Министерство образования и науки РФ
Алтайский государственный университет
Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН
Общероссийская общественная организация
«Российское общество инженеров нефти и газа»
Научно-технический центр «А. Редан»

НОВЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Материалы II Всероссийской конференции

Книга I

Издательство Алтайского университета

Барнаул • 2005

УДК 634.0.813

Н766

Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья : материалы II Всероссийской конференции. 21–22 апреля 2005 г. /Под ред. Н.Г. Базарновой, В.И. Маркина. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2005. Книга I. – 372 с.

ISBN 5–7904–0401–4

В сборнике опубликованы доклады, представленные на II Всероссийской конференции «Новые достижения и химии и химической технологии растительного сырья». Направления работы конференции: строение и свойства основных компонентов и тканей в процессах химической переработки растительного сырья; состав, строение и свойства низкомолекулярных веществ, в том числе физиологически активных, выделенных из растительного сырья; усовершенствование действующих и создание новых технологий химической переработки и модифицирования растительных материалов и их компонентов; экология и химическая переработка растительного сырья.

Предназначен для работников научно-исследовательских институтов, лабораторий, промышленных предприятий, специализирующихся в области химии и химической технологии растительного сырья, преподавателей вузов, аспирантов и всех интересующихся химией растительного сырья.

Материалы конференции размещены в сети Интернет по адресу: http://www.chem.asu.ru/conf-2005/

Информационная поддержка журнала «Химия растительного сырья»

ISBN 5–7904–0401–4

© Алтайский государственный университет, 2005

Посвящается памяти
профессора Л.А. Першиной

НАУЧНЫЙ ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Проф. Бабкин В.А. (Иркутск)
Проф. Базарнова Н.Г. (Барнаул) – председатель
Проф. Боголицин К.Г. (Архангельск)
Проф. Киприанов А.И. (Санкт-Петербург)
Академик РАН Оводов Ю.С. (Сыктывкар)
Проф. Пен Р.З. (Красноярск)
Проф. Рощин В.И. (Санкт-Петербург)
Академик РАН Сакович Г.В. (Бийск)
Проф. Трофимов А.Н. (Нижний Новгород)

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Катраков И.Б.
Лагуткина Е.В.
Маркин В.И. – отв. секретарь
Микушина И.В. – технический секретарь
Панченко О.А.
Путинцев С.А.

ОРГКОМИТЕТ КОНФЕРЕНЦИИ «НОВЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ»
656049, Барнаул, пр. Ленина, 61, АлтГУ, ХФ.
тел./факс: 3852 367388.
e-mail: conf@chemwood.dcn-asu.ru
URL: http://www.chem.asu.ru/conf-2005



ПЕРШИНА ЛЮДМИЛА АЛЕКСАНДРОВНА

16 сентября 1922 г. – 30 мая 2004 г.

Людмила Александровна Першина – профессор, доктор химических наук, известный ученый в области химии древесины, организатор классического университетского химического образования на Алтае.

Л.А. Першина в 1944 г. закончила естественно-химический факультет Красноярского пединститута. С 1950 г. работала на кафедре органической химии Томского политехнического института. В 1951 г. защитила кандидатскую, а в 1972 г. – докторскую диссертации.

В 1973 г. возглавила работы по организации химического факультета Алтайского государственного университета. С 1973 по 1986 г. Л.А. Першина заведовала кафедрами химии, а затем органической химии. До конца жизни Людмила Александровна занималась преподавательской и научной работой.

Л.А. Першина – талантливый ученый, внимательный и строгий педагог. Ее научные интересы – химия фосфорорганических соединений, лигнина – высокомолекулярного компонента древесины. Ею глубоко изучалось влияние различных факторов на структуру и физико-химические свойства основных компонентов древесины.

С 1997 г. Л.А. Першина была главным редактором научного журнала «Химия растительного сырья», оказав большое влияние на его становление и развитие.

Л.А. Першиной и ее учениками опубликовано свыше 200 научных работ, получено более 20 авторских свидетельств. Под ее научным руководством были защищены 20 кандидатских диссертаций. По результатам развиваемого ей научного направления защищены две докторские диссертации.

За свой многолетний плодотворный труд Л.А. Першина награждена правительственными наградами: медалями «За доблестный труд в Великой Отечественной войне», «За доблестный труд», «Ветеран труда», орденом Почета.

СОДЕРЖАНИЕ

Часть I. Строение и свойства основных компонентов и тканей в процессах химической переработки растительного сырья

Азизова М.А., Сарымсаков А.А., Рашидова С.Ш. Полимерная форма индуктора интерферона с противовирусной активностью 15

Акбарова С.Р., Балтаева М.М., Сарымсаков А.А., Рашидова С.Ш. Исследование возможности получения наноразмерных частиц микрокристаллической целлюлозы с гелеобразующими свойствами 19

Захаров А.Г., Радугин М.В., Прусов А.Н., Лебедева Т.Н., Прусова С.М. Влияние химической и механической дезинтеграции на свойства целлюлозы 22

Захаров А.Г., Воронова М.И., Прусов А.Н., Суров О.В. Влияние способа дезинтеграции целлюлозы на ее структурно-сорбционные свойства и реакционную способность 25

Прусова С.М., Прусов А.Н. Влияние микрокристаллической целлюлозы на реологические и когезионные свойства водных растворов карбоксиметилцеллюлозы с различной степенью полимеризации 31

Прусова С.М., Прусов А.Н. Препараты на основе растительного сырья – реологические модификаторы водных растворов полисахаридов 34

Александрова Г.П., Антипова И.А., Медведева С.А. ***К***атионообменный сорбент на основе фосфорилированной целлюлозы 36

Зеленова С.В., Казаков Я.В., Комаров В.И. Анализ формы целлюлозных волокон в структуре бумажного листа 40

Шиповская А.Б., Мышанский Д.Н., Тимофеева Г.Н. Новый способ получения ацетатцеллюлозных материалов с заданными свойствами 48

Троицкая И.Б., Душкин А.В., Болдырев В.В., Григорьев И.А. МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ВВЕДЕНИЯ СПИНОВОЙ МЕТКИ В ЦЕЛЛЮЛОЗУ 53

Атаханов А.А., Тихоновецкая А.Д., Набиев Д.С., Рашидова С.Ш. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОЛУЧЕННОЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НОВОГО СТАБИЛИЗАТОРА ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА 57

Набиев Д.С., Атаханов А.А., Рашидова С.Ш. УЛУЧШЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЧ-ИЗЛУЧЕНИЙ 59

Матухин Е.Л., Нусинович Д.С., Яруллин Р.Н., Сопин В.Ф. ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ СЕЛЕКТИВНОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ 60

Яруллин Р.Н., Сопин В.Ф., Нусинович Д.С., Матухин Е.Л. ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННАЯ ЛЬНЯНАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗА ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ 63

Алешина Л.А., Авакова О.Г., Боголицын К.Г., Мелех Н.В., Фофанов А.Д. РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МИКРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ВОДОРОСЛЕВОЙ КЛЕТЧАТКИ 65

Падохин В.А., Алексеева О.В., Аникин Я.А., Прусов А.Н. МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ 69

Кедельбаев Б.Ш., Есенбекова Г.Л., Тортбаева Д.Р. ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ХЛОПКОВОДСТВА 71

Кедельбаев Б.Ш., Есенбекова Г.Ж., Рахимжанова Б.М. ПОЛУЧЕНИЕ КСИЛИТА ИЗ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ ДАРМИНЫ 72

Кедельбаев Б.Ш., Тортбаева Д.Р., Момынов Н.А., Рысбаева Г.С. КОБАЛЬТОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ КСИЛОЗЫ 74

Выглазов В.В., Куницкая О.А., Елкин В.А., Филиппов А.В. ОЧИСТКА ПОЛИОЛОВ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА ИХ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В СИСТЕМЕ КСИЛИТ–СОРБИТ–ВОДА . 78

Быкова Т., Шульга Г. ИЗМЕНЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА В ПРОЦЕССЕ ЕГО СОЛЬВОЛИЗА 83

Репникова Е.А., Алешина Л.А., Глазкова С.В., Фофанов А.Д. РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГИДРОЛИЗНЫХ ЛИГНИНОВ... 87

Тарабанько В.Е. МЕХАНИЗМ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ ЛИГНИНОВ В АРОМАТИЧЕСКИЕ АЛЬДЕГИДЫ 91

Гелес И.С., Алешина Л.А., Мелех Н.В., Фофанов А.Д. ПОЛУЧЕНИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КАТИОНИТОВ ЛИГНОСУЛЬФОНАТА 96

Михайлов А.И., Колпаков Г.А., Шилова И.А., Санфирова О.Ю., Щербакова Т.П., Демин В.А. ПОЛИХРОННОЕ КОМПЬЮТЕРНО-КИНЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ ПРИ ВАРКЕ И ОТБЕЛКЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ 100

Волкова И.Ю., Петрова С.Н., Захаров А.Г. КИНЕТИКА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ВОЛОКНА ЛЬНА-МЕЖЕУМКА 105

Гусакова М.А., Пазухина Г.А. ПРИМЕНЕНИЕ АНТРАХИНОНА ПРИ ОРГАНОСОЛЬВЕНТНОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ЛИСТВЕННОЙ ДРЕВЕСИНЫ 107

Вураско А.В., Дрикер Б.Н., Головкин М.А. ОЦЕНКА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ АНТРАХИНОНА 111

Бровкина О.В., Шкорина Е.Д., Земнухова Л.А., Диденко Н.А. ОТБЕЛИВАНИЕ ШЕЛУХИ И СОЛОМЫ ГРЕЧИХИ ПЕРОКСОБОРАТОМ КАЛИЯ 115

Кожевников А.Ю., Боголицын К.Г., Скребец Т.Э. ИЗМЕНЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО СОСТАВА ЛИГНИНА ЩЕЛОКОВ ЩЕЛОЧНОЙ ВОДНО-ЭТАНОЛЬНОЙ ВАРКИ ДРЕВЕСИНЫ 117

Тарабанько В.Е., Коропачинская Н.В., Левданский В.А., Кузнецов Б.Н. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ БЕРЕЗОВОЙ ДРЕВЕСИНЫ И ЛУБА КИСЛОРОДОМ В СИРЕНЕВЫЙ АЛЬДЕГИД И ВАНИЛИН 121

Тарабанько В.Е., Смирнова М.А., Черняк М.Ю. КИСЛОТНО-КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕГИДРАТАЦИЯ УГЛЕВОДОВ В ПРИСУТСТВИИ БУТАНОЛА ПРИ УМЕРЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ 125

Микушина И.В., Базарнова Н.Г. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ СЛОЖНОГО ВЕЩЕСТВА (НА ПРИМЕРЕ ДРЕВЕСИНЫ) 130

Микушина И.В., Маркин В.И., Калюта Е.В., Базарнова Н.Г. К ВОПРОСУ О МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЕ КОМПОНЕНТОВ В ДРЕВЕСИНЕ И ПРОДУКТАХ КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ 136

Панченко О.А., Касько Н.С. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ НИТРОВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ 142

Панченко О.А., Титова О.И., Базарнова Н.Г. ПОЛУЧЕНИЕ ПРОДУКТОВ НИТРОВАНИЯ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ 147

Беушев А.А., Коньшин В.В., Чемерис М.М. СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С АЛИФАТИЧЕСКИМИ АМИНОКИСЛОТАМИ 151

Ефанов М.В., Дымов К.Ю., Галочкин А.И., Новоженов В.А. АЦЕТИЛИРОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ 156

Ефанов М.В., Шотт П.Р. СИНТЕЗ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КСАНТОГЕНАТОВ ЛИГНОУГЛЕВОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРА НИТРИФИКАЦИИ ПОЧВ 160

Лагуткина Е.В., Комарова Н.Г., Ланин М.А., Васильченко Ю.А., Веряскина Е.В. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА АМИДОФОСФОРИЛИРОВАНИЯ ДРЕВЕСИНЫ 164

Лагуткина Е.В., Манзюк М.Н., Житков К.Е. ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА ХЛОРИДОМ ФОСФОРА (III) 166

Кузнецова С.А., Васильева Н.Ю., Барышников С.В., Береговцова Н.Г., Шарыпов В.И. ПОЛУЧЕНИЕ ГЕЛЕОБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ОПИЛОК ОСИНЫ И БЕРЕЗЫ 169

Левданский В.А., Полежаева Н.И., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ АКТИВАЦИИ КОРЫ ОСИНЫ В УСЛОВИЯХ ВЗРЫВНОГО АВТОГИДРОЛИЗА НА ВЫХОД И СОСТАВ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ 172

Беушева О.С., Мусько Н.П., Чемерис М.М. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ВЗРЫВНОГО АВТОГИДРОЛИЗА ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННИЦЫ, ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ОБРАБОТАННОЙ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА 177

Кудрявцев Л.Ф., Коновалова Е.П., Шерстнев Д.С., Адушев С.А., Цветков В.Г. ТЕРМОХИМИЯ РАСТВОРОВ НЕКОТОРЫХ КОМПОНЕНТОВ ДРЕВЕСИНЫ 181

Чесноков Н.В., Цыганова С.И., Мельников А.Н. ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ КАРБОНИЗАЦИЕЙ МОДИФИЦИРОВАННОЙ $ZnCl_2$ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ И БЕРЕЗЫ 182

Кузнецова С.А., Скворцова Г.П., Михайлов А.Г. ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ЭКСТРАКЦИИ АРАБИНОГАЛАКТАНА ИЗ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННИЦЫ МЕТОДАМИ СВЧ И АКУСТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ 186

Берестюк А.В., Ушанова В.М. Исследование влияния температуры на выход протопектина из коры ели 190

Кочкина Н.Е., Аникин Я.А., Падохин В.А. Механоактивация как средство повышения загущающей способности нативного крахмала 193

Валишина З.Т., Хацринов А.И., Матухин Е.Л. Модифицированные крахмалы в клеевых композициях 195

Рашидова С.Ш., Милушева Р.Ю., Воропаева Н.Л., Рубан И.Н. Хитозан различной степени дезацетилирования 199

Милушева Р.Ю., Воропаева Н.Л., Футорянская А.М., Карева Н.Д., Рубан И.Н., Рашидова С.Ш. Физико-химические характеристики хитина из высших грибов *Pleurotus ostreatus* 204

Иващенко Г.Л., Базарнова Н.Г., Яценко Л.К., Иващенко В.Е. Возможность применения карбоксиметилированного хитозана в качестве индуктора болезнеустойчивости яровой пшеницы 208

Рашидова С.Ш., Пулатова С.Р., Милушева Р.Ю., Карева Н.Д., Воропаева Н.Л., Рубан И.Н. Синтез и свойства карбоксиметилхитозана, с переходными 3D-металлами 212

Иванов А.А., Савельева А.В., Юдина Н.В., Ломовский О.И., Рожанская О.А. Применение механохимической технологии переработки торфа для получения биологически активных препаратов с высокой реакционной способностью 216

Чухарева Н.В., Маслов С.Г. Влияние термомодификации торфа в атмосфере азота на выход и свойства гуминовых кислот 220

Часть II. Состав, строение и свойства низкомолекулярных веществ, в том числе физиологически активных, выделенных из растительного сырья *(начало)*

Андриянкова Л.В., Малькина А.Г., Никитина Л.П., Тлегенов Р.Т., Трофимов Б.А. Функционализация анабазиновых алкалоидов с 3-(1-гидроксициклогексил)-2-пропинонитрилом 226

Леонтьев В.М., Береговая А.А. Изучение пищевой и биологической ценности плодов калины *Viburnum opulus L.*.. 228

Будаева В.В., Лобанова А.А., Саратиков А.С., Зайцев А.Н. Экстракт густой из жома черноплодной рябины 230

Зарипова А.А., Баширова Р.М., Байбурина Р.К., Шаяхметов И.Ф. Содержание пеонифлорина в корнях и каллусной ткани *Paeonia anomala* L. 236

Рудометова Н.В., Красникова Е.В. Изучение пигментов, выделенных из лепестков цветов carthamus tinctorius l. 240

Племенков В.В., Аширов Р.В. Синтетические и полусинтетические изопреноиды с циклопропановым фрагментом..... 243

Патов С.А., Пунегов В.В., Кучин А.В. Гликозиды *rhodiola rosea l.* Выделение, анализ состава, встречный синтез 246

Тлегенов Р.Т. Синтез лупининил флавоноидов..... 248

Тлегенов Р.Т. Синтез N-(β-бутириороданил) анабазина и лупинина..... 250

Бахвалов О.В. Некоторые превращения нитратов α-терпинеола и изоборнеола 252

Дьяконов В.А., Ибрагимов А.Г. Цикломагнирование непредельных производных камфоры 255

Бульон В.И., Панкрушина Н.А. Твердофазный механохимический синтез производных лаппаконитина..... 256

Шелепенькина Л.Н., Решетова Е.Н., Толмачева И.А., Толстиков А.Г. Синтез серосодержащих производных 3,4-*секо*-19β,28-эпоксиолеан-4(23)-ен-3-овой кислоты..... 258

Вишнякова Е.В., Пономарев Д.А. Использование литийдиборнилкупратного комплекса в синтезе душистых веществ..... 259

Ралдугин В.А. Технологичные способы получения препаратов для растениеводства из пихты 261

Кагарлицкий А.Д., Кричевский Л.А., Мусина Л.А., Сидойкин П.Б., Астафьева З.М. Каталитическая трансформация алкалоидов анабазиса и табака 264

Куприянович Ю.Н., Медведева С.А., Рохин А.В. Реакции окислительного сочетания в процессах синтеза полимеров на основе эвгенола 268

Хамидуллина Е.А., Медведева С.А. Новый дитерпеновый спирт из почек сосны сибирской *(Pinus sibirica Du Tour)* 270

Глаголев Н.Н., Соловьева А.Б., Роговина С.З. Исследование каталитической активности порфиринов, иммобилизованных на полимерных пленках синтетического и природного происхождения 273

Кузнецова С.А. Изучение состава и токсико-фармакологических свойств гексанового и этанольного экстрактов бересты 277

Кузнецова С.А., Михайлов А.Г., Скворцова Г.П., Веселова О.Ф. Интенсификация процесса выделения бетулина из бересты и тестирование его токсико-фармакологических свойств 282

Мамедов Р., Учар Н., Макасчы А. Изучение антиокислительной активности экстракта из листьев и луквицы эндемичного вида Турции *Muscari bourgaei* Baker in J. 286

Салихова И.З., Баширова Р.М. Фитохимическая характеристика бубенчика лилиелистного 292

Халилова А.З., Шакурова Э.Р., Нуриев И.Р., Ахметова В.Р., Халилов Л.М., Джемилев У.М. Урсановые тритерпеноиды в различных органах татарника колючего *Onopordum acanthium L.* 294

Сорокопудов В.Н., Дейнека В.И., Хлебников В.А., Кольцов С.В., Дейнека Л.А. Антоцианы плодов растений Ботанического сада БелГУ: растения семейств *Berberidaceae* и *Caprifoliaceae* 297

Сорокопудов В.Н., Дейнека В.И., Дейнека Л.А., Шапошник Е.И. Сопоставление антоцианового состава плодов различных видов смородин 300

Антонов В.Н., Осмоловская Н.А., Коюпченко И.Н., Паршикова В.Н., Степень Р.А. Оптимизация выделения лимонного эфирного масла 303

Теплюк Н.Ю., Евтухова О.М. Межпопуляционная изменчивость признаков в плодах калины обыкновенной и жимолости голубой Красноярского края 307

Боев Р.С., Буркова В.Н., Терентьева Г.А. НОВОЕ ВЕЩЕСТВО ИЗ КОРНЕЙ ЛОПУХА 311

Демина Е.А., Шестак О.П., Лобанова Е.В., Лапшина Л.А., Реунов А.В., Анисимов М.М., Новиков В.Л. РОСТРЕГУЛИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ МОНО- И ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ ПЯТИЧЛЕННЫХ β,β'-ТРИКЕТОНОВ – АНАЛОГОВ УНИКАЛЬНОЙ ГРУППЫ ВТОРИЧНЫХ МЕТАБОЛИТОВ ВЫСШИХ РАСТЕНИЙ – НА ПРОРОСТКИ CUCUMIS SATIVUS L. И FAGOPIRUM ESCULENTUM MOECH. 316

Анисимов М.М., Логачев В.В., Демина Е.А., Командрова Н.А., Томшич С.В. ВЛИЯНИЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ НА РОСТ КОРНЯ ПРОРОСТКОВ *CUCUMIS SATIVUS L.* 321

Вичкуткина Е.А., Брюханов В.М., Зверев Я.Ф., Лампатов В.В., Пензина Т.Н., Арбузова Я.С. СОДЕРЖАНИЕ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДНЫХ И СПИРТОВЫХ ИЗВЛЕЧЕНИЯХ ИЗ ЛИСТЬЕВ РАСТЕНИЙ СЕМЕЙСТВА ГРУШАНКОВЫХ 325

Антипова Е.А., Гербер Т.В., Лейтес Е.А. ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ *ALOCASIA MACRORRHIZA* 330

Сизова Н.В., Андреева Н.Ю. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТИОКСИДАНТА-ТОКОФЕРОЛА В РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЛАХ МЕТОДОМ МИКРОКАЛОРИМЕТРИИ 334

Кравченко С.Н., Постолова М.А., Драпкина Г.С., Куприна И.К. ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА МЕСТНОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ 338

Ооржак У.С., Ушанова В.М. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОРЫ ЛИСТВЕННИЦЫ, ПОРАЖЕННОЙ ГРИБАМИ *FOMITOPSIS OFFICINALIS (VILL.: FR.) BOND. ET SING* 340

Туева И.А., Дмитрук С.Е., Калинкина Г.И., Сальникова Е.Н. ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ СЕМЯН ГРЕЧИХИ, ЛЬНА И РАПСА 344

Лукша Е.А., Панов В.В., Калинкина Г.И., Буркова В.Н. СРАВНИТЕЛЬНОЕ ФИТОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ВИДОВ РОДА *POLYGONUM L.* 348

Тихонов В.Н. ФЕНОЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТИМЬЯНА МАРШАЛЛОВ (THYMUS MARSCHALLIANUS WILL.), ПРОИЗРАСТАЮЩЕГО НА ТЕРРИТОРИИ СИБИРИ 350

Мингажева А.М., Баширова Р.М., Галяутдинов И.В., Тюмкина Т.В., Халилов Л.М., Хуснаризанова Р.Ф., Одиноков В.Н. Ксилитол из растения *Bupleurum Aureum* L (Fisch) 354

Григорюк Г.П., Кулагин Е.П., Масленникова И.В. Биологически активные вещества коры деревьев хвойных пород 358

Федько И.В., Гостищева М.В. Исследование биологической активности специфических веществ торфа 359

Кравцова С.С., Дычко К.А., Хасанов В.В., Рыжова Г.Л. Химический состав экстрактов лабазника вязолистного *Filipendula Ulmaria* L. Maxim..... 362

Кротова И.В. Основные биологически активные вещества биомассы лимонника китайского..... 366

ЧАСТЬ I. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ И ТКАНЕЙ В ПРОЦЕССАХ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

ПОЛИМЕРНАЯ ФОРМА ИНДУКТОРА ИНТЕРФЕРОНА С ПРОТИВОВИРУСНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

М.А. Азизова, А.А. Сарымсаков, С.Ш. Рашидова

Институт химии и физики полимеров АН РУз, ул. А. Кадыри, 7б, Ташкент (Узбекистан) E-mail: azizovamalika@mail.ru

Поиск малотоксичных индукторов эндогенного интерферона и путей стимуляции интерферонобразования является новым этапом в борьбе с вирусными заболеваниями.

Индукторы интерферона, число которых в настоящее время составляет несколько сотен, представляют собой разнородную группу препаратов, отличающихся по химической структуре. Они объединяются способностью вызывать образование интерферона, а также противовирусным, противоопухолевым, иммуномодулирующим, радиопротективным и антибактериальными эффектами. Особая роль при этом принадлежит растительным веществам, в связи со своеобразием их фармакологического действия, сравнительно малой токсичностью и широким спектром терапевтического действия. С практической точки зрения указанные препараты обеспечивают широкие контрольно-регуляторные функции, направленные на сохранение гомеостаза на уровне клетки и целого организма, с теоретической – наибольший интерес представляют связь структуры и функции у многочисленных растительных веществ, но далеко не ясен механизм индукции.

В результате целенаправленного скрининга можно получить препараты с заданными свойствами. По сравнению с синтетическими индукторами интерферона существенным преимуществом обладают препараты на основе растительных веществ из-за возможности получения их из дешевого сырья с помощью достаточно простых технологий.

К числу таких природных индукторов относятся полифенолы, в частности госсипол и его производные. Благодаря сравнительно простому строению и возможности разнообразных химических превращений госсипол является удобной моделью для определения связи химической структуры со способностью к индукции интерферона, противовирусной активностью и проявлением им токсических свойств.

В данном сообщении представлены результаты химических, физико-химических и медико-биологических испытаний нового полимерного, водорастворимого индуктора интерферона с противовирусной активностью, полученного путем химического сочетания производного Na-карбоксиметилцеллюлозы с природным полифенолом – госсиполом.

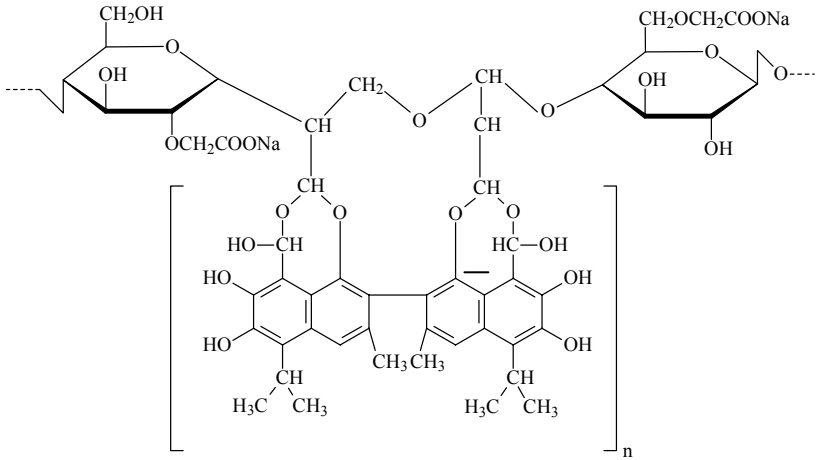
Известно, что госсипол является индуктором интерферона, однако из-за достаточно высокой токсичности и гидрофобности не применяется в практической медицине.

С целью снижения токсичности путем блокировки части активных функциональных групп и придания водорастворимости нами исследована возможность модификации госсипола с реакционно-активными производными другого производного природного полимера Na-карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ).

Реакционно-активные производные получены путем окисления Na-КМЦ различной степени замещения (СЗ) водным раствором йодной кислоты. Свойства окисленных образцов Na-КМЦ переставлены в таблице.

Как видно из таблицы, с увеличением степени замещения КМЦ снижается содержание свободных гликолевых групп в положении C_2 и C_3 глюкопиронозных колец. Из таблицы также видно, что содержание альдегидных групп, определенно по расходу йодной кислоты, заметно выше, чем значения, определенные йодометрически и по методу Вильсона и Падита, что объясняется расходом части окислителя на побочную реакцию окисления альдегидных групп до карбоксильных.

Посредством химического сочетания окисленных образцов Na-КМЦ различной СЗ получены производные, содержащие ковалентно связанный госсипол следующего строения:



n=3-5 моль %

Наличие данной структуры подтверждено ИК-, УФ-, ЯМР и ЭПР спектроскопическими методами и зарегистрировано в Государственной системе регистрации и испытаний химических соединений под шифром К-37, присвоен номер государственной регистрации – 9762890.

Функциональный состав окисленных образцов Na-КМЦ различной степени замещения и степени полимеризации

Исходная Na-КМЦ		Содержание альдегидных групп, моль %			Число свободных гликолевых групп в КМЦ, моль%
СЗ	СП	по расходу окислителя	по йодометрическому методу	по методу Вильсона и Падита	
84	600	23,6	18,5	17,6	9,0
80	650	31,2	27,2	26,4	13,4
72	720	34,6	29,4	28,6	14,6
54	740	38,0	31,9	30,6	15,7
43	870	40,7	34,5	33,8	17,1
34	920	47,9	38,1	37,6	19,0

Известно, что диальдегид КМЦ и госсипол по структуре содержат идентичные функциональные группы – альдегидные и гидроксильные, отличающиеся электрофильностью. Экспериментально установлено, что, щелочной среде более электрофильные альдегидные группы диальдегида КМЦ реагируют менее «кислыми» гидроксильными группами госсипола с образованием полуацетальной связи структурой 2,2'-диацеталь-(1,6,7-триокси-3-метил-5-изопропил-8-нафтальдегид) 2,3-диальдегида-6-О-карбоксиметилцеллюлозы.

Продукты реакции, содержащие 1–5 моль % связанного госсипола, хорошо растворялись в воде и имели характеристическую вязкость η – 0,08–0,12.

ПО результатам медико-биологических испытаний установлено, что интерферон, индуцирующий активность препарата, содержащий 3 моль % связанного госсипола, зависит от дозы и способа его введения в организм. При внутрибрюшинном и внутримышечном введении индуктора в дозе 100 мг/кг веса максимальные титры интерферона (1280 ед/мл) отмечаются в сыворотке крови. При подкожном введении максимальная продукция сывороточного интерферона достигает 640–1280 ед/мл при дозе 50 мг/кг веса. При пероральном введении индуктора достаточно высокие титры интерферона (640–1280 ед/мл) регистрируются в кровотоке животных при дозе индуктора 10 мг/кг веса, через 48 ч. Интерфероновый ответ организма животных на введение данного индуктора характеризуется продолжительной циркуляцией (до 72–96 ч) интерферона в кровотоке.

Полимерная, водорастворимая форма препарата, содержащего 3 моль % госсипола, прошла полный этап медико-биологических, доклинических и клинических испытаний. Департаментом государственного контроля качества, эффективности, безопасности лекарственных средств и медицинской техники МЗ РФ он разрешен в качестве лечебного и профилактического средства (таблетки) под названием «Кагоцел» против вирусного гриппа, герпеса и ОРВИ.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ГЕЛЕОБРАЗУЮЩИМИ СВОЙСТВАМИ

С.Р. Акбарова, М.М. Балтаева, А.А. Сарымсаков, С.Ш. Рашидова

Институт химии и физики полимеров АН РУз, ул. А. Кадыри, 7б, Ташкент (Узбекистан) E-mail: osppsp@polimer.uzsci.net

Микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ) является одним из самых распространенных производных целлюлозы, используемых практически во всех сферах жизнедеятельности человека.

В настоящее время многие области практического применения МКЦ определяются особенностями способа её получения, физической структуры, физико-химических свойств и природой исходного сырья. Известны различные способы получения МКЦ: механический (размол), термомеханический, химический (гидролиз), осаждение целлюлозы из растворов в форме порошка. Указанными методами получают МКЦ с сильно амортизированной структурой (порошковая целлюлоза со степенью кристалличности (СК) = 36–58%) и кристаллической структурой, СК = 63–83%, с довольно широким диапозоном распределения частиц по размером (20–400 мкм). Эти образцы МКЦ ограниченно набухают в воде, и их водные системы подвержены синерезису. Указанные образцы МКЦ достаточно широко применяются в виде легкосыпучего порошка в фармацевтической, парфюмерной и пищевой промышленности в качестве адсорбентов и фильтрующих материалов технического назначения.

В настоящее время известно, что при кислотном гидролизе хлопковой целлюлозы получается МКЦ с предельной степенью полимеризации 165–180 и степенью кристалличности 77–83%. При дальнейшем гидролизе продукта процесс протекает достаточно быстро до образования сахаров.

Целью наших исследований было изыскание способов получения наноразмерных частиц МКЦ и исследование их физико-химических свойств и структурных особенностей.

В качестве исходного сырья выбрана хлопковая целлюлоза с СП = 1740.

Процесс гидролиза целлюлозы проводили в 4% водном растворе азотной кислоты при температуре 100±2 ºС в течение 3,5 ч. Продукт гидролиза обозначили как МКЦ-1. В аналогичных условиях целлюлозу под-

вергали гидролизу в СВЧ поле, на установке MS283TD при частоте 2450 МГц с входной мощностью 1300 Вт в течение 30 мин, и полученный продукт обозначили как МКЦ-2. Посредством диспергирования МКЦ-1 в водной среде на ультразвуковом (УЗ) диспергаторе получен препарат МКЦ-3, а диспергированием МКЦ-2 в аналогичных условиях – МКЦ-4.

Многократным сочетанием СВЧ сушки и УЗ диспергирования МКЦ-1 получен препарат МКЦ-5.

В таблице 1 приведены физико-химические параметры образцов МКЦ, полученных из хлопковой целлюлозы в различных условиях.

Как видно из таблицы 1, высокие значения степени набухания и водоудержания МКЦ-5 объясняются тем, что при многократном нагреве под воздействием СВЧ излучения разогрев влажной массы МКЦ до заданной температуры происходит быстро, практически безынерционно и по всему объему. При этом в частицах МКЦ, как правило, имеет место обратный градиент температуры, т.е. значение температуры внутри частиц выше, чем на их поверхности. Следовательно, за счет нарастания давления пара внутри частиц МКЦ происходит разрыв с разрушением поверхности микрокристаллитов целлюлозы с образованием микротрещин. При УЗ диспергировании этих образцов в водной среде протекает разрушение МКЦ по микротрещинам, что и приводит к образованию микрокристаллитов с размерностью 1–3 мкм.

В процессе высушивания или осаждения в спирте или ацетоне они быстро слипаются в агломераты с размерностью 20–40 мкм.

Высушенный МКЦ-5 при погружении в воду достаточно быстро набухает, однако агломераты не разрушаются, т.е. гидрогели из данного образца МКЦ подвержены синерезису.

Таблица 1. Физико-химические параметры образцов МКЦ, полученных в различных условиях

Шифр образцов	Выход, %	СК, %	СП, %	Средний размер, мкм	Степень набухания в воде,%	Водоудержания, %	Выход МКЦ в % с размерностью	
							<25 мкм	<10 мкм
МКЦ-1	94	78	185	225	95	280	63,8	23,0
МКЦ-2	90	83	172	165	121	317	93,6	62,4
МКЦ-3	92	72	167	156	100	290	83,8	34,6
МКЦ-4	88	78	154	82	330	128	95,9	70,2
МКЦ-5	68	84	148	7	900	430	96,6	96,4

С целью предотвращения процесса агломерации проведены исследования возможности получения МКЦ-5 в среде водного раствора Na-КМЦ. Установлено, что процесс агломерации можно предотвратить при использовании водных растворов Na-КМЦ начиная с концентрации 0,05%. Также установлено, что в процессе последовательной, многократной СВЧ и УЗ обработке систем МКЦ – Na-КМЦ степень замещения последнего практически не изменяется, а степень полимеризации снижается на 30–50%. Это снижение тем больше, чем выше исходная степень полимеризации КМЦ.

Гидрогели из МКЦ-5 значительно устойчивы, имеют высокие значения степени набухания и водоудержания, однако подвержены синерезису за счет постепенной агломерации.

Образец МКЦ-5, полученный в растворе 0,5% водного раствора Na-КМЦ, практически не подвержен синерезису. Установлено, что эта система не подвержена синерезису при разбавлении МКЦ-5 до концентрации 0,00039%, что объясняется, видимо, предотвращением процесса агломерации микрочастиц МКЦ за счет образования мицелярной оболочки вокруг каждой частицы МКЦ из макромолекул Na-КМЦ, связанных посредством водородных связей и имитирующих взаимоотталкивающие отрицательные заряды.

Таким образом, найдены условия возможности получения микрочастиц с наноразмерностью, способные в водной среде образовывать устойчивые гидрогели, которые не подвержены синерезису при значительных их разбавлениях.

Полученные гидрогели представляют интерес для создания новых форм биологически активных полимерных систем с регулируемым выделением активного начала.

Таблица 2. Изменение молекулярных параметров растворов Na-КМЦ при последовательной СВЧ и УЗ обработке МКЦ

Молекулярные параметры исходной КМЦ		После однократной СВЧ и УЗ обработки		После пятикратной СВЧ и УЗ обработки	
СЗ	СП	СЗ	СП	СЗ	СП
80	650	81	580	80	380
85	450	85	390	86	230
70	740	72	650	73	370
75	600	74	520	75	400
89	280	88	260	89	250

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ И МЕХАНИЧЕСКОЙ ДЕЗИНТЕГРАЦИИ НА СВОЙСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

А.Г. Захаров, М.В. Радугин, А.Н. Прусов, Т.Н. Лебедева, С.М. Прусова

Институт химии растворов РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 (Россия) E-mail: anp@isc-ras.ru

Выявление теоретических аспектов взаимодействия целлюлозы с жидкостями необходимо, поскольку процессы выделения, активации и переработки целлюлозы, а также различные области использования целлюлозных материалов связаны с контактом полимера с жидкостями (сольватацией). Наличие трехмерной сетки водородных связей в целлюлозе сильно ограничивает подвижность звеньев целлюлозы. Однако пластификация низкомолекулярными жидкостями позволяет добиться необходимого изменения химических и физико-механических свойств полимера. Поскольку вода является природным пластификатором целлюлозы, то в литературе много внимания уделено вопросам взаимодействия ее с водой, водными растворами солей и гидроксидов. Менее исследованы вопросы взаимодействия целлюлозы с неводными растворителями.

С этой целью определены теплоты взаимодействия воды, ДМСО и бинарных растворителей (вода–этанол, вода–ДМСО) с образцами древесной порошковой целлюлозы, полученными путем химической и механической дезинтеграции при 298 К. Рассчитаны тепловые эффекты сольватационных взаимодействий целлюлозы с индивидуальными и смешанными растворителями. Показано влияние структурных особенностей образцов целлюлозы и структурных особенностей смешанных растворителей на термодинамические характеристики взаимодействия целлюлозы с низкомолекулярными жидкостями.

Установлено, что зависимости $\Delta H_{см.} = f(X_{этанол})$ носят S-образный вид, типичный для других высокомолекулярных соединений (крахмала, желатина и др.). При этом на тепловые эффекты в случае микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) мало влияет содержание этанола в смешанном растворителе. Обращает на себя внимание тот факт, что зависимость теплового эффекта взаимодействия от состава смешанного растворителя для образцов целлюлозы, дезинтегрированной на экстру-

дере, более экзотермична, чем для МКЦ при содержании спирта от 0 до 0,7 м.д. В области мольных долей спирта больше чем 0,7, она менее экзотермична.

Показано, что зависимость теплового эффекта взаимодействия МКЦ со смесью вода–ДМСО от состава близка к линейной. В случае экструдерной целлюлозы эта зависимость носит экстремальный характер с минимумом экзотермичности в области содержания ДМСО от 0,2 до 0,4 м.д.

Рассчитаны теплоты сольватационных взаимодействий образцов целлюлозы с водой. Большая сольватирующая способность воды к МКЦ по сравнению с целлюлозой, дезинтегрированной на экструдере, обусловлена дефектностью кристаллитов целлюлозы, в результате чего увеличиваются затраты энергии на набухание (разрыв или ослабление межмолекулярных связей макромолекул целлюлозы).

Установлено, что увеличение микропористости микрокристаллической целлюлозы и ее высокая реакционная способность связаны с ростом числа дефектных кристаллических образований и возрастанием внутренней поверхности полимера. Для оценки внутренней поверхности исследуемых образцов целлюлозы нами были получены изотермы адсорбции красителя конго красного на целлюлозе исходной и микрокристаллической, а также на целлюлозе, дезинтегрированной на ударно-отражательной механической установке и экструдере. Изотермы адсорбции были описаны уравнением теории объемного заполнения микропор, которое связывает значения равновесной сорбции и параметр n, характеризующий микропористость сорбента (уравнение Дубинина-Астахова):

$$\ln C_ц = \ln C_\infty - (RT/E)^n (\ln C_s/C_p)^n,$$

где E – характеристическая энергия адсорбции; C_s – растворимость красителя; C_p и $C_ц$ – равновесные концентрации красителя в объемной и адсорбционной фазах соответственно; C_∞ – предельная концентрация красителя в адсорбционной фазе; n – целое число, преимущественно 1, 2 и 3.

Установлено, что показатель степени n равен 1 при адсорбции красителя на исходной и дезинтегрированной на ударно-отражательной установке целлюлозе. При этом наблюдается незначительное увеличение предельной сорбции красителя C_∞ с 0,023±0,001 до 0, 026±0,001 моль/кг целлюлозы и характеристической энергии адсорбции с 4,0±0,2

до 4,4±0,2 кДж/моль. При переходе к порошковой целлюлозе, дезинтегрированной на экструдере и химическим способом (МКЦ), показатель степени n возрастает до 2, а величина E до 10,9±0,5 и 10,3±0,5 кДж/моль соответственно. Поскольку n характеризует микропористую структуру адсорбента, то, очевидно, что процесс получения порошковой целлюлозы (экструдер) и МКЦ способствует развитию микропористости целлюлозы и увеличению ее внутренней поверхности.

Кроме этого, развитие микропористости целлюлозы в результате совместного воздействия давления и сдвига (обработка на экструдере) свидетельствует об изменении структурного морфологического уровня полимера (пространственная упаковка макрофибрилл, наличие слоев роста, микро- и макропор). Последнее обстоятельство способствует тому, что развиваемое в полимере давление набухания достаточно для преодоления силы сцепления между частицами в структуре целлюлозы. В результате разрушения структуры оставшиеся фрагменты целлюлозы становятся более доступными для действия реагентов, т.е. должна повыситься реакционная способность полимера.

Реакционная способность к вискозообразованию определялась методом эмульсионного ксантогенирования целлюлозы различным количеством сероуглерода (C_{CS2}) при определенном содержании гидроксида натрия (C_{NaOH}). Чем выше реакционная способность целлюлозы, тем меньше сероуглерода требуется для получения фильтрующейся вискозы. В то же время вискоза считается фильтрующейся, если замедление фильтрации не превышает 250 с (ГОСТ 9003-75). В качестве показателя реакционной способности использовалось отношение C_{CS2}/C_{NaOH} и время фильтрации вискозы в секундах. Было установлено, что реакционная способность к вискозообразованию экструдерной и МКЦ целлюлозы значительно выше, чем целлюлозы, дезинтегрированной на ударно-отражательной установке и исходной листовой 40/11 – 26″, 40/11 – 3″, 80/11 – 198″ и 90/11 – 201″соответственно.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ДЕЗИНТЕГРАЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА ЕЕ СТРУКТУРНО-СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ

А.Г. Захаров, М.И. Воронова, А.Н. Прусов, О.В. Суров

Институт химии растворов РАН, ул. Академическая,1, Иваново, 153000 (Россия) E-mail: miv@isc-ras.ru

Взаимодействие целлюлозы с низкомолекулярными жидкостями оказывает большое влияние на процессы химической и физико-химической переработки целлюлозы. Даже твердофазные химические реакции переработки целлюлозы в ее эфиры осуществляются при наличии небольших количеств жидкости. Механические и химические воздействия (давление и сдвиг, вода, смешанные растворители и т.д.) приводят к изменению структуры полимера, что отражается на его химических, физико-механических свойствах и реакционной способности.

В данной работе эффузионным методом получены термодинамические характеристики процесса десорбции воды для трех образцов целлюлозного материала: сульфитной целлюлозы, подвергнутой механической дезинтеграции (на установке ударно-отражательного принципа действия и экструдере) и химической (гидролиз азотной кислотой) дезинтеграции. Значения дифференциальных теплот десорбции воды рассчитаны для трех дезинтегрированных различными способами образцов целлюлозы, выдержанных в парах воды до равновесной влажности и набухших в контакте с жидкой водой.

Предварительно взвешенный в стеклянном контейнере препарат целлюлозы помещался в эффузионную ячейку, которая предусматривала наличие устройства, позволяющего закрывать эффузионное отверстие на период выхода на заданный режим измерений. Эффузионная ячейка, выполненная из нержавеющей стали и снабженная алюминиевой мембраной, имела диаметр эффузионного отверстия 5,2 мкм, внутренний объем, 3,5 $см^3$. Исходная масса загружаемого в ячейку образца составляла 0,1–0,13 г.

Характеристики трех исследованных нами образцов целлюлозы представлены в таблице. Целлюлозу, полученную методом химической дезинтеграции, в дальнейшем будем называть микрокристаллической (МКЦ). Степень полимеризации (СП) определяли вискозиметрически по вязкости раствора целлюлозы в кадоксене, рентгеноструктурный

анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3, применяя CuK_{α}, монохроматизированное двойным фильтром Росса. ИК-спектры снимали на спектрофотометре Avatar 360FT-IR ESP в области частот 4000–400 $см^{-1}$. Фотографии, снятые на электронном микроскопе с увеличением ×5000 показали, что из трех дезинтегрированных целлюлоз волокнистая структура сохраняется только для сульфитной целлюлозы, дезинтегрированной на ударно-отражательной механической установке. Механическое воздействие на листовую целлюлозу в экструдере (давление сжатия и сдвиговые усилия) приводит к уплотнению целлюлозного материала, деструкции целлюлозных волокон, сопровождающемуся снижением СП, а также полному разрушению волокнистой структуры. МКЦ, полученная кислотным гидролизом, представляет собой кристаллический порошок. Реакционная способность к вискозообразованию определялась методом эмульсионного ксантогенирования целлюлозы различным количеством сероуглерода (C_{CS2}) при определенном содержании гидроксида натрия (C_{NaOH}). Вискоза считается фильтрующейся, если замедление фильтрации не превышает 250 с (ГОСТ 9003-75). В качестве показателя реакционной способности использовалось отношение C_{CS2}/C_{NaOH} и время фильтрации вискозы в секундах.

Характеристики образцов целлюлозы, дезинтегрированной раличными способами

Образец	СП	СК, %	Размер кристаллитов, нм		Положение максимума полосы валентных колебаний гидроксильных групп, $см^{-1}$	Реакционная способность
			L^{002}	L^{040}		
Целлюлоза сульфитная листовая (исходная)	700	58,3	4,48	7,4	3392	90/11–201"
Целлюлоза сульфитная экструдерная	650	57,9	4,5	6,8	3392	40/11–26"
Целлюлоза сульфитная ударно-дисковая	780	56,1	4,72	7,0	3349	80/11–198"
Целлюлоза сульфитная МКЦ	350	72,5	4,8	7,0	3380	40/11–26"

Эффузионным методом нами получены изотермы десорбции воды при температурах 298–308 К с трех дезинтегрированных различными способами целлюлоз, выдержанных в парах воды до равновесной влажности и набухших в контакте с жидкой водой (рис. 1). Полученные температурные зависимости аппроксимировались уравнением Клапейрона-Клаузиуса вида:

$$\ln(P) = - a/t + b,$$

где $a = \Delta H°_T/R$, а $b = \Delta S°_T/R$.

За стандартное состояние выбрано парциальное давление насыщенного пара воды при температуре Т. Ошибка при определении давления по потоку газа из эффузионной камеры составляет 2–3%. Полученные термодинамические характеристики десорбции воды представлены на рисунке 2.

Как видно из рисунков, различные способы дезинтеграции исходной листовой сульфитной целлюлозы приводят к существенным различиям в значениях предельной сорбции воды (A_∞), рассчитанной по уравнению Дубинина-Радушкевича, общего количества связанной воды в целлюлозе (А) и энтальпии десорбции воды с целлюлозы ($\Delta_{des}H$).

Анализ изотерм и термодинамических характеристик десорбции воды с трех различным способом дезинтегрированных целлюлоз показывает, что:

– для всех трех исследованных целлюлоз предельная сорбция одинакова для образцов, выдержанных в парах воды до равновесной влажности и набухших в контакте с жидкой водой;

– величина предельной сорбции воды для трех исследованных целлюлоз увеличивается с увеличением СК, что противоречит общепринятому представлению о том, что количество связанной воды определяется долей аморфной части. Однако это верно только для образцов, подвергнутых однотипным обработкам, МКЦ представляет собой иной тип сорбента, по сравнению с порошковой целлюлозой (экструдерной и ударно-дисковой). Происходит заполнение сорбируемыми молекулами (в нашем случае – молекулами воды) объема адсорбирующих пор (дефекты кристаллической структуры целлюлозы) в соответствии с полями адсорбционных сил в них, а не взаимодействие молекул воды с активными центрами, т.е. гидроксильными группами целлюлозы;

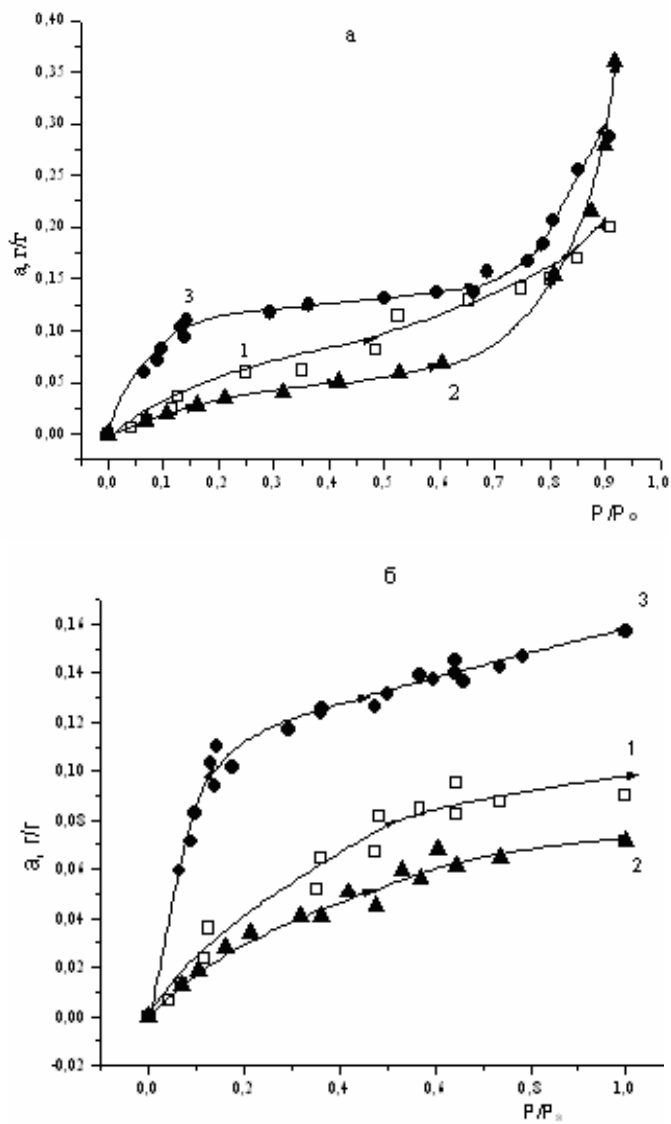


Рис. 1. Изотермы десорбции воды при 298 К: а – с целлюлозы набухшей в контакте с жидкой водой; б – с целлюлозы, выдержанной в парах воды до равновесной влажности. 1 – порошковая экструдерная; 2 – порошковая ударно-дисковая; 3 – МКЦ

– способ механической дезинтеграции (на установке ударно-отражательного принципа действия и экструдере) целлюлозы также приводит к существенным различиям в структурно-сорбционных свойствах. Степень кристалличности и СП этих двух целлюлоз практически одинаковы, близки также значения величин предельной сорбции, однако тепловые эффекты десорбции воды (особенно для образцов, набухших в контакте с жидкой водой) существенно различаются. Также эти целлюлозы различаются по содержанию воды в целлюлозе, десорбция которой вносит вклад в энтальпию. Можно предположить, что сорбционные свойства определяются не столько степенью кристалличности как таковой, а характером водородных связей. Различное механическое воздействие приводит к различным типам перестройки водородных связей в целлюлозе. Смещение максимума полосы валентных колебаний гидроксильных групп в низкочастотную область в ИК-спектре ударно-дисковой целлюлозы говорит об увеличении количества гидроксилов, включенных в энергетически более сильную водородную связь. Можно предположить, что в процессе дезинтеграции целлюлозы на установке ударно-отражательного принципа действия происходит разрушение межмолекулярных и укрепление за счет этого внутримолекулярных водородных связей. Такой характер перестройки водородных связей объясняет причину низкой реакционной способности в реакции вискозообразования, низкой сорбционной способности красителя конго красного, большую степень набухания в воде (А= 35,9 г/г) и небольшое значение энтальпии десорбции воды для целлюлозы, дезинтегрированной на ударно-отражательной механической установке.

Таким образом, способность сорбировать воду для трех исследованных целлюлоз не коррелирует с СП, СК, размерами кристаллитов, в то же время зависит от способа дезинтегрирования. Это определяется характером перестройки водородных связей в целлюлозе при различных механических воздействиях. При этом реакционная способность целлюлозы (например, в реакции вискозобразования) коррелирует с величиной предельной адсорбции, а не с общим количеством удерживаемой воды.

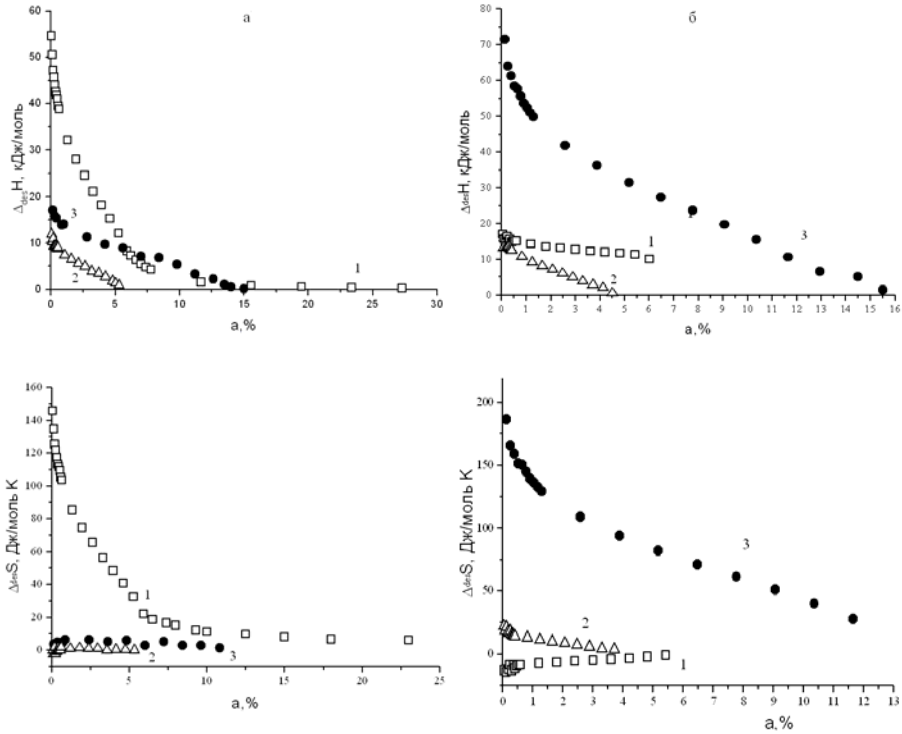


Рис. 2. Зависимость дифференциальных энтальпии и энтропии десорбции воды от ее содержания на целлюлозе (а,%): а – набухшей в контакте с жидкой водой; б – целлюлозы, выдержанной в парах воды до равновесной влажности. 1 – порошковая экструдерная; 2 – порошковая ударно-дисковая; 3 – МКЦ

ВЛИЯНИЕ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ И КОГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ С РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНЬЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

С.М. Прусова, А.Н. Прусов

Институт химии растворов РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 (Россия) E-mail: anp@isc-ras.ru

Производные целлюлозы, являясь экологически безвредными, в силу своих практически важных свойств используются во многих отраслях промышленности в качестве загустителей, полимерных покрытий. Для повышения эффективности и расширения области применения полисахаридов целесообразно создание на их основе полимерных композиций. Важным условием практического использования смесей полимеров является термодинамическая совместимость компонентов, обусловливающая устойчивость образующихся систем во времени и их вязкостные свойства. Кроме того, для придания полимерному покрытию требуемых физико-механических свойств необходимо учитывать не только вязкость системы, интенсивность межмолекулярного взаимодействия, но и характер структурированности, подвижность структурных элементов в процессе вязкого течения. Следовательно, исследование этих аспектов является актуальным.

Цель настоящей работы – изучение влияния добавок высокодисперсной микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) на реологические свойства, термодинамические характеристики вязкого течения и структурообразование водных растворов Na-КМЦ.

МКЦ получали из древесной сульфитной целлюлозы путем механической обработки под действием сдвиговых напряжений и давления на двухшнековом экструдере с последующей химической дезинтеграцией гидролизом азотной кислотой (СП = 350, СК = 70,7, r<60 нм). При химическом дезинтегрировании наибольшие изменения претерпевает надмолекулярный структурный уровень – упаковка цепных молекул в элементарном кристалле фибриллы, строение кристаллической решетки внутри фибриллы, ее размеры, степень упорядоченности. В результате МКЦ имеет вид анизодиаметрических частиц, объединенных в агрегаты при помощи слабых межмолекулярных связей, что обуслов-

ливает способность МКЦ легко диспергироваться в воде. При этом установлено увеличение подвижности гидроксильных групп, связанной с локальной рыхлостью упаковки в дефектных структурах полимера. Химическая природа (полисахарид), а также совокупность свойств, приобретенных в результате механохимической обработки, обусловливают совместимость МКЦ с водорастворимыми полисахаридами с образованием стабильных тонкодисперсных водных систем. При этом их вязкость зависит как от концентрации добавки, так и от молярной массы основного полимера (Na-КМЦ). Малые добавки МКЦ оказывают заметное воздействие на растворы высокомассового полимера, в то время как повышение вязкости растворов низкомолярного полимера наблюдается при большем ее содержании. В интервале температур 290–310 К их вязкость возрастает более чем в 2 раза. С повышением температуры влияние МКЦ ослабевает. Напротив, в случае высокомолекулярного полимера повышение температуры усиливает этот эффект.

