположения проведено исследование кинетики процессов перехода в раствор глюкозы, образующейся при гидролизе под действием гидроксида натрия целлюлоз различного происхождения. Для каждого вида целлюлоз проведен расчет кинетических характеристик (константы скорости и энергии активации) процесса перехода в раствор глюкозы. Установлено, что в зависимости от вида целлюлозы значение константы скорости образования глюкозы может изменяться от $7{,}5\cdot10^{-6}$ до $2{,}5\cdot10^{-4}$ $с^{-1}$, а энергия активации – в 2 раза. На основании анализа морфологической структуры целлюлозных материалов предложено объяснение различию кинетических параметров процесса их гидролитической деструкции.

ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЕ ОГНЕЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ СУБЕРИНА КОРЫ БЕРЕЗЫ

Судакова И.Г., Гарынцева Н.В.

Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск

Среди множества разработанных средств огнезащиты древесины наиболее эффективными являются составы и покрытия интумесцентного (вспенивающегося) типа. Их важным преимуществом является возможность применения в виде относительно тонких защитных слоев, толщина которых растет в процессе высокотемпературного нагрева. Новыми вспенивающими композициями являются смеси суберина коры березы с крахмалом, не имеющие в своем составе азот-, галоген-, фосфорсодержащих и других добавок, способных при горении образовывать какие-либо токсичные вещества.

Целью работы являлось выяснение особенностей термических превращений смесей суберина с крахмалом.

Для получения полимолекулярных комплексов суберина с крахмалом в лабораторных условиях использовали природный биополимер – суберин, полученный гидролизом бересты коры березы 3%-ным водно-спиртовым раствором КОН. Суберин и картофельный крахмал тщательно смешивали при температуре 60°С и выдерживали в течение 130 мин при непрерывном перемешивании. Затем из полученной массы прессовали образцы толщиной 1 мм и высушивали при 130°С в течение 60 мин.

Термохимическим методом изучен характер изменения относительной деформации смесей суберина с крахмалом при повышении температуры под влиянием приложенной постоянной силы. Заметный рост деформации образцов наблюдается до температуры 120°С для чистого крахмала и до 140°С для комплексов суберина с крахмалом, а затем относительная деформация биополимеров увеличивается с очень малой постоянной скоростью до 160°С для крахмала и 180°С для смесей суберина с крахмалом. Деформационные изменения биополимеров в данном температурном интервале связаны, по-видимому, с удалением адсорбированной воды, при этом они сами остаются в стеклообразном состоянии. Дальнейшее повышение температуры приводит к резкому увеличению относительной деформации всех исследуемых образцов, т.е. происходит их размягчение, а температура при которой это происходит – температура стеклования T_g – равна 160 и 180°С для крахмала и смесей с суберином, соответственно. Деформация образцов активно растет до температуры текучести T_f = 200 и 210 °С, для смесей крахмала с суберином и крахмала, соответственно, выше которой они переходят в вязкотекучее состояние.

Визуальное наблюдение за поведением смесей крахмала с суберином при 5-минутной термообработке в изотермических условиях показало, что при 200°С происходит практически 7-кратное их увеличение (вспенивание). При этом помимо испарения адсорбированной влаги, вероятно, протекают реакции внутримолекулярной дегидратация с участием гидроксильных групп крахмала и начинаются реакции декарбоксилирования карбоксильных групп суберина. Количество выделившихся газообразных продуктов – воды и диоксида углерода – вполне достаточно для достижения 7-кратного коэффициента вспучивания.

Таким образом, полимолекулярные комплексы суберина с крахмалом могут быть применимы в качестве огнезащитных покрытий интумесцентного типа, при этом температура перехода их из стеклообразного состояния в вязкотекучее ниже, чем у крахмала.

ПОВЫШЕНИЕ ВЛАГОСТОЙКОСТИ ДРЕВЕСНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ТОПЛИВНЫХ БРИКЕТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СУБЕРИНОВЫХ СВЯЗУЮЩИХ

Судакова И.Г., Гарынцева Н.В., Иванченко Н.М.

Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск

В настоящее время в мире все большее внимание уделяется повышению экологической безопасности конструкционных материалов и бытовых топлив. В связи с этим, получение древесных материалов и брикетированных топлив с применением нетоксичных связующих – природных биополимеров, является актуальной задачей исследований.

Для получения прочного композита необходимо обеспечить уплотнение и склеивание древесных частиц, из которых он состоит. Простое спрессовывание древесных частиц при больших давлениях, хотя и обеспечивает их физико–механическую связь и удовлетворительную прочность, но такие прессованные материалы легко разрушаются под действием влаги.

Целью данной работы являлось изучение влияния суберинових связующих из коры березы и способа их модифицирования на влагостойкость получаемых прессованных древесных материалов и топливных брикетов.

В качестве основы древесных материалов и топливных брикетов были выбраны сосновые опилки фракционного состава < 2,5 мм, с влажностью 3,8% масс. В качестве связующих веществ использовали природный биополимер – суберин, полученный щелочной экстракцией коры березы 5%-ным водным раствором КОН, а также обработанную 7%-ным водным раствором КОН кору березы. Связующее и древесный наполнитель в соотношении 30:70 тщательно смешивали при температуре 160°С. Затем полученную массу прессовали на лабораторном прессе при 10 МПа и при 40 МПа для получения древесных плитных материалов и топливных брикетов соответственно. Водопоглощение определяли по ГОСТу 10632-89.

Было изучено влияние способа модифицирования суберинових связующих на влагостойкость древесных плитных материалов. Химическое модифицирование суберина проводили путем его окислительной обработки 1,5% азотной кислотой или 2,7% пероксидом водорода при температуре 95°С в течение 5 часов. Термическое модифицирование суберина заключалось в его выдержке при температуре 175°С в течение 2 часов. Для повышения влагостойкости прессованных образцов с немодифицированным суберинових связующим применяли их термическую обработку на воздухе при температуре 180°С в течение 2 часов.

Установлено, что все использованные способы модификации снижают водопоглощение древесных плитных материалов и топливных брикетов. Наиболее высокой влагостойкостью отличаются прессованные материалы, полученные с применением химически модифицированного суберина, представляющего собой аморфный порошок коричневого цвета с $T_{пл}$ 160-165 °С и влажностью 9,8%.

COMPONENTS OF *ARTEMISIA GLAUCA*. NEW 5,7,4'-TRIHYDROXY-2'-METHOXY-2-PHENOXYCHROMONE

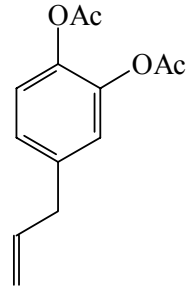
Ye.M. Suleimenov[a], W.De Borggraeve[b], W. Dehaen[b]

[a] L.N. Gumilyov Eurasian National University, 010008, Astana, Munaitpassov st., 5.
E-mail: syerlan75@yandex.ru
[b] Catholic University of Leuven, Celestijnenlaan 200F, 3001 Belgium

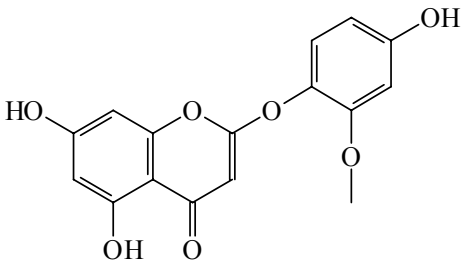
Previously from *Artemisia glauca* was isolated aromatic acetylenes [1], coumarines [2], heptadeca-1,8 (*cis*)-16-trien-11,13-diine-15-ol [3] and investigated composition of essential oil by GC/MS [4-6].

We investigated composition of underground part of *Artemisia glauca* wormwood, collected in East Kazakhstan region (Altai) in July 2007.

By separation of chloroform extract (20 g) of *A. glauca* plant (1 kg) by column chromatography on SiO_2 and elution by heptane-EtOAc (4:1, 7:3, 1:1) was isolated compounds **1-3** respectively, which according b.p., mass spectra data, UV-, NMR ^1H and ^{13}C spectra elucidated as 4-allylpyrocatehole-1,2-diacetate **1** [7], β-sitosterol **2** [8] and new 5,7,4'-trihydroxy-2'-metoxy-2-phenoxychromone **3**. Signals of protons and carbon atoms were correlated by using COSY, HSQC, HMBC and DEPT experiments.



1



3

1. Greger, H., 1979. Phytochemistry 18 (8), 1319-1322.
2. Zarubina, L.A., 1992. Khimiya prirod. soedin. 1, 137-138.
3. Huneck, S., Bohlmann, F., Banerjee, S., Hartono, L., Ang, W., Khaidav, T. 1985. Pharmazie 40 (5), 365-366.
4. Shatar, S., Dung, N.X., Karashawa, D., 2003. Journal of Essential Oil-Bearing Plants 6 (3), 203-206.
5. An, C., Yang, W., Zhong, J., Du, N., Xing, S., 2001. Zhongcaoyao 32 (7), 591.
6. Polyanskaya, E.V., Korolyuk, E.A., Tkachev, A.V., 2007. Chemistry of Natural Compounds 43(5), 544-547.
7. Ono, Kashichi, Hirayama, Shin-ichi, 1937. Nippon Kagaku Kaishi 58, 926-931.
8. Vanghelovici, M., Angelescu, B.N., 1935. Bul.soc.chim. Romania 17, 177-190.

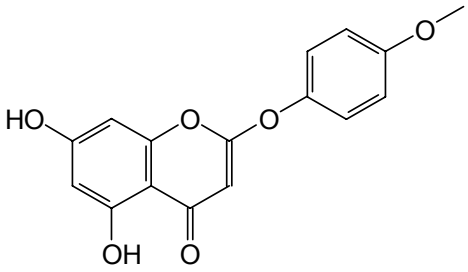
SECONDARY METABOLITES OF *ARTEMISIA COMMUTATA* BESS.

Ye.M. Suleimenov[a], W.De Borggraeve[b], W. Dehaen[b]

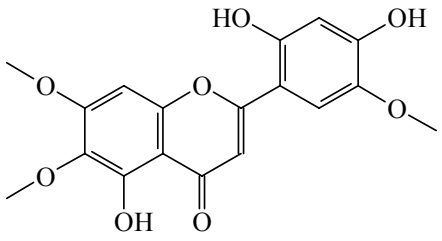
[a] L.N. Gumilyov Eurasian National University, 010008, Astana, Munaitpassov st., 5.
E-mail: syerlan75@yandex.ru
[b] Catholic University of Leuven, Celestijnenlaan 200F, 3001 Belgium

Only the composition of the essential oils of *Artemisia commutata* Bess. (*Compositae*) collected in Mongolia was investigated by means of GC/MS before. The volatile composition of *A. commutata* contain high percentages of sesquiterpenes (β-caryophyllene 10.52%, germacrene-D 14.28%, and α-zingiberene 12.76%) with a major component (20.35%) which has not yet been identified [1].

Aerial parts of A. commutata were collected from Altai of East Kazakh region. Air-dried and ground aerial plant of A. commutata were successively extracted with chloroform. The chloroform extract (20 g) after concentration under reduced pressure was subjected to column chromatography over Silica gel (0.06-0.2 mm) using a heptane–ethyl acetate mixture as eluent. A total of 110 frs of ca. 350 ml each were collected. Eluted with heptane–EtOAc (17:3, 7:3, 1:4) to afford compounds 1-3, which according m.p., mass-spectra data, UV-, NMR ^{1}H and ^{13}C spectra was elucidated as β-sitosterol **1**, 2-phenoxychromone 6-demethoxy-4'-O-methylcapillarsin **2** [2] and flavonoid arcapillin **3** [3-5] respectively. Signals of protons and carbon atoms were correlated using COSY, HSQC, HMBC and DEPT experiments.



2



3

1. Shatar, S., Altanchimeg, D., Altantsetseg, S., Dariimaa, S., 1999. Journal of Essential Oil-Bearing Plants 2 (2), 56-67.
2. Leon, L., Maldonado, E., Cruz, A., Ortega, A., 2004. Planta Medica 70 (6), 536-539.
3. Komiya, T., Naruse, Y., Oshio, H., 1976. Yakugaku Zasshi 96, 855.
4. Kitagava, I., Fukuda, Y., Yoshihara, M., Yamahara, J., Yoshikawa, M., 1983. Chem. Pharm. Bull. 31, 352.
5. Namba, T., Hattori, M., Takehana, Y., Tsunezuka, M., Tomimori, T., Kizu, H., Miyaichi, Y., 1983. Phytochemistry 22, 1057.

COMPONENTS OF *SENECIO VISCOSUS* L.

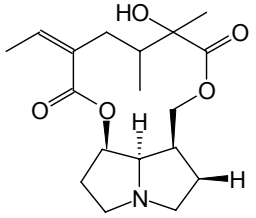
Ye.M. Suleimenov[a], S.B. Rahmadieva[a], W.De Borggraeve[b], W. Dehaen[b]

[a] L.N. Gumilyov Eurasian National University, 010008, Astana, Munaitpassov st., 5.
E-mail: syerlan75@yandex.ru
[b] Catholic University of Leuven, Celestijnenlaan 200F, 3001 Belgium

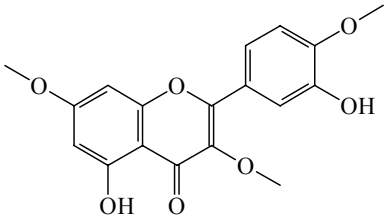
Previously from *Senecio viscosus* L. plant was isolated alkaloid senecionin [1], and then described structures of alkaloids scvalidin and S-F [2]. Chemical composition of *S. viscosus* was also investigated in Bulgaria [3]. Composition of amino acids of foliants surfaces [4] and generation of pyrrolizidin alkaloids produced by cultures of cells was investigated [5].

For study of composition of *S. viscosus*, growing in Kazakhstan we used underground part of plant which collected nearest Bayanauyl village (Toraigyr lake) of Pavlodar region at 10 August 2007.

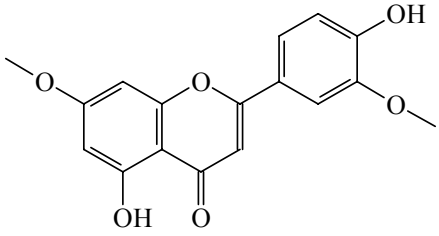
The Extract (60 g) was separated by column chromatography by elution mixture of solvents heptane-ethyl acetate (7:3, 3:2, 3:7, 1:100) and was isolated compounds **1-4** respectively, which according m.p., mass spectra data, UV-, NMR ^{1}H and ^{13}C spectra elucidated as β-sitosterol **1** [6], alkaloid platifillin **2** [7], flavanoids ayanin **3** [8] and velutin **4** [9]. Signals of protons and carbon atoms were correlated by using COSY, HSQC, HMBC and DEPT experiments.



2



3



4

1. Barger, G., Blackie, J.J., 1936. Journal of the Chemical Society, 743-745.
2. Santavy, F., Sula, B., Manis, V., 1962. Coll. Czech.Chem.Comm. 27, 1666-1671.
3. Sidjimov, A., Tashev, A. 2005. Godishnik na Sofiiskiya Universitet "Sv. Kliment Okhridski", Khimicheski Fakultet. 97 (2),139-147.
4. Soldaat, L.L., Boutin, J.-P., Derridj, S., 1996. Journal of Chemical Ecology. 22 (1), 1-12.
5. Von Borstel, K., Hartmann, T., 1986. Plant Cell Reports. 5 (1), 39-42.
6. Vanghelovici, M., Angelescu, B.N., 1935. Bul.soc.chim. Romania. 17, 177-190.
7. Trigo, J.R., Leal, I.R., Matzenbacher, N.I., Lewinsohn, T.M., 2003. Biochemical Systematics and Ecology. 31, 1011–1022.
8. Filho, R.B., Gottlieb, O. R., 1971. Phytochemistry. 10 (10), 2433-2450.
9. Chemesova, I.I., Belenovskaya, L.M., Markova, L.P., 1983. Khimiya prirod. soedin. 3, 384-385.

FLAVONOL KEMPFEROL AND ITS GLYCOSIDE FROM *CALLIGONUM TETRAPTERUM*

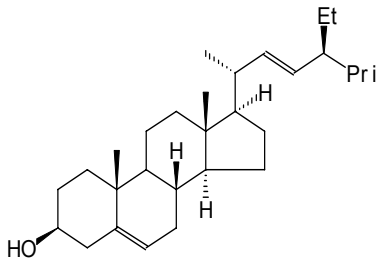
Ye.M. Suleimenov[a], S.B. Rahmadieva[a], W.De Borggraeve[b], W. Dehaen[b]

[a] L.N. Gumilyov Eurasian National University, 010008, Astana, Munaitpassov st., 5.
E-mail: syerlan75@yandex.ru
[b] Catholic University of Leuven, Celestijnenlaan 200F, 3001 Belgium

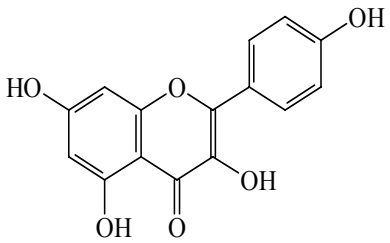
Phytochemicah investigation of *Calligonum tetrapterum* have not been described before.

For study component composition of *C. tetrapterum* was used underground part of plant material, which was collected near Sarkand sity, Almaty region in July, 2007.

From 10 g ether part of 70% ethanol extract of *C. tetrapterum* by separation on the column chromatography by elution of mixture heptane-EtOAc (7:3, 1:7 and 1:100) was isolated compounds **1-3** respectively, which according m.p., mass spectra data, UV-, NMR ^{1}H and ^{13}C spectra were identified as β-sitosterol **1** [1], kempferol **2** [2-14] and its glycoside **3** [15]. Signals of protons and carbon atoms were correlated by using COSY, HSQC, HMBC and DEPT experiments.



1



2

1. Vanghelovici, M., Angelescu, B.N., 1935. Bul.soc.chim. Romania 17, 177-190.
2. Barbera, O., Marco, J.A., Sanchez-Parareda, J., 1986. Phytochemistry 25 (10), 2357-2360.
3. Cekan, J.A., Herout, V., 1956. Coll. Czech. Chem. Comm. 21, 79.
4. Greger, H., 1969. Naturwissenschaften 56, 467.
5. Hoffmann, B., Herrmann, K., 1982. Z. Lebensm. Unters.-Forsch. 174 (2), 11-215.
6. Marco, J.A., Barbera, O., Sanchez-Parareda, J., 1987. J. Nat. Prod. 50, 774.
7. Chumbalov, T.K., Fadeeva, O.V., 1974. Prikladn. i teoret. khimiya 5, 71.
8. Martins, H.F.P., 2004. Journal of the American Society for Mass Spectrometry 15 (6), 848-861.
9. Zhao, Y., 2007. Rapid Communication in Mass Spectrometry 21 (6), 971-981.
10. Van Zanden, J.J., 2004. Biochemical Pharmacology 67 (8), 1607-1617.
11. Wagner, H., 1976. Tetrahedron Letters 21, 1799-1802.
12. Srivastava, M., 2006. Oriental Journal of Chemistry 22 (3), 723-724.
13. DeLaurentis, N., 2003. Rivista Italiana EPPOS 36, 21-30.
14. Chen, C.-Yi, 2004. Chinese Pharmaceut. Journal (Taipei, Taiwan) 56 (3-6), 141-146.
15. Agrawal,P.K., Thakur,R.S., Bansal, M.C., Carbon ^{13}NMR flavonoids. 1989, P.564.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ГИДРОЛИЗНЫХ ЛИГНИНОВ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Сумерский И.В., Грибков И.В., Крутов С.М.

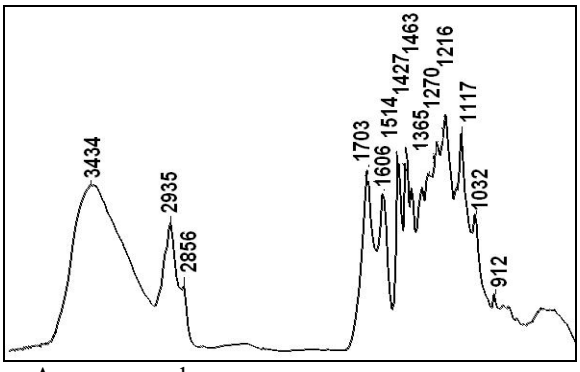
Санкт-Петербургская государственная лесотехническая академия им. С.М. Кирова

Исследованы технические образцы гидролизных лигнинов Тавдинского, Сыктывкарского, Бобруйского, и Архангельского гидролизных заводов. Для выделения экстрактивных веществ использовали растворители различной полярности: петролейный эфир, дихлорметан, ацетон, метанол, вода. Осреднённый выход фракций, полученных при селективной экстракции исследуемых образцов, представлен в таблице. Преобладающими группами в экстрактивных веществах являются дихлорметановая и ацетоновая фракции. Для выделенных фракций экстрактивных веществ были записаны ИК-спектры. В целом ИК-спектры соответствующих фракций экстрактивных веществ изученных образцов гидролизных лигнинов довольно схожи. На рисунке приведён ИК-спектр ацетоновой фракции образца гидролизного лигнина Тавдинского гидролизного лигнина. Анализ полученных данных позволил сделать вывод о наличии соответствующих классов органических соединений в составе экстрактивных веществ гидролизных лигнинов. ИК-спектр петролейной фракции экстрактивных веществ гидролизного лигнина имеют высокоинтенсивные пики, характерные для карбонильных групп (пики 1734 $см^{-1}$, 1708 $см^{-1}$), например сложные эфиры. Острые и интенсивные полосы поглощения 2925 $см^{-1}$, 2850 $см^{-1}$, 1463 $см^{-1}$, 1378 $см^{-1}$ принадлежат С-Н деформационным колебаниям в $–CH_3$, $–CH_2$ группах.

Результаты селективной экстракции технических лигнинов

Растворитель	Выход, %
Петролейный эфир	**2,25**
Дихлорметан	**6,90**
Ацетон	**5,40**
Метанол	**2,60**
Вода	**2,60**
Всего	**19,75**

В составе данной фракции находятся терпеновые углеводороды, эфиры органических кислот. ИК-спектр дихлорметановой фракции содержит сигналы типичные для гидроксильных групп (3400 $см^{-1}$), карбонильных групп (1700 $см^{-1}$), ароматических структур (1606, 1515 $см^{-1}$). Таким образом, в составе данной фракции можно ожидать ароматические соединения, а так же соединения с карбонильными группами, например альдегиды, или соединения с кетогруппами, что так же характерно, в том числе, и для некоторых летучих терпеновых углеводородов. ИК- спектр ацетоновой фракции экстрактивных веществ гидролизного лигнина содержит сигналы, характерные для гидроксильных групп (3400 $см^{-1}$), для карбонильных групп (1700 $см^{-1}$), ароматических структур (1600, 1515 $см^{-1}$).



Ацетоновая фракция экстрактивных веществ Тавдинского гидролизного лигнина

Таким образом, ацетоновая фракция экстрактивных веществ также представляет собой смесь соединений содержащих ароматические соединения, соединения с >C=O и OH- группами (органические кислоты). ИК-спектр метанольной фракции имеет сигналы, типичные для гидроксильных групп (3400 $см^{-1}$), карбонильных групп (1700 $см^{-1}$), ароматических структур (1612, 1514 $см^{-1}$). Таким образом, метанольная фракция также содержит ароматические соединения, соединения с >C=O группами. ИК-спектр водной фракции гидролизного лигнина содержит пики, характерные для гидроксильных групп (3549, 3407 $см^{-1}$), 1688 $см^{-1}$ – карбонильные группы, 1623 $см^{-1}$ (>C=C), 1141 $см^{-1}$ (связь С-О). Ранее [1] методом хромато-масс-спектроскопии было показано, что в составе экстрактивных веществ гидролизных лигнинов (спирто-толуол) присутствуют продукты деструкции углеводов. Указанные соединения были также идентифицированы в исследованных образцах экстрактивных веществ.

Таким образом, проведена селективная экстракция технических гидролизных лигнинов органическими растворителями с возрастающей степенью полярности. Преобладающими фракциями селективной экстракции являются дихлорметановая и ацетоновая фракция. Методами хромато-масс-спектрометрии показано, что в их составе содержатся терпены различного строения, углеводороды, жирные и смоляные кислоты, а также продукты деструкции углеводов.

1. С.М. Крутов, И.В. Грибков, В.Н. Зыков, М.Я. Зарубин, Extractives of technical hydrolysis lignin, 7-th EWLP 2002, pp. 483-486. **2**. Ю.И. Холькин. Технология гидролизных производств. М.: Лесн. пром-сть, 1989. **3**. С.Р. Алексеев, М.Я. Зарубин, С.М. Крутов, Гидролизный лигнин. Строение и перспективы превращения в низкомолекулярные продукты. Известия СПбГЛТА, СПб, 1999. **4**. М.Я. Зарубин, С.М. Крутов, Исследование технического гидролизного лигнина и продуктов его щелочной деструкции, С.-Петербург, Известия СПбГЛТА, 2003, с. 222-233.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РЕГУЛЯТОРА РОСТА «ВЭР'ВА» ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ ЛЬНА-ДОЛГУНЦА

Суслов Ю.А., Бахтенко Е.Ю.

ГОУ ВПО «Вологодский государственный педагогический университет» (ВГПУ), г. Вологда

Одним из перспективных направлений технологии выращивания льна-долгунца. является внедрение эффективных регуляторов роста растительного происхождения. Целью работы являлось изучение действия препарата «ВЭР'ВА» на прорастание семян, темпы роста и урожай льна-долгунца (*Linum usitatissimum* L.) сорта Дашковский. Внесение препарата проводилось путем предпосевной обработки семян (80 мл 0,2% р-ра/т) и опрыскивания растений (2,5 л 0,2% раствора/га).

В лабораторном опыте исследовали влияние препарата ВЭР'ВА на энергию прорастания и всхожесть семян. Проращивание проводилось при температуре 8°С. Применение «ВЭР'ВА» увеличило скорость прорастания и всхожесть. Так, если в контроле полевая всхожесть составила 88%, то при обработке препаратом «ВЭР'ВА» – 93%. Сырая масса семидневных проростков, выращенных из семян, обработанных «ВЭР'ВА», была на 17% выше, по сравнению с проростками контрольного варианта.

Полевой опыт включал следующие варианты: контроль (вода), предпосевная обработка семян, опрыскивание растений в фазу «елочки», предпосевная обработка семян и опрыскивание в фазу «елочки». Ростовые показатели растений изучали в фазе «елочки», цветения, быстрого роста, зеленой и полной спелости.

Во все фазы темпы роста растений, обработанных препаратом «ВЭР'ВА», были выше показателей контрольных растений. Так, в фазу «елочки» сухая масса возросла на 10-18 % в зависимости от варианта, также увеличились высота и сырая масса растений. В фазе цветения наблюдалось значительное увеличение сухой и сырой массы без изменения высоты растений. Больший эффект проявился при двукратной обработке растений (предпосевная обработка семян и опрыскивание в фазу «елочки»). Так, при обработке семян или опрыскивании растений сухая масса увеличилась на 36%, а при двукратной обработке – на 74%.

В фазу полной спелости проводили измерения технической длины стебля, количества и массы коробочек, массы семян. Препарат «ВЭР'ВА» не повлиял на техническую длину стебля, но значительно увеличились количество и масса коробочек, масса семян, показатель масса/длина стебля. Меньший эффект препарата проявился на массе 1000 семян. Таким образом, полученные результаты позволяют судить об эффективности препарата «ВЭР'ВА» при выращивании льна-долгунца. Обсуждаются возможные механизмы действия препарата.

ВОЗМОЖНОСТИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ОЦЕНКИ СОДЕРЖАНИЯ ОСТАТОЧНОГО ЛИГНИНА, ЕГО МЕТОКСИЛЬНЫХ И ФЕНОЛЬНЫХ ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП НА РАЗЛИЧНЫХ СТАДИЯХ СУЛЬФАТНОЙ ВАРКИ ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ

Сухов Д.А., Деркачева О.Ю.

Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, Ивана Черных 4, г. Санкт-Петербург, 198095, Россия
E-mail: dmitry_sukhov@mail.ru

Для рассмотрения возможностей метода молекулярной спектроскопии для оценки содержания остаточного лигнина и его функциональных групп была разработана специальная компьютерная программа, позволяющая раскладывать экспериментальные ИК-спектры лигноцеллюлозных образцов на спектры их углеводной и лигниновой составляющих *in situ*. Справедливость использованного подхода подтверждалась тем, что для всех исследованных волокон различного уровня делигнификации обратная операция суммирования спектров компонентов давала кривые, практически совпадающие с их экспериментальными спектрами.

В работе изучены образцы исходной древесины березы и волокон, выделенных в различных условиях лабораторной сульфатной делигнификации, для которых, помимо значений параметров число Каппа и лигнин Класона, были известны данные о содержании метоксильных и фенольных гидроксильных групп лигнина [1]. Регистрация спектров поглощения образцов, приготовленных в виде тонких прессовок без использования KBr, проводилась на спектрометре IFS-25 в условиях продувки камеры сухим воздухом.

Анализ спектра нативного лигнина древесины березы и 40 спектров остаточного лигнина *in situ* позволил выявить, что интенсивности наиболее представительных полос, лежащих в области частот 1200-1650 $см^{-1}$, имеют устойчивые взаимосвязи со значениями параметров лигнин Класона, число Каппа и содержание метоксильных групп, при этом оцененные коэффициенты корреляции были достаточно высокими 0.96-0.99. Установлено также существование корреляционных взаимосвязей между интенсивностью ряда спектральных полос и содержанием фенольных гидроксильных групп.

Найденные взаимосвязи, позволяющие проводить количественный анализ лигнина в волокнах березы различной степени делигнификации неразрушающим способом, будут рассмотрены в докладе.

1. Gellerstedt G. and Josefsson T. Third European Workshop on Lignocellulosics and Pulp (1994, Stockholm), Extended Abstracts, pp.179-182.

НОВЫЙ СПОСОБ ОЦЕНКИ СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕВОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ И ВЫХОДА ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ПОЛУФАБРИКАТА В ВОЛОКНАХ СУЛЬФАТНОЙ ЛИСТВЕННОЙ ДРЕВЕСИНЫ

Сухов Д.А., Деркачева О.Ю.

Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, Ивана Черных 4, Санкт-Петербург, 198095, Россия
E-mail: dmitry_sukhov@mail.ru

Работа посвящена оценке возможностей и перспектив использования метода молекулярной спектроскопии для проведения компонентного анализа углеводных составляющих в лигноцеллюлозных образцах без их выделения из волокон.

Методом ИК-Фурье спектроскопии были проанализированы образцы древесины березы и волокон, выделенных при различных условиях сульфатной делигнификации. Образцы готовились в виде тонких прессовок без использования KBr. Регистрация спектров поглощения проводилась на спектрометре IFS-25 в условиях продувки камеры сухим воздухом. Углеводный комплекс образцов был охарактеризован традиционными химическими способами.

Для практического использования полученных данных был использован подход, позволяющий разделять экспериментальные спектры волокон на их углеводный и лигниновый спектры [1]. В результате этой операции было установлено, что интегральная интенсивность спектров поглощения углеводного комплекса древесины и образцов, полученных на различных стадиях варки in situ, хорошо коррелирует с суммарным содержанием углеводов и глюкозы в них с коэффициентом не хуже, чем 0.97. Также было выявлено существование взаимосвязей между параметрами спектральных полос поглощения в диапазоне частот 1550-1700 $см^{-1}$ и данными химических анализов по содержанию галактозы и уроновых кислот с коэффициентом корреляции, порядка 0.9.

Для образцов основной стадии делигнификации с коэффициентом корреляции 0.99 установлена линейная взаимосвязь между параметрами спектральных полос и значениями важного технологического параметра – выход целлюлозного полуфабриката.

Таким образом, на примере 41 образца, начиная с исходной древесины березы, показана принципиальная возможность определения суммарного содержания углеводов, глюкозы, галактозы, уроновых кислот и выхода целлюлозного полуфабриката в волокнах сульфатной лиственной древесины неразрушающим способом.

Авторы выражают благодарность профессору Г.Геллерстеду (STFI, Стокгольм) за любезное предоставление химически охарактеризованных образцов.

1. Sukhov D.A., Derkacheva O.Yu, Kheyfetz D.M., Gellerstedt G., Josefsson T. Alternative to the multivariate characterization of pulp // Fourth European Workshop on Lignocellulosics and Pulp (EWLP'96) / Extended Abstracts - Stresa, Italy, September 8-11, 1996.- P.400-400.

ЭКСТРАКЦИЯ ВАНИЛИНА В ПРОЦЕССАХ ПЕРЕРАБОТКИ ЛИГНИНОВ

Тарабанько В.Е., Челбина Ю.В., Кайгородов К.Л.

Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск
E-mail: veta@icct.ru

Традиционным источником сырья для производства ванилина являются лигнинсодержащие отходы химической и механической переработки древесины. Важнейшей стадией процесса получения ванилина является его экстракционное извлечение из продуктов окисления лигнинов, содержащих 10 г/л целевого продукта и на порядок больше примесей. Установлено, что селективность извлечения ванилина убывает, а коэффициент распределения возрастает в ряду экстрагентов: гексан – толуол – бензол – дихлорэтан – хлороформ. По этой причине индивидуальный экстрагент, сочетающий высокую селективность и эффективность экстракции, подобрать не удается.

Цель данной работы – изучение экстракции ванилина двухкомпонентными органическими растворами, состоящими из неполярного углеводорода и достаточно эффективных экстрагентов – трибутилфосфата (ТБФ) и спиртов.

Экстракцию ванилина проводили из водного раствора с концентрацией 10 г/л. Значение pH раствора поддерживали ацетатным буфером. В качестве экстрагента использовали раствор спирта и ТБФ заданной концентрации в углеводороде. Концентрацию ванилина в водной и органической фазе определяли спектрофотометрическим методом на длине волны 325 нм.

Изучена экстракция ванилина из водных растворов смесями трибутилфосфата с гептаном. Установлено, что зависимости коэффициента распределения ванилина от pH среды при экстракции растворами трибутилфосфата имеют экстремальный характер с максимумом в области pH 6. Коэффициент распределения ванилина монотонно увеличивается при возрастании концентрации экстрагента, достигая максимальных значений D=100-120. Полученные значения согласуются с данными [1]. Эта зависимость в логарифмических координатах практически линейна и имеет тангенс угла наклона $tg\varphi=1,40\pm0,15$. Это позволяет предполагать, что экстрагируемые комплексы ванилин – ТБФ имеют стехиометрию 1 : 1 и 1 : 2 и находятся в растворе в близких концентрациях.

Изучена возможность реэкстракции ванилина из спиртовых растворов или растворов ТБФ путем обработки органической фазы водным раствором гидросульфита натрия. Определено, что коэффициенты распределения ванилина в системе вода – октанол связаны с концентрацией гидросульфита натрия следующим отношением $D^{-1}=17,27\pm0,82\times[NaHSO_3]$, а рассчитанная константа равновесия (К=350) образования ванилин – бисульфитного производного меньше константы равновесия образования натрийбисульфитного производного бензальдегида ($К=6,4\cdot10^3$). Эти результаты показывают, что водным раствором гидросульфита натрия можно реэкстрагировать ванилин из растворов трибутилфосфата. При реэкстракции ванилина водным раствором щелочи в системе ванилин – вода – раствор октанола в гептане установлено, что зависимость коэффициента распределения ванилина от концентрации октанола в логарифмических координатах линейна. Тангенс угла наклона этой зависимости ($tg\varphi=3,35\pm0,30$) показывает, что экстракционный комплекс ванилат натрия – бутанол имеет состав приблизительно 1 : 3.

Полученные результаты открывают возможность создания эффективных процессов экстракции ванилина растворами спиртов и трибутилфосфата, а в качестве реэкстрагентов перспективны водные растворы щелочей и гидросульфита натрия.

1. Коренман Я.И., Маслова Н.В., Суханов П.Т. // Химия растительного сырья, 2007, №2, с. 33-36.

ПРОДУКТЫ ПЕРЕРАБОТКИ СТЕВИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ВАФЕЛЬ

Тарасенко Н.А., Красина И.Б., Зубко Н.В.

ГОУ ВПО «Кубанский государственный технологический университет», г. Краснодар

Сегодня не вызывает сомнений, что чрезмерное потребление сахарозы оказывает нежелательное воздействие на организм. Это связано с её высокой калорийностью, легкой усвояемостью. При избыточном употреблении, особенно при низкой физической активности, это может привести к тяжелым нарушениям углеводного и жирового обмена, способствовать развитию сахарного диабета, атеросклероза и других заболеваний.

Постоянно растущий интерес к низкокалорийным и диабетическим продуктам вызывает необходимость поиска эквивалентных заменителей сахара.

Главные требования, предъявляемые к заменителям сахара: чистый, приятный сладкий вкус, аналогичный показателю сахарозы; отсутствие цвета и запаха; безвредность; нетоксичность, хорошая растворимость в воде; химическая и термическая устойчивость.

Стевия или медовая трава (*Stevia rebaudiana* Bertoni) – многолетнее травянистое растение семейства сложноцветных, свойства которого впервые были описаны итальянским ученым М. Бертони в 1899 г., хотя оно известно уже около 1500 лет.

Сладкое растение *Stevia rebaudiana*, произраставшее первоначально в Парагвае, было известно местным жителям, использовавшим его листья для подслащивания напитков. Впоследствии это растение стали культивировать в Китае, Японии, Корее. С конца 80-х годов стевия возделывается в Украине, Молдове, затем в Узбекистане и России. Свежие листья стевии ненамного слаще сахара, высушенные же – слаще в 20-30 раз.

Сладкий кристаллический гликозид, выделенный из листьев этого растения, получил название стевиозид. Стевиозид – натуральный подсластитель интенсивного типа, общая сладость очищенного стевиозида колеблется в пределах 250-300. Стевиозид легко растворим, стабилен при обработке и хранении, практически не расщепляется в человеческом организме, нетоксичен.

Нами разработана технология производства вафель с жировой начинкой с добавлением продуктов переработки стевии – кристаллического порошка стевиозида – для полной замены сахарной пудры в рецептуре с пересчетом по коэффициенту сладости. Проведенные исследования показали, что замена сахара на стевиозид позволяет получить вафли высокого потребительского качества по своей сладости, не уступающие контрольному образцу.

Применение натуральных подсластителей нового поколения, типа стевиозид, получаемых из природного сырья, при производстве пищевых продуктов не только позволяет улучшить их качество, но и способствует реализации принципов правильного питания, сохранению и укреплению здоровья населения.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ КУЛЬТИВИРОВАНИЯ (МИКРОКЛИМАТА И ЧАСТОТЫ ОТЧУЖДЕНИЯ АГРОЦЕНОЗА) НА БИОСИНТЕЗ ЭКДИСТЕРОИДОВ РАЗНОЙ ФИЗИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

Тимофеев Н.П.

НПП КХ БИО, Россия, Коряжма; E-mail: timfbio@atnet.ru

Исследовали влияние условий культивирования 8 агропопуляций *Rhaponticum carthamoides* и *Serratula coronata*, отличающихся микроклиматом и проводимыми агротехническими мероприятиями, на биосинтез мажорных экдистероидов. Состав маркерных фитоэкдистероидов изучаемых видов одинаков, ими являются 20-hydroxyecdysone (экдистерон, 20-гидроксиэкдизон), inokosterone (инокостерон), ecdysone (экдизон). Биологическая активность индивидуальных соединений сильно различается: активность 20-hydroxyecdysone в биотестах высокая и равна 7.5×10^{-9} М, inokosterone сравнительно малоактивен – $1.1\text{-}2.0\times10^{-7}$ М, ecdysone является слабоактивным – 1.1×10^{-6} М.

Растения возделывались без применения удобрений, химических средств защиты и регуляторов роста растений. В производственных экспериментах проводили одно- и двукратное отчуждение биомассы. Расположение участков на местности по элементам рельефа является пониженным (варианты на торфяниках и суглинках) или же повышенным (варианты на песках и супеси). Агроценозы на суглинистых и торфянистых почвах отличаются более прохладным микроклиматом и повышенной влажностью окружающей среды, обусловленной избытком влаги в почве. При скашивании соседних массивов на части торфянистых почв создавался продуваемый воздушный режим, ведущий к снижению избыточной относительной влажности в травостое и почве.

Обнаружено, что в агропопуляциях *R. carthamoides* на торфяных и песчаных почвах 2-х кратное отчуждение по сравнению 1-кратным приводило к появлению в фитомассе слабоактивного экдистероида ecdysone (2.4-2.8 % долевого участия). В семенах старых растений, которые были сформированы на фоне 2-х кратного отчуждения биомассы в предыдущий год возделывания, массовая доля ecdysone не отличалась от варианта с 1-кратным отчуждением (3.5%), однако массовая доля 20-hydroxyecdysone была сниженной (66.2 против 74.1%) из-за возрастания доли inokosterone. В целом, интенсификация отчуждения биомассы приводила к снижению соотношения между высокоактивным 20-hydroxyecdysone и слабоактивным ecdysone, от 1000:1 до 40-34-13:1.

В агропопуляциях *S. coronata* фактором накопления экдистероидов вторичного значения (inokosterone, ecdysone) служит высокая влажность, обусловленный месторасположением участков на пониженных элементах рельефа местности. При создании проветриваемого режима в травостое, приводящее к снижению влажности почвы с 12.1 до 4.6%, долевое участие ecdysone в фитомассе растений также снизилась с 9.4% до 5.2%. Аналогично на суглинистых почвах с открытым проветриваемым режимом массовая доля экдистероида ecdysone уменьшилась с 6.4 до 3.4%. В целом, на участках с влажным микроклиматом соотношение 20-hydroxyecdysone к ecdysone в 2 раза уже по сравнению с более засушливым водно-воздушным режимом (8-12:1 против 15-23:1).

Таким образом, сравнение условий культивирования *R. carthamoides* и *S. coronata* показывает, что на повышенное накопление в фитомассе слабоактивного экдистероида ecdysone оказывают влияние антропогенные и экологические факторы окружающей среды. По всей вероятности, синтез экдистероидов тесно связан с деятельностью прикорневой микоризы, условия существования которой влияют не только на рост и развитие, но и на качественный состав индивидуальных экдистероидов в фитомассе растений.

Благодарности. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Администрации Архангельской области и РФФИ (№ 08-04-98840).

ДИНАМИКА СТРУКТУРНОГО СОСТАВА ФИТОЭКДИСТЕРОИДОВ В ГЕНЕРАТИВНЫХ ПОБЕГАХ СЕРПУХИ ВЕНЦЕНОСНОЙ

Тимофеев Н.П.

НПП КХ БИО, Россия, Коряжма; E-mail: timfbio@atnet.ru

Основными биологически активными веществами серпухи венценосной – *Serratula coronata* – являются фитоэкдистероиды, биологическая активность которых сильно различается. Исходя из соотношения активностей, inokosterone в 15 раз, а ecdysone в 148 раз менее активны, чем 20-hydroxyecdysone [1].

По результатам наших многолетних исследований, соотношение между индивидуальными экдистероидами непостоянно и меняется в ходе развития растений в онтогенезе. В виргинильном возрастном состоянии у растений *S. coronata* формируются недоразвитые генеративные побеги, не достигающие фазы цветения. Во время фазы стеблевания в них, наряду с высокоактивным 20-hydroxyecdysone, присутствует и inokosterone (до 16%). В дальнейшем во время нахождения генеративном периоде (фаза бутонизации-цветения), массовая доля inokosterone оставалась в этих пределах (6.3-16.8 %).

Экдистероид ecdysone появляется в раннем генеративном возрастном состоянии, долевое участие его увеличивается во время прохождения онтогенеза с 1.7 до 11.7%. У средне- и старогенеративных растений долевое участие слабоактивного ecdysone резко возрастает во время формирования и развития репродуктивных органов, особенно у стареющих растений при переходе к фазе цветения и плодоношения.

Аналогичная закономерность изменчивости состава фитоэкдистероидов от фазы развития была зафиксирована у растений *S. coronata*, выращиваемых в условиях Коми Республики [2]. В период от отрастания до фазы цветения и далее до плодоношения массовая доля 20-hydroxyecdysone в листовых органах уменьшилась с 90.3 до 60.0% и 32.7%, а содержание ecdysone возросло в 10 раз – с 3.1 до 30.6-32.7 % (соотношение 20-hydroxyecdysone и inokosterone к ecdysone изменилось с 30:1 до 2:1).

Семена являются акцепторами фитоэкдистероидов из донорных органов, при котором происходит транспорт и перераспределение их из листовых органов через стебли. Как следствие, состав фитоэкдистероидов и долевое участие ecdysone в семенах (8.9% массовой доли) во время плодоношения в начале сентября был подобен составу и соотношению экдистероидов в генеративных побегах во время бутонизации-цветения.

Таким образом, с прохождением фенофаз и возрастных состояний в онтогенезе у растений *S. coronata* уменьшается долевое участие наиболее активных и синтезируются мало- и слабоактивные соединения, особенно при вступлении в генеративный период. Долевое участие их резко возрастает во время формирования и развития репродуктивных органов, особенно у стареющих растений при переходе к фазе цветения и плодоношения, что отражается на сильной повреждаемости их насекомыми-вредителями.

Поражаемость репродуктивных побегов фитофагами в онтогенезе совпадает с накоплением в них inokosterone и ecdysone. Соотношение 20-hydroxyecdysone и inokosterone к ecdysone при этом изменяется следующим образом: у непоражаемых растений в виргинильном и раннем генеративном возрастном состоянии оно близко к 1000:1, с началом резкого роста репродуктивных побегов в длину (фаза стеблевания) уменьшается до 20-9:1, а к началу цветения-плодоношения – до 9-6:1.

Благодарности. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Администрации Архангельской области и РФФИ (№ 08-04-98840).

1. Тимофеев Н.П. Достижения и проблемы в области изучения, использования и прогнозирования биологической активности экдистероидов (Обзор) // Бутлеровские сообщения, 2006, 8(2): 7-34. **2**. Ануфриева Э.Н., Володин В.В., Носов А.М., Гарсиа М., Лафон Р. Состав и содержание экдистероидов в растениях и культуре ткани Serratula coronata // Физиология растений, 1998, 45(3): 382-389.

β-КАРОТИН – ИСТОЧНИК 9-*ЦИС*-РЕТИНОЕВОЙ КИСЛОТЫ, В ФИТОМАССЕ ЭКДИСТЕРОИД СИНТЕЗИРУЮЩИХ РАСТЕНИЙ

Тимофеев Н.П.

НПП КХ БИО, Россия, Коряжма; E-mail: timfbio@atnet.ru

Экдистероиды у теплокровных выполняют множественные функции, в организме млекопитающих они не синтезируются, а поступают извне с растительной пищей. Для активации их функций важным является образование фактора транскрипции – гетеродимерного комплекса из экдистероидного (EcR) и ретиноидного (RXR) рецептора, способного связывать автономно лиганд-1 (экдистероид 20-гироксиэкдизон или их агонисты) и лиганд-2 (9-*цис*-ретиноевая кислота, или RXR-rexinoids). Другими словами, экдистероид-(экдизон) индуцированная система активна в случае одновременного присутствия фитоэкдистероидов и ретиноидов.

В организме человека лиганды RXR-рецептора синтезируются в ходе биохимической трансформации каротина (провитамина А), который при участии соответствующих ферментов окисляется вначале до 9-*цис* и 11-*цис* изомеров, а затем до ретиналей – альдегидных форм витамина А. 11-*цис*-ретиналь входит в состав зрительного пигмента родопсина и принимает участие в физиологических процессах, связанных со светоощущением. 9-цис-ретинальдегид при участии цинк-содержащих ферментных белков необратимо трансформируется в лиганд RXR – 9-цис-ретиноевую кислоту (9-cis RA), кислотную форму витамина А.

Широкая практика использования в медицинской практике препаратов из надземных и подземных частей *Rhaponticum carthamoides* (левзея сафлоровидная) и *Serratula coronata* (серпуха венценосная) подразумевает необходимость изучения, наряду с фитоэкдистероидами, и сравнительную ценность лекарственного сырья этих растений по содержанию каротиноидов. Необходимо знать локализацию их по различным органам и элементам структуры фитомассы, зависимость биосинтеза от фазы развития, а также возможность управления процессом через факторы минерального питания.

Исходя из результатов наших исследований (фотоэлектроколориметрический метод анализа), максимальные количества провитамина А (β-каротина) наблюдаются в активно фотосинтезирующих органах растений – розеточных и стеблевых листьях (698-487 мг/кг у *R. carthamoides*; 812-684 мг/кг у *S. coronata*). Несколько сниженный уровень характерен для структур с проводящей функцией – черешков листьев и верхних частей стеблей (622-479 и 731-677 мг/кг соответственно). В репродуктивных органах (соцветия, бутоны, семена) содержание β-каротина у обоих видов незначительное (17-30 мг/кг). В подземных частях (придаточные корни, корневище, почки возобновления) содержание его также минимальное (17-34 и 19-29 мг/кг соответственно).

Во время вегетации динамика содержания β-каротина сильно изменчива. Например, если почки возобновления *R. carthamoides* к моменту отрастания содержат 33.7 мг/кг каротина, во взрослых розеточных листьях уровень его в начале бутонизации составляет 429.1 мг/кг, возрастая к началу фазы цветения до 698.0 мг/кг. Во время плодоношения уровень снижается до 396.6 мг/кг, а к концу вегетации до 311.3 мг/кг.

Из испытанных 6 видов минеральных удобрений все они оказывали положительное влияние на синтез и накопление β-каротина в листовых органах. Наиболее эффективными были азотные удобрения (аммиачная селитра и мочевина) – стимулирование на 22.4-26.9 %; затем фосфорные (аммофос и суперфосфат) – на 20.5-23.8 %; менее значимы калийные (сульфат калия и нитроаммофоска) – эффективность 3.4-10.0 %.

Благодарности. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Администрации Архангельской области и РФФИ (№ 08-04-98840).

ВЫСОКАЯ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ПРЕПАРАТОВ *RHAPONTICUM CARTHAMOIDES* КАК ФУНКЦИЯ ЗАЩИТЫ ЖИЗНЕННО ВАЖНЫХ ОРГАНОВ ОТ ФАКТОРОВ АБИОТИЧЕСКОГО СТРЕССА

Тимофеев Н.П.[1], Лапин А.А.[2]

[1] Поморский ГУ им. М.В. Ломоносова, ф-л г. Коряжма; E-mail: timfbio@atnet.ru
[2] Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, г. Казань; E-mail: lapin@iopc.knc.ru

Происхождение растений рода *Rhaponticum* тесно связано с генезисом горных систем Средней Азии и Сибири. Современные формы возникли в конце третичного периода (2-3 млн лет назад) на базе древней растительности по окраинам ледников. Эволюция климата, имевшая тенденцию к похолоданию и возрастанию сухости, привела к формированию генетических популяций с крио- и ксерофильной природой. В частности, адаптивные изменения *R. carthamoides* (рапонтикум сафлоровидный) характеризуют такие свойства, как физиологическая устойчивость к экстремальным значениям температуры и солнечной радиации. Развитие начинается при 0-2 °С и не прекращается даже при повторном выпадении снега, сильных заморозках (до -10°С) и засухе (52°С).

Естественная защитная норма реакции растительного организма к экстремальным факторам среды обитания сопровождается изменениями на биохимическом уровне, в том числе и генерацией активированных форм кислорода (ROS – reactive oxygen species). Высокоактивные формы кислорода (супероксид-анион $O_2^{\bullet-}$, гидроксильный радикал $OH^{\bullet}$, перекись водорода H_2O_2, синглетный кислород $^1O_2$, озон O_3) вырабатываются прежде всего в органах, испытывающих гипоксию, бактериальную инвазию, воздействие тяжелых металлов, экстремальные температуры, УФ-облучение и т.д.

Свойство растительного организма преодолевать абиотический стресс подразумевает способность утилизировать избыточные значения окислителей на безвредном для жизнедеятельности уровне – как в ходе ферментативных реакций метаболизма, так и через накопление антиоксидантов специализированного синтеза, транспортируемых в места наибольшего стрессового напряжения. Антиоксидантные системы имеют определенную емкость, максимальная величина которой видоспецифична.

В наших исследованиях изучены связи между функциями разных органов *R. carthamoides*, интродуцированного из высокогорного субальпийского пояса и их относительной антиокислительной емкостью (методом кулонометрического титрования из водных и спиртовых растворов электрогенерированными соединениями брома). Суммарная емкость пересчитана на антиоксидантную активность (АОА) по РСО Рутин.

По результатам исследований, показатели АОА абсолютно-сухого вещества оказались наивысшими в органах, функционально ответственных за продолжение жизненного цикла и испытывающих продолжительные и высокие уровни абиотического стресса – семенах и корневище (23.1 г рутина на 100 г). В зимующих почках, являющихся связывающим звеном между этими органами (почки являются частью подземного корневища, из них развиваются розеточные листья и репродуктивный побег), АОА также высокая (19.6 г/100 г). Высокие показатели и у корней, постоянно находящихся в контакте со средовыми факторами стресса (18.6-19.9 г/100 г). Активность стеблей, выполняющих функцию поддерживающих и транспортных структур, была в 8-10 раз меньше. Высокие значения АОА в корнях могут свидетельствовать о процессах поступления и накопления в них тяжелых металлов, а также синтеза фототоксичных полиацетиленовых соединений. Поэтому актуальным является управление механизмами детоксикации высокоактивных окислителей в ризосфере *R. carthamoides*, в т.ч. через микоризу, способных блокировать поступление их в подземные органы, используемых в медицине в качестве лекарственного сырья.

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ЛЕВЗЕИ САФЛОРОВИДНОЙ МЕТОДОМ ЭКСКЛЮЗИОННОЙ ВЭЖХ

Тимофеев Н.П.[1], Майер Л.В.[2], Чухчин Д.Г.[2]

[1] Поморский ГУ им. М.В. Ломоносова, ф-л г. Коряжма; E-mail: timfbio@atnet.ru
[2] Архангельский государственный технический университет, г. Архангельск;
E-mail: dimatsch@mail.ru

Носителями биологической активности левзеи сафлоровидной (*Rhaponticum carthamoides*), введенной в официальную Госфармакопею, являются фитоэкдистероиды. В качестве лекарственных средств используются листья, корни и корневища, сухие порошки и вытяжки (отвары, настои, жидкие и сухие экстракты). С целью повышения концентрации действующих веществ часто проводят очистку экстракта от белков, пектиновых веществ, таннинов и т.д. На основе высокоочищенных экдистероидов вида выпускается фармпрепарат **Экдистен**, а также многочисленные его аналоги.

Результаты многих сравнительных исследований свидетельствуют, что наблюдается большая разница в дозах и активности экдистероид содержащих субстанций из лекарственного сырья R. carthamoides. По всей видимости, фармакологическая активность вида обусловлена сложным комплексом фитоэкдистероидов с другими классами веществ, через участие коактиваторов и суммирование эффектов от посредников.

Разделение и профильный анализ состава многокомпонентных смесей *R. carthamoides* методом эксклюзионной хроматографии было осуществлено нами для изучения закономерностей присутствия в лекарственном сырье мажорных экдистероидов, существования связи с низкомолекулярными белками и пептидами. По совокупности наличия или отсутствия пиков веществ в экстракте метод может применяться также при идентификации вида, комплексной оценке подлинности фармпрепаратов и БАДов из растения, введенных в официальную фармакопею, или же их фальсификации.

Анализировали подземные и надземные части растений 9-11 года жизни, собранные в разные фазы развития: почки и корневища – в фазе покоя, листья – отрастания, бутонизации и цветения, семена – плодоношения. Сухую навеску образцов экстрагировали в течение 24 часов 0.1 М фосфатным буфером. Анализ проводили методом эксклюзионной хроматографии, откалиброванной для анализа белковых соединений, в следующих условиях: хроматограф «Стайер», колонка «Phenomenex» BioSep-SEC-S 3000, скорость элюирования 1000 мкл/мин, детектор – УФ 280 нм. Калибровочный график строился на стандартных образцах белков и экдистероида 20-hydroxyecdysone с известными молекулярными массами, а также сухого полуочищенного экстракта *R. carthamoides* (содержит экдистероиды 20-hydroxyecdysone и ecdysone), парацетамоле и т.д.

Выявлено 14 пиков в обобщенном хроматографическом “слепке” экстрактов из надземных и подземных органов *R. carthamoides*. По времени выхода (удерживания) сигналов их можно подразделить на 3 зоны: зона пептидов и белковых соединений – 9.5-11.7 мин; зона присутствия экдистероидов – 11.7-12.3 мин; водорастворимых фенольных соединений – 12.7-19.1 мин. Присутствуют 3 пика низкомолекулярных белков в диапазоне 6-17 kD, 4 пика пептидов в диапазоне 1-3 kD. Наличие и относительный уровень концентрации этих соединений четко прослеживаются в зимующих органах – почках и корневищах. Для органов, формирующихся в летний период, сигналы этих классов соединений отсутствуют или уровень их минимален.

Во всех растительных пробах обнаружено присутствие фитоэкдистероида 20-hydroxyecdysone. Ecdysone содержится в стеблевых листьях и практически отсутствует в тканях почек, молодых корней и розеточных листьев. Мажорные экдистероиды и относительные уровни их сигналов, соотнесенные с хроматограммами эталонных веществ, коррелируют с результатами ОФ-ВЭЖХ анализа и фазой развития растений.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ЭКДИСТЕРОИДОВ НАСЕКОМЫХ, ВРЕДИТЕЛЕЙ ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ *RHAPONTICUM CARTHAMOIDES* И *SERRATULA CORONATA*

Тимофеев Н.П.[1], Пунегов В.В.[2]

[1] Поморский ГУ им. М.В. Ломоносова, ф-л г. Коряжма; E-mail: timfbio@atnet.ru
[2] Институт биологии Коми НЦ УрО РАН; г. Сыктывкар, Россия

Были исследованы насекомые-вредители и образцы растений, собранные с сильно пораженных ими растений *Rhaponticum carthamoides* и *Serratula coronata*, во время фазы цветения и формирования семян. Собирали фитофаги, обитающие круглосуточно на апикальных частях генеративных побегов, сразу же фиксировали их 50% этанолом. Концентрацию экдистероидов исследовали методом ОФ-ВЭЖХ анализа (УФ-детектор, λ=242 нм), содержание пересчитывали на воздушно-сухое вещество. Точность обнаружения индивидуальных соединений – концентрация в образцах не менее 0.001%.

По результатам мониторинга, фитофаги поражали цветоложе соцветия и семена *R. carthamoides*, верхние и апикальные метамеры репродуктивных побегов *S. coronata*. У *R. carthamoides* идентифицированы жуки-бронзовки *Oxythyrea funesta*, *Potosia cuprea* ssp. metallica (*Cetoniinae*) из отряда жесткокрылых (*Coleoptera: Scarabaeidae*). Иногда встречался жук-восковик полосатый *Trichius fasciatus* (*Scarabaeidae: Trichiinae*).

У *S. coronata* вредителями являлись тли (*Aphididae*) из отряда равнокрылых (*Homoptera*), а также неидентифицированный вид галлиц из отряда двукрылых (*Diptera: Cecidomyiidae* [*Itonididae*]). В агропопуляции среднегенеративных растений (6-8-й годы жизни), около третьей части побегов *S. coronata* были заселены колониями тлей. У стареющих растений (9-10-й годы) заселенность увеличивается до 70%, а у старых особей (13-й год), в условиях повышенной влажности – практически до 100%. При этом верхние и апикальные части побегов колонизированы тлями на 50-70 см, на каждый сантиметр длины по периметру стебля насчитывается 40-60 нимф тлей.

В составе биомассы пятнистых жуков-бронзовок и восковика полосатого экдистероиды не обнаружены. В биомассе медной бронзовки экдистероиды содержались в следовых количествах (0.024%), что может быть обусловлено остатками непереваренной пищи в кишечнике. Состав экдистероидов был представлен только 20-hydroxyecdysone (100% долевого участия). Сравнительная концентрация фитоэкдистероидов в поражаемых насекомыми органах *R. carthamoides* была в 24-50 раз выше (0.8-1.2 % и 0.57-0.66 % соответственно), а состав соединений был иным (74.1% 20-hydroxyecdysone, 22.4% inokosterone, 3.5% ecdysone). По всей видимости, фитоэкдистероиды, поступающие с кормом, были инактивированы в кишечнике насекомых, причем физиологически активный 20-hydroxyecdysone был менее утилизируемым.

Биомасса тлей была насыщена экдистероидами, общая концентрация которых на уровне пораженных ими побегов *S. coronata* – 0.9% против 0.7-1.0 %. Падевый сок после тлей содержал 0.22% экдистероидов. Сравнительная концентрация в непораженных побегах (верхние и апикальные метамеры) достигала 2.3-2.8 %, что свидетельствует об их утилизации насекомыми из растительного сока. Сопоставление состава экдистероидов из биомассы тлей, падевого сока после тлей и пораженных растений показывает, что он был изменен фитофагами. Как и в случае с *R. carthamoides*, менее утилизируемым оказался 20-hydroxyecdysone – 91.0% массовой доли в падевом соке после тлей, 81.4% в биомассе насекомых, 76.3-79.2 % в побегах *S. coronata*.

Предполагается, что пищевая привлекательность *R. carthamoides* и *S. coronata* для исследованных видов насекомых обусловлена необходимостью получения фитоэкдистероидов извне в качестве источника стеринов для развития нимф и потомства.

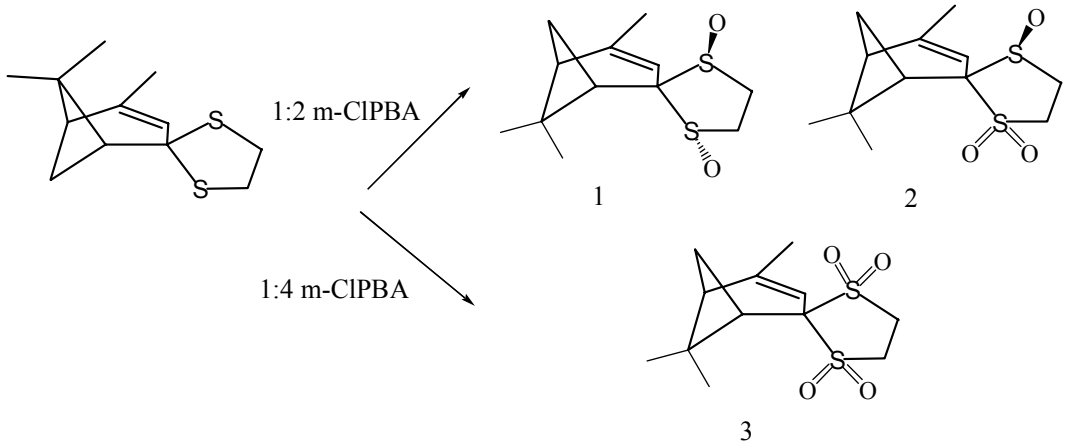
ОКИСЛЕНИЕ ДИТИОЛАНОВ МЕНТОНА И ВЕРБЕНОНА

Тимшина А.В., Фролова Л.Л., Слепухин П.А., Кодесс М.И.,
Алексеев И.Н., Рубцова С.А., Кучин А.В.

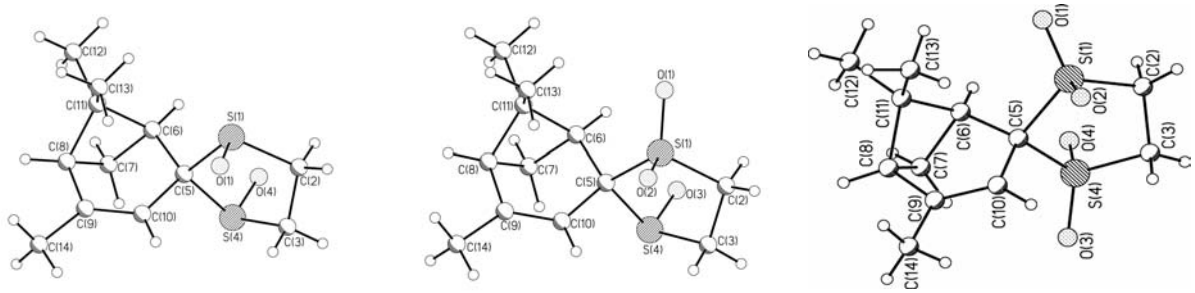
Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук,
167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48
E-mail: timshina-av@chemi.komisc.ru

Исследования в области химии терпеновых дитиоланов и их окисленных продуктов – сульфоксидов и сульфонов обусловлены их практической значимостью, как потенциально физиологически активных соединений для получения лекарственных препаратов. Окисление тиоланов с образованием сульфоксидной и сульфоновой групп позволяет ожидать проявления получаемыми соединениями высокой физиологической активности при сохранении низкой токсичности. В настоящее время актуальна проблема проведения асимметрического окисления с целью получения оптически активных сульфоксидов.

В исследуемой работе представлены результаты синтеза и асимметрического окисления рацемических и оптически активных дитиоланов ментона и вербенона различными окислителями (H_2O_2, TBHP, CHP, *m*-ClPBA, $VO(acac)_2$–H_2O_2).



Было выяснено, что процесс окисления зависит от пространственного расположения групп в субстрате и от структуры окислителя. Таким образом, варьируя условия, мы регулировали процесс окисления и получили следующие продукты при окислении дитиолана вербенона:



1 2 3

Общий вид молекул дисульфоксида (1), сульфенил-сульфонильного производного (2), дисульфона (3), полученных при окислении дитиолана вербенона.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭМУЛЬГАТОРА НА РАЗМЕР НАНОЛИПОСОМ С ИНКАПСУЛИРОВАННЫМ АРГЛАБИНОМ

Тихонова Е.В.

АО «Научно-производственный центр «Фитохимия», 100009,
г. Караганда, ул. М. Газалиева, 4, E-mail: phytoinform@nusat.kz

Целью использования лекарственных препаратов, заключенных в наноконтейнеры, является минимизация их разрушения и инактивации при применении, предотвращение возникновения побочных эффектов, а также увеличение биодоступности за счет доставки лекарства непосредственно в патологический очаг.

В качестве наноносителей наиболее широко изучаются липосомы, мицеллы и полимерные наночастицы, так как они обладают наилучшими характеристиками для инкапсулирования многих лекарственных препаратов, диагностических агентов и даже генов.

Цель нашего исследования: изучить влияние концентрации эмульгатора поливинилового спирта на размер нанолипосом с включением в них противоопухолевого сесквитерпенового лактона арглабина.

Материалы и методы: подобраны оптимальные условия для синтеза нанолипосом, нагруженных арглабином, на основе соевого лецитина методом эмульгации с использованием эмульгатора поливинилового спирта и органических растворителей. Диаметр наночастиц определен зондовой сканирующей электронной микроскопией на приборе «SOLVER PRO-M» (Япония).

Влияние соотношения эмульгатора и лецитина на диаметр нанолипосом

№ п/п	[Эмульгатор], %	Лецитин: эмульгатор	Лецитин: криопротектор	Диаметр частиц, нм
1	1	1:2	-	50-150
2	-//-	1:4	-	100-125
3	-//-	1:10	-	до 50

Так, нами установлено, что с увеличением концентрации эмульгатора поливинилового спирта при постоянной концентрации лецитина от 2:1 до 10:1 диаметр синтезируемых фосфолипидных наночастиц уменьшается от 150 до 50 нм и ниже, а также снижается разброс в диаметре липосом.

ИЗУЧЕНИЕ КАЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА СВОБОДНЫХ МОНОСАХАРИДОВ В ПОДЗЕМНЫХ ОРГАНАХ ИГЛИЦЫ ШИПОВАТОЙ

Томашевская О.Ю.

Всероссийский научно-исследовательский институт лекарственных и ароматических растений, г. Москва

Поиск новых видов лекарственного растительного сырья является одной из актуальных проблем современной фармации. Перспективным объектом исследования для получения отечественного лекарственного препарата венотонизирующего действия являются корневища с корнями иглицы шиповатой. В ходе фитохимического исследования данного сырья, наряду с другими биологически активными веществами, обнаружены свободные сахара. В связи с этим нами проведено изучение качественного состава свободных моносахаров с помощью метода ВЭЖХ на приборе GILSTON (Франция) с рефрактометрическим детектором. В качестве неподвижной фазы использовали колонку ALTECH OA-1000 Organic Acids размером 6.5×300 мм, подвижной фазы – 0,01М раствор серной кислоты.

В хроматограф вводили по 20 мкл испытуемого раствора и 0,05% растворов стандартных образцов моносахаров (рамнозы, ксилозы, мальтозы, глюкозы, лактозы, арабинозы, сахарозы, фруктозы, галактозы) в 0,01 М растворе серной кислоты. Испытуемым раствором служило водное извлечение из сырья (1:10), подкисленное 0,01 М раствором серной кислоты.

В результате проведенного исследования в подземных органах иглицы шиповатой идентифицированы глюкоза, галактоза, арабиноза.

Полученные данные дополняют имеющиеся сведения о химическом составе корневищ с корнями иглицы шиповатой и могут быть использованы для характеристики подлинности сырья.

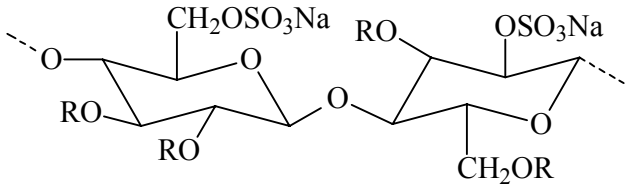
ПОЛУЧЕНИЕ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФИЗИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ СУЛЬФАТИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ДОПОЛНИТЕЛЬНЫМИ (КАРБОКСИМЕТИЛЬНЫМИ, АМИДОЭТИЛЬНЫМИ И ФОСФАТНЫМИ) ГРУППАМИ

Торлопов М.А.[1], Давыдова А.И.[2], Демин В.А.[1]

[1] Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48
[2] Гематологический исследовательский центр РАМН, г. Москва, Новый Зыковский проезд, 4а
E-mail: matorlopow@mail.ru

Сульфатированные полисахариды природного и синтетического происхождения представляют собой соединения, обладающие высокой и разнообразной физиологической активностью. Показано их противовоспалительное действие [1], антикоагулянтная активность [2], известен эффект ингибирования сульфатированными полисахаридами репликации ДНК и РНК некоторых вирусов [3]. Во многом биологическое действие сульфатированных полисахаридов обусловлено интерполимерными реакциями. Именно в этом контексте интенсивно развиваются исследования участия сульфатированных полисахаридов во взаимодействиях с биологическими матрицами [4]. Удобным объектом для получения сульфатированных полимеров углеводной природы является целлюлоза и особенно ее структурные производные, прежде всего порошковые формы, все более широко применяемые для получения разнообразных производных.

Нами разработаны эффективные методы получения высокозамещенных сульфатированных производных целлюлозы (СЦ см. рис., a), содержащих помимо сульфатных групп такие дополнительные группы, как карбоксиметильная (b), амдоэтильная (c) или фосфатная (d, соответственно препараты СКМЦ, САЭЦ, СФЦ). Степень замещения по сульфатным группам варьируется в препаратах от 0,5 до 2,8. Степень замещения по карбоксиметильным группам до 1,5; по амидоэтильным до 0,3; по фосфатным от 0,7 до 1,5. Структура полученных соединений доказана методами ИК и ЯМР-спектроскопии.



R = H, (a) SO_3Na, (b) CH_2COONa
(c) $CH_2CH_2CONH_2$, (d) $OPO(ONa)_2$

Сульфатированные производные целлюлозы с дополнительными заместителями

Участие сульфатированных производных целлюлозы в интерполимерных взаимодействиях изучалось в реакциях с синтетическими поликатионами и поликатионами природного происхождения. Контроль над реакциями осуществляли методами фотометрии и вискозиметрии. Взаимодействие сульфатированных производных целлюлозы, имеющих дополнительные кислотные группы (карбоксильные, фосфатные), способные к образованию кооперативных связей с катионными центрами полиэтиленгликоля (ПЭГ), приводит к получению водорастворимых интерполимерных комплексов. Показано, что сульфатированные производные целлюлозы способны образовывать как растворимые, так и не растворимые в воде комплексы с белковой матрицей.

Исследована острая токсичность полученных сульфатированных производных, их гиполипедимическая активность и способность ингибировать клеточную адгезию. Показано, что среди сульфатированных производных целлюлозы наибольшим антикоагулянтным потенциалом обладают высокозамещенные препараты СЦ и СФЦ.

1. Matsui S., Muizzudin N. et. all. // Applied biochemistry and biotechnology, 2003. V.104. – P. 13-21. **2**. Dace R., Mc Bride E. // Thrombosis Res., 1997. – V.87, N.l, – P. 112-121. **3**. Yoshida T., Yasuda Y., Mimura T. // Carb. Res., 1995. – V.276. – P. 425-436. **4**. Grymonpre K.R., Staggemeier B.A. // Biomacromolecules, 2001. – V.2. – P. 422-429.

ОЧИСТКА КСАНТОФИЛЛОВ ЛЕПЕСТКОВ ЦВЕТКОВ БАРХАТЦЕВ ОТ ТИОФЕНОВ

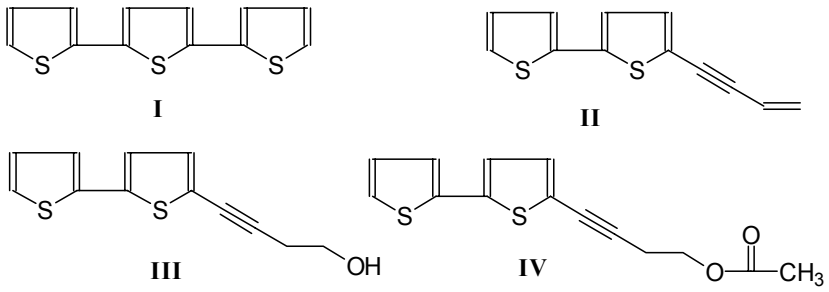
Третьяков М.Ю., Дейнека В.И., Сорокопудов В.Н., Дейнека Л.А.

Белгородский государственный университет

Ксантофиллы лепестков цветков бархатцев, *Tagetes* sp., используются для приготовления подкормок для птицеводства и лекарственно-профилактических препаратов, появившихся в последнее время на прилавках аптек. Уникальность каротиноидного состава цветков, состоящая в высокой относительной доли (более 90%) диэфиров лютеина, сохраняется при выращивании растений в различных климатических зонах, включающих и Центрально-черноземный район.

Однако бархатцы известны также как объекты, в которых синтезируются и тиофеновые соединения. Основной частью растения, накапливающей политиофены, являются боковые корни, но эти вещества обнаруживаются в других частях растений, в том числе и в лепестках цветков. Политиофены представляют особый интерес, как токсичные для некоторых организмов (низших грибов, нематод и т.д.). Это позволяет использовать бархатцы в севообороте для регулирования численности соответствующих вредителей. Несмотря на то, что влияние политиофенов на организм человека до конца не выяснено (кроме некоторых аллергических кожных реакций) очистка каротиноидного экстракта от них желательна.

Среди важнейших политиофенов бархатцев выделяют четыре производные (I-IV). Эти соединения экстрагируются из исходного материала одновременно с каротиноидами и ацетоном и н-гексаном и ацетонитрилом, поэтому необходима дополнительная обработка для получения очищенных ксантофиллов.



Политиофены *Tagetes* sp.

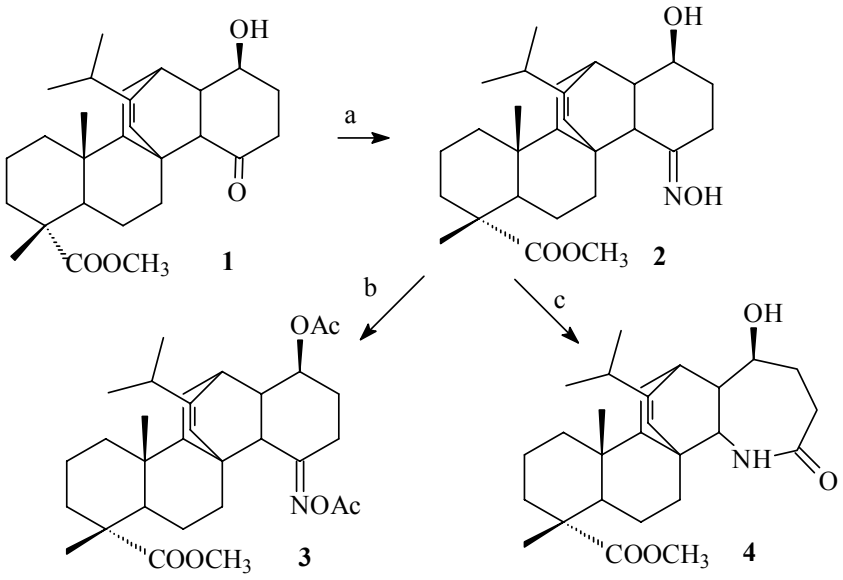
Нами были исследованы возможности сорбционно-десорбционных методов для решения поставленной задачи. При использовании в качестве сорбента силикагеля удается отделить ксантофиллы от соединений I и II, не имеющих полярных функциональных групп. Однако, соединения III и IV десорбируются вместе с ксантофиллами. Вероятно поэтому бельгийский препарат ОРО ГЛО, являющийся концентратом гидролизованных ксантофиллов (сорбированных на силикагеле), содержит большое количество политиофеновых соединений. Гидрофобные сорбенты типа октадецилсиланизированных силикагелей оказались пригодными для очистки негидролизованных диэфиров ксантофиллов. Для этого ацетоновый экстракт разбавляли ацетонитрилом (примерно 75% от объема ацетонового экстракта), что позволяло сорбировать на данном сорбенте ксантофиллы и соединения III и IV. Соединения I и II в этих условиях сорбируются существенно слабее остальных компонентов и вымываются со слоя сорбента смесью ацетонитрил - ацетон (1:1). Подбор дальнейших составов экстрагента позволяет практически полностью десорбировать соединения III и IV, оставляя на сорбенте очищенные диэфиры ксантофиллов, которые легко экстрагируются ацетоном. Для контроля за очисткой ксантофиллов от политиофенов использовали ТСХ на пластинах Сорбфил с УФ-проявлением (тиофены флуоресцируют синим светом при облучении $\lambda = 365$ нм).

БЕКМАНОВСКАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА ОКСИМА МЕТИЛОВОГО ЭФИРА 1β-ГИДРОКСИДИГИДРОХИНОПИМАРОВОЙ КИСЛОТЫ

Третьякова Е.В., Фаткуллина Д.Н., Смирнова И.Е., Флехтер О.Б.

Институт органической химии Уфимского научного центра РАН
450054, г. Уфа, проспект Октября, 71

Перегруппировка Бекмана является удобным способом получения амидов и нитрилов, которые используются в качестве полупродуктов для получения фармакологически активных азациклических соединений. В продолжение наших работ [1,2] по синтезу новых азотсодержащих дитерпеноидов нами осуществлена Бекмановская перегруппировка оксима метилового эфира 1β-гидроксидигидро-хинопимаровой кислоты **2**. Оксим **2** получали из кетона **1** взаимодействием с гидрохлоридом гидроксиламина в этаноле с выходом 75% после перекристаллизации.



Условия: a. NH_2OH HCl, EtOH, t. b. Ac_2O, DMAP, сухой бензол, c. PCl_5, эфир.

Ацилирование оксима **2** в среде безводного бензола избытком уксусного ангидрида в присутствии DMAP при комнатной температуре получен дитерпеновый ацилоксим **3** с выходом 87%. Бекмановская перегруппировка оксима **2** под действием PCl_5 в эфире протекала с образованием лактама **4** (выход 66%).

1. О. Б. Флехтер, Е. В. Третьякова, Ф. З. Галин, Л. Т. Карачурина, Л. В. Спирихин, Ф. С. Зарудий, Г. А. Толстиков, Хим.-фарм. ж., 36, №8, 29-31 (2002).

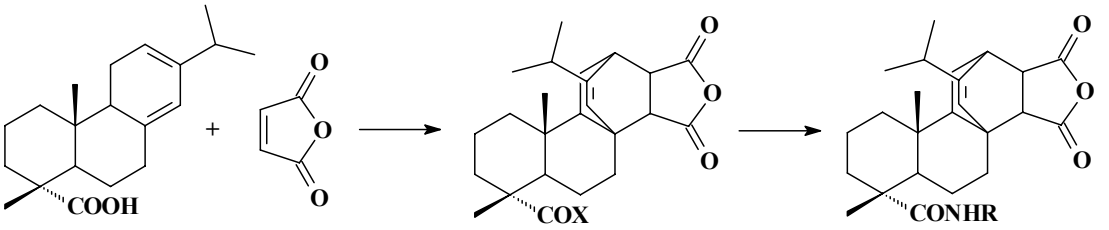
2. Е. В. Третьякова, О. Б. Флехтер, Ф. З. Галин, Л. В. Спирихин, Г. А. Толстиков, Химия природ. соедин., №3, 206 (2002).

СИНТЕЗ КОНЪЮГАТОВ МАЛЕОПИМАРОВОЙ КИСЛОТЫ С АМИНОКИСЛОТАМИ

Третьякова Е.В., Фаткуллина Д.Н., Смирнова И.Е., Флехтер О.Б.

Институт органической химии Уфимского научного центра РАН,
450054, г. Уфа, проспект Октября, 71

Дитерпеноиды ряда абиетана составляют группу вторичных метаболитов, которые широко распространены в растительном мире. В последние годы на основе абиетановых дитерпеноидов выделен ряд соединений, обладающих противоопухолевой, антиоксидантной, противовирусной, противовоспалительной активностью. В то же время известно, что введение в структуру биоактивных фрагментов (амидов, пептидов) существенно повышают биологическую активность исходных кислот.



(1)

(2) R = OH
(3) R = Cl

(4) R = $CH_2CH_2COOCH_3$
(5) R = $CHCOOCH_3CH(CH_3)_2$
(6) R = $CHCOOCH_3CH_2CH(CH_3)_2$
(7) R = $CHCOOCH_3(CH_2)_2SCH_3$
(8) R = $CH(Ph)CH_2COOCH_3$

С целью синтеза новых дитерпеноидов, обладающих потенциальными биологическими свойствами, мы осуществили синтез конъюгатов малеопимаровой кислоты с рядом *L*-аминокислот. Выбор *L*-аминокислот в качестве биоактивного фрагмента обусловлен тем, что они являются химическими компонентами молекул протеинов в любом живом организме. Малеопимаровая кислота (**2**) легко синтезируется реакцией левопимаровой кислоты (**1**) с малеиновым ангидридом. В результате взаимодействия хлорангидрида малеопимаровой кислоты (**3**) с метиловыми эфирами *L*-аминокислот при кипячении в хлороформе в присутствии триэтиламина получены амиды (**4**)-(**8**) с выходами 68-92 %. Строение полученных соединений подтверждено спектральными методами.

УСТАНОВЛЕНИЕ СТРОЕНИЯ ЛИНЕЙНОЙ ОБЛАСТИ ПЕКТИНА ИЗ КОРЫ ЛИСТВЕННИЦЫ

Трофимова Н.Н., Иванова Н.В., Бабкин В.А.

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН,
г. Иркутск, ул. Фаворского,1, Россия, 664033, E-mail: natrof@irioch.irk.ru

Данная работа посвящена установлению строения линейной области молекулы пектинового полисахарида (ППС), выделенного из коры лиственницы гидролиз-экстракционным способом, оптимизированным ранее.

Из ППС с помощью частичного кислотного гидролиза 0,05% трифторуксусной кислотой (50°С, 8 ч) получен полисахарид ППС-1. По данным ГЖХ-анализа в ППС-1 значительно уменьшается относительное содержание нейтральных моносахаридов, а относительное содержание галактуроновой кислоты увеличивается от 38,4% до 88%, по сравнению с содержанием в исходном ППС. Это свидетельствует о преимущественно линейной структуре продукта гидролиза, который по данным ферментативного гидролиза, БХ хроматографии, ИК-, ЯМР-спектроскопии отнесен к классу галактуронанов. Гидролиз ППС-1 с 2М трифторуксусной кислотой в течение 8 часов не приводит к полному расщеплению углеводной цепи. Устойчивость ППС-1 к жестким условиям гидролиза свидетельствует о пиранозной форме остатков галактуроновой кислоты в линейном фрагменте пектина. Значения химических сдвигов (хс) атомов углерода в ^{13}С ЯМР спектре ППС-1 по литературным данным соответствуют таковым для атомов углерода в остатках D-галактуроновой кислоты в пиранозной форме, составляющих линейную область молекулы пектина.

Химические сдвиги сигналов атомов углерода остатков D-галактуроновой кислоты в ППС-1 в ^{13}С ЯМР спектре и литературные данные* (δ, м.д., D_2O)

Остаток	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-6-OMe	-OMe
[→1)-α-D-Gal$_p$A-(4→] для ППС-1	101.9	68.9	72.1	79.2	73.4	176.2	172.2	54.4
[→1)-α-D-Gal$_p$A-(4→] для яблочного пектина*	100,7	69,4	69,8	79,4	72,2	175,2	-	-
[→1)-β-D-Gal$_p$A-(4→] *	105,8	73,4	74,8	79,1	76,0	62,3	-	-

Положение сигнала аномерного углеродного атома при δ 101.9 м.д. указывает на (1→4)-связь между остатками D-галактуроновой кислоты и α-конфигурацию аномерного атома. Сигнал с хс при δ 176.2 м.д. принадлежит С-6 атому в карбоксильной группе остатка D-галактуроновой кислоты. Наряду с этим в молекуле ППС-1 присутствуют и метоксилированные карбоксигруппы, что следует из наличия в спектре сигналов с химическими сдвигами при δ 172.2 м.д.(C-6-OCH_3) и 54.4 м.д. (-OCH_3). Исходя из соотношений интегральных интенсивностей сигналов атомов углерода метоксилированных и свободных карбоксильных групп следует высокая степень метоксилирования ППС-1. В спектре ^{13}С ЯМР ППС-1 присутствуют сигналы с хс при δ 76.1 и 74.9 м.д., которые по литературным данным отнесены к сигналам замещенного атома углерода С-3 в остатке галактуроновой кислоты в молекуле ППС-1 (для незамещенного атома хс наблюдается при δ 72.1 м.д.).

Таким образом, идентифицировано строение линейной области пектинового полисахарида из коры лиственницы как гомогалактуронана, состоящего из (1→4) связанных остатков α-D-GalpA. Кислотные остатки частично метоксилированы по С-6 атому, и частично содержат точки ответвления по С-3 атому. Работа по структурному изучению разветвленных областей пектинового полисахарида продолжается.

ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЭКВИВАЛЕНТОВ (3R)-3-ГИДРОКСИГЛУТАРИЛЬНОГО И ЛИПОФИЛЬНОГО СИНТОНОВ ДЛЯ СИНТЕЗА СТАТИНОПОДОБНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ТЕРПЕНОИДНЫМ ФРАГМЕНТОМ

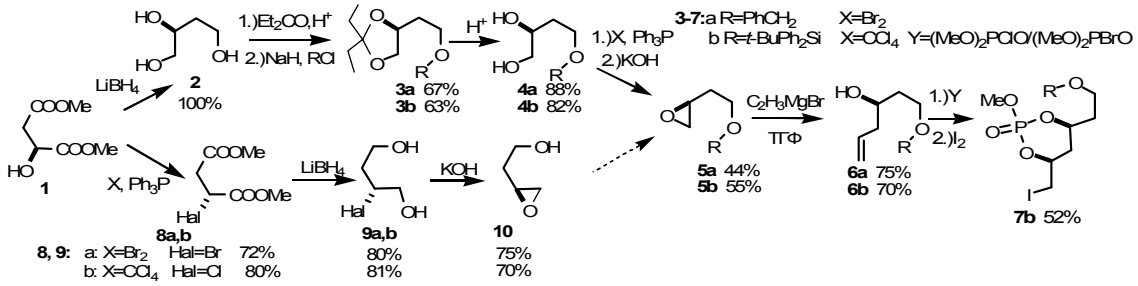
Трошков В.В., Фоменко В.В., Салахутдинов Н.Ф.

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова

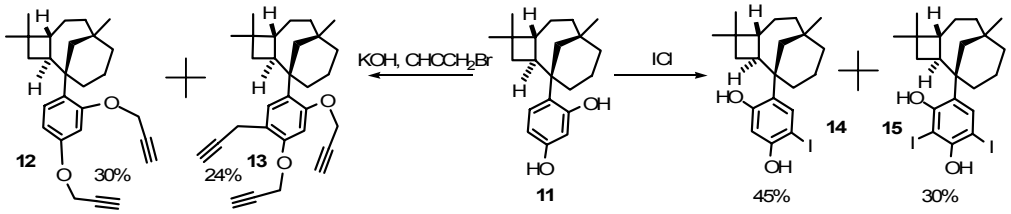
Известно, что основным фактором риска для возникновения сердечно-сосудистых заболеваний (ССЗ) является повышенный уровень липопротеидов низкой плотности в плазме крови. На сегодняшний день наиболее успешно как для профилактики, так и для борьбы с ССЗ, используются препараты класса статинов [1], ингибирующие ГМГ-СоА-редуктазу.

Все препараты статинового ряда содержат необходимый для ингибирования фрагмент 3,5-дигидроксигептановой (-гептеновой) кислоты [2]. Варьированием липофильной части достигается более тонкая «подстройка» ингибитора под активный центр фермента [2,3]. Целью нашей работы была разработка способа получения синтетических эквивалентов 3,5-дигидроксигептанового и липофильного фрагментов, пригодных для синтеза новых статиноподобных соединений посредством ацетиленовой конденсации. В ходе продолжающейся работы нами:

- предложены новые способы для синтеза (3R)-3-гидроксиглутарильного фрагмента для получения статиноподобных соединений;
- апробирован селективный способ получения (S)-(2-гидроксиэтил)-оксирана (10) и его защищенных по гидроксильной группе аналогов – (S)-2-(2-(бензилокси)-этил)-оксирана (5a) и (S)-*трет*-бутилдифенил-(2-оксиранилэтокси)силана (5b) реакцией Аппеля с применением комплексов трифенилфосфина с бромом и тетрахлорметаном:



- найдено, что синтез синтетического эквивалента (3R)-3-гидроксиглутарильного синтона может осуществляться через циклические фосфаты (7b), а не только через циклические карбонаты;
- на основе резорцинового производного кариофиллена (4-(4,4,8-триметилтрицикло-[6.3.1.$0^{2,5}$]додец-1-ил)-фенил-1,3-диола) (11), показавшего гипохолестеринимические свойства, синтезированы новые соединения (12-15), удобные для ацетиленовой конденсации с лактоновым фрагментом и перспективные в качестве липофильных фрагментов статинов:



1. Sumi, S., Beauchamp, R.D., Townsend, C.M. Lovastatin inhibits pancreatic cancer growth regardless of RAS mutation // Pancreas, 1994. – Vol.6. – P. 657-661. **2**. Istvan, E. Statin inhibition of HMG-CoA reductase: a 3-dimensional view // Atherosclerosis supplements, 2003. – Vol.4 – P. 3-8. **3**. Sliskovic, D., Roth, B., Wilson, M., Hoefle, M., Newton, R. Inhibitors of cholesterol biosynthesis. 1,3,5-Trisubstituted [2-(tetrahydro-4-hydroxy-2-oxopyran-6-yl)ethyl]pyrazoles // J. Med Chem., 1990. – Vol.33. – P. 31-38.

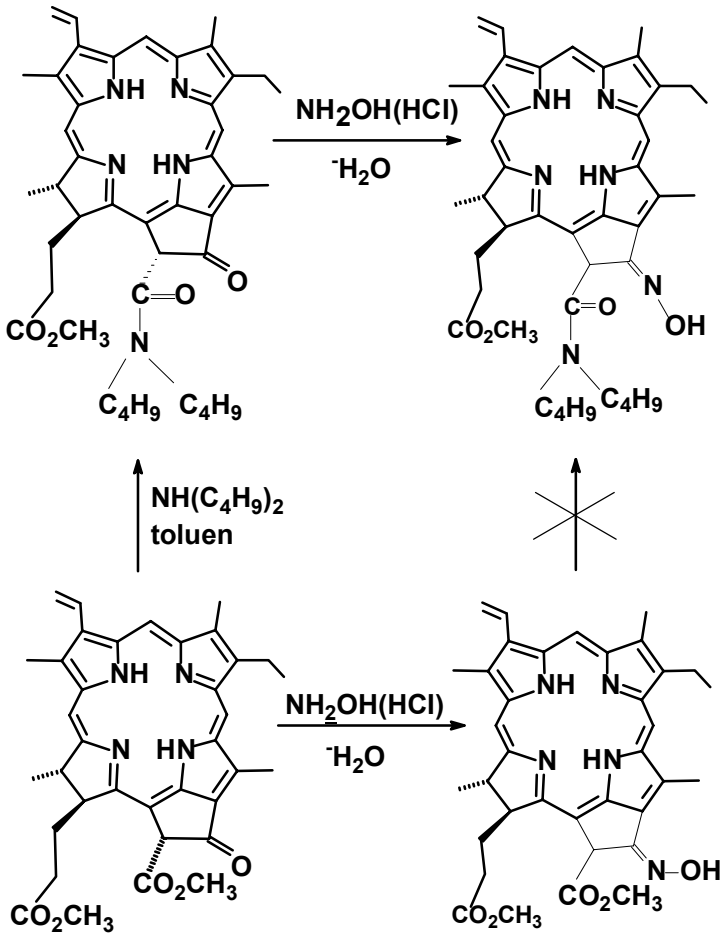
РЕАКЦИИ ЭКЗОЦИКЛА 13(2)-ДИБУТИЛАМИДА МЕТИЛФЕОФОРБИДА (А)

Тулаева Л.А.[*], Береза О.В.[*], Белых Д.В.[**]

[*] Сыктывкарский государственный университет 167023, г. Сыктывкар, ул. Петрозаводская,120; E-mail: kbhvms@syktsu.ru, Россия
[**] Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия

Производные хлорофилла являются перспективными соединениями для создания противоопухолевых препаратов. Варьирование заместителей на периферии хлоринового цикла приводит к изменению их физиологической активности.

Целью настоящей работы является синтез 13 (2) – дибутиламидного производного метифеофорбида (а) и изучение реакций экзоцикла 13(2)-дибутиламида метилфеофорбида (а). Как было установлено ранее, метилфеофорбид не взаимодействует при обычных условиях с дибутиламином с раскрытием экзоцикла. 13(2) – дибутиламид метилфеофорбида (а) получали действием дибутиламина на метилфеофорбид (а) при кипячении в толуоле.



Изучена реакция получения 13(1)-оксимов из метилфеофорбида(а) и 13(2)-дибутиламида метилфеофорбида(а). Установлено, что легче и с более хорошим выходом образуется оксим из метилфеофорбида(а). Также обнаружено, что полученный оксим не взаимодействует с дибутиламином при различных условиях. Структура полученных соединений подтверждена методом ПМР-спектроскопии.

СИНТЕЗ 13,15-ДИАМИДНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ХЛОРОФИЛЛА

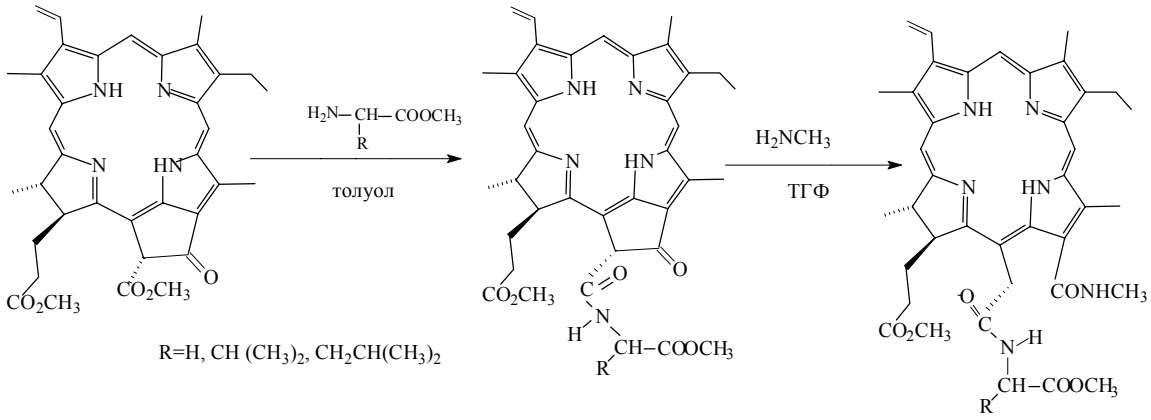
Тулаева Л.А.[*], Приходько Е.А.[*], Белых Д.В.[**]

[*] Сыктывкарский государственный университет 167023, г. Сыктывкар, ул. Петрозаводская,120; E-mail: kbhvms@syktsu.ru, Россия

[**] Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия

Химические превращения растительных порфиринов интересны с точки зрения синтеза биологически активных веществ, в том числе фотосенсибилизаторов (ФС) для фотодинамической терапии (ФДТ) онкологических заболеваний. Как известно из литературы, амидные производные проявляют активность в качестве ФС. Введение аминогруппы в молекулы производных хлорофилла приводит к увеличению тропности этих соединений к злокачественным новообразованиям.

Целью настоящей работы является синтез 13,15-диамидных производных хлорофилла с фрагментами аминокислот. Синтез 13(2)-амидов м.э. метилфеофорбида (а) проводили при кипячении реакционной смеси в толуоле действием соответствующих метиловых эфиров аминокислот (глицина, валина, лейцина) на метилфеофорбид (а). Раскрытие экзоцикла 13(2)-амидов с целью получения 13,15-диамидов проводили метиламином в водном растворе ТГФ, при комнатной температуре.



Изучено взаимодействие метилфеофорбида (а) с метиловыми эфирами аминокислот (глицина, валина, лейцина). Установлено, что данная реакция приводит к получению 13(2)-амидов м.э. метилфеофорбида (а). Структура полученных 13(2)-амидов подтверждена методами ПМР-, ИК-, масс-спектроскопии. Путем раскрытия экзоцикла метиламином синтезированы 13,15-диамидные производные 17-м.э. хлорина e_6. Структура полученных соединений подтверждена методом ПМР-спектроскопии.

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ СЕМЕЙСТВ *ASTERACEAE* DUMORT. И *CARYOPHYLLACEAE* JUSS. НА СОДЕРЖАНИЕ 20-ГИДРОКСИЭКДИЗОНА

Тулеуов Б.И.

АО «Научно-производственный центр «Фитохимия», Республика Казахстан,
100009, г. Караганда, ул. Газалиева, 4, E-mail: HFandSS@rambler.ru

В связи с заметным снижением уровня здоровья населения, связанным с частыми переутомлениями и ухудшением экологической обстановки в мире, всё больше внимания уделяется разработке и изготовлению лекарственных средств, которые усиливают адаптацию человека к физической нагрузке и другим стрессовым факторам, вызывающих напряжение физиологических функций. В настоящее время многочисленные научные исследования показали перспективность применения растительных адаптогенов. К биологически активным веществам, способным проявлять адаптогенное действие, можно отнести и экдистероиды. Среди них особый интерес представляет 20-гидроксиэкдизон (20Е), который впервые был выделен Гэлбрайтом и Хорном в 1966 г. из австралийского вида *Podocarpus elatus*.

На сегодняшний день основными источниками 20Е являются подземные органы рапонтикума сафлоровидного (*Rhaponticum carthamoides* (Willd.) Iljin) и надземная часть серпухи венценосной (*Serratula coronata* L.), содержание 20Е в которых может достигать 0,066% и 1,51% соответственно. Однако, ограниченные запасы данных видов растений уменьшают широкое применение 20Е в составе отечественных метаболических препаратов. Известно, что признанными в качестве перспективных источников экдистероидов являются растения семейства *Asteraceae* Dumort. и *Caryophyllaceae* Juss. Поэтому исходя из вышеуказанного, целью настоящей работы являлся скрининг растений этих семейств, произрастающих или культивируемых на территории Республики Казахстан, на содержание 20Е.

По причине большей встречаемости экдистероидсодержащих растений в группах близкородственных видов, из растений семейства *Asteraceae* Dumort. нами было исследовано 6 видов рода *Serratula* L.: *S. cardunculus* (Pall.) Schischk., *S. kirghisorum* Iljin, *S. erucifolia* (L.) Boriss., *S. Gmelinii* Tausch, *S. radiata* (Waldst. et Kit.) M.B., *S. quinquefolia* M.B. Также было исследовано 9 видов растений семейства *Caryophyllaceae* Juss.: *Minuartia Kryloviana* Schischk., *Melandrium noctiflorum* (L.) Fries, *Silene cretaceae* Fisch., *Silene fruticulosa* (Pall.) Schischk., *Arenaria longifolia* M.B., *Arenaria stenophylla* Ldb., *Lychnis yunnanensis* Bak. f., *Lychnis alba* Mill., *Lychnis coronaria* (L.) Desr. Таким образом, было обнаружено качественное содержание 20Е во всех изученных видах растений обоих семейств. Отмечено высокое содержание 20Е в *Arenaria longifolia* M.B. (1,76%), превосходящее его содержание в *Serratula coronata* L., что открывает перспективность использования *Arenaria longifolia* M.B. в качестве одного из основных источников экдистерона.

АЛКАЛОИДОНОСНЫЕ РАСТЕНИЯ КАЗАХСТАНА, ОБЛАДАЮЩИЕ ФАРМАКОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Турмухамбетов А.Ж., Бурдельная Е.В., Мукушева Г.К., Агедилова М.Т., Нурмаганбетов Ж.С., Пономарева О., Сейдахметова Р.Б., Адекенов С.М.

АО «Научно-производственный центр «Фитохимия», 100009, г. Караганда, ул. М. Газалиева, 4, E-mail: phytoinform@nusat.kz

Использование лекарств растительного происхождения в медицине является одним из старейших методов фармакологии, идущим от традиций народного врачевания. Растения были и остаются одним из важных источников для получения лекарственных препаратов, которые применяются в медицинской практике и приобретают всеобщую популярность. Среди лекарственных растений, используемых в народной медицине, особое место занимают представители семейств *Ranunculecea*, *Peganaceae* и *Capparaceae*, обладающие широким спектром биологической активности. Целью настоящей работы стало изучение биологической активности растений, распространенных на территории Казахстана и содержащих биологически активные алкалоиды.

Скрининг экстрактивных веществ, полученных из василистника вонючего, каперса колючего, гармалы обыкновенной и живокости высокой показал, что данные виды растений проявляют в разной степени выраженности антибактериальную активность в отношении к штаммам грамположительных бактерий *Staphylococcus* aureus, *Bacillus subtilis,* грамотрицательному штамму *Escherichia coli* и дрожжевому грибку *Candida albicans*.

В результате исследования на цитотоксическую активность установлено, что *Delphinium elatum* L. и *Peganum harmala* L., проявляют цитотоксичность в отношении личинок морских рачков *Artemia salina* в условиях культивирования in vitro.

Экстракт каперса колючего обладает фагоцитоз-стимулирующей активностью, сравнимой с препаратом сравнения – иммуналом.

Результаты проведенных исследований показывают, что растения Казахстана могут служить источником для получения новых биологически активных веществ и лекарственных препаратов.

ЭНТАЛЬПИЙНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЯДА ПРОИЗВОДНЫХ АЛКАЛОИДА ПЕГАНИНА

Тухметова Ж.К., Касенова Ш.Б., Абильдаева А.Ж., Оскембеков И.М., Адекенов С.М., Касенов Б.К., Турмухамбетов А.Ж.

АО «Научно-производственный центр «Фитохимия», г. Караганда, Казахстан
100009, ул. М. Газалиева, 4, факс: (7212) – 433773, E-mail: phytoinform@nursat.kz

Для оценки реакционной способности и направленного синтеза производных природных алкалоидов растительного происхождения необходимо знание их энтальпийных характеристик. В связи с этим методом изотермической калориметрии на приборе ДАК-1-1А при 25°С и различных разбавлениях (1:9000, 1:18000, 1:36000 (моль вещества : моль воды)) исследованы энтальпии растворения в воде метилиодида алкалоида пеганина $C_{12}H_{15}N_2OI$. При каждом разбавлении были проведены по пять параллельных опытов, результаты которых усреднялись и обрабатывались методами математической статистики с помощью критериев Стьюдента и Кокрена. Проверку работы прибора проводили путем измерения ΔН растворения в воде трижды перекристаллизованного KCl при разбавлениях, равных 1:1600, 1:2400, 1:3200 (моль соли: моль воды). Экспериментальные значения теплот растворения исследуемого соединения при различных разбавлениях были экстраполированы в область бесконечного разбавления по известной зависимости $\Delta H^m_{раст.} \sim a+b\sqrt{m}$ (*m*-моляльная концентрация), которая описывается уравнением:

$$\Delta H^m_{раст.} = 53{,}4 - 93{,}4\sqrt{m}\text{ , кДж/моль.} \qquad (1)$$

Из указанного соотношения вычислена стандартная энтальпия растворения $C_{12}H_{15}N_2OI$, равная 53,4±0,7 кДж/моль. Приближенными расчетными методами оценены стандартные энтальпии образования, сгорания и плавления $C_{12}H_{15}N_2OI$, равные соответственно -166,1; -6725±236; 20,6 кДж/моль. На основании ΔH^0 растворения метилиодида пеганина при бесконечном разбавлении с использованием расчетных данных по $\Delta_f H^0$ (298,15) соединения рассчитана $\Delta_f H^0$ (298,15) $C_{12}H_{15}N_2OI$ в стандартном водном растворе, равная -112,4 кДж/моль. С использованием полученных данных и справочного значения [$\Delta_f H^0$ (298,15) I^-, р-р, H_2O, ст. сост.], вычислена $\Delta_f H^0$ (298,15) сложного по составу иона $[C_{12}H_{15}N_2O]^+$ в стандартном водном растворе, равная -57,1 кДж/моль. На основании этой фундаментальной величины и с применением метода ионных инкрементов анионов неорганических кислот рассчитаны $\Delta_f H^0$(298,15) ряда других производных пеганина. Ниже в таблице приведены значения 33 производных алкалоида пеганина.

Стандартные теплоты образования производных пеганина кДж/моль (точность расчета ±5%)

№	Соединение	$-\Delta_f H^0$ (298,15)	№	Соединение	$-\Delta_f H^0$ (298,15)	№	Соединение	$-\Delta_f H^0$ (298,15)
1	$C_{12}H_{15}N_2OF$	381,3	12	$(C_{12}H_{15}N_2O)_2S_2O_3$	782,5	23	$C_{12}H_{15}N_2O\ AlO_2$	966,2
2	$C_{12}H_{15}N_2OBr$	177,0	13	$(C_{12}H_{15}N_2O)_2SeO_3$	601,1	24	$C_{12}H_{15}N_2O\ BO_2$	795,4
3	$C_{12}H_{15}N_2OCl$	219,0	14	$(C_{12}H_{15}N_2O)_2TeO_3$	630,0	25	$C_{12}H_{15}N_2O\ ReO_4$	893,5
4	$C_{12}H_{15}N_2OClO_4$	186,7	15	$(C_{12}H_{15}N_2O)_2S$	122,4	26	$C_{12}H_{15}N_2O\ MnO_4$	628,0
5	$C_{12}H_{15}N_2OClO_3$	163,0	16	$(C_{12}H_{15}N_2O)_2Se$	160,0	27	$(C_{12}H_{15}N_2O)_2Cr_2O_7$	1648,0
6	$C_{12}H_{15}N_2OBrO_3$	150,3	17	$C_{12}H_{15}N_2ONO_3$	269,0	28	$(C_{12}H_{15}N_2O)_2CrO_4$	994,0
7	$C_{12}H_{15}N_2OJO_3$	306,6	18	$C_{12}H_{15}N_2O\ NO_2$	163,4	29	$(C_{12}H_{15}N_2O)_2WO_4$	1196,0
8	$(C_{12}H_{15}N_2O)_2SO_4$	1017,0	19	$(C_{12}H_{15}N_2O)_3PO_4$	1302,0	30	$(C_{12}H_{15}N_2O)_2MoO_4$	1024,0
9	$(C_{12}H_{15}N_2O)_2SO_3$	739,0	20	$(C_{12}H_{15}N_2O)_4P_2O_7$	2289,2	31	$C_{12}H_{15}N_2O\ VO_3$	963,1
10	$(C_{12}H_{15}N_2O)_2SeO_4$	700,0	21	$(C_{12}H_{15}N_2O)_2CO_3$	777,0	32	$C_{12}H_{15}N_2O\ NbO_3$	1142,0
11	$(C_{12}H_{15}N_2O)_2TeO_4$	869,0	22	$(C_{12}H_{15}N_2O)_2C_2O_4$	937,0	33	$(C_{12}H_{15}N_2O)_3AsO_4$	1042,0

ДИНАМИКА СОДЕРЖАНИЯ ТЕРПЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ КОМПОСТИРОВАНИЯ СОСНОВОЙ КОРЫ

Ульянова О.А., Тарабанько В.Е.

Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск. E-mail: veta@icct.ru

Сосна обыкновенная (*Pinus silvestris*) является широко используемым видом древесного сырья в РФ. При этом употребляется лишь древесина, а кора сжигается или вывозится на свалки. В то же время кора сосны является богатым источником терпеновых соединений: монотерпенов, сесквитерпенов, дитерпенов, тритерпенов и т.д., играющих важную роль в жизнедеятельности растений, животных и человека. Известна значимая роль терпеновых соединений в почвообразовательных процессах. Вклад терпеноидов в гумусовые вещества почв, например, составляет 2-3 % (Р.А. Степень, С.М. Репях, 2005).

С целью выявления оптимального направления в комплексной утилизации коры мы исследовали состав терпеновых соединений исходной коры и прокомпостированной в течение 3-х месяцев в аэробных условиях при 60% влажности. Для выделения терпеновых соединений измельченную до размера частиц 1 мм пробу коры помещали в колбу на 250 мл и заливали гексаном в соотношении 1:20. Затем периодически (1 раз в час) встряхивали подготовленную смесь в течение 1.5 мес. Далее экстракт отфильтровывали и концентрировали до 1 мл. Для установления химического состава исходной сосновой коры и компоста на ее основе использовали хромато-масс-спектрометрический метод анализа.

Общий выход экстракта компостированной и исходной коры составил 2.5 и 4.5% соответственно от воздушно-сухой навески.

В результате проведенных исследований были выделены и идентифицированы следующие соединения: из бициклических монотерпеновых соединений: α-пинен, карен; из сесквитерпеновых соединений: 1,4-метаноазулен, декагидро-4,8,8-триметил-9-метилен; из трициклических дитерпеновых соединений: абиетиновая кислота; β-ситостерол, стигмаст-4-ен-3-он и др. Коэффициент корреляции спектров обнаруженных соединений со спектрами баз данных составлял от 68 до 98%.

В числе соединений, занимающих значительное место в составе экстракта в исходной коре, следует отметить α-пинен (10%), содержание которого в процессе компостирования уменьшилось в 3.4 раза в результате испарения и, возможно, его окисления до вербенола. Содержание метаноазулена в динамике повышается с 0.88 до 1.05%. Обнаружено значительное понижение в 2.3 раза карена с 7.16 до 3.11%, что обусловлено летучестью этого монотерпена. Следует отметить максимальное содержание в экстракте исходной коры абиетиновой кислоты (16.2%). По данным В.А. Пентеговой и др. (1987), абиетиновая кислота обладает антивирусной, фунгицидной и рострегулирующей активностью. Она широко используется в качестве исходного продукта для синтеза биологически активных веществ. В динамике (в 3-х месячном компосте) отмечено увеличение содержания абиетиновой кислоты в экстракте в 1.2 раза до 18.8%. Значительно увеличивается (в 4.4 раза) содержание индена с 0.95 в исходной коре до 4.15% в компостированной. Выявлено повышение содержания в динамике бета-ситостерола с 1.33 до 5.33%. Бета-ситостерол относится к растительным фитостеролам и, как известно, обладает выраженной способностью снижать уровень холестерина и сывороточных липидов в крови у взрослых и детей и находит применение в медицине.

Таким образом, результаты исследования показывают, что в процессе компостирования сосновой коры в ней сохраняются многие моно- и дитерпеновые соединения, обладающие высокой биологической, в частности ростостимулирующей, активностью.

1. Пентегова В.А., Дубовенко Ж.В., Ралдугин В.А., Шмидт Э.Н. Терпеноиды хвойных растений. – Новосибирск: Наука, 1987. – 96 с.
2. Степень Р.А., С.М. Репях. Запасы терпеноидных соединений в сосновых лесах Красноярской лесостепи / Сибирский экологический журнал, 2005. №1. – С.113-116.

РЕЭКСТРАКЦИЯ ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА ИЗ ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРОВ И УСТАНОВКА ДЛЯ ЕЁ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ

Уминский А.А., Смолин Б.И.

Институт биологического приборостроения с опытным производством (ИБП РАН)
Московская область, г. Пущино, Россия

1. Работа посвящена методам извлечения биофлавоноидов, в частности дигидрокверцетина (ДГК) $C_{15}H_{12}O_7$ технологическими приемами, не нарушающими его природную (нативную) форму со степенью чистоты конечного товарного продукта не ниже 96%.

2. Рассмотрен ряд применяемых в процессах извлечения растворителей по физико-химическим параметрам с различной степенью растворимости ДГК в них.

3. Проанализированы удельные затраты электроэнергии и человеческие трудозатраты на производство одного кг ДГК.

4. Предложена технологическая схема экстракции и реэкстракции ДГК из водно-спиртовых растворов растворителями с более высокой степенью растворимости ДГК в них.

5. Разработаны комплекты конструкторской и нормативно-технической документации на установку реэкстракции (УРЭ), по которым были изготовлены 3 опытных образца.

6. Разработана пневмогидравлическая схема полуавтоматического управления операциями заполнения, декантации и опорожнения делительных воронок установки УРЭ с применением в качестве управляющих команд сжатого до 0,4 кгс/см^2 азота, дренажа с давлением отсасываемых из делительных воронок паров и газов в пределах 4÷40 мм. в. ст. и управляющего исполнительными механизмами (клапанами) вакуума с давлением минус -0,9 кгс/см^2 по шкале МВУ (мановакуумметра).

7. Рассмотрены и положительно решены вопросы экологической безопасности, охраны здоровья обслуживающего персонала, обеспечения пожаро- и взрывобезопасности всего комплекса оборудования, применяемого для реэкстракции.

8. Вопросы безопасности решены в соответствии с требованиями GNP. Исключено применение не рекомендуемых для этих целей материалов.

ОСОБЕННОСТИ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ ФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ ЭКСТРАКТОВ ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА

Уминский А.А.[1], Смолин Б.И.[1,2], Круглушин М.В.[2]

[1] Институт биологического приборостроения с опытным производством РАН
[2] Пущинский государственный университет, Пущино Московской области

Целью работы явилось изучение процессов фильтрации экстрактов дигидрокверцетина в технологической линии его получения с задачей сохранения нативной (природной) формы и с качественными показателями его содержания в конечном продукте не хуже 96-98% масс. Основной упор сделан на отработку времени фильтрации и подбор фильтрующих материалов. На макетных образцах оборудования отрабатывались режимы фильтрации и технические требования для создания специального оборудования для этих целей.

Peculiarities and efficiency of purification of dihydroquercetin extracts by filtration methods

A.A. Uminsky[1], cand.chem.sci.; B.I. Smolin[1,2], cand.tech.sci.; M.V. Kruglushin[2]
[1] Institute for Biological Instrumentation of the Russian Academy of Sciences
[2] Pushchino State University Pushchino, Moscow region, Russia

The study was aimed to investigate processes of diydroquercetin extract filtration in a technological line of dihydroquercetin recovery while maintaining its native form and obtaining its content in the final product of at least 96 to 98 weight %. Particular attention was paid to study the filtration time and to select convenient filtering materials. Experimental pieces of equipment were used to test various filtration modes and to establish technical requirements to new equipment to be designed for this purpose.

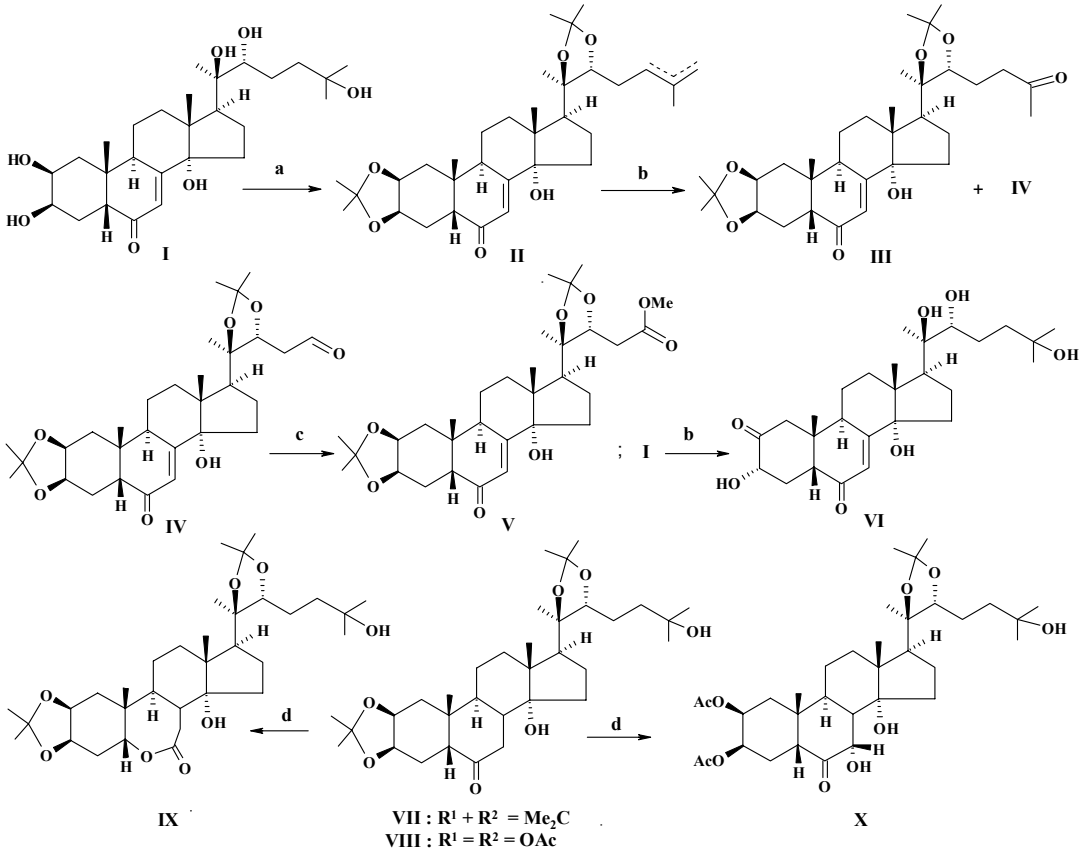
ПРЕВРАЩЕНИЯ 20-ГИДРОКСИЭКДИЗОНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОЗОНА И НАДКИСЛОТ

Урманова Я.Р., Савченко Р.Г., Шафиков Р.В., Одиноков В.Н.

Институт нефтехимии и катализа РАН
E-mail: ink@anrb.ru

Известно, что пространственно труднодоступная Δ^7-связь в экдистероидах не подвергается действию озона. Это обстоятельство позволило провести ω–функционализацию боковой цепи 20-гидроксиэкдизона (I) путем озонолиза его ангидропроизводного (II) с получением смеси (~1:2) кетона (III) и альдегида (IV), разделенных колоночной хроматографией. Озонированием альдегида (IV) в пиридине с последующей обработкой реакционной смеси эфирным раствором диазометана синтезирован метиловый эфир (V). Озонированием (I) в пиридине в одну стадию синтезирован 2-дегидро-3-*эпи*-20-гидроксиэкдизон (VI) – минорный фитоэкдистероид, выделенный из семян *Froelichia floridana* и ранее синтезированный в 6 стадий.

Взаимодействием диацетонида 7,8-дигидро-20-гидроксиэкдизона (VII) с *м*-хлорнадбензойной кислотой (*m*-CPBA) в растворе CH_2Cl_2 получен лактон (IX). С другой стороны, 2,3-диацетат-20,22-ацетонид (VIII) в тех же условиях превращается в 7α-гидрокси-7,8-дигидро-20-гидроксиэкдизон (X).



Реагенты и условия: a. (1) Me_2CO/PMA, (2) MsCl/Py/DMAP; b. (1) O_3/Py, (2) SiO_2; c. (1) O_3/Py, (2) CH_2N_2; d. *m*-CPBA/CH_2Cl_2.

Структуры соединений установлены на основании анализа спектров 1D и 2D ЯМР ^1H и ^{13}C.

ВЫДЕЛЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ АНТИБИОТИКА № 36, АКТИВНОГО В ОТНОШЕНИИ МЕТИЦИЛЛИНОРЕЗИСТЕНТНЫХ СТАФИЛОКОККОВ (MRSA)

Федорова Г.Б.[1], Треножникова Л.П.[2], Хасенова А.Х.[2],
Балгимбаева А.С.[2], Катруха Г.С.[1]

[1] ГУ НИИ по изысканию новых антибиотиков им. Г.Ф.Гаузе РАМН, г. Москва, Россия
[2] ДГП «Институт микробиологии и вирусологии» РГП «Центр биологических исследований» Комитета Науки Министерства Образования и Науки Республики Казахстан, г. Алматы, Казахстан

Антибиотики относятся к наиболее важной группе биологически активных веществ. За прошедшие 60 лет после открытия антибиотиков было выделено и описано более 40000 антибиотиков, из которых около 100 нашли широкое применение в борьбе с тяжелыми инфекционными и онкологическими заболеваниям. Практически с самого начала внедрения антибиотиков в медицинскую практику наблюдался неуклонный рост устойчивости бактерий к этим препаратам. Широкое распространение патогенных штаммов бактерий, резистентных и полирезистентных к различным антибактериальным препаратам стимулирует поиск новых антибиотиков, преодолевающих устойчивость болезнетворных микроорганизмов.

В Институте микробиологии и вирусологии Республики Казахстан в результате скрининга из почв Казахстана выделен штамм актиномицета №36, образующий антибиотик, обладающий высокой антибактериальной активностью в отношении грамположительных микроорганизмов, включая *Staphylococcus aureus* ИНА 00761 (MRSA), и грамотрицательных – *Escherichia coli* ATCC 25922 и *Comamonas terrigena* ATCC 8461. Биологически активные вещества антибиотического комплекса №36 накапливаются как в нативном растворе, так и в мицелии продуцента, и могут быть выделены экстракционными методами. Методами ТСХ и ВЭЖХ антибиотический комплекс № 36 был разделен на индивидуальные компоненты. В работе представлены результаты исследования физико-химических и биологических свойств этих потенциально важных для медицины антибиотиков. Работа выполняется по проекту МНТЦ № К-1346.

АЛКИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛА ЦИКЛИЧЕСКИМИ ТЕРПЕНОВЫМИ СПИРТАМИ В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНОАЛЮМИНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

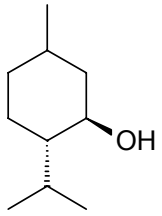
Федорова И.В., Чукичева И.Ю., Королева А.А., Кучин А.В.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН,
167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48

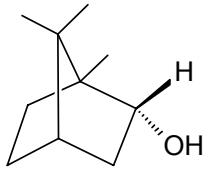
Пренилированные производные ароматических соединений являются составной частью биологических объектов и выполняют функцию регулирования жизненных процессов.

В природе построение молекул ароматических соединений осуществляется прямым алкилированием фенолов. Взаимодействие фенолов со спиртами – одна из стратегий, обусловленная практической значимостью продуктов реакции и доступностью сырья.

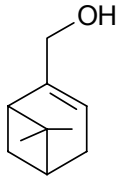
В данной работе было впервые изучено алкилирование фенола циклическими терпеновыми спиртами (ментолом (**1**), борнеолом (**2**) и миртенолом (**3**)) в присутствии органоалюминиевых катализаторов – фенолята алюминия $(PhO)_3Al$ и изопропилата алюминия $(i\text{-PrO})_3Al$ в различных условиях (менялись время, температура реакции и количество катализатора).



1



2



3

Было показано, что природа исходного спирта и применяемый катализатор оказывают существенное влияние на состав продуктов реакции. В случае миртенола получили продукты алкилирования с участием аллильной двойной связи и карбкатиона, образующегося при отщеплении ОН-группы спирта.

Для ментола характерно образование *пара*-замещенного фенола при использовании фенолята алюминия. Проведение реакции при более высокой температуре в качестве второго основного продукта образуется диалкилированный фенол.

При алкилировании фенола борнеолом выявили закономерности, аналогичные взаимодействию фенола с камфеном, что подтверждается образованием наряду с *орто*-изоборнилфенолом фенола с изокамфильным заместителем.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 07-03-01132), Президента Российской Федерации (программа поддержки ведущих научных школ, грант НШ-4028.2008.3), а также грантом Уральского отделения РАН.

СОДЕРЖАНИЕ НЕКОТОРЫХ ГРУПП БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ (БАВ) В ВЕГЕТАТИВНЫХ ОРГАНАХ ДИКОРАСТУЩИХ РАСТЕНИЙ ЯКУТИИ И СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ С РЕГИОНАМИ СИБИРИ И ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА

Филиппова Г.В.

Институт биологических проблем криолитозоны СО РАН, г.Якутск

Содержание растительными организмами БАВ в значительной степени зависит от климатических условий места произрастания (температура, влажность, свет). Рядом исследователей установлено, что с увеличением степени экстремальности климатических условий в тканях некоторых видов растений синтезируется большее количество БАВ.

Полученные результаты показали, что у 11 видов из 18 исследуемых дикорастущих растений Якутии содержание эфирных масел в 1,3-8,0 раза выше по сравнению со значениями, приведенными в литературе для регионов Дальнего Востока и Сибири. Например, Шретером А.И. (1975) было установлено, что содержание эфирного масла в *Dryopteris fragrans (L.) Schott.* Дальнего Востока составляет 0,1%. Беловой Н.В. (1968) показано количественное содержание эфирного масла в *Rhododendron adamsii Rehd.* 0,2%. Проведенные нами исследования выявили, что содержание эфирного масла в этих видах растений, произрастающих в Южной Якутии, достигает 0,6 и 1,6%, соответственно. Сравнивая содержание эфирного масла *Rhododendron adamsii* с другими видами рода *Rhododendron L.* (Белоусов с соавт., 1995), можно отметить, что по количеству эфирного масла этот вид значительно превосходит *Rhododendron dahuricum L.* Хабаровского края (0,35%), *Rhododendron ledebouri Pojark.* Алтая (0,60%), также *Rhododendron mucronulatum Turcz.* Приморского края (1,44 %) и лишь незначительно уступает *Rhododendron sichotense Pojark.* (1,78%). Аналогичные различия в содержании эфирного масла обнаружены в следующих видах исследуемых растений: *Abies sibirica Ledeb.* (увеличение в 3 раза), *Pinus pumila (Pallas) Regel.* и *Artemisia tanacetifolia L.* (в 1,6 раза), *Artemisia dracunculus L.* (в 1,5 раза), *Artemisia frigida Willd.* (в 1,3 раза). Впервые определено наличие и количественное содержание эфирных масел в *Ribes fragrans Pallas* (1,6%) и *Artemisia commutata Bess.* (0,4%), в *Saussurea amara (L.)DC.* обнаружены следы эфирного масла.

Для исследуемых видов дикорастущих растений Центральной и Южной Якутии было также определено количественное содержание дубильных веществ. Так, наибольшее количество дубильных веществ обнаружено в *Artemisia dracunculus* и *Rhododendron aureum*, 15,4 и 9,1%, соответственно. В литературных источниках имеются указания лишь на их присутствие в данных видах. В *Pinus pumila,* произрастающем в Южной Якутии, обнаружено в 1,3 раза больше дубильных веществ по сравнению с данными, представленными Шретером А.И. (1975). Содержание же дубильных веществ в растительном материале *Dryopteris fragrans* экоформы Якутии в 8 раз меньше по сравнению с экоформой побережья озера Байкал (Телятьев, 1987). По-видимому, это значительная разница обусловлена степенью увлажнения места произрастания.

Впервые нами было определено наличие и количественное содержание дубильных веществ в *Artemisia jacutica* (5,8%), *Artemisia commutata* (4,6%), *Artemisia tanacetifolia* (6,4%), *Artemisia frigida* (3,1%) и шишках *Pinus pumila* (1,0%).

Определение накопления флавогликозидов (по салидразиду) в растениях Якутии показало, что из 18 исследуемых видов растений у 9 видов высокое содержание низкомолекулярных флавогликозидов. Так, например, если в корнях и корневищах *Rhodiola rosea L.* их содержание составляет 2,0%, то в *Rhododendron aureum* и *Melilotus suaveolens Ledeb.* 2,6%, в *Abies sibirica* – 2,35%, в *Pinus pumila* – 2,24%, *Artemisia frigida* – 2,0% и др.

Анализ суммарного содержания низкомолекулярных антиоксидантов (по кверцетину) позволяет выделить следующие растения со значительным содержанием НМАО: *Rhododendron aureum* (255,0 мкг·экв/$г_{тк}$), *Rhododendron adamsii* (254,0 мкг·экв/$г_{тк}$), *Artemisia tanacetifolia* (220,0 мкг·экв/$г_{тк}$), *Ribes fragrans* (218,0 мкг·экв/$г_{тк}$), *Melilotus suaveolens* (213 мкг·экв/$г_{тк}$). Наибольшим содержанием витамина С среди всех исследуемых видов растений отличается *Abies sibirica* (94,6 мг%).

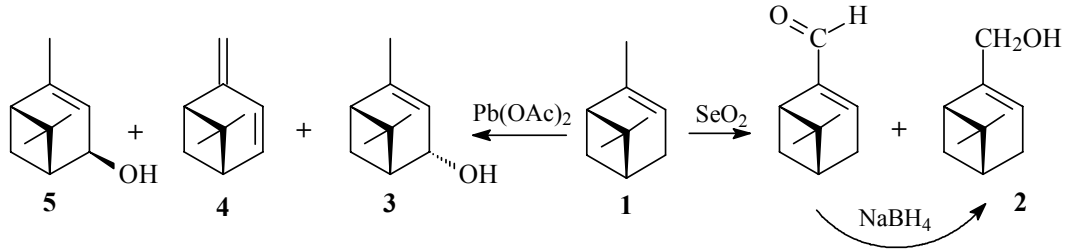
СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ КОМПОНЕНТОВ АГРЕГАЦИОННЫХ ФЕРОМОНОВ ВРЕДИТЕЛЕЙ СОСНЫ

Фролова Л.Л., Безуглая Л.В., Шахтарина Ю.А.*, Алексеев И.Н., Кучин А.В.

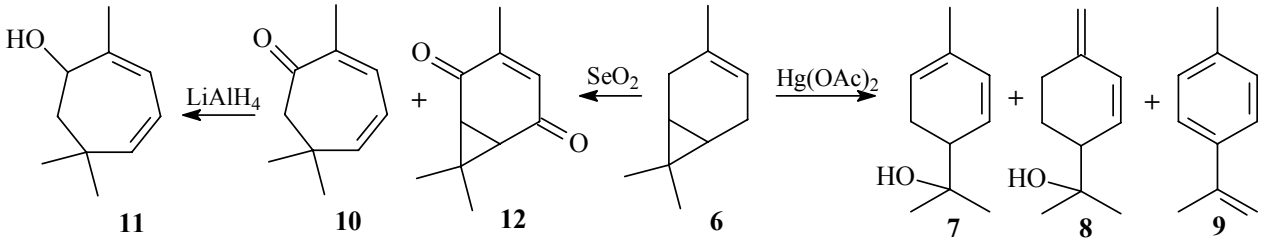
Институт химии КомиНЦ УрО РАН, г. Сыктывкар
* Сыктывкарский государственный университет

Феромоны насекомых применяются для мониторинга и борьбы с лесными вредителями методом массового отлова или дезориентации как наиболее безопасное средство защиты растений. В работе представлены результаты синтеза некоторых компонентов, входящих в состав феромонов большого и малого сосновых лубоедов *Tomicus piniperda* L., *T. minor* Hart. (*Scolytidae*) и шестизубого короеда *Ips sexdentatus* (*Scolytidae*). Известно, что для их мониторинга эффективны смеси α-пинена с *транс*-вербенолом и миртенолом, возможно применение *транс*-вербенола и 3-каренола-10, смеси спиртов C_6 и C_8 с вербеноном. Средством, привлекающим шестизубого короеда, является смесь ипсдиенола с любым энантиомером α-фелландрен-8-ола в растворе метилбутенола.

Окислением диоксидом селена (+)- и (–)-α-пинена **1** синтезированы (+)- и (–)-миртенол **2**[1], а тетраацетатом свинца – (+)- и (–)-*транс*-вербенол **3**[2]. Установлено, что последняя реакция сопровождается образованием небольших количеств вербенена **4** (вероятно, в результате элиминирования уксусной кислоты из первоначально образующегося *цис*-2-ацетоксипинена-3) и *цис*-вербенола **5**.



Окисление 3-карена **6** ацетатом ртути[3] с последующим гидролизом продуктов реакции приводит к образованию смеси α- и β-фелландрен-8-олов (**7** и **8**) в соотношении 2-3:1, разделить которые хроматографически на SiO_2 не удается. Кроме того, в значительных количествах образуется ароматический углеводород *п*-метил-изопропенилбензол **9**.



Попытки синтезировать 3-каренол-10 окислением 3-карена SeO_2 или O_2 оказались безуспешными. При окислении 3-карена SeO_2 основным продуктом среди образующихся карбонильных соединений, выделенных через сульфитное производное, оказался эукарвон **10**, а минорным компонентом – кареновый дикетон **12**. Восстановлением эукарвона $LiAlH_4$ получен эукарвеол **11**. Добавка именно этого спирта к основной четырехкомпонентной смеси (α-пинен, EtOH, *транс*-вербенол и миртенол) в 2-3 раза увеличивала эффективность привлечения жуков.

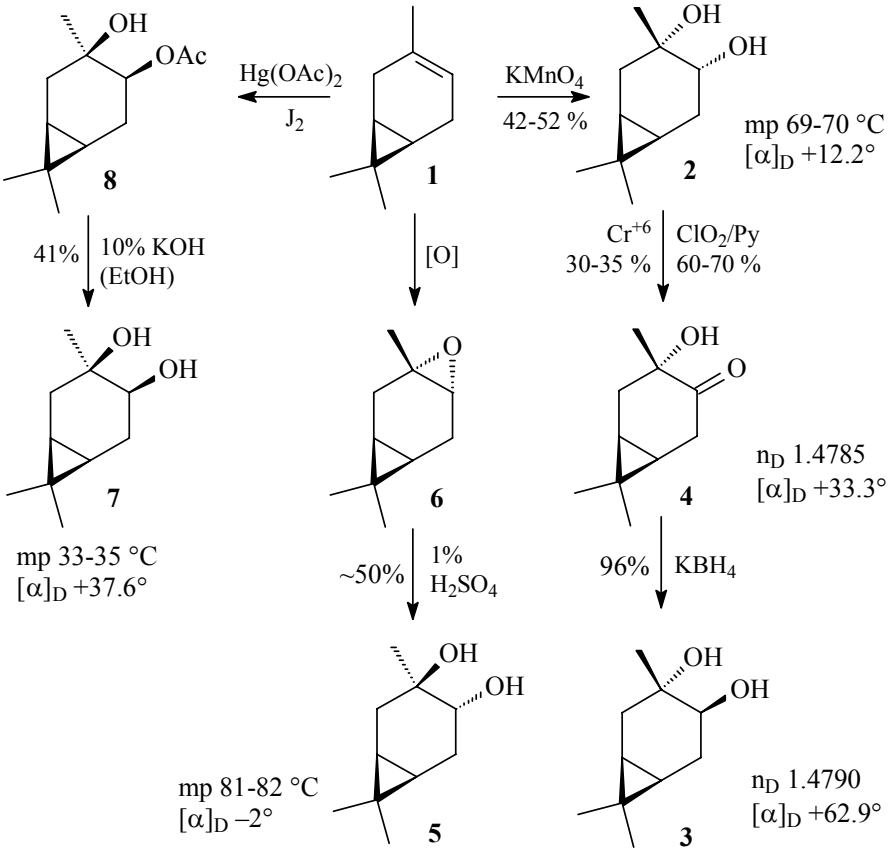
1. Кучин А.В., Фролова Л.Л., Древаль И.В., Пантелеева М.В., Алексеев И.Н. Способ получения миртенола // Патент РФ 2176994. 26.07.2000. **2**. K.Mori. Agric. Biol. Chem., 1976. – V.40. – P. 415-418. **3**. Исаева З.Г., Арбузов Б.А., Ратнер В.В., Поводырева И.П. Изв.РАН СССР, сер.хим., 1965. – Стр. 466-475.

СИНТЕЗ СТЕРЕОИЗОМЕРНЫХ 3,4-КАРАНДИОЛОВ

Фролова Л.Л., Гришина С.Н.*, Алексеев И.Н., Кучин А.В.

Институт химии КомиНЦ УрО РАН, г. Сыктывкар
* Сыктывкарский государственный университет

В работе представлены результаты синтеза четырех стереоизомерных карандиолов. При окислении 3-карена **1** $KMnO_4$ в щелочных условиях в среде различных спиртов (этанол, изопропанол, *t*-бутанол) образуется 3α,4α-карандиол **2**. Наилучшие результаты по выходу **2** (42-52 % после кристаллизации) получены при проведении реакции в *трет*-бутаноле. Синтез 3α,4β-карандиола **3** осуществляли восстановлением KBH_4 3α-гидроксикаранона-4 **4**, полученного окислением **2** соединениями Cr^{+6} или диоксидом хлора. Следует отметить, что при использовании ClO_2 селективность реакции и выход гидроксикетона **4** значительно выше, чем при окислении соединениями хрома. 3β,4α-Карандиол **5** с выходом до 50% образуется при кислотном гидролизе *транс*-3,4-эпоксикарана **6**[1]. По реакции Вудворда[2] (*син*-вицинальное гидроксилирование алкенов с наиболее затрудненной стороны) с выходом до 40% синтезирован 3β,4β-карандиол **7**. В качестве промежуточного соединения этой реакции колоночной хроматографией на SiO_2 выделен гидроксиацетат **8**. Структуры всех соединений установлены ИК- и ЯМР-спектроскопией. Далее предполагается изучить влияние стереохимического расположения ОН-групп при взаимодействии диолов с ClO_2 и на основе полученных 3-гидроксикаранонов-4 синтезировать азотсодержащие хиральные лиганды для асимметрических реакций.



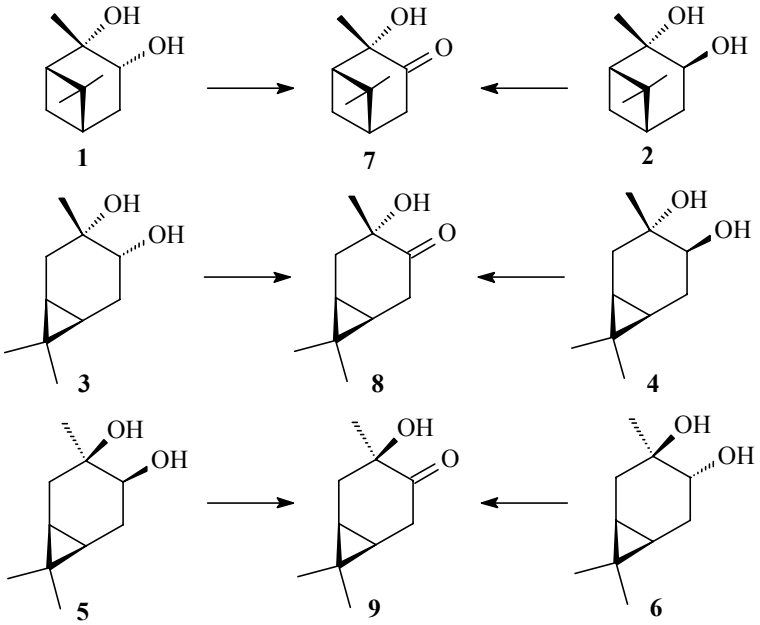
1. К.П. Волчо и др. Препаративная химия терпеноидов. 1. Бициклические монотерпеноиды. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005, с.97.
2. А.Хейнс. Методы окисления органических соединений. М.: Мир, 1988, с. 97.

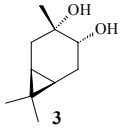
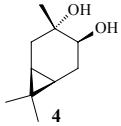
ВЛИЯНИЕ СТЕРЕОРАСПОЛОЖЕНИЯ ГИДРОКСИГРУПП НА ПРОЦЕСС ОКИСЛЕНИЯ ТЕРПЕНОВЫХ ДИОЛОВ ДИОКСИДОМ ХЛОРА

Фролова Л.Л., Попов А.В., Безуглая Л.В., Рубцова С.А., Кучин А.В.

Институт химии КомиНЦ УрО РАН, г. Сыктывкар. E-mail: frolova-ll@chemi.komisc.ru

Продолжая исследовать реакции ClO_2 с органическими соединениями, в данном сообщении приведены результаты окисления диоксидом хлора некоторых терпеновых диолов пинановой **1-2** и карановой **3-6** структур в соответствующие кетоспирты **7-9**. Ранее мы показали, что наиболее подходящим растворителем для окисления вторичных терпеновых спиртов ClO_2 является пиридин, а в качестве катализатора возможно использование $ZrOCl_2$ и $VO(acac)_2$ или $Co(acac)_2$. Результаты окисления диолов **1-4** приведены в таблице. Наиболее легкоокисляющимся диолом оказались 2α,3β-пинандиол **2** и 3α,4β-карандиол **4**, имеющие вторичную ОН-группу, наиболее доступную для атаки окислителем. Скорости окисления **1** и **3** диолов оказались сравнимыми, более того, катализатор $VO(acac)_2$ почти не влияет на процесс. Синтез кетола **8** с использованием ClO_2 является более удобным с препаративной точки зрения, чем по Сверну и дает значительно лучшие результаты по выходу и чистоте целевого продукта, чем хромовая кислота.



Исходное соединение	Кат.	Растворитель	Темп. °С	Время реакции, ч	Конверсия	Содерж. кетола, %	Селективность, %	Препар. выход
1	- $VO(acac)_2$	Py Py	Комн. Комн.	6 6	96 100	96 98	100 98	
2	-	Py	Комн.	1	100	92	92	
 3	- $VO(acac)_2$ $VO(acac)_2$	Py Py CH_2Cl_2	Комн. Комн. Комн.	5-6 5 2	80-92 92-100 Реакция практически не идет	76-86 89-92	93-95 92-97	60-64 70-72
 4	- - $VO(acac)_2$	Py Py Py	Комн. Комн. Комн.	1.5 3.0 1	49 98 38	39 87 36	80 89 96	
*	-	CH_2Cl_2, DMSO	-78, 0	1.5 3	-	-	-	81.5
**	-	Et_2O	5	1.5-2	90-97	60-77	67-80	30-35

* - Окисление по Сверну *цис*-2,3-карандиола

** - Окисление **3** хромовой кислотой

КОНЪЮГАТЫ ПОЛИГУЛУРОНОВОЙ И ПОЛИМАННУРОНОВОЙ КИСЛОТ С 1-ФЕНИЛ-2,3-ДИМЕТИЛ-4-АМИНОПИРАЗОЛОНОМ-5; СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Хайбрахманова Э.А., Понеделькина И.Ю., Тюмкина Т.В., Одиноков В.Н.

Институт нефтехимии и катализа РАН, 450075, г. Уфа, просп. Октября, 141,
тел./факс (347)2312750, E-mail: ink@anrb.ru

Поли-L-гулуроновая (**поли-G**) и поли-D-маннуроновая (**поли-M**) кислоты со степенью полимеризации ~20 были получены из альгиновой кислоты (*Laminariae thalli*) по реакции кислотного гидролиза (схема 1) и модифицированы по карбоксильным группам фармакозначимым 1-фенил-2,3-диметил-4-аминопиразолоном-5 (4-аминоантипирином, структурным аналогом анальгина) (схема 2).

Схема 1

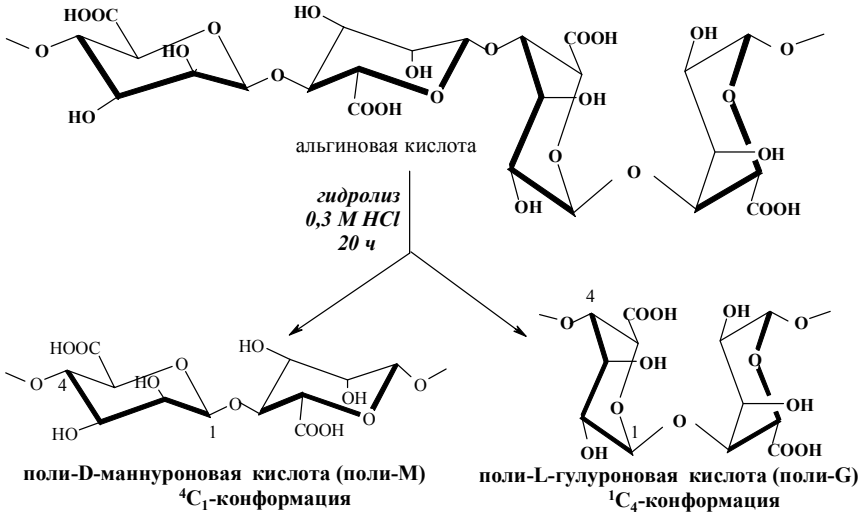
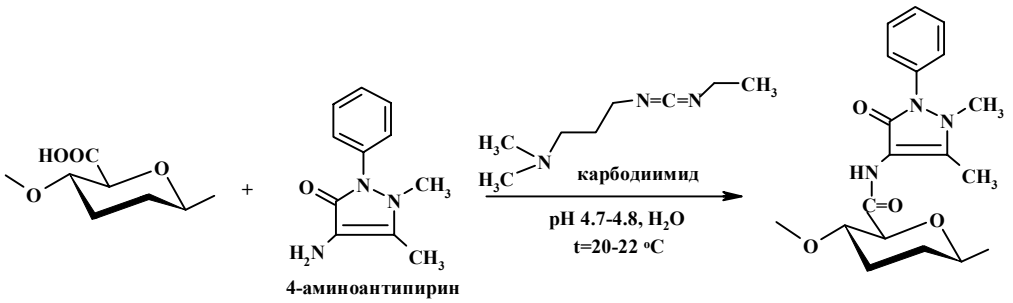


Схема 2



При эквимольном соотношении реагентов для конъюгата **поли-M** конверсия карбоксигрупп в амидные составила 55%, для **поли-G** – 70%. С помощью метода одномерной и двумерной спектроскопии (COSYHH, HSQS, ROESY) ЯМР ^{1}H и ^{13}C (300 мГц, D_2O) в конъюгатах обнаружены все типы триад. В одномерных ЯМР ^{1}H спектрах для **поли-M** конъюгата наиболее характеристичными являются сигналы аномерных протонов гликозидных фрагментов, для конъюгата **поли-G** – сигналы метильных протонов в группе CH_3-C=C остатка 4-аминоантипирина, положение которых чувствительно к природе обоих соседних сахаридных остатков в триаде.

АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА БИКОМПОНЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ КВЕРЦЕТИНА И ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА

Хайруллина В.Р., Якупова Л.Р.[*], Терегулова А.Н.[*], Герчиков А.Я., Сафиуллин Р.Л.[*], Остроухова Л.А.[**], Бабкин В.А.[**]

Башкирский государственный университет, E-mail: Veronika1979@yandex.ru
[*] Институт органической химии УНЦ РАН, г. Уфа, E-mail: kinetic@anrb.ru
[**] Иркутский институт химии СО РАН им. А.Е. Фаворского, г. Иркутск, E-mail: babkin@irioch.irk.ru

Флавоноиды кверцетин (Кв) и дигидрокверцетин (ДКв) входят в состав различных пищевых продуктов и косметических средств. В связи с этим изучение механизма взаимовлияния этих антиоксидантов в составе бинарных композиций в модельных системах инициированного окисления органических соединений является актуальной практической задачей и составляет цель настоящих исследований.

В качестве объектов исследования выбраны Кв квалификации «ч» ($КВ_I$) с долей основного вещества 99% и промышленно получаемые из внешнего слоя коры *Larix sibirica* Ledeb. ДКв и Кв ($КВ_{II}$), степень чистоты которых 96% для ДКв и 60% для $КВ_{II}$ соответственно. Антиокислительные свойства флавоноидов, а также смесей на их основе изучали на примере модельной реакции радикально-цепного окисления 1,4-диоксана (инициатор–азодиизобутиронитрил, скорость инициирования $V_i=1.3\cdot10^{-7}$ моль/л·с, Т=333 К). Эффективность ингибирующего действия образцов оценивали по степени снижения начальной скорости поглощения кислорода при окислении модельного субстрата. В качестве количественной характеристики антиокислительной активности (АОА) использовали эффективную константу скорости обрыва цепи окисления fk_{In}, где f – радикалоёмкость антиоксиданта, показывающая число радикальных интермедиатов, погибающих на одной молекуле АО в актах обрыва цепи. При расчете численного значения fk_{In} константу рекомбинации пероксильных радикалов 1,4-диоксана принимали равной $6{,}67\cdot10^7$ моль/л•с. Результаты исследований приведены в таблице.

Кинетические характеристики АОА исследованных объектов

Ингибитор	$fk_{In}\cdot10^{-4}$, л·(моль·с)$^{-1}$	ИЭ
$Кв_I$	3,60 ± 0,30	5,10
$Кв_{II}$	5,80 ± 0,30	8,30
$КВ_I$+ДКВ (доля ДКВ 22 %)	6,10 ± 0,40	8,70
ДКв	5,40 ± 0,20	7,70
Ионол	0,70 ± 0,05	1,00

Установлено, что двухкомпонентные композиции на основе $КВ_I$ и ДКВ при любых соотношениях компонентов по эффективности антиокислительного действия превосходят индивидуальные вещества, изученные при том же содержании в модельной системе. Вместе с тем, максимальный ингибирующий эффект наблюдается в смеси, содержащей 22%-ную примесь ДКВ, что свидетельствует о синергическом эффекте.

Работа выполнена при финансовой поддержке аналитической ведомственной целевой программы Минобрнауки РФ «Развитие научного потенциала высшей школы (2006-2008 годы)», проект РНП 2.2.1.1.6332.

MATHEMATICAL PLANNING OF THE PROCESS OF EXTRACTION FLANORIN FROM *PSEUDOSOPHORA ALOPECUROIDES*

Khalilov R.M.

Acad. S.Yu. Yunusov Institute of the Chemistry of Plant substances,
Uzbekistan Academy of Sciences. H.Abdullaev str., 77. Tashkent-100170, Uzbekistan
E-mail: dr.khalilov@rambler.ru

The extraction of natural compounds depends on many factors, each of which to a greater or lesser extent influences to the yield of the product. Extraction from over ground part of Pseudosophora alopecuroides we have applied by the mathematical planning of experiment method of to an estimation of a degree of their influence on process on Box-Uilson.

On the basis of the aprioristic information (in this case results of one-factorial experiments) and reference's data have chosen factors, to the greatest degree, influencing on process extraction:

X_1 – degree of crushing of raw material, mm;

X_2 –duration of extraction, hour;

X_3 – concentration of the extract, %;

X_4 – temperature of the extraction, °C.

X_5 – h/d extractor

As parameter of optimization the yield of the sum of flavonoids served. After carrying out of experiment of type 2^{5-2} with generating parities $X_4= -X_1X_2$ and $X_5=X_1X_2X_3$ have received the mathematical model of process representing the equation of regress of the first order:

$$Y = 50,65625+1,58125X_1 +3,40625X_2 +4,03125X_3 -0,01875X_4 - 1,10625X_5$$

From factors of regress of the equation after calculation of a confidential interval ($\Delta bi=1,55$) have established, that to the major factors influencing process, the concentration of the extract, duration of extraction and degree of crushing of raw material concern. The statistical analysis ($F_{exp}=3,6587<F_{tab}=4,5$) has shown, that the mathematical model is adequate. Under the quantitative contribution factors settle down in the following order: $X_3>X_2>X_1>X_4>X_5$. The yield at the first contact of phases has made 60,2% that is quite comprehensible. Thus the output of the sum of flavanoids has increased for 8% from the maintenance of raw material.

THE TECHNOLOGY OF ISOLATION «FERULEN» FROM *FERULA TENUISECTA* ROOTS

Khalilov R.M., Mamatkhanov A.U.

Acad. S.Yu. Yunusov Institute of the Chemistry of Plant substances,
Uzbekistan Academy of Sciences. H.Abdullaev str., 77. Tashkent-100170, Uzbekistan
E-mail: dr.khalilov@rambler.ru

In result, the pharmacological investigation, carried out in Institute of chemistry of plant substances, pronounced estrogen effects of a sum of ether from roots of Ferula tenuisecta was found.

The methods of quality determination of the sum of ether in *Ferula tenuisecta* roots and quantitive determination of the sum ether in the ferulene substance were elaborated. The technological parameters of the sum ethers extraction process from ferula roots were studied. It is found, that for this process the size of raw material and concentration of ethanol must be 2-6 mm and 95% accordingly.

At extraction of plant substances the greater role is played the temperature factor. With increase in temperature speed of extraction raises and the charge of solvent is reduced. The extraction of ferulen spent by 95% ethanol at a different temperature mode (20-70 °C) in identical conditions. It is established, that at 65°C extracted raw material comes more quickly, but the received extract contains more than accompanying substances. Isolation of ferulen from such extract is at a loss. Therefore extraction at a room temperature is the optimal and does not demand special installations for heating.

The optimal conditions of isolation and purification of ether were followed: sevenfold purification of extract with 5% solution of $KHCO_3$ and the further extraction of isolated sum of ether with 1% solution of KOH.

On the base of ether a new medical preparation «Ferulen» was created. In the result of carried out experiments the technology of ferulen preparation was obtained.

ПОЛУЧЕНИЕ ДИАМИНОМЕТАНОВ В УСЛОВИЯХ МИКРОВОЛНОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ

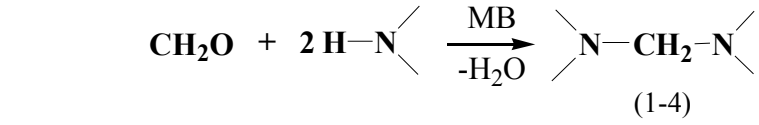
Хамзина Г.Т., Хрусталев Д.П., Фазылов С.Д., Мулдахметов З.М.

ТОО «Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан»
Казахстан, 100000, Караганда, ул. Алиханова, 1; E-mail: khrustalev@mail.kz

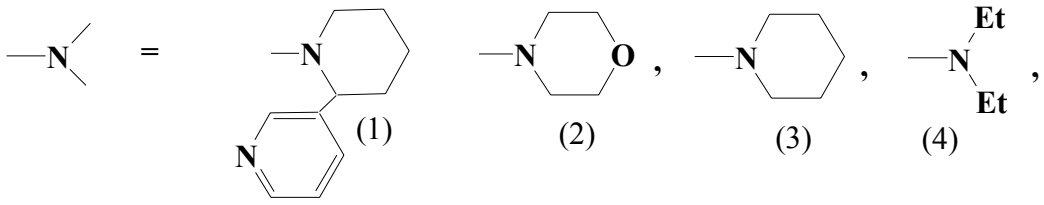
Значительный научный и практический интерес представляют исследования, связанные с поиском новых методов химической модификации алкалоидов, позволяющих на их основе создавать библиотеки потенциально биологически активных веществ, что значительно ускоряет процесс биопрогноза. В связи с этим нами были проведены исследования по синтезу диаминометанов в условиях микроволнового (МВ) облучения на основе анабазина, а также ряда аминов для сравнительного изучения взаимосвязи «структура-активность».

Особенностью микроволновой активации является то, что в условиях МВ-облучения в результате объемного нагрева реакционной смеси реакция идет намного быстрее, чем в классических условиях, соответственно увеличивается интенсивность процесса.

Синтез диаминометанов (1-4) в условиях МВ-облучения был осуществлен по следующей схеме:



(1-4)



Выходы: (1) - 70%, (2) - 65%, (3) - 69,4%, (4) - 62,4%,

Общая методика синтеза заключается в МВ-облучении смеси, содержащей 0,1 моль параформа и 0,2 моля вторичного амина в течение 4-5 минут при мощности излучателя 350Вт. Продукты были выделены перегонкой под вакуумом. Чистота и индивидуальность продуктов контролировались методом ТСХ.

Синтезированные диаминометаны (2-4) представляют собой бесцветные прозрачные сильноосновные жидкости, растворимые в воде и органических растворителях. Соединение (1) представляет собой белое кристаллическое вещество с т.пл. 94°С. Строение полученных веществ было доказано данными ИК-, ЯМР-^{1}Н спектроскопии. Физико-химические константы соединений соответствуют литературным данным [1].

1. Власова Л.М.: Дисс. … канд.хим.наук. Караганда, 1997. С.65.

КИСЛОТНОСТЬ ЛИГНИНА В СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Хвиюзов С.С., Косяков Д.С., Боголицын К.Г., Горбова Н.С.

Архангельский государственный технический университет, г. Архангельск, Россия
E-mail: kosyakov@mail.ru

Лигнин, являющийся вторым по распространенности полимером в природе, в последнее время рассматривается как альтернативное нефти возобновляемое сырье для производства широкого круга ценных продуктов – антиоксидантных препаратов, сорбентов, хелатных комплексообразователей, полимерных конструкционных материалов и т.д. В связи с этим, на первый план выходят исследования, направленные на изучение реакционной способности лигнинных веществ, которая в значительной степени определяется способностью фенольных гидроксильных групп гваяцильных и сирингильных звеньев макромолекулы к кислотной ионизации. Важнейшим средством влияния на кислотно-основные равновесия фенолов и, следовательно, управления реакционными свойствами природного полимера, является изменение состава растворителя. Наиболее перспективными в этом отношении являются смеси воды с высокоосновными апротонными растворителями, сольватационные эффекты в которых носят наиболее выраженный характер [1, 2].

Нами разработан метод дифференцированного спектрофотометрического определения констант кислотности трех основных типов структурных фрагментов макромолекулы лигнина в смешанных растворителях, основанный на регрессионном анализе кривых титрования [3]. Определены величины pK_a диоксанлигнина ели, лигнина механического размола и сульфатного хвойного лигнина в бинарных смесях воды с ДМФА, ДМСО, 1,4-диоксаном и ацетонитрилом.

Показано, что кислотность фенольных групп снижается при переходе от воды к апротонному растворителю, при этом зависимости величин pK_a от мольной доли органического сорастворителя близки к линейным. Угловые коэффициенты прямых сопоставлены с аналогичными параметрами для мономерных модельных соединений гваяцильного ряда.

Методом многопараметрового корреляционного анализа взаимосвязи величин pK_a лигнинов с сольватохромными характеристиками растворителей на основе формализма Камлета-Тафта определены вклады различных типов взаимодействий лигнина с растворителем в брутто-эффект изменения констант кислотности. Установлено, что для лигнина, по сравнению с модельными фенолами, большую роль играют неспецифические взаимодействия с растворителем.

Отмечена роль процессов преимущественной сольватации структурных фрагментов лигнина компонентами смешанного растворителя.

1. К.Г. Боголицын, Д.С. Косяков, Н.С. Горбова, А.М. Айзенштадт, Н.В. Шорина. Ж. физ. химии, 2008, 82. С. 303-308.
2. Н.В. Шорина, Д.С. Косяков, К.Г. Боголицын. Ж. прикл. химии, 2005, 78, 127-131.
3. К.Г. Боголицын, Д.С. Косяков, Н.С. Горбова, С.С. Хвиюзов. Химия растительного сырья, 2007, №4, с. 45-52.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 08-03-00427а) и Гранта Президента РФ (МК-4529.2007.3).

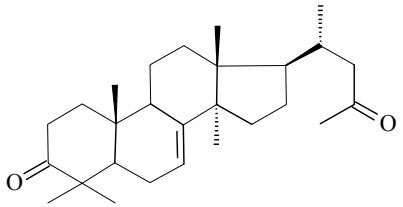
ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТРИТЕРПЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ИЗ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ ПИХТЫ

Хуршкайнен Т.В., Скрипова Н.Н., Кучин А.В.

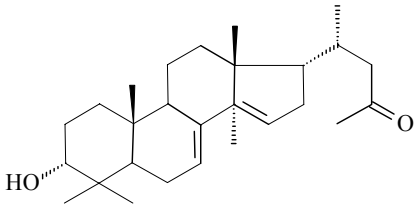
Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН,
167982 г. Сыктывкар, ул.Первомайская 48,
E-mail: hurshkainen@chemi.komisc.ru

Древесная зелень пихты – источник уникальных тритерпеноидов со структурно-модифицированным ласностановым углеродным скелетом. При щелочной обработке в жестких условиях эти соединения модифицируются до С-27 производных [1].

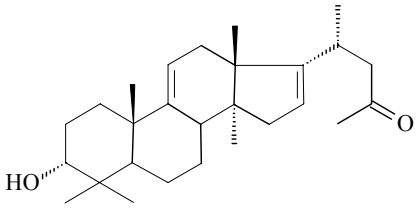
При исследовании нейтральной фракции экстракта, полученного методом эмульсионной переработки древесной зелени пихты [2], выделены тетрациклические тринортритерпеновые производные 1-3:



1



2



3

Выход соединений 1-3 составил соответственно 8, 4 и 3% от суммы нейтральных компонентов.

Полученные соединения идентифицированы методами ВЭЖХ, ГЖХ, ИК- и ЯМР-спектроскопии.

1. Гришко В.В., Багрянская И.Ю., Гатилов Ю.В., Шакиров М.М., Ралдугин В.А. Тритерпеноиды из видов *Abies*. Сообщение 16. Получение и кристаллическая структура нового тринорланостаноида // Известия Академии наук. Серия химическая, 1996. – №3. – С.748.
2. Эмульсионный способ выделения липидов Кучин А.В., Карманова Л.П., Королёва А.А., Хуршкайнен Т.В., Сычёв Р.Л. Патент № 2117487 РФ, бюл. №23, 1998.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРОИЗВОДСТВА ПРИРОДНЫХ ПРЕПАРАТОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ВЕТЕРИНАРИИ И СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА

Хуршкайнен Т.В., Скрипова Н.Н., Кучин А.В., Широких И.Г.*

Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН,
167982 г. Сыктывкар, ул. Первомайская 48
* Зональный научно-исследовательский институт сельского хозяйства Северо-Востока им. Н.В. Рудницкого РАСХН
E-mail: hurshkainen@chemi.komisc.ru

В Институте химии Коми НЦ разработана новая технология комплексной переработки растительного сырья без применения органических растворителей. В качестве исходного сырья используются отходы древесной зелени хвойных и лиственных пород, образующихся при заготовке древесины.

Древесная зелень богата биологически активными соединениями. Наличие в ней эфирных масел, хлорофилла, каротиноидов, полипренолов, терпеноидов и других ценных веществ делает актуальной оценку эффективности применения в качестве регуляторов роста и средств защиты растений, кормовых добавок для птиц и животных.

В результате исследований разработан способ получения комплекса природных препаратов. Получен регулятор роста растений с фунгицидным действием «Вэрва». Проведены многолетние испытания биопрепарата на овощных и технических культурах. Показана инсектицидная активность препарата в отношении вредителей сельскохозяйственных культур: личинок колорадского жука и гусениц мучной огневки, обыкновенного паутинного клеща, колорадского жука, бобовой тли и мучной огневки.

Из древесной зелени ели разработан новый препарат для защиты растений. Известно, что продукты переработки древесной зелени ели обладают репеллентной и инсектицидной активностью в отношении вредителей и могут быть рекомендованы в качестве средства защиты на различных сельскохозяйственных культурах. Проведено испытание активности препарата ели в отношении сапрофитных и фитопатогенных грибов из родов *Fusarium*, *Bipolaris*, *Alternaria*, *Penicillium*, *Aspergillus*. Определен диапазон эффективных концентраций препарата для проявления бактерицидной активности. Выявлены эффективные ростстимулирующие концентрации препарата на проростках пшеницы. Показано стресспротективное действие экстракта ели. Установлено, что экстракт ели обладает слабым антиоксидантным действием.

Проведены исследования экстрактивных веществ древесной зелени пихты и отходов переработки хвойного сырья в птицеводстве: изучены токсические свойства экстрактивных веществ на сельскохозяйственной птице, подобраны дозы введения в рацион и проведена оценка влияния биологически активных веществ на иммунитет и продуктивность птиц. Установлено, что использование добавки экстракта пихты и кормовой хвойной муки оказывает ростостимулирующий эффект при выращивании бройлеров, позволяет повысить продуктивность птицы и снизить затраты корма на единицу продукции.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТОГО УГЛЕРОДА ИЗ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ И ГИДРООКИСЬЮ КАЛИЯ

Цыганова С.И., Королькова И.В., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н.

Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск

Микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ), получаемая из возобновляемого растительного сырья, находит применение в различных областях, включая синтез пористых углеродных материалов (ПУМ). Известно, что химическая модификация растительного сырья используется в качестве эффективного метода регулирования выхода и структуры получаемых ПУМ. В литературе имеется мало сведений о влиянии модифицирования МКЦ кислотами и основаниями на характер её термохимических превращений и свойства получаемых углеродных продуктов.

В настоящей работе изучено влияние обработки МКЦ (получена из опилок осины) фосфорной кислотой и гидрооксидом калия на выход и структуру ПУМ, образующихся при пиролизе модифицированных образцов МКЦ.

По данным оптической микроскопии и ИК спектроскопии в процессе модифицирования МКЦ гидроокисью калия и фосфорной кислотой наблюдается существенное изменение её морфологии и структуры. Обнаружено, что влияние модифицирующих реагентов проявляется в снижении примерно на 100°С температуры интенсивного термопревращения МКЦ (с 300°С для исходной МКЦ до 200°С для МКЦ, обработанной KOH и H_3PO_4). Максимальная величина удельной поверхности образующихся ПУМ наблюдается при температуре пиролиза 800°С. Для пористого углерода, полученного из МКЦ, обработанной фосфорной кислотой, она составляет 668 $м^2/г$, а из МКЦ, модифицированной гидроокисью калия – только 22 $м^2/г$.

Значительное (до 1529 $м^2/г$) увеличение удельной поверхности пористого углерода из МКЦ, модифицированной KOH, достигнуто путем его обработки водой. Удаление водорастворимых соединений калия приводит не только к увеличению удельной поверхности пористого углерода, но и к снижению его выхода. Обработка водой пористого углерода из МКЦ, модифицированной фосфорной кислотой, практически не влияет на выход пористого углерода и лишь немного снижает величину его удельной поверхности.

ОСОБЕННОСТИ УГЛЕВОДНО-АМИЛАЗНОГО КОМПЛЕКСА СЕМЯН АМАРАНТА

Цымбал И.М., Шмалько Н.А.

ГОУ ВПО «Кубанский государственный технологический университет», г. Краснодар

В настоящее время актуальной является проблема обогащения продуктов питания незаменимыми пищевыми компонентами, перспективными источниками которых выступают различные виды нетрадиционного сырья. Среди последних выгодное положение занимают семена амаранта, что объясняется их ценным химическим составом, высокой биологической ценностью, содержанием широкого спектра биологически активных веществ.

С целью изучения возможности применения семян амаранта в хлебопечении нами была проведена оценка их углеводно-амилазного комплекса (содержание и фракционный состав крахмала, количество восстанавливающих сахаров, автолитическая и амилолитическая активность). В качестве объектов сравнения использовали муку пшеничную общего назначения типа М 75-23 и муку ржаную обдирную.

В ходе проведенных исследований установлено, что содержание крахмала в семенах амаранта на 1-6 % меньше, чем в пшеничной и ржаной муке, что объясняется более высоким содержанием отрубянистых частиц в цельносмолотых семенах.

Особенностью семян амаранта является наличие крахмала восковидного типа и малым содержанием линейной амилозы по сравнению с крахмалом пшеничной и ржаной муки. Такой крахмал обладает рядом ценных для промышленного использования свойств, в том числе и в хлебопечении для замедления процесса черствения хлеба.

Количество восстанавливающих сахаров в семенах амаранта больше, чем в пшеничной муке, в 1,3 раза, что, очевидно, будет способствовать увеличению содержания собственных сахаров в тесте и, как результат, повышению его бродильной активности.

Автолитическая активность семян амаранта меньше, чем у пшеничной и ржаной муки, что объясняется более низкой активностью амилолитических ферментов семян амаранта. Так как крахмал семян амаранта имеет более плотную микрокристаллли-ческую структуру и более высокую температуру клейстеризации, поэтому он менее податлив действию амилолитических ферментов.

Суммарная амилолитическая активность семян амаранта в 2,9 раза ниже, чем в пшеничной муке и в 3,7 раза, чем в ржаной муке. По сравнению с пшеничной мукой в семенах амаранта фермент α-амилаза находится в активном состоянии.

Таким образом, особенности углеводно-амилазного комплекса семян амаранта позволяют рекомендовать их для использования в хлебопечении.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ ПРОФИЛЬ ЛИГНАНОВ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПИХТЫ СИБИРСКОЙ И ЛИСТВЕННИЦЫ

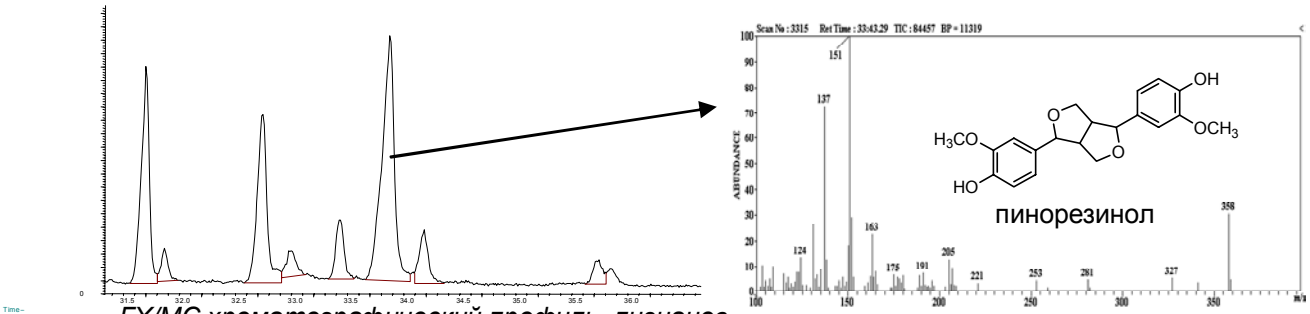
Черняк Е.И., Вялков А.И., Морозов С.В.

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН
г. Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 9

Лигнаны, гормоноподобные фитоэстрогены, являются биологически активными соединениями широкого спектра действия. Известны противовирусные, бактерицидные, рострегулирующие, антиоксидантные свойства лигнанов, что делает их перспективными при создании новых медицинских и сельскохозяйственных препаратов.

Лигнаны широко распространены в растительном мире, специфичны для определенных групп растений и могут быть использованы в качестве хемотаксонометрического признака. Лигнаны в свободном виде, в виде гликозидов или олигомерных форм являются составной частью экстрактивных веществ многих растений. Разнообразие лигнанов, производных димеров фенилпропановых фрагментов (C_6-C_3), соединенных между собой β-углеродными атомами боковых цепей, обусловлено наличием различных заместителей в бензольных кольцах и характером связи между ними, степенью насыщенности боковых цепей и степенью окисления углеродных атомов.

Методами высокоэффективной жидкостной хроматографии и хроматомасс-спектрометрии получены хроматографические профили (“отпечатки пальцев”) лигнанов биологически активных композиций пихты сибирской и лиственницы, их УФ- и масс-спектральные характеристики. Методом хромато-масс-спектрометрии с использованием детектирования по полному ионному току и индивидуальным характеристичным ионам проведена идентификация основных компонентов лигнанового комплекса углекислотного экстракта древесины и смолы лиственницы, этанольного, водно-этанольного и водно-изопропанольного экстрактов древесиной зелени пихты сибирской. Основными компонентами экстрактов лиственницы являются секоизоларицирезинол, пинорезинол, ларицирезинол, конидендрин; пихты сибирской - 3,4-диванилилтетрагидрофуран, пинорезинол, матаиресинол, оксиматаиресинол.



ГХ/МС хроматографический профиль лигнанов CO_2-экстракта лиственницы.

На основе углекислотного экстракта древесины лиственницы создан и запатентован препарат БИОФУНГИСТИМ, который является стимулятором роста и индуктором иммунитета растений к грибковым, бактериальным и вирусным болезням, повышающим урожайность и качество зерновых и овощных культур.

Испытания водно-спиртового экстракта древесной зелени пихты сибирской на овощных и зерновых культурах показали, что он обладает ростостимулирующими, фунгицидными и антистрессовыми свойствами. Высокая биологическая активность экстракта позволяет использовать его для создания низкодозного биорационального препарата для растениеводства.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ И АНАЛИЗ ФЕНОЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ИЗ ПИХТЫ СИБИРСКОЙ *ABIES SIBIRICA*

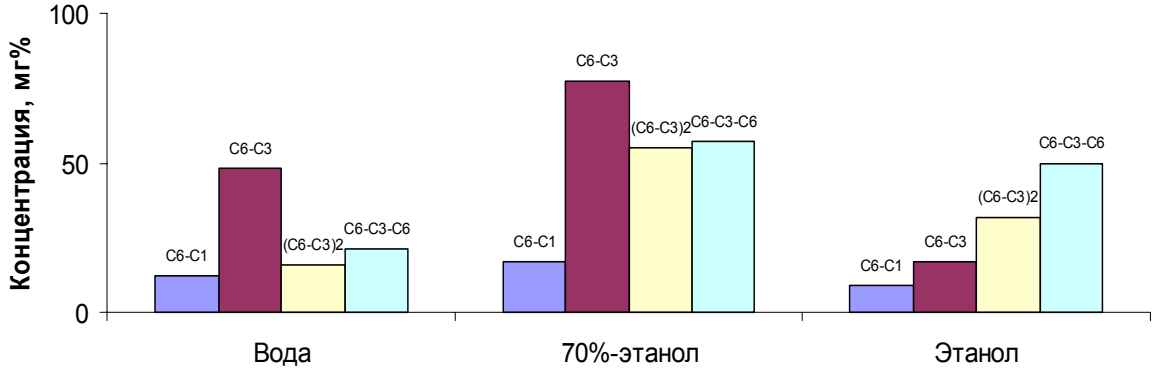
Черняк Е.И., Вялков А.И., Царалунга Я.С., Морозов С.В.

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН
г. Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 9

Древесная зелень пихты сибирской является неиссякаемым сырьем для получения ценных биологически активных соединений широкого спектра действия. Эти вещества могут быть использованы для создания парфюмерно-косметических, медицинских препаратов, а также препаратов для сельского хозяйства. При экстракции древесной зелени пихты растворителями разной природы получен ряд биопрепаратов, основной группой соединений которых являются тритерпеновые кислоты. Препараты успешно применяются в сельском хозяйстве.

Нами проведено изучение хроматографических профилей и идентификация индивидуально-группового состава фенольных соединений полярных экстрактов древесной зелени пихты сибирской, предварительно обработанной метилтретбутиловым эфиром. Для экстракции кипячением были использованы вода, метиловый, этиловый и изопропиловый спирты, ацетон, водно-спиртовые и водно-ацетоновые смеси. Суммарный выход экстрактивных веществ в водном, водно-этанольном и этанольном экстрактах составляют 9, 28 и 15% соответственно.

Фенольные комплексы исследованы методами газовой и высокоэффективной жидкостной хроматографии. На основании анализа спектрально-хроматографических характеристик (времена удерживания, УФ- и масс-спектры) показано, что основными группами соединений фенольных комплексов древесной зелени пихты сибирской являются *n*-гидроксибензойная (C_6-C_1) и гидроксикоричные (C_6-C_3) кислоты, флавоноиды (C_6-C_3-C_6), включая катехины, флавонолы, флаванолы и лигнаны $(C_6\text{-}C_3)_2$, находящиеся в экстрактах преимущественно в виде гликозидов. Соотношение основных групп фенольных соединений в экстрактах приведено на диаграмме.



Идентифицированные фенилпропаноиды и производные бензойной кислоты обладают широким спектром биологической активности (бактерицидной, противовоспалительной, иммуномодулирующей, фунгицидной и рострегулирующей), благодаря которым фенольные комплексы пихты сибирской могут быть использованы при создании новых продуктов и препаратов для медицины, косметологии, пищевой промышленности и сельского хозяйства.

АНАЛИЗ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ПРОФИЛЕЙ АНТОЦИАНОВ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

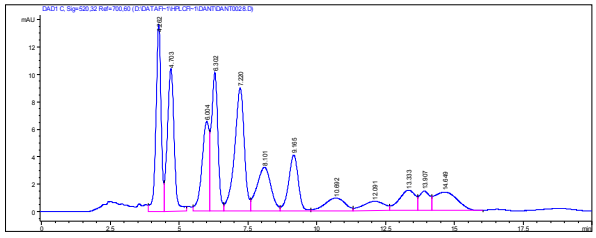
Черняк Е.И., Ткачева Н.И., Морозов С.В.

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН
г. Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 9

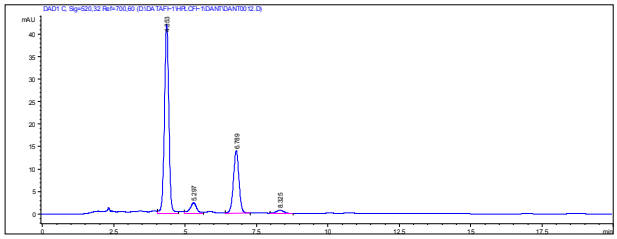
Антоцианы являются группой природных фенольных соединений, проявляющих высокую фармакологическую активность и широко применяются в настоящее время в качестве пищевых красителей и биологически активных добавок, а также являются объектом фитохимических исследований. Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии является одним из наиболее информативных методов исследования природных антоцианов.

В условиях обращено-фазовой ВЭЖХ получены хроматографические профили и УФ-спектральные характеристики антоциановых комплексов черники (*Vaccinium myrtillus*), рябины черноплодной (*Aronia melanocarpa*), голубики (*Vaccinium uliginosum*), ежевики (*Rubus caesius*) и калины (*Viburnum opulus*). Хроматографические профили существенно отличаются друг от друга и характерны для каждого растения. Для исследованных антоциановых комплексов получены хроматографические профили, установлены характерные спектральные отношения A(520/280) 1.3-1.8 и A(280/254) 1.2-1.9 и диагностические параметры. На основании полученных данных разработана схема, позволяющая надежно идентифицировать и устанавливать подлинность анализируемых объектов.

Методом ВЭЖХ исследован ряд коммерческих образцов биологически активных добавок с экстрактом черники. На основе анализа хроматографических профилей и спектральных характеристик установлено, что часть образцов не содержит в своем составе антоцианов черники или их содержание существенно меньше заявленного количества и, значит, являются фальсифицированными.



Хроматограмма антоцианов образца БАД с экстрактом черники



Хроматограмма антоцианов фальсифицированного образца БАД

Таким образом, анализ хроматографических профилей и спектрально-хроматографических характеристик антоциановых комплексов может быть использован для стандартизации, установления фактов фальсификации и оценки качества растительного сырья, продуктов и препаратов на его основе.

ПОРИСТЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ МЕДЬ-ЗАМЕЩЕННЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Чесноков Н.В.[*], Шендрик Т.Г.[**], Симонова В.В.[**], Микова Н.М.[*], Кузнецов Б.Н.[*]

[*] Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск, Россия
[**] Институт физико-органической химии и углехимии НАНУ, г. Донецк, Украина

Важной задачей в получении активных углей (АУ) из растительного сырья является повышение выхода углеродного продукта и его сорбционных свойств. С этой целью широко применяется химическая модификация растительных полимеров, в частности соединениями металлов.

В работе сопоставлены особенности термических превращений модифицированных ацетатом меди древесины осины и основных ее компонентов – целлюлозы и лигнина, а также изучены структура и адсорбционные свойства получаемых АУ. В исследовании использовали методы ДТА, ИКС, ЭПР, РСА, электронной микроскопии, адсорбционные и химического анализа.

Обнаружено существенное влияние добавок ацетата меди на характер термических превращений органической массы древесины, целлюлозы и лигнина, а также на выход и структурные характеристики углеродных продуктов. Причиной этого является изменение состава функциональных групп растительных полимеров. Добавка ацетата меди уменьшает, прежде всего, содержание карбоксильных и фенольных гидроксильных групп, что связано с образованием карбоксилатов и фенолятов меди. Как следствие, происходит снижение температуры начала интенсивных термопревращений модифицированных медью растительных полимеров. В первую очередь термодеструкции подвергается целлюлоза, а затем – более термически стабильный лигнин. С повышением температуры пиролиза целлюлозы до 500-700 °С протекают реакции разрыва С–О–С связей и образование полиароматических систем с формированием структурированной матрицы углерода. Получаемый АУ сохраняет волокнистую структуру исходной целлюлозы.

Активация медь-замещенного лигнина водяным паром при 800°С сопровождается увеличением выхода АУ по сравнению с немодифицированым лигнином. При этом формируется пористый углеродный материал с большим количеством микропор. Его надмолекулярная структура отличается от структуры АУ из немодифицированного лигнина. В АУ отсутствуют парамагнитные ионы Cu^{2+}, что позволяет предположить, что медь находится в металлическом состоянии и в виде ионов Cu^{1+}.

Осуществлен подбор условий модифицирования растительных полимеров, а также параметров процессов пиролиза и активации, обеспечивающих получение с высоким выходом АУ с удельной поверхностью до 600 $м^2/г$.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ ФЕНОЛА ТЕРПЕНОВЫМИ СПИРТАМИ

Чукичева И.Ю., Королева А.А., Федорова И.В., Кучин А.В.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, 167982, г. Сыктывкар, Первомайская, 48
E-mail: chukicheva-iy@chemi.komisc.ru

Известно, что природные терпенофенолы обладают разнообразной физиологической активностью – антиоксидантной, радиопротекторной, витаминной, противоопухолевой, противовоспалительной и др. Синтез аналогов природных терпенофенолов возможен путем алкилирования ароматических соединений терпеноидами, среди которых наиболее доступными являются терпеновые спирты. Часто они обладают биологической активностью, что представляет интерес в плане возможных новых активностей продуктов реакции. Важным моментом при проведении алкилирования ароматических соединений является селективность образования желаемого соединения. Для достижения этой цели необходимо изучение закономерностей алкилирования – влияния температуры, продолжительности процесса, присутствия катализатора, структуры терпенового спирта.

В ходе исследования нами было изучено поведение алифатических и циклических терпеновых спиртов – гераниола, миртенола, борнеола, ментола, цитронеллола и полипренолов C_{30}-C_{55} в реакции алкилирования фенола в присутствии алкоксидов алюминия при различных температурных режимах и соотношениях реагентов. Было показано, что наличие двойной связи в аллильном положении терпенового спирта (в случае гераниола и полипренолов C_{30}-C_{55}) либо скрытой двойной связи (в случае борнеола) позволяет проводить реакцию при температуре 120-160 °С и получать продукты С-алкилирования с высокой селективностью. Применение в качестве алкилирующих агентов бициклических монотерпеновых спиртов сопровождается преобразованием структуры спирта в процессе реакции. При этом на состав продуктов реакции оказывает влияние пространственное строение наиболее устойчивого карбкатиона.

Структура органоалюминиевого соединения и его содержание в реакционной среде определяет механизм алкилирования и, следовательно, влияет на состав образующихся продуктов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 07-03-01132).

ПРОДУКТЫ ОБРАБОТКИ ЛИГНИНА В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРОВ РАДИКАЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

Шалыминова Д.П., Пономарев А.В., Черезова Е.Н., Лиакумович А.Г.

Казанский государственный технологический университет, г.Казань

К числу мономеров, самопроизвольно полимеризующихся при хранении и ректификации, относится стирол, что делает необходимым использование ингибиторов для предотвращения данного процесса. В настоящее время наиболее широко в качестве ингибиторов полимеризации стирола нашли применение органические нитроксильные радикалы. Однако данные продукты являются канцерогенными. Поэтому, несмотря на достаточно высокую эффективность действия, существует тенденция к замене нитроксильных радикалов на менее экологически опасные соединения, в частности фенолы, имеющие заместители в ароматическом ядре.

Ранее в работе [1] была показана возможность получения замещенных фенолов различного строения путем сухой перегонки лигнина в режиме радиационного разогрева. В ходе данной работы проведены исследования по выявлению эффективности действия полученного дегтя в качестве ингибитора термополимеризации стирола.

Влияние ингибиторов на способность предотвращать полимеризацию стирола исследовали при температуре 120°С, что соответствует условиям ректификации рассматриваемого мономера. Эффективность действия смеси ингибиторов оценивалась по значениям индукционного периода до начала появления в системе термополимера стирола [2].

Результаты эксперимента свидетельствуют, что ингибирующий эффект дегтя сравним с промышленно выпускаемыми ингибиторами фенольного типа. Эффективность их действия может быть увеличена за счет введения компонентов, проявляющих в смеси с дегтем синергический эффект. Проведен полный факторный эксперимент, позволивший выявить оптимальные соотношения компонентов (рисунок).

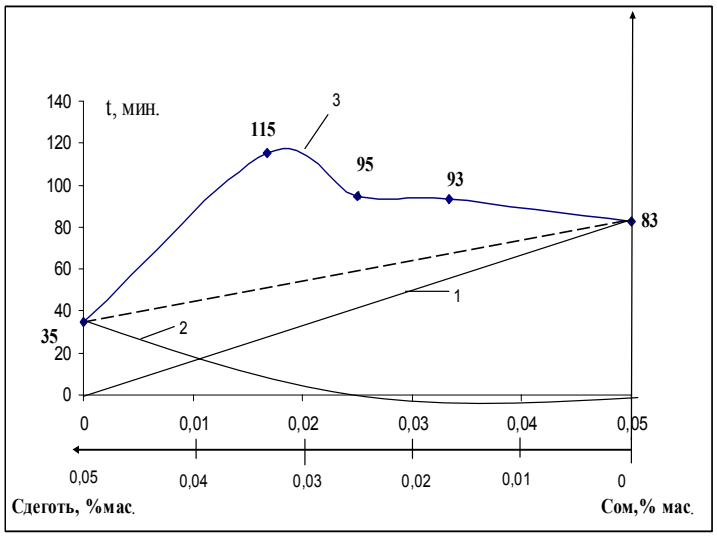


Рис. Зависимость индукционного периода термического окисления стирола от концентрации и типа ингибитора термополимеризации (Т=120±5 °С, общая концентрация ингибитора 0,05%мас.):
1 – N,N-диметил-3,5-ди-третбутил-4-гидроксибензиламин (ОМ);
2 – деготь;
3 – смесь ОМ+деготь

1. Чулков В.Н., Блуденко А.В., Пономарев А.В. Химия высоких энергий, 2007.
2. Патент РФ №2116995, 1998.

ОЧИСТКА АНТОЦИАНОВОГО ЭКСТРАКТА ЧЕРНОЙ СМОРОДИНЫ

Шапошник Е.И., Саенко И.И., Дейнека Л.А., Сорокопудов В.Н.

Белгородский государственный университет

Антоциановый комплекс плодов черной смородины представляет интерес, как возможный заменитель антоцианов черники для профилактики заболевания зрительного аппарата. В условиях Белгорода черная смородина давно и успешно акклиматизирована, поэтому входит в число обычных растений специализированных садов и приусадебных участков. Основные компоненты комплекса (3-глюкозиды и 3-рутинозиды цианидина и дельфинидина) накапливаются в основном в кожице плодов в количестве в среднем около 300 мг на 100 г свежих плодов. При экстракции антоцианов из плодов извлекается также большое количество сопутствующих веществ, например, пектинов, олигосахаридов, веществ белковой природы и др. Эти соединения, к сожалению, ограничивают возможности использования неочищенных экстрактов, поскольку при хранении готовых продуктов, (например, окрашенных вод) постепенно образуют осадки.

Известно, что эффективными сорбентами для очистки антоцианов являются гидрофобные сорбенты, такие как дорогостоящие октадецилсиланизированные силикагели. В настоящей работе предложен не менее эффективный способ очистки антоцианов от сопутствующих веществ с использованием дешевых природных глин.

В работе исследованы три коммерческие марки глин: белая анапская ООО "Фитокосметик", белая ООО НПФ «МедикоМед» и белая ООО "Стимул-колор косметик". Антоциановый комплекс извлекали из плодов экстракцией подкисленной различными кислотами водой. Установлено, что сорбционная емкость глин двух последних марок оказалась примерно вдвое больше, чем первой марки, превышая 20 мкмоль/г в некоторых технологически удобных режимах. Надосадочную жидкость после сорбции (время сорбции не более 0.5 ч при постоянном перемешивании) отделяли от сорбента центрифугированием. Глину с сорбированными антоцианами промывали небольшими порциями подкисленной воды и затем антоцианы десорбировали спиртовым раствором HCl. Но такой экстрагент не позволяет извлечь все антоцианы за одну стадию. Первая порция экстрагента (вдвое меньшего объема по сравнению с исходным экстрактом) извлекает порядка 60% антоцианов, вторая порция извлекает еще около 25%. При использовании последующих стадий десорбции в конечном итоге удается извлечь более 95 % пигментов. Однако, технологически более удобна схема, по которой после второй стадии десорбции, сорбент возвращается на стадию сорбции антоцианов из новой порции экстракта.

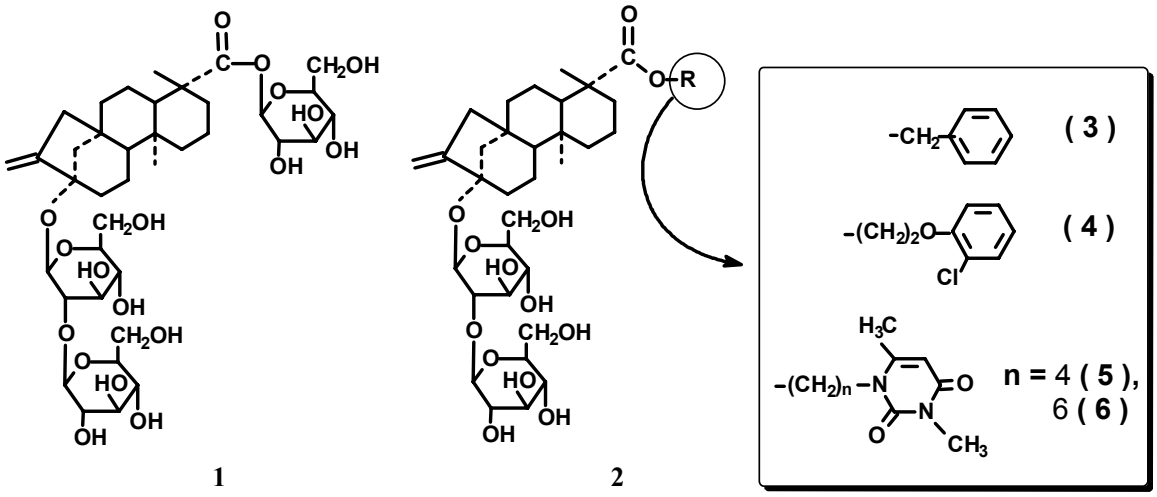
Потери антоцианов по разработанной технологии не превышают 5%. Степень очистки пигментов от сопутствующих веществ также высока – массовая доля сухих веществ в очищенном экстракте уменьшается примерно на порядок по сравнению с исходным экстрактом при сохранении концентрации антоцианов.

СИНТЕЗ ПЕРВЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ И ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ГЛИКОЗИДОВ ЭНТ-КАУРЕНОВОГО РЯДА

Шарипова Р.Р., Стробыкина И.Ю., Катаев В.Е., Лодочникова О.А., Губайдуллин А.Т.

Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН
420088, Казань, ул. Арбузова, 8
E-mail: kataev@iopc.knc.ru

Алкилированием стевиолбиозида **2** некоторыми бромалканами в суперосновной среде КОН-ДМСО аналогично [1] были получены с выходами 20-30% неизвестные ранее гликозиды кауренового ряда с бензольными и урацильными фрагментами **3-6**. Реакции проводили при температуре 70°С. Продукты **3-6** были выделены хроматографированием на силикагеле и охарактеризованы методами ИК спектроскопии, ЯМР ^{1}H спектроскопии, масс-спектрометрии, а в ряде случаев и методом РСА. Стевиолбиозид **2** был получен щелочным гидролизом стевиозида **1** аналогично [2], который, в свою очередь, выделялся из растения *Stevia rebaudiana* Bertoni аналогично [3].



1 **2**

1. О.В. Андреева и др., ЖОХ, 2007, 77, 505.
2. E. Mosettig Org. Chem., 1955, 20, 884.
3. В.А. Альфонсов и др. ЖОХ, 1998, 68, 1813.

НОВЫЙ ВОЛОКНИСТЫЙ МАТЕРИАЛ ИЗ ВОЛОКОН ЛЬНА

Шахматов Е.Г.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, E-mail: joni_fantazi@mail.ru

Основным сырьём для получения целлюлозы и порошковых её форм в нашей стране и за рубежом является древесное сырьё и хлопок. Учитывая широкий спектр применения порошковых форм целлюлозы, в мировой практике изучена возможность получения её из различных видов сырья: соломы злаковых растений, отходов текстильной промышленности, различных волокнообразующих растений (например, лён, джут) и другие.

Целью работы являлось получение из небелёного волокна льна мелкодисперсного порошкового материала с однородным составом. При получении порошковых форм целлюлозы (ПФЦ) из волокон льна довольно сложно понизить степень полимеризации (СП) получаемой целлюлозы до значений ниже 300. Поэтому ещё одной задачей ставилось получить порошковую целлюлозу с минимально возможным значением СП.

Для решения поставленных задач был выбран метод получения ПФЦ с помощью азотной кислоты. Были проведены пробные опыты с использованием в качестве сырья волокон льна. В результате были получены ПФЦ, удовлетворяющие поставленным целям: однородные мелкодисперсные порошки, с СП целлюлозы порядка 130.

Далее условия проведения опытов были изменены с целью снижения расходов реактивов. В результате, в одном из опытов вместо получения однородного порошкового материала были получены два продукта: первый – однородный порошковый материал, аналогичный вышеописанному, и второй – волокнистый материал (ВМ), отличающийся от исходных волокон льна. Причём выход последнего оказался довольно низким и составил порядка 0,5% от массы исходного волокна.

При изменении ряда условий (снижение расхода кислоты, использование различных растворителей, изменение температуры проведения процесса и др.) зачастую получался данный ВМ. При этом надо отметить, что в ряде случаев не был получен первый продукт – ПФЦ, так как льняное волокно частично сохраняло волокнистую форму. Несмотря на это, даже в этих образцах обнаруживался ВМ, отличающийся от волокон льна большей прочностью и цветом.

Ещё одно интересное свойство получаемого ВМ проявилось при попытке определить содержание лигнина в одном из образцов, частично сохранивших волокнистую структуру (это помешало выделить из него ВМ), с помощью сернокислотного метода. Оказалось, что получающийся ВМ, в отличие от целлюлозы, не растворяется в серной кислоте с ρ=1,72 г/см^3 и сохраняется даже после разведения и последующего кипячения смеси.

Также было замечено появление ВМ при попытке выделить целлюлозу из волокон льна по методу с использованием серной кислоты и пероксида водорода. В результате обработки были получены материалы с различной степенью деструкции, зависящей от времени проведения процесса, и ВМ, полностью идентичный по свойствам ВМ, получаемому с азотной кислотой. Выход ВМ при этом составлял 0,5-0,9 %. В одном из опытов вместо пероксида водорода был использован водный раствор диоксида хлора. В результате был получен образец, хорошо сохранивший исходную волокнистую структуру, но при этом также имеющий в своём составе ВМ. ВМ был выделен с помощью растворения образца в серной кислоте с ρ=1,72 г/см^3, в которой ВМ не растворяется. Выход ВМ составил порядка 1% от массы исходного волокна.

Для характеристики полученных образцов ВМ были сняты ИК спектры (диффузного отражения) как самого ВМ, так и деструктированного до порошкового состояния с помощью 98% серной кислоты. Также была снята рентгенодифрактограмма ВМ. Полученные спектры значительно отличаются от спектров исходного волокна и чистой целлюлозы.

Планируется: 1) исследование полученного ВМ для установления его химического строения; 2) изучение и подбор условий для получения ВМ с максимальным выходом; 3) изучение процессов, приводящих к образованию ВМ.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИОКСИДА ХЛОРА С ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫМ МАТЕРИАЛОМ С ПОМОЩЬЮ ПОТЕНЦИОМЕТРИИ

Шахматов Е.Г., Демин В.А.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, E-mail: joni_fantazi@mail.ru

Измерение величины окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) хлорсодержащих реагентов находит применение для контроля процессов отбелки [1]. Известно, что электрохимические методы обладают высокой чувствительностью, позволяют работать с минимальными количествами реагентов, оперативны, экологически безопасны и их возможности могут быть реализованы в новых областях исследований [2].

Целью работы является изучение изменений величины ОВП системы ClO_2/ClO_2^- («диоксид хлора – хлорит-анион») в водной суспензии различных лигноцеллюлозных материалов (ЛЦМ). Измерения ОВП проводили на платиновом электроде (ЭПЛ 1М) относительно хлорсеребряного насыщенного электрода (ЭВЛ 1М3) с помощью иономера И-500, снабженного программным обеспечением (для Microsoft Windows). Эксперименты проводили с диоксидом хлора, выработанным по технологии НРА (на ОАО «Монди Сыктывкарский ЛПК»). В качестве исследуемых ЛЦМ использовали: лиственную и хвойную сульфатные целлюлозы после КЩО, хвойную и лиственную небеленые целлюлозы после гидролиза минеральными кислотами, ЛЦМ полученные гидролизом волокон льна.

Исследование изменения ОВП проводили как в дистиллированной воде, так и в ацетатном буфере с pH раствора ≅6. Также снимались кривые зависимости pH от времени при обработке диоксидом хлора ЛЦМ. При исследовании варьировали концентрацию диоксида хлора в растворе и температуру. В результате получали кривые, имеющие общий вид, представленный на рисунке. На кривых изменения ОВП во времени имеются линейные участки в области потенциалов +690÷740 мВ (относительно хлорсеребряного электрода), аппроксимация которых уравнением прямой имеет очень высокий коэффициент корреляции – около 0,999.

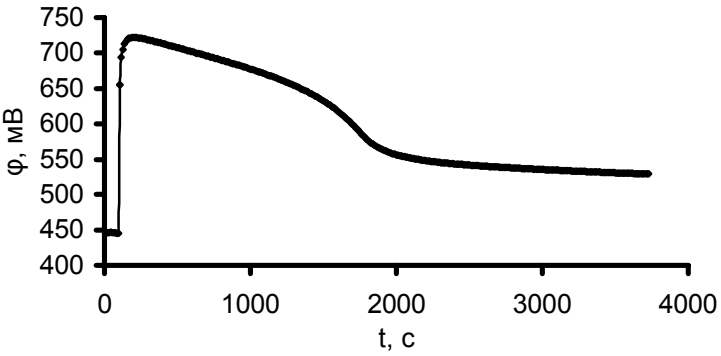


Рис. Общий вид кривой ОВП (лиственная сульфатная целлюлоза)

Прямолинейный участок потенциометрической кривой позволяет рассматривать изменение концентрации диоксида хлора во времени как реакцию первого порядка по ClO_2. Тангенс угла наклона потенциометрической прямой характеризует коэффициент скорости расходования диоксида хлора ($tg\alpha \sim lg[ClO_2] = 0{,}43kt$). Зависимость логарифма коэффициента скорости lnk от обратной температуры – аррениусова зависимость, была использована для расчета эффективной энергии активации.

Планируются дальнейшие исследования в данном направлении.

1. Флис, И.Е. Электрохимия окислительно-восстановительных процессов в отбельных растворах и в некоторых других системах (сообщ. 3) / И. Е. Флис, И. М. Воробьев // Труды ЛТИ ЦБП, вып. XII. М.: Лесн. пром. – 1964. – С. 50-64.
2. Туманова, Т.А. Физико-химические основы отбелки целлюлозы. – Изд. 2-е, перераб. / Т.А. Туманова. – М.: Лесн. пром., 1984. – 216 с.

ВОЗДЕЙСТВИЕ НА РЕГУЛЯЦИЮ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ – ОСНОВА БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ЭКДИСТЕРОИДСОДЕРЖАЩИХ ПРЕПАРАТОВ

Шевченко О.Г.[1], Загорская Н.Г.[1], Шишкина Л.Н.[2]

[1] Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар
[2] Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, г. Москва

Целью данного исследования являлось изучение механизма биологической активности экдистероидсодержащих препаратов при их пероральном поступлении в организм животных. Объектом исследований служили самцы и самки (2-3 мес.) белых беспородных мышей, содержащиеся в стандартных условиях вивария. Экдистероидсодержащие препараты серпистен и инокостерон были выделены из надземной части серпухи венценосной (*Serratula coronata* L.) сотрудниками лаборатории биохимии и биотехнологии растений Института биологии КомиНЦ УрО РАН. Состав серпистена: 20-гидроксиэкдизон (80%), 25S-инокостерон (11%), экдизон (5%) и другие минорные фракции экдистероидов. Диапазон испытуемых доз препарата *per os* при однократном введении серпистена составил от 10 до 3000 мг/кг массы тела. Забой животных осуществляли спустя 10 дней после приема препарата. При изучении хронического воздействия серпистена животным заменяли питьевую воду его раствором в воде в течение 10 или 30 дней. Концентрации подбирали таким образом, чтобы суммарные дозы серпистена составили 5, 50 и 500 мг/кг. Для инокостерона суммарные дозы составляли 5 мг/кг массы тела за 10 дней или 5 и 15 мг/кг за 30 дней. Исследовали состав фосфолипидов печени и эритроцитов крови, интенсивность перекисного окисления липидов (ПОЛ) в печени, селезенке, плазме крови, активность каталазы в печени и общую пероксидазную активность крови. Наиболее выраженный эффект наблюдается при длительном поступлении в организм небольших доз препарата. Выявлена существенная зависимость биологического эффекта препаратов от дозы, продолжительности поступления в организм, пола животных, а также от интенсивности процессов ПОЛ в тканях. Совокупность результатов исследований и анализ литературы позволяют заключить, что биологическая активность экдистероид-содержащих препаратов связана с воздействием на параметры физико-химической системы регуляции ПОЛ.

Работа поддержана программой фундаментальных исследований Президиума УрО РАН «Фундаментальные науки – медицине».

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА СТАНДАРТОВ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Шемерянкина Т.Б., Сокольская Т.А., Даргаева Т.Д.

ВНИИ лекарственных и ароматических растений РАСХН, г. Москва

В последнее время все большее внимание уделяется применению в фармацевтическом анализе современных физико-химических методов, связанных со сравнительной оценкой исследуемых препаратов по отношению к стандартным образцам – соединениям, характеризуемым постоянством химического состава. Показатели НД на отечественные стандарты должны соответствовать международным требованиям. При разработке НД степени чистоты стандартных образцов уделяется особое внимание. В оценке качества лекарственных препаратов растительного происхождения наиболее часто применяется около 20 стандартных образцов.

Значительная часть этих образцов получена в ВИЛАРе. Целью нашей работы было разработка показателей качества для НД на стандарты, соответствующие современным требованиям. Одним из таких показателей является метод ВЭЖХ, который был внесен в раздел «Посторонние примеси» следующих НД на стандарты:

1. Гиперозид – стандартный образец	ФС 42-0106-03
2. Алпизарин – стандартный образец	ФС 42-0141-05
3. Лютеолин – стандартный образец	ФС 42-0174-06
4. Лютеолин-7-глюкозид – стандартный образец	ФС 42-0175-06
5. Ксантотоксин – стандартный образец	ФС 42-0207-07
6. Рутин – стандартный образец	ТУ 9369-141-04868244-06
7. Арбутин – стандартный образец	ТУ 9369-133-04868244-06
8. Кверцетин – стандартный образец	ТУ 9369-139-04868244-07
9. Капсаицин – стандартный образец	ТУ 9369-145-04868244-07

АНТИОКСИДАНТНЫЕ СВОЙСТВА И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА ЭКСТРАКТА ЛАБАЗНИКА ОБЫКНОВЕННОГО

Шилова И.В.[*], Короткова Е.И.[**], Вторушина А.Н.[**]

[*] Сибирский государственный медицинский университет, г. Томск
[**] Томский политехнический университет, г. Томск
E-mail: Licvostok@mail.tomsknet.ru

Лабазник обыкновенный (*Filipendula vulgaris* Moench.) – многолетнее травянистое растение, произрастающее по степным суходольным лугам, каменистым склонам, в разреженных лесах юга Европейской части России, Западной и некоторых районах Восточной Сибири, на Алтае. Корневища и корни лабазника обыкновенного входят в состав сбора по прописи М.Н. Здренко, который применяют как симптоматическое средство при папилломатозе мочевого пузыря и антацидных гастритах. Экспериментально нами установлено, что экстракты надземной части растения обладают выраженной ноотропной и антигипоксической активностью. Наиболее выраженные свойства присущи водному экстракту лабазника.

Целью работы явилось изучение антиоксидантных свойств и биологически активных веществ (БАВ) водного экстракта надземной части лабазника обыкновенного.

Экстракт лабазника получали, обрабатывая измельченную надземную часть растения водой при нагревании. Для выявления БАВ, ответственных за проявление активности, полученный экстракт фракционировали рядом растворителей с увеличивающейся полярностью: этилацетатом и бутанолом-1. Антиоксидантную активность экстракта и фракций изучали методом катодной вольтамперометрии с использованием анализатора АОА–1 («Полиант», Томск). В качестве фонового электролита использовали фосфатный буфер pH 6,86. Концентрация образца в ячейке составляла $1 \cdot 10^{-5}$ г/мл. Качественный состав экстракта и его фракций исследовали с помощью хроматографических и спектральных методов анализа, а также сравнения с достоверными образцами.

В результате изучения химического состава водного экстракта надземной части растения нами обнаружено присутствие следующих групп БАВ: простых фенолов, флавоноидов, кумаринов, фенолкарбоновых кислот, дубильных веществ гидролизуемой группы, тритерпеновых кислот, тритерпеновых сапонинов, водорастворимых полисахаридов (состоящих из D-глюкозы, D-галактозы и D-глюкуроновой кислоты), углеводов (D-глюкоза, D-галактоза), аминокислот (в т.ч. лизин, треонин) и макро- и микроэлементов.

Проведенные исследования показали, что водный экстракт лабазника обыкновенного и его фракции проявляют антиоксидантную активность по отношению к процессу электровосстановления кислорода. Наиболее выраженными свойствами обладает липофильная фракция экстракта – этилацетатная, эффективность которой превосходит таковую дигидрокверцетина и аскорбиновой кислоты. Изучение химического состава активной фракции экстракта лабазника выявило наличие простых фенолов (салигенин, салицин), флавоноидов (кверцетин, кемпферол, апигенин, лютеолин, дигидрокверцетин, изокверцитрин, авикулярин, спиреозид, рутин), кумаринов (умбеллиферон, эскулетин, фраксетин), фенолкарбоновых кислот (ванилиновая, галловая, *п*-кумаровая), тритерпеновых кислот (урсоловая и олеаноловая) и тритерпеновых сапонинов.

Таким образом, наибольшими антиоксидантными свойствами обладает этилацетатная фракция водного экстракта надземной части лабазника обыкновенного за счет наиболее полного извлечения фенольных и тритерпеновых соединений.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОТИВОВОСПАЛИТЕЛЬНОГО ДЕЙСТВИЯ ПРЕПАРАТОВ ИЗ СЕМЯН СОСНЫ СИБИРСКОЙ

Ширеторова В.Г.[1], Николаева Г.Г.[2]

[1] Байкальский институт природопользования СО РАН
[2] Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН

В последнее десятилетие во всем мире наметилась устойчивая тенденция к более широкому применению в практическом здравоохранении лекарственных препаратов для коррекции нарушенных функций организма. Применение растительных средств обусловлено широким спектром фармакологических свойств, мягкостью, отсутствием побочных действий при длительном применении, так как они по химической природе близки организму человека и легко включаются в биохимические процессы.

Одним из уникальных и экологически чистых сырьевых ресурсов для получения конкурентоспособных продуктов функционального, пищевого и лечебно-профилактического назначения являются семена сосны сибирской (*Pinus Sibirica Du Tour*) – кедровые орехи. Они являются ценным видом биологически активного растительного сырья. Широкий спектр фармакологического действия семян обусловлен содержанием богатого комплекса биологически активных веществ – липофильных и гидрофильных [1]. К первой группе относятся жирные кислоты, фосфолипиды, жирорастворимые витамины, терпеновые соединения, ко второй – полифенольные соединения, аминокислоты, водорастворимые витамины, микро- и микроэлементы. Целебные свойства кедровых орехов издавна используются в народной медицине.

Цель данной работы – исследование противовоспалительной активности кедрового масла и экстракта скорлупы.

Кедровое масло было получено экстракцией этиловым спиртом [2], а сухой экстракт скорлупы – водно-спиртовой экстракцией с последующим высушиванием.

Исследования противовоспалительной активности препаратов семян сводились к оценке влияний их на процесс альтерации – по И.А. Ойвину [3], на экссудативную фазу воспаления – по Ю.Е. Стрельникову [4], на фазу пролиферации – Ф.П. Тринусу [5]. Крысы контрольной группы получали дистиллированную воду в эквиобъемном количестве. В качестве препарата сравнения использовали бутадион в дозе 50 мг/кг. Дозировка кедрового масла варьировалась от 0,5 до 1,0 мл, а сухого экстракта скорлупы от 5 до 75 мг/кг.

На основании результатов проведённых исследований выявлено, что препараты из кедрового ореха проявляют противовоспалительную активность. Кедровое масло проявляет активность на различные фазы воспаления в умеренной степени. При этом оно превосходит действие бутадиона только при исследовании антиальтерогенного действия. Экстракт из скорлупы кедрового ореха обладает выраженной противовоспалительной активностью и в максимальной дозе превосходит эффект бутадиона при всех фазах воспаления.

1. Эликсиры / под ред. Макарова В.Г. Санкт-Петербург, 1999. – С. 87-107.
2. Патент №2194070 РФ. Хантургаев Г.А., Хантургаев А.Г., Ширеторова В.Г., Дорохов И.Н. Способ получения кедрового масла.
3. Ойвин И.А., Шетель С.Л. Методика изучения местных нарушений капиллярной проницаемости // Матер. по патогенезу воспаления и патологии белков крови. – Душанбе, 1961. – Т.49. №5. – С. 167-173.
4. Стрельников Ю.Е. Сравнительная характеристика противовоспалительного действия некоторых пиримидиновых производных // Фармакология и токсикология, 1969. №6. – С. 526-531.
5. Тринус Ф.П., Мохорт Н.А., Клебанов Б.М. Нестероидные противовоспалительные средства. – Киев, 1975. – 240 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ХВОЙНОГО ЭКСТРАКТА ИЗ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ

Шпак С.И., Ламоткин С.А., Ламоткин А.И.

Белорусский государственный технологический университет, г. Минск

Республика Беларусь располагает значительной сырьевой базой для развития лесоперерабатывающей промышленности. Комплексное использование лесных ресурсов предусматривает использование всей биомассы дерева, переработку древесных отходов, образующихся в процессе заготовки древесины и переработки ее на лесозаготовительных предприятиях. Древесная зелень – специфический вид лесного сырья, в составе которого преобладают живые клетки хвои, содержащие белки, углеводы, витамины, ферменты, желтые и зеленые пигменты, стеарины, микроэлементы и другие вещества, которые необходимы для обеспечения жизнедеятельности растений, животных и человека.

Одним из наиболее перспективных и актуальных направлений использования древесной зелени является безотходная химическая переработка с получением биологически активных веществ кормового и лечебно-профилактического назначения. Одним из продуктов переработки древесной зелени является хвойный экстракт, получаемый водной экстракцией биологически активных веществ в виде суммы экстрактивных веществ.

Хвойный экстракт применяется для приготовления лечебно-профилактических и косметических ванн. Обладает антимикробным и противовоспалительным действием. Нормализует сон, успокаивает, стимулирует кровообращение, повышает работоспособность.

Целью работы являлась отработка технологических условий получения хвойного экстракта из древесной зелени на пилотной установке.

В качестве исходного сырья использовалась измельченная древесная зелень сосны и ели в соотношении 1:1. Эфирные масла выделяли методом отгонки острым паром. На основании проведенных исследований было установлено, что отгонка эфирного масла начинается при температуре 96-98 °С, т.е. при температуре кипения азеотропной смеси эфирное масло-вода. Повышение температуры способствовало снижению продолжительности отгонки, однако было установлено, что при повышении температуры возможны термокаталитические превращения основных компонентов эфирных масел, что отрицательно может сказаться на качестве конечного продукта. Поэтому мы ограничились температурой острого пара 110°С, которую считаем в данном случае оптимальной. Установлено, что оптимальное соотношение исходное сырье-пар составляет 1:2.

При вышеуказанных оптимальных параметрах: температура острого пара 110°С и соотношение сырье-пар 1:2 продолжительность процесса отгонки эфирных масел из древесной зелени составляет 4 часа. Выход эфирных масел из древесной зелени составил 0,5%. Полученное масло дозируется в готовый продукт в количестве не более 0,5%.

Определены оптимальные условия выделения водорастворимых веществ из древесной зелени температура экстракции 100°С, продолжительность 8 ч, гидромодуль 3. При таких условиях достигается содержание сухих веществ в экстракте 1,9%.

Полученный при оптимальных условиях водный экстракт представляет собой сильно разбавленный раствор водорастворимых веществ, которые необходимо сконцентрировать до концентрации 50% по сухим веществам. Необходимо отметить, что на данной стадии самый жесткий температурный режим. Для сохранения биологически активных веществ в экстракте упаривание проводилось под вакуумом. Упаривание при глубоком вакууме требует значительных энергозатрат и мер безопасности. Наиболее оптимальным, на наш взгляд, является упаривание при 100 мм. рт. ст., поскольку данное разряжение достигается за счет водоструйного насоса, и тем самым снижает энергозатраты для создания вакуума. Полученный хвойный экстракт представляет собой жидкость зелено-коричневого цвета с характерным запахом хвойного эфирного масла. Выход хвойного экстракта по описанной технологии из 1 кг древесной зелени составил 0,3 кг в расчете на абсолютно сухую древесную зелень. Влажность древесной зелени составляет 50-55 %. По физико-химическим показателям полученный хвойный экстракт из древесной зелени соответствует требованиям и нормам ТУ РБ 100354659.060-2005.

Таким образом, отработаны технологические условия получения хвойного экстракта из древесной зелени на пилотной установке с целью дальнейшего внедрения данной технологии на предприятиях лесопромышленного комплекса Республики Беларусь.

ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НИЗКОКАЧЕСТВЕННОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ЕЕ МОДИФИКАЦИИ

Щербакова Т.П.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия,
E-mail: sher.taty@mail.ru

Для выделения целлюлозы с целью дальнейшего ее использования в различных отраслях народного хозяйства широко используется древесина хвойных и лиственных пород. В настоящее время интерес вызывает использование травянистых ежегодно возоб-новляемых растений, в частности волокон льна. В результате химико-физической обработки удается выделить целлюлозу с минимальным количеством сопутствующих компонентов, высокими прочностными характеристиками, которая используется для получения бумажной продукции, эфиров целлюлозы, порошковых материалов.

Некоторые продукты на основе природной целлюлозы (порошковые формы целлюлозы) преднамеренно подвергаются химической и механической деструкции.

В природе существует большое количество целлюлозосодержащего материала, который по своему качеству не подходит для переработки в высококачественный волокнистый полуфабрикат, но может с достоинством заменить сортовую древесину для получения многих видов продукции, не требующей высоких механических показателей. В частности, лиственные породы древесины в естественных условиях легко поддаются ферментативному действию гнили. В результате происходит разрушение как целлюлозы, так и ароматической составляющей дерева.

Исследование структурных составляющих ферментативно разрушенной в естественных условиях древесины березы позволило определить следующие ее характеристики: лигнин по Комарову – 26%; холоцеллюлоза – 43,3%, зольность – 1,96%.

Двухступенчатая химическая обработка исследуемого образца (пероксоуксусная кислота – щелочная экстракция) позволила получить волокнистый полуфабрикат с белизной 70%, степенью полимеризации 580 (в кадоксене).

Для этой же цели могут быть использованы такие отходы сельскохозяйственного производства, как льняная вытряска и труха, состоящая из пыли, обломков костры, обрывков волокна. Содержание лигнина в таком образце варьируется от 10 до 17% (по Комарову), содержание целлюлозы – от 63 до 75%. При гидролитической деструкции охарактеризованного выше образца можно получить качественный порошковый материал, с содержанием сопутствующих компонентов (лигнина) от 4 до 8%.

Представленные образцы могут быть использованы для дальнейшего модифицирования с целью получения эфиров целлюлозы, сополимеров, композиционных материалов.

ЭКСТРАКТЫ ПОДСОЛНЕЧНОЙ ШЕЛУХИ КАК ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ

Щетинина Г.П., Ковехова А.В., Земнухова Л.А.

Морской государственный университет, г. Владивосток
Институт химии и прикладной экологии ДВГУ, г. Владивосток
Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток

Одной из актуальных задач при защите металлов от коррозии является поиск дешевых и экологически безопасных соединений, обладающих ингибирующим действием. Перспективным сырьевым источником таких соединений могут быть возобновляемые отходы однолетних растений, запасы которых в сельскохозяйственном производстве исчисляются ежегодно сотнями тысяч тонн. Нами был проведен ряд работ по использованию веществ, выделенных из отходов переработки рисовой и гречневой шелухи, в качестве ингибиторов коррозии и показана перспективность их использования. В настоящей работе приводятся результаты по исследованию ингибирующей способности экстрактов подсолнечной шелухи, полученных обработкой навески сырья водой (объёмное соотношение т:ж = 1:10) при нагревании до ~90°С в течение 1 часа с последующем отделением нерастворившегося сырья. Основными органическими фракциями, извлекаемыми в раствор при обработке шелухи водой и кислотой, являются полисахариды, флавоноиды, уроновые кислоты и другие вещества, имеющие набор различных функциональных групп. Неорганические компоненты в данных растворах представлены ионами более 20 различных металлов, среди которых преобладают ионы калия, кальция, магния, натрия, железа, цинка, марганца.

Определение скорости коррозии вели в водопроводной воде и 3%-ном растворе хлорида натрия в стационарном режиме при полном погружении образцов углеродистой стали марки Ст3. Скорость коррозии устанавливали гравиметрическим методом. На основе полученных данных был рассчитан коэффициент защиты металла, который составил 82 и 73% для воды и раствора NaCl, соответственно. При измерении потенциала коррозии образцов относительно потенциала стандартного хлорсеребряного электрода отмечено его первоначальное уменьшение, что свидетельствует об увеличении поляризуемости катодного процесса.

Проведено исследование продуктов коррозии методами рентгенофазового (РФА) и ИК-спектроскопического анализа. Данные РФА показывают, что наибольшие значения коэффициентов защиты соответствуют образованию на поверхности образцов стали плотной защитной пленки, основой которой является лепидокрокит.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ДРЕВЕСНО-МИНЕРАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ АВТОГИДРОЛИЗОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ

Щипко М.Л., Чунарев Е.Н.

Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск

При взрывном автогидролизе древесная биомасса подвергается обработке водяным паром без введения катализаторов. При этом удается извлекать из осины до 12 вес.% индивидуальных моносахаров и до 28 вес.% низкомолекулярного лигнина. Упомянутые факты позволяют рассчитывать, что при определенных условиях древесина осины, обработанная методом взрывного автогидролиза, будет содержать достаточное количество компонентов, выполняющих при прессовании роль связующего. Целью данной работы являлось изучение влияния условий обработки древесины осины на механические свойства получаемых прессованных материалов.

В качестве сырья использовалась технологическая щепа древесины осины Красноярского ЦБК. Перед измельчением щепу высушивали до воздушно сухого состояния (8-10 %). Измельчение осуществляли на дезинтеграторе марки "8255 Nossen" (Германия). Полученные образцы вновь доводили до воздушно сухого состояния и подвергали прессованию в обогреваемой прессформе с внутренним диаметром 60 мм на штемпельном прессе, обеспечивающем давление на образце до 50 МПа. Для полученных образцов определялись твердость (ГОСТ 11843-76); влажность, плотность, водопоглощение (ГОСТ 10634-88), предельная прочность при изгибе (10635-88). Влияние продолжительности термообработки при взрывном автогидролизе на механические свойства прессованных образцов иллюстрируют данные, представленные на рисунке.

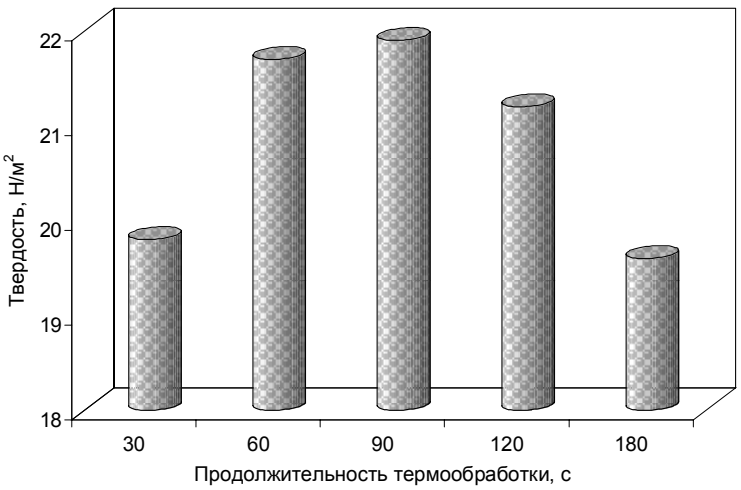


Рис. Влияние продолжительности термообработки при 200°С на твердость прессованных образцов

Кроме плитных материалов из осины были получены образцы, содержащие до 30% минеральных наполнителей: графита, алюминия, меди, ряда красителей. Показано, что получаемые материалы обладают высокими механическими характеристиками и низким водопоглощением. Полученные данные по влиянию технологических параметров на свойства этих образцов доказывают, что обработка методом взрывного автогидролиза при соответствующем подборе технологических режимов позволяет получить из древесины осины прессованные материалы по основным показателям превосходящие древесноволокнистые плиты, выпускаемые промышленностью. При этом количество образующихся при гидротермической обработке компонентов, играющих роль связующего, достаточно для получения прочных образцов. Более того, возможно введение в сырье для прессования до 30% твердых наполнителей, что открывает новые возможности для модификации свойств плитных материалов.

НОВЫЙ ПОДХОД К ИНТЕРПРЕТАЦИИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Якунин Н.А.

Институт химии растворов РАН, г. Иваново

В последние годы значительное внимание уделяется изучению молекулярной подвижности в целлюлозе. Важность таких исследований несомненна, поскольку релаксационное состояние целлюлозных материалов определяет многие их физико-химические свойства, а также поведение в условиях переработки и эксплуатации. Вместе с тем до настоящего времени отсутствует полная ясность в трактовке молекулярной природы многих обнаруженных в целлюлозе релаксационных переходов. Согласно наиболее широко распространенной точке зрения, основной релаксационный переход в аморфных областях целлюлозы, связанный с сегментальной подвижностью макромолекул, наблюдается в температурном диапазоне 473-493 К. Однако, по мнению ряда исследователей, проявление этого типа молекулярной подвижности в целлюлозе следует относить к релаксационному переходу, обнаруживаемому при более низких температурах (388-403 К).

Целью данной работы являлось определение с помощью различных методов исследования температурного положения основного релаксационного перехода в аморфных областях целлюлозных материалов и уточнение его молекулярной природы.

С помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии в области температур 253-523 К изучено релаксационное поведение целлюлозных волокон (хлопок, мерсеризованный хлопок, вискоза). Небольшая величина изменения теплоемкости целлюлозы в обнаруженных при 383-393 К и 463-473 К релаксационных переходах свидетельствует об отсутствии их взаимосвязи с сегментальной динамикой макромолекул. На основе анализа данных по сорбции целлюлозой низкомолекулярных веществ с различным размером молекул показано, что движущимся кинетическим элементом в ней является глюкопиранозное звено. Таким образом, в высокотемпературных релаксационных переходах происходит лишь частичное повышение гибкости макромолекул целлюлозы, чем обусловлено очень незначительное увеличение ее деформируемости при нагревании.

При зондировании диффузионной проницаемости аморфных областей целлюлозных материалов с помощью реакции окисления кислородом воздуха установлено, что резкое увеличение ее скорости начинается при температурах выше 383-388 К. Это доказывает, что именно в этом температурном интервале проявляется кооперативная подвижность кинетических элементов в неупорядоченных участках целлюлозы. Правильность данного вывода подтверждена также результатами экспериментов по «сухому» крашению целлюлозных волокон, методика проведения которого строилась таким образом, чтобы диффузионный процесс в системе волокнообразующий полимер – краситель активировался только за счет подвода термической энергии. На основе проведенных рентгенографических исследований процессов сушки и нагревания хлопковых волокон выявлено, что под действием внутренних напряжений, возникающих в аморфных областях целлюлозы в результате усадки или теплового расширения, часть поверхностного слоя кристаллитов дезорганизуется до дефектного и «рентгеноаморфного» состояния. По степени упорядоченности макромолекул эти участки занимают промежуточное положение между аморфной и кристаллической фазами. Можно полагать, что именно с этим структурным уровнем связан релаксационный переход при 463-473 К.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕАКЦИИ ТЕРМООКИСЛЕНИЯ ДЛЯ АНАЛИЗА РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Якунина Е.Н.

Институт химии растворов Российской АН, г. Иваново

Для процессов переработки целлюлозных материалов большое значение имеет вопрос об их релаксационном состоянии в условиях обработок. Это обусловливает не только теоретический, но и практический интерес к определению температур релаксационных переходов в целлюлозных материалах, а также к разработке новых методов их измерения. При решении вопроса об отнесении обнаруживаемых релаксационных переходов к конкретным структурным уровням целлюлозы полезная информация может быть получена при изучении термостимулированных химических реакций. Они позволяют идентифицировать неупорядоченные участки полимера, которые первыми вступают во взаимодействие с низкомолекулярными реагентами. В данной работе проводилась экспериментальная проверка предложенного нами способа зондирования диффузионной проницаемости аморфных областей различных целлюлозных материалов с помощью реакции окисления кислородом воздуха.

Методической основой проведенного исследования послужила специфическая особенность реакции взаимодействия кислорода с целлюлозой, заключающаяся в пожелтении последней в результате окисления. Изменение цветности полимера позволяло контролировать ход реакции с помощью относительно несложных спектрофотометрических измерений. В качестве цветовой характеристики термоокисленных образцов тканых целлюлозных материалов использован параметр желтизны, определяемый как координата b колориметрической системы CIELAB. Его расчет производился по спектральным кривым отражения обработанных образцов тканей, снятым на спектрофотометре отражения «Колор Граф» в диапазоне длин волн 400-700 нм. При проверке предположения о пропорциональности параметра желтизны b концентрации хромофоров, придающим целлюлозе желтый цвет, выявлено, что он линейно связан с интенсивностью светопоглощения при длине волны 400 нм до значений $b \approx 10$.

При исследовании кинетики процесса пожелтения целлюлозных материалов в интервале температур 120-210 °С установлен диффузионный механизм реакции термоокисления. По температурным зависимостям параметра желтизны b образцов целлюлозы, окисление которых проводилось в условиях фиксированной по времени термообработки, определены значения температур, при которых становится заметным увеличение степени пожелтения образцов. Для льняной целлюлозы оно наблюдается при 110-115 °С, для хлопковых и вискозных волокон – около 115-120 °С. Для хлопковых и вискозных волокон отмечено хорошее совпадение полученных данных с температурами релаксационных переходов (115 и 126°С, соответственно), определенных с использованием метода дифференциальной сканирующей калориметрии.

Полученные в данной работе результаты подтверждают правильность отнесения релаксационного перехода, обнаруживаемого в температурном диапазоне 115-130 °С, к аморфным областям целлюлозы.

Работа выполнена под руководством проф., д.т.н. А.П. Морыганова.

ТЕСТИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА АНТИРАДИКАЛЬНУЮ АКТИВНОСТЬ В МОДЕЛЬНОЙ СИСТЕМЕ ИНИЦИИРОВАННОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТИЛОЛЕАТА

Якупова Л.Р., Юнусова С.Г., Иванова А.В., Сафиуллин Р.Л.

Институт органической химии, 450054, г. Уфа, пр. Октября, 71, факс: (3472) 35 60 66
E-mail: kinetic@anrb.ru, stargar@inbox.ru

В настоящее время существует ряд модельных кинетических систем, которые применяют для тестирования соединений на антирадикальную активность в гомогенной среде окисляющегося субстрата. В некоторых случаях для тестирования антиоксидантов проводят окисление углеводородов в водоэмульсионной среде, которая, как считается, ближе по свойствам к живой клетке. Из литературы известно, что активные в гомогенных модельных системах ингибиторы не всегда проявляют выраженные ингибирующие свойства в водоэмульсионной среде.

В связи с этим для тестирования соединений на антирадикальную эффективность нами были выбраны следующие модельные системы. Для тестирования жирорастворимых антиоксидантов была выбрана гомогенная система, окисляемым субстратом которой является метилолеат. В некоторых случаях инициированное радикально-цепное окисление метилолеата проводили в присутствии водного раствора цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ). Данная система отличалась от гомогенной тем, что процесс окисления протекает в микрореакторе: в мицеллах метилолеата, окруженных молекулами поверхностно-активного вещества ЦТАБ. Концентрация цетилтриметиламмоний бромида составляла $1{,}8\cdot10^{-3}$ моль/л, соотношение воды и метилолеата = 3:1. В качестве инициатора нами был использован растворимый в органической фазе азодиизобутиронитрил (скорость инициирования составляла $3{,}7\cdot10^{-8}$ моль/л·с, температура 333 K). Исследование кинетических закономерностей окисления метилолеата как в гомогенной, так в гетерогенной среде показало, что в выбранных условиях в отсутствие ингибиторов окисление метилолеата протекает в режиме неразветвленной радикально-цепной реакции с квадратичным обрывом цепи.

Для измерения антирадикальной активности ингибитора в модельную систему вводили исследуемое вещество и в стандартных условиях проводили измерение скорости поглощения кислорода. По степени снижения скорости рассчитывали эффективную константу скорости (fk_7) взаимодействия молекулы ингибитора с пероксидными радикалами субстрата. Установлено, что 2,6-дитретбутил-4-метилфенол ингибирует окисление метилолеата с константой $fk_7=(1{,}6\pm0{,}2)\cdot10^4$ л/моль·с в гомогенной системе и $(1{,}8\pm0{,}1)\cdot10^4$ л·(моль·с)$^{-1}$ в водной эмульсии (при расчете принимали $2k_6=10^7$ л·(моль·с)$^{-1}$.

Вышеизложенная система окисления метилолеата была использована для измерения константы скорости ингибирования экстрактивными препаратами калины и энотеры. Для экстракта калины эффективная константа fk_7 составила $(2{,}8\pm0{,}1)\cdot10^6$ л·(моль·с)$^{-1}$ в гомогенной системе и $(1\pm0{,}3)\cdot10^4$ л·(моль·с)$^{-1}$ в гетерогенной системе (концентрацию ингибитора оценивали с учетом массовой доли флавоноидов в навеске экстракта калины). Было показано, что оба тестируемых образца обладают близкими антиоксидантным свойствами. Снижение антиокислительной активности экстрактивных препаратов в водоэмульсионной среде может быть связано с тем, что экстракты лучше растворяются в водной фазе, в то время как окисление протекает в среде метилолеата.

Работа выполнена при финансовой поддержке аналитической ведомственной целевой программы Минобрнауки РФ «Развитие научного потенциала высшей школы (2006-2008 годы)», проект РНП 2.2.1.1.6332.

COMPOSITION AND VARIABILITY OF THE ESSENTIAL OILS OF LEAVES AND BERRIES FROM *JUNIPERUS COMMUNIS* L. IN NORTH OF IRAN

Neda sadat Tabatabaei[1], Masomeh Mazandaranee[2], Mohamad Bagher Rezaee[3]

[1] Student of M.Sc. in biology. young researcher club Islamic Azad university of Gorgan
[2] Professor of Islamic Azad University of Gorgan
[3] professor of Shahid beheshtee University

Abstract

The composition of the essential oils isolated from leaves and berries of Juniperus communis L. , an endemic species from North of Iran.were investigated by GC and GC/MS.

α-thujene (3.9%), α-pinene (8.7%), sabinene (28.2%), myrcene(3.8%), α-terpinene(4.4%), limonene (9.9%), (E)-β-ocimene (7.1%), *cis*-sabinene hydrate (3.7%), terpinen-4-ol (9.3%), methyl citronellate (6.6%) were the major constituents of the oils from leaves and α-thujene (5.1%), α-pinene (18.1%), sabinene (31.8%), myrcene (7.9%), limonene (15.6%), (E)-β- ocimene (4.5%) were the major ones of the oil from berries.

Key words: *Juniperus communis*, *Cupressaceae*, essential oil, leaves, berries, chemical variability, GC/MS.

EVALUATION OF CHEMICAL CONSTITUENTS OF ESSENTIAL OILS OF BERRIES AND LEAVES FROM *JUNIPERUS SABINA* L. IN NORTH OF IRAN

Neda sadat Tabatabaei[1], Masomeh Mazandaranee[2], Mohamad Bagher Rezaee[3]

[1] Student of M.Sc. in biology. young researcher club Islamic Azad university of Gorgan
[2] Professor of Islamic Azad University of Gorgan
[3] professor of Shahid beheshtee University

Abstract

In this research we survey variability of essential oils of leaves and berries of Juniperus sabina L. that is one of endemic and odor species in North of Iran. We used in this investigate from GC and GC/MS for analysis.

Result in this research show that sabinene (58.7%), myrcene (4.6%), γ-terpinene (3.0%), *trans*-sabinene hydrate (2.9%), terpinene-4-ol (7.7%), citronellol (4.5%) were the major constituents of essential oil of leaves and α-tujene (5.5%), α-pinene (10.2%), sabinene (454.7%), myrcene (6.4%), α-terpinene (4.8%), limonene (6.4%), (E)-β-ocimene(7.7%) were the important chemical constituents of oil from berries in *Juniperus sabina* L.

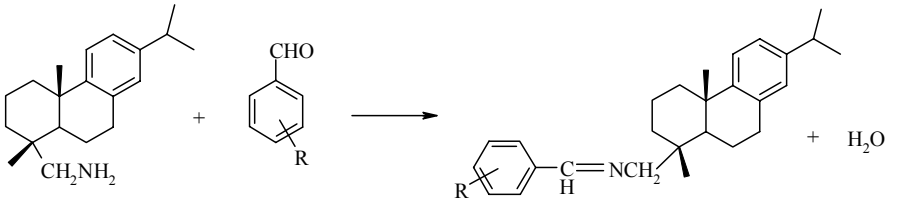
Key words: *Juniperus sabina* L., *Cupressaceae*, essential oil, leaves, berries, chemical constituents, GC/MS.

ANTITUMOR ACTIVITY OF SUBSTITUTED BENZALDEHYDE DEHYDROABIETYLAMINE SCHIFF BASES

Xiaoping Rao[1], Zhanqian Song[1], B.A. Radbil'[2], A.B. Radbil'[2], Ling He[3]

[1] Institute of Chemical industry of Forest Products, Chinese Academy of Forestry, Nanjing, China
[2] Lesma Research and Promotion Limited Liability Company, Nizhni Novgorod, Russia
[3] Department of Pharmacology, China Pharmaceutical University, Nanjing, China

Schiff bases derived from primary amines and substituted benzaldehydes exhibit antibacterial, anticancer, and antitumor activity. Rosin derivatives displayed significant biological activities, such as antibacterial, antifungal, gastroprotective, cytotoxic, antisecretory, antipepsin and anti-penetrant activities. Although much attention has been paid to the bioactivity of derivatives of rosin, the antitumor activities of Schiff base derivatives of dehydroabietylamine have never been dealted with. In our previous studies, the synthesis and antibacterial activities of substituted benzaldehyde dehydroabietylamine Schiff bases were investigated, in this paper, we report the antitumor activity of substituted benzaldehyde dehydroabietylamine Schiff bases.



Comd.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
R	H	p-OMe	p-Cl	p-F	o-F	p-CF_3	o-OH	o-OH p-NO_2	o-OH p-Cl	o-OH p-OMe

The preliminary screening tests were carried out by dissolving accurate amount of Schiff base in the solution of DMF at the dosage of 1.0 and 10.0 μg/mL, respectively. in order to test the antitumor activity of these compounds, SMMC7721 liver cancer cells were selected as tumor agent, the results of antitumor activity Schiff bases were listed below:

Concentration, μM	Inhibition ratios, %									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1.0	9.3	5.9	2.5	1.7	4.2	5.9	5.9	6.7	15.3	6.8
10	39.8	79.7	11.8	14.4	16.9	5.9	8.5	8.5	4.2	22.1

From the results we found compound 2 exhibit high antitumor activity at concentration of 10.0 μM, the inhibition ratio reached 79.7%, other compounds exhibit weak activity. Detailed bioassays were carried out for compound 2, the results and IC_{50} value are shown below. Compound 2 exhibit high antitumor activity against SMMC7721 liver cancer cells, the inhibition ratio reached 92.8% at the concentration of 50 μM, the IC_{50} value is 6.65 μM. It can be concluded that substituted benzaldehyde dehydroabietylamine Schiff bases bearing MeO group in the p-position exhibited higher antitumor activity against SMMC7721 liver cancer cells.

Compds.	Inhibition ratios, %					IC_{50}, μM
	1.0	10	15	25	50	
2	5.9	33.2	79.1	85.1	92.8	**6.65**

ХИРАЛЬНОЕ СУЛЬФОКСИДИРОВАНИЕ КЕТОСУЛЬФИДОВ

Ашихмина Е.В, Рубцова С.А., Кучин А.В.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН,
167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48. E-mail:ashikhmina-ev@mail.ru

Оптически чистые и энантиомерно обогащенные сульфоксиды с хиральным атомом серы являются удобными медиаторами в асимметрическом синтезе, позволяющими осуществлять различные химические трансформации [1]. Интерес к хиральным сульфоксидам поддерживается также благодаря выделению природных соединений, содержащих асимметричную сульфоксидную группу, и обнаружению биологически активных сульфоксидов определенной конфигурации. Ряд хиральных сульфоксидов нашли использование в качестве жидких ферроэлектрических кристаллов [2].

В начале 80-х годов независимо друг от друга Каган и Модена осуществили асимметрическое окисление тиоанизола и его гомологов, применив модифицированную систему Шарплесса [Ti(*i*-PrO)$_4$ – (+)-диэтилтартрат – *t*-BuOOH]. Дальнейшее развитие методологии асимметрического окисления сульфидов органическими гидроперекисями в присутствии хиральных алкоголятов титана было связано с увеличением энантиоселективности и химических выходов целевых сульфоксидов.

В качестве альтернативы методам Кагана и Модены был разработан метод асимметрического окисления сульфидов перекисью водорода в присутствии получаемых *in situ* комплексов ацетилацетоната ванадия(IV) с хиральными основаниями Шиффа. Система достаточно универсальна и зачастую может применяться для окисления полифункциональных сульфидов.

Проведено хиральное окисление α-,β-,γ-кетосульфидов. α-,β-Кетосульфиды – коммерческие реактивы. γ-Кетосульфиды (3-бензилтиометил-4-метил-2-пентанон, 2-бензилтиометилциклогексанон, 3-[(гексилсульфанил)метил]-4-метил-2-пентанон, 2-[(гексилсульфанил) метил]циклогексанон) синтезированы нами по известной методике тиометилирования кетонов формальдегидом и меркаптаном.

Окислитель: пероксид водород, *трет*-бутилгидропероксид, кумилгидропероксид, диоксид хлора.

Структуры полученных соединений доказаны методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, элементным анализом.

1. Е. Н. Прилежаева, Получение и свойства органических соединений серы, Под ред. Л. И. Беленького. Химия, Москва, 1998, 162 с.

2. K. Nishide, A. Nakayama, T. Kusumoto, Chem. Lett.,1990, 623

Алфавитный указатель авторов

B

Borggraeve W.De. 267, 268, 269, 270

C

Choudhary M. Igbal.....217
Cumashi A. 14

D

Dehaen W. 267, 268, 269, 270

I

Iacobelli S. 14

K

Khalilov R.M. 309, 310

L

Ling He.....340

M

Masomeh Mazandaranee..... 338, 339
Mohamad Bagher Rezaee 338, 339

N

Neda sadat Tabatabaei 338, 339

R

Rahmadieva S.B. 269, 270

S

Suleimenov Ye.M. 267, 268, 269, 270

T

Tinari N. 14

X

Xiaoping Rao 340

Z

Zhanqian Song 340

А

Абилов Ж.А. 217, 218
Абильдаева А.Ж. 296
Авдеева Е.Ю. 65
Автономова А.В.....60
Агедилова М.Т.....295
Агеев В.А. 66
Адеева Л.Н.....67
Адекенов С.М. .. 5, 91, 112, 295, 296
Азизбекян С.Г.....114
Айнабаев А.А.....179
Аксенов А.С.....68
Алаудинова Е.В. 238, 255
Алеева С.В. 69, 70, 123, 193
Алексеев И.Н. 283, 304, 305
Алешина Л.А. 21, 71
Альфонсов В.А. 220
Амосова И.С. 22
Анашенков С.Ю.....72
Андрейков Е.И.....22
Анискина А.А. 237
Ануфриев В.Ф.....229
Анцупова Т.П. 223
Апрелкова Н.Ф..... 73
Апыхтин Н.Н. 233
Аракчеева О.А..... 164
Артамонова С.Д. 74
Атыкян Н.А..... 140
Афанасьев Н.И. 89, 254
Афанасьева С.В..... 40
Ахмадуллина Ф.Ю. 207
Ахметова С.Б. 91, 112
Аширов Р.В. 232
Ашихмина Е.В 341
Аюпова А.А. 75

Б

Бабкин В.А. 23, 290, 308
Бадыкова Л.А. 76
Базарнова Н.Г..... 146, 202, 204
Байдалинова Б.А. 246
Байкова Е.В..... 178
Байкова И.П. 106
Баканёва В.Ф..... 59
Балгимбаева А.С. 301
Балтаев У.А..... 24
Балтина Л.А. 25, 37
Балтина Л.А.(мл.)..... 25
Балыкин В.В..... 147
Барановский А.В. 258
Бармин М.И.....77, 79
Бахтенко Е.Ю..... 272
Баяндина И.И. 26
Безуглая Л.В.....304, 306
Бей М.П..... 80, 81, 258
Белоглазова А.Л. 239
Белопухов С.Л.....82, 83
Белостоцкий Д.Е. 206
Белый В.А. 84, 240
Белых Д.В. 85, 199, 292, 293
Беляев В.Ю. 209
Береза О.В. 292
Билан М.И. 14
Бисенова Н.М..... 246
Бисикало А.Л. 73
Блинникова В.Д. 82
Бобылева М.С. 86, 87
Богданович Н.И..... 161
Боголицын К.Г. 35, 239, 312
Богушевич С.Е. 88
Боев С.Г..... 28
Бойко Б.Н. 157
Бойцова Т.А. 89
Бородкина В.А. 90
Боцман Л.П. 192
Брежнева Т.А. 210
Броварова О.В. 177
Бровко О.С. 89
Будаева В.В. 94
Булгаков Т.В. 16
Булычев Ю.Н. 40
Буравлев Е.В. 27, 142
Бурдельная Е.В. 91, 295
Буркова В.Н. 28
Бутылкина А.И..... 115, 189, 190
Быховец А.И. 242

В

Вакуленко И.А. 92, 93
Валеев Ф.А..... 158
Василишин М.С. 94
Вафина Г.Ф..... 95
Ведерников Д.Н.....96, 225
Величко В.В. 97
Вершинина О.Л. 205
Вершинина С.Э. 98
Веселова О.Ф..... 174
Витязев Ф.В..... 29
Волкович А.Н. 99, 100
Волошина А.Д. 244
Волчо К.П..... 17
Воробьева Г.И. 243
Воробьева Е .Г..... 125
Воронова А.В. 101
Вторушина А.Н. 329
Выдрина В.А. 9, 137, 192
Выдрина Д. 102
Вырыпаев Е.М..... 137
Высоцкая Л.Б. 116
Выштакалюк А.Б..... 12
Вьюков А.А. 86, 87
Вялков А.И. . 162, 211, 245, 317, 318

Г

Габбасов Т.М..... 30
Гаврилов В.И..... 103
Газалиев А.М.....104, 134, 135, 181
Гайдукевич О.А.....99, 100, 257, 258
Галашина В.Н..... 31, 105, 212
Галимова Л.И. 207
Галин Ф.З. 6, 150
Галкин Е.Г. 137
Галочкин А.И. 33, 119
Галяутдинов И.В. 129
Ганцев Ш.Х. 16
Ганцева Н.Р. 16
Гареева Г.Р. 137
Гариева Ф.Р. 103
Гарифуллин Б.Ф. 38
Гарынцева Н.В. 265, 266
Гатауллин Р.Р. 126
Гербст А.Г. 14
Герчиков А.Я..... 308
Гильмутдинова Л.Т. 188
Гилязетдинова И.И..... 150
Гиниятуллина Г.В. 106
Гинс М.С. 47
Глушко Н.И. 92, 93
Глушков В.А. 163
Гоготов А.Ф..... 45
Головачева О.А. 170
Головина В.В..... 118
Головченко В.В. 29, 49, 62
Голубева В.С. 114
Горбова Н.С..... 312
Горбунова И.А..... 26
Грачев А.А. 14
Гребенкин А.А. 77, 79
Гребенкин А.Н. 77, 79
Грибков И.В. 271
Гришина Е.А. 83
Гришина С.Н. 305
Громова А.С. 7
Груздев И.В. 85
Губайдуллин А.Т..... 324
Губернаторова Т.Н. 107
Губин К.В. 32
Гулиев В.Б. 108
Гульшина В.А.....109, 110
Гюнтер Е.А. 148

Д

Давыдова А.И. 115, 286
Дам Тхи Тхань Хай.....45
Данилов В.Г. 172, 173
Даргаева Т.Д. 328
Дворникова И.А.....125
Дейнека В.И. 185, 287
Дейнека Л.А. 287, 323
Деменина Л.Г.....111
Демеубаева А.М. 91
Демин В.А. 144, 286, 326
Деревянко А.Г. 26
Деркачева О.Ю. 273, 274
Джалмаханбетова Р.И.....112
Джахимова О.И. 164
Диковинкина Ю.А. 22
Дикусар Е.А. 154, 241
Дмитриев Л.Б.....180
Дмитриева В.Л.....180
Дмитрук А.Ф. 113, 203
До Тьем Тай.....45
Домаш В.И.....114
Достанова Р.Г. 247
Дрозд Н.Н. 14, 115
Дроздов В.А.....256
Душен О. 201
Дымникова Н.С. 105

Е

Евдокимов А.Н. 224
Евсенко М.С. 60
Егуткин Н.Л.....8, 116, 117
Еремина А.О.....118
Ермилова Е.В.....187
Ермолаева Н.А.....219
Ермолаева Т.Н. 145
Есенбаева А.Е. 112
Ефанов М.В. 33, 119, 132
Ефременкова О.В.....120

Ж

Жакина А.Х. 181
Жамбакин К.Ж.....24
Жамбеков З.М.....179
Животова Т.С. 121
Жигалова О.Л. 257
Жилкин В.С. 24
Жукова О.В.....122
Журинова Т.А.....34

З

Забрейко С.А. 114
Забываева О.А. 123, 124
Завадский А.Е.....212
Загорская Н.Г..... 63, 327
Загоскина Н.В.....222
Зайнуллин В.Г. 51
Залевская О.А. 125
Зарипов В.Р.....126
Захожий И.Г. 127
Здрогова О.А. 259
Зеленков В.Н. 109, 110
Земнухова Л.А. 42, 333
Зефиров Н.С.....128
Зефирова О.Н.....128
Зиатдинова Ф.Х. 47, 208
Зубарева И.Г. 234
Зубенко Ю.С.....242
Зубко Н.В.....276
Зубова Н.Ю.....145
Зык Н.В.....128

И

Ибатаев Ж.А. 104
Ибрагимова А.Ш.....129
Ибрагимова Е.Ф. 172
Ибрагимова И.Ф. 173
Ибраев М.К. 104, 134, 135
Иванисова Ю.А. 166
Иванов А.А. 198
Иванов И.П. 130
Иванов И.С. 235
Иванова А.В. 337
Иванова Н.В. 23, 45, 290
Иванова С.З. 23
Иванченко Н.М. 130, 266
Ивасенко С.А. 131
Ивахнов А.Д. 35
Игнатов В.В. 55
Игнатова Н.В. 132
Ижбульдин Р.И. 234
Ильин А.И. 139
Ильина А.А. 133
Илюхова О.В. 55
Исабаева М.Б. 104, 134, 135
Истомина Н.В. 90
Итжанова Х.И. 136, 214
Ишмуратов Г.Ю.....9, 137, 138, 192
Ишмуратова Н.М. 9

К

Кабыл Ж.А. 139
Кадималиев Д.А. 140
Кадуцкий А.П. 141, 142, 143
Кадырова Т.В. 147, 187
Казакова Е.Г. 144
Казакова О.Б. 36
Кайгородов К.Л. 275
Калиновский А.И. 156
Калмыкова Е.Н. 145
Калюта Е.В. 146, 204
Каминский И.П. 147
Канарский А.В. 160
Капаева Е.В. 165
Капустина О.М. 148
Карачанская Т.А. 165
Карелин А.С. 228
Каримова Э.Р. 37
Карманов А.П. 84, 177, 209, 240
Карманова Л.П. 149
Карпов А.Г. 94
Касенов Б.К. 296
Касенова Ш.Б. 296
Касрадзе В.Г. 6, 150
Катаев В.Е. 38, 61, 215, 324
Катруха Г.С. 120, 301
Кауфман А.Л. 82
Каюмова М.А. 102
Кедик С.А. 151
Кириченко Е.Б. 39
Китапбаева Д.Е. 134
Клочков С.Г. 40
Клюев А.Ю. 258
Князева О.А. 41
Ковехова А.В. 42, 333
Ковыляева Г.И. 38, 215
Когай Т.И. 152, 153
Кодесс М.И. 85, 283
Козлов Н.Г. 141, 142, 154, 258
Кокшаров А.В. 155
Кокшаров С.А. 10, 124
Колесникова С.А. 156
Коломникова В.И. 211
Колпаков И.М. 157
Комарова Н.И. 53, 162
Кондрова Ю.А. 158
Конкина И.Г. 41
Коновалов А.И.12, 47, 206, 207, 208
Конычева М.В. 159
Коптина А.В. 160
Коробко Н.В. 24
Коровкина Н.В. 161
Королева А.А. 302, 321
Королькова И.В. 315
Короткова Е.И. 329
Корчагина Д.В. 53, 162
Косенкова Ю.С. 162
Косяков Д.С. 312
Котванова М.К. 132
Котелев М.С. 163
Кочева Л.С. 84, 209
Кравченко О.Ю. 98
Красина И.Б. 164, 165, 166, 276
Краснов Е.А. 65, 147
Краснопольская Л.М. 60
Краснослободцева О.Ю. 158
Кривдин Л.Б. 90
Кривогуз Ю.М. 80
Кривонос О.И. 167
Круглов Д.С. 168, 169
Круглушин М.В. 299
Крутов С.М. 271
Крутько Н.П. 257
Крылов В.Б. 14
Крючкова Н.В. 170
Крячко Е.Н. 171
Кудашкина Н.В. 16
Кудоярова Г.Р. 116
Кудряшов А.Ю. 123
Кудряшова Л.Н. 16
Кудяшева А.Г. 63
Кузнецов Б.Н.43, 130, 152, 153, 172, 173, 175, 189, 191, 315, 320
Кузнецов О.Ю. 31
Кузнецова С.А. 43, 115, 174, 175, 176
Кузьмин Д.В. 177, 240
Кукина Т.П. 26, 178
Куковинец О.С. . 6, 37, 102, 150, 231
Кулагин Е.П. 34
Кулаков И.В. 139, 179
Кулакова Ю.Ю. 180
Куликов Н.С. 86, 87
Курапова М.Ю. 181
Курбанова И.И. 244
Курзин А.В. 224
Курилов Д.В. 39
Куркин В.А. 44, 182
Куркина А.В. 183
Кутакова Н.А. 161, 184
Кухленко А.А. 94
Кучерявенко И.М. 205
Кучин А.В. ... 11, 27, 85, 92, 93, 125, 143, 199, 235, 283, 302, 304, 305, 306, 313, 314, 321, 341
Кушнарев Д.Ф. 73

Л

Лабунская Н.А. 185
Лагуткина Е.В. 186
Ламоткин А.И. 331
Ламоткин С.А. 99, 100, 331
Лапикова Е.С. 115

Лапин А.А. 110, 280
Ларькина М.С. 187
Латыпова Г.М. 188
Латыпова Э.Р. 9
Левданский А.В. 190, 191
Левданский В.А. ... 43, 189, 190, 191
Левчук А.А. 45
Легостаева Ю.В. 192
Лепилова О.В. 46, 193
Лесишина Ю.О. 113, 203
Лиакумович А.Г. 248, 322
Лисовская С.А. 92, 93
Литвиненко Ю.А. 194
Логинова И.В. 195
Лодочникова О.А. 232, 324
Лоскутов С.Р. 237
Лутов Д.Н. 54
Луцкий В.И. 7
Люханова И.В. 196
Ляпкин А.А. 22
Ляшенко М.В. 211

М

Магдеев И.М. 244
Мазова О.В. 233
Майер Л.В. 281
Макара Н.С. 213
Макаревич Н.А. 89
Макаров В.А. 14, 115
Макарова Д.Л. 197
Малахова И.В. 135
Малков Ю.А. 23
Малов И.В. 7
Мальцева Е.В. 28, 198
Мальшакова М.В. 199
Маматханов А.У. 200, 262, 310
Маматханова М.А. 200
Мамедов Р. 201
Мамедова В.Л. 220
Маркарян А.А. 101
Маркин В.И. 146, 202, 204
Маслов С.Г. 133
Матвейчук С.В. 88
Матвиевская Н.В. 73
Медведева В.В. 122
Медведева Е.Л. 113, 203
Медведева Е.Н. 23
Медведева Н.И. 106
Мелех Н.В. 21, 71
Метин Чапа 108
Микова Н.М. 320
Микушина И.В. 146, 204
Милованова Е.С. 205
Миндубаев А.З. 12, 47, 206, 207, 208
Минзанова С.Т. 12, 47, 206, 207, 208
Мироненко Н.В. 210
Миронов А.А. 33
Миронов В.Ф. . 12, 47, 206, 207, 208
Миронов М.В. 209
Миронов П.В. 255
Миронова Л.Г. 12, 47, 206, 207, 208
Митасов М.М. 211
Мифтахов М.С. 13
Михаилиди А.М. 202
Михайлова А.Н. 188
Михалева М.С. 117
Михаленок С.Г 263
Михина И.А. 210
Мишуров В.П. 84
Монаков Ю.Б. 76, 213
Морозов С.В. 162, 211, 245, 317, 318, 319
Морыганов А.П. 105, 159
Морыганов П.А. 31, 212
Мударисова Р.Х. 76, 213
Музычкина Р.А. 194
Мукушева Г.К. 295
Мулдахметов З.М. 311
Мурзалиева Г.Т. 214
Мусин Р.З. 103, 215
Мусин Р.Р. 103, 215
Муслухов Р.Р. 137, 192
Муфаззалова Р.Р. 216
Мынбаева Ж.Т. 217, 218

Н

Набиуллин А.Р. 114
Надёжина О.С. 140
Назарова В.Д. 48
Неверова Н.А. 23
Неманова Ю.В. 219, 264
Неретина О.В. 7
Никитина К.А. 220
Никитина Л.Е. 92, 93
Николаева Г.Г. 330
Нифантьев Н.Э. 14
Новоженов В.А. 132
Новожилов Е.В. 68
Нуриева Е.В. 128
Нуркенов О.А. 179, 181
Нурмаганбетов Ж.С. 295

О

Оводова Р.Г. 49
Одиноков В.Н. 50, 129, 216, 300, 307
Одинцова М.В. 67
Однобурцев Б.А. 154
Ожимкова Е.В. 221, 243
Олениченко Н.А. 222
Ольхов Ю.А. 146, 204
Опанасенко О.Н. 257, 258
Орджоникидзе К.Г. 83
Орлова Ю.В. 39
Оскембеков И.М. 296
Остроухова Л.А. 23, 308

П

Павлова Е.П. 223
Павлова О.С. 224
Павлова Ю.А. 225
Падерин Н.М. 226
Пазухина Г.А. 227
Паламарчук И.А. 89
Панченко М.Н. 229
Панченко О.А. 228
Паршин А.А. 140
Пастухова С.А. 250
Патова О.А. 29
Пелагеев Д.Н. 229
Пенджиев Э.Д. 230
Песецкий С.С. 80
Петкевич С.К. 199, 242
Петрова Г.Р. 47, 208
Плаксин Г.В. 167
Плакушкина Д.Ю. 231
Племенков В.В. 15, 232, 233
Плечев В.В. 234
Плотников М.Б. 235
Плотникова А.М. 236
Плотникова Т.М. 236
Плотникова Ю.К. 7
Пляшечник М.А. 237
Поваляева В.А. 238
Поварницына Т.В. 239
Покровская И.С. 233
Полина И.Н. 240
Половинка М.П. 162
Понеделькина И.Ю. 307
Пономарев А.В. 322
Пономарева О. 295
Пономарёва Т.А. 160
Попов А.В. 306
Попова Л.М. 171
Попова Н.Р. 239
Потапов Е.Э. 248
Поткин В.И. 199, 241, 242
Похило Н.Д. 229
Правдивцева О.Е. 182
Преображенская М.Е. 14
Приходько Е.А. 293
Прудова Т.А. 177, 240
Прутенская Е.А. 243
Пунегов В.В. 51, 282
Пунегова Л.Н. 244
Пунегова Н.В. 51

Р

Рабина О.А. 245
Радбиль А.Б. 34, 170, 340
Радбиль Б.А. 170, 340
Рахмадиева С.Б. 52, 217, 218, 246, 247
Рахматуллин Р.Р. 103
Рахматуллина А.П. 248
Рахматуллина И.Р. 16
Редькина Е.С. 174, 175
Рогачев А.Д. 53
Романко Т.В. 249
Романова З.Р. 188
Рохина Е.Ф. 250
Рощин В.И. 72, 96, 225
Рубцова С.А. 283, 306, 341
Рудаков Д.А. 241
Рудовский К.С. 163
Рыбина А.В. 251

С

Савченко Р.Г. 300
Садоян В.А. 101
Саенко И.И. 323
Сайбель Е.С. 252
Сайбель О.Л. 253
Салахутдинов Н.Ф.. 17, 53, 162, 291
Салимова Е.В. 150
Самет А.В. 54
Сарсенбаев Б.А. 24
Сафиуллин Р.Л. 308, 337
Сейдахметова Р.Б. 91, 295
Сейтембетова А.Ж. 218
Селеменев В.Ф. 210
Селиванов Н.Ю. 55
Селиванова Н.В. 254
Селиванова О.Г. 55
Селянина С.Б. 254
Семенов А.А. 7
Семенов В.В. 54, 56, 57
Семенов Р.В. 56
Семенова М.Н. 57
Семчиков Ю.Д. 122
Сергеев Р.В. 160
Сидоров А.И. 221

Симкина С.Ю. 255
Симонова В.В. 256, 320
Синяшин О.Г. 244
Скаковский Е.Д. 80, 81, 99, 100, 257, 258
Сквиря М.А. 166
Скворцов Е.В. 206, 207
Скворцова Г.П. 175, 176
Скребец Т.Э. 35
Скрипова Н.Н. 313, 314
Слепухин П.А. 283
Сметанкина О.Н. 24
Смирнов В.В. 259
Смирнова И.Е. 260, 288, 289
Смирнова М.А. 261
Смоленцев А.В. 244
Смолин Б.И. 298, 299
Смольякова В.И. 235
Соколов Г.В. 188
Сокольская Т.А. 328
Сорокина И.В. 55
Сорокопудов В.Н. 287, 323
Сорокопудова О.А. 185
Сотимов Г.Б. 200, 262
Спивак А.Ю. 216
Спирихин Л.В. 30
Станишевская И.Е. 151
Старцева В.А. 92, 93
Стасевич О.В. 263
Стебунов О.Б. 155
Степанова Г.С. 248
Степанова Е.Н. 245
Стокозенко В.Г. 159, 219, 264
Стоник В.А. 156
Сторожук В.Т. 246
Стробыкина И.Ю. 38, 61, 215, 324
Судакова И.Г. 130, 265, 266
Сулейменов Е.М. 267, 268, 269, 270
Сульман М.Г. 243
Сумерский И.В. 271
Суслов Ю.А. 272
Сухов Д.А. 273, 274
Сычев Р.Л. 51

Т

Талипов Р.Ф. 251
Тарабанько В.Е. 261, 275, 297
Тарабукина И.С. 85
Тарантин А.В. 163
Тарасенко Н.А. 276
Терегулова А.Н. 308
Тимофеев Н.П. 277, 278, 279, 280, 281, 282
Тимшина А.В. 283
Титова Н.М. 176
Тихонова Е.В. 284
Тихонова О.В. 120
Ткачева Н.И. 319
Толстиков А.Г. 18
Толстиков Г.А. 9, 18, 106, 137, 138, 192
Толстихина В.В. 7
Томашевская О.Ю. 285
Тополя В.В. 24
Торлопов М.А. 286
Треножникова Л.П. 301
Трепалин С.В. 56
Третьяков М.Ю. 287
Третьякова Е.В. 260, 288, 289
Тришин Ю.Г. 171
Трофимова Н.Н. 23, 290
Трошков В.В. 291
Тулаева Л.А. 292, 293
Тулеуов Б.И. 294
Турко Я.А. 24
Турмухамбетов А.Ж. 91, 295, 296
Тухметова Ж.К. 296
Тычинская Л.Ю. 258
Тюмкина Т.В. 307

У

Удоратина Е.В. 58
Ульянова О.А. 297
Уминский А.А. 59, 157, 298, 299
Урманова Я.Р. 300
Усов А.И. 14, 60
Устюжанина Н.Е. 14
Ушакова Н.А. 14

Ф

Фазлыев Р.Р. 95
Фазылов С.Д. 179, 311
Фаизов И.Н. 16
Фаткуллина Д.Н. 288, 289
Федореев С.А. 236
Федоров В.Н. 51
Федоров Н.И. 19, 30
Федорова Г.Б. 301
Федорова И.В. 302, 321
Федорова Т.Е. 23
Филиппова Г.В. 303
Флехтер О.Б. 106, 260, 288, 289
Фоменко В.В. 53, 291
Фролова Л.Л. 11, 92, 93, 143, 283, 304, 305, 306
Фролова С.В. 21, 71

Х

Хабибрахманова О.В. 216
Хайбрахманова Э.А. 307
Хайбуллин Р.Н. 61
Хайруллина В.Р. 308
Халилов Р.М. 200, 309, 310
Хамзина Г.Т. 311
Ханина М.А. 32, 97, 197
Ханова М.Д. 150
Хардыкайнен А.Н. 202
Хасанова Э.Ф. 137
Хасенова А.Х. 301
Хасянзянова Ф.С. 244
Хвиюзов С.С. 312
Храмова Д.С. 62
Хрусталев Д.П. 311
Худобко М.В. 25
Хуршкайнен Т.В. 313, 314
Хусаинов А.Д. 248

Ц

Царалунга Я.С. 318
Цепаева О.В. 12, 47, 207, 208
Цыганова М.Е. 248
Цыганова С.И. 315
Цымбал И.М. 316
Цырлина Е.М. 30

Ч

Чапа, Метин 108
Челбина Ю.В. 275
Черезова Е.Н. 322
Чернакова Н.С. 94
Черненко П.П. 33
Чернышева Г.А. 235
Черняк Е.И. 211, 245, 317, 318, 319
Черняк М.Ю. 261
Чесноков Н.В. 256, 315, 320
Чукичева И.Ю. 11, 27, 142, 235, 302, 321
Чунарев Е.Н. 334
Чухчин Д.Г. 281

Ш

Шабанова И.П. 227
Шабанова Ю.В. 227
Шалыминова Д.П. 322
Шапошник Е.И. 323
Шарипова Р.Р. 324
Шарнина Ф.Ф. 74
Шарпио Т.П. 114
Шафиков Р.В. 300
Шаханова О.О. 138
Шахматов Е.Г. 325, 326
Шахтарина Ю.А. 304
Шашков А.С. 14, 49, 60
Шаяхметова А.Х. 138
Шевченко О.Г. 63, 327
Шемерянкина Т.Б. 328
Шендрик Т.Г. 256, 320
Шепелевич И.С. 251
Шилова И.В. 65, 329
Ширеторова В.Г. 330
Широких И.Г. 314
Шитова Т.С. 244
Шишкина Л.Н. 63, 327
Шишов Д.В. 128
Шмалько Н.А. 316
Шманай В.В. 114
Шпак С.И. 331
Шубаков А.А. 148
Шульгау З.Т. 236
Шургин А.И. 160

Щ

Щербакова Т.П. 332
Щетинина Г.П. 333
Щипко М.Л. 118, 334

Ю

Ювченко А.П. 80, 81, 241
Юдина Н.В. 28, 198
Юнусов В.М. 234
Юнусов М.С. 30
Юнусова С.Г. 231, 337

Я

Яковлева М.П. 9, 137, 138, 192
Якунин Н.А. 335
Якунина Е.Н. 336
Якунина Н.Г. 40
Якупова Л.Р. 308, 337
Ямансарова Э.Т. 37, 102, 231
Ярцев Е.И. 151
Яценкова О.В. 172, 173
Яшин М.А. 83

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

(Тезисы докладов V Всероссийской научной конференции)

Рекомендовано к печати
Ученым советом Института химии Коми НЦ УрО РАН

Оригинал-макет и фото на обложке – Алексеев И.Н.

Лицензия № 0047 от 10.01.1999.

Компьютерный набор. Подписано в печать 25.05.2008.
Бум. офсетная. Печать офсетная. Формат 60×84 1/8.
Усл. печ. л. 43.25. Уч.-изд.л. 43.0. Тираж 500. Заказ №25.

Издательство Коми научного центра УрО РАН.
167982, ГСП, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48