

VII ВСЕРОССИЙСКАЯ НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ  
**ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ**

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Сыктывкар, 3–5 октября 2011



РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
КОМИ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР  
ИНСТИТУТ ХИМИИ  
ИНСТИТУТ ФИЗИОЛОГИИ  
РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ  
РОССИЙСКОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО им. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

VII ВСЕРОССИЙСКАЯ  
НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

# **ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ**

Сыктывкар, 3–5 октября 2011 г.

Сыктывкар, 2011

**УДК 547:577.1:66(063)**

**Химия и технология растительных веществ: Тезисы докладов VII Всероссийской научной конференции.** Сыктывкар, 2011. – 194 с. (Институт химии Коми НЦ УрО РАН).

Представлены тезисы докладов, посвященные следующим направлениям исследования растительных веществ: изучению состава растительного сырья, синтезу аналогов и производных природных соединений; биологической функции и физиологической активности растительных веществ; технологии в области лесохимии.

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.

Все тексты печатаются в авторской редакции.

**Редакционная коллегия:** член-корреспондент РАН А.В. Кучин (ответственный редактор), академик Ю.С. Оводов, к.х.н. С.А. Рубцова, к.х.н. И.В. Клочкова, к.х.н. И.Ю. Чукичева, к.х.н. Е.В. Буравлёв, И.А. Дворникова (ответственный секретарь).

ISBN 978-5-89606-449-7

© Институт химии Коми НЦ УрО РАН, 2011

# **Пленарные доклады**

**ХИМИЯ ТРИТЕРПЕНОИДОВ. БЕТУЛИН И ЕГО ХИМИЧЕСКИЕ МОДИФИКАЦИИ****Аймаков О.А., Юрченко С.П.**

*Кокшетауский государственный университет им. Ш.Уалиханова МОН РК  
020000, г. Кокшетау, ул. Абая, 76; e-mail: aimakov@rambler.ru, grey87\_08@mail.ru*

Биологические свойства тритерпеноидов лупанового ряда, к которым относится тритерпеновый спирт бетулин, были известны еще в XIX в. С тех пор ведутся многочисленные научные изыскания с целью получения новых производных бетулина, обладающих той или иной биологической активностью. Одним из направлений создания производных стало окисление бетулина. Окисление бетулина по положению гидроксогрупп различными реагентами приводит к образованию нескольких продуктов, таких как бетулиновый и бетулоновый альдегиды, а также бетулиновая и бетулоновая кислоты.

При скрининге более чем 2500 растительных экстрактов на противоопухолевую активность было обнаружено, что экстракт из коры березы *Ziziphus mauritiana* Lam. (Phanpaseae) проявляет селективную цитотоксичность против клеток меланомы человека. Экспериментально установлено, что основным действующим началом в данном экстракте оказалась бетулиновая кислота. Дополнительным стимулом в работе по данному направлению послужило сообщение [1] об обнаружении анти-ВИЧ активности бетулиновой и родственной ей платановой кислот, выделенных из листьев растения *Zyzygium claviflorum*. Бетулин и 20,29-дигидропроизводные бетулина в качестве ингибиторов ВИЧ-1 показали меньшую активность, чем бетулиновая кислота, что является подтверждением важности наличия карбоксильной группы при C-28 [2, 3]. Таким образом, создание производных на основе бетулоновой кислоты может привести к получению новых анти-ВИЧ препаратов.

Окисление бетулина проводилось с использованием стандартного реактива Джонса в среде хлористого метилена. На основе полученной бетулоновой кислоты была проведена реакция взаимодействия с виниловым эфиром моноэтаноламина. В результате реакции конденсации образуется новое производное бетулина – основание Шиффа с лупановым скелетом. Полученное новое соединение (3) представляет определенный интерес, так как относится к полифункциональным соединениям, которые имеют в своем составе азометиновые (-CH=N-), винилокси (-O-CH=CH<sub>2</sub>) группы, связанные с тритерпеноидным циклом.

**Список литературы**

1. T. Fujioka, Y. Kashiwada, R. Kilkuskie *et al.*, *J. Nat. Prod.*, 57 (1994) 243.
2. Y. Kashiwada, J. Chiyo, Y. Ikeshiro *et al.*, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 11 (2001) 183.
3. I.-C. Sun, H.-K. Wang, Y. Kashiwada *et al.*, *J. Med. Chem.*, 41 (1998) 4648.

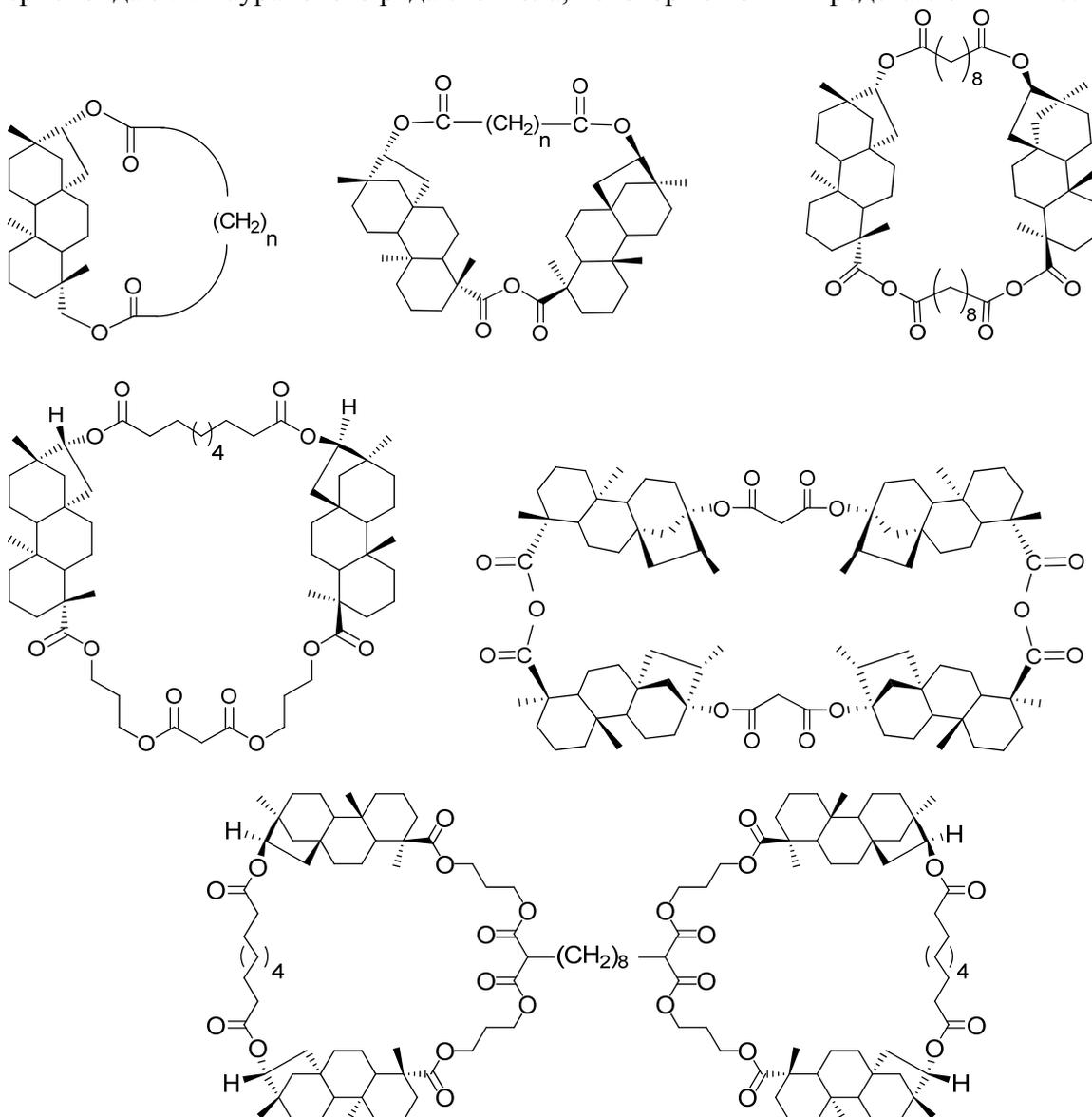
## МАКРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ТЕРПЕНОИДЫ

Катаев В.Е.

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Каз НЦ РАН  
420088, г. Казань, ул. Арбузова, 8; e-mail: kataev@iopc.ru*

Первая часть доклада представляет собой обзор литературных данных о макроциклических терпеноидах как выделенных из природных источников различного происхождения, так и синтезированных на основе природных метаболитов.

Вторая часть доклада представляет собой обзор собственных данных о макроциклах, синтезированных на основе дитерпеноида *энт*-бейеранового ряда изостевиола и дитерпеноида *энт*-кауранового ряда стевиола, некоторые из них представлены ниже:



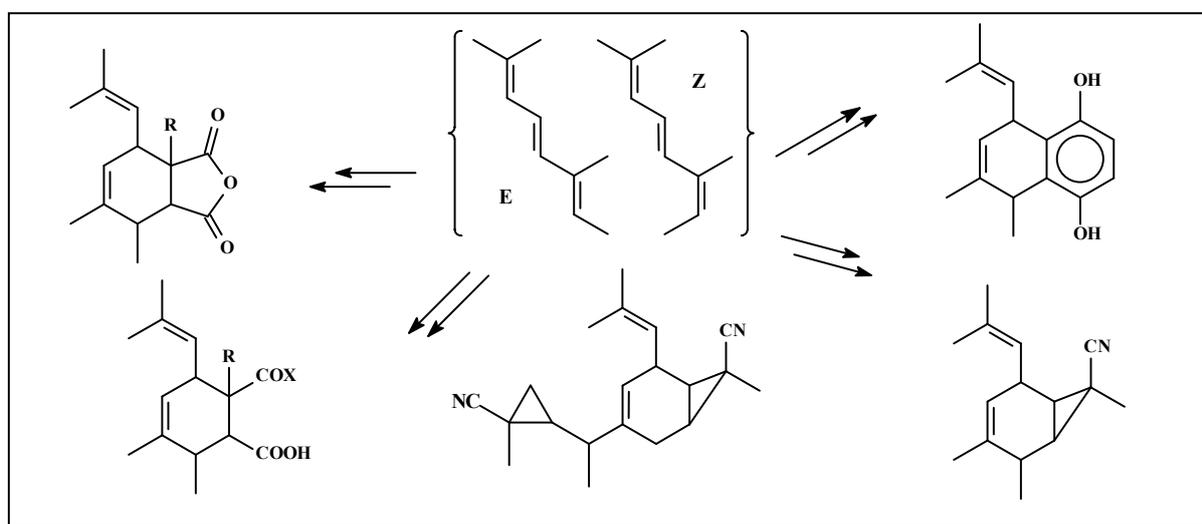
*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 10-03-00499-а), программ Президиума РАН № 5 и 7, а также программы ОХНМ РАН № 6.*

## ХИМИЯ АЛЛОЦИМЕНА

**Племенков В.В., Дзюркевич М.С.**

*Балтийский федеральный университет им. И. Канта  
2360041, г. Калининград, ул. А. Невского, 14; e-mail: plem-kant@yandex.ru*

Аллооцимен, редко встречающийся в природных источниках ациклический монотерпен, синтетически доступный термической изомеризацией  $\alpha$ -пинена (перегруппировка Арбузова Б.А.), имеет уникальную структуру сопряженного триена и всегда представлен смесью *Z*- и *E*-изомеров. Применяется как плёнкообразующее (радикальная полимеризация) и для синтеза душистых веществ электрофильным присоединением воды и карбоновых кислот. В химическом плане наиболее продуктивными оказались реакции по схеме Дильса-Альдера, затрагивающие его «хвостовую» диеновую систему.



Установлено, что аллооцимен реагирует хемо-, регио- и стереоселективно по схеме Дильса-Альдера с широким спектром диенофилов, образуя аддукты с высокими выходами, которые легко преобразуются последующими реакциями в соединения различной структуры – меротерпеноиды, сесквитерпеноиды, дитерпеноиды. Показано, что в реакцию Дильса-Альдера вступает только *E*-изомер, тогда как *Z*-изомер в реакции с циклопропенами образует продукты Альдер-енового присоединения, которые далее взаимодействуют уже со второй молекулой диенофила по схеме Дильса-Альдера, формируя таким образом тандемный процесс.

Аналогичная схема превращений реализуется, кроме тандемной реакции Дильса-Альдеренового присоединения, при замене аллооцимена на мирцен.

В тех случаях, когда в качестве диенофила, или енофила, в реакции вводились соединения с гемитерпеновым углеродным скелетом (цитраконовый ангидрид, 3-метил-3-цианоциклопропен), были получены терпеноиды повышенного изопренового содержания – сесквитерпеноиды, в данном случае.

## ПЕКТИНОВЫЕ ПОЛИСАХАРИДЫ КАК ИММУНОМОДУЛЯТОРЫ

**Попов С.В., Оводов Ю.С.**

*Институт физиологии Коми НЦ УрО РАН  
167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 50; e-mail: popov@physiol.komisc.ru*

Изучено действие на иммунную систему более 20 пектинов с различным типом строения углеводной цепи с целью выявления зависимости иммуномодулирующей активности от структуры пектиновой макромолекулы.

Показано, что пектины с содержанием остатков галактуроновой кислоты более 80% уменьшают активность макрофагов и ингибируют реакцию гиперчувствительности замедленного типа (ГЗТ). К таким пектинам относятся: гераклеуман, пектин борщевика сибирского; потамогетонан, пектин рдеста плавающего; оксикоккусан, пектин ягод клюквы обыкновенной и раувольфиан, пектин каллуса раувольфии змеиной. Обнаружено, что галактуронаны, фрагменты пектинов, лишенные разветвленных областей (содержание остатков галактуроновой кислоты 98-100%), снижают реактивность макрофагов и ингибируют реакцию ГЗТ независимо от того, из каких растений или пектинов они получены. Высокая степень метилэтерифицирования остатков галактуроновой кислоты (более 50%) препятствует ингибирующему действию пектинов на активность лейкоцитов. Наличие блоков разветвленного галактуронана вызывает двухфазный характер иммуномодулирующего действия пектина: снижение лейкоцитарной активности с последующим ее увеличением. Способностью снижать иммунную реактивность обладают пектины и галактуронаны с молекулярной массой свыше 300 кДа. Показано, что пектины и галактуронаны, снижающие активность лейкоцитов, повышают резистентность лабораторных мышей при эндотоксинемии, вызванной инъекцией липополисахарида, а также защищают стенку толстой кишки от воспаления. Пектины, имеющие развитую разветвленную область, такие как лемнан, пектин ряски малой, бутомосан, пектин сусака зонтичного, и силенан, пектин смолевки обыкновенной, стимулируют неспецифические (фагоцитоз) и антиген-специфические клеточные иммунные реакции (ГЗТ, антителообразование). Иммуностимулирующее действие исследованных пектинов вызывается макромолекулами с молекулярной массой 20-100 кДа. Тонкое строение боковых углеводных цепей пектинов определяет их иммуностимулирующую способность. Силенан и танацетан, пектин пижмы обыкновенной имеют близкое строение, однако силенан стимулирует фагоциты, тогда как танацетан не обладает такой способностью. Обнаружено, что разветвленная область силенана представлена в основном линейными углеводными цепями, построенными из 1,4-связанных остатков  $\beta$ -D-галактозы и 1,5-связанной  $\alpha$ -L-арабинозы, тогда как боковые углеводные цепи танацетана содержат в большом количестве разветвленные блоки арабинана и галактана. Показано, что разветвленный фрагмент макромолекулы лемнана (апиогалактуронан) обуславливает иммуноадьювантное действие данного пектина. Стимуляция гуморального иммунного ответа лемнаном происходит в результате увеличения проницаемости кишечной стенки для антигена.

Таким образом, пектины обладают широким спектром иммуномодулирующего действия, характер которого определяется преобладанием высокомолекулярного линейного галактуронана или низкомолекулярных разветвленных областей пектиновой макромолекулы. Пектины имеют потенциальную возможность как к иммуностимулирующему, так и к иммуносупрессорному действию. Полученные результаты служат обоснованием способа получения пектинов с заданной иммуномодулирующей активностью, а также открывают новое направление в иммуномодулирующей терапии – манипулирование составом пектиновых фрагментов в желудочно-кишечном тракте человека.

## ГЛУБОКАЯ ПЕРЕРАБОТКА СКИПИДАРА НА ЗАО «СИБИРСКИЙ ЛЕСОХИМИЧЕСКИЙ ЗАВОД»: ТЕКУЩЕЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ

**Ходов Н.В., Куимов А.Ф., Радбиль А.Б.**

*Биохимический холдинг «ОРГХИМ»*

*603057, г. Н. Новгород, просп. Гагарина, 29Д; e-mail: a.radbil@orgkhim.com*

ЗАО «Сибирский лесохимический завод» (г. Лесосибирск, Красноярский край), образованный в апреле 2009 г. на базе обанкротившегося Лесосибирского канифольно-экстракционного завода, является одним из производственных подразделений Биохимического холдинга «ОРГХИМ» (управляющая компания – ЗАО «Торговый Дом «ОРГХИМ», г. Н. Новгород). В настоящее время ЗАО «Сибирский лесохимический завод» (СЛХЗ) – это крупнейший в России завод, осуществляющий глубокую переработку скипидара, с объемом выпуска товарной скипидарной продукции более 3500 т/год.

Одним из основных скипидарных продуктов, выпускаемых на СЛХЗ (около 2000 т/год, единственный производитель в России), является синтетическое сосновое масло (торговый бренд – TERPINE), представляющее собой смесь монотерпеновых спиртов и монотерпеновых углеводородов в различном соотношении в зависимости от направления использования. Так, TERPINE-95 (с содержанием терпеновых спиртов – не менее 95%) широко применяется в качестве источника получения синтетических душистых веществ и других биологически активных продуктов; TERPINE-85 применяется в качестве дезинфектанта полифункционального действия в различных клининговых средствах; TERPINE-70 и TERPINE-60 используются в качестве эффективного вспенивателя при обогащении руд цветных металлов и в производстве минеральных удобрений. При этом TERPINE-95 и TERPINE-85 являются 100%-ными экспортно-ориентированными продуктами и имеют обширную географию поставок: США, Мексика, Перу, ЮАР, Индия, Тайвань, Великобритания, Германия. TERPINE-70 и TERPINE-60 поставляются как на отечественные горнодобывающие предприятия, так и в страны ближнего зарубежья: Беларусь, Казахстан, Армения.

Из других товарных скипидарных продуктов СЛХЗ можно отметить терпеновые углеводороды (ТУВ), обогащенные ментадиенами (около 1200 т/год), которые являются эффективным сырьем для дальнейших синтезов на их основе продуктов глубокой переработки скипидара путем гидрирования, циклоприсоединения (реакция Дильса-Альдера), полимеризации, окисления и других реакций. Новым товарным скипидарным продуктом выступают гидрированные терпеновые углеводороды (ТУВГ), которые могут использоваться для получения на их основе гидпроперекисей (ГП ТУВГ) для инициирования радикальных процессов (со)полимеризации, либо в качестве экологически чистого высокоэффективного углеводородного растворителя в различных композициях. Готова к промышленному освоению технология получения твердого терпинеола (содержание альфа-терпинеола не менее 95%) – субстанции для получения медицинских препаратов.

Устойчивая тенденция к ежегодному росту спроса на мировом рынке продуктов глубокой переработки скипидара вызывает необходимость как увеличения объемов выпуска текущей номенклатуры скипидарной товарной продукции СЛХЗ, так и расширения ассортимента. Инвестиционный план развития предприятия предполагает уже к середине 2012 г. 2.5-кратное увеличение объемов выпуска сосновых масел различных марок (до 5000 т/год). При этом общий объем переработки скипидара на СЛХЗ будет составлять более 7500 т/год.

## АСИММЕТРИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ТЕРПЕНОИДОВ

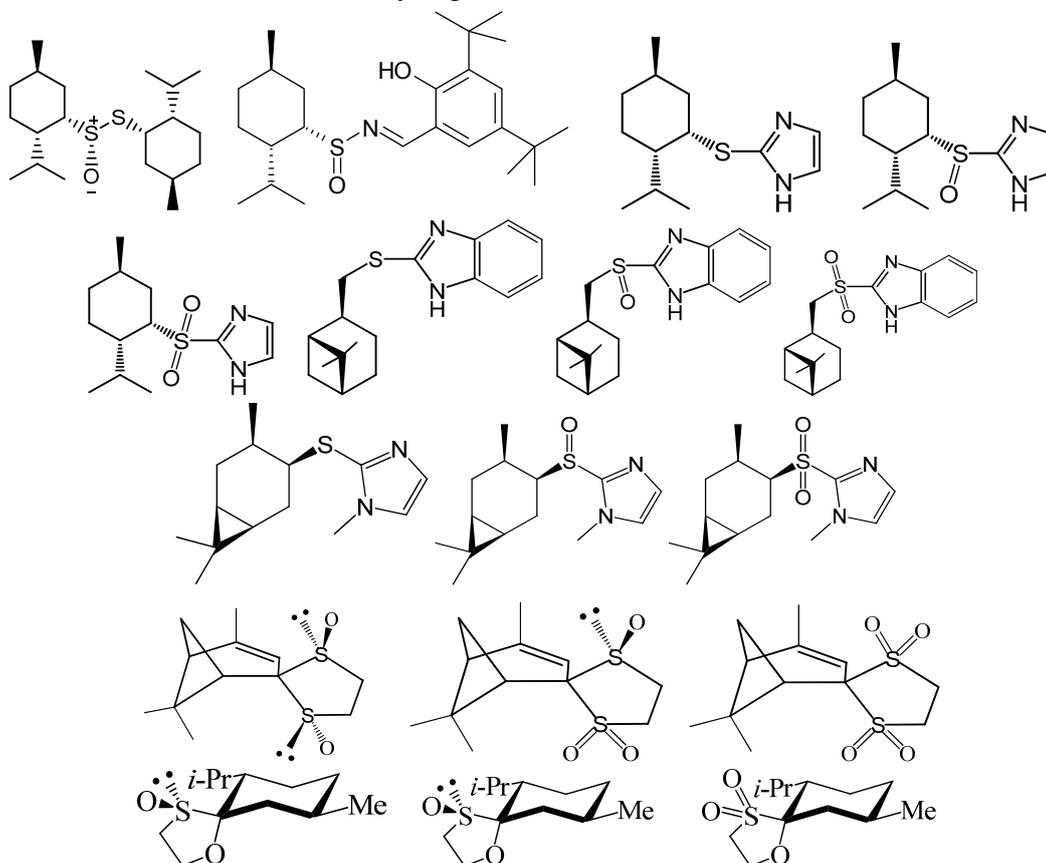
**Рубцова С.А., Судариков Д.В., Демакова М.Я., Измestьев Е.С., Тимшина А.В.,  
Кучин А.В.**

*Институт химии Коми НЦ УрО РАН*

*167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48; e-mail: rubtsova-sa@chemi.komisc.ru*

Исследования в области химии серосодержащих терпеноидов обусловлены их практической значимостью как потенциально физиологически активных соединений для получения лекарственных препаратов, душистых веществ, хиральных лигандов и др.

В настоящей работе представлены результаты синтеза и окисления монотерпеновых тиолов, дисульфидов, тиоланов, терпеновых гетероциклических сульфидов. Получены новые оптически активные сульфинильные и сульфонильные производные тиоланов, терпеновые гетероциклические сульфоксиды и сульфоны, тиосульфиды, сульфинамиды, сульфинальдимины и *N*-замещенные сульфинамиды.



В результате проведенного скрининга серосодержащих терпеноидов выявлена противоопухолевая активность некоторых сульфоксидов и сульфонов и антимикотическая активность оксатиолана ментона.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 10-03-00969), ОХНМ (проект № 09-Т-3-1015) и при поддержке Федерального агентства по науке и инновациям в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (Государственный контракт № 02.740.11.0081).*

## СИНТЕТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ РАСТИТЕЛЬНЫХ МЕТАБОЛИТОВ – ПРОИЗВОДНЫЕ УСНИНОВОЙ КИСЛОТЫ

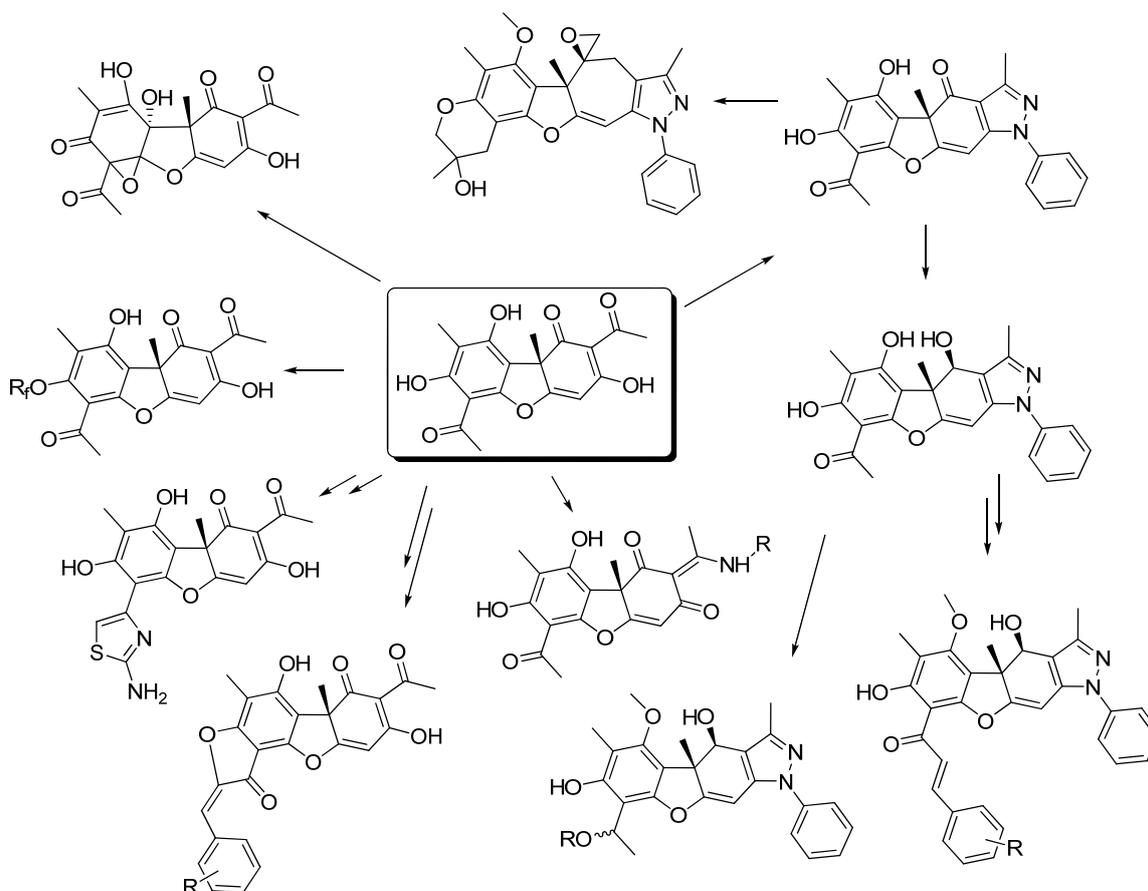
**Салахутдинов Н.Ф., Лузина О.А.**

*Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова  
630090, г. Новосибирск, просп. акад. Лаврентьева, 9; e-mail: anvar@nioch.nsc.ru*

Выделение растительных метаболитов, их химическая модификация с целью получения новых перспективных соединений, обладающих высокой физиологической активностью – одно из актуальных направлений химии природных соединений.

Усниновая кислота является уникальным и доступным отечественным растительным метаболитом, отличается высокой оптической чистотой и обладает целым спектром биоактивных свойств. Комбинация различных функциональных групп в природной молекуле с одной стороны представляет богатые возможности для химической модификации, с другой стороны взаимное влияние функциональных групп в молекуле приводит к неоднозначным результатам при проведении традиционных реакций.

Нами осуществлён синтез оптически активных полифункциональных соединений на основе усниновой кислоты, разработаны синтетические методы направленного введения в это соединение фармакофорных фрагментов. На базе природного дибензофуранового остова осуществлены синтезы веществ других классов – хальконов, ауранов, азот-, кислород- и серу-содержащих гетероциклических соединений.



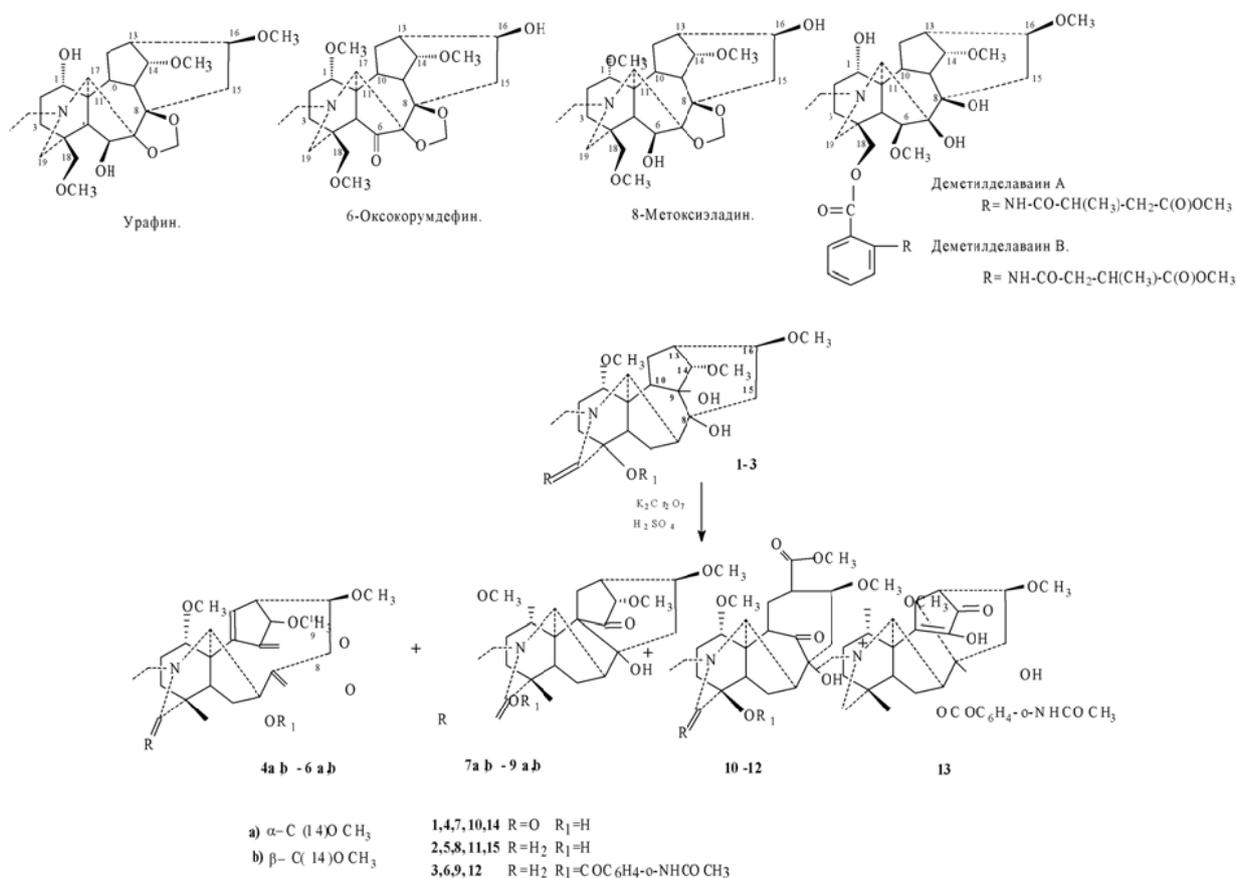
## СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР ДЛЯ УСТАНОВЛЕНИЯ СТРУКТУРЫ НОВЫХ ДИТЕРПЕНОВЫХ АЛКАЛОИДОВ

Спирихин Л.В., Габбасов Т.М., Шафикова Э.У., Цырлина Е.М., Юнусов М.С.

Институт органической химии Уфимского НЦ РАН  
450054, г. Уфа, просп. Октября, 71; e-mail: spectr@anrb.ru

Биоорганическая, органическая, медицинская химия все больше и больше проявляют интерес к природным соединениям, их выделению, трансформациям, изучению фармакологических свойств. Настоящий доклад посвящён современным методам спектроскопии ЯМР в применении к установлению структуры дитерпеновых алкалоидов. Дитерпеновые алкалоиды – высокоокисгенированные природные соединения сложной структуры, привлекают внимание исследователей благодаря широкому спектру биологической активности, такой как антиаритмическая, анальгезирующая, противовоспалительная, инсектицидная, ганглиоблокирующая, курареподобная и др.

В докладе обсуждается ряд задач, которые решаются в ходе установления структуры новых нордитерпеновых алкалоидов, выделенных из *Delphinium ugalense*, а также продуктов окислительных трансформаций лапаконитина и его производных с использованием комплекса методов ЯМР спектроскопии  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ , одномерных и двумерных HSQC, HMBC, COSY, NOESY, TOCSY.



## ВЗАИМОСВЯЗЬ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ИЗОБОРНИЛФЕНОЛОВ С ИХ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Шишкина Л.Н.

*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН  
119334, г. Москва, ул. Косыгина, 4; e-mail: shishkina@sky.chph.ras.ru*

Как известно, биологическая активность соединений при поступлении в организм обусловлена их способностью влиять на регуляцию процессов перекисного окисления липидов (ПОЛ), играющих важную роль в функционировании биологических объектов разной степени сложности в норме и при действии повреждающих факторов. Наличие физико-химической системы регуляции поддерживает стационарность ПОЛ как на мембранном [1], так и на клеточном и органном уровнях [2]. При этом биологическая активность веществ может быть обусловлена их воздействием на разные звенья системы регуляции ПОЛ. Среди соединений, синтезированных на основе растительного сырья, безусловный интерес представляют терпенофенолы (ТФ), синтезированные сотрудниками Учреждения Российской академии наук Института химии Коми НЦ УрО РАН под руководством чл.-корр. РАН А.В. Кучина и любезно предоставленные нам для исследований.

В работе обобщены результаты комплексного изучения физико-химических характеристик (антиокислительная, антирадикальная и антипероксидная активности) и поверхностно-активных свойств различных ТФ в химической и биологической модельных системах. Выявлено, что исследованные ТФ оказывают влияние на разные звенья физико-химической системы регуляции ПОЛ (взаимодействие с пероксидными радикалами, способность разлагать пероксиды и влиять на структурное состояние мембран). Однако степень выраженности и направленность эффектов зависят как от концентрации и структурных особенностей молекулы ТФ (стерические препятствия для протекания реакций с участием ОН-группы, возможности образования внутримолекулярной водородной связи, различия в распределении электронной плотности в молекуле вследствие присутствия разных заместителей) и условий протекания окислительных реакций (скорость зарождения радикалов в системе, природа субстрата окисления, присутствие других антиоксидантов и фосфолипидов), так и от возможности комплексообразования с фосфолипидами, являющимися одними из основных компонентов биологических мембран. Это следует учитывать при отборе наиболее перспективных ТФ для создания препаратов или их композиций с широким спектром биологической активности.

*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (Государственный контракт № 02.740.11.0081), Российской академией наук (Программа фундаментальных исследований Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов»).*

### Список литературы

1. Burlakova E.V., Pal'mina N.P., Mal'tseva E.L. Membrane Lipid Oxidation. Ed. C. Vigo-Pelfrey. Boca Raton, Ann Arbor. Vol. III. Boston: CRC Press. 1991. 209-237.
2. Шишкина Л.Н., Кушнирева Е.В., Смотряева М.А. // Радиационная биология. Радиационная экология, 2004. Т. 44. № 3. С. 289-295.

## **Устные, стендовые доклады**

## БИОДЕГРАДИРУЕМЫЙ ПОЛИМЕРНЫЙ НОСИТЕЛЬ ЦИСПЛАТИНА НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

**Адамчик Д.А.<sup>1</sup>, Бычковский П.М.<sup>1</sup>, Юркштович Т.Л.<sup>1</sup>, Хрипунов А.К.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Учреждение БГУ «НИИ физико-химических проблем»

220030, г. Минск, ул. Ленинградская, 14; e-mail: adamchik.denis@gmail.com

<sup>2</sup> Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург

Одним из перспективных и быстроразвивающихся методов лечения онкологических заболеваний является локальная химиотерапия с использованием цитостатических препаратов, иммобилизованных на биodeградируемых носителях. Использование цитостатических препаратов в комплексе с модифицированными природными полисахаридами позволяет контролировать скорость высвобождения лекарственных веществ и обеспечивать высокую противоопухолевую активность в органе-мишени, а также избежать интоксикации организма в целом за счет значительного сокращения вводимой дозы цитостатика.

Целью работы была модификация бактериальной целлюлозы растворами оксида азота (IV) в хлороформе и использование полученных образцов в качестве полимерного носителя для цисплатина, исследование механизма сорбции цисплатина окисленной бактериальной целлюлозой, а также изучение противоопухолевой активности цитостатика, иммобилизованного на окисленной бактериальной целлюлозе, *in vitro* на клеточной культуре HeLa.

Изучалась модификация бактериальной целлюлозы *Acetobacter xylinum* растворами оксида азота (IV) в хлороформе при температуре (290±2) К в зависимости от концентрации окислителя, времени модификации и способа удаления воды из нативного полисахарида. Модифицированные образцы были проанализированы с помощью химических (определение азота по методу Кьельдаля, титриметрический анализ) и физико-химических (сканирующая электронная микроскопия, рентгенофазовый и ИК-спектроскопический анализы) методов анализа. Установлены закономерности накопления карбоксильных групп в бактериальной целлюлозе, а также изменение кристаллической структуры полисахарида в процессе варьирования условий модификации. Разработаны оптимальные условия получения окисленной бактериальной целлюлозы с заданным спектром физико-химических свойств.

Была исследована иммобилизация цисплатина окисленной бактериальной целлюлозой из водных растворов цитостатика, в диапазоне исходных концентраций 0,0001 — 0,008 моль/л при температуре (293±1) К в течение 24 часов. Установлено, что количество сорбированного цисплатина увеличивается с ростом обменной емкости сорбента, т.е. карбоксильные группы окисленной бактериальной целлюлозы принимают непосредственное участие в связывании цитостатика, а сорбция цисплатина модифицированным полисахаридом протекает по ионообменному механизму посредством образования ионных комплексов с карбоксилат-ионами окисленной бактериальной целлюлозы. Подтверждением этого является существенное уменьшение pH равновесных растворов по сравнению с исходными, данные ИК-спектроскопии, а также увеличение количества сорбированного окисленной бактериальной целлюлозой цитостатика с ростом pH его исходного раствора.

В ГУ «РНПЦ онкологии и медицинской радиологии имени Н.Н. Александрова» (Республика Беларусь, Минск) изучена противоопухолевая активность цисплатина, иммобилизованного на окисленной бактериальной целлюлозе, *in vitro* на клеточной культуре HeLa. Показана возможность применения окисленной бактериальной целлюлозы в медицинской практике в качестве полимерной матрицы для цисплатина.

## АНТИОКСИДАНТНАЯ СПОСОБНОСТЬ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ РАСТЕНИЙ

Айсабаева Е.О.<sup>1</sup>, Ефанова А.Б.<sup>1</sup>, Савченко Т.С.<sup>1</sup>, Янилкин В.В.<sup>2</sup>, Настапова Н.В.<sup>2</sup>,  
Племенков В.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Балтийский федеральный университет им. И. Канта  
236041, г. Калининград, ул. А. Невского, 14; e-mail: plem-kant@yandex.ru

<sup>2</sup> ИОФХ им. А.Е.Арбузова Каз НЦ РАН  
420088, г. Казань, ул. Арбузова, 8

Антиоксидантные свойства лекарственных растений обычно оцениваются измерением различными способами восстановительной активности их экстрактов, которая обязана присутствием, в первую очередь, различных фенольных соединений (фенолокислот, флавоноидов и антоцианов). В то же время, представляет интерес изучение антиоксидантной способности эфирных масел растений, поскольку оные используются в фитотерапии самостоятельно и, естественным образом, в связанной форме или свободном виде, входят в состав экстрактов.

Нами были получены методом гидродистилляции эфирные масла растений семейства сложноцветных (*Compositae* или *Asteraceae*) – полыни горькой (*Artemisia absinthium* L.), пижмы обыкновенной (*Tanacetum vulgare* L.), золотарника (*Solidago canadensis* L.) – и определены их электрохимические потенциалы окисления регистрацией циклических вольтамперограмм на стеклоуглеродном электроде в среде ацетонитрил/0.1 М Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>.

Электрохимические потенциалы окисления отн. Ag/0.01 М AgNO<sub>3</sub>

E <sub>p</sub> , В	Пижма обыкновенная	Полынь горькая	Золотарник канадский	Миртенол (I)	Вербенол (II)
E <sub>p</sub> <sup>1</sup>	+0.9÷+1.2	+1.0÷+1.3	+1.1÷+1.2	+1.4÷+1.6	+1.30÷+1.35
E <sub>p</sub> <sup>2</sup>	+1.3÷+1.6	+1.5÷+1.8	+1.3÷+1.6	--	+1.60÷+1.65
E <sub>p</sub> <sup>3</sup>	+1.8÷+2.0	+2.0÷2.1	+1.8÷+1.9	--	+1.83÷+1.88

Сравнение потенциалов пиков необратимого трехступенчатого окисления (E<sub>p</sub><sup>1</sup>, E<sub>p</sub><sup>2</sup> и E<sub>p</sub><sup>3</sup>) эфирных масел растений с потенциалами окисления миртенола и вербенола – типичными компонентами эфирных масел растений – показывает близость значений E<sub>p</sub><sup>1</sup> индивидуальных терпеноидов аллильной структуры (I) и (II) с E<sub>p</sub><sup>2</sup> эфирных масел. Сделано предположение, что меньшие значения E<sub>p</sub><sup>1</sup> эфирных масел отвечают окислению либо терпенов с эндо-метиленовым фрагментом, либо их гидроперекисным производным, образующимся на различных стадиях переработки сырья, в этой области потенциалов ещё окисляются и фенолоэфир.

**КОРРИГИРУЮЩЕЕ ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИЗ FRAGARIA VESCA L. В УСЛОВИЯХ ИНТОКСИКАЦИИ ЦИКЛОФОСФАНОМ****Аксиненко С.Г., Кравцова С.С.***НИИ фармакологии СО РАМН  
634028, г. Томск, просп. Ленина, 3; e-mail: sv.ak@mail.ru*

С момента широкого использования цитостатиков в медицинской практике идет поиск средств, способных снижать токсическое действие антибластомных препаратов. Целью настоящей работы явилось изучить влияние комплексного извлечения из надземной части земляники лесной (*Fragaria vesca* L.) на внутренние органы в условиях применения цитостатика. Исследование проведено на мышах линии СВА. В эксперименте использовали спиртовую вытяжку из растения, извлекатель – этанол (40%). Исследуемое средство, приготовленное в соответствии с требованиями Государственной фармакопеи XI издания (1989), вводили лечебно-профилактическим курсом внутрижелудочно через зонд. После однократной внутривентриальной инъекции циклофосфана (ЦФ) в дозе 125 мг/кг у животных в динамике фиксировали показатели системы крови, клеточность тимуса и селезенки, число деструкций на слизистой оболочке желудка, определяли глубину стресса [1]. Анализ содержания биологически активных веществ показал, что общее количество флавоноидов в экстракте надземной части земляники было 1,65%, содержание полисахаридов – 0,11%. При этом были обнаружены кверцетин, кемпферол, лютеолин, гиперин, аурезин, цианидин, гиперозид. Концентрация аскорбиновой кислоты в суховоздушном сырье растения оказалась 9,68 мг/100 г. Здесь же были определены карбоновые и фенолкарбоновые кислоты, производные янтарной кислоты. Применение экстракта активно восстанавливало процессы гемопоэза. Так, общее количество миелокариоцитов на 7, 8, 11-е сутки оказалось на 17–35% выше по сравнению с контролем (за счет уровня нейтрофильных гранулоцитов). Значимое увеличение числа лимфоидных и эритроидных клеток в костном мозге было зафиксировано на 7-е и 8, 11-е сутки (соответственно в 1,9 и 2–2,4 раза). Увеличение (в 1,6 раза) общего количества лейкоцитов в периферической крови (за счет нейтрофильных лейкоцитов) зафиксировано на 4–6, 11-е сутки опыта, на 6–11-е сутки повышалось (в 1,9–4,3 раза) число моноцитов, на 6-е сутки возрастало (на 30%) количество лимфоцитов. Применение вытяжки из земляники увеличивало в 1,2–2,4 раза число ретикулоцитов относительно аналогичных данных в контроле. Введение растительного средства достаточно эффективно предотвращало генотоксические повреждения, снижая в 2,3 раза количество эритроцитов с микроядрами в периферической крови. Применение фитоизвлечения существенно нивелировало деструктивное влияние ЦФ на внутренние органы у животных. Так, общее количество спленоцитов после использования исследуемого средства на 5–8, 11-е сутки опыта оказалось достоверно выше на 20–42%, чем в контроле. Клеточность тимуса у мышей, которым вводили фитопрепарат, увеличивалась на 6, 11-е сутки на 29–71% по сравнению с таковым у животных, получавших один ЦФ. Использование изучаемого извлечения эффективно защищало слизистую оболочку желудка животных от негативного влияния противоопухолевого препарата, – число деструкций уменьшалось по сравнению с контролем в 1,7–4,5 раза. В результате на протяжении всего периода наблюдения уровень цитостатического стресса у мышей после применения экстракта земляники оказался достоверно ниже, чем в контроле.

**Список литературы**

1. Аксиненко С.Г., Климентова Д.А., Пашинский В.Г. Цитопротективные эффекты настойки надземной части *Fragaria vesca* L. в условиях интоксикации циклофосфаном // Растительные ресурсы, 2003. Т. 39. Вып. 4. С. 130–134.

## СРАВНЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ СУЛЬФАТНЫХ ЛИГНИНОВ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ ЧЕРНЫХ ЩЕЛОКОВ ОТ ВАРКИ ХВОЙНОЙ И ЛИСТВЕННОЙ ДРЕВЕСИНЫ

**Андреев А.И., Селянина С.Б., Богданович Н.И.**

*Северный (Арктический) федеральный университет  
163002, г. Архангельск, Наб. Северной Двины, 17; e-mail: lesochim@agtu.ru*

Известно, что на основе гидролизных лигнинов можно получать эффективные сорбенты, которые широко применяются в медицинской практике. Однако сырьевая база гидролизного лигнина в настоящее время ограничена. Наибольший интерес с точки зрения получения технических лигнинов и сорбентов на их основе представляет сульфат-целлюлозное производство. Поэтому цель данной работы – оценить сорбционные свойства сульфатных лигнинов, а также сравнить их с товарным энтеросорбентом на основе гидролизного лигнина – фильтрум СТИ. Сульфатный лигнин выделяли из упаренных черных щелоков, отобранных на Архангельском ЦБК. Осаждение лигнина проводили 30%-ной серной кислотой при нагревании и постоянном перемешивании, рН разложения варьировали в интервале от 7 до 2. Для удаления остатков серной кислоты и минеральных примесей проводили двукратную промывку лигнина водой. Отделение твердого осадка осуществлялось фильтрованием. Лигнин высушивали на воздухе при комнатной температуре в течение 10-14 суток.

Определение сорбционной активности проводили по стандартным и репрезентативным методикам [1,2].

В результате исследований установлено, что при понижении рН разложения с 7 до 4,5 заметно возрастает выход как лиственного, так и хвойного сульфатного лигнина, в то время как дальнейшее снижение рН позволяет увеличить выход лишь на 2...3%. Выход лигнина из хвойного щелока заметно выше, чем из лиственного (на 7...10%), что может быть связано, по-видимому, с низкой молекулярной массой лиственного лигнина, в результате чего при осаждении большая его часть остается в растворе. Кроме того, это можно объяснить тем, что в хвойной древесине изначально содержание лигнина заметно выше.

Для всех образцов сульфатных лигнинов характерно повышение сорбционной активности по метиленовому голубому и йоду с ростом рН осаждения, причём сульфатные лигнины, выделенные из щелоков от варки хвойной древесины, обладают более высокими сорбционными свойствами, чем препараты, выделенные из щелоков от варки лиственной древесины. Сорбционные свойства образцов хвойного сульфатного лигнина при рН около 6,0 достигают значений, характерных для «Фильтрум СТИ».

Адсорбция паров воды и гексана не так однозначна, однако наблюдается тенденция увеличения гидрофильности с ростом рН осаждения для всех образцов лигнина, причём величина сорбции паров воды находится примерно на одном уровне для хвойных и лиственных лигнинов. Величина сорбции паров гексана при варьировании рН изменяется незначительно, но у хвойных лигнинов она примерно в 2 раза выше, чем у лиственных, и сопоставима со значением для «Фильтрум СТИ».

### ***Список литературы***

1. ГОСТ 4453-74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия. Введ. 01.01.76. М., 1991. 12 с.
2. Селиванова Н.В. Влияние лигнина и дестабилизирующих добавок на процесс разделения фаз при получении таллового масла: дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. Архангельск. 2005. 127 с.

## ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА В КАМЕННОУГОЛЬНОМ ПЕКЕ

**Андрейков Е.И., Диковинкина Ю.А., Красникова О.В., Первова М.Г.**

*Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН  
620041, г. Екатеринбург, ул.С.Ковалевской, 22 / Академическая, 20  
e-mail: cc@ios.uran.ru*

Лигнин является крупнотоннажным промышленным отходом, и проблема его утилизации стимулирует возрастающее число исследований с получением товарной продукции [1]. Термохимические методы переработки лигнина позволяют получить в зависимости от использования конкретной технологии как широкий спектр продуктов деполимеризации, так и углеродистый остаток [2].

Изучен пиролиз гидролизного лигнина в среде расплавленного каменноугольного пека в интервале температур до 380°C при атмосферном давлении. Выделяющимися из реактора низкомолекулярными продуктами термодеструкции лигнина в каменноугольном пеке являются вода (до 17% на исходный лигнин), жидкие органические продукты фенольного характера (до 10% на исходный лигнин) и газы. Высокомолекулярные продукты термодеструкции лигнина, количество которых составляет 75-85%, остаются вместе с растворителем, каменноугольным пеком, в виде гомогенного однородного продукта в реакторе.

Исходный лигнин не растворяется в полярных органических растворителях [1], в то же время после термообработки в каменноугольном пеке большая часть остатка лигнина переходит в соединения, растворимые в хиолине. Основными процессами, ответственными за термодеструкцию лигнина в исследованном температурном интервале, являются разрыв  $\beta$ -O-4 связей и дегидратация с участием спиртовых гидроксильных групп. В отсутствие растворителя образующиеся радикальные продукты реагируют с образованием нерастворимых структур [2]. Такой же процесс имеет место при проведении пиролиза лигнина в растворителе преимущественно алифатического характера, гудроне [3]. В среде каменноугольного пека происходит стабилизация продуктов термодеструкции лигнина путем реакций переноса водорода или присоединения низкомолекулярных компонентов пека с увеличением растворимости.

Скорость выделения низкомолекулярных продуктов термодеструкции лигнина в каменноугольном пеке возрастает и изменяется селективность по различным фенольным продуктам. В отсутствие растворителя значительно выше содержание замещенных метоксифенолов, метил-, этил- и пропилгваякола. При проведении пиролиза в пеке основным продуктом реакции является гваякол, для образования которого необходим разрыв алкил-арильных связей.

Модифицированный пек, полученный при пиролизе лигнина в каменноугольном пеке, имеет повышенные значения показателей «температура размягчения», «содержание веществ, нерастворимых в толуоле» и «коксовый остаток» и представляет интерес как исходное сырье для углеродных материалов.

### **Список литературы**

1. В.В. Симонова, Т.Г. Шендрик, Б.Н. Кузнецов // Журнал Сибирского федерального университета. Химия, 2010. № 1. С. 36-44.
2. M.P. Pandey, C. S. Kim // Chem. Eng. Technol. 2011. 34. No. 1. P. 29-41.
3. Е.И. Андрейков, И.С. Амосова, Ю.А. Диковинкина, А.А. Ляпкин // Химия в интересах устойчивого развития, 2008. 16. № 6. С. 507-517.

## АДСОРБЦИЯ КРАСИТЕЛЕЙ БИОПОЛИМЕРАМИ НА ОСНОВЕ ВЫСШИХ ГРИБОВ

Артамонова С.Д., Шарнина Ф.Ф.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина  
119991, г. Москва, Ленинский просп., 31; e-mail: svetlana.artamonova@gmail.com*

Одним из важнейших направлений в практическом использовании природного полимера хитина и его производных является создание на его основе высокоэффективных адсорбентов.

В данной работе рассмотрены перспективы практического использования нативной биомассы высших грибов и полученных на их основе хитин-глюкановых (ХГК) и хитин-глюкан-меланиновых (ХГМК) комплексов для дезактивации жидких отходов и очистки промышленных сточных вод, загрязненных органическими соединениями. Сорбционная способность полимеров изучена с использованием модельного вещества – катионного красителя метиленового голубого. Приведены результаты исследования химии поверхности, структурных и адсорбционных свойств биополимеров по данным ИК-фурье-спектроскопии, дифракции рентгеновских лучей, и адсорбции красителя из водных растворов.

Объектами исследования служили ХГК и ХГМК, выделенные из нативной биомассы высших грибов различного вида с использованием различных схем обработок.

Установлено, что сорбционное равновесие для ХГК высших грибов с метиленовым голубым наступает в течение 1-2 ч в зависимости от метода получения и вида гриба, что в три раза быстрее, чем в случае ХГК низших грибов [1]. Максимальной сорбционной емкостью характеризуются ХГК, выделенные по четырехстадийной схеме обработки [2]. Показано, что наибольшей удельной сорбционной емкостью (0.064 г/г) обладают ХГК на основе *Paxilus atrotomentosus* (свинushка толстая). Это значение значительно превышает адсорбционную емкость хитина ракообразных и целлюлозу.

В случае ХГМК сорбционное равновесие устанавливается в течение 3-4 ч. Сравнение изотерм адсорбции ХГМК из различных видов грибов показало, что индивидуальность полученных комплексов нивелируется (сорбционная емкость составляет 0.02-0.02 г/г), поэтому можно производить обработку смеси грибов, не разделяя ее на подвиды.

На основе сравнения сорбционной емкости ХГК и ХГМК из различных видов грибов сделано заключение о различном влиянии меланинов на сорбционную способность ХГМК в зависимости от вида гриба. Обсуждаются возможные причины такого поведения.

### **Список литературы**

1. Канарская З.А. Получение и свойства хитин-глюканового адсорбента из биомассы грибов: дис...канд.техн.наук. Казань, 2000. 254 с.
2. Ившина Т.Н., Артамонова С.Д., Ившин В.П., Шарнина Ф.Ф. // Прикладная биохимия и микробиология, 2009. Т. 49. № 3. С. 1-6.

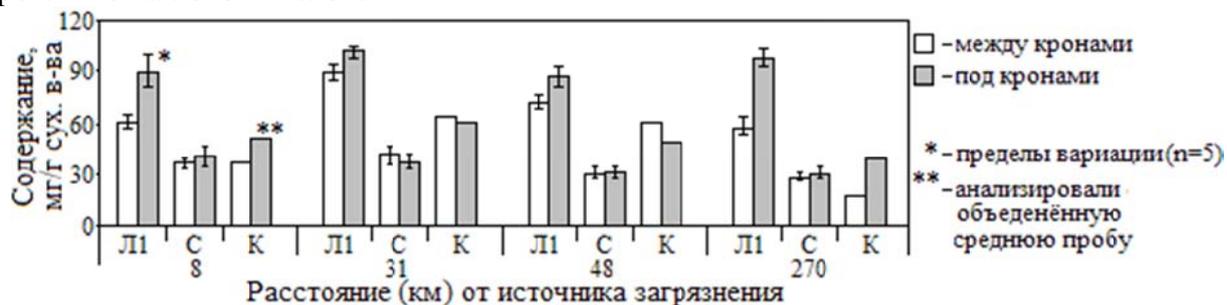
## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРОИЗРАСТАНИЯ НА НАКОПЛЕНИЕ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В *EMPETRUM HERMAPHRODITUM* HAGER.

Артемкина Н.А.

Институт проблем промышленной экологии Севера Кольского НЦ РАН  
184209, Мурманская обл., г. Апатиты, ул. Академгородок, 14а  
e-mail: artemkina@inep.ksc.ru

Вторичные метаболиты рассматриваются как один из основных элементов взаимодействия растения с окружающей средой. Среди вторичных метаболитов особый интерес вызывают фенольные соединения (ФС) в связи с их защитной функцией. ФС вовлечены в ответные реакции растений на воздействие различных стрессовых факторов [1].

*Empetrum hermaphroditum* Hageg. является одним из доминантов нижнего яруса растительности сосновых (*Pinus sylvestris* L.) лесов Кольского полуострова, произрастающих в условиях аэротехногенного загрязнения выбросами медно-никелевого комбината «Североникель». Цель исследования – изучение динамики ФС в *E. hermaphroditum* в зависимости от экологических условий. Объектами послужили листья первого (текущего) года (Л1), многолетние стебли (старше 3-го года) (С) и корни (К) вороники. Работы проводились на стационарных мониторинговых площадках, соответствующих разным стадиям техногенной сукцессии сосновых биогеоценозов: фон (270 км), дефолирующие леса (31, 48 км), техногенное редколесье (8 км). Определение суммы фенолов осуществляли спектрофотометрическим методом с реактивом Фолина-Чокальтеу. Калибровочный график строили по галловой кислоте.



*E. hermaphroditum* продуцирует значительные количества фенольных соединений как в надземных, так и в подземных органах. Максимальные концентрации ФС накапливаются в листьях первого (текущего) года. Именно в листьях вороники найдены четко выраженные парцеллярные различия для суммы фенолов, т.е. содержание ФС в подкрупных пространствах достоверно выше ( $p < 0.05$ ), чем в межкрупных. В условиях техногенного загрязнения различной интенсивности наибольшие изменения химического состава характерны для корней и листьев *E. hermaphroditum*, произрастающей в межкрупных пространствах сосняков. При этом изменчивость концентраций ФС в листьях в пределах участков была весьма низкой, а между площадками значительной. В стеблях и корнях *E. hermaphroditum* отмечен рост количества ФС в зоне техногенного редколесья в разных позициях ландшафта по сравнению с аналогичными фоновыми показателями.

Работа выполнена в рамках программы Президиума РАН «Биологическое разнообразие» (Тема: 9-10-2103. «Экосистемные функции и биоразнообразие лесов на северном пределе распространения (на примере Кольского п-ова)»).

### Список литературы

1. Харборн Дж. Введение в экологическую биохимию. М.: Мир, 1985. 312 с.

## АНКСИОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОСТАВА ИЗ МАКРО- И МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

**Афанасьева О.Г., Суслов Н.И., Шилова И.В.**

*НИИ фармакологии СО РАМН; 634028, г. Томск, просп. Ленина 3  
e-mail: olgaafanasjeva@yandex.ru*

В растениях содержатся различные группы биологически активных веществ. В надземной части княжика сибирского установлено наличие фенолоспиртов, флавоноидов, кумаринов, фенолкарбоновых кислот, дубильных веществ, тритерпеновых сапонинов, полисахаридов, аминокислот, макро- и микроэлементов. В ходе фармакологических испытаний экстрактов из надземной части княжика сибирского установлен выраженный анксиолитический эффект [1]. Для исследования нами взяты макро- и микроэлементы, содержащиеся в наибольшей концентрации в экстракте из надземной части княжика сибирского.

Цель настоящей работы – изучение анксиолитических свойств состава, содержащего магний, железо (II), медь (II) и хром (III).

Фармакологические исследования выполняли на 48 беспородных крысах-самцах массой 230–250 г. Фармакологический эффект состава оценивали по поведению в «конфликтной ситуации» по Vogel. Об анксиолитической активности судили по разнице в числе взятий воды, несмотря на удар током (наказуемое взятие воды), в контрольной и опытной группах. Дополнительными показателями, характеризующими условно-рефлекторную, эмоциональную и смещенную активность, служили число подходов к поилке, горизонтальные перемещения по клетке, груминг, число вертикальных стоек. Состав макро- и микроэлементов вводили животным в желудок в виде раствора в воде, очищенной за 1 ч до тестирования в дозах 0,96, 3,84, 19,2 и 76,8 мг/кг. В качестве препарата сравнения использовали феназепам (ОАО «Валента Фармацевтика», Россия) в дозе 1 мг/кг. Интактные животные получали эквивалентное количество воды очищенной.

Курсовое введение состава макро- и микроэлементов, содержащего магний, железо (II), медь (II) и хром (III), в дозах 19,2 и 76,8 мг/кг приводило к возрастанию основного показателя, характеризующего анксиолитическое действие состава – количества наказуемых взятий воды, причем в дозе 19,2 мг/кг эффект состава был сопоставим с таковым у феназепама, а в дозе 76,8 мг/кг – превосходил последний. Состав в дозах 3,84, 19,2 и 76,8 мг/кг достоверно снижал количество подходов к поилке в сравнении с контролем. В дозе 0,96 мг/кг состав оказывал увеличение двигательной активности, что выражалось в достоверном, по сравнению с контролем, увеличении горизонтальных перемещений по клетке и вертикальных стоек. Необходимо отметить, что состав в дозе 76,8 мг/кг, по сравнению с феназепамом, угнетал горизонтальную и вертикальную активность. Ни в одной из исследуемых доз состав не оказывал влияние на смещенную активность.

Таким образом, состав из макро- и микроэлементов, содержащий магний, железо (II), медь (II) и хром (III), проявляет анксиолитическое действие в условиях модели «конфликтная ситуация». Наиболее выраженное влияние оказывает состав в дозах 19,2 и 76,8 мг/кг.

### ***Список литературы***

1. Шилова И.В., Суслов Н.И., Самылина И.А. Химический состав и ноотропная активность растений Сибири. Томск: Изд-во Том. ун-та, 2010. 236 с.

## ТЕХНОЛОГИЯ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ ГОРЦА ДЖУНГАРСКОГО (*POLYGONUM SONGORICUM SCHRENK*)

**Байдуллаулы А., Музыкакина Р.А.**

*Казахский национальный университет им. аль-Фараби  
г. Алматы, просп. аль-Фараби, 71; e-mail: ba\_kaznu@mail.ru*

Растения рода горец, благодаря высокому содержанию флавоноидов, обладают Р-витаминной и противовоспалительной активностью, вяжущим действием, а некоторые виды – противоопухолевыми, бактерицидными и гепатопротекторными свойствами [1].

**Целью** данного исследования являлась отработка технологии комплексной переработки травы горца Джунгарского в лабораторных условиях.

**Экспериментальная часть** заключалась в поиске оптимальных параметров процесса экстракции растительного сырья по качественному составу групп БАВ и количественному выходу экстрактивных веществ. Отработано 12 экстрагентов методом настаивания и экстракции в течение 1 часа, соотношение сырье–экстрагент (от 1:5 до 1:10), температурный (от комнатной до кипения экстрагента) и временной (от 1 до 4 часов) режимы, процесс экстракции (прерывный и непрерывный), кратность экстракции (1-5), а также условия концентрирования экстракта.

Такая схема отработки технологии позволяет учитывать химический состав всех групп БАВ, специфичных для каждого растения, при этом затрачивается сравнительно небольшое количество времени, сырья и реактивов [2].

Однако существенным ее недостатком является неполнота истощения растительного сырья в качественном отношении, например, в растительном сырье содержание полисахаридов составляет около 8%, однако оптимальный (по схеме исследования) 50%-ный этанол извлекает лишь небольшую их часть, поскольку полисахариды извлекаются водой.

Этот недостаток был устранен при последовательной экстракции растительного сырья различными экстрагентами: 1) «прямая» технология: вода → вода → спирт (40%) → ацетон (50%); 2) «обратная» технология: ацетон (50%) → спирт (40%) → вода → вода. Соотношение сырье–растворитель – 1:8 («прямая») и 1:7 («обратная»), время нагревания – 2 часа, температура – кипение экстрагента.

Суммарный выход экстрактивных веществ составил 28,49 и 31,44% соответственно.

**Результаты и обсуждение.** Показана необходимость комплексной переработки растительного сырья с использованием разнополярных экстрагентов, при этом, в случае обратной технологии, достигается больший выход экстрактивных веществ при меньших затратах экстрагентов. Это говорит о важности последовательности обработки сырья экстрагентами различной природы. Двойная водная экстракция позволяет снизить экономические затраты в процессе переработки.

Содержание основных групп БАВ в фитопрепарате, полученном экстракцией растительного сырья 50%-ным этанолом: дубильные вещества – 27,94% (метод комплексонометрии), полисахариды – 15,04%, флавоноиды – 3,29%.

*Грант МОН РК – «Исследование казахстанских видов растений, имеющих промышленно значимые запасы. Оработка технологии получения новых веществ и БАВ».*

### **Список литературы**

1. Растительные ресурсы СССР / Под ред. А.А. Федорова. Л.: Наука, 1985.
2. Музыкакина Р.А., Корулькин Д.Ю., Абилов Ж.А. Основы химии природных соединений. Алматы: Қазақ Университеті, 2010. 564 с.

**(R)-4-МЕНТЕН-3-ОН В РЕАКЦИЯХ С АЛКИЛ-, АЛКЕНИЛ-, АЛКИНИЛ- И АРИЛМАГНИЙГАЛОГЕНИДАМИ**

**Баннова А.В.<sup>2</sup>, Латыпова Э.Р.<sup>2</sup>, Шутова М.А.<sup>2</sup>,  
Муслухов Р.Р.<sup>1</sup>, Галипов Р.Ф.<sup>2</sup>, Ишмуратов Г.Ю.<sup>1</sup>**

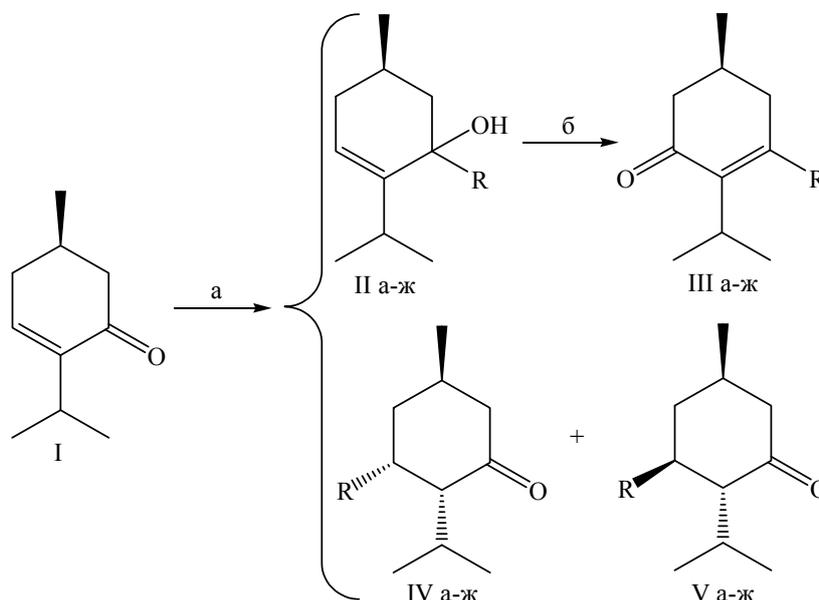
<sup>1</sup> *Институт органической химии Уфимского НЦ РАН  
450054, г. Уфа, просп. Октября, 71; e-mail: insect@anrb.ru*

<sup>2</sup> *Башкирский государственный университет  
450074, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32; e-mail: lelvirar@mail.ru*

Ранее мы сообщали [1] о значительно меньшей реакционной способности (R)-4-ментен-3-она (I) в сравнении с обычными циклическими енонами в реакциях 1,4-присоединения металлоорганических реагентов с использованием традиционных купратных реагентов и инертности в реакциях Михаэля и образования пиразолинов.

В продолжение работ по выявлению способности (R)-4-ментен-3-она (I) к участию в реакциях 1,2- и 1,4-присоединения с металлоорганическими соединениями проведена серия экспериментов с варьированием магнийорганических реагентов (MeMgI, EtMgBr, *i*-BuMgBr, *n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>MgBr, *n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>MgCl, CH<sub>2</sub>=CHMgBr, HC≡CMgBr, PhMgBr), катализаторов (CuI·BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>, CuI·CuCl<sub>2</sub>·BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>) и их количества, растворителей (Et<sub>2</sub>O, THF), а также температурных условий (-78, 0°C, Δ) проведения процесса.

Выявлены оптимальные условия образования 1,2-аддуктов присоединения - третичных спиртов (IIа-ж), которые окислением Cr (VI) переводят в более устойчивые еноны (IIIа-ж), и аддуктов 1,4-присоединения – транс-транс (IVа-ж) и цис-транс изомеров (Vа-ж).



A – RMgX; B – PCC, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

(R: а – Me, б – Et, в – *i*-Bu, г – *n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, д – CH=CH<sub>2</sub>, е – C≡CH, ж – Ph)

**Список литературы**

1. Ишмуратов Г.Ю., Латыпова Э.Р., Харисов Р.Я., Муслухов Р.Р., Баннова А.В., Галипов Р.Ф., Толстиков Г.А. ЖОрХ, 2008. 44. 663.

## МАЛЕОПИМАРОВАЯ КИСЛОТА И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ – КОМПОНЕНТЫ АДГЕЗИОННЫХ СОСТАВОВ РАЗЛИЧНОГО ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

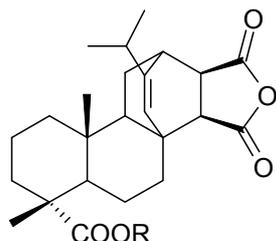
**Бей М.П.<sup>1</sup>, Ювченко А.П.<sup>1</sup>, Кривогуз Ю.М.<sup>2</sup>, Песецкий С.С.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси, 220141, г. Минск, ул. Скорины, 36; e-mail: aspirin55@ya.ru*

<sup>2</sup> *Институт механики металлополимерных систем Национальной академии наук Беларуси им. В.А. Белого; 246050, г. Гомель, ул. Кирова, 32а*

Получение доступных индивидуальных соединений на основе смоляных кислот канифоли является перспективным направлением лесохимии. Одним из практически значимых соединений является малеопимаровая кислота (МПК, **I**), получаемая из малеинизированной канифоли и используемая в производстве красок, полимеров и др. В настоящем сообщении рассмотрено применение МПК (**I**) и аллилового эфира малеопимаровой кислоты (**II**) [1] в качестве модифицирующих добавок к промышленным полимерам с целью улучшения их эксплуатационных характеристик.

Кислота (**I**) и аллиловый эфир (**II**) были исследованы в качестве модифицирующих добавок к полиэтилену высокого давления (ПЭВД) и сополимеру этилена и винилацетата (СЭВА).



R = H (**I**), CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub> (**II**)

Функционализацию СЭВА осуществляли путем прививки к его макромолекулам функциональных мономеров (итаконовой кислоты и МПК или фумаровой кислоты и эфира (**II**)) в двухшнековом экструзионном реакторе при температуре 180°C. В качестве инициатора использовали ди(трет-бутилперокси)диизопропил бензол (Perk-14). Установлено, что добавки МПК незначительно снижают (на 2.4–7.8%) эффективность прививки итаконовой кислоты к СЭВА при увеличении показателя текучести расплава (ПТР) продукта в 1.1–2.9 раза по сравнению с аналогичным продуктом, полученным без добавки МПК. При модификации СЭВА смесью фумаровой кислоты и эфира (**II**) эффективность прививки полярных мономеров увеличивается на 12–28%, а ПТР в 1.7–7.0 раза, что позволяет расширить возможные способы применения полученного адгезива на основе СЭВА [2].

При модификации ПЭВД кислотой (**I**) ПТР продукта увеличивается в 4.5 раза, а адгезионная прочность (к полиамидной подложке) на 30%. Использование аллилового эфира (**II**) в смеси с итаконовой кислотой для модификации ПЭВД позволяет в 2.0 раза увеличить ПТР продукта, по сравнению с ПЭВД, модифицированным только итаконовой кислотой. Установлено, что аллиловый эфир (**II**) в присутствии пероксидного инициатора (Perk-14) способен взаимодействовать с ПЭВД, при этом эффективность прививки эфира (**II**) может достигать 25%.

### Список литературы

1. Бей М.П., Азарко В.А., Ювченко А.П. // Ж. Общ. х., 2010. Т.80, № 5. С. 770–773.
2. Положительное решение по Заявке на патент РБ №20091381 от 28.09.2009 «Способ получения адгезива». Песецкий С.С., Кривогуз Ю.М., Ювченко А.П., Бей М.П.

## СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ ИЗ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА МЕТОДОМ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ С ГИДРОКСИДОМ НАТРИЯ

**Белецкая М.Г., Богданович Н.И., Кузнецова Л.Н., Кузина Е.А.**

*Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова  
163002, г. Архангельск, наб. Северной Двины, 17; e-mail: lesochim@agtu.ru*

Известно, что сточные воды являются одним из основных экологически опасных показателей различных химических производств. Поэтому получение высоко эффективных углеродистых сорбентов, используемых для очистки сточных вод, и исследование их физико-химических свойств являются актуальными. В качестве одного из доступных видов сырья для производства различных марок активных углей могут быть использованы крупнотоннажные отходы переработки древесины, в частности гидролизный лигнин.

В настоящей работе для синтеза адсорбентов использовали центральный композиционный ротатабельный униформ-план второго порядка для трех факторов, которые варьировались на 5 уровнях (см. таблицу).

### *Значения и интервалы варьирования факторов*

	Характеристики плана					
	Шаг варьирования, $\lambda$	Уровни факторов				
		-1,682 ( $\alpha$ )	-1	0	1	1,682 ( $\alpha$ )
$X_1, T_{пл}, ^\circ C$	30	350	370	400	430	450
$X_2, T_{п}, ^\circ C$	45	600	630	675	720	750
$X_3, \text{дозировка NaOH, у.е.}$	24	130	146	170	194	210

Сорбенты получали методом термохимической активации в присутствии гидроксида натрия, и затем исследовали их сорбционную активность по трем сорбатам: метиленовой голубой (МГ), йод и гексан. На основании выходных параметров были рассчитаны коэффициенты уравнений регрессии и проведена оценка их значимости. Предложенные модели оказались адекватными экспериментальными данными, и на основании этого использовали их для анализа поверхности отклика и прогнозирования значений выходного параметра в области варьирования переменных.

По результатам экспериментальных данных можно сделать следующие выводы:

- на выход активного угля влияет температура предпиролиза, оптимальное значение  $400^\circ C$ ;
- при минимальной и максимальной температуре предпиролиза получаем максимально легкий уголь;
- при высокой температуре предпиролиза получается уголь с высокими сорбционными свойствами;
- увеличение дозировки щелочи не приводит к существенному повышению сорбционных свойств;
- для получения угля с наибольшей осветляющей способностью по МГ температура пиролиза должна быть не ниже  $675^\circ C$ ;
- уголь с высокой активной поверхностью будет получен при максимальной температуре предпиролиза данного интервала.

**ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА В ЛЬНОВОДСТВЕ****Белопухов С.Л., Калабашкина Е.В., Дмитриевская И.И.***Российский государственный аграрный университет – МСХА им. К.А. Тимирязева  
127550, г. Москва, ул. Тимирязевская, 49*

Лен-долгунец – культура стратегического назначения, что обусловлено его уникальными свойствами и направлениями использования в различных, в том числе высокотехнологичных, отраслях экономики. В народном хозяйстве из льна получают волокно, масло, а также в последние годы применяют льняную костру, как кормовую добавку для КРС, при производстве экологически безопасных строительных материалов. Лен можно применять как ежегодно возобновляемое растительное сырье и в качестве замены невозобновляемых источников энергии (уголь, нефть и газ), в различных отраслях промышленности: текстильной, медицинской, химической, бумажной, военной, пищевой, лакокрасочной и др.

При возделывании льна-долгунца необходимо эффективно и рационально использовать новые агротехнологии выращивания растений, позволяющие увеличить урожайность культуры и получить высококачественную льнопродукцию. Это возможно при соблюдении ряда показателей: внедрения новых сортов и агротехники, оптимальных норм посева, применение строгих доз удобрений, средств защиты от болезней, вредителей и сорняков, а также применение экологически безопасных, биологически активных препаратов, которые могут увеличить экономическую эффективность возделывания льна за счет естественного положительного воздействия на продуктивность. Использование на льне физиологически активных веществ и защитно-стимулирующих комплексов (ЗСК) природного и синтетического происхождения при опрыскивании растений в фазу елочки или предварительном замачивании семян, позволяет увеличить урожайность и улучшить качество получаемой льнопродукции [1,2].

Объектом наших исследований были три сорта льна-долгунца: Антей (выведен Псковской НИИСХ), Тост-5 (выведен Томской ГСХОС) и Мерилин (Нидерланды). Исследования проведены в 2008-2010 гг. на полевой опытной станции РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева. Опыт заложен в 4-х кратной повторности методом систематических повторений. Площадь учетной делянки 0,25 м<sup>2</sup>. Перед посевом в почву вносили комплексное удобрение Кемира полевое – 10, из расчёта по азоту (кг/га д.в.), содержание: N – 11,8; P<sub>2</sub>O – 12; K<sub>2</sub>O – 25; S – 0,7; Ca – 0,55; B – 0,09; Fe – 0,16; Zn – 0,09; Mo – 0,008; Cu – 0,08. Химическая защита растений состояла в опрыскивании льна в фазу всходов инсектицидом Шарпей (0,2 л/га), в фазу елочки гербицидом Базагран-М (1,5-2 л/га). В начале и конце фазы елочки растения опрыскивали ЗСК на основе комплексных соединений биогенных металлов и органических кислот (0,5 л/га) и препаратом Био-1 на основе азотосодержащих окси- и аминопроизводных пурина (0,2 л/га), а также водой для контроля. Полевые наблюдения по всем фазам роста льна-долгунца проводили по методическим рекомендациям ВНИИ льна (1980г.).

Подсчет морфологических характеристик на льне-долгунце показал увеличение общей высоты растений на 5-7,5 см, технической высоты на 5-10 см, массы наземной части 1-го растения на 0,2-0,3 г, числа коробочек на 1-м растении на 0,5-2,5 шт., числа семян в 1-й коробочке на 1-1,5 шт., массы 1000 семян на 0,5-1 г. относительно контроля. Обработка ЗСК относительно Био-1 на растения льна повлияла в увеличении технической длины на 3-5 см, массы наземной части растений 0,1-0,2 г, числа коробочек на 1-м растении 1-2 шт., массы 1000 семян 0,5-1 г.

Действие ЗСК на льне-долгунце влияло (2008-2009 гг.) на увеличение урожайности льносоломки сорта Антей на 2-6 ц/га, сорта Тост-5 на 8-10,5 ц/га, номер льнотресты (ГОСТ Р

53143) составил 2,5, выход длинного волокна повысился на 3,4 % у сорта Антей и сорта Тост-5 – на 4,6% по сравнению с контролем. В 2010 г. при обработке ЗСК и Био-1 на трех сортах льна увеличилась урожайность: льносоломки на 2-4,5 ц/га, тресты 1,5-5 ц/га, семян 0,5-1 ц/га, волокна 0,5-1 ц/га относительно контроля. Эффективность действия ЗСК была выше на льне сорта Тост-5 относительно препарата Био-1 и проявлялась в повышении урожайности льносоломки на 4 ц/га, тресты на 3,7 ц/га, семян на 0,5 ц/га и волокна 0,5 ц/га.

Химический анализ показал, что в костре льна содержится протеина 13-15%, клетчатки 16-18%, содержание зольных элементов: кальция – 0,27-0,30%, фосфора – 0,05-0,08%, калия – 0,11-14% от общей массы костры. В составе жирных кислот льняной костры на долю насыщенных жирных кислот приходится 30-35%, моновенасыщенных жирных кислот 25-30%, полиненасыщенных жирных кислот 32-33% от общей массы жиров. Следовательно, при включении в состав кормов до 20-30% льняной костры, её можно использовать для кормления КРС.

При исследовании состава масла, полученного из семян льна-долгунца, независимо от способа выращивания растений с обработкой физиологически активными веществами или без нее, сумма насыщенных жирных кислот составила 8-10 %, сумма моновенасыщенных жирных кислот 14-15 %, сумма полиненасыщенных жирных кислот 73-75%. Следовательно, больше в льняном масле содержится полиненасыщенных жирных кислот, которые считаются более ценными в рационе питания человека, чем насыщенные.

Следовательно, обработка растений льна-долгунца препаратом Био-1 и ЗСК показала эффективность действия по всем морфологическим показателям, урожайности семян и волокна, а также увеличению выхода льноволокна и улучшении питательной ценности семян относительно контроля. Действие ЗСК была выше по сравнению с препаратом Био-1 на льне-долгунце. Более отзывчивым сортом льна на обработку физиологически активными веществами оказался Тост-5.

#### *Список литературы*

1. Белопухов С.Л., Дмитриевская И.И., Кочаров С.А., Сафонов А.Ф. Влияние биостимуляторов на химический состав продукции льноводства // Известия ТСХА, 2010. Вып.1. С.128-131.
2. Дороговцев А.П., Маклахов А.В. Развитие льняного комплекса на основе инновационных технологий // Вестник Череповецкого государственного университета, 2010. №3. С.79-82

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИГНИНА РОДИОЛЫ РОЗОВОЙ (*RHODIOLA ROSEA L.*) МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ГИДРОДИНАМИКИ

**Белый В.А., Беляев В.Ю.**

*Институт химии Коми НЦ УрО РАН  
167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48; e-mail: skeyling@yandex.ru*

Основными этапами в исследовании топологической структуры макромолекул лигнинов травянистых растений являются экспериментальное исследование гидродинамических свойств исследуемых лигнинов методами молекулярной гидродинамики, т.е. получение значений коэффициентов диффузии  $D$ , констант седиментации  $S$  и характеристической вязкости  $[\eta]$ , вычисление различных конформационных параметров и сопоставление полученных значений с ранее теоретическими рассчитанными для различных модельных макромолекул.

Целью работы являлось определение макромолекулярных параметров, топологии, а также конформации (в ДМФА, 25°C) макромолекул диоксанлигнина корневищ родиолы розовой (*Rhodiola rosea L.*).

При определении ММ методом седиментационно-диффузионного анализа использовали уравнение Сведберга. Усредненные молекулярные массы препаратов и параметры полидисперсности составили следующие величины:  $M_w=18,1 \times 10^3$ ,  $M_w/M_n=1,30$ ,  $M_z/M_w=1,19$ .

Характеристическая вязкость повышается с ростом молекулярной массы, что отражает увеличение гидродинамических радиусов и, соответственно, величины коэффициента вращательного трения макромолекул. Коэффициенты поступательной диффузии уменьшаются с ростом молекулярной массы от  $15,3 \times 10^{-7}$  до  $6,4 \times 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с, а коэффициенты седиментации возрастают от  $1,59 \times 10^{-13}$  до  $3,41 \times 10^{-13}$  с. Прямолинейные зависимости гидродинамических параметров от молекулярной массы позволили сделать вывод, что макромолекулы лигнина с разными молекулярными массами имеют одинаковые конформации и топологию, поскольку подтверждается эквивалентность поведения макромолекул в явлениях вращательного и поступательного трения.

Вывод относительно конформационного состояния макромолекул лигнинов в выбранных условиях позволяет сделать сравнительный анализ степенных коэффициентов в уравнениях Марка-Куна-Хаувинка (скейлинговых индексов):

$$[\eta]=K_{\eta}M^a, \quad S=K_S M^c, \quad D=K_D M^b.$$

Скейлинговые индексы составили  $a=0,69$ ,  $b=-0,64$ ,  $c=0,36$ , что соответствует конформации набухшего непротекаемого клубка.

Поскольку все малоизмененные лигнины характеризуются аналогичным поведением в выбранной системе полимер-растворитель, то скейлинговые индексы также указывают на различие в топологии макромолекул. Скейлинговые индексы лигнина родиолы соответствуют данным параметрам для лигнинов класса регулярно разветвленных полимеров звездообразного типа.

Средние значения инвариантов Цветкова-Кленина составило 2,7. Параметр  $A_0$  представляет собой обобщенную характеристику гидродинамических свойств высокомолекулярных соединений. Для синтетических лигнинов с линейной топологией значение  $A_0$  составляет около 3,6, для хаотически разветвленной и звездообразной – находится в диапазоне 2,05-3,55. На основании совокупности результатов гидродинамического исследования предполагается, что макромолекулы ДЛР обладают звездообразной топологией.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭМУЛЬСИОННОГО ЭКСТРАКТА ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ ПИХТЫ МЕТОДОМ рК-СПЕКТРОСКОПИИ

**Белый В.А., Чукичева И.Ю., Хуршкайнен Т.В., Рязанов М.А.**

*Институт химии Коми НЦ УрО РАН*

*167982; г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48; e-mail: skeyling@yandex.ru*

Способ эмульсионной экстракции растительного сырья позволяет выделять ценные биологически активные соединения и использовать их в получении препаратов для сельского хозяйства, ветеринарии и медицины. Эмульсионный экстракт хвои пихты (ЭЭП) представляет собой смесь родственных по химическому строению тритерпеноидов, а также фенольных соединений. В целом состав растительных экстрактов сложен и характеризуется широким разнообразием функциональных групп различной кислотности – от сильноокислых ( $pK_a < 4$ ) до слабоокислых, которые ионизируются при  $pH \sim 10$  и выше. В связи с этим, значительный интерес представляют исследования, направленные на совершенствование методов контроля функционального состава и физико-химических свойств этих растительных экстрактов.

Одним из наиболее эффективных инструментов исследования функционального состава растворов веществ, проявляющих протонодонорные свойства, является рК-спектроскопия, позволяющая из кривой кислотно-основного титрования рассчитать функцию распределения концентраций ионогенных групп титруемых компонентов по величинам рК кислотной диссоциации. Такое распределение, в отличие от классических методов потенциометрического анализа, позволяет проводить исследования сложных смесей кислот и оснований с достаточно близкими значениями констант диссоциации и одновременно определять как концентрации компонентов, так и их величины  $pK_a$ .

В представленной работе исследование состава и свойств ЭЭП, выделенного из хвои пихты щелочной экстракцией, проводилось методами потенциометрического и спектрофотометрического в УФ-области кислотно-основного титрования. Получены дифференциальные УФ-спектры компонентов экстракта, ответственных за его кислотно-основные свойства. Длины волн, соответствующие локальным максимумам на дифференциальных УФ-спектрах, использовались для построения кривых спектрофотометрического титрования, и это позволило дифференцированно определять константы ионизации компонентов экстракта, демонстрирующих различные сольватохромные эффекты. Определены константы ионизации и концентрации фенольных гидроксильных и карбоксильных групп компонентов экстракта в водной среде. Было показано, что использование метода дифференцированного определения констант кислотности позволяет повысить селективность исследования кислотно-основных свойств природных экстрактов.

## ОКИСЛЕНИЕ КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА ВИНИЛЬНОЙ ГРУППЫ ПРОИЗВОДНЫХ ХЛОРОФИЛЛА А В АЛЬДЕГИДНУЮ, КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ТИОЛАМИ

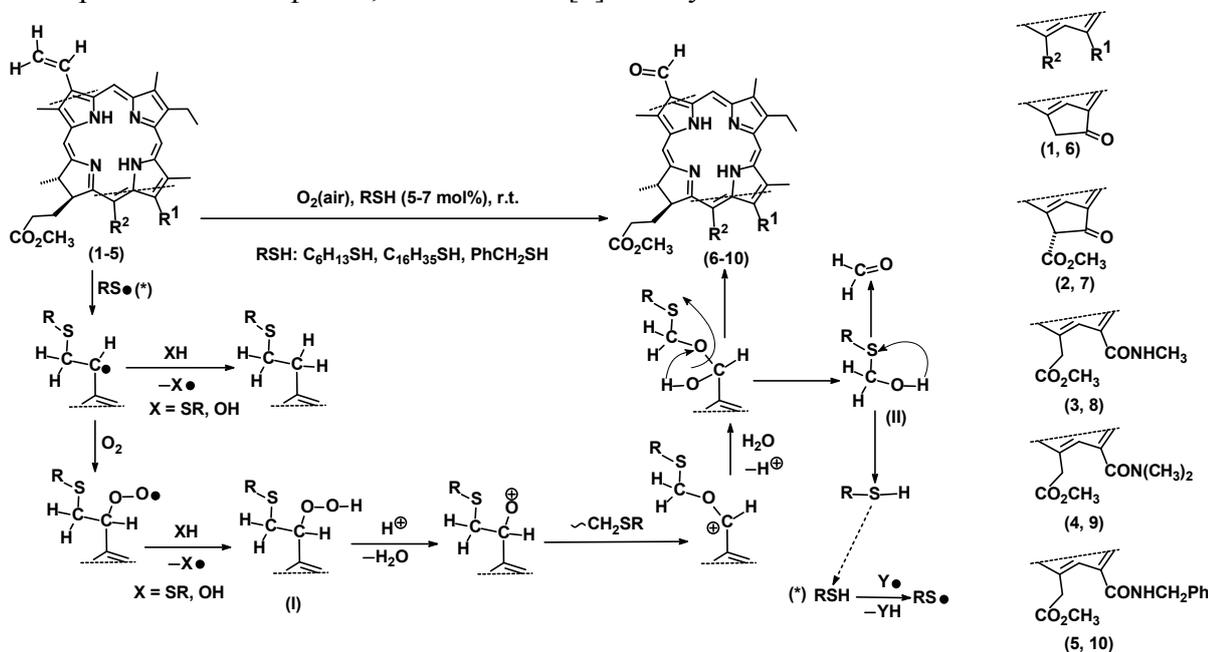
**Белых Д.В., Ашихмина Е.В.**

*Институт химии Коми НЦ УрО РАН*

*167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48; e-mail: belykh-dv@mail.ru*

Известно, что окисление винильной группы в альдегидную является ключевой стадией во многих синтезах с использованием в качестве исходных соединений производных хлорофилла а. В большинстве случаев для окисления используют восстановительный озонлиз или окисление действием  $\text{NaIO}_4$  в присутствии каталитических количеств  $\text{OsO}_4$ . Недавно появилось сообщение о том, что продукты присоединения различных тиолов к винильной группе метилпиррофеофорбида а могут быть окислены до соответствующих альдегидов кислородом [1]. Аналогичное окисление мы так же наблюдали при попытке провести реакцию присоединения с рядом тиолов с участием некоторых производных хлорофилла а (см. схему). Изучение окисления кислородом воздуха (барботирование при комнатной температуре) производных хлорофилла а в присутствии тиолов показало, что для целенаправленного получения альдегидов достаточно каталитических количеств тиола (5-7% по молям от количества окисляемого винилхлорина).

Предполагаемый механизм каталитического действия представлен на схеме. Каталитическое действие тиолов при окислении винильной группы кислородом воздуха можно объяснить промежуточным образованием гидроперекиси (I), самопроизвольная дегидратация с последующей перегруппировкой которой приводит к образованию соответствующего альдегида (соединения (6-10)) и регенерации тиола после разложения геминального тиоспирта (II). Предложенный механизм объясняет все известные экспериментальные факты, описанные в [1] и полученные нами.



### Список литературы

1. Toru Oba, Yuki Uda, Kohei Matsuda, Takanori Fukusumi, Satoshi Ito, Kazuhisa Hiratani, Hitoshi Tamiaki. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 2011. 21. 2489.

## ПРОИЗВОДНЫЕ ХЛОРИНА E<sub>6</sub> С ОДНИМ И ДВУМЯ 4,5-ДИХЛОР-1,2-ТИАЗОЛЬНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ

Белых Д.В.<sup>1</sup>, Мальшакова М.В.<sup>1</sup>, Поткин В.И.<sup>2</sup>, Зубенко Ю.С.<sup>2</sup>, Дутикова Ю.В.<sup>3</sup>, Штиль А.А.<sup>3</sup>, Кучин А.В.<sup>1</sup>

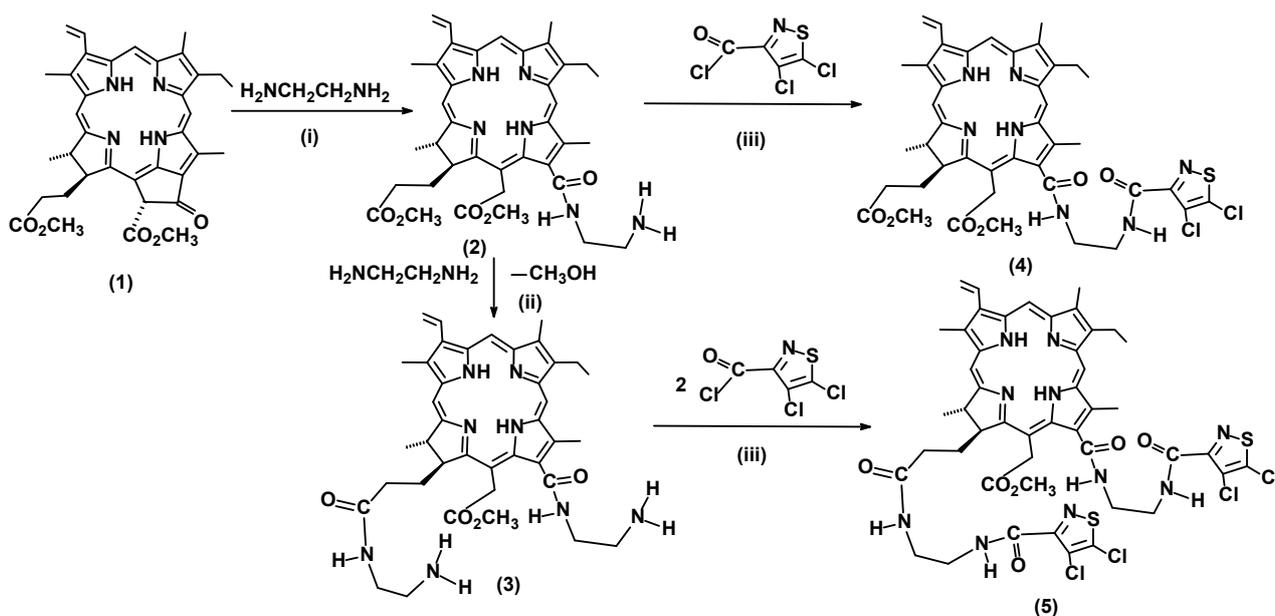
<sup>1</sup> Институт химии Коми НЦ УрО РАН

167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48; e-mail: belykh-dv@mail.ru

<sup>2</sup> Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси  
220072, г. Минск, ул. Сурганова, 13

<sup>3</sup> Российский онкологический научный центр им. Н.Н.Блохина РАМН  
115478, Москва, Каширское шоссе, 24

Хлорофилл *a* и его производные представляют интерес как основа для синтеза биологически активных соединений. Синтезированы производные хлорина e<sub>6</sub> с одним и двумя фрагментами 4,5-дихлор-1,2-тиазола в молекуле. Конъюгирование хлоринового и дихлортиазольных циклов выполнено с использованием реакции ацилирования амино-групп периферических заместителей хлоринового макроцикла хлорангидридом 3-карбокси-4,5-дихлор-1,2-тиазола (см. схему). Строение полученных хлортиазольных производных было подтверждено данными спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H и масс-спектрометрии.



i: хлороформ, комн. темп., 2 ч; ii: без растворителя, комн. темп., 10 ч;

iii: ТГФ, Et<sub>3</sub>N, комн. темп., 30 мин.

Показано, что полученные производные проявляют темновую цитотоксичность по отношению к линии рака толстой кишки НСТ116 в низких (микромольных) концентрациях.

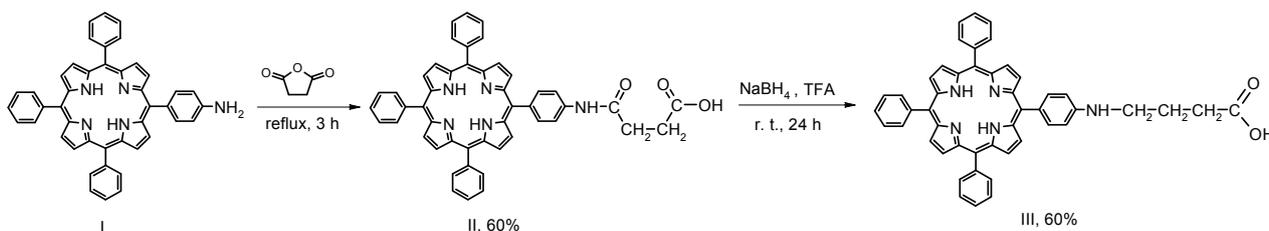
## ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 5-(*n*-АМИНОФЕНИЛ)10,15,20-ТРИФЕНИЛПОРФИНА

Белых Д.В., Осипова А.М.

*Сыктывкарский государственный университет*  
167005, г. Сыктывкар, ул. Петрозаводская, 120; e-mail: chem-bio@syktsu.ru

Интерес к порфиринам обусловлен их выдающейся ролью в процессах, протекающих в живой природе. Кроме того, порфирины применяют в качестве пигментов и красителей, катализаторов и т. д. На базе соединений этого класса разработаны светочувствительные материалы, полупроводники, фотополупроводники, препараты для диагностики и терапии онкологических заболеваний [1–3].

Дальнейшее развитие этих направлений требует наличия надежных методов синтеза и модификации порфиринов. В данной работе исследовались некоторые превращения тетрафенилпорфина. Взаимодействие 5-(*n*-аминофенил)10,15,20-трифенилпорфина (**I**) с янтарным ангидридом позволяет получить соответствующее карбокси-производное (**II**). Восстановительное деформилирование полученного производного позволяет получить тетраарилпорфирин с фрагментом  $\gamma$ -аминобутановой кислоты в *para*-положении одного из фенильных колец (**III**) [4].



Строение полученных соединений подтверждено данными ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопии и ИК-спектроскопии.

### Список литературы

1. Ениколопян Н.С. Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение. М.: Наука, 1987. С. 330.
2. Усольцева Н.В. Успехи химии порфиринов. Т. 2. СПб.: НИИ химии СПбГУ, 1999. С. 142-166.
3. Верле Д., Гирт А., Богдан-Рай Т. Фотодинамическая терапия рака: второе и третье поколение фотосенсибилизаторов // Известия АН. Серия химическая, 1998. №5.
4. Семейкин А.С., Сырбу С.А., Койфман О.И. Мезо-арилзамещенные порфирины. Модификация в арильных группах // Изв. вузов. Химия и хим. технология, 2004. Т. 47.

## АГРЕГАЦИЯ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНА В РАСТВОРЕ ПО ДАННЫМ СЕДИМЕНТАЦИОННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ (МЕТОД СВЕДБЕРГА)

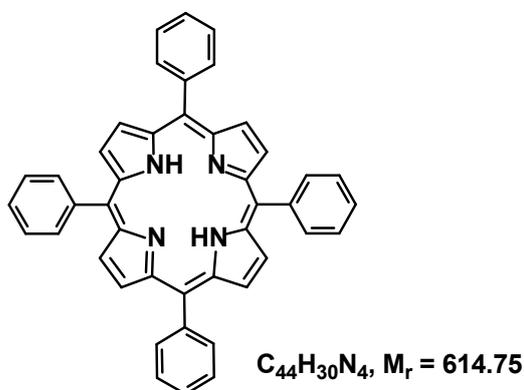
**Беляев В.Ю., Белых Д.В.**

*Институт химии Коми НЦ УрО РАН*

*167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48; e-mail: belykh-dv@mail.ru*

Известно, что порфириновые соединения играют значительную роль в живой природе и находят широкое практическое применение в различных областях. В связи с этим ведутся интенсивные исследования по синтезу и химическим превращениям порфириновых соединений (природных и синтетических), а так же изучению их свойств (оптических, каталитических, биологических и др.). Одним из важнейших свойств порфириновых соединений является их склонность к агрегации в растворах. Достоверная информация об агрегационных процессах с участием порфириновых соединений необходима при планировании направленного синтеза и модификации этих веществ для практического и научного применения.

В настоящей работе на примере структурного аналога природных порфиринов – тетрафенилпорфина (ТФП) (см. рисунок) методом Сведберга (сочетание скоростной седиментации и поступательной диффузии) исследована агрегация этого соединения в растворе в ДМФА. Установлено, что молекулы ТФП, растворенного в ДМФА, агрегируют между собой. Средняя молекулярная масса агрегата  $M_{SD} = 1800 \pm 100$ , что соответствует образованию агрегатов в среднем из 3 молекул.



Растворитель – ДМФА.  
Метод Сведберга, формулы и  
результаты измерений.

$$D_0 = 27.6 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1};$$

$$S_0 = 0.28 \cdot 10^{-13} \text{ с};$$

$$(1 - \nu\rho_0) = 0.1420$$

$$M_{SD} = 1800 \pm 100$$

$$M_{SD} = S_0 RT (1 - \nu\rho_0)^{-1} D_0^{-1}$$

## ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ДОКРИТИЧЕСКОГО СО<sub>2</sub>-ЭКСТРАКТА ЛАВРА (*Laurus Nobilis L.*)

Бобылева М.С.<sup>1</sup>, Куликов Н.С.<sup>1</sup>, Вьюков А.А.<sup>2</sup>, Трубников А.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова  
119991, Москва, Ленинские горы, 1, стр.3; e-mail: bobyleva@phys.chem.msu.ru

<sup>2</sup> ООО «Биоцветика»  
143532, Московская область, г. Дедовск, ул. Набережная речного флота, 1

Лавр благородный (*Laurus Nobilis L.*), листья и плоды которого являются классической пряностью, широко известен как пищевое и лекарственное растение. Из листьев, плодов и цветков лавра получают эфирное масло для пищевой, парфюмерной и мыловаренной промышленности. Кроме того, эфирное масло лавра отличается высоким содержанием 1,8-цинеола и эвгенола, что обуславливает его антимикробные и противовоспалительные свойства.

Экстракты лавра, полученные традиционными методами, включая и сверхкритическую СО<sub>2</sub> – экстракцию, по своему химическому составу существенно не различаются, доминирующими являются два компонента –  $\alpha$ -терпенилацетат и 1,8-цинеол. Нами исследован состав СО<sub>2</sub> –экстракта лавра, полученного в докритических условиях (6,5 МПа, 23-28<sup>0</sup>С). Методом хромато-масс-спектрометрии в образце найдено более 140 соединений, большинство из которых идентифицированы. Главными компонентами экстракта, как и следовало ожидать, являются 1,8-цинеол (25%) и  $\alpha$ -терпенилацетат (20%). В терпеновой части обнаружено 41 соединение, среди которых доминируют *n*-цимол, линалоол,  $\alpha$ -терпинеол. В сесквитерпеновой фракции (38 соединений) большинство составляют углеводороды, наибольшее содержание отмечено у  $\beta$ -кариофиллена – 1,5%. Установлено присутствие в образце семейства 4-алилбензола, которое представлено эвгенолом (1,5%), метилэвгенолом (2,2%), элемицином (0,1%), *транс*-изоэлемицином (0,2%), *транс*-метилизоэвгенолом (0,2%) и эстраголом (0,04%). Кроме того, в докритическом СО<sub>2</sub> – экстракте лавра обнаружены такие биологически активные вещества, как эремантин, сесквитерпеновый лактон группы гвайянолидов (1,5%), алкалоид пиперин (1,1%) и  $\alpha$ -токоферол (витамин Е).

## ЛИГНАНЫ В ДОКРИТИЧЕСКОМ CO<sub>2</sub>-ЭКСТРАКТЕ ЛИМОННИКА КИТАЙСКОГО

Бобылева М.С.<sup>1</sup>, Куликов Н.С.<sup>1</sup>, Вьюков А.А.<sup>2</sup>, Трубников А.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова  
119991, г. Москва, Ленинские горы, 1, стр.3; e-mail: kulikov@phys.chem.msu.ru

<sup>2</sup> ООО «Биоцветика»  
143532, Московская область, г. Дедовск, ул. Набережная речного флота, 1

Экстракты лимонника китайского (*Schisandra chinensis* Baill) обладают выраженными антиоксидантными и иммуномодулирующими свойствами, повышают устойчивость организма к неблагоприятным воздействиям окружающей среды. По мнению большинства исследователей высокая биологическая активность этих экстрактов, в частности адаптогенные свойства, обусловлена высоким содержанием в них дибензоциклооктановых лигнанов, среди которых главными составляющими являются схизандрин,  $\gamma$ -схизандрин, дезоксисхизандрин и гомизин А. Судя по многочисленным публикациям, среди способов получения экстрактов лимонника китайского доминируют традиционные методы, а также сверхкритическая CO<sub>2</sub>-экстракция, получившая в последние годы широкое распространение.

В данной работе методом хромато-масс-спектрометрии исследован химический состав экстракта семян лимонника китайского, полученного сжиженным CO<sub>2</sub> в условиях докритической экстракции (6,5 МПа, 23-28<sup>0</sup>С). В гексановом растворе этого экстракта было найдено 130 соединений, из которых около 85% идентифицированы. Преобладающими оказались компоненты сесквитерпеновой фракции: сесквитерпены (35%), представленные, в частности,  $\alpha$ -илангеном (12%),  $\beta$ -элеменом,  $\alpha$ - и  $\beta$ -хамигренами (5%),  $\beta$ -бисаболеном (2%), купареном (2%) и сесквитерпеноиды (14%). Терпеновая фракция, несмотря на незначительный вклад в общий состав (<3%), представлена 32 представителями ациклических, моно- и бициклических терпенов и терпеноидов. Входящие в её состав борнилацетат,  $\alpha$ -терпенилацетат и *n*-2,5-диметоксицимол, наряду с пальмитиновой (0,2 %) и линолевой (3,5%) кислотами, придают плодам лимонника приятный аромат и специфический горький вкус. В докритическом CO<sub>2</sub>-экстракте семян лимонника китайского установлено присутствие 9 соединений, относящихся к семейству лигнанов, среди которых в количественном отношении преобладают схизандрин (6,5%),  $\gamma$ -схизандрин (5,2%), а также гомизин А (1,7%), дезоксисхизандрин (0,7%), схизандрин С (0,6%), схизандрин А (0,5%) и схизанхенол (0,4%).

## ИЗУЧЕНИЕ ДИНАМИКИ НАКОПЛЕНИЯ АСКОРБИНОВОЙ И БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТ В ДИКОРАСТУЩЕЙ КЛЮКВЕ (*OXUCOCCUS PALUSTRIS*) В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ВРЕМЕНИ СБОРА И МЕСТА ПРОИЗРАСТАНИЯ НА ТЕРРИТОРИИ СЕВЕРА ТЮМЕНСКОЙ ОБЛАСТИ

Ботиров Э.Х., Лютикова М.Н., Туров Ю.П.

*Сургутский государственный университет*  
628412, г. Сургут, ул. Энергетиков, 14; e-mail: m.lyutikova@mail.ru

Клюква болотная (*Oxycoccus palustris*) имеет в своем составе бензойную кислоту, которая обладает антисептическим действием и наряду с другими факторами обуславливает хорошую способность к хранению ягод и устойчивость к повреждению грибами и бактериями.

Известно, что на динамику накопления веществ в растительном сырье влияют различные факторы окружающей среды [1,2].

Для изучения динамики накопления бензойной и аскорбиновой кислот в процессе созревания были собраны и проанализированы дикорастущие ягоды клюквы с различных районов Севера Тюменской области (Сургутский р-он, Нижневартовский р-он, Тобольский р-он).

По результатам хромато-масс-спектрометрического анализа в ягодах клюквы болотной идентифицирована бензойной кислота и ее этиловый эфир, значительная часть данной кислоты находится в свободном виде. В среднем во всех проанализированных образцах в зависимости от места произрастания содержится 3-5% этилбензоата и 95-97% бензойной кислоты (при условии, что сумма площадей пиков данных соединений принята за 100%). При этом максимальное количество бензойной кислоты отмечается в ягодах Сургутского района, где климатические условия более суровые.

Характер динамики накопления бензойной кислоты в ягодах в зависимости от сроков сбора следующий: по мере созревания клюквы от «светло-розовой» до «спелой» отмечается накопление бензойной кислоты. Резкий рост концентрации данного соединения происходит непосредственно перед массовым сбором клюквы.

Аскорбиновая кислота относится к классу биологически активных веществ, его недостаточное количество в питании человека и животных вызывает тяжелое заболевание – цингу.

Динамика накопления аскорбиновой кислоты в зависимости от места произрастания и сроков сбора определялась методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). В процессе созревания происходит увеличение количества аскорбиновой кислоты, максимальное количество которой наблюдается в бурой степени зрелости (полусозревшая ягода), при дальнейшем созревании оно снижается, что согласуется с данными некоторых авторов [2,3].

### *Список литературы*

1. Lockhart C. L. Nitrogen gas suppresses microorganisms on cranberries in short-term storage/ C.L. Lockhart, F.R. Forsyth, R. Stark, I.V.Nail // *Phytopathological Notes*, 1971. №61. P.335.
2. Юдина В.Ф. Клюква в Карелии / В.Ф. Юдина, З.М. Вахрамеева, П.Н. Токарев, Т.А. Максимова. Петрозаводск: Карелия, 1986. 204 с.
3. Баранова И.И. Химический состав и лекарственное значение ягод клюквы Карелии // *Ресурсы ягодных и лекарственных растений и методы их изучения*. Петрозаводск: Карельский фил. АН СССР, 1975. С.88-93.

## ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ БИОПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ФОСФОРИЛИРОВАНИЯ

**Броварова О.В., Березкина Н.В.**

*Сыктывкарский государственный университет  
167000, г. Сыктывкар, Октябрьский просп., 55; e-mail: olbrov@mail.ru*

Природные биополимеры растительного происхождения обладают рядом ценных свойств, благодаря которым они могут быть востребованы химической, фармацевтической, пищевой и многими другими отраслями промышленности. Особый интерес представляет собой возможность использования возобновляемого сырья в производстве материалов и продуктов, предназначенных для улучшения экологии окружающей среды и решения проблем, связанных с техногенным загрязнением водных сред ионами различных, в том числе радиоактивных металлов [1]. Наиболее перспективным направлением использования растительного сырья следует признать химическое модифицирование всей биомассы без разделения на компоненты с получением продуктов в полимерной форме.

Фосфорилированием растительной ткани получен ряд продуктов, обладающих ионообменными, бактерицидными свойствами. Кроме того, известно, что фосфиты высших фенолов являются ингибиторами радикальной полимеризации [2].

В настоящей работе приводятся результаты модификации природных полимеров путем фосфорилирования. Химическую модификацию осуществляли по методике, отработанной при синтезе волокнистого фосфата целлюлозы [3]. Полученные образцы охарактеризованы с помощью ИК-спектроскопии. Определены величина обменной емкости, содержание фосфора, сорбционная способность в отношении тяжелых металлов.

Проведенные исследования указывают на перспективность химической модификации растительных биополимеров для получения продукта, используемого в решении некоторых экологических задач и получения материалов с улучшенными характеристиками.

### *Список литературы*

1. Кочева Л.С., Броварова О.В., Шуктомова И.И., Рачкова Н.Г., Карманов А.П. Модификация растительного сырья с целью получения биосорбентов // Химия и технология растительных веществ: Сб. матер. II-й Всерос. конф. Казань, 2002. С. 139.
2. Лагуткина Е.В., Долгих Н.В., Козырева Н.Ю. Фосфорилирование растительного сырья хлоридом фосфора (III) // Всероссийская конференция «Химия и технология растительных веществ»: Сб. матер. Всерос. конф. Сыктывкар, 2000. С. 34.
3. Ермоленко И.Н., Буглова Е.Д., Люблинер И.П. Новые волокнистые сорбенты медицинского назначения. Минск: Наука и техника, 1978. 216 с.

## РАЗДЕЛЕНИЕ РАЦЕМИЧЕСКИХ *o*-ИЗОБОРНИЛФЕНОЛОВ НА ЭНАНТИОМЕРЫ

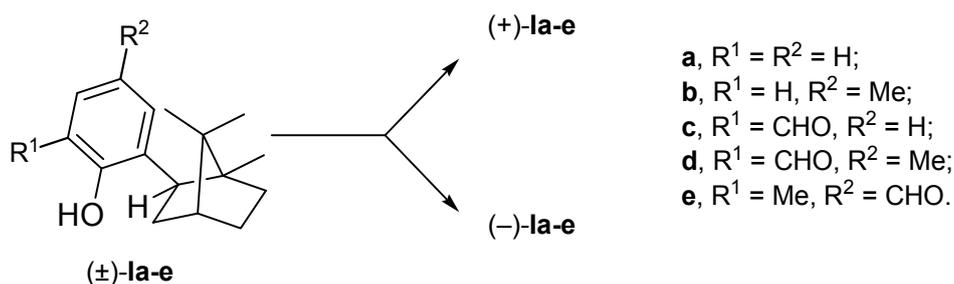
**Буравлёв Е.В., Чукичева И.Ю., Дворникова И.А., Кучин А.В.**

*Институт химии Коми НЦ УрО РАН*

*167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48; e-mail: buravlev-ev@chemi.komisc.ru*

Известно, что биологическая активность хиральных фенолов может определяться конфигурацией хиральных центров. Изоборнилфенолы имеют в своей структуре хиральный алкильный фрагмент и являются аналогами природных фенольных антиоксидантов. К настоящему времени можно достоверно утверждать, что производные изоборнилфенолов являются физиологически активными веществами, о чем свидетельствуют биологические испытания.

Исходные изоборнилфенолы являются рацемическими веществами, что обусловлено протекающими в процессе их получения перегруппировками терпенового скелета. В современной органической химии метод разделения рацематов через диастереомерные производные остается актуальным. В связи с этим нами в последние годы ведутся исследования по разделению как рацемических *o*-изоборнилфенолов, так и их некоторых производных на энантиомеры. Успехам в области разделения данного класса соединений на энантиомеры (см. схему) и получению новых оптически активных производных изоборнилфенолов (на схеме не показано) посвящен настоящий доклад.



*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 10-03-01129-а) и Уральского отделения РАН (конкурс научных проектов молодых ученых и аспирантов УрО РАН, проект 10-3-НП-95).*

## ЗАВИСИМОСТЬ РАСТВОРИМОСТИ ЦЕЛЛЮЛОЗ В СИСТЕМЕ ДМАА/LiCl ОТ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ

Быховцова Ю.В.<sup>1</sup>, Щербакова Т.П.<sup>1</sup>, Котельникова Н.Е.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Институт химии Коми НЦ УрО РАН*

*167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48; e-mail: ylya100287@mail.ru*

<sup>2</sup> *Институт высокомолекулярных соединений, г. С.-Петербург*

В настоящее время широко проводятся исследования по поиску систем для перевода целлюлозы в раствор или пластичное состояние с целью получения материалов с заданными физико-химическими свойствами.

Система «ДМАА-хлорид лития» является прямым растворителем целлюлозы.

Определяющими факторами при растворении целлюлозы и ее производных в данной системе являются: состав растворителя (в основном, концентрация хлорида лития и содержание в системе воды), степень полимеризации ( $СП_v$ ) целлюлозы, содержание в ней сопутствующих компонентов, происхождение целлюлозного волокна и его предварительная подготовка [1,2]. Но, несмотря на большое количество публикаций, ряд вопросов связанных с растворением целлюлозных образцов в этом растворителе, остается открытым.

Исследованные образцы: короткое волокно льна, прошедшее предварительную щелочную делигнификацию (лабораторный образец), и беленая сульфатная целлюлоза лиственных пород (промышленный образец), до процесса растворения в системе ДМАА-LiCl проходили стадию гидролитической деструкции. Основные химические характеристики подготовленных образцов: степень полимеризации 180-270, содержание сопутствующих компонентов 0,5-4,1% для лиственной и льняной целлюлозы соответственно.

Определена зависимость растворимости целлюлозных образцов в системе ДМАА-LiCl от содержания хлорида лития в диапазоне концентраций от 4 до 10% и от надмолекулярного строения. Определена удельная вязкость полученных растворов вискозиметрическим способом. Показано, что при снижении концентрации хлорида лития в системе растворимость лиственной целлюлозы понижается лишь на 4,5%, льняной – на 46%.

Изучено влияние предварительной активации целлюлозы (температурная активация в растворителе, предварительное набухание волокна в воде с последующим вытеснением растворителем). Температурная активация позволяет сократить продолжительность процесса растворения целлюлозы, но при этом происходит ее значительная деструкция. Предварительное набухание целлюлозного волокна в воде и удаление воды с помощью смены растворителей приводит к получению прозрачных вязких растворов при растворении, при этом степень полимеризации исходного образца целлюлозы не снижается.

### *Список литературы*

1. A. Potthast, Th. Rosenau, R. Buchner, Th. Röder, G. Ebner, H. Bruglachner, H. Sixta, P. Kosma, Cellulose 9: 41–53, 2002.
2. Гриншпан Д.Д. Неводные растворители целлюлозы. Мн.: Университетское, 1991. 275 с.

**СОДЕРЖАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ (БАВ)  
В ПЛОДАХ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ БАРБАРИСА,  
ПРОИЗРАСТАЮЩИХ В ДЕНДРОЛОГИЧЕСКОМ САДУ  
СЕВЕРНОГО (АРКТИЧЕСКОГО) ФЕДЕРАЛЬНОГО УНИВЕРСИТЕТА  
им. М.В. ЛОМОНОСОВА**

**Васильева Н.Н., Кутакова Н.А., Ошуркова А.Д.**

*Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова  
163002, г. Архангельск, ул. Набережная Северной Двины, 17  
e-mail: n.vasiljeva75@mail.ru, l.bydina@agtu.ru*

Целью наших исследований являлось изучение БАВ плодов восьми видов барбариса, произрастающих в дендрологическом саду Северного (Арктического) федерального университета им. М.В. Ломоносова г. Архангельска.

Все барбарисы относятся к роду Барбарис (*Berberis*). Исследуемые виды – барбарис обыкновенный (*B. vulgaris* L.), барбарис обыкновенный темно-пурпуровый (*B. vulgaris "atropurpurea"* Regel.), барбарис амурский (*B. amurensis* Rupr.), барбарис Тумберга (*B. thunbergii* D.C.), барбарис Регеля (*B. regeliana* Kochne.), барбарис продолговатый (*B. oblonga* Scheid. Rgl.), барбарис многоцветковый (*B. polyantha* Hemsl.), барбарис городчатый (*B. emarginata* Willd.).

Плоды собирались в стадии биологической зрелости и полностью соответствуют видовым характеристикам. Для проведения анализов отбирались пробы плодов без гнили и порчи, без посторонних примесей. Хранение проб производилось в замороженном виде при температуре – 8°C. Перед проведением исследований плоды были разморожены и измельчены в ступе без просеивания. Анализ плодов проводился по общепринятым методикам.

Результаты исследований приведены в таблице.

*Содержание БАВ в плодах различных видов барбариса на а. с. массу*

Вид барбариса	Влажность, %	Название компонента		
		Аскорбиновая кислота, мг%	Органические кислоты, %	Антоцианы, %
Б. амурский	73,13	119	12,63	1,56
Б. продолговатый	81,84	165	17,57	0,85
Б. многоцветковый	70,51	178	21,16	1,13
Б. обыкновенный темно-пурпуровый	75,57	159	12,20	1,08
Б. Тумберга	75,97	181	29,09	2,46
Б. обыкновенный	58,76	149	10,33	1,07
Б. городчатый	72,14	127	19,76	1,15
Б. Регеля	68,73	142	13,99	1,04

В результате изучения плодов различных видов барбариса было выявлено, что максимальное содержание исследуемых БАВ наблюдается в плодах барбариса Тумберга. В его плодах содержится аскорбиновой кислоты – 181 мг%, органических кислот – 29,09%, антоцианов – 2,46%. Плоды барбариса обыкновенного отличаются пониженной влажностью, однако содержание аскорбиновой кислоты на том же уровне, что и у остальных плодов.

Таким образом, можно сделать вывод, что плоды всех видов барбариса имеют высокое содержание БАВ и могут рекомендоваться в качестве лекарственного сырья.

## ЭКСТРАКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА ДРЕВЕСИНЫ ВЕТОК ПОВИСЛОЙ *BETULA PENDULA* ROTH.

**Ведерников Д.Н., Рощин В.И.**

*Санкт-Петербургская лесотехническая академия им. С.М. Кирова  
194021, г. Санкт-Петербург, Институтский пер., 5; e-mail: kaf.chemdrev@mail.ru*

Тонкие ветки березы – компоненты древесной зелени – разделили на древесину (70,6%), луб (16,2%) и корку (13,2%). Измельченную древесину проэкстрагировали последовательно петролейным эфиром (ПЭ) и диэтиловым эфиром (ДЭ). ПЭ экстракт разделили на нейтральные вещества (НВ) и «свободные» кислоты. ПЭЭ древесины (0,61% от древесины) содержал 0,31% НВ и 0,30% «свободных» кислот. В составе НВ древесины с помощью колоночной хроматографии на силикагеле, ХМС анализа, ЯМР  $^1\text{H}$  - спектроскопии и ИК-спектроскопии идентифицировали углеводороды, 6,10,14-триметилпентадеканон -2, 5-додecilдигидро 2(3Н)фуранон, лупенон, метиловые, пропиловые, бутиловые эфиры жирных кислот, метиловый и этиловый эфиры ацетата бетулиновой кислоты, моно-ацилглицериды, лупеол, 3 $\beta$ -ситостерин, стигмастанол, 7 $\alpha$ -гидроксиситостерол, 7 $\beta$ -гидроксиситостерол, 4,8,12,16-тетраметилгептадекан-4-ол, 7-оксоситотерол, бетулапренолы. Углеводороды древесины похожи на углеводороды корки и почек тем, что в их составе преобладают алканы с нечетным количеством атомов углерода и среди них преобладает гептакозан. Среди алканов древесины больше, по сравнению с коркой, алканов с четным количеством углерода, и среди них преобладают гексадекан и октадекан, в то время как в лубе – гексакозан [1]. В древесине отсутствуют свободные тритерпеновые кислоты. Бетулиновая кислота содержится в виде сложного эфира с метиловым или этиловым спиртом и уксусной кислотой. Значительное количество жирных кислот древесины, в отличие от других анатомических элементов веток, содержится в виде сложных эфиров метанола, пропанола и бутанола.

В составе свободных кислот ПЭЭ древесины преобладают пальмитиновая (48%) и стеариновая кислоты (14%), присутствуют пара-метоксибензойная, нонандиовая кислоты.

ДЭ экстракт (0,65% от древесины) разделили на нейтральные вещества (0,17%) НВ, «сильные» (0,25%) и «слабые» (0,23%) кислоты. В составе нейтральных веществ ДЭЭ древесины идентифицированы: метиловый эфир ацетата бетулиновой кислоты, лупеол, бетулин, моноацилглицериды, 3 $\beta$ , 20-лупан-диол, 6,10,14-триметил-2-пентадеканон, 7 $\alpha$ -гидроксиситостерол, 7 $\beta$ -гидроксиситостерол, 7-оксоситотерол, гомологический ряд ненасыщенных спиртов от 18 до 26.

В составе «сильных» кислот, извлеченных 5%-ным раствором  $\text{NaHCO}_3$ , идентифицированы: 4-оксононановая, нонандиовая, 9-оксононановая, октандиовая кислоты.

В составе «слабых» кислот ДЭ экстракта древесины веток, извлеченных 5%-ным раствором  $\text{NaOH}$ , идентифицированы: тетрадекановая, пальмитиновая, линолевая, олеиновая, стеариновая, эйкозановая, докозановая, трикозановая кислоты.

### **Список литературы**

1. Vedernikov D.N., Roshchin V.I. Extractive compounds of *Betula pendula* Roth. phloem // "Renewable wood and plant resources: chemistry, technology, pharmacology, medicine" International Conference, St-Petersburg, June 21-24, 2011. P.237.

## ПРИМЕНЕНИЕ ФЕРОМОННЫХ ПРЕПАРАТОВ ЛЕСНЫХ ВРЕДИТЕЛЕЙ

Вендило Н. В., Лебедева К.В.

ФГУП «ВНИИХСЗР»

115088, г. Москва, ул. Угрешская, 31; e-mail: nvvendilo@inbox.ru

С тех пор, как была установлена структура молекул феромонов нескольких сотен видов насекомых, применение феромонов стало обычным способом мониторинга и борьбы с вредителями практически во всех странах с развитыми лесным и сельским хозяйствами. К настоящему времени в США используются феромоны более 200 видов вредителей, чуть меньше – в Европе. Вместе с тем ведутся интенсивные исследования феромонов новых видов лесных вредителей с целью их применения. За последние 10 лет за рубежом идентифицированы феромоны у 58 видов, а для 49 видов вредителей леса найдены составы для их мониторинга.

Исследования феромонов лесных вредителей в нашей стране ведутся с 70-х гг. прошлого века несколькими коллективами (ВНИИХСЗР и ОАО «Щелково Агрохим»).

Во ВНИИХСЗР велись работы по идентификации агрегационного феромона короеда типографа, результатом которых стал препарат «Вертенол». По разным причинам – это единственный зарегистрированный в стране феромонный препарат, разрешенный к применению и применяющийся для борьбы с короедом типографом методом массового отлова [1]. Совместно с другими институтами (ВНИИЛМ, МГУЛ, Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Институт леса им. В.Н. Сукачева СО РАН) изучаются и разрабатываются феромонные препараты для других стволовых вредителей, таких как большой еловый лубоед, большой и малый сосновые лубоеды [2], продолговатый и шестизубый короеды, вязовые заболонники. В институте создаются препараты и против хвое- и листогрызущих насекомых. Получен патент на феромонный препарат против сибирского шелкопряда [3], проведены успешные испытания соснового шелкопряда [4].

Однако феромонные препараты в России практически не применяются из-за невозможности преодолеть регистрационные процедуры (их дороговизна, несоизмеримая с потребностями лесозащиты), в то время как весь мир применяет феромонные препараты для мониторинга и массового отлова без регистрации. Надежду на изменение ситуации с применением феромонов для защиты лесов в нашей стране мы связываем с ФГУ «Рослесозащита», которое второй год изыскивает возможности и проводит феромонный мониторинг 12-ти основных вредителей леса в 27 регионах России.

### Список литературы

1. Лебедева К.В., Вендило Н.В., Митрошин Д.Б., Плетнев В.А. и др. Применение вертенола – феромона короеда типографа для защиты ели в Московской обл. //Лесное хозяйство, 2003. № 1. С. 33-35.
2. Вендило Н.В., Фролова Л.Л., Лебедева К.В., Плетнев В.А., Кучин А.В. Аттрактанты для мониторинга большого, *Tomicus piniperda*, и малого *Tomicus minor*, сосновых лубоедов // Тез. докл. XVIII Менделеевского съезда, М., 2007. Т. 1. С. 151.
3. Патент 2188546 Россия. Половой аттрактант сибирского шелкопряда и способ привлечения и отлова самцов сибирского шелкопряда / К.В. Лебедева, Н.В. Вендило, В.А. Плетнев, В.Л. Пономарев, С.А. Курбатов; №2000130380; Заявл. 05.12.2000; опубл. 10.09.2002.
4. Пономарев В.Л., Баранчиков Ю.Н., Марченко Я.И., Остраускас Г.Г. Полевые испытания феромона соснового шелкопряда *Dendrolimus pini* // Лесной вестник, 2006. № 2. С. 89-91.

## АНТИКОАГУЛЯНТНАЯ АКТИВНОСТЬ СУЛЬФАТИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПЕКТИНОВ

**Витязев Ф.В.<sup>1</sup>, Дрозд Н.Н.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Институт физиологии Коми НЦ УрО РАН*

*167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 50; факс: (8212)241001; e-mail: rodefex@mail.ru*

<sup>2</sup> *Гематологический научный центр РАМН*

*125167, г. Москва, Новый Зыковский просп., 4а; факс: (495)6147611; e-mail: nndrozd@mail.ru*

В настоящее время в медицинской практике в качестве антикоагулянтов используются препараты гепарина, природного линейного сульфатированного гликозаминогликана. Однако использование гепарина имеет ряд недостатков: во-первых, в ряде случаев отмечается возникновение геморрагии, аллергических реакций и тромбоцитопении; во-вторых, существует риск заражения бычьей энцефалопатией, поскольку гепарин получают из печени и легких крупного рогатого скота [1, 2].

В данной работе представлены результаты исследования антикоагулянтных свойств сульфатированных производных пектинов ряски малой *Lemna minor* L. (LM) и бадана толстолистного *Bergenia crassifolia* L. (BC). Сульфатирование пектинов проводили пиридин монометилсульфатом, пиридинсульфотриоксидом и хлорсульфоновой кислотой [3-5]. При определении оптимальных условий сульфатирования варировали время, температуру реакции и количество сульфатирующих реагентов. В результате получены производные с различной степенью сульфатирования и установлено, что максимальное замещение 2 моль сульфатных групп на 1 моль галактуроновой кислоты достигается при обработке пектинов хлорсульфоновой кислотой в трехкратном избытке на одну гидроксильную группу остатка галактуроновой кислоты сульфатируемого пектина. Методом ВЭЖХ показано, что при сульфатировании происходит частичная деструкция пектиновой макромолекулы, которая сопровождается образованием фрагментов с Mw ниже 50 кДа.

Показано, что сульфатированные производные увеличивают время свертывания плазмы крови человека. Двойные эффективные концентрации, при которых время свертывания увеличивается в два раза в сравнении с гепарином, использованным в качестве контроля, –  $12.5 \pm 1.6$  с, для сульфатированных производных BC и LM составляют  $0.34 \pm 0.06$  и  $0.36 \pm 0.09$  мкг/мл соответственно, что в пять раз больше, чем для гепарина, для которого они равны  $0.07 \pm 0.02$  мкг/мл.

Наибольшей аПа активностью в единицах стандарта гепарина обладают сульфатированные производные BC и LM ( $47.4 \pm 5.5$  и  $32.7 \pm 4.6$  ЕД/мг) с содержанием сульфатных групп 44.8 и 45.7% соответственно. Установлено, что сульфатированные производные в отличие от исходных пектинов увеличивают время свертывания плазмы человека. Наибольшая аПа активность сульфатированных производных BC и LM составляет  $90.33 \pm 8.91$  и  $64.53 \pm 5.50$  ЕД/мг соответственно.

*Работа выполнена при поддержке интеграционного проекта фундаментальных научных исследований УрО РАН и СО РАН.*

### Список литературы

1. Diaz-Nido J., Wandosell F., Avila J., *Peptides*, 2002. 23. 1323–1332.
2. Hirsh J., O'Donnell M., Weitz J.I. *Blood*, 2005. 105. 453–463.
3. Takano R., Nagai, T., Wu X., Xu X., Tien Huy N., Kamei K., Hara S., *J. Carbohydr. Chem*, 2000. 19, 1185–1190.
4. Mahner C., Lechner M. D., Nordmeier E., *Carbohydr. Res.*, 2001. 331. 203–208.
5. Vogt S., Heinze T., Röttig K., Klemm D., *Carbohydr. Res.*, 1995. 266. 315–320.

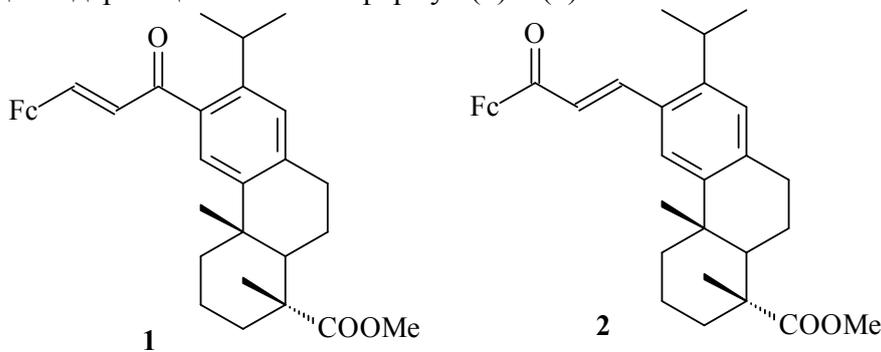
## КОНЬЮГАТЫ ФЕРРОЦЕНА С ДИ- И ТРИТЕРПЕНАМИ

**Глушков В.А., Подольская Е.В., Горбунова Л.В.**

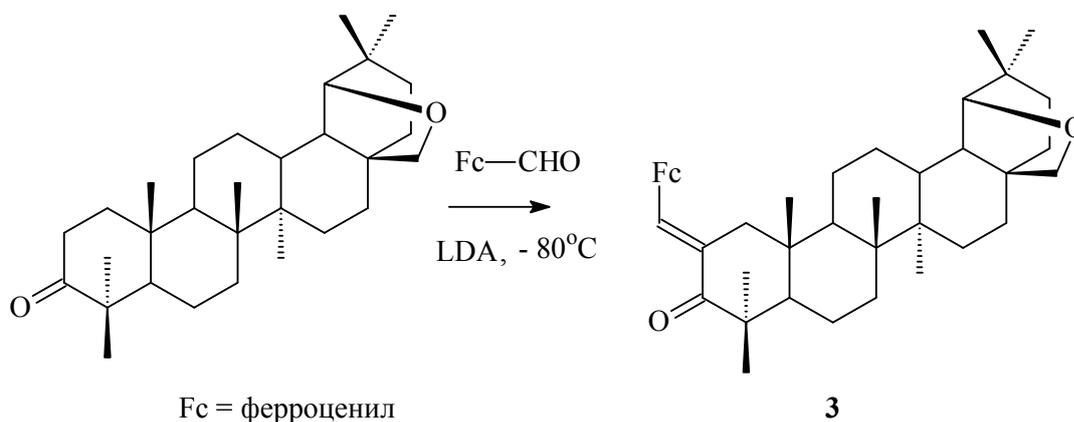
*Институт технической химии УрО РАН  
614013, г. Пермь, ул. акад. Королева, 3; e-mail: glusha55@gmail.com*

Ферроценосодержащие халконы находят разнообразное применение в качестве хемосенсоров, органических полупроводников, биологически активных веществ.

Известны халконы – производные метилдегидроабетиновой кислоты [1]. В то же время ферроценосодержащие халконы – производные ди- и тритерпенов – практически неизвестны. С целью выхода на соединения с предполагаемой цитотоксической активностью в результате взаимодействия ферроценилкарбальдегида с метиловым эфиром 12-ацетилдегидроабетиновой кислоты или ацетилферроцена с метил дегидроабетинил-12-карбальдегидом в этаноле в присутствии щелочи нами осуществлен синтез ферроценосодержащих халконов формул (1) и (2) соответственно.



Аналогичная реакция для аллобетулона требует применения более сильного основания; в результате получено соединение (3):



Строение соединений 1-3 подтверждено данными ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектров.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 11-03-96021-р\_урал\_a.*

### Список литературы

1. Silvestre A.J.D., Monteiro S.M.C., Silva A.M.S., Cavaleiro J.A.S., Félix V.M.S., Ferreira P., Drew M.G.B. // *Monatsh. Chem.*, 1998. Vol. 129. P. 1183-1197.

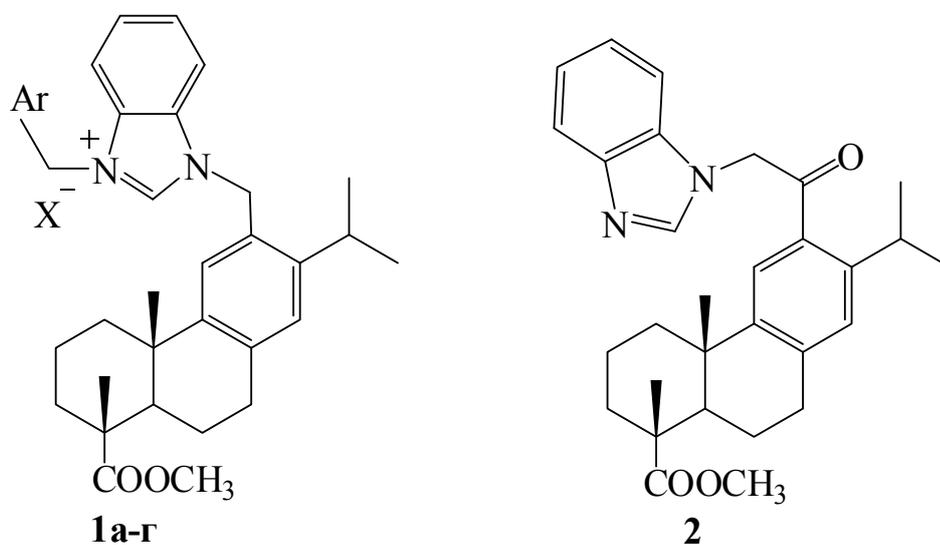
## СОЛИ БЕНЗИМИДАЗОЛИЯ НА ОСНОВЕ АБИЕТАНА КАК ПРЕДШЕСТВЕННИКИ N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ КАРБЕНОВ

Глушков В.А.<sup>1</sup>, Теплых Е.Н.<sup>2</sup>, Денисов М.С.<sup>2</sup>, Горбунов А.А.<sup>1</sup><sup>1</sup> Институт технической химии УрО РАН

614013, г. Пермь, ул. акад. Королева, 3; e-mail: glusha55@gmail.com

<sup>2</sup> Пермский государственный научно-исследовательский университет

Продолжая наши исследования в области N-гетероциклических карбенов на платформе ди- и тритерпенов [1,2], мы сообщаем о синтезе новых производных дегидроабиетиновой кислоты и бензимидазола типов **1** и **2**:



**1**: Ar = Ph, X = Cl (а); Ar = Ph, X = Br (б); Ar = 2,4,6-(Me)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, X = Cl (в);  
Ar = 2,3,5,6-(Me)<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H, X = Cl (г).

Строение соединений **1,2** подтверждено данными ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C спектров.

Соли **1а-г** – высокоэффективные N-гетероциклические карбеновые лиганды в модельной реакции Хека йодбензола с *n*-бутилакрилатом (2 моль% Pd(OAc)<sub>2</sub>, 3 моль% лиганда **1а-г**, 3 экв. NEt<sub>3</sub>, ДМФА, 90°C, 2 ч, конверсия 93-97%, выход *n*-бутилциннамата 88-96%).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 09-03-00841 и программы Президиума РАН № 09-П-3-1016.

## Список литературы

1. Глушков В.А., Арапов К.А., Котелев М.С., Рудовский К.С., Рябухина С.Я. // Сборник докладов и тезисов Всероссийской конференции «Химия растительных веществ и органический синтез». Сыктывкар, 2009. С. 27.
2. Глушков В.А., Валиева М.С., Майорова О.А., Байгачева Е.В., Горбунов А.А. // ЖОрХ, 2011. Т. 47. № 2. С. 238-243.

**НОВЫЕ СОПОЛИМЕРЫ ТРИТЕРПЕНОИДОВ****Горбунова М.Н., Крайнова Г.Ф., Толмачева И.А., Гришко В.В.**

*Институт технической химии УрО РАН  
614013, г. Пермь, ул. акад. Королева; e-mail: tolmair@gmail.com*

Фармакологически активные природные тритерпеноиды и их полусинтетические производные, как правило, характеризуются низкой растворимостью в биологических жидкостях и высокой скоростью выведения из организма [1, 2]. Для повышения биодоступности тритерпеноидов с целью достижения пролонгированного действия лекарственных препаратов на их основе перспективно создание полимерных терпенсодержащих наноконструкций путем модификации солюбилизирующих полимерных матриц тритерпеноидами. В медицине к наиболее часто используемым полимерам-носителям относится водорастворимый, биосовместимый и иммуноинертный поли-N-винилпирролидон, вступающий в реакции комплексообразования как с неорганическими, так и с органическими и биологическими агентами. В частности, описаны примеры введения биологически активных тритерпеновых карбоксипроизводных в качестве анионных составляющих в сополимеры, полученные на основе N-винилпирролидона с аминоалкиловыми эфирами  $\alpha,\beta$ -(метил)акриловых кислот и их четвертичными аммониевыми солями [3].

В настоящем исследовании мы применили подход, основанный на первичном получении терпенсодержащего мономера, который затем вводили в радикальную сополимеризацию [ссылки в 4]. При этом в качестве терпенового фрагмента использовали бетулин или синтезированные ранее биологически активные лупановые А-секотритерпеноиды [5,6], которые в виде 3- или 28-О-малеинатов использовали в реакции радикальной сополимеризации с N-винилпирролидоном в присутствии свободно-радикального инициатора ДАК. Структура полученных терпенсодержащих сополимеров подтверждена данными  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии.

*Работа выполнена при финансовой поддержке грантом РФФИ № 11-03-96003-р\_урал\_a.*

**Список литературы**

1. Tolstikova T.G., Sorokina I.V., Tolstikov G.A., Tolstikov A.G., Flekhter O.B. Rus. J. Bioorg. Chem., 2006. 32. 291-307.
2. Alakurtti S., Mäkelä T., Koskimies S., Yli-Kauhahuoma J. Europ. J. Pharm. Sciences, 2006. 29. 1-13.
3. Назарова О.В., Зорина А.Д., Панарин Е.Ф., Киселев О.И. и др. Патент РФ № 2253657, 08.07.2002.
4. Орлова Т.В., Немилев Е.В., Царев Г.И., Войтова Н.В. Патент РФ № 2167892, 27.05.2001.
5. Толмачева И.А., Гришко В.В., Бореко Е.И., Савинова О.В., Павлова Н.И. Химия природ. соедин., 2009. 5. 566-568.
6. Аникина Л.В., Толмачева И.А., Вихарев Ю.Б., Гришко В.В. Биоорг. химия, 2010. 36. 259-264.

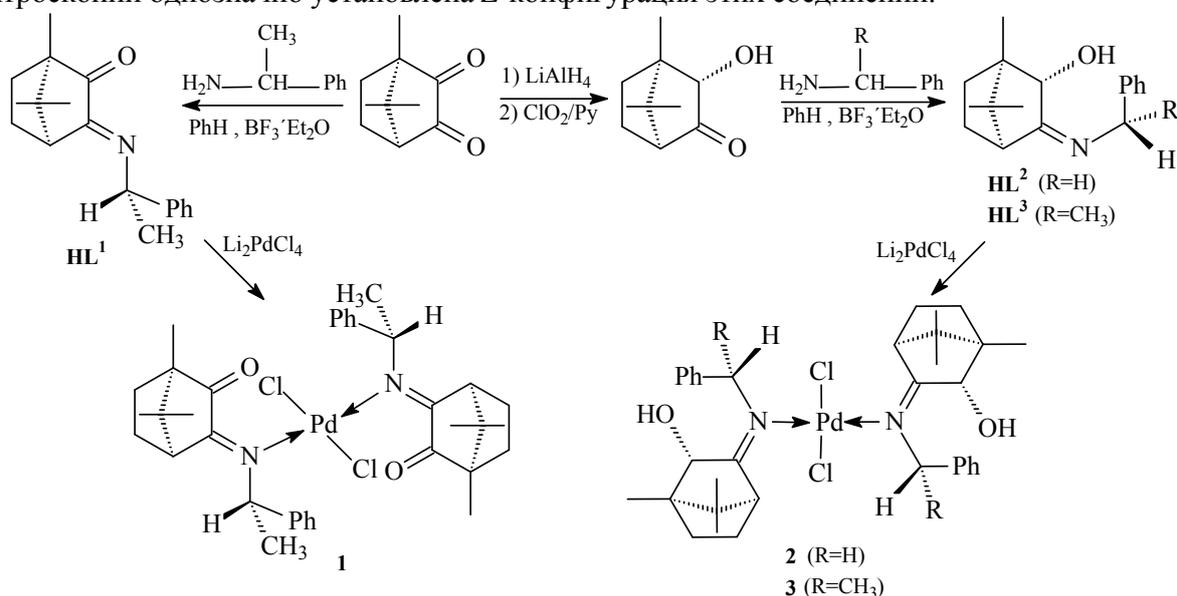
## БЕНЗИЛИМИНЫ КАМФОРОХИНОНА – ЛИГАНДЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ХИРАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ

Гурьева Я.А., Залевская О.А., Фролова Л.Л., Алексеев И.Н., Кучин А.В.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН

167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48; e-mail: gurjeva-ja@chemi.komisc.ru

Камфорохинон широко используется в качестве стартового реагента для синтеза новых хиральных соединений [1]. На основе (-)-(1R)-камфорохинона нами были синтезированы соответствующие бензилимины **HL**<sup>1</sup>-**HL**<sup>3</sup>. Путем конденсации камфорохинона и (-)-(S)- $\alpha$ -метилбензиламина получен имин **HL**<sup>1</sup> в виде индивидуального *E*-изомера с выходом 75% (см. схему). Восстановление камфорохинона  $\text{LiAlH}_4$  приводит к образованию 2-*exo*,3-*exo*-борнандиола, окислением которого диоксидом хлора в пиридине получен (1R,2S)-2-гидоксиборнан-3-он. При конденсации кетона с бензил- и (-)-(S)- $\alpha$ -метилбензиламином образуются имины **HL**<sup>2</sup> и **HL**<sup>3</sup> с выходами 50 и 53% соответственно. С помощью ЯМР-спектроскопии однозначно установлена *Z*-конфигурация этих соединений.



Синтезированные имины **HL**<sup>1</sup>-**HL**<sup>3</sup> исследованы в качестве лигандов с целью получения хиральных комплексов палладия. Известно, что хиральные комплексы палладия находят широкое применение в современном асимметрическом синтезе и катализе [2]. Установлено, что при взаимодействии полученных лигандов с тетрахлопалладатом лития образуются устойчивые комплексные соединения **1-3** с выходами 50-65%. На основании данных ЯМР-спектроскопии было установлено, что образуются комплексные соединения с монодентатно координированным имином. Данные элементного анализа подтверждают состав  $(\text{HL})_2\text{PdCl}_2$ . В ЯМР-спектрах комплексов **1-3** наблюдается один набор сигналов, что свидетельствует об образовании одного из изомеров. Пространственное строение комплексного соединения **1** было установлено методом РСА: атом Pd имеет слегка искажённое квадратное координационное окружение с *транс*-расположением атомов азота.

### Список литературы

1. M.R. Banks, A.J. Blake, J.I. Cadogan, A.A. Doyle, I. Gosney, P.K. Hodgson, P. Thorburn. *Tetrahedron*, 1996. 52. 4079-4094.
2. Dupont J., Consorti C.S., Spencer J. *Chem. Rev.*, 2005. 105, 2527-2571.

**ВЛИЯНИЕ АГРОБАКТЕРИАЛЬНЫХ ГЕНОВ *rol* НА СОДЕРЖАНИЕ ПОЛИСАХАРИДОВ В КУЛЬТУРАХ ТРАНСГЕННЫХ КЛЕТОК *RUBIA CORDIFOLIA***

**Гюнтер Е.А., Попейко О.В., Шкрыль Ю.Н.\*, Булгаков В.П.\*, Веремейчик Г.Н.\*, Оводов Ю.С.**

*Институт физиологии Коми НЦ УрО РАН  
167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 50; факс: (8212) 241001, тел. (8212) 241001  
e-mail: gunter@physiol.komisc.ru*

*\* Биолого-почвенный институт ДВО РАН  
690022, г. Владивосток, просп. 100-лет Владивостоку, 159; факс: (4232) 310193*

Из каллусной культуры марены сердцелистной, нетрансформированной (контроль) и трансформированной генами *rolA*, *rolB* и *rolC*, экстракцией водой и раствором оксалата аммония выделены полисахариды: арабиногалактан и пектин. Выход пектина от сухой биомассы в контрольной линии марены и линиях, трансформированных генами *rolA*, составляет 3,4 и 2,8-4,7% соответственно. Процентное содержание пектина в линиях, трансформированных генами *rolB* и *rolC*, варьирует от 2,4 до 4,9% и от 2,0 до 3,5% соответственно. Выход арабиногалактана в контрольной линии и линиях, трансформированных генами *rolA*, составляет 1,1 и 1,1-1,8% соответственно. Процентное содержание арабиногалактана в линиях, трансформированных генами *rolB* и *rolC*, варьирует от 1,5 до 2,2% и от 1,3 до 1,7% соответственно.

Установлено, что выход пектина в трансгенных культурах изменяется в зависимости от типа гена следующим образом: выход выше в *rolB*, чем в *rolC* трансгенах для линий с низкой и средней экспрессией в 1,2 и 1,7 раза соответственно, в линиях с высокой экспрессией выход не изменяется; в *rolA* трансгенах – не изменяется по сравнению с контролем. Показано, что выход пектина в трансгенных каллусах по сравнению с контролем изменяется в зависимости от силы экспрессии трансгена (низкая, средняя или высокая) следующим образом: снижается в 1,7 раза в *rolC* трансгенах с высокой экспрессией (линия RCH), увеличивается в 1,4 раза в *rolB* трансгенах с низкой и средней экспрессией (линии RBL и RBM).

Выход арабиногалактана изменяется в зависимости от типа гена следующим образом: выход в 1,4 раза выше в *rolB*, чем в *rolC* трансгенах для линий с низкой экспрессией, в линиях со средней и высокой экспрессией выход не изменяется; в *rolA* трансгене (линия RA4) – увеличивается в 1,7 раза по сравнению с контролем. В зависимости от силы экспрессии трансгена процентное содержание арабиногалактана также изменяется. Выход увеличивается в 1,4 раза в *rolC* трансгенах с низкой экспрессией (линия RCL), а также возрастает в 2, 1,7 и 1,4 раза в *rolB* трансгенах с низкой, средней и высокой экспрессией соответственно.

Таким образом, содержание полисахаридов в культурах клеток, трансформированных генами *rol*, изменяется в зависимости от типа гена и силы экспрессии трансгена. Трансформация генами *rol* позволит увеличить биосинтетическую активность культивируемых клеток растений, выяснить роль агробактериальных генов *rol* в регуляции продуцирования полисахаридов клетками и биологическую функцию полисахаридов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке интеграционного гранта УрО РАН и ДВО РАН и программы «Ведущие научные школы».*

## СИНТЕЗ НОВЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ МОНОТЕРПЕНОВЫХ СУЛЬФОКСИДОВ

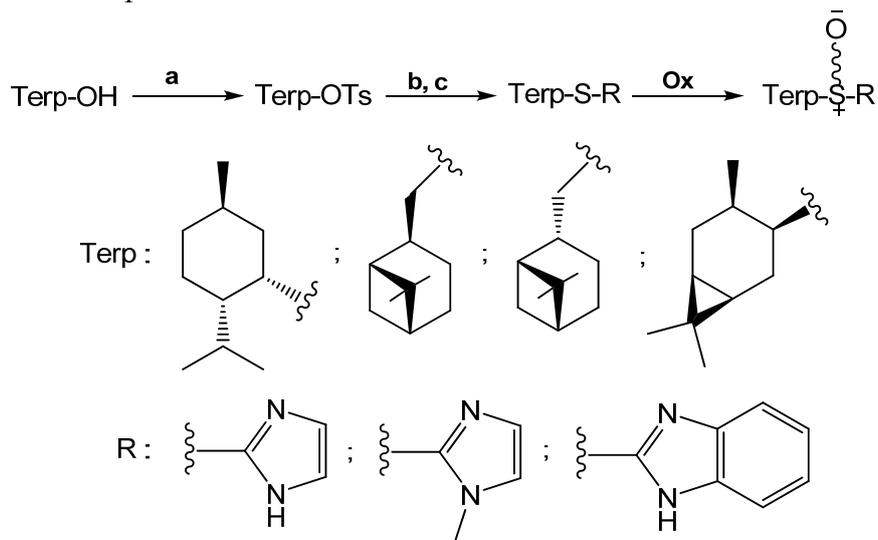
**Демакова М.Я., Судариков Д.В., Рубцова С.А., Кучин А.В.**

*Институт химии Коми НЦ УрО РАН*

*167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48; e-mail: my-demakova@rambler.ru*

Азотсодержащие сульфиды и сульфоксиды нашли широкое применение. Они являются ценными интермедиатами в органическом синтезе, применяются как лиганды в комплексах с металлами. Гетероциклические соединения используются как инсектициды, фунгициды. Сульфанильные и сулфинильные производные имидазола и бензимидазола широко применяются в медицине и фармакологии. Введение терпенового фрагмента в молекулу позволяет ожидать появления новых физиологических свойств. Таким образом, получение новых гетероциклических сульфидов и сульфоксидов является важной и актуальной задачей.

В настоящей работе представлены результаты синтеза и асимметрического окисления неоментилсульфанилимидазолов, *цис*- и *транс*- миртанилилсульфанилимидазолов, каранилимидазолов. Для получения диастереомерно чистых и диастереомерно обогащенных сульфоксидов использовали как ахиральные окислители: мета-хлорперексибензойную кислоту, *трет*-бутилгидропероксид, кумилгидропероксид; так и хиральные каталитические системы – Больма и Шарплесса.



(a) TsCl, Py, 23°C; (b) R-SH, KOH, EtOH, 78°C; (c) R-SH, TBAI, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, EtOH, 78°C

Строение полученных соединений подтверждено данными ЯМР-, ИК-спектроскопии, а также данными элементного анализа. Для ряда монотерпеновых сульфанил- и сулфинилимидазолов получены данные РСА.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 10-03-00969) и при поддержке Федерального агентства по науке и инновациям в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (Государственный контракт № 02.740.11.0081).*

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЛЕКТИНОВ В ПЛОДАХ ХЕНОМЕЛЕСА****Джан Т.В., Коновалова Е.Ю., Рудик Г.А., Клименко С.В.**

*Киевский медицинский университет Украинской ассоциации народной медицины  
Ботанический сад им. А.В. Фомина ННЦ «Институт биологии» КНУ им. Тараса Шевченко  
Национальный ботанический сад им. Н.Н. Гришко НАН Украины  
01014, г. Киев, ул. Тимирязевская, 1; e-mail: Zakucilo@gmail.com*

Физиологическая активность ряда лектинов предусматривает возможность использования лектинсодержащих экстрактов растений для регулирования биохимических процессов в организме человека, повышения его иммунитета. Поэтому поиск новых лектинов, получение и изучение их свойств до сих пор остается актуальной задачей [2,3]. В последнее время особое внимание привлекает исследование растений полифункционального использования, которые издавна культивируют как плодовые растения. В связи с этим необходимость дальнейшего изучения новых биологически активных веществ, в частности лектинов, у представителей плодовых растений является актуальной задачей.

Объектом исследования были плоды хеномелеса прекрасного *Ch. speciosa* (Sweet) Nakai сортов «Нивалис» и «Симони», интродуцированных в Национальном ботаническом саду им. Н.Н. Гришко НАН Украины, и сортов хеномелеса, выведенных в отделе акклиматизации растений Национального ботанического сада: хеномелеса японского *Ch. japonica* (Thunb.) Lindl. ex Spach. сорта «Ян», гибрида хеномелеса японского и прекрасного *Ch. japonica* (Thunb.) Lindl. ex Spach и *Ch. speciosa* (Sweet) Nakai сорта «Праздничный», а также хеномелеса чудесного *Ch. superba* (Frahm) Rehd. сорта «Амфора». Плоды собирали в августе и сентябре 2010 г.

Содержание лектинов определяли по общепринятой методике, используя реакцию гемагглютинации (РГА) эритроцитов [1]. В результате проведенных исследований установлено, что плоды хеномелеса разных сортов имеют одинаковое содержание лектинов – титр РГА  $2^6$  – не изменяющееся в процессе созревания плодов, за исключением плодов сорта «Симони», где содержание лектинов уменьшается на одну позицию. При проведении реакции гемагглютинации во всех образцах наблюдали лизис эритроцитов. С целью определения оптимального способа обработки растительного сырья экстракты осаждали 96%-ным этанолом при комнатной температуре в соотношении экстракт–этанол 1:3 в течение 30 мин., после чего центрифугировали 10 мин. со скоростью 7000 об/мин. Полученный осадок растворяли в минимальном количестве фосфатного буферного раствора и определяли в нем гемагглютинирующую активность. Полученные данные показывают, что при осаждении экстрактов сырья 96%-ным этанолом лизис эритроцитов не происходит, но оценочные показатели титра РГА уменьшаются на несколько позиций. Наибольшее содержание лектинов определено для плодов *Ch. japonica* (Thunb.) Lindl. ex Spach. сорта «Ян» – титр РГА  $2^3$ , для плодов *Ch. speciosa* (Sweet) Nakai сортов «Нивалис» и «Симони» – титр РГА  $2^1$  и  $2^2$  соответственно, для других плодов титр РГА –  $2^1$ .

**Список литературы**

1. Луцик М.Д., Панасюк Е.Н., Антонюк В.А. и др. Методы поиска лектинов (фитогемагглютининов) и определение их иммунохимической специфичности. Методические рекомендации. Львов: Изд-во Львовск. мед. ин-та, 1980. 20 с.
2. Луцик М.Д., Панасюк Е.Н., Луцик А.Д. Лектины. Львов: Вища шк., 1981. 212 с.
3. Ямалеева А.А. Лектины растений и их биологическая роль. Уфа: БашГУ, 2001. 137 с.

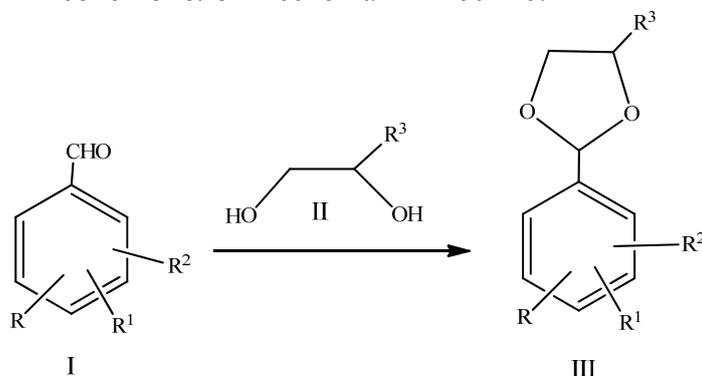
## СИНТЕЗ 1,3-ДИОКСОЛАНОВ – ПРОИЗВОДНЫХ ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗАЛЬДЕГИДОВ ВАНИЛИНОВОГО РЯДА

**Дикусар Е.А.<sup>1</sup>, Поткин В.И.<sup>1</sup>, Зверева Т.Д.<sup>1</sup>, Жуковская Н.А.<sup>1</sup>,  
Зубенко Ю.С.<sup>1</sup>, Клецков А.В.<sup>1</sup>, Золотарь Р.М.<sup>2</sup>, Чепик О.П.<sup>2</sup>**

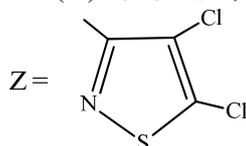
<sup>1</sup> *Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси  
220072, г. Минск, ул. Сурганова, 13; e-mail: dikusar@ifoch.bas-net.by*

<sup>2</sup> *Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси  
220141, г. Минск, ул. акад. В.Ф. Купревича, 5, корп. 3.*

Ванилин и его ближайшие гомологи и аналоги – *o*-ванилин, изованилин, ванилаль, анисовый и вератровый альдегиды – могут служить удобными и доступными синтонами для химической модификации и получения на их основе биологически активных препаратов широкого диапазона практического применения [1, 2]. Известно, что производные 1,3-диоксоланов обладают высокой биологической активностью.



I, III, R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = H, OH, OMe, OEt, OC(O)Me, OC(O)(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>Me, OC(O)(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>Me, OC(O)(CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>Me, OC(O)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, OC(O)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>-2,4, OC(O)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)-3, OC(O)Z,



II, III, R<sup>3</sup> = H, Me, Cl, OH

Нами разработан препаративный метод синтеза новых замещенных 1,3-диоксоланов (III), в том числе содержащих 4,5-дихлоризотиазольные фрагменты, полученных конденсацией замещенных бензальдегидов ванилинового ряда (I) с этиленгликолем, 1,2-пропандиолом, 3-хлор-1,2-пропандиолом и глицерином в кипящем бензоле в присутствии сульфокатионита «ФИБАН К-1» в качестве катализатора и с отгонкой образующейся в процессе реакции воды с использованием ловушки Дина-Старка. Время проведения синтеза замещенных 1,3-диоксоланов (III) составляло 16-18 ч, выход целевых соединений равнялся 80-92%.

Подобранные условия синтеза замещенных 1,3-диоксоланов (III) в присутствии сульфокатионита «ФИБАН К-1» позволяют полностью предотвратить гидролиз или алкоголиз сложноэфирных групп, присутствующих в целевых соединениях.

### Список литературы

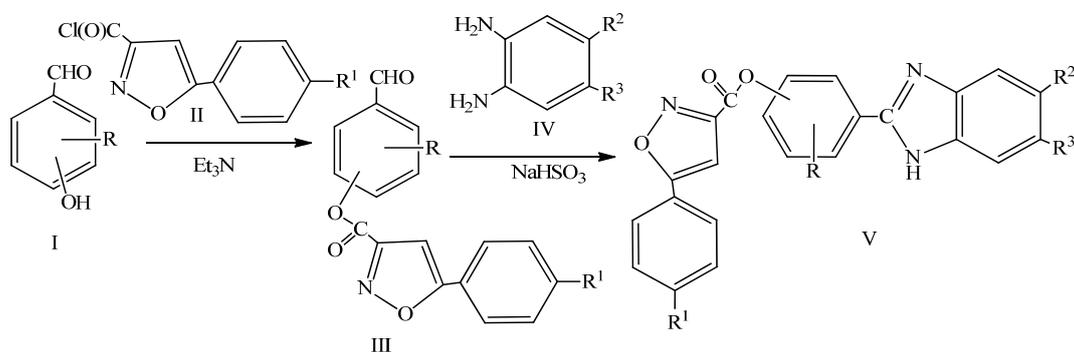
1. Синтоны ванилинового ряда в органическом синтезе. Получение, применение, биологическая активность. В 2-х кн. / Е.А. Дикусар и др. Нукус: «Каракалпакстан», 2010. Кн. 1. 224 с.
2. Замещенные бензальдегиды ванилинового ряда в органическом синтезе: получение, применение, биологическая активность / Е.А. Дикусар и др. Минск: «Право и экономика», 2011. 446 с.

## ИЗОКСАЗОЛСОДЕРЖАЩИЕ 1*H*-БЕНЗИМИДАЗОЛЫ – ПРОИЗВОДНЫЕ ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗАЛЬДЕГИДОВ ВАНИЛИНОВОГО РЯДА

**Дикусар Е.А., Поткин В.И., Петкевич С.К., Жуковская Н.А., Зверева Т.Д.**

*Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси  
220072, Минск, ул. Сурганова, 13; e-mail: dikusar@ifoch.bas-net.by*

Ранее мы сообщали о синтезе 2-[3-алкокси-4-(гидрокси, алкокси, ацилокси)фенил]-1*H*- и 5-метил-1*H*-бензимидазолов – производных замещенных бензальдегидов ванилинового ряда [1]. Функционально замещенные 1*H*-бензимидазолы и изоксазолы проявляют высокую противовирусную, антимикробную и противоопухолевую активность, что стимулирует исследования по их синтезу [2].



I, III, V, R = H, OH, OMe, OEt; II, III, V, R<sup>1</sup> = H, Me; III, IV, V, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> = H, Me.

В качестве исходных линкеров (I) использовались гидроксибензальдегиды ванилинового ряда – 4-гидроксибензальдегид, *o*-ванилин, изованилин, ванилина и ванилаль. Их этерификацией хлорангидридами 5-фенил(4-толил)изоксазол-3-карбоновой кислоты (II) в диэтиловом эфире в присутствии триэтиламина были синтезированы изоксазолсодержащие бензальдегиды (III) с выходом 85-93%. Нами разработана методика синтеза изоксазолсодержащих 1*H*-бензимидазолов (V) путем окислительной конденсации изоксазолсодержащих бензальдегидов ванилинового ряда (III) с 1,2-фенилендиамином и его гомологами (IV) в присутствии мягкого селективного окислителя – кислого сульфита натрия в среде ДМФА при 80°C. Использовалось стехиометрическое соотношение реагентов [5 ммоль – (III), 5 ммоль – (IV) и 1.67 ммоль NaHSO<sub>3</sub>], время протекания реакции – 2 ч. Изоксазолсодержащие бензальдегиды (III) при конденсации с 1,2-фенилендиамином и его гомологами (IV) образуют 1*H*-бензимидазолы (V) с выходом 70-85%. Следует отметить, что изоксазолсодержащие 1*H*-бензимидазолы образуются только из производных 4-гидроксибензальдегида, изованилина, ванилина и ванилалья. Производные *o*-ванилина в условиях конденсации подвергались омылению с образованием соответствующих 2-(1*H*-бензимидазол-2-ил)-6-метоксифенолов (VI) с выходом 55-60%.

Синтезированные соединения (III, V, VI) представляют интерес для исследования их биологической активности и в качестве потенциальных лигандов для получения металлокомплексов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № X10 – 001).*

### Список литературы

1. Дикусар Е.А., Поткин В.И. // ЖОрХ, 2010. Т. 46. Вып. 2. С. 273.
2. Xiangming Nan, Huiqiang Ma, Yulu Wang // ЖОрХ, 2008. Т. 44. Вып. 6. С. 872.

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ РОССИЙСКИХ И КОРЕЙСКИХ ВИДОВ СОСНЫ

**Домрачев Д.В.<sup>1</sup>, Ткачев А.В.<sup>1</sup>, Vyung Hun Um<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Новосибирский институт органической химии СО РАН  
630090, г. Новосибирск, пр. акад. Лаврентьева, 9; dmitry@nioch.nsc.ru

<sup>2</sup> Korean Institute of Science and Technology, Gangneung, Republic Korea

Исследованы летучие вещества основных видов сосен, характерных для Корейского полуострова и азиатской части России. Были проанализированы виды секции *Strobilus*: *P. sibirica*, *P. koraiensis*, *P. pumila* и секции *Pinus*: *P. Sylvestris*, *P. densiflora*, *P. thunbergii*. Образцы *P. sibirica*, *P. sylvestris* и *P. pumila* собраны на территории Сибири и Дальнего Востока, образцы *P. koraiensis*, *P. densiflora* и *P. thunbergii* – в окрестностях г. Каннин, республика Корея.

Сумму летучих веществ получали методом микрогидродистилляцией образцов с одновременной непрерывной экстракцией дистиллята гексаном в стеклянной лабораторной установке собственного изготовления. Состав летучих веществ определяли с помощью ГЖХ-МС на приборах Agilent 5973N и Agilent 5973N EI/PCI, оснащенных капиллярной колонкой HP-5ms. Идентификацию проводили с использованием собственной библиотеки масс-спектров и индексов удерживания [1].

Все образцы эфирного масла схожи между собой по составу: как моно-, так и сесквитерпеновые соединения представлены одним и тем же набором основных компонентов. Характеристичными являются две группы сесквитерпеновых соединений это (1) гермакрен D (0,14-24,19%), бициклогермакрен (0,07-3,61%) и биогенетически родственные гермакрену D соединения кадалинового ряда ( $\alpha$ -муролон (0,64-1,30%),  $\gamma$ -кадинен (0,88-2,91%),  $\delta$ -кадинен (2,12-6,12%)) и (2) спирты кадалинового ряда (Т-кадинол (0,93-2,73%), Т-муролол (0,21-1,38%),  $\delta$ -кадинол (0,23-0,86%) и  $\alpha$ -кадинол(0,71-5,96%)). Наибольшим разбросом по относительному содержанию сесквитерпеноидов выделяется пара кариофиллен–гумулен (от 0,40/0,06% до 23,79/3,96%), а также гермакрен-D-4-ол (0-6,76%) и оплопанон (0-1,47%), которые в некоторых образцах обнаруживаются в заметном количестве, а в других отсутствуют вообще. Основные различия между образцами состоят в наборе и содержании обширного набора минорных компонентов сесквитерпеноидов и дитерпеновых соединений.

Полученные данные представляют интерес для использования в хемотаксономических целях.

### Список литературы

1. Ткачев А.В. Исследование летучих веществ растений. Новосибирск: ИПП «Офсет», 2008.

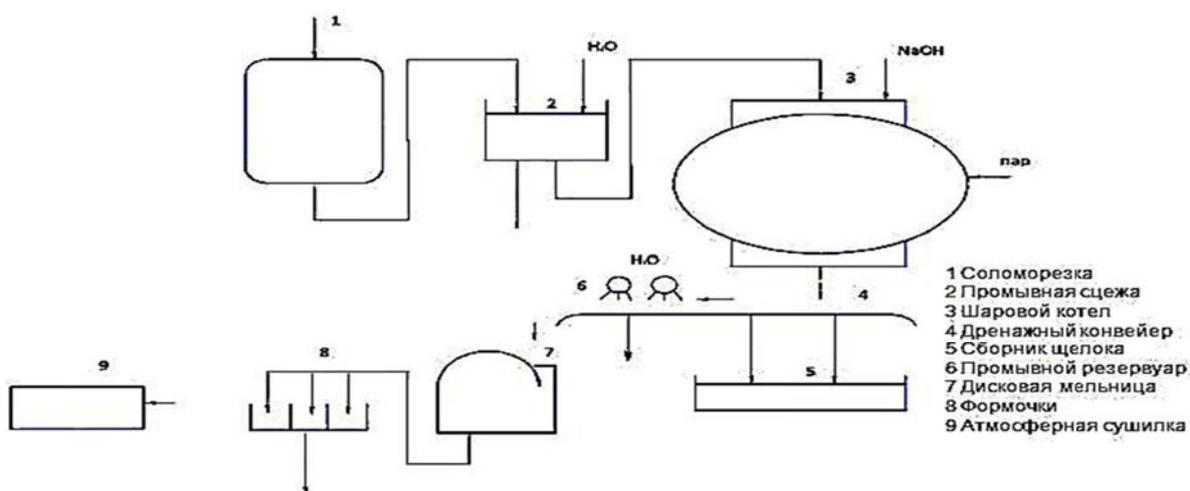
## ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПИТАТЕЛЬНЫХ БРИКЕТОВ ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ РАССАДЫ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

**Егорова Т.Я., Агеев А.Я.**

*Уральский государственный лесотехнический университет  
620100, г. Екатеринбург, ул. Сибирский тракт, 37; www.usfeu.ru*

Гидропоника – выращивание растений без почвы, на искусственных средах. При этом корневая система растений развивается на твердых субстратах. Гидропоника на соломе – экологически чистое производство, как один из способов утилизации отходов в сельскохозяйственной отрасли. Результат – приготовленный объем раствора расходуется полностью. Практически ничего не выбрасывается в канализацию.

Технологический процесс производства питательных брикетов состоит из ряда последовательных операций, основными из которых являются:



Технологическая схема производства питательных брикетов

1. Подготовка сырья и материалов.
2. Обработка щелочью.
3. Размол.
4. Формование.
5. Сушка.

### Список литературы

1. Егорова Т.Я. Дипломный проект «Технология создания питательных брикетов для выращивания рассады из растительного сырья».

## ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ТОРФА

**Ефанов М.В., Попова А.А., Овчинников П.В.**

*ГОУ ВПО «Югорский государственный университет»  
628012, г. Ханты-Мансийск, ул. Чехова, 16; e-mail: m\_efanov@ugrasu.ru*

Известно, что процессы карбоксиметилирования и ацетилирования древесины довольно перспективны для производства ПАВ и термопластичных материалов для применения в качестве регуляторов реологических свойств суспензий и связующих для древесных плит [1]. Карбоксиметилированию и ацетилированию непосредственно древесины посвящено значительное количество работ, обобщенных в обзоре [1]. Торф и древесина имеют общее сходство в химическом составе и одну биологическую природу. Торф в отличие от древесины содержит кроме целлюлозы, лигнина и гемицеллюлоз еще и гуминовые вещества, которые легко реагируют со щелочами и содержат значительное количество кислых ОН-групп, наиболее реакционноспособных в щелочной среде. Однако работ по систематическому изучению процессов О-алкилирования и этерификации торфа в литературе не обнаружено.

Изучено влияние продолжительности предварительной щелочной обработки торфа при 50 °С на свойства продуктов его карбоксиметилирования в среде пропанола-2. Продукт карбоксиметилирования с максимальными растворимостью в воде, водно-щелочном растворе (88 - 90 %) и содержанием карбоксиметильных групп в 21.2 % получен после обработки торфа водно-спиртовым раствором щелочи в течение 6 ч при 50 °С с последующим карбоксиметилированием при 50 °С в течение 3 ч.

Изучено влияние продолжительности ацетилирования механохимически активированного в присутствии NaOH торфа на свойства полученных продуктов. Измельчение торфа в планетарной мельнице АГО-3 в присутствии NaOH повышает его реакционную способность к этерификации и особенно к образованию частично растворимых в ацетоне продуктов. Установлено, что при увеличении продолжительности процесса ацетилирования торфа от 2 до 8 ч при температуре 100 °С происходит увеличение степени превращения его ОН-групп от 48 до 73 %. Изучено влияние температуры ацетилирования механохимически активированного в присутствии NaOH торфа на свойства полученных продуктов. Как показывают результаты проведенных экспериментов, с увеличением температуры ацетилирования от 80 до 100 °С происходит закономерное увеличение содержания связанных ацетильных групп в получаемых продуктах от 10 до 20 % и их растворимости в ацетоне от 20 до 45 %.

Таким образом, изменяя условия предварительной щелочной обработки торфа перед О-алкилированием и этерификацией, можно синтезировать продукты с заданными свойствами, т.е. осуществлять направленный синтез его простых и сложных эфиров. Полученные продукты растворимы в воде или ацетоне и могут быть использованы в качестве ПАВ и термопластичных материалов.

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

### **Список литературы**

1. Базарнова Н.Г., Катраков И.Б., Маркин В.И. Химическое модифицирование древесины // Российский химический журнал, 2004. Т. 68. № 3. С. 108–115.
2. Базарнова Н.Г., Худенко С.В., Галочкин А.И., Ольхов Ю.А. Ацетилирование древесины в присутствии гидроксида натрия // Известия вузов. Химия и химическая технология, 1998. Т. 41. № 6. С. 120–123.

## ОЧИСТКА ЩЕЛОЧНЫХ ГИДРОЛИЗАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ, МЕТОДОМ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИИ

Земнухова Л.А.<sup>1,2</sup>, Колзунова Л.Г.<sup>1</sup>, Арефьева О.Д.<sup>2</sup>, Сташинская Е.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Институт химии ДО РАН*

*690022, Владивосток, просп. 100-летия Владивостока, 159; e-mail: laz@ich.dvo.ru*

<sup>2</sup> *Дальневосточный федеральный университет*

*690950, Владивосток, ул. Суханова, 8; e-mail: arod@marbio.dvgu.ru*

В настоящее время приоритетными являются научные исследования по разработке малоотходного производства и улучшения качества получаемого продукта. В связи с переходом на ресурсосберегающие технологии источником целлюлозы может быть недревесное сырье, в частности, отходы сельскохозяйственных культур однолетних растений. Основным достоинством такого сырья является его ежегодная воспроизводимость, а также невысокая стоимость и практически постоянный химический состав для одного вида растения. Актуальным является направление по разработке замкнутой технологии переработки отходов рисовой шелухи и соломы, направленной на получение целлюлозы бесхлорным методом с предварительной обработкой сырья раствором гидроксида натрия. Переход к таким технологиям можно достигнуть различными путями, в число которых входят и баромембранные процессы. Баромембранная фильтрация позволяет извлекать, очищать и концентрировать ценные вещества, содержащиеся в сточных водах.

В работе [1] предложен способ получения беленой целлюлозы бесхлорным методом из рисовой шелухи и соломы с предварительной обработкой сырья раствором гидроксида натрия и последующей промывкой водой до нейтральной реакции, но остается неразработанной схема очистки сточных вод, состав которых для однолетних растений в литературе мало изучен.

Настоящая работа посвящена применению метода ультрафильтрации для очистки сточных вод, образующихся при щелочном гидролизе рисовой шелухи.

Объектом исследования были сточные воды, образующиеся при щелочном гидролизе рисовой шелухи 1 н. раствором гидроксида натрия. Ультрафильтрационные испытания проводили в три этапа на мембранах с различным размером пор.

Определен состав растворов различных стадий переработки и ультрафильтрационной очистки сточных вод процесса гидролизной переработки рисовой шелухи. Подобраны мембраны для оптимального разделения компонентов гидролизата с выделением кремнийсодержащих соединений.

Установлено, что в результате ультрафильтрационной обработки гидролизата на мембранах задерживаются, в основном, соединения кремния, загрязненные органическими веществами, входящими в состав исходного сырья. Сквозь мембраны проходит значительная часть микробиологически- и легкоокисляемых органических веществ. Показана возможность выделения методом ультрафильтрации кремнийсодержащих соединений, имеющих широкий спектр использования, на всех этапах разделения и очистки щелочного гидролизата.

### *Список литературы*

1. Пат. 2312946 Российская Федерация, МПК D 21C3/04. Способ получения целлюлозы / А.В. Вураско, Е.А. Мозырева, А.Р. Галимова, Б.Н. Дриккер, Л.А. Земнухова, В.А. Вураско; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования “Уральский государственный лесотехнический университет”. № 2006110416/12; заявл. 31.03.2006; опубл. 20.12.2007. Бюл. № 35.

## КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА КОРНЕЙ И КОРНЕВИЩ *FILIPENDULA ULMARIA (ROSACEAE)*

**Зыкова И.Д., Ефремов А.А.**

*Сибирский федеральный университет*

660075, г. Красноярск, просп. Свободный, 79; e-mail: izekova@sfu-kras.ru

Лекарственное растение *Filipendula ulmaria* (L.) Maxim (лабазник вязолистный, таволга) является эфиромасличным и издавна используется в официальной и народной медицине для лечения широкого спектра заболеваний [1]. Исследования компонентного состава эфирного масла соцветий лабазника вязолистного показали, что одними из основных его компонентов являются салициловый альдегид и метилсалицилат [2]. Представляло интерес изучение компонентного состава эфирного масла подземной части растения, учитывая отсутствие литературных данных по этому вопросу.

Исследования проводили в естественных популяциях *F. ulmaria* окрестностей г. Красноярска. Корни с корневищами лабазника вязолистного собирали в сухую погоду в сентябре месяце 2010 г. Эфирное масло из подземной части растения получали методом исчерпывающей гидропародистилляции. Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили на хроматографе Agilent Technologies 7890 A.

Содержание компонентов оценивали по площадям пиков, а идентификацию отдельных компонентов производили на основе сравнения времен удерживания и полных масс-спектров с соответствующими данными компонентов эталонных масел и чистых соединений, если они имелись. Для идентификации также использовались данные библиотеки масс-спектров Wiley275 (275 тысяч масс-спектров) [3], значений индексов удерживания [4], а также атласа масс-спектров и линейных индексов удерживания [5].

Образец полученного масла представляет собой легко подвижную жидкость тяжелее воды интенсивно синего цвета.

Методом хромато-масс-спектрометрии было установлено, что эфирное масло подземной части лабазника вязолистного содержит более 100 компонентов. Некоторые из них являются известными соединениями и легко идентифицируются. Особенностью компонентного состава эфирного масла корней и корневищ растения лабазника вязолистного является содержание монотерпеновых соединений в количествах меньше 0,1%. Основные компоненты масла представлены сесквитерпенами и кислородсодержащими соединениями, среди которых кариофиллен (6,3 %), гумулен (2,4 %),  $\alpha$ -кадинол (12,2 %),  $\tau$ -кадинол (5,7 %),  $\beta$ -кадинол (2,2 %), ди-изобутилфталат (17,0 %),  $\alpha$ -бисаболол (14,2 %).

### ***Список литературы***

1. Махлаюк В.П. Лекарственные растения в народной медицине. М.: Нива России, 1992.
2. Кожин С.А. Состав эфирного масла из соцветий *Filipendula Ulmaria* (L.) Maxim / С.А. Кожин, Ю.Г. Сирина // Растительные ресурсы, 1971. Т.7. Вып.4. С. 567-569.
3. McLafferty F.W. The Wiley. NBS Registry of Mass Spectral Data; Wiley. London: Interscience, 1989.
4. Adams R.P. Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectrometry. 4 th ed. Carol Stream, IL. 2006.
5. Ткачев А.В. Исследование летучих веществ растений. Новосибирск: Наука, 2008.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НЕКОТОРЫХ ФЛАВОНОИДОВ В НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ СОЛОДКИ КОРЖИНСКОГО МЕТОДОМ ВЭЖХ

**Иванов С.П.<sup>1</sup>, Хафизова Р.Р.<sup>1</sup>, Щербаков А.В.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Институт органической химии Уфимского НЦ РАН  
450054, г. Уфа, просп. Октября, 71; e-mail: ivanov\_sp@anrb.ru*

<sup>2</sup> *Башкирский государственный университет  
450074, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32*

Известно, что род солодка (*Glycyrrhiza*) делится на две секции: настоящие солодки *Euglycyrrhiza* и ложные солодки *Pseudoglycyrrhiza*. Наиболее изученные виды в секции настоящих солодок – солодка голая, солодка уральская, солодка Коржинского. Растения этого рода содержат большой набор биологически активных веществ, в частности – флавоноидов [1].

Солодка Коржинского (*Glycyrrhiza Korshinskyi*) – ценное перспективное лекарственное растение. Основная часть ареала солодки Коржинского находится в Казахстане. На территории Российской Федерации этот вид образует промысловые заросли, преимущественно, в междуречье рек Урал – Волга, встречается в Саратовской, Самарской, Оренбургской и Челябинских областях, в Республике Башкортостан произрастает в ковыльных степях, на солонцеватых и солончаковых лугах, в поймах рек Зауралья [2].

Цель данной работы – количественное определение содержания флавоноидов в надземной части солодки Коржинского, собранной в июне-июле 2010 г. на территории Башкирского Зауралья, методом ВЭЖХ.

Для выделения флавоноидов измельченную воздушно-сухую надземную (стебли и листья) часть солодки последовательно экстрагировали гексаном, диэтиловым эфиром, метил-трет-бутиловым эфиром, этилацетатом, бутанолом и 70%-ным этиловым спиртом, используя в каждом случае трехкратную экстракцию [3].

Хроматографический анализ проводили на системе Waters Breeze со спектрофотометрическим детектором при длинах волн 360 и 275 нм. Использовалась колонка Nova-Pak C18. Применяли градиентное элюирование.

В ходе работы оптимизирована методика хроматографического анализа некоторых флавоноидов в экстрактах надземной части солодки Коржинского, определено количественное содержание семи флавоноидов: рутина, кверцетина, нарингина, нарингенина, байкалеина, дегидрокверцетина и физетина.

*Хроматографический анализ проводился на оборудовании, приобретенном на средства гранта РФФИ № 08-03-05025-б.*

### Список литературы

1. Аммосов А.С., Литвиненко В.И. // Хим.-фарм. журнал, 2007. Т. 41. №7. С. 30–52.
2. Столярова О.В., Фаррахова Г.Ф., Балтина Л.А. и др. // Вестн. Башкирского университета, 2008. Т. 13. №2. С. 256–258.
3. Шульц Э.Э., Петрова Т.Н., Шакиров М.М. и др. // Химия природ. соедин., 2000. №4. С. 296–302.

## СИНТЕЗ ТИОЛОВ НА ОСНОВЕ МЕНТОЛА И $\Delta^3$ -КАРЕНА И ИХ ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ

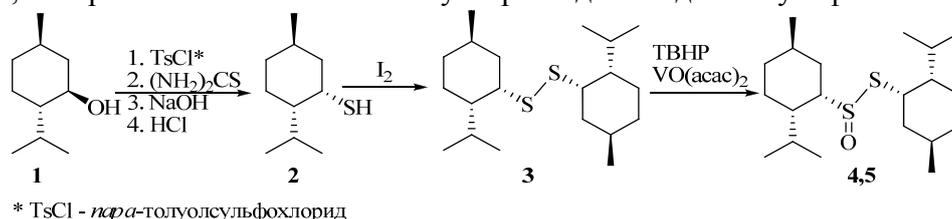
**Измestев Е.С., Судариков Д.В., Рубцова С.А., Кучин А.В.**

*Институт химии Коми НЦ УрО РАН*

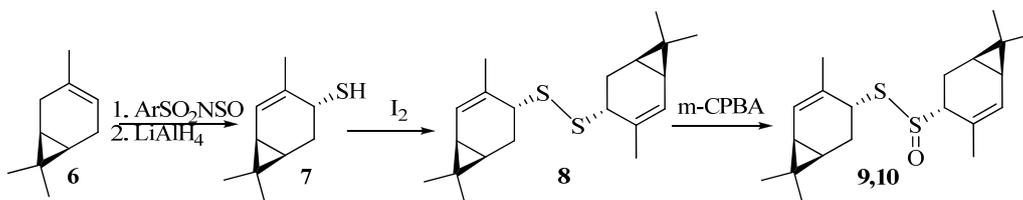
*167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48; e-mail: izmestev-es@chemi.komisc.ru*

Серосодержащие терпеновые тиолы и их производные представляют интерес в органическом синтезе новых соединений – продуктов окисления: дисульфидов, тиосульфидов; сульфоксидов, сульфинилсодержащих амидов, иминов и *N*-замещенных амидов и пр.

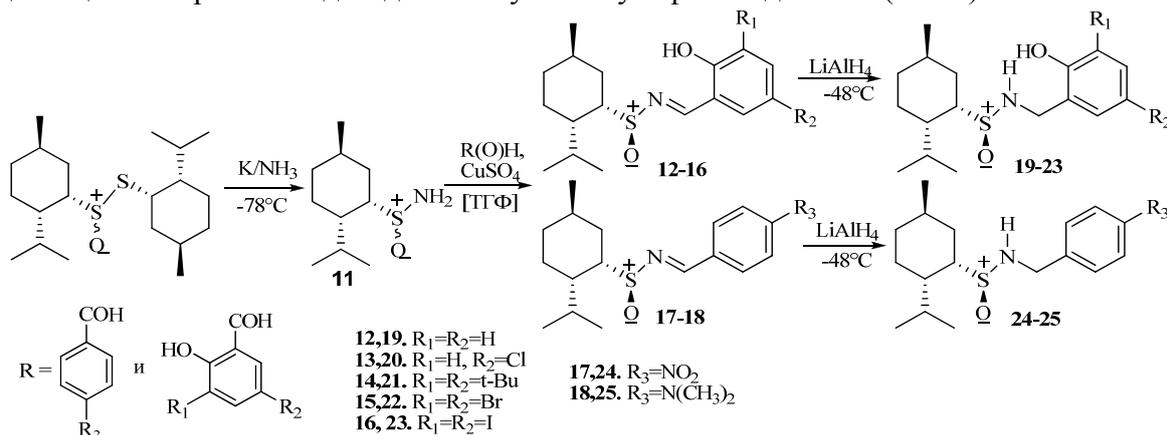
Нами получены неоментантиол (**2**) из природного *l*-ментола (**1**) и 4-карен-3-тиол (**8**) из  $\Delta^3$ -карена (**6**). При окислительной димеризации тиолов **2** и **7** синтезированы соответствующие дисульфиды, которые использовались как субстраты для введения сульфинильной группы.



При окислении дисульфидов **3** и **8** образуются диастереомерные тиосульфиды **4,5** и **9,10**.



При амидировании **4** и **5** синтезированы диастереомерные сульфинамиды (**11**), при конденсации которых с альдегидами получены сульфинальдимины (**12-18**).



Восстановление **12-18**  $LiAlH_4$  приводит к соответствующим замещенным сульфинамидам **19-25**.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 10-03-00969) и при поддержке Федерального агентства по науке и инновациям в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (Государственный контракт № 02.740.11.0081).*

## ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ВЕГЕТАТИВНОЙ ЧАСТИ ТОПОЛЯ ПОСЛЕ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

**Исаева Е.В., Рязанова Т.В.**

*Сибирский государственный технологический университет  
660049, г. Красноярск, просп. Мира, 82; e-mail: sibstu@sibstu.kts.ru*

В Сибирском государственном технологическом университете разработана технология получения эфирного масла и спиртового экстракта [1]. Основные отходы производства этих продуктов – твердый остаток вегетативной части тополя и кубовая жидкость, образующаяся на стадии выделения из нее эфирных масел, в своем составе содержат комплекс веществ, обладающих широким спектром биологической активности. Утилизация отходов после выделения экстрактивных веществ из вегетативной части тополя имеет важное экологическое и экономическое значение.

Твердый остаток возможно перерабатывать по нескольким направлениям:

– получать с участием микромицетов биопрепарат типа «Триходермин» для сельского хозяйства ( $4,3 \cdot 10^9$  КОЕ/г субстрата) и структурообразования почвы (9-11 % гуминовых веществ);

– использовать в качестве биологически активной кормовой добавки (перевариваемость 34,4%, сырая клетчатка 17,6 %, каротин, 31,2 мг/кг, сырой протеин 6,6 %);

– на основе гидролизатов вегетативной части тополя бальзамического получать белковые кормовые дрожжи. Прирост биомассы при культивировании производственного штамма дрожжей рода *Candida scotti* – 280 %. Выход дрожжей от содержания редуцирующих веществ гидролизата по абсолютно сухим дрожжам 58 %, что соответствует заводским показателям;

– получать один из видов биотоплива – топливные гранулы, химический состав и высокая теплотворная способность (21,6 МДж/кг) которых позволяет отнести их к твердому углеродному топливу, обогащенному кислородом, наряду с такими «классическими» энергоносителями как древесина (18,34 МДж/кг) и торф (22,83 МДж/кг).

Кубовую жидкость, образующуюся на стадии выделения эфирных масел, можно включать в технологический процесс получения биопрепарата типа «Триходермин» на стадии увлажнения субстрата. Это позволяет получить препарат с более высоким титром спор  $5,1 \cdot 10^9$  КОЕ/г субстрата, дает возможность сделать технологию переработки вегетативной части тополя безотходной.

Таким образом, жидкие и твердые отходы производства переработки вегетативной части тополя могут быть использованы для получения биопрепаратов и кормов, обогащенных высокобелковыми добавками, витаминами и микроэлементами, что позволит не только улучшить экологическое состояние предприятия и окружающей среды, но и расширить ассортимент выпускаемой продукции, а, следовательно, повысить экономическую эффективность производства.

### ***Список литературы***

1. Пат. № 2322501 Российская Федерация. Способ комплексной переработки вегетативной части тополя бальзамического / Г.А. Ложкина, Е.В. Исаева // Опубл. 20.04.08. Бюл. № 11.

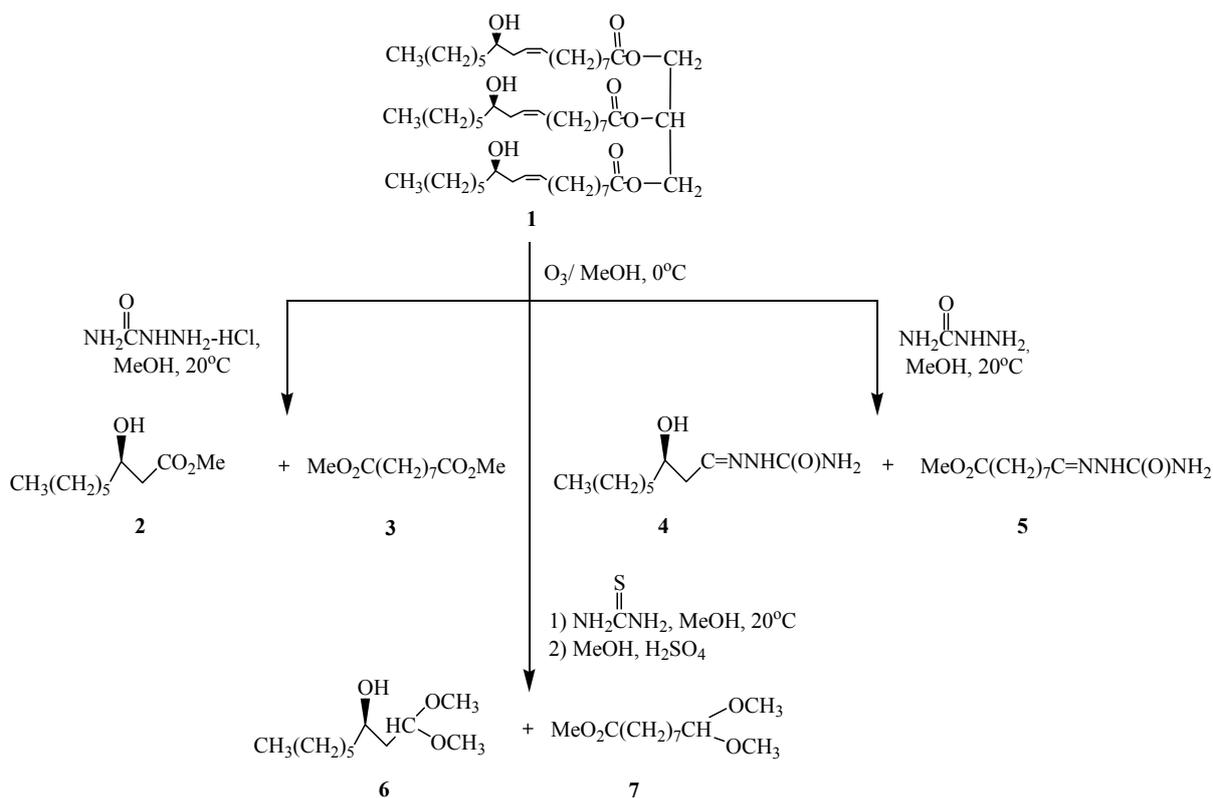
## ПРЕВРАЩЕНИЯ ПЕРЕКИСНЫХ ПРОДУКТОВ ОЗОНОЛИЗА КАСТОРОВОГО МАСЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ

Ишмуратов Г.Ю., Яковлева М.П., Легостаева Ю.В., Боцман Л.П.,  
Насибуллина Г.В., Муслухов Р.Р., Толстикова Г.А.

Институт органической химии Уфимского НЦ РАН  
450054, г. Уфа, просп. Октября, 71; факс: (347) 235 6066; e-mail: insect@anrb.ru

Касторовое масло, выделяемое из семян клещевины и состоящее в среднем на 80% из триглицерида рицинолевой кислоты, находит широкое применение в медицине, химической и пищевой промышленности. Наличие в молекуле рицинолевой кислоты ненасыщенной связи дает возможность получения целого ряда функционализированных производных.

В данном сообщении представлены результаты исследования превращений перекисных продуктов озонлиза касторового масла (**1**) (содержание (*R*)-рицинолевой кислоты ~95%) под действием тиомочевины, а также семикарбазида и его гидрохлорида. Показано, что применение азотсодержащих восстановителей для перекисных продуктов озонлиза олефина (**1**) позволяет получать бифункциональные соединения, содержащие в своем составе эфирные, ацетальные и семикарбазонные группы.

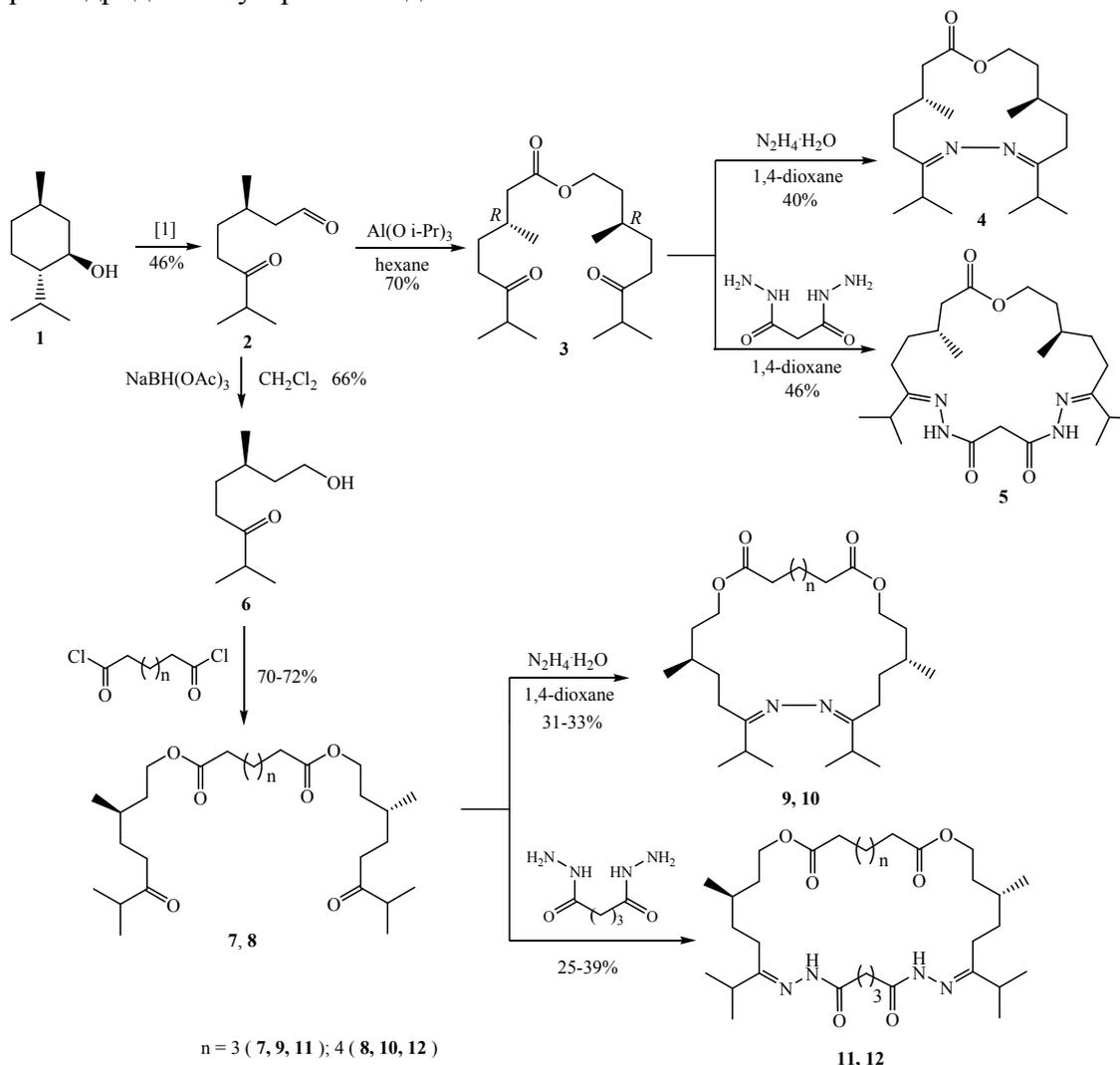


## L-МЕНТОЛ В СИНТЕЗЕ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МАКРОЛИДОВ С АЗИННЫМ И ГИДРАЗИДНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ

Ишмуратов Г.Ю., Яковлева М.П., Шаханова О.О., Мингалева Г.Р.,  
Муслухов Р.Р., Вырыпаев Е.М., Толстиков А.Г.

Институт органической химии Уфимского НЦ РАН  
450054, г. Уфа, просп. Октября, 71; факс: (347) 235 6066; e-mail: insect@anrb.ru

Исходя из *l*-ментола (1) разработан синтез шести потенциально полезных 15- (4), 20÷22- (5, 9, 10), 28- (11) и 29- (12) -членных макрогетероциклов, содержащих одну или две сложноэфирные функции, азинный или гидразидный фрагменты, на основе [1+1]-конденсации при комнатной температуре доступных  $\alpha,\omega$ -дикетонов [3*R*,7-диметил-6-оксооктил-3*R*,7-диметил-6-оксооктаноата (3), бис[3'*R*,7'-диметил-6'-оксооктил]пентан- (7) и гексан- (8) -диатов] с гидразингидратом или дигидразидами малоновой и глутаровой кислот. В свою очередь,  $\alpha,\omega$ -дикетоны (3, 7, 8) получены соответственно из 3*R*,7-диметил-6-оксооктанола (2) по реакции Тищенко или [2+1]-конденсацией продукта его хемоселективного восстановления триацетоксиборгидридом натрия [(6*R*)-8-гидрокси-2,6-диметилоктан-3-она (6) с дихлорангидридами глутаровой и адипиновой кислот.



### Список литературы

- Ишмуратов Г.Ю., Мингалева Г.Р., Яковлева М.П. и др. // Химия природ. соедин., 2009. № 4. С. 400.

**СЕДИМЕНТАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ****Казакова Е.Г., Кривошапки П.В., Демин В.А.***Институт химии Коми НЦ УрО РАН**167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48; e-mail: egkazakova@mail.ru*

Дисперсность один из основных технологических параметров веществ и материалов во многих производствах. Наиболее распространенный метод дисперсионного анализа – седиментационный. Принцип седиментационного метода анализа дисперсности состоит в измерении скорости осаждения частиц в жидкой среде. Метод позволяет определить распределение частиц по размерам и соответственно посчитать их удельную поверхность. Седиментационный метод анализа дисперсности в гравитационном поле применим для анализа микрогетерогенных и некоторых грубодисперсных систем. Он позволяет определять размеры частиц в интервале от  $10^{-5}$  до  $10^{-2}$  см, которому соответствуют суспензии, эмульсии, порошки – дисперсные системы, наиболее распространенные в различных областях промышленности. Результаты седиментационного анализа дисперсности полидисперсных систем представляют в виде кривых распределения частиц по размерам [1].

Седиментационный анализ суспензий микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) проведен на фотоседиментографе фирмы FRITISCH «Analysette20». В качестве дисперсионной среды использовали этанол ( $\rho=0.803$  г/см<sup>3</sup>).

Результат анализа представлен в виде дифференциальных кривых распределения частиц по размерам (рисунки 1 и 2). Определен средний медианный размер частиц 98.3 мкм (образец 101) и 47.3 мкм (образец 1).

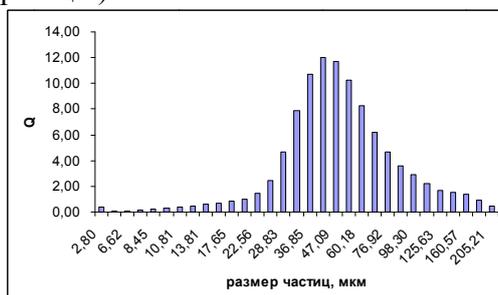


Рис. 1. Дифференциальная кривая распределения частиц суспензии МКЦ по размерам (образец 1 – получен обработкой хвойной беленой целлюлозы 5 %-ным раствором HCl).

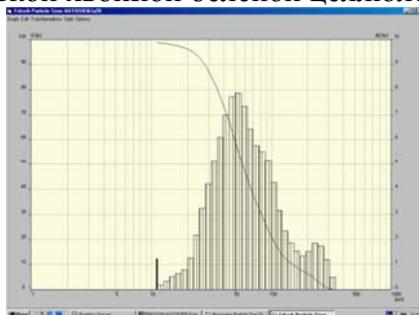


Рис. 2. Дифференциальная кривая распределения частиц суспензии МКЦ по размерам (промышленный образец 101).

**Список литературы**

1. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1989. 464 с.

## ПОЛУЧЕНИЕ 4,4'-АЗОБИС-(4-ЦИАНПЕНТАНОВОЙ) КИСЛОТЫ НА ОСНОВЕ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ

**Кайгородов К.Л., Тарабанько В.Е., Черняк М.Ю., Смирнова М.А.**

*Институт химии и химической технологии СО РАН  
г. Красноярск; e-mail: kulik@icct.ru, veta@icct.ru*

4,4'-азобис-(4-цианпентановая) кислота является инициатором радикальной полимеризации и вспенивающим агентом в производстве полимеров [1,2]. Получается путем реакции левулиновой кислоты и цианидов щелочных металлов/водорода с образованием циангидрина, дальнейшим его взаимодействием с гидразином и последующим окислением [3].

В работе использовалась левулиновая кислота от Acros Organics, а также полученная кислотнo-каталитической конверсией сахарозы, целлюлозы и древесины

Найдено, что при одновременном смешении левулиновой кислоты, соли гидразина и соли циановодородной кислоты, как описано в [4-8], протекает побочная реакция с образованием 4,4'-кетазинбис-(пентановой) кислоты, которая в дальнейшем легко гидролизуеться до левулиновой кислоты и азота, что приводит к значительному снижению выхода промежуточного продукта: 4-окси-4-цианопентановой кислоты. Следовательно, оптимальным является проведение синтеза 4,4'-гидразобис-(4-цианопентановой) кислоты в две стадии: синтез 4-окси-4-цианопентановой кислоты и её взаимодействие с солями гидразина. Взаимодействие левулиновой и циановодородной кислот с образованием циангидрина обратимое и рН-зависимое. Найдено, что для синтеза 4-окси-4-цианопентановой кислоты оптимальными условиями являются: избыток цианида до 30 мольных %, температура 10 – 30 °С, рН 4.6–5.5, перемешивание реакционной массы, время не менее 1 часа после полного смешения левулиновой кислоты и цианида. Левулиновую кислоту следует вводить в виде солей щелочных, либо щелочно-земельных металлов, предпочтительно калия. Для поддержания рН наиболее подходит фосфорная кислота. При этом концентрации реагентов могут достигать значений их растворимостей.

4-окси-4-цианопентановая кислота взаимодействует в водной среде с гидратом/солями гидразина с образованием 4,4'-гидразобис(4-цианопентановой) кислоты. На выход продукта положительно влияет постепенное введение гидразина в реакционную массу со скоростью до 2 мольных % в минуту, при интенсивном перемешивании. По нашим данным оптимальными условиями являются: температура 40 – 50 °С, рН 5–6. В этих условиях время реакции составляет 90–100 мин.

Рассмотрены две окислительные системы: элементарный бром и хлор/гипохлористая кислота. В обоих случаях оптимальными условиями являются: температура -2 – 2°С, интенсивное перемешивание. Окисление 4-окси-4-цианопентановой кислоты в охлаждённых растворах приводит к выпадению получающегося целевого продукта в виде белого кристаллического осадка, который легко отфильтровывается, и затем промывается разбавленными растворами минеральных кислот.

Выходы 4,4'-азобис(4-цианопентановой) кислоты достигают 96% от теории в пересчёте на левулиновую кислоту.

*Работа поддержана Красноярским краевым фондом поддержки научной и научно-технической деятельности.*

### **Список литературы**

1. Химикаты для полимерных материалов. Справочник / Под ред. Б.Н Горбунова. М.:Химия 1984. 320 с.

2. Энциклопедия полимеров. Т. 3. М.: Изд-во «Советская энциклопедия», 1977.
3. Тимохин Б.В., Баранский В.А., Елисеева Г.Д. Левулиновая кислота в органическом синтезе. Усп. хим., 1999. 68. 1. 80-93.
4. R.M.Haines, W.A.Waters, Y. Properties and reactions of alkyl free radicals in solution. Part VIII. Chem. Soc. 1955, 4256.
5. Патент FR 2578249.
6. Патент US 4684717.
7. Авт. свид. СССР №226588, МПК С 07 С, 1968.
8. Патент RU 2243213.

## ВЛИЯНИЕ ГРИБА *FUSARIUM SOLANI* НА СОСТАВ ПОЛИСАХАРИДОВ КЛЕТОЧНОЙ СТЕНКИ КАЛЛУСНОЙ КУЛЬТУРЫ СМОЛЕВКИ ОБЫКНОВЕННОЙ

**Капустина О.М., Гюнтер Е.А., Оводов Ю.С.**

*Институт физиологии Коми НЦ УрО РАН  
167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 50; e-mail: Kapustinao@mail.ru*

Проводили сокультивирование каллуса смолевки обыкновенной (*Silene vulgaris* (M.) G.) с грибом *Fusarium solani* на твердой питательной среде. Инфицирование каллуса проводили на 18-е сутки и сокультивировали с мицелием в течение трех суток до соприкосновения мицелия с каллусом.

Отмечено, что продуктивность каллуса на литр питательной среды и выход как пектина, так и внутриклеточного арабиногалактана (AG) и внеклеточного арабиногалактана (AG1) изменяется незначительно. Выход пектина, AG и AG1 составляет 2.6, 9.8 и 9.5% соответственно. Продуктивность каллуса на литр среды по пектину, AG и AG1 составляет 0.21, 0.77 и 0.21 г/л соответственно.

Основными компонентами пектина являются остатки D-галактуроновой кислоты (52%), галактозы (4%) и арабинозы (3%), минорными – остатки рамнозы (1%), ксилозы (0.8), маннозы (0.8%) и глюкозы (0.9%). Значимых изменений в составе пектина клеточной стенки смолевки под влиянием гриба выявлено не было.

Инфицирование каллуса спорами гриба не влияет на содержание основных компонентов внутриклеточного арабиногалактана AG - остатков арабинозы (6.5%) и галактозы (40%). Остатки ксилозы (3.9%), маннозы (2.0) и галактуроновой кислоты (8-13%) являются минорными. Отмечено увеличение содержания остатков галактуроновой кислоты в 1,6 раза по сравнению с контролем. Также в составе AG обнаружено увеличение содержания белка в 1,5 раза.

При исследовании внеклеточного арабиногалактана AG1, полученного из питательной среды, в сравнении с контролем, где выращивали только каллус, показано, что увеличивается количество остатков арабинозы, галактозы и рамнозы в 3.4, 1.5 и 2.3 раза соответственно.

Таким образом, *F. solani* оказывает влияние на моносахаридный состав внутриклеточного и внеклеточного арабиногалактанов каллуса смолевки обыкновенной.

*Работа выполнена при финансовой поддержке программы «Ведущие научные школы».*

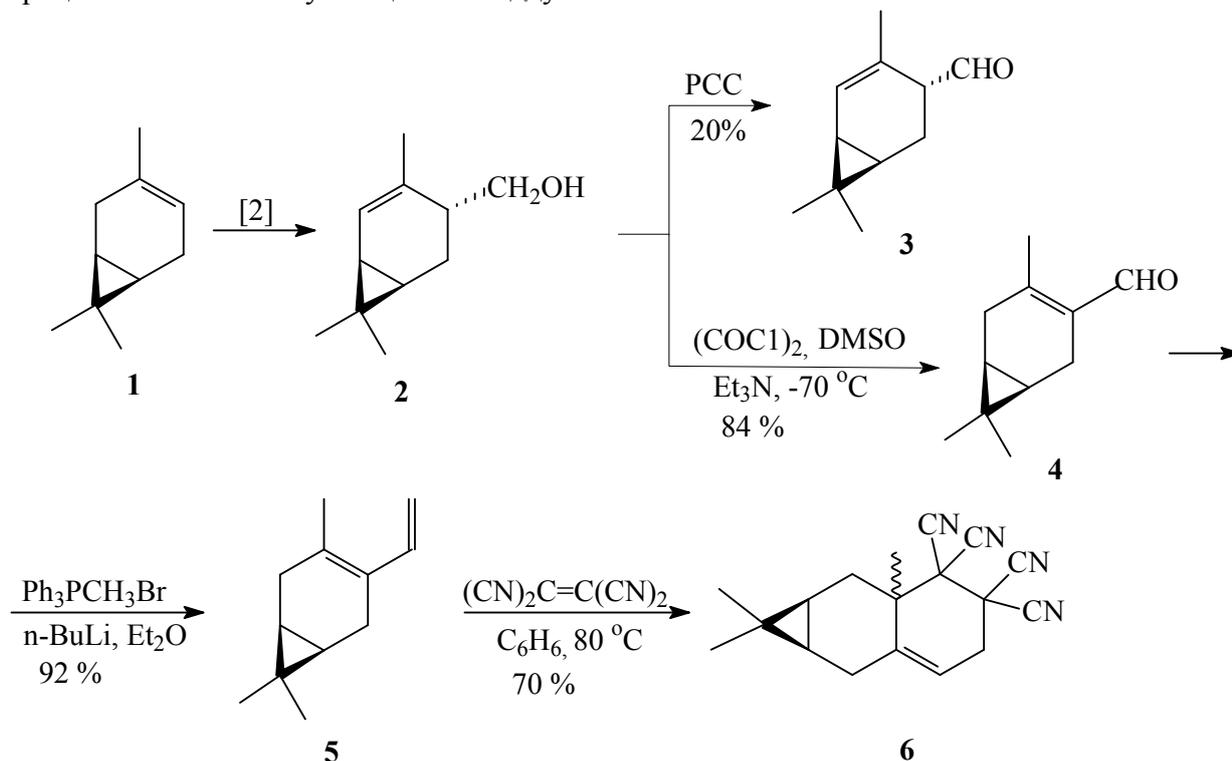
**(+)-3-КАРЕН В СИНТЕЗЕ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ДЕКАЛИНА, ОБЛАДАЮЩИХ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ**

Касрадзе В.Г., Салимова Е.В., Галин Ф.З., Ахметшин А.В., Григорьев Р.В.

Институт органической химии Уфимского НЦ РАН  
450054, г. Уфа, просп. Октября, 71; e-mail: kasradzevg@anrb.ru  
ГОУ ВПО БашГУ, 450074, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32

Целью данной работы является разработка на основе (+)-3-карена эффективных путей синтеза оптически активных производных декалина, содержащих аннелированный гем-диметилциклопропановый фрагмент, являющихся основными компонентами растений *Nardostachys jatamansi* и *Aristolochia debilis* и обладающих биологической активностью [1].

В качестве синтона нами был выбран (+)-4 $\alpha$ -гидроксиметил-2-карен **2**, который легко получается из (+)-3-карена **1** [2]. При окислении соединения **2** PCC образуется (+)-4-формил-2-карен (**3**), а окисление по Сверну протекает со сдвигом двойной связи в сопряжение с карбонильной группой и приводит к (+)-4-формил-3-карену **4**, олефинирование которого по Виттигу дает диен **5**. Вовлечением последнего в реакцию карбоциклизации с тетрацианэтиленом получен целевой аддукт **6**.



Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для ведущих научных школ НШ – 1725.2008.3, программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 7 и Федеральной целевой программы “Кадры” (ГК № 206-10).

**Список литературы**

1. Lajunen M. // Tetrahedron, 1994. Vol. 50. № 46. P.1381.
2. Ohloff G., Farnow H., Philipp W. // Lieb. Ann. Chem, 1958. Vol. 613. S 43.

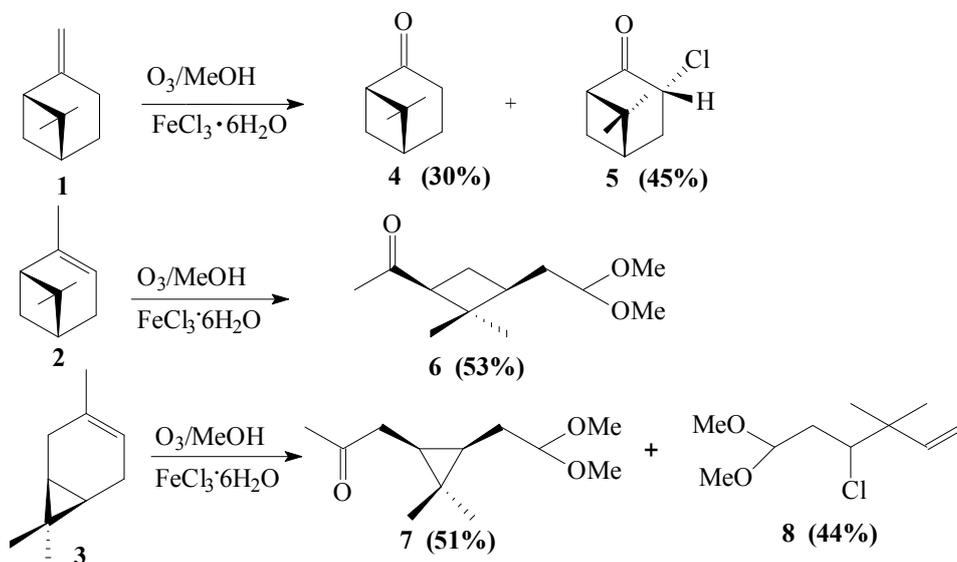
## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЕРЕКИСНЫХ ПРОДУКТОВ ОЗОНОЛИЗА МОНОТЕРПЕНОВ С ХЛОРИДОМ ЖЕЛЕЗА (III)

Касрадзе В.Г., Салимова Е.В., Гарифуллина Л.Р., Куковинец О.С.

*Учреждение Российской академии наук Институт органической химии УНЦ РАН  
450054, г. Уфа, просп. Октября, 71; e-mail: kasradzevg@anrb.ru  
ГОУ ВПО БашГУ, 450074, Уфа, ул. Заки Валиди, 32*

Известно [1], что действием солей металлов переменной валентности на перекисные продукты озонирования олефинов можно, в зависимости от реагента, ввести атом галогена, двойную связь, получить димерный продукт или осуществить реструктуризацию молекулы. Однако соединения терпенового ряда в данной реакции изучались мало. В то же время применение указанного метода разложения перекисных продуктов при озонировании природных монотерпенов может расширить их синтетический потенциал и способствовать получению новых синтонов для синтеза низкомолекулярных биорегуляторов.

С этой целью нами исследован озонирование (+)- $\beta$ - (1) и (+)- $\alpha$ - (2) пиненов, а также (+)-3-карена (3) в метаноле при 0°C с последующим разложением перекисных продуктов  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при комнатной температуре. Установлено, что в случае озонирования соединения (1) наряду с нопиноном (4) образуется его хлорпроизводное (5). Восстановление перекисных продуктов озонирования монотерпена (2) приводит к кетоацеталу (6), а разложение метоксигидропероксидов, полученных из соединения (3), протекает с образованием кетоацетала (7) и продукта раскрытия гем-диметилциклопропанового фрагмента - (8).



*Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для ведущих научных школ НШ – 1725.2008.3, программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 7.*

### Список литературы

1. Cardinale G., Grimmelihuysen J.C., Laan J.A.M., Van Lier F.P., D. van der Steen and Ward J.P. //Tetrahedron, 1989. 45. p.5971

## ХИНОЛИЗИДИНОВЫЕ АЛКАЛОИДЫ *THERMOPSIS LANCEOLATA*, ИНТРОДУЦИРОВАННОГО НА ТЕРРИТОРИИ УИФМСКОГО БОТАНИЧЕСКОГО САДА-ИНСТИТУТА УНЦ РАН

**Ковальская А.В.<sup>1</sup>, Сабилов А.А.<sup>2</sup>, Ахмадуллина Э.Ф.<sup>3</sup>, Цыпышева И.П.<sup>1</sup>,  
Андреева И.З.<sup>4</sup>, Абрамова Л.М.<sup>4</sup>, Ерастов А.С.<sup>1</sup>, Галкин Е.Г.<sup>1</sup>, Юнусов М.С.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *Институт органической химии Уфимского НЦ РАН*

450054, г. Уфа, просп. Октября, 71; e-mail: tsipisheva@anrb.ru

<sup>2</sup> *Уфимская государственная академия экономики и сервиса, г. Уфа*

<sup>3</sup> *Башкирский государственный университет, г. Уфа*

<sup>4</sup> *Уфимский ботанический сад-институт Уфимского НЦ РАН, г. Уфа*

Семейство Fabaceae (бобовые) насчитывает 657 родов и 16400 видов. Количество хинолизидиновых алкалоидов, выделенных из растений этого семейства, – 603. Наибольшее содержание этих алкалоидов зафиксировано в растениях родов *Cytisus*, *Laburnum*, *Lupinus*, *Sophora*, *Thermopsis*, *Genista*, *Maackia*, *Camoensia*, и в некоторых других [1].

Представители рода *Thermopsis* хорошо изучены [2], но алкалоидный состав растений рода *Thermopsis*, произрастающего на территории Республики Башкортостан, до настоящего времени не изучался. С целью оценки целесообразности введения в культуру изучен алкалоидный состав *Thermopsis lanceolata*, интродуцированного на территории Уфимского ботанического сада-института УНЦ РАН.

Растительное сырье (наземная часть) было собрано в июне 2010 г. в период цветения. Пробоподготовка и выделение суммы алкалоидов проводились по стандартной методике [2]; сумма алкалоидов образца исследуемого растения составила 1.5% от массы сухого растительного сырья. Данные по составу мажорных компонентов представлены в таблице.

*Мажорные компоненты суммы алкалоидов наземной части <i>Thermopsis lanceolata</i> , %		
1	Пахикарпин	24.5
2	Термопсин	17.5
3	Метилцитизин	15.8
4	Термопсамин	12.6
5	Цитизин	11.3
6	Анагирин	3.6

\*На основании данных хроматомасс-спектрометрии (Thermo Finnigan MAT95XP, метод ионизации электронный удар 70 eV, температура инжектора 290 °С, колонка HP-5MS; режим: начальная температура 120 °С 3 мин, нагрев до 250 °С со скоростью 6 °/мин, нагрев до 290 °С со скоростью 10 °/мин, изотерма 290 °С 5 мин). Структуры алкалоидов подтверждены данными ЯМР-спектроскопии и сравнением физико-химических констант с литературными.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для ведущих научных школ № НШ-3756.2010.3 и Министерства образования и науки (Госконтракт №14.740.11.0367).

### Список литературы

- Russell J. Molyneux, Kip E. Panter. The Alkaloids: Chemistry and Biology, 2009. 67. 143-216; Юнусов С.Ю. Алкалоиды, Ташкент: ФАН АН РУз, 1981. 418.
- S. Ohmiya, H. Otomasu, I. Murakoshi. Phytochemistry, 1984. 23. 2665-2667; К. А. Sabirov, S. Iskandarov, T. T. Shakirov. Chemistry of Natural Compounds, 1969. 5. 113-114.

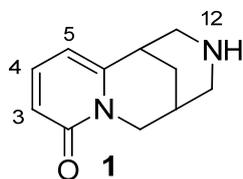
## СИНТЕЗ НОВЫХ 3-, 4-, 5- И 12-ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ХИНОЛИЗИДИНОВОГО АЛКАЛОИДА (-)-ЦИТИЗИНА

Ковальская А.В.<sup>1</sup>, Цыпышева И.П.<sup>1</sup>, Лобов А.Н.<sup>1</sup>, Басченко Н.Ж.<sup>1</sup>,  
Сапожникова Т.А.<sup>1</sup>, Вахитова Ю.В.<sup>2</sup>, Юнусов М.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт органической химии Уфимского НЦ РАН  
450054, г. Уфа, просп. Октября, 71; e-mail: tsipisheva@anrb.ru

<sup>2</sup> Институт биохимии и генетики Уфимского НЦ РАН, Уфа

Отдельную группу препаратов для лечения нейродегенеративных заболеваний представляют лиганды никотиновых ацетилхолиновых рецепторов (нАХР) [1,2]. К настоящему времени найдено огромное число лигандов нАХР, синтетических и природного происхождения, значительную часть которых составляют алкалоиды и их производные, включая хинолизидиновый алкалоид (-)-цитизин [1].



В последнее десятилетие синтезированы многочисленные производные этого алкалоида и исследована их активность в отношении нАХР, как на молекулярных моделях, так и *in vivo* [5-10]. С целью создания расширенных библиотек биологически активных производных (-)-цитизина разработаны методы функционализации его 2-пиридинового ядра на основе альтернативного синтетического подхода - прямого введения азотсодержащих заместителей в пиридиновое ядро молекулы (-)-цитизина **1** или его галогенсодержащих аналогов.

Показана возможность вовлечения производных (-)-цитизина и некоторых других хинолизидиновых алкалоидов в реакцию Дильса-Альдера, приводящего к образованию новых циклических систем.

Осуществлена интенсификация реакции аза-Михаэля 12-карбоксамид (-)-цитизина в условиях сверхвысоких давлений (СВД).

Проведены первичные биологические испытания.

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

### Список литературы

1. M. N. Romanelli, F. Gualtieri. *Medical Research Reviews*, 2003. 4, 393.
2. M. N. Romanelli, P. Gratterer, L. Guandalini, E. Martini, C. Bonaccini, F. Gualtieri. *ChemMedChem*, 2007. 2. 746.
3. N.W. Seale. *NeuroReport*, 2003. 85.
4. E. Carbonelle. *Eur. J. Pharmacology*, 1998. 360. 155.
5. S.R. Breining. *Curr. Top. Med. Chem.*, 2004. 4. 609.
6. O. Nicolotti, C. Canu Boido, F. Sparatore, A. Carotti. *IL Farmaco*, 2002. 57. 469.
7. А.С. Трифиленков, А.П. Ильин, Д.В. Кравченко, Б.И. Дорогов, С.Е. Ткаченко, А.В. Иващенко. *Химия и химическая технология*, 2005. 48. 96.
8. R. W. Fitch, Y. Kaneko, P. Klaperski, J.W. Daly, G. Seitz, D. Gundisch. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2005. 15. 1221.
9. J.A. Abin-Carryquiry, M.H. Voutilainen, J. Barik, B. K. Cassels, P. Iturriaga-Vasquez, I. Dermudez, C. Durand, F. Dajas, S. Wonnacott. *European Journal of Pharmacology*, 2003. 44. 503.
10. B. Tasso, C. Canu Boido, E. Terranova, C. Gotti, L. Rigantu, F. Clementi, R. Artali, G. Bombieri, F. Meneghetti, F. Sparatore. *J. Med. Chem.*, 2009. 52, 4345.

## ВЛИЯНИЕ РАСХОДА ДИОКСИДА ХЛОРА НА СОДЕРЖАНИЯ АОХ ПРИ ЕСF ОТБЕЛКЕ СУЛЬФАТНОЙ ХВОЙНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

**Кокшаров А.В., Стебунов О.Б.**

*ОАО «ВНИИБ»; e-mail: k0av@mail.ru*

В процессе отбелики сульфатной хвойной целлюлозы с использованием хлорсодержащих реагентов образуются хлорорганические соединения, которые могут представлять опасность. В практике указанные соединения принято характеризовать показателем АОХ (Adsorbable Organic Halogen), который измеряется согласно стандарту ГОСТ Р 55661-2006 (ISO 11480:1997). Современные схемы отбелики, применяемые на практике, не предполагают использование элементарного хлора и гипохлорита натрия (ЕСF отбелика). Отбелика ведется, в основном, с использованием кислородсодержащих реагентов, гидроксида натрия и диоксида хлора. Адсорбируемые органические соединения образуются в целлюлозе из-за применения в процессе отбелики диоксида хлора. Величина АОХ в беленой хвойной сульфатной целлюлозе зависит, в основном, от расхода диоксида хлора на отбелику, который разный для каждого производителя и зависит, в свою очередь, от вида сырья для варки, жесткости небеленой целлюлозы, схемы отбелики.

Для исследования влияния расхода диоксида хлора на отбелику на содержание величины АОХ в беленой хвойной целлюлозе брали целлюлозу, сваренную сульфатным способом из смеси сосны и ели (50:50) до жесткости 40 единиц Каппа и отбеливали без элементарного хлора (ЕСF) по схеме КЩО-Д0-Щп-Д1-Щп-Д2 до белизны 89%, где КЩО – кислородно-щелочная обработка, Д0, Д1, Д2 – обработки диоксидом хлора, Щп – щелочная обработка с пероксидом водорода. Расход диоксида хлора на отбелику варьировался от 35 до 24,5 кг/т абсолютно сухой целлюлозы в единицах активного хлора. Снижение расхода диоксида хлора на отбелику компенсировалось, в основном, увеличением интенсивности КЩО (увеличение температуры и расхода щелочи) и увеличением расхода пероксида водорода. В представленных результатах показано количество АОХ в беленой сульфатной хвойной целлюлозе при разных расходах диоксида хлора на отбелику.

### *Содержание АОХ в беленой сульфатной хвойной целлюлозе*

Расход диоксида хлора на отбелику, кг/т а.с.ц-зы (в единицах активного хлора)	Концентрация АОХ в пробе, мг/кг а.с. целлюлозы
35	153
33	147
27,5	115
24,5	110

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

Величину АОХ (в мг/кг а.с.ц-зы), в первом приближении, в беленой целлюлозе можно выразить формулой  $АОХ = K \cdot Д$ , где  $K = 4,4$  – для данного случая, Д – расход диоксида хлора на ЕСF отбелику в единицах активного хлора.

Величина коэффициента К будет зависеть, в основном, от распределения диоксида хлора по ступеням отбелики, условий отбелики и расхода щелочи и пероксида на ступенях КЩО и ЩП. Для сульфатной лиственной беленой целлюлозы при аналогичной схеме отбелики коэффициент К был больше и равнялся 6,2. Это говорит о том, что при отбелике сульфатной лиственной целлюлозы содержание образовавшихся АОХ в целлюлозе получается выше, чем при отбелике сульфатной хвойной целлюлозы, при равных расходах диоксида хлора на отбелику.



## СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ, ПРЕДОБРАБОТАННОЙ СМЕСЬЮ $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$

**Колосов П.В., Базарнова Н.Г., Маркин В.И., Дорогайкина Д.А.**

ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный университет»  
656049, г. Барнаул, просп. Ленина, 61; e-mail: petro.kolosov@gmail.com

На кафедре органической химии АлтГУ на протяжении последних лет проводятся работы, направленные на изучение состава и продуктов модифицирования растительного сырья в полимерные композиции без предварительного разделения на отдельные компоненты [1, 2]. В последнее время все активнее изучаются процессы предварительной обработки растительного сырья: использование бифункциональных соединений в качестве сшивающих реагентов [3], проведение химического модифицирования под воздействием МВИ [4]. На кафедре органической химии АГУ было предложено в качестве предобработки при карбоксиметилировании использовать, ранее изученную в Сибирском государственном университете как делигнифицирующую, смесь  $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ .

В связи с вышеизложенным цель данной работы: изучить влияние предобработки смесью  $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  на свойства продуктов карбоксиметилирования. В качестве объекта исследования нами была использована древесина сосны *Pinus silvestris* (фракция 0,315–0,635).

Исследовано влияние условий предварительной обработки в смеси (жидкостный модуль) на свойства древесины сосны. Содержание лигнина (17 %) выше, а целлюлозы (62%) сопоставимо с продуктом, полученным с предобработкой смесью  $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ . Установлено, что для получения продуктов карбоксиметилирования древесины сосны, обладающих комплексом полезных свойств, следует проводить предварительную обработку при жидкостном модуле – 10. Содержание КМГ в карбоксиметилированной древесине без предварительной обработки составило 9,2 %, в образце, подвергнутом предварительной обработке смесью  $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  КМГ, – 25 %, что сопоставимо с продуктом, полученным с предобработкой смесью  $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ . Предобработка смесью  $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  влияет на молекулярную массу целлюлозы в меньшей степени (СП = 760, СП целлюлозы из исходной древесины сосны 800), по сравнению с полученной после предобработки смесью  $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ , (СП = 660).

### Список литературы

1. Н.Г. Базарнова и др. Алкилирование лигноуглеводных материалов с использованием механохимического метода // Химия в интересах устойчивого развития, 1998. №6. С. 223.
2. В.И. Маркин и др. О взаимодействии лигноуглеводных материалов с монохлоруксусной кислотой // Химия растительного сырья, 1997. Т.1. №1. С. 26-28.
3. П.В. Колосов и др. Свойства продуктов карбоксиметилирования, полученных из древесины сосны, модифицированной раствором формальдегида в щелочной среде // Химия растительного сырья, 2009. № 3. С. 39-42.
4. М.Ю. Чепрасова и др. Карбоксиметилирование древесины сосны под воздействие микроволнового излучения // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы IV Всероссийской конференции. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2009. Кн. 1. С. 100-101.

## ЛИГАНДНЫЕ СВОЙСТВА D-ГЛЮКОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ПРОТИВООПУХОЛЕВАЯ АКТИВНОСТЬ ЕЁ СОЕДИНЕНИЙ С ИОНАМИ 3d-ЭЛЕМЕНТОВ

**Конкина И.Г.<sup>1</sup>, Князева О.А.<sup>2</sup>, Муринов Ю.И.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *Институт органической химии Уфимского НЦ РАН  
450054, г. Уфа, просп. Октября, 71; e-mail: irkonk@anrb.ru*

<sup>2</sup> *Башкирский государственный медицинский университет Росздрава  
450000, г. Уфа, ул. Ленина, 3*

Как известно, углеводы различных классов способны оказывать многостороннее влияние на все системы живых организмов. С тех пор, как были показаны уникальные свойства 1,3-гликанов, обладающих выраженной противоопухолевой активностью, действие этих полисахаридов является стимулом для исследователей, пытающихся найти методы более безопасной терапии онкологических заболеваний. Повышения эффективности существующих способов лечения можно добиться при включении в их схему препаратов, усиливающих противоопухолевую резистентность за счет стимуляции иммуногенеза. Одним из вариантов является использование соединений класса углеводов, представителем которого является и D-глюконовая кислота (Glcac). Особый интерес в данном случае представляют координационные соединения биогенных металлов, для ряда которых отмечено как иммуномодулирующее, так и цитотоксическое действие. Glcac – полиидентатный лиганд, содержащий семь потенциальных донорных атомов кислорода (одну карбоксильную и пять гидроксигрупп), способный взаимодействовать с ионами металлов путем образования как ионных, так и донорно-акцепторных связей, и реализующий, в зависимости от условий синтеза, различные варианты состава комплексов и строения координационного узла. Нами был синтезирован ряд комплексных соединений 3d-элементов – Mn(II), Co(II), Fe(II), Cu(II), Zn(II) с Glcac (M-GI), получены данные об их составе и строении. Представляет интерес то, что при выявленном значительном снижении острой токсичности M-GI, по сравнению с неорганическими соединениями, показано сохранение уровня их цитотоксичности (относительно клеток мышины миеломы Sp2/0 Ag14 и эритролейкемических клеток человека K562).

Исследование *in vivo* иммуномодулирующего действия M-GI продемонстрировало существенное увеличение уровня IgG, в некоторых случаях превышающее 100% по отношению к уровню в группе нелеченных животных. Противоопухолевая активность была показана *in vivo* на мышях линии BALB/c с мышинной миеломой в сравнении с цитостатиком циклофосфаном. Было зарегистрировано как торможение развития асцита (в 30% случаев 100%-е), так и увеличение (на десятки процентов) продолжительности жизни животных.

Обнаружен также эффект выравнивания под влиянием M-GI такого показателя гуморального иммунитета, как уровень конформационной формы компонента C3(H<sub>2</sub>O) системы комплемента (C3Aq), который коррелирует с уровнем известного опухолевого маркера СА-125. C3Aq был определен в венозной крови больных с диагнозами рак молочной железы в I-IIА стадиях, диффузная и узловатая мастопатия, фиброаденома, ходжкинские (лимфогранулематоз) и неходжкинские (лимфосаркома) лимфомы в сравнении с практически здоровыми лицами. Во всех вариантах отмечено корригирующее влияние M-GI, причем в ряде случаев данный показатель становился достоверно ( $p < 0,05$ ) не отличимым от контроля.

Таким образом, данный способ сочетания цитотоксической активности и иммуномодулирующих свойств представляется перспективным для дальнейшего исследования с целью использования при процессах онкогенеза.

## СРАВНЕНИЕ СОСТАВА БЕТУЛИНА-СЫРЦА, ВЫДЕЛЕННОГО РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ

**Коптелова Е.Н., Кутакова Н.А., Третьяков С.И.**

*Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова  
163002, г. Архангельск, наб. Северной Двины, 17; e-mail: elen-koptelova@yandex.ru*

Кора березы служит источником разнообразных экстрактивных веществ (ЭВ). Наиболее богата ими внешняя кора березы – береста, в экстрактах которой преобладает двухатомный спирт ряда лупана – бетулин. Содержание бетулина во внешней коре составляет от 10 до 40 % от массы абсолютно сухого вещества (а.с.в.) [1]. Доступность и биологическая активность бетулина ставят его в ряд ценных природных соединений.

Нами был изучен состав бетулина-сырца, выделенного различными способами (см. таблицу). Качественный и количественный состав продуктов исследовался на хромато-масс-спектрометре GCMS – QP 2010 Plus фирмы Shimadzu.

*Состав бетулина-сырца, выделенного разными способами*

Способ извлече-ния	Вид бересты	Метод получения	Содержание, % от суммы ЭВ		
			Бетулин	Лулеол	Сумма
Первый *	Промышлен-ная	Дефлегмационный	57,8	26,9	84,7
		Настаивание с двукратной сменой растворителя	80,2	12,6	92,8
		Настаивание с двукратной сменой растворителя и обработкой ультразвуком	70,4	27,8	98,2
	Свежезаго-товленная	Настаивание с двукратной сменой растворителя	44,7	18,9	63,6
Второй **	Промышлен-ная	Дефлегмационный	70,6	26,3	96,9
		Настаивание с двукратной сменой растворителя	78,8	13,2	92,0
		Настаивание с двукратной сменой растворителя и обработкой ультразвуком	64,9	28,8	93,7

\* - частичная отгонка растворителя и осаждение водой

\*\* - полная отгонка растворителя

Основной фракцией этанольного экстракта бересты являются два тритерпеноида: бетулин и лулеол. Идентификация компонентов при сравнении с базой данных библиотеки масс-спектрометра проведена с высокой вероятностью (индекс сходства с табличными спектрами превышал 80%) [2]. Метод настаивания с двукратной сменой растворителя обеспечивает максимальное содержание бетулина в экстракте.

### **Список литературы**

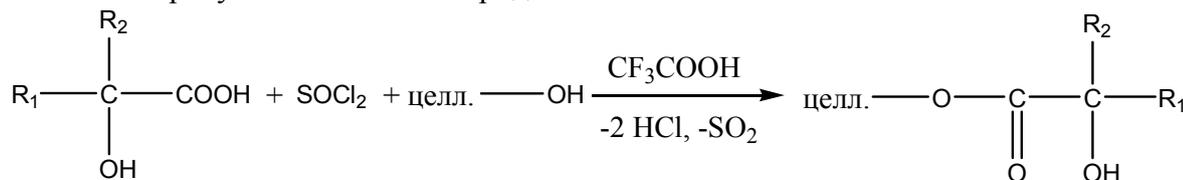
1. А.Н. Кислицын. Экстрактивные вещества бересты: выделение, состав, применение // Химия древесины, 1994. № 3. С. 3-28.
2. С.А. Кузнецова, Б.Н. Кузнецов, О.Ф. Веселова. Изучение состава гексанового экстракта бересты и его токсико-фармакологических свойств // Химия растительного сырья, 2008. № 1. С. 45-49.

## СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С АЛИФАТИЧЕСКИМИ ОКСИКИСЛОТАМИ

**Коренева Н.В., Зонова В.Ю., Коньшин В.В.**

*ГОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова»  
656038, Алтайский край, г. Барнаул, просп. Ленина, 46*

Целью работы явилось исследование кинетических закономерностей реакции ацилирования целлюлозы алифатическими  $\alpha$ -оксикислотами в среде трифторуксусной кислоты в присутствии тионилхлорида:



где  $R_1$  –  $-CH_3$ ,  $-C_6H_5$ ;  $R_2$  –  $-H$ ,  $-CH_3$ .

В виду того, что реакция ацилирования целлюлозы является гетерогенной и протекает на поверхности раздела твердой и жидкой фаз, обработку полученных данных проводили по уравнению Ерофеева-Колмогорова.

Термодинамические параметры активированного комплекса реакции ацилирования целлюлозы алифатическими  $\alpha$ -оксикислотами определяли на основании уравнения Эйринга. Результаты расчета термодинамических параметров активированного комплекса приведены в таблице.

*Термодинамические параметры активированного комплекса реакции ацилирования целлюлозы алифатическими  $\alpha$ -оксикислотами*

$\alpha$ -оксикислота, входящая в состав сложного эфира целлюлозы	Энтальпия активации ( $\Delta H^\ddagger$ ), кДж/моль	Энтропия активации ( $\Delta S^\ddagger$ ), Дж/(моль·К)	Свободная энергия активации ( $\Delta G^\ddagger$ ), кДж/моль
$\alpha$ -оксиизомаляновая кислота	123,46	425	256,71
Гликолевая кислота	38,62	-266	121,87
Миндальная кислота	20,98	-338	126,89

Исходя из полученных данных, можно предположить, что на протекание реакции ацилирования целлюлозы алифатическими  $\alpha$ -оксикислотами существенное влияние оказывает заместитель, входящий в состав  $\alpha$ -оксикислот. Электроноакцепторные заместители (например,  $C_6H_5-$ ) приводят к большей устойчивости активированного комплекса, в связи с чем синтез фенолоксиацетатов целлюлозы протекает с большим трудом. Электронодонорные заместители ( $CH_3-$ ), наоборот, способствуют быстрому превращению активированного комплекса в продукты реакции (сложные эфиры целлюлозы).

## НАУКА И ОБРАЗОВАНИЕ КАК ТРАНСФЕР ТЕХНОЛОГИЙ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ БИОМАССЫ ЛЕСА

Короткий И.В.<sup>1</sup>, Короткий В.П.<sup>2</sup>, Рыжов В.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> консультант, г. Нижний Новгород

<sup>2</sup> ООО НТЦ «Химинвест», г. Нижний Новгород

*В России – самой лесной державе Мира – лесохимии должна быть отведена особая роль в полной, комплексной и глубокой переработке продуктов жизнедеятельности леса. Всякое сырье желательно использовать без отходов и получать при этом наиболее ценные и востребованные продукты.*

Лес – единственный возобновляемый природный ресурс. Помимо того, что это колоссальный источник сырья, леса играют ключевую роль в поддержании экологического равновесия и устойчивого развития всего живого. Можно считать, что сырьевая база практически бесконечна, необходимо только правильно охранять и оберегать ее, проводить мероприятия по восстановлению и, главное, грамотно использовать лесные ресурсы.

Самые острые проблемы лесопромышленного комплекса – привлечение инвестиций в глубокую переработку, освоение новых лесных ресурсов, создание инфраструктуры в лесу, восстановление и охрану – Лесной кодекс в достаточном объеме решить не сможет, а просто превращает лес в товар [1]. Лесная отрасль – это огромный раздел экономики страны. Для вывода его из кризиса одних только денег недостаточно, нужно еще и понимание того, как это сделать (для более скорого и эффективного решения проблем).

При современных условиях использования лесных ресурсов в нашей стране наблюдаются огромные потери лесного сырья. На лесосеках при сплошных рубках в отходах остается не менее 20% биомассы дерева, а при рубках ухода – 80-100%, на нижних складах – 12-14%. Ежегодно остаются на лесосеках 50-60 млн. м<sup>3</sup> лесосечных и 70 млн. м<sup>3</sup> промышленных отходов. При заготовке около 400 млн. м<sup>3</sup> деловой древесины в год примерно столько же уходит в отходы.

Накопившиеся в России огромные запасы спелой и перестойной древесины лиственных пород не только препятствуют переформированию лиственных насаждений в более ценные хвойные древостои, но и создают в результате естественного отпада, особенно перестойных древостоев, высокую пожарную опасность в лесах, способствуют размножению лесных вредителей, фитозаболеваний и расходуют в процессе гниения значительное количество атмосферного кислорода.

В то же время имеется большой резерв малоиспользуемого природного сырья: низкосортной (мягколиственных пород, прежде всего – осины) и мелкотоварной древесины. Наступление мягколиственных пород, особенно осины, быстро нарастает. Осина легко заселяет гари, вырубки, заброшенные пашни, вытесняя ель, дуб, иногда сосну, образуя чистые или перемешанные с березой лесопокрытые площади. Спелые и перестойные осинники должны вырубаться и поступать в переработку, однако чаще всего срубленную или на корню осину оставляют на лесосеке, а 30% вывезенной осины идет на дрова. Решение проблемы промышленного использования таких насаждений имеет важное не только национальное, но и глобальное мировое значение.

Расчеты ученых показывают, что малый бизнес в области глубокой переработки леса и недревесных лесных ресурсов может дать до 50 млрд. руб. дохода и занять около 200 тыс. рабочих мест.

В области производства физиологически активных веществ, полученных из биомассы дерева, в России есть уникальные разработки, однако по внедрению их в промышленное производство мы, к сожалению, отстаем от зарубежных стран [2].

В последнее время остро поднимается вопрос о комплексном использовании всей биомассы, в том числе и кроны. Огромным потенциалом в этом может стать получение биологически активных веществ из древесной зелени хвойных пород [3].

Один из продуктов на основе хвои, получивший широкое распространение в косметической промышленности, но, к сожалению, мало используемый в сельском хозяйстве, – хвойная хлорофилло-каротиновая паста. Используют хлорофилло-каротиновую пасту для лечения ожогов, обморожений, язв. Хвойной пастой витаминизируется значительная часть косметической продукции [4]. Но, все же, приоритетным направлением является применение в сельском хозяйстве. Хвойная хлорофилло-каротиновая паста – биологически активный препарат, технология получения которого вполне разработана. Хлорофилло-каротиновая паста – поливитаминный продукт, получаемый путём экстракции древесной зелени.

Рассматриваемый лесохимией круг вопросов очень широк, поэтому подготовить хорошего специалиста для такой работы очень сложно. Но готовить специалистов в области глубокой переработки древесных ресурсов необходимо, если мы хотим правильно использовать то богатство, которым обладает наша страна. В лесу есть практически все физиологически активные вещества, необходимые для жизнедеятельности человека. Если бы дерево в процессе своей жизни не смогло обеспечить свою защиту от вредителей и болезней, то оно бы погибло. А оно борется против болезней, вирусов, насекомых-вредителей [5].

Сухой перегонкой из лиственной и сосновой древесины получают деготь и смолу, древесный уголь и активированный уголь. Углежжение (получение древесного угля), наряду со смолокурением (получение смол) и дегтярным производством (получение дегтя), является старейшим русским производством, возникшим еще в XIV в. и всегда игравшим значительную роль в экономике России. Производству древесного угля и улучшению его качественных показателей всегда уделялось особое внимание, так как значительная часть его расходовалась не только для нужд металлургии, но и для производства продукции военного назначения. В России накануне первой мировой войны действовало около 800 кустарных установок для сухой перегонки древесины различных конструкций, на которых вырабатывался не только древесный уголь, но и смолы пиролиза, скипидар, уксуснокальциевый порошок. Россия в 1913 г. производила около 1 млн. т в год кускового топливного древесного угля. За годы Советской власти углежжение развилось в отдельную мощную ветвь пирогенетической переработки (пиролиз) древесины в лесохимической промышленности. Если в 30–40-е гг. большинство работающих производств (периодически действующие с большим количеством ручного труда) обладали низкой производительностью, то в середине XX в. были разработаны и внедрены уже непрерывно действующие установки по производству древесного угля. В СССР до 1990 г. действовало восемь крупных заводов по производству древесного угля, но, что немаловажно, работало значительное количество передвижных углевыжигательных печей УВП. Суммарный объем произведенного угля составлял 150 тыс. т угля в год, причем древесного угля катастрофически не хватало. В настоящее время объем производства древесного угля в России составляет около 80 тыс. т в год. [6].

Необходим новый подход к глубокой переработке биомассы леса. Лесохимические предприятия, созданные во времена СССР, не выдержали испытания рынка, и большая их часть перестала существовать или находится в очень плачевном состоянии.

В НТЦ «Химинвест» совместно с ведущими специалистами лесотехнических учебных институтов разработано несколько уникальных технологий и программ получения новых современных лесохимических продуктов, востребованных рынком с использованием новых установок блочно-модульного типа.

К сожалению, попытки ученых тонут в бюрократии волокиты. Практически развалилась отраслевая наука, но сохранилась школа лесохимии: это Архангельск, Санкт-Петербург, Екатеринбург, Красноярск, сохранены научные кадры.

Следует изучать и применять методы глубокой переработки древесной биомассы (низкосортной древесины лиственных и хвойных пород, древесной зелени). Для развития лесохимии в России нужны не только разработка технологии и проекта, приобретение и изготовление оборудования, кадры (технологи и лаборанты), но самое главное – необходима поддержка государства.

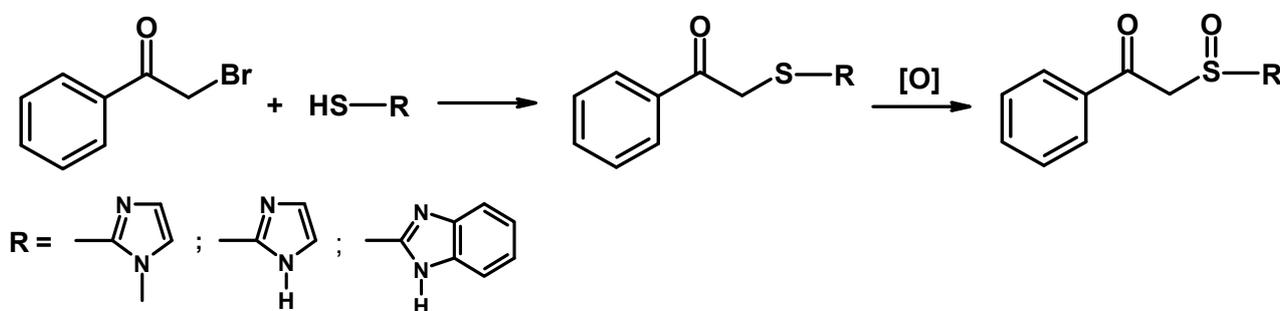
#### *Список литературы*

1. Дмитриев Д., Алексеев М. Лесопромышленный комплекс: проблемы, перспективы развития // ЛесПромИнформ, 2006. №32. С. 8-9.
2. Кузнецов А. Дерево – это мощная фабрика // ЛесПромИнформ, 2009. № 63. С. 112-114.
3. Рунова Е.М., Угрюмов Б.И. Комплексная переработка зелени хвойных пород с целью получения биологически активных веществ // Химия растительного сырья, 1998. №1. С. 57–60.
4. Тафинцев Г. Сосна // Химия и жизнь, 1972. №10. С.73-75.
5. Макаренко А. Лесное хозяйство Северного края и лесозащита. Архангельск: Северное краевое издательство, 1931. 140 с.
6. Рыжов В.А. Термическая переработка древесины // Лесной эксперт, 2006. № 30. С. 9.

**СИНТЕЗ НОВЫХ ИМИДАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ  $\beta$ -КЕТОСУЛЬФОКСИДОВ****Крымская Ю.В., Логинова И.В., Рубцова С.А., Кучин А.В.***Институт химии Коми НЦ УрО РАН**167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48; e-mail: julia.krym@gmail.com*

Известно, что имидазолсодержащие сульфоксиды проявляют физиологически активные свойства [1]. Кетосульфоксиды применяются в медицине, в асимметрическом синтезе, в качестве экстрагентов палладия и платины, регуляторов роста растений, флотореагентов, комплексообразователей металлов [2-4]. Объединение различных функциональных групп в структуре сульфоксидов позволяет значительно расширить их применение.

В данной работе представлено хемоселективное окисление имидазолсодержащих  $\beta$ -кетосульфидов *m*-хлорпероксибензойной кислотой и диоксидом хлора до сульфоксидов. Ранее мы сообщали о результатах окисления кетосульфидов [5] и полифункциональных сульфидов [6] диоксидом хлора. Исходные полифункциональных  $\beta$ -кетосульфиды синтезированы нами по реакции соответствующих тиолов с бромацетофеноном.



Структуры полученных соединений доказаны методами ИК и ЯМР-спектроскопии.

**Список литературы**

1. Shin J.M., Cho Y.M., Sachs G. J. Am. Chem. Soc., 2004. 126. 7800.
2. Carreño M.C., Ruano J.L.G., Martín A.M., Pedregal C., Rodríguez J.H., Rubio A., Sanchez J, Solladie G. J. Org. Chem, 1990. 55. 2120.
3. Улендеева А.Д., Никитина Т.С., Баева Л.А., Ляпина Н.К. Нефтехимия, 2002. 228.
4. Кривоногов В.Е., Афзалетдинова Н.Г., Муринов Ю.И., Хисамутдинов Р.А., Толстикова Г.А., Спирихин Л.С. ЖПХ, 1995. 68. 828.
5. Логинова И.В., Ашихмина Е.В., Рубцова С.А., Крымская Ю.В., Кучин А.В. ЖОрХ, 2008. 44. 1799.
6. Логинова И.В., Родыгин К.С., Рубцова С.А., Слепухин П.А., Кучин А.В., Полукеев В.А. ЖОрХ, 2011. 47. 125.

## ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ФИТОЭКДИСТЕРОИДОВ НА ОРГАНИЗМ ЛАБОРАТОРНЫХ ЖИВОТНЫХ

Кудяшева А.Г.<sup>1</sup>, Андреева Л.И.<sup>2</sup>, Володин В.В.<sup>1</sup>, Володина С.О.<sup>1</sup>, Быкова А.А.<sup>2</sup>,  
Пыстина А.В.<sup>3</sup>, Стрекаловская А.В.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт биологии Коми НЦ УрО РАН  
167982, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, 28; e-mail: kud@ib.komisc.ru

<sup>2</sup> Военно-медицинская академия им. С.М. Кирова  
194044, г. Санкт-Петербург, ул. Лебедева, 6

<sup>3</sup> Сыктывкарский государственный университет  
167000, г. Сыктывкар, Октябрьский просп., 55

В Институте биологии Коми НЦ УрО РАН проводятся многолетние исследования фитоекдистероидов, выделенных из растения *Serratula coronata* L. Представлены результаты исследований биологического и адаптогенного действия Серпистана на организм животных. Биологическую активность Серпистана в диапазоне доз 0.5-50 мг/кг и при разных воздействиях (гипер- и гипотермия, гипокинезия, освещение, хроническое облучение в малых дозах) оценивали по поведенческим реакциям лабораторных животных (тесты открытого поля, Порсолта, Т-образный, крестообразный лабиринты). Анализировали физиологические и биохимические показатели. Адаптогенное действие оценивали по актопротекторному, ЦНС-тонизирующему, анаболическому действию препаратов. Установлено, что Серпистен в диапазоне доз не обладает ни острой (10 - 3000 мг/кг), ни кумулятивной (5-500 мг/кг) токсичностью. При минимальной суммарной дозе 10 мг/кг Серпистана энергетика и выносливость к экстремальным нагрузкам у мышей достоверно усиливаются, а конечная доза 50 мг/кг может расцениваться как уровень достижения устойчивого адаптогенного эффекта. При этом у половозрелых мышей при хроническом потреблении раствора Серпистана в диапазоне доз от 5 до 500 мг/кг не обнаружено явно выраженного анаболического и катаболического эффектов. Установлено, что наблюдаемые эффекты по всем исследуемым критериям зависели от дозы Серпистана, длительности его поступления в организм и времени анализа после действия препарата. В экспериментах на лабораторных мышках и крысах исследован механизм стресс-протекторного действия фитоекдистероидов на организменном и клеточном уровне. Показано, что механизм действия фитоекдистероидов связан с активацией свободнорадикальных процессов, увеличением индуцибельного белка стресса Hsp 70. Обнаружено, что введение Серпистана в дозах 12 и 30 мг/кг приводит к индукции биосинтеза белков теплового шока семейства 70 (Hsp70 и Hsc70) в различных тканях крыс, наиболее выраженный в печени и сердце. На основании данных морфо-функциональных и биохимических показателей установлено, что курсовое введение Серпистана запускает механизмы срочной адаптации, наилучшим образом проявляющиеся в тканях животных, что свидетельствует об активации защитных механизмов клетки. Обнаруженные эффекты Серпистана позволяют рекомендовать фитоекдистероиды в качестве эффективных адаптогенов и стресс-протекторных средств.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН №21 (№ 09-П-4-1013).

## ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ $\beta$ -КАРОТИНА И КСАНТОФИЛЛОВ МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ В ДИКОРАСТУЩИХ ЯГОДАХ

**Кузиванова О.А., Лашманова Е.А., Дымова О.В.**

*Институт биологии Коми НЦ УрО РАН*

*167982, г. Сыктывкар, Коммунистическая, 28; e-mail: kuzivanova@ib.komisc.ru*

Сохранению здоровья человека способствует регулярное употребление дикорастущих ягод, что обусловлено содержанием в них веществ с антиоксидантными свойствами, такими как каротиноиды (Кар). Они являются нейтрализаторами активных форм кислорода, защищают мембраны и другие клеточные структуры от окислительного стресса, являются эффективными протекторами зрения, препятствуют развитию рака и сердечно-сосудистых заболеваний [1].

Целью работы было модифицировать метод выделения желтых пигментов из плодов, изучить содержание и состав каротиноидов в дикорастущих ягодах морошки, черники, брусники и клюквы.

Образцы зрелых ягод замораживали и до анализа хранили при  $-76\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Для выделения и последующего ВЭЖХ анализа пигментов из ягод нами была модифицирована методика определения каротиноидов в соке облепихи [2]. Из лиофильно высушенного материала Кар экстрагировали ацетоном. Затем следовал этап концентрирования. Разделение Кар проводили методом ВЭЖХ с обращенной фазой («KNAUER», Германия) при длине волны 440 нм. Отфильтрованный экстракт пигментов (100 мкл) с помощью микрошприца наносили на колонку 4.0×250 мм Диасфер-110-C18NT с размером частиц 5 мкм. Пигменты элюировали при градиентном режиме в течение 34 мин в системе растворителей А (ацетонитрил : метанол : вода в соотношении 75:12:4) и В (метанол : этилацетат в соотношении 68:32) со скоростью потока элюента 2 см<sup>3</sup>/мин. Температура хроматографирования составляла 25 °С. Кар идентифицировали, используя стандарты и времена удержания.

При анализе хроматограмм пигментов, извлеченных из плодов морошки, черники, брусники и клюквы, были идентифицированы  $\beta$ -каротин и ксантофиллы: неоксантин, виолаксантин, антраксантин, лютеин и зеаксантин. Основная часть пигментов зрелых плодов морошки была представлена  $\beta$ -каротином и зеаксантином. В плодах черники преобладали ксантофиллы (80% от суммы каротиноидов), доля лютеина составляла свыше 70%. По сумме каротиноидов ягоды брусники и клюквы на порядок уступали плодам морошки и черники. Среди изученных ресурсных видов наибольшей биологической ценностью обладали ягоды морошки и черники, богатые  $\beta$ -каротином и лютеином. Полученные результаты позволят дополнить ресурсную характеристику дикорастущих ягод Республики Коми.

*Исследования поддержаны грантом УрО РАН (№ 09-Г-4-1002) по проекту "Состояние ресурсов полезных растений европейского Северо-Востока России, мониторинг и разработка биотехнологических подходов по рациональному использованию и воспроизводству".*

### **Список литературы**

1. Lila M.A. Plant pigments and human health // Plant pigments and their manipulation. Ann. Plant Rev./ Ed. Davies K. CRC Press LLC, 2004. P.248-274.
2. Рудаков О.Б., Перикова Л.И., Болотов В.М., Сташина Г.А. Хроматографическое определение натуральных и искусственных каротиноидов в пищевых продуктах // Вестник ВГУ: Серия «Химия. Биология. Фармация», 2004. №1. С. 78-84.

## ХАРАКТЕРИСТИКА СВОЙСТВ ГУМУСОВЫХ КИСЛОТ НА ОСНОВАНИИ ДАННЫХ ЭЛЕМЕНТНОГО И ФУНКЦИОНАЛЬНОГО СОСТАВА

**Кузнецова И.А., Ларионов Н.С., Бойцова Т.А., Паламарчук И.А., Боголицын К.Г.**

*Институт экологических проблем Севера УрО РАН  
163000, г. Архангельск, наб. Северной Двины, 23; e-mail: kia.iepr@gmail.com*

Одни из главных компонентов органического вещества почв, природных вод и твердых горючих ископаемых – гумусовые кислоты (ГФК) – представляют собой смесь гуминовых (ГК) и фульвовых кислот (ФК), отличающихся между собой по элементному и функциональному составу, растворимости и диапазону молекулярных масс. В процессах комплексообразования проявляется противоположная геохимическая роль фракций гумусовых кислот: ФК относятся к растворимой составляющей гумусовых кислот, а ГК, напротив, растворимы только в щелочных растворах. Цель работы: изучить состав гумусовых кислот и сделать вывод об их реакционной способности на основании полученных данных.

В качестве объекта исследования выбраны гуминовые и фульвовые кислоты, выделенные из верхового торфа Архангельской области согласно методике изложенной в работе [2]. Функциональный анализ гумусовых кислот проведен с использованием общепринятых методик [3, 4]. Элементный анализ ГК выполнен на установке Elementar Vario Micro CUBE в лаборатории химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. В таблице приведены полученные результаты. Атомные соотношения Н/С и О/С позволяют оценить структуру полимера, содержание ненасыщенных фрагментов и кислородсодержащих функциональных групп [5].

### *Характеристика гумусовых кислот, выделенных из верхового торфа*

Наименование показателей		Полученная характеристика	
		ГК	ФК
Функциональный состав, %	–COOH	4,81±0,40	5,71±0,18
	–OH	8,36±0,83	7,03±0,31
Элементный состав, %	N ± Δ	2,3±0,2	1,19±0,09
	C ± Δ	51,5±3,9	47,27±4,05
	H ± Δ	4,7±0,2	4,4±1,03
	O ± Δ	41,5±0,2	47,14±0,2
Н/С		1,09	1,12
О/С		0,60	0,75

Атомное соотношение Н/С для ГК составляет 1,09. Таким образом, в структуре исследуемых образцов ГК, присутствуют как ароматические, так и алифатические фрагменты с линейным строением. В углеродном скелете ФК преобладают алифатические цепочки, что определяет их высокую растворимость и низкую гидрофобность.

Результаты функционального анализа показывают, что ГФК, включающие в свою структуру как ароматические, так и алифатические фрагменты, характеризуются высоким содержанием функциональных групп. Содержание кислородсодержащих групп выше в препаратах ФК, что обуславливает их большую кислотность, растворимость в воде и способность к обменным реакциям.

### *Список литературы*

1. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: Дис... докт. хим. наук, 2000. С. 50.
2. Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Суханова Н.И. Химия почв. М.: «Высшая школа», 2005. 558 с.
3. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: «Химия», 1975. 224 с.
4. Закис Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных Рига: Зинатне, 1987. 230 с.
5. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв. М.: МГУ, 1974. 177 с.

**ПОЛИФЕНОЛЫ ПЛОДОВ *CRATAEGUS ZANGEZURA* POJARK.****Кулиев В.Б.**

*Институт биоресурсов Нахчыванского отделения НАН Азербайджана  
AZ 7000, г. Нахчыван, ул. Бабек, 10; e-mail: vahitbilaloglu@yahoo.com*

За последние десятилетия интерес 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 химических соединений, как: терпеноиды, стереоиды, алкалоиды, каротиноиды и флавоноиды.

Одними из широко распространенных в растительном мире представителей вторичного метаболизма являются полифенольные соединения.

Диапазон терапевтического использования растительного сырья, богатого флавоноидами, очень широк. Флавоноиды лекарственных растений являются уникальным источником гепатопротекторных, антиоксидантных, иммуномодулирующих, адаптогенных, нейротропных, противоязвенных и противолучевых лекарственных средств.

Цель настоящей работы – исследование содержания флавоноидов плодов боярышника зангезурского.

В литературе сведения о химическом составе этого растения практически отсутствуют.

Материалом для исследования служили плоды, собранные в период полного созревания из Шахбузского района Нахчыванской АР.

Этиловый экстракт, полученный из плодов боярышника зангезурского, концентрировали, концентрат растворяли в определенном объеме дистиллированной воды, выпавший осадок фильтровали и фильтрат сгущали до объема 0,2 л. Из фильтрата последовательной экстракцией диэтиловым эфиром, хлороформом и бутанолом получили три фракции. Из фракций растворителей удаляли под вакуумом и получили сухие остатки: диэтиловый 9 г, этилацетатный 11,2 г и бутанольный 40 г. Качественные реакции показали, что диэтиловая и бутанольная фракции почти не содержат флавоноидов. Этилацетатная фракция показала положительную реакцию на флавоноиды (цианидиновая проба).

Для разделения этилацетатной фракции на компоненты использовали адсорбционную колоночную хроматографию на силикагеле (Silica Gel, 70-140  $\mu$ ). Колонку элюировали хлороформом (хл) и смесью хлороформ:метанол (хл/м) по возрастанию полярности элюента и получили четыре фракции: I-хлороформ (2 л); II-5% хл/м (2.5 л); III-10 % хл/м (3 л) и IV-20 % хл/м (1.5 л).

Фракции I и IV рехроматографировали на колонке с силикагелем используя в качестве элюента хлороформ и смесь метанол-хлороформ (1:1), соответственно. Из I фракции получали вещества 1, а из IV фракции вещества 2 и 3. Колоночной хроматографией на Sephadex LH-20 из фракции II получали вещества 4 и 5, а из фракции III – 6-8. Чистоту и индивидуальность полученных веществ контролировали методом тонкослойной хроматографии (Sulifol F<sub>254</sub>) в различных системах растворителей.

Результаты качественных реакций (проба *Chinoda*, реакция с раствором основного ацетата свинца) показали, что вещества 3, 5 и 7-8 имеют флавоноидную природу. Химическую структуру этих веществ определяли методами УФ-, <sup>1</sup>H- и <sup>13</sup>C-ЯМР-спектроскопии, хроматографии и химических реакций, а также сравнением полученных результатов с литературными данными. Полученные вещества идентифицировали как: 1 – неидентифицирован, 2 – хлорогеновая кислота, 3 – рутин, 4 – протокатехиновая кислота, 5 – кверцетин, 6 – эпикатехин, 7 – гиперозид и 8 – изокверцетин.

ФИТОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИЗ *Thuja occidentalis* L.Курилов Д.В.<sup>1</sup>, Стрельцова Е.Д.<sup>1</sup>, Стреляева А.В.<sup>2</sup>, Александрова М.С.<sup>3</sup><sup>1</sup> Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва; e-mail: kur-dv@mail.ru<sup>2</sup> Первый московский медицинский университет им. И.М. Сеченова, г. Москва<sup>3</sup> Главный ботанический сад им. Н.В. Цицина РАН, г. Москва

Тинктура, изготовленная из *Thuja occidentalis* L. (туя западная, дерево жизни, сем. Cupressaceae, кипарисовые), – один из самых важных полихрестов в гомеопатической терапии в качестве средства при самых разнообразных ретоксических импрегнациях. Используются свежие, собранные перед цветением ветки и листья растения.

Исследовано спиртовое извлечение из свежего растительного материала туи западной (культивирующейся на экспериментальном участке ГБС РАН) методом хромато-масс-спектрометрии на приборе фирмы Agilent Technologies, состоящем из: 1) газового хроматографа 7890 (колонка HP-5, 50 м x 320 мкм x 1.05 мкм) и 2) масс-селективного детектора 5975С с квадрупольным масс-анализатором.

Количественный анализ (относительное содержание, %) проведён отдельно для группы I соединений, которые можно отнести к определённому биосинтетическому типу терпенов, и группы II соединений, не относящихся к терпенам. Содержание (%) суммы компонентов одной из указанных групп по отношению к другой составило ~ 1:1.

В группе I идентифицированы соединения, относящиеся к типам – **туйана**: мажорные ( $\geq 0.5$  (%)) – стереоизомерные  $\alpha$ - и  $\beta$ -туйоны (52.10), сабинен (2.50), изотуйол и изотуйилацетат (0.70 и 0.16), *O*-ацилированный 4-туйен-2-ол (0.58); минорные – 5-изопропил-2-метилбицикло[3.1.0]гексан-2-ол (0.34),  $\alpha$ -туйен (0.23), 3-туйен-2-илацетат (0.10); **ментана**: мажорные –  $\alpha$ -терпинилацетат (1.90), *цис*- $\beta$ -терпинеол (1.50), 4-терпиненилацетат и 4-терпинеол (1.10 и 0.91), лимонен (0.58); минорные –  $\alpha$ -терпинеол (0.32), *n*-цимол (0.31),  $\tau$ -терпинен (0.24), *O*-метилтимол (0.12),  $\beta$ -фелландрен (0.03); **пинана**: мажорный –  $\alpha$ -пинен (1.30); минорные – хризантенилацетат (0.08) и  $\beta$ -пинен (0.07); **камфана** и **изокамфана**: мажорные – борнилацетат и борнеол (4.00 и 0.22), камфора (2.75) и камфен (0.90); **фенхана** и **изоборнилана**: мажорные – фенхон (13.20) и  $\alpha$ -фенхен (1.12); минорный – фенхилацетат (0.44); **ациклическим**: мажорные – фитол (1.15) и  $\beta$ -мирцен (1.05); минорные – *транс*-геранилацетат (0.34) и *транс*-гераниол (0.20), цитронеллилацетат (0.28), 3,7-диметил-2-октен-1-илизобутират (0.15), *цис*-гераниол (0.06), (*E,E*)-2,6-диметил-3,5,7-октатриен-2-ол (0.06); **гумулана**: мажорный –  $\beta$ -кариофиллен оксид (1.40); минорные –  $\alpha$ - и  $\beta$ -кариофиллены (0.16 и 0.23); **кадинана**: минорный –  $\delta$ -кадинен (0.39); **аромадендрана**: минорный – аромадендрен оксид (0.21); **пимарана**: мажорный – римуен (2.40); и **бейерана**: мажорный – *энт*-бейер-15-ен (4.12).

В числе компонентов группы II идентифицированы и, в частности, оказались мажорными: *O*-метилованные гексопиранозид и гексоза (суммарно 84.60), уксусная кислота (2.61), 1,3-дигидрокси-2-пропанон (1.96), 1-гидрокси-2-пропанон (1.61), 3,5-ди-гидрокси-6-метил-2,3-дигидро-4*H*-пиран-4-он (1.12), кумаран (1.04), метиловый эфир виноградной кислоты (0.95), 2-гидрокси- $\gamma$ -бутиролактон (0.72), 1-октен-3-ол (0.70), этилпальмитат (0.70), этиллинолеат (0.60) и ванилин (0.59); тогда как в числе минорных – 5-(гидроксиметил)-2-фуральдегид (0.49), бензойная кислота (0.34), 2-фуранмета-нол (0.33), 2-гидроксициклопент-2-ен-1-он (0.28), пропилен гликоль (0.23), *O*-гваякол (0.22), глицерилдиацетат (0.18), тридекан-2-он (0.18), бутиролактон (0.17), коричный спирт (0.11), 4-гидрокси-2,5-диметил-3(2*H*)-фуранон (0.10), *о*-ацетил-*n*-крезол (0.10) и 4-гидрокси-2-метил-1,3-циклопентандион (0.07).

Спектрофотометрические данные (на спектрофотометре Hitachi U 1900) извлечения из туи западной показали присутствие феофитина *a* (полосы с максимумами поглощения ( $\lambda_{\max}$ ) в диапазоне 665-405 нм) и флавоноидов ( $\lambda_{\max}$  – при 340 (плечо), 270 и 236 нм).

## ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ И ЕЕ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТОЙ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫМИ

Лагуткина Е.В.

*Алтайский государственный университет  
656049, г. Барнаул, просп. Ленина, 61; e-mail: lagutkina@chem.asu.ru*

В последнее время все большее значение приобретают высокомолекулярные материалы, модифицированные фосфорсодержащими соединениями. Особенно перспективным следует признать направленное изменение химического состава и свойств (химическая модификация) природных полимеров, имеющих широкую сырьевую базу. Сырьевые ресурсы для выделения природных полимеров могут возобновляться практически в неограниченных количествах и в кратчайшие сроки. Химическую модификацию природных полимеров осуществить гораздо сложнее, чем модифицировать синтетические полимеры, т.к. природные полимеры имеют очень часто трехмерное, нерегулярное строение, содержат большое количество функциональных групп, обладают ограниченной растворимостью. Все это в свою очередь создает определенные трудности в подборе условий реакций, протекающих в гетерогенной среде.

Большой интерес для дальнейшего расширения областей использования модифицированных лигноцеллюлозных материалов представляет введение фосфорсодержащих группировок. Введение этих групп в макромолекулы целлюлозы и лигнина создает возможность получения негорючих материалов, а также волокон и тканей, обладающих ионообменными или комплексообразующими свойствами.

Модифицирование древесины и ее основных компонентов осуществляли фосфористой кислотой, хлоридом фосфора (III), гексаэтилтриамидом фосфористой кислоты, диэтилфосфитом.

Фосфиты древесины и ее основных компонентов получены действием фосфористой кислоты в среде органического растворителя (ксилола). Изучено влияние на процесс фосфорилирования следующих факторов: продолжительности процесса, температуры, количества фосфористой кислоты. Определены оптимальные условия процесса фосфорилирования методом полного факторного эксперимента и показано, что основное влияние на содержание фосфора в фосфитах – температура и продолжительность проведения синтеза. Продукты фосфорилирования представляют собой волокнистые или порошкообразные вещества от бежевого до темно-коричневого цвета. Фосфиты древесины и ее основных компонентов охарактеризованы методом ИК-спектроскопии, проведен элементный и функциональный анализ. Изучена термоокислительная стабильность образцов методом дифференциально-термического анализа.

Амидофосфиты, хлорфосфиты получены действием соответствующих реагентов в органических растворителях. Как и в случае получения фосфитов, изучено влияние продолжительности процесса, температуры, количества действующего реагента. Методом полного факторного эксперимента определены оптимальные условия получения амидофосфитов древесины и лигнина. Изучены гидролитическая и термическая стойкость образцов.

Фосфорилирование лигнина диэтилфосфитом осуществлялось в среде органических растворителей. Фосфиты лигнина охарактеризованы методом ИК-спектроскопии, проведен элементный и функциональный анализ.

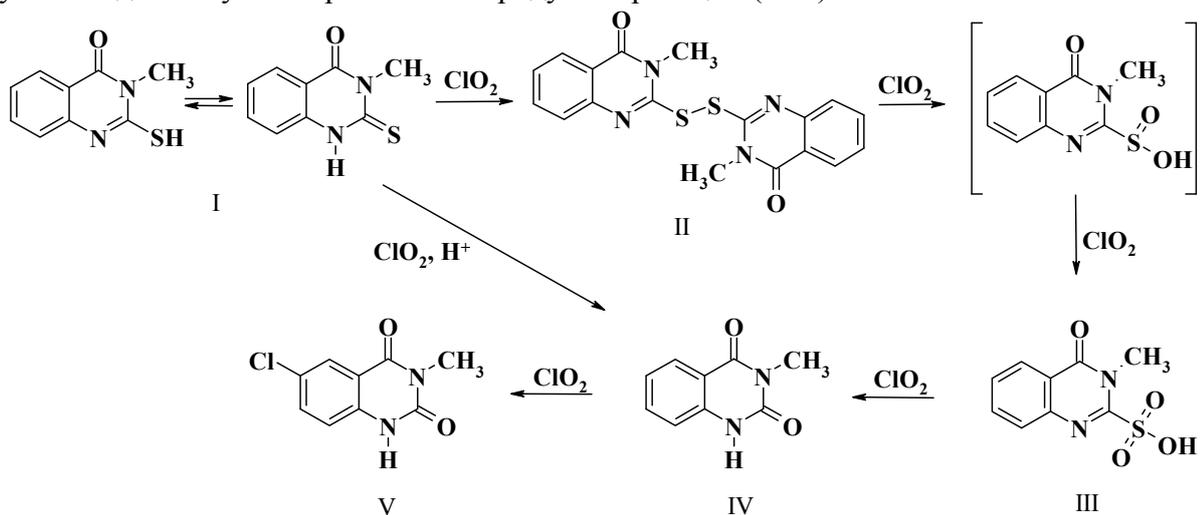
## СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 3-МЕТИЛ-2-МЕРКАПТОХИНАЗОЛИН-4-ОНА

**Лезина О.М., Рубцова С.А., Кучин А.В.**

*Институт химии Коми НЦ УрО РАН  
167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48  
факс: (8212) 218477; e-mail: lezina-om@chemi.komisc.ru*

3-Метил-2-меркаптохиназолин-4-он (I) является производным хиनाзолина, структурного фрагмента хиназолиновых алкалоидов, которые обладают широким спектром фармакологического действия. Поэтому введение новых функциональных групп в структуру данного класса соединений представляет большой интерес и с медицинской, и с химической точек зрения. Одним из способов синтеза новых производных является окисление.

В настоящей работе исследована окислительная трансформация 3-метил-2-меркаптохиназолин-4-она (I) под действием диоксида хлора в зависимости от условий проведения реакции, таких как температура, природа растворителя и молярное соотношение реагирующих веществ. В качестве растворителей были использованы бензол, дихлорметан, уксусная кислота, ацетонитрил, метанол, пиридин и диэтиламин. Подобраны оптимальные условия для получения различных продуктов реакции (II-V).



*Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований ОХНМ-01 (проект 09-Т-3-1015).*

## ИЗУЧЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Липин И.В.<sup>1</sup>, Демин В.А.<sup>2</sup>, Казакова Е.Г.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *Институт химии Коми НЦ УрО РАН  
167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48; e-mail: lipinivan86@gmail.com*

<sup>2</sup> *Сыктывкарский Лесной институт  
167000, г. Сыктывкар, ул. Ленина, 39*

Для всех процессов отбелки целлюлозы имеют большую практическую важность вопросы кинетики. Знание кинетических закономерностей позволяет сознательно управлять факторами, воздействующими на скорость процесса и качество получаемой беленой целлюлозы [1].

Были получены экспериментальные данные по поглощению диоксида хлора лигноцеллюлозными материалами с содержанием лигнина 4,9% и 7,6% для листового и хвойного лигноцеллюлозного материала (ЛЦМ) соответственно при различных значениях pH (3,5; 4,0; 7,0). Исходные порошковые целлюлозы также были подвергнуты щелочной обработке с последующим изучением их окислительной способности.

ЛЦМ получен из небеленой листового сульфатной целлюлозы обработкой 10%-ной серной кислотой. Белизна = 48,3%. СП = 180. Выход = 83,9%. [L]=4,9%.

ЛЦМ, фракция менее 0,25 мм, из небеленой хвойной сульфатной целлюлозы, обработка 10%-ной серной кислотой. [L]=7,6%.

### **Выводы**

1. Исследована кинетика окисления остаточного лигнина лигноцеллюлозных материалов при взаимодействии с диоксидом хлора при различных pH.

### **Список литературы**

1. Туманова Т.А. Физико-химические основы отбелки целлюлозы. // М., 1984. С. 59.

## НОВЫЕ ФЛАВОНОИДЫ ИЗ КОРНЕЙ НЕКОТОРЫХ КАЗАХСТАНСКИХ ВИДОВ ЩАВЕЛЕЙ (*RUMEX L.*)

**Литвиненко Ю.А., Музыкакина Р.А.**

*Казахский национальный университет им. аль-Фараби, химический факультет  
050038, г. Алматы, просп. аль-Фараби, 71; e-mail: yuliya\_litvinenk@mail.ru*

В мировой флоре насчитывается около 150 видов растений рода *Rumex L.*, из них 49 видов описаны во флоре СССР и 23 – в Казахстане [1-3].

Изученные растения этого семейства обладают широким спектром биологической активности и используются в народной и научной медицине разных стран. В составе большинства из них доминируют полифенольные соединения (дубильные вещества, флавоноиды, антрахиноны, фенолы и фенолокислоты), а также другие БАВ [4].

Нами изучены все казахстанские виды и в официальную медицину введено четыре вида *Rumex L.*: тяньшанский, русский, пирамидальный и Маршалловский.

Для сравнения состава флавоноидов использовались корни семи казахстанских видов *Rumex L.*: *R. thyrsoflorus F.*, *R. rossicus Murb.*, *R. Marschallianus R. chb.*, *R. maritimus L.*, *R. pamiricus L.*, *R. aquaticus L.* и *R. pseudonatronatus B.*, заготовленные в фазу покоя в Алматинской, Кокшетауской и Актюбинской областях.

Методом адсорбционной хроматографии на целлюлозе с использованием в качестве элюентов бензол-ацетон различного соотношения (от 8:2 до 2:1), ацетона, 50% ацетона и воды в индивидуальном состоянии выделено два флавоноида, которые на основании физико-химических констант, в сравнении с базой данных о новых веществах идентифицированы как 3-О-β-D-глюкопиранозил-(6''-малонил) кверцетин и 3,5,3'-триокси-4'-метокси-6,7-метилendioксифлавонол. Суммарное содержание флавоноидов в исследованных видах *Rumex L.* колеблется от 2 до 7% [5-7].

Из семи изученных видов щавелей, названные флавоноиды, являются новыми только для 5 видов щавелей: *R. pamiricus L.*, *R. maritimus L.*, *R. rossicus Murb.*, *R. pseudonatronatus B.* и *R. Marschallianus R. chb.*

### Список литературы

1. Micael Z. Flora Palestina the Israel. Jerusalem, 1966. Part. 1. P. 51-59.
2. Флора СССР / Под ред. В.А. Комарова. М.-Л.: АН СССР, 1936. Т.5. С. 444-482.
3. Флора Казахстана / Под ред. Н.В. Павлова. Алма-Ата: АН КазССР, 1960. Т. 3. С. 92-102.
4. Ареалы лекарственных и родственных им растений СССР / Под ред. В.М. Шмидта. Л., 1990. С. 36-39.
5. Литвиненко Ю.А. Химическое исследование корней некоторых казахстанских видов щавелей (*Rumex L.*): дис. ... канд. хим. наук. Алматы: КазНУ, 2008. 169 с.
6. Музыкакина Р.А. Химическое изучение некоторых видов казахстанских растений // Мат. Межд. науч. конф. «Химия, технология и мед. аспекты природ. соед.». Алматы, 2003. С. 37-39.
7. Литвиненко Ю.А., Музыкакина Р.А. Изучение химического состава казахстанских видов щавелей // Респуб. научно-практ. конф. «Инновационное развитие и востребованность науки в современном Казахстане». Алматы, 2007. Ч. 4. С. 324 -328.

## СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДИКИ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР В ИССЛЕДОВАНИИ СТРОЕНИЯ БИООРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

Лобов А.Н., Байкова И.П., Спирихин Л.В.

*Институт органической химии Уфимского НЦ РАН  
450054, г. Уфа, просп. Октября, 71; e-mail: lobovan@anrb.ru*

Спектроскопия ЯМР в растворе является одним из наиболее информативных методов, применяемых при решении структурных задач для органических молекул различной природы. Разнообразные импульсные последовательности позволяют извлекать из спектров ЯМР максимум структурной информации, необходимой для установления строения органических молекул (значения химических сдвигов, величины констант спин-спинового взаимодействия, времена релаксации, коэффициенты самодиффузии). Использование набора различных межспиновых взаимодействий (через химические связи, через пространство, через химический обмен) избавляет от необходимости использования эмпирических корреляций между химическими сдвигами, КССВ и структурными параметрами [1].

Настоящий доклад посвящён современным методам спектроскопии ЯМР в применении к установлению структуры природных соединений. Обсуждается круг задач, которые решаются в ходе установления структуры органических молекул по данным спектроскопии ЯМР. Приводится обзор по 8-10 наиболее востребованным экспериментам одномерного и двумерного ЯМР (COSY, TOCSY, NOESY, HSQC, HMBC и др.) на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ . Особое внимание уделяется постановке задачи и выбору типа эксперимента, а также обсуждению достоинств и ограничений современных экспериментов. Возможности спектроскопии ЯМР рассматриваются на примере полного установления строения ряда сложных структур тритерпеноидной и алкалоидной природы [2-4].

### *Список литературы*

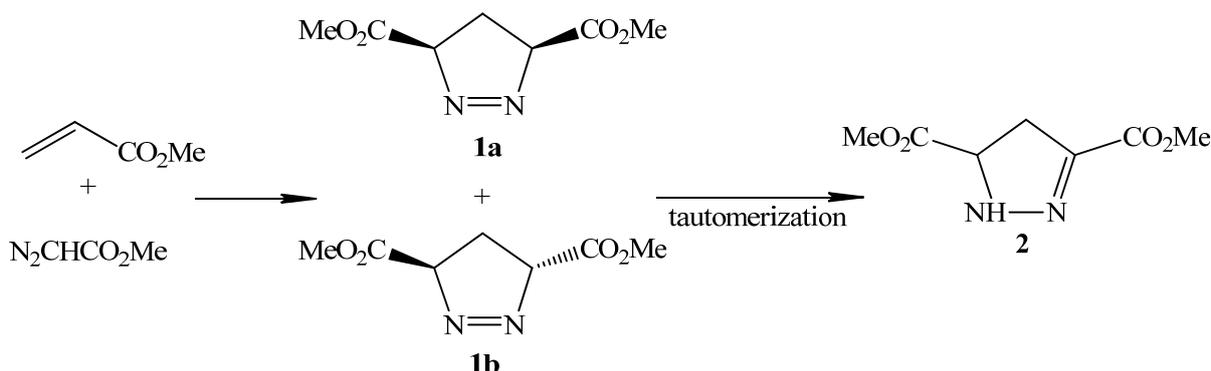
1. Claridge T.D.W. High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry (2nd ed.), Elsevier, Oxford, 2009.
2. Шишкин Д.В., Шаймуратова А.Р., Лобов А.Н., Спирихин Л.В. и др. Синтез и биологическая активность производных N-(2-гидроксиэтил)цитизина // Химия природ. соединений, 2007. Т.43. №2. С.157-162.
3. Вафина Г.Ф., Фазлыев Р.Р., Лобов А.Н. и др. Фотоциклизация хинопимаровой кислоты и ее производных // Журнал органической химии, 2010. Т.46. №9. С.1363-1367.
4. Казакова О.Б., Хуснутдинова Э.Ф., Лобов А.Н. и др. Окисление урсоловой кислоты озоном // Химия природ. соединений, 2010. № 6. С.762-764.

## КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ПРОИЗВОДНЫХ 1- И 2-ПИРАЗОЛИНОВ НА ОСНОВАНИИ ДАННЫХ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ И DFT РАСЧЕТОВ

Лобов А.Н., Янгиров Т.А., Терегулов И.Х.

Институт органической химии Уфимского НЦ РАН  
450054, г. Уфа, просп. Октября, 71; e-mail: intereg@anrb.ru

Пиразолины представляют интерес для фармакологии [1, 2] и являются синтонами в синтезе биологически важных азотсодержащих гетероциклических соединений. Среди многочисленных методов синтеза пиразолинов реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения диазосоединений к С=C-связи принадлежит одно из ведущих мест [3].



Условия: нагревание при 60–80 °С в бензоле в течение 1 часа в атмосфере аргона.

Мониторинг за течением реакции проводился *in vitro* в стандартных ампулах для ЯМР анализов. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  проведено с использованием корреляционной спектроскопии ( $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY и  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  HETCOR). Проведен анализ геометрических параметров и термодинамических характеристик для нестабильных 1-пиразолинов **1a** и **1b** в приближении B3LYP/6-311G(*d, p*) в бензоле (IEFPCM) [4]. Рассчитаны значения химических сдвигов для стационарных точек методом GIAO [5] в приближении B3LYP/6-311++G(2*d, p*). Анализ значений констант спин-спинового взаимодействия  $^1J_{\text{CH}}$  и  $^3J_{\text{NH}}$  позволил установить конформационный состав соед. **1a** и **1b** относительно инверсии пиразолинового кольца.

### Список литературы

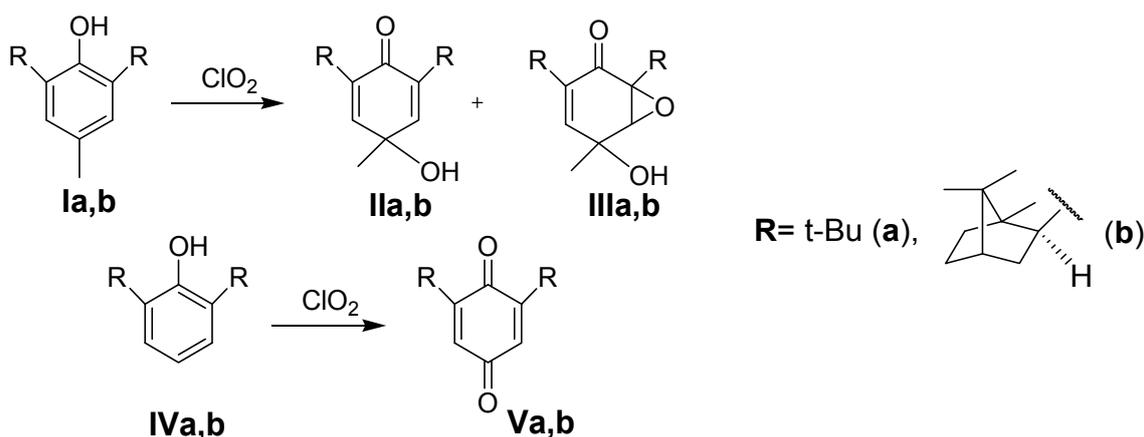
1. Abdel-Rahman A.A.-H., Abdel-Megied A.E.-S., Hawata M.A.M., Kasem E.R., Shabaan M.T. // *Monatsh. Chem.*, 2007. Vol.138. №.9. P.889–897.
2. Chimenti F., Bolasco A., Manna F., Secci D., Chimenti P., Befani O., Turini P., Giovannini V., Mondovì B., Cirilli R., La Torre F. // *J. Med. Chem.*, 2004. №47. P.2071-2074.
3. Padwa A., Pearson W.H. *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*. New York.: John Wiley & Sons, 2002. Vol.59. P.940.
4. E. Cancès. B. Mennucci and J. Tomasi. // *J. Chem. Phys.*, 1997. Vol.107. №.8. P.3032-3041.
5. K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Pulay. // *J. Am. Chem. Soc.*, 1990. Vol.112. №.23. P.8251-8260.

## СИНТЕЗ НОВЫХ ХИНОНОВ ИЗ ПРОСТРАНСТВЕННО ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНОЛОВ

**Логинова И.В., Чукичева И.Ю.***Институт химии Коми НЦ УрО РАН**167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48; e-mail: loginova-iv@chemi.komisc.ru*

В последнее время область применения хинонов, которые изначально использовались в производстве красителей, активно расширяется. Хиноны используют как реагенты для синтеза, модификаторы и стабилизаторы полимеров, антиоксиданты органических материалов, катализаторы химических реакций. Производные хинонов заняли прочное место в арсенале лекарств для лечения ишемической болезни сердца, мышечной дистрофии, при отравлении сердечными ядами, в качестве антибиотиков, противоопухолевых препаратов. Разработка методов получения хинонов на основе стерически затрудненных фенолов представляет практический интерес. Химия окисления фенольных соединений различными окислителями изучена достаточно широко. Известно использование диоксида хлора  $\text{ClO}_2$  для окисления 2,6-замещенных фенолов [1-3].

В представленной работе предложен удобный способ окисления фенолов **Ia,b** и **IVa,b** диоксидом хлора.



Показано, что окисление диоксидом хлора пространственно-затрудненных фенолов, имеющих метильную группу в *para*-положении относительно гидроксильной группы, приводит к образованию 4-алкил-*n*-хинонов **IIa,b** с выходом до 78%. Окисление фенолов, имеющих свободное *para*-положение, приводит к образованию 1,4-хинонов **Va,b** до 80%.

**Список литературы**

1. Kye Chun Nam and Jong Min Kim. Bull. Korean Chem. Soc., 1994. 15. No. 4. 268-270.
2. Ганиев И.М., Ганиева Е.С., Кабальнова Н.Н. Изв. АН. Сер. хим., 2004. 10. 2184.
3. Ben Amor H., De Laat J., Dore M. Water Res., 1984. 12. 1545.

## АНТИРАДИКАЛЬНАЯ И АНТИОКСИДЛИТЕЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ИЗОБОРНИЛ- И ИЗОКАМФИЛ- ФЕНОЛОВ В РАЗЛИЧНЫХ МОДЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ

\*Мазалецкая Л.И., \*Шелудченко Н.И., \*Шишкина Л.Н., \*Луканина Ю.К.,  
\*\*Кучин А.В., \*\*Федорова И.В., \*\*Чукичева И.Ю.

\* *Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН  
119334, г. Москва, ул. Косыгина, 4; e-mail: lim@sky.chph.ras.ru*

\*\* *Институт химии Коми НЦ УрО РАН  
167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48*

Изучено влияние добавок, состава и природы заместителей на антирадикальную (АРА) и антиокислительную активность антиоксидантов класса терпенофенолов в различных модельных реакциях (окисление этилбензола и метилолеата, взаимодействие с радикалом дифенилпикрилгидразила – ДФПГ). Установлено, что АРА изоборнилфенолов (ИБФ) и изокамфилфенолов (ИКФ) в реакции с радикалами  $RO_2^{\cdot}$  этилбензола близка и возрастает с увеличением числа алкильных заместителей в молекуле фенола. Для ИБФ с алкильными заместителями ряд активности сохраняется одним и тем же во всех исследованных системах. В отличие от молекул исходных фенолов, реакционная способность образующихся из них феноксильных радикалов различается. Так, например, радикалы из ИБФ, содержащие один или два заместителя в *o*-положении, практически не восстанавливаются до исходных фенолов в присутствии пространственно затрудненных фенолов, в то время как ИКФ регенерируются из радикальной формы в результате отрыва атома водорода от молекул пространственно затрудненного 2,6-ди-*трет*-бутилфенола.

Проведено сравнение АРА замещенных фенолов с *o*-изоборнилоксильным заместителем (ТФ-1) и *o*-изоборнильным заместителем (ТФ-6). Введение атома кислорода в *o*-алкильный заместитель приводит к снижению АРА за счет образования внутримолекулярной водородной связи между ОН-группой ТФ-1 и атомом кислорода *o*-алкоксизаместителя: в этилбензоле соотношение параметров  $fk_7(\text{ТФ-6})/fk_7(\text{ТФ-1}) = 6.5$ , где  $f$  – стехиометрический коэффициент ингибирования,  $k_7$  – константа скорости реакции антиоксидантов с радикалами  $RO_2^{\cdot}$ . В метилолеате различие между параметрами, характеризующими антирадикальную активность, уменьшается:  $fk_7(\text{ТФ-6})/fk_7(\text{ТФ-1}) < 2$ . Наряду с этим снижаются абсолютные значения  $fk_7$ . При взаимодействии ТФ-1 и ТФ-6 с ДФПГ в среде этанола происходит обращение реакционной способности: более активным в этой реакции становится ТФ-1. Относительное и абсолютное изменение реакционной способности в различных радикальных реакциях с участием ТФ-1 и ТФ-6 обусловлено разным вкладом внутри- и межмолекулярных водородных связей антиоксидантов.

Антиокислительная активность ИБФ (автоокисление метилолеата) коррелирует с их АРА. В зависимости от вклада побочных реакций в механизм ингибирования величина периода индукции ( $\tau$ ) линейно изменяется с изменением начальной концентрации антиоксиданта, либо имеет место отклонение от линейности. Добавление лецитина к ИБФ различным образом действует на эффективность ингибирования антиоксиданта: снижает, не изменяет или повышает величину  $\tau$ . Результат зависит от механизма действия антиоксиданта и степени его взаимодействия с лецитином.

## СТРОЕНИЕ АБИЕНАНА – ПЕКТИНА ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ ПИХТЫ СИБИРСКОЙ *ABIES SIBIRICA L.*

**Макарова Е.Н.<sup>1</sup>, Шахматов Е.Г.<sup>1</sup>, Алексеев И.Н.<sup>1</sup>, Патова О.А.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Институт химии Коми НЦ УрО РАН*

*167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48; e-mail: info@chemi.komisc.ru*

<sup>2</sup> *Институт физиологии Коми НЦ УрО РАН*

*167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 50; e-mail: pat@physiol.komisc.ru*

Из древесной зелени пихты методом последовательной экстракции водой (AS<sub>1</sub>) и раствором HCl при pH 4,0 (AS<sub>2</sub>) были выделены полисахаридные фракции пектина, названного нами абиенаном. Результаты частичного кислотного гидролиза абиенана и данные ЯМР-спектроскопии указывают на то, что 1,4- $\alpha$ -D-галактопиранозилуронан является кором неразветвленной области, занимающей главную часть макромолекулы пектина. Образование значительных количеств D-галактуроновой кислоты при ферментативном гидролизе абиенана с помощью пектиназы также подтверждает, что в данном пектине присутствуют участки 1,4- $\alpha$ -D-галактопиранозилуронана, не имеющие боковых цепей. Анализ с помощью ЯМР-спектроскопии продуктов частичного кислотного гидролиза указывает на наличие в абиенане области линейного рамногалактуронана. Целью работы является установление строения разветвленной области абиенана с помощью ферментативного гидролиза.

При ферментативном гидролизе полисахаридных фракций AS<sub>1</sub> и AS<sub>2</sub> пектиназой получены гомогенные полисахаридные фрагменты ASF<sub>1</sub> (29,7% остатков D-галактуроновой кислоты, 2,5% метоксильных групп) и ASF<sub>2</sub> (38% остатков D-галактуроновой кислоты, 1,9 % метоксильных групп). Фрагменты характеризуются высоким содержанием остатков нейтральных моносахаридов: арабинозы (16 и 14 %), галактозы (19 и 16 %) и рамнозы (3 и 6 %). Анализ моносахаридного состава фрагментов ASF<sub>1</sub> и ASF<sub>2</sub> позволяет предположить, что в макромолекуле абиенана наряду с участками линейного 1,4- $\alpha$ -D-галактуронана присутствуют участки разветвленной области рамногалактуронана RG-I.

Строение фрагментов ферментативного гидролиза абиенана изучено с помощью <sup>13</sup>C- и <sup>1</sup>H-ЯМР-спектроскопии. В резонансной области спектра HSQC фрагмента ASF<sub>2</sub> наблюдается интенсивный сигнал аномерных атомов остатков рамнопиранозы (C1/H1 100,3/5,20 м.д.). В сильном поле спектра идентифицируются сигналы атомов (C6/H6 17,3/1,25 м.д.), обусловленные метильной группой остатков рамнопиранозы. Данные спектров COSY, TOCSY и ROESY указывают на присутствие  $\alpha$ -1,2-связанных остатков L-рамнопиранозы, замещенных по четвертому положению остатками D-галактуроновой кислоты. В спектре HSQC наблюдается корреляционный пик C4/H4-атомов при 78,3/3,68 м.д., подтверждающий замещение остатков  $\alpha$ -L-рамнопиранозы по 4-му положению и, следовательно, присутствие остатков 2,4-ди-О-замещенной L-рамнопиранозы. Таким образом, ферментативная деградация абиенана свидетельствует о том, что главная углеводная цепь разветвленной области пектина состоит из  $\alpha$ -1,2-L-рамно- $\alpha$ -1,4-D-галактуронана.

Детальным анализом спектров <sup>13</sup>C-ЯМР, COSY, TOCSY, ROESY и HSQC фрагмента ASF<sub>2</sub> установлено, что боковые углеводные цепи разветвленной области абиенана образованы, главным образом, остатками терминальной, 1,5-связанной  $\alpha$ -L-арабинофуранозы, терминальной, 1,3-, 1,6-связанной  $\beta$ -D-галактопиранозы, терминальной ксилопиранозы.

Кроме того, спектр HSQC фрагмента ASF<sub>2</sub> указывает на присутствие в абиенане 1,4- $\alpha$ -связанных остатков метилэтерифицированной D-галактуроновой кислоты, о чем свидетельствуют сигналы C/H-атомов CH<sub>3</sub>O-групп при 54,0/3,81 м.д. В спектре <sup>13</sup>C-ЯМР обнаружен интенсивный сигнал C-атома этерифицированной карбоксильной группы остатка галактуроновой кислоты при 171,4 м.д.

## СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СЕДАТИВНОЙ АКТИВНОСТИ ТРАДИЦИОННЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ СЫРЬЯ СИНЮХИ ГОЛУБОЙ

Мальцева А.А., Чистякова А.С., Бузлама А.В., Брежнева Т.А.

*Воронежский государственный университет  
394006, г. Воронеж, Университетская пл., 1; e-mail: alinevoroneg@mail.ru*

В настоящее время значительно возросла роль стресса в современной жизни, в связи с чем наблюдается возрастающая потребность населения в препаратах растительного происхождения, обладающих седативным, успокаивающим эффектом. В народной медицине существуют сведения, что настой (1:20) травы синюхи голубой применяется наряду с отваром из корневищ с корнями в качестве сильного седативного средства. В связи с увеличением роли стресса в современной жизни, учитывая все возрастающую потребность населения в препаратах растительного происхождения, обладающих седативным эффектом, а также перспективу безотходного использования растения, была проведена сравнительная оценка седативного действия водных извлечений из сырья синюхи на лабораторных животных с использованием теста «открытое поле».

Эксперимент проводили на белых беспородных крысах самцах и самках, согласно стандартной методике [4]. Исследуемыми объектами являлись отвар корневищ с корнями и настой травы синюхи голубой, приготовленные в соотношении 1:20 [1-3]. В качестве эталона седативной активности использовали сухой остаток настойки валерианы, переведенный в водный раствор.

В результате проведенного эксперимента установлено, что на фоне применения настойки валерианы у животных наблюдается выраженное успокаивающее действие, в основном влияющее на снижение локомоторной и эмоциональной активности.

На фоне применения настоя травы синюхи голубой обнаружено отсутствие влияния на двигательную и исследовательскую активность и установлено наличие анксиолитического действия настоя травы синюхи, так как известно, что снижение количества фекальных болюсов в тесте открытое поле характеризует уменьшение вегетативных проявлений реакции страха. На фоне применения отвара корневищ с корнями синюхи голубой выявлено, что он практически не проявляет способности угнетать локомоторную и исследовательскую активность животных и при этом незначительно угнетает эмоциональную активность.

### **Список литературы**

1. Государственная фармакопея СССР. 11-е изд. М.: Медицина, 1989. Вып. 2: Лекарственное растительное сырьё. 400 с.
2. Государственная фармакопея СССР. 11-е изд. М.: Медицина, 1987. Вып. 1: Общие методы анализа. 335 с.
3. Государственный реестр лекарственных средств, разрешенных к медицинскому применению. М., 2004. С. 1319.
4. Экспериментальное моделирование и лабораторная оценка адаптивных реакций организма / В. А. Волчегорский и др. Челябинск: ЧГПУ, 2000. 167 с.

## ВЛИЯНИЕ КОНДЕНСИРОВАННЫХ И ГИДРОЛИЗУЕМЫХ ТАННИНОВ НА РИЗОГЕНЕЗ В ТЕСТ-СИСТЕМАХ *IN VITRO*

**Мамонов Л.К., Сатыбалдиева Д.Н., Пономарев Б.Н., Мурсалиева В.К.**

*Институт биологии и биотехнологии растений,  
050040, г. Алматы, ул. Тимирязева, 45; e-mail: gen\_mursal@mail.ru*

Изучалось влияние спиртовых и водных экстрактов, содержащих фракции конденсированных и гидролизуемых таннинов на процессы ризогенеза в тест-системах *in vitro* [1]. Экстракты были получены из корней и надземной частей растений бадана толстолистного *Bergenia crassifolia* L.Fritsch, кровохлебки лекарственной *Sanquisorba officinalis* L., лабазника вязолистного *Filipendula ulmaria* (L) Maxim собранных в фазу цветения. Экстракты очищались от примесей петролейным эфиром, дихлорметаном, пентаном, смесью гексан-этилацетат-вода (54:44:2), этиловым эфиром и этилацетатом. Спектрофотометрический анализ этих фракций, проведенный на УФ спектрометре (Aquamate 04.60) и ИК-спектрометре Buck scientific Inc., показал, что после их очистки неполярными растворителями содержание в них таннинов было не менее 97%.

Проведенные биотесты по укоренению черенков фасоли из коллекции ИББР (линия 48) показали, что в большинстве случаев экстракты либо достоверно не влияли на их укореняемость или же слабо ингибировали корнеобразование. Только водные экстракты из надземной части *F. ulmaria* существенно до 69,6% ингибировали этот процесс, а также значительное ингибирующее влияние на ризогенез оказывали спиртовые (до 39,4%) и водные (до 42,5%) экстракты из корней *F. ulmaria*, при их воздействии в разных концентрациях.

В системе *in vitro* проведена серия опытов по влиянию изучаемых экстрактов на ризогенез у каллусов пшеницы сорта Отан и моркови сорта Нантская 4 на безгормональной среде Мурасиге и Скуга индуцирующей ризогенез. Было выявлено, что у каллусов пшеницы практически все испытанные экстракты в концентрациях от 1 до 100 мг/л в той или иной степени подавляли ризогенез по сравнению с контролем. Однако в двух случаях – спиртовый экстракт *B. crassifolia* и водный экстракт *S. officinalis* повышали процент ризогенных каллусов. Необходимо также отметить факт появления небольшого количества ризогенных каллусов у пшеницы от 16,6 до 20,0% на гормональной неризогенной среде при добавлении водного экстракта надземной части или спиртового экстракта из корней *F. ulmaria* в концентрации 100 мг/л, на которой в других вариантах опытов ризогенеза не наблюдалось. Особый интерес представляют данные по индукции ризогенеза в каллусной культуре моркови. В наших опытах как в контроле на безгормональной среде, так и в большинстве вариантов опыта ризогенеза у каллусов моркови не наблюдалось. Однако добавление спиртового экстракта *S. officinalis* в концентрациях 0,1; 1 и 10 мг/л, а также водный экстракт *B. crassifolia* в концентрации 1 мг/л индуцировали появление довольно высокого процента ризогенных каллусов (от 26 до 86%).

Таким образом, в результате проведенных опытов показано, что спиртовые и водные экстракты, выделенные из разных видов растений и содержащие преимущественно таннины, оказывают определенное, в ряде случаев существенное, влияние на ризогенез в тест-системах *in vitro*.

*Работа выполнена в рамках программы фундаментальных исследований МОН Республики Казахстан (Ф. 0479, проект №48.Н).*

### Список литературы

1. Введение в фитохимические исследования и выявление биологической активности веществ растений. Алматы, 2008. 215 с.

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И ПРИРОДЫ ФОСФОЛИПИДОВ НА ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ СВОЙСТВА ИЗОБОРНИЛФЕНОЛОВ

**Маракулина К.М., Козлов М.В., Плащина И.Г., Шишкина Л.Н.**

*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН  
119334, г. Москва, ул. Косыгина, 4; e-mail: maksmy@mail.ru*

Поиск новых малотоксичных антиоксидантов (АО), синтезированных на основе природного сырья, обуславливает необходимость изучения не только их антиоксидантных, но и поверхностно-активных свойств. Поскольку между молекулами фенольных АО и природными фосфолипидами (ФЛ) показано образование комплексов [1-3], а для ряда полусинтетических терпенофенолов выявлен широкий спектр биологической активности [4-7], то целью настоящей работы было изучение влияния ряда изоборнилфенолов (ИБФ) на агрегацию природных ФЛ в гексане.

Исследованы следующие ИБФ, синтезированные на основе древесной зелени хвойных сотрудниками Института химии Коми НЦ УрО РАН под руководством чл.-корр. РАН А.В. Кучина и любезно предоставленные нам для работы: 2-изоборнилоксифенол (ТФ-1); 4-метил-2-изоборнилфенол (ТФ-5); 2-изоборнилфенол (ТФ-6); 4-метил-2,6-диизоборнилфенол (ТФ-7); 2-метил-6-изоборнилфенол (ТФ-8). Инол (ВНТ) был взят как стандартный АО. В качестве природных ФЛ были использованы препараты: соевый лецитин (L); сфингомиелин из мозга быка (SM) и L, $\alpha$ -Serphalin (PE). Чистоту и фракционный состав препаратов ФЛ контролировали методом ТСХ. Поверхностно-активные свойства ИБФ изучали методом динамического светорассеяния.

Обнаружено, что экспозиция ФЛ с исследованными ИБФ и ВНТ оказывает существенное влияние как на размер мицелл, так и на распределение агрегатов в зависимости от их диаметра. Выявлен рост доли мелких мицелл ( $d < 10$  нм) при экспозиции препаратов ТФ-6, ТФ-8, ТФ-5 и ТФ-1 с L ([L]=30 мкг/мл). Экспозиция ТФ-7 со SM ([SM]=35 мкг/мл) не вызывает достоверного изменения диаметра мицелл, в то время как в присутствии ТФ-6 их размер уменьшается в 2,4 раза. Однако при формировании агрегатов PE ([PE]=20 мкг/мл) существенных различий влияния ТФ-7 и ТФ-6 на размер мицелл и их распределение в зависимости от диаметра не обнаружено.

Следовательно, при анализе биологической активности ИБФ необходимо учитывать влияние состава и природы ФЛ на их поверхностно-активные свойства.

### **Список литературы**

1. Шарафутдинова Р.Р., Насибуллин Р.С., Фахретдинова Е.Р. // Химическая физика и мезоскопия, 2008. Т. 10. № 4. С. 510-513.
2. Мазалецкая Л.И., Шелудченко Н.И., Шишкина Л.Н. // Прикладная биохимия и микробиология, 2010. Т. 46. № 2. С. 148-152.
3. Keyong Xu, Benguo Liu, Yuxiang Ma, Jiguan Du, Guanglei Li, Han Gao, Yuan Zhang, Zhengxiang Ning // Molecules, 2009. № 14. P. 34586-3493.
4. Патент № 2 347 661 С2 (РФ).
5. Плотников М.Б., Смольякова В.И., Иванов И.С., Кучин А.В., Чукичева И.Ю., Краснов Е.А. // Бюлл. эксп. биологии и медицины, 2008. Т. 145. № 3. С. 296-299.
6. Плотников М.Б., Чернышева Г.А., Смольякова В.И., Иванов И.С., Кучин А.В., Чукичева И.Ю., Краснов Е.А. // Вестник Российской АМН, 2009. № 11. С. 12-17.
7. Чукичева И.Ю., Федорова И.В., Буравлев Е.В., Лумпов А.Е., Вихарев Ю.Б., Аникина Л.В., Гришко В.В., Кучин А.В. // Химия природных соединений, 2010. № 3. С. 402-403.

## СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ГЛИКОЛИПИДОВ БУРЫХ ВОДОРОСЛЕЙ *FUCUS EVANESCENS* И *SARGASSUM PALLIDUM*

**Мартыяс Е.А., Герасименко Н.И., Бусарова Н.Г., Анисимов М.М.**

*Тихоокеанский институт биоорганической химии ДО РАН  
690022, г. Владивосток, просп. 100 лет Владивостоку, 159; e-mail: martyyas@mail.ru*

Морские водоросли являются перспективным источником для получения структурно разнообразных веществ, обладающих широким спектром биологических активностей. Таких как – противомикробная, антивирусная, антиоксидантная, противоопухолевая и другие виды активностей. Пристальное внимание, прежде всего, уделяется изучению биологических активностей разных по структуре полисахаридов из бурых водорослей, в частности из *Fucus evanescens* и *Sargassum pallidum*. В то же время биологические активности низкомолекулярных метаболитов, таких как липиды и фотосинтетические пигменты, изучены в меньшей степени. Цель нашей работы – изучение биологической активности гликолипидов (ГЛ) из *F. evanescens* и *S. pallidum*.

Из *F. evanescens* и *S. pallidum* нами были выделены: моногалактозилдиацилглицерины (МГДГ), дигалактозилдиацилглицерины (ДГДГ), сульфохиновозилдиацилглицерины (СХДГ). Противомикробную активность определяли, используя микроорганизмы *Vibrio alginolyticus*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Candida albicans*, *Fusarium oxysporum*, *Aspergillus niger* (ТИБОХ ДВО РАН), а гемолитическую – на суспензии эритроцитов крови мышей при нейтральном и слабокислом значении pH.

Мы предположили, что активность разных классов ГЛ может определяться как структурой их полярной головки, так и составом жирных кислот (ЖК). Данные ЯМР показали, что структуры полярных головок МГДГ, ДГДГ и СХДГ как у *F. evanescens*, так и у *S. pallidum*, идентичны. Большей активностью обладали МГДГ, имеющие в своем составе один сахар (галактозу). В меньшей степени проявляли активность ДГДГ, имеющие в составе полярной головки два сахара, и СХДГ, содержащие сульфохиновозу. В то же время степень проявления активности одним и тем же классом ГЛ из разных водорослей была неодинаковой. Очевидно, что ЖК, входящие в состав ГЛ, влияли на степень их активности. Исследование состава ЖК отдельных классов ГЛ из *F. evanescens* и *S. pallidum* показало его существенные различия. В состав МГДГ из *F. evanescens* входят преимущественно 18:1  $\omega$  9 (38.1 %), 16:0 (25.5 %) и 14:0 кислоты (14.8 % от суммы ЖК), тогда как в МГДГ из *S. pallidum* преобладает 16:0 кислота (63.3 %), а 18:1  $\omega$  9 и 14:0 кислот было значительно меньше (14.8 % и 10.9 % от суммы ЖК соответственно). СХДГ из обеих водорослей содержит в основном 16:0 (до 66%) и 18:1  $\omega$  9 кислоты (до 14 %). ДГДГ из *F. evanescens* – 16:0 (до 45 %), 18:1  $\omega$  9 и 14:0 кислоты (32% и 17 % соответственно), ДГДГ из *S. pallidum* – 16:0 (44 %), 18:0 (14 %) и 18:1  $\omega$  9 кислоты (13 %). Все классы ГЛ включают один набор ЖК в различном соотношении, однако активность ГЛ различалась существенно. На активность ГЛ может влиять как соотношение ЖК, так и структура полярной головки. Полученные нами данные важны для дальнейшего изучения механизма действия ГЛ из водорослей на мембраны клеток и являются перспективными в плане исследований «структура–активность».

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ БИОПОЛИМЕРОВ

**Микушина И.В., Базарнова Н.Г.**

*ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный университет»  
656049, г. Барнаул, просп. Ленина, 61а; e-mail: mikuschinai@mail.ru*

Одной из фундаментальных проблем современной химии является создание высокоупорядоченных супрамолекулярных соединений с заданной структурой и свойствами. Природные биополимеры (целлюлоза, древесина) обладают сложной надмолекулярной структурой, способной претерпевать существенные изменения в условиях механохимического воздействия и проведения механохимических твердофазных реакций с образованием новых супрамолекулярных образований.

Механохимическое модифицирование биополимеров связано, в первую очередь, с изменением физико-химических характеристик полимерной композиции (температуры фазовых переходов, температуры изменения физических состояний, величины свободного объёма, изменением молекулярно-массовых характеристик и т.д.), что затем способствует трансформации надмолекулярной организации полимеров. Именно физико-химические характеристики определяют топохимию и реакционную способность функциональных групп биополимеров при модифицировании механохимическим способом, возможности образования супрамолекулярных комплексов с молекулярными кристаллами и их использования в фармацевтической, пищевой, косметической отрасли промышленности, в сельском хозяйстве.

Нами было показано, что механохимическая обработка древесины и целлюлозы в определенных условиях способствует значительному увеличению степени упорядоченности (степени кристалличности) биополимеров. А при проведении механохимической реакции карбоксиметилирования растительных полимеров возможно получение водорастворимых продуктов карбоксиметилирования с различной степенью упорядоченности в зависимости от условий проведения реакции.

В настоящее время актуальны исследования продуктов механохимической обработки и механохимического твердофазного карбоксиметилирования биополимеров, образующих супрамолекулярные комплексы с лекарственными веществами в качестве молекул "гостя". Это связано с тем, что при приготовлении лекарственных форм носитель подвергают механообработке в виде измельчения или диспергирования, в результате чего происходят его структурные и химические превращения, безусловно, влияющие на свойства лекарственной формы.

Таким образом, исследования в области механохимической твердофазной модификации полимерных компонентов в матрице природного органического сырья, позволяют создавать экологически безопасные технологии комплексной механохимической переработки биовозобновляемых ресурсов и получить новые супрамолекулярные структуры с заданным комплексом свойств.

## ДЕЙСТВИЕ ОЛИГОГАЛАКТУРОНОВЫХ КИСЛОТ (ОГК) НА ПЕРЕХОД К ЦВЕТЕНИЮ *ARABIDOPSIS THALIANA L.*

Миляева Э.Л., Никифорова В.Ю.

Институт физиологии растений им. К.А. Тимирязева РАН  
127276, г. Москва, Ботаническая ул., 35; e-mail: e\_milyaeva@mail.ru

Свыше трех десятилетий назад была выдвинута гипотеза о том, что некоторые олигомерные производные клеточных стенок растений и грибов обладают морфогенетической активностью [1]. Эта группа веществ была названа олигосахаридами. Многими авторами было показано активирующее или ингибирующее действие этих соединений на разные проявления морфогенеза растений [2]. Ранее нами было отмечено, что олигосахарины вызывают зацветание качественно фотопериодически чувствительных растений: короткодневной периллы красной (*Perilla nankinensis*) и длиннодневной рудбекии двуцветной (*Rudbeckia bicolor*) на неблагоприятной длине дня [3-6]. Было высказано предположение, что олигосахарины, по-видимому, участвуют во флоральном морфогенезе апикальных стеблевых меристем растений в качестве трансдукторов сигнальных молекул.

Объектом исследования было количественно длиннодневное растение *Arabidopsis thaliana L.* В условиях длинного дня эти растения зацветали через 35 дней, а в условиях короткого дня — через 123 дня от посева. Растения выращивали в камерах в почвенной культуре в условиях короткого дня (8 час света+16 час темноты) при температуре 20-22°C и освещенности 40 Вт/м<sup>2</sup>. В возрасте 37 дней в центр розетки каждого растения наносили по 0,2 мл растворов в формамидном буфере (рН 4,5): 1) 0,05 М синтетической полигалактуроновой кислоты; 2) 0,06 М синтетической полигалактуроновой кислоты; 3) 1,5x10<sup>-3</sup> экстракта клеточной стенки, обработанной полигалактуронозой и 4) 1,8 x10<sup>-3</sup> экстракта клеточной стенки, обработанной полигалактуронозой. В каждом варианте были испытаны ОГК со степенью полимеризации от 8 до 11. Контролем служили растения, обработанные водой и буфером. Было проведено три опыта, в каждом опыте по 10 растений. Во всех вариантах опытов ОГК вызвали значительное ускорение перехода растений к цветению (на 44-48 дней). Ни у одного растения, обработанного водой или буфером, сроки зацветания не изменились.

Таким образом, нами показано, что ОГК вызывают или существенно ускоряют зацветание растений разного фотопериодического статуса. Можно предположить, что это, вероятно, связано с активацией трансдукции гормональных сигналов цветения между клетками стеблевых апексов. Косвенным подтверждением этого могут быть данные *Sobry et al.* [7] о значительном повышении содержания пектинов в стеблевом апексе *Sinapis alba* при переходе к цветению.

### Список литературы

1. Albershein P. and Darvill A. Sci. Amer., 1985. V.253. P. 58-64.
2. Горшкова Т.А. Растительная клеточная стенка как динамичная система. М.: Наука, 2007. 429 С.
3. Никифорова В.Ю., Миляева Э.Л., Родионова Н.А. ДАН СССР, 1995. Т.343. №6. С. 831-833.
4. Milyaeva E.L., Nikiforova V.J. Flowering newsletter, 1996. № 22. P. 26-33.
5. Никифорова В.Ю., Сидоркина Е.А., Миляева Э.Л. Физиология растений, 1999. Т. 46 №5. С. 757-762.
6. Родионова Н.А., Миляева Э.Л., Никифорова В.Ю. Мартинович Л.И., Щербухин В.Д. Прикладная биохимия, 1999. Т. 35. №5 С. 715-719.
7. Sobry S., Havelange A., Liners F., Van Cutsem P. Physiol. Plantarum, 2005. V. 123. № 3. P. 339-347.

## ПЕРСПЕКТИВЫ КИСЛОТНОГО И ФЕРМЕНТАТИВНОГО ГИДРОЛИЗА ПИВНОЙ ДРОБИНЫ

**Минзанова С.Т., Фазлиев И.И.\* , Масехнович Я.Г.\*,  
Ахмадуллина Ф.Ю.\*, Миронов В.Ф., Миронова Л.Г.,  
Миндубаев А.З., Белостоцкий Д.Е., Скворцов Е.В.**

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН  
420088, г. Казань, ул. акад. А.Е. Арбузова, 8; e-mail: minzanova@iopc.knc.ru  
\* ГОУ ВПО Казанский государственный технологический университет*

Важнейшим направлением повышения эффективности современного производства является внедрение экологически безопасных технологий, глубокая переработка природных и продовольственных ресурсов с обязательной утилизацией отходов производства. Ценным вторичным сырьем является пивная дробина – многотоннажный отход пивоваренной промышленности.

**Цель настоящей работы** – разработка способов получения пентозных гидролизатов, содержащих преимущественно ксилозу, из пивной дробины.

**Объект исследования:** пивная дробина натуральной влажности (75%). Элементный состав, %: С – 51.50, Н – 7.90, N – 4.30.

**Результаты.** Исследованы кислотный и ферментативный гидролиз пивной дробины для получения ксилозы и ксилита – ценных продуктов, нашедших применение в качестве сахарозаменителя для питания больных сахарным диабетом.

На стадии подготовки сырья пивная дробина была измельчена и подвергнута высокотемпературной обработке водой, позволяющей освободиться от водорастворимых арабинанов и других примесей, которые в дальнейшем могут мешать кристаллизации ксилозы.

Кислотный гидролиз пивной дробины проводился последовательно 1.5% , 3.0% и 4.5%-ным раствором  $H_2SO_4$  в течение 8 ч при температуре 100 °С. Ферментативный процесс вели в течение 24 ч с использованием комплекса ферментов: Целловиридин Г20Х + вискозим и целловиридин Г20Х + ксиланаза. Исследовано влияние таких технологических параметров, как степень измельчения, характер перемешивания и температура обработки на эффективность процесса гидролиза. Через определенные промежутки времени (1, 3, 5, 6.5 и 8 ч) отбирались пробы для определения содержания сахаров в гидролизатах. С помощью метода МАЛДИ–ТОФ определено масс-молекулярное распределение олигомеров в гидролизатах пивной дробины. Идентификация продуктов гидролиза осуществлялась методами ТСХ, масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии. Количественное содержание сахаров в гидролизатах определялось титриметрическим методом и методом ВЭЖХ. Максимальный выход пентозных сахаров на АСВ пивной дробины при кислотном гидролизе составил 23% (4.5%-ным раствор серной кислоты, 5 ч, 100 °С), а при ферментативном гидролизе – 19.7% (40 °С, фракция пивной дробины 5 мм, постоянное перемешивание).

С целью создания комплексной безотходной технологии жом, оставшийся после ферментативного гидролиза, нами использован для производства биогаза. В результате исследований оптимизированы технологические параметры метаногенеза и разработан лабораторный метод анаэробной переработки активного ила с добавлением пивной дробины.

*Работа поддержана программой № 5 ОХНМ РАН и программой № 3 Президиума РАН.*

## РЕПАРАТИВНЫЕ СВОЙСТВА ФИТОЭКДИСТЕРОИДНОЙ ФРАКЦИИ СЕРПУХИ ВЕНЦЕНОСНОЙ

Молохова Е.И., Чащина С.В., Липин Д.Е.

ГОУ ВПО «Пермская государственная фармацевтическая академия Росздрава»  
614990, г. Пермь, ул. Полевая, 2

Фитоэкдистероиды – группа близких по строению полигидроксилированных стероидов, выделенных из растений. Физиологическое действие экдистероидов на млекопитающих обусловлено их свойством стимулировать биосинтез белка при отсутствии побочного гормонального эффекта. Экдистероиды оказывают влияние на пролиферацию клеток позвоночных, вызывают дифференциацию человеческих кератиноцитов и стимулируют их трансклутаминовую функцию, что способствует быстрому рубцеванию ран и трофических язв (Политова Н. К., Володин В. В., 2001).

Целью нашего исследования явилось изучение репаративных свойств мазевой композиции на основе фитоэкдистероидной фракции Серпухи венценосной (далее ФЭФ) – *Serratula coronata* состава 20-гидроксизекдизон 80%, 25S-инокостерон 11%, минорные соединения 9%.

Исследование было выполнено на 18 белых нелинейных крысах-самцах, содержащихся на обычном рационе вивария. Масса животных перед проведением эксперимента составляла 178 – 270 г. В асептических условиях под кратковременным эфирным наркозом на спине животных производили глубокий разрез кожи до подкожной клетчатки длиной 4 см, затем рану зашивали одним рядом узловых шелковых швов. У каждой крысы выполняли два разреза, параллельных один другому.

Животные были разделены на 3 группы по 6 голов в каждой. Раны животных из группы № 1 ничем не обрабатывались. Животным из группы № 2 на раны ежедневно шпателем наносилась мазь с ФЭФ Серпухи венценосной (состав: ФЭФ 0,005 г, аэросил 1,5 г, МГД 1,5 г, вода очищенная 25 мл, масло вазелиновое 22,0 г) в количестве 0,2 г. На раны животных группы № 3 ежедневно наносилась мазевая основа (аэросил 1,5 г, МГД 1,5 г, вода очищенная 25 мл, масло вазелиновое 22,0 г).

Измерения прочности рубца проводили на пятый и седьмой день эксперимента. Из каждой группы отбирали трех крыс, которых умерщвляли путем декапитации. Определение прочности послеоперационного рубца кожи крыс производили с помощью специального прибора, разработанного Горбуновым С.М. и соавт. (Горбунов С.М. и др. 1979 г.). Определяли силу разрыва рубца в граммах. О ранозаживляющем действии мазей судили по изменению прочности рубца на разрыв по сравнению с контролем. Статистическую обработку результатов проводили при  $p \leq 0,05$  с вычислением средних арифметических значений и среднего квадратичного отклонения. Данные представлены на рисунке.

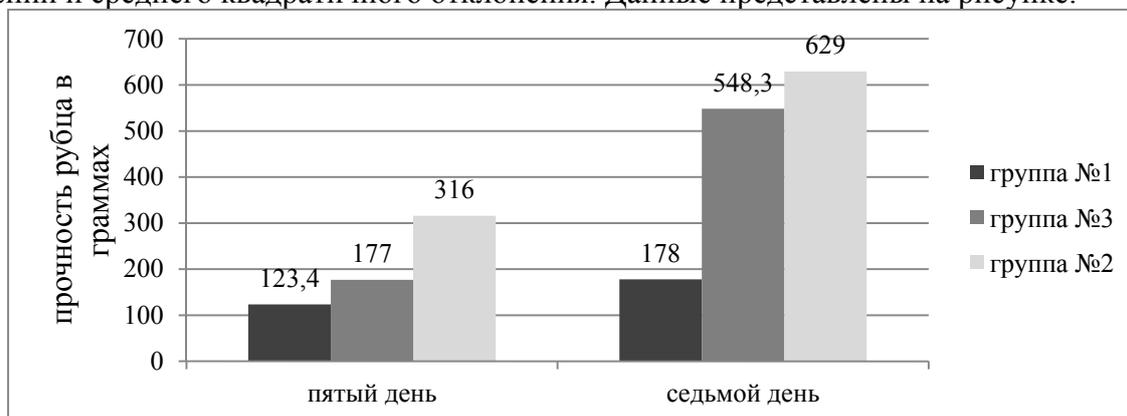


Рис. Динамика увеличения прочности рубца.

Динамика увеличения прочности рубца внутри группы следующая: в группе № 1 прочность рубца увеличилась с 123,4 г на пятый день эксперимента до 178,0 г на седьмой день, в процентном выражении увеличение составило 44%. В группе № 2 прочность рубца с 316,0 г увеличилась до 629,0 г или на 99%, в группе № 3 – с 177,0 г до 548,3 г (209%).

На фоне применения мази с ФЭФ в группе №2 наблюдалось увеличение прочности рубца на 156% по отношению к группе №1 на пятый день эксперимента и на 253% на седьмой день. Отмечается положительная динамика опережения увеличения прочности рубца в группе №2 по отношению к группе №1. Если к пятому дню рубец у крыс в группе №2 был прочнее рубца в группе №3 на 79%, то к седьмому дню это значение составило лишь 15%.

Таким образом, на модели асептической линейной раны установлено, что ФЭФ проявляет репаративные свойства. Наиболее выраженный эффект отмечался на пятый день эксперимента. Экспериментальные результаты подтверждают перспективность создания лекарственных форм для лечения ожоговых и других видов ран на основе комплекса фитоэкидстероидов из Серпухи венценосной.

## АНТИБАКТЕРИАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ЭКСТРАКТОВ РАСТЕНИЙ СЕМЕЙСТВА *TAMARICACEAE*

**Мынбаева Ж.Т.<sup>1</sup>, Абилов Ж.А.<sup>2</sup>, Рахмадиева С.Б.<sup>1</sup>, Choudhary M. Igbal<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева  
010000, г. Астана, ул. Мунайтынаса, 5; e-mail: zhanar\_mynbayeva@mail.ru

<sup>2</sup> Казахский национальный университет им. аль-Фараби  
050012, г. Алматы, ул. Карасай батыра, 95

<sup>3</sup> International Center for Chemical and Biological Sciences, H.E.J. Research Institute of Chemistry,  
Dr. Panjwani Center for Molecular Medicine and Drug Research University of Karachi  
Karachi – 75720, Pakistan

Теоретический и практический интерес представляют изыскание путей применения в медицине растений, широко распространенных во флоре Казахстана.

На территории нашей республики произрастает огромное количество дикорастущих растений с повышенным содержанием различных биологически активных веществ, одним из которых являются растения семейства *Гребеницковые* (*Tamaricaceae* Lindl.) Ранее нами были приведены сведения о химическом составе *гребеничника можжевельного* (*Tamarix arceuthoides* Vge.) и *реомюрии джунгарской* (*Reaumuria soongarica* (Pall.) Maxim.) .

С целью выявления биологической активности у суммарных экстрактов *гребеничника можжевельного* (*Tamarix arceuthoides* Vge.) и *реомюрии джунгарской* (*Reaumuria soongarica* (Pall.) Maxim.) были наработаны семь условных препаратов из различных фракций исследуемых растений.

Из *Reaumuria soongarica* (Pall.) Maxim. были наработаны экстракты, обозначенные как R-2, R-5, R-22, а из *Tamarix arceuthoides* Vge – экстракты T-3, T-4, T-5, T-7.

Наработанные препараты не имеют токсичности.

Была определена антибактериальная активность всех исследуемых образцов в Научно-исследовательском центре химии (г. Карачи, Пакистан) методом тестирования – *Agar well diffusion method*, на различных клинически выделенных грамм-положительных и грамм-отрицательных бактериях (*Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Shigella flexenari*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Salmonella typhi*), стандарт – антибиотик тетрациклин. В качестве питательной среды использовали раствор агар-агара в воде.

Данные антибактериальной активности приведены в таблице.

*Результаты первичного биоскрининга образцов R-2, R-5, R-7, R-22, T-3,  
T-4, T-5, T-7 на антибактериальную активность (in vitro)*

Название бактерии	Зона роста								
	T-3	T-4	T-5	T-7	R-2	R-5	R-7	R-22	Стандарта (мм)
<i>Escherichia coli</i>	-	-	-	-	-	13	14	-	30
<i>Bacillus subtilis</i>	-	-	-	-	10	-	12	-	37
<i>Shigella flexenari</i>	13	13	10	9	-	14	15	-	36
<i>Staphylococcus aureus</i>	-	-	-	-	13	-	-	13	26
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	9	-	8	-	-	-	12	-	32
<i>Salmonella typhi</i>	11	10	9	11	10	11	13	-	30

Таким образом, из приведенной таблицы следует, что при экстракции водно-пропиловым спиртом образец (№ R-7) из *Reaumuria soongarica* (Pall.) Maxim показывает наибольшую антибактериальную активность.

## АНТИДИАБЕТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ЭКСТРАКТОВ РАСТЕНИЙ *REAUMURIA SOONGARICA* (PALL.) MAXIM. И *TAMARIX ARCEUTHOIDES* BGE.

**Мынбаева Ж.Т.<sup>1</sup>, Абилов Ж.А.<sup>2</sup>, Рахмадиева С.Б.<sup>1</sup>, Choudhary M. Igbal<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева  
010000, г. Астана, ул. Мунайтынаса, 5; e-mail: zhanar\_mynbayeva@mail.ru

<sup>2</sup> Казахский национальный университет им. аль-Фараби  
050012, г. Алматы, ул. Карасай батыра, 95

<sup>3</sup> International Center for Chemical and Biological Sciences, H.E.J. Research Institute of Chemistry,  
Dr. Panjwani Center for Molecular Medicine and Drug Research University of Karachi  
Karachi – 75720, Pakistan

Среди возобновляемых источников биологически активных веществ особое значение имеют растения, традиционно используемые в народной и официальной медицине. Существуют определенные группы растений, которые являются наиболее распространенными или же доминируют на больших территориях и, вследствие этого, представляют интерес для химического и фармакологического изучения. К растениям такого рода на территории Казахстана относятся растения семейства Гребенщиковых (*Tamaricaceae*).

С целью выявления антидиабетической активности у суммарных экстрактов *гребенщика можжевельного* (*Tamarix arceuthoides* Bge.) и *реомюрии джунгарской* (*Reaumuria soongarica* (Pall.) Maxim.) были наработаны семь условных препаратов из различных фракций исследуемых растений.

Из *Reaumuria soongarica* (Pall.) Maxim. были наработаны экстракты, обозначенные как R-2, R-5, R-22, а из *Tamarix arceuthoides* Bge – экстракты T-3, T-4, T-5, T-7.

Нарботанные препараты не имеют токсичности.

Антидиабетическая активность была определена во всех исследуемых образцах в Научно-исследовательском центре химии (г. Карачи, Пакистан). Данные результатов антидиабетической активности приведены в таблице.

Результаты первичного биоскрининга R-2, R-5, R-22, T-3, T-4, T-5, T-7  
на антидиабетическую активность (*in vitro*)

Шифр кода	Концентрация	% ингибирования
T-3	1 мг	11 %
T-4	1 мг	16 %
T-5	1 мг	23,4 %
T-7	1 мг	38,4%
R-2	1 мг	12 %
R-5	1 мг	16 %
R-22	1 мг	14 %

Из результатов первичного биологического скрининга на антидиабетическую активность следует, что наибольшей активностью обладает образец № T-7 (извлеченный 30%-ным водным ацетоном из *Tamarix arceuthoides* Bge.).

## СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ КОРНЕЙ ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ ПЕКТИНОВ ОТНОСИТЕЛЬНО ИОНОВ КАДМИЯ И МЕДИ

**Никитина В.С., Абдуллин М.И.**

Бакирский государственный университет  
450014, г. Уфа, ул. З. Валиди, 32; e-mail: nikvalent@mail.ru

В связи с появлением сведений о способности пектиновых полисахаридов к комплексообразованию с ионами металлов они приобрели повышенный интерес [1]. Пектины различных растительных источников отличаются друг от друга по химическому составу и свойствам [2]. В данной работе выделенные из корней одуванчика лекарственного *Taraxacum officinale* Wigg., девясила высокого *Inula helenium* L. и лопуха обыкновенного *Arctium lappa* L. пектины охарактеризованы комплексом физико-химических методов и сравнены по показателям с данными для традиционных пектинов. Выделение пектинов проводили методом гидролиз – экстракции эквимольной смесью щавелевой кислоты и оксалата аммония (pH=2.57). Выход пектинов составлял 10 -14 % масс. Они отнесены к низкоэтерифицированным пектинам с содержанием свободных карбоксильных групп 3.0-3.8, этерифицированных групп 2.4-3.7, полиуританов 57-64%. Полученные пектины были испытаны на сорбционную активность относительно  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ . Результаты, полученные при контакте раствора соли с пектином в течение 1 часа и исходной концентрации ионов 0.02 моль/л, приведены на рисунке.

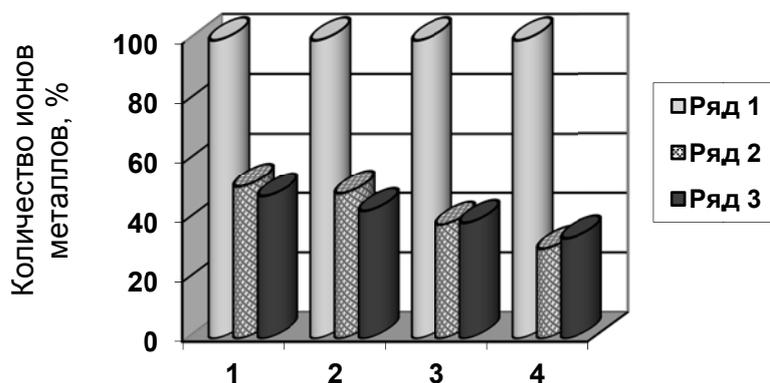


Рис. Сорбционная способность различных образцов пектина. Ряд 1 – раствор, не содержащий пектиновые вещества, ряд 2 – количество меди, прореагировавшее с образцами пектина, ряд 3 – количество кадмия, прореагировавшее с образцами пектина: 1 – пектин лопуха большого; 2 – пектин одуванчика лекарственного; 3 – пектин девясила высокого; 4 – яблочный пектин.

Установлено, что сорбционная емкость выделенных из корней одуванчика, лопуха, девясила пектинов близки по величине к сорбционной активности стандартного яблочного пектина. Сорбционная активность полученных нами пектинов в отношении ионов меди и кадмия была исследована в динамике, результаты свидетельствовали об идентичности характера сорбции с яблочным пектином.

### Список литературы

1. Миронов В.Ф., Карасева А.Н. и др. Некоторые новые аспекты комплексообразования пектиновых полисахаридов с катионами d-металлов. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения, 2003. №3. С.45-50.
2. Оводов Ю.С. Полисахариды цветковых растений: структура и физиологическая активность // Биоорганическая химия, 1998. Т.24. №7. С.483-501.

## **ПОЛНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННИЦЫ**

**Нифантьев Э.Е.**

*Московский государственный педагогический университет  
119021, г. Москва, Несвижский пер., 3; e-mail: chemdept@mail.ru*



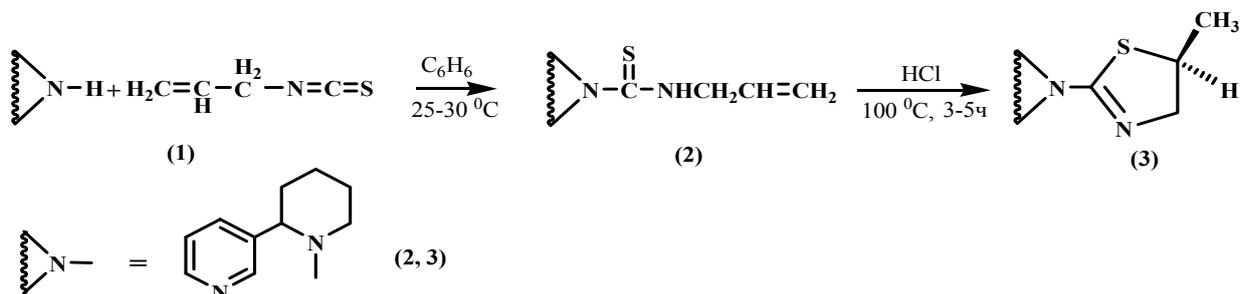
## СИНТЕЗ И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ ТИОМОЧЕВИННОГО ПРОИЗВОДНОГО АЛКАЛОИДА АНАБАЗИНА

**Нуркенов О.А., Фазылов С.Д., Животова Т.С., Кулаков И.В., Аринова А.Е.,  
Ахметкаримова Ж.С., Жиенбаева Д.Р., Мулдахметов Ж.Х.**

*ТОО «Институт органического синтеза и углекислотной химии РК»  
100008, г. Караганда, ул. Алиханова, 1; e-mail: faziosu@rambler.ru*

Особый интерес представляют тиазольные производные, сочетающие в своей структуре физиологически активные алкалоиды [1], которые могут проявить высокую фармакологическую активность. Для синтеза соединений с базовым тиазольным, тиазолиновым или тиазолидиновым кольцом часто применяют изотиоцианатные, тиоамидные и тиомочевинные производные [2], которые являются не только удобными синтонами, но и позволяют изучить закономерности взаимосвязи «структура–реакционная способность».

Нами осуществлен синтез N-аллилтиокарбамидного производного алкалоида анабазина (2), которое получено при эквимольном взаимодействии анабазина с аллилизотиоцианатом (1) в среде бензола. Далее изучалась возможность внутримолекулярной гетероциклизации полученного аллилтиокарбамидного производного (2) в соответствующее 1,3-тиазолиновое производное (3). Установлено, что N-аллилтиокарбамидное производное анабазина (2) при нагревании на кипящей водяной бане в запаянной стеклянной ампуле в растворе конц. соляной кислоты в течение 3-5 часов претерпевает внутримолекулярную гетероциклизацию:



Установлено, что в результате проведенного кислотного взаимодействия образуется с хорошим выходом (65%) 2-N-анабазино-5-метил-1,3-тиазолин (3), представляющий собой белое кристаллическое вещество, растворимое во многих органических растворителях.

Строение синтезированных аллилтиомочевинного (2) и 1,3-тиазолинового (3) производных анабазина подтверждены данными ИК- и ЯМР <sup>1</sup>H-спектроскопии.

*Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований МОН РК «Разработка научных основ новых технологий и создание перспективных материалов различного функционального назначения» на 2009-2011 гг (Ф.0500) по теме «Целенаправленный синтез и поиск новых антибактериальных и антитрихофитозных средств на основе природного алкалоида анабазина и его синтетических аналогов».*

### Список литературы

- Сапрыкина В.А., Виноградова В.И., Амбарцумова Р.Ф., Ибрагимов Т.Ф., Шахидоят Х.М. Тиазольные и бензтиазольные производные цитизина // Химия природ. соединений, 2006. № 4. С. 379-380.
- Эльдерфилд Р. Гетероциклические соединения. М.: ИЛ, 1961. Т. 5. 602 с.

## БИОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ОЛИГОСАХАРИДОВ

Ожимкова Е.В., Сидоров А.И.

*Тверской государственной технической университет  
170026, г. Тверь, наб. А.Никитина; 22, e-mail: eozhimkova@mail.ru*

На сегодняшний день существует несколько основных способов получения олигосахаридов, при этом особого внимания заслуживает биокаталитическая деградация гетерополисахаридных субстратов, иммобилизованными ферментными препаратами [1]. Представленная работа посвящена разработке эффективных методик гидролиза полисахаридов шрота валерианы лекарственной ферментативным комплексом гриба *Trichoderma viride*, закрепленного на поверхности модифицированного полимерного органического носителя SEPABEADS.

Для экстракции полисахаридов валерианы лекарственной использовалось сырье, остающееся после получения медицинской настойки (ОАО «Тверская фармацевтическая фабрика»), предварительно высушенное на воздухе при комнатной температуре в течение суток.

Гидролиз проводили в термостатированном реакторе, в который через загрузочные штуцера вносили гетерогенный катализатор и субстрат. В ходе реакции проводился отбор проб на анализ методом ВЭЖХ и хроматомасс-спектрологии. В каждом опыте отбирали 10-12 проб через различные промежутки времени. Исследование процесса ферментативного гидролиза полисахаридов валерианы проводилось при различных значениях pH (от 3 до 8), в диапазоне температур от 20 до 60<sup>0</sup>С, а также при варьировании соотношений концентрации «фермент – субстрат» и при изменении скорости качания реактора.

Для хроматографического анализа полисахаридов была использована хроматографическая система «Dionex, Ultimate 3000 USA», снабженная рефрактометром сравнения и жидкостным хроматомасс-спектрометром. Хроматограммы обрабатывались методом исправленной нормировки площадей пиков.

На основании экспериментальных данных были установлены условия проведения процесса гидролиза полисахаридов, соответствующие максимальному накоплению олигосахаридов: pH раствора – 4,8, температура процесса 40<sup>0</sup>С, начальная концентрация гетерополисахаридов валерианы 0,7 ммоль/л; скорость перемешивания 300 мин<sup>-1</sup>, продолжительность процесса – 30-40 мин (для максимального накопления пентаолигосахаридов) и 50 мин (для максимального накопления триолигосахаридов).

Клинические испытания показали перспективность использования фракции низкомолекулярных углеводов валерианы лекарственной в качестве иммуномодуляторов и пребиотиков [2].

### Список литературы

1. Grajek W., Olejnik A., Sip A. Probiotics, prebiotics, and antioxidants as functional foods. // Acta Biochimica Polonica, 2005. V. 52. № 3. P. 665-671.
2. Влияние низкомолекулярных углеводов *Valeriana officinalis l.* на микрофлору кишечника при эрозивно-язвенных поражениях гастродуоденальной зоны / В.М. Червинец, Е.В. Ожимкова, Ю.В. Червинец, Л.Е. Смирнова // Вестник Санкт-Петербургской академии им. И.И. Мечникова, 2009. № 2/1 (31). Специальный выпуск. С. 100-104.

## СВОЙСТВА АНТОЦИАНОВ ИЗ ДИКОРАСТУЩИХ ТРАВЯНИСТЫХ РАСТЕНИЙ И ПОЛУЧЕНИЕ ГАЛЛОВЫХ ЭФИРОВ ЦИАНИДИН-РУТИНОЗИДА

**Оразов О.Э., Абдуллин М.И.**

ГОУ ВПО Башкирский государственный университет  
г. Уфа, ул. Мингажева, 100; e-mail: orazov@mail.ru

Известные в качестве колоранта Е163 природные антоцианы находят применение в различных отраслях пищевой и косметической промышленности. Ввиду низкой токсичности и хорошей биоразлагаемости данные красители имеют преимущество перед синтетическими аналогами и имеют ряд характерных для полифенолов свойств. В качестве источников антоциановых красителей обычно используют виды дикорастущих или культивируемых растений тропических и субтропических широт, однако потенциал российского растительного сырья в качестве источников красителей еще не вполне оценен. Кроме того, ввиду недостаточной стойкости цвета для названного типа фитопродуктов возможно проведение химических трансформаций с целью стабилизации и улучшения полезных свойств.

В качестве возможных сырьевых источников изучали растения медуницы лекарственной *Pulmonaria officinalis* L., герани луговой *Geranium pratense* L. и цикория обыкновенного *Cichorium intybus* L., имеющие значительные запасы на территории Башкортостана и доступные для заготовки в различные сроки вегетационного периода. Для извлечения целевых продуктов из цветков применяли экстракцию при 40<sup>0</sup> С подкисленным водно-спиртовым раствором и последующую очистку от сопутствующих веществ на сорбенте тальке. Выход суммарных антоцианов составлял от 4,8 % вес. для *P. officinalis* до 9,1 % вес. для *G. pratense* в пересчете на массу цветков. Стабильная ярко-красная окраска отмечена в интервале от рН 2,5 до 4, при повышении данного показателя наблюдали переход цвета. Хроматографически в системе изоамиловый спирт – уксусная кислота – вода (2:1:1) в концентрате из цветков герани луговой выявляли наличие двух продуктов агликоновой природы и двух гликозидов антоцианидинов.

В системе иницированного окисления реагентов Fe<sup>3+</sup>-о-фенантролин колориметрически определяли антиоксидантные свойства полученных антоциановых концентратов в сравнении с кверцетином и ионолом. Результаты показали, что все изучаемые природные красители проявили выраженное антиоксидантное действие, значительно превышающее действие стандартных веществ. Для самих изучаемых антоциановых концентратов активность возрастала в ряду *Cichorium intybus* L. – *Geranium pratense* L. – *Pulmonaria officinalis* L.

Используя препаративную хроматографию из цветков герани луговой выделили цианидин-3-рутинозид и его аналог также получили восстановлением амальгамой цинка коммерческого препарата рутина. Полученные вещества подвергли ацилированию хлорангидридом галловой кислоты. Продукты реакции окрашивали водные и водно-спиртовых растворы в интенсивный красный цвет. Опыты с изменением кислотности показали, что стабильность окраски сохраняется в интервале рН от 3 до 6, что вполне приемлемо для различных областей применения. По антиоксидантной активности галловые эфиры превосходили исходные антоцианы на 35-40 %.

## АНАЛЬГЕТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ АЛКАЛОИДОВ АКОНИТА БАЙКАЛЬСКОГО

Поветьева Т.Н., Нестерова Ю.В., Крапивин А.В., Кравцова С.С.,  
Суслов Н.И., Пушкарский С.В.

*НИИ фармакологии СО РАМН  
634028, г. Томск, просп. Ленина, 3; e-mail: ptn@bk.ru*

Одной из важнейших задач современной фармакологии является разработка малотоксичных анальгетиков. В этом отношении большой интерес представляют акониты – продуценты дитерпеновых алкалоидов. Нами проведены исследования суммы и отдельно выделенных алкалоидов аконита байкальского: мезаконитина, гипаконитина, напеллина, зонгорина и N-окись 12-эпинапеллина, которые были получены в Институте органической химии ВСФ СО РАН г. Иркутска. Алкалоиды извлекались из сырья (травы аконита байкальского) в виде свободных оснований экстракцией хлороформом, отделялись и идентифицировались по стандартной методике.

Исследования проводились на линейных и беспородных мышах и крысах (животные 1 категории, получены из питомника НИИ фармакологии СО РАМН). Анальгетическая активность соединений изучалась при химическом болевом раздражении на модели «уксусных корчей» и при воспалительной гиперальгезии на моделях: «горячей пластины» на фоне каррагеннинового воспаления; адьювантного артрита Фрейнда (по числу вокализаций при пассивном пятикратном сгибании пораженного артритом голеностопного сустава животных). Изучаемые вещества вводили внутривентрикулярно ежедневно в течение 5 дней, последний раз за 1 час до повреждающего воздействия. В качестве препаратов сравнения использовали индометацин (12 мг/кг) и метамизол натрия (250 мг/кг).

Алкалоиды аконита байкальского в дозе 0,05 мг/кг оказывали обезболивающее действие, проявившееся в уменьшении на 52 – 65 % количества «уксусных корчей» и в увеличении латентного периода болевой реакции в 2,8 – 3,3 раза, по сравнению с контрольной группой. Наибольшую анальгетическую активность проявили сумма алкалоидов и гипаконитин по снижению количества корчей и зонгорин по увеличению латентного периода болевой реакции. В дозах 0,025, 0,0125, 0,0063 мг/кг изучаемые вещества снижали количество корчей на 47 – 57 % и продлевали латентный период болевой реакции в 1,7 – 5,3 раза. Анальгин уменьшал корчи на 73 – 89 % и в 2,7 – 6,5 раза увеличивал латентный период. Нужно отметить, что алкалоид напеллин в дозе 0,0063 мг/кг в 2,4 раза превысил активность анальгина по снижению количества корчей и в 1,9 раза по увеличению латентного периода болевой реакции.

Обезболивающее действие алкалоидов аконита байкальского было зарегистрировано также на модели «горячей пластины», под действием алкалоидов в дозе 0,025 мг/кг наблюдалось увеличение латентного периода болевой реакции в 1,7 – 5,4 раза, в дозе 0,0125 мг/кг – в 2,4 – 3,9 раза, в дозе 0,0063 мг/кг – в 2,6 – 2,7 раза. Индометацин удлинял латентный период болевой реакции в 4 раза по сравнению с контролем. На данной модели алкалоиды мезаконитин и гипаконитин в дозе 0,025 мг/кг в 1,2 и 1,4 раза были активнее индометацина.

Анальгетический эффект алкалоидов при адьювантной болезни оценивали на 6 – 8-е сутки по индексу вокализации. Под действием напеллина и N-окись 12-эпинапеллина в дозе 0,025 мг/кг, на протяжении всего периода исследований, наблюдалось полное отсутствие вокализаций. Под действием гипаконитина вокализации прекратились к восьмым суткам.

Таким образом, алкалоиды зонгорин, напеллин, N-окись 12-эпинапеллина, гипаконитин, мезаконитин, а также их сумма проявляют анальгетическую активность.

## ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ И АНАТОМИЧЕСКИХ ПРИЗНАКОВ КИПРЕЯ УЗКОЛИСТНОГО

**Полежаева И.В., Ангаскиева А.С\*., Полежаева Н.И.**

*Сибирский государственный технологический университет  
660049, г. Красноярск, ул. Мира, 82; e-mail: polezhaeva80@mail.ru*

*\* Красноярский государственный медицинский университет  
660022, г. Красноярск, ул. Партизана Железняка, 1*

Широкое применение кипрея узколистного (*Chamaenerion angustifolium*) как лекарственного, пищевого и кормового сырья делает необходимым установить требования к его стандартизации и контролю качества.

Для проведения фармакогностического исследования нужно разработать систему отбора анатомо-морфологических показателей и выявить диагностические признаки для определения подлинности растительного сырья.

В качестве объекта исследования использовали надземную часть кипрея узколистного, произрастающего на территории Красноярского края.

Морфологические признаки сырья изучали и описывали под стереоскопическим микроскопом МС-1 (увеличения 10x1; 10x2). Микроскопические признаки надземной части кипрея узколистного устанавливали на основании анатомического исследования стеблей, листьев и цветков растения, для чего были приготовлены препараты листа и цветка с поверхности и поперечный срез стебля. С целью получения дополнительных сведений и уточнения структуры анатомического строения надземной части кипрея узколистного проделаны гистохимические реакции на наличие кутикулы, эфирного масла и слизистых клеток.

На поперечном срезе стебля кипрея узколистного под одноклеточным слоем эпидермы расположен слой механических элементов. В реберных утолщениях, среди клеток паренхимы коры, имеются участки механической ткани. Камбий достаточно хорошо выражен. Проводящие элементы ксилемы располагаются лучами, сужающимися к центру. В центре стебля находятся крупные, тонкостенные, рыхло расположенные клетки основной паренхимы. Клетки эпидермы стебля почти прямостенные, прозенхимные. Стенки клеток верхнего эпидермиса листа прямые или слегка извилистые, нижнего – сильно извилистые, с четковидным утолщением и складчатой кутикулой, складчатость особенно выражена возле устьиц. Устьица многочисленные, на нижней стороне листа с 3-5, чаще всего 4 околоустьичными клетками. Губчатая паренхима представлена аэренхимой. На поверхности молодых листьев встречаются одноклеточные, тонкостенные, бородавчатые, слегка согнутые волоски, по краю листа находятся сосочки. В мезофилле листа, обычно вдоль жилки, располагаются крупные овальные клетки со слизью и пучком рафид. Эпидерма чашелистиков состоит из сильно извилистых клеток. Встречаются устьица аномоцитного типа, а также длинные одноклеточные волоски. Клетки эпидермы лепестков венчика имеют сосочковидные выросты.

В результате проведенного микроскопического анализа надземной части кипрея узколистного, произрастающего на территории Красноярского края, выявлены четко диагностируемые элементы, к которым можно отнести строение эпидермы листа, тип устьичного аппарата, кристаллические включения (рафиды).

## АНТИГИПОКСИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕКИСЛОТНОГО ЭКСТРАКТА КИПРЕЯ УЗКОЛИСТНОГО

**Полежаева И.В., Веселова О.Ф.\*, Гребенникова В.В.\*, Полежаева Н.И.**

*Сибирский государственный технологический университет  
660049, г. Красноярск, ул. Мира, 82; e-mail: polezhaeva80@mail.ru*

*\* Красноярский государственный медицинский университет  
660022, г. Красноярск, ул. Партизана Железняка, 1*

Перспективность использования препаратов растительного происхождения определяется тем, что в них содержится комплекс биологически активных веществ с различными механизмами действия. Чем разнообразнее препарат способен вмешиваться в процессы, вызываемые дефицитом кислорода при физических нагрузках, тем наиболее выражен его защитный эффект.

Целью работы являлось выявление антигипоксических свойств углекислотного экстракта кипрея узколистного и его влияние на работоспособность экспериментальных животных.

Углекислотный экстракт кипрея узколистного получали путем экстрагирования на лабораторной установке с последующей отгонкой растворителя. Экстракт готовился из расчета 1:20. Выявление антигипоксической активности проводили на белых беспородных половозрелых мышах. Животные были разделены на 3 группы: контрольную и опытную (по 15 особей в каждой группе). Через металлический зонд вводили контрольной группе 0,3 мл дистиллированной воды, опытной – 0,3 мл углекислотного экстракта (750 мг/кг). В качестве интенсивной нагрузки использовали трехнедельное ежедневное плавание мышей в воде с грузом 5% от массы тела по методике И.В. Аулика. Оценка уровня физической работоспособности проводили в 1-й день, 7-, 14- и 21-й дни.

Результаты представлены в таблице. Работоспособность мышей повышалась по сравнению с контрольной группой уже на 7-й день. Прирост продолжительности плавания составил по сравнению с исходным уровнем на 21-й день в опытной группе на 109%.

Группа животных	День эксперимента			
	1-й день	7-й день	14-й день	21-й день
Контрольная	13,9±2,7	9,8±3,0	6,5±1,8	2,3±0,8
Опытная	13,0±2,3	20,3±1,5	24,6±0,7	27,2±0,63

Углекислотный экстракт кипрея узколистного обладает антигипоксическими свойствами и способствует оптимизации резервных возможностей организма при выполнении интенсивных физических нагрузок. Углекислотный экстракт проявляет более выраженные антигипоксические свойства по сравнению с водным экстрактом, что связано с особенностью технологии процесса экстрагирования, позволяющей экстрагировать большее количество биологически активных веществ кипрея узколистного в нативном виде (терпеноиды, токоферолы, каротиноиды, стерины и жирные ненасыщенные кислоты).

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРНОЙ СМОЛЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ КАНИФОЛЮ, И БРОМИДОВ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ ОСНОВАНИЙ

**Полежаева Н.И., Полежаева И.В.**

*ГОУ ВПО «Сибирский государственный технологический университет»  
660049, г. Красноярск, просп. Мира, 82; e-mail: piv-80@mail.ru*

Целью настоящей работы являлось реологическое исследование растворов композиций на основе полиэфирной смолы, модифицированной канифолью, и бромидов четвертичных аммониевых оснований, используемых в рецептурах низкотемпературных припойных пастах в качестве флюсов.

Реологические характеристики растворов полиэфирной смолы изучали на ротационном вискозиметре «Реотест-2» (Германия), с постоянными скоростями сдвига по методу коаксиальных цилиндров. Измерения проводили в интервале температур 20-80°C для каждой композиции, при сдвигающем напряжении 4 – 800 Па и скорости сдвига 0,0167-145,8 с<sup>-1</sup>. Объем измеряемого материала 50 мл. Каждый образец перед проведением измерения термостатировали в течение 15 мин.

К 60 г концентрированного (75 мас.%) раствора полиэфирной смолы, модифицированной канифолью, добавляли 8 г (11,7 мас.%) флюса бромида тетраэтиламмония (БТЭА) или бромида тетрабутиламмония (БТБА) или бромида диэтилдибензиламмония (БДЭДБА). Смесь тщательно перемешивали.

На зависимостях логарифма эффективной вязкости ( $\lg \eta$ ) от скорости сдвига ( $D$ ) для концентрированного раствора полиэфирной смолы и растворов композиций на основе полиэфирной смолы и бромидов четвертичных аммониевых оснований, в интервале температур 20-80°C, наблюдалось возрастание величины начальной вязкости, а затем кривые течения выходят на ньютонову прямую. Это объясняется формированием флуктуационной сетки зацеплений, что сказывается на динамических свойствах концентрированных растворов полимеров, сначала вязкость возрастает из-за молекулярных зацеплений, а затем выходит на режим установившегося течения.

Кривые течения концентрированных растворов полиэфирной смолы в присутствии БТЭА, БТБА и БДЭДБА показали, что введение флюсов в раствор полиэфирной смолы не оказывает существенного влияния на ход кривых течения. На кривых течения растворов композиций так же не появляются аномалии вязкого течения, как и в случае концентрированного (75 мас.%) раствора полиэфирной смолы. Это означает, что введенное количество (11,7 мас.%) флюсов в раствор полиэфирной смолы практически не влияет на эффективность узлов флуктуационной сетки зацеплений.

### **Выводы**

Установлено отсутствие аномалий вязкого течения растворов композиций на основе полиэфирной смолы, модифицированной канифолью и бромидов четвертичных аммониевых оснований, при скоростях сдвига 0,0167-145,8 с<sup>-1</sup> в интервале температур 20-80°C.

Полученные значения эффективной энергии активации и изменения свободного объема вязкого течения растворов исследуемых композиций показывают, что введение бромида тетраэтиламмония или бромида тетрабутиламмония или бромида диэтилдибензиламмония в раствор полиэфирной смолы практически не влияет на их реологические характеристики, а, следовательно, технологические свойства.

## ВЛИЯНИЕ ГИБРИДНОГО СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА И ДЕКСТРАНА НА ПЕРЕКИСНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЛИПИДОВ В ПЛАЗМЕ КРОВИ КРЫС

**Попова Е.В., Алиев О.И., Домнина Н.С.<sup>1</sup>, Сергеева О.Ю.<sup>1</sup>, Плотников М.Б.**

*НИИ фармакологии СО РАМН*

*634028, г. Томск, просп. Ленина, 3; 8(3822) 41-42-35*

*<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет*

*факс: 8(3822)41-42-35; e-mail: mbp2001@mail.ru*

Целью настоящей работы явилась оценка влияния нового соединения, полученного путем химической модификации полимера и антиоксиданта, на перекисное окисление липидов (ПОЛ) в плазме крови крыс на модели травматического шока.

Объект исследования – гибридное соединение, состоящие из гидрофильного полимера декстрана (40 кДа) (Д) и флавоноида – дигидрокверцетина (ДГКВ).

Эксперименты проведены на крысах-самцах Вистар. Модель травматического шока воспроизводили у лабораторных животных под тиопенталовым наркозом (80 мг/кг) путем сдавливания мягких тканей обоих бедер задних конечностей в течение 6 ч. После освобождения конечностей крысам опытных групп внутривенно в дозе 10 мг/кг вводили ДГКВ-Д; крысам контрольной группы – эквивалентное количество декстрана. Через 18 ч после декомпрессии под эфирным наркозом осуществляли забор крови из общей сонной артерии через катетер. Кровь стабилизировали 3,8%-ным раствором цитрата натрия в соотношении 9:1 с последующим центрифугированием при 2 тыс. об/мин в течение 15 мин. В плазме крови крыс определяли содержание диеновых конъюгатов и ТБК-активных соединений спектрофотометрическим методом. Статистическая обработка результатов проводилась с использованием пакета программ «Statistica 6.0».

Установлено, что у крыс с травматическим шоком в плазме крови увеличивалось содержание продуктов перекисидации липидов: диеновых конъюгатов – на 30%, ТБК-активных продуктов – на 48% относительно интактных показателей. При внутривенном введении ДГКВ-Д количество продуктов ПОЛ снижалось: диеновых конъюгатов – на 15%, ТБК-активных продуктов – на 10% по сравнению с контролем.

Таким образом, на модели травматического шока ДГКВ-Д обладают выраженной антиоксидантной активностью.

## ГЕМОРЕОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ГИБРИДНОГО СОЕДИНЕНИЯ, СИНТЕЗИРОВАННОГО НА ОСНОВЕ ДЕКСТРАНА И ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА

**Попова Е.В., Алиев О.И., Домнина Н.С.\*, Сергеева О.Ю.\*, Плотников М.Б.**

НИИ фармакологии СО РАМН;  
634028, г. Томск, просп. Ленина, 3; 8(3822) 41-42-35  
\* Санкт-Петербургский государственный университет  
факс: 8(3822)41-42-35; e-mail: mbp2001@mail.ru

В настоящее время сырье растительного происхождения продолжает оставаться одним из перспективных источников для получения новых препаратов. Учитывая, что на территории России одной из главных лесообразующих пород является лиственница, древесина которой содержит до 3,5% биофлавоноидов, в частности дигидрокверцетин, представляет интерес создание препаратов на основе сырья лиственницы.

Целью нашей работы явилось исследование гемореологической активности нового гибридного макромолекулярного соединения на модели гипервязкости крови *in vitro*.

Объектом исследования служило гибридное наноразмерное соединение, состоящее из гидрофильного полимера декстрана (40 кДа) (Д) и биофлавоноида – дигидрокверцетина (ДГКВ).

Эксперименты проведены на крысах Wistar. Забор проб крови проводили под эфирным наркозом из общей сонной артерии через катетер. Кровь стабилизировали 3,8%-ным раствором цитрата натрия в соотношении 9:1. Активность ДГКВ-Д исследовали в конечной концентрации  $10^{-7}$  г/мл крови. В контрольные пробы добавляли эквиобъемное количество 0,9%-ного натрия хлорида или декстрана. Исследуемый показатель регистрировали до и после инкубации проб крови при температуре  $43,0 \pm 0,4$  °С в течение 60 мин (модель гипервязкости крови). Вязкость крови оценивали при скоростях сдвига  $3 \text{ с}^{-1}$ ,  $10 \text{ с}^{-1}$ ,  $100 \text{ с}^{-1}$  и  $300 \text{ с}^{-1}$  на ротационном гемовискозиметре АКР-2.

Инкубирование контрольных образцов крови в течение 60 мин приводило к повышению вязкости крови относительно исходных значений при скоростях сдвига  $3\text{--}300 \text{ с}^{-1}$  на 14–62%. Добавление в пробы крови ДГКВ-Д в конечной концентрации  $10^{-7}$  г/мл крови ограничивало возрастание вязкости крови при скоростях сдвига  $3 \text{ с}^{-1}$ ,  $10 \text{ с}^{-1}$ ,  $100 \text{ с}^{-1}$ ,  $300 \text{ с}^{-1}$  на 19%, 10%, 5% и 7% соответственно по сравнению с контролем (Д).

Исходя из полученных данных, можно заключить, что гибридное макромолекулярное соединение, синтезированное на основе декстрана и дигидрокверцетина, проявляет гемореологическую активность.

**СИНТЕЗ ПОЛИФТОРАЛКИЛСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ  
МАЛЕОПИМАРОВОГО АДДУКТА ТАЛЛОВОЙ КАНИФОЛИ**

**Попова Л.М., Горбенко А.Н., Селиванова А.Ю.,  
Сергеева Ю.Л., Вершилов С.В.**

*Санкт-Петербургский государственный технологический университет  
растительных полимеров  
198095, г. Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4; e-mail: lorapopova@mail.ru*

Эфиры канифоли и ее малеопимаровые аддукты (МПА) нашли широкое применение во многих отраслях промышленности. Разнообразие использования этих производных обусловлено различием свойств в зависимости от вида канифоли и спирта.

Известно, что специфические свойства полифторпроизводных характеризуются низкими значениями поверхностной энергии, что обуславливает их использование в качестве грязеотталкивающих средств, ПАВ, адгезионных смазок для пресс-форм; смазочных материалов и др. Вследствие этого объединение в одной молекуле производных канифоли и полифторалкиловых фрагментов приводит к появлению новых уникальных физико-химических характеристик.

Ранее нами были получены абиетаты и дегидроабиетаты спиртов-теломеров ( $n=1\div 4$ ) и трифторэтанола. Кроме того, проведена этерификация талловой канифоли спиртами-теломерами ( $n=2\div 4$ ) в условиях кислотного катализа ( $150^\circ\text{C}$ , 6 ч) [1]. Также осуществлена реакция Дильса-Альдера синтезированных полифторалкиловых эфиров талловой канифоли с малеиновым ангидридом (катализатор – конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $170^\circ\text{C}$ , 1 ч), и получены соответствующие малеопимаровые аддукты [2].

Цель данного исследования заключалась в расширении ассортимента полифторалкилсодержащих сложных эфиров талловой канифоли и ее производных.

В результате проведенных экспериментов нами синтезированы новые три(полифторалкил)малеопимараты взаимодействием МПА со спиртами-теломерами  $n=2\div 4$  в отсутствие растворителя ( $210\text{-}220^\circ\text{C}$ , 6 ч, катализатор –  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Кроме того, по реакции диенового синтеза из трифторэтилабиетата и малеинового ангидрида получен малеопимаровый аддукт (толуол,  $130^\circ\text{C}$ , 1 ч, катализатор –  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Также нами получен ряд новых перфторалкилацилатов абиетинола и дегидроабиетинола. Реакцию проводили либо с алкоголями Na и соответствующими перфторацилфторидами: перфторгептаноил-, перфтор(2-метил-3-оксогексаноил)-, перфтор(2,5-диметил-3,6-диоксонаноил)- и перфтор-(2,5,8-триметил-3,6,9-триоксоундека-ноил) фторидом в среде безводного толуола ( $40\text{-}90^\circ\text{C}$ , 4-8 ч), либо использовалась смесь дитерпеновых спиртов с перфторпеларгоновой кислотой без растворителя ( $50\text{-}160^\circ\text{C}$ , 19 ч, катализатор –  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

И, наконец, при действии на малеопимаровую кислоту избытком  $\text{LiAlH}_4$  в ТГФ образуется трехатомный спирт, обработка которого эквимольным количеством перфтор(2-метил-3-оксогексаноил)фторида в 1,4-диоксане в присутствии акцептора фтористого водорода приводила к образованию триацилзамещенного производного.

Состав и структура синтезированных соединений подтверждены совокупностью данных УФ, ИК, ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$  спектроскопии и аналитическими характеристиками.

**Список литературы**

1. Попова Л.М., Дмитриева Ю.А., Вершилов С.В. // Ж. прикл. химии, 2011. Т. 84. № 2. С. 329-332.
2. Попова Л.М., Дмитриева Ю.А., Вершилов С.В. // Ж. прикл. химии, 2011. Т. 84. № 5. С. 866-868.

## АЛКИЛИРОВАНИЕ *ОРТО*-КРЕЗОЛА КАМФЕНОМ В ПРИСУТСТВИИ СУЛЬФАТИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

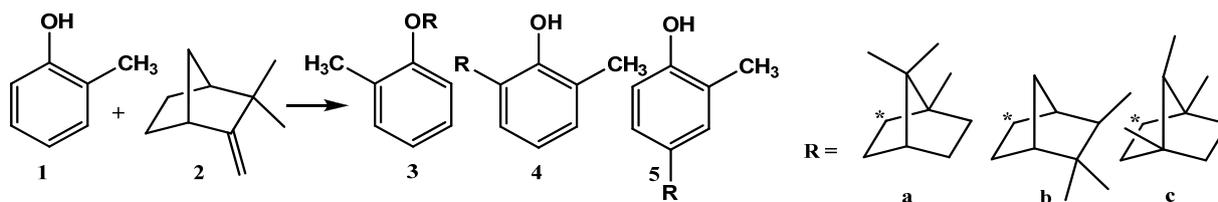
**Попова С.А., Чукичева И.Ю.**

Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН  
167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48  
тел/факс: (8212)21 84 77; e-mail: chukicheva-iy@chemi.komisc.ru

Алкилирование фенолов терпенами, приводящее к образованию полусинтетических терпенофенолов, антиоксидантные и стабилизирующие свойства которых представляют большой интерес для промышленного использования, ставит актуальную задачу поиска эффективных и селективных катализаторов алкилирования, вследствие специфичности этого процесса, обусловленной внутримолекулярными перегруппировками терпенов.

В данной работе исследован процесс алкилирования *орто*-крезола **1** камфеном **2** в присутствии 5%-ного сульфатированного диоксида циркония. Сульфатированный диоксид циркония является очень сильной кислотой Льюиса, нашедшей, однако, широкое применение в реакциях алкилирования фенолов [1-3].

Алкилирование *орто*-крезола камфеном проводили при температурах от 40 до 140 °С. В результате получены терпенофенолы, представленные на схеме:



Использование данного катализатора приводило к образованию 5(a), 5(b), 5(c) в качестве основных продуктов. И только в случае использования растворителей основным продуктом был выделен 3(a).

При проведении реакций в расплавах наблюдалась тенденция уменьшения конверсии с температурой. Другим следствием увеличения температуры являлось возрастание доли *пара*-алкилированных продуктов и в частности 5(c).

В работе исследованы зависимости протекания алкилирования от таких факторов, как время, количество катализатора, температура, соотношение субстрат: реагент и влияние растворителя.

В целом, данный катализатор показал себя как стерео- и региоселективный в процессах алкилирования *орто*-крезола камфеном.

### Список литературы

1. Venkataraman Vishwanathan. React.Kinet.Catal. Lett., 2007. Vol.92. No.2. P.311–317.
2. Benjaram M. Reddy, Meghshyam K. Patil. Chem. Rev., 2009. Vol.109. No.6. P.2185-2208.
3. Ganapati D. Yadav, Tushar S. Thorat. Ind. Eng. Chem. Res., 1996. Vol.35. No.3. P.721-731.

## СИНТЕЗ *m*-ОКСИБЕНЗОАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ

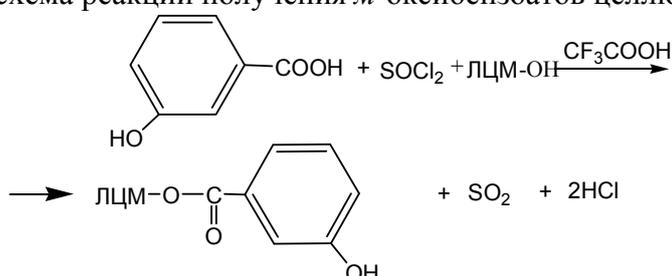
**Протопопов А.В., Клевцова М.В.**

ГОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова»  
656038, г. Барнаул, просп. Ленина, 46; e-mail: a\_protopopov@mail.ru

В настоящее время одним из приоритетных направлений в научно-исследовательской и производственной технологии, является разработка новых методов переработки лесных ресурсов. Одна из таких методик – этерификация активных компонентов древесины системой “тионилхлорид – *m*-оксибензойная кислота (*m*-ОБК) – трифторуксусная кислота (ТФУК)”.

В качестве неводного растворителя целлюлозы в последнее время большое значение приобретает ТФУК. Основным достоинством ТФУК является то, что она в процессе ацилирования целлюлозы и целлюлозосодержащего сырья (ЛЦМ) может использоваться как активирующий агент, катализатор и реакционная среда [1].

Ниже представлена схема реакции получения *m*-оксибензоатов целлюлозы.



Содержание связанной *m*-ОБК методом потенциометрического титрования по методике, приведенной в работе [2].

### Степень замещения сложного эфира целлюлозы

Время проведения синтеза, ч	Температура проведения синтеза (°C)			
	25	35	45	55
1	0,70	1,12	1,56	1,88
2	0,93	1,26	1,77	2,07
3	1,01	1,38	2,00	2,47
5	1,33	1,96	2,70	2,99

Полученные значения для *m*-оксибензоатов целлюлозы показывают возрастание степени замещения при увеличении продолжительности синтеза. Повышение температуры синтеза также приводит к увеличению степени замещения.

Из приведенных данных следует, что степень замещения в полученном сложном эфире целлюлозы может достигать 2,99.

### Список литературы

1. Протопопов А.В., Коньшин В.В., Чемерис М.М. Ацилирование древесины осины и целлюлозы *n*-аминобензойной кислотой в трифторуксусной кислоте и тионилхлориде // Журнал прикладной химии, 2005. Т. 78. Вып. 10. С. 1748-1749.
2. Коньшин В.В., Чемерис М.М., Чемерис Н.А., Зеваков А.Г. Определение содержания связанных карбоновых кислот в сложных смешанных эфирах целлюлозы // Журнал прикладной химии, 2002. Т.75. Вып.9. С. 1542-1544.

## ИЗУЧЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ МЕЛАНИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ЛУЗГИ ПОДСОЛНЕЧНИКА

**Прутенская Е.А., Айзенберг Г.И.**

*Тверской государственный технический университет  
170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22; e-mail: prutenskaya@mail.ru*

Одним из направлений современной биотехнологии является разработка технологии получения биологически активных веществ, в частности, меланинов, которые находят широкое применение в медицине, фармакологии, пищевой и других отраслях промышленности. Меланины обладают высокой биологической активностью, в частности антиоксидантной, а также антимуtagenными свойствами, существенно подавляют развитие опухолевых клеток и метастаз и др.

Актуальным представляется изучение биологической активности меланинов, выделенных из дешевого природного сырьевого источника.

Целью данной работы является изучение биологической активности меланинов, выделенных из лузги подсолнечника.

Лузга является отходом пищевого производства, поэтому одновременно с получением целевого продукта решается проблема утилизации вторичного сырья. Меланины из лузги подсолнечника выделяли с использованием ультразвуковой предобработки. С помощью рентгенофотоэлектронной спектроскопии установлено, что в выделенном меланине содержится незначительное количество азота, что позволяет отнести его к алломеланинам. Исследуемые меланины были проанализированы методами ИК-Фурье спектроскопией и ЯМР-спектроскопией, в результате чего было подтверждено предполагаемое строение.

Для изучения ростстимулирующей активности определяли диапазон концентраций, оказывающих стимулирующее действие на рост растений; изучали влияние на продуктивность растений. В качестве препаратов для обработки семян использовали растворы меланинов с концентрацией 0,2 – 6 мг/л. У изучаемых меланинов стимулирующий эффект был наиболее активно проявлен в концентрациях 0,45 мг/л. Увеличилась всхожесть семян льна на 20% и масса сырой биомассы на 25% по сравнению с контролем (водой). Высокие дозы меланинов (от 3 мг/л) угнетают рост надземной и корневой систем проростков льна.

Далее проводили оценку влияния предпосевной обработки меланинов на устойчивость семян льна к стрессовым воздействиям. Инкубирование семян льна в холодильной камере существенно тормозило ростовые процессы. Стресс испытывали как необработанные, так и обработанные семена. По сравнению с результатами, полученными при инкубировании в нормальных условиях, показатели стрессовых условий значительно уступают по сырой биомассе. В экстремальных условиях эффективность меланинов оказывалась заметно более высокой. Предобработка меланинами не предотвращала стресс-индуцированное торможение ростовых процессов, однако линейные размеры обработанных препаратом проростков на всем протяжении опыта оставались на большем уровне, чем в контроле, что сказалось на общей биомассе.

При изучении антиоксидантной активности меланинов было выяснено, что у выделенных из лузги подсолнечника она на 30% ниже, чем у меланиновых веществ чаги.

Установлено, что меланин, выделенный из лузги подсолнечника, обладает антиоксидантной и ростстимулирующей активностью при действии на семена льна сорта Ленок. Положительный эффект действия меланина на семена льна проявлялся в стимуляции их прорастания и повышении устойчивости к холоду.

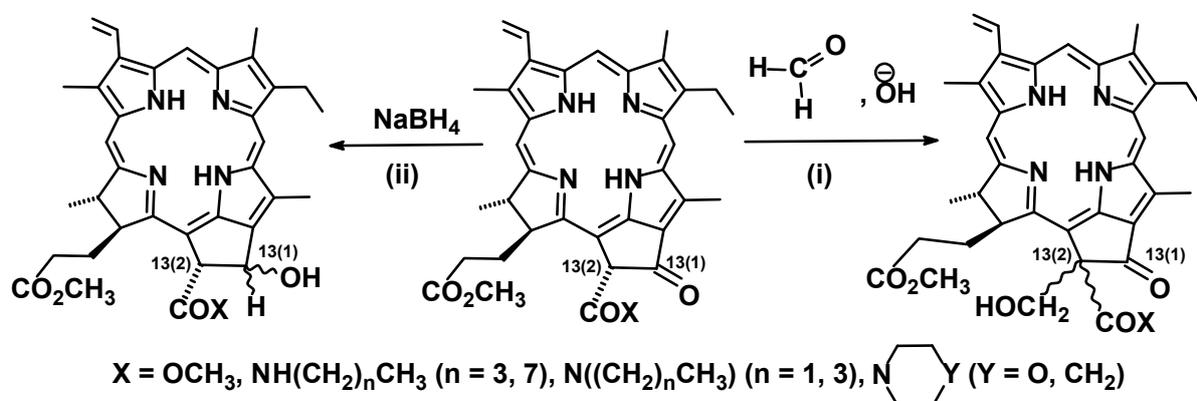
## ГИДРОКСИМЕТИЛИРОВАНИЕ ЭКЗОЦИКЛА И ВОССТАНОВЛЕНИЕ 13(1)-КЕТО-ГРУППЫ 13(2) АМИДНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ МЕТИЛФЕОФОРБИДА А

**Пушкарева Е.И., Белых Д.В.**

*Институт химии Коми НЦ УрО РАН*

*167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48; e-mail: belykh-dv@mail.ru*

Разработка новых методов химической модификации хлорофилла а и его производных представляет интерес с точки зрения поиска новых противоопухолевых препаратов. Ранее нами был синтезирован ряд 13(2)-амидных производных метилфеофорбида а с различными заместителями в амидной группе (см. схему). С целью поиска новых возможностей для химической модификации хлоринов а-ряда в настоящей работе исследованы реакции гидроксиметилирования экзоцикла 13(2)-амидных производных метилфеофорбида а, а также восстановление кето-группы в положении 13(1) экзоцикла.



(i): параформ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ -бензол или ТГФ, комн. темп., 1-3 ч, выход 80%; (ii):  $\text{NaBH}_4$ , ТГФ, комн. темп.

Выявлено влияние заместителей 13(2)-амидной группы на реакционную способность субстрата и стереоселективность реакции. Оказалось, что внедрение вместо карбометоксильной группы большей по объему амидной группы, обладающей более слабыми, по сравнению со сложноэфирной группой, электроноакцепторными свойствами, приводит к уменьшению реакционной способности субстрата и, во многих случаях, повышению стереоселективности восстановления и гидроксиметилирования.

*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Госконтракт № 02.740.11.0081); Российской академии наук (интеграционные проекты фундаментальных исследований, выполняемые в УрО РАН совместно с организациями СО и ДВО РАН, проект № 09-И-3-2004).*

## СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ КОМПОЗИЦИИ УЛЬТРАДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЫ СЕРЕБРА, СТАБИЛИЗИРОВАННОЙ АРАБИНОГАЛАКТАНОМ

Романко Т.В.<sup>1</sup>, Костыро Я.А.<sup>2</sup>, Гуменникова Е.Н.<sup>2</sup>, Алексеев К.В.<sup>3</sup>,  
Муринов Ю.И.<sup>1</sup>, Романко В.Г.<sup>4</sup>, Бабкин В.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Институт органической химии Уфимского НЦ РАН  
450054, г. Уфа, просп. Октября, 71; e-mail: romankovg@rambler.ru*

<sup>2</sup> *Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН  
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1*

<sup>3</sup> *Научно-исследовательский институт фармакологии им. В.В. Закусова РАМН  
125315, г. Москва, ул. Балтийская, 8*

<sup>4</sup> *Башкирский институт социальных технологий  
450054, г. Уфа, просп. Октября, 74/2*

Широкое распространение антибиотикорезистентных штаммов микроорганизмов обуславливает необходимость разработки и применения новых антисептических средств в гнойной хирургии и комбустиологии для подавления инфекции и стимуляции заживления ран. Серебросодержащие препараты в виде мягких лекарственных форм для наружного применения на сегодняшний день являются наиболее перспективными антимикробными, вирулицидными и ранозаживляющими средствами для лечения инфицированных ран и ожогов. Однако их широкое применение в клинике ограничивает высокая стоимость курса лечения, так как это дорогостоящие лекарственные средства импортного производства.

В Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН синтезировано оригинальное серебросодержащее соединение – нанокompозит серебра и арабиногалактана ( $Ag + Ag^0$ ), обладающее антимикробным и вирулицидным действием. На его основе разработана фармацевтическая композиция в виде мягкой лекарственной формы для наружного применения – гидрофильный гель.

Методом динамической реологии изучены структурно-механические свойства оригинальной фармацевтической композиции ультрадисперсной системы серебра, стабилизированной арабиногалактаном (нанокompозит серебра и арабиногалактана) в сравнении с официальным серебросодержащим препаратом «Дермазин». Обнаружены существенные отличия в реопараметрах изучаемых мягких лекарственных форм, влияющие на их фиксацию на поверхности кожи, биодоступность действующих веществ, а также на технологию производства. Разработанная композиция имеет очевидные преимущества перед официальным серебросодержащим лекарственным препаратом «Дермазин» (производства фирмы «Lek.d.d.», Словения). Установлено, что оригинальная фармацевтическая композиция ультрадисперсной системы серебра, стабилизированной арабиногалактаном, является структурированной жидкостью с ярко выраженным неньютоновским характером течения, обладающей вязко-пластичными и тиксотропными свойствами. Структурно-механические параметры разработанного состава находятся в хорошем соответствии с требованиями технологического реологического оптимума экструзии для гидрофильных гелей.

Комплекс ее структурно-механических свойств обеспечивает высокие технологические и потребительские показатели лекарственной формы такие, как фасуемость и экструзия из туб, удобство и легкость нанесения на кожу, продолжительность лечебного воздействия и биодоступность действующего вещества.

Таким образом, гидрофильный гель нанокompозита серебра и арабиногалактана, обладающий антимикробным и вирулицидным действием, способен пополнить арсенал эффективных и высокотехнологичных лекарственных форм отечественного производства для лечения инфицированных ран и ожогов.

## РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АДсорбЦИОННОГО ВАГИНАЛЬНОГО ГЕЛЯ НА ОСНОВЕ НАТРИЙ-КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

**Романко Т.В.<sup>1</sup>, Муринов Ю.И.<sup>1</sup>, Романко В.Г.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Институт органической химии Уфимского НЦ РАН  
450054, г. Уфа, просп. Октября, 71; e-mail: romankovg@rambler.ru*

<sup>2</sup> *Башкирский институт социальных технологий  
450054, г. Уфа, просп. Октября, 74/2*

В последние годы намечается устойчивая тенденция к применению мягких лекарственных форм (МЛФ) с высоким содержанием водной фазы. Увеличение спроса на липидные гели объясняется рядом преимуществ перед традиционными средствами на жировой основе, такими как длительный увлажняющий эффект, повышение проникающей способности биологически активных веществ через поверхностные слои кожи или слизистых поверхностей при сохранении их липидного баланса. Высокое содержание воды в гидрогелях делает их чрезвычайно похожими на большинство мягких тканей живого организма, что является причиной их высокой совместимости с этими тканями.

В работе проведено исследование реологических свойств гидрофильного адсорбционного вагинального геля, разработанного на основе природного полисахарида – натрий-карбоксиметилцеллюлозы (NaКМц). Действующее вещество – сорбент «Энтеросгель» (ЭГ). При создании адсорбционного геля ставилась задача рационального выбора сочетания концентраций действующего вещества и структурирующих компонентов.

Исследованы реологические свойства адсорбционных вагинальных гелей на основе натрий-карбоксиметилцеллюлозы. Показано, что композиции являются структурированными жидкостями, обладающими высокой коллоидной и термической устойчивостью. Методом динамической реологии оптимизирован состав – определен «реологический оптимум экструзии» вагинальных гелей.

Разработанные адсорбционные гели обладают тиксотропными свойствами, которые указывают на высокую стабильность систем, способность легко наноситься на слизистую и выдавливаться из туб. Проведено сравнение структурно-механических свойств разработанного геля с аптечным препаратом «Метрогил» производства США. Значения реопараметров (вязкость  $\eta$  и предел текучести  $\tau$ ) препарата «Метрогил» близки по величине к разработанному вагинальному гелю на основе NaКМц, но закономерности характера его течения имеют отличия. Реограмма течения гидрофильного геля «Метрогил» представляет собой прямую без изломов, характерную для однородного состава, не содержащего структурирующего компонента. Для всех исследованных адсорбционных вагинальных гелей зависимость динамической вязкости от скорости сдвига имеет вид кривых с изломом, что указывает на вклад структурирования в вязкое течение и неньютоновский характер систем (бингамовские пластики, тиксотропные жидкости).

Введение адсорбента энтеросгеля в гель-основу (NaКМц) приводит к увеличению значений вязкости ( $\eta$ ) и предела текучести ( $\tau$ ), улучшая пластичность композиций, а также сорбционные характеристики составов.

Композиции имеют оптимальное значение предела текучести ( $\tau = 5 - 8 \text{ Па}$ ), обеспечивая необходимое фиксирование и легкое нанесение препарата на слизистую, а также длительную сорбцию при интравагинальном применении.

Технологический «реологический оптимум экструзии» геля достигается при следующих соотношениях – NaКМц – 3 %, энтеросгель – 15 % и NaКМц – 3 %, энтеросгель – 20 %.

**ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЛИСТЬЕВ ТОПИНАМБУРА****Рохина Е.Ф., Помехина М.А., Рохин А.В.***Иркутский государственный университет, химический факультет  
664003, г. Иркутск, ул. К. Маркса, 1; e-mail: carbon@chem.isu.ru*

Топинамбур или земляная груша является перспективной технической, кормовой и продовольственной культурой. Кроме того, он способен извлекать из почвы тяжелые металлы и рекультивировать их, в связи с чем его высаживают вдоль дорог и на шахтных выработках.

Исследованы образцы листьев топинамбура, произраставшего на почвах с повышенным содержанием токсичных элементов (содержание свинца в 10 раз превышает ПДК) и контрольные образцы за период вегетации август-октябрь. Эфиром из субстрата удаляли экстрактивные вещества, далее при нагревании экстрагировали углеводную часть, а в остатке кислотным гидролизом разрушали лигнотеневые комплексы. Полученные экстракты и гидролизаты изучали хроматографическими, химическими и спектральными методами.

Установлено, что основными мономерными единицами в углеводной части являются гексозы, преимущественно глюкоза, фруктоза и галактоза. В небольших количествах присутствуют олигосахара. С увеличением периода вегетации их состав становится более разнообразным, обнаружены пентозы, в том числе ксилоза. Показано, что качественный состав аминокислот зависит от периода вегетации и места отбора образцов. В субстратах, отобранных в августе, их содержание выше, а качественный состав разнообразнее, чем в образцах сентябрьского и октябрьского отбора. Присутствуют валин, глицин, лизин, лейцин и ряд другие аминокислоты, но в субстратах, выращенных на почвах с превышением ПДК по свинцу, их состав отличается меньшим разнообразием и в 1,5 – 2 раза ниже содержание.

Из полученных данных следует, что топинамбур за обозначенный период вегетации извлекает из почв значительные количества цинка, свинца и меди, которые в дальнейшем обнаруживаются в листьях растения. При этом с увеличением периода вегетации в экстрактах и гидролизатах количество цинка и свинца повышается и уменьшается содержание меди.

Установлено, что все образцы практически не отличаются по содержанию лигнина и ТГП, но в контрольных субстратах в 1,5-1,8 раза выше содержание ЛГП.

Экстракция органическими растворителями показала, что содержание экстрактивных веществ (хлорофиллов, пигментов и т.д.) в контрольных образцах более чем в два раза выше. Это может свидетельствовать об увеличении периода вегетации топинамбура при его произрастании в неблагоприятных условиях, а именно на почвах с повышенным содержанием токсичных элементов, что подтверждается ботаническими характеристиками исследуемых образцов и контрольных субстратов.

Как известно, листья растений принимают активное участие в дыхательном метаболизме. Проведенные исследования показали, что необходимо обратить внимание на органические кислоты листа топинамбура и особенно на полиоксикислоты, многие из которых не идентифицированы. Как полагают ученые Санкт-Петербургского университета, они возможно оказывают более сильное стимулирующее влияние на дыхание, чем кислоты цикла Кребса и, по-видимому, обеспечивают ещё один (кроме двух известных) альтернативный путь дыхания. Он может иметь важное адаптивное значение для растения и активизируется при попадании топинамбура в экстремальные условия.

## ВЛИЯНИЕ НАСТОЕВ РЯДА ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ НА ПРОЦЕСС СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ В МОДЕЛЬНОЙ СИСТЕМЕ *IN VITRO*

**Рябинина Е.И., Зотова Е.Е., Пономарева Н.И.**

*Воронежская государственная медицинская академия им. Н.Н. Бурденко  
394000, г. Воронеж, ул. Студенческая, 10; e-mail: ryabinina68@mail.ru*

Известно, что свободно-радикальное окисление (СРО) является жизненно важным и необходимым звеном метаболизма, нарушение регуляции которого приводит к развитию различных по этиологии заболеваний [1]. Направленные изменения скорости СРО возможно путем введения соответствующих препаратов – антиоксидантов. Широкий поиск растительных антиоксидантов ставит задачу разработки экспресс-метода, позволяющего быстро и эффективно оценить про- или антиоксидантную активность фитопрепаратов. Влияние настоев из лекарственных растений на окислительные процессы *in vitro* можно оценить в модельных системах, в частности по их способности ингибировать аутоокисление адреналина и тем самым предотвращать образование активных форм кислорода [2].

### *Состав и антиоксидантная активность настоев растительного сырья*

Исследуемое растительное сырье	Содержание			
	АА, %	дубильных веществ, %	флавоноидов, %	аскорбиновой кислоты, %
		Потенциометрическим методом [2]	Спектрофотометрическим методом [2]	Титриметрическим методом [2]
Mentha piperita L.	48.65	1.218±0.014	2.205±0.039	0.283±0.006
Satureja hortensis L.	65.21	4.460±0.013	1.120±0.019	0.067±0.003
Salvia officinalis L.	85.88	5.768±0.013	2.787±0.029	0.078±0.013
Hypericum perforatum L.	92.95	10.558±0.041	4.315±0.013	0.189±0.011
Melissa officinalis L.	75.55	4.511±0.003	2.060±0.053	0.245±0.007
Achillea millefolium L.	58.65	2.840±0.018	1.940±0.013	0.098±0.006

В качестве объекта исследования использовали готовое сырье надземной части шести видов лекарственных растений, выпускаемых ЗАО фирма «Здоровье». Настои готовились путем нагревания около 1,5 г сырья со 100 мл воды на водяной бане с обратным холодильником в течение 20 мин. Результаты количественного содержания биологически активных веществ (БАВ) и определенной спектрофотометрическим методом антиоксидантной активности (АА) исследуемых растительных настоев представлены в таблице.

Реакция свободно-радикального окисления ингибируется прямопропорционально содержанию БАВ и величине АА, что проявляется в увеличении индукционного периода и уменьшении оптической плотности. Однако при достижении определенной концентрации (~7 – 8%) БАВ наблюдается отклонение от линейной зависимости, что, на наш взгляд, может быть обусловлено сменой антиоксидантного эффекта прооксидантным.

### **Список литературы**

1. Владимиров Ю.А., Азизова О.А., Деев А.И. Свободные радикалы в живых системах // Итоги науки и техники, сер. Биофизика, 1991. Т.29. С.252-261.
2. Рябинина Е.И. и др. Сравнение химико-аналитических методов определения танидов и антиоксидантной активности растительного сырья // Аналитика и контроль, 2011. Т.15. №2. С. 202-208.

## ИЗОМЕРИЗАЦИОННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИТЕРПЕНОВЫХ КИСЛОТ ТАЛЛОВОЙ КАНИФОЛИ НА ПРИРОДНОМ ЦЕОЛИТЕ «САХАПТИН»

Рязанова Т.В., Почекутов И.С., Осокина Л.В., Шепелева О.В.

*Сибирский государственный технологический университет  
660049, г. Красноярск, просп. Мира, 82; e-mail: sibstu@sibstu.kts.ru, ivan-lesohimic@yandex.ru*

Деревья хвойных пород продуцируют бальзамы, представляющие собой весьма сложные смеси органических веществ класса терпеноидов. Основными составными частями этих смесей являются монотерпеновые углеводороды и кислородные производные дитерпеновых углеводородов, так называемые смоляные кислоты.

Смоляные кислоты, входящие в состав канифоли, обладают высокой реакционной способностью, поэтому канифоль обладает рядом нежелательных для потребителя свойств: склонностью к кристаллизации и окислению кислородом воздуха, низкой температурой размягчения. Считают, что склонность канифоли к кристаллизации и окислению кислородом воздуха обуславливается наличием в её составе абиетиновой кислоты. Для ликвидации нежелательных потребительских свойств канифоль подвергают различным модификациям с использованием катализаторов и химических агентов. В частности, нами было определено, что в качестве катализатора при проведении процесса изомеризации смоляных кислот, с целью уменьшения содержания абиетиновой кислоты, возможно использовать природный алюмосиликатный катализатор – цеолит «Сахаптин» [1].

Опыты проводились с раствором таловой канифоли в сульфатном скипидаре, взятых в соотношении 1:1 (по массе). Продолжительность процесса изомеризации – 3 часа. Число оборотов мешалки – 50 об./мин. Температура процесса варьировала в интервале  $(165 \pm 5) ^\circ\text{C}$ . Массовая доля катализатора фракции 3-5 мм – 30 %. Фракционирование продуктов изомеризации – изомеризованных мономеров терпенов и изомеризованной канифоли – осуществляли методом дистилляции с применением вакуума. Результаты анализов представлены в таблице.

*Состав дитерпеновых кислот канифоли, модифицированной на цеолите*

Наименование кислоты	Массовая доля, % от нелетучей части смолистых веществ	
	Исходная таловая канифоль	Изомеризованная таловая канифоль
Сандаракопимаровая	7,1	7,2
Изопимаровая	15,1	11,8
$\Delta^{8,9}$ -изопимаровая	1,0	отсутствует
Изомер палюстровой кислоты	отсутствует	5,2
Дегидроабиетиновая	3,2	23,0
Абиетиновая	63,7	44,2
Неоабиетиновая	3,5	3,3
Другие соединения	6,4	5,1

Из таблицы видно, что при изомеризации на цеолите раствора таловой канифоли в сульфатном скипидаре, происходит изомеризация абиетиновой кислоты в дегидроабиетиновую и в изомер палюстровой кислоты. При этом в составе изомеризованной канифоли уменьшается содержание изопимаровой кислоты и отсутствует  $\Delta^{8,9}$ -изопимаровая кислота. У канифоли была определена склонность к кристаллизации, в результате чего установлено, что исходная канифоль склонна к кристаллизации, а изомеризованная – не склонна к кристаллизации.

### *Список литературы*

1. Почекутов И.С. Переработка сосновой живицы с использованием природного цеолита «Сахаптин»: дис...канд. техн. наук по специальности 05.21.03. Красноярск, 2004. 120 с.

## ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ЦЕОЛИТА «САХАПТИН» НА ИЗОМЕРИЗАЦИОННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТЕРПЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Рязанова Т.В., Тихомирова Г.В., Черкашина О.М.

*Сибирский государственный технологический университет  
660049, г. Красноярск, просп. Мира, 82; e-mail: tatyana-htd09@mail.ru*

Работа посвящена вопросу оценки влияния модифицированного цеолита «Сахаптин» на изомеризационные превращения промышленного сульфатного скипидара.

Терпеновые углеводороды, входящие в состав скипидара, обладают реакционно-способной структурой и легко подвергаются изомеризации в присутствии катализаторов. Известно, что природный цеолит обладает каталитической активностью по отношению к терпеновым углеводородам. Достоинство цеолитов в том, что в отличие от других катализаторов, каталитические центры многочисленны и равномерно распределены по каркасу и одинаковы по активности. Для увеличения каталитических свойств алюмосиликатных катализаторов используют различные способы их модификации – химические, механические и термообработку. Одним из распространенных способов является обработка минеральными кислотами.

Известно, что тип контакта реагирующих веществ оказывает значительное влияние на состав и выход целевых продуктов. В работе использован катализ в трехфазной системе (Т-Г-Ж) с применением дефлегмационно-оросительного способа. Сырьем служил сульфатный скипидар Братского ЛПК. Компонентный состав скипидара, %:  $\alpha$ -пинен-76,5; камфен-1,6;  $\Delta^3$ -карен-11,7;  $\beta$ -пинен-5,1; дипентен-5,0. Катализатор – природный цеолит «Сахаптин» (фракция цеолита – 2 мм), каталитическая активность которого повышалась путем активации ортофосфорной кислотой различной концентрации: 20, 40, 60, и 80 % . Активация проводилась при комнатной температуре в течение 3 ч. Процесс изомеризации осуществляли на лабораторной установке при температуре 155-165 °С в течение 3 ч, соотношение катализатор:скипидар составляло 1:3.

Полученные изомеризаты состоят из двух фракций – монотерпеновой и политерпеновой. При использовании неактивированного цеолита выход фракций составил, соответственно, 30 и 60 %. Максимальный выход политерпенов, до 72 %, был получен при активации цеолита 20 %-ной фосфорной кислотой. При этом монотерпеновая фракция представлена в основном  $\alpha$ -пиненом (62 % от суммы веществ фракции). Дальнейшее увеличение концентрации кислоты до 80 % приводит к уменьшению выхода политерпенов до 6 %. При этом содержание монотерпеновой фракции в изомеризате увеличивается до 90 %, в которой все компоненты скипидара присутствуют в равных количествах от 14,7 до 18,4 %.

При активации цеолита 60 %-ной кислотой выход монотерпеновой фракции составил 81 %. Представлена она в основном камфеном (38 %) и  $\Delta^4$ -кареном (26 %), доля  $\alpha$ -пинена составляет около 4 %.

Из представленных результатов видно, что активация цеолита оказывает существенное влияние на процессы превращения терпеновых углеводородов.

### Список литературы

1. Климанская Т.В. Переработка скипидара в камфен и изоборнеол с использованием природного цеолита «Сахаптин»: Автореф. дис... на соиск. уч. степ. канд. техн. наук: 05.21.03. Красноярск: СибГТУ, 2003. 22 с.

## СЕЗОННАЯ ДИНАМИКА СОДЕРЖАНИЯ ХИНОЛИЗИДИНОВЫХ АЛКАЛОИДОВ В *CHAMAECYTISUS RUTHENICUS*, ПРОИЗРАСТАЮЩЕМ В ГОРНО-ЛЕСНОЙ ЗОНЕ ЮЖНОГО УРАЛА

**Сабиров А.А.<sup>2</sup>, Ковальская А.В.<sup>1</sup>, Ахмадуллина Э.Ф.<sup>3</sup>, Цыпышева И.П.<sup>1</sup>, Федоров Н.И.<sup>4</sup>, Ерастов А.С.<sup>1</sup>, Галкин Е.Г.<sup>1</sup>, Юнусов М.С.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *Институт органической химии Уфимского НЦ РАН*

450054, г. Уфа, просп. Октября, 71; e-mail: tsipisheva@anrb.ru

<sup>2</sup> *Уфимская государственная академия экономики и сервиса, г. Уфа*

<sup>3</sup> *Башкирский государственный университет, г. Уфа*

<sup>4</sup> *Институт биологии Уфимского НЦ РАН, г. Уфа*

С целью выявления наиболее перспективных растительных источников хинолизидиновых алкалоидов был проведен количественный и качественный анализ их содержания в ракитнике русском *Chamaecytisus ruthenicus*, произрастающем в горно-лесной зоне Южного Урала, где этот вид имеет очень широкое распространение. Растительное сырье было собрано в период с конца мая по июль 2010 г. в фазах бутонизации, цветения и плодоношения в окрестностях пос. Меседа Катав-Ивановского района Челябинской области. Пробоподготовка и выделение суммы алкалоидов проводились по известным методикам [1]. Данные по составу мажорных компонентов *Chamaecytisus ruthenicus* представлены в таблице.

Сумма алкалоидов наземной части <i>Chamaecytisus ruthenicus</i> , %						
Бутонизация		Цветение			Плодоношение	
Бутоны и молодые листья	* Побеги	Цветы и листья	* Побеги	Листья	* Побеги	Плоды
<b>1.9</b>	<b>2.2</b>	<b>0.9</b>	<b>1.6</b>	<b>0.4</b>	<b>0.9</b>	<b>1.3</b>
** Мажорные компоненты суммы алкалоидов <i>Chamaecytisus ruthenicus</i> , %						
d-оксо-спартеин, <b>16.3</b>	спартеин, <b>2.1</b>	d-оксо-спартеин, <b>1.2</b>	спартеин, <b>1.6</b>	d-оксо-спартеин, <b>3.4</b>	d-оксо-спартеин, <b>4.7</b>	спартеин, <b>7.3</b>
d-α-изолупанин, d-лупанин, <b>64.2</b>	d-оксо-спартеин, <b>8.3</b>	d-α-изолупанин, d-лупанин, <b>74.5</b>	d-оксо-спартеин, <b>13.1</b>	d-α-изолупанин, d-лупанин, <b>82.0</b>	d-α-изолупанин, d-лупанин, <b>81.6</b>	d-α-изолупанин, d-лупанин, <b>80.6</b>
d-оксо-лупанин, <b>5.8</b>	d-α-изолупанин, d-лупанин, <b>70.2</b>	d-оксо-лупанин, <b>6.6</b>	d-α-изолупанин, d-лупанин, <b>67.2</b>	d-оксо-лупанин, <b>1.6</b>	d-оксо-лупанин, <b>0.7</b>	-

\* Молодые побеги (ветки) текущего и предыдущего года.

\*\* На основании данных хроматомасс-спектрометрии (Thermo Finnigan MAT95XP, метод ионизации электронный удар 70 eV, температура инжектора 290 °C, колонка HP-5MS; режим: начальная температура 120 °C 3 мин, нагрев до 250 °C со скоростью 6 °/мин, нагрев до 290 °C со скоростью 10 °/мин, изотерма 290 °C 5 мин). Структуры алкалоидов подтверждены данными ЯМР-спектроскопии и сравнением физико-химических констант с литературными.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для ведущих научных школ № НШ-3756.2010.3 и Министерства образования и науки (Госконтракт №14.740.11.0367).

### Список литературы

1. I. Murakoshi, Y. Yamashita, S. Ohmiya, H. Otomasu. *Phytochemistry*, 1986. 25. 521-524.

## ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ХЕМОТАКСОНОМИЯ ЗОЛОТАРНИКА (*SOLIDAGO*)

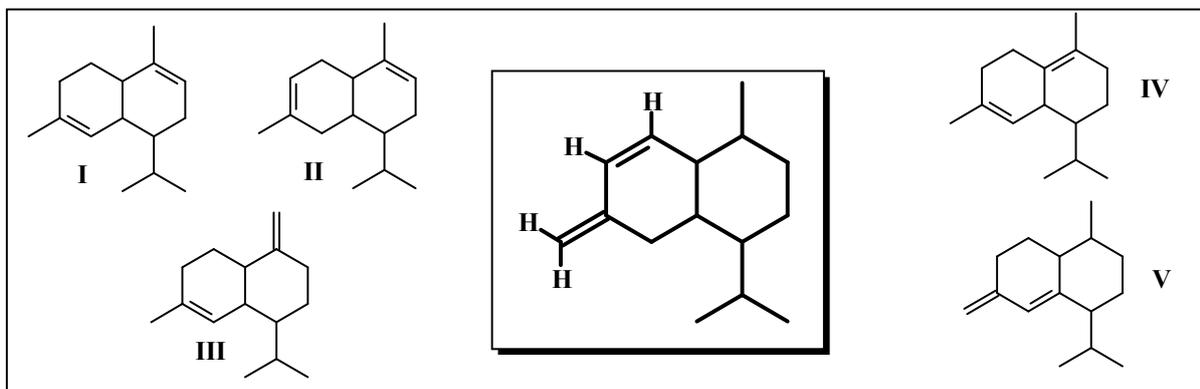
Савченко Т.С., Племенков В.В.

*Балтийский федеральный университет им. И. Канта*  
236041, г. Калининград, ул. А. Невского, 14; e-mail: plem-kant@yandex.ru

Золотарник, золотая розга, произрастающий на территории Калининградской области и идентифицированный как золотарник канадский (*Solidago canadensis* L., *Asteraceae*), в силу определённых экологических факторов заселил достаточно большие площади региона. Как лекарственное растение, индивидуально и в сборах, оно используется официальной медициной многих стран Европы. В экстрактах различных органов его найдены: флавоноиды, кумарины, оксикоричные кислоты, тритерпеноиды.

Нами был исследован химический состав эфирного масла, полученного гидроdistилляцией цветков золотарника, собранного на территории Калининградской области, состав которого исследовался хромато-масс-спектрометрически (GC-MS). Следует отметить относительно небогатый покомпонентный состав изученного эфирного масла, сравнительно с многими другими сложноцветными, для всех образцов характерны:  $\alpha$ -пинен (4.5 – 27.7 %),  $\beta$ -пинен (2.2-6.2 %), борнилацетат (1.7-5.0%), нафталенон (8.8-23.2%) и , что интересно, главной компонентой во всех случаях зафиксирован сесквитерпен (49.4-71.1 %) предположительно кадиненовой структуры, но точно не опознанный по библиотеке масс-спектрометрических данных.

Препаративной колоночной хроматографией эфирного масла была выделена фракция с содержанием этого терпена около 80 % (назовём его X-кадинен), которая была исследована методами ИК-спектроскопии и спектроскопии ЯМР. Было установлено, что X-кадинен имеет связанную четырёх-протонную олефиновую систему (=CH<sub>2</sub>, и *цис*-HC=CH), в соответствии с чем для него предположена структура.



I –  $\alpha$ -кадинен, II –  $\beta$ -кадинен, III –  $\gamma$ -кадинен, IV –  $\delta$ -кадинен, V – эписесквифеландрен.

В отдельных образцах обнаружены: додецен,  $\alpha$ -феландрен, цедрен, пачулен, лимонен, ледол.

**ФИТОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ *GERANIUM SAXATILE*****Сиддигов Д.Р., Нишанбаев С.З.**

*Институт химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова АН РУз*  
*г. Ташкент, ул. М. Улугбека, 77*  
*тел.: (99871)2627205, факс (99871)1206475; e-mail: sabir78@rambler.ru*

*Geranium saxatile* Kar. et Kir. (*Geraniaceae*) – многолетнее травянистое растение, широко распространённое в Центральной Азии (Тянь-Шань, Памиро-Алай) по склонам гор в горной Туркмении (Чапан-даг). Из известных во всем мире 300 видов растений данного рода 13 видов встречаются во флоре Узбекистана.

С целью изучения химического состава экстрактивных веществ измельчённую воздушно-сухую подземную часть *Geranium saxatile* Kar. et Kir. 1332 г шестикратно экстрагировали спиртом; полученный экстракт сгущали, разбавляли горячей водой в соотношении 1:1 (сгущенной экстракт-вода), затем фракционировали последовательно гексаном, хлороформом, этилацетатом, *n*-бутанолом. В результате были получены следующие фракции: гексановая 4.60 г (0.35 % от веса сухого сырья), хлороформная 1.70 г (0.13 %), этилацетатная 148.0 г (11.1 %), *n*-бутанольная 52.50 г (3.94 %) и оставшаяся водная фракция 41.0 г (3.08 %).

Хлороформную фракцию изучали на содержание фенольных и других соединений методом ВЭЖХ (хроматограф фирмы Agilent Technologies (США) 1100 series “ChemStation”, UV/VIS детектор 200–400 нм, хроматографическая колонка 150×2,0 мм, сорбент Zorbax Eclipse XDB C–18 с размером частиц 3,5 мкм, скорость потока подвижной фазы 0.5 мл/мин. Подвижная фаза: 50 мМ фосфатный буфер pH=3 – метанол в градиентном режиме. Объем вводимого в инжектор хроматографа образца – 5 мкл.).

В результате проведённых исследований были обнаружены галловая кислота (время удерживания – 2.11 мин, 15.05 %), пирогаллол (2.64 мин, 1.45 %), этилгаллат (4.18 мин, 2.01 %), *n*-оксибензальдегид (8.98 мин, 9.17 %), *n*-оксибензойная кислота (9.74 мин, 18.33 %), анисовая кислота (9.75 мин, 18.32 %), ванилиновая кислота (15.18 мин, 2.53 %), коричная кислота (17.13 мин, 0.22 %), вератровая кислота (17.66 мин, 0.17 %), кофейная кислота (18.29 мин, 2.50 %), сферозинфлавоны (19.436 мин, 0.46 %).

Таким образом, из подземной части герани скальной методом ВЭЖХ впервые установлено присутствие галловой, *n*-оксибензойной, анисовой, ванилиновой, кофейной, коричной, вератровой кислот, пирогаллола, этилгаллата, *n*-оксибензальдегида и сферозинфлавоны.

**СВЯЗЬ АНТИРАДИКАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ ПЕКТИНОВ С ИХ СТРОЕНИЕМ****Смирнов В.В.***Институт физиологии Коми НЦ УрО РАН**167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 50; e-mail: smirnov@physiol.komisc.ru*

На примере пектинов, выделенных из съедобных растений, показано связывание кислородных радикалов с неодинаковой эффективностью. Известно, что источник и способ получения пектинов откладывает отпечаток на строение и свойства макромолекул полисахаридов. Поэтому цель работы заключалась в выявлении особенностей строения у пектинов, обладающих высокой антирадикальной способностью.

В модельных гастральных условиях (соли, HCl (pH 1,9), пепсин, 37°C, 4 ч) из капусты белокочанной, моркови, лука репчатого и перца сладкого получены пектины ВО-Р, DC-Р, AC-Р и CA-Р, соответственно. Пектины ВО, DC, AC и CA выделены без обработки пепсином. Значение фенолов в сорбции радикалов определяли с помощью феруловой кислоты. Связывание 2,2-дифенил-1-пикрилгидразида (ДФПГ), гидроксильного и супероксидного радикалов измеряли спектрофотометрическими методами. Для продукции супероксидного радикала использовали систему ксантин-ксантиноксидаза, поэтому также оценивали действие пектинов на активность ксантиноксидазы.

Установлено, что все пектины дозозависимо связывают ДФПГ радикал (18-36% при 1 мг/мл). Наибольшей активностью обладают пектины ВО, ВО-Р, AC и AC-Р, связывающие около 35% ДФПГ. Выявлено, что феруловая кислота в концентрации, эквивалентной содержанию фенольных примесей в пектинах, проявляет сходную активность. Показано, что связывание гидроксильного радикала примерно одинаково для всех пектинов (~20%), за исключением AC и AC-Р (~30%). По сравнению с полисахаридами феруловая кислота обладает меньшим эффектом. Обнаружено, что генерация супероксидного радикала снижается под влиянием исследуемых веществ, что обусловлено ингибированием активности ксантиноксидазы. Исключением является ВО-Р, связывающий около 10% супероксидного радикала. Ингибирование ксантиноксидазы под влиянием пектинов из капусты, моркови и перца происходит в меньшей степени (10-24%), чем под влиянием пектинов из лука (54-59%). Выявлено, что ингибирующий эффект феруловой кислоты на ксантиноксидазу сравнительно ниже, чем у полисахаридов. Ранее было установлено, что исследуемые вещества представлены в основном углеводами (52-81%), а также белковыми (2-25%) и фенольными (0,3-1%) примесями. Обработка сырья пепсином вызывает резкое снижение содержания белка в пектинах (в 3-12 раз). Молекулярная масса (Mw) пектинов варьирует в широких пределах от 350 кДа (ВО и ВО-Р) до 900 кДа (AC-Р). По моносахаридному составу пектины капусты (ВО, ВО-Р) и лука (AC, AC-Р) выражено отличаются от остальных полисахаридов содержанием остатков Aga (7-14%) и Gal (15-18%), соответственно.

Таким образом, нами показано, что пектиновые полисахариды связывают ДФПГ и гидроксильный радикалы, а также снижают продукцию супероксидного радикала посредством ингибирования ксантиноксидазы. Мы предполагаем, что фенольные примеси участвуют в реакциях пектинов с ДФПГ, а остатки Gal в боковых цепях макромолекул вовлечены в сорбцию гидроксильного радикала и ингибирование активности ксантиноксидазы. Белковая часть пектинов не имеет значения для взаимодействия полисахаридов с радикалами.

## ПОЛУЧЕНИЕ 5-ГИДРОКСИМЕТИЛФУРФУРОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ ПРИ УМЕРЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

**Смирнова М.А., Тарабанько В.Е., Черняк М.Ю.**

*Институт химии и химической технологии СО РАН  
г. Красноярск, e-mail: mas-chem@mail.ru, veta@icct.ru*

5-Гидроксиметилфурфурол (5-гмф) является одним из продуктов кислотно-каталитической конверсии гексозных растительных углеводов. 5-ГМФ и его галоген-аналоги, 5-бромметилфурфурол (5-БМФ) и 5-хлорметилфурфурол (5-ХМФ) используются для синтеза современных полимерных материалов, ряда фармацевтических препаратов, препаратов сельскохозяйственного назначения, различных химических реагентов и присадок к топливам [1-2].

Получение 5-ГМФ из растительных углеводов осложнено побочным процессом образования гуминовых веществ, а также конверсией образующегося 5-ГМФ в левулиновую кислоту. Последнюю реакцию можно подавить двумя способами: использованием неводных растворителей [3] или повышением температуры процесса выше 200°C [4]. Эффективный способ синтеза предполагает использование доступного и низкокипящего растворителя. Известные методы синтеза 5-галогенметилфурфуролов из углеводов требуют использования опасных и специфических галогенирующих реагентов или неудобных в использовании сухих газообразных галогенводородов [5].

В настоящей работе изучены возможности низкотемпературного получения 5-ГМФ в системах изопропанол-вода, диоксан-вода, и водно-солевых растворах, также одностадийного синтеза 5-галогенметилфурфуролов (5-БМФ и 5-ХМФ) из углеводов.

Установлено, что наиболее подходящим для получения 5-ГМФ растворителем по таким критериям, как летучесть, стабильность и отсутствие побочных продуктов, может служить диоксан. Выход 5-ГМФ из фруктозы достигает 78 мол. % в пересчете на углевод. Такие процессы более селективны по сравнению с высокотемпературными (около 200°C), где достигаются в полтора раза более низкие выходы 5-ГМФ [6]. В системе вода – изопропанол, помимо основного, образуется алкилированный продукт – 5-изопропилоксиметилфурфурол, в водно-солевой системе можно получить до 16 мол. % кристаллизующегося, т.е. относительно чистого целевого продукта.

Для получения 5-БМФ использовалась новая каталитическая двухфазная система вода-толуол в присутствии бромида калия и серной кислоты. Для синтеза 5-ХМФ использована аналогичная двухфазная система в присутствии соляной кислоты.

Выходы 5-бромметилфурфурола из фруктозы достигают 70-80 мол. %, причем достигаются они только при условии постепенного прибавления серной кислоты. В тех же условиях выход 5-БМФ из сахарозы не превышает 20 мол. %. Фруктоза дает до 70 мол. % 5-хлорметилфурфурола. Снижение количества толуола в системе приводит к падению выхода целевого продукта вдвое. Из сахарозы и глюкозы можно получить 46 и 16 мол. % 5-хмф соответственно.

### ***Список литературы***

1. Lichtenthaler F.W. Carb. RES, 1998. P. 69–89.
2. Corma A. Chem. Rev., 2007. VOL. 107. P. 2411–2502.
3. Тимохин Б.В., Баранский В.А. Успехи химии, 1999. ТОМ. 68. № 1. С. 80–93.
4. Левитин Б.М. Левулиновая кислота, ее свойства, получение и применение. М., 1978. 35 с.
5. Newth F.H., Wiggins L.F. J. Chem. Soc., 1947. P. 396–398.
6. Тарабанько В.Е., Черняк М.Ю., Непомнящий И.В., Смирнова М.А. Хим. в инт. устойч. разв., 2006. №14. С. 53–75.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИПЕРИЦИНОВ В ЗВЕРОБОЕ МЕТОДОМ ВЭЖХ-АНАЛИЗА****Стасевич О.В., Леонтьев В.Н., Коваленко Н.А., Супиченко Г.Н.***Белорусский государственный технологический университет  
220050, г. Минск, ул. Свердлова, 13а; e-mail: ostas83@mail.ru*

Зверобой продырявленный (*Hypericum perforatum*) является богатым источником биологически активных соединений. Изучение состава низкомолекулярных компонентов зверобоя является актуальным вопросом на сегодняшний день, так как на основе данного растительного сырья возможно создание лекарственных препаратов. Большой интерес для потенциального применения в медицине представляют собой гиперичин и псевдогиперичин – красные пигменты зверобоя, обладающие фототоксическим действием, за счет чего могут применяться при лечении онкологических заболеваний методом фотодинамической терапии [1, 2].

Цель исследования – определение гиперичинов в зверобое методом ВЭЖХ. Объектом исследования являлось растительное сырье, произрастающее в Центральном ботаническом саду НАН Беларуси. Для определения гиперичина в зверобое предварительно получали экстракты в аппарате Сокслета, в качестве растворителя использовали этанол. Состав полученных экстрактов определяли при помощи хроматомасс-спектрометра «Waters Micromass ZQ 2000» с использованием колонки BDS HYPERSIL C18 250×4,6 мм, детектирование осуществляли диодно-матричным детектором при длине волны 590 нм и масс-детектором с электроспреей ионизацией. Элюирование проводили в линейном градиенте при использовании системы, состоящей из ацетонитрила (раствор А) и 0,01 М водного раствора ацетата аммония (раствор Б) (А : Б: 0 мин – 15 : 85, 0–5 мин – 30 : 70, 5–10 мин – 45 : 55, 10–15 мин – 60 : 40, 15–20 мин – 75 : 25, 20–40 мин 90 : 10) со скоростью потока 1 мл/мин.

Гиперичин в экстрактах идентифицировали по времени удержания 36,5 мин, что совпадало со временем удержания стандартного образца гиперичина (Carl Roth GmbH, Германия). В масс-спектрах данного соединения в области отрицательных и положительных ионов наблюдались сигналы, соответствующие молекулярным ионам гиперичина. Псевдогиперичин в экстрактах был идентифицирован по масс-спектру в области отрицательных ионов, где наблюдался сигнал с  $m/z$  519,63, соответствующий иону  $[M-H]^-$  для соединения с молекулярной формулой  $C_{30}H_{16}O_9$ . Было выявлено, что в данных условиях проведения ВЭЖХ-анализа псевдогиперичин имел более короткое время удержания по сравнению с гиперичином – 29,1 мин.

Для количественного определения гиперичина в зверобое использовали метод калибровочного графика, построенный по растворам стандартного образца гиперичина. В результате было выявлено, что содержание гиперичина в исследуемом сырье составляет 0,025%, что хорошо согласуется с литературными данными [1].

Таким образом, полученные результаты могут быть использованы для определения гиперичинов в растительном сырье с целью их дальнейшего выделения и применения в фотодинамической терапии онкологических заболеваний.

**Список литературы**

1. Karioti A., Bilia A.R. Hypericins as potential leads for new therapeutics // *Int. J. Mol. Sci.*, 2010. Vol. 11. P. 562–594.
2. Китанов Г.М. Фитохимическое изучение и анализ видов *Hypericum L.*, произрастающих в Болгарии // *Растительные ресурсы*, 1988. Т. 241. С. 114–121.

**К ФАРМАКОЛОГИИ ПОЛИПРЕНОЛОВ ИЗ ALCEAE NUDIFLORA****Сыров В.Н., Вайс Е.В., Турсунова Н.В., Шахидоятов Х.М., Хушбактова З.А.**

*Институт химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова АН РУз  
100170, г. Ташкент, ул. Мирзо Улугбека, 77; факс (99871) 120 64 75  
e-mail zainab@icps.org.uz*

Полипrenoлы, выделенные из *Alcea nudiflora* (шток-роза голоцветковая) [1], исследовались в качестве средства, активизирующего регенераторные процессы в организме. Их эффективность в этом плане рассматривалась в опытах на крысах и кроликах с поражением печени, вызванным гелиотрином, парацетамолом, 40%-ным этиловым спиртом и тетрахлорметаном, а также при развитии деструктивных процессов в желудке под действием резерпина, бутадiona, уксусной кислоты и при нарушении целостности кожных покровов – плоскостные полнослойные и линейные раны, термические ожоги и трофические язвы. Во всех случаях при введении полипrenoлов орально животным в дозах 10-50 мг/кг или при их использовании наружно (нанесение на раневую поверхность) отмечалось выраженное лечебное действие. Гепатопротекторное действие полипrenoлов проявлялось их способностью предотвращать явления цитолиза гепатоцитов и холестаза, корректировать нарушенную функциональную активность антиоксидантной и NO-эргической систем печеночных клеток, активировать метаболические процессы, направленные на восстановление морфо-функционального состояния печени. Антиульцерогенный эффект полипrenoлов как в отношении острых повреждений слизистой желудка при воздействии различных ульцерогенов (уменьшение крупных, средних и мелких деструкций), так и в отношении хронических язв желудка, определялся повышением резистентности его слизистой к токсическому воздействию, активацией факторов регенерации за счет оптимизирующего влияния на течение пластических процессов в ткани стенки желудка. Дерматопротекторный эффект проявлялся (особенно при термических ожогах) быстрым отхождением струпа, значительным активизирующим влиянием на пролиферативные и биосинтетические процессы в клетках эпидермиса и дермы, что способствовало более интенсивному процессу заживления ран. Определенный интерес при введении полипrenoлов в организм экспериментальных животных вызывала также их способность повышать общую неспецифическую сопротивляемость организма, проявлять стресс-протективное действие, стимулировать иммунную систему.

В целом по изученным параметрам полипrenoлы из *A. nudiflora* практически не уступали полипrenoлам, выделенным из древесной зелени пихты [2] и уже созданному на основе фосфорилированных полипrenoлов хвои сосны лекарственному средству фосфопренилу (ЗАО «Микро-плюс» при НИИ ЭМ им. Н.Ф.Гамалеи РАМН). Полученные данные открывают перспективу использования полипrenoлов, выделенных из *Alcea nudiflora*, в качестве эффективных стимуляторов процессов репаративной регенерации в различных органах и тканях организма в условиях дестабилизирующих факторов различного генеза.

**Список литературы**

1. Khidyrova N.K., Rahmatova M., Shakhidoyatov R.Kh., Shakhidoyatov Kh.M. Polyisoprenoides of *Alcea* // 8<sup>th</sup> International Symposium on the chemistry of natural compounds (Abstracts). Eskisheher, 2009. P.44.
2. Королева А.А., Карманова Л.П., Кучин А.В. Нейтральные вещества эмульсионного экстракта из древесной зелени пихты // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология, 2008. Т.51. Вып.2. С.87-91.

## РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ С УЧАСТИЕМ АЛЛИЛЬНОЙ АМИНО-ГРУППЫ ДВАЖДЫ АМИНОМЕТИЛИРОВАННЫХ ПО ВИНИЛЬНОЙ ГРУППЕ ПРОИЗВОДНЫХ ХЛОРОФИЛЛА А И ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ

**Тарабукина И.С., Белых Д.В., Смирнова О.М., Кучин А.В.**

*Институт химии Коми НЦ УрО РАН  
167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48  
e-mail: TarabukinaIS@mail.ru, belykh-dv@mail.ru*

Известно, что мезо-диметиламинотетильные производные порфиринов вступают в реакции нуклеофильного замещения с участием бензильной диметиламинной группы. В настоящей работе исследовано взаимодействие различных нуклеофильных агентов с дважды аминотетильрованными производными хлорофилла *a* и их металлокомплексами, имеющих аллильные диметиламино-группы, с целью их дальнейшей химической модификации с использованием реакций  $S_N$  (рис. 1 и 2). В качестве нуклеофильных агентов использовались спирты (метилловый, этиловый, бутиловый), амины, вода и фенол. Показано, что в реакцию могут вступать обе диметиламинотетильные группы.

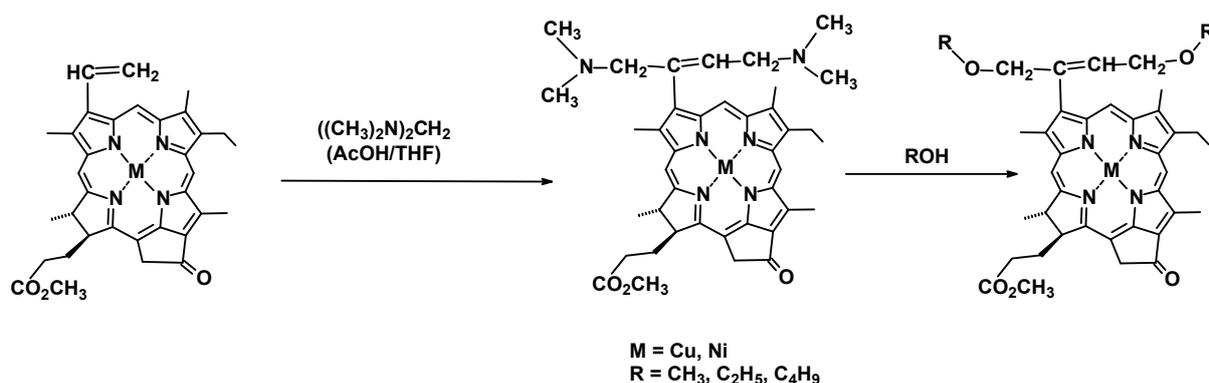


Рис. 1.

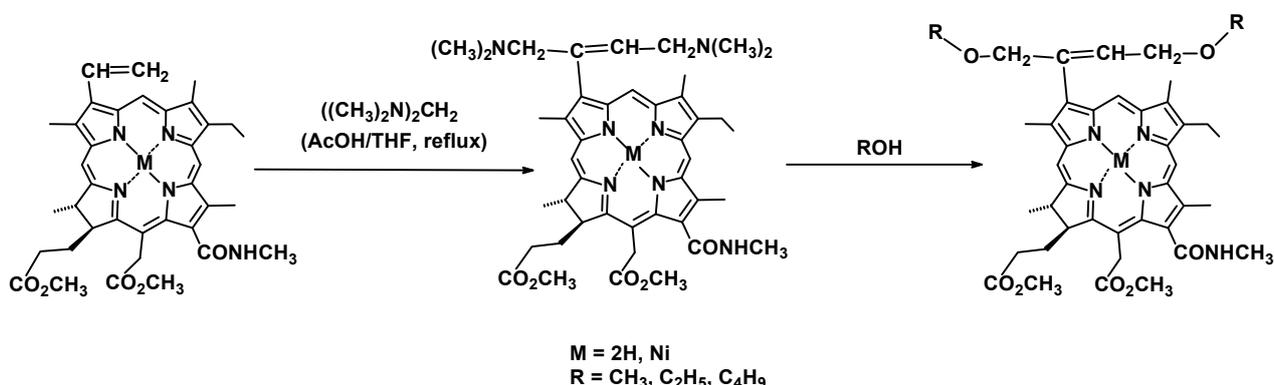


Рис. 2.

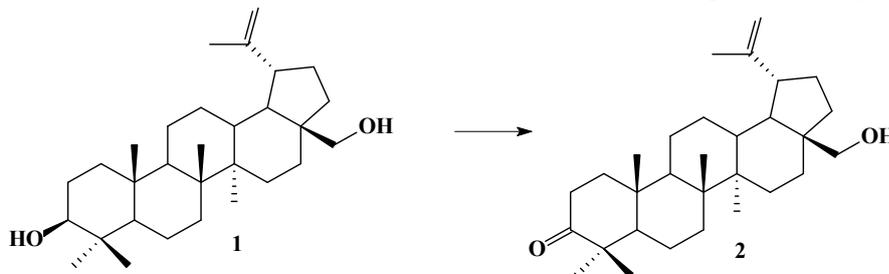
## БАКТЕРИАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ 3-ОКСОБЕТУЛИНА

Тарасова Е.В.<sup>1</sup>, Гришко В.В.<sup>2</sup>, Ившина И.Б.<sup>1,3</sup><sup>1</sup> Институт экологии и генетики микроорганизмов УрО РАН  
614081, г. Пермь, ул. Голева, 13; e-mail: info@iegm.ru<sup>2</sup> Институт технической химии УрО РАН

614013, г. Пермь, ул. акад. Королева, 3; e-mail: itch-ura-ran@yandex.ru

<sup>3</sup> Пермский государственный национальный исследовательский университет  
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15; e-mail: info@psu.ru

Одним из перспективных природных соединений, широко используемых в синтезе новых биологически активных веществ, является растительный лупановый тритерпеноид бетулин **1** (луп-20(29)-ен-3 $\beta$ ,28-диол). Ключевые критерии его введения в химические реакции – высокое содержание бетулина в бересте березы, его относительная безопасность и разнообразная фармакологическая активность [1]. Известно, что полусинтетические производные бетулина обладают более выраженным фармакологическим действием. В качестве исходного соединения в ряде синтезов используется 3-оксопроизводное бетулина, получение которого с помощью химических методов достигается в три стадии [2, 3].



В настоящей работе предложен метод одностадийного направленного биокаталитического окисления вторичной группы бетулина с использованием технологически перспективных актинобактерий рода *Rhodococcus* из Региональной профилированной коллекции алканотрофных микроорганизмов (акроним ИЭГМ, номер во Всемирной федерации коллекций культур #768, www.iegm.ru/iegmcol) [4]. Показано, что целые клетки родококков в присутствии 3 об.% *n*-гексадекана катализируют селективную биотрансформацию (до 70 %) бетулина **1** в 3-оксобетулин **2** в течение 10 суток. Использование покоящихся клеток родококков позволило оптимизировать независимые ростовую и трансформационную стадии биокаталитического процесса, а также подобрать условия направленного синтеза 3-оксобетулина, исключающие применение балластного *n*-гексадекана. При этом наблюдается сокращение продолжительности периода биотрансформации бетулина с 10 до 2 сут и сравнительно высокий (более 50%) уровень образования целевого продукта.

Работа поддержана грантами Программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Биологическое разнообразие» и Российского фонда фундаментальных исследований (11-04-96012-р\_урал\_a).

## Список литературы

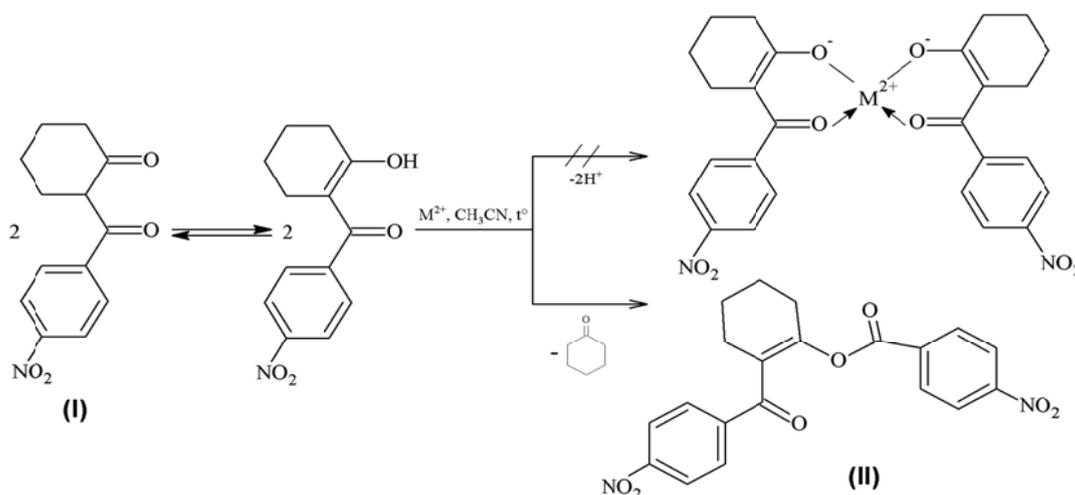
1. Krasutsky P.A. // Nat. Prod. Rep., 2006. Vol. 23. N. 6. P. 919-942.
2. Orlov A.V. et al. // Chem. Nat. Compd., 2011. Vol. 46. N. 6. P. 906-909.
3. Antimova A.N. et al. // Russ. J. Org. Chem., 2011. Vol. 47. N. 4. P. 589-601.
4. Каталог штаммов Региональной профилированной коллекции алканотрофных микроорганизмов / Под ред. И.Б. Ившиной. М.: Наука, 1994. 163 с.

## РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ И СПЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ 2-[(4-НИТРОФЕНИЛ)КАРБОНИЛ]ЦИКЛОГЕКС-1-ЕН-1-ИЛ-4-НИТРОБЕНЗОАТА

Тарасова Л.Ю., Полякова И.Н.<sup>\*</sup>, Коцюба В.Е., Егорова О.А.,  
Сергиенко В.С.<sup>\*</sup>, Давыдов В.В.

Российский университет дружбы народов  
117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6; e-mail: oaedorova@mail.ru  
<sup>\*</sup>Институт общей и неорганической химии РАН  
119991, г. Москва, ул. Ленинский просп., 31

В целях поиска новых биоактивных веществ нами изучено взаимодействие 2-(4-нитробензоил)циклогексанона с шестиводными хлоридами Co(II) и Ni(II) (растворитель – CH<sub>3</sub>CN, комнатная температура, перемешивание, соотношение M:L = 1:1) (см. схему).



Вместо ожидаемого координационного соединения был выделен 2-[(4-нитрофенил)карбонил]циклогекс-1-ен-1-ил-4-нитробензоат (II), являющийся продуктом присоединения к исходной молекуле (I) её (4-нитрофенил)карбонильного фрагмента. Соединение хроматографически индивидуально ( $R_f = 0,52$ ; этилацетат). Строение доказано РСА [1] и подтверждено данными ИК- и ЯМР-спектроскопии. РСА показал, что молекула имеет конфигурацию, стабилизированную  $\pi$ - $\pi$  взаимодействиями между двумя ее частями. В структуре образуется система межмолекулярных Н-связей С-Н...О (Н...О 2.44 – 2.67 Å, углы СНО 122 - 169°) и внутримолекулярных контактов С-Н...О (Н...О 2.42 – 2.59 Å, СНО 96 - 102°), замыкающих пятичленные циклы. В спектре ЯМР <sup>1</sup>Н наблюдаются сигналы от всех протонов с соответствующими химическими сдвигами и КССВ:  $\delta = 8,18-8,06$  м.д. (m, 2H);  $\delta = 7,94-7,85$  м.д. (m, 1H);  $\delta = 7,84-7,70$  м.д. (m, 1H). Для гексенового цикла  $\delta = 2,52$  м.д. (q,  $J = 6,3$  Hz, 2H);  $\delta = 1,94$  м.д. (dt,  $J = 6,3, 5,2$  Hz, 1H);  $\delta = 1,89-1,80$  м.д. (m, 1H). В ИК-спектрах узкая интенсивная полоса при  $1735\text{ см}^{-1}$  идентифицируется как валентное колебание связи С=О (4-нитрофенил)карбонильного фрагмента. Полоса валентного колебания связи карбоксильной группы наблюдается при  $1657\text{ см}^{-1}$ . Полосы валентных ассиметричных и симметричных колебаний NO<sub>2</sub> наблюдаются при  $1531\text{ см}^{-1}$  и  $1348\text{ см}^{-1}$  соответственно. Широкая полоса при  $3533\text{ см}^{-1}$  обусловлена образованием межмолекулярных слабых водородных связей С-Н...О внутри слоя.

### Список литературы

1. Полякова И.Н., Егорова О.А., Сергиенко В.С., Тарасова Л.Ю., Давыдов В.В. // Кристаллография, 2011. Т.56. №2. С.294-297.

**БИОСИНТЕЗ ЭКДИСТЕРОИДОВ У *RHAPONTICUM CARTHAMOIDES*  
И *SERRATULA CORONATA* В СИМБИОЗЕ С ГРИБАМИ р. *GLOMUS*****Тимофеев Н.П.***КХ БИО (Научно-производственное предприятие)  
г. Коряжма; e-mail: timfbio@atnet.ru*

Изучали закономерности жизнедеятельности и биосинтеза фитоэкдистероидов (ФЭС) у лекарственных растений левзеи сафлоровидной *R. carthamoides* и серпухи венценосной *S. coronata* в симбиозе с микоризообразующими грибами р. *Glomus*; эколого-биохимические механизмы их взаимодействия на различных этапах онтогенеза.

Работы проводили в полевых и лабораторных условиях. Использовали полевые (популяционные, модельные, ценоотические) и лабораторные (анатомические, морфологические, микробиологические, биохимические, агрохимические) методы исследований.

Исследовали колонизацию ЭС-растений 1-21 годов жизни гломусовыми грибами. Обнаружено, что зависимость ЭС-растений от микоризы является факультативным – растения могут нормально расти и развиваться и без симбиоза, но в более замедленном темпе и без способности к синтезу ФЭС. Выявлено, что на всем протяжении онтогенеза мицелий локализован только в межклеточном пространстве апопласта (тип *Arum*), внутри отдельных клеток растения структуры грибов (арбускулы) не развиваются.

Колонизация в момент прорастания семян отсутствует (когда у растения только зародышевые листья – семядоли и первичный зародышевый корень). Сигнальными молекулами, инициирующими привлечение эндомикоризных грибов из почвенного банка, их прорастание и внедрение в растение, могут служить экдистероиды, которые локализованы в семенах в очень высокой концентрации (0.7-1.2 %). В ходе прорастания семян во влажной почве происходит гидролиз ФЭС в водорастворимую форму, вымывание их в почвенную среду (концентрация ФЭС в проростках 0,03-0,04 % при той же массе).

Первые гифы грибов без везикул в тонких корнях появляются в ювенильном возрасте, после появления первых настоящих листьев (колонизация 0-5 %, 1-2 нитевидных гиф мицелия). В следующем (имматурном) возрасте колонизация возрастает до 10-15 %, число нитей мицелия увеличивается до 2-4, появляются мелкие редкие везикулы. После достижения генеративного возраста (4-8 годы) колонизация самая высокая – 85-90 %, число гифальных нитей – 12-24, везикулы крупные; концентрация ФЭС в листьях очень высокая – 0.5-0.7%. В последующие годы колонизация ежегодно возрастает от 25-30 до 40-50 %, количество ветвлений придаточных корней от 1-2 до 7-8 (в т.ч. 4 ветвления микоризы), длина микоризных корневых окончаний – с 0.2-0.5 до 12-17 см.

Валовый синтез ФЭС за время прохождения онтогенеза увеличивается в более чем в 200 тысяч раз. Процесс происходит синхронно развитию эндомикоризы – ФЭС=0.005 мг/особь у проростков на 1-й год, 153 мг у растений 4-го года, 1 008-1 161 мг у растений 6-12-го года. При этом увеличение в 20 тыс. раз достигается за счет возрастания фитомассы, и еще в 10 раз – за счет интенсивности колонизации.

В старом субсенильном возрасте (13-21 год жизни) наблюдается отмирание наиболее старых частей корневища, сочетающееся с отмиранием и микоризных корней. Одновременно синтез ФЭС снижается до 406 -528 мг/особь. У единичных сенильных растений ФЭС синтезируется на два порядка ниже.

Таким образом, основным фактором низкого синтеза ФЭС в первые 3 года является недостаточная (редкая) колонизация корней молодых растений гломусовыми грибами. При искусственной инокуляции семян *R. carthamoides* вегетативными телами гломусовых грибов частота колонизации (встречаемость гиф и плотность везикул) возрастала в 2-4 раза, порядок

ветвления с 2-х до 3-х, а длина ветвей с 4-6 до до 12 см. Биосинтез ФЭС в листьях был повышенным, а валовое содержание ФЭС – в 3.4 раза больше.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ и Администрации Архангельской области (№ 08-04-98840).*

\* \* \*

## УПРАВЛЕНИЕ БИОСИНТЕЗОМ И КАЧЕСТВЕННЫМ СОСТАВОМ ФИТОЭКДИСТЕРОИДОВ В УСЛОВИЯХ АГРОПОПУЛЯЦИЙ

**Тимофеев Н.П.**

*КХ БИО (Научно-производственное предприятие)  
г. Коряжма; e-mail: timfbio@atnet.ru*

Лекарственное сырье растений *Rhaponticum carthamoides* (леuzeя сафлоровидная) и *Serratula coronata* (серпуха венценосная), содержащее фитоэкдистероиды (ФЭС), используется в медицине для решения широкого круга задач по сохранению здоровья человека, в том числе для лечения и профилактики сердечно-сосудистых и онкологических заболеваний, повышения адаптации организма к действию неблагоприятных и вредных факторов среды обитания (Саратиков и др., 1970; Яковлев и др., 1991; Opletal e.a., 1997; Плотников и др., 2001, Разина, 2006; Маслов и др. 2007; Gaube e.a., 2008).

Несмотря на способность к биосинтезу ФЭС у всех представителей мировой флоры, источниками служат только недавно интродуцированные в культуру отдельные виды дикорастущих растений (Тимофеев, 2007). У традиционных, исторически давно возделываемых видов, синтез блокируется на уровне генной экспрессии, причины которых остаются неизвестными (Лафон, 1998). Культивирование тканей экдистероид синтезирующих (ЭС) видов методами биотехнологии сопровождается утратой способности к синтезу ФЭС. Химическими методами промышленный синтез ФЭС не реализован.

В ходе исследований по научному гранту РФФИ № 08-04-98840 нами впервые установлено, что жизнедеятельность ЭС-растений (*R. carthamoides*, *R. scariosum*, *S. coronata*) в онтогенезе тесно связана с симбиотическими взаимоотношениями с гломусовыми грибами р. *Glomus* (Glomeraceae: Glomeromycota) [1]. В дальнейшем показано, что через механизмы, лежащие в основе эколого-биохимических взаимодействий везикулярно-арбускулярной микоризы (ВАМ) и ЭС-растений, можно управлять продуктивностью, биосинтезом и накоплением ФЭС – регулируя биологическими, технологическими или агрохимическими методами эффективность микробно-растительных взаимоотношений.

Экспериментально доказана сильная отрицательная реакция *R. carthamoides* на внесение средних и высоких доз органических удобрений в качестве легкодоступных источников питания. При этом способность растений к репродукции снижается в 2-4 раза, продуктивность – в 1.7, биосинтез фитоэкдистероидов – от 3 до 10 раз. При использовании небольших доз минеральных удобрений (в пределах  $N_{45}P_{45}K_{45}$ ) снижение уровня фитоэкдистероидов в лекарственном сырье было незначительным (на 7-12 %).

Воздействие факторов минерального питания проявляется через ответную реакцию эндомикоризы в корнеобитаемом слое почвы. При высоких их концентрациях развитие микоризы подавляется – она полностью отсутствует в верхнем удобренном слое почвы и обнаружена только в глубинных горизонтах. Меняется и топология придаточных корней – если в контроле они расположены горизонтально или под углом, то при внесении

органических удобрений (в т.ч. мульчировании) – они направлены вертикально вниз, за пределы зоны легкодоступных элементов питания в почве.

Выявлено, что качественный состав фитозкдистероидов и обогащенность их индивидуальными эkdистероидами тесно связаны с формированием репродуктивных побегов и интенсивностью их развития во время вегетации [2]. Поэтому у растений генеративного возрастного периода баланс фитозкдистероидов может быть изменен через воздействие экологических или антропогенных факторов на агропопуляцию.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ и Администрации Архангельской области (№ 08-04-98840).*

### Список литературы

1. Тимофеев Н.П., Тимофеева Т.Н. Идентификация и строение эндомикоризы у трех видов эkdистероид синтезирующих лекарственных растений // Перспективы развития и проблемы современной ботаники. Новосибирск: ЦСБС СО РАН, 2010. С. 230-232.
2. Тимофеев Н.П. Изменчивость состава фитозкдистероидов в агроценозе и их роль в поражаемости растений вредителями // Сибирский экологич. журнал, 2009. Т. 16 № 6. С. 829-842.

\* \* \*

## УЧАСТИЕ МИКОРИЗЫ В БИОДЕГРАДАЦИИ ХЛОРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ АКТИВНОГО ИЛА, ИСПОЛЬЗУЕМОГО В КАЧЕСТВЕ УДОБРЕНИЙ

Тимофеев Н.П.<sup>1</sup>, Стебунов О.Б.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> КХ БИО (Научно-производственное предприятие), г. Коряжма; e-mail: timfbio@atnet.ru

<sup>2</sup> ОАО «ВНИИБ», г. С-Петербург; e-mail: stebunov@list.ru

**Цели и задачи.** Целью наших исследований являлось изучение процессов биodeградации адсорбированного органически связанного хлора (АОХ) из активного ила (АИ) в естественных средах, при участии эндомикоризы многолетних растений. Активный ил представляет собой отходы целлюлозно-бумажного производства и является источником полихлорированных соединений, образующихся в результате отбелки целлюлозы с использованием молекулярного хлора, гипохлорита и диоксида хлора.

**Методика.** АИ применяли в дозе 300-2000 т/га. Почвы супесчаные. Накопление хлора исследовали на растениях 3-17 лет с высоким потенциалом колонизации везкулярно-арбускулярной микоризой (пырей ползучий *Elytrigia repens*, люцерна желтая *Medicago falcata*, рапontiкум сафлоровидный *Rhaponticum carthamoides*).

При определении общего хлора пробы размалывали и сжигали. Для определения АОХ измельченные пробы вначале переносили в кислотнo-нитратный раствор. Смесь пробы с водой и активированным углем встряхивали 1 час и фильтровали через мембранный фильтр для удаления минерального хлора. Сжигание проводили в токе кислорода при  $t = 950$  °С. Общий хлор и органически связанный хлор при этом переходят в хлористый водород, а образовавшиеся хлориды измеряли методом микрокулонометрии, используя анализатор хлорорганических соединений АОХ МТ-20 (Германия).

**Результаты.** В исходном субстрате АИ хлор на 91-97 % находится в органически связанной и на 3-9 % в минеральной форме. В складированных буртах ила доля АОХ после 3-х лет выдержки составила 84-86 %. В почве хлор после внесения АИ локализован в пахотном

слое, в подпахотном горизонте (35-45 см) содержание общего хлора на 2 порядка ниже (10-16 мг/кг) и близко к естественному фону. Это свидетельствует о низкой скорости биodeградации соединений хлора бактериальной микрофлорой почвы.

Растения, произрастающие на субстрате с АИ, концентрировали в надземной части хлор, поступающий из почвы: содержание общего хлора при этом возрастало с 278-347 до 2631-7630-10050 мг/кг на фоне с неудобренной почвой. Корневые части содержали общий хлор в меньших количествах – в пределах 800-1100-2953 мг/кг.

Однако АОХ при этом в надземную часть практически не поступал, содержание его оказалось в десятки и сотни раз меньше. Например, АОХ в пырее ползучем обнаружен только в начале отрастания, при этом растения в контроле и опыте мало отличались – 6.7 и 5.6 мг/кг или 0.09 % долевого участия. У люцерны желтой на фоне суммарной дозы 1500 т/га растения содержали следовые количества АОХ – 1.1 мг/кг. При разовой дозе АИ 2000 т/га содержание АОХ увеличилось до 6.3 мг/кг (долевой вклад 0.17 %).

У рапontiкума сафлоровидного с мощной корневой системой (до 350 г/особь) растения накапливали наибольшие уровни общего хлора – до 10050 мг/кг с дозой АИ 1500-2000 т/га. Доля АОХ составила при этом 0.5-0.6 %. После достижения фазы цветения, совпадающего с максимумом развития микоризы (880 м общей длины ветвей микоризных корней 5-8 порядка), доленое участие АОХ в листьях снизилось до 0.10-0.18%.

Концентрация общего хлора в придаточных корнях была наибольшей в период покоя (4573 мг/кг). После отрастания величина его уменьшалась до 1704 мг/кг, а в период максимального развития микоризы (фаза цветения) была наименьшей – 266-418 мг/кг.

Доля АОХ в колонизированных микоризой корнях во время активного их развития, наоборот, увеличивалась с 2-3 до 12-17 %. Что вполне объяснимо, если учесть, что скорость ферментативной биodeградации сложных органических соединений АОХ грибами структурами микоризы, локализованными во внутреннем пространстве апопласта тонких корней растения-хозяина (зона контакта с почвой), есть более сложная задача.

## НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ ПОЛИСАХАРИД-ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

**Торлопов М.А.***Институт химии Коми НЦ УрО РАН**167000, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48; e-mail: torlopov-ma@chemi.komisc.ru*

Выделение из природных источников, синтез, изучение свойств углевод-фенольных соединений востребованы в связи с их распространённостью, значимостью и высокой биологической активностью. Часть функций углеводной составляющей подобного рода соединений заключается в транспорте (придании водорастворимости) гидрофобным фенолам. Большинство работ в этой области посвящено низкомолекулярным соединениям, например, фенолгликозидам. Менее распространён синтез высокомолекулярных углевод-фенольных соединений. Между тем, применение полисахаридов для конъюгирования с фенолами открывает возможности практического использования фундаментальных эффектов, присущих полимерному состоянию вещества.

Полисахариды, содержащие фенольные соединения (лигноуглеводные комплексы), могут быть выделены из природных объектов. Получение и трансформации таких комплексов в настоящее время широко исследуются. Особенно много работ в этой области посвящено т.н. лигноцеллюлозам, представляющим собой композиционный материал, включающий целлюлозу, гемицеллюлозы, лигнин; выделению пектинов и других полисахаридов, имеющих в своём составе фенольную часть. Ограничением этого подхода к получению растительных полисахаридов, конъюгированных с фенольными соединениями, является крайняя неоднородность состава получаемых углевод-фенольных композитов (определение всего набора фенольных и углеводных компонентов, их связи между собой представляет нетривиальную задачу), сопряженные с этим сложности в получении соединений, имеющих стабильный состав, и проблема встречного синтеза этих соединений. В конечном итоге всё это приводит к невозможности количественного решения фундаментальной проблемы структура соединения – свойство.

Принятый нами подход заключается в синтезе углевод-фенольных макромолекул. Исходными компонентами для такого синтеза являются водорастворимые полисахариды и низкомолекулярные

монофенольные соединения, природные вещества или их близкие аналоги. Подход позволяет решить проблему определённости и постоянства состава, нахождения количественного решения проблемы влияния структуры соединения – на его свойства, получения биомиметических макромолекул для моделирования (в определённом приближении) структуры и свойств природных объектов, взаимодействий между ними.

В рамках такого подхода нами получены производные инулина, целлюлозы и хитозана, ковалентно связанные с фенольными соединениями различного строения. На рисунке схематично показано подобное соединение на примере хитозана.

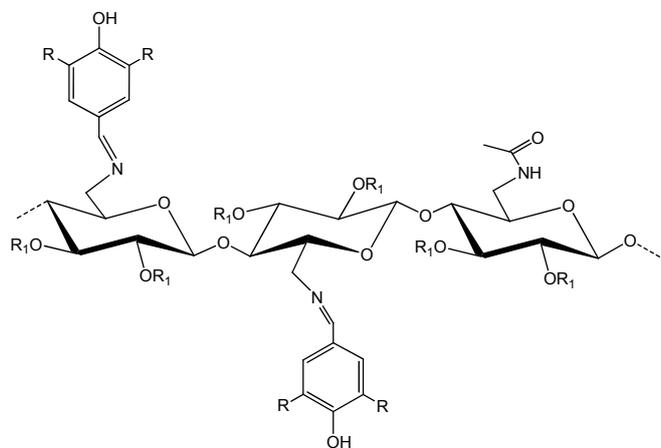


Рисунок. Хитозан связанный с фенольным соединением.  
R = H, OCH<sub>3</sub>, терпен; R<sub>1</sub> = H, SO<sub>3</sub>Na.

*Проект поддержан молодёжным грантом УрО РАН № 10-3-ИП-237.*

## СИНТЕЗ ДИМЕРОВ НА ОСНОВЕ МЕТИЛФЕОФОРБИДА (А) С ОЛИГОЭТИЛЕНГЛИКОЛЬНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ

Тулаева Л.А., Шегера В.М.

*Сыктывкарский государственный университет*

167005, г. Сыктывкар, ул. Петрозаводская, 120; e-mail: chem-bio@syktsu.ru

Тетрапиррольные соединения, как например, порфирины и производные ряда хлорофиллов, обладающие уникальными свойствами, в последнее время вызывают большой интерес с точки зрения терапии злокачественных новообразований. Наиболее известные клинические препараты на их основе: моно-L-аспартил хлорина  $e_6$  (МАСЕ), N-диметилглюкаминавая соль хлорина  $e_6$  (Фотодитазин) и 13(2)-эфир метилфеофорбида а с триэтиленгликольным фрагментом, наиболее известный как препарат ДН-1-180-3 [1-3].

Введение гидроксильных функций на периферию порфиринового макроцикла ведет к увеличению тропности молекул к опухолям. В настоящей работе гидроксильные функции вводились с помощью модификации сложноэфирных групп метилфеофорбида (а) соединениями с концевой гидроксильной группой – ди- и триэтиленгликолями.

Свою биологическую роль порфирины часто выполняют в виде молекулярных ансамблей, поэтому нами проводились реакции димеризации полученных эфиров метилфеофорбида (а). Получены димеры метилфеофорбида (а) симметричного строения.

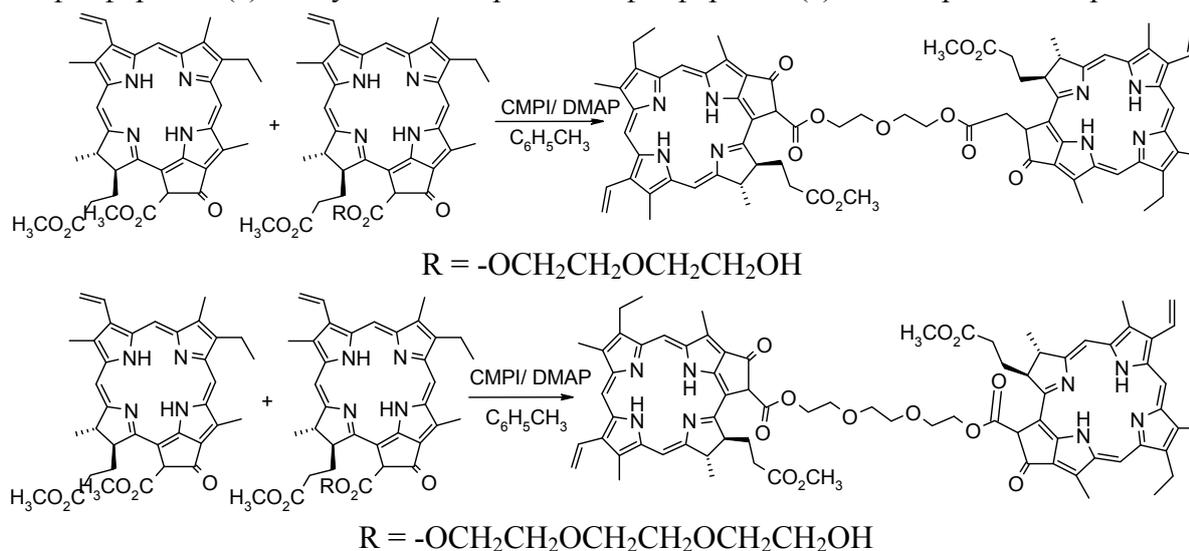


Рис. Схемы синтезов димеров метилфеофорбида (а), соединенных ди- и триэтиленгликольными мостиками.

Полученные соединения были выделены в чистом виде и исследованы с помощью ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии.

### Список литературы

1. Talaporfin: LS 11, LS11, ME 2906, Mono-L-Aspartyl Chlorin  $e_6$ , NP  $e_6$ , NPE 6, Taporfin Sodium. Drugs in R&D. V. 4. N 1. 2003. 69-71.
2. Пономарев Г.В., Тавровский Л.Д., Зарецкий А.М., Ашмаров В.В., Баум Р.Ф. // Фотосенсибилизатор и способ его получения // Патент РФ № 2276976 от 27 мая 2006 г.
3. Dae-Seog Lim, Si-Hwan Ko, Dong-Hoon Won, Chang-Hee Lee and Won-Young Lee // Photodynamic anti-tumor activity of a new chlorin-based photosensitizer against Lewis Lung Carcinoma cells in vitro and in vivo // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2003. 7. 155-161.

## ПОЛУЧЕНИЕ ДУБИЛЬНЫХ ЭКСТРАКТОВ ИЗ КОРЫ ХВОЙНЫХ

Тюлькова Ю.А., Рязанова Т.В., Мишура П.В.

*Сибирский государственный технологический университет  
660049, г. Красноярск, просп. Мира, 82; e-mail: sibstu@sibstu.kts.ru*

Как известно, кора хвойных пород содержит до 20 % веществ обладающих дубящими свойствами, поэтому кора может использоваться как сырье для получения растительных дубильных материалов для кожевенной промышленности [1]. Реальное корьевое сырье скапливается на целлюлозно-бумажных и лесоперерабатывающих предприятиях. Однако кора этих предприятий содержит до 50% влаги и до 35% примесей древесины в виде отщепа, что не позволяет использовать её в качестве сырья в производстве дубильных экстрактов по существующей технологии. Поэтому кора мало используется в отечественной экстрактовой промышленности, тем самым загрязняя отвалами коры окружающую среду.

Как показали результаты исследований, проведенных в СибГТУ, использование в качестве экстрагента 1-1,5 % раствора NaOH с последующим облагораживанием, экстрактов, позволяет кору лиственницы, сосны и смесь коры хвойных пород (ель, кедр) перевести в разряд сырья, пригодного для производства дубильных экстрактов. При этом выход экстрактивных веществ увеличивается до 40-55 % от а.с.с., что в 5-10 раз выше, чем в существующем производстве. На рисунке показано как изменяется доброкачественность экстрактов коры хвойных в процессе облагораживания на катионо-обменной смоле КУ-2 и ультрафильтрации на мембранной установке с разделительными аппаратами на полом волокне ВПУ-15 [2].

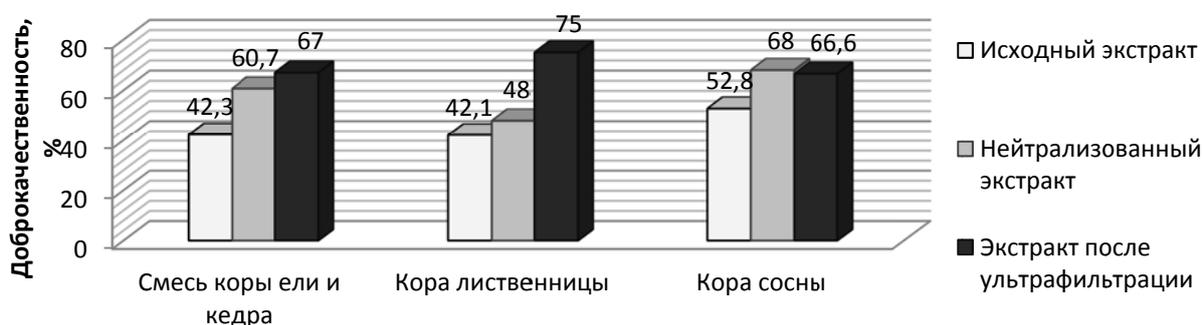


Рис. Влияние облагораживания на доброкачественность экстрактов коры хвойных пород

Из рисунка видно, что экстракты, полученные щелочные экстракты имеют низкую доброкачественность. После нейтрализации и облагораживания экстрактов коры лиственницы и смеси ели и пихты доброкачественность их значительно увеличивается. Для экстракта коры сосны достаточна лишь нейтрализация, так как после ультрафильтрации доброкачественность его начинает падать. Таким образом, если использовать в качестве экстрагента NaOH с последующим облагораживанием экстракта методом ультрафильтрации, отходы окорки лесоперерабатывающих предприятий можно перевести в разряд сырья для дубильно-экстрактового производства.

### Список литературы

1. Вахрушев В.И. Производство дубильных экстрактов. М.: Легпромбытиздат. 1991. 320 с.
2. Михайлова Е.И. Облагораживание дубильных экстрактов из коры лиственницы и других хвойных пород методом ультрафильтрации: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Красноярск: Изд-во КГТА. 1996. 24 с.

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ СУЛЬФАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

**Удоратина Е.В., Торлопов М.А.**

*Институт химии Коми НЦ УрО РАН*

*167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48; e-mail: udoratina-ev@chemi.komisc.ru*

Модификацию полисахаридов производными полиэтиленгликоля (ПЭГ) широко используют в различных областях науки и техники для создания на их основе регуляторов вязкости, в сфере фармакологии – для снижения иммуногенности и антигенности, пролонгирования действия полисахаридов. Основная роль цепей ПЭГ состоит в изменении микроокружения полисахаридной макромолекулы, её способности взаимодействовать с растворителем, другими макромолекулярными объектами [1].

Представленная работа является результатом исследований, проведенных при изучении способов расширения функциональности востребованных фармакологией полисахаридов. Предложено модифицировать сульфаты целлюлозы (СЦ), обладающие ионообменными свойствами, гемореологической активностью, путем введения олигомерных фрагментов ПЭГ в макромолекулу полисахарида. Для этой цели на синтезированные ранее натриевые соли сульфатов целлюлозы со степенью замещения по сульфатным группам  $0.8 \div 2.0$  воздействовали этиленоксидом в гетерогенной среде в присутствии катализатора основной природы. В результате получены оксиэтилированные производные сульфатов целлюлозы (ОЭСЦ), содержащие остатки этиленгликоля в количестве от 3 до 10 молей на ангидроглюкозное звено полимера.

Выявлены зависимости значений мольного замещения (МЗ) ОЭСЦ от степени замещения исходного сульфата целлюлозы, расхода этиленоксида и природы растворителя. Показано, что с увеличением степени замещения СЦ повышаются значения МЗ продуктов, полученных в сопоставимых условиях. Установлено, что реакция оксиэтилирования протекает более эффективно в среде органического растворителя и при меньшем расходе этиленоксида.

Для контроля состава полученных веществ использован метод ИК-спектроскопии, для исследования структуры применены методы одно- и двумерной ЯМР-спектроскопии. С целью получения более информативных ЯМР-спектров, имеющих узкие и четкие резонансы заместителей, полимерные продукты подвергали полному кислотному гидролизу. На основании проведенного анализа ЯМР-спектров гидролизатов ОЭСЦ показано наличие в структуре модифицированных образцов оксиэтильных заместителей, о чем свидетельствуют интенсивные, расщепляющиеся в дублеты сигналы метиленовых групп в области  $69 \div 72$  м.д. Установлено, что при модифицировании СЦ этиленоксидом, оксиэтильные группы присоединяются по свободным положениям глюкопиранозного звена, наличие которых зависит от степени замещения исходных сульфатов целлюлозы. Полученные ОЭСЦ характеризуются наличием полиоксиэтиленовых цепей, образующихся в результате реакции гидроксильных групп введенных заместителей с избытком этиленоксида.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Отделения химии и наук о материалах РАН. Проект 09-Т-3-1009 «Изучение физико-химических особенностей синтеза новых производных целлюлозы и исследование свойств получаемых материалов».*

### **Список литературы**

1. Никитин И.Г., Сторожаков Т.Н. Пегилированные лекарственные препараты: современное состояние, проблемы и перспективы // Вирусные гепатиты, 2001. № 3(13). С. 20-24.

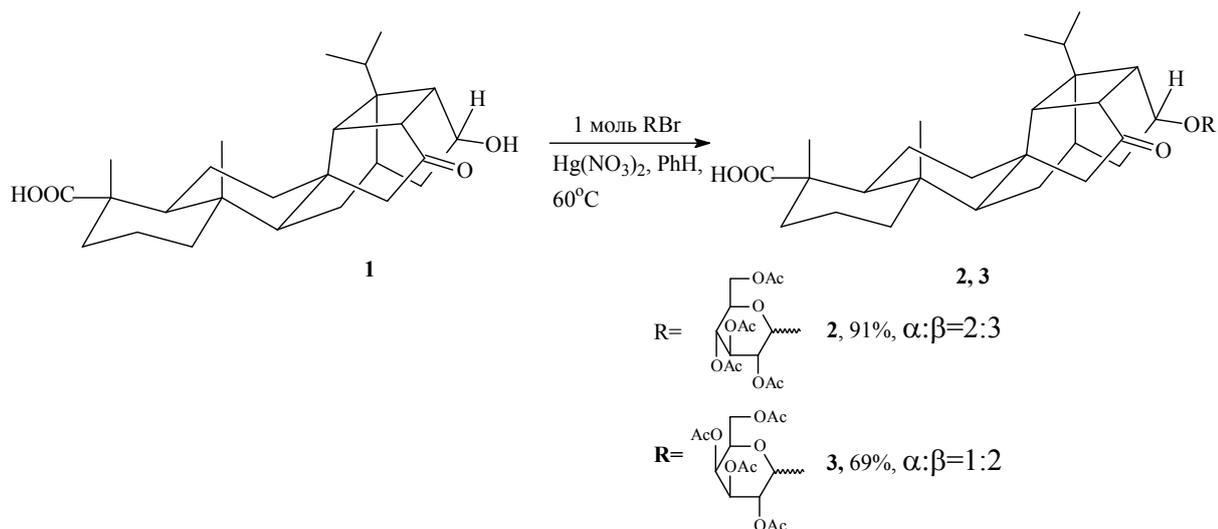
## СИНТЕЗ О-ГЛИКОКОНЬЮГАТОВ КАРКАСНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ХИНОПИМАРОВОЙ КИСЛОТЫ

Узбеков А.Р., Вафина Г.Ф.

Институт органической химии Уфимского НЦ РАН  
450054, г. Уфа, просп. Октября, 71; e-mail: vafina@anrb.ru

Конъюгирование биологически активных соединений с углеводами представляет интерес в плане усиления транспортных свойств через биологические мембраны. Весьма перспективным подходом для конструирования структур такого типа представляется модификация исходных соединений, содержащих группу OH под действием производных бромидов сахаров.

Впервые осуществлен катализируемый  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  синтез дитерпеновых каркасных О-гликоконъюгатов. Реакцию проводили в бензоле при  $60^\circ\text{C}$  с использованием эквимольного количества гликозилбромидов. В качестве гликозилбромидов мы использовали легкодоступные производные сахара -  $\alpha,\beta$ -аномерные смеси 3,4,5,6-тетра-О-ацетил- $\beta$ -D-глюкопиранозилбромидов и 3,4,5,6-тетра-О-ацетил- $\beta$ -D-галактопиранозилбромидов [1]. О-Гликоконъюгаты выделяли колоночной хроматографией на силикагеле, выход соединений **2** и **3** составил 91 и 69% соответственно. В результате реакции получена смесь  $\alpha,\beta$ -аномеров О-гликоконъюгатов идентичная соотношению этих аномерных смесей в исходных гликозилбромидов.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для ведущих научных школ № НШ-3756.2010.3, программы фундаментальных исследований Президиума РАН №7П и федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг. (Госконтракт № 14.740.11.0367).

### Список литературы

1. Титце Л., Айхер Т. Препаративная органическая химия. Реакции и синтезы в практикуме органической химии и научно-исследовательской лаборатории. М.: Мир. 1999. 704 с.

## АЛКИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛА АЛЛИЛЬНЫМИ СПИРТАМИ В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНОАЛЮМИНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Федорова И.В., Королева А.А., Чукичева И.Ю.

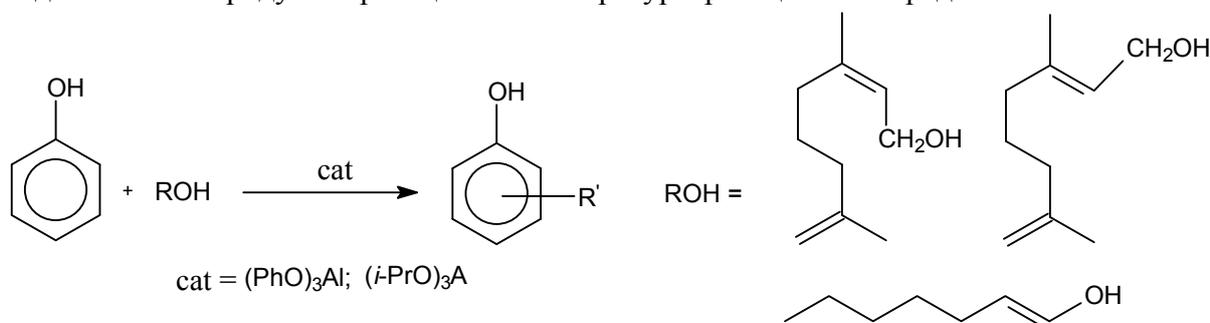
Институт химии Коми НЦ УрО РАН

167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48; e-mail: chukicheva-iy@chemi.komisc.ru

Пренилфенолы и их окисленные формы – пренилхиноны относятся к классу природных соединений сопряженного биосинтеза. Высокий уровень биологической активности проявляют геранильные производные фенолов. Для их алифатических фрагментов характерны различные модификации (замыкание в гетероциклические и карбоциклические структуры, окисление). Все это стимулирует разработку стратегий для синтеза их аналогов природных ароматических соединений с алифатическими терпеновыми заместителями и новых производных.

Селективность алкилирования ароматических соединений является немаловажным моментом. Как известно, применение алкоксидов алюминия в качестве катализаторов позволяет селективно проводить *орто*-алкилирование фенолов [1,2]. Ранее нами было изучено алкилирование фенола гераниолом в присутствии алюминийсодержащих катализаторов, таких как фенолят и изопропилат алюминия [3,4]. Было показано образование *орто*-геранилфенолов с выходом до 73%.

В представленной работе проведено сравнительное исследование реакции алкилирования фенола неролом (*транс*-изомер гераниола) и *транс*-гептенолом в присутствии  $(\text{PhO})_3\text{Al}$  и  $(i\text{-PrO})_3\text{Al}$ . Алкилирование проводили с использованием эквимольных и каталитических количеств алюминийсодержащих соединений. Выявлены некоторые закономерности протекания реакции, так как применение органоалюминиевых соединений подразумевает протекание реакции в организованной среде алюминия. Следует отметить, зависимость выхода и состава продуктов реакции от температуры реакционной среды.



Работа выполнена при поддержке Российской академии наук исследований в рамках Программы ОХНМ РАН Медицинская и биомолекулярная химия (проект № 09-Т-3-1023).

### Список литературы

1. Л.А. Хейфиц, И.С. Аульченко // Химия и технология душистых веществ и эфирных масел. М., 1968. С. 142–190.
2. Чукичева И.Ю., Кучин А.В. // Рос. хим. журнал, 2004. Т. XLVIII. № 3. С. 21–37.
3. Чукичева И.Ю., Тимушева И.В., Королева А.А., Кучин А.В. // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология, 2009. № 1. С.27–33.
4. Патент РФ 2340592. Способ аллилирования фенолов // Чукичева И.Ю., Тимушева И.В., Королева А.А., Кучин А.В.; № 2007127095/04; заявл. 16.07.2007; опубл. 10.12.2008 бюлл. № 34.

## АЛКИЛИРОВАНИЕ 2-ТРЕТБУТИЛ-4-МЕТИЛФЕНОЛА КАМФЕНОМ В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

**Федорова И.В., Шумова О.А., Чукичева И.Ю.**

*Институт химии Коми НЦ УрО РАН*

*167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48; e-mail: chukicheva-iy@chemi.komisc.ru*

Ранее было установлено, что *пара*-крезол, имеющий два изоборнильных фрагмента в *орто*-положении по отношению к гидроксильной группе, обладает рядом практически полезных свойств. Для этого соединения выявлен широкий спектр фармакологической активности, включающий антиоксидантную, гемореологическую, антитромбоцитарную, антитромбогенную активности и увеличение мозгового кровотока [1-3]. Было установлено, что 2,6-диизоборнил-4-метилфенол по своей антиоксидантной активности превосходит широко применяемый в промышленности антиоксидант – Ионол. Была поставлена задача синтезировать смешанный пространственно-затрудненный фенол, который в своей структуре имеет изоборнильный и *трет*-бутильный фрагменты.

Для этого была осуществлена попытка переалкилировать 2-*трет*-бутилфенол и 2,6-ди-*трет*-бутилфенол камфеном в присутствии фенолята алюминия. Однако присутствие более устойчивого третичного *трет*-бутильного карбокатиона приводит к образованию полиалкилированных *трет*-бутилфенолов. Продукты алкилирования *трет*-бутилфенолов камфеном получены не были.

В работе проведено алкилирование 2-*трет*-бутил-4-метилфенола камфеном в присутствии гетерогенных кислотных катализаторов. Селективность реакции алкилирования на кислотных катализаторах связана с соответствующим подбором условий процесса и катализатора. В качестве катализаторов для алкилирования исследовали: монтмориллонит KSF и сульфокислотный катионит фибан К-1. Показано, что алкилирование эквимольных количеств 2-*трет*-бутил-4-метилфенола и камфена в присутствии глины KSF при кипячении в хлористом метиле (40 °С) приводит к образованию 2-изоборнил-6-*трет*-бутилфенола (50%). Повышение температуры реакционной смеси до 70-100 °С (гексан, гептан) способствует образованию 2-изокамфил-6-*трет*-бутилфенола с выходом до 50%. Установлено, что Фибан К-1 является селективным катализатором для получения 2-*трет*-бутилфенилового эфира с изофенхильным строением терпенового заместителя (51%).

Проведено сравнительное исследование антиоксидантной активности 2,6-диизоборнил-4-метилфенол и 2-изоборнил-6-*трет*-бутил-4-метилфенола, по способности препаратов в условиях *in vitro* связываться со стабильным радикалом DPPH (спектрофотометрический метод).

*Работа выполнена при поддержке Российской академии наук исследований в рамках Программы ОХНМ РАН Медицинская и биомолекулярная химия (проект № 09-Т-3-1023).*

### **Список литературы**

1. М. В. Plotnikov, V. I. Smolyakova, I. S. Ivanov, A. V. Kuchin, I. J. Chukicheva, E. A. Krasnov // Bulletin of Experimental Biology and Medicine, 2008. Vol.145. No.3. P.328-330.
2. Патент РФ 2347561. Средства, обладающие гемореологической, антиагрегатной и антитромбогенной активностью / М.Б. Плотников, Е.А. Краснов, В.И. Смольякова, И.С. Иванов, А.В. Кучин, И.Ю. Чукичева, Е.В. Буравлев. № 2007115301/15; заявл. 23.04.2007; опубл. 27.02.2009.
3. Патент РФ 2351321. Средство, увеличивающее мозговой кровоток / М.Б. Плотников, Е.А. Краснов, В.И. Смольякова, И.С. Иванов, А.В. Кучин, И.Ю. Чукичева. № 2007123303/15; заявл. 10.07.2007; опубл. 10.04.2009.

## ВОДНО-ЭТАНОЛЬНАЯ ВАРКА ДРЕВЕСИНЫ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА СТРУКТУРУ ЛИГНИНА КЛЕТОЧНЫХ ОБОЛОЧЕК

**Филиппов Н.Ф.<sup>1</sup>, Карманова Ю.А.<sup>1</sup>, Кочева Л.С.<sup>1</sup>, Карманов А.П.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Сыктывкарский государственный университет*

*167005, г. Сыктывкар, ул. Петрозаводская, 120; e-mail: kbhvms@syktsu.ru*

<sup>2</sup> *Институт биологии Коми НЦ УрО РАН*

*167982, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, 28; e-mail: kbhvms@syktsu.ru*

Ультраструктура характеризует организацию растительных биополимеров, в том числе и лигнина, на уровне клетки как структурной и функциональной единицы всей живой материи. Для изучения структуры клеточных оболочек применяется метод, представляющий собой комбинацию электронной микроскопии и денситометрического анализа микрофотографий лигнинных скелетов. По известному методу лигнинные скелеты получают гидролизом древесины различными кислотами – серной, соляной, фтористоводородной, причем длительность кислотной обработки с целью растворения целлюлозы и гемицеллюлоз достигает 3-4 месяцев. Концентрация кислоты постепенно повышается, и на заключительных стадиях ее доводят до 70-80%. Высокая концентрация кислоты может привести к модификации нативной структуры лигнина. Одним из лучших является метод периодатного окисления, основанный на способности солей йодной кислоты избирательно окислять и растворять полисахаридные компоненты клеточных оболочек. Преимуществами периодатного метода получения лигнинных скелетов являются: мягкие условия обработки – нейтральный pH, низкая концентрация реагента (0,08 М), сравнительная непродолжительность процесса (7 сут), что позволяет ограничить нежелательные изменения структуры исходного лигнина.

Работа посвящена изучению структурной организации лигнина клеточных оболочек древесины и влияния на нее процесса водно-этанольной варки. Исследование проведено в рамках ранее предложенного нами «динамического» подхода. Указанный подход заключается в сравнительном анализе надмолекулярной структуры лигнина клеточных оболочек до и после варочного процесса с использованием методов синергетики и нелинейной динамики.

Для варки использовалась щепка лиственных пород древесины размером 10×1×1 мм. Варки проводились в стальных автоклавах в изотермических условиях. Состав варочной смеси: вода-этанол в соотношении 1:1; катализатор – уксусная кислота. Из образцов исходной и проваренной древесины были получены лигнинные скелеты методом периодатного окисления. Для приготовления поперечных ультратонких срезов лигнинных скелетов использовали ультрамикротом УМТП-1. Ультратонкие срезы изучали с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Съёмки проводили с помощью электронного микроскопа Tesla 500 при рабочем напряжении 60 кВ. Степень увеличения – 3000-30000<sup>×</sup>. Фотоизображения вводились в память компьютера в виде растровых изображений с разрешающей способностью 400 dpi при размере изображения 24×18 см, что соответствует размеру 3400×2756 пикселей.

Для установления параметров надмолекулярной структуры лигнина клеточных оболочек по данным электронной микроскопии были использованы методы Херста, Паккарда и Грассберга-Прокаччия. Полученные данные о структурной организации лигнина использованы для реконструкции динамики процесса лигнификации древесных клеток древесины. В результате исследования показано влияние водно-этанольной делигнификации на структуру лигнина клеточных оболочек и определены параметры структурной упорядоченности лигнина до и после делигнификации древесины.

## СОСТАВ ГЕКСАНОРАСТВОРИМЫХ ПРОДУКТОВ ЭТАНОЛИЗА СОЛОМЫ ОВСА

**Фомина Е.С., Евстафьев С.Н.**

*Иркутский государственный технический университет  
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83; e-mail: esn@istu.edu*

Приведены результаты сравнительного исследования состава гексанорастворимых продуктов этанолиза соломы овса, проведенном в до- и сверхкритических для этанола условиях. Эксперимент выполнен в аппарате Сокслета и на лабораторной экстракционной установке в интервале 130-250°C, при 30 МПа и продолжительности 0,5 ч. Компонентный состав соломы (% на а.с.м.): целлюлоза 38,5; лигнин 21,5; пентозаны 19,0. Экстракцию этанольного экстракта (ЭЭ) гексаном проводили при температуре кипения и жидкостном модуле 15. Из гексанового экстракта (ГЭ) выделяли воска, которые омыляли 0,5 Н раствором КОН. Освобожденную от восков часть ГЭ, метилированные диазометаном кислоты и ацелированные спирты воска анализировали методом ГХ-МС.

Повышение температуры процесса этанолиза сопровождается увеличением выхода ЭЭ, степени делигнификации и степени гидролиза целлюлозы соломы. Наиболее выражено это при переходе в сверхкритическую для этанола область экстракции. Так, при 250 °С (30 МПа, 0,5 час) выход ЭЭ составил 45,2% на а.с.м. соломы, что более чем в 2 раза выше максимального выхода экстракта, полученного в докритической области. В этих условиях около 35% лигнина и 30% целлюлозы соломы перешло в состав ЭЭ. Преобладающая часть лигнина выделена в составе этаноллигнина.

О протекании деструкции лигнина и полисахаридов соломы при температурах выше 200°C свидетельствуют увеличение выхода ГЭ и повышение в его составе доли ароматических соединений и продуктов дегидратации моносахаридов. Доля гексанорастворимых соединений в ЭЭ, полученном с выходом 6,8% на а.с.м. в аппарате Сокслета, составляет 20,2%. В их составе присутствуют в % отн.: кислоты – 35,0; стерины – 21,1; сложные эфиры – 13,1; кетоны – 12,1; алканы – 9,3; альдегиды – 4,4; спирты – 3,4 и др. На долю гетероциклических и ароматических соединений приходится не более 1,0%.

При 250 °С доля ГЭ в ЭЭ снижается до 6,3%, а выход возрастает до 2,8% на а.с.м. за счет дополнительного извлечения липидов из микропор соломы и, в большей степени, в результате образования мономерных продуктов этанолиза лигнина и полисахаридов, соответственно ароматических и гетероциклических соединений. Суммарное содержание этих соединений в сверхкритическом ГЭ составляет свыше 25% отн. Среди продуктов этанолиза лигнина доминируют: этил-3-(4-окси-3-метоксифенил)-2-пропеноат, этил-2-(4-окси-3-метоксифенил)пропаноат, 4-окси-3,5-диметоксибензальдегид, этилванилат и ванилин. Присутствуют также этил-3-оксибензоат, 4-этилфенол, 2,6-диметоксифенол и др. Продукты гидролиза полисахаридов и последующих превращений в условиях процесса представлены производными фурана, среди которых выделяются содержанием оксиметилфурфурол, фурфуриловый спирт, 2,3-дигидробензофуран, 5-ацетилдигидро-2-фуранон и 5-этоксидигидро-2-фуранон.

Отличительной особенностью сверхкритического ГЭ является высокая доля этиловых эфиров одноосновных жирных кислот C<sub>8</sub>-C<sub>26</sub> и меньшая доля восков, что может быть следствием протекания процессов переэтерификации в условиях этанолиза. Обнаружены также этиловые эфиры янтарной, яблочной, фумаровой, азелаиновой, левулиновой, бензойной, олеиновой и линолевой кислот.

## НЕКОТОРЫЕ ПРОДУКТЫ БРОМИРОВАНИЯ ИЗОПИНОКАМФОНА И ИЗОПИНОКАМФЕОЛА

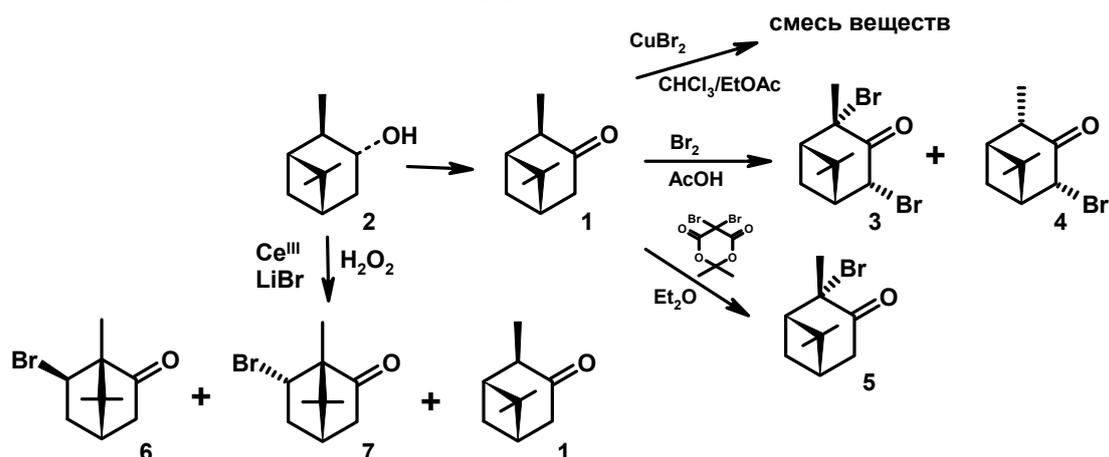
**Фролова Л.Л., Безуглая Л.В., Алексеев И.Н., Матвеев Ю.С.**

*Институт химии Коми НЦ УрО РАН*

*167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48; e-mail: frolova-ll@chemi.komisc.ru*

В последние время заметно вырос интерес к  $\alpha$ -дикарбонильным соединениям, которые, благодаря своей высокой реакционной способности, находят все более широкое применение в органическом синтезе. Они используются для получения алифатических, ароматических и гетероциклических низко- и высокомолекулярных продуктов, обладающих рядом ценных свойств. Так, на основе терпеновых  $\alpha$ -дикетонов синтезирован целый ряд гетероциклических соединений – имидазолы, хиноксалины, пиазины – уникальный класс хиральных N,N-координированных лигандов, широко используемых в асимметрическом синтезе [1, 2]. Наибольшее распространение для этих целей получил камфорохинон, который доступен в обеих энантиомерных формах, благодаря простым методам его синтеза, в частности – окислением бромкамфоры кислородом в присутствии KJ или NaJ в ДМСО.

Нами для синтеза 3,4-пинандиона было осуществлено бромирование изопинокамфона  $\text{CuBr}_2$  бромом и дибромидом кислоты Мельдрума, а также окисление изопинокамфеола окислительной системой  $\text{Ce}^{\text{III}}\text{-LiBr-H}_2\text{O}_2$  [3].



В первом случае образуется сложная смесь продуктов, разделить которую не представлялось возможным. При бромировании изопинокамфона бромом основным продуктом является 2 $\alpha$ ,4 $\alpha$ -дибромпинанон-3 (**3**) (48-65%), монобромпроизводное (**4**) образуется в количестве 12-13%. При использовании дибромиды кислоты Мельдрума реакция идет наиболее селективно, образуется 80 % соединения **5**.

Неожиданные продукты были получены при действии на изопинокамфеол окислительной системы  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{-LiBr-H}_2\text{O}_2$  в водном ацетонитриле – монобромпроизводные борнановой структуры 6-экзо- (**6**) и 6-эндо-бромкамфора (**7**), которые образуются в соотношении 1:5. Спектральные данные соединения **7** совпадают с литературными [4].

### Список литературы

1. Michon C., Djukic J-p., Ratkovic Z., Pfeffer M. Tetrahedron letters, 43 (2003). P. 5241.
2. Kulhanek J., Bures F., Simon P., Scheizer W.B. Tetrahedron: Asymmetry, 19 (2008). P. 2462.
3. Капустина Н.В., Сокова Л.Л., Никитин Г.И. Изв. АН. Сер. хим., 6 (2010). С. 1255.
4. Dadson W.M., Hutchinson J.H., Money T. Canadian Journal of Chemistry, 68 (1990). P. 1821.

## ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТРАНС-3,4-ПИНАНДИОЛА И 2-ЭКЗО,3-ЭКЗОБОРНАНДИОЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ClO<sub>2</sub>

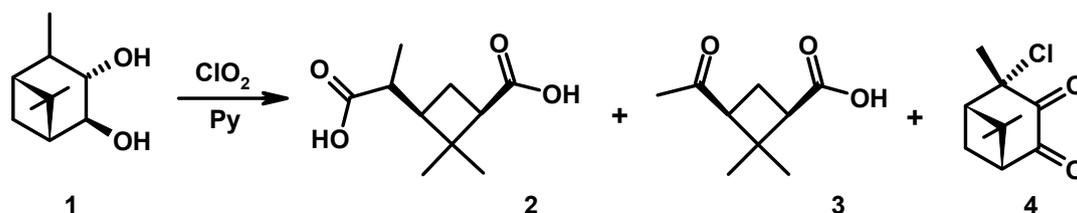
**Фролова Л.Л., Попов А.В., Безуглая Л.В., Алексеев И.Н.**

*Институт химии Коми НЦ УрО РАН*

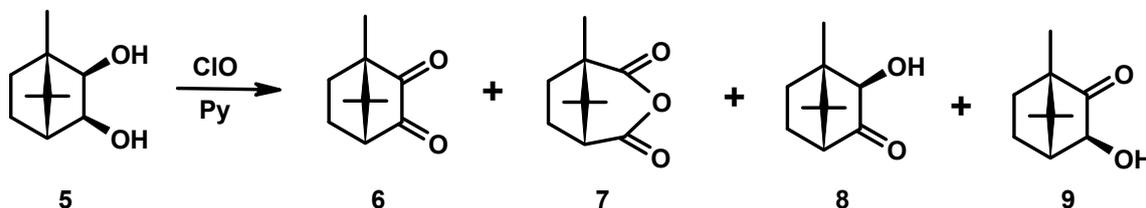
*167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48; e-mail: frolova-ll@chemi.komisc.ru*

Продолжая исследовать реакционную способность диоксида хлора и возможность его использования в качестве окислительного реагента, в данной работе приведены результаты окисления ClO<sub>2</sub> терпеновых диолов, содержащих вторичные гидроксильные группы. Реакции были проведены в пиридине при комнатной температуре.

Окисление *транс*-3,4-пинандиола (**1**) диоксидом хлора приводит к образованию смеси кислот (40-50 %), среди которых выделена и охарактеризована пинокамфорная дикислота (**2**) (~50%) и пинононовая кислота (**3**) (~35%), которая содержит девять атомов углерода и является кетокислотой. Среди нейтральных продуктов окисления диола было выделено маслянистое вещество ярко-желтого цвета (~17%) чистотой по ЯМР ~90% и идентифицировано спектральными методами как 2α-хлор-3,4-пинандион (**4**).



Очень быстро с диоксидом хлора взаимодействует 2-экзо,3-экзо-борнандиол (**5**). Полная конверсия наблюдается за 1 час. Методом ГЖХ, а также выделением и идентификацией было определено, что продуктами реакции являются камфорохинон, камфорный ангидрид и два изомерных борнанных кетона **8** (2-экзогидроксиэпикамфора) и **9** (3-экзогидроксикамфора), образующиеся в соотношении 1:1. Препаративный выход соединений **8** и **9** составил 37 и 31% соответственно.



1 час	15%	9%	Σ = 74%
3 часа	12%	39%	Σ = 49%

## АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ФЕНОЛЬНЫХ АНТИОКСИДАНТОВ И КОМПОЗИЦИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

**Хайруллина В.Р., Ильина Е.А., Герчиков А.Я., Остроухова Л.А.<sup>1</sup>, Бабкин В.А.<sup>1</sup>**

*Башкирский государственный университет*

*450074, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32; факс (347) 2299707; e-mail: gerchikov@inbox.ru*

*<sup>1</sup>Иркутский институт химии СО РАН им. А.Е. Фаворского*

*664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1; e-mail: babkin@irioch.irk.ru*

В настоящей работе проведено сравнительное изучение антиокислительных свойств ряда флавонолов (мирицетина, физетина, морина, кверцетина), флаванонов (нарингенина, нарингина, дигидрокверцетина) и фенолкарбоновых кислот (кофейной, феруловой, ванилиновой, пара-гидроксibenзойной), выделенных из коры лиственницы сибирской. Дополнительно исследована проблема взаимовлияния этих веществ в составе композиций. Антиокислительная активность (АОА) индивидуальных веществ и композиций на их основе изучена на примере модельной реакции инициированного окисления пропан-2-ола и 1,4-диоксана. Эффективность ингибирующего действия образцов качественно оценена по степени снижения начальной скорости поглощения кислорода при окислении модельных субстратов в присутствии добавок и количественно охарактеризована эффективной константой скорости ингибирования  $k_{in}$ .

Установлено, что эффективность антиокислительного действия флавоноидов и фенолкарбоновых кислот тесно связана с их строением и определяется как количеством гидроксильных групп, так и их расположением в ароматических фрагментах. Высокий уровень антиокислительного действия обнаруживают соединения, содержащие две ОН-группы, находящихся в *орто*-положении в ароматическом цикле, т.е. так называемый *орто*-катехольный фрагмент. Кроме того, АОА флавоноидов повышают ОН-группы в положениях 5 и 7 в хромановом фрагменте.

В смеси кофейной и феруловой кислот в области содержания кофейной кислоты 10-40% наблюдается синергический эффект, который исчезает при дальнейшем добавлении кофейной кислоты. Бинарные смеси сопоставимых по силе антиоксидантов кверцетина и феруловой кислоты, а также кверцетина и кофейной кислоты, при преобладающем содержании кверцетина обнаруживают выраженное синергическое действие. В том случае, если в данных композициях преобладает содержание фенолкарбоновых кислот, то смеси обнаруживают выраженный антагонистический эффект. Результаты настоящих исследований позволяют предсказать оптимальный состав фенолкарбоновых кислот при разработке новых биологически активных добавок к пище, разрабатываемых на основе растительного сырья.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ “СТРУКТУРА – АКТИВНОСТЬ” В РЯДУ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ИНГИБИТОРОВ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ 5-ЛИПОКСИГЕНАЗЫ КЛЕТОК КРОВИ ЧЕЛОВЕКА**

**Хайруллина В.Р.<sup>1</sup>, Таипов И.А.<sup>1</sup>, Герчиков А.Я.<sup>1</sup>,  
Валитов А.Г.<sup>1</sup>, Зарудий Ф.С.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Башкирский государственный университет  
450074, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32, факс (347) 2299707; e-mail: Veronika1979@yandex.ru*  
<sup>2</sup>*Башкирский государственный медицинский университет  
450000, г. Уфа, ул. Ленина, 3; e-mail: zarudiy@anrb.ru*

Фермент 5-липоксигеназа (5-ЛОГ) катализирует окислительные превращения полиненасыщенных жирных кислот под действием молекулярного кислорода, приводящие к образованию лейкотриенов. Эти вещества способствуют развитию таких заболеваний, как бронхиальная астма, воспаление желудочно-кишечного тракта, кожные заболевания, ревматоидный артрит, рак. Подавление активности 5-ЛОГ путем введения ингибиторов позволяет уменьшить риск возникновения названных патологий.

Известно, что ингибирующее действие на процесс окисления ПНЖК под действием 5-ЛОГ обнаруживают нестероидные противовоспалительные лекарственные средства (НПВЛС), а также фенольные антиоксиданты и экстракты растительного происхождения. Таким образом, к настоящему времени в отечественной и зарубежной литературе накоплен значительный объем информации по данной проблеме, однако систематический анализ взаимосвязи между строением и активностью разных классов ингибиторов 5-ЛОГ не проводился и все результаты поиска эффективных ингибиторов биосинтеза лейкотриенов, катализируемого 5-ЛОГ, носят разрозненный характер.

В связи с изложенным в настоящей работе изучена взаимосвязь «структура – активность» в ряду природных и синтетических ингибиторов 5-ЛОГ методами теории распознавания образов. Исследования взаимосвязи «структура – активность» проводили в рамках основных процедур компьютерной системы SARD-21 (Structure Activity Relationship & Design). Обучающая выборка сформирована на основе 146 соединений, классифицированных на две группы с альтернативными свойствами. Ряд А содержит 83 высокоэффективных ингибиторов 5-ЛОГ ( $IC_{50} \leq 3$  мкмоль/л), в ряд В включено 63 среднеэффективных соединений с  $IC_{50} > 5$  мкмоль/л. Модели распознавания и прогноза для исследуемого типа активности формировали в результате сочетания решающего набора признаков (РНП) и правил классификации в виде логических уравнений типа  $C = F(\text{РНП})$ , где  $C$  – свойство (ингибирующая активность по отношению к 5-ЛОГ),  $F$  – правила распознавания (алгоритм распознавания образов, по которому производится классификация исследуемых соединений, геометрический или метод «голосования»).

Нами был сформирован РНП, на базе которого построена математическая модель прогноза и распознавания ингибирующей активности для разных классов азот-, кислород- и серасодержащих гетероциклических ароматических соединений по отношению к 5-ЛОГ с уровнем достоверного прогноза более 86 % по двум методам теории распознавания образов: методу «голосования» и геометрическому подходу. Дополнительно проанализировано влияние на активность как отдельных функциональных групп, так и их различных сочетаний. Полученная в данной работе информация может быть с успехом применена для виртуального скрининга соединений растительного происхождения на наличие у них ингибирующей активности по отношению к 5-ЛОГ, а также модификации молекул этих веществ для усиления их ингибирующего действия.

## РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СУППОЗИТОРИЕВ С ЭКСТРАКЦИОННЫМ МАСЛОМ ЧАЙНОГО ЛИСТА

Хведелидзе В.Г., Каркашадзе Н.Н., Буцхрикидзе Б.А., Гамкрелидзе Е.А.

*Кутаисский государственный университет им. А.Церетели  
г. Кутаиси, e-mail: wardenchvede@rambler.ru*

Препараты, содержащие каротиноиды и токоферолы, широко применяются для лечения трофических язв, ожогов, различных воспалительных и эрозивных процессов. Эрозия шейки матки является наиболее распространенным гинекологическим заболеванием, лечение которого заключается в диатермокоагуляции, что приводит к появлению ожогов. Следовательно, в данном случае целесообразным является использование лекарственных средств, обладающих противоожоговым действием.

Высокая фармакологическая активность экстракционного масла чайного листа (ЭМ ЧЛ), доступность и дешевизна сырья, а также дефицит растительных стимуляторов заживления ожогов и ран подтверждают актуальность проведения исследований по разработке суппозиторий различного назначения с данным объектом. Предварительные доклинические и клинические исследования по изучению противовоспалительной активности ЭМ ЧЛ позволили разработать на его основе ректальные и вагинальные суппозитории.

Для проведения биофармацевтического анализа суппозиторий с ЭМ ЧЛ был использован способ высвобождения липофильных веществ из мягких лекарственных форм в модельных условиях, которая основана на свойствах и особенностях структуры живой клетки. В качестве модельной среды, характеризующей гидрофильно-липофильный баланс структур организма и оптимально приближающийся по свойствам к живой ткани, использована среда, состоящая из равных частей эмульсии прямого и обратного типа следующего состава:

- вазелин (87 частей), вода очищенная (10 ч), эмульгатор Т-2 (3 ч). На водяной бане расплавляли вазелин, добавляли горячую очищенную воду и гомогенизировали до полного охлаждения;
- вазелин (85 ч), вода очищенная (10 ч), желатоза (5 ч). Желатозу заливали водой и оставляли до набухания, затем частями вводили вазелин и тщательно эмульгировали.

Эти эмульсии в соотношении 1:1 смешивали и получали однородную массу белого цвета, нерасплаивающуюся при комнатной температуре в течение 15 суток. Готовую модельную среду вносили в стеклянный цилиндр емкостью 20 см<sup>3</sup>, предварительно высушенный до точной массы и взвешенный.

Результаты исследований показали, что приготовленные суппозитории по показателям времени полной деформации соответствуют требованиям ГФ XI.

Определение температуры плавления проводили согласно методике ГФ XI. Установлено, что температура плавления суппозиторий с ЭМ ЧЛ не превышает 37 °С.

Определение кислотного числа проводили по общепринятой методике. Согласно полученным данным, а также ранее проведенным исследованиям оценку качества суппозиторий с ЭМ ЧЛ рекомендуем проводить по показателям;

- внешний вид и однородность – суппозиторий имеют одинаковую торпедовидную (ректальные) и лериковую (вагинальные) формы, оранжево-зеленую окраску;
- температура затвердения – от 20 °С до 23 °С (ГФ XI, вып. 1, с. 20);
- время полной деформации – не более 15 мин (ГФ XI, вып. 2, с. 153);
- температура плавления – не более 37 °С (ГФ XI, вып. 1, с. 18, метод 26 и вып. 2, с. 151);

- микробиологическая чистота – в 1 г не более 100 аэробных бактерий и 100 при 10В суммарно при отсутствии бактерий кишечной группы, сине-гноной палочки и золотистого стафилококка (ГФ XI, вып. 2, с. 193, изменения от 28.12.1995);
- подлинность – раствор, приготовленный для количественного определения, в области 400–500 нм имеет максимум поглощения при длине волн 450–452 нм (УФ-спек-троскопически);
- кислотное число – не более 5,0 (ГФ XI, вып 1, с. 191);
- содержание каротиноидов в пересчете на  $\beta$ -каротин, мг – не менее 0,50 в каждом суппозитории (спектроскопически, фотометрически);
- содержание токоферолов в пересчете на  $\alpha$ -токоферол ацетат – не менее 0,50 в каждом суппозитории (амперометрический метод с использованием "ЦветЯуза 01АА");
- срок годности – 12 месяцев при температуре 3-5 °С (метод естественного хранения).

\* \* \*

## ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КОМПЛЕКСА КАТЕХИНОВ ЧАЙНОГО ЛИСТА

**Хведелидзе В.Г., Мамардашвили Н.Г., Бахтадзе М.Г., Гобеджишвили Л.Б.**

*Кутаисский государственный университет им. А.Церетели  
г. Кутаиси, e-mail: wardenchvede@rambler.ru*

Несмотря на многовековую историю культуры чая, практически вне поля зрения ученых остались жирорастворимые липидные фракции чая, анализ которых показывает, что они содержат значительно больше необходимых и ценных для организма биологически активных компонентов, чем «классические» экстракты. Кроме того, в оставленном шроте почти полностью сохранены водорастворимые фенольные соединения, в том числе в значительном количестве комплекс катехинов, обладающих высокой антиоксидантной активностью.

Известно, что содержание водорастворимых экстрактивных веществ уменьшается от нежной части чайного флеша к огрубелой. Аналогичную картину имеем в случае шрота, остающегося после экстракции чая органическим растворителем. По сравнению с исходным материалом, в шроте чая содержание экстрактивных веществ уменьшается на 10-12 %. В экстракте практически отсутствуют пигменты и кофеин, что делает шрот чая ценным вторичным сырьем для производства концентрата комплекса катехинов. Исследование валеологического средства, полученного на базе этого концентрата, на радиопротекторную активность показали, что оно практически нетоксично, не вызывает побочных действия и его применение с радиозащитной целью возможно для профилактики и лечения на начальных стадиях лучевых заболеваний. Использование указанного средства рекомендовано в ежедневном пищевом рационе для населения экологически напряженных, радиационно загрязненных регионов.

Обработанный органическим растворителем чайный шрот интенсивнее подвергается экстракции, поскольку сопротивления внутри частиц уже преодолены. Кроме того, свободная от пигментов, кофеина и других веществ водорастворимая фракция легко подвергается концентрированию даже до 65-70 % в стандартных вакуум-испарителях.

Проводили двухступенчатую экстракцию. На первой ступени расходовалось 40 % продолжительности экстракции, на второй – 60 %. Соотношение экстрагента к шроту на первой ступени было 60 %, на второй 40 %. Получены адекватные уравнения регрессии и с

их помощью – оптимальные значения влияющих факторов: температура 80-90 °С; продолжительность 10-12 час; соотношение «вода/шрот» 8-9 л/кг. При этом выход целевого продукта составил около 240 кг/т; удельные энергозатраты на экстракцию 0,135 доллар/кг. Полученные значения параметров оптимизации расходятся с реальными не более, чем на 10 %.

Концентрация биологически активных веществ в экстракте после экстракции чайного шрота водой в оптимальных условиях не превышает 3-3,5 % и требует концентрирования, которого в производственных условиях осуществляли в двухкорпусной установке типа «Ланг» с производительностью до 20 л 3 %-ного экстракта в минуту. После установки экстракт с концентрацией около 30 % переносили в вакуум-выпарной аппарат периодического действия и в условиях 85-90 кПа вакуума дополнительно концентрировали до 50-60 %.

Анализ интегральных энергозатрат на экстракцию шрота и концентрирование экстракта показывает, что его рост особенно заметен до 30 % концентрации (0,735 долларов на кг сухого экстракта), до 40 % – 0,757, до 50 % – 0,796, а до 60 % концентрации суммарные энергозатраты составляют 0,857 долларов на кг сухого экстракта.

Таким образом, водная экстракция после экстракции чайного листа органическим растворителем шрота и концентрирование экстракта не связаны с какими-нибудь трудностями, легко осуществимо на современных технологических установках, а суммарные энергозатраты на выработку 1 кг сухого концентрата не превышают 0,86 долларов. Следует учесть, что технологические потери биологически активных веществ на весь цикл переработки составляют 25-28 %.

На базе комплекса катехинов (60 %-ный водный экстракт чайного шрота) и порошка высушенного чайного листа были изготовлены гранулированные концентраты с высокой радиопротекторной активностью. Эти концентраты по заключению главного санитарного врача Республики Беларусь были рекомендованы для реализации в радиационно загрязненных экологически напряженных регионах республики.

## ИЗУЧЕНИЕ ФАРМАКОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ВНЕШНЕЙ КОРЫ БЕРЕЗЫ, ВЫДЕЛЕННЫХ МЕТОДОМ ЭМУЛЬСИОННОЙ ЭКСТРАКЦИИ

**Хуршкайнен Т.В., Кучин А.В., Мазина Н.К.<sup>1</sup>, Колпащиков М.О.<sup>1</sup>, Садакова С.А.<sup>1</sup>**

*Институт химии Коми НЦ УрО РАН*

*167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48; e-mail: hurshkainen@chemi.komisc.ru*

*<sup>1</sup> ГОУ ВПО Кировская ГМА Минздравсоцразвития России*

*г. Киров, ул. К. Маркса, 112*

Проведение исследований основано на способе выделения низкомолекулярных компонентов из растительного сырья экстрагирующей эмульсией. Эмульсионное выделение позволяет использовать биологически активные компоненты в экстрактах без разделения компонентов, в галеновых препаратах и в виде индивидуальных веществ.

Выделение экстрактивных веществ из внешней коры березы проводится в достаточно мягких условиях и позволяет получить низкомолекулярные компоненты до 34 % от веса сырья, в том числе бетулина - до 17 % от веса сырья. Переработка коры проводится в лабораторном экстракторе и в роторно-пульсационном аппарате «дельта-ротатор».

Изучение фармакологической активности экстрактивных веществ коры березы и бетулина проведено на экспериментальных животных (крысах) по сравнению с эталонными препаратами, исследованы свободнорадикальные процессы в плазме крови.

Экстракт, полученный из коры березы, и бетулин влияют на прооксидантно-антиоксидантный статус организма экспериментальных животных (крыс) при внутрипищеводном введении. Антиоксидантные свойства бетулина проявились в способности активировать компенсаторные антирадикальные механизмы. Диапазон и направленность показателей-откликов, характеризующих каталазную активность и свободнорадикальные процессы в плазме крови, свидетельствовали, что исследованные вещества способны эффективно гасить свободные радикалы и повышать каталазную активность крови в условиях физического напряжения и физиологической нормы.

Согласно результатам сравнительного анализа величина антиоксидантных эффектов экстракта коры березы и бетулина была сопоставима с антиоксидантной активностью эталонного препарата соберола.

Таким образом, исследованные экстрактивные вещества коры березы обладают свойствами антиоксидантов с множественным механизмом действия, при котором реализация фармакологического эффекта осуществляется в разных точках про-антиоксидантной системы организма и носит модулирующий характер.

*Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН «Создание научных основ экологически безопасных и ресурсосберегающих химико-технологических процессов. Отработка процессов с получением опытных партий веществ и материалов» (проект № 09-Т-3-1021).*

## СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ ИНГИБИТОРОВ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ЛЕЙКОТРИЕН А4 ГИДРОЛАЗЫ

Хома В.К.<sup>1</sup>, Таипов И.А.<sup>1</sup>, Хайруллина В.Р.<sup>1</sup>, Герчиков А.Я.<sup>1</sup>, Зарудий Ф.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Башкирский государственный университет  
450074, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32, факс (347)2299707; e-mail: Veronika1979@yandex.ru*

<sup>2</sup> *Башкирский государственный медицинский университет  
450000, г. Уфа, ул. Ленина, 3; e-mail: zarudiy@anrb.ru*

Лейкотриены являются медиаторами аллергических и воспалительных процессов. Они образуются в результате окислительного метаболизма арахидоновой кислоты под действием 5-липоксигеназы через несколько стадий. Одним из промежуточных продуктов этих превращений является нестабильный лейкотриен LTA<sub>4</sub>, который содержит аллильный эпоксидный фрагмент. Этот промежуточный лейкотриен служит субстратом для двух различных специфических ферментов: лейкотриен А4-гидролазы и лейкотриен С4-синтазы, которые катализируют образование лейкотриена LTB<sub>4</sub> и цистеинил-лейкотриенов соответственно. Ингибирование активности лейкотриен А4-гидролазы позволит предотвратить образование этих эйкозаноидов. Таким образом, поиск эффективных ингибиторов каталитической активности данного фермента представляет собой практически важную задачу.

Целью настоящей работы было теоретическое изучение взаимосвязи «структура – активность» в ряду природных и синтетических ингибиторов А4-гидролазы.

Исследования взаимосвязи «структура – активность» проводили в рамках основных процедур компьютерной системы SARD-21 (Structure Activity Relationship & Design). Обучающая выборка сформирована на основе 192 биологически активных соединений и содержит структуры как синтетических ингибиторов каталитической активности лейкотриен А4-гидролазы, так и структуры фенольных антиоксидантов: флавоноидов, фенолкарбоновых кислот. Структуры соединений обучающего массива классифицированы на две группы с альтернативными свойствами. Ряд А содержит 108 высокоэффективных ингибиторов лейкотриен А4-гидролазы ( $IC_{50} \leq 3$  мкмоль/л), в ряд В включено 84 среднеэффективных соединений с  $IC_{50} > 4$  мкмоль/л. Модели распознавания и прогноза для исследуемого типа активности формировали в результате сочетания решающего набора признаков (РНП) и правил классификации в виде логических уравнений типа  $C=F(S)$ , где С – свойство (ингибирующая активность по отношению к лейкотриен А4-гидролазе), F – правила распознавания (алгоритм распознавания образов, по которому производится классификация исследуемых соединений, – геометрический или метод «голосования»), S-РНП.

В результате был сформирован РНП, на базе которого построена математическая модель прогноза и распознавания ингибирующей активности для разных классов азот-, кислород- и серасодержащих гетероциклических ароматических соединений по отношению к лейкотриен А4 гидролазе с уровнем достоверного прогноза более 82 % по двум методам теории распознавания образов: методу «голосования» и геометрическому подходу. Дополнительно проанализировано влияние на активность как отдельных функциональных групп, так и их различных сочетаний. Полученная в данной работе информация может быть с успехом применена для виртуального скрининга биологически активных соединений растительного происхождения на наличие у них ингибирующей активности по отношению к лейкотриен А4 гидролазе, а следовательно, противовоспалительной активности. Найденные закономерности могут быть применены для модификации молекул этих веществ, для усиления их ингибирующего действия.

## ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ВАНИЛИНА В ПРОЦЕССАХ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ ИЗ ЛИГНИНОВ

**Челбина Ю.В., Тарабанько В.Е.**

*Институт химии и химической технологии СО РАН,  
660036, г. Красноярск, Академгородок; e-mail: agafon5@mail.ru*

Осуществление экстракционного извлечения ванилина в процессах его получения щелочным окислением лигносульфонатов из рабочего раствора бензолом или толуолом осложняется их токсичностью, к тому же низкоселективно. Использование смешанных экстрагентов, возможно, позволит создать экстракционные системы, сочетающие большие коэффициенты распределения и высокую селективность экстракции ванилина из продуктов окисления лигнинов, свободные от перечисленных недостатков.

В данной работе исследован процесс экстракции ванилина растворами октиламина и трибутилфосфата (ТБФ) в гептане, так же реэкстракция ванилина бисульфитом.

Определено, что экстракция ванилина октиламином протекает путем взаимодействия экстрагента как с фенольной, так и с карбонильной группой ванилина с образованием основания Шиффа, что обеспечивает уникально высокие коэффициенты распределения ванилина вплоть до 600. Установлено, что зависимости коэффициента распределения ванилина от рН среды при экстракции растворами ТБФ в гептане имеют экстремальный характер с максимумом  $D = 100 - 120$  в области рН 6, при этом степень извлечения ванилина достигает 95,3% [1]. Полученные максимальные значения  $D$  согласуются с данными [2]. Тангенсы угла наклона логарифмических зависимостей коэффициента распределения ванилина от концентрации октиламина или ТБФ практически не зависят от природы экстрагентов и имеют значение  $\text{tg } \varphi = 1,5 \pm 0,2$  (см. рис.). Это означает, что ванилин экстрагируется октиламином, ТБФ и спиртом в форме нейтральных комплексов, включающих одну – две молекулы экстрагента на молекулу ванилина. При извлечении ванилат - иона из водно-щелочных растворов экстрагируемый комплекс содержит вдвое большее число молекул экстрагента (рис.). Изучена возможность реэкстракции ванилина в системе октанол – водный раствор бисульфита натрия, сделана оценка константы равновесия образования ванилин – бисульфитного производного ( $K=350 \pm 20$ ).

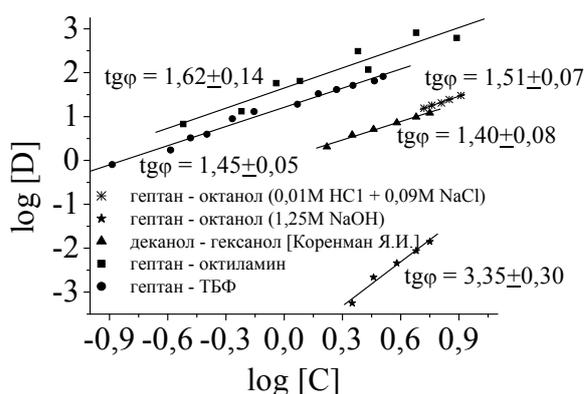


Рис. Логарифмическая зависимость коэффициента распределения ванилина от концентрации экстрагента.

*Работа выполнена при содействии гранта РФФИ – Сибирь № 11-03-98032 – (03-470)-а.*

### Список литературы

1. Тарабанько В. Е., Челбина Ю. В., Кайгородов К. Л. // ХПС, 2008. № 4. С. 89 – 94.
2. Коренман Я.И., Маслова Н.В., Суханов П.Т. // ХПС, 2007. № 2. С. 33-36.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНО-ГРУППОВОГО СОСТАВА ФЕНИЛПРОПАНОИДОВ ПЛОДОВ ЖИМОЛОСТИ СИНЕЙ *LONICERA CAERULEA* L. МЕТОДОМ ВЭЖХ

**Черняк Е.И., Юшкова Ю.В., Морозов С.В.**

*Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН  
630090, г. Новосибирск, просп. акад. Лавреньева, 9; e-mail: chernyak@nioch.nsc.ru*

Фенилпропаноиды – большая группа природных фенольных соединений, обладающих широким спектром фармакологического действия. Выявление новых перспективных источников растительного сырья с высоким содержанием различных групп фенилпропаноидов является основой создания современных препаратов медицинского и профилактического назначения.

Методом ВЭЖХ с ультрафиолетовым и масс-селективным детекторами исследован индивидуально-групповой состав фенилпропаноидного комплекса ягод жимолости синей *Lonicera caerulea* L. и показано, что основными компонентами являются антоцианы, флаванолы и флавоны, гидроксикоричные кислоты, содержание которых в плодах жимолости составляет 270-1190 мг/100г, 45-195 мг/100г, 65-205 мг/100г соответственно. В группе антоцианов идентифицированы: цианидин-3,5-диглюкозид, цианид-3-глюкозид, цианидин-3-рутинозид, пеларгонидин-3-глюкозид, пеонидин-3-глюкозид; в группе флаванолов и флавонов – рутин, кверцетин-3-глюкозид, лютеолин-3-глюкозид и лютеолин-3-рутинозид, диосмин и различные гликозиды кверцетина; в группе гидроксикоричных кислот – хлорогеновая, неохлорогеновая и дикофеилхинная кислоты.

Впервые методом ВЭЖХ проведено систематическое исследование качественного и количественного состава фенилпропаноидного комплекса плодов всех основных видов жимолости синей *Lonicera caerulea* L. различного эколого-географического происхождения, интродуцированных в ЦСБС СО РАН, для которых в стандартизованных условиях «экстракцией» по характерным длинам волн получены высокоинформативные хроматографические профили («отпечатки пальцев», «fingerprint») антоцианов, флаванолов и флавонов, гидроксикоричных кислот (рис.).

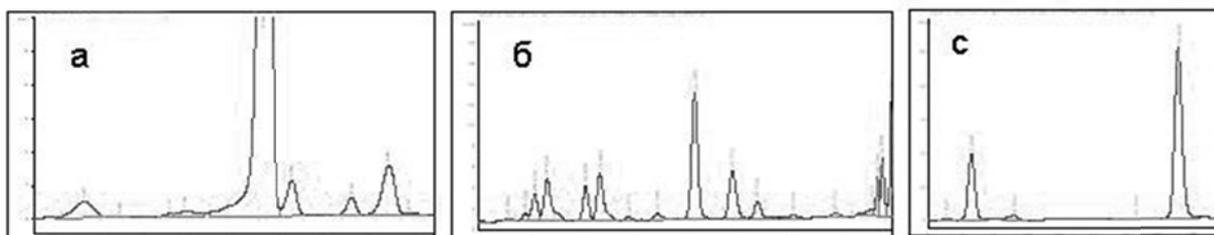


Рис. Хроматографические профили антоцианов (а,  $\lambda$ 520нм), флаванолов и флавонов (б,  $\lambda$ 360нм), гидроксикоричных кислот (с,  $\lambda$ 320нм) экстракта плодов жимолости синей.

Полученные хроматографические профили могут использоваться для определения видовых различий растения, изучения изменения содержания фенилпропаноидов при гибридизации и селекционном отборе, для выявления воздействий экологических факторов и для создания новых медицинских, пищевых и косметологических препаратов и продуктов.

**АЛКАЛОИДЫ ACONITUM NEOSACHALINENSE****Шафикова Э.У., Цырлина Е.М., Юнусов М.С., Горовой П.Г.***Институт органической химии Уфимского ИЦ РАН  
450054, г. Уфа, просп. Октября, 71; e-mail: tsirlina@anrb.ru*

Ботаники насчитывают около 300 видов различных видов аконитов. Только в нашей стране их около 70, причем наибольшее видовое разнообразие аконита наблюдается на Дальнем Востоке

*Aconitum neosachalinense* – эндемик острова Сахалин. В литературе имеется лишь одна работа, посвященная исследованию его алкалоидного состава [1]. В растении масс-спектрометрическим методом были обнаружены известные дитерпеновые алкалоиды изодельфинин, сахоконитин и мьяконин.

В качестве объекта изучения нами были выбраны корни *Aconitum neosachalinense*, собранные на острове Сахалин, Макаровский р-н, окр. с. Цапко в сентябре 2008 года.

Экстракцию измельченного сырья проводили водным ацетоном методом настаивания (ацетон-вода=7:3) до отрицательной пробы на алкалоиды в шроте. Для очистки от примесей не алкалоидного характера, после отгонки ацетона из объединенных экстрактов, раствор подкисляли 3%-ным раствором серной кислоты до pH 3 и однократно экстрагировали дихлорэтаном для удаления примесей не алкалоидного характера. Из кислого водного раствора алкалоиды выделяли дробным подщелачиванием содой с последующей экстракцией дихлорэтаном, выделили две фракции алкалоидов: сумма алкалоидов фракции А (pH 7) составила 0,3%, а фракции Б (pH 9) – 0,54% от веса воздушно-сухого сырья. Суммарное содержание алкалоидов в корнях составляет 0,84% от веса воздушно-сухого сырья

Из фракции алкалоидов А методом колоночной хроматографии на  $Al_2O_3$  элюированием  $CH_2Cl_2$  с возрастающей концентрацией  $i-PrOH$  выделены и идентифицированы известные алкалоиды гипаконитин, мезаконитин, содержание которых составляет соответственно 16 и 6% от суммы алкалоидов фракции. Из фракции алкалоидов Б выделен известный алкалоид неолин (6% от фракции).

*Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН №7, «Гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ» НШ-3756.2010.3 и Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг. (Госконтракт № 14.740.11.0367).*

**Список литературы**

1. Y.Ichinohe, K.Ishimi, Y.Fujimoto, T.Hasegawa, Y.Kadota, H.Yamasu // Symposium on the chemistry of Natural products, CiNii-Electronic Library Service <http://ci.nii.ac.jp/110006679574>

## СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГЕМИЦЕЛЛЮЛОЗ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ ПИХТЫ СИБИРСКОЙ *ABIES SIBIRICA L.*

**Шахматов Е.Г., Макарова Е.Н.**

*Институт химии Коми НЦ УрО РАН*

*167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48, e-mail: info@chemi.komisc.ru*

Значительное количество гемицеллюлоз (ГМЦ) содержится в отходах перерабатываемого в промышленности растительного сырья. Всё это сырьё используется недостаточно эффективно и необходимо дальнейшее изучение возможностей его комплексной переработки в технические, пищевые, кормовые, лекарственные и другие продукты.

Гемицеллюлоза AS<sub>3</sub> была выделена из свежесобранной древесной зелени пихты сибирской водным раствором КОН, согласно разработанному ранее методу [1].

Настоящая работа посвящена выделению, предварительной структурно-химической характеристике гемицеллюлозы AS<sub>3</sub> с помощью ионообменной хроматографии на DEAE-целлюлозе и частичного кислотного гидролиза (ЧКГ).

Главными компонентами углеводной цепи выделенного полисахарида являются остатки ксилопиранозы, арабинофуранозы, глюकोпиранозы, галактопиранозы и глюкуроновой кислоты.

В результате ЧКГ 0,1 М TFA (100 °С, 3 ч) ГМЦ AS<sub>3</sub> получили фрагменты ASH<sub>3</sub> и ASH<sub>3</sub>-1, которые характеризуются более высоким содержанием остатков глюкуроновой кислоты (≈29-33%) и нейтральных моносахаридов (главным образом ксилопиранозы, глюकोпиранозы и галактопиранозы), в сравнении с исходной фракцией. Содержание белка уменьшилось до 2,2% (с ~35%). Высокие положительные значения угла удельного вращения  $[\alpha]_D^{20} +112^\circ$  и  $74^\circ$  (с 0.1, H<sub>2</sub>O) фрагментов ASH<sub>3</sub> и ASH<sub>3</sub>-1, соответственно, свидетельствуют о D-конфигурации остатков глюкуроновой кислоты.

В супернатанте гидролизата фракции AS<sub>3</sub> идентифицированы в основном остатки арабинофуранозы, ксилопиранозы и глюкуроновой кислоты. Негидролизуемый фрагмент гемицеллюлозы AS<sub>3</sub>-0 характеризуется высоким содержанием остатков глюкуроновой кислоты (≈35%) и белка (≈27%), и низким содержанием остатков нейтральных моносахаридов, образованных преимущественно глюкозой.

Методом ионообменной хроматографии на DEAE-целлюлозе (СГ-форма) установлено, что исходная фракция гетерогенна и состоит из полисахаридов, отличающихся соотношением остатков глюкуроновой кислоты и нейтральных моносахаридов. Содержание глюкуроновой кислоты в выделенных фрагментах увеличивается от 7 до 38.0 %, в соответствии с повышением концентрации NaCl в элюенте. Для фракции, элюируемой 0.01 М раствором NaCl, характерно более низкое содержание глюкуроновой кислоты ~ 7 %, и более высокое содержание остатков глюкозы (33%), ксилозы (18%) и галактозы (12%). Преобладающими нейтральными моносахаридными остатками фракции, элюируемой 0,1 М раствором NaCl, являются ксилоза (29%), арабиноза (9%), галактоза (9%) и глюкоза (11%). Во фрагментах, которые элюировались 0,2 М и 0,3 М растворами NaCl, основным компонентом является D-глюкуроновая кислота, а доминирующими нейтральными компонентами углеводной цепи являются моносахаридные остатки арабинозы и галактозы.

Методом ВЭЖХ показано, что средневесовая молекулярная масса фракций, полученных методом ионообменной хроматографии, варьирует от 60 до 231 кДа.

### ***Список литературы***

1. Макарова Е.Н, Патова О.А. (Бушнева), Демин В.А. Полисахариды древесной зелени пихты сибирской (*Abies sibirica*) // Химия растительных веществ и органический синтез. Сыктывкар, 2009. С.71–73.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЦИТОТОКСИЧНОСТИ ПРОИЗВОДНЫХ ХЛОРОФИЛЛА А НА МОДЕЛИ ГЕМОЛИЗА ЭРИТРОЦИТОВ КРОВИ

Шевченко О.Г.<sup>1</sup>, Белых Д.В.<sup>2</sup>, Тарабукина И.С.<sup>2</sup>, Шишкина Л.Н.<sup>3</sup>, Кучин А.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт биологии Коми НЦ УрО РАН

167982, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, 28; e-mail: shevchenko@ib.komisc.ru

<sup>2</sup> Институт химии Коми НЦ УрО РАН

167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48; e-mail: belykh-dv@mail.ru

<sup>3</sup> Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН

119334, г. Москва, ул. Косыгина, 4; e-mail: shishkina@sky.chph.ras.ru

Известно, что некоторые производные хлорофилла *a* являются перспективными фотосенсибилизаторами (ФС) для фотодинамической терапии (ФДТ) онкологических заболеваний и являются действующими веществами ряда противоопухолевых препаратов. Высокая противоопухолевая эффективность этих соединений сочетается с их относительно низкой токсичностью. В связи с этим исследование биологической активности производных хлорофилла *a* является перспективным путем поиска новых противоопухолевых агентов.

В настоящей работе исследована потенциальная противоопухолевая активность производных хлорофилла **(1-3)** (схема). Фотодинамическую активность исследуемых соединений оценивали по их способности индуцировать спонтанный гемолиз эритроцитов крови мышей в условиях постоянного естественного освещения и в темноте.

Показано, что соединение **(1)** не вызывает спонтанного гемолиза эритроцитов, т.е. не обладает цитотоксичностью в условиях эксперимента. Соединения **(2)** и **(3)** инициировали гемолиз эритроцитов (до 92-94% за 4.5 ч) в случае, если инкубация проводилась при постоянном освещении (600-700 Lux). При инкубации эритроцитов с соединениями **(2)** и **(3)** в условиях затемнения уровень гемолиза незначительно превышал спонтанный (2.5-7%). Анализ кинетических кривых гемолиза показал, что период индукции существенным образом зависит от интенсивности освещения. Зависимость цитотоксичности **(2)** и **(3)** от уровня освещенности при проведении экспериментов указывает на способность этих соединений взаимодействовать с мембраной клетки и наличие у них фотодинамической активности.

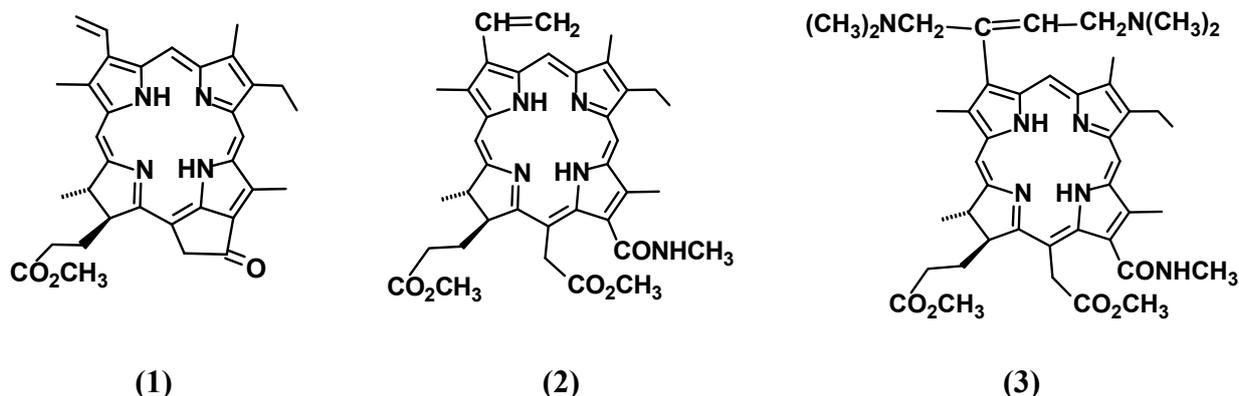


Схема.

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕМБРАНОПРОТЕКТОРНОЙ АКТИВНОСТИ НОВЫХ ПОЛУСИНТЕТИЧЕСКИХ АНТИОКСИДАНТОВ – ТЕРПЕНОФЕНОЛОВ

**Шевченко О. Г.<sup>1</sup>, Плюснина С.Н.<sup>1</sup>, Шишкина Л.Н.<sup>2</sup>, Чукичева И.Ю.<sup>3</sup>, Кучин А.В.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> *Институт биологии Коми НЦ УрО РАН*

*167982, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, 28; e-mail: shevchenko@ib.komisc.ru*

<sup>2</sup> *Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН*

*119334, Москва, ул. Косыгина, 4; e-mail: shishkina@sky.chph.ras.ru*

<sup>3</sup> *Институт химии Коми НЦ УрО РАН*

*167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48; e-mail: chukicheva-iv@chemi.komisc.ru*

Терпенофенолы (ТФ) обладают широким спектром биологической активности и могут быть использованы для получения препаратов многопрофильного действия. Высокая антирадикальная и антиоксидантная активность ряда ТФ обуславливает необходимость изучения механизма их воздействия на мембраны в различных системах. Удобной моделью для исследования мембранопротекторных эффектов различных соединений является модель окислительного гемолиза эритроцитов. Важная информация об особенностях взаимодействия органических неэлектролитов с эритроцитарной мембраной и их распределении в ней может быть получена методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Целью работы являлось изучение мембранопротекторной, мембранотропной и антиоксидантной активности ряда ТФ. Исследованы следующие соединения: 2-(1,7,7-триметилбицикло[2,2,1]гепт-экзо-2-ил)оксифенол (ТФ-1); 4-метил-2-(1,7,7-триметилбицикло[2,2,1]гепт-экзо-2-ил)фенол (ТФ-5); 2-(1,7,7-триметилбицикло[2,2,1]гепт-экзо-2-ил)фенол (ТФ-6); 4-метил-2,6-ди-(1,7,7-триметилбицикло[2,2,1]гепт-экзо-2-ил)фенол (ТФ-7); 6-метил-2-(1,7,7-триметилбицикло[2,2,1]гепт-экзо-2-ил)фенол (ТФ-8), а также стандартный антиоксидант ионол. Воздействие ТФ на эритроциты оценивали по характеру их морфологической трансформации (исследование поверхностной архитектоники методом СЭМ), интенсивности спонтанного и индуцированного H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> гемолиза. Степень гемолиза определяли спектрофотометрически по выходу гемоглобина во внеклеточную среду. Интенсивность процессов окисления липидов определяли по содержанию продуктов, реагирующих с 2-тиобарбитуровой кислотой. Накопление продуктов окисления гемоглобина (соотношение  $\text{oхуHb}/\text{metHb}$ ) контролировали спектрофотометрически.

Мембранопротекторная активность ТФ в условиях индуцированного окислительного стресса существенно зависит от их химической структуры и концентрации и связана как с ингибированием ПОЛ, так и с торможением индуцированного окисления гемоглобина. Наиболее выраженные мембранопротекторные свойства в широком диапазоне концентраций были выявлены у ТФ-7, тогда как ТФ-5, ТФ-6 и ТФ-8 в высоких концентрациях обладали цитотоксическим эффектом, а в низких ингибировали окислительный гемолиз. Изучение поверхностной архитектоники эритроцитов подтвердило способность ТФ взаимодействовать с мембраной эритроцита и изменять ее структурное состояние. Выявлена взаимосвязь между цитотоксической активностью высоких концентраций ряда ТФ и характером морфологической трансформации эритроцитов, обусловленной особенностями распределения соединений во внутримембранном пространстве. Таким образом, выраженная мембранопротекторная активность изоборнилфенолов обусловлена как антиоксидантными свойствами данных соединений, так и их способностью взаимодействовать с мембранными структурами клетки.

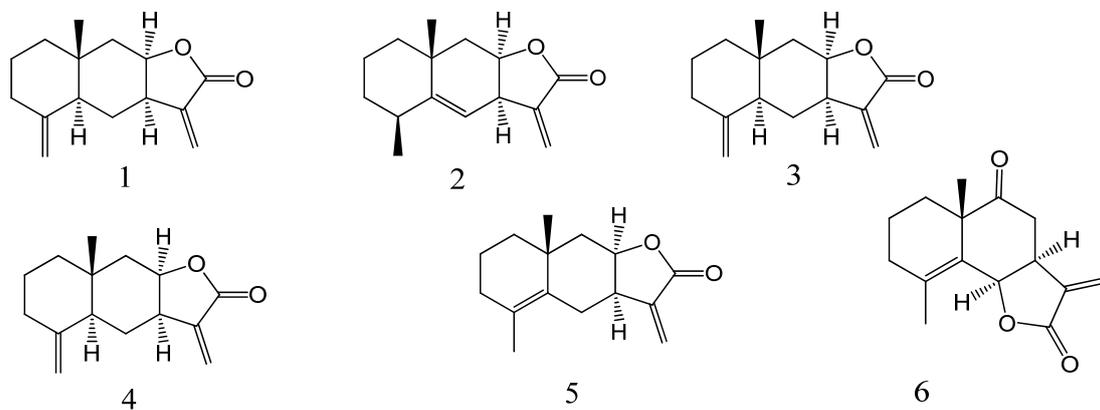
## ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТИЛЕНЛАКТОНОВ ЭУДЕСМАНОВОГО ТИПА В УСЛОВИЯХ РЕАКЦИИ ХЕКА

**Шульц Э.Э., Беловодский А.В., Патрушев С.С., Толстикова Г.А.**

Новосибирский институт органической химии СО РАН  
630090, г. Новосибирск, просп. Лаврентьева, 9; e-mail: schultz@nioch.nsc.ru

Наличие активированной экзометиленовой связи является общим признаком строения сесквитерпеновых лактонов, проявляющих противоопухолевую и цитотоксическую активности [1]. Проведение направленной модификации структуры метиленлактонов эудесманового типа с сохранением  $\alpha$ -метилен- $\gamma$ -бутиролактонного фрагмента путем введения ароматических заместителей в положение С(13) позволило получить весьма перспективные агенты [2].

В докладе обсуждаются результаты исследований авторов по модификации структуры эудесманолидов – метаболитов девясила высокого (*Inula helenium*) – изоалантолактона **1**, алантолактона **2** и их производных 4,15-эпоксизоалантолактона **3**, 4,15-дихлорциклопропилизалантолактона **4** и аллоалантолактона **5**, а также ангулярного метиленлактона турнефорина **6** – метаболита полыни *Artemisia tournefortiana* [3] с использованием реакции Хека. Получены производные лактонов, содержащие ароматические и пиридиновые заместители, фрагменты растительных алкалоидов и пиримидинов в положении С(13). Установлен ряд закономерностей в образовании продуктов кросс-сочетания. Выявлено значительное влияние особенностей строения терпенового скелета, не затрагивающих непосредственно реакционного центра, на селективность протекания реакций. Рассмотрено влияние природы основания и различных добавок на состав и выход продуктов реакции. Обсуждаются некоторые побочные процессы, приводящие к продуктам непланируемого строения.



Приведены данные по цитотоксической активности синтезированных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 11-03-00242-а).

### Список литературы

1. S. Zhang, Y.K. Wong, C.N. Ong, H.M. Shen // *Curr. Med. Chem. Anticancer Agents*, 2005. 5. 239.
2. Пат. № 2413724. РФ / Э.Э. Шульц, А.В. Беловодский, Т.Г. Толстикова, М.П. Долгих, Е.А. Морозова, Г.А. Толстикова, 2011. Бюл. № 7. С. 10.
3. Н.А. Талжанов, М.А. Родичев, В.А. Ралдугин, Ю.В. Гатилов, М.М. Шакиров, С.А. Ивасенко, К.М. Турдыбеков, С.М. Адекенов // *ХПС*, 2007. 43. 555.

## СИНТЕЗ ИЗОБОРНИЛНАФТИЛОВОГО ЭФИРА

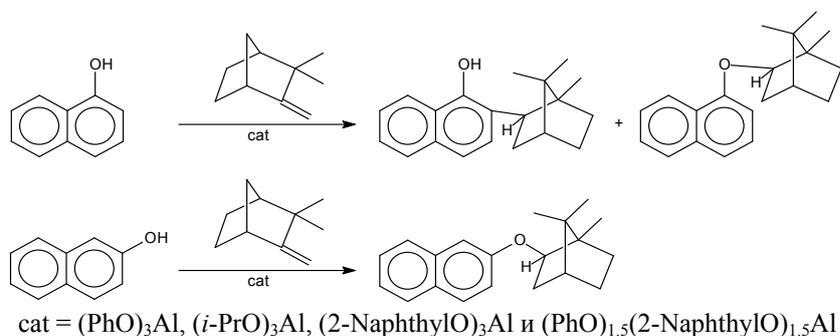
**Шумова О.А., Чукичева И.Ю.***Институт химии Коми НЦ УрО РАН**167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48; e-mail: chukicheva-iy@chemi.komisc.ru*

Алкилзамещенные нафтолы и их производные обладают антиоксидантными и фармакологическими свойствами. Данные соединения широко используются в промышленности, особенно в производстве красителей.

О-алкилирование нафтолов обычно осуществляется спиртами, алкилгалогенидами, олефинами в присутствии оснований, солей щелочных металлов и макропористых цеолитов [1-3].

Ранее нами было показано, что алкилирование фенолов камфеном с использованием  $(\text{PhO})_3\text{Al}$  и  $(i\text{-PrO})_3\text{Al}$  при  $100\text{ }^\circ\text{C}$  приводит к образованию фенилизоборниловых эфиров.

В представленной работе впервые изучено алкилирование 1- и 2-нафтолов камфеном с использованием алюминийсодержащих катализаторов  $(\text{PhO})_3\text{Al}$ ,  $(i\text{-PrO})_3\text{Al}$ ,  $(2\text{-NaphthylO})_3\text{Al}$  и  $(\text{PhO})_{1.5}(2\text{-NaphthylO})_{1.5}\text{Al}$  при  $100\text{ }^\circ\text{C}$  (схема).



Схема

Данные условия также способствовали образованию нафтилового эфира с изоборнильной структурой терпенового заместителя при алкилировании 2-нафтола камфеном, как и в случае алкилирования фенолов камфеном. Было показано, что наиболее селективным катализатором при синтезе эфира является  $(i\text{-PrO})_3\text{Al}$  – выход основного продукта составил 96%.

Следует отметить, что при алкилировании 1-нафтола камфеном происходит образование нафтилизоборнилового эфира и *орто*-изоборнил-1-нафтола в равном соотношении.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российской академии наук (фундаментальные исследования, выполняемые по программе Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов», проект № 09-П-3-1010).*

**Список литературы**

1. Н.М. Friedman, A.L. Nelson // J. Org. Chem., 1968. 34 (10). 3211.
2. Yadav G.D., Krishnan M.S // Ind. Eng. Chem. Res., 1998. 37. 3358-3365.
3. Ng.Ph. Buu-Hoi, Henry le Bihan, Fernand Binon, Psulin Rayet // J. Org. Chem., 1950. 15 (5). 1060-1066.

## ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ СОЛОМЫ ЗЛАКОВЫХ

**Щербакова Т.П.**

*Институт химии Коми НЦ УрО РАН  
167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48; e-mail: sher.taty@mail.ru*

В условиях быстро растущего спроса на продукцию целлюлозной промышленности перспективы развития этой отрасли обусловлены, прежде всего, возможностями расширения сырьевой базы.

Эту задачу можно решить путем использования многотоннажного отхода сельскохозяйственной промышленности – соломы. Солома и другие альтернативные волокна (хлопок, лен, конопля, бамбук, тростник и др.) могут быть использованы как источники целлюлозы в целлюлозной (эфиры, пленки, пластмасса) и бумажной промышленности.

Объем неиспользованной соломы злаковых культур в агрокомплексе России составляет каждый год много миллионов тонн, а урожай соломы в 2 раза выше урожая зерна.

Рожь – одна из важнейших культур, особенно для районов нечерноземной зоны, где она является основной культурой.

На возможность получения технической целлюлозы исследованы стебли (солома) ржи (*Secalesp*), заготовленные в конце вегетационного периода на территории Сыктывдинского района (Республика Коми).

Анализ соломы ржи и соломенной целлюлозы проводили по стандартным методикам [1].

Компонентный состав растительной массы соломы ржи: целлюлоза Кюршнера – соответственно составила 49,0%, лигнин Комарова –  $22,3 \pm 1,8$  %, легкогидролизуемые полисахариды – 17,4%, трудногидролизуемые полисахариды – 43,3%, водорастворимые вещества – 10,6%, экстрактивные вещества –  $3,6 \pm 0,3$ %, зола – 4,25%.

В качестве основного реагента в процессе делигнификации соломы использовали гидроксид натрия (NaOH). В результате был получен волокнистый полуфабрикат с остаточным содержанием лигнина от 3,5 до 16%, в зависимости от условий эксперимента. Выход целлюлозы составлял, соответственно, 55-70%. По содержанию  $\alpha$ -целлюлозы целлюлоза соломы находится на третьем месте после хлопковой и хвойной ( $86,0 \pm 1,7\%$ ). Целлюлоза соломы практически не содержит смол и жиров и имеет низкую зольность. Средняя степень полимеризации соломенной целлюлозы составляет 500, что является значимым недостатком для целлюлозно-бумажной промышленности и достоинством для химической переработки целлюлозы.

Волокно обладает бумагообразующими свойствами и высокой способностью к набуханию. Предлагаемая технология щелочного способа варки позволяет получить целлюлозу, соответствующую по ряду показателей требованиям ГОСТа 14940 (Целлюлоза сульфатная из лиственной древесины).

### ***Список литературы***

1. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. 331 с.

**ЛИПИДЫ СЕМЯН *LAPPULA SQUAROSA* (СЕМ. BORAGINACEAE),  
КАК ИСТОЧНИК ПОЛИНЕНАСЫЩЕННЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ****Юнусова С.Г., Хатмулина Л.И., Федоров Н.И., Юнусов М.С.***Институт органической химии Уфимского НЦ РАН  
450054, г. Уфа, просп. Октября, 71, факс (347) 235-60-66; e-mail: msyunusov@anrb.ru*

Линолевая (ЛК, 18:2, *n*-6) и  $\alpha$ -линоленовая (АЛК, 18:3, *n*-3) кислоты – это эссенциальные жирные кислоты (ЭЖК) и их отсутствие в повседневном питании может приводить к развитию широкого спектра заболеваний. Они являются предшественниками двух семейств полиненасыщенных жирных кислот (ПНЖК): первое, *n*-3 семейство, которое включает, кроме АЛК, стеарионовую (СК), C<sub>20,22</sub> ПНЖК, такие как эйкозопентаеновая (ЭПК, 20:5*n*-3) и докозгексаеновая кислоты (ДГК, 22:6, *n*-3). Кислоты *n*-6 семейства, включают вышеупомянутую ЛК,  $\gamma$ -линоленовую кислоту (ГЛК, 18:3, *n*-6), дигомо-ГЛК (ДГЛК, 20:3, *n*-6), и арахидоновую кислоту (АК, 20:4, *n*-6). Конечными метаболитами этих ПНЖК в организме человека являются простагландины. Наиболее богатые источники C<sub>18</sub> ПНЖК – растения.

В продолжении работ по выявлению на территории РБ растительных источников липидов, содержащих в своем составе ПНЖК, исследованы липиды семян *Lappula squarosa* (сем. *Boraginaceae*, являющееся наиболее богатым по содержанию и разновидности ПНЖК), собранные в Кармаскалинском районе РБ. Основные показатели семян: масличность – 24,1% (от в/с семян), кислотное число – 6,5 мг/КОН. Используя различные по полярности растворители, из семян выделены и разделены (различные методы хроматографии на силикагеле – КХ, ПТСХ, АТСХ) на составляющие классы соединений нейтральные (НЛ) и полярные (ПЛ) глико- (ГЛ) и фосфолипиды (ФЛ). Количество выделенных групп липидов (% к весу в/с семян): НЛ – 24.1; ПЛ – 0.45: из них ГЛ – 0.1 и ФЛ – 0.35. Установлен состав НЛ, идентифицированы (содержание в %, к весу НЛ): углеводороды (0.5); сложные эфиры тритерпеновых соединений (0.2); триацилглицериды (95.0); свободные жирные кислоты (1.5); токоферолы (0.3); диацилглицериды (1.2); стерины (0.3); моноацилглицериды (1.0). Используя методы ГЖ-МС и ГЖХ, определен состав жирных кислот всех ацилсодержащих фракций липидов. В липидах найдены ненасыщенные ЖК (90,7%), в том числе представители как *n*-3, так и *n*-6 семейств – ЛК, ГЛК, АЛК и СК. Как и ожидалось, наибольшее количество этих кислот присутствовало в исходных НЛ и ТАГ – ЛК – 12.3%; ГЛК – 7.2%; АЛК – 35.4%; СК – 18.2%.

Установлен состав ГЛ и ФЛ. В ГЛ идентифицированы ацилмоногалактозилдиацилглицериды, моногалактозилдиацилглицериды, дигалактозилдиацилглицериды. В ФЛ – фосфатидилхолин, фосфатидилинозитол, фосфатидилэтанолламин, лизофосфатидилэтанолламин, фосфатидная кислота.

Методом комплексообразования ЖК, выделенных из НЛ, с мочевиной получены две фракции ЖК обогащенных: фракция 1 – на 50% СК и на 40% АЛК и ГЛК (в равных количествах); фракция 2 – на 56% - АЛК и на 14% - СК.

Известно, что в растениях сем. *Boraginaceae* присутствуют токсичные пирролизидиновые алкалоиды. Их обнаружили в ПЛ и шроте, оставшемся после удаления липидов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для ведущих научных школ № НШ-3756.2010.3, программы фундаментальных исследований Президиума РАН №7П и федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг. (Госконтракт № 14.740.11.0367).*

## ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ФУРОКУМАРИНОВ *HERACLEUM SOSNOWSKYI MANDEN*

Юрко Л.А., Заневская Л.А., Олимпиева Т.И.

ГНПО «НПЦ НАН Беларуси по биоресурсам»  
220072, г. Минск, ул. Академическая, 27; e-mail: yurkolara@mail.ru

В настоящее время значительную экологическую опасность представляют стихийно распространившиеся гигантские борщевики *Heracleum*, которые наносят экономический ущерб и оказывают негативное воздействие на здоровье людей. Эти растения вытесняют аборигенную растительность, чем оказывают негативное воздействие на биоразнообразие исторически сложившихся экосистем. В последние десятилетия наблюдается повсеместное резкое увеличение численности популяции борщевика Сосновского в различных регионах Беларуси. Гигантские борщевики представляют опасность для здоровья людей, т.к. обладают токсическими свойствами, которые связаны с содержащимися в них алкалоидами, фуранокумаринами, флавоноидами, стероидами, тритерпенами и эфирными маслами. Место локализации фуранокумаринов различно, их обнаруживают как в вегетативных, так и в репродуктивных органах [1].

Изучение фуранокумаринового состава различных органов борщевика Сосновского мы проводили с помощью метода высокоэффективной жидкостной хроматографии на ультрафиолетовом и флуоресцентном детекторах (ВЭЖХ фирмы “Waters”). Изученные образцы были получены из надземной массы *Heracleum Sosnowskyi Manden*. Образцы представляли собой метанольные вытяжки из мелкоизрубленных надземных частей растений, собранных в фазе «конца цветения – начала плодоношения».

В борщевике Сосновского определяли содержание умбеллиферона и его производных: ангелицина, ксантоксина и бергаптена. Идентификацию осуществляли путем сравнения времён удерживания смеси индивидуальных соединений из различных частей борщевиков со временами удерживания индивидуальных соединений стандартных растворов. Установлено, что в составе растений преобладает ангелицин, содержание которого колеблется от 0,02% в стеблях до 1,88% в семенах. В зависимости от органа растений содержание: умбеллиферона, ксантоксина и бергаптена составляло соответственно - 0,01-0,29%, 0,03-0,1%, 0,01-0,2%. В растениях, собранных в разное время с различных территорий, содержание фуранокумаринов было различным, что подтверждается литературными данными о том, что на содержание фуранокумаринов в растениях оказывают влияние многие факторы: солнечная инсоляция, почвенно-климатические условия, уровень минерального питания и фаза развития растений [2-4].

### Список литературы

1. Ламан Н.А., Прохоров В.Н., Масловский О.М. Гигантские борщевики – опасные инвазивные виды для природных комплексов и населения Беларуси. Мн.: Изд-во «Аль Пак», 2009. 40 с.
2. Сацыперова И.Ф. Борщевики флоры СССР – новые кормовые растения. Л.: «Наука», 1984. С.219.
3. Кузнецова Г.А. Природные кумарины и фуранокумарины. Л.: «Наука», 1967. С.247.
4. Schulzova V., Hajslova J., Babicka. Influence of fertilization on furanocoumarins content in two celeriac varieties // 16 IFOAM Organic World Congress, Modena, Italy. June 16-20, 2008. P.1004-1011.

## АЛКИЛИРОВАНИЕ ПИРОКАТЕХИНА $\beta$ -ПИНОНОМ В ПРИСУТСТВИИ ИЗОПРОПИЛАТА АЛЮМИНИЯ

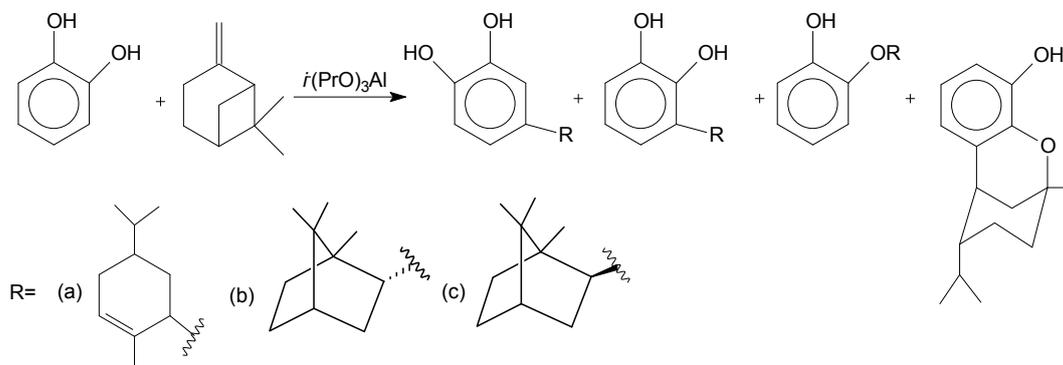
Ягольницкая В.А., Федорова И.В., Чукичева И.Ю.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН

167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48; e-mail: chukicheva-iy@chemi.komisc.ru

Введение терпенового заместителя в ароматическое ядро фенолов обычно осуществляется взаимодействием фенолов с терпеновыми углеводородами, спиртами или галогенпроизводными в присутствии катализаторов кислотного характера. Разработка регио- и стереоселективных методик конденсации фенолов с терпенами приобретает особую актуальность в связи с тем, что терпеновые соединения отличаются необычайной склонностью к различным скелетным перегруппировкам. Многие методы алкилирования фенолов олефинами основаны на использовании органометаллических интермедиатов (реактив Гриньяра, аллилникелевый комплекс, арилкупрат). Однако все эти методы недостаточно эффективны, поскольку проходят в течение длительного времени и с невысокой конверсией. Кроме того, существует проблема контроля стереохимии двойных связей. Взаимодействие фенолов с природными терпеновыми углеводородами – одна из стратегий, обусловленная практической значимостью продуктов реакции и доступностью сырья.

Изучено алкилирование пирокатехина бициклическим терпеновым углеводородом  $\beta$ -пиненом в присутствии каталитических количеств изопропилата алюминия  $(i\text{-PrO})_3\text{Al}$  при различных температурных режимах (100, 120, 160 °С). Применение органоалюминиевых соединений подразумевает протекание реакции в координационной сфере алюминия. В результате взаимодействия пирокатехина с  $\beta$ -пиненом образуются продукты О- и С-алкилирования. При соотношении исходных реагентов пирокатехин: $\beta$ -пинен – 1:1 независимо от температурного режима преимущественно происходит С-алкилирование с образованием *пара*- (*мета*-) алкилированного пирокатехина с ментеновым строением терпенового заместителя (а) (40-65%). Помимо этого образуются моноэфиры пирокатехина с ментеновым (а), борнильным (b) и в незначительном количестве – изоборнильным (c) строением терпенового фрагмента. Так же был получен 1,2-дигидрокси-3-борнилбензол. Нагрев реакционной смеси до 120-160 °С способствует образованию эфиров хроманового типа (~15%).



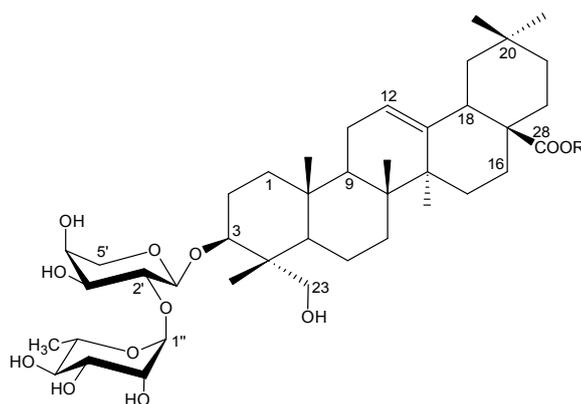
Работа выполнена при поддержке Российской академии наук (фундаментальные исследования, выполняемые по программе Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов», проект № 09-П-3-1010).

## НОВЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ САПОНИНОВ ПЛЮЩА

Яковишин Л.А.<sup>1</sup>, Гришконец В.И.<sup>2</sup>, Белаш Д.Ю.<sup>1</sup>, Яровой И.Р.<sup>1</sup>, Корж Е.Н.<sup>1</sup><sup>1</sup> Севастопольский национальный технический университет  
99053; г. Севастополь, ул. Университетская, 33; e-mail: chemsevntu@rambler.ru<sup>2</sup> Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского  
95007, г. Симферополь, просп. Вернадского

Гликозидное клатрирование лекарственных веществ – один из перспективных методов создания новых низкодозных препаратов [1]. Молекулярные комплексы растительных гликозидов могут быть использованы для улучшения растворимости, повышения биодоступности и расширения спектра биологической активности действующих веществ лекарственных препаратов.

В качестве перспективных комплексообразователей биологически активных веществ предложены тритерпеновые гликозиды  $\alpha$ -хедерин (3-*O*- $\alpha$ -*L*-рамнопиранозил-(1 $\rightarrow$ 2)-*O*- $\alpha$ -*L*-арабинопиранозид хедерагенина, гликозид **1**) и хедерасапонин С (3-*O*- $\alpha$ -*L*-рамнопиранозил-(1 $\rightarrow$ 2)-*O*- $\alpha$ -*L*-арабинопиранозил-28-*O*- $\alpha$ -*L*-рамнопиранозил-(1 $\rightarrow$ 4)-*O*- $\beta$ -*D*-глюкопиранозил-(1 $\rightarrow$ 6)-*O*- $\beta$ -*D*-глюкопиранозид хедерагенина, гликозид **2**) [2]. Гликозиды **1** и **2** преобладают в различных видах плющей.

Гликозид **1**: R=H; гликозид **2**: R= $\leftarrow$  $\beta$ Glc<sub>p</sub>-(6 $\leftarrow$ 1)- $\beta$ Glc<sub>p</sub>-(4 $\leftarrow$ 1)- $\alpha$ Rha<sub>p</sub>

Нами получены новые супрамолекулярные комплексы гликозидов **1** и **2** с цитратом силденафила, кофеином, моноаммонийной солью глицирризиновой кислоты (глицирамом) и ароматическими протеиногенными аминокислотами (*L*-триптофаном, *L*-фенилаланином, *L*-тирозином и *L*-гистидином). Наличие межмолекулярных взаимодействий между компонентами комплексов подтверждено методами УФ- и ИК-спектроскопии. Состав комплексов определен методом изомолярных серий.

Исследована ихтиотоксическая и моллюскоцидная активности комплексов и их влияние на всхожесть семян и электрическую активность нейронов моллюска.

## Список литературы

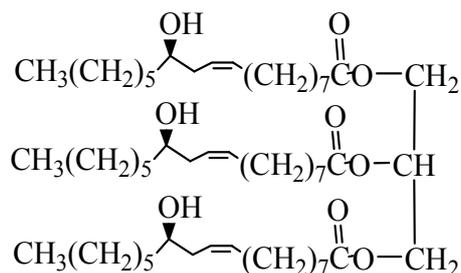
1. Толстикова Т.Г., Толстиков А.Г., Толстиков Г.А. На пути к низкодозным лекарствам // Вестник РАН, 2007. Т. 77. № 10. С. 867-874.
2. Yakovishin L.A., Grishkovets V.I., Schroeder G., Borisenko N.I. Molecular complexation of ivy saponins with some drugs and biologically active substances // Functionalized molecules – synthesis, properties and application / Ed. V.I. Rybachenko. Donetsk: Schidnyj vydavnyczyj dim, 2010. Chapter 4. P. 85–103.

## ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КАСТОРОВОГО МАСЛА

Яковлева М.П.

*Институт органической химии Уфимского НЦ РАН**450054, г. Уфа, просп. Октября, 71; факс: (347) 235 6066; e-mail: insect@anrb.ru*

Один из методов направленного синтеза оптически активных соединений основывается на трансформации доступных и недорогих природных субстратов, содержащих асимметрические центры известной конфигурации. Таковым является касторовое масло, выделяемое из семян клещевины и содержащее в своем составе до 95% уникальной оптически чистой (*R,Z*)-(+)-12-гидрокси-9-октадеценовой (рицинолевой) кислоты.



В докладе представлены результаты исследований, направленных на расширение синтетического потенциала касторового масла в окислительных трансформациях – озоноллизе и гидроксировании.

Приведены данные по превращению перекисных продуктов озоноллиза касторового масла в метаноле (или хлористом метиле) под действием доступных азотсодержащих восстановителей различной природы (солянокислого гидроксиламина, тиомочевины, семикарбазида и его гидрохлорида), позволяющих получать бифункциональные соединения со сложноэфирными, ацетальными, нитрильными и семикарбазонными группами.

Выявлен направляющий эффект оптически активного центра молекулы как индуктора асимметрии в процессе гидроборирования дибораном и последующего окисления промежуточных органоборанов щелочной перекисью водорода. Отмечено, что он незначительно влияет на региоселективность, о чем свидетельствует преобладание на 20% 1,3-диола над его 1,4-изомером. Преимущественное образование новых асимметрических центров (*S*)-конфигурации доказано ЯМР  $^{13}\text{C}$  – спектроскопическим исследованием продуктов циклизации 1,3-гликоля в соответствующие стереоизомерные 1,3-диоксаны, 1,4-диола – в 2,5-диалкилзамещенные тетрагидрофураны.

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ГИДРОБОРИРОВАНИЯ-ОКИСЛЕНИЯ КАСТОРОВОГО МАСЛА

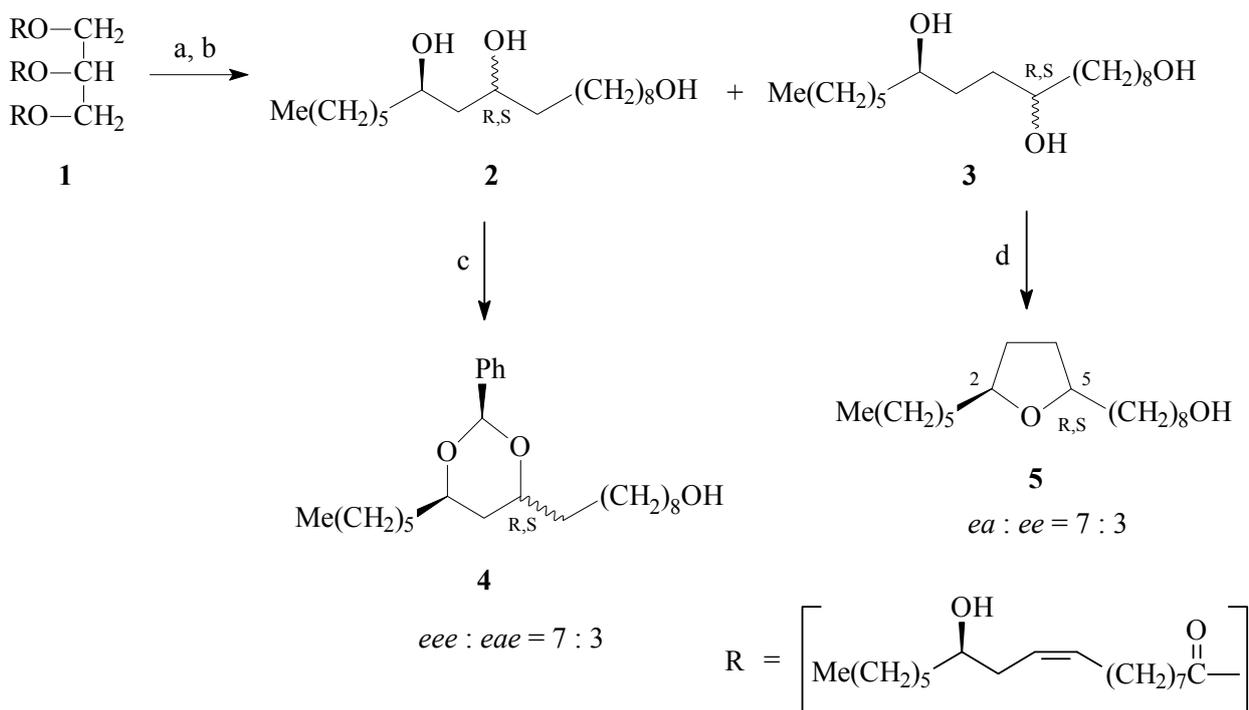
**Яковлева М.П., Муслухов Р.Р., Выдрин В.А., Насибуллина Г.В., Ишмуратов Г.Ю.**

*Институт органической химии Уфимского НЦ РАН  
450054, г. Уфа, просп. Октября, 71; факс: (347) 235 6066; e-mail: insect@anrb.ru*

Введение гидроксильной группы в молекулу органического соединения повышает растворимость вещества в воде и увеличивает его физиологическую активность (токсическое и наркотическое действие) [1], что может быть использовано для получения новых биологически и фармакологически активных соединений.

Удобными препаративными методами гидратации олефинов различного типа, в том числе природных соединений, являются гидроборирование двойной связи с окислением образовавшихся органоборанов перекисью водорода.

Нами установлено, что в реакции гидроборирования-окисления касторового масла (триглицерида рицинолевой кислоты) (1) оптически активный центр производных незначительно влияет на региоселективность, о чем свидетельствует преобладание на 20% 1,3-диола (2) над его 1,4-изомером (3), но индуцирует образование новых асимметрических центров преимущественно (S)-конфигурации, что доказано циклизацией 1,3-гликоля (2) в соответствующие стереоизомерные 1,3-диоксаны (4), а 1,4-диола (3) – в 2,5-диалкилзамещенные тетрагидрофураны (5).



a) B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (6 eqv.), THF; б) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaOH; c) PhCHO, ZnCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; d) TsOH, benzene, Δ.

### Список литературы

1. Тюкавкина Н. А., Бауков Ю. И. Биоорганическая химия: учебник для ВУЗов. М.: Дрофа, 2005. 542 с.



## ПОЛИИЗОПРЕНОИДЫ ЛИСТЬЕВ *ALCEA ROSEA* – ШТОК РОЗЫ МАХРОВОЙ

Киямова С.Э.,<sup>1</sup> Хидырова Н.К.,<sup>1</sup> Салихов С.А.,<sup>2</sup> Шахидоятов Х.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Институт химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова АН РУз*  
*г. Ташкент; факс: (99871) 120 64 75; e-mail: nhidirova@yandex.ru*

<sup>2</sup> *Ташкентский государственный экономический университет*

В последние годы химия и биология растительных полипренолов получили широкое развитие. Эти исследования проводились вначале исключительно японскими фирмами «Санкио», «Курари» и «Эйсан», затем учеными США, Германии, Франции и Бельгии, а в последнее время России и Узбекистана. Ранее нами изучены полиизопреноиды хлопчатника – важной технической культуры Республики Узбекистан. Продолжая исследования в этом направлении, мы изучили полиизопреноидный состав других представителей данного семейства и определили, что мальвовые выделяются среди листовых растений высоким содержанием полипренолов, являющихся хемотаксономическими маркерами [1-3].

Однако до наших исследований полиизопреноиды листьев шток-розы махровой не были изучены.

В данном сообщении приводятся результаты изучения полипренолов двух сортов шток-розы махровой: 1) розовая махровая; 2) рубиновая махровая. Исследована динамика накопления полипренолов в различных органах: листьях, стеблях, цветках и подчашиях. Установлено, что по содержанию полипренолов они располагаются в следующий ряд: листья > стебли > подчашия > цветки.

Выделены и идентифицированы полипренолы шток-розы махровой. С применением высокоэффективной жидкостной хроматографии определен гомологический состав полипренолов *Alcea rosea*. Результаты анализа показали, что полипренолы *Alcea rosea* содержат в своей молекуле 9-13 изопреновых единиц, содержание которых (в %) составляет 10.0; 41.4; 39.2; 7.8; 1.6, т.е. в них доминируют додека- и ундекапренолы.

### Список литературы

1. Н.К. Хидырова, Х.М. Шахидоятов // Химия природ.соедин., 2002. 87.
2. Х.М. Шахидоятов, А.М. Рашкес, Н.К. Хидырова. Химия природ. соедин., 1997. 773.
3. Е.В. Ван, Р.Х. Шахидоятов, Н.К. Хидырова, Н.И. Мукаррамов, Х.М. Шахидоятов // Химия природ. соедин., 2009. 653.

## СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СОСТАВОВ И ТЕНДЕНЦИИ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА БРИКЕТОВ И ПЕЛЛЕТ

**Мясоедова В.В.**

*ООО «Инжиниринговая компания ГРАНТЕК»  
г. Москва; e-mail: grantek.vera@mail.ru*

Создание новых стандартов твердых топливных изделий на основе биомассы (пеллет и брикетов) актуально в практическом плане. Россия располагает огромными объемами лигно-целлюлозного сырья в виде биомассы лесов и растений – 24% от мировых запасов – наряду с наличием значительных запасов ископаемого топлива (18% газа и 13% нефти от мировых ресурсов). Это открывает возможности увеличения доли используемого возобновляемого сырья в производстве энергоносителей, что способствует экологической безопасности в соответствии с Директивой 2003/30/ЕС. Анализ ситуации в области стандартов на биотопливо в России и необходимость создания стандартов для формирования взаимовыгодных условий работы на международном рынке между поставщиками и потребителями были нами отражены в публикациях и докладах на международных конференциях. За последние годы Европейский комитет по стандартизации провел серьезную подготовительную работу, предварительно опубликовав 27 спецификаций. Две наиболее важные и содержательные спецификации затем были положены в основу ныне вступившего в силу нового Европейского стандарта по пеллетам EN14961-1.

В докладе представлена оценка возможных областей использования содержания стандартов в промышленности, а также к разнообразным группам потребителей малого и среднего масштаба. В соответствии с содержанием стандарта дан критический анализ классификации твердого биотоплива на четыре под-категории, которые включают в качестве сырья древесную биомассу, биомассу растений, биомассу фруктов и смеси различных видов биомассы (включая обработанную кору). Таким образом, в соответствии с новым европейским стандартом лигно-целлюлозное сырье для пеллет не ограничивается только продукцией лесозаготовки, лесопиления, лесопереработок и деревообработки, но также включает разнообразные виды однолетних и многолетних растений, отходы целлюлозно-бумажных производств и некоторые другие виды вторсырья.

Производитель/продавец должен гарантировать конечному пользователю качество биотоплива в соответствии со схемами ИСО 9000 и терминологией ИСО 9001. Оценивая качество биотоплива, следует принимать во внимание положения стандарта prEN15234.

В сообщении представлены формы соответствующих сертификатов и спецификаций по качеству пеллет, включая диапазоны размеров, плотности, механической прочности, количество добавок, тепловой эффект сгорания и температуру плавления золы, содержание неорганических элементов (S,N,Cl).

Обсуждаются в сравнительном плане EN14961-1, EN15234 и другие национальные и европейские стандарты для пеллет и брикетов на основе лигноцеллюлозного сырья. Приводятся данные о стандартах измерения зольности, а также размера частиц.

Представлена информация о патентованных разработках по совершенствованию составов для производства экологически чистых топливных брикетов и пеллет с повышенными физико-механическими и теплофизическими характеристиками, включая плотность, прочность (снижение крошимости), гидрофобизацию, эффективный тепловой эффект сгорания и длительность бездымного горения.

## ИДЕНТИФИКАЦИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ТРАВЫ ВОЛОДУШКИ ЗОЛОТИСТОЙ (HERBA BUPLEURI AUREI).

Канунникова Ю.С., Джавахян М.А.

*Всероссийский научно-исследовательский институт лекарственных и ароматических растений (ВИЛАР)  
г. Москва; e-mail: pharma28@mail.ru*

Володушка золотистая (*Bupleurum aureum* Fisch.) – многолетнее травянистое растение, сем. зонтичные *Apiaceae* (*Umbelliferae*) – имеет достаточно широкий ареал обитания.

В народной медицине трава Володушки золотистой с давних времен используется в качестве гепатопротекторного, желчегонного, капилляроукрепляющего, противовоспалительного, ранозаживляющего, антисептического средства.

Цель работы – идентификация групп БАВ в траве Володушки золотистой для дальнейшего введения в фармацевтическую практику.

В качестве объекта исследования служила трава Володушки золотистой (*Herba Bupleuri aurei*), заготовленная на территории Алтайского края РФ в период цветения. Исследование проводилось с водным извлечением в концентрации 1:10.

Для обнаружения основных групп БАВ использовались общепринятые методы химического и хроматографического анализа [1,2]. В результате цианидиновой реакции (проба Синода) наблюдается красное окрашивание, реакция с хлоридом алюминия дает желтое окрашивание, раствор со щелочью также приобретает желтую окраску, что свидетельствует о наличии фенольных соединений. Наличие сапонинов определяли по реакции пенообразования (образуется обильная и стойкая пена). При добавлении раствора желатина наблюдается осадок белого цвета, а при взаимодействии с 1%-ным раствором хинина гидрохлорида – выпадает аморфный осадок желтого цвета. По реакции с 1%-ным раствором железосамонийных квасцов отмечается черно-зеленое окрашивание, переходящее в черно-бурое, что показывает наличие дубильных веществ, преимущественно катехиновой природы. При взаимодействии к водному извлечению Володушки золотистой 95% спирта выпадает хлопьевидный осадок, реакция с тимолом и серной кислотой концентрированной дает розовое окрашивание, что говорит о наличии полисахаридов.

Качественный состав фенольных соединений изучали методом тонкослойной хроматографии в системе муравьиная кислота:уксусная кислота:вода (2:10:3) на пластинках "Силуфол". В ультрафиолетовом свете на хроматограмме наблюдалось пятно желто-зеленоватого цвета с  $R_f$  около 0,33, соответствующее кверцетину, пятно голубовато-зеленого цвета с  $R_f$  около 0,50, соответствующее изорамнетину, пятно желтого цвета с  $R_f$  около 0,67, соответствующее смеси рутина и изокверцетина и пятно желтого цвета с  $R_f$  около 0,77, соответствующее изорамнетин-3-рутинозиду.

Таким образом, в результате фитохимического изучения биологически активных веществ травы Володушки золотистой установлено наличие в сырье следующих групп БАВ: флавоноиды, сапонины, дубильные вещества, полисахариды.

### Список литературы

1. Государственная фармакопея СССР. Вып.1,2. 11-е изд. М.:Медицина, 1987.
2. Корулькин Д.Ю., Абилов Ж.А., Музычкина Р.А., Толстиков Г.А. Природные флавоноиды. Новосибирск: Академическое издательство "ГЕО", 2007.

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ТЕТРАХЛОРИДОМ ТИТАНА НА КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ЕЕ СУСПЕНЗИЙ

**Кувшинова Л.А., Фролова С.В., Рязанов М.А., Кучин А.В.**

*Институт Химии Коми НЦ УрО РАН  
167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская 48  
kuvshinova-la@chemi.komisc.ru*

Модифицирование целлюлозы проводят с целью получения на ее основе продуктов с новыми более ценными свойствами, не присущими ей ранее. Выбор реагента, используемого с этой целью, во многом определяет дальнейшее применение получаемого продукта. Тетрахлорид титана является перспективным модифицирующим реагентом для получения тонкодисперсных целлюлозных порошков, в настоящее время востребованных во многих областях науки и техники.

В результате реакции взаимодействия тетрахлорида титана с целлюлозой происходит разрыв ее гликозидных связей, приводящий к снижению степени полимеризации полисахарида, а также изменение ее физико-химических свойств, в том числе кислотно-основных.

Изучение кислотно-основных свойств целлюлозы проводили на основании данных потенциометрического титрования ее суспензий до и после модифицирования целлюлозы в системе тетрахлорид титана – гексан. По специально разработанной компьютерной программе построены рК-спектры целлюлозных образцов, представляющие зависимость относительной мольной доли кислотно-основной группы, присутствующей в изучаемом образце, от характеризующей ее величины условной константы диссоциации рК. Выявлено, что воздействие тетрахлорида титана на целлюлозу приводит к ослаблению связи ионов водорода с соответствующими ее кислотно-основными группами. Показано влияние концентрации используемого реагента в системе на количество образующихся кислотно-основных групп в целлюлозе.

## КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

**Маркин В.И., Чепрасова М.Ю., Базарнова Н.Г., Киреева Л.В.**

*Алтайский государственный университет  
г. Барнаул, просп. Ленина, 61; e-mail: markin@chem.asu.ru*

В последнее время большое значение приобретает химическое модифицирование древесины без разделения на отдельные компоненты (лигнин, целлюлозу, гемицеллюлозы), приводящее к получению высокомолекулярных композиций, не уступающих по свойствам другим полимерным материалам, имеющим широкое применение. Получение карбоксиметиловых эфиров древесины является одним из перспективных направлений модифицирования растительного сырья. Применение разных способов карбоксиметилирования, различных видов растительного сырья, регулирование условий процесса, – все это позволяет получать продукты с самыми разнообразными свойствами. Особый интерес представляет разработка методов карбоксиметилирования древесины с использованием микроволнового излучения (МВИ), который приводит к равномерному нагреву образца по всему объему. Несмотря на то, что такой подход является относительно новым, на кафедре органической химии АлтГУ проведены работы, в результате которых установлено, что карбоксиметилирование древесины различных пород под воздействием микроволнового излучения, продолжительность процесса может быть сокращена более чем в 200 раз, при этом количество вводимых карбоксиметильных групп (КМГ) сравнимо со способами без микроволнового излучения.

В данной работе проведено карбоксиметилирование соломы гречихи под воздействием микроволнового излучения в среде различных растворителей.

Показано, что свойства карбоксиметилированной соломы гречихи зависят от мощности и продолжительности микроволнового излучения на стадиях предобработки и карбоксиметилирования. С увеличением мощности (с 210 до 700 Вт) и продолжительности МВИ (с 10 до 30 с) содержание карбоксиметильных групп увеличивается (с 6,5 до 12,3%).

Из продуктов карбоксиметилирования соломы гречихи выделена карбоксиметилцеллюлоза. Содержание карбоксиметильных групп изменяется от 4,8 до 9,5% в зависимости от условий проведения реакции. Выход карбоксиметилцеллюлозы (49–55%), выделенной из карбоксиметилированной соломы гречихи, сравним с содержанием целлюлозы в исходной соломе гречихи, что свидетельствует о слабых деструкционных процессах при проведении реакции.

Впервые синтезирована калиевая соль карбоксиметилированной соломы гречихи с содержанием КМГ – 11,5%. Проведено исследование ростостимулирующей активности карбоксиметилированной соломы гречихи по отношению к огурцам сорта «Неженский». Установлено, что карбоксиметилированная солома гречихи обладает ростостимулирующей активностью, причем калиевая соль карбоксиметилированной соломы гречихи обладает большим эффектом, по сравнению с натриевой солью и увеличивает размер корня ~2 раза по сравнению с контролем при концентрации 0,125 и 0,25 г/л.

Таким образом, при карбоксиметилировании соломы гречихи под воздействием микроволнового излучения в среде различных растворителей получают водорастворимые полимерные композиции, содержащие в своем составе карбоксиметилированные лигнин, целлюлозу и гемицеллюлозы, с содержанием КМГ от 6,5 до 14,9%, обладающие ростостимулирующей активностью.

## МЕМБРАНОТРОПНОЕ ДЕЙСТВИЕ ПЕКТИНОВОГО ПОЛИСАХАРИДА ИЗ ЛУКА РЕПЧАТОГО *ALLIUM SEPA L.*

**Прошева В.И., Вислобоков А.И.<sup>1</sup>, Касева Н.Н.**

*Институт физиологии Коми НЦ УрО РАН*

*167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 50; e-mail: V.Prosheva@physiol.komisc.ru*

<sup>1</sup> *Санкт-Петербургский государственный медицинский университет им. акад. И.П. Павлова  
197022, г. Санкт-Петербург, ул. Л. Толстого, 6/8; e-mail: vislobokov@yandex.ru*

Сведения о мембранотропных свойствах растительных полисахаридов необходимы для понимания механизмов их физиологического и фармакологического действия. В Отделе молекулярной иммунологии и биотехнологии Института физиологии Коми НЦ УрО РАН выделен пектиновый полисахарид из лука репчатого *Allium sepa L.*, названный аллиуманом АС<sub>окс</sub> [1]. Нами изучено мембранотропное действие полисахарида АС<sub>окс</sub> методом фиксации потенциала на изолированных нейронах моллюска *Lymnaea stagnalis*. Установлено, что аллиуман АС<sub>окс</sub> в концентрациях 1-100 мкг/мл неизбирательно сходным образом активирует входящие натриевый и кальциевый и выходящий калиевый ионные токи (слабо дозозависимо и обратимо увеличивает их амплитуду на 2-4%). В концентрации 1000 мкг/мл АС<sub>окс</sub> неизбирательно сходным образом подавляет все ионные токи на 3-5 % от контроля. Кинетика развития ионных токов под влиянием данного полисахарида не изменялась, что указывает на отсутствие взаимодействия его с воротными механизмами ионных каналов. Обнаруженные нами эффекты могут лежать в основе модуляции ионных токов возбудимых клеток полисахаридами растений.

Таким образом, растительный полисахарид аллиуман АС<sub>окс</sub> оказывает на нервные клетки мембранотропное действие.

*Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ (проект № 11-04-01933).*

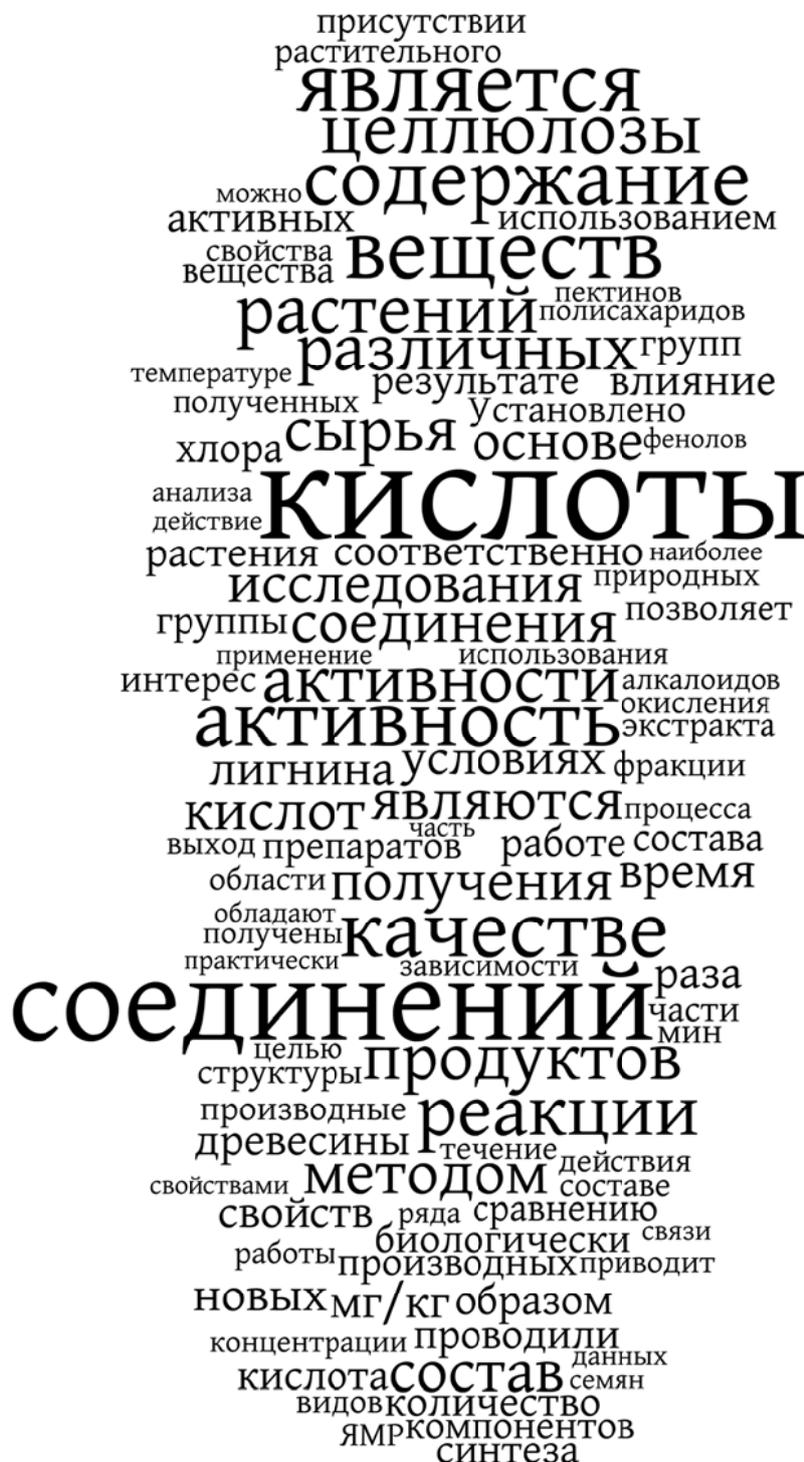
### **Список литературы**

1. Головченко В.В., Оводова Р.Г., Шашков А.С. Выделение и структурно-химическая характеристика пектинов *Allium sepa* // Сборник тезисов конференции «Актуальные проблемы химии природных соединений». Ташкент, 2010. С. 39.

## ПОСЛЕСЛОВИЕ К СБОРНИКУ

**Буравлёв Е.В.**

*Институт химии Коми НЦ УрО РАН,  
167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48; e-mail: buravlev-ev@chemi.komisc.ru*



Так выглядит облако, состоящее из 100 наиболее употребляемых слов всех тезисов данного сборника. Размер отображения терминов прямопропорционален частоте их использования. В выборку попали только названия и тексты сообщений. Фамилии авторов, названия организаций, рисунки, списки литературы, благодарности по понятным причинам мы исключили. Сделано в Wordle, <http://www.wordle.net/>.

## Авторский указатель

### С

Choudhary, M. Igbal – 104, 105

### U

Um, Vyung Hun – 53

### А

Абдуллин М.И. – 106, 110

Абилов Ж.А. – 104, 105

Абрамова Л.М. – 69

Агеев А.Я. – 54

Адамчик Д.А. – 14

Айзенберг Г.И. – 120

Аймаков О.А. – 4

Айсабаева Е.О. – 15

Аксиненко С.Г. – 16

Александрова М.С. – 85

Алексеев И.Н. – 47, 94, 151, 152

Алексеев К.В. – 122

Алиев О.И. – 115, 116

Ангаскиева А.С. – 112

Андреев А.И. – 17

Андреева И.З. – 69

Андреева Л.И. – 81

Андрейков Е.И. – 18

Анисимов М.М. – 98

Арефьева О.Д. – 56

Аринова А.Е. – 108

Артамонова С.Д. – 19

Артекина Н.А. – 20

Афанасьева О.Г. – 21

Ахмадуллина Ф.Ю. – 101

Ахмадуллина Э.Ф. – 69, 128

Ахметкаримова Ж.С. – 108

Ахметшин А.В. – 67

Ашихмина Е.В. – 30

### Б

Бабкин В.А. – 122, 153

Базарнова Н.Г. – 73, 99, 180

Байдуллаулы А. – 22

Байкова И.П. – 90

Баннова А.В. – 23

Басченко Н.Ж. – 70

Бахтадзе М.Г. – 156

Безуглая Л.В. – 151, 152

Бей М.П. – 24

Белаш Д.Ю. – 172

Белецкая М.Г. – 25

Беловодский А.В. – 166

Белопухов С.Л. – 26

Белостоцкий Д.Е. – 101

Белый В.А. – 28, 29

Белых Д.В. – 30, 31, 32, 33, 121, 135, 164

Беляев В.Ю. – 28, 33

Березкина Н.В. – 37

Бобылева М.С. – 34, 35

Богданович Н.И. – 17, 25

Боголицын К.Г. – 83

Бойцова Т.А. – 83

Ботиров Э.Х. – 36

Боцман Л.П. – 61

Брежнева Т.А. – 95

Броварова О.В. – 37

Бузлама А.В. – 95

Булгаков В.П. – 48

Буравлёв Е.В. – 38, 182

Бусарова Н.Г. – 98

Буцхрикидзе Б.А. – 155

Быкова А.А. – 81

Быховцева Ю.В. – 39

Бычковский П.М. – 14

### В

Вайс Е.В. – 134

Валитов А.Г. – 154

Васильева Н.Н. – 40

Вафина Г.Ф. – 146

Вахитова Ю.В. – 70

Ведерников Д.Н. – 41

Вендило Н.В. – 42

Веремейчик Г.Н. – 48

Вершилов С.В. – 117

Веселова О.Ф. – 113  
 Вислобоков А.И. – 181  
 Витязев Ф.В. – 43  
 Володин В.В. – 81  
 Володина С.О. – 81  
 Выдрина В.А. – 174  
 Вырыпаев Е.М. – 62  
 Вьюков А.А. – 34, 35

## Г

Габбасов Т.М. – 11  
 Галин Ф.З. – 67  
 Галкин Е.Г. – 69, 128  
 Гамкрелидзе Е.А. – 155  
 Гарифуллина Л.Р. – 68  
 Герасименко Н.И. – 98  
 Герчиков А.Я. – 153, 154, 159  
 Глушков В.А. – 44, 45  
 Гобеджишвили Л.Б. – 156  
 Горбенко А.Н. – 117  
 Горбунов А.А. – 45  
 Горбунова Л.В. – 44  
 Горбунова М.Н. – 46  
 Горовой П.Г. – 162  
 Гребенникова В.В. – 113  
 Григорьев Р.В. – 67  
 Гришко В.В. – 46, 136  
 Гришковец В.И. – 172  
 Гуменникова Е.Н. – 122  
 Гурьева Я.А. – 47  
 Гюнтер Е.А. – 48, 66

## Д

Давыдов В.В. – 137  
 Дворникова И.А. – 38  
 Демакова М.Я. – 9, 49  
 Демин В.А. – 63, 88  
 Денисов М.С. – 45  
 Джавахян М.А. – 178  
 Джан Т.В. – 50  
 Дзюркевич М. С. – 6  
 Диковинкина Ю.А. – 18  
 Дикусар Е.А. – 51, 52  
 Дмитревская И.И. – 26  
 Домнина Н.С. – 115, 116

Домрачев Д.В. – 53  
 Дорогайкина Д.А. – 73  
 Дрозд Н.Н. – 43  
 Дутикова Ю.В. – 31  
 Дымова О.В. – 82

## Е

Евстафьев С.Н. – 150  
 Егорова О.А. – 137  
 Егорова Т.Я. – 54  
 Ерастов А.С. – 69, 128  
 Ефанов М.В. – 55  
 Ефанова А.Б. – 15  
 Ефремов А.А. – 57

## Ж

Животова Т.С. – 108  
 Жиенбаева Д.Р. – 108  
 Жуковская Н.А. – 51, 52

## З

Залевская О.А. – 47  
 Заневская Л.А. – 170  
 Зарудий Ф.С. – 154, 159  
 Зверева Т.Д. – 51, 52  
 Земнухова Л.А. – 56  
 Зокирова У.Т. – 175  
 Золотарь Р.М. – 51  
 Зонова В.Ю. – 76  
 Зотова Е.Е. – 125  
 Зубенко Ю.С. – 31, 51  
 Зыкова И.Д. – 57

## И

Иванов С.П. – 58  
 Ившина И.Б. – 136  
 Измestьев Е.С. – 9, 59  
 Ильина Е.А. – 153  
 Исаева Е.В. – 60  
 Ишмуратов Г.Ю. – 23, 61, 62, 174

## К

Казакова Е.Г. – 63, 88  
 Кайгородов К.Л. – 64

Калабашкина Е.В. – 26  
 Калиновский А.И. – 72  
 Канунникова Ю.С. – 178  
 Капустина О.М. – 66  
 Каркашадзе Н.Н. – 155  
 Карманов А.П. – 149  
 Карманова Ю.А. – 149  
 Касева Н.Н. – 181  
 Касрадзе В.Г. – 67, 68  
 Катаев В.Е. – 5  
 Киреева Л.В. – 180  
 Киямова С.Э. – 176  
 Клевцова М.В. – 119  
 Клецков А.В. – 51  
 Клименко С.В. – 50  
 Князева О.А. – 74  
 Коваленко Н.А. – 133  
 Ковальская А.В. – 69, 70, 128  
 Козлов М.В. – 97  
 Кокшаров А.В. – 71  
 Колесникова С.А. – 72  
 Колзунова Л.Г. – 56  
 Колосов П.В. – 73  
 Колпащиков М.О. – 158  
 Конкина И.Г. – 74  
 Коновалова Е.Ю. – 50  
 Коньшин В.В. – 76  
 Коптелова Е.Н. – 75  
 Коренева Н.В. – 76  
 Корж Е.Н. – 172  
 Королева А.А. – 147  
 Короткий В.П. – 77  
 Короткий И.В. – 77  
 Костыро Я.А. – 122  
 Котельникова Н.Е. – 39  
 Коцюба В.Е. – 137  
 Кочева Л.С. – 149  
 Кравцова С.С. – 16, 111  
 Крайнова Г.Ф. – 46  
 Крапивин А.В. – 111  
 Красникова О.В. – 18  
 Кривогуз Ю.М. – 24  
 Кривошапкин П.В. – 63  
 Крымская Ю.В. – 80  
 Кувшинова Л.А. – 179

Кудяшева А.Г. – 81  
 Кузиванова О.А. – 82  
 Кузина Е.А. – 25  
 Кузнецова И.А. – 83  
 Кузнецова Л.Н. – 25  
 Куимов А.Ф. – 8  
 Куковинец О.С. – 68  
 Кулаков И.В. – 108  
 Кулиев В.Б. – 84  
 Куликов Н.С. – 34, 35  
 Курилов Д.В. – 85  
 Кутакова Н.А. – 40, 75  
 Кучин А.В. – 9, 31, 38, 47, 49, 59, 80, 87, 93, 135, 158, 164, 165, 175, 179

## Л

Лагуткина Е.В. – 86  
 Ларионов Н.С. – 83  
 Латыпова Э.Р. – 23  
 Лашманова Е.А. – 82  
 Лебедева К.В. – 42  
 Легостаева Ю.В. – 61  
 Лезина О.М. – 87  
 Леонтьев В.Н. – 133  
 Липин Д.Е. – 102  
 Липин И.В. – 88  
 Литвиненко Ю.А. – 89  
 Лобов А.Н. – 70, 90, 91  
 Логинова И.В. – 80, 92  
 Лузина О.А. – 10  
 Луканина Ю.К. – 93  
 Лютикова М.Н. – 36  
 Ляхова Е.Г. – 72

## М

Мазалецкая Л.И. – 93  
 Мазина Н.К. – 158  
 Макарова Е.Н. – 94, 163  
 Мальцева А.А. – 95  
 Мальшакова М.В. – 31  
 Мамардашвили Н.Г. – 156  
 Мамонов Л.К. – 96  
 Маракулина К.М. – 97  
 Маркин В.И. – 73, 180  
 Мартыяс Е.А. – 98

Масехнович Я.Г. – 101  
 Матвеев Ю.С. – 151  
 Микушина И.В. – 99  
 Миляева Э.Л. – 100  
 Мингалеева Г.Р. – 62  
 Миндубаев А.З. – 101  
 Минзанова С.Т. – 101  
 Миронов В.Ф. – 101  
 Миронова Л.Г. – 101  
 Мишура П.В. – 144  
 Молохова Е.И. – 102  
 Морозов С.В. – 161  
 Музыкакина Р.А. – 22, 89  
 Мулдахметов Ж.Х. – 108  
 Муринов Ю.И. – 74, 122, 123  
 Мурсалиева В.К. – 96  
 Муслухов Р.Р. – 23, 61, 62, 174  
 Мынбаева Ж.Т. – 104, 105  
 Мясоедова В.В. – 177

## Н

Насибуллина Г.В. – 61, 174  
 Настапова Н.В. – 15  
 Нестерова Ю.В. – 111  
 Никитина В.С. – 106  
 Никифорова В.Ю. – 100  
 Нифантьев Э.Е. – 107  
 Нишанбаев С.З. – 130  
 Нуркенов О.А. – 108

## О

Оводов Ю.С. – 7, 48, 66  
 Овчинников П.В. – 55  
 Ожимкова Е.В. – 109  
 Олимпиева Т.И. – 170  
 Оразов О.Э. – 110  
 Осипова А.М. – 32  
 Осокина Л.В. – 126  
 Остроухова Л.А. – 153  
 Ошуркова А.Д. – 40

## П

Паламарчук И.А. – 83  
 Патова О.А. – 94

Патрушев С.С. – 166  
 Первова М.Г. – 18  
 Песецкий С.С. – 24  
 Петкевич С.К. – 52  
 Плащина И.Г. – 97  
 Племенков В.В. – 6, 15, 129  
 Плотников М.Б. – 115, 116  
 Плюснина С.Н. – 165  
 Поветьева Т.Н. – 111  
 Подольская Е.В. – 44  
 Полежаева И.В. – 112, 113, 114  
 Полежаева Н.И. – 112, 113, 114  
 Полякова И.Н. – 137  
 Помехина М.А. – 124  
 Пономарев Б.Н. – 96  
 Пономарева Н.И. – 125  
 Попейко О.В. – 48  
 Попов А.В. – 152  
 Попов С.В. – 7  
 Попова А.А. – 55  
 Попова Е.В. – 115, 116  
 Попова Л.М. – 117  
 Попова С.А. – 118  
 Поткин В.И. – 31, 51, 52  
 Почекутов И.С. – 126  
 Протопопов А.В. – 119  
 Прошева В.И. – 181  
 Прутенская Е.А. – 120  
 Пушкарева Е.И. – 121  
 Пушкарский С.В. – 111  
 Пыстина А.В. – 81

## Р

Радбиль А.Б. – 8  
 Рахмадиева С.Б. – 104, 105  
 Романко В.Г. – 122, 123  
 Романко Т.В. – 122, 123  
 Рохин А.В. – 124  
 Рохина Е.Ф. – 124  
 Роцин В.И. – 41  
 Рубцова С.А. – 9, 49, 59, 80, 87  
 Рудик Г.А. – 50  
 Рыжов В.А. – 77  
 Рябинина Е.И. – 125  
 Рязанов М.А. – 29, 179

Рязанова Т.В. – 60, 126, 127, 144

## С

Сабиров А.А. – 69, 128  
 Савченко Т.С. – 15, 129  
 Садакова С.А. – 158  
 Салахутдинов Н.Ф. – 10  
 Салимова Е.В. – 67, 68  
 Салихов С.А. – 176  
 Сапожникова Т.А. – 70  
 Сатыбалдиева Д.Н. – 96  
 Селиванова А.Ю. – 117  
 Сеянина С.Б. – 17  
 Сергеева О.Ю. – 115, 116  
 Сергеева Ю.Л. – 117  
 Сергиенко В.С. – 137  
 Сиддиков Д.Р. – 130  
 Сидоров А.И. – 109  
 Скворцов Е.В. – 101  
 Смирнов В.В. – 131  
 Смирнова М.А. – 64, 132  
 Смирнова О.М. – 135  
 Спирихин Л.В. – 11, 90  
 Стасевич О.В. – 133  
 Сташинская Е.С. – 56  
 Стебунов О.Б. – 71, 140  
 Стоник В.А. – 72  
 Стрекаловская А.В. – 81  
 Стрельцова Е.Д. – 85  
 Стреляева А.В. – 85  
 Судариков Д.В. – 9, 49, 59  
 Супиченко Г.Н. – 133  
 Суслов Н.И. – 21, 111  
 Сыров В.Н. – 134

## Т

Таипов И.А. – 154, 159  
 Талипов Р.Ф. – 23  
 Тарабанько В.Е. – 64, 132, 160  
 Тарабукина И.С. – 135, 164  
 Тарасова Е.В. – 136  
 Тарасова Л.Ю. – 137  
 Теплых Е.Н. – 45  
 Терегулов И.Х. – 91

Тимофеев Н.П. – 138, 139, 140

Тимшина А.В. – 9  
 Тихомирова Г.В. – 127  
 Ткачев А.В. – 53  
 Толмачева И.А. – 46  
 Толстиков А.Г. – 62  
 Толстиков Г.А. – 61, 166  
 Торлопов М.А. – 142, 145  
 Третьяков С.И. – 75  
 Трубников А.Н. – 34, 35  
 Тулаева Л.А. – 143  
 Туров Ю.П. – 36  
 Турсунова Н.В. – 134  
 Тюлькова Ю.А. – 144

## У

Удоратина Е.В. – 145  
 Узбеков А.Р. – 146

## Ф

Фазлиев И.И. – 101  
 Фазылов С.Д. – 108  
 Федоров Н.И. – 128, 169  
 Федорова И.В. – 93, 147, 148, 171  
 Филиппов Н.Ф. – 149  
 Фомина Е. С. – 150  
 Фролова Л.Л. – 47, 151, 152  
 Фролова С.В. – 179

## Х

Хайруллина В.Р. – 153, 154, 159  
 Хатмулина Л.И. – 169  
 Хафизова Р.Р. – 58  
 Хведелидзе В.Г. – 155, 156  
 Хидырова Н.К. – 175, 176  
 Ходов Н.В. – 8  
 Хома В.К. – 159  
 Хрипунов А.К. – 14  
 Хуршайнен Т.В. – 29, 158, 175  
 Хушбактова З.А. – 134

## Ц

Цыпышева И.П. – 69, 70, 128  
 Цырлина Е.М. – 11, 162

## Ч

Чащина С.В. – 102  
 Челбина Ю.В. – 160  
 Чепик О.П. – 51  
 Чепрасова М.Ю. – 180  
 Черкашина О.М. – 127  
 Черняк Е.И. – 161  
 Черняк М.Ю. – 64, 132  
 Чистякова А.С. – 95  
 Чукичева И.Ю. – 29, 38, 92, 93, 118, 147, 148, 165, 167, 171

## Ш

Шарнина Ф.Ф. – 19  
 Шафикова Э.У. – 11, 162  
 Шаханова О.О. – 62  
 Шахидоятов Х.М. – 134, 175, 176  
 Шахматов Е.Г. – 94, 163  
 Шевченко О.Г. – 164, 165  
 Шегера В.М. – 143  
 Шелудченко Н.И. – 93  
 Шепелева О.В. – 126  
 Шилова И.В. – 21  
 Шишкина Л.Н. – 12, 93, 97, 164, 165  
 Шкрыль Ю.Н. – 48  
 Штиль А.А. – 31  
 Шульц Э.Э. – 166  
 Шумова О.А. – 148, 167  
 Шутова М.А. – 23

## Щ

Щербаков А.В. – 58  
 Щербакова Т.П. – 39, 168

## Ю

Ювченко А.П. – 24  
 Юнусов М.С. – 11, 69, 70, 128, 162, 169  
 Юнусова С.Г. – 169  
 Юрко Л.А. – 170  
 Юркштович Т.Л. – 14  
 Юрченко С.П. – 4  
 Юшкова Ю.В. – 161

## Я

Ягольницкая В.А. – 171  
 Яковишин Л.А. – 172  
 Яковлева М.П. – 61, 62, 173, 174  
 Янгиров Т.А. – 91  
 Янилкин В.В. – 15  
 Яровой И.Р. – 172

## ДЛЯ ЗАПИСЕЙ

## ДЛЯ ЗАПИСЕЙ

## ДЛЯ ЗАПИСЕЙ

## ДЛЯ ЗАПИСЕЙ

Глубокоуважаемые коллеги, дорогие друзья!

Мы искренне рады вновь приветствовать вас на VII Всероссийской научной конференции «Химия и технология растительных веществ» в столице Республики Коми – Сыктывкаре.

2011 год знаменателен несколькими важными для нас событиями. Республике Коми исполнилось 90 лет. Институт химии Коми научного центра УрО РАН в этом году отмечает свое 15-летие. ЮНЕСКО объявило 2011 год международным годом химии.

Представленные работы доказывают: химия природных соединений прочно занимает передовые позиции в мировой и отечественной науке. Спектр исследований, обсуждаемых в рамках конференции, достаточно широк: от фундаментальных и прикладных вопросов лесохимии, органического синтеза до биологической активности природных соединений. Традиционно в работе форума принимают участие известные ученые и молодые специалисты из многих регионов России, а также ближнего и дальнего зарубежья.

Оргкомитет выражает благодарность Министерству экономического развития РК и Министерству культуры РК за поддержку конференции.

**ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ**  
(Тезисы докладов VII Всероссийской научной конференции)

Рекомендовано к печати  
Ученым советом Института химии Коми НЦ УрО РАН

Оригинал-макет – Буравлёв Е.В., Дворникова И.А., Чукичева И.Ю.  
Фото на обложке – Хуршкайнен Т.В.

Лицензия № 0047 от 10.01.1999.  
Компьютерный набор. Подписано в печать 22.09.2011.  
Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>8</sub>. Бумага офсетная. Печать офсетная.  
Усл.печ.л. 24,25. Уч.-изд.л. 24. Тираж 120. Заказ № 43

---

Редакционно-издательский отдел Коми НЦ УрО РАН  
167982, ГСП, Сыктывкар, ул. Первомайская, 48

ISBN 978-5-89606-449-7