Сравнительный анализ активационных характеристик вязкого течения водных растворов исследуемых полимеров и высокодисперсных систем на их основе свидетельствует, что изменение вязкости за счет концентрации основного полимера или высокодисперсной добавки обусловлено разными причинами. Повышение вязкости раствора низкомолекулярного полимера (СП=120) с ростом его концентрации обусловлено в большей степени увеличением интенсивности межмолекулярных взаимодействий за счет роста числа межмолекулярных связей в растворе. Энтропия системы незначительно уменьшается. Добавка в этот раствор высокодисперсной МКЦ сопровождается также увеличением энтальпии системы. Однако характер изменения энтропийной составляющей энергии активации меняется на прямо противоположный.

В случае полисахаридов с СП=920, 1740 повышение вязкости водных растворов за счет концентрации сопровождается существенным уменьшением энтропии и ее переходом в отрицательную область значений. Картина меняется при введении в полимерный раствор высокодисперсной добавки. По мере увеличения концентрации последней энтропия системы возрастает и переходит в область положительных величин. При этом наблюдается существенное увеличение энтальпийной характеристики системы.

Таким образом, добавка МКЦ вызывает увеличение вязкости водных растворов Na-КМЦ за счет образования более прочных межмоле-

кулярных связей в системе. При течении этих растворов доминируют процессы разрушения структуры, а не ее ориентации.

Проведенные спектрофотометрические исследования подтвердили факт существенного влияния МКЦ на процесс надмолекулярного структурообразования в водных растворах полисахаридов. Установлено, что размеры надмолекулярных частиц полимерного раствора зависят от концентрации добавляемой МКЦ. В случае низкомолекулярного полисахарида введение небольших добавок МКЦ незначительно сказывается на количестве надмолекулярных образований, что не вызывает изменений в термодинамических характеристиках вязкого течения. Однако для высокомолекулярного полимера ситуация существенно меняется. В данном случае, по-видимому, надмолекулярные частицы в большей степени связаны с общей структурой полимерного раствора, что отражается в чувствительности реологических свойств к высокодисперсным добавкам: изменения в структуре растворов Na-КМЦ с СП=1740 начинаются при значительно меньших концентрациях МКЦ. При этом наблюдаются более существенные изменения энтропии вязкого течения.

Таким образом, вязкостные свойства и надмолекулярная структура полимерных растворов зависят от концентрации МКЦ, молярной массы основного полимера, а также напряжения сдвига и температуры.

При сравнении пленок, полученных из растворов с одинаковой концентрацией Na-КМЦ, но имеющих различия в размере надмолекулярных образований, оказывается, что с ростом размеров последних увеличивается прочность пленки и ее удлинение. Например, пленки, полученные из растворов Na-КМЦ (1740) с содержанием МКЦ 0,065–0,13 мас% и размером надмолекулярных образований 120–180 нм, имеют лучшие физико-механические показатели, чем пленки на основе растворов с меньшим размером надмолекулярных частиц.

Отмеченная тенденция роста прочности пленки на разрыв с введением МКЦ связана, очевидно, с тем, что предварительно сформированная надмолекулярная структура ускоряет процессы образования кристаллитов в исследованных системах при испарении растворителя.

Увеличение степени кристалличности пленок вызывает возрастание ее прочности, что подтверждают экспериментальные данные.

Увеличение разрывного удлинения указывает на влияние дополнительного фактора, присущего системам, содержащим добавки высокодисперсной МКЦ. Вероятно, введение МКЦ в раствор Na-КМЦ пре-

пятствует взаимному упорядочению надмолекулярных образований, что косвенно подтверждается возрастанием энтропии вязкого течения. Пленки, полученные из этих дисперсных систем, имеют менее упорядоченную надмолекулярную структуру в сравнении с пленками, отлитыми из растворов. В результате при растяжении пленки существенный вклад в увеличение эластичности вносит процесс взаимного упорядочения надмолекулярных образований (кристаллитов).

ПРЕПАРАТЫ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ – РЕОЛОГИЧЕСКИЕ МОДИФИКАТОРЫ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИСАХАРИДОВ

С.М. Прусова, А.Н. Прусов

Институт химии растворов РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 (Россия) E-mail: anp@isc-ras.ru

Разработка композиционных материалов на основе полисахаридов с регулируемыми вязкостными, когезионными, адгезионными свойствами позволяет повысить эффективность и расширить область их применения.

В данной работе исследовано влияние высокодисперсной целлюлозы, полученной механо-химическим методом из отходов льна, на реологические и когезионные свойства крахмальных гидрогелей.

Специфика вязкостных свойств крахмальных гидрогелей заключается в их существенном изменении в достаточно узкой концентрационной области – 2–6,5% мас. На основании температурной зависимости вязкости крахмальных растворов указанной концентрации определены их термодинамические характеристики вязкого течения. Согласно полученным данным, энергия активации вязкого течения (ΔG) имеет невысокие значения (15–22 кДж моль$^{-1}$), что обусловлено высокой растворяющей способностью воды по отношению к полисахариду. С увеличением концентрации полимера ΔG изменяется незначительно, по сравнению с ее составляющими (ΔH, $T\Delta S$). Наиболее высокими значениями энтальпии активации вязкого течения характеризуются 3% (мас.) растворы крахмала. Это свидетельствует о наличии плотной сет-

ки межмолекулярных контактов, которые легко разрушаются под действием сдвиговых напряжений. При этом имеет место существенное уменьшение энтропийной составляющей энергии активации вязкого течения. Очевидно, уменьшение числа межмолекулярных контактов способствует образованию надмолекулярных частиц, которые легко ориентируются в направлении сдвигового течения. С ростом концентрации полимерного раствора до 3,5–4% (мас.) его вязкость возрастает за счет увеличения числа таких надмолекулярных частиц и их структурообразования. Данное заключение сделано на том основании, что ΔH практически не изменяется, в то время как величина $T\Delta S$ уменьшается. Дальнейшее повышение концентрации полимера сопровождается усилением процесса структурообразования. Причем образующиеся надмолекулярные частицы более устойчивы к сдвиговым воздействиям. Интенсивность межмолекулярных взаимодействий, прочность надмолекулярной структуры, подвижность структурных элементов в полимерном растворе определяют его когезионные свойства. Так, 2–4% (мас.) крахмальные растворы характеризуются слабыми прочностными свойствами. Гидрогели с концентрацией крахмала 5,5–6,5.% (мас.) образуют прочные, но не эластичные, хрупкие пленки.

Введением в гидрогель крахмала специальных веществ можно улучшить когезионные свойства получаемых на его основе пленок. В данной работе с этой целью использовали тонкодисперсную целлюлозосодержащую добавку – препарат, химическая природа которого (полисахарид), высокоразвитая внутренняя поверхность предопределяют его совместимость с водорастворимыми полисахаридами и устойчивость таких систем. Вводимая тонкодисперсная добавка вызывает существенное повышение вязкости гидрогеля крахмала. Наблюдаемый загущающий эффект сохраняется при температурном и сдвиговом воздействии. Термодинамические характеристики, определенные по температурной зависимости вязкости гидрогелей, свидетельствуют о существенных изменениях состояния полимерного раствора в присутствии высокодисперсной добавки. При малых концентрациях основного полимера (3,5 %мас.) повышение вязкости обусловлено увеличением интенсивности межмолекулярного взаимодействия и упорядоченности в полимерной системе. С увеличением концентрации крахмала под влиянием вводимой добавки интенсивность межмолекулярного взаимодействия возрастает. Вклад энтропийной составляющей энергии активации уменьшается. Пленки, получаемые из таких растворов, об-

ладают хорошими прочностными свойствами и высокой эластичностью.

Проведенные исследования являются основой разработки экологически чистых препаратов из отходов льноперерабатывающей и лесной промышленности. Препараты и водные растворы полисахаридов образуют устойчивые высокодисперсные системы. Образование общей для компонентов надмолекулярной структуры обусловливает повышение вязкости водной полимерной композиции в широком температурном интервале, существенное улучшение адгезионных и когезионных свойств.

Разработанные экологически чистые препараты в качестве ингредиента шлихтующих материалов на основе карбоксиметилцеллюлозы, гидроксиэтилцеллюлозы, модифицированного и нативного (картофельного, кукурузного) крахмала имеют низкую себестоимость. Добавки препарата в количестве 0,2–0,6 мас% от массы клеящего материала уменьшают его расход (15–25%), способствуют образованию прочной и эластичной пленки на поверхности пряжи. Высокое качество обработанной пряжи обеспечивает существенное увеличение производительности ткацкого оборудования. Эффективность препаратов подтверждена расширенными производственными испытаниями.

Разработка награждена золотой медалью Всемирного Салона инноваций «Брюссель-Эврика 2004».

КАТИОНООБМЕННЫЙ СОРБЕНТ НА ОСНОВЕ ФОСФОРИЛИРОВАННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Г.П. Александрова, И.А. Антипова, С.А. Медведева

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

Большая часть существующих катионообменных сорбентов создана на основе стирола и различных сульфокислот, дивинилбензола и метакрилатов [1], в которых рабочими являются сульфо- или карбоксильная группа. Регенерация подобных катионообменников осущест-

вляется переводом их в кислую форму, что приводит вновь к образованию раствора удаляемого катиона. Товарные продукты имеют, как правило, гранулированную форму. Для некоторых производственных процессов необходимо иметь волокнистые ионообменные материалы, применяемые в качестве фильтров. Такими могут быть тканевые фильтры с привитыми ионогенными группами. Их можно использовать либо непосредственно в виде ткани, листового материала, либо заполнять ими фильтрующие емкости. Сырьем для создания подобных материалов могут быть различные производные целлюлозы, являющейся широкодоступным воспроизводимым многотоннажным продуктом. Сорбенты на основе целлюлозы после использования можно утилизировать, например, сжигать и озолять, получая в сухом виде требуемое соединение металла. Производные целлюлозы, в частности, ее эфиры, в зависимости от прививаемого реагента, могут быть как нерастворимыми, так и растворимыми. Существующие типы ионообменников на основе целлюлозы (сульфоэтилцеллюлоза, карбоксиметилцеллюлоза) имеют невысокую емкость поглощения – от 0,4 до 0,8 мг-экв/г [2].

Эфиры неорганических кислот целлюлозы можно получать при термическом взаимодействии соответствующей кислоты с целлюлозой [3–4]. Известные фосфорпроизводные целлюлозы были синтезированы с целью получения негорючих материалов, а не в качестве ионообменников [3-4]. Для этерификации целлюлозы кислотами фосфора могут быть применены те же методы, что и для получения других классов сложных эфиров целлюлозы: воздействием кислот, их ангидридов и хлорангидридов, кислых эфиров кислот фосфора, среди которых наиболее привлекательной является обработка кислотами.

Цель данной работы заключалась в получении волокнистого сорбента с высокой емкостью поглощения катионов металлов вследствие введения в матрицу целлюлозы активных фосфатных групп.

К основным факторам, обусловливающим степень этерификации целлюлозы, относятся температура обработки и длительность проведения процесса. Этерификация целлюлозы фосфорной кислотой происходит только при высокой температуре (выше 150 ºС), но при таких условиях наблюдается и значительная деструкция целлюлозы [4–5]. Это оказывает критическое влияние на степень полимеризации получаемых продуктов и приводит к резкой потере механической прочности получаемого материала, что крайне нежелательно, поскольку сорбент далее должен использоваться при изготовлении фильтровального мате-

риала. В качестве фосфорилирующего агента мы использовали ортофосфорную кислоту с добавлением мочевины, поскольку имеются сведения, что в присутствии мочевины фосфорилирование полисахаридов [6] может быть осуществлено при более низкой температуре. На этом основании была выбрана температура 140 ºС и использована смесь ортофосфорной кислоты и мочевины в соотношении 4 : 1.

Фосфорилированию подвергали два образца сульфатной хвойной целлюлозы, различающиеся степенью очистки от сопутствующих веществ, характеризуемой содержанием остаточного лигнина. Оба образца обладали высокой механической прочностью, оцениваемой по величине степени полимеризации. Использовали образцы целлюлозы со следующими характеристиками: небеленая целлюлоза (ЦН) – содержание остаточного лигнина 5,2%, зольность – 0,4%, степень полимеризации (СП) – 1500, разрывная длина – 8000 м и беленая целлюлоза (ЦБ) – содержание остаточного лигнина 0,01%, зольность – 0,3%, СП – 800, разрывная длина – 7500–7000 м. Содержание лигнина в целлюлозе определяли по методу числа Каппа, степень полимеризации (СП) целлюлозы по вязкости ее растворов в железовиннонатриевом комплексе [7], механическую прочность – по ГОСТ.

Длительность реакции этерификации варьировали в интервале от 15 до 30 мин. В результате фосфорилирования в течение 15 мин целлюлоз различного происхождения, содержание фосфора в полученных продуктах оказалось практически одинаковым и составило около 0,6%. При увеличении продолжительности процесса до 30 мин проявились различия в составе получаемых продуктов: в образце фосфорилированной ЦБ (ЦБФ) содержание фосфора составило 1,75%, а фосфорилированной ЦН (ЦНФ) – 1,54% (табл.), т.е. в беленую целлюлозу удается ввести большее количество фосфора.

Характеристика и обменная емкость сорбентов на основе фосфорилированной целлюлозы

Образец	Время термообработки, мин	Содержание фосфора, %	Содержание азота, %	СП	Рабочий объем, $E_р$	Обменная емкость – Е, мг-экв/г
ЦНФ 1	15	0,59	0,31	1400	72	1,68
ЦНФ 2	30	1,54	1,56	1230	79	3,65
ЦБФ 1	15	0,60	0,68	750	50	3,05
ЦБФ 2	30	1,75	1,58	680	65	5,04

Определение вязкости растворов фосфорилированной целлюлозы показало, что снижение степени полимеризации (табл.) происходит в небольших пределах – 9–18%. Полученные фосфорные эфиры целлюлозы сохраняют волокнистую структуру и легко поддаются формованию, что было установлено при изготовлении стандартных лабораторных отливок из полученных образцов [7].

Для проверки сорбционной емкости фосфатов целлюлозы относительно тяжелых металлов мы выбрали в качестве тест-катиона Cu^{2+}. Анализ полученных сорбентов (в H^+-форме) на обменную емкость проводили по модифицированной методике [8]. Через набухший в воде образец катионита пропускали раствор 0,05 н сульфата меди. Фильтрацию раствора сульфата меди через сорбент прекращали тогда, когда содержание насыщающего иона в фильтрате становилось равным его содержанию в исходном растворе (по данным йодометрического анализа). Значение обменной емкости в расчете на а.с. образец вычисляли исходя из суммарного количества мг-экв иона меди, поглощенного сорбентом из каждой порции. Исследования показали, что все полученные фосфорные эфиры целлюлозы обладают катионообменными свойствами. Обменная емкость фосфатов целлюлозы значительно возрастала при увеличении количества активных групп в образце, т.е. содержания в них фосфора (табл.). Обменная емкость образцов ЦНФ1, ЦНФ2, ЦБФ1 по величине (1,68–3,65 мг-экв/г) близка к обменной емкости известных промышленных катионитов, которая варьируется в довольно широком интервале от 0,8 до 2,7 мг-экв/г [1–2]. Образец сорбента, полученный с использованием беленой целлюлозы, показал более высокую сорбционную емкость – 5,04 мг-экв/г, которая превосходит обменную емкость даже лучших отечественных катионитов, например КУ-2, для которого обменная емкость составляет 4,3–4,9 мг [1–2].

Фосфаты целлюлозы способны взаимодействовать не только с солями меди, но с солями кобальта, никеля [9]. В связи с этим можно полагать, что созданные нами волокнистые катионообменники могут быть использованы для извлечения из растворов ионов тяжелых металлов, ртути, урана, а также для очистки сточных вод, содержащих эти ионы.

Таким образом, разработан способ получения фосфорных эфиров целлюлозы, позволяющий сохранить достаточно высокую степень полимеризации и механическую прочность целевого продукта. Это достигается использованием в качестве фосфорилирующей смеси ортофос-

форной кислоты и мочевины. Фосфорные эфиры целлюлозы имеют высокую сорбционную емкость по отношению к ионам меди и являются конкурентоспособными по своей активности по сравнению со многими отечественными сорбентами. Синтезированные экологически безопасные катионообменники могут быть рекомендованы для извлечения из растворов ионов тяжелых металлов, а также ртути и урана.

Литература

1. Справочник химика. М., 1964. Т. 4.
2. Холькин Ю.И. Хроматография в химии древесины. М, 1968. 287 с.
3. Целлюлоза и ее производные / Под ред. Н. Байклза и Л. Сегала. М., 1974. 510 с.
4. Роговин З.А. Химия целлюлозы М., 1972. 519 с.
5. Ермоленко И.Н., Буглов Е.Д., Люблинер И.П., Довгалев С.И. и др. // Химико-фармацевт. журн. 1968. №12. С. 33.
6. Ермоленко И.Н., Борисенко Е.М., Люблинер И.П. // Химия древесины. 1979. №3. С. 92.
7. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1991. 319 с.
8. Практикум по хроматографическому анализу. М., 1970. С. 162–165.
9. Справочник химика. М., 1964. Т. 2.

АНАЛИЗ ФОРМЫ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН В СТРУКТУРЕ БУМАЖНОГО ЛИСТА

С.В. Зеленова, Я.В. Казаков, В.И. Комаров

Архангельский государственный технический университет, наб. Северной Двины, 17, Архангельск, 163002 (Россия)
E-mail: tcbp@agtu.ru

Для прогнозирования механических свойств бумажного листа требуется формализованное описание ее структуры на макро- и микроуровне. Под структурой композиционного целлюлозно-бумажного материала понимается совокупность представлений о расположении, размерах и взаимной связи всех составных частей материала. Структура бумаги во многом определяется особенностями строения и свойств составляющих бумагу растительных волокон и существенно отличается

от структуры полимеров и композитов, для которых разработаны и широко применяются научнообоснованные методы оценки и прогнозирования свойств материала.

В трехмерной структуре бумаги большинство волокон распределено в направлении, параллельном ее плоскости. Для количественной оценки структурной анизотропии бумаги используют такие характеристики: средняя длина и средний угол ориентации волокна к определяющему направлению. Поскольку волокна не являются прямыми, то степень их искривленности упрощенно оценивается фактором формы f, который определяется как диаметр наименьшей окружности D, которой можно описать волокно, деленный на длину волокна l.

Однако для моделирования требуется более подробная информация не только об общей и усредненной степени искривленности волокон, но и о расположении волокон и траектории их изгиба в плоскости структуры листа.

Для получения необходимых данных и оценки структурных параметров лабораторных листов из беленой хвойной и лиственной сульфатной целлюлозы были изготовлены отливки, в которых около 0,06% волокон окрашено. Изображение отливки после сканирования в цветном режиме с разрешением 600 dpi (рис. 1) обрабатывали с помощью специально разработанного программного обеспечения.

В отличие от автоматических анализаторов волокна, определяющих фактор формы при пропускании сильно разбавленной суспензии волокон через измерительный капилляр, т.е. в условиях принудительного выпрямления волокон, использование данной методики позволяет оценить реальную форму волокон в сформованном бумажном листе.

Для каждого окрашенного волокна отслежена траектория его расположения в плоскости листа по координатам (x,y) узловых точек линии волокна. Определено от 5 до 20 точек каждого волокна, в зависимости от его длины и степени изогнутости. Полученные данные позволяют не только определить обобщенные характеристики волокна (длина, фактор формы, угол ориентации), но и получить уравнение регрессии, описывающего траекторию расположения волокна. На рисунке 2 представлены примеры полученных изображений волокон с различной степенью искривленности.



Рис. 1. Участок отливки бумаги с окрашенными волокнами

Необходимые для моделирования структуры бумажного листа математические зависимости получены путем аппроксимация формы волокна полиномами третьей степени. Обнаружено, что можно ограничиться полиномом 3 степени, поскольку для большинства волокон коэффициент R^2, характеризующий достоверность аппроксимации, составляет более 0,9 (рис. 5). Примеры представлены на рисунке 3. Для части волокон аппроксимация полиномом третьей степени дает неудовлетворительный результат (рис. 4), причиной которого является то, что для описания их формы необходимо использовать нефункциональные зависимости. Поэтому для моделирования формы волокон более перспективным мы считаем использование параметрически задаваемых кривых Безье третьего порядка.

Полученные в эксперименте результаты определения обобщенных характеристик волокна подвергли статистической обработке. На рисунке 6 представлены гистограммы распределения фактора формы волокон *f*. Большинство волокон имеют фактор формы больше 0,9, т.е. форма волокон близка к прямолинейной. Поскольку распределение величины фактора формы сильно отличается от нормального, то размер классов задавали произвольно.

На величину фактора формы оказывает влияние длина волокна. Величина *f* различна для хвойных и лиственных волокон при визуально схожей искривленности. Фактор формы волокон лиственной целлюлозы выше, чем хвойной, т.е. более короткие лиственные волокна изогнуты в листе в меньшей степени.

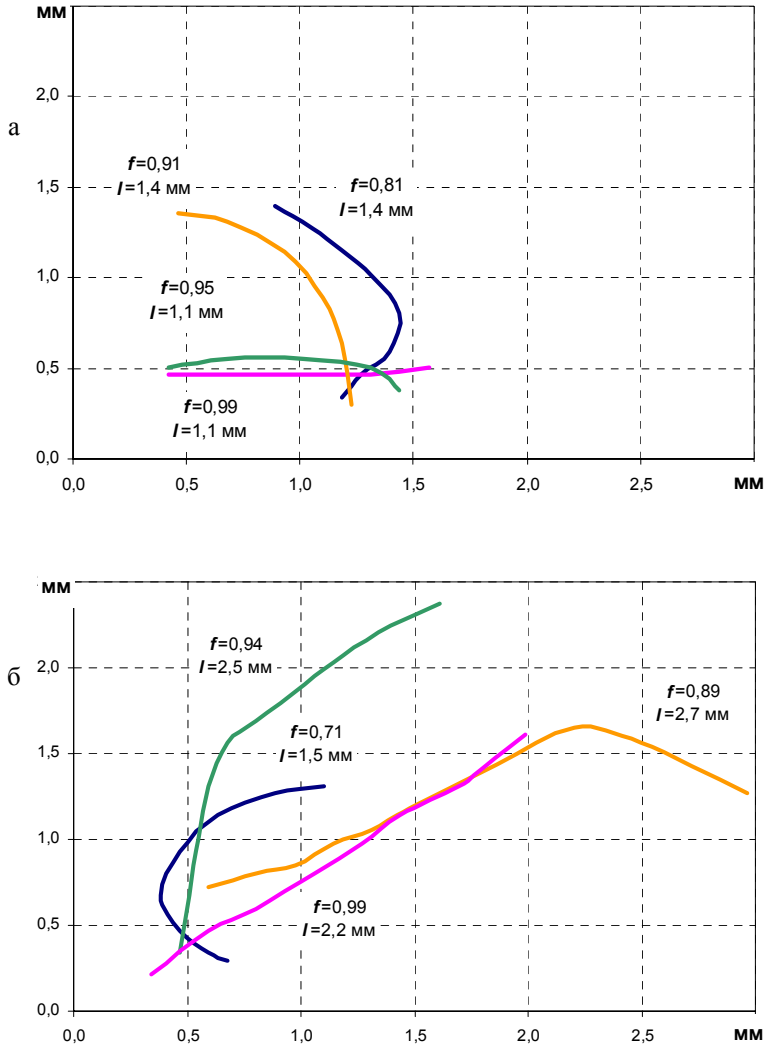
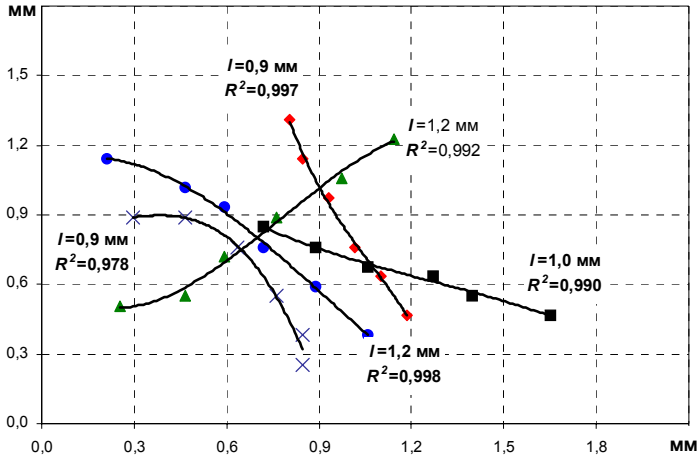


Рис. 2. Форма некоторых целлюлозных волокон по результатам визуального анализа: *а* – лиственных; *б* – хвойных

а



б

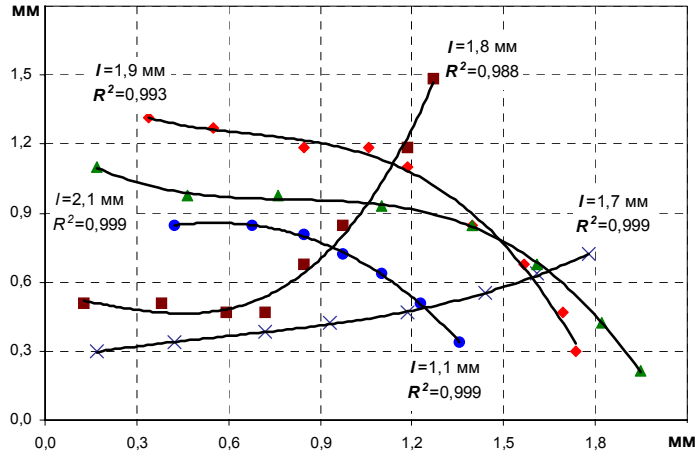


Рис. 3. Линии регрессии для траектории расположения некоторых целлюлозных волокон: *а* – лиственных; *б* – хвойных

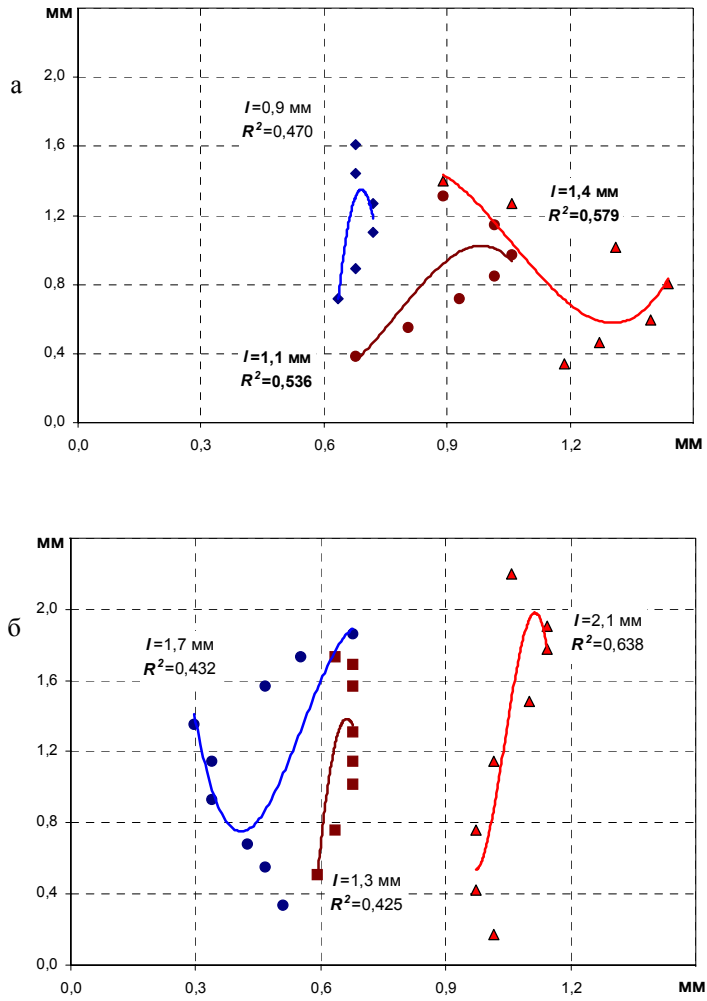
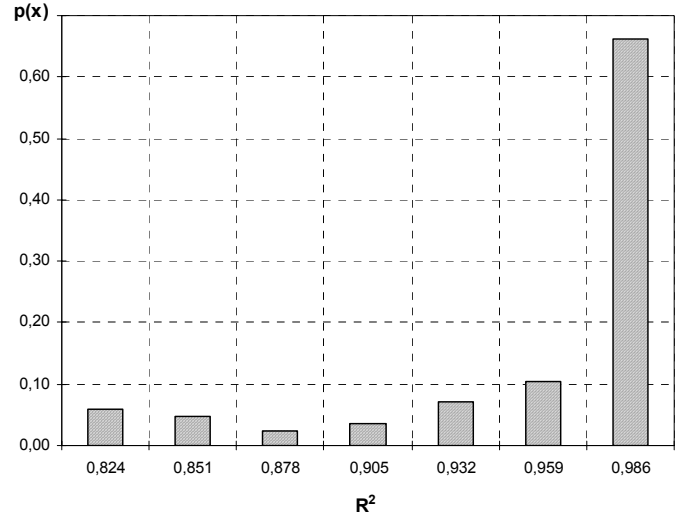


Рис. 4. Примеры плохих результатов аппроксимации траектории расположения целлюлозных волокон из-за нефункциональности зависимости: а – лиственных; б – хвойных

а



б

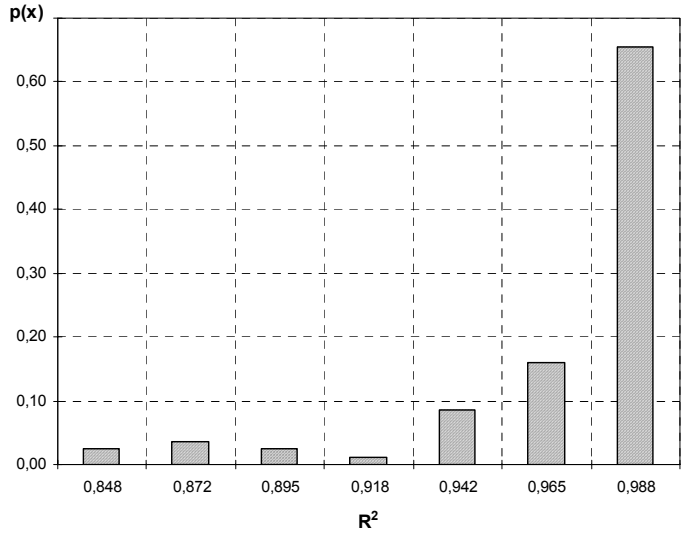


Рис. 5. Гистограмма распределения величины достоверности аппроксимации формы целлюлозных волокон R^2: *а* – лиственных 29°ШР; *б* – хвойных 37°ШР

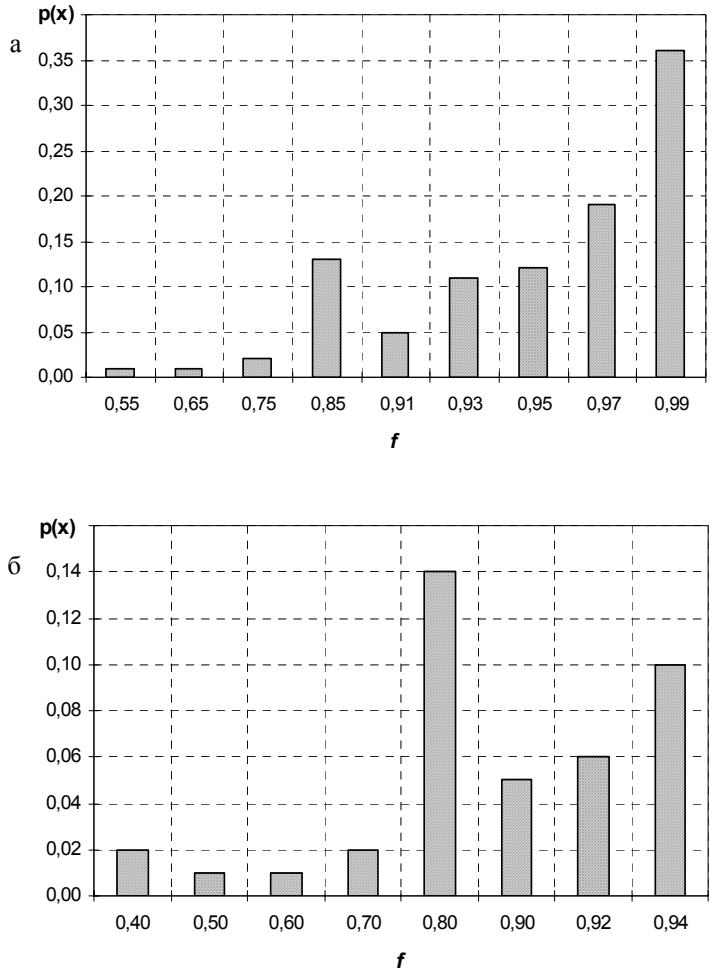


Рис. 6. Гистограммы распределения фактора формы волокон беленой целлюлозы: *а* – лиственной 29°ШР; *б* – хвойной 37°ШР

Таким образом, предложенный метод оценки размеров, формы и ориентации волокон позволяет дать вероятностное описание структурно-ориентационного состояния волокна в листе бумаги. Полученные регрессионные модели являются важной и необходимой информацией для расчета основных микроструктурных параметров листа при прогнозировании механического поведения модельного листа.

Литература

1. Вайсман Л.И. Структура бумаги и методы ее контроля. М., 1973. 150 с.
2. Казаков Я.В., Комаров В.И., Зеленова С.В. Компьютерное моделирование структуры бумажного листа из волокон хвойной и лиственной древесной целлюлозы // Строение, свойства и качество древесины-2004:. Труды IV междунар. симпозиума, 13–16 октября 2004 г. СПб., 2004. С. 238–241.

НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АЦЕТАТЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАННЫМИ СВОЙСТВАМИ

А.Б. Шиповская, Д.Н. Мышанский, Г.Н. Тимофеева

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Астраханская, 83; Саратов, 410012 (Россия) E-mail: ShipovskayaAB@chem.sgu.ru

Известно, что уксусно-кислые эфиры целлюлозы относятся к классу крупнотоннажных, ежегодно возобновляемых полимеров, широко используемых в самых различных отраслях промышленности и хозяйства. На их основе получают нити текстильного назначения, полые волокна, фильтры, мембраны от обратного осмоса и до микрофильтрации, разнообразные пленочные материалы [1, 2].

Производство всех этих изделий во многом идентично и базируется на традиционной классической технологии, заложенной много лет назад [3]. Обобщенная технологическая схема включает в себя следующие этапы: получение из целлюлозы триацетата, частичное омыление до диацетата (ДАЦ), его промывку в воде, сушку при повышенной температуре до влажности 2–3 мас.%, приготовление прядильных растворов разной концентрации в смеси ацетона с водой (95 : 5) и формование. Свойства получаемых в таких стандартных условиях изделий всегда среднеодинаковые, поскольку ДАЦ обладает определенной пространственной структурой и характеризуется постоянными положительными величинами удельного оптического вращения.

Оптическая асимметрия глюкопиранозных циклов и построенных из них макромолекул является одной из фундаментальных особенностей производных целлюлозного ряда. В результате проведенных нами многолетних исследований, связанных с изучением природы и условий

формирования ЖК-фазы эфиров целлюлозы, было установлено, что они способны изменять свое асимметричное строение с реализацией различных по оптической активности стереоизомеров [4–5], что в корне трансформирует функциональные качества полимерной матрицы. Найдя пути к управлению этими процессами и используя их в прикладных исследованиях, были разработаны условия формирования материалов не только с улучшенными характеристиками, но и с новыми необычными качествами. Например, ацетатных волокон и пленок с высокоориентированной структурой и, соответственно, высокими физико-механическими характеристиками [6–7]; мембран с уникальными селективными и пропускающими свойствами [8–10].

Цель настоящей работы – изыскание (в рамках базовой технологии получения ДАЦ) условий для изменения его стереомерной структуры для создания материалов с заданными свойствами.

Использовали порошкообразный образец ДАЦ, полученный на ОАО «Химволокно» (г. Энгельс), с $\overline{M}_\eta = 8{,}2 \cdot 10^4$ и 55,1% связанной CH_3COOH. Для приготовления растворов применяли ацетон и смесь ацетон:вода (95 : 5). Вязкость растворов 25% концентрации измеряли на вискозиметре Rheotest-1. Удельное оптическое вращение [α] 0,5% растворов определяли на круговом поляриметре СМ-2 ($\lambda = 589$ нм) и 20±2 °С. Для характеристики надмолекулярного порядка применен метод спектра мутности [11], оптическую плотность 3% растворов измеряли на КФК-2 в диапазоне $\lambda = 440$–670 нм при 20±2 °С.

Из изложенного выше описания технологии видно, что в процессе получения ацетатцеллюлозных материалов, в частности ацетатных волокон (рис. 1), дважды используется чистая вода: на стадии промывки ДАЦ, а затем на стадии приготовления прядильного раствора (направление I). На стадии сушки вода удаляется до содержания ее в полимере W = 2–3%. При получении формовочных растворов вновь используются новые порции воды уже в качестве добавки в растворитель в соотношении 95 : 5, что составляет (в пересчете на концентрацию прядильной системы) 15% от массы ДАЦ. Соответственно, если процесс сушки ДАЦ прервать при достижении образцом W = 17–18%, то для растворения можно использовать только ацетон, не затрачивая новые порции воды (направление II) [12].



Рис. 1. Обобщенная технологическая схема получения ацетатцеллюлозных волокон

Для выяснения возможности получения волокон из ацетоновых растворов ДАЦ были получены образцы полимера с влажностью W = 17–18%. Оказалось, что pH среды и фазовое состояние (мутность (τ_λ), число (N_2) и размер ($\overline{r_\lambda}$) надмолекулярных частиц) систем на основе ДАЦ с наведенной влажностью не изменяются по сравнению с образцами со стандартной W = 2–3% (табл.). Это характеризует однородность вновь полученной системы полимер–растворитель, необходимой для формования.

При приготовлении на основе ДАЦ с W = 17–18% высококонцентрированных (25%) систем отмечается улучшение растворимости, таких образцов и снижение времени получения гомогенных растворов, характерных для контрольного полимера (W = 2–3%), с 4–5 до 3–3,5 ч. Реологические исследования прядильных композиций показывают неизменность классического вида кривых течения с реализацией областей

наибольшей ньютоновской и структурной вязкости, при равнозначности и в ее величинах (рис. 2). Энергетические параметры, например энергия активации вязкого течения (ΔH_a), этих композиций тоже не изменяются (табл.).

Из образцов ДАЦ разной влажности были сформованы волокна мокрым способом на лабораторной мини-прядильной установке [12]. Эксперименты показали, что по физико-механическим показателям полученные нити мало отличаются от контрольных, что указывает на отсутствие деструктирующих факторов.

Физико-химические параметры растворов на основе образцов ДАЦ разной влажности

W, %	Растворитель	[α]	pH	τ_λ, см$^{-1}$ ($\lambda_{ср}$ = 540 нм)	$N_2 \cdot 10^{-9}$, см$^{-3}$	$\overline{r_\lambda} \cdot 10^7$, см	ΔH_a, кДж/моль
2,0–3,0 стандартная	ацетон:вода (95:5)	+30	7,7	0,45–0,5	7,8–8,6	3,6–4,0	25,5
17,0–18,0 наведенная	ацетон	–25–35	7,5	0,45–0,5	7,8–8,6	3,6–4,0	25,1

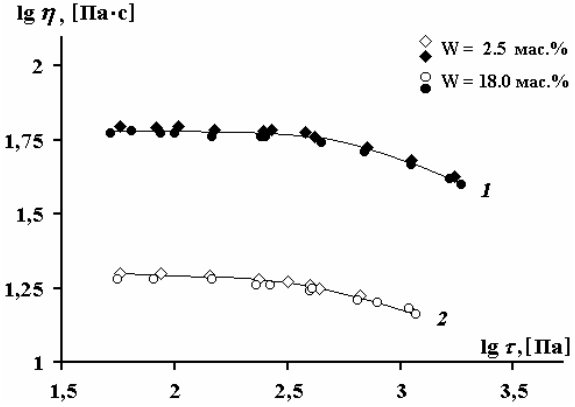


Рис. 2. Кривые течения прядильных растворов ДАЦ разной влажности (с W = 2–3% в технологическом растворителе ацетон : вода (95 : 5), с W = 17–18% в ацетоне) при температурах: *1* – 20; *2* – 40 °С

Особенно важно, что сохранение в ДАЦ влажности W = 17–18 мас.% способствует изменению его стереомерного строения. Это выражается не только в варьировании величин удельного оптического вращения, являющегося мерилом оптической активности, но и в инверсии знака [α] (табл.) и свидетельствует о коренной перестройке пространственного строения эфира целлюлозы.

Для характеристики новой структурной организации полимера с наведенными отрицательными величинами [α] изучали особенности и специфичность полученных изделий. Оказалось, что пленочные материалы, сформированные из полимера с измененной структурой имеют высокую гидро- (по воде) и селективную (по NaCl) проницаемость, а также приобретают способность разделять оптически активные компоненты (например, холестерина и белка) плазмы крови больных тяжелой гиперхолестеринемией [12]. Сигаретный сорбент, полученный из ДАЦ с пространственно модифицированной хиральной матрицей, не только отличается от лучших мировых показателей высокой степенью задержания вредных компонентов табачного дыма [12], но и приобретает свойство адсорбировать канцерогенное вещество бензопиррен.

Таким образом, создание необычной пространственной структуры полимера способствует получению многофункциональных материалов с самыми разными возможностями для направленного решения актуальных и прецизионных в науке и практике проблем. Кроме того, разработанный способ несет экономию энергоресурсов (~ на 20–30%), чистой воды (~ на 20–30%) и снижение себестоимости готового продукта (~ на 15–20%) [12].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 00-03-33058а, № 03-03-33049а), Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (программа «Старт», проект № 5105).

Литература

1. Козлов П.В., Папков С.П. Физико-химические основы пластификации полимеров. М., 1982.
2. Kesting R.E. Synthetic Polymeric Membranes. New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore: Wiley, 1991.
3. Роговин З.А. Основы химии и технологии химических волокон. М., 1974. Т. 1.
4. Тимофеева Г.Н., Федусенко И.В., Лашек Н.А., Шиповская А.Б. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. №6. С. 1093.

5. Шиповская А.Б., Тимофеева Г.Н. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. №7. С. 1237.
6. Пат. 2132343 РФ // Тимофеева Г.Н., Шиповская А.Б., Сударушкин Ю.К., Добровольский И.И. // Б.И. 1999. №18.
7. Шиповская А.Б., Микульский Г.Ф., Тимофеева Г.Н. // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77. №1. С. 152.
8. Пат. 2174130 РФ // Шиповская А.Б., Тимофеева Г.Н., Осипова О.В. // Б.И. 2001. №27.
9. Шиповская А.Б., Евсеева Н.В., Тимофеева Г.Н. // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76. №9. С. 1553.
10. Шиповская А.Б., Тимофеева Г.Н. // Коллоидный журнал. 2004. Т. 66. №5. С. 693.
11. Кленин В.И. Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами. Саратов, 1995.
12. Патент 2223971 РФ // Тимофеева Г.Н., Шиповская А.Б. // Б.И. 2004. №5.

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ВВЕДЕНИЯ СПИНОВОЙ МЕТКИ В ЦЕЛЛЮЛОЗУ

И.Б. Троицкая, А.В. Душкин, В.В. Болдырев, И.А. Григорьев

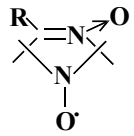
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 (Россия)
E-mail: Tri@solid.nsc.ru

Применение твердофазных химических процессов в лабораторной практике и химической технологии имеет ряд преимуществ, связанных с отказом от использования растворителей и расплавов, а также с сокращением общего времени проведения процесса, что весьма важно в химическом синтезе некоторых органических соединений. Вместе с тем серьезным фактором, препятствующим рекомендации этих процессов для масштабирования и промышленного применения, являются их низкие скорости и степени превращения, а также небольшая масса обрабатываемых веществ. Механохимический способ повышения реакционной способности твердых веществ [1–3], суть которого состоит в приложении к реакционным системам интенсивных механических воздействий, привлекает особое внимание. На основании проведенных исследований в [4] показаны преимущества механохимических процессов и технологий, сформулированы возможные области их применения с

различными классами потенциальных реагентов, приведены данные сравнительных испытаний мельниц-активаторов, выработаны методические рекомендации по их использованию в зависимости от типа получаемых продуктов, разработаны пути масштабирования некоторых механохимических процессов на высокопроизводительные виброцентробежные мельницы с непрерывным отводом продуктов реакции.

Одним из объектов механохимии высокомолекулярных соединений являются целлюлоза и ее производные [5]. В [6] исследуются методом ЭПР образцы целлюлозы, подвергшейся механической обработке типа давление + сдвиг в «наковальнях Бриджмена». В этом случае парамагнитные центры генерируются радиационно-химическим способом, либо при введении спиновой метки – путем обработки раствором нитроксильного радикала.

В настоящей работе изучена возможность механохимического твердофазного введения в микрокристаллическую целлюлозу (далее – МКЦ) спиновой метки – стабильных имидазолиновых нитроксильных радикалов (1-оксил-4R-2,2,5,5-тетраметил-3-имидазолин-3-оксидов) [7], синтезированных в Новосибирском институте органической химии СО РАН:



где R = $–CH_3$ (1), –COOH (2), $–CH_2Br$ (3).

При этом авторами не только получены спин-меченные образцы целлюлозы, но и, учитывая высокую чувствительность метода ЭПР, произведена количественная оценка возможности твердофазной механохимической «прививки» низкомолекулярных органических остатков к целлюлозе.

Механическая обработка проводилась в шаровой планетарной мельнице АГО-2 при ускорении 60 g, объеме барабана 40 мл; загрузка стальных шаров диаметром 6 мм – 75 г, общая загрузка материала – 2,5–3,5 г. В каждом случае материал отмывался от избытка реагентов и побочных продуктов до получения неизменного спектра ЭПР. Способы синтеза представлены в таблице 1.

Таблица 1. Способы синтеза

	Радикал	Загрузка, г			Способ механической обработки	
		Радикал	МКЦ	NaOH	Время, мин	Примечания
I	1	0,2	2,4	–	3 и 10	Совместная загрузка
II	2	0,2	2,4	–	3 и 10	Совместная загрузка
III	3	0,2	2,4	0,6	Предварительная обработка МКЦ совместно с NaOH – 3 мин, затем добавлен радикал, совместная обработка – 3 и 10 мин	

На рисунке 1 приведены спектры ЭПР исходного порошка радикала (2), его смеси с МКЦ непосредственно после механической обработки, а также отмытых образцов (спектры ЭПР в 3-сантиметровом диапазоне регистрировались на спектрометре SE/X-2544, Польша). Во всех случаях форма спектра ЭПР свидетельствует о равномерном распределении «пришитых» парамагнитных центров в цепях макромолекул целлюлозы. Спектры ЭПР порошков исходного радикала (рис. 1 a) представляют собой синглет шириной 10 Гс, обусловленный обменным взаимодействием соседних спинов в кристалле. В то же время в механически обработанных «отмытых» образцах целлюлозы (рис. 1c) наблюдается только спектр ЭПР, характерный для матрично-изолированных хаотически ориентированных нитроксильных радикалов [6]. Эти парамагнитные центры находятся на достаточно большом для обменного взаимодействия расстоянии [8] и гомогенно распределены в объеме целлюлозы. В спектрах «неотмытых» механически обработанных образцах (рис.1b) дополнительно наблюдается твердая фаза исходного радикала. Промывание растворителями приводит к исчезновению сигнала кристаллического радикала, а также уменьшает интенсивность спектра изолированных радикалов. Это означает, что в механически обработанных образцах существуют два типа «изолированных» радикалов – слабосвязанные, вероятно, за счет адсорбции или интеркаляции, и прочносвязанные, вероятно, за счет образования ковалентной связи.

Спектры ЭПР аналогичных образцов радикалов (1) и (3) качественно близки, различаясь в основном величиной сигнала (табл. 2).

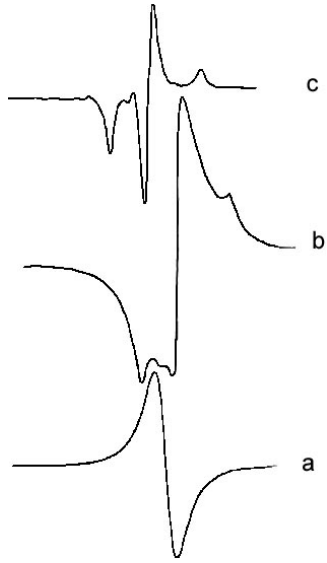


Рис. 1. Спектры ЭПР: **a** – порошковый радикал (2); **b** – радикал (2), механически обработанный с целлюлозой; **c** – радикал (2), механически обработанный с целлюлозой и промытый последовательно водой, ацетоном и изопропиловым спиртом

Таблица 2. Параметры спектров ЭПР «отмытых» образцов спин-меченой целлюлозы

Наименование	A_{zz}, Гаусс	Концентрация парамагнитных центров, спин/г
I. радикал 1	35,35	$7{,}0\times10^{18}$
II. радикал 2	34,32	$1{,}4\times10^{21}$
III. радикал 3	34,43	$3{,}5\times10^{20}$

Концентрация парамагнитных центров в «отмытых» образцах рассчитывалась методом двойного интегрирования спектров относительно стандартного образца. Наибольшая концентрация «пришитой» спиновой метки (которая не изменилась в течение 1 года хранения образцов на воздухе при комнатной температуре) достигнута при создании условий для ковалентного связывания стабильного радикала и целлюлозы (радикалы (2) и (3)), что приблизительно соответствует количеству мономерных звеньев цепной молекулы целлюлозы, то есть в среднем к каждому звену присоединена «спиновая метка».

Данные рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии и электронной микроскопии свидетельствовали, что «прочный» тип связывания сопровождается сильным искажением структуры целлюлозы – происходит нарушение системы водородных связей и аморфизация.

Литература

1. Болдырев В.В. // Российский химический журнал. 2000. Т. 44. С. 11.
2. Кульберг Л.М., Мустафин И.С., Черкесов А.И // Украинский химический журнал.1952. Т. 18. С. 547.
3. Чуев В.П., Лягина Л.А., Иванов Е.Ю., Болдырев В.В. // ДАН СССР. 1989. 307. С. 1429.
4. Душкин А.В. // Химия в интересах устойчивого развития. 2004. Т. 12. С. 251.
5. Барамбойм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений. М., 1971.
6. Вассерман А.М., Коварский А.Л. Спиновые метки и зонды в физико-химии полимеров. М., 1986.
7. Володарский Л.Б., Григорьев И.А., Диканов С.А., Резников В.А., Щукин Г.И. Имидазолиновые нитроксильные радикалы. Новосибирск, 1988.
8. Левдик И.Ю., Никитин В.Н., Петропавловский Г.А., Васильева Г.Г. // Журнал прикладной спектроскопии. 1965. Т. 3. С. 362.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОЛУЧЕННОЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НОВОГО СТАБИЛИЗАТОРА ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

А.А. Атаханов, А.Д. Тихоновецкая, Д.С. Набиев, С.Ш. Рашидова

Институт химии и физики полимеров АН РУз, ул. А. Кадыри, 7б, Ташкент (Узбекистан) E-mail: a-atakhanov@yandex.ru

Совмещенным способом щелочной варки и пероксидной отбелки получена хлопковая целлюлоза с использованием нового бессиликатного стабилизатора пероксида водорода.

Определены качественные характеристики полученного образца хлопковой целлюлозы (табл.).

Качественные характеристики хлопковой целлюлозы

Смачиваемость, г	СП	Белизна, %	Массовая доля, %		
			остатка нерастворимого в H_2SO_4	золы	альфа-целлюлозы
149	1510	91,8	0,06	0,05	98,8

Проведены физико-химические исследования полученной целлюлозы. В ИК-спектрах наблюдаются полосы поглощения в области 3400–3500 $см^{-1}$, 2900 $см^{-1}$ (валентные колебания ОН-группы, включающие в Н-связи и СН- группы), 1440 $см^{-1}$, 1315–1380 $см^{-1}$, 1170 $см^{-1}$ и т.д. (деформационные колебания – СН, $–CH_2$, –ОН, –СО и валентные колебания С–О, цикла, кольца и т.д.). Значения полос поглощения не отличаются от значений, рассчитанных для целлюлозы, полученной обычным способом.

Это указывает, что на молекулярном уровне не происходит никаких изменений при использовании нового стабилизатора.

При рентгенографических исследованиях наблюдаются дифрактограммы с максимумами при $2\theta = 22,6$; 14,7; 16,8; 34,4º; степень кристалличности, определенная по формуле Сегала, равна 70,4%, что характерно для целлюлозы-I.

Микроскопические исследования показали, что для полученного образца хлопковой целлюлозы характерны тонкие волоконца разной толщины, извитости и разной степенью свечения в поляризованном свете.

В медно-аммиачном растворе волокна целлюлозы набухают, становятся прозрачными, дефектными, растворяются со временем с концов волокон. Определены размеры (толщина) волокон до и после набухания в медно-аммиачном растворе.

На основании проведенной работы можно сделать вывод, что новый стабилизатор пероксида водорода пригоден для использования в процессе получения хлопковой целлюлозы совмещенным способом щелочной варки и пероксидной отбелки. Полученная целлюлоза по своим качественным показателям соответствует ГОСТу 595 «Целлюлоза хлопковая» и не имеет структурных изменений.

УЛУЧШЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЧ-ИЗЛУЧЕНИЙ

Д.С. Набиев, А.А. Атаханов, С.Ш. Рашидова

Институт химии и физики полимеров АН РУз, ул. А. Кадыри, 7б, Ташкент (Узбекистан) E-mail: nabievdonyor@rambler.ru

В настоящее время в различных отраслях промышленности широко используют природный продукт целлюлозы – микрокристаллическую целлюлозу (МКЦ).

Основными преимуществами МКЦ по сравнению с другими веществами аналогичных областей применения являются ее химическая инертность, устойчивость к растворителям, возможность получения частиц различной формы и в широком диапазоне размеров, высокая степень кристалличности и т.д.

В некоторых областях применения требуется большая водопоглащаемость МКЦ. Нами была получена МКЦ традиционным способом и СВЧ-излучением и изучены гидрофильные свойства полученных образцов (табл. 1).

Как видно из таблицы 1, степень набухания образцов почти одинакова, т.е. она не зависит от способа получения МКЦ.

Для придания высокой гидрофильности нами было использовано СВЧ-излучение в процессе сушки и проведена сравнительная оценка степени набухания образцов, высушенных традиционным методом и с применением СВЧ-излучений.

Полученные данные показали, что в зависимости от способа сушки меняются значения степени набухания и водоудержания образцов МКЦ.

В таблице 2 представлены значения степени набухания и водоудержания образцов МКЦ, полученных в различных условиях.

Таблица 1. Показатели качества образцов МКЦ, полученных традиционным способом и СВЧ-излучением

Образцы	Средний размер частиц, мкм	СП	Степень кристалличности, %	Степень набухания, %
МКЦ (традиц.)	84	192	81	95
МКЦ (СВЧ-изл.)	80	188	83	98

Таблица 2. Значения степени набухания и водоудержания образцов МКЦ, высушенные традиционным методом и с применением СВЧ-излучений

Образцы	Водоудержания, %	Набухания, %
МКЦ (традиц.)	280	95
МКЦ (СВЧ-изл.)	317	121

Из таблицы 2 видно, что значения степени набухания и водоудержания образцов МКЦ, высушенных СВЧ-излучением, больше, чем у образцов МКЦ, высушенных традиционным способом.

Высокие значения степени набухания и водоудержания МКЦ, высушенной СВЧ-излучением, можно объяснить тем, что под воздействием микроволнового нагрева происходит разрушение поверхности целлюлозы с образованием микротрещин, т.е. образуются кристаллиты с дефектами на поверхности частиц.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ СЕЛЕКТИВНОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Е.Л. Матухин, Д.С. Нусинович, Р.Н. Яруллин, В.Ф. Сопин

ФГУП «Государственный научно-исследовательский институт химических продуктов», ул. Светлая, 1, Казань, 420033 (Россия)
E-mail: gniihp@bancorp.ru

В настоящее время в ряде промышленных отраслей находят широкое применение методы электрофизической обработки различных материалов с использованием высокоэнергетических пучков электронов, получаемых на ускорителях.

Основные преимущества используемых методов электрофизической обработки материалов ускоренными электронами по сравнению с традиционными, например, химическими или тепловыми состоят в высокой степени трансформации энергии излучения в полезный эффект, тонкой управляемости самого процесса за счет контролируемого изменения электрофизических параметров обработки, а также в экологической чистоте процесса.

Некоторые особенности применения ускорителей электронов для электрофизического модифицирования целлюлозосодержащего сырья с целью регулирования физико-химических показателей целлюлозы и ряда ее производных были рассмотрены ранее [1–5]. Показана и экспериментально подтверждена эффективность использования разработанных методов в производстве с целью многократного сокращения длительности отдельных стадий технологических процессов, связанных с регулированием молекулярно-массового распределения целлюлозных продуктов широкого применения. Кроме того, установлена возможность получения молекулярно-однородных образцов различных эфиров целлюлозы высокой степени чистоты на основе деструктированного сырья.

В настоящей работе представлены результаты исследований электрофизической активации гидролитических процессов ряда природных материалов растительного происхождения. Имеются определенные особенности воздействия ионизирующего излучения на основные природные компоненты растительного материала: лигнин, целлюлозу, пектиновые вещества. Как показано многочисленными экспериментальными данными, происходит изменение радиационно-химического выхода процесса в зависимости от компонентного состава растительного материала.

Интенсификация гидролиза целлюлозной компоненты и повышение выхода конечных продуктов обусловливается электрофизической деструкцией целлюлозы, появлением окисленных групп и изменением надмолекулярной структуры целлюлозы, что повышает доступность химических реагентов и реакционную способность материала. Имеется существенное различие в изменении надмолекулярной и морфологической структуры природного волокна при поглощенных дозах до 10^4 кГр и более. Объяснения исследуемых эффектов производятся на основе статистического механизма процесса радиационной деструкции целлюлозы и возникновения различных «дефектов» в целлюлозно-лигниновой матрице.

Для анализа наблюдаемых физико-химических процессов возможно привлечение модели образования «скрытых» дефектов структуры целлюлозы при облучении в области низких поглощенных доз излучения и их дальнейшего преобразования, а также раскрытия под действием внешних нагрузок и химических реагентов различной природы.

В области больших значений поглощенных доз излучения (порядка 10^4 кГр и более) для описания наблюдающихся процессов может быть применена диффузионная модель «раскрываемой» структуры целлюлозы, особенностью которой является полная амофизация целлюлозы при облучении потоком электронов высокой энергии.

Применение электрофизических методов предобработки лигноцеллюлозосодержащих растительных материалов с использованием высоковольтных ускорителей электронов позволяет создать новые современные технологии получения ряда ценных продуктов, различного назначения, основанные на селективном фракционировании целевых компонентов растительного сырья.

Для проведения электрофизической деструкции рассматриваемых форм целлюлозных материалов возможно использование в качестве прототипа модифицированной технологической линии, в которой применяется ускоритель электронов из серии «Аврора» в индивидуальной радиационной защите с энергией электронов 200…300 кэВ при мощности пучка до 20 кВт. Разработана серия ускорителей электронов типа ЭЛВ-мини и ЭЛВ-0,5 с мощностью 20 и 25 кВт, которые обеспечивают необходимую производительность. Снижение энергии электронов до минимального значения, соответствующего заданной толщине материала и степени однородности его обработки, а также уменьшение мощности пучка электронов и введение горизонтального исполнения оборудования позволяют сократить общие габариты установки, повысить технико-экономическую эффективность процесса в целом.

Литература

1. Климентов А.С., Федоров А.Л., Котельникова Н.Е., Петропавловский Г.А. и др. Радиационно-химические превращения хлопковой целлюлозы // Журнал прикладной химии. 1981. Т. 54. №3. С. 686–690.
2. Рычко Н.Т., Мелешевич А.П., Гордиенко Л.Л., Лепаловская Н.М. Влияние ионизирующих излучений на некоторые свойства фильтровальной бумаги // Химия древесины. 1980. №1. С. 28–32.
3. Матухин Е.Л., Гарифзянов Г.Г., Нусинович Д.С., Храпковский Г.М. Радиационно-химическая деструкция линта // Химия, технология и применение целлюлозы и ее производных: Тез. докл. Всес. конф. 29-31 октября 1985 г, Владимир-Черкасы, 1985. С. 32.
4. Свиньин М.П., Матухин Е.Л., Нусинович Д.С. и др. Радиационно-химическая деструкция целлюлозы с использованием ускорителей электронов серии «Аврора» // Материалы докл. 5-го Всес. совещания по применению ускорителей заряженных частиц в народном хозяйстве. Л., 1985. С. 54–55.

5. Ванюшкин Б.М., Матухин Е.Л., Гарифзянов Г.Г. и др., Радиационно-технологическая установка с ускорителем электронов ЭЛВ-3 для обработки целлюлозного полотна // Материалы докл. 6-го Всес. совещания по применению ускорителей заряженных частиц в народном хозяйстве. 1988. Л., С. 103–104.

ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННАЯ ЛЬНЯНАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗА ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ

Р.Н. Яруллин, В.Ф. Сопин, Д.С. Нусинович, Е.Л. Матухин

ФГУП «Государственный научно-исследовательский институт химических продуктов», Светлая, 1, Казань, 420033 (Россия)
E-mail:gniihp@bancorp.ru

Для производства различных эфиров целлюлозы, являющихся полимерной основой многих конструкционных изделий и композиционных материалов, в качестве сырья обычно используется хлопковая (ХЦ) и древесная (ЦА и РБ) целлюлоза. Качество целлюлозного сырья во многом определяет технологические, физико-механические и химические свойства изготавливаемой продукции.

Наиболее высококачественные эфиры целлюлозы для различного применения в промышленности изготавливают из хлопковой целлюлозы, производство которой в настоящее время в стране не имеет собственных источников сырья. Однако с целью расширения отечественной сырьевой базы необходимо рассмотреть технологические возможности производства высококачественной целлюлозы для химической переработки на основе льноволокна и технические требования, предъявляемые к данному продукту.

В настоящее время с учетом результатов ряда проведенных научно-исследовательских и технологических работ разработан технический регламент качества льняной целлюлозы для химической переработки ТУ 5411-232- 07506808-2004.

Настоящий технический регламент качества распространяются на беленую облагороженную целлюлозу льняную (ЦЛ), полученную обработкой катонированного льна по рецептурам и технологическим процессам, утвержденным в установленном порядке.

Целлюлоза льняная предназначена для изготовления эфиров целлюлозы различного назначения и применения.

Целлюлоза льняная должна соответствовать требованиям технического регламента и изготавливаться на основе катонированного льна по регламенту технологического процесса, утвержденному в установленном порядке.

По физико-химическим показателей целлюлоза льняная должна соответствовать нормам и требованиям, указанным в таблице.

Физико-химические показатели льняной целлюлозы

№	Наименование показателей	Норма	
		Марка А	Марка Б
1.	Внешний вид	Масса белого цвета, не содержащая посторонних включений нецеллюлозного характера	Масса белого цвета, не содержащая посторонних включений нецеллюлозного характера
2.	Массовая доля альфа-целлюлозы,%, не менее	95,0	91,0
3.	Массовая доля золы, %, не более	0,1	0,2
4.	Массовая доля лигнина, %, не более	0,5	1,0
5.	Массовая доля смол и жиров, %, не более	0,4	0,5
6.	Влажность при поставке, %, не более	10	10
7.	Динамическая вязкость, мПа·с, не менее	15	15
8.	Массовая доля остатка, нерастворимого в серной кислоте, %, не более	0,5	0,4

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МИКРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ВОДОРОСЛЕВОЙ КЛЕТЧАТКИ

Л.А. Алешина[1], О.Г. Авакова[2], К.Г. Боголицын[2], Н.В. Мелех[1], А.Д. Фофанов[1]

[1]Петрозаводский государственный университет, пр. Ленина, 33, Петрозаводск, 185910 (Россия) E-mail: alkftt@mail.ru

[2]Архангельский государственный технический университет, наб. Северной Двины, 17, Архангельск, 163002 (Россия)

Рост антропогенного воздействия человека на окружающую среду привел к тому, что тяжелые металлы стали одними из самых распространенных экотоксикантов. В связи с этим все больший интерес вызывают энтеросорбенты растительного происхождения. Водорослевая клетчатка является одним из основных компонентов бурых водорослей, однако из-за отсутствия данных о структуре и свойствах в настоящее время данный препарат не используется.

Результаты экспериментов показали, что с химической точки зрения данный препарат представляет собой полисахарид, аналогичный целлюлозам высших растений. Было установлено, что данный препарат обладает развитой удельной поверхностью. Следовательно, водорослевая клетчатка является эффективным сорбентом по отношению к ионам тяжелых металлов.

Для целлюлоз характерна структурная неоднородность, обусловленная наличием кристаллических и аморфных областей, и их соотношение является одним из определяющих факторов, которые влияют на ход процесса сорбции.

Одной из концепций строения целлюлоз является представление о них как о полимере, состоящем из двух фаз: кристаллической с той или иной степенью дефектности и аморфной, которую рассматривают на основе представлений об идеальном расплаве [1, 2]. Для характеристики строения таких систем введено понятие степени кристалличности. Найденная из рентгенографических исследований степень кристалличности характеризует долю регулярно упакованных молекул, совокупность которых обусловливает появление на дифракционной картине

брэгговских отражений, взятую по отношению к хаотически ориентированным молекулам, рассеивающим излучение диффузно [1].

Не вдаваясь в описание методов определения степени кристалличности, подробно описанных и проанализированных ранее [1, 3, 4], отметим, что нами был реализован метод Руланда [5], позволяющий автоматизировать расчеты, в сочетании с методом выделения рассеяния аморфной составляющей, описанным в работе [6]. Контуры пиков аппроксимировались функцией Гаусса. Полученные таким способом значения степени кристалличности для исследованных образцов и хлопковой целлюлозы приведены в таблице 1.

Таблица 1. Степень кристалличности исследованных образцов

№	Образец	Степень кристалличности, %
1	Хлопковая целлюлоза	75
2	Микроцеллюлоза	68
3	Водоросли	11
4	Радиальный срез сосны на просвет	54
5	Ранняя древесина быстро растущей сосны	35
6	Поздняя древесина быстро растущей сосны	37
7	Радиальный срез сосны на отражение	70
8	Поздняя древесина сосны	49

На рисунке 1 приведены распределения интенсивности (в импульсах на секунду) рассеяния для исследованных образцов, приведенные к одному масштабу по значениям интенсивности эталона (плавленый кварц).

Распределение интенсивности рассеяния водорослью имеет сходство с таковыми для диоксанлигнина (рис. 1а) и радиального среза древесины сосны (рис. 1б), последнее получено в геометрии на просвет и исправлено на поглощение. Из сравнения картин распределения интенсивности микроцеллюлозой и водорослью (рис. 1в) ясно, что последняя по своему строению слабо кристаллична.

Распределение интенсивности рассеяния микроцеллюлозой качественно подобно таковому для хлопковой целлюлозы (рис. 1г), а также дифракционным картинам, полученным для тангентальных срезов ранней и поздней древесины сосны и радиального среза древесины сосны, отснятых в геометрии на отражение [7].

В настоящее время создано несколько моделей строения элементарной ячейки кристаллической целлюлозы, описание которых дано в [7] на основе литературных данных. Знание координат атомов дает

возможность построить теоретические рентгенограммы и сравнить их с экспериментальными. На рисунке 2 приведены кривые распределения интенсивности рассеяния микроцеллюлозой и водорослью в сравнении с рентгенограммой, рассчитанной для модели целлюлозы 1β с антипараллельной упаковкой молекул [8]. Периоды элементарной ячейки взяты по данным работы [8]: a=7,846, b=8,171, c=10,34 Å, β=96,38°.

В целом положения размытых отражений на экспериментальных рентгенограммах соответствуют положениям узких пиков теоретической. Однако ясно, что линия (200) теоретической рентгенограммы смещена в сторону больших углов рассеяния по сравнению с экспериментом для микроцеллюлозы.

Уточненные методом полнопрофильного анализа (в предположении, что структура микроцеллюлозы является целлюлозой β1 с антипараллельной упаковкой молекул) значения периодов элементарной ячейки равны: a = 7,967, b = 8,123, c = 10,415 Å, β = 97,05°. Методика уточнения подробно изложена в [9].

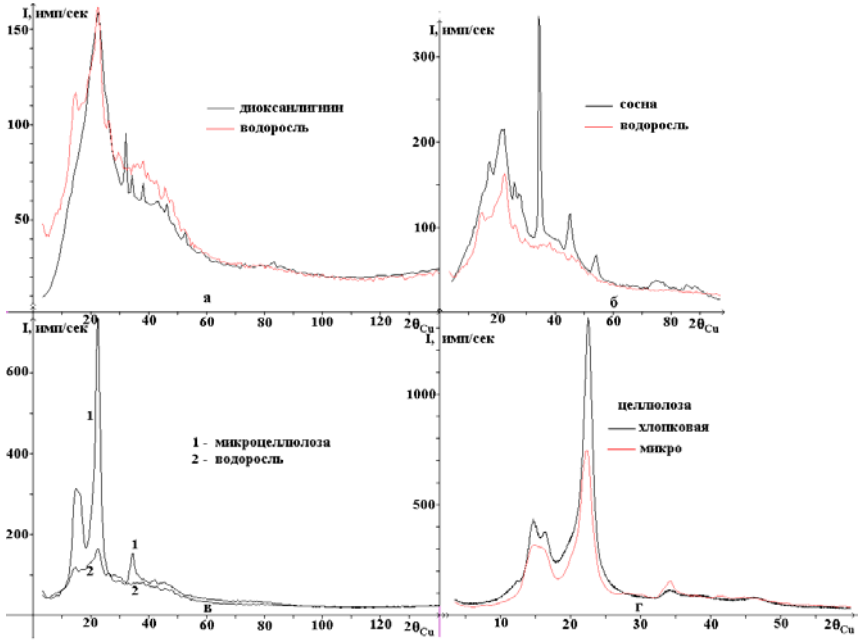


Рис. 1. Кривые распределения интенсивности рассеяния исследованными образцами

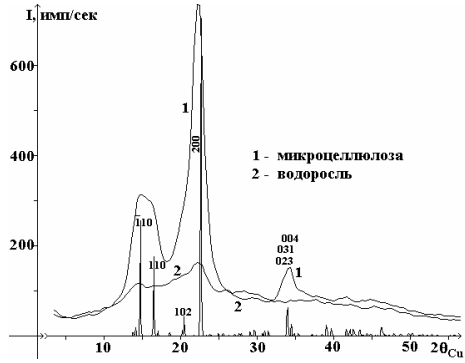


Рис. 2. Распределение интенсивности рассеяния микроцеллюлозой и водорослью в сравнении с рентгенограммой, рассчитанной для модели целлюлозы 1β (узкие пики)

Из распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей образцом водорослевой клетчатки, имеющего типичный вид картины рассеяния аморфным материалом, методом Финбака-Уоррена [10] были рассчитаны характеристики ближнего порядка в расположении атомов (табл. 2). Видно, что они качественно близки к характеристикам низкосимметричной целлюлозы α1. Различие в данных величинах можно проинтерпретировать после построения пространственной модели взаимного расположения атомов в области ближнего упорядочения.

Таблица 2. Характеристики ближнего порядка водорослевой клетчатки: радиусы координационных сфер (rij), их дисперсии (σij) и координационные числа (Nij)

Водорослевая клетчатка				Целлюлоза α1		
Тип связи	rij, Å	Nij	σij, Å	rij,Å	Nij	σij, Å
C–O	1,39	0,36	0,0	1,43	1,17	0,002
C–C	1,46	1,92	0,05	1,53	1,7	0,002
O–O	2,15	0,63	0,05	2,27	0,4	0,04
C–O	2,45	1,80	0,05	2,39	1,88	0,05
C–C	2,61	2,98	0,06	2,51	1,33	0,02
Δr_{ij}=±0,05 Å, ΔN_{ij}=±0,1 ат., $\Delta\sigma_{ij}$=±0,05 Å				Δr_{ij}=±0,01 Å, ΔN_{ij}=±0,05 ат., $\Delta\sigma_{ij}$=±0,05 Å		

Литература

1. Петрова В.В. Рентгенография целлюлоз: Учеб. пособие. Петрозаводск, 1994. 38 с.
2. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М., 1976. 503 с.

3. Петрова В.В., Мелех М.В. Исследование структурного состояния целлюлозы ранней и поздней древесины ели методами рентгенографии // Изв. вузов. Лесной журнал. 1993. № 2-3. С. 116–122.
4. Петрова В.В., Мелех М.В. Гелес И.С. Исследование целлюлозы коры ели методами рентгеноструктурного анализа // Химия древесины. 1987. №6. С. 52–58.
5. Ruland W.W. X-ray determination of cystallinity and diffuse disorder skattering // Acta cryst. 1961. V. 14. P. 1480.
6. Уоррен Б.Е. Рентгенографическое изучение деформированных металлов / ГНТИ лит-ры по черной и цветной металлургии // Успехи физических наук. 1963. Т. V. С. 172–237.
7. Алешина Л.А., Глазкова С.В., Луговская Л.А., Мелех М.В., Подойникова М.В., Фофанов А.Д. Атомно-молекулярная структура целлюлоз // Гелес И.С. Древесная масса и основы экологически приемлемых технологий ее химико-технологической переработки. Петрозаводск, 2001. С. 143–188.
8. French A.D. The crystal structure of native ramie cellulose // Carbohydrate Research. 1978. V. 61. P. 67–80.
9. Алешина Л.А., Луговская Л.А., Филатов А.С., Фофанов А.Д. и др. Исследование структуры целлюлоз методом полнопрофильного анализа рентгенограмм поликристаллов // Электронный журнал «Исследовано в России». 2002. №203. С. 2237–2243.
10. Алешина Л.А., Фофанов А.Д. Рентгеноструктурный анализ аморфных материалов. Петрозаводск, 1987. 85 с.

МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

В.А. Падохин, О.В. Алексеева, Я.А. Аникин, А.Н. Прусов

Институт химии растворов РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 (Россия) E-mail: vap@isc-ras.ru

Эфиры целлюлозы занимают важнейшее место среди высокомолекулярных соединений. Это обусловлено прежде всего тем, что они являются производными наиболее широко распространенного в природе биополимера – целлюлозы. Сырьевая база для получения эфиров целлюлозы практически неиссякаема, ибо целлюлоза является сравнительно быстро возобновляемым ресурсом. Кроме того, эфиры целлюлозы биоразлагаемы и практически не загрязняют окружающую среду. Поэтому они находят все более широкое применение в самых различ-

ных отраслях промышленности: нефтегазодобывающей – в качестве защитного коллоида-стабилизатора глинистых суспензий; в горнообогатительной промышленности – при флотационном обогащении медно-никелевых и сильвинитных руд; в текстильной промышленности – для приготовления шлихты и печатных составов и т.п. Изучение закономерностей структурных и химических превращений, происходящих в эфирах целлюлозы при механических воздействиях, представляет значительный интерес для решения ряда фундаментальных проблем физико-химии полимеров, биохимии, химии твердого тела и других наук. Структурные и химические превращения в эфирах целлюлозы, инициированные механическими воздействиями, являются основой для создания принципиально новых ресурсосберегающих технологий переработки производных целлюлозы, а также для разработки оригинальных технологий новых материалов (в том числе композиционных) с заданными свойствами.

В ИХР РАН развернуты комплексные исследования в области механохимии водных растворов эфиров целлюлозы. Выявлены новые закономерности эволюции надмолекулярной структуры, конформационных превращений макромолекул и других физико-химических свойств эфиров целлюлозы (КМЦ, МЦ, ГОЭЦ, ГОПЦ, и др.), вызванных механическими сдвиговыми, импульсными и комбинированными воздействиями. На основе анализа выявленных закономерностей разработаны ресурсосберегающие механохимические технологии получения жидкофазных механохимически модифицированных композиционных материалов для ряда отраслей промышленности: текстильной, нефтегазодобывающей и строительной. Разработанные технологии отличаются малостадийностью, гибкостью и экологической безопасностью.

ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ХЛОПКОВОДСТВА

Б.Ш. Кедельбаев, Г.Л. Есенбекова, Д.Р. Тортбаева

Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауезова, Шымкент (Казахстан)
E-mail: Kedelbaev@yandex.ru

Быстрое истощение природных ресурсов заставляет ученых постоянно вести поиск новых видов растительного сырья как источников горючего, масел, изоляционных материалов, бумаги, целлюлозы, текстильных изделий, лекарственных соединений. С этой точки зрения стебли хлопчатника – гуза-пая – считаются перспективными и обладающими неограниченными возможностями.

После уборки урожая хлопка на 1 гектаре остается в среднем 100–110 тыс. стеблей хлопчатника высотой 100–150 см и толщиной у корневой шейки 1–1,5, а иногда до 2–3 см. На гуза-паю хлопчатника приходится около половины органического вещества, создаваемого растением в процессе фотосинтеза. Ежегодно в Южно-Казахстанской области воспроизводится примерно 1,5 миллиона тонн гуза-паи. В настоящее время эти многотоннажные отходы хлопководства не вовлекаются в сферу производства. Стебли хлопчатника в небольшом количестве используются в качестве топлива и как подстилка для скота, а большую часть их запахивают или сжигают. Между тем в стеблях хлопчатника содержится 40% целлюлозы и 17–18% пентозанов, в основном представленных ксиланом.

Помимо пентозанов и клетчатки, в состав стеблей входят лигнин (20%), протеин (3%), аминокислоты (1,2%), моносахариды (1,5%), декстрины (1,0%), крахмал (0,5%), зола (3,0%).

Комплексные исследования этого сырья показали, что оно может служить на гидролизных заводах для получения ксилита, поэтому нами исследован процесс гидролиза полисахаридов кукурузных гуза-паи (Ф-108, С-1727, 108Ф).

Измельченное растительное сырье для удаления нежелательных примесей обрабатывали 10%-ным раствором H_2SO_4 в течение 2 ч при соотношении исходное сырье: растворитель, равном 1 : 10. Неполный гидролиз проводили 2%-ным раствором H_2SO_4 при температуре 110 ºС в течение 3 ч. В случае использования в качестве растительного сырья

отходов дармины и мака гидролиз проводили сначала 2%-ным раствором HCl в течение 3 ч, а затем 80%-ным H_2SO_4 в течение 2 ч. В полученных гидролизатах редуцирующие вещества определяли методом Бертрана, индивидуальные моносахариды – бумажной храматографией с использованием бумаги Filtrak FN-3, 11 и 14 в системах растворителей бутанол – уксусная кислота – вода (4 : 1 : 5). Вщества обнаруживали опрыскиванием сначала первым проявителем K_2SO_4, затем смесью бензидина, ацетона и соляной кислоты в соотношении 10 : 2 : 1.

Результаты анализа показали, что гуза-пая содержит достаточное количество ксилозы для промышленной переработки и вполне пригодна для использования в производстве ксилита (табл.).

Содержание моносахаридов в ксилозном гидролизате

Сырье	Выход РВ в % от сухого сырья	Содержание в гидролизате, г на 100 г			
		ксилоза	арабиноза	галактоза	глюкоза
Гуза-пая	20,1	57,8	7,2	3,3	5,2

ПОЛУЧЕНИЕ КСИЛИТА ИЗ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ ДАРМИНЫ

Б.Ш. Кедельбаев, Г.Ж. Есенбекова, Б.М. Рахимжанова

Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауезова, Шымкент (Казахстан)
E-mail: Kedelbaev@yandex.ru

Сырьевой базой производства ксилозы являются отходы лесопиления и деревообработки (опилки, горбыли, рейки, обрезки и т.п.), растительные отходы сельского хозяйства (кукурузная кочерыжка, подсолнечная лузга, хлопковая шелуха, солома и т.п.).

Все эти вещества, значительно отличающиеся одно от другого по внешнему виду и физическим свойствам, близки по химическому составу, а именно построены в основном из полисахаридов и лигнина.

Другие компоненты (крахмал, камеди, смолы, зольные вещества и др.) содержатся в растительной ткани в малых количествах, за исклю-

чением зольных веществ, и не оказывают влияния на переработку растительных отходов методом гидролиза.

Для гидролизной промышленности основное значение имеет содержание в сырье полисахаридов.

С целью изучения возможности расширения ассортимента растительного сырья нами исследован процесс гидролиза полисахаридов дармины – *Artemisia cina Berg*. Следует отметить, что дармина и мак широко используются в химико-фармацевтической промышленности для получения лекарственных препаратов. При этом в отходах их переработки присутствует значительное количество полисахаридов.

Содержание моносахаридов в ксилозном гидролизате приведено в таблице 1. Полученные данные свидетельствуют о пригодности выбранного вида растительного сырья для получения моносахаридов.

Гидролизат дармины после соответствующей очистки на ионообменных смолах подвергали гидрированию в присутствии сплавных медных катализаторов, модифицированных ферросиликохромом (ФСХ).

Сплавы готовили в высокочастотной плавильной печи марки ОКБ-8020 по традиционной технологии.

Изучение кинетических закономерностей проводили в видоизмененном реакторе системы ЛенНИИХиммаш (емкость 0,5 л) периодического действия. Аппарат снабжен герметическим приводом мощностью 0,6 кВт, число оборотов мешалки 2800 об/мин.

Из результатов экспериментов, приведеных в таблице 2, видно, что наибольшую активность проявляет катализатор из сплава с 10 мас.% ФСХ. Выход ксилита при 100 ºС и МПа на 60 минуте гидрирования составляет 67,2%.

Таким образом, в результате проведенных исследований показана возможность использования альтернативного вида сырья для синтеза ксилита – отходов переработки дармины.

Таблица 1. Содержание моносахаридов в гидролизате

Сырье	Выход РВ в % от сух. сырья	Содержание в гидролизате, г на 100 г				
		ксилоза	арабиноза	галактоза	глюкоза	маннноза
Дармина	58,7	12,7	2,2	2,0	32,7	2,5

Таблица 2. Гидрирование гидролизата дармины на модифицированном медном катализаторе, P_{H_2} = 6 МПа, Т = 100 ºС

Добавка ФСХ в масс.(%)	Выход ксилита (%) во времени (мин)				W· 10^4 моль г кт/мин
	10	20	40	60	
1,0	23,4	30,9	43,6	55,0	14,2
3,0	26,4	33,6	46,3	59,9	15,4
5,0	27,0	35,8	51,7	64,3	17,2
7,0	28,8	36,3	52,6	65,2	17,5
10,0	29,0	37,1	53,7	67,2	18,2

КОБАЛЬТОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ КСИЛОЗЫ

Б.Ш. Кедельбаев, Д.Р. Тортбаева, Н.А. Момынов, Г.С. Рысбаева

Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауезова, Шымкент (Казахстан)
E-mail: Kedelbaev@yandex.ru

Известно, что добавки рутения, железа, хрома, титана и кремния в исходный кобальт-алюминиевый сплав увеличивают удельную поверхность катализаторов, изменяют соотношение окислов и интерметаллидов, а также химический состав и природу активных центров на поверхности контактов. Кроме того, модифицирующие добавки увеличивают долю и скорость десорбции первой формы водорода, ответственного, предположительно, за гидрирование карбонильной группы.

Авторами изучены каталические свойства скелетных кобальтовых (70% Al) катализаторов с добавками циркония, ниобия, молибдена, тантала, вольфрама в реакции жидкофазного гидрирования ксилозы.

Показано, что скорость реакции непрерывно увеличивается с ростом содержания большинства промоторов. Зависимости скорости реакции от количества добавок в случае железа, кремния и хрома имеют экстремальный характер. В случае рутения и титана имеет место монотонное увеличение скорости реакции. Исходя из полученных результатов исследуемые катализаторы располагаются в следующий ряд: Co – (70% Al) < Co–Mo < Co–Fe < Co–To < Co–Ti < Co–Nb < Co–Cr < Co–Zr < Co–Ru.

Установлено, что практически все легирующие металлы увеличивают относительную концентрацию более активной Co–Al формы интерметаллида. Высокая активность катализатора с добавкой рутения обусловлена, вероятнее всего, расширением параметра кристаллической решетки кобальта (d = 0,353–0,355 нм) в результате образования твердых растворов на основе кобальта. Одной из причин сравнительно низкой активности алюмокобальтовых катализаторов является, по-видимому, укрупнение кристаллов скелетного кобальта.

Цель настоящего исследования – изучение каталитической активности сплавных кобальтовых (70% Al) катализаторов с добавками ферромолибдена (ФMo), ферротитана (ФTi).

Сплавы готовили в высокочастотной плавильной печи марки ОКБ-8020 по разработанной ранее технологии. В кварцевый тигель помещали рассчитанное количество Al в виде слитков и постепенно нагревали до 1000–1100 ºС, затем вводили рассчитанное количество Co и добавки ферросплава в виде стружки или порошка. В результате экзотермической реакции температура расплава поднималась до 1700–1800 ºС, перемешивание индукционным полем длилось 3–5 мин. В графитовых изложницах сплав охлаждали на воздухе и измельчали до зерен 0,25 мм. Активацию сплавов проводили следующим образом: 1,0 г сплава выщелачивали 20%-ным раствором едкого натра, взятом в объеме 40 $см^3$, на кипящей водяной бане в течение 1 ч, после чего катализатор отмывали от щелочи водой до нейтральной реакции по фенолфталеину. Полученный таким образом катализатор использовали для гидрирования ксилозы.

Изучение кинетических закономерностей проводили в видоизмененном реакторе системы ЛенНИИХиммаш (емкость 0,5 л) перодического действия. Аппарат снабжен герметическим привоом мощностью 0,6 кВт, число оборотов мешалки 2800 об/мин, 60 тыс.

В автоклав при комнатной температуре загружали 200 $см^3$ водного раствора ксилозы с оптимальным количеством катализатора.

Полный анализ продуктов реакции заключается в определении редуцирующих сахаров по методу Макэна-Шоорля и многоатомных спиртов методом бумажной хроматографии.

Полученные нами результаты гидрирования ксилозы в присутствии разработанных катализаторов представлены в таблице.

Влияние добавки легирующих ферросплавов на активность скелетного (70% Al) кобальта (условия: 200 см 10%-ного водного раствора ксилозы, 2,0 г катализатора, 100 ºС, 5 МПа)

Добавка ферросплава, %	Выход ксилита в (%) во времени, мин			$W \cdot 10^2$ моль/г-кт·час
	30	60	90	
1,0 ФTi	26,5	37,3	50,3	2,10
3,0	45,4	64,1	83,3	3,61
5,0	46,7	66,6	87,8	3,70
10,0	39,4	38,6	75,9	3,15
1,0 ФMo	36,6	49,5	74,1	2,94
3,0	31,6	42,4	66,6	2,70
5,0	25,2	34,0	51,4	2,70
10,0	20,5	32,8	45,0	2,08

Из представленных данных таблицы видно, что скорость гидрирования ксилозы на модифицированных кобальтовых катализаторах в 1,5–2,8 раза выше, чем на скелетном Co(70%Al) без добавок. Наибольшую активность проявляют скелетные кобальтовые катализаторы из сплавов 3,0 и 5,0% ФTi. По активности по отношению к реакции восстановления ксилозы разработанные катализаторы располагаются в следующий ряд: Co–70% Al < Co-ФTi < Co-ФMo.

Результаты наших исследований по гидрированию ксилозы на кобальтовых катализаторах с добавками ферросплавов показали, что с ростом давления водорода от 2 до 12 МПа и температуры опыта в интервале 40–120 ºС скорость гидрирования ксилозы увеличивается в 1,3–4,5 и 1,5–3,3 раза. Наиболее благоприятное влияние давление водорода сказывается на активности относительно пассивных контактов при низких температурах. Повышение температуры опыта в интервале 40–120 ºС при 2 и 12 МПа приводит к возрастанию скорости процесса в пределах 3,3–4,0 и 1,6–1,64 раза. Наибольшее значение температурного коэффициента наблюдается у наименее активных катализаторов при относительно низких давлениях водорода.

В дальнейшем было изучено влияние добавок ферротитана и ферромолибдена на фазовый состав CoAl сплавов. При этом показано, что ферросплавы в сплавах образуют дополнительные интерметаллиды $MeAl_3$, эвтектоиды, которые в недовыщелоченных состояниях входят в катализаторы.

Ферросплавы ФTi и ФMo формируют в сплавах дополнительные рентгенографические нерасшифруемые новые фазы, которые в недо-

выщелоченных состояниях входят в катализаторы. Сплавы, кроме дополнительных интерметаллидов, содержат фазы: Co_2Al_5, CoAl. Катализаторы состоят из скелетного β–Co, оксидов: Co_2O_3, γ–Al_2O_3, γ–Fe_2O_3, Fe_3O_4; недовыщелоченных CoAl, ФХ. Добавки ферросплавов практически не влияют на параметр кристаллической решетки кобальта, но диспергируют его кристаллы до 4,0–3,0 нм, увеличивают удельную поверхность катализаторов в пределах 27,5–70,0 $м^2/г$.

Для полного выяснения природы рентгенографически нерасшифруемой фазы ФХ, некоторые многокомпонентные кобальтовые катализаторы исследованы рентгеноспектральным микроанализом. Исследования показали, что Co–50%, Al–5% ФTi и Co–50% Al–5% ФMo сплавы состоят из трех фаз. Из них две фазы относятся к известным Co_2Al_5 и CoAl интерметаллидам, а третья темноватая фаза отвечает соединению $MeAl_3$ (где Me–Co, Ti, Mo, Fe), рентгенографически неизвестной фазой оказалось соединение $MeAl_3$, где сконцентрированы модифицирующие добавки. Модифицирующие добавки в растворенных состояниях входят в известные фазы: Co_2Al_5 и CoAl. Продуктами выщелачивания всех фаз сплавов является скелетный β-кобальт, содержащий недовыщелоченные модифицирующие металлы. В целом катализаторы, в частности, продукты выщелачивания соединений $MeAl_3$, по сравнению с исходными сплавами обогащены металлами. Содержание железа и кремния в катализаторах ниже, чем в сплавах, благодаря их частичному растворению щелочи. Таким образом Co–Al сплавы, модифицированные добавками ФTi и ФMo, наряду с известными алюминидами: Co_2Al_5 и CoAl, содержат интерметаллиды нового состава $MeAl_3$, разрушение которых раствором щелочи приводит к дополнительному обогащению катализаторов примесями недовыщелоченных модифицирующих добавок (Mo, Fe, Ti).

Таким образом, в результате проведенных исследований нами определены оптимальные количества добавок ферросплавов и наиболее эффективный промотор – ферротитан. Детально изучен фазовый состав разработанных сплавов и катализаторов. На кобальт-алюминий-ферротитановом катализаторе исследована кинетика гидрогенизации ксилозы и определены оптимальные условия синтеза ксилита.

ОЧИСТКА ПОЛИОЛОВ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА ИХ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В СИСТЕМЕ КСИЛИТ–СОРБИТ–ВОДА

В.В. Выглазов, О.А. Куницкая, В.А. Елкин, А.В. Филиппов

Санкт-Петербургская государственная лесотехническая академия, Институтский пер., 5, Санкт-Петербург, 194021 (Россия) E-mail: vyglazova@yandex.ru

В ряду сахарозаменителей важное место занимают полиолы: ксилит и сорбит. Эти многоатомные спирты, получаемые гидрированием ксилозы и глюкозы, не оказывают влияния на содержание сахара в крови и практически полностью усваиваются организмом без участия инсулина. Ксилит по сравнению с сорбитом имеет вдвое более высокую сладость, равную сладости сахарозы, обладает противокариозными свойствами и является одним из наиболее ценных и перспективных продуктов химической переработки пентозансодержащего растительного сырья.

Отечественная технология ксилита не обеспечивала полного использования гемицеллюлозной части пентозансодержащего сырья, так как из ксилитного сиропа в результате кристаллизации образовывалось до 40–60% побочного продукта – межкристальной жидкости (МКЖ) [1]. Ввиду интенсивной окраски и наличия примесей МКЖ не может использоваться без специальной очистки и переработки. Для применения в промышленности смеси полиолов, содержащихся в этом побочном продукте, разработана технология удаления из него примесей с помощью макропористого анионита. В результате получен комплекс высокоочищенных полиолов – ксилитно-сорбитный сироп (КСС) [2, 3]. На КСС в РФ получен гигиенический сертификат №1-Н/П-11-127. Сироп имеет преимущество в сравнении с глицерином в парфюмерно-косметической промышленности, где служит подсластителем и антикариозным средством в лечебно-профилактических зубных пастах и эликсирах.

В настоящей работе приведены результаты исследований по кристаллизации полиолов, основных компонентов сиропа – ксилита и сорбита, в изотермических условиях, имеющие значение для характеристики потребительских свойств КСС. В промышленных образцах КСС

может сохраняться остаточное пересыщение растворенного вещества, но в них продолжительное время нет появления твердой фазы. Сироп внешне остается гомогенным, но эта система находится в метастабильном состоянии. Представляло интерес исследовать влияние основной растворимой примеси – сорбита на устойчивость ксилитного сиропа к кристаллизации.

Для изучения кристаллизации ксилита и сокристализации его с другими полиолами была разработана методика, которая позволяет исследовать процессы кристаллизации в условиях, близких к изотермическим, в образцах массой около 10 г на опыт [4].

Полученные с применением этой методики кинетические характеристики процесса кристаллизации ксилита в системе ксилит–вода при 20 °С и различных значениях начального пересыщения растворов (рис. 1) показали, что избыточное пересыщение в растворе снижается практически полностью за 24 ч. Несмотря на введенную затравку кристаллов ксилита (0,2% к сухим веществам (СВ) сиропа), на кривых снятия пересыщения наблюдались небольшие индукционные периоды при значительных величинах коэффициента пересыщения (S от 2 до 6). Это указывает на то, что ксилит склонен к образованию устойчивых пересыщенных растворов. Данный факт нужно учитывать в его технологии.

На кинетических кривых (рис. 1) имеются также участки, соответствующие резкому падению пересыщения, где происходит интенсивное образование и рост кристаллов ксилита и медленного снижения концентрации раствора почти до насыщенного. Штриховой линией обозначена растворимость C_K ксилита в воде при 20 °С, мас%.

Скорость кристаллизации можно определить по количеству кристаллической фазы, образовавшейся в единицу времени в единице объема раствора (в г·л$^{-1}$·ч$^{-1}$ или г·л$^{-1}$·мин$^{-1}$).

Для описания процесса кристаллизации ксилита, как и ряда других органических веществ [5], применимо уравнение:

$$m = C_H (1 - e^{-k_1 \cdot t}) , \qquad (1)$$

где m – масса (в г), выкристаллизовавшегося ксилита за время t из 100 г раствора; C_H – начальная концентрация раствора, г в 100 г раствора, или мас%; k_1 – константа скорости роста кристаллов ксилита, мин$^{-1}$; t – продолжительность кристаллизации, мин.

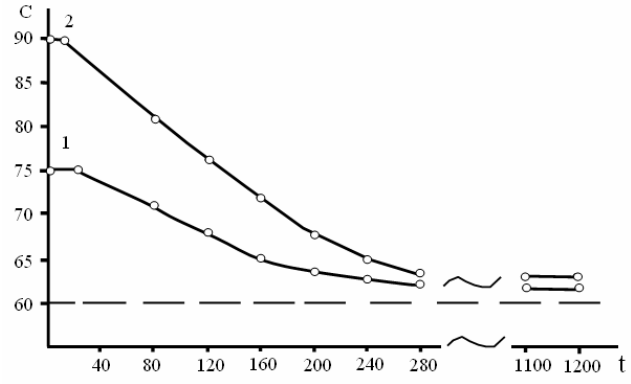


Рис. 1. Кинетические кривые кристаллизации ксилита из водных пересыщенных растворов при различных значениях исходных концентраций (C_H), мас%: 1 – 75, 2 – 90. С – концентрация ксилита в растворе, мас%, в момент времени t (мин).

Учитывая, что C_H численно соответствует массе ксилита (в г), содержащегося в 100 г раствора в начальный момент кристаллизационного процесса, можно выразить количество ксилита, оставшегося в растворе (C_H – m), через интервал времени t уравнением:

$$C_H - m = C_H \cdot e^{-k_1 \cdot t}, \qquad (2)$$

полученным из уравнения 1. Логарифмируя уравнение (2) находим, что:

$$\ln CH - \ln(CH - m) = k1 \cdot t, \qquad (3)$$

откуда

$$k1 = 2{,}3/t \cdot \lg CH/(CH - m), \qquad (4)$$

Зависимости величин кинетической константы, рассчитанной по уравнению (4), и скорости кристаллизации ксилита от начального коэффициента пересыщения при 20 °С приведены в таблице.

Скорость кристаллизации ксилита в системе ксилит–вода при различных значениях исходного пересыщения

Концентрация ксилита в сиропе, мас%		Коэффициент пересыщения S		Константа скорости роста кристаллов ксилита, $k_1 \cdot 10^4$, мин$^{-1}$	Скорость кристаллизации, г·л$^{-1}$·мин$^{-1}$
исходная	через 1 ч	исходный	через 1 ч		
90,0	80,8	6,0	2,8	22	2,0
75,0	72,0	2,0	1,7	7	0,65

В растворах с двумя различными значениями концентраций C_H = 90,0 и 75,0 мас% и S = 6,0 и 2,0 скорость образования кристаллического осадка выше в более концентрированном растворе, где C_H = 90,0 и S = 6,0.

Кинетику кристаллизации полиолов в системе ксилит–сорбит–вода изучали по методике, приведенной в работе [4]. Из анализа полученных кинетических кривых (рис. 2) следует, что процесс образования твердой фазы в системе сорбит–вода протекает в десятки раз медленнее, чем в системе ксилит–вода.

Примесь сорбита в сиропе снижает скорость кристаллизации ксилита тем значительнее, чем выше содержание сорбита в составе СВ, поступающих на кристаллизацию. Растворы с содержанием сорбита в составе СВ 80–100 мас% (рис. 2, кривые 6, 7) практически не кристаллизуются за 7 суток при 20 °С, а влияние сорбита существенно при его содержании ≥ 20% от СВ (рис. 2, кривая 2). Полученные результаты по кинетике кристаллизации полиолов из растворов и их физико-химическим свойствам [4, 6] указывают на то, что механизм действия сорбита сводится к двум факторам.

Во-первых, сорбит влияет на растворимость основного вещества [6] и, следовательно, изменяет истинное пересыщение раствора.

Во-вторых, сорбит повышает вязкость сиропа [4], что приводит к значительному увеличению устойчивости метастабильного раствора в связи с резким торможением процессов образования кристаллической фазы.

Установленные кинетические характеристики учтены при выборе массовой доли СВ в товарном КСС в пределах 60–65% для предотвращения образования кристаллического осадка в процессе его транспортировки и хранения, так как это снижает потребительские свойства сиропа, особенно полученного из стержней початков кукурузы [3, 4].

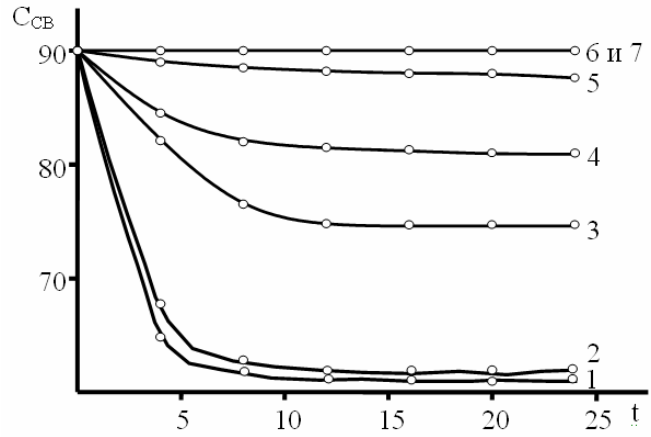


Рис. 2. Кинетические кривые кристаллизации полиолов из системы кислит–сорбит–вода при 20 °С. Соотношение ксилит : сорбит, мас%: 1 – 100 : 0; 2 – 80 : 20; 3 – 70 : 30; 4 – 60 : 40; 5 – 50 : 50; 6 – 20 : 80; 7 – 0 : 100. $C_{СВ}$ – концентрация СВ (мас%) в растворе полиолов в момент времени t (ч).

Литература

1. Холькин Ю.И. Технология гидролизных производств. М., 1989. 496 с.
2. Выглазов В.В. Технология и применение ксилитно-сорбитного сиропа // Изв. СПбЛТА. СПб., 2003. Вып. 170. С. 131–142.
3. Куницкая О.А., Выглазов В.В., Елкин В.А. Получение ксилитно-сорбитного сиропа из стержней початков кукурузы с использованием макропористого анионита // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы Всерос. сем. Барнаул, 2002. С. 76–79.
4. Куницкая О.А. Технология и свойства ксилитно-сорбитного сиропа: Дис. … канд. техн. наук. СПб., 2001. 175 с.
5. Смирнов В.А. Пищевые кислоты. М., 1983. 264 с.
6. Эпштейн Я.В., Семанова А.Г., Мешкова В.Я., Медведева Т.П. и др. Растворимость ксилита и сорбита в системах этанол–вода // Гидролизн. и лесохим. пром-сть. 1982. №4. С. 9–11.

ИЗМЕНЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА В ПРОЦЕССЕ ЕГО СОЛЬВОЛИЗА

Т. Быкова, Г. Шульга

Латвийский государственный институт химии древесины, ул. Дзербенес, 27, Рига, LV 1006 (Латвия) E-mail: shulga@junik.lv

Изучение реакций сольволиза лигнина в присутствии неорганических кислот и оснований имеет большое значения как с научной, так и с практической точки зрения. Такого рода реакции используют для изучения строения лигнина и его модификации [1], и для оптимизации промышленных способов получения целлюлозы и повышения эффективности ее отбелки [2].

В данной работе изучены изменения молекулярной массы (M) и молекулярно-массового (MMD) распределения сульфатного лигнина в процессе его гидролиза в присутствии 0,1 M NaOH на открытом воздухе при температуре 60 ºC. Продолжительность гидролиза изменялась от 60 мин до 55 ч.

Молекулярно-массовые характеристики окисленного сульфатного лигнина были изучены методом жидкостной эксклюзионной хроматографии с использованием жидкостного хроматографа (Gilson, Middleton, U.S.A.), имеющего рефракционный и УФ-детекторы, на колонке Separon HEMA BIO 1000 CGC (TESSEK Ltd. Prague, Czech Republic).

Промышленный образец сульфатного лигнина очищали осаждением серной кислотой согласно методике, приведенной в [3]. Очищенный образец лигнина имел следующий элементный и функциональный состав: C – 63,9%, H – 5,5%, O – 27,9%, S – 2.7%, OCH_3 – 12,2%, CO – 3,5%, OH – 9,7%. Молекулярная масса его фенил-пропановой единицы (ФПЕ) равнялась 178.

Данные, представленные в таблице и на рисунке 1, отражают влияние продолжительности щелочного гидролиза на молекулярно-массовые характеристики сульфатного лигнина. Согласно приведенным данным (табл.), средние величины молекулярных масс лигнина M_z, M_w и M_n характеризуются максимальными значениями, которые соответствуют продолжительности гидролиза 1 ч, при этом относительное изменение молекулярных масс не превышает 30%. С дальнейшим увеличением времени гидролиза, молекулярные массы лигнина

не претерпевают сколь-нибудь существенных изменений, что находится в соответствии со значениями молекулярных масс его ФПЕ. Вариация степени полимеризации (DP) также незначительна и сотавляет всего 1–2 ФПЕ. Имеющее место увеличение DP_z, наряду с DP_w и DP_n, может указывать на то, что основные химические превращения в сульфатном лигнине – окисление, полимеризация и конденсация – начинают протекать одновременно после 1 ч щелочной обработки в данных условиях. После 21 ч гидролиза наблюдается интенсивное протекание окислительных процессов, на что может указывать существенное увеличение содержания карбоксильных групп в лигнине.

Согласно рисунку 1, повышение степени окисления (O/C) и полидисперсности (M_w/M_n) с увеличением времени гидролиза практически не отражается на содержании высокомолекулярной фракции в сульфатном лигнине. Напротив, после 55 ч щелочной обработки ее содержание в лигнине даже немного возрастает. Последнее может быть связано с прогрессирующими конденсационно-полимеризационными процессами в лигнинной матрице, протекающими в щелочной среде, и увеличением присутствия в ней ароматических структур, содержащих алкильные и арильные заместители в С-5 или С-6 позиции.

Влияние продолжительности щелочного гидролиза на молекулярно-массовые параметры сульфатного лигнина

Время, ч	M_z	M_w	M_n	DP_z	DP_w	DP_n
0	6 020	4 160	2 840	34	23	16
1	8 080	5 550	3 700	36	25	16
21	7 950	5 145	3 220	38	24	15
55	7 440	4 945	3 190	31	21	13

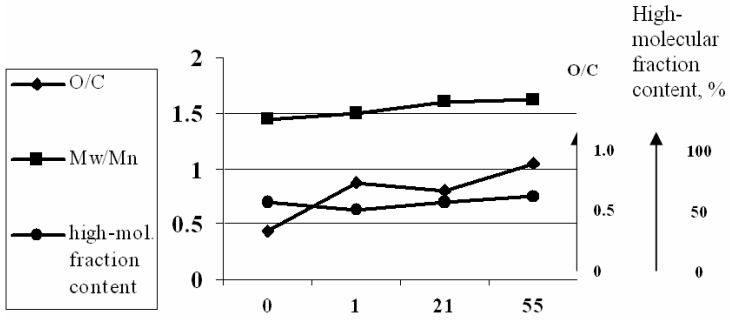


Рис. 1. Зависимость степени окисления, полидисперсности и содержания высокомолекулярной фракции в сульфатном лигнине от времени гидролиза

Присутствие бифенильных структур в лигнине, подвергнутом наиболее продолжительному гидролизу (55 ч), подтверждает батохромный сдвиг полос поглощения при 245 и 288 нм на его УФ-спектре.

Наблюдаемый характер изменения молекулярно-массовых характеристик сульфатного лигнина свидетельствует о том, что основные химические превращения в лигнинной макромолекуле протекают на ее периферии и обусловлены особенностями ее полимерного строения [4].

Для изучения распределения реактивных центров вдоль MMD было изучено влияние ионизации фенольных гидроксильных групп на поглощение лигнинной матрицы в ультрафиолетовой и видимой части спектра [5]. Дифференциальные УФ-хроматограммы, представленные на рисунке 2, отражают ионизацию фенольных гидроксилов, включенных в разные структурные фрагменты лигнина: неконъюгированные фенольные гидроксилы (282 нм), конъюгированные фенольные гироксилы (346 нм), влияние α-карбонильных групп (310 нм), гидростильбены (380 нм), хиноны (405 нм) и комплексы с переносом заряда (СТС) (457 нм). Анализ приведенных хроматограмм показал, что основные реакционные центры исходного сульфатного лигнина, за исключением хинонов, расположены главным образом в области меньших молекулярных масс. Хиноны и комплексы с переносом заряда располагаются относительно равномерно по всей области молекулярных масс лигнина с небольшим преобладанием содержания среди высокомолекулярных фракций. Для лигнина, подвергнутого гидролизу в течение 21 ч, характерно перемещение части реактивных центров из высокомолекулярной области в область меньших значений молекулярных масс. Длительный щелочной гидролиз (55 ч) заметно снижает во всех фракциях лигнина содержание ионизирующихся фенольных гидроксильных групп, включая конъюгированные с α-карбонильными группами и хиноны. Более того, гидростильбены превращаются в стильбены, химически малоактивные соединения. Такое явление может быть охарактеризовано как инактивация лигнина.

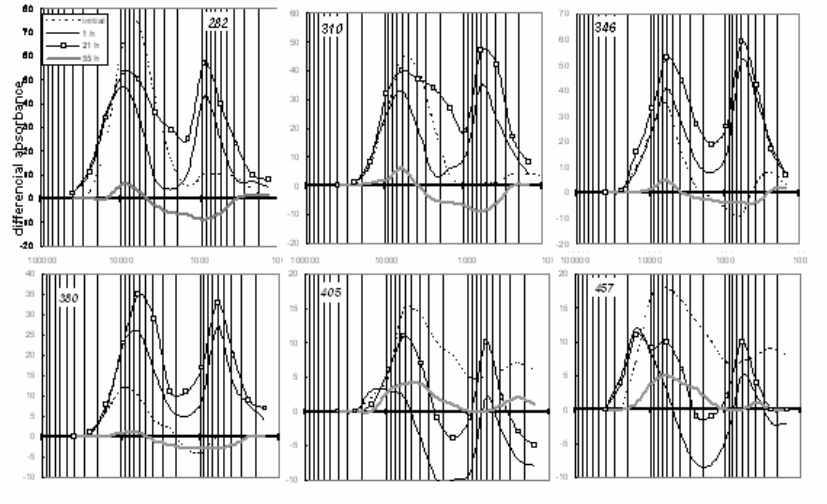


Рис. 2. Дифференциальные УФ-хроматограммы исходного и гидролизованного лигнина

Литература

1. Shulga G., Zakis G., Neiberte B., Gravitis J. Recent advances in environmentally compatible polymers. Kennedy J., Phillips G., Williams P., (Eds.). Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, 2001. P. 123–128.
2. Dence C., Reeve D. Pulp Bleaching Principles and Practice // Tappi Press. Atlanta. 1996.
3. Lin S.Y., Dence C.W. Methods in lignin chemistry. Springer-Verlag, Berlin, 1992.
4. Shulga G., Priede V., Shakels V., Bikova T., Treimanis A. // Proceedings of 39th IUPAC Congress, Ottawa, Canada, 2003. P. 271–272.
5. Bikova T., Klevinska V., Treimanis A. // Holzforschung. 2000. V. 54. №1. P. 66–70.

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГИДРОЛИЗНЫХ ЛИГНИНОВ

Е.А. Репникова, Л.А. Алешина, С.В. Глазкова, А.Д. Фофанов

Петрозаводский государственный университет,
пр. Ленина, 33, г. Петрозаводск, 185640 (Россия)
E-mail: erepn@psu.karelia.ru

Лигнин – это смесь полимеров родственного происхождения, в основе которых лежат ароматические группы. Макромолекула лигнина содержит от 16 до 20 мономерных единиц.

Гидролизный лигнин представляет собой смесь веществ гидролитического распада древесных остатков. Для гидролизного лигнина структурной схемы в литературе нет. Технический гидролизный лигнин имеет плотность 1,35–1,4 г/см^3 и характеризуется капиллярно-пористой структурой. Цель данной работы – исследование структурного состояния гидролизного лигнина после различных обработок.

Образцы гидролизного лигнина были приготовлены прессовкой при давлении 200 технических атмосфер, которое сохранялось постоянным в течение 5 мин (табл. 1).

Рентгенограммы лигнина были получены на автоматизированных дифрактометрах ДРОН-2, ДРОН-4. Использовались Cu и Fe K_α излучения, монохроматизированные кристаллом пиролитического графита, установленным в отраженных лучах. В полученные кривые распределения интенсивности рассеяния вводились поправки на собственный фон регистрирующей схемы, рассеяние воздухом, поляризацию и поглощение. Перевод в электронные единицы проводился по методу Нормана.

Таблица 1. Тип обработки гидролизного лигнина и толщины образцов

№	Характеристика лигнина	Толщина образцов, см
1	Исходный	0,092
2	Промыт до нейтральной среды	0,150
3	Экстрагирован бензиловым спиртом	0,155
4	Экстрагирован бензиловым спиртом, с последующим гидролизом на углеводный состав	0,122
5	Экстрагирован диэтиловым эфиром	0,230
6	После щелочной обработки	0,151
7	Обработанный щелочью, нейтрализация до pн=5, промывка до pH=5,5–6	0,075

Малоугловое рассеяние регистрировалось по точкам в щелевой малоугловой камере КРМ-1 в области углов $\varepsilon = 2\theta$ (8–70) мин, что соответствует дифракционному вектору $h = 2\pi\varepsilon/\lambda$ – 0,01–0,08 $Å^{-1}$. Время набора импульсов в каждой точке изменялось от 100 до 400 сек в зависимости от скорости счета (за данное время должно набираться не менее 1000 имп.). Стабильность работы установки контролировалась съемкой эталона в начале и конце эксперимента. Этот же эталон использовался для перевода значений интенсивностей в абсолютные единицы.

Кроме того, эти же образцы рентгенографировались в малоугловой камере Huber с точечной коллимацией первичного пучка и координатным счетчиком. Область исследования составляла 0,02–0,39 $Å^{-1}$. И в первом и втором случаях использовалось медное фильтрованное излучение с последующей дискриминацией. Распределение интенсивности малоуглового рассеяния (МУР) имело вид плавно спадающих с углом рассеяния кривых.

Исходный гидролизный лигнин (лигнин 1, табл. 1) был получен путем перколяции 0,5–1% раствора серной кислоты через слой древесины при температуре 180–185 ºС.

Известно [3], что полученный таким способом гидролизный лигнин содержит от 13 до 30% полисахаридов, от 8 до 15% смол и жиров, 1,5–3% серной кислоты и 1–5% золы.

На рентгенограмме исходного лигнина присутствуют размытые отражения (110), (102), (200) от непрогидролизовавшейся целлюлозы. Ширина отражений на рассчитанной рентгенограмме соответствует долям градуса, то есть случаю очень хорошо закристаллизованного объекта. В первую очередь обращает на себя внимание тот факт, что основная интенсивность рассеяния кристаллической целлюлозой сосредоточена в этих трех отражениях. Все остальные отражения на рентгенограммах очень слабые. На рентгенограмме беленой сульфатной целлюлозы экспериментально регистрируются только наиболее интенсивные отражения, так как слабые рефлексы размываются, образуя диффузный фон. Два отражения на рентгенограмме лигнина 1 принадлежат зольным компонентам, смолы и жиры дают дополнительный по сравнению с чистой целлюлозой фон на рентгенограмме.

Пористость исходного гидролизного лигнина (лигнин 1) составляет $1{,}2 \cdot 10^{-3}$%. В лигнине 1 присутствуют поры трех размерных фракций (табл. 2). Наибольший вклад в пористость вносят поры малой размерной фракции диаметром ~ 40 Å за счет их большой концентрации.

При экстракции гидролизного лигнина бензиловым спиртом количество экстрагируемых веществ составило 21,7%, при этом не извлекался низкомолекулярный лигнин. В лигнине, экстрагированном бензиловым спиртом, имеется большое количество непрогидролизовавшейся целлюлозы с высокой степенью упорядочения. Вероятно, она заполняет поры, что приводит к уменьшению общей пористости лигнина, рассчитанной в предположении газового заполнения пор (табл. 2). Последующий гидролиз на углеводный состав (лигнин 4) вымывает кристаллическую составляющую целлюлозы и приводит к картине рассеяния, соответствующей аморфному материалу. Вымывание целлюлозы из пор приводит к возрастанию разности электронных плотностей и возрастанию интенсивности малоуглового рассеяния. Общая пористость возрастает. Интерпретация картины рассеяния методом Гинье выявляет три размерные фракции пор с наибольшой концентрацией мелкой размерной фракции (табл. 2).

При экстракции диэтиловым эфиром извлекались только смольные компоненты, и количество экстрагируемых веществ составляло 8,3%. Экстракция диэтиловым спиртом (лигнин 5) незначительно уменьшает количество целлюлозной составляющей по сравнению с исходным гидролизным лигнином. Тем не менее имеет место уменьшение общей пористости, исчезает средняя размерная фракция пор, происходит перераспределение пор по размерам. Возможно неоднородности электронной плотности средней размерной фракции обусловлены смольными компонентами лигнина.

Таблица 2. Количественные характеристики микропористой структуры лигнинов

Лигнин	R_1	N_1, 10^{10} см$^{-3}$	R_2	N_2, 10^7 см$^{-3}$	R_3	N_3, 10^6 см$^{-3}$	$C_1,10^{-4}$ % $C_1/C_{об}$	$C_2,10^{-5}$% $C_2/C_{об}$	$C_3,10^{-5}$% $C_3/C_{об}$	$C_{об},10^{-4}$ %
1	19	23,0	85	7,8	208	2,7	11/95,9	3,4/3	1,3/1,1	11,5
2	48	0,32	–	–	175	8,8	1,63/94	–	1,0/6	1,7
3	30	0,28	–	–	120	7,6	0,24/80	–	0,58/20	0,3
4	16	53,0	86	5,9	190	2,5	5,06/97,7	0,78/1,5	0,39/0,8	5,2
5	33	1,1	–	–	150	8,8	1,63/94	–	1,0/6	1,7
6	27	2,3	–	–	120	9,5	1,92/96	–	0,58/4	2,0
7	19	23,8	90	4,6	190	1,9	5,78/94,6	0,24/3,8	0,93/1,6	5,9

Примечание. Радиусы инерции R_i приведены в Å, ΔR=2–10 Å. N_i – концентрация i-й размерной фракции пор; C_i – пористость, обусловленная данной i-фракцией; $C_{об}$ – сумма пористостей от зафиксированных микропор.

Обработка водным раствором щелочи (концентрация 55 г на 1 л) проводилась при температуре 85–90 °С в течение 1 ч (лигнин 6). Количество экстрагируемых веществ составило 26,5%: были извлечены зольные и смольные компоненты, трудногидролизуемые полисахариды, редуцирующие элементы и часть низкомолекулярного лигнина. Картина рассеяния гидролизным лигнином, прошедшим щелочную обработку (лигнин 6), близка к таковой для аморфного материала с незначительными включениями кристаллической сильно деформированной целлюлозы. В этих лигнинах имеет место более однородная микропористая картина: выявлены две размерные фракции пор, причем размеры большей фракции отличаются от меньшей только в 4 раза, в то время как в других образцах эти отношения изменяются от 5 до 10 (табл. 2).

Последующая нейтрализация соляной кислотой до значений pH ~5 и промывка горячей водой (образец 7) способствуют увеличению степени совершенства целлюлозной кристаллической составляющей. При этом возрастает общая пористость и появляется средняя размерная фракция пор.

Выводы

1. Любая обработка исходных гидролизных лигнинов приводит к уменьшению пористости.

2. Полностью аморфный лигнин, т.е. без остатков целлюлозы получается после экстракции бензиловым спиртом с последующим гидролизом на углеводный состав (лигнин 4).

3. Наименьшее количество целлюлозной компоненты присутствует в лигнине, промытом до нейтральной среды (лигнин 6).

4. Экстракция диэтиловым эфиром (лигнин 5), обработка щелочью с последующей нейтрализацией до pH=5 и промывкой до pH=5÷5,6 (лигнин 7) не вымывает целлюлозную компоненту из гидролизного лигнина. Хотя эти две обработки приводят к различной микропористой структуре объектов.

5. Отдельно следует отметить, что экстракция бензиловым спиртом (лигнин 3) приводит к упорядоченной в направлении (110) целлюлозной составляющей лигнина, к наиболее однородной и менее дефектной, практически беспористой микроструктуре.

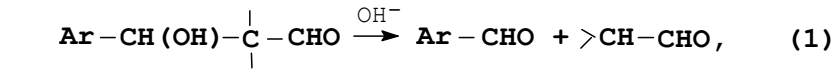
МЕХАНИЗМ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ ЛИГНИНОВ В АРОМАТИЧЕСКИЕ АЛЬДЕГИДЫ

В.Е. Тарабанько

Институт химии и химической технологии СО РАН, Академгородок, Красноярск, 660036 (Россия) E-mail: veta@icct.ru

Среди множества процессов химической переработки древесины и других возобновляемых растительных ресурсов в продукты традиционного органического синтеза окисление лигнинов в ванилин выделяется тем, что, с одной стороны, такие производства реализованы в промышленном масштабе в 30–40-х годах прошлого столетия, а с другой – множество опубликованных гипотез о механизме окислительного расщепления фенилпропановой структурной единицы лигнина в ароматические альдегиды не позволяет объяснить даже их основные хорошо известные закономерности.

В 1936 г. Гибберт предположил, что в процессе щелочного гидролиза лигносульфонатов без окислителей ванилин образуется путем ретроальдольного расщепления α-гидрокси-γ-карбонильной структуры фенилпропановой структурной единицы лигнина в щелочной среде:



где Ar – 3-метокси-4-феноксианион. Приведенная схема, во-первых, позволяет объяснить образование соответствующих ацетопроизводных – ацетованиллона и ацетосирингона – в качестве побочных продуктов щелочного гидролиза лигнинов аналогичным процессом гидролиза α-карбонильной структуры и, во-вторых, реакция (1) требует более щелочной среды, чем это нужно для диссоциации фенольного гидроксила ФПЕ.

Обзор известных гипотез о механизмах образования ванилина в процессах окислительного расщепления лигнинов выявляет их принципиальные недостатки: а – для каждого окислителя – нитробензол, кислород, оксид меди, перекись водорода – предлагается свой механизм; б – ни одна из известных гипотез не рассматривает и не объясняет образования ацетопроизводных в качестве побочных продуктов

окисления лигнинов и модельных соединений; в – общеизвестные факты катализа окисления кислородом в предложенных гипотезах не обсуждаются и не находят своего объяснения; г – известные гипотезы включают только одну pH-зависимую стадию кислотной диссоциации фенольной группы лигнина и поэтому не объясняют необходимость применения сред более щелочных, чем это необходимо для диссоциации фенольных групп, в процессе окислительного расщепления лигнинов в ванилин.

Сопоставление достоинств схемы Гибберта (1) и недостатков известных гипотез о механизме окислительного расщепления лигнинов в ванилин указывает на возможность участия стадии (1) в процессах окисления лигнинов в ароматические альдегиды. Цель настоящей работы – формулировка и экспериментальное подтверждение новой гипотезы о механизме рассматриваемого процесса, включающей в качестве заключительной стадию ретроальдольного расщепления (1) [1–6].

Результаты и обсуждение

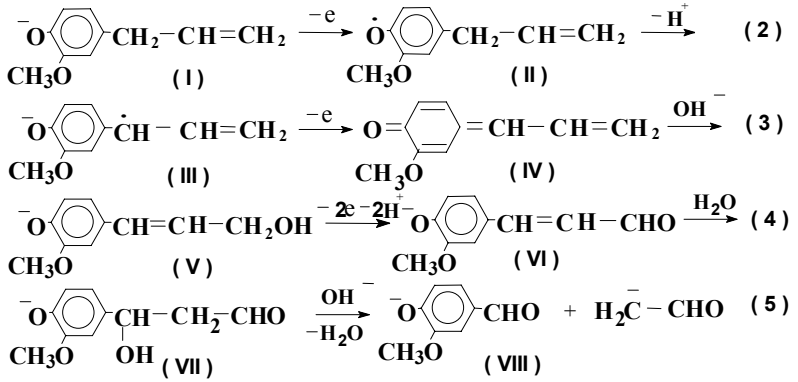
Нами получены следующие результаты, подтверждающие роль ретроальдольного расщепления (1) в окислительных процессах образования ванилина. Установлено, что отношение ванилин : ацетованилон при окислении веществ, содержащих в своей структуре γ-углеродный атом (гваяцилпропанол-1 и эвгенол), более чем на порядок превышает таковое для окисления веществ, которые либо вообще его не содержат (гваяцилэтанол), либо содержат его в форме, не способной образовывать γ-карбонильную структуру (феруловая кислота) [2, 5]. Значительное различие, обнаруженное в поведении близких по структуре субстратов в процессе щелочного окисления, показывает, что γ-углеродный атом фенилпропановой группы играет ключевую роль в расщеплении α–β-C-C-связи и, таким образом, указывает на участие стадии ретроальдольного расщепления в окислительном расщеплении лигнина в ванилин.

Изучена кинетика щелочного гидролиза ванилиденацетона (реакция (1)) и его поведение в условиях окисления лигносульфонатов (рис. 1) [4]. Установлено, что при pH 10 скорость ретроальдольного расщепления (рис. 1а, кривые 1, 2) меньше скорости окисления ванилиденацетона в побочные продукты (рис 1а, кривые 3, 4), что и обусловливает значительное падение выхода ванилина под действием ки-

слорода. При увеличении pH до 11 скорость ретроальдольного расщепления (рис. 1б, кривые 3, 4) больше скорости окисления.

Влияние pH на селективность окисления лигносульфонатов в ванилин аналогично: снижение pH с 11 до 10 приводит к падению выхода ванилина на порядок [1]. Это означает, что ретроальдольное расщепление замещенного кониферилового альдегида играет важную роль при окислении лигносульфонатов в щелочной среде, а при pH ниже 10–11 лимитирует процесс образования ванилина.

Представленные выше экспериментальные результаты свидетельствуют в пользу того, что окислительное расщепление лигнина в ванилин протекает через стадию ретроальдольного расщепления. Для объяснения полученных результатов нами предложена схема механизма (2) – (5), включающая общепринятые в химии лигнина представления о феноксильных радикалах (II), хинонметидных интермедиатах (IV) и неизвестную ранее стадию CH–кислотной диссоциации феноксильного радикала (II) [2, 3]:



Предложенный механизм объясняет также образование ацетопроизводных. Они образуются при присоединении гидрокси-аниона в α-положение хинонметида (IV), с дальнейшим ретроальдольным расщеплением α-карбоксиэтиленовой структуры.

а б

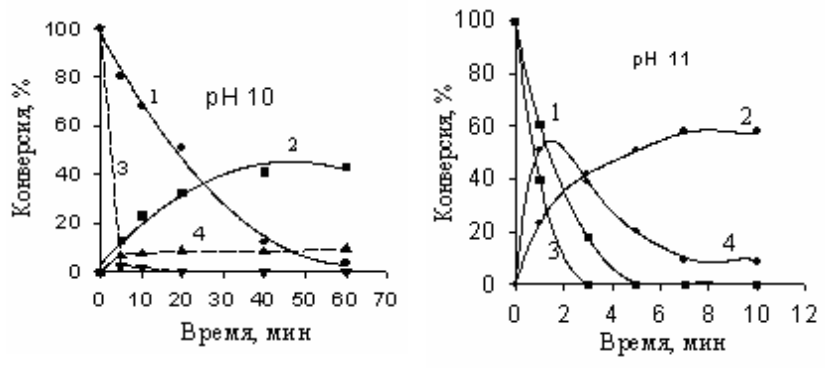
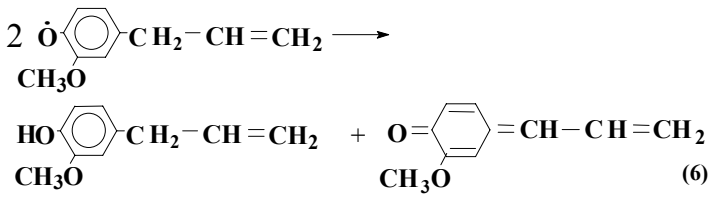


Рис. 1. Кинетические кривые расхода ванилиденацетона (ВА, кривые 1, 3) и накопления ванилина (кривые 2, 4) в аргоне (1, 2) и под давлением кислорода в присутствии гидроксида меди (3, 4) при pH 10 (а) и 11 (б). Условия реакции: 10 г/л ВА, 160 °С, парциальные давления аргона или кислорода 0,3 МПа.

Помимо реакции СН-кислотной диссоциации (2), возможно образование хинонметидов диспропорционированием первично образующихся феноксильных радикалов (6) [5]:



(6)

В соответствии с постулированным механизмом, относительно стабильными молекулярными интермедиатами окисления эвгенола должны быть конифериловые спирт (V), альдегид (VI) и феруловая кислота. Действительно, *транс*-изомер конифирилового спирта систематически наблюдается хромато-масс-спектрометрическим методом при окислении эвгенола в широком интервале pH от 14 до 9. Кроме конифирилового спирта, обнаружен также продукт глубокого окисления эвгенола – феруловая кислота [5, 6]. Таким образом, проведенное ХМС-исследование состава продуктов окисления эвгенола позволило

зарегистрировать соединения, образующиеся в результате окисления γ-углеродного атома пропановой цепи.

Природа первичных радикальных интермедиатов окисления эвгенола изучена методом ЭПР [6]. Спектр радикала представляет собой разрешенный дублет с g = 2,0038 и константой СТС a = 12,6 эрстед. Этот спектр соответствует расщеплению на α-пропеновом протоне анион-радикала (III).

В дополнение к полученным экспериментальным результатам выполнены квантово-химические расчеты энергий СН-кислотной диссоциации в вакууме методом РМ3 программы HyperChem 5.1 [3]. Данные расчеты показывают, что именно α-углеродный атом структуры феноксильного радикала (II) и, соответственно, γ-атом аналогичного радикала из изоэвгенола – наиболее кислые группы, и могут характеризоваться значениями рКа порядка 8–10.

Заключение

Предложен и экспериментально подтвержден новый механизм окислительного расщепления лигнина в ванилин. Он начинается с отрыва электрона от феноксильного аниона фенилпропановой единицы лигнина (ФПЕ) и заканчивается стадией ретроальдольного расщепления ФПЕ, несущей карбонильную группу в γ-положении. Предложенный механизм приводит к выводу о том, что для увеличения селективности процесса следует повышать его скорость путем увеличения температуры и давления кислорода в системе. Этот вывод подтверждается как литературными данными, так и собственными результатами по окислению эвгенола и осиновой древесины.

Литература

1. Тарабанько В.Е., Иванченко Н.М., Селютин Г.Е. и др. // Химия растительного сырья. 1997. №2. С. 4.
2. Тарабанько В.Е., Ильина И.И., Петухов Д.В., Первышина Е.П. // Химия растительного сырья. 1997. №3. С. 51.
3. Тарабанько В.Е., Варганов С.А., Петухов Д.В., Аврамов П.В., Иванченко Н.М. // Химия растительного сырья. 1998. №3. С. 101.
4. Tarabanko V.E., Hendogina Yu.V., Petukhov D.V., Pervishina E.P. // React. Kinet. Catal. Lett. 2000. V. 69. P. 361.
5. Тарабанько В.Е., Петухов Д.В. // Химия в интересах устойчивого развития. 2003. Т. 11. С. 645–657.
6. Тарабанько В.Е., Петухов Д.В., Селютин Г.Е. // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45. С. 603–611.

ПОЛУЧЕНИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КАТИОНИТОВ ЛИГНОСУЛЬФОНАТА

И.С. Гелес, Л.А. Алешина, Н.В. Мелех, А.Д. Фофанов

Петрозаводский государственный университет,
пр. Ленина, 33, г. Петрозаводск, 185640 (Россия)
E-mail: afofanov@psu.karelia.ru

Поддержание качества природных поверхностных и подземных вод невозможно без тщательной очистки огромного объема сточных вод разнообразных производств, содержащих многочисленные чуждые живым организмам вещества органического и минерального характера. Неоценимую роль в процессах очистки играют ионообменные материалы, представляющие собой, в основном, синтетические органические вещества, содержащие определенные функциональные группы, способные удерживать в твердой фазе катионы и/или анионы различной природы. Ионообменные смолы как продукт нефтехимии являются дорогими и дефицитными материалами. Вследствие этого они не могут удовлетворить многообразные потребности различных отраслей промышленности, которые нуждаются в многотоннажных и относительно дешевых ионообменных веществах. В области химической переработки древесины до сих пор существует нерешенная проблема утилизации лигносульфонатов, получаемых при сульфитном способе производства целлюлозы с применением так называемых растворимых оснований. Известные способы регенерации Na^+ и NH_4^+ – основания с помощью катионообменных смол [1, 2] в конце концов не нашли применения на практике вследствие необходимости использования большой массы синтетических катионитов высокой стоимости. Как известно, в ЦБП лигносульфонаты являются основными загрязнителями поверхностных водоемов. Поэтому уже в 50-е гг. XX в. были проведены работы по утилизации лигносульфонатов путем образования из них катионообменных материалов [3]. Технология их получения была защищена двумя а. с. СССР [4, 5]. В дальнейшем синтез катионитов был усовершенствован за счет грануляции лигносульфонатов, что позволило сократить время автоконденсации с 20 до 7 ч [6]. Разработанная схема производства катионитов планировалась к внедрению на одном из пред-

приятий Архангельской области [6]. К существенным недостаткам этих разработок относятся: необходимость практически полного удаления катионов, т.е. получение свободных лигносульфоновых кислот; неполнота реакции автоконденсации (20–35% лигносульфонатов не вступают в реакцию); относительно невысокая обменаня емкость получаемых катионитов. Отличительной особенностью технологии, которая авторами рассматривается как исключительно положительная, считается отсутствие каких-либо добавок. Очевидно, последнее обстоятельство не позволяет существенно влиять на свойства образующихся катионитов. С целью существенного сокращения затрат и расширения возможностей как способа, так и характеристик синтетических смол из лигносульфонатов, исходя из определенных теоретических предпосылок о возможном составе и структуре возникающих полимеризатов, к указанным производным лигнина добавляли другие компоненты, содержащиеся в сточных водах, которые имеются на целлюлозных заводах. Кроме того, в определенных случаях дополнительно вводили некоторые добавки, характерные при получении феноло-формальдегидных смол. Однако наиболее важным в модификации технологии представляется нахождение предела снижения зольности, при которой происходит процесс автоконденсации лигносульфонатов. При более высоком ее значении процесс укрупнения макромолекул с образованием пространственно сшитого полимера не происходит. В качестве исходного материала использовали ЛСТ (лигносульфонат технический) ОАО «Кондопога» – продукт бисульфитной варки еловой древесины на натриевом основании. В результате проведенных экспериментов была установлена возможность получения полимеров редкой и частой сшивки, что определялось составом и условиями опыта. Полимеры редкой и частой сшивки различались между собой рядом свойств, в частности, катионо- и водоудержанием, статической обменной емкостью, стабильностью свойств. В ряде серий опытов на примере катионитов редкой сшивки было показано, что полученные смолы могут быть использованы для обеззоливания исходных растворов ЛСТ, из которых в дальнейшем получали целевой продукт. В указанных выше источниках [3–6] о подобном применении смол из лигносульфонатов не сказано вообще. Нужно также отметить, что катиониты редкой сшивки по мере их использования в циклах декатионизация – регенерация все в большей степени разбухают, и время от времени требуется их термообработка

для возврата к исходному состоянию. Результаты определения статической обменной емкости (СОЕ по 0,1 н раствору NaOH в мг-экв/г абс. сухой навески) показали, что ее величина значительно выше (табл.), особенно у катионита редкой сшивки, по сравнению с известными катионообменными смолами (4,5 мг-экв/г) [3, 6].

Таким образом, доказано, что из лигносульфонатов бисульфитной варки можно получить катионообменные смолы с различными свойствами. По-видимому, катиониты редкой и частой сшивки различаются между собой связями между полимерными фрагментами, т.е. строением вновь образующихся пространственных макромолекул катионитов.

Рентгенографические исследования катионитов проводились на дифрактометре ДРОН-4.0 на монохроматизированном FeK_{α} излучении. На рисунке приведены рентгенограммы катионитов редкой и частой сшивки, Na-катионита и декатионизированного образца.

Дифракционные картины диффузны, следовательно, и катиониты, и декатионизированный образцы аморфны. Различие в интенсивностях рассеяния выходит за пределы ошибки эксперимента и может свидетельствовать как о различии в составе образцов, так и о различии в характере расположения атомов. Последний факт подтверждается результатами расчета кривых распределения парных функций D(r), характеризующих распределение электронной плотности в образцах (рис. 1 в, г). Методика расчета кривых распределения парных функций D(r) изложена в [7].

Кривые D(r) для катионитов частой и редкой сшивки отличаются положениями максимумов и шириной первого максимума, то есть в указанных катионитах различаются межатомные расстояния и разброс кратчайших межатомных расстояний относительно средних значений.

У образца, полученного в результате декатионизации, резко уменьшается площадь под первым максимумом, что свидельствует об изменении координации атомов.

Статическая обменная емкость для катионитов редкой и частой сшивки

Образец	Характер сшивки	До перевода в H^+-форму, СОЕ	После перевода в H^+-форму, СОЕ
Ср. проба	Редкая	5,96	14,26
Обр. 9	Частая	3,68–4,53	6,82
Обр. 10	Частая	3,68–4,05	7,44

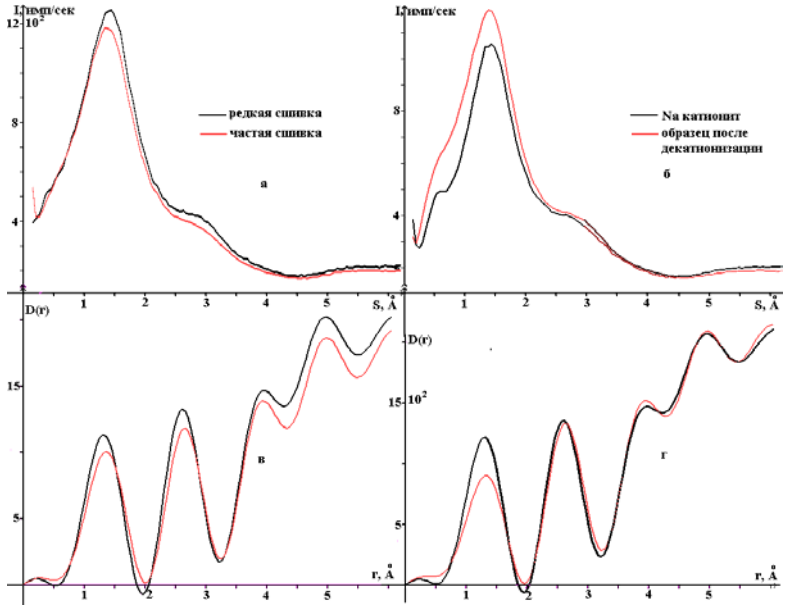


Рис. 1. Картины рассеяния исследованных образцов (а, б) и рассчитанные из них кривые распределения парных функций (в, г).

Литература

1. Hodeer D.A., Mindeer A.B., Manchester D.F. Further evolution of an ion-exchange recovery process for sulphite pulping // Puep and Paper Mag. Canada. 1965. V. 66. №2. P. 54–64.
2. Иоффе Л. О. Исследование основных закономерностей катионообменного способа регенерации аммиака из отработанного сульфитного щелока // Сб. тр. ВНИИБ. 1965. Вып. 50. С. 110–128.
3. Элиашберг М.Г., Цыпкина М.Н. Варка сульфитной целлюлозы с кислотой на аммониевом основании // Бумажная промышленность. 1959.
4. А.с. № 173952 (СССР). Способ получения катионообменной смолы из отработанных растворов сульфит-целлюлозного производства / М.Г. Элиашберг, М.Н. Цыпкина, Г.И. Махновецкая и др. // БИ. №16. 1965.
5. А.с. №178096 (СССР). Способ получения катионообменной смолы из отработанных растворов сульфит-целлюлозного производства / М.Г. Элиашберг, М.Н. Цыпкина, Г.И. Махновецкая и др. // БИ. № 2. 1966.
6. Христюк И.А., Тихомирова Н.Г., Махновецкая Г.И., Ардашникова Б.М. Получение катионообменной смолы из сульфитных щелоков // Сб. тр. ВНИИБ. 1970. Вып. 57. С. 94–102.
7. Алешина Л.А., Фофанов А.Д. Рентгеноструктурный анализ аморфных материалов. Петрозаводск, 1987. 85 с. 908.

ПОЛИХРОННОЕ КОМПЬЮТЕРНО-КИНЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ ПРИ ВАРКЕ И ОТБЕЛКЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

А.И. Михайлов, Г.А. Колпаков, И.А. Шилова, О.Ю. Санфирова, Т.П. Щербакова, В.А. Демин

Институт проблем химической физики РАН, п. Черноголовка, Московская обл., 142432 (Россия) E-mail: alfaim@icp.ac.ru

Рассмотрены процессы получения и модифицирования компонентов древесины с позиций физической химии твердого и высоковязкого состояния; изучены особенности кинетики и механизма химической переработки древесины, целлюлозы и лигнина с точки зрения концепции комплекса экологически безопасных технологий переработки растительного сырья. В работе развиты нетрадиционные подходы так называемой полихронной кинетики, учитывающие дисперсию кинетических параметров, использование которых позволяет адекватно описать кинетику физико-химических процессов в микро- и нанонеоднородных средах. Они позволили описать кинетику делигнификации, количество остаточного лигнина, цветность и белизну целлюлозы при варке и отбелке. Развиты аналитические и компьютерные методы интегральных решений обратной кинетической задачи, разработан алгоритм определения спектров кинетических параметров и интегральных функций распределения по энергиям активации E и предэкспоненциальным множителям K_0.

Скорость полихронных процессов резко падает уже на начальной стадии процесса. Кинетические кривые имеют неэкспоненциальный характер и выходят на почти горизонтальный участок при малых степенях конверсии ($C(t)/C_0$). На практике спектры кинетических констант обычно реализуются как функции распределения по энергиям активации E и/или предэкспоненциальному множителю K_0 (часто по энтропии S). Таким образом, интегрирование наблюдаемых процессов необходимо проводить по всем элементарным изокинетическим зонам (где $K \approx$ const и выполняются классические законы обычной монохронной кинетики). Кинетика таких процессов будет описываться с помощью интегральных уравнений полихронной кинетики [1–5]:

$$C(t)/C_0 = \int_{\ln K_{min}}^{\ln K_{max}} f(\ln K)G(K,t)d\ln K = \int_{\ln K_{min}}^{\ln K_{max}} F(\ln K)dG(K,t) \approx \int_{\ln K_{min}}^{\ln K^*} f(\ln K)d\ln K = F(\ln K^*)$$

(1) (2) (3)

где $K=K_0\exp(-E/RT)$; $f(\ln K)$ — функция распределения; $F(\ln K) = \int_{nK_{min}}^{\ln K} f(x)dx$ – ее первообразная, то есть интегральная функция распределения; (K_{min}, K_{max}) – интервал, где $f(\ln K) \neq 0$. Это так называемый носитель функции $f(\ln K)$, обозначаемый как $\mathrm{supp}\{f(\ln K)\}$. Ядро $G(K, t)$ описывает кинетику процессов в пределах изокинетической зоны (микро- и нанообластей, где $K \approx \mathrm{const}$).

В работе показан полихронный характер процессов делигнификации при варке древесины (сульфатная, азотнокислая, натронная, натронная с антрахиноном (АХ), органосольвентная и др.) и перекисной отбелки сульфатной целлюлозы. На рисунке 1 представлены кинетические данные по удалению лигнина при различных способах варки (натронная, натронно-антрахинонная, сульфатная) и при отбелке целлюлозы (экспериментальные точки и расчетные кривые, см. ниже). Анализ экспериментальных данных по уравнению псевдопервого порядка показал значительные отклонения от экспоненциальной зависимости. При дальнейшем уменьшении температуры варки эти отклонения растут, и при 140 °С происходит фактически полная кинетическая остановка процесса удаления лигнина на небольшой глубине. Явление такой кинетической остановки — отличительная особенность полихронной кинетики. Спрямление кинетических кривых в координатах (C/C_0, $\ln t$) подтверждает полихронный характер процесса и свидетельствует о том, что $f(\ln K)$ близка к прямоугольной функции. Для определения спектров кинетических параметров (K) и интегральной функции распределения θ (где $\theta = C/C_0$ — доля удаленного лигнина, для которой константа скорости K меньше K^*) необходимо в соответствии с алгоритмом полихронной кинетики [4–8] произвести горизонтальное рассечение кинетических кривых, представленных на рисунке 1. Это позволяет оценить параметрические функции $E(\theta)$ и $K_0(\theta)$ и, соответственно, обратные им совместные интегральные функции распределения $\theta(E)$ и $\theta(\ln K_0)$ при выполнении условия сильной полихронности $\ln(K_{max}/K_{min}) > 1$.

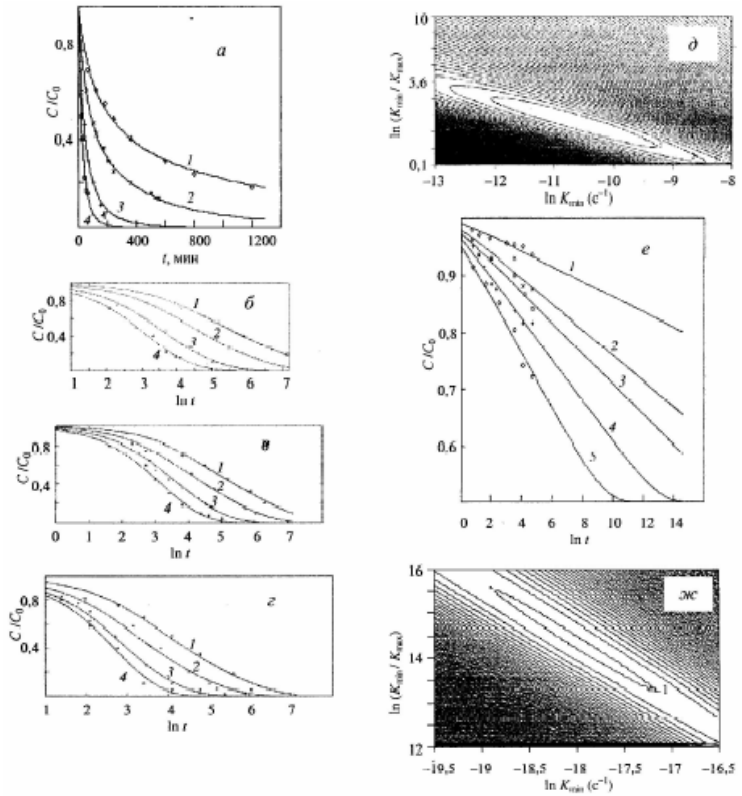


Рис. 1. Кинетические кривые удаления лигнина при варке (*а*, *б*, *в*, *г*) и отбелке (*е*) целлюлозы:
а, *б* – натронная варка; *в* – антрахинон-натронная варка; *г* – сульфатная варка при *T*=150 (1), 160 (2), 170 (3), 180 С (4); *е* – отбелка сульфатной целлюлозы пероксидом водорода при *T* = 40 (1), 65 (2), 74 (3), 85 (4), 100 С (5). Точки соответствуют экспериментальным данным, кривые – результат компьютерного моделирования; «*д*» и «*ж*» – семейства функций отклонения δ для среднеквадратичных отклонений $\sqrt{\langle \delta^2 \rangle}$ расчетных кинетических кривых $C(t)/C_0$ от экспериментальных точек при различных значениях K_{mim} и $K_{\max}$. Для рисунка *д* использованы данные рисунка *с* (кривая 2), для рисунка «*ж*» – данные рисунка «*е*» (кривая 5). Обозначенные контуры на рисунке «*д*» соответствуют значениям $\sqrt{\langle \delta^2 \rangle}$ =0,047 (1), 0,067 (2), 0,082 (3), 0,39 (4). Для рисунка «*ж*» использованы данные рисунка «*е*» (5); контуру «*ж*» (1) соответствует $\sqrt{\langle \delta^2 \rangle}$ = 0,025. Минимум функции $\sqrt{\langle \delta^2 \rangle}$ = 0,012 получен при $\ln K_{\min}$ (c^{-1}) = –10,61 и $\ln K_{\max}$ = –6,68 для рисунка «*д*», и при $\ln K_{\min}$ = –17,26, $\ln K_{\max}$ = –3,756 и $\sqrt{\langle \delta^2 \rangle}$ = 0,019 для рисунка «*ж*», соответственно.

Как видно из рисунка 1, кинетические кривые, рассчитанные в соответствии с уравнением (1) и вышеприведенными параметрами (K_{min}, K_{max}), хорошо согласуются с экспериментальными точками вплоть до практически полного удаления лигнина (на 95–97%). Таким образом, дано адекватное кинетическое описание процессов делигнификации в широком временном (5–1000 мин) и температурном интервалах при варке древесины (110—180 ºС) и отбелке целлюлозы (20–100 ºС). Далее была исследована устойчивость полученных решений относительно экспериментальных ошибок. На рисунке 1*д* и 1*ж* приведены семейства функций отклонения (δ) в зависимости от среднеквадратичного отклонения между расчетной кривой и экспериментальными данными ($\sqrt{<\delta^2>}$). Как видно, полученные спектры (K_{min}, K_{max}) находятся в соответствии с абсолютным минимумом среднеквадратичного отклонения при δ ~ 1–3% («дно озера»). Однако при δ > 10% δ-уровни перестают быть замкнутыми, минимум исчезает, превращаясь в «долину» и устойчивость решения нарушается [8, 9].

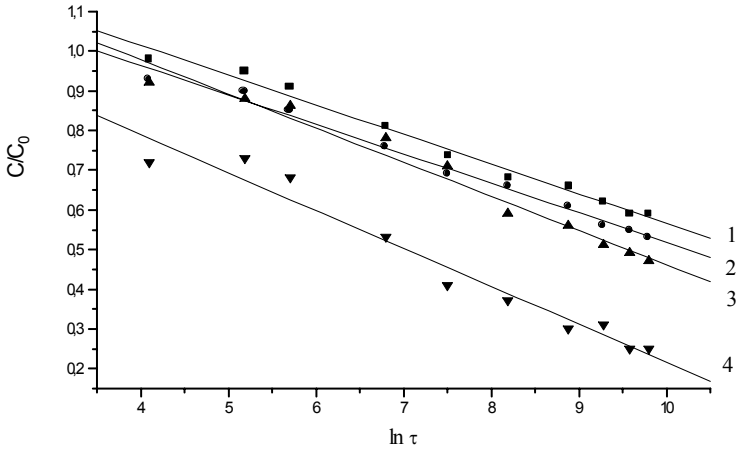


Рис. 2. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых процесса делигнификации хвойной сульфатной целлюлозы с пероксидом водорода с различной предварительной активацией (τ, сек): 1 – H_2O_2, T=373 K; 2 – H_2SO_4, T=373 K; 3 – H_2SO_4+H_2O_2, T=373 K; 4 – ClO_2, T=343 K

№ рис.2	Вид активации и отбелки	K_{max}, $\times 10^3$ $с^{-1}$	K_{min}, $\times 10^7$ $с^{-1}$	ΔЕ, кДж/моль
1	H_2O_2	4,1	0,1	41,4
2	H_2SO_4; H_2O_2	6,9	3,3	30,7
3	H_2SO_4+H_2O_2; H_2O_2	6,2	8,5	27,6
4	ClO_2; H_2O_2	41,0	412,0	21,4

Как видно из таблицы 1 и рисунка 2, при использовании различных активирующих добавок K_{max} изменяется несильно, в отличие от K_{min}, которая возрастает более, чем на три порядка [10]. Активация оксидом хлора позволяет в 4 раза снизить остаточное содержание лигнина в целлюлозе после ступени обработки пероксидом водорода при минимальной деструкции целлюлозы. Доля лигнина, удаляемого на стадии окислительной (HOO^-) делигнификации хвойной сульфатной целлюлозы, в результате применения активирующих добавок возрастает, а относительное содержание лигнина в целлюлозе снижается.

Литература

1. Михайлов А.И., Большаков А.И., Гольданский В.И., Лебедев Я.С. // Физика твердого тела. 1972. Т. 13. №4. С. 1172—1179.
2. Kuzina S.I., Mikhailov A.I. // Eur. Polym. J. 1990. V. 26. №1. P. 105–116.
3. Эммануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. М., 1988. С. 368.
4. Mikhailov A.I., Goldanskii V. I., Plotnikov O.V., e.a. // IV Int. Symp. on Wood and Pulping Chem., April 27—30, Paris. 1987. V. 2. P. 69–73.
5. Mikhailov A.I., Demin V.A., Kaplun L.D., e.a. // Proc. of 5-th Eur. Workshop on Lignocellulosics and Pulp, Aveiro, Portugal, University of Aveiro, 1998. P. 79–82.
6. Белькова Л.П., Громов В.С., Михайлов А.И. // Химия древесины. 1980. №6. С. 50–58; Там же, 1980. №6. С. 59–64; Там же 1982. №1. С. 71–76.
7. Плотников О.В., Михайлов А.И., Раявее Э.Л. // Высокомолекул. соед. 1977. Т. 19А. С. 2528—2535.
8. Михайлов А.И., Каплун Л.Д., Кузина С.И., Шилова И.А. и др. // Рос. хим. журнал. 2004. Т.48. №3. С.70–80.
9. Mikhailov A.I., Kaplun L.D., Shilova I.A., e.a. // 12-th Int. Symp. on Wood and Pulping Chemistry. Madison, USA, 2003. V. II. P. 189–192.
10. Щербакова Т.П. Делигнификация хвойной сульфатной целлюлозы пероксидом водорода: Автореф. … канд. хим. наук. Архангельск, 2005. 24 с.

КИНЕТИКА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ВОЛОКНА ЛЬНА-МЕЖЕУМКА

И.Ю. Волкова, С.Н. Петрова, А.Г. Захаров

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

В предыдущем сообщении [1] была показана перспективность использования однолетних растений в качестве сырья для производства целлюлозы. Как было отмечено ранее, наиболее эффективным методом выделения целлюлозы из волокна льна-межеумка (низкокачественного сорта льна) является двухстадийная обработка волокна – окислительная раствором пероксида водорода в присутствии молибдата аммония и серной кислоты в качестве каталитической добавки и щелочной экстракции в растворе гидроксида натрия.

Для исследования процесса делигнификации растительного сырья используют различные кинетические модели, каждая из которых имеет свои допущения. Учитывая специфические свойства анализируемого объекта, использована модель полихронной кинетики, разработанная А.И. Михайловым [2]. Согласно этой модели, в растительном материале реагирующие в каждый момент времени частицы кинетически неэквивалентны из-за различий в химическом составе, структуре окружения и т.п. Всю систему реагирующих частиц можно условно разделить на ансамбли, в каждом из которых частицы характеризуются определенными значениями энергии и энтропии активации. Для вычисления общей скорости процесса необходимо провести суммирование по всем реакционным зонам и группам частиц, отражающим неоднородность образца. Зависимости содержания остаточного лигнина в полученных образцах от времени обработки представлены на рисунке 1. При обработке экспериментальных данных в координатах уравнения полихронной кинетики получены анаморфозы кинетических кривых удаления лигнина, при горизонтальном рассечении которых по $C/C_0 \cong \theta$ (θ – содержание лигнина, соответствующее рассматриваемому участку кинетической кривой) получили аррениусовские зависимости характеристических времен. Из последних рассчитывали спектр значений эффективной энергии активации.

Из полученных данных (рис. 2) видно, что спектр значений энергии активации процесса делигнификации льняного волокна распреде-

ляется в широкой области (15–250 кДж/моль) в зависимости от наличия катализатора и степени удаления лигнина. Полученные значения эффективной энергии активации характеризуют неоднородность свойств лигнина в льняном волокне.

Следует отметить, что присутствие в растворе катализатора резко снижает энергию активации. При этом меняется лимитирующая стадия процесса. Если в отсутствии катализатора, согласно значениям энергии активации (рис. 2, прямая 1), скорость удаления большей части лигнина определяется химическими процессами (деструкция макромолекул лигнина), то при введении в раствор каталитической добавки определяющей стадией становится диффузия фрагментов деструкции лигнина в раствор (рис. 2, прямые 2–4).

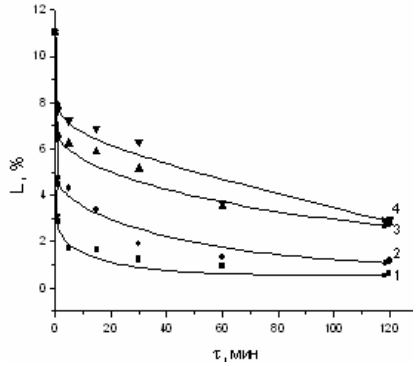


Рис.1. Зависимость содержания остаточного лигнина от времени обработки. Содержание пероксида водорода в растворе первой стадии 4%. Концентрация молибдата аммония 2,08%.
1 – 98 ºС; 2 – 85 ºС; 3 – 70 ºС;
4 – 55 ºС. Вторая стадия – щелочная экстракция в 4%-ном растворе NaOH

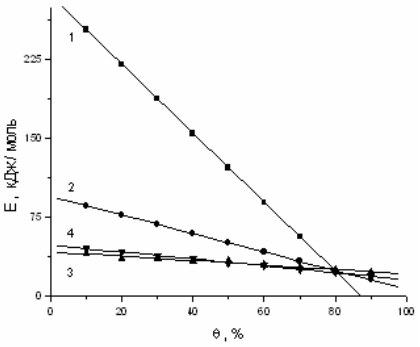


Рис. 2. Распределение эффективной энергии активации процесса делигнификации при двухстадийной обработке льняного волокна. Концентрация пероксида водорода на первой стадии – 4%, содержание молибдата аммония, %:
1 – 0; 2 – 1,04; 3 – 2,08; 4 – 4,16

Литература

1. Петрова С. Н., Волкова И. Ю., Захаров А. Г. Окислительная делигнификация волокна льна // Журнал прикладной химии. 2003. Т. 76. Вып. 8. С. 1382–1385.
2. Бельцова А. П., Громов В. С., Михайлов А. И. Полихронная кинетика процессов делигнификации древесины. 1. Процесс азотнокислотной делигнификации // Химия древесины, 1980. № 6. С. 50–58.

ПРИМЕНЕНИЕ АНТРАХИНОНА ПРИ ОРГАНОСОЛЬВЕНТНОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ЛИСТВЕННОЙ ДРЕВЕСИНЫ

М.А. Гусакова[1], Г.А. Пазухина[2]

ИЭПС УрО РАН, наб. Северной Двины, 23, Архангельск (Россия)
E-mail: lignin@arh.ru

Санкт-Петербургская лесотехническая академия,
пер. Институтский, 5, Санкт-Петербург (Россия)

Главными факторами совершенствования технологии целлюлозного производства в XXI в. остается стремление к сокращению капитальных и эксплуатационных затрат, повышение качества продукции и снижение негативного воздействия целлюлозных заводов на окружающую среду. Серьезное внимание в течение многих лет уделяется добавкам, обладающим исключительными возможностями улучшения варочного процесса.

К настоящему времени доказано, что добавление чрезвычайно малых количеств антрахинона (АХ) приводит к дополнительному повышению выхода целлюлозы и стабилизации углеводных компонентов древесины, увеличению избирательности, ускорению и углублению процесса делигнификации. Действие АХ и его производных, как добавок, исследовано при различных видах варки целлюлозы – сульфатной, сульфитной, нейтрально-сульфитной, натронной и органосольвентной; при использовании широкого спектра древесины [1].

В настоящей работе изучено влияние добавки АХ на поведение основных компонентов древесины и бумагообразующие свойства получаемой целлюлозы в процессе натронной варки лиственной древесины в присутствии ограниченно-смешивающегося с водой спирта.

Технологический режим натронной делигнификации древесины березы в системе изобутиловый спирт–вода описан в работе [2]. Варки в присутствии антрахинона проведены в тех же условиях, что и без добавления АХ. Добавку в количестве 0,1% к массе абсолютно сухой древесины (а.с.д.) вводили вместе с изобутиловым спиртом. Свойства бумажного листа характеризовали показателями механической прочности. Для определения показателей механической прочности образцы целлюлозы подвергали стандартному размолу в мельнице ЦРА при концентрации массы 6% и скорости вращения 150 об/мин до степени помола 60 ºШР.

Условия проведения варок на этапе пропарки и пропитки щепы раствором гидроксида натрия одинаковые, поэтому количество растворенного лигнина равное (рис. 1). С момента введения добавки АХ в рассматриваемых процессах начинают проявляться различия. В течение 40 мин варки на конечной температуре в условиях системы с АХ в раствор переходит около 85% лигнина (от массы лигнина в древесине), тогда как такое же количество лигнина растворяется после 60 мин стоянки на конечной температуре в системе без введения добавки. Введение АХ в варочную систему увеличивает скорость растворения лигнина уже на ранних этапах варки. Наибольшего значения она достигает к моменту окончания подъема температуры на конечную, причем в данных условиях варки скорость растворения лигнина выше примерно на 10%, чем в условиях варки без введения АХ. При одной и той же продолжительности процесса добавка АХ приводит к увеличению количества растворившегося лигнина с 90,9 до 91,5% от массы лигнина древесины. Следовательно, положительное влияние добавки АХ проявляется в ускорении процесса делигнификации древесины березы и его углублении.

Закономерности процессов растворения пентозанов для варки с АХ и без добавления АХ близки (рис. 2), но к концу варочного процесса в системе с введением АХ растворяется на 5% меньше пентозанов. Максимальная скорость растворения пентозанов на 11% ниже в случае присутствия АХ. Увеличение скорости растворения лигнина при одновременном замедлении растворения пентозанов обеспечивает более высокий выход технической целлюлозы.

Использование АХ в условиях натронной варки в системе изобутиловый спирт–вода обеспечивает лучшую избирательность процесса делигнификации (рис. 3). С момента введения в варочную систему антрахинон оказывает стабилизирующее действие на гемицеллюлозные компоненты древесины, защищая их от реакции «peeling». Выход целлюлозы увеличивается на 5–7% по сравнению с варкой без АХ при переходе в раствор примерно 50–70% лигнина. Однако при продолжении варки разница в выходах сокращается и к концу процесса становится минимальной. По-видимому, при пониженном содержании лигнина часть глюкуроноксилана теряет свою устойчивость по отношению к воздействию гидроксида натрия. Тем не менее использование АХ при натронной варке в системе изобутиловый спирт–вода позволяет увеличить выход технической целлюлозы при степени делигнификации 14 ед. Каппа на 1,2%.

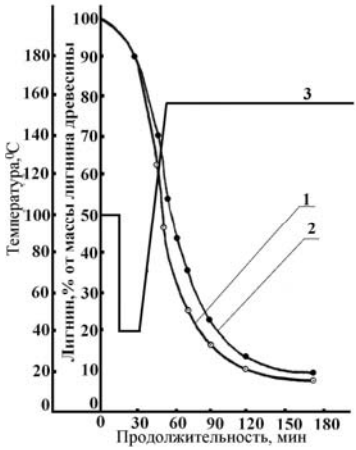


Рис. 1. Изменение количества лигнина в древесных остатках в процессе натронной варки древесины березы в системах изобутиловый спирт–вода (1), изобутиловый спирт–вода с АХ (2); температурный режим варки (3)

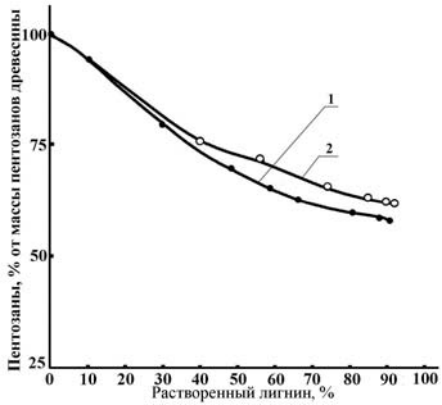


Рис. 2. Изменение содержания пентозанов в древесных остатках в зависимости от количества растворенного лигнина в процессе натронной варки древесины березы в системах изобутиловый спирт–вода (1), изобутиловый спирт–вода с АХ (2)

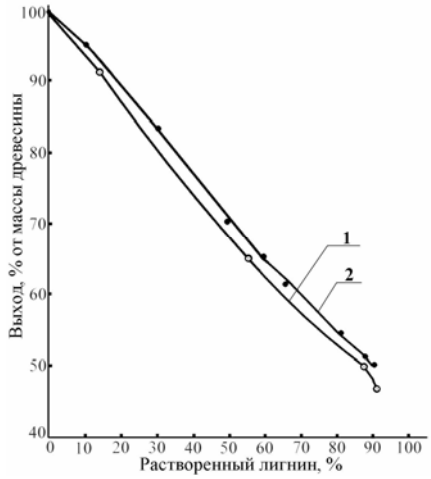


Рис. 3. Изменение общего выхода древесных остатков в зависимости от количества растворенного лигнина в процессе натронной варке древесины березы в системах изобутиловый спирт–вода (1) и изобутиловый спирт–вода с антрахиноном (2)

При проведении натронных варок одним из важнейших параметров, характеризующих ход процесса, является фактический расход гидроксида натрия. К концу варки фактический расход Na_2O оказался на 1,2% от массы а.с.д. меньше, по сравнению с варкой без антрахинона.

Для оценки пригодности целлюлозы для дальнейшей переработки были исследованы ее бумагообразующие свойства. При проведении сравнительных исследований были использованы образцы натронной целлюлозы с близкой степенью делигнификации.

Введение антрахинона в варочную систему положительно сказалось на процессе размола целлюлозы и повышает такие показатели механической прочности, как разрывная длина и сопротивление продавливанию, что связано с более высоким содержанием пентозанов (табл.).

Таким образом, введение в варочную систему гидроксид натрия – изобутиловый спирт–вода антрахинона не изменяет общего характера процесса, позволяя при этом ускорить и углубить процесс делигнификации древесины березы, более полно сохранить пентозаны в получаемой целлюлозе и, следовательно, увеличить ее выход, сократить время размола целлюлозы и улучшить показатели механической прочности.

Показатели механической прочности образцов целлюлозы

Вид варки	Натронная варка в системе изобутиловый спирт–вода	Натронная варка в системе изобутиловый спирт–вода–антрахинон
Выход целлюлозы, % от а.с.д	50,5	50,9
Содержание лигнина, % от а.с.д	2,2	2,1
Содержание пентозанов, % от а.с.д	14,7	15,7
Продолжительность размола, мин	34	28
Разрывная длина, м	10000	11200
Сопротивление:		
– раздиранию, мН	540	530
– продавливанию, кПа	480	510
– излому, ч.дв. перегибов	760	770

Литература

1. Рукс А. Технологии будущего и сокращение затрат на производство сульфатной целлюлозы // Solutions. 2002. №9. P. 39–42.
2. Pazuhina G., Gusakova M., Afanasjev N. Organosolv delignification of hardwood // Proceeding of 12th Int. Symp. on Wood and Pulping Chem. Madison, USA, 2003. P. 49–53.

ОЦЕНКА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ АНТРАХИНОНА

А.В. Вураско, Б.Н. Дрикер, М.А. Головкин

Уральский государственный лесотехнический университет,
пр. Ленина, д. 79, оф. 22, Екатеринбург (Россия)
E-mail: vurasco@mail.utk.ru

Антрахинон (АХ) является катализатором делигнификации древесины окислительно-восстановительного типа. Его каталитическая активность определяется скоростью восстановления АХ в антрагидрохинон (АГХ) на границе раздела фаз АХ–варочный раствор и последующее окисление АГХ–лигноуглеводным комплексом. Поэтому с целью выбора оптимальных условий делигнификации древесины целесообразно изучение скорости перехода АХ в АГХ в зависимости от способа и условий получения АХ и его применения в каталитических варках.

В качестве объектов исследования использовали АХ технический, полученный из фталевого ангидрида (АХФ), степень чистоты 97,4%, окислением антрацена (АХА), степень чистоты 98,0%, АХ – отход (АХО), степень чистоты 85,3%.

Образцы отличаются по гранулометрическому составу. Образцы АХА и АХО имеют средний размер частиц $1 \div 3 \cdot 10^{-3}$ м, АХФ – $1 \cdot 10^{-4} \div 10^{-5}$ м. В связи с тем, что восстановление АХ относится к гомогенно-гетерогенным реакциям, образцы АХА и АХО предварительно механически измельчали до дисперсности, соответствующей образцу из АХФ.

Определение редуцирующих свойств и оптимизацию условий восстановлений АХ проводили на модельной системе по составу, близкому начальному периоду варки. В качестве восстановителя использовали D-глюкозу.

Содержание АГХ, образующегося в процессе восстановления, определяли оптическим методом. Калибровочный график строили по реакции восстановления АХ (квалификации ч.д.а.) водно-щелочным раствором дитионита натрия ($\lambda = 420$ нм, толщина слоя 0,5 см).

Обработку экспериментальных данных проводили по уравнению формальной кинетики. Несмотря на то, что процесс восстановления АГХ является гомогенно-гетерогенной реакцией, он вполне удовлетворительно описывается уравнением реакции I порядка:

$$K = \frac{1}{ф} \lg \frac{C_0 - C_р}{C_t - C_р}.$$

Коэффициенты корреляции 0,98–0,99.

Результаты по влиянию основных компонентов модельной системы (D-глюкоза, щелочь) на скорость восстановления АХ приведены в таблице 1.

Из представленных в таблице 1 результатов видно, что наибольшая скорость восстановления АХ наблюдается в интервале содержания щелочи 6,4–10 г/л и D-глюкозы 1,7–2,5 г/л. С ростом концентрации щелочи и углеводов, вероятно, происходит изомеризация D-глюкозы с образованием изосахариновых кислот, что приводит к снижению скорости восстановления АХ. Для АХФ характерна более высокая редуцирующая способность (более высокая скорость восстановления), по сравнению с АХА.

На основании экспериментальных данных рассчитаны равновесные концентрации АХ и АГХ, энергия активации и термодинамические параметры (ΔF, ΔU, ΔS). Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 1. Влияние концентрации компонентов модельной системы на скорость восстановления АХ при температуре 60 ºС (концентрация АХ 0,1 г/л)

Образец АХ	Концентрация, г/л		Константа скорости, $K \cdot 104$, $с^{-1}$
	NaOH	D-глюкоза	
АХФ	15	1,7	3,3
	12,8	1,7	3,4
	10,0	1,7	6,9
	6,4	1,7	3,6
	3,2	1,7	0,9
	6,4	5,0	3,1
	6,4	3,4	2,1
	6,4	2,5	6,6
	6,4	0,85	0,9
АХА	6,4	1,7	0,6

Таблица 2. Кинетические и термодинамические параметры восстановления АХ

Температура, ºС	Константа скорости, $K \cdot 10^4$, $с^{-1}$	Энергия активации, Дж/моль	Энергия Гельмгольца ΔF, Дж/моль	ΔU, Дж/моль	Энтропия ΔS, Дж/моль
АХФ					
40	0,1	238	7207	110827	332
50	0,7		3557		
60	3,6		–1467		
70	5,0		–2691		
АХА					
40	0,3	96	3148	51579	43
60	0,6		1957		
70	1,2		1893		
АХО					
50	0,6	204	2950	55413	164
60	2,0		29		
70	5,6		–572		

Из результатов, представленных в таблице 2, видно, что скорость восстановления, энергия активации и термодинамические параметры, не зависят от степени чистоты продукта. Более высокой редуцирующей активностью обладают АХФ и АХО (степень чистоты соответственно 97,4 и 85,3%). Для этих же образцов характерно самопроизвольное протекание реакции при температуре более 60 ºС. Для образца АХА процесс восстановления может протекать только при внешнем воздействии (температуры). По своим физико-химическим свойствам ОХО близок к АХФ, и по-видимому, может служить альтернативой применения АХ с учетом его невысокой стоимости.

Образцы АХФ и АХА обладают практически одинаковой степенью чистоты (97–98 %), но характеризуются различной дисперсностью, связанной с условиями их получения и кристаллизации, что, вероятно, и приводит к существенному различию в редуцирующих свойствах. Очевидно, определяющим фактором, влияющим на скорость восстановления данной гомогенно-гетерогенной реакции, являются дисперсность твердой фазы и структура поверхности. Для образца АХО, кроме дисперсности, на процесс восстановления также влияют характер и наличие примесей.

Для повышения редуцирующей способности, а следовательно, и каталитической активности поверхность частиц АХА и АХО модифицировали. Модификацию поверхности частиц АХ осуществляли путем

обработки дисперсии образца АХ в ультразвуковом поле (УЗ-поле) в присутствии поверхностно-активного вещества (ПАВ) ОП-7 на ультразвуковом генераторе УЗДН (акустическая мощность 0,6 кВт, частота 22 кГц) при оптимальном соотношении компонентов системы (концентрация АХ 0,1 г/л, NaOH 6,4 г/л, D-глюкозы 1,7 г/л, ПАВ 5 мг/л, температура 60 ºС).

Обработка в УЗ-поле приводит к увеличению скорости восстановления АХ, что обусловлено изменением дисперсности, уменьшением количества окислителя (кислорода) и увеличением удельной поверхности.

Для оценки взаимосвязи между скоростью восстановления (зависит от способа получения и модифицирования поверхности) проведены натронные варки опилок сосны. Варки проводили в автоклаве при расходе активной щелочи 16% (в единицах Na_2O) и расходе образца АХ 0,1% от массы а.с.д., гидромодуле 8, максимальной температуре варки 160 ºС (время достижения максимальной температуры 90 мин). Продолжительность варки определялась выходом древесного остатка 49,0±0,1% от массы а.с.д. Образцы АХО и АХА использовали в виде дисперсии, обработанной в УЗ-поле в течение 5 мин. Относительная погрешность определения содержания остаточного лигнина 1–1,5%, выхода древесного остатка 1,5–2%. Результаты представлены в таблице 3.

Применение АХ позволяет существенно улучшить показатели качества технической целлюлозы. Более высокой эффективностью обладают образцы АХФ и АХО, что коррелируется с их термодинамическими свойствами и скоростью восстановления. УЗ-обработка позволяет дополнительно улучшить потребительские свойства катализатора, что также связано с изменением удельной поверхности образцов, а следовательно, и со скоростью восстановления.

Таблица 3. Влияние образцов АХ на состав древесного остатка при делигнификации опилок сосны

Показатели	Образцы АХ					
	–	АХФ	АХА		АХО	
			–	УЗ-поле	–	УЗ-поле
Выход древесного остатка, % от а.с.д.	49,1	49,0	49,0	49,1	44,9	45,1
Остаточный лигнин, % от массы а.с.д.	16,3	8,2	9,2	8,5	10,2	8,4

Выводы

1. Изучена кинетика восстановления АХ в водно-щелочном растворе. Установлено, что процесс восстановления описывается уравнением реакции первого порядка. Показано, что образцы АХФ и АХО характеризуются более высокой редуцирующей способностью, энергией активации и термодинамическими характеристиками, чем образец АХА.

2. Каталитическая активность определяется редуцирующими свойствами образцов АХ и находится в корреляционной зависимости с результатами щелочной делигнификации древесины.

3. Обработка дисперсии катализатора в УЗ-поле является целесообразной, так как позволяет дополнительно улучшить потребительские свойства катализатора.

ОТБЕЛИВАНИЕ ШЕЛУХИ И СОЛОМЫ ГРЕЧИХИ ПЕРОКСОБОРАТОМ КАЛИЯ

О.В. Бровкина, Е.Д. Шкорина, Л.А. Земнухова, Н.А. Диденко

Институт химии ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 (Россия) E-mail: chemi@online.ru

Комплексное использование растительного сырья является одной из актуальных задач современности. Особую ценность представляют возобновляемые отходы злаковых культур, которые концентрируются на заводах при очистке зерна. Таким перспективным сырьем для получения ряда химических веществ могут служить и многотоннажные отходы производства гречихи – шелуха или лузга (ГШ) и солома (ГС), которые в настоящее время в основном сжигаются на полях или котельных в качестве топлива.

Данная работа является продолжением исследований отходов производства гречихи как сырья для химической промышленности [1] и посвящена изучению возможности и эффективности использования пероксобората калия (ПБК), способ получения которого разработан в Институте химии [2], в процессах отбеливания шелухи и соломы гречихи и их остатков (после извлечения из них разных по составу полисахаридов) для получения целлюлозы.

Отбеливающая способность ПБК, содержащего 20% активного кислорода, изучалась в зависимости от pH раствора, температуры, времени протекания процесса и способа гидролитической обработки растительного сырья. Для сравнения проведена серия экспериментов по отбеливанию ГС и ГШ пероксидом водорода.

Приведены результаты исследования кинетики термического разложения водных растворов ПБК и H_2O_2 в процессе отбеливания ГШ и ГС и продуктов их передела. Из данных рисунка 1 следует, что при использовании в качестве отбеливающего агента ПБК процесс разложения активного кислорода протекает равномерно и с малой скоростью, что позволяет проводить более «мягкую» отбелку сырья. Рассчитаны константы скорости разложения активного кислорода в растворе и проведена оценка белизны полученных в процессе отбеливания образцов ГШ и ГС. Наибольшему окислению подвергается исходная солома, отбеленная ПБК, белизна составляет 69%, при использовании H_2O_2 белизна – 58%.

Установлено, что ПБК можно использовать в качестве отбеливающего агента и для остатков ГС, образующихся после гидролиза соломы водой или минеральными кислотами (HNO_3, HCl, H_2SO_4). Кривые термического разложения водных растворов ПБК при отбеливании этих продуктов представлены на рисунке 2. Лучшие показатели белизны (~30%) обнаружены у гречишной соломы, обработанной HNO_3 и отбеленной пероксоборатом калия.

Спектрофотометрические кривые (рис. 3), снятые для ГС и ГШ до и после отбеливания пероксоборатом калия и H_2O_2 в области длин волн 430–700 нм (эталон MgO), показывают эффективность и преимущества использования ПБК в качестве отбеливающего агента, обеспечивая более высокие показатели белизны.

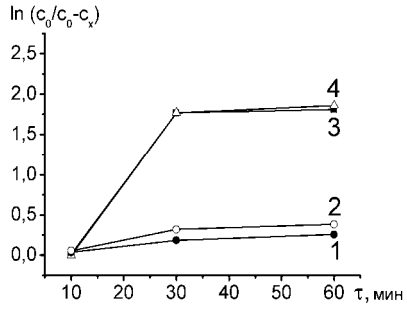


Рис. 1. Термическое разложение водных растворов ПБК (кривые 1, 2) и H_2O_2 (кривые 3, 4) при отбеливании исходной соломы гречихи (1, 3 – без измельчения и 2, 4 – с измельченем); (T = 95 ºC, время – 60 мин)

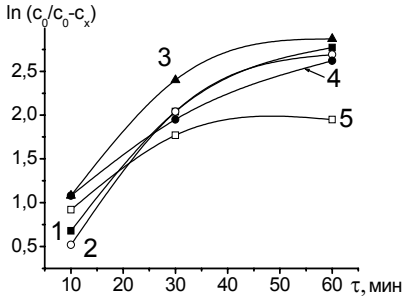


Рис. 2. Термическое разложение водных растворов ПБК при отбеливании гречишной соломы, обработанной: 1 – H_2O; 2 – HCl; 3 – HNO_3; 4 – H_2SO_4; 5 – органикой

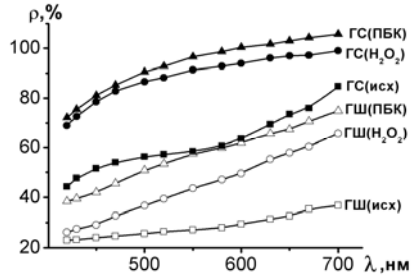


Рис. 3. Спектрофотометрические кривые соломы и шелухи гречихи исходной и после отбеливания пероксоборатом калия и пероксидом водорода

Литература

1. Земнухова Л.А., Томшич С.В., Шкорина Е.Д., Клыков А.Г. // Журн. прикладной химии. 2004. Т. 77. Вып. 7. С. 1192–1196.
2. Чернышов Б.Н., Бровкина О.В, Кавун В.Я. // Журн. неорганической химии. 1996. Т. 41. №11. С. 1798–1802.

ИЗМЕНЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО СОСТАВА ЛИГНИНА ЩЕЛОКОВ ЩЕЛОЧНОЙ ВОДНО-ЭТАНОЛЬНОЙ ВАРКИ ДРЕВЕСИНЫ

А.Ю. Кожевников, К.Г. Боголицын, Т.Э. Скребец

Архангельский государственный технический университет, наб. Северной Двины, 17, Архангельск, 163002 (Россия)
E-mail: fishim@agtu.ru

Щелочной лигнин содержит широкий набор функциональных групп различного типа: метоксильные, гидроксильные спиртовые и фенольные, карбоксильные, карбонильные [1–3]. Метоксильные группы в количестве 12–13% содержатся во всех щелочных лигнинах, оче-

видно, они устойчивы при щелочных обработках. Лигнины также содержат гидроксильные группы, в число которых входят алифатические первичные, вторичные и спиртовые. Их количество достигает 10–12% в препаратах, выделенных в мягких условиях; в лигнинах щелоков натронной и сульфатной варок количество алифатических гидроксильных групп снижается, а фенольных увеличивается. Содержание карбонильных групп в щелочных лигнинах составляет 4,0–4,5%. Карбоксильные группы щелочных лигнинов являются в основном алифатическими. Имеющиеся в литературе данные о функциональном составе щелочных лигнинов позволяют сделать определенные выводы об изменениях, происходящих с лигнином в условиях натронной и сульфатной варок. Щелочная делигнификация в водно-спиртовой среде изучена сравнительно мало, и определение функционального состава лигнина щелоков, молекулярной массы, количества отдельных типов связей позволило бы нарисовать общую, хотя и не полную картину процессов, протекающих при взаимодействии лигнина с варочными реагентами.

Цель работы – исследование изменений функционального состава лигнина щелоков щелочной водно-этанольной варки.

Древесину ели в виде щепы обрабатывали растворами этанола с концентрацией 25 об.% и щелочи 6% в ед. NaOH (60 г/л) в стальных автоклавах при температуре 165 ºС. Первую пробу отбирали через два часа после начала процесса, при достижении заданной температуры варки. Интервал отбора последующих проб 1 ч.

Из щелоков лигнин выделяли подкислением серной кислотой с последующей промывкой водой. В выделенных препаратах определяли общие кислые, карбоксильные, карбонильные, метоксильные группы лигнина по стандартным методикам [2] и гидроксильные группы – по разности общих кислых групп лигнина и карбоксильных.

Содержание метоксильных групп по ходу варки не изменяется и составляет 15,4±0,5%. Практически оно соответствует содержанию метоксилов в исходной древесине, таким образом отщепления метоксильных групп в щелочной водно-этанольной среде практически не происходит.

На рисунке 1 и 2 показано изменение содержания карбоксильных и общих кислых групп лигнина по ходу варки.

Содержание карбоксильных групп в лигнине возрастает в течение первых 4 ч варки, затем стабилизируется и несколько снижается на заключительном этапе.

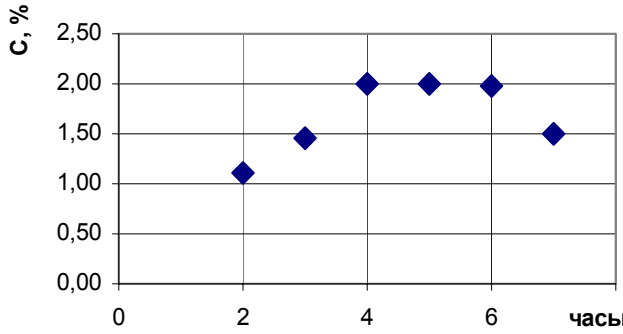


Рис. 1. Изменение содержания карбоксильных групп лигнина в процессе щелочной водно-спиртовой делигнификации

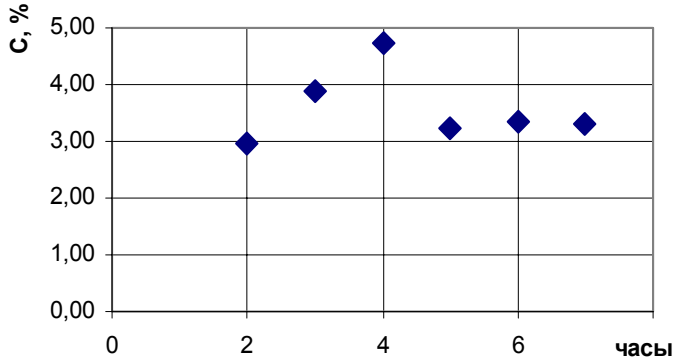


Рис. 2. Изменение содержания общих кислых групп лигнина в процессе щелочной водно-спиртовой делигнификации

Количество общих кислых групп лигнина увеличивается в первые 4 ч варки, а потом остается практически постоянным до конца процесса.

Содержание фенольных гидроксильных групп колеблется в пределах от 1,4 до 2,7 % независимо от времени варки, поскольку определяется противоположно направленными процессами: образованием при расщеплении эфирных связей между структурными звеньями лигнина и исчезновением при окислении до карбоксильных и карбонильных групп. Содержание последних (рис.3) постоянно увеличивается в ходе варки.

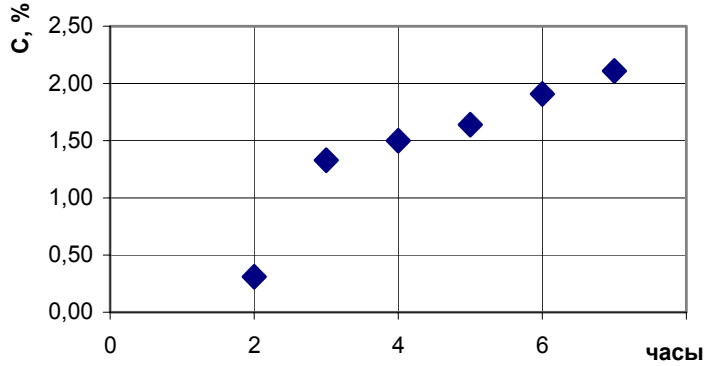


Рис. 3. Изменение содержания карбонильных групп лигнина в процессе щелочной водно-спиртовой делигнификации

Результаты функционального анализа лигнина, выделенного из щелоков в ходе щелочной водно-этанольной варки, показывают, что делигнификация в водно-спиртовой среде происходит в два этапа. На первом этапе (до 4 ч общего времени варки) в раствор переходят все более окисленные фрагменты лигнина. На втором этапе (начиная с 4 ч и до конца варочного процесса) преобладающее значение имеют, очевидно, вторичные реакции (деструкция) лигнина в варочном щелоке. Количество карбоксильных групп стабилизируется. Для более полного анализа полученных результатов представляется необходимым определить молекулярно-массовые характеристики выделенных лигнинов и провести анализ остаточного лигнина в целлюлозе, полученной щелочным методом варки в водно-этанольной среде.

Литература

1. Шорыгина Н.Н., Резников В.М., Елкин В.В. Реакционная способность лигнина. М., 1976. 368 с.
2. Закис. Г. Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. Рига, 1987. 230 с.
3. Мартон Д. Реакции при щелочной варке // Лигнины / Под ред. К.В. Сарканена и К.Х. Людвига: Пер. с англ. М., 1975. С. 441–496.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ БЕРЕЗОВОЙ ДРЕВЕСИНЫ И ЛУБА КИСЛОРОДОМ В СИРЕНЕВЫЙ АЛЬДЕГИД И ВАНИЛИН

В.Е. Тарабанько, Н.В. Коропачинская, В.А. Левданский, Б.Н. Кузнецов

Институт химии и химической технологии СО РАН, Академгородок, Красноярск, 660036 (Россия) E–mail veta@icct.ru

Лигнинсодержащие отходы переработки древесины (опилки, древесная кора) могут служить удобными источниками для получения ценных ароматических альдегидов – ванилина и сиреневого альдегида, но в этом направлении практически не используются. Сиреневый альдегид, образующийся при окислении лигнинов лиственных пород в щелочной среде, может быть использован для производства триметоксибензальдегида, триметоприма, бисептола и других фармацевтических препаратов.

Среди лиственных пород древесины, произрастающих в России, первое место по запасам занимает береза повислая (*Betula Pendula Roth*.). Данные по окислению березовой древесины ограничены нитробензольным окислением. Выходы альдегидов достигают 47,0 масс. % в расчете на лигнин, а отношение ванилин : сиреневый альдегид составляет 1 : 3 [1]. Березовая кора – крупнотоннажный отход переработки березы (до 15 % от древесины). Внутренняя часть березовой коры (луб) может содержать 16–45% лигнина [2, 3]. Последнее значение вдвое превышает содержание лигнина в березовой древесине, и по этой причине луб мог бы оказаться весьма подходящим сырьем для получения сиреневого альдегида и ванилина.

Цель настоящей работы заключается в изучении возможностей получения ароматических альдегидов каталитическим окислением березовой древесины и луба.

Окисление древесины березы (*Betula pendula Roth*.). На рисунке 1 представлены результаты окисления порошка березовой древесины при различных температурах и загрузках субстрата. Уменьшение содержания порошка древесины в реакционной массе со 100 до 50 г/л увеличивает как выход альдегидов (с 24 до 43 масс. % в расчете на лигнин), так и начальную скорость процесса. Снижение скорости, очевид-

но, обусловлено диффузионным характером процесса и увеличением вязкости реакционной массы. Несколько менее очевидно, но, несомненно, влияние скорости массопереноса на селективность процессов окисления. В чисто диффузионном режиме в растворе формируются две области: приповерхностная, граничащая с газом область, и основной объем реакционной массы, удаленный от поверхности раздела газ – жидкость. В таком режиме в приповерхностной области процесс протекает быстро с образованием продуктов глубокого окисления, а альдегиды практически не накапливаются. Кислород в основной объем реакционной массы из приповерхностного слоя практически не поступает и окисление в основном объеме поэтому не идет. Таким образом, снижение скорости массообмена при увеличении загрузки древесины уменьшает выход ароматических альдегидов в процессе окисления (рис. 1). Следует отметить, что обнаруженный нами эффект имеет место в области концентраций субстрата, обычно используемых для получения альдегидов, но в литературе не описан.

Время достижения максимума концентраций при увеличении температуры со 160 до 180 ºС сокращается незначительно (от 25 до 15 мин), что указывает на значительную роль диффузионных процессов. Максимум ароматических альдегидов наблюдается при 170 ºС (табл., рис. 1) и достигает 43 масс. % в расчете на лигнин, в том числе 30% сиреневого альдегида.

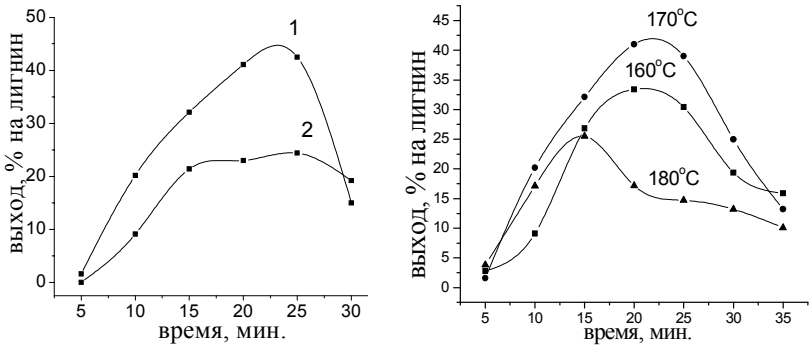


Рис. 1. Зависимость суммарного выхода ванилина и сиреневого альдегида от загрузки (слева) древесины березы (170 ºС: 1 – 50 г/л, 2 – 100 г/л) и температуры (справа) (загрузка древесины – 50 г/л). Условия проведения процесса: 9 г/л CuO; 0,3 МПа O_2; 60 г/л NaOH.

Влияние температуры на выход ароматических альдегидов при окислении березовой древесины

Температура окисления, °С (условия процесса см. рис. 1.)	Выход альдегидов, масс. % на лигнин	
	ванилин	сиреневый альдегид
160	7,9	25,5
170	13,0	30,2
180	7,1	18,4

Окисление березовой древесины без катализатора при 180 ºС дает 3,1 масс. % ванилина и 8,1 масс. % сиреневого альдегида в расчете на лигнин, а при 190 ºС – 3,0 масс. % и 7,7 масс. %, соответственно. Таким образом, повышение температуры окисления древесины березы кислородом без катализатора не приводит к росту выхода альдегидов, а добавки гидроксида меди более чем вдвое повышают селективность окисления березового лигнина в ароматические альдегиды.

Полученные результаты показывают, что процессы каталитического окисления лигнинов кислородом в оптимальных условиях дают суммарный выход альдегидов до 43 масс. %, практически совпадающий с таковым для классического, эталонного по селективности нитробензольного процесса (47% альдегидов в расчете на лигнин). Важной характеристикой рассматриваемого процесса является также расход щелочи, и он может быть существенно снижен путем удаления гемицеллюлоз (до 30–35 масс.% древесины) предгидролизом [4].

Окисление березового луба. Зависимости накопления ароматических альдегидов при окислении натурального березового луба при 160 и 170 °С представлены на рисунке 2. Повышение температуры до 170 °С практически вдвое увеличивает выход ароматических альдегидов (рис. 2б). При 160 °С (рис. 2а) на начальном этапе проведения процесса в больших количествах, превышающих выходы ванилина и сиреневого альдегида, образуются ацетованиллон и ацетосирингон, а при повышении температуры выходы ацетопроизводных резко снижаются. Столь значительные выходы ацетопроизводных при окислении лигнинов в литературе не описаны и могут быть связаны с кинетическим контролем стадии присоединения гидроксид-иона к хинон-метиду – интермедиату процесса окисления фенилпропановой структуры в ароматические альдегиды. Предпосылки для этого состоят в рыхлой структуре луба и высокой доступности лигнина для окисления, что и способствует реализации кинетического контроля на восходящих участках кинетических зависимостей. Далее ацетопроизводные окисляются до соответствующих альдегидов и побочных продуктов.

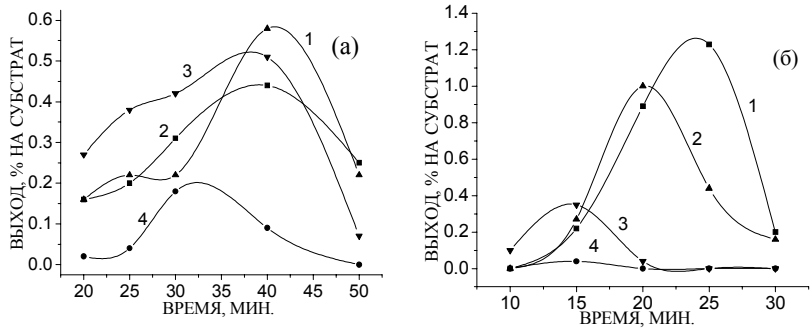


Рис. 2. Зависимости накопления карбонильных соединений (1 – сиреневый альдегид; 2 – ванилин; 3 – ацетосирингон; 4 – ацетованиллон) при окисления натурального березового луба при 160 (а) и 170 ºС (б). Условия: 50 г/л луба, 9 г/л CuO, 0,3 МПа O_2, 60 г/л NaOH

Окисление проэкстрагированного березового луба. Проэкстрагированный луб окисляется быстрее исходного, а суммарные выходы альдегидов при окислении проэкстрагированного луба в оптимальных условиях (170 °С) в расчете на сырье близки к полученному из исходного луба (2,1 и 2,2 масс. %, соответственно) (рис. 3). Однако результаты анализа содержания лигнина в этих образцах серно-кислотным методом различаются вдвое. Такое различие, по нашему мнению, обусловлено тем, что серно-кислотный метод дает завышенные результаты определения лигнина в исходном лубе, так как жиры и другие экстрагируемые вещества не растворяются в серной кислоте и могут определяться в весовой форме в виде адсорбированных лигнином соединений. Таким образом, анализ лигнина в проэкстрагированном лубе более адекватно отражает его содержание в исходной внутренней коре, чем прямое определение в ней лигнина серно-кислотным методом. Сопоставление полученных результатов показывает, что содержание лигнина в использованном образце березового луба в действительности находится на уровне 10 масс. %, а выходы ароматических альдегидов в расчете на лигнин из исходного и проэкстрагированного луба совпадают в пределах точности эксперимента и составляют около 20%.

Полученные результаты по содержанию лигнина в лубе (10 масс.%) значительно ниже известных данных (16–45%). Представленные в настоящей работе результаты получены двумя независимыми методами и приводят нас к выводу о том, что часть литературных данных [2, 3, 5] по содержанию лигнина в лубе завышена.

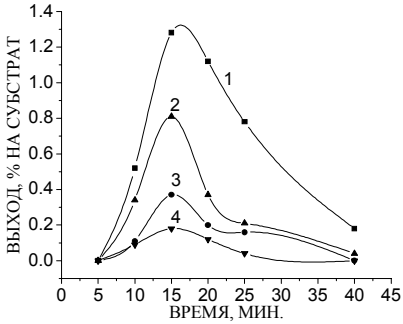


Рис. 3. Зависимости накопления карбонильных соединений при окислении проэкстрагированного березового луба при 170 ºС: 1 – сиреневый альдегид; 2 – ванилин; 3 – ацетосирингон; 4 – ацетованиллон (условия проведения процесса см. рис. 2)

Литература

1. Leopold B., Malmstrom I.L. // Acta Chem.Scand. 1952. V. 6. №1. P. 49–54.
2. Боровиков А.М., Уголев Б.Н. Справочник по древесине. М., 1989. С. 45.
3. Шарков В.И., Беляевский И.А. // Лесохимическая промышленность. 1932. №3. С. 30.
4. Пат. РФ № 2219048. Способ переработки древесины мелколиственных пород в ценные органические продукты / Тарабанько В.Е., Шамбазов В.К., Кузнецова С.А. и Кузнецов Б.Н. // БИ № 35, 2003.
5. Васильев Н.И., Терехов Б.В., Меламед Ц.Э. // Химическая переработка древесины и древесных отходов: Межвуз. сб. науч. тр. Л., 1987. С. 121–123.

КИСЛОТНО-КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕГИДРАТАЦИЯ УГЛЕВОДОВ В ПРИСУТСТВИИ БУТАНОЛА ПРИ УМЕРЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В.Е. Тарабанько, М.А. Смирнова, М.Ю. Черняк

Институт химии и химической технологии СО РАН, Академгородок, Красноярск, 660036 (Россия) E-mail: veta@icct.ru

В последние десятилетия, в условиях сокращения ископаемых сырьевых ресурсов, химическая промышленность осуществляет переход с нефтехимической сырьевой базы к использованию возобновляемого растительного сырья, основную часть которого составляют углеводы. Кислотно-каталитические превращения гексозных углеводов в водной среде дают левулиновую кислоту (ЛК) и 5-гидроксиметил-

фурфурол (5-ГМФ), и такие процессы достаточно подробно освещены в литературе [1–5].

Основные затруднения по их реализации заключаются в невысокой селективности таких процессов при больших концентрациях субстрата [2, 6–7], что обусловлено нестабильностью 5-ГМФ в условиях реакции и его конденсацией в гуминовые вещества [7]. Возможное решение данной проблемы состоит в использовании двухфазных систем вода – органический экстрагент, а также алкилирующих агентов при температурах около 100 ºС. Бутанол сочетает в себе свойства и экстрагента, и алкилирующего агента, поэтому его использование целесообразно для повышения эффективности процессов кислотно-каталитической конверсии углеводов. Алкилирование 5-ГМФ упоминается в литературе [8–10], но подробно такие процессы не исследованы.

Концентрированные минеральные кислоты, применяемые при дегидратации углеводов в качестве катализатора, с бутанолом образуют гомогенные растворы, что затрудняет создание двухфазной системы [11]. Это затруднение можно преодолеть, используя растворы гидросульфата натрия и серной кислоты [12–13].

Цель настоящей работы заключается в сопоставлении состава и выходов продуктов кислотно-каталитической конверсии фруктозы и сахарозы в гомогенных водных и бутанольных средах, а также в двухфазных системах бутанол – вода.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводили в термостатированной колбе с перемешиванием. В качестве субстрата использовались фруктоза и сахароза пищевых кондиций, в качестве катализатора для двухфазных и гомогенных водных систем (108 ºС) – гидросульфат натрия (смесь сульфата натрия и серной кислоты). Конверсию фруктозы в бутаноле проводили в присутствии серной кислоты при 92 ºС.

Полученные продукты анализировали методом ГЖХ (колонка 2,6 м, 3 масс. % ПЭГ и 1 масс. % фосфорной кислоты на носителе INERTON 0,25–0,30 мм, внутренний стандарт - антрацен), а также в Центре коллективного пользования КНЦ СО РАН на хромато-масс-спектрометре Hewlett Packard GCD Plus и на ЯМР-спектрометре Bruker AM-400 (200 МГц) при 25 ºС (растворитель – $CDCl_3$). В зависимости от условий процесса хроматограммы реакционных смесей содержали сигналы ЛК и 5-ГМФ, либо 5-бутоксиметилфурфурола (5-Бут-ОМФ) и

бутиллевулината (Бут-ЛК). ЛК и 5-ГМФ были идентифицированы ранее методами ЯМР и хромато-масс-спектрометрии [12, 14]. Бутиллевулинат идентифицировали по базе данных Finigan MAT NIST Library for GCQ/ICIS. Масс- и ЯМР-спектры 5-бутоксиметилфурфурола в литературе не описаны, поэтому полученный масс-спектр данного соединения сопоставляли с известным спектром 5-ГМФ.

Обсуждение результатов

Кислотно-каталитическая конверсия фруктозы в бутаноле. При проведении процесса в гомогенном растворе в бутаноле фруктоза дает 5-Бут-ОМФ и Бут-ЛК с суммарным выходом на уровне 90 мол. % при малых концентрациях субстрата (рис. 1). Увеличение концентрации углевода до 0,8 М приводит к падению суммарного выхода эфиров 5-ГМФ и ЛК до уровня 13 мол. %.

Кислотно-каталитическая конверсия сахарозы и фруктозы в двухфазной системе бутанол–вода. Конверсия сахарозы и фруктозы в этих условиях за 200–300 мин также дает бутиловые эфиры 5-ГМФ и ЛК с суммарным выходом около 80–90 мол. % (табл. 1).

Снижение концентрации сахарозы с 0,58 до 0,15 М повышает выход продуктов от 14 до 91 мол. % в пересчете на субстрат. В случае фруктозы увеличение концентрации субстрата с 0,56 до 1 М падение выхода продуктов сравнительно невелико (с 93 до 76 мол. %).

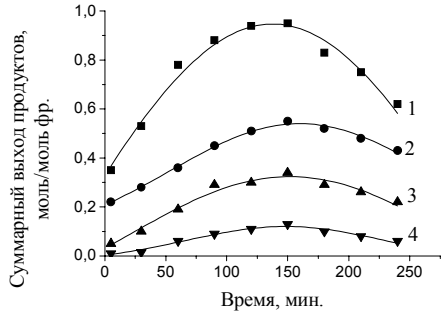


Рис. 1. Зависимости суммарных выходов 5-Бут-ОМФ и Бут-ЛК из фруктозы от времени в бутаноле в присутствии 1,8 М H_2SO_4 при 92 ºС (1 – 0,15 М фруктозы; 2 –0,28 М фруктозы; 3 – 0,5 М фруктозы; 4 – 0,8 М фруктозы)

Таблица 1. Влияние концентрации углевода на максимальный выход и концентрацию эфиров (102^0C, 4,0 M $NaHSO_4$, в объемном отношении органической фазы к водной 2 : 1)

Углевод	Концентрация углевода, М	Концентрация продуктов, г/л		Суммарный выход эфиров, моль/моль углевода
		Бут-ЛК	5-Бут-ОМФ	
Сахароза	0,15	5,2	6,6	0,91
	0,29	6,3	7,6	0,53
	0,44	7,4	8,7	0,42
	0,58	3,1	4,1	0,14
Фруктоза	0,56	41,4	51,1	0,93
	0,88	55,0	75,4	0,83
	1,00	55,2	80,1	0,76

Кислотно-каталитическая конверсия фруктозы в водной среде. При дегидратации фруктозы в гомогенном водном растворе в течение 20 мин. образуются ЛК и 5-ГМФ с суммарным выходом 66 мол. % в пересчете на углевод. При увеличении концентрации субстрата суммарный выход продуктов снижается более чем в 6 раз (табл. 2).

Таблица 2. Влияние концентрации фруктозы на концентрацию и максимальный выход ЛК и 5-ГМФ в водном растворе (108 ºС, 2, 0 M $NaHSO_4$, 1,7 M H_2SO_4).

Концентрация фруктозы, М	Концентрация продуктов, г/л		Суммарный выход эфиров, моль/моль углевода
	левулиновая кислота	5-гидрокси-метилфурфурол	
0,10	7,70	0,12	0,66
0,20	9,74	0,32	0,42
0,50	9,90	0,35	0,17
0,80	9,30	0,10	0,10

Заключение

Важнейшим аспектом проблемы повышения селективности кислотно-каталитической конверсии углеводов является увеличение абсолютных концентраций продуктов в реакционной массе, т.е. сохранение высоких значений селективности при повышении концентрации субстрата в реакторе. На рисунке 2 представлены собственные результаты и литературные данные по влиянию концентрации субстрата на максимальный выход продуктов конверсии углеводов (ЛК, 5-ГМФ и их эфиры) при проведении процесса в различных средах.

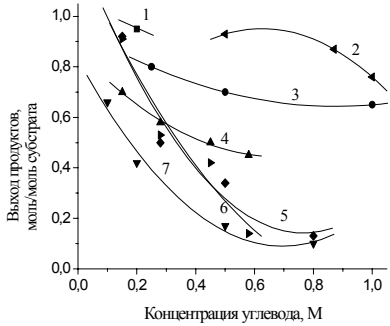


Рис. 2. Зависимость выхода продуктов конверсии углеводов (ЛК, 5-ГМФ и их эфиры) от концентрации субстрата в различных средах (1 – ДМСО, субстрат–фруктоза [15–16]; 2 – бутанол–вода, субстрат–фруктоза; 3 – вода–соляная кислота, субстрат–фруктоза [7]; 4 – вода, субстрат–сахароза [6]; 5 – бутанол, субстрат–фруктоза; 6 – бутанол–вода, субстрат-сахароза; 7 – вода, субстрат–фруктоза)

Высокие выходы продуктов конверсии фруктозы (60–90 мол. % в пересчете на субстрат) для гомогенных растворов в бутаноле, диметилсульфоксиде и воде (кривая 7) могут быть получены только при низких концентрациях субстрата около 0,2 М. В этих растворителях увеличение концентрации углевода до 0,8 М приводит к резкому падению выходов продуктов процесса вплоть до 5 раз. Сопоставление изученных гомогенных систем и рассмотренных литературных данных с двухфазной системой бутанол–вода демонстрирует очевидное преимущество последней, где выходы на уровне 70–80 мол. % в пересчете на углевод сохраняются при концентрации фруктозы вплоть до 1 М. Это преимущество обусловлено, очевидно, удалением продуктов реакции из активной водной фазы в органическую, что замедляет их разложение и конденсацию при высоких концентрациях субстрата.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта № 12F085 Красноярского краевого фонда науки и Лаврентьевского гранта СО РАН для молодых ученых № 40. Авторы признательны к.х.н. В.А. Соколенко и к.б.н. Г.С. Калачевой за проведение ЯМР- и ГЖХ-МС-исследований.

Литература

1. Lichtenthaler F.W. // Acc. Chem. Res. 2002. V. 35. P. 728–737.
2. Feather M.S., Harris J.M. // Carb. Chem. Biochem. 1973. V. 28, P. 161–224.
3. Anet E.F. // Adv. Carb. Chem. 1964. V. 19. P. 181–218.
4. Lewkovski J. http: // www.arkat.org/arkat/journal/part12/Lewkowski/.
5. Тимохин Б.В., Баранский В.А., Елисеева Г.Д. // Успехи химии. 1999. №1. С. 80–93.

6. Левитин Б.М. Левулиновая кислота, ее свойства, получение и применение. М., 1978. 35 с.
7. Kuster B.F.M., Hessel S.B. // Carb. Res. 1977. V. 54. №2. P. 165–171.
8. Kuster B.F.M, Laurens J.L. // Starke. 1977. V. 29. №3. P. 172–176.
9. Kuster B.F.M., van der Steen H.J.C. // Starke. 1977. V. 29. №5. P. 99–103.
10. Kuster B.F.M. // Carb. Res. 1974. V. 54. №2. P. 177–183.
11. Николотова З.И., Карташова Н.А. Экстракция нейтральными органическими соединениями. М., 1989. 102 с.
12. Черняк М.Ю. Дис. … канд. хим. наук. Красноярск, 2003. 121 с.
13. Tarabanko V.E., Chernyak M.Yu., Aralova S.V. // React. Kinet. Catal. Lett. 2002. V. 75. №1. P. 117–126.
14. Тарабанько В.Е., Черняк М.Ю. // Химия растительного сырья. 2002. №2. С. 5–15.
15. Kei-ichi S., Yoshihisa I., Hitoshi I. // Chem. Lett. 2000. V. 73. P. 22–23.
16. Kei-ichi S., Yoshihisa I, Hitoshi I. // Bull. Chem. Soc. Japan. 2001. V. 74. P. 1145–1150.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ СЛОЖНОГО ВЕЩЕСТВА (НА ПРИМЕРЕ ДРЕВЕСИНЫ)

И.В. Микушина, Н.Г. Базарнова

Алтайский государственный университет, пр-т Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия) E-mail: mikuschinv@mail.ru

Химические реакции связаны с различными физическими процессами: изменением строения молекул, выделением или поглощением энергии, изменением фазового состояния вещества и т.д.

Химические превращения сложного вещества зависят от его молекулярного строения, структуры, фазового состояния (в термодинамическом и структурном понимании), а превращения высокомолекулярных веществ еще и от их надмолекулярного строения и физического состояния.

В данной работе нами установлена физико-химическая связь между механохимической обработкой вещества и изменением его способности к модифицированию на примере древесины.

С точки зрения физической химии древесина является многокомпонентной, гетерогенной неравновесной системой [1]. Гетерогенность древесины обусловлена наличием нескольких фаз, одинаковых по составу, химическим и физическим свойствам, но отличающихся по структуре. Кроме этого для древесины как высокомолекулярного вещества характерна сложная надмолекулярная структура, а при изменении температуры – и различные физические состояния (стеклообразное или кристаллическое, а выше температуры расстеклования или плавления – высокоэластическое и вязкотекучее). Все эти характеристики древесины будут влиять на ее реакционную способность при химическом модифицировании.

Для конденсированных веществ возможно наличие двух фазовых состояний: аморфного и кристаллического. С точки зрения структуры, фазы различаются порядком и взаимным расположением молекул [2–3]. Образование кристаллической структуры у полимеров, в частности в древесине, не сопровождается возникновением поверхности раздела между фазами, так как макромолекулы переходят из одной фазы в другую. В древесине нет отдельной кристаллической фазы в термодинамическом понимании.

Реакционная способность, физико-химические и теплофизические свойства целлюлозосодержащих материалов зависят от их степени кристалличности, которая является важной характеристикой структуры полимера [4–6]. По степени кристалличности целлюлозосодержащих образцов на основании уравнений, предложенных в [7], могут быть рассчитаны физико-химические свойства целлюлозы, например, коэффициент объемного теплового расширения, удельная теплоемкость, энтальпия взаимодействия с водой.

Степень кристалличности полимера выражает массовую долю областей с трехмерным дальним порядком. Для полимеров характерны два основных вида кристаллических образований: монокристаллы и микрокристаллические образования – кристаллиты (последние характерны для структуры древесины), в которых отсутствует поверхность раздела между аморфной и кристаллической фазой. Кристаллиты обнаруживаются с помощью рентгеноструктурного анализа и характеризуются параметрами кристаллической ячейки.

По результатам рентгеноструктурного анализа и метода термомеханической спектроскопии нами установлено, что древесина представляет собой двухфазный аморфно-кристаллический полимер [9].

Рентгенодифрактограмма исходной древесины сходна с рентгенодифрактограммами хлопковой целлюлозы и целлюлозы, выделенной из древесины [9, 10]. Она содержит три кристаллических максимума (рефлексы 002, 101, $10\bar{1}$) с углами $2\theta=21°$, $2\theta=18{,}5°$, $2\theta=17{,}5°$. Аморфное гало имеет максимум при $2\theta=19°$. Очевидно, наблюдаемое сходство связано с тем, что древесина почти на 50% состоит из целлюлозы; все изменения в структуре древесины связаны именно с изменениями в структуре целлюлозы.

Исследования, проведенные авторами [11], показали, что в реакциях алкилирования и этерификации, протекающих как в щелочной, так и кислой средах (О-карбоксиметилирование, ацетилирование), микрокристаллическая целлюлоза проявляет большую реакционную способность, чем исходная целлюлоза. Высокая реакционная способность и низкая молекулярная масса микрокристаллической целлюлозы позволяют проводить реакции при малых жидкостных модулях, более эффективно используя реагенты, в течение более короткого времени.

На основании этого механохимическое модифицирование, при котором существенно изменяются надмолекулярная структура и степень кристалличности древесины, можно считать приемлемым способом химического модифицирования природного полимера.

Механохимическая обработка древесины способствует формированию новой надмолекулярной структуры древесины, изменению ее фазового состава и температур фазовых переходов. Фазовые переходы в древесине (как и у всех полимеров) имеют особенности: они происходят в определенных интервалах температур (средние температуры интервалов называют температурами переходов). Специфика фазовых состояний тесно связана с надмолекулярной структурой.

На рисунке 1 отражен вклад каждой фазы в структуру образцов исходной и обработанной в виброцентробежной мельнице древесины. Постепенно уменьшается значение величины свободного объема, увеличивается степень кристалличности образцов древесины, температура расстеклования в целом повышается (рис. 2), что соответствует закономерностям, приведенным в [12]. Кристаллическая фаза из диблочной трансформируется в моноблочную. Температура плавления новой кри-

сталлической структуры имеет промежуточное значение между низко- и высокоплавкими кристаллическими структурами. Наблюдаемые изменения связаны с величиной молекулярной массы макромолекулярных цепей и плотностью их упаковки. Величина свободного геометрического объема уменьшается с 0,155 для образца исходной древесины до 0,068 для образца древесины, обработанной в виброцентробежной мельнице в течение 20 мин, что свидетельствует об уплотнении упаковки макромолекул и уменьшении их гибкости.

Механохимическая обработка способствует деструкции макромолекул и снижению величины молекулярной массы. Зная величину массовой доли каждой фазы и ее молекулярно-массовые характеристики, по аддитивности можно рассчитать истинные средние величины [13] (табл.).

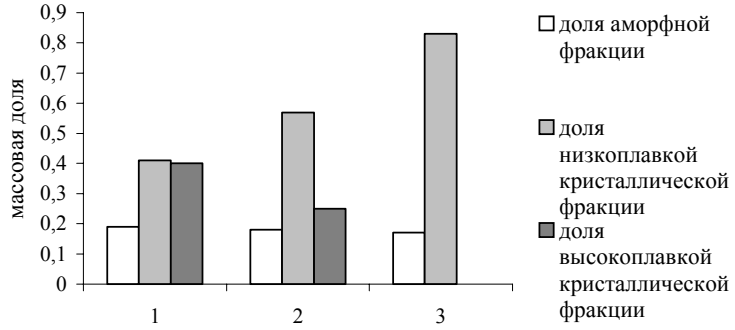


Рис. 1. Изменение соотношения структурных фракций исходной древесины (1), механохимически обработанной 10 мин (2) и 20 мин (3)

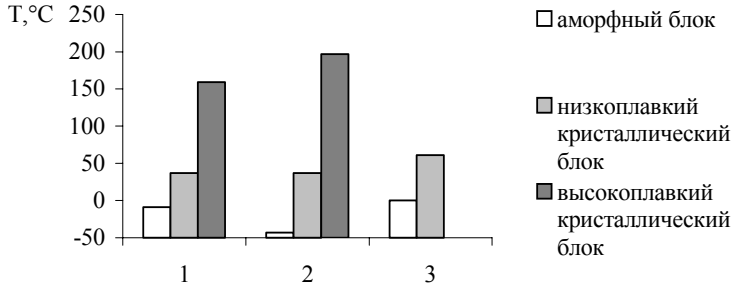


Рис. 2. Температуры стеклования и плавления исходной древесины (1), механохимически обработанной 10 мин (2), 20 мин (3)

Изменение усредненной молекулярной массы образцов древесины при механохимической обработке

Рассчитанная величина молекулярной массы	Исходная древесина	Древесина, обработанная в ВЦМ	
		10 мин	20 мин
Среднечисловая $M_n \cdot 10^{-3}$	1141,79	593,54	5,05
Средневесовая $M_w \cdot 10^{-3}$	1350,12	594,51	14,02

Обработка древесины в виброцентробежной мельнице в течение 20 мин приводит к превращению полиблочной аморфно-кристал–лической структуры исходной древесины в аморфно-кристаллическую моноблочную, при этом молекулярная масса биополимера уменьшается на два порядка.

Таким образом, механохимическое воздействие на древесину способствует изменению ее фазового состояния – повышению степени кристалличности, кроме этого происходят полиморфные превращения компонентов древесины в ее составе, что приводит к снижению температуры плавления – температуры фазового перехода. За счет этого возможен перевод древесины в высокоэластическое состояние при более низкой температуре.

Э.Л. Акимом [14] показано, что обязательным условием осуществления химических реакций с полимером, находящимся в конденсированном состоянии, является его расстекловывание или переход в высокоэластическое состояние. При расстекловывании полимера уменьшается концентрация межмолекулярных связей, повышается сегментальная подвижность, увеличивается свободный объем.

Древесине – естественному полимеру, присуще высокоэластическое состояние, обусловленное гибкостью длинных цепных макромолекул, их неплотной упаковкой, а также развитием надмолекулярной структуры и межмолекулярными взаимодействиями [15]. Развитие эластической деформации возможно при достаточно большой гибкости макромолекул и высокой скорости изменения их формы [16]. Для повышения гибкости макромолекул, изменения формы и упаковки полимерных цепей, надмолекулярной структуры и межмолекулярных взаимодействий необходимо приложить некоторые внешние усилия. Для этих целей мы и использовали механохимическую обработку древесины в виброцентробежной мельнице.

Таким образом, механохимическая обработка сложного вещества – древесины – влияет на все уровни ее структурной организации: молеку-

лярной, надмолекулярной, межмолекулярной, фазовой, что отразится на реакционной способности древесины к химическому модифицированию. Скорость и направление процессов механохимического модифицирования сложного вещества будут зависеть не только от химического строения молекул или макромолекул (наличие реакционноспособных групп), но и в значительной степени определяться структурой (фазовым составом), физическим состоянием и легкостью перевода твердого вещества в высокоэластическое (и вязкотекучее) состояние, что определяется температурами плавления кристаллической фазы или температурой расстекловывания аморфной фазы.

Литература

1. Боголицин К.Г. Разработка научных основ экологически безопасных технологий комплексной химической переработки древесного сырья // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. 1998. №2-3. С. 40–52.
2. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М. 1968. 536 с.
3. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров. СПб., 1999. 628 с.
4. Кленкова Н.И. Структура и реакционная способность целлюлозы. Л., 1976. 368 с.
5. Папков С.П., Файнберг Э.З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М., 1976. 232 с.
6. Цветков В.Г., Иоелович М.Я., Кайминь И.Ф., Рейзиньш Р.Э. Энтальпия взаимодействия целлюлозы разной степени кристалличности с водой // Химия древесины. 1980. №5. С. 12–15.
7. Иоелович М.Я., Веверис Г.П. Определение степени кристалличности целлюлозы рентгенографическим и методами // Химия древесины. 1987. №5. С. 72–80.
8. Базарнова Н.Г., Карпова Е.В., Катраков И.Б. и др. Методы исследования древесины и ее производных / Под ред. Н.Г. Базарновой. Барнаул, 2002. 160 с.
9. Микушина И.В., Троицкая И.Б., Душкин А.В., Ольхов Ю.А., Базарнова Н.Г. Превращения структуры древесины при механохимической обработке // Химия в интересах устойчивого развития. 2003. Т. 11. №2. С. 365–373.
10. Бейнард И.И., Константа З.А., Вайвад А.Я. Изменение кристалличности древесной целлюлозы под влиянием малых количеств кислоты и механической нагрузки // Известия академии наук Латвийской ССР. Серия химическая. 1967. №3. С. 364–372.
11. Петропавловский Г.А., Котельникова Н.Е. Феноменологическая модель тонкого строения нативной целлюлозы (на основании исследований гетерогенной и гомогенной деструкции) // Химия древесины. 1984. №6. С. 23–35.
12. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. Фазовые переходы в полимерных системах, вызванные действием механических полей // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. 1996. Т. 38. №2. С. 362–374.

13. Ольхов Ю.А., Черников С.С., Михайлов А.И. Безрастворный анализ молекулярно-массовых распределений в растительных полимерах лигнина, целлюлозы и древесины термомеханическим методом // Химия растительного сырья. 2001. №2. С. 83–96.
14. Аким Э.Л. Реакционная способность и физическое состояние целлюлозы // Химия древесины. 1984. № 4. С. 3–4.
15. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. Краткие очерки по физикохимии. М., 1967. 231 с.
16. Огарков Б.И., Шамаев В.А. Влияние химического состава и строения древесины на ее реологические свойства // Химия древесины. 1989. №1. С. 110–114.

К ВОПРОСУ О МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЕ КОМПОНЕНТОВ В ДРЕВЕСИНЕ И ПРОДУКТАХ КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ

И.В. Микушина, В.И. Маркин, Е.В. Калюта, Н.Г. Базарнова

Алтайский государственный университет, пр-т Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия) E-mail: markin@chem.asu.ru

В настоящее время широко изучается химическое модифицирование древесины с целью получения непосредственно из нее высокомолекулярных композиций, которые по своим свойствам не будут уступать используемым в промышленности производным целлюлозы и другим полимерам. Это позволит реализовать практически безотходные по основным компонентам древесины технологии получения ценных полимерных материалов.

Ряд физико-механических свойств как собственно полимеров, так и материалов на их основе определяется молекулярно-массовым распределением. Однако все существующие в настоящее время методы определения молекулярных масс и молекулярной неоднородности полимеров базируются в основном на использовании свойств их разбавленных растворов, если речь идет о полимерах линейного строения, и исследовании процесса набухания в специально подбираемых растворителях в полимерах сетчатого строения. Естественно, что такими методами можно анализировать только хорошо растворимые полимеры. Для трудно растворимых, а тем более нерастворимых и сетчатых полимеров эти методы неприемлемы.

В начале 90-х гг. прошлого века в Институте проблем химической физики РАН разработан принципиально новый безрастворный метод исследования молекулярно-топологического строения полимеров – термомеханическая спектроскопия (ТМС). Она базируется на термомеханическом анализе полимеров и позволяет осуществлять комплексное молекулярно-топологическое тестирование полимеров любой структуры и строения в ходе одного эксперимента практически в режиме экспресс-анализа. Метод основан на использовании некоторых свойств макромолекул полимера, помещенного в переменное во времени температурное поле (режим термомеханического анализа) [1].

Нами впервые начаты и проводятся систематические исследования продуктов модифицирования древесины в высокомолекулярные композиции методом ТМС [1–2].

В результате сравнительного анализа образцов исходной древесины и продуктов ее модифицирования получена новая информация о состоянии молекулярной и топологической структуры древесной матрицы до и после химического воздействия [1] и, в частности, карбоксиметилирования [3].

В данном сообщении проведен сравнительный анализ экспериментальных данных, полученных методом ТМС, по ММ карбоксиметилированных целлюлозы (КМЦ), древесины (КМД), холоцеллюлозы (КМХЦ).

Значения ММ образцов КМЦ, выделенных из КМД, приведены в таблице 1. Среднечисловая (M_n) и средневесовая (M_w) молекулярные массы (ММ) для всех образцов, синтезированных в изопропиловом спирте, значительно ниже, чем для исходной древесины, т.е. реакция карбоксиметилирования сопровождается деструкцией макромолекул компонентов древесины. С увеличением продолжительности реакции происходит изменение структуры КМЦ: так через 20 мин от начала синтеза образуется КМЦ аморфной структуры. С увеличением продолжительности реакции до 40 мин наблюдается увеличение среднечисловой и средневесовой составляющих молекулярной массы, сопровождающееся повышением однородности полимера (коэффициент неоднородности К уменьшается). В данном образце формируется кристаллическая структура. При переходе от образца (20 мин) к образцу (40 мин) происходит увеличение M_n и M_w и повышение однородности полимера. С увеличением продолжительности реакции до 60 мин происходит переход полимера в аморфно-кристаллическое состояние с соотношением

аморфной и кристаллической фракций 0,04 : 0,96. В данном образце уменьшаются значения M_n и M_w для кристаллической области; появляется аморфная фракция с низкими значениями M_n и M_w, что приводит к снижению M_n и M_w образца в целом. Изменения функций ММР для образцов КМЦ представлены на рисунках 1 и 2, исходя из которых видно, что образец (40 мин), имеющий дифференциальную кривую 3, является наиболее однородным по химическому составу среди всех рассмотренных.

Если реакцию карбоксиметилирования древесины проводить в других спиртах (например, метаноле, изобутаноле, изоамиловом спирте), то образующиеся продукты КМД имеют тот же порядок молекулярной массы и невысокое значение коэффициента неоднородности, что и в изопропиловом спирте.

Молекулярно-массовые характеристики образцов КМД, полученных механохимическим способом, приведены в таблице 2.

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики образцов исходной древесины, КМД и КМЦ, выделенной из КМД

ММ характеристики	Исходная древесина	КМД (изобутанол)	КМЦ (изопропанол), прод. синтеза, мин		
			20	40	60
Аморфный блок					
$M_n \cdot 10^{-3}$	13,5	0,57	265,1	–	2,0
$M_w \cdot 10^{-3}$	18,2	0,76	437,2	–	2,6
К	1,35	1,34	1,65	–	1,32
Кристаллический блок 1					
$M_n \cdot 10^{-3}$	46,9	450	–	448,0	379,4
$M_w \cdot 10^{-3}$	64,3	862	–	695,9	605,0
К	1,37	1,91	–	1,55	1,59
Кристаллический блок 2					
$M_n \cdot 10^{-3}$	2800	–	–	–	–
$M_w \cdot 10^{-3}$	3300	–	–	–	–
К	1,18	–	–	–	–
Усредненные значения					
$\overline{M}_{cn}\ 10^{-3}$	1142	–	–	–	444,4
$\overline{M}_{cw}\ 10^{-3}$	1350	–	–	–	580,9
К	1,18	–	–	–	1,31

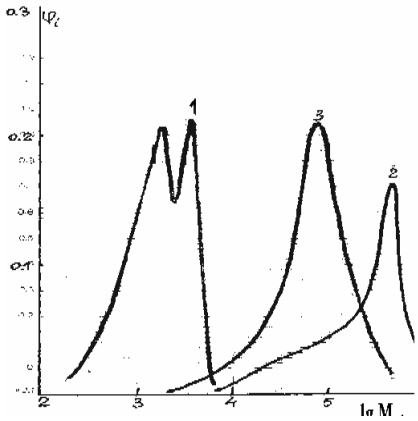


Рис. 1. Дифференциальные функции ММР аморфного блока (60 мин): 1 – аморфного блока (20 мин); 2 – кристаллического блока (40 мин); 3 – КМЦ, выделенной из КМД

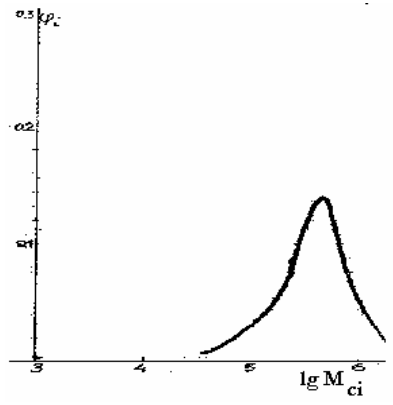


Рис. 2. Дифференциальная функция ММР в кристаллическом блоке (60 мин.) КМЦ, выделенной из КМД

Изменение молекулярных масс этих образцов в зависимости от продолжительности реакции нелинейно: через 10 мин от начала синтеза резко возрастают M_n и M_w с сохранением однородности КМД. Это может быть результатом влияния нескольких факторов. В это время начинает формироваться кристаллическая структура, повышается плотность упаковки в самой древесине. Поэтому макромолекулы с разной молекулярной массой идентифицируются как единое целое, за счет чего увеличивается усредненное значение молекулярной массы. В состав КМД через 10 мин от начала синтеза вводится 74,6% карбоксиметильных групп (КМГ) от содержания их в конечном продукте. При увеличении продолжительности реакции (20 мин) формируется более плотная упаковка и наблюдается понижение M_n и M_w с сохранением однородности образца. Увеличение продолжительности реакции (30 мин) характеризуется повышением M_n и M_w , что, очевидно, является результатом сшивки фрагментов образца. Судя по коэффициенту неоднородности, этот образец также однороден по составу. Кривые ММР для некоторых образцов представлены на рисунке 3.

КМЦ механохимического синтеза характеризуется более высокой молекулярной массой, чем КМЦ-300, полученная в промышленности (табл. 2).

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики карбоксиметилированной древесной целлюлозы (КМДЦ) промышленного образца (КМЦ-300), КМД, КМЦ и КМХЦ, полученных с использованием механохимической обработки

ММ	КМДЦ	КМЦ-300	КМД				КМЦ	КМХЦ
			продолжительность синтеза, мин					
			5	10	20	30	20	20
Аморфный блок I								
$M_n \cdot 10^{-3}$	0,53	22,5	50,1	194,8*	111,0*	152,3*	704,7	1,25
$M_w \cdot 10^{-3}$	0,71	31,1	73,2	278,6*	153,0*	217,2*	1127,7	1,61
К	1,34	1,38	1,44	1,43	1,38	1,43	1,60	1,29
Аморфный блок II								
$M_n \cdot 10^{-3}$	1469		99,2	50,0	96,0*	16,0*		64
$M_w \cdot 10^{-3}$	1862		134,9		129,0*			
К	1,27		1,36		1,34			
Кристаллический блок								
$M_n \cdot 10^{-3}$	39,8						68	64
$M_w \cdot 10^{-3}$	39,8							
К	1,00							
Усредненные значения								
$\overline{M}_{cn}\ 10^{-3}$			74,1	155,6	104,4	149,6	303,6	57,7
$\overline{M}_{cw}\ 10^{-3}$			104,1	217,4	141,1	213,2	460,1	57,8
К			1,40	1,40	1,35	1,42	1,51	1,00
КМГ,%			8,5	12,8	15,7	17,3		

* аморфизованного

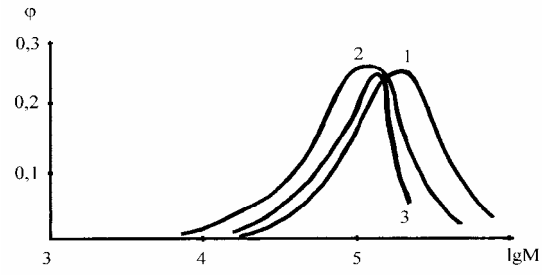


Рис. 3. Дифференциальные функции молекулярно-массового распределения в «межузловых» цепях аморфизованного блока карбо–ксиметилированной древесины (10 мин.) (1); низкотемпературном (2) и высокотемпературном (3) аморфизованных блоках карбоксиметилированной древесины (20 мин)

Образцы КМД, КМЦ и карбоксиметилированной холоцеллюлозы (КМХЦ) (продолжительность синтеза 20 мин) заметно отличаются значениями M_n и M_w. Более низкие значения ММ для КМХЦ, очевидно, обусловлены тем, что гемицеллюлозы, входящие в состав холоцеллюлозы, карбоксиметилируются в первую очередь [3]. Реакция в КМХЦ идет только на поверхности фибрилл, но с одновременной механохимической деструкцией макромолекулярных цепей, сшивки в кристаллических структурах не происходит и образуется полимер с низкой молекулярной массой, но однородный по составу. Гемицеллюлозы имеют более низкие значения ММ по сравнению с целлюлозой, что обусловливает порядок молекулярных масс КМХЦ и КМЦ. Основными компонентами древесины являются целлюлоза, лигнин и гемицеллюлозы, поэтому для КМД значение ММ имеет среднее значение между КМЦ и КМХЦ.

Таким образом, проведенный анализ позволяет сделать некоторые выводы. В результате сравнительного анализа молекулярных масс КМЦ и КМД установлено, что ММ модифицированных в суспензионной среде и механохимическим способом целлюлозы и древесины ниже, чем в исходной древесине. Усредненные значения ММ продуктов карбоксиметилирования, полученных в различных растворителях, имеют сравнимые значения.

Молекулярные массы продуктов, карбоксиметилированных механохимическим способом, изменяются неоднозначно в зависимости от продолжительности синтеза, что обусловлено изменениями в фазовом состоянии древесины в результате механохимического воздействия.

Образцы КМЦ, полученные в условиях механохимического синтеза, имеют более высокие значения ММ, чем образцы КМЦ, синтезированные в среде органических растворителей.

Литература

1. Методы исследования древесины и ее производных: Учеб. пособие / Под ред. Н.Г. Базарновой. Барнаул, 2002. 160 с.
2. 30 лет химическому факультету Алтайского университета: Сб. науч. тр. / Под редакцией Б.И. Петрова. Барнаул, 2004. 240 с.
3. Базарнова Н.Г., Катраков И.Б., Маркин В.И. Химическое модифицирование древесины // Российский химический журнал. 2004. Т. XLVIII. №3. С. 108–115.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ НИТРОВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

О.А. Панченко, Н.С. Касько

Алтайский государственный университет, пр-т Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия) E-mail: markin@chem.asu.ru

Сырьевая база определяет развитие всех отраслей промышленности и науки. В связи с ростом мировых цен на нефть и нефтепродукты возрастает интерес к растительному сырью, в частности, к таким продуктам, как древесина и отходы сельского хозяйства. Одним из важнейших компонентов растительного сырья и наиболее распространенным высокомолекулярным соединением является целлюлоза. В последние годы получило развитие новое направление химической переработки древесины, связанное с воздействием различных реагентов на древесный комплекс с целью получения производных целлюлозы и полимерных композиций, обладающих полезными свойствами.

Наши научные исследования связаны с поиском новых методов нитрования целлюлозы как изолированной, так и в составе клеточной стенки древесины и других видов растительного сырья. Методы прямого нитрования растительного сырья представляют наибольший интерес в связи со значительным уменьшением затрат реагентов и энергии на производство необходимых продуктов.

Свойства композиционных материалов зависят от структурной и молекулярной однородности азотнокислых эфиров целлюлозы. В этой связи получение однородных нитратов с заданными свойствами является актуальной задачей.

В качестве объекта исследования нами использованы образцы целлюлозы различного происхождения, полученные разными способами: хлопковая, древесная РБ, сульфатная, сульфитная, финская, американская, микрокристаллическая, а также некоторые образцы древесины.

Результаты исследования структуры исходных целлюлоз методом рентгенодифрактометрии показали, что более крупные кристаллиты наблюдаются у хлопковой и микрокристаллической, полученной из хлопкового линтера, целлюлоз. Кроме того, степень кристалличности хлопковых целлюлоз выше, чем древесных, т.е. макромолекулы изученных образцов целлюлозы образуют решетки, отличающиеся неко-

торыми параметрами. Методы КР и ИК-спектроскопии подтверждают также различие в их надмолекулярной структуре, а следовательно, и в реакционной способности.

Наиболее подробно изучено влияние трифторуксусной кислоты на структуру хлопковой целлюлозы [1]. Установлено, что предобработка целлюлозы трифторуксусной кислотой способствует разрушению высокоориентированных и увеличению аморфных участков, а также увеличению межплоскостных расстояний между кристаллитами целлюлозы, что способствует повышению реакционной способности целлюлозы в реакциях этерификации за счет увеличения скорости диффузии этерифицирующего агента к гидроксильным группам.

Для оценки реакционной способности целлюлозы, подвергнутой предварительной обработке карбоновыми кислотами (уксусной, пропионновой, масляной и трифторуксусной) использован метод ВЧ-кондуктометрии [2]. Этот метод разработан доцентом А.И. Галочкиным с сотрудниками [3, 4]. Авторы установили, что в гетерогенных условиях суммарная скорость взаимодействия зависит от скорости диффузии реагентов внутрь целлюлозной массы, и изменение электропроводности в ходе реакции определяется концентрацией катиона гидроксония. Таким образом, по скорости возрастания ВЧ-электропроводности, обусловленной выделением воды, можно судить о скорости нитрования целлюлозы.

Сравнение величин констант диффузии и реакции указывает на то, что структура целлюлозы значительно разрыхляется под действием трифторуксусной кислоты [2], что приводит к повышению реакционной способности целлюлозы. Показано, что изменение структуры целлюлозы в результате предобработки трифторуксусной кислотой сопровождается трифторацетилированием первичного гидроксила элементарного звена целлюлозы.

Любая химическая или физическая обработка приводит в большей или меньшей степени к изменению ее надмолекулярной структуры. Влияние ультразвука на целлюлозные волокна изучено в таких средах, как вода, этанол, хлороформ, тетрахлорметан, трифторуксусная кислота при температуре не выше 50 ºС в течение 5–30 мин. После ультразвуковой обработки высушенные до постоянного веса образцы подвергали нитрованию нитрующей смесью, содержащей 60% безводной азотной кислоты и 40% безводной трифторуксусной кислоты при тем-

пературе 30 ºС в течение 15 мин. В результате проведенных экспериментов установлено, что увеличение продолжительности обработки целлюлозы ультразвуком в среде трифторуксусной кислоты до 30 мин приводит к снижению степени полимеризации получаемых из нее нитратов до 400–300 [5]. Полученные таким образом нитраты целлюлозы имеют высокое содержание азота (13,3–13,6%) и полностью растворяются в ацетоне. Показано, что, изменяя условия ультразвуковой обработки целлюлозы перед нитрованием, можно получить нитраты с заданной степенью полимеризации.

Азотнокислые эфиры были получены также из образцов целлюлозы, подвергнутых действию γ-облучения. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что с увеличением дозы облучения от 40 до 120 кГр снижается степень полимеризации полученных нитратов до 600–300. Вместе с тем нитраты целлюлозы, полученные из облученной целлюлозы, оказываются достаточно однородными (коэффициент неоднородности 1,3–1,5), что приводит к улучшению их физико-механических характеристик.

Специфические свойства трифторуксусной кислоты связаны с ее селективностью к надмолекулярной структуре целлюлозы. При действии на целлюлозу трифторуксусная кислота проникает в ее структуру, вызывает набухание, взаимодействие с гидроксильными группами с разрывом водородных связей, причем за 60–90 мин идет этерификация первичных гидроксильных групп целлюлозы и в дальнейшем степень замещения существенно не меняется [6]. Все эти свойства трифторуксусной кислоты использованы нами для получения нитратов целлюлозы с заранее заданными свойствами, обладающих структурной и молекулярной однородностью.

Нитрование проводили непосредственно нитрующей смесью, содержащей трифторуксусную кислоту (ТФУК), а также после предварительной обработки целлюлозы трифторуксусной кислотой различной концентрации.

Изучена кинетика нитрации хлопковой целлюлозы и показано, что состав нитрующей смеси оказывает влияние на степень замещения нитратов целлюлозы, которую можно регулировать, изменяя состав нитрующей смеси [7]. Определены оптимальные условия получения однородного высокозамещенного нитрата целлюлозы с содержанием азота 14,0%. При неоднократной нитрации целлюлозы одной и той же

нитрующей смесью, содержащей 60% азотной кислоты и 40% ТФУК, содержание азота в нитратах постепенно снижается (табл. 1). Таким образом, для снижения расхода реагентов и получения нитратов целлюлозы с различной степенью замещения можно использовать нитрующую смесь многократно [8].

Для сравнения свойств полученных нитратов проведена нитрация целлюлоз, выделенных из хлопкового и древесного линтера различными способами, в серно-азотной смеси и в среде хлористого метилена при одинаковых режимах нитрования (табл. 2).

Таблица 1. Содержание азота в нитратах целлюлозы при многократной нитрации

Кратность нитрации	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Предельное содержание азота, %	14,0	14,0	13,8	13,5	13,1	12,4	12,1	11,6	11,0	10,7

Таблица 2. Содержание азота в нитратах целлюлозы, полученных в разных нитрующих смесях

Исходные образцы целлюлозы	Содержание азота, %					
	Серно-азотная смесь		Нитрующая смесь, содержащая ТФУК		Нитрующая смесь, хлорметилен	
	гомоген	не гомоген	гомоген	не гомоген	гомоген	не гомоген
Хлопковая	12,1	12,1	13,0	13,0	13,6	13,3
Древесная РБ	11,5	11,1	13,4	13,2	13,2	12,9
Древесная сульфитная	11,1	10,2	13,4	13,0	13,2	12,9
Древесная сульфатная	11,0	5,5	13,5	13,0	13,2	12,9
Американская	10,6	9,1	13,5	13,2	13,2	12,9
Финская	10,5	6,2	13,4	13,0	13,2	12,8
Микрокристаллическая из хлопкового линта		9,8		13,9		13,3
Микрокристаллическая из древесины лиственницы		9,6		13,5		13,0

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в среде ТФУК получаются более высокозамещенные нитраты целлюлозы. Содержание азота в нитратах различных образцов целлюлозы, полученных в серно-азотной смеси, сильно зависит от природы исходных целлюлоз и их механической предобработки. При нитровании в среде хлористого метилена и особенно в среде ТФУК природа и способ получения исходных образцов не оказывают существенного влияния на степень этерификации конечного продукта.

Достаточно подробно изучены условия предобработки хлопковой целлюлозы ТФУК перед нитрованием [9,10]. Показана возможность получения молекулярно однородных азотнокислых эфиров с равномерным распределением нитрогрупп в элементарном звене макромолекул, содержащих свободную гидроксильную группу. Полученные полимеры могут быть использованы для дальнейшего модифицирования и получения новых материалов с ценными свойствами.

Несомненный интерес вызывает не только целлюлоза, но и целлюлозосодержащее сырье. Получены азотнокислые эфиры целлюлозы при прямом нитровании древесины березы и сосны [11]. Нитрование опилок в среде ТФУК приводит к образованию нитрата целлюлозы, а лигнин частично нитруется и растворяется, частично деструктируется, окисляясь до кислот и фенолов. В качестве исходного сырья можно использовать не только отходы деревообрабатывающей промышленности, но и солому, кострy льна, лузгу и т.д. Таким образом, исследование реакции нитрованя в среде трифторуксусной кислоты и с использованием различных методов предобработки исходного сырья является перспективным направлением в области химической переработки растительного сырья в полимерные материалы, обладающие заданными характеристиками.

Литература

1. Касько Н.С., Панченко О.А., Дедкова Г.В. Изучение влияния трифторуксусной кислоты на структуру целлюлозы методом рентгенодифрактометрии // Химия растительного сырья. 1997. №1. С. 5–10.
2. Панченко О.А., Базарнова Н.Г. Сравнительная оценка реакционной способности целлюлозы, обработка карбоновыми кислотами, методом ВЧ-кондуктометрии в реакции О-нитрования // Химия растительного сырья. 2000. №1. С. 109–112
3. Галочкин А.И. Чемерис М.М., Зарицкий В.А. Применение метода ВЧ-кондуктометрии в органической химии. 1. Установка для изучения гетеро-

литических реакций / Томск, ТПИ им. Кирова С.М.. Рукопись пред. ком. деп. в ВИНИТИ 26.08.73, №6706-73.
4. Чемерис М.М., Галочкин А.И., Сиянко П.И. Исследование реакционной способности целлюлозы методом ВЧ-кондуктометрии // Синтез целлюлозы и его регуляция: Тез докл. Всесоюз. конф. Казань, 1980. С. 64–65.
5. Панченко О.А., Царев Н.И. Влияние физических методов предобработки на свойства нитратов целлюлозы // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Мат. Всерос. семин. Барнаул, 2002. С. 85–87.
6. Равельская Л.Г., Хрипунов А.К., Пуркина А.В., Клинкова Н.И., Борисова Т.И. К изучению процесса ацилирования целлюлозы в среде трифторуксусной кислоты и ее ангидриде // Химия древесины. 1980. №4. С. 32–36.
7. А.С. №883057 (СССР). Способ получения нитратов целлюлозы / Першина Л.А., Салина А.Г., Касько Н.С., Анисимова О.А. // Б.И. 1981.
9. Касько Н.С. Получение азотнокислых эфиров целлюлозы в среде трифтор–уксусной кислоты при многократном процессе нитрации // Химия растительного сырья. 1999. №4. С. 119–124.
10. А.с. №1617915 (РФ) Способ получения нитратов целлюлозы / Першина Л.А., Касько Н.С., Панченко О.А. 1991.
11. Касько Н.С., Панченко О.А. Синтез химических однородных 2,3–динитратов целлюлозы // Химия растительного сырья. 1997. №2. С. 46–52.
12. Патент №2174984С2 (Россия). Способ получения нитрата целлюлозы / Галочкин А.И., Касько Н.С., Ергина И.Н. 1999.

ПОЛУЧЕНИЕ ПРОДУКТОВ НИТРОВАНИЯ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ

О.А. Панченко, О.И. Титова, Н.Г. Базарнова

Алтайский государственный университет, пр-т Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия) E-mail: olesy@uic.asu.ru

Введение

Новое направление химической переработки древесины связано с воздействием различных реагентов непосредственно на древесный комплекс с целью получения производных целлюлозы, в том числе ее азотнокислых эфиров. Для достижения высокой степени замещения применяют различные нитрующие смеси: серно-азотную, содержащие хлористый метилен, фосфорную кислоту.

Одним из наиболее перспективных методов является нитрование целлюлозы и древесины в нитрующих смесях, содержащих трифторук-

сусную кислоту [1–3]. Преимущества нитрования смесью, содержащей трифторуксусную кислоту, заключаются в том, что реакция протекает в мягких условиях, продукты не содержат серу и ее эфиры, имеют высокую степень замещения и молекулярную однородность. Уникальность трифторуксусной кислоты связана с ее специфическим действием на целлюлозу. Показано, что при обработке целлюлозы трифторуксусной кислотой перед нитрованием происходит повышение реакционной способности гидроксильных групп целлюлозы к О-нитрованию, разрыхление структуры целлюлозного волокна и трифторацетилирование первичного гидроксила элементарного звена целлюлозы [4]. Использование этих свойств трифторуксусной кислоты позволило получить динитраты хлопковой целлюлозы с равномерным распределением нитрогрупп вдоль цепи макромолекулы, содержащих свободную гидроксильную группу [5]. В настоящее время азотнокислые эфиры различной степени этерификации находят все более широкое применение. Общая сырьевая база растительного сырья в Алтайском крае позволяет получать нитраты целлюлозы непосредственно из древесины. Попытки прямого нитрования древесины осины предприняты в работе [6], где показано, что нерастворимая в трифторуксуснокислом растворе азотной кислоты часть древесины представляет собой нитрат целлюлозы.

Цель данной работы – получение нитратов непосредственно из древесины осины и изучение влияния предобработки древесины трифторуксусной кислотой.

Экспериментальная часть

Для исследования использовали опилки древесины осины размером 0,5 мм. Нитрование вели двумя способами. Растительное сырье обрабатывали смесью азотной (60%) и трифторуксусной (40%) кислот, при температуре 30 °С с различной продолжительностью реакции и жидкостном модуле 50.

Второй способ отличался тем, что растительное сырье предварительно выдерживали в трифторуксусной кислоте, а затем добавляли азотную кислоту [7]. Продукты реакции, полученые по второму способу, обрабатывали в течение двух часов дистиллированной водой при температуре кипения воды, равной 100 ºС, с целью гидролиза трифторацетильных групп, которые были введены в компоненты древесины на стадии предобработки. Содержание азота определяли ферросульфатным методом, описанным в работе [8].

Обсуждение результатов

Нами изучен процесс нитрования древесины осины и охарактеризованы продукты нитрования. Свойства продуктов взаимодействия древесины осины со смесью азотной и трифторуксусной кислот приведены в таблице 1.

В процессе нитрования древесины смесью азотной и трифторуксусной кислот получены образцы в виде порошка желтого цвета. Известно, что максимальное содержание азота в нитратах целлюлозы – 14,14%. Продукт нитрования древесины с максимальным содержанием азота – 13,8%, получен при нитровании в течение 60 мин. Растворимость данного продукта максимальна и составляет 100%, следовательно, продукт является нитратом целлюлозы. При нитровании древесины в течение 15 и 30 мин получены образцы с содержанием азота 12,4% и 12,8% соответственно. Полученные продукты растворимы в ацетоне, что в соответствии с литературными данными, описывающими свойства нитратов целлюлозы, является подтверждением замещения гидроксильных групп на нитрогруппу. Растворимость в спиртоэфирной смеси, равной 100%, имеют динитраты целлюлозы. Образцы, синтезированные нами, обладают низкой растворимостью в спиртоэфирной смеси, что, вероятно, связано с трифторацетилированием гидроксильных групп у шестого атома углерода β, D-ангидроглюкопиранозного звена макромолекулы целлюлозы.

В таблице 2 приведены свойства продуктов полученных при выдерживании древесины осины в трифторуксусной кислоте с продолжительностью от одного до трех часов, при комнатной температуре. В процессе выдерживания древесины осины в трифторуксусной кислоте идет процесс конденсации, о чем свидетельствует изменение окраски древесины от светло-желтого до черно-коричневого цвета. Далее в каждую реакционную смесь добавляли азотную кислоту для проведения реакции нитрования в течение 30 мин. Продукты нитрования выделяли фильтрованием на стеклянном фильтре и промывали горячей и холодной водой, а также 1% раствором аммиака. Продукты нитрования данных образцов получали в виде порошка желтого цвета. Нагревали образец в воде при температуре 100°С с целью омыления трифторацетатных групп, при этом наблюдалось изменение окраски образцов до светло-коричневого цвета.

Таблица 1. Свойства продуктов нитрования древесины осины смесью HNO_3 : CF_3COOH

Продолжительность реакции, мин	Выход, %	Содержание N, %	Растворимость в ацетоне, %	Растворимость в спиртоэфирной смеси, %
15	94	12,40	95	20
30	94	12,80	98	25
60	96	13,80	100	30
90	100	13,10	98	27

Таблица 2. Свойства продуктов нитрования древесины HNO_3 с предварительной обработкой ее CF_3COOH (Продолжительность синтеза – 30 мин)

Продолжительность выдерживания в ТФУК, мин	Выход, %	Содержание N, %	Растворимость в ацетоне, %	Растворимость в спиртоэфирной смеси, %
60	100	12,4	90	10,8
90	110	12,0	85	-
120	112	12,0	85	-
150	115	11,9	70	-
180	118	11,5	70	10,0

Результаты анализа продуктов нитрования, полученных вторым способом (с предварительным выдерживанием древесины в трифторуксусной кислоте), показывают, что максимальное содержание азота составило 12,4% а минимальное – 11,5% с продолжительностью выдерживания 60 и 180 мин соответственно. С увеличением продолжительности выдерживания древесины осины в трифторуксусной кислоте содержание азота в полученных продуктах снижается, что можно объяснить взаимодействием гидроксильных групп целлюлозы с трифторуксусной кислотой, т.е. образованием трифторацетатов. Продукты нитрования древесины имеют высокую растворимость в ацетоне, но незначительно растворимы в спиртоэфирной смеси, по-видимому, из-за наличия малорастворимых нитратов других компонентов древесины.

Таким образом, показана возможность получения продуктов нитрования древесины осины с различным содержанием азота, обладающих высокой растворимостью в ацетоне.

Литература

1. Касько Н.С., Галочкин А.И. О нитрации в трифторуксусной кислоте // Химия и химическая технология: Тез. докл. краевой науч. конф. Барнаул, 1984. С. 35
2. Касько Н.С., Першина Л.А. Исследование структуры высокозамещенных нитратов, полученных из различных образцов целлюлозы в среде трифторуксусной кислоты // Химия древесины. 1985. №3. С. 42–45.
3. Касько Н.С., Панченко О.А. Синтез химических однородных 2,3-динитратов целлюлозы // Химия растительного сырья. 1997. №2. С. 46.
4. Панченко О.А., Базарнова Н.Г. Сравнительная оценка реакционной способности целлюлозы, обработка карбоновыми кислотами, методом ВЧ-кондуктометрии в реакции О-нитрования // Химия растительного сырья. 2000. №1. С. 109–112.
5. Касько Н.С., Галочкин А.И. Исследование зависимости степени замещения азотнокислых эфиров целлюлозы от состава нитрующей смеси, содержащей трифторуксусную и серную кислоты // Химия растительного сырья. 1999. №4. С. 125–129.
6. Патент»-№2174984С2. (Россия). Способ получения нитрата целлюлозы / Галочкин А.И., Касько Н.С., Ергина И.Н. 1999.
7. А.С. №883057 (СССР). Способ получения нитратов целлюлозы / Першина Л.А., Салина А.Г., Касько Н.С., Анисимова О.А. // Б.И. 1981. №43. С. 104.
8. Логинов В.Б. Методические указания к лабораторному практикуму по курсу «Химия и технология целлюлозы и ее эфиров». Бийск, 1981. Ч. 2. С. 18.

СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С АЛИФАТИЧЕСКИМИ АМИНОКИСЛОТАМИ

А.А. Беушев, В.В. Коньшин, М.М. Чемерис

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, пр. Ленина 46, Барнаул (Россия)
E-mail: vadandral@mail.ru

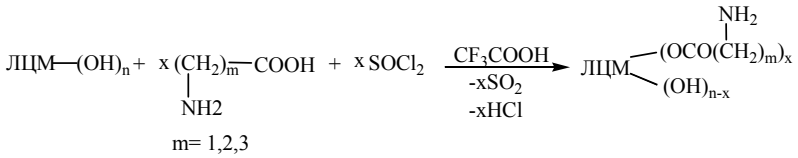
Интерес к сложным эфирам целлюлозы, содержащим в связанном виде аминокислоты вызван прежде всего потенциальной биологической активностью синтезируемых соединений, так как создается возможность применения последних как лекарственных препаратов пролонгированного действия. Выбор целлюлозы в качестве полимерного носителя основан на том, что она физиологически нейтральна, но при

этом способна образовывать достаточно прочные связи с лекарственным веществом, в частности сложноэфирные связи.

α-, β- и γ-аминокислоты выполняют особую роль в обменных реакциях. Аминокислоты используются по многим направлениям, являясь родоначальниками гормонов и биологически активных соединений (полиаминов, креатина, энергетических субстратов). Аминокислоты в последнее время получили применение в качестве лекарственных препаратов в психологии, неврологии и онкологии (глицин, β-аланин, γ-аминомасляная кислота) [1].

Ранее нами было показано, что древесина хорошо ацилируется алифатическими карбоновыми кислотами в среде трифторуксусной кислоты в присутствии тионилхлорида, из которых можно выделить сложные эфиры целлюлозы [2]. В связи с этим представлялось интересным осуществить взаимодействие предгидролизованной древесины (ЛЦМ) с алифатическими аминокислотами с целью получения сложных эфиров целлюлозы.

Взаимодействие ЛЦМ с алифатической аминокислотой протекает по следующей схеме:



Синтез ацилированных ЛЦМ осуществляли по методике, приведенной в работе [3].

Как показывают результаты синтеза, на выход ацилированных ЛЦМ большое влияние оказывает выбор осадителя, применяемого для их выделения. В таблице 1 приведены условия реакции ацилирования ЛЦМ и выход продуктов реакции, содержащих в связанном виде аминоуксусную кислоту. Наиболее полно удается выделить продукт при высаживании реакционной смеси в ацетон.

Полученные результаты показывают, что при высаживании продуктов в воду и этанол происходит значительная потеря ацилированных ЛЦМ. Этот факт объясняется частичным растворением продукта реакции в этаноле и воде, что подтверждается данными ИК-спектроскопии (рис. 1) и результатами анализа на химически связанный азот (табл. 2).

Таблица 1. Выход ацилированного ЛЦМ относительно к исходной предгидролизованной древесины осины, обработанной смесью: аминоуксусная кислота–ТХ–ТФУК

Температура реакции, ºС	Продолжительность реакции, ч	Выход* ацилированного ЛЦМ, %, высаженного в:		
		воду	этанол	ацетон
40	6	–	84,5	194,5
50	3	80,4	81,5	112,5
	4	80,7	76,8	118,7
	5	82,7	72,1	158,4

* Выход ацилированного ЛЦМ определен относительно навески исходной древесины.

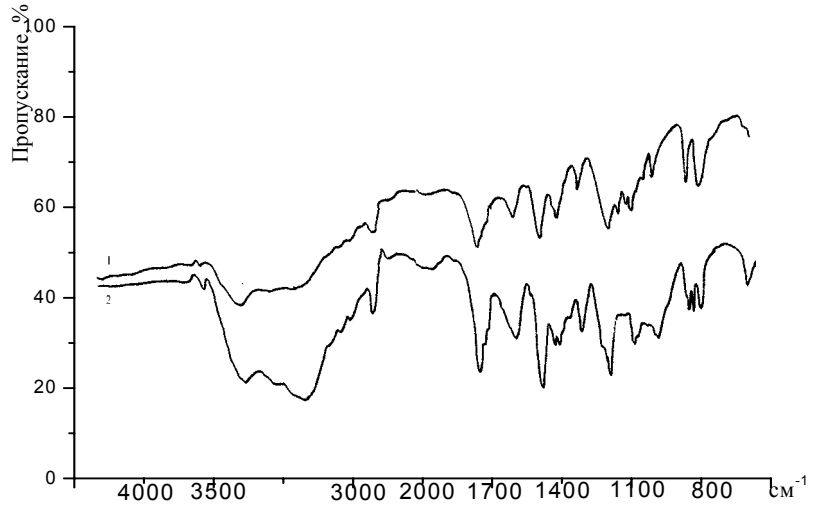


Рис. 1. ИК-спектры ацилированных ЛЦМ: 1 – продукт, растворимый в спирте; 2 – продукт, высаженный в ацетон

На ИК-спектрах ацилированных ЛЦМ наблюдается появление полосы поглощения в области 3200 $см^{-1}$, что соответствует валентным колебаниям связи N–H. Группа полос в области 1450–1600 $см^{-1}$ относится к колебаниям ароматического кольца структурных единиц лигнина. Полоса в области 1740 $см^{-1}$ относится к валентным колебаниям карбонильной связи в сложноэфирной группе. Как видно из представленных спектров, спирторастворимая часть представляет собой этери-

фицированный продукт, содержащий в значительном количестве связанную аминоуксусную кислоту.

Таким образом, на основании проделанной работы можно заключить, что наиболее приемлемым осадителем для выделения ацилированных ЛЦМ, содержащим в связанном виде аминоуксусную кислоту, является ацетон.

В таблице 2 показано влияние условий проведения реакции ацилирования древесного материала на содержание химически связанного азота и выход продуктов реакции, содержащих в связанном виде аминоуксусную кислоту (глицин).

Как свидетельствуют результаты эксперимента, при увеличении продолжительности реакции возрастает содержание химически связанного азота и выход ацилированных ЛЦМ. Повышение температуры неоднозначно влияет на протекание химической реакции. Сначала происходит увеличение, а затем уменьшение их содержания. Такое поведение можно объяснить тем, что наряду с реакцией ацилирования происходит также гидролитическая деструкция полученного продукта, которая возрастает при 50 ºС. Скорость гидролитической деструкции полученного эфира возрастает, а следовательно, снижается выход ацилированных ЛЦМ и содержание химически связанного азота. Максимальное количество связанного азота (9,60%) наблюдается при проведении реакции в течение 6 ч при температуре 40 ºС. Эти условия можно считать оптимальными.

В оптимальных условиях (40 ºС и 6 ч) были проведены опыты с β-аланином и γ-аминомасляной кислотой (табл. 3). Однако в отличие от ацилированных ЛЦМ, содержащих в своем составе аминоуксусную кислоту, данные продукты высаживались в воду и этанол.

Из таблицы 3 видно, что содержание остаточного лигнина невелико, что позволяет утверждать о получении практически чистых сложных эфирах целлюлозы, со степенями замещения от 1 до 2.

Таким образом, как показали проведенные исследования, при обработке ЛЦМ алифатическими аминокислотами в среде трифторуксусной кислоты в присутствии тионилхлорида получаются сложные эфиры целлюлозы.

Таблица 2. Свойства ацилированных лигноцеллюлозных материалов, полученных обработкой смесью аминоуксусная кислота–тионилхлорил–трифторуксусная кислота и высаженных в ацетон

Температура, °С	Продолжительность реакции, ч	Выход ацилированного ЛЦМ, %	Содержание азота в продукте реакции, %
30/40/50	1	109,4/114,1/103,9	1,60/4,07/1,84
	2	112,3/125,3/108,7	2,14/5,74/2,59
	3	120,9/135,2/112,5	3,25/6,66/3,62
	4	129,6/150,4/118,7	4,15/8,01/4,75
	5	141,2/165,2/158,4	5,47/8,71/6,54
	6	149,6/178,5/165,3	6,13/9,60/7,05

Таблица 3. Свойства ацилированных ЛЦМ, содержащих в своем составе различные аминокислоты

Аминокислота / осадитель	Выход* ацилированного ЛЦМ, %	Содержание азота, %	Содержание остаточного лигинина, %	Количество прореагировавших ОН-групп, %
Аминоуксусная кислота / ацетон	178,5	9,60	2,70	19,1
β-аланин / вода	151,2	7,25	-	13,9
γ-аминомасляная кислота / этанол	110,1	5,30	1,60	12,5

Литература

1. Краткая химическая энциклопедия. М., 1961. Т. 1.
2. Патент РФ № 2186784. Способ получения сложного эфира целлюлозы / Шабалин В.Г., Чемерис М.М., Чемерис Н.А., Саньков Р.Б. и др. // БИ. 2002. №22.
3. Коньшин В.В., Беушев А.А., Чемерис М.М. Синтез сложных эфиров целлюлозы с алифатическими α-аминокислотами. 1. Взаимодействие древесины с аминоуксусной кислотой в среде трифторуксусной кислоты // Химия и технология лекарственных препаратов и полупродуктов: Мат. науч.-практ. конф., Новокузнецк. 2002. С. 96–98.

АЦЕТИЛИРОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

М.В. Ефанов[1], К.Ю. Дымов[1], А.И. Галочкин[2], В.А. Новоженов[1]

[1]Алтайский государственный университет, пр-т Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия) E-mail: efanov@chemwood.dcn-asu.ru

[2]Югорский государственный университет

Известны способы получения сложных эфиров древесины с помощью обычных этерифицирующих реагентов: уксусный ангидрид с серной кислотой в качестве катализатора. Получаемые ацилированные производные сохраняют внешний вид исходной древесины и мало растворимы в органических растворителях, что является основным недостатком этого способа, поскольку продукты не представляют интереса для промышленного использования [1]. Использование ацилированной древесины осины в качестве термопластичного связующего для изготовления композиционных материалов с минеральным и древесным наполнителями позволяет получать древесные плиты, обладающие хорошими физико-механическими показателями и гидрофобными свойствами. Этому способствует высокая термопластичность ацилированной древесины и ее хорошая адгезия к минеральным и особенно органическим веществам (древесине) [2].

Разработаны способы получения сложных эфиров, в том числе ацетатов из механохимически активированной в присутствии катализаторов древесины путем ее ацетилирования уксусным ангидридом при 100–130 ºС в течение 4–6 ч [3, 4]. Эти способы имеют существенные недостатки: продолжительность процесса 4–6 ч, повышенная температура осуществления процесса (100–130 ºС), а также высокий расход ацилирующих реагентов (3–10 моль).

В патенте [5] предложено использовать сульфат аммония в качестве катализатора для ацилирования целлюлозы, что позволяет исключить ее деструкцию и сульфатирование.

В настоящей работе предлагается способ ацетилирования древесины осины механохимическим методом при обработке исходного дре-

весного сырья уксусным ангидридом в вибромельнице в присутствии сульфата аммония в качестве катализатора.

В качестве объекта исследования использовали древесину осины, содержащую 24,7% общих гидроксильных групп, определенных по Верлею согласно [6].

Ацетилирование древесины осуществляют следующим образом. В реактор вибромельницы (промышленный вибратор ИВ-98Б, частота – 2800 $см^{-1}$) с 15 стальными стержнями (10×100 мм) загружают навеску воздушно-сухих опилок древесины осины фракции 0,5–0,75 мм и массой 2,0 г и добавляют уксусный ангидрид (из расчета 1–3 моль/моль ОН групп сырья). Температура в реакционной камере – 25 ºС (термостат). В реактор мельницы загружают 0,4 г сульфата аммония и реакционную смесь подвергают интенсивному механическому измельчению в течение 0,5–3 ч. Затем полученные продукты выгружают из мельницы и отделяют от размалывающих тел, промывают водой от кислоты и катализатора до нейтральной среды и сушат в эксикаторе до постоянной массы.

Содержание связанной уксусной кислоты определяли методом омыления 0,5 н спиртовым раствором гидроксида натрия с последующим кондуктометрическим титрованием избытка щелочи соляной кислотой по методике, приведенной в руководстве [7]. Растворимость продуктов ацетилирования древесины в хлороформе определяли по методике, описанной в [8].

Изучено влияние продолжительности механохимического синтеза при количестве уксусного ангидрида, равном 1 моль/моль, ОН-групп древесины на содержание связанных ацетильных групп и растворимость в хлороформе полученных продуктов ацетилирования. Данные представлены в таблице 1.

Таблица 1. Свойства ацетатов древесины осины

Образец	Продолжительность измельчения, ч	Растворимость в хлороформе, %	Содержание связанных ацетильных групп, %	Количество прореагировавших ОН групп, %
1	0,5	13	11,8	30
2	1,0	26	28,5	73
3	1,5	38	29,7	76
4	2,0	51	30,6	79
5	2,5	58	31,4	81
6	3,0	65	32,6	83

Как показывают результаты проведенных экспериментов (табл. 1), с увеличением продолжительности механохимического ацетилирования происходит закономерное увеличение содержания связанных ацетильных групп в полученных продуктах и их растворимости в хлороформе. Степень превращения гидроксильных групп древесины изменяется от 30 до 83%.

Более низкая растворимость продуктов ацетилирования древесины осины механохимическим способом по сравнению с продуктами, полученными после предварительной механохимической активации и последующей этерификации при повышенной температуре, вероятно, обусловлена неоднородностью замещения и конденсационными процессами в твердой фазе, приводящими к уменьшению растворимости продуктов.

Изучено влияние количества уксусного ангидрида, приходящегося на 1 моль ОН групп древесины, на содержание связанных ацетильных групп и растворимость в хлороформе полученных продуктов ацетилирования. Данные представлены в таблице 2.

Как видно из данных, приведенных в таблице 2, с увеличением количества уксусного ангидрида, приходящегося на 1 моль ОН групп древесины, от 1 до 3 моль происходит закономерное увеличение содержания связанных ацетильных групп в полученных продуктах и их растворимости в хлороформе. Степень превращения гидроксильных групп древесины изменяется от 54 до 93%. В ИК-спектрах продуктов ацетилирования древесины осины, полученных в различных условиях, наблюдается увеличение интенсивности полос поглощения в области 1730–1750 $см^{-1}$, обусловленных колебаниями сложноэфирных групп.

Применение механохимического воздействия при ацетилировании древесины уксусным ангидридом в присутствии сульфата аммония в качестве катализатора позволяет сократить продолжительность процесса от 4–6 до 1–3 ч, снизить расход уксусного ангидрида от 3–10 до 1–3 моль/моль ОН групп и уменьшить температуру от 100 до 25 ºС, т. е. интенсифицировать процесс.

Таким образом, продукты, полученные при ацетилировании древесины осины механохимическим методом, растворимы в хлороформе до 68% и могут быть рекомендованы для использования в качестве термопластичных связующих для древесных плит и выделения ацетатов целлюлозы.

Таблица 2. Свойства ацетатов древесины осины

Образец	Количество уксусного ангидрида, моль/моль ОН групп древесины	Растворимость в хлороформе, %	Содержание связанных ацетильных групп, %	Количество прореагировавших ОН групп, %
2	1,0	26	28,5	73
11	0,5	18	21,2	54
12	1,5	37	33,8	87
13	2,0	45	34,5	89
14	2,5	56	35,7	92
15	3,0	68	36,2	93

Выводы

1. Разработан новый механохимический способ ацетилирования древесины и получены ацетилированные продукты, содержащие до 36,2 % ацетильных групп и растворимые в хлороформе до 68%.

2. Показано, что применение механохимической обработки для синтеза ацетилированных производных древесины позволяет сократить продолжительность процесса от 4–6 до 1–3 ч, снизить расход уксусного ангидрида от 3–10 до 1–3 моль/моль ОН групп и уменьшить температуру от 100 до 25 ºС, т. е. интенсифицировать процесс.

Литература

1. Химия древесины / Под ред. Л.Э. Уайза и Э.С. Джана. / М.; Л., 1960. Т. 2. С. 243.
2. Ефанов М.В., Першина Л.А., Клепиков А.Г. Композиционные материалы на основе ацилированной древесины // Пластические массы. 2000. №7. С. 40–41.
3. Патент РФ № 2143436. Способ получения сложных эфиров древесины / Галочкин А.И., Базарнова Н.Г., Гаврина О.П., Акимова Н.М. // БИ. 1999. №36.
4. Базарнова Н.Г., Галочкин А.И., Худенко С.В., Ольхов Ю.А. Ацетилирование древесины в присутствии гидроксида натрия // Известия вузов. Химия и химическая технология. 1998. Т. 40. №6. С. 130–134.
5. Патент РФ № 2146263. Способ получения ацетовалератов целлюлозы // Галочкин А.И., Базарнова Н.Г., Черданцева И.В. // БИ. 2000. № 7.
6. Закис Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. Рига, 1987. 287 с.
7. Анализ конденсационных полимеров. М., 1984. 296 с.
8. Практические работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1965. 411 с.

СИНТЕЗ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КСАНТОГЕНАТОВ ЛИГНОУГЛЕВОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРА НИТРИФИКАЦИИ ПОЧВ

М.В. Ефанов[1], **П.Р. Шотт**[2]

[1] *Алтайский государственный университет, пр-т Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия) E-mail: efanov@chemwood.dcn-asu.ru*

[2] *Алтайский НИИ сельского хозяйства СО РАСХН*

При применении азотных удобрений имеют место значительные потери азота в газообразной форме в виде молекулярного азота и оксидов азота. Аммонийные формы азотных удобрений в почве подвергаются нитрификации, что приводит к образованию нитритов и нитратов, которые в дальнейшем теряются из почвы. Для предотвращения этого применяют различные ингибиторы нитрификации. Известно использование сероуглерода в качестве средства для повышения коэффициента использования азота нитратных форм минеральных удобрений сельскохозяйственными культурами [1].

К недостаткам этого ингибитора нитрификации следует отнести то, что чистый сероуглерод летуч, взрывоопасен, довольно токсичен в высоких дозах при локальном внесении и не оказывает пролонгированного действия на микрофлору почвы (30–60 дней). Кроме того, возникают технологические трудности при внесении этого средства в почву в жидком виде [2]. Применение в качестве ингибиторов нитрификации–денитрификации тиокарбонатов щелочных металлов и аммония и алкилксантогенатов низших спиртов позволяет несколько увеличить срок действия сероуглерода как активного вещества – ингибитора. Указывается также на возможность использования для этой цели ксантогенатов целлюлозы [3].

Нами предлагается для повышения эффективности использования растениями азотных удобрений путем ингибирования нитрификации за счет поддержания в почве в течение длительного времени определенной концентрации сероуглерода использовать твердые продукты взаимодействия лигноуглеводных материалов с сероуглеродом, содержащих до 6% связанного CS_2, которые с течением времени разлагаются в почве с выделением сероуглерода, известного как гербицид корневого действия и фумигант. Предлагаемое средство получают, обрабатывая

опилки исходных лигноуглеводных материалов гидроксидом натрия и сероуглеродом при массовом соотношении 1 : 0,5 : 1 при 20 ºС в течение 20 мин при интенсивном измельчении без добавления воды согласно [4]. Содержание серы определяли методом Шенигера. Содержание связанного сероуглерода в средствах на основе различных лигноуглеводных материалов приведено в таблице 1.

Агрохимические испытания средства проводили в 2001 г. в микрополевом опыте на выщелоченном среднесуглинистом черноземе. Почву обрабатывали предлагаемым средством на основе древесины осины (из расчета 20 г продукта на 1 $м^2$). Доза сульфата аммония (фон) – 90 кг азота на 1 га. Затем высевали семена мягкой яровой пшеницы сорта «Алтайский простор». По достижении полной спелости зерна определяли урожай сплошным способом. Данные представлены в таблице 2.

Внесение средства на фоне сульфата аммония способствовало повышению урожая пшеницы на первый год после внесения на 15%, на второй год – на 24% и на третий год – на 19% по сравнению с контролем (без удобрений). По сравнению с сульфатом аммония прибавки урожайности составили: на первый год – 5%, на второй – 6% и на третий год – 19% (табл. 2). Применение предлагаемого средства для повышения коэффициента использования растениями азота удобрений позволяет снизить непроизводительные потери азота, повысить продуктивность сельскохозяйственных культур.

Исследована устойчивость продуктов ксантогенирования древесины к разложению, так как в этом случае главную роль играет выделяющийся сероуглерод (ингибитор). Зависимость содержания серы от продолжительности хранения ксантогената древесины сосны (4,2% CS_2) в открытом сосуде при 25 ºС показана на рисунке. Полученные данные свидетельствуют о том, что ксантогенаты древесины являются относительно устойчивыми. Как видно из рисунка, разложение ксантогената практически заканчивается за 40 дней. Этот период совпадает со временем интенсивного роста сельскохозяйственных культур, что указывает на целесообразность практического использования ксантогенатов древесины в качестве ингибитора нитрификации.

Для оценки действия ингибитора нитрификации на основе ксантогената древесины осины (КДО), содержащего 6,0% CS_2, в течение вегетации пшеницы проведены наблюдения за содержанием минеральных форм азота в почве (табл. 3).

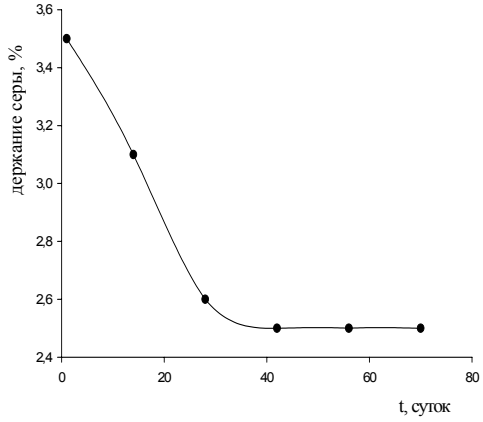
Таблица 1. Содержание связанного сероуглерода в средстве, полученном из различных лигноуглеводных материалов

Средство на основе	Содержание связанного сероуглерода, %
Древесины осины	6,0
Древесины березы	4,9
Древесины сосны	4,2
Костры льна	5,6
Подсолнечной лузги	5,8

Таблица 2. Влияние ксантогената древесины осины на урожайность пшеницы в присутствии сульфата аммония

Вариант	Урожай зерна, г/м^2			Прибавка урожая, % к контролю			Прибавка урожая, % к сульфату аммония		
	2001	2002	2003	2001	2002	2003	2001	2002	2003
Контроль	311	265	73,0	–	–	–	–	–	–
Сульфат аммония	357	272	73,2	15	7	0,5	–	–	–
Сульфат аммония + средство	375	289	86,8	21	24	19	5	6	19
$НСР_{05}$	35,1	20,0	7,8	–	–	–	–	–	–

Установлено, что в течение первых двух недель после внесения в 2001 г., ксантогенат древесины осины сдерживает процессы нитрификации, вследствие чего содержание нитратного азота в почве при его внесении поддерживается на уровне варианта без удобрений (табл. 3).



Кривая разложения ксантогената древесины сосны (Начальное содержание серы – 3,5% (4,2 % связанного CS_2)

Таблица 3. Динамика содержания нитратного и аммонийного азота в почве под посевами яровой пшеницы, мг/кг почвы

Варианты	Дата отбора проб	$N\text{-}NO_3$	$N\text{-}NH_4$
Без удобрений	23.05.2001	10,5	16,0
Сульфат аммония		11,4	22,5
Сульфат аммония + КДО		10,2	17,8
Без удобрений	6.06.2001	11,4	9,8
Сульфат аммония		18,3	18,5
Сульфат аммония + КДО		11,8	15,0
Без удобрений	22.06.2001	4,8	11,3
Сульфат аммония		5,1	21,0
Сульфат аммония + КДО		5,9	16,5
Без удобрений	9.07.2001	4,0	13,0
Сульфат аммония		4,0	15,3
Сульфат аммония + КДО		4,6	17,0
Без удобрений	23.07.2001	4,1	4,5
Сульфат аммония		4,1	5,3
Сульфат аммония + КДО		4,4	3,0
Без удобрений	3.08.2001	3,3	13,5
Сульфат аммония		3,6	15,0
Сульфат аммония + КДО		3,4	17,3
Без удобрений	23.08.2001	3,6	12,5
Сульфат аммония		3,8	10,3
Сульфат аммония + КДО		4,1	12,8
Без удобрений	7.09.2001	5,3	5,5
Сульфат аммония		4,1	4,5
Сульфат аммония + КДО		5,6	5,5
Без удобрений	25.10.2001	5,6	4,0
Сульфат аммония		5,4	4,0
Сульфат аммония + КДО		6,8	4,5

В то же время внесение сульфата аммония без ингибитора повышает концентрацию нитратов в почве на 60,5% к его исходному уровню. Но к 22 июня 2001 г. различия по вариантам опыта сгладились, хотя по содержанию аммонийного азота в почве удобренные делянки имели преимущество до начала августа (табл. 3). Следовательно, внесенные 90 кг азота на 1 га очень быстро включаются в почвенный круговорот, и при такой дозе удобрений, вероятно, действие изучаемого ингибитора нитрификации в первый год проявляется довольно слабо. Для более полной оценки ксантогенатов древесины в этом качестве, очевидно, необходимо значительно увеличить дозу вносимого аммонийного азота и ингибитора. Этот вопрос требует дальнейшего изучения.

Таким образом, продукты ксантогенирования лигноуглеводного растительного сырья могут быть использованы в сельскохозяйственной практике в качестве агрохимического средства пролонгированного действия для повышения эффективности азотных удобрений и предотвращения потерь азота из почвы.

Литература

1. А.с СССР №646970 (СССР). Средство для повышения коэффициента использования азота нитратных форм минеральных удобрений сельскохозяйственными культурами / Кудеяров В.Н., Соколов О.А. // БИ. 1979. №6.
2. Кудеяров В.Н., Соколов О.А., Бочкарев А.Н. и др. Сероуглерод как средство для повышения эффективности азотных удобрений // Химия в сельском хозяйстве. 1984. №2. С. 10–14.
3. Ashworth J., Rodgers A. and Briggs G. Xanthogenates as inhibitors of fertilizer nitrogen transformation in soil // Chemistry and industry. 1979. №1. P. 90–92.
4. Ефанов М.В. Ксантогенирование лигноуглеводных материалов механохимическим способом // Пластические массы. 2002. №10. С. 40–41.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА АМИДОФОСФОРИЛИРОВАНИЯ ДРЕВЕСИНЫ

Е.В. Лагуткина[1], Н.Г. Комарова[2], М.А. Ланин[2], Ю.А. Васильченко[1], Е.В. Веряскина[1]

[1]Алтайский государственный университет, пр-т Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия) E-mail: lagutkina@chemwood.dcn-asu.ru

[2]Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, пр. Ленина 46, Барнаул (Россия)

Среди фосфорилирующих агентов особое место занимают амиды фосфористой кислоты. Их достоинствами являются доступность, высокая реакционная способность и мягкость препаративного применения.

Амиды фосфористой кислоты применяются в химии углеводов и лигнина – основных компонентов древесины. Они вступают в реакции присоединения и обмена с участием амидной группы, которые, как правило, протекают в мягких условиях и не сопровождаются выделением агрессивных веществ.

С целью модификации свойств древесины исследована реакция фосфорилирования древесины сосны гексаэтилтриамидом фосфористой кислоты (ГЭТАФ) в среде толуола. Толуол выбран в качестве растворителя, исходя из данных по влиянию растворителей на скорость фенолиза и алкоголиза амидофосфитов. Толуол образует с амидом комплекс, который является активным в этой реакции, кроме того, толуол способствует разрушению внутри- и межмолекулярных водородных связей у фенолов.

Амидофосфорилирование древесины проводили в приборе для перегонки по следующей методике: реакционную колбу, снабженную трубкой для подвода газа, помещали в термостат, где поддерживалась заданная температура с точностью до 1 ºС. Все операции проводили в атмосфере сухого очищенного от кислорода азота. Содержание фосфора в образцах определяли фотоколориметрическим методом. Исследована зависимость содержания в амидофосфорилированной древесине от следующих факторов: количества ГЭТАФ, продолжительности процесса, температуры. Максимальное количество введенного фосфора в амидофосфите древесины составило 5,9%.

Амидофосфит древесины обладает повышенной термоокислительной стабильностью по сравнению с исходной древесиной. При динамическом нагреве амидофосфита общая потеря массы при 400 ºС составляет 50% по сравнению с 96% для исходной древесины. Термораспад препаратов амидофосфорилированной древесины экзотермичен, конденсационные процессы превалируют уже при температурах порядка 120 ºС.

С целью повышения реакционной способности компонентов древесины была проведена механическая активация путем размола в шаровой мельнице с диаметром шаров 1 и 2 см в течение различного времени от 0,5 до 2,0 ч с интервалом в полчаса.

Фосфорилирование активированной древесины проводили в условиях, обеспечивающих максимальное введение фосфора. Строение полученных продуктов подтверждали данными ИК-спектроскопии и элементного анализа. При сравнении ИК-спектров древесины после механического размола и ее амидофосфита прослеживается уменьшение интенсивности полосы поглощения 3000–3600 $см^{-1}$, характеризующей валентные колебания гидроксильной группы. В области 1375 $см^{-1}$ в спектре амидофосфорилированной древесины появляется полоса поглощения группы –O=P, а также полосы поглощения 995 $см^{-1}$ (P–O–C),

1350 $см^{-1}$ (–C–N–), 2800–3000 $см^{-1}$ (C_2H_5). С увеличением продолжительности механической деструкции исходной древесины продукты амидофосфорилирования содержали фосфор от 3,1% при размоле 0,5 ч до 4,2% при размоле 2,0 ч.

Для получения качественной оценки направления процесса амидофосфорилирования в данных условиях была сделана попытка оценить молекулярно-массовые характеристики продуктов амидофосфорилирования древесины. Исследована растворимость механически активированной древесины и продуктов амидофосфорилирования в растворителях различной химической природы: бензоле, ацетоне, хлороформе, ортофосфорной кислоте, ЖВНК, водном растворе гидроксида натрия, гексаметаполе (ГМП), и были определены вязкостные характеристики их растворов, содержание фосфора и остаточного лигнина в нерастворимых фракциях.

Установлено, что процесс фосфорилирования повышает растворимость модифицированной древесинеы в гексаметилфосфортриамиде, однако с увеличением содержания фосфора растворимость уменьшается. На основании проведенных исследований можно предположить, что процесс амидофосфоридирования древесины сопровождается сшивкой полимерных цепей, что снижает растворимость.

ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА ХЛОРИДОМ ФОСФОРА (III)

Е.В. Лагуткина, М.Н. Манзюк, К.Е. Житков

Алтайский государственный университет, пр-т Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия) E-mail: lagutkina@chemwood.dcn-asu.ru

Большой интерес для дальнейшего расширения областей использования модифицированных лигнинов представляет введение фосфорсодержащих группировок. Фосфорсодержащие полимеры обладают высокой огнестойкостью и химической стойкостью. Некоторые типы соединений проявляют каталитические, ингибирующие, пластифицирующие, сорбционные и другие полезные свойства.

За последние годы вырос интерес к высокомолекулярным соединениям, содержащим остатки кислот трехвалентного фосфора. Это можно объяснить следующими причинами. Фосфорилирование производными кислот трехвалентного фосфора осуществляется эффективнее и в более мягких условиях, чем производными пятивалентного фосфора; высокомолекулярные фосфиты могут легко превращаться в разнообразные соединения кислот пятивалентного фосфора, которые невозможно получить прямым фосфорилированием.

В качестве агента фосфорилирования нами был использован хлорид фосфора (III), который может вступать во взаимодействие с различными классами органических и неорганических соединений.

Хлориды фосфора трехвалентного достаточно широко используются в органическом синтезе с целью получения разнообразных производных фосфористой кислоты: эфиров, амидов, амидоэфиров и т.д. Они являются промежуточными продуктами при получении многих других мономерных соединений, а также низко- и высокомолекулярных соединений, используемых в промышленности.

Реакции фосфорилирования, как правило, проводят в среде органических растворителей. Применение растворителей преследует две основных цели: во-первых, снижение расхода фосфорилирующего агента; во-вторых, некоторые растворители способны образовывать с фосфорсодержащими соединениями активированные комплексы, которые более активны в реакциях фосфорилирования, чем сам реагент.

Целью настоящей работы является изучение влияния некоторых циклических углеводородов на процесс фосфорилирования гидролизного лигнина хлоридом фосфора (III). Синтез фосфорпроизводных лигнина осуществляли следующим образом: в колбу с обратным холодильником последовательно вносили 1 г лигнина, 10 мл растворителя и 5 г хлорида фосфора (III). Реакцию проводили в течение 3 ч при температуре 70±2 ºС (баня). Продукт реакции промывали на фильтре Шота соответствующим растворителем. Определение фосфора вели колориметрическим методом, а хлора – меркуриметрическим. Результаты исследований приведены в таблице.

Все образцы содержат хлор. Его наличие свидетельствует как о полном замещении галогена на оксиалкильные и оксиарильные группы (1), так и взаимодействии хлорида фосфора (III) с карбонильными группами лигнина (2).

Растворитель	Содержание P, %	Содержание Cl, %
Циклогексан	4,03	4,38
Бензол	4,47	3,58
n-ксилол	7,63	3,06

Под действием хлорида фосфора (III) может протекать также дегидратация вторичных спиртовых групп с образованием двойных связей, которые могут насыщаться хлористым водородом. Накопление хлористого водорода происходит при протекании реакции (1).

Анализируя данные таблицы, можно сделать вывод о влиянии природы циклического углеводорода на процесс фосфорилирования: наибольшее количество фосфора вводится в среде *n*-ксилола, который способен образовывать с соединениями фосфора (III) комплексы, обладающие повышенной активностью в реакциях фосфорилирования. Вероятно, аналогичный комплекс образуется и в случае трихлорида фосфора (III).

Строение хлорфосфитов гидролизного лигнина изучено методом ИК-спектроскопии. При сравнении спектров фосфорилированного и исходного гидролизного лигнина можно отметить уменьшение интенсивности полосы поглощения 3000–3600 $см^{-1}$, характеризующей валентные колебания гидроксильных групп, исчезает полоса поглощения 1720 $см^{-1}$, соответствующая колебанию карбонильной группы, сопряженной с ароматическим кольцом. Появился ряд новых полос: 1200 $см^{-1}$ (P–O–$C_{аром}$), 1000 $см^{-1}$ (P–O–$C_{алиф}$), 530 $см^{-1}$ (P–Cl).

Изучены растворимость хлорфосфитов гидролизного лигнина в растворителях различной природы и содержание фосфора в нерастворимой части.

На основании результатов элементного анализа и данных ИК-спектроскопии можно сделать вывод о том, что взаимодействие лигнина и PCl_3 протекает как по направлению (1), так и по направлению (2).

ПОЛУЧЕНИЕ ГЕЛЕОБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ОПИЛОК ОСИНЫ И БЕРЕЗЫ

С.А. Кузнецова[1,2], Н.Ю. Васильева[2], С.В. Барышников[1], Н.Г. Береговцова[1], В.И. Шарыпов[1]

[1]Институт химии и химической технологии СО РАН, ул. К. Маркса, 42, Красноярск, 660049 (Россия) E-mail: ksa@icct.ru

[2]Красноярский государственный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 (Россия)

С целью повышения нефтеотдачи пластов используют термообратимые гели на основе метилцеллюлозы, которую в промышленности получают из химически чистой целлюлозы. С учетом высокой стоимости последней и ограниченных объемов ее производства актуальной задачей является разработка методов получения гелеобразующих веществ из лигноцеллюлозных отходов.

Цель настоящей работы – подбор условий предварительных обработок опилок осины и березы, обеспечивающий высокий выход водорастворимых продуктов ее метилирования хлористым метилом, способных образовывать термообратимые гели.

Гели из березовых опилок

В качестве исходного сырья использовали высушенные при 105°С опилки древесины березы (фракция 0,25–0,5 мм) следующего химического состава (% мас. от а.с.д.): целлюлоза – 41,3, лигнин – 19,9, гемицеллюлозы – 30,3, экстрактивные вещества – 6,8.

В результате выполненных исследований осуществлен подбор оптимальных условий процессов активации, мерсеризации и алкилирования древесины березы, интеграция которых позволяет получить с высоким выходом водорастворимые продукты с гелеобразующими свойствами.

Показано, что предварительная активация древесины березы методом взрывного автогидролиза при температуре 220 ºС в течение 3 мин способствует разупорядочиванию ее надмолекулярной структуры и ускорению процессов диффузии щелочи в объеме сырья при мерсеризации древесины. Содержание целлюлозы II (щелочная целлюлоза) в мерсеризованной древесине возрастает с увеличением длительности

процесса мерсеризации от 1 до 10 ч и с ростом концентрации щелочи в используемом водном растворе от 18 до 43% мас. Активация древесины взрывным автогидролизом приводит при ее последующей обработке NaOH к увеличению содержания целлюлозы II в мерсеризованной древесине.

При обработке мерсеризованной древесины жидким хлористым метилом происходит ее алкилирование с образованием продуктов, растворимых в холодной воде. Выход и степень алкилирования растворимых продуктов определяются условиями предварительного активирования древесины, ее мерсеризации и алкилирования.

Концентрация метоксильных групп в алкилированной при оптимальных условиях древесине достигает 38% мас. Наиболее высокий выход водорастворимых веществ (до 95% мас.) получен совмещением процессов механохимической активации и алкилирования мерсеризованной древесины, предварительно активированной взрывным автогидролизом. В условиях механохимической активации удается снизить температуру процесса алкилирования с 90 до 35 ºС и уменьшить за счет этого вклад побочных реакций, приводящих к нецелевому расходованию хлористого метила. Растворимые в холодной воде продукты алкилирования древесины березы способны увеличивать вязкость водных растворов и образуют гель при нагревании.

Гели из осиновых опилок

В качестве исходного сырья использовали высушенные при 105 °С опилки осины (фракция 0,25–0,5 мм) следующего химического состава (% мас. от а.с.д.): целлюлоза – 46,3, лигнин – 21,8, гемицеллюлозы – 24,5. В ранее выполненных работах авторами было показано, что обработка древесных опилок смесью разбавленной уксусной кислоты и пероксида водорода в присутствии сернокислотного катализатора позволяет значительно снизить концентрацию лигнина и гемицеллюлоз в древесине [1].

Как следует из приведенных в таблице 1 данных, обработанная при 120 °С осина содержит преимущественно целлюлозу.

Проведенные эксперименты показали, что предварительная обработка осины смесью CH_3COOH/H_2O_2 увеличивает до 3 раз выход продуктов ее метилирования, растворимых в холодной воде (табл. 2). Аналогичные результаты получены при метилировании промышленного образца сульфитной целлюлозы. Под действием делигнифицирующей обработки заметно возрастает и вязкость водных растворов метилированных продуктов из древесины, которая, однако, остается ниже вязкости промышленной метилцеллюлозы.

Таблица 1. Влияние уксуснокислотной обработки на химический состав осиновых опилок

Обработка	Состав, % мас.		
	целлюлоза	лигнин	гемицеллюлозы
Отсутствует	46,3	21,8	24,5
Смесью CH_3COOH/H_2O_2 в присутствии 2% H_2SO_4*	72,6	2,5	–

*120 °С, 2 ч, гидромодуль 10.

Таблица 2. Влияние предварительной делигнифицирующей обработки древесины осины смесью CH_3COOH/H_2O на выход и некоторые характеристики продукта метилирования

Тип сырья	Показатели		
	Выход продукта, % мас.	Растворимость продукта в холодной воде, % мас.	Динамическая вязкость 1% мас. раствора, 20 °С, сП
Исходная древесина осины	96,5	28,6	1
Древесина осины после обработки	98,3	98	4
Метилцеллюлоза МЦ-8	98,8	98	1-12

*Длительность щелочной обработки – 2 ч, выдержки – 2 ч.

В результате проведенного исследования установлено, что из осиновых опилок, предварительно обработанных смесью уксусной кислоты и пероксида водорода, в присутствии сернокислотного катализатора с высоким выходом могут быть получены метилированные продукты, водные растворы которых обладают свойствами образовывать термообратимые гели. Осуществлен подбор оптимальных условий предварительной обработки и метилирования древесины осины, что позволило увеличить выход целевых продуктов до 98 % мас. и улучшить их гелеобразующие свойства. В процессе жидкофазного взаимодействия хлористого метила со щелочной древесиной происходит ее алкилирование, степень алкилирования определяется способом предварительной обработки древесины и достигает 1,6–1,8 метоксильных групп на одну структурную единицу целлюлозы. Полученные в оптимальных условиях метилированные продукты из осиновых опилок по своим вязкостным свойствам близки к промышленной низковязкой метилцеллюлозе МЦ-8.

Работа выполнена благодаря финансовой поддержке программы «Университеты России» (проект № УР 05.01.098) и Интеграционной программы СО РАН (проект № 33).

Литература

1. Kuznetsova S.A., Danilov V.G., Kuznetsov B.N., Yatsenkova O.V., Alexandrova N.B., Shambasov V.K. and Pavlenko N.I. Environmentally friendly catalytic production of cellulose by abies wood delignification in «acetic aid – hydrogen peroxide – water» media // Chemistry for Sustainable Development. 2003. V. 11. P. 141–147.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ АКТИВАЦИИ КОРЫ ОСИНЫ В УСЛОВИЯХ ВЗРЫВНОГО АВТОГИДРОЛИЗА НА ВЫХОД И СОСТАВ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

В.А. Левданский[1,2], Н.И. Полежаева[3], А.В. Левданский[2], Б.Н. Кузнецов[1,2]

[1]Институт химии и химической технологии СО РАН, ул. К. Маркса, 42, Красноярск, 660049 (Россия) E-mail: ksa@icct.ru

[2]Красноярский государственный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 (Россия)

[3]Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049

В результате ранее проведенных исследований было установлено, что до 90% всех жирных кислот в «осиновом жире», обладающем F-витаминной активностью, находятся в связанном состоянии в виде глицеридов, фосфолипидов и т.п. [1], что согласуется с литературными данными [2–3]. Биологическая ценность «осинового жира» значительно возрастает, когда основная часть непредельных жирных кислот (линолевая, линоленовая) находится в свободном состоянии. Известно, что взрывной автогидролиз приводит к гидролитическому расщеплению растительной биомассы, что способствует переводу некоторых веществ, находящихся в связанном состоянии, в свободное состояние [4]. В связи с этим представлялось интересным исследовать влияние усло-

вий процесса взрывного автогидролиза на поведение некоторых компонентов коры осины, в частности «осинового жира».

Цель настоящей работы – изучение влияния предварительной активации в условиях взрывного автогидролиза на выход и состав жирных кислот липидов коры осины.

Проведена последовательная экстракция коры осины, активированной в условиях взрывного автогидролиза гексаном, этилацетатом, изопропанолом и водой. Зависимость выхода экстрактивных веществ от продолжительности активации представлена в таблице 1.

Как видно из данных, приведенных в таблице 1, выход липидной фракции (веществ, извлекаемых гексаном) возрастает с 8,0 до 8,3% при активации в течение 30 с. Увеличение продолжительности активации до 120 с не оказывает существенного влияния на выход гексанового экстракта. Снижение выхода экстракта происходит лишь при продолжительности активации более 180–300 с. Наблюдается плавный рост выхода веществ, извлекаемых этилацетатом (с 7,1% для исходной коры до 10% при активации в течение 300 с). Выход веществ, извлекаемых изопропанолом и водой, незначительно возрастает при продолжительности активации от 30 до 60 с.

Кора осины вследствие низкого содержания дубильных веществ не является сырьем для получения дубильного экстракта. Можно предположить, что общее (включая свободные и связанные) низкое содержание количества фенольных веществ в коре осины не приводит к значительному их увеличению в процессе активации. Так, выход веществ, извлекаемых изопропанолом возрастает с 5,2 до 5,9, а водой – с 9,5 до 9,9% при активации в течение 30 с.

Таблица 1. Данные по выходу экстрактивных веществ, извлекаемых из коры осины, активированной водяным паром в условиях взрывного автогидролиза при температуре 240 ºС, давлении 3,4 МПа при дробной экстракции

Растворитель	Выход* экстрактивных веществ при продолжительности активации коры, с							
	0	30	60	90	120	180	240	300
Гексан	8,0	8,3	7,9	8,0	7,8	7,6	7,2	7,1
Этилацетат	7,1	7,6	7,7	7,8	8,2	8,9	9,8	10,1
Изопропанол	5,2	5,9	5,7	5,4	5.0	4,5	3,9	3,8
Вода	9,5	9,9	9,6	8,9	8,9	7,5	7,0	6,7

* Выход приведен в процентах от массы абсолютно сухой коры.

В соответствии с результатами анализа маслообразной фракции гексанового экстракта, полученного из исходной коры осины, установлено, что основная доля линолевой (49,9%) и линоленовой (5,14%) кислот находится в связанном состоянии. В свободном состоянии находится 5,15% линолевой и 0,56% линоленовой кислот [1]. Основная масса жирных кислот, включая перечисленные выше, в «осиновом жире» находится в виде моно-, ди- и триглицеридов, которые в сумме составляют до 77,5% [1–2].

Из вышеизложенного можно предположить, что биологическая ценность осинового жира может быть существенно повышена путем перевода линолевой и линоленовых кислот из связанного состояния (так называемого провитамина F) в свободное (непосредственно в витамин F).

Изучение гексанового экстракта, полученного из активированной в условиях взрывного автогидролиза коры осины, проведено с использованием газожидкостной хроматографии.

В таблице 2 приведены данные по определению методом ГЖХ содержания жирных кислот, выделенных из гексанового экстракта, полученного из исходной и предварительно активированной в условиях взрывного автогидролиза коры осины.

Как видно из данных таблицы 2, в процессе активации коры осины в течение 300 с происходит увеличение доли жирных кислот, находящихся в свободном состоянии. Так, количество основной кислоты «осинового жира» – линолевой, обладающей F-витаминной активностью возрастает с 5,15 до 20,13%. Увеличение доли кислот, находящихся в свободном состоянии происходит за счет гидролиза моно-, ди- и триглицеридов [1]. Так, качество триглицеридов жирных кислот уменьшается с 24,03 до 16,47%, диглицеридов с 39,44 до 24,83% и моноглицеридов с 14,03 до 9,01% в гексановом экстракте, полученном из коры осины, активированной в условиях взрывного автогидролиза в течение 300 с.

Установлено, что доля твердых веществ в гексановых экстрактах, полученных из активированной коры осины, постепенно уменьшается при увеличении продолжительности активации с 1% в исходной коре до 0,1% в коре, обработанной в течение 300 с.

Таблица 2. Данные о составе гексанового экстракта, выделенного из исходной и активированной в условиях взрывного автогидролиза в течение 300 с коры осины

Кислота	Содержание, %			
	Исходная кора осины		Активированная кора осины	
	Свободные кислоты	Связанные кислоты	Свободные кислоты	Связанные кислоты
Пальмитолеиновая	0,05	0,06	0,06	0,05
Изопальмитиновая	0,03	0,21	0,09	0,14
Пальмитиновая	0,61	3,11	1,09	2,38
Стеариновая	0,05	0,47	0,09	0,32
Олеиновая	0,15	3,11	0,72	2,24
Линолевая	5,15	49,00	20,13	32,86
Линоленовая	0,56	5,14	1,83	3,64
Неомыляемые вещества	22,54		19,93	
Неидентифицированные	1,52	5,10	1,63	5,71

Изучение ИК-спектров маслообразных фракций гексановых экстрактов, полученных из исходной и активированной коры осины, показывает, что основными их компонентами являются алифатические карбоновые кислоты. Доказательством этого служит наличие двух полос поглощения 1730 и 1710 $см^{-1}$ в области валентного колебания C=O групп в совокупности с широкими полосами с максимумами 2800 и 3400 $см^{-1}$, принадлежащих валентным ν_{OH} колебаниям в карбонильной группе. Самыми интенсивными в анализируемых ИК-спектрах являются полосы поглощения 2920 и 2851 $см^{-1}$, принадлежащие валентным колебаниям CH_2-групп и в области 720 $см^{-1}$ – маятниковое колебание метиленовой группы. Причем последняя полоса поглощения появляется в спектрах соединений, содержащих длинные $(CH_2)_n$ – цепи.

Интенсивные полосы при 1260 и 1160 $см^{-1}$, по литературным данным, характерные для жирных кислот, также присутствуют во всех гексановых экстрактах коры осины [5].

Наличие в спектрах описываемых экстрактов слабых полос поглощения в области 1600–1500 $см^{-1}$ может свидетельствовать о незначительном присутствии в экстрактах ароматических структур.

Было установлено, что с увеличением продолжительности активации коры осины до 300 с интенсивность этих полос в полученных гексановых экстрактах слабо увеличивается, что свидетельствует об повышении концентрации ароматических соединений. Аналогичные ре-

зультаты получены при исследовании гексановых экстрактов коры осины методом ЯМР^{1}Н.

В таблице 3 приведены данные распределения интегральных интенсивностей протонов в спектрах ЯМР^{1}Н для гексановых экстрактов, полученных из исходной коры осины, активированной в течение 120 и 300 с.

Таблица 3. Распределение интегральных интенсивностей протонов в спектрах ЯМР^{1}Н для гексановых экстрактов исходной и активированной осины

Экстракция гексаном	Диапазон, м.д.	
	0–4,6 алифатические насыщенные фрагменты	4,6–9,0 олефиновые и ароматические фрагменты
Исходная кора	93,7	6,3
Активированная кора (120 с)	91,3	8,7
Активированная кора (300 с)	89,5	10,5

Совокупный анализ данных ЯМР^{1}Н и ИК-спектроскопии показывает, что гексаном извлекаются соединения, содержащие в основном насыщенные группы. Отсутствие в спектре сигналов спиртов, альдегидов, сложных и простых эфиров позволяет предполагать, что в этих экстрактах преобладают кислоты, причем доля непредельных кислот и ароматических фрагментов с увеличением продолжительности активации возрастает с 6,3 до 10,5% (табл. 3).

Литература

1. Кузнецов Б.Н., Левданский В.А., Кедрова Л.К., Еськин А.П. и др. Выделение и изучение экстрактивных продуктов коры осины // Химия растительного сырья. 1998. №3. С. 5–12.
2. Алексеева Е.А., Пиялкин В.Н., Агранат А.Л., Солодкин Ф.Т. Состав жирных кислот липидов коры осины // Известия вузов. Лесной журнал. 1970. №6. С. 96–98.
3. Долгодворова С.Я., Бурлакова Р.Ф., Перышкина Г.И., Черняева Г.Н. Содержание липидов в древесине и коре осины // Химия древесины. 1988. №4. С. 95–98.
4. Кузнецов Б.Н., Левданский В.А., Павленко Н.И., Полежаева Н.И. и др. Экстракционная переработка активированной хвойной коры // Химия в интересах устойчивого развития. 1997. №5. С. 179–185.
5. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963. С. 579.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ВЗРЫВНОГО АВТОГИДРОЛИЗА ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННИЦЫ, ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ОБРАБОТАННОЙ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

О.С. Беушева, Н.П. Мусько, М.М. Чемерис

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, пр. Ленина 46, Барнаул (Россия)
E-mail: vadandral@mail.ru

При химической модификации основных компонентов древесины главной проблемой является равномерное замещение их функциональных групп. Как правило, при этом используются различные методы активации древесины. В качестве перспективного метода активации древесины рассматривается взрывной автогидролиз (ВАГ) [1]. Автогидролиз включает кратковременную обработку древесины водяным паром и последующий моментальный сброс давления – «выстрел» обработанной древесины из реактора. Взрывной автогидролиз позволяет в экологически маловредном процессе добиться разрушения структуры древесины и повысить реакционную способность компонентов древесины в различных химических процессах.

С момента появления технологии парового взрыва и по настоящее время в разных странах проводятся работы по исследованию влияния пропитки лигноцеллюлозного сырья растворами различных химических веществ перед взрывным автогидролизом для снижения температуры и времени выдержки в реакторе [2–3].

В данной работе проводилось моделирование процесса ВАГ древесины лиственницы, предварительно пропитанной пероксидом водорода.

В качестве исследуемого материала использовалась щепа древесины лиственницы с размером частиц 20×5×5 мм, предварительно обессмоленная этилацетатом и проэкстрагированная горячей водой (100^0C), содержащая 46,6% целлюлозы, 27,1% лигнина и 22,9% легкогидролизуемых полисахаридов (ЛГП).

Взрывной автогидролиз проводился в специальном автоклаве емкостью 2 л. После ВАГ лигноуглеводную массу экстрагировали водой. При этом получали твердый остаток и водный экстракт. Твердый остаток анализировался на содержание целлюлозы, лигнина и ЛГП. В вод-

ном экстракте определяли содержание редуцирующих веществ. Для анализа использовались общепринятые методики [4].

Для разработки математической модели был применен метод полного трехфакторного двухуровневого эксперимента (ПФЭ 2^3).

В качестве факторов воздействия на процесс разделения были выбраны: температура ВАГ, время выдержки в реакторе под давлением, концентрация пероксида водорода при предварительной обработке.

Натуральные значения факторов были кодированы в безразмерные величины и представлены в таблице 1.

Выходными параметрами оптимизации служили содержание целлюлозы, лигнина, ЛГП в твердом остатке и редуцирующих веществ в водном экстракте.

Матрица планирования полного трехфакторного двухуровневого эксперимента и результаты ее реализации представлены в таблице 2.

Натуральные значения Z замененены соответствующим безразмерным X (X_0 – основной уровень).

Таблица 1. Условия проведения эксперимента

Натуральные факторы	Температура ВАГ, ºС; (Z_1)	Продолжительность обработки, мин; (Z_2)	Концентрация перекиси водорода, %;(Z_3)
Основной уровень	190	6	4,75
Шаг варьирования	10	4	2,75
Верхний уровень	200	10	7,5
Нижний уровень	180	2	2

Таблица 2. Матрица планирования полного факторного эксперимента

№	Z_1	Z_2	Z_3	X_1	X_2	X_3	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4
1	180	2	2	–	–	–	52,0	41,7	6,4	14,7
2	200	2	2	+	–	–	51,4	45,6	3,1	15,2
3	180	10	2	–	+	–	54,7	40,5	4,9	15,3
4	200	10	2	+	+	–	53,4	44,1	2,7	17,2
5	180	2	7,5	–	–	+	53,8	41,0	5,3	16,4
6	200	2	7,5	+	–	+	53,2	44,7	2,3	16,9
7	180	10	7,5	–	+	+	56,4	40,0	3,7	17,2
8	200	10	7,5	+	+	+	55,1	43,2	1,8	19,1
9	190	6	4,75	0	0	0	56,1	38,4	5,7	16,9
10	190	6	4,75	0	0	0	55,8	40,1	5,9	16,8

Обозначения: Y_1 – содержание целлюлозы, %; Y_2 – содержание лигнина, %; Y_3 – содержание легкогидролизуемых полисахаридов в твердом остатке, %; Y_4 – содержание редуцирующих веществ в водном экстракте.

В результате математической обработки были получены уравнения регрессии, представленные в таблице 3.

Применимость этих уравнений к описанию поверхности отклика была подтверждена сравнением экспериментальных данных с расчетными значениями параметров оптимизации (табл. 4).

Анализ уравнения (табл. 3), описывающего содержание целлюлозы во взорванной древесине лиственницы, показывает, что из всех исследованных параметров содержание целлюлозы зависит только от продолжительности обработки древесины под давлением в реакторе. Увеличение времени выдержки в реакторе приводит к повышению содержания целлюлозы.

Из уравнения регрессии, описывающего содержание легкогидролизуемых полисахаридов в твердом остатке после взрывного автогидролиза, видно, что на их содержание оказывает влияние только температура в реакторе. Значение коэффициента в уравнении регрессии показывает, что увеличение температуры процесса приводит к уменьшению содержания легкогидролизуемых полисахаридов, что согласуется с литературными данными по гидролизу лигноцеллюлозного материала [5–6].

Вывести адекватное уравнение, описывающее влияние исследованных параметров взрывного автогидролиза на содержание лигнина в заданных условиях процесса не удалось.

Таблица 3. Уравнения регрессии

Отклик	Уравнение, описывающее данный процесс	Критерий Фишера по уравнению регрессии	Табличное значение критерия Фишера
Содержание целлюлозы	$Y_1=53,7+1,1X_2$	30,2	234,0
Содержание лигнина	Адекватного уравнения вывести не удалось		
Содержание ЛГП	$Y_3=3,7-1,3X_1$	38,7	234,0
Содержание РВ	$Y_4=16,5+0,6X_1+0,7X_2+0,9X_3+0,3X_1X_2$	1,3	215,7

Таблица 4. Подтверждение результатов

Отклик	Y	Y^*	Y	S_b
1	52,0	52,6	0,6	0,2
2	41,7			
3	2,4	3,1	0,7	0,1
4	14,6	14,7	0,1	0,1

Из уравнения регрессии, описывающего содержание редуцирующих веществ в водном экстракте, видно, что их содержание зависит от всех заданных факторов воздействия на процесс. Анализ коэффициентов показывает, что с увеличением температуры, времени выдержки в реакторе под давлением и концентрации пероксида водорода их содержание увеличивается; причем концентрация пероксида водорода влияет в большей степени.

Анализ твердого остатка после взрывного автогидролиза и водного экстракта (табл. 2) показывает, что процесс сопровождается переходом легкогидролизуемых полисахаридов в водорастворимое состояние. В исследуемых условиях растворяется от 72,1 (табл. 2, опыт 1) до 92,1% (табл. 2, опыт 8) гемицеллюлоз. При этом целлюлоза и лигнин остаются в твердом остатке.

В результате проведенных исследований получена математическая модель процесса взрывного автогидролиза древесины лиственницы, пропитанной предварительно пероксидом водорода, позволяющая прогнозировать влияние параметров процесса взрывного автогидролиза на поведение основных компонентов древесины лиственницы.

Литература

1. Гравитис Я.А. Теоретические и прикладные аспекты метода взрывного автогидролиза растительной биомассы // Химия древесины. 1987. №5. С. 3–21.
2. Lachenal D., Monzie P. The French exploded wood project // Proceedings 3rd Intern. Symp. Wood and pulp chem. Vancouver, 1985. P. 7–8.
3. Петри В.Н., Вахрушева И.А. Лигноуглеводные древесные пластики. М., 1972. 73 с.
4. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1991.
5. Гемицеллюлозы / Дудкин М.С., Громов В.С., Ведерников Н.А., Каткевич Р.Г., Черно Н.К. Рига, 1991. 488 с.
6. Кузнецов Б.Н., Ефремов А.А., Слащинин Г.А., Корниец Е.Д., Балакирева Л.К. Каталитическая конверсия древесины осины в токе перегретого водяного пара в присутствии серной кислоты и сульфатов кобальта, железа и алюминия // Химия древесины. 1990. №5. С. 51–56.

ТЕРМОХИМИЯ РАСТВОРОВ НЕКОТОРЫХ КОМПОНЕНТОВ ДРЕВЕСИНЫ

Л.Ф. Кудрявцев, Е.П. Коновалова, Д.С. Шерстнев, С.А. Адушев, В.Г. Цветков

Нижегородский педагогический университет, ул. Ульянова, 1, Н. Новгород, 603005 (Россия)
E-mail: smirnova@ichem.unn.runnet.ru

Известно, что внутренний и наружный слои коры отличаются по химическому составу (основную часть внутреннего слоя составляют лигнин (20%), пентозаны (20%), гексозаны (18%), красящие вещества (14%). Наружный слой содержит смоляные кислоты, воски (38%), суберин (39%) и другие соединения [1], для которых характерно высокое содержание фенольных и карбоксильных групп, что определяет в целом электроноакцепторную природу компонентов древесины.

Калориметрически определены тепловые эффекты взаимодействия компонентов древесины с водными растворами азотной кислоты и гидроксида натрия, пиридином (табл.).

Компонент древесины	$-\Delta H_{в3}$, кДж/г		
	50% HNO_3	20% NaOH	Ру
Кора лиственницы исходная	2,2	0,36	0,12
Кора лиственницы без смоляных кислот (после экстракции эфиром)	1,6	0,30	0,035
Кора осины	0,9	0,21	
Лигнин щелочной ели	3,8	0,23	
Гуминовые кислоты	1,0	0,35	0,12
Целлюлоза	0,092	0,16	

При взаимодействии всех компонентов древесины с растворами азотной кислоты наблюдается быстрая стадия с определяющим тепловым эффектом и медленная стадия, обусловленная процессами окисления, нитрования, гидролиза. Последнее особенно характерно для коры осины, которая в результате гидролиза полностью переходит в раствор.

Литература

1. Иенсен В. и др. Химия коры // Химия древесины. М., 1960. Ч. II. С. 350–387.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ КАРБОНИЗАЦИЕЙ МОДИФИЦИРОВАННОЙ $ZnCl_2$ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ И БЕРЕЗЫ

Н.В. Чесноков, С.И. Цыганова, А.Н. Мельников

Институт химии и химической технологии СО РАН, ул. К. Маркса, 42, Красноярск, 660049 (Россия) E-mail: cnv@icct.ru

Одним из важных направлений решения задач защиты окружающей среды является вовлечение в переработку вторичных сырьевых ресурсов – промышленных отходов, и, в частности, различных лигноцеллюлозных отходов, которые в больших количествах образуются при лесозаготовках и механической обработке древесины. Переработка таких отходов в пористые углеродные материалы различного назначения (сорбенты, катализаторы, носители для катализаторов и др.) может рассматриваться как одно из перспективных направлений их утилизации [1].

Наиболее распространенный метод получения пористых углеродных материалов (ПУМ) из растительного сырья включает две стадии: карбонизацию исходного материала и последующую физическую активацию (частичную газификацию) полученного угля-сырца диоксидом углерода или водяным паром. Основной недостаток данного способа заключается в том, что для получения ПУМ с развитой пористой структурой требуется длительное время, и при этом происходит потеря более 50% от исходного веса угля-сырца за счет его выгорания [2].

Другой способ получения ПУМ основан на использовании метода химической активации [3]. В этом случае исходное сырье предварительно обрабатывается различными химическими агентами и затем карбонизуется. В частности, обработка лигноцеллюлозных материалов различными химическими реагентами, такими как кислоты (H_3PO_4, H_3BO_3,H_2SO_4), щелочи (KOH и др.), хлориды металлов ($ZnCl_2$, $AlCl_3$ и др.), позволяет регулировать выход углеродного продукта и его пористую структуру. Важным преимуществом химической активации является сокращение продолжительности процесса, возможность получения ПУМ с развитой пористой структурой и более высокий выход конечного продукта, чем физической активации.

В настоящей работе представлены результаты исследования по получению ПУМ методом химической активации с использованием в качестве активирующего агента хлорида цинка. Были изучено влияние

температурных параметров процесса карбонизации, природы и способа предварительной обработки исходного сырья на выход и текстурные характеристики получаемых пористых углеродных материалов.

В качестве исходного сырья использовалась древесина осины и березы. Перед проведением карбонизации образцы исходной древесины пропитывались водными растворами $ZnCl_2$, после чего сушились до постоянного веса. Содержание цинка в модифицированных образцах составляло 5 и 10 вес. %.

С целью достижения более полного взаимодействия вводимого соединения металла с лигноцеллюлозным материалом образцы исходной древесины предварительно разрыхлялись методом «взрывного» автогидролиза водяным паром при температуре 200 ºС, давлении 20–25 атм, время выдержки в реакторе 5 мин. После проведения автогидролиза образцы отмывали 0,1 н раствором NaOH и водой для удаления низкомолекулярного лигнина. Активация методом «взрывного» автогидролиза позволяет также получить более тонкую волокнистую структуру исходного древесного материала.

Карбонизацию образцов проводили в горизонтальном реакторе в токе аргона. Навеска образца (предварительно высушенного до постоянного веса при 105 ºС в течение 2 ч) загружалась в стальной тигель, который помещался в горячую зону реактора. Реактор нагревался до температуры 800 ºС со скоростью 4 ºС /мин или 10 ºС /мин и выдерживался при конечной температуре в течение 30 мин, после чего тигель перемещался в холодную зону реактора. Величину удельной поверхности полученных ПУМ определяли по тепловой десорбции азота на приборе «Газометр-1». Элементный анализ образцов древесины березы проводили на приборе Flash EA 1112.

В таблице 1 представлены данные о выходе и величине удельной поверхности продуктов карбонизации исходной и модифицированной хлоридом цинка древесины березы и осины, полученных при различных скоростях нагрева.

Из полученных данных видно, что предварительная обработка исходной древесины методом «взрывного» автогидролиза, а также изменение скорости нагрева с 4 до 10 ºС/мин не оказывают заметного влияния на выход твердых углеродных продуктов и величину удельной поверхности.

Модификация образцов ионами цинка приводит к увеличению выхода твердых углеродных продуктов, которое составляет 5–8 вес.% для всех типов исследованной древесины. Известно, что при карбонизации древесины параллельно протекают процессы деструкции составляющих

ее макромолекул целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина, а также процессы конденсации продуктов распада растительных полимеров. Введение цинка может оказывать каталитическое воздействие на протекание реакций конденсации летучих продуктов термодеструкции древесины, что в свою очередь приводит к увеличению выхода твердых углеродных продуктов. Косвенным подтверждением данного факта является повышение содержания углерода в карбонизованных продуктах, полученных из модифицированной хлоридом цинка древесины (табл. 2).

Сравнение значений удельной поверхности продуктов карбонизации исходной и модифицированной цинком древесины свидетельствует о положительном влиянии вводимого металла на развитие пористой структуры углеродного материала. Как следует из таблицы 1, при модификации исходных образцов наблюдается увеличение удельной поверхности в 40–200 раз и наибольшей удельной поверхностью обладает образец автогидролизованной древесины березы, модифицированной 10% $ZnCl_2$.

Увеличение удельной поверхности при карбонизации модифицированных цинком образцов может быть следствием различных факторов. Молекулы вводимого соединения металла способны проникать в межфибрильное пространство древесины, приводя в результате расклинивающего эффекта к более развитой поверхности растительного полимера за счет его набухания. В конечном итоге это облегчает удаление легколетучих компонентов термодеструкции модифицированной древесины с образование мезо- и макропор. Кроме того, вводимые в древесину соли металла могут оказывать каталитическое воздействие на протекающие при термических превращениях древесины реакции деполимеризации и газификации, формирующие более развитую пористую структуру твердого углеродного продукта.

На примере древесины березы, методом ДТА изучены различия в термической деструкции исходной и модифицированной цинком древесины. Установлено, что для модифицированных $ZnCl_2$ образцов наблюдается смещение начала интенсивных процессов термораспада древесины в низкотемпературную область. Величина сдвига существенно зависит от содержания соли цинка в образце и равна 15–20 ºС при 5% и 85–90 ºС при 10% содержании $ZnCl_2$.

Таким образом, проведенное исследование показало, что предварительная модификация образцов древесины березы и осины хлоридом цинка приводит к увеличению выхода твердых углеродных продуктов и способствует формированию развитой пористой структуры получаемых ПУМ.

Таблица 1. Данные о выходе и величине удельной поверхности углеродных продуктов, полученных при карбонизации исходной и модифицированной хлоридом цинка древесины березы и осины

Образец	Скорость нагрева, °С/мин	Выход, вес.%	$S_{БЭТ}$*, $м^2/г$
Исходная древесина березы	4,0	19,9	3,0
Исходная древесина березы	10,0	20,8	3,1
Древесина березы*	4,0	20,1	3,0
Древесина березы*	10,0	20,9	2,7
Древесина березы + 5% $ZnCl_2$*	4,0	26,9	283,7
Древесина березы + 5% $ZnCl_2$*	10,0	26,9	105,0
Древесина березы + 10% $ZnCl_2$*	4,0	26,8	399,0
Древесина березы + 10% $ZnCl_2$*	10,0	26,4	573,0
Исходная древесина осины	4,0	18,0	7,1
Исходная древесина осины	10,0	22,1	3,7
Древесина осины*	4,0	17,7	8,2
Древесина осины*	10,0	22,0	2,7
Древесина осины + 5% $ZnCl_2$*	4,0	25,1	236,0
Древесина осины + 10% $ZnCl_2$*	4,0	26,6	434,0

*Образцы предварительно активировались методом «взрывного» автогидролиза.

Таблица 2. Элементный состав исходной древесины березы и твердых углеродных продуктов, полученных карбонизацией при 800 ºС

Образец	Скорость нагрева, ºС/мин	Элементный состав, вес.%		
		C	H	O
Древесина березы	нет	47,03±0,20	6,11±0,07	41,93±0,56
Древесина березы	4	89,26±0,39	0,46±0,06	3,93±0,14
	10	90,88±0,36	0,35±0,01	3,51±0,26
Древесина березы + 5% $ZnCl_2$	4	92,08±0,04	0,61±0,01	1,86±0,11
	10	92,34±0,36	0,45±0,04	1,51±0,11
Древесина березы + 10% $ZnCl_2$	4	91,62±0,18	0,50±0,01	1,91±0,13
	10	93,00±0,67	0,50±0,01	1,80±0,12

Работа выполнена при финансовой поддержке программы «Университеты России» (грант 05.01.098).

Литература

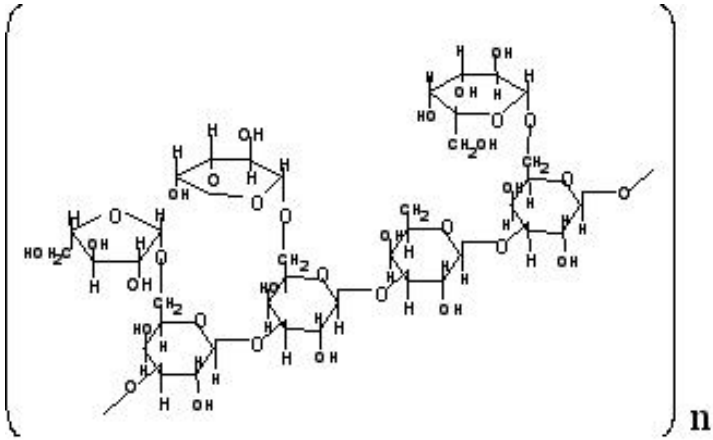
1. Кузнецов Б.Н. // Соросовский образовательный журнал. 1999. №12. С. 29.
2. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск, 2002. 414 с.
3. Caturla F., Molina-Sabio M., Rodriguez-Reinoso F. // Carbon. 1991. 29. P. 999.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ЭКСТРАКЦИИ АРАБИНОГАЛАКТАНА ИЗ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННИЦЫ МЕТОДАМИ СВЧ И АКУСТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

С.А. Кузнецова, Г.П. Скворцова, А.Г. Михайлов

Институт химии и химической технологии СО РАН, ул. К. Маркса, 42, Красноярск, 660049 (Россия) E-mail: ksa@icct.ru

Ядровая часть некоторых видов лиственницы содержит до 35% масс. водорастворимого разветвленного полисахарида – арабиногалактана (АГ).



Арабиногалактан является биологически активным веществом, обладающим широким спектром иммунобиологической активности: гастропротекторным, иммуномодулирующим, мембранотропным [1–2]. В фармацевтической промышленности арабиногалактан используют как связующее вещество, не обладающее токсичностью, при изготовлении пилюль и таблеток. Кроме того, арабиногалактан обладает диспергирующими и дефлокулирующими свойствами и используется как эмульгатор для стабилизации эмульсий.

Используются различные способы экстракционного извлечения АГ из измельченной древесины лиственницы [3]. Наиболее простые из них включают экстракцию опилок лиственницы водой при комнатной

или повышенной температуре с последующим отделением экстракта, его упаривание, осаждение АГ либо ацетоном в присутствии хлорида натрия [4], либо этанолом [5]. При использовании более сложных и многостадийных способов возможно получение АГ повышенной чистоты и одновременное извлечение биологически активного дигидрокверцетина. В частности, известен способ получения высокочистого арабиногалактана, включающий водную экстракцию древесины лиственницы, предварительно обработанной этилацетатом и высушенной, затем экстракт концентрируют, добавляют коагулянт и флокулянт, отделяют от осадка и высаживают [6].

Недостатком известных способов является низкий выход АГ при малой продолжительности процесса экстракции вследствие наличия диффузионных ограничений. Применяются различные методы интенсификации процессов внешней диффузии в растворах, наиболее простым из которых является повышение скорости перемешивания реакционной смеси.

В настоящей работе изучен процесс экстракции АГ водой из измельченной древесины лиственницы, осуществляемый при одновременной микроволновой обработке в СВЧ–печи в течение 0,5–1,0 мин. Использовали опилки древесины лиственницы сибирской (фракция 2–5 мм) следующего химического состава (% масс. от а.с.д.): целлюлоза – 34,5, лигнин – 26,1, гемицеллюлозы – 27,2, экстрактивные вещества – 13,0. Эксперименты по выделению АГ проводили следующим образом. Навеску древесных опилок массой 10 г заливали 80 мл дистиллированной воды (гидромодуль 8) и ставили в СВЧ-печь, где экстрагировали при микроволновом излучении мощностью 800 Вт) в течение 0,5 мин. Затем отфильтровывали опилки, экстракт упаривали до ¼ объема, охлаждли и выливали при перемешивании в 120 мл спиртового раствора. Выпавший в осадок арабиногалактан отфильтровывали, отделяли от спирта и высушивали. Выход арабиногалактана составлял 24,6% от массы а.с.д.

При проведении аналогичного эксперимента без использования СВЧ-обработки, но со встряхиванием реакционной смеси в шейкере при 95 ºС, выход арабиногалактана составлял 9,4% от массы а.с.д. При увеличении продолжительности экстракции в СВЧ-печи до 1 мин. Выход арабиногалактана – 25,0% от массы а.с.д., тогда как при встряхивании в шейкере без СВЧ-обработки в течение 1 мин выход АГ составил всего 13,3% от массы а.с.д.

Провести экстракцию с продолжительностью СВЧ-обработки менее 0,5 мин технически трудно. Увеличение продолжительности экстракции с СВЧ-обработкой свыше 1 мин является нецелесообразным вследствие снижения выхода арабиногалактана (до 14,9% при 2 мин).

Таким образом, при использовании микроволновой обработки в СВЧ-печи удалось сократить на два порядка продолжительность процесса экстракции АГ из измельченной древесины лиственницы по сравнению с традиционными процессами экстракции, длительность которых составляет несколько часов, при одновременном увеличении выхода и чистоты арабиногалактана.

Извлекаемый при СВЧ-обработке арабиногалактан имеет белый цвет, содержание в нем фенольных примесей составляет менее 1%, зольность арабиногалактана – не более 0,1–0,2%. О чистоте полученного продукта свидетельствует отсутствие полос поглощения в его УФ-спектре в области 285–290 нм.

Известным способом интенсификации процессов массопереноса в жидкой фазе является наложение ударно-акустических воздействий. Прохождение ударной волны в жидкой среде сопровождается возникновением кавитаций, локальных ударных волн и высокоскоростных кумулятивных струй, способствующих ускорению процессов диффузии в системах «жидкость–твердое тело–вещество».

Было изучено влияние ударно-акустического воздействия (УАВ) на процесс экстракции АГ водой из измельченной древесины лиственницы сибирской. УАВ осуществлось с помощью установленной под эластичным днищем рабочей камеры упругой металлической пластины, которая соединена с электродвигателем посредством кривошипно-шатунного механизма и является источником ударных волн. При проведении экспериментов в реактор засыпали 10 г древесины, измельченной до фракции менее 2 мм, заливали 80 мл дистиллированной воды и подвергали ударно-акустическому воздействию (УАВ) при комнатной температуре в течение 1 мин. Затем отфильтровывали опилки, экстракт упаривали до ¼ объёма, охлаждали и выливали при перемешивании в 120 мл спиртового раствора. Выпавший в осадок арабиногалактан отфильтровывали, отделяли от спирта и высушивали. Выход арабиногалактана составлял 24,5% от массы а.с.д. При проведении аналогичного эксперимента без УАВ выход арабиногалактана составлял 12,4% от массы а.с.д.

Осуществление процесса экстракции опилок лиственницы с использованием УАВ при температуре 90 °С позволяет достичь выхода АГ 26,4% от массы а.с.д. в течение 30 с, тогда как в отсутствие ударно-акустического воздействия его выход – всего 13,3% от массы а.с.д.

Значительное возрастание выхода АГ под действием УАВ наблюдалось и при использовании фракции древесины с размером частиц 5×2×1 мм (см. табл.).

Таким образом, ударно-акустическая обработка позволяет снизить температуру экстракции АГ из древесины лиственницы с 95 до 25°С и ее продолжительность от 120 до 0,5–1,0 мин, обеспечивая при этом высокий выход арабиногалактана (в 2,5 раза выше, чем в отсутствии УАВ). Увеличение его выхода обусловлено интенсификацией процессов массопереноса в результате ударно-акустического воздействия, что позволяет с высоким выходом извлекать АГ из древесины лиственницы при комнатной температуре и малой продолжительности процесса (от 30 с). В результате снижения температуры и продолжительности экстракции уменьшается термическая и гидролитическая деструкция извлекаемого арабиногалактана. Экстрагированный при 25 °С арабиногалактан имеет белый цвет и в его УФ-спектре отсутствуют полосы поглощения, характерные для окрашенных фенольных соединений.

Влияние ударно-акустического воздействия на выход арабиногалактана из древесины лиственницы

№	Температура, °С	Продолжительность экстракции, мин	Размер частиц, мм	Выход АГ, % от массы а.с.д.	
				без обработки	УА обработка
1	25	1,0	< 2	12,43	24,50
2	90	0,5	< 2	13,71	26,35
3	25	1,0	5×2×1	6,37	26,67
4	90	0,5	5×2×1	9,41	27,60

Работа выполнена при финансовой поддержке программы «Университеты России» (проект УР 05.01.098) и Интеграционной программы СО РАН (проект № 33).

Литература

1. Wagner H. Search for plant natural products with immunostimunostimulatory activity (recent advances) // Pure and Appl. Chem. 1990. V. 62 №7. P. 1217–1222.
2. Медведева С.А., Александрова Г.П., Дубровина В.И. и др. Арабиногалактан лиственницы – перспективная полимерная матрица для биогенных металлов // Butlerov Commun. 2002. №7. P. 45–49.
3. Антонова Г.Ф., Пен Р.З., Тюкавкина Н.А. Исследование процесса экстракции арабиногалактана и флавоноидов из древесины *Larix sibirica* водой и ее смесями с органическими растворителями // Химия древесины. 1970. №6. С. 147–155.
4. Патент РФ 2040268. Способ получения арабиногалоактана / Тюкавкина Н.А., Колесник Ю.А., Наумов В.В., Руленко И.А. и др. // БИ. 1995. №21
5. Патент РФ 2002756. Способ получения арабиногалоактана / Кислицин А.Н., Жукова И.П., Пузанова В.Ю., Трофимов А.Н. и др. // БИ. 1993. №41–42.
6. Патент РФ 2143437. Способ получения арабиногалоактана / Бабкин В.А., Остроухова Л.А., Медведева С.А., Бабкин Д.В. и др. // БИ. 1999.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ВЫХОД ПРОТОПЕКТИНА ИЗ КОРЫ ЕЛИ

А.В. Берестюк, В.М. Ушанова

Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия)
E-mail: blikavb@yandex.ru

С каждым годом возрастает потребность в пектине и пектинсодержащих продуктах. Тяжелая экологическая обстановка, вызванная загрязнением окружающей среды, отходами химических и микробиологических производств, наличие в ряде зон и даже регионов повышенного содержания ионов тяжелых металлов, широкое внедрение в медицину, ветеринарию и пищевые отрасли антибиотиков привели к снижению сопротивляемости организма к вредным факторам и изменили экологические взаимоотношения человека с микроорганизмами. В частности, меняется видовой состав микрофлоры, защищающей организм от инфекции и аллергических воздействий, развиваются различные виды условно-патогенных микроорганизмов, возникает состояние

дисбактериоза [1–4]. Поэтому сегодня, как никогда ранее, возрастает роль пищевых добавок, обладающих защитным, диетическим и лечебно-профилактическим действием для всех категорий населения и особенно детей. Одной из таких добавок является пектин.

Пектин как природный полисахарид растительного происхождения обладает желирующими, гелеобразующими и сорбционными свойствами. Благодаря этим свойствам пектин широко используется в пищевой промышленности [5].

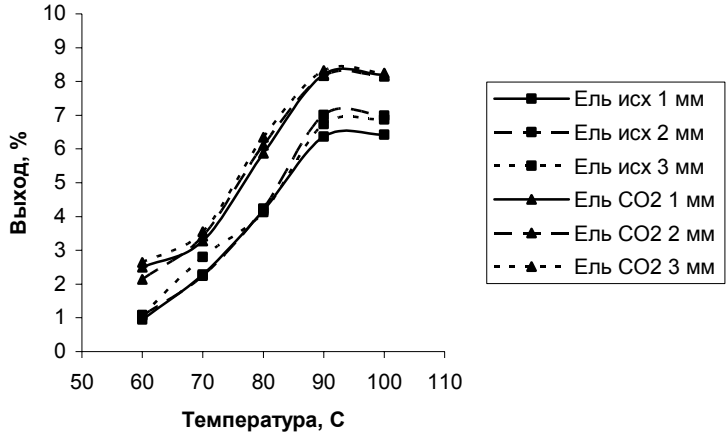
К сожалению, в настоящее время в отечественной промышленности применяется пектин зарубежного производства. В связи с этим исследования в области получения пектина приобретают важное практическое значение, которые помогут создать отечественное производство пектина.

На выход протопектина существенное влияние оказывают такие технологические виды, как гидролизующий агент, pH среды, температура, продолжительность процесса. Одним из наиболее существенных является температура, при которой протекает процесс гидролиза протопектина. Поэтому цель данной работы – изучение влияния температуры на выход протопектина из растительного сырья.

Объект исследования – кора ели, как исходная, так и после экстракции сжиженной углекислотой. Сырье измельчали и рассеивали на фракции. Фракции размером частиц 1–3 мм использовали для дальнейших исследований. Для извлечения протопектина из растительного сырья использовалась соляная кислота. Сырье предварительно промывалось водой в течение 1 ч при жидкостном модуле 1 : 30 и температуре 20–25 °С, далее твердый остаток отделялся от экстрагента и подвергался кислотно-термическому гидролизу. Для выявления влияния температуры на выход протопектина гидролиз проводили при pH экстрагента, равном 2,5 в течение 1 ч и жидкостном модуле 1 : 30.

Результаты исследований влияния температуры на выход протопектина из коры ели представлены на рисунке.

Таким образом, проведенные исследования показали, что наибольшее количество протопектина из исходной коры ели и коры ели после экстракции сжиженной углекислотой извлекается при температуре 90–100 ºС. При этом выход протопектина из коры ели после экстракции сжиженной углекислотой выше, чем из исходной коры ели. Размер частиц сырья существенного влияния на выход протопектина не имеет, но из фракций с размером частиц 2 и 3 мм выход больше.



Влияние температуры на выход протопектина из коры ели

Работа проведена при финансовой поддержке центра фундаментального естествознания грант (А04-3.21-103).

Литература

1. Акимов И.Г. Пектиновые вещества и их характеристика // Сб. науч. трудов Ивановского мед. ин-та. 1957. Вып. 13. С. 65–72.
2. Беззубов А.Д., Хатина А.И. Исследование возможности использования пищевого пектина в качестве комплексона при интоксикации кобальтом // Гигиена и санитария. 1959. №11. С. 32.
3. Вигоров Л.И. Биоактивные вещества и лечебное садоводство // Труды БАВ-3. Свердловск, 1968. С. 7–18.
4. Сапожникова Е.В. Пектиновые вещества плодов. М., 1965. 182 с.
5. Хербстрайд унд Фокс: многолетний опыт получения и применения пектина // Пищевая промышленность. 1992. №8.

МЕХАНОАКТИВАЦИЯ КАК СРЕДСТВО ПОВЫШЕНИЯ ЗАГУЩАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ НАТИВНОГО КРАХМАЛА

Н.Е. Кочкина, Я.А. Аникин, В.А. Падохин

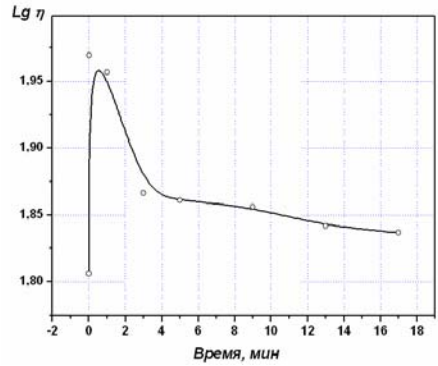
Институт химии растворов РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 (Россия) E-mail: vap@isc-ras.ru

Крахмал – ежегодно возобновляемый природный полимер, производство и применение, которого в мире непрерывно возрастает. Этот полисахарид, являясь экологически безопасным, биоразрушаемым соединением, незаменим в качестве загустителя, студнеобразователя, наполнителя во многих процессах пищевой, медицинской, бумажной и других отраслей промышленности. В целях придания нативному крахмалу требуемых различными потребителями технологических характеристик (например, повышенной загущающей способности), как правило, осуществляют его химическую модификацию, используя при этом вредные для человека и окружающей среды соединения. В то же время известно, что комплексные механические воздействия (сдвиг, кавитация и др.) на биополимеры способны значительно изменять их физико-механические свойства и прежде всего регулировать реологическое поведение растворов полимеров.

Изучено влияние механической обработки суспензий нативного кукурузного крахмала на динамическую вязкость его гелей. Обработку 10%-ных суспензий осуществляли в коллоидно-кавитационном аппарате оригинальной конструкции. В аппарате полимер, находящийся в жидкой фазе, подвергается воздействию сдвига, кавитации и сопутствующих ей физических и физико-химических явлений. Время пребывания суспензий крахмала в аппарате варьировали от 0,03 до 17 мин.

Установлено, что механические воздействия на биополимер, реализуемые в коллоидно-кавитационной установке, изменяют загущающую способность нативного крахмала. На рисунке представлена зависимость динамической вязкости гелей полисахарида от продолжительности механической обработки крахмальных суспензий.

Как видно, на линии вязкости наблюдается максимум, соответствующий времени пребывания обрабатываемых систем в коллоидно-кавитационном аппарате 0,03 – 1 мин. При этом динамическая вязкость клейстеров полисахарида возрастает на 35–40%, что свидетельствует об усилении структурированности крахмальных гелей.



Влияние продолжительности механической обработки на динамическую вязкость гелей нативного крахмала

Повышение прочности структуры клейстеров, полученных на основе механоактивированного крахмала, может быть обусловлено несколькими причинами. Как известно, функциональные свойства гранул данного биополимера зависят от молекулярного строения, составляющих его полисахаридов, особенностей надмолекулярной структуры зерен крахмала и от содержания в них разнообразных примесей (фосфатов, липидов, белковых соединений, ионов металлов). Так, например, наличие отрицательно заряженных фосфатных групп в макромолекулах картофельного крахмала способствует разворачиванию спиральных участков ветвей полисахарида, что в свою очередь приводит к увеличению вязкости. В результате изучения влияния механических воздействий на содержание общего и связанного фосфора в кукурузном крахмале установлено, что количество последнего после обработки суспензии полисахарида в течение 1 минуты увеличивается в 1,5 раза. Следовательно, можно сделать вывод об инициировании под действием механоактивации протекания реакции фосфатирования полисахаридных цепей крахмала солями фосфора, присутствующими в нативных гранулах крахмала.

С другой стороны, существуют работы, свидетельствующие о том, что механоактивация способствует экстракции с поверхности крахмальных зерен липидов, которые уменьшают набухаемость гранул и вязкость гелей полисахарида [1]. Кроме того, известно о влиянии механических воздействий на надмолекулярную структуру полимеров. В частности, механическая обработка может вызывать разрушение кристаллической структуры полисахарида, способствуя тем самым повышению динамической вязкости клейстеров крахмала [2].

Таким образом, механические воздействия, реализуемые в коллоидно-кавитационном аппарате являются средством модификации как молекулярной, так и надмолекулярной структуры крахмальных гранул, что прежде всего выражается в увеличении их загущающей способности.

Литература

1. Липатова И.М., Ларин О.В., Кумеева Т.Ю., Морыганов А.П. Влияние интенсивных механических воздействий на состояние водно-крахмальных суспензий // Текстильная химия. 1998. №3(15). С. 54–58.
2. Барамбойм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений. М., 1978. 365 с.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КРАХМАЛЫ В КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИЯХ

З.Т. Валишина, А.И. Хацринов, Е.Л. Матухин

ФГУП «Государственный научно-исследовательский институт химических продуктов», ул. Светлая, 1, Казань, 420033 (Россия)
E-mail: gniihp@bancorp.ru

Водорастворимые клеи на основе природных полимеров приобретают все возрастающее значение в динамично развивающейся упаковочной отрасли.

Среди стран ЕС наиболее прогрессивно развивается это направление в Германии. Рынок промышленных клеев Северной Америки (США, Мексика, Канада) распределен по сегментам таким образом, что удельный вес клеев для упаковки занимает приблизительно 50% [1]. Преимуществами крахмала как природного полимера являются: ежегодная воспроизводимость сырьевых ресурсов для производства крахмала, легкая изменяемость свойств крахмала в результате химического, физического, биологического и комбинированного воздействия, уникальные свойства его водных растворов и дисперсий, способность стабилизировать, структурировать и загущать клеевые композиции, а также выполнять роль пленкообразователя.

Зарубежный опыт, судя по литературным данным [2–5], показывает, что в последние годы модифицированные крахмальные клеи становятся более популярными. Удельный вес клеев на основе модифицированного крахмала и протеина в Германии составляет более 17%. Обращает на себя внимание интенсивный рост производства клеящих материалов на основе модифицированного крахмала в Китае. Среди всех промышленных клеев они занимают наибольший удельный вес [1].

На практике используются в основном два типа модифицированного крахмала: эфиры окисленного крахмала и восковидный кукурузный крахмал с содержанием амилопектина более 90%. Количественные сведения по данным продуктам неполны и отрывочны. Они представлены в таблице 1 в сравнении с отечественными модифицированными крахмалами.

Модифицированные крахмалы, применительно к клеевым композициям, должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Большая гидрофильность полимера, вплоть до полного растворения в холодной или горячей воде.

2. Прозрачность гидроколлоидного раствора.

3. Степень замещения по карбоксиметил или эпоксилированным группам не менее 0,3.

4. Стабильность показателей вязкости в относительно широком диапазоне температур при их хранении.

5. pH водного раствора модифицированного крахмала – не более 8,5.

6. Эффективность действия модифицированного крахмала определяется содержанием и природой окисленных групп.

Наиболее перспективное направление исследований в области клеевых композиций – это этикеточные клеи на водной основе. При переходе к рыночной экономике все большее внимание уделяется внешней привлекательности товара. Важную роль здесь играет упаковка, одним из элементов которой служит этикетка, выполняющая информационную, рекламную и эстетическую функцию.

Клеи, используемые для этикетирования, должны удовлетворять ряду специфических требований (табл. 2).

Таблица 1. Модифицированные крахмалы для клеевых композиций

Наименование продукта	Характеристика			Степень замещения	Растворимость в воде,% (60–70°С)	Прозрачность раствора	Производитель
	pH раствора	средняя СП	вязкость, мРа.с,20С				
Гидроксипропиловый эфир окисленного крахмала	7–8			0,1–0,3	100	Прозрачный	Германия
КМК (концентрация 50%)	7–8		50000–150000	0,1–0,4	100	Прозрачный	Германия
Крахмал амилопектиновый (90%)	8,0	$2 \cdot 10^6$			100 в холодной воде	Явно прозрачный	США
Окисленный крахмал	8,5	200–500		0,016–0,30	Однородный гель	Прозрачный гель	Украина, Россия
Фосфатные крахмалы)	6,5–75			0,01–0,02	До 89,3%	Прозрачная золь	

Таблица 2. Сравнительная характеристика качественных показателей разработанных клеев с зарубежными образцами

Марка клея	Основа клея	Характеристика клея			Первоначальная схватываемость, сек, при 22 ºС			Клеящая способность при 22 ºС, мин
		pH клея	сухой остаток, %	вязкость, мПа.с, 25 ºС	Стекло/этикетка		Устойчивость к воздействию «конденсата»	стекло / этикетка
					легкая бумага	плотная бумага		
Марка АМ	Казеиновый	7,6	41	56000	5–10	12–35	выдерживает	4–5
$А_{П-2}$		7,8,	36,1	46900	10–35	25–60	не выдерживает	2–4
Signacol-300		8,0	36,2	41000	10–30	10–60	нет данных	5–8
Образец №1	Модифици-рованный казеиновый	9,2	45,3	33000	35–45	60–120	выдерживает	8–10
Образец №2		9,0	55,3	71000	3–5	12–23	выдерживает	4–5
Plasticol	Модифици-рованный казеиновый	9,4	51,7	50000	10–15	30–55	выдерживает	нет данных
Krones P782	Синтетиче-ский	12,5	48,2	42500	25–45	30–65	не выдерживает	5–7

Зарубежный опыт [2–3] в этой области показывает, что удовлетворение всех специфических требований к клеям возможно только с помощью относительно небольшого количества связующих. Традиционно сложилось, что казеин из-за его универсальных многофункциональных свойств остается до сих пор незаменимой основой клеев. В таблице 2 представлены популярные на российском рынке, особенно в регионе Татарстана, зарубежные клеи разных фирм в сравнении с разработанными клеями для упаковки. Как следует из таблицы 2, качественные показатели новых клеев не уступают зарубежным образцам. Казеин – как сырье, в последние годы стал конъюнктурной продукцией, порою по цене, недоступной отечественному производителю. В связи с этим является актуальным модификация казеиновых клеев с помощью природных и гидроколлоидов на основе модифицированного крахмала, которая предполагает снижение содержания казеина в составах до 50%.

Литература

1. Склеивание: Мат. семинара при Междунар. центре экономики, науки и техники. СПб., 1997.
2. Coating. 1999. №4. P. 144–142.
3. Патент №19521564 (Германия). 1997
4. Патент №4804414 (США). 1989.
5. Патент №5176916 (США). 2000.

ХИТОЗАН РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНИ ДЕЗАЦЕТИЛИРОВАНИЯ

С.Ш. Рашидова, Р.Ю. Милушева, Н.Л. Воропаева, И.Н. Рубан

Институт химии и физики полимеров АН РУз, ул. А. Кадыри, 7б, Ташкент (Узбекистан) E-mail: polymer@rol.uz

Степень дезацетилирования (СДА) – один из наиболее важных химических параметров, характеризующих хитозан (ХТЗ), полученный после процессов дезацетилирования и характеризующий состав макромолекулярной цепи биополимеров – хитозана. Значения СДА влияют на такие свойства этого природного полимера, как растворимость в водно-кислых растворах, набухание в воде, способность к биодеградации, биологическая активность. Эти параметры определяют потенци-

ально возможное применение данного полимера для технологий, позволяющих использовать его в различных сферах человеческой деятельности, в том числе в сельском хозяйстве.

Из литературных данных известно, что при обработке растений хитозаном СДА молекулярная масса и химическая структура хитозана оказывают существенное влияние на обмен веществ растений. Начальное взаимодействие хитозана – поли(N-ацетилглюкозоамина) с клетками растений или протопластов зависит от этих параметров. Частичное N-ацетилирование или фрагментация ХТЗ уменьшают его способность индуцировать защитную реакцию организма. По данным авторов [6], СДА ХТЗ в пределах 60–98% не влияет на противовирусную активность ХТЗ в опытах на растениях фасоли, но имеет значение в опытах на картофеле [7]. Зависимость противовирусной активности от концентрации препарата и молекулярной массы, как и от СДА, по-разному проявляется на различных видах растений. Это позволяет предположить, что противовирусная активность ХТЗ опосредована его влиянием на растение. Противовирусная активность зависит также и от молекулярной массы ХТЗ. Высокомолекулярные хитозаны эффективнее, чем олигомеры, подавляют инфекции, вызываемые различными вирусами в растениях фасоли [8].

Цель данного исследования – получение производных хитина (хитозана разной степени дезацетилирования) из отходов шелкомотальных производств – куколок тутового шелкопряда при варьировании концентрации щелочи, времени, температуры, растворителя и других параметров; изучение кинетики в процессе отбора образцов на различных стадиях дезацетилирования; проведение физико-химических и структурных исследований; тестирование образцов на биологическую активность.

Дезацетилирование хитина проводили в гетерогенных условиях, приводящих к получению продуктов блоксополимерной структуры. Образцы хитозана были получены при повышенной температуре и различном времени реакции в растворах высококонцентрированной щелочи (табл.) [9].

Средняя молекулярная масса хитозана была определена вискозиметрическим методом, используя выражение Марка–Хаувинка [10]. В качестве растворителя была использована система, содержащая 0,33 М CH_3COOH и 0,3 М NaCl (M_V от 13000 до 135000), используя литературные значения для $K=3{,}41\cdot10^{-3}$ и $\alpha=1{,}02$ [11]. M_V хитозана невысока и колеблется от 50000 до 90000.

Зависимость СДА образцов от режимов выделения хитозана Т, C_{NaOH}, время реакции

№	Режимы выделения Т, °С – C_{NaOH},% – время реакции, ч	Выход, %	$M_V \cdot 10^3$	СДА, %
1.	100–40–2	55,81	66,1	74,2
2.	100–40–6	63,26	86,2	70,6
3.	120–40–2	44,29	67,5	92,0
4.	120–50–8	42,17	50,0	88,2
5.*	100–40–6	85,34	100,6	69,0

* *Palaemon elegans.*

Быстрый и точный метод определения СДА хитозана важен как для изучения этого полисахарида, так и для технологий, позволяющих использовать его в медицине и сельском хозяйстве. Титрование аминогрупп применяется для этих целей наиболее часто. Однако если СДА образцов низкая, растворимость ХЗ уменьшается, поэтому в некоторых случаях этот метод становится неприемлемым. Это не относится к технике ИК-спектроскопии и ^{13}C-ЯМР-спектроскопии, которые могут быть использованы даже для нерастворимых материалов (KBr-таблетки). Для расчетов СДА был использован метод Muzzarelli. СДА вычислялась из значения интенсивности поглощения связи: отношение $A_{амидный\ пик} / A_{контрольный\ пик}$. СДА рассчитывается используя выражение:

$$\text{Степень N-ацетилирования (\%)} = (A_{1650} / A_{3450}) \cdot 115$$

После дезацетилирования хитина в гетерогенных условиях на ИК-спектре наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения Амид I связи и превращение в Амид II с более низкой частотой. Превращение в NH_2-группы было зафиксировано появлением новой полосы при 1587–1592 см$^{-1}$. Интенсивность пика полосы поглощения Амид II более высока у хитозана, полученного при более низкой температуре, и имеющего более высокую степень СДА. Также не происходит разрешения дуплета NH-связи при 3300 и 3100 см$^{-1}$.

CP/MAS ^{13}C-NMR-спектры были сняты на UNITY 400(100 MHz) NMR спектрометре при комнатной температуре. ^{13}C-NMR-спектры показали сильное уменьшение интенсивности пика метил (CH-) и карбонил (C=O) пиков в образце хитозана. Почти полное отсутствие релаксирующей характеристики для метилкарбонильного сигнала (при

23 ppm) также как карбонилуглеродного (при 174 ppm), подтверждают высокую степень СДА хитозана.

Кроме того, изучены физические, физико-химические свойства систем на основе хитозана различной степени дезацетилирования и их структурные особенности. При биологическом тестировании растворы на основе хитозана различной степени дезацетилирования наносятся на поверхность семян методом капсулирования. В серии лабораторных опытов установлена высокая биологическая активность полимерных покрытий семян, которая выражается в улучшении их посевных качеств, лабораторной всхожести, уменьшении заболеваемости растений. Работа проводилась в лабораторных условиях на семенах хлопчатника сорта Аккурган 2.

Семена проращивали на фильтровальной бумаге и в песке по общепринятой методике. Обработку семян проводили хитозаном различной степени дезацетилирования. Испытывались образцы ХТЗ из хитина *Bombyx mori* и креветок *Palaemon elegans*, полученных при различных режимах обработки и различной степени дезацетилирования 70–92%. Всхожесть семян, обработанных ХТЗ, на 4–18% превышала контроль, корни проростков также превышали контроль на 0,26–2,43 см. Отмечена аналогичная тенденция по высоте проростков и накоплению сухого вещества. Наибольшая ростостимулирующая активность выявлена у образцов ХТЗ с более низкой степенью дезацетилирования 70% как для *Bombyx mori*, так и для *Palaemon elegans*: лабораторная всхожесть 94–96% (контроль – 78%). Растворы высокомолекулярных хитозанов, наносимые на поверхность семян, обладают большей вязкостью, лучшей адгезией к семенам и вследствие этого обладают более высокой биологической активностью, что коррелирует с результатами работы [8].

Кроме того, заложены опыты по изучению влияния хитозана на развитие нематод в закрытом грунте. Предварительные эксперименты показали, что внесение хитозана под корневую часть растений томата в почву приводит к улучшению их роста и развития; снижению заражаемости нематодами и увеличивает урожайность на 1,2 и 2,2 кг/м^2; опрыскивание хитозаном при цветении растений томата два раза с интервалом 15 дней приводит к снижению заражаемости нематодами, улучшению их роста и развития и увеличению урожайности на 2,4 кг/м^2 по сравнению с контролем.

Таким образом, проведенные исследования позволяют заключить, что, варьируя условиями проведения реакции дезацетилирования хито-

зана, удается получать хитозан с регулируемой степенью дезацетилирования, который обладает различной биологической активностью. Проведенные исследования подтверждают перспективность применения производных хитозана с различной степенью дезацитилирования в качестве стимуляторов роста и развития растений при капсулировании семян различных сельскохозяйственных культур.

Работа выполнена в рамках гранта № 88-04 и соответствующего контракта Фонда поддержки фундаментальных исследований АН РУз «Установление взаимосвязи между степенью дезацетилирования хитозана и биологической активностью».

Литература

1. Muzzarelli R.A.A. Chitin. Oxford: Pergamon Press, 1977. 573 p.
2 Плиско Е.А., Нудьга Л.А., Данилов С.Н. // Успехи химии. 1977. Т. 46. Вып. 8. С. 1470–1487.
3. Chitin and Chitosan: Sources, Chemistry, Biochemistry, Physical Properties and Application / Ed. T. Anthonsen. L.; N.Y.: Elsevier. 1990. 918 p.
4. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ / Под ред. В.И. Петрова. М., 1984. С. 301–305.
5. Деханд И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. ИК-спектроскопия полимеров. М., 1976. С. 472–473.
6. Paspiezny H., Struszozyk H., Chirkov S.N., Atabekov J.G. // CHITIN WORD / Ed. By Karnicki Z.S.: Wirshaftsverlag NW, 1995. P. 246–254.
7. Чирков С.Р., Ильина Ф.В., Сургучева Н.А. и др. // Физиология растений. 2001. Т. 48. №6. С. 890–896.
8. Чирков С.Р., Сургучева Н.А., Гамзазаде А.И. и др. // ДАН РАН. 1998. Т. 30. №2. С. 271–273.
9. Sayora Rashidova, Martin Peter, Rakiya Milusheva, Nadejda Voropaeva, Igor Ruban, Characterization of deacetylated chitosan from chrysalis of silkworm Bombyx mori, In the book «World polymer congress MACRO 2004». 2004. P. 53–95.
10. Шатенштейн А.И., Вырский Ю.П. Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров. М.; Л., 1969. 188 с.
11. Roberts A.F.R. Chitin Chemistry, Hounmills Macmillan, Press Ltd., 1992. P. 106–110.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХИТИНА ИЗ ВЫСШИХ ГРИБОВ *PLEUROTUS OSTREATUS*

Р.Ю. Милушева, Н.Л. Воропаева, А.М. Футорянская, Н.Д. Карева, И.Н. Рубан, С.Ш. Рашидова

Институт химии и физики полимеров АН РУз, ул. А.Кадыри, 7б, Ташкент (Узбекистан) E-mail: polymer@rol.uz

По своим физико-химическим характеристикам хитин грибов значительно отличается от хитина ракообразных, насекомых и гидробионтов, поскольку в грибах он находится не в свободном состоянии, а связан ионными или водородными связями с полисахаридами, липидами, белками и микроэлементами и выделение его в основном происходит в виде хитинглюканового комплекса (ХГК).

ХТК представляет собой разветвленный полисахарид переменного состава, в котором основной цепью является хитин, а боковыми – α-1,4- и α-О-1,3-глюканы. Хитин грибов специфичен даже для определенного вида грибов, особенно заметны различия хитина из высших и низших грибов [1–2].

Выделение хитина из грибов основано на обработке грибной биомассы растворами кислот и щелочей различной концентрации. Деградация биополимера осуществляется в основном за счет отрыва глюкановых цепей и увеличения содержания хитина в ХТК. Исследования по кинетике выделения хитина, особенностям надмолекулярной структуры в зависимости от различного вида обработки при выделении представляют значительный интерес, так как открывают перспективы использования хитина в различных областях народного хозяйства. Объектами нашего исследования для выделения хитина являются совершенные грибы *Pleurotus ostreatus*.

Отбор грибной массы проводился при полном формировании плодового тела гриба, выращенного поверхностным способом.

Существующие методики выделения хитина из грибной массы [3, 4] используют концентрированные щелочи (до 40–50%) при повышенных температурах. Эти методики являются экологически небезопасными из-за возможных загрязнений окружающей среды. Нами использовались более мягкие условия выделения хитина. Выделенные образцы хитина из грибов *Pleurotus ostreatus*, характеризуются понижен-

ным содержанием азота в образцах по сравнению с теоретически рассчитанным содержанием ($N_{теорет}$ = 6,87). Содержание азота в образцах колеблется от 1,71 до 5,10%. Выход хитин-глюканового комплекса при увеличении концентрации щелочи от 1 до 10% уменьшается с 33,0 до 15,0% соответственно. Содержание же хитина в хитин-глюкановом комплексе, рассчитанно по данным элементного анализа, составляет 17,25–73,91%. Максимальное содержание хитина – до 74% содержится в образце, полученном при 4 ч ведении процесса и концентрации щелочи – 3%, при увеличении концентрации щелочи содержание хитина несколько понижается и составляет 17,25% при 10% концентрации щелочи. Таким образом, наиболее оптимальной является концентрация щелочи 3%. При варьировании времени ведения процесса выявлено, что при увеличении времени проведения процесса с 2 до 4 ч происходит увеличение выхода как хитин-глюканового комплекса, так и самого хитина, выход которых составляет 28,4 и 73,91%, соответственно. Дальнейшее увеличение времени процесса нецелесообразно, так как это приводит к снижению конверсии целевого продукта до 32,46%.

ИК-спектроскопические исследования хитина, выделяемого из совершенных грибов *Pleurotus ostreatus*, проводили на спектрофотометрах UR-20 и SPECORD-75 IR. На ИК-спектрах выделенных образцов хитинов из гриба *Pleur. ostreatus* – выявлена широкая полоса поглощения в области 3300–3500 $см^{-1}$ (валентные колебания NH и OH-групп, включенных в водородные связи различных типов) и полоса поглощения в области 1000–1100 $см^{-1}$, обусловленная различными типами деформационных колебаний –CH, $–CH_2–OH$, –O–OC. Обнаруживается полоса поглощения в области 1620–1650 $см^{-1}$ (Амид I), связанная с группировкой O=C–NH, которая свойственна α-хитину, найденному у некоторых грибов и в кутикулах беспозвоночных [5]. В зависимости от концентрации щелочи при выделении хитина эта полоса различной интенсивности: наиболее четкий пик у образцов хитина, выделенного при использовании концентрации щелочи 3 и 7% соответственно. Уменьшение концентрации щелочи до 1% (пик ацетамидной группировки слабой интенсивности) указывает на недостаточную степень выделения чистого хитина. Увеличение концентрации щелочи до 10% приводит к снижению интенсивности основного пика ацетамидной группировки при 1650 $см^{-1}$, что свидетельствует о частичной деструкции хитина до D-глюкозамина. При варьировании времени проведения процесса от 2 до 10 ч на ИК-спектрах также четко прослеживается ди-

намика процесса выделения хитина: так, при увеличении времени реакции с 2 до 6 ч интенсивность пика ацетамидной группировки увеличивается, наиболее четкие пики, соответствующие группировкам Амид-I, наблюдаются при 4 и 6 часовом ведении процесса. Данные элементного анализа также свидетельствуют о достаточной конверсии хитина при 4-часовом проведении процесса (содержание N=5,10%, что соответствует 73,91% хитина в хитин-глюкановом комплексе при формирования опорного скелета клеточной стенки гриба).

Рентгенографические исследования под большими углами для всех образцов проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3, используя монохроматическое излучение. Были отсняты образцы исходного гриба, хитина, выделенного при различной концентрации щелочи 10, 5,7, 3,1 и различной продолжительности процесса – 2, 4, 6, 8, 10 ч. Как показали рентгенограммы полученных образцов, исходный гриб представляет собой аморфный материал. Дифрактограмма образует почти прямую линию без каких либо признаков упорядочения. На рентгенограммах хитина, выделенных при различных режимах обработки, появляются размытые пики слабой интенсивности в области 2 7Q 0 = 20, 50, 0, что свидетельствует об аморфной структуре выделенных хитинов и, по всей видимости, о выделении не самого хитина, а хитин-глюканового комплекса.

Микроскопические исследования внешнего вида, формы, размеров образцов проводились с помощью оптического микроскопа МБИ-6 в проходящем и поляризованном свете. Микроскопические исследования на оптическом уровне обнаруживают неупорядоченные частицы разной формы и размеров в виде порошка и пленкоподобных образований зернистого или сглаженного характера, которые иногда незначительно светятся в поляризованном свете, что предполагает наличие анизотропии и что коррелирует с дальнейшими исследованиями. При более высоких увеличениях на РЗМ-уровнях для исходного образца наблюдается четко выраженная ориентированная слоистая структура или сглаженная, очевидно, за счет жировосковых веществ и различных примесей, присутствующих в грибах. После щелочной обработки выявляются в основном частицы сглаженной или зернистой структуры, иногда с сохранением ориентированных элементов, более четко выраженными при более высокой концентрации щелочи (10%), что, возможно, свидетельствует о лучшей степени очистки. Эти результаты коррелируют с данными [6], где также после удаления жировосковых примесей в об-

работанном продукте появляются элементы «зернистой» структуры. Увеличение концентрации щелочи приводит к изменению морфологии и появлению ориентированных структурных элементов, напоминающих микрофибриллы хитина. Учитывая морфологические картины клеточной стенки грибов, можно предположить, что хитиновый слой является первым внутренним слоем клеточной стенки.

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать заключение о том, что из грибной массы ввиду особенностей состава и прочности β-(1-3) гликозидной связи происходит в основном выделение не хитина, а хитин-глюканового комплекса (ХГК). Именно хитин-глюкановый комплекс обладает биологической активностью, и большинство исследователей, работающих с этими объектами, разделение комплекса на хитин и глюкан не проводят [7].

Литература

1. Терешина В.М., Марьин А.П., Косяков В.Н., Козлов В.Н., Феофилова Е.П. // Прикладная биохимия и микробиология. 1999. Т. 35. №4. С. 432–436.
2. Шабрукова Н.В., Гамаюрова В.С., Шестакова Л.М. // Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана: Мат. VII Междунар. конф., СПб, 2003. С. 60–62.
3. Muzzarelli R.A., Tanfani F., Scarpini G. Chelating film-forming, and coagulating abiility of chitosan-glucan complex from Aspergillus niger industriawasts // Biotech. and Bioeng. 1980. V. 22. P. 885–896.
4. Muzzarelli R.A.A.Niatural chelating polymers. Pergamonpress, 1973. V. 309.
5. Rudall K.M., Kenchington W. The chitin system // Biolog. Rev. 1973. P. 597–636.
6. Немцев Д.В. Образование хитин-глюканового комплекса в процессе онтогенеза Aspergillus Niger: Автореф. … дис. канд. хим. наук. М., 1999. 24 с.
7. Феофилова Е.П., Терешина В.М., Меморская А.С. Новая отрасль биотехнологии – медицинские препараты на основе полиаминосахаридов грибов // Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана: Мат. VII Междунар. конф., М.; Щелково, 2001. С. 248–251.

ВОЗМОЖНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАННОГО ХИТОЗАНА В КАЧЕСТВЕ ИНДУКТОРА БОЛЕЗНЕУСТОЙЧИВОСТИ ЯРОВОЙ ПШЕНИЦЫ

Г.Л. Иващенко[1], Н.Г. Базарнова[1], Л.К. Яценко [2], В.Е. Иващенко[3]

[1]Алтайский государственный университет, пр-т Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия) E-mail: reginald@ngs.ru

[2]Алтайский научно-исследовательский институт земледелия и селекции, Научный городок, Барнаул, 656910 (Россия)

[3]Кемеровский государственный университет, ул. Красная, д. 6, Кемерово, 650043 (Россия)

В настоящее время много внимания уделяется использованию регуляторов роста растений для повышения уровня сельскохозяйственных культур. Регуляторы роста растений значительно уступают пестицидам (гербицидам, инсектицидам, фунгицидам) как по масштабам производства, так и по затратам [1–4]. Предполагается, что в ближайшем будущем капиталовложение в эту отрасль будет быстро возрастать.

Одной из причин этого является то, что в результате селекции, направленной на повышение продуктивности растений, создаются генотипы с высокой активностью генов, отвечающих за повышение урожайности, качество сельскохозяйственной продукции (масличность, сахаристость и т. д.), но с пониженной активностью генов, отвечающих за устойчивость к патогенам и экстремальным факторам среды обитания. В научной литературе описаны случаи, когда такие слабоактивные гены активировали биологически активными веществами [1–3, 5].

Активным индуктором болезнеустойчивости сельскохозяйственных культур к болезням является хитозан. Впервые эффективность хитозана в защите растений продемонстрировал профессор Хадвигер в 1986 г. [2]. При предпосевной обработке семян сельскохозяйственных культур в небольших дозах он действует как индуктор устойчивости (особенно зерновых злаков) растений к болезням. Хитозан укрепляет стебель растений за счет утолщения, предохраняет их от полегания, способствует увеличению корневой системы.

Механизм защитного действия хитозана на культурах клеточных тканей растений раскрыт учеными Квебекского университета [2]. Он заключается в индуцировании синтеза хитиназ и хитозаназ растениями после их обработки хитозаном. Под его действием отмечен также лизис клеточных стенок фитопатогенных грибов индуцированными хитозаназами. Другой механизм защиты растений от инфекций грибных патогенов при воздействии хитозаном на растения заключается в блокировании хитинолитических ферментов гриба растительными ликтинами, индуцируемыми хитозаном. В результате гриб утрачивает способность к нормальному онтогенезу.

Росторегулирующая активность хитозана, вероятно, объясняется тем, что при разложении его образуется легко усвоямый азот. Росторегулирующие свойства хитозана, помимо увеличения урожайности, косвенно способствуют борьбе с патогенами, так как более сильное растение лучше борется с патогенами и неблагоприятными условиями.

В своей работе мы проводили испытание карбоксиметилированного хитозана (КМХТ) в качестве протравителя семян яровой пшеницы в 2002 г.

Цель опыта – определить влияние протравливания карбоксиметилированным хитозаном на вредоносность корневых гнилей и урожайность яровой пшеницы.

Опыт закладывался на поле Алтайского НИИ земледелия и селекции сельскохозяйственных культур и включал следующие варианты протравливания:

1. Карбоксиметилированный хитозан, порошок, 80 г/т;
2. Нарцисс, порошок, 80 г/т (эталон);
3. Контроль без обработки.

Нарцисс – препаративная форма, включающая в себя 50% хитозана, 20% глютоминовой и 30% янтарной кислот. Почва опытного участка – чернозем выщелоченный среднеглинистый. Расположение опытных делянок было систематическое. Размер делянки 50 м^2. Культура – мягкая яровая пшеница Алтайская-50. Нормы высева – 5,0 млн. шт. на гектар, четырехкратная повторность опыта. Расход воды при протравливании – 10 л/т. В фазу кущения посевы опрыскивали против сорных растений гербицидами Пума-супер и Гранстаром. Урожай учитывали сплошным методом, с последующим взвешиванием на площадочных весах. Затем урожайность приводили к 100% чистоте и 14% влажности зерна.

Учеты развития болезней осуществляли в соответствии с существующими методиками [6, 7].

В период роста растений пшеницы визуально не отмечено значительных различий между состоянием растений по вариантам опыта. В условиях 2002 г. развитие листестеблевых инфекций на растениях было слабым (бурая ржавчина), ржавчина появилась поздно и не вызвала существенного снижения урожая. Каких-либо различий в развитии листостеблевых инфекций в зависимости от вариантов опыта установить не удалось.

Был проведен анализ корневых гнилей в период цветения и полной спелости растений пшеницы (табл. 1).

Из результатов анализа следует, что в период цветения растения на вариантах с протравливанием были более здоровы, чем на контрольном варианте. К полной спелости развитие и особенно распространение болезни на контроле возросло, были поражены практически все растения. Существенных различий по поражению растений корневыми гнилями по вариантам протравливания не наблюдалось.

Продуктивность культуры по вариантам опыта приведена в таблице 2.

Наименьшая существенная разница ($НСР_{0,5}$) = 1,9 ц.

По итогам учета продуктивности культуры можно отметить следующее: протравливание семян пшеницы КМХТ и Нарциссом в дозе 80 г/т привело к существенному увеличению урожайности. Повышение продуктивности культуры объясняется росторегулирующими и фунгицидными свойствами КМХТ и Нарцисса. Помимо вышесказанного, отметим, что КМХТ является хорошим пленкообразователем. Это свойство усиливается тем, что пленка имеет оптимальную влагоудерживающую способность и обладает селективными свойствами в отношении O_2 и CO_2, она является препятствием для проникновения патогенов.

Таблица 1. Развитие и распространение (%) корневых гнилей на яровой пшенице «Алтайская 50»

Вариант	Цветение		Полная спелость	
	развитие	распространение	развитие	распространение
КМХТ, 80г/т	3,4	26,5	7,2	45,8
Нарцисс, 80 г/т	3,3	27,0	6,5	46,0
Контроль	7,4	48,1	19,6	93,0

Таблица 2. Урожайность яровой пшеницы при обработке семян (14% влажность, 100% чистота)

Вариант	Урожайность, ц/га	± к контролю
КМХТ, 80г/т	24,9	3,8
Нарцисс, 80 г/т	25,2	4,1
Контроль	21,1	–

Таким образом, обработка семян хитозаном обеспечивает нам тройной эффект:

– защитные свойства при покрытии семян пленкой из хитозана;

– росторегулирование;

– индуцирование защитных свойств растений.

Следовательно препараты на основе хитозана благодаря своей комплексности имеют существенные преимущества по сравнению с химическими препаратами.

Литература

1. Гамзазаде А.И., Исмаилов Э.Я., Тютерев С.Л. Новая модификация индуктора болезнеустойчивости растений и регулятора роста // Новые достижения в исследовании хитина и хитозана: Мат. VI Междунар. конф., М.; Щелково, 2001. С. 83–87.
2. Бегунов И.И., Надыкта В.Д., Исмаилов В.Я. Индуцированная устойчивость озимой пшеницы к корневым гнилям // Материалы VI Международной конференции «Новые достижения в исследовании хитина и хитозана», Москва–Щелково, 2001. С. 81–82.
3. Кожушко И.Б., Кравцова Н.Н., Тихончук П.В. Действие хитозана на соевую цистообразующую нематоду // Защита и карантин растений. 2003. №8. С. 29.
4. Бегунов И.И. Нарцисс для предпосевной обработки семян // Защита и карантин растений. 2000. №9. С. 38.
5. Матевосян Г.Л., Кудашов А.А., Езаов А.К., Сотник В.Г. Действие фиторегуляторов на рост, развитие, урожайность и качество плодов томата в защищенном грунте // Агрохимия. 2001. №11. С. 49–58.
6. Доспехов Б.А. Методические указания по оценке фитосанитарного состояния посевов пшеницы. Л., 1985. С. 34.
7. Доспехов Б.А. Методика полевого опыта с основами статистической обработки результатов исследований. М., 1985. С. 351.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КАРБОКСИМЕТИЛХИТОЗАНА, С ПЕРЕХОДНЫМИ 3D- МЕТАЛЛАМИ

С.Ш. Рашидова, С.Р. Пулатова, Р.Ю. Милушева,

Н.Д. Карева, Н.Л. Воропаева, И.Н. Рубан

Институт химии и физики полимеров АН РУз, ул. А. Кадыри, 7б, Ташкент (Узбекистан) E-mail: polymer@rol.uz

Уже более 50 лет химические превращения хитина и хитозана вызывают большой интерес у ученых. И это не случайно, т.к. функциональные группы хитина ($X_т$) и хитозана ($X_З$) близки к целлюлозе, однако они имеют различные свойства.

Широкое применение $X_З$ и его производных обусловлено их уникальными физико-химическими свойствами. В первую очередь это связано с их избирательной сорбционной способностью. Наличие электроно-донорных амино- и гидроксильных групп дает возможность для введения различных ионогенных групп кислотного и основного характера, что обуславливает применение $X_З$ и его производных для разделения и очистки биологически активных соединений.

Известна также способность $X_З$ и его производных образовывать прочные комплексы с металлами переменной валентности, в частности, с переходными 3d-металлами. Это находит применение в биотехнологических процессах, в сельскохозяйственном производстве, например, для обработки семян различных сельскохозяйственных культур и других сферах деятельности человека.

Наличие в молекуле $X_З$ свободных аминогрупп дает возможность проводить синтез избирательно замещенных производных, в частности, получение простого эфира $X_З$ карбоксиметилхитозана ($КМХ_З$), который был получен методом алкилирования в среде изопропанола при различном соотношении компонентов, варьировании продолжительности процесса и температуры. В состав синтезированного $КМХ_З$ входят как карбоксильные, так и аминогруппы. Элементный анализ показывает, что содержание азота в $КМХ_З$ составляет 6,15% (теоретически – 6,3%).

С помощью потенциометрического титрования в широком интервале pH был изучено поведение макромолекул хитозана. Карбоксиметиловые эфиры хитозана, содержащие различные по заряду ионогенные группы (аминные и карбоксильные) с фиксированным положением в

элементарных звеньях макромолекул, обладают свойствами полиамфолитов. Наличие в $КМХ_3$ карбоксильных и аминогрупп придают ему растворимость в щелочной и кислой средах. В интервале pH 3–11 система карбоксиметилхитозан – вода переходит из гомогенного в гетерогенное при pH 3,7–3,9, и вновь в гомогенное состояние при pH 10,5–10,7. При этом происходит изменение степени ионизации функциональных групп полимера и образование внутренней соли в изоэлектрической области.

Для идентификации полученного $КМХ_3$ были проведены ИК-спектроскопические исследования, представленные на рисунке 1.

Проведены ИК-спектроскопические исследования образцов $КМХ_3$, пленки которых отливали в кислой и щелочной среде. В кислой среде имеется полоса поглощения ионизованных карбоксильных групп при 1725 $см^{-1}$. Наблюдается слабое поглощение в спектре в области 1600–1700 $см^{-1}$, очевидно, связанное с наличием в $КМХ_3$ ацетильных групп (валентные колебания –СО –групп-Амид I).

Основной целью нашей работы явилось получение полимерметаллокомплексов (ПМК) на основе $КМХ_3$ с ионами металлов ПМК $КМХ_3$. Проводимые реакции модификации природных полимеров с целью улучшения их комплексообразующих свойств, в частности, получение КМХз не затрагивают основную цепь полимерного носителя.

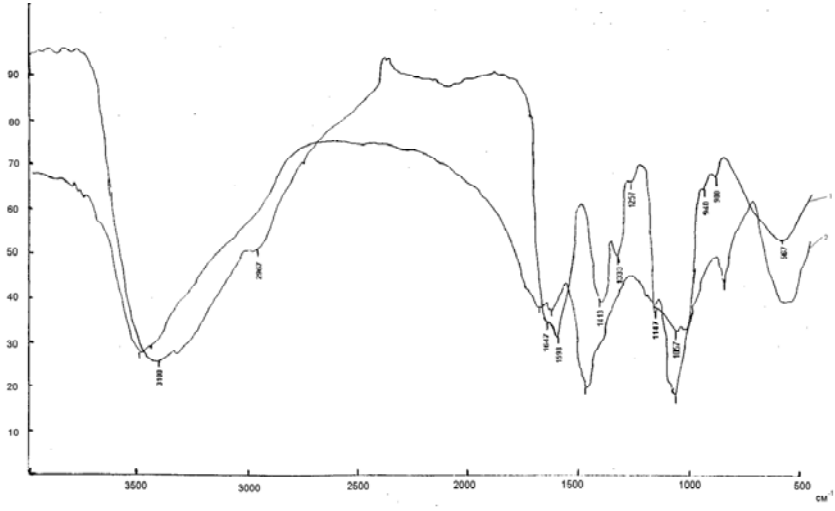


Рис. 1. ИК-спектры образцов КМХ: 1 – кислая среда; 2 – щелочная среда

Исходный $КМХ_3$ растворяли в 2%-ной уксусной кислоте в течение суток при комнатной температуре. Затем в раствор добавляли заданное количество соли металла (Ме) и перемешивали в течение нескольких часов при комнатной температуре. С помощью осадителя выделяли комплекс и промывали до отрицательной реакции на ионы металла в промывных водах. Расчет содержания металлов в ПМК $КМХ_3$ приведен в таблице 1.

Найденные условия позволяют достаточно легко выделить ПМК $КМХ_3$ из растворов с выходом от 64,1% до 91,6%. Состав комплексов металлов изменяется от 1 : 2; 1 : 4; 1 : 8. При этом образуются комплексы с содержанием ионов металлов в пределах 1,71–6,9%. Анализ полученных данных показывает, что в изученных системах происходит преимущественно формирование ПМК в составе 1 : 2.

На рисунке 2. приведены ИК-спектры полученных ПМК $КМХ_3$ с различным соотношением $КМХ_3$: Ме. Известно, что связь между лигандами и ионами металла может осуществляться в результате их донорно-акцепторного взаимодействия. Поэтому можно предположить, что наличие свободной электронной пары у атома азота, входящего в состав $КМХ_3$, обуславливает образование координационной связи с ионами переходных металлов.

Анализ изменений в спектрах ПМК $КМХ_3$ в зависимости от содержания ионов металла показывает, что эти изменения могут служить качественным критерием для оценки содержания ионов металла в ПМК $КМХ_3$.

Таблица 1.

№	Соль	Соотношение $КМХ_3$: Ме	Выход, %	Содержание металла, %		Расход осадителя, л/г
				теоретически	практически	
1.	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	2 : 1	64,1	10,39	2,71	0,00298
2.	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	4 : 1	75,29	6,76	3,15	0,0024
3.	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	8 : 1	82,01	3,14	2,96	0,0011
4.	$CuCl_2\ 2H_2O$	4 : 1	69,73	6,3	4,79	0,0014
5.	$CuCl_2\ 2H_2O$	2 : 1	56,75	11,2	5,86	0,0023
6.	$CuCl_2\ 2H_2O$	8 : 1	73,61	3,39	3,29	0,0096
7.	$NiCl_2\ 6H_2O$	4 : 1	79,20	6,76	3,25	0,0018
8.	$NiCl_2\ 6H_2O$	2 : 1	73,65	10,39	6,88	0,0019
9.	$NiCl_2\ 6H_2O$	8 : 1	91,55	3,14	2,74	0,0099
10.	$MnCl_2\ 4H_2O$	8 : 1	83,80	2,92	1,71	0,0087
11.	$MnCl_2\ 4H_2O$	4 : 1	74,86	5,49	3,50	0,0020
12.	$MnCl_2\ 4H_2O$	2 : 1	68,86	9,75	2,83	0,0017

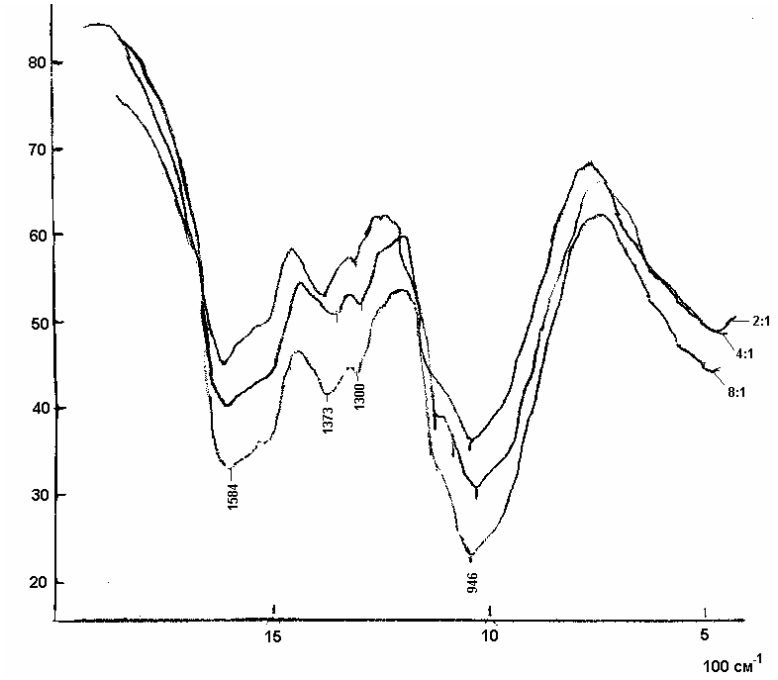


Рис. 2. ИК-спектры образцов КМХ с ионами металлов

Таким образом, проведенные исследования позволяют заключить, что варьируя условиями получения ПМК с КМХз можно сформировать комплексы различного состава, содержащие ионы металлов (Co^{+2}, Cu^{+2}, Ni^{+2}, Mn^{+2}) от 1,71 до 6,9%, что открывает возможности создания новых полимерных материалов с контролируемым содержанием ионов металлов в них.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ТОРФА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПРЕПАРАТОВ С ВЫСОКОЙ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТЬЮ

А.А. Иванов[1], А.В. Савельева [1], Н.В. Юдина[1], О.И. Ломовский[2], О.А. Рожанская[3]

[1] Институт химии нефти СО РАН, Томск (Россия)
E-mail: ivanov@ipc.tsc.ru

[2] Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск (Россия)

[3]Сибирский НИИ кормов СО РАСХН, Новосибирская область, п. Краснообск

Создание новых экономичных и экологически чистых технологий выделения биологически активных веществ из растительного сырья на сегодняшний день является актуальной проблемой. Большие запасы торфа в стране, особенно в Западной Сибири, высокая ценность его органической части обусловливают необходимость комплексного подхода к использованию торфа. Создание торфяных препаратов, обладающих физиологической активностью, включает решение двух задач: увеличение выхода и повышение активности гуминового комплекса. Для развития современных производств особое значение приобретает разработка принципиально новых и экологически безопасных способов воздействия на вещество, таких как методы механохимии. Механохимические методы получения биологически активных веществ растительного происхождения основаны на твердофазном превращении этих веществ в растворимые формы путем механической обработки смесей порошков растительного сырья и специально подобранных реагентов. Использование предварительной механической активации позволяет достигать максимальной эффективности на стадии последующего экстрагирования. Существенными преимуществами механохимического подхода является исключение из технологии большого количества органических растворителей, снижение материальных и трудовых затрат на производство.

Цель данной работы – определение условий проведения механообработки торфов для получения препаратов с высокой реакционной и биологической активностью.

В качестве объектов исследования выбраны два вида торфа: верховой торф Темного месторождения Томской области, отнесенный к моховой группе с низкими показателями степени разложения (5 мас.%) и зольности (4 мас.%) и низинный – Таганского месторождения Томской области, древесной группы с высокой степенью разложения (30 мас.%) и зольностью (25 мас.%).

Механическую обработку торфов проводили в виброцентробежной мельнице-активаторе проточного типа ВЦМ-10 (разработка Института химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск). В качестве воздействующих тел использовали стальные шары диаметром 10 мм. Ускорение шаров составляло 180 м/с^2. Время пребывания обрабатываемых веществ в зоне обработки – 2 мин при комнатной температуре.

Нами была сделана попытка, повлиять на эффективность выделения компонентов торфов, совместив механообработку со щелочным (3% NaOH) и ферментативным гидролизом. Ферментативный гидролиз проводился с целлюлозолитическим ферментом целловиридином (0,5% ЦВ).

Рентгенофлуоресцентным анализом было установлено, что изменение в содержании металлов и микроэлементов в исходных и обработанных торфах изменяется в пределах ошибки при обработке в мельнице ВЦМ-10, т.е. его минералогический состав практически не изменяется. Следовательно, в течение 2 минут не происходит взаимодействия органического вещества торфа с материалом механоактиватора.

Анализ результатов химического группового состава торфов показал, что обработка верхового и низинного торфов в ВЦМ снизила содержание липидов (табл. 1).

Содержание ГК в торфе увеличивается при переходе от верхового к низинному типам торфа. Обработка верхового торфа в ВЦМ-10 приводит во всех случаях к повышению выхода ГК. При обработке низинного торфа в щелочной среде происходит резкое снижение количества ГК за счет образования ВР гуматов. В процессе обработки изменяется соотношение выделенных ВР фракций – ПС и ПФ. Суммарное содержание ВР веществ, в том числе и ПС в древесном торфе низинного типа значительно меньше, чем в верховом.

Таблица 1. Изменение выходов липидов, гуминовых кислот, полисахаридов и полифенолов после обработки верхового торфа в ВЦМ-10 и АПФ-4

Условия обработки	Содержание, % мас.				
	липиды	ГК	ВР фракции		
			ПС	ПФ	Σ ВР
Верховой торф, ВЦМ-10					
Исходный торф	2,8	22,4	0,2	1,1	1,3
Без добавок	1,9	28,1	2,4	3,4	5,8
0,5% ЦВ	1,9	29,9	3,0	6,1	9,1
3% NaOH	1,1	25,6	4,4	2,7	7,1
Низинный торф, ВЦМ-10					
Исходный торф	0,8	28,3	0,1	0,3	0,4
Без добавок	0,6	35,7	0,4	1,7	2,1
0,5% ЦВ	0,6	37,1	1,0	1,5	2,5
3% NaOH	0,5	21,5	0,7	8,1	8,8

В данной работе изучалось влияние выделенных фракций торфов, полученных механохимическим способом, на процесс электровосстановления кислорода с целью оценки их реакционной способности.

Соединения в ПС, ПФ, ГК, представляющие собой полисопряженные системы с широким спектром функциональных групп, должны характеризоваться высокой реакционной способностью. При введении их в модельную систему последние играют роль инициаторов или ингибиторов реакции и изменяют скорость процесса электровосстановления кислорода.

В таблице 2 приведены коэффициенты каталитической активности для гуминовых препаратов, выделенных из исходных и механоактивированных торфов. Диспергирование торфа и обработка с целловиридином вызывают структурные превращения ПС, характеризующихся антиоксидантными свойствами. Ингибиторами процесса окисления среди обработанных образцов выступают суммарные ВР и ПФ фракции, выделенные из обоих торфов. Очевидно, за счет того, что при механоактивации со щелочью увеличивается выход ПФ, а среди них растет количество фенолкарбоновых кислот и кумаринов, их антиоксидантная активность повышается. Фракции ГК проявляют независимо от условий обработки только инициирующие свойства.

Таблица 2. Коэффициенты активности ПС, ПФ и ГК в процессе электровосстановления кислорода ($К \cdot 10^3$)

Условия обработки	ПС		ПФ		ВР вещества		ГК	
	$К_1$	$К_2$	$К_1$	$К_2$	$К_1$	$К_2$	$К_1$	$К_2$
Верховой торф								
Исходный	–6,0	–	+22,8	+1,0	+6,0	+1,3	–5,1	–2,6
Без добавок	+33,3	+18,8	+9,7	+2,0	+11,9	+7,4	–40,0	–6,7
0,5 % ЦВ	+14,3	+2,8	+8,5	+2,6	+10,0	+2,8	–9,8	–5,0
3 % NaOH	–4,0	–1,5	+22,0	+6,7	+8,0	+1,4	–6,5	–2,8
Низинный торф								
Исходный	–15,0	–5,0	+5,6	+2,8	+5,6	+1,1	–2,5	–1,5
Без добавок	+3,0	+1,4	+5,6	–	+2,2	+0,2	–15,0	–0,3
0,5 % ЦВ	+15,0	–	+4,9	+3,5	+2,6	+1,6	–7,7	–1,7
3 % NaOH	–12,0	–1,8	+26,2	+11,7	+6,6	+3,3	–8,1	–3,5

Проблема регуляции роста и развития растений является одной из наиболее важных в современной науке как в теоретическом, так и в практическом отношении. Для оценки биологической активности проведены эксперименты, где в качестве торфяного стимулятора были выбраны ВР вещества после механоактивации верхового торфа в ВЦМ-10 со щелочью (препарат В3) и характеризующиеся повышенной концентрацией ПС.

В результате вегетационных опытов по проращиванию семян пшеницы в растворе изучаемых веществ было установлено, что препарат В3 стимулирует рост побегов пшеницы и увеличивает их массу. Кроме того, по результатам опытов *in vitro*, где в состав питательных сред вводили данные вещества в разных концентрациях, было показано, что препарат В3:

– в концентрации 1 мг/л усиливает в 2 раза пролиферацию каллусной ткани рапса в присутствии фитогормона – ауксина;

– в концентрации 10 мг/л увеличивает частоту регенерации растений из каллусной ткани рапса и способен функционально заменить фитогормон – цитокинин;

– вызывает ускорение роста побегов и образование корней в первую неделю культивирования в концентрации 10 мг/л. Можно предположить, что он способствует адаптации изолированных почек к условиям *in vitro* и вызывает более раннее начало роста побега и корней рапса;

– способствует увеличению количества листьев на побеге в течение 4-х недель культивирования;

– обладает свойствами инициации морфогенетических процессов *in vitro*, ускоряет рост и развитие побегов и корней.

Таким образом, проведенные нами исследования позволяют заключить, что интенсивное диспергирование торфа можно рассматривать как перспективную операцию подготовки сырья для получения биологически активных препаратов с высокой реакционной активностью. При этом необходимо осуществлять индивидуальный подбор условий механоактивации. Перспективность получения из торфа биологически активных веществ и стимуляторов роста растений подтверждается их применением в небольших дозах по отношению к важным сельскохозяйственным культурам. В основу производства препаратов заложены доступная технология, стандартное оборудование, дешевые и малотоксичные химические реагенты.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОМОДИФИКАЦИИ ТОРФА В АТМОСФЕРЕ АЗОТА НА ВЫХОД И СВОЙСТВА ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

Н.В. Чухарева, С.Г. Маслов

Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, Томск, 634034 (Россия) E–mail: Natasha@tpu.ru

В продолжение исследований [1] по изучению состава и свойств гуминовых кислот (ГК) торфа было изучено влияние среды и температуры нагрева на изменение выхода и состава ГК. Ввиду того, что наряду с процессами распада и синтеза всех компонентов торфа могут иметь место и окислительно-восстановительные процессы, влияние которых на выход ГК необходимо исключить, для этого в качестве среды термообработки торфа была выбрана инертная среда.

В представленной работе был исследован торф месторождений Томской области переходного и низинного типов средней степени разложения. Характеристика объектов исследования представлена в таблицах 1, 2.

Таблица 1. Характеристика торфа

Месторождение	Ботанический состав, %	Тип, вид торфа	Степень разложения R , %	Технический анализ, %			Элементный состав, % на daf		
				W^a	A^d	V^{daf}	C	H	O+N+S
Большое Пивоваровское	сфагнум – 40, пушица -30, вахта – 15, осока – 10, древесные остатки – 5	переходный пушицево-сфагновый	25	6,71	6,59	69,40	52,94	5,17	41,89
Таганское	осока – 70, хвощ – 5, вахта – 10, травяные остатки -15	низинный осоковый	35	8,14	7,95	68,42	53,43	5,93	40,64

Примечание. daf – горючая масса; W^a – влажность аналитической пробы; A^d – зольность на сухое вещество; V^{daf} – влажность на горючую массу.

Таблица 2. Групповой состав торфа

Тип, вид торфа	Групповой состав, % на daf						
	Битумы	ВРВ	ЛГВ	ГК	ФК	Ц	НГО
Переходный пушицево-сфагновый	3,4	2,0	33,9	33,7	11,1	1,8	13,4
Низинный осоковый	2,6	1,8	30,9	35,1	11,2	2,1	15,5

Примечение. ВРВ – водорастворимые вещества, ЛГВ –легкогидролизуемые вещества, ГК –гуминовые кислоты, ФК –фульвокислоты, Ц- целлюлоза, НГО- негидролизуемый остаток.

Торф с естественной влажностью хранили в герметично закрытых банках. Подготовка образцов торфа к экспериментальным исследованиям заключалась в следующем: торф высушивали до воздушно-сухого состояния, измельчали под сито 0,25 мм и помещали в эксикаторы. По методике Инсторфа [2] определяли групповой состав торфа. Результаты исследования представлены в таблице 2. Термообработку торфа производили на установке [1] до температур от 100 до 450 °С с шагом 50 °С, скорость нагрева составляла 5 град. в минуту. Из полученных твердых остатков термолиза после предварительного удаления битумов, ВРВ и ЛГВ выделяли образцы ГК, которые затем были исследованы на элементный и функциональный составы.

Сравнительный анализ выходов ГК из предварительно термообработанных в среде азота переходного и низинного торфа показал, что закономерности в уменьшении количества ГК в их составе имеют одинаковый характер (рис. 1). Так как энергия связи большинства функциональных групп боковых цепей макромолекулы ГК невысока, то термолиз торфа до 100 °С приводит к распаду этих боковых кислородсодержащих групп. Выход ГК уменьшается на 2–3% на daf, по сравнению с выходом ГК из торфа, не подвергнутого предварительному термолизу. При повышении температуры термолиза торфа от 200 до 400 °С происходит более интенсивное разложение ГК. Подвергается распаду ядерная [3] часть макромолекулы ГК и к температуре 450 °С в составе торфа ГК остается менее 10% (рис. 1).

Данные элементного анализа ГК представленные в таблице 3 свидетельствуют о том, что с увеличением температуры термообработки торфа содержание углерода в составе ГК возрастает, кислорода и водорода снижается. Таким образом, элементный состав ГК в процессе термолиза торфа претерпевает такие же изменения, как и в процессе метаморфизма. Согласно таблице 3 для всех образцов ГК характерны три стадии разложения. На первой стадии 100–200 °С отношение О/С снижается. Это можно объяснить протеканием реакций дегидратации. На второй стадии 200–350 °С снижение О/С минимально, согласно данным [4], для этой стадии характерны процессы дегидратации и декарбоксилирования. На третьей стадии в интервале температур 350–450 °С наряду с реакциями дегидратации и декарбоксилирования протекает выделение метана.

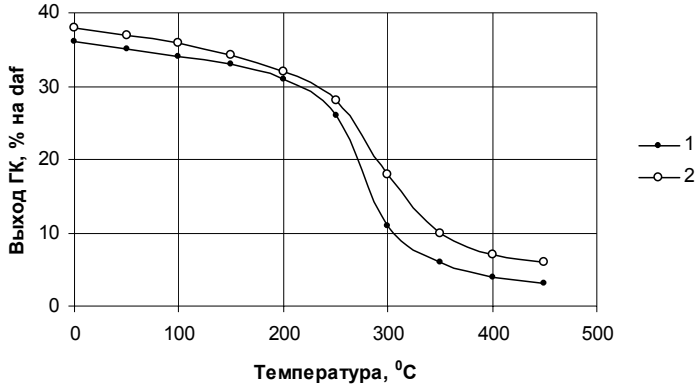


Рис. 1. Изменение выхода ГК в зависимости от температуры предварительной термообработки торфа в среде азота: 1 – ГК переходного пушицево-сфагнового торфа; 2 – ГК низинного осокового торфа

Таблица 3. Элементный состав гуминовых кислот твердых остатков термолиза торфов

Образец	Элементный состав, % на daf			Атомные отношения	
	C	H	O	O/C	H/C
ГК из переходного пушицево-сфагнового торфа					
ГК-исх	59,00	6,38	34,62	0,43	1,29
ГК-100	59,40	6,11	33,49	0,43	1,23
ГК-150	60,03	6,08	33,89	0,41	1,21
ГК-200	60,70	5,88	33,42	0,40	1,15
ГК-250	60,92	5,75	33,33	0,39	1,12
ГК-300	61,50	4,77	33,73	0,39	0,92
ГК-350	61,69	4,69	33,72	0,39	0,89
ГК-400	62,72	4,11	32,88	0,37	0,78
ГК-450	63,09	3,80	33,11	0,36	0,72
ГК из низинного осокового торфа					
ГК-исх	57,84	6,66	35,50	0,45	1,37
ГК-100	57,96	6,15	35,89	0,45	1,26
ГК-150	58,29	5,93	35,78	0,44	1,21
ГК-200	58,95	5,72	35,33	0,43	1,15
ГК-250	59,14	5,47	35,39	0,43	1,10
ГК-300	60,12	5,31	34,57	0,41	1,05
ГК-350	61,09	5,00	33,91	0,39	0,97
ГК-400	61,67	4,89	33,44	0,38	0,94
ГК-450	61,93	4,52	33,55	0,38	0,86

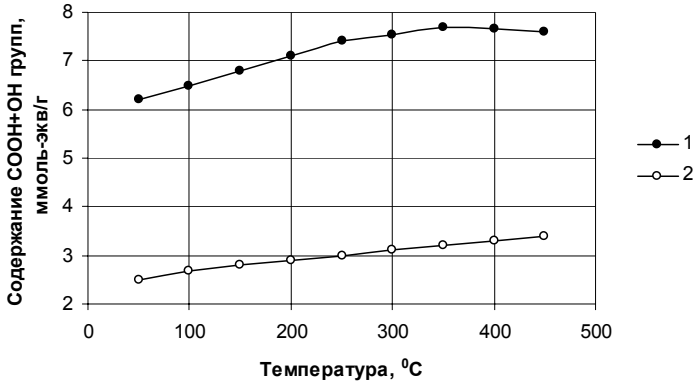


Рис. 2. Изменение содержания функциональных групп в зависимости от температуры предварительной термообработки торфа в среде азота: 1 – ГК переходного пушицево-сфагнового торфа; 2 – ГК низинного осокового торфа

Изменение функционального состава ГК (рис. 2) свидетельствует о том, что по мере увеличения температуры предварительной термообработки торфа содержание функциональных кислых групп в ГК возрастает. Так, для ГК переходного пушицево-сфагнового торфа содержание ОН и СООН групп увеличивается от 6,49 до 9,40 ммоль-экв/г. Для ГК низинного осокового торфа – от 2,56 до 3,4 ммоль-экв/г. С одной стороны, в результате предварительного термолиза торфа идет распад ГК, протекают реакции дегидратации и декарбоксилирования, с другой – имеет место увеличение суммарного содержания фенольных и карбоксильных групп. Это подтверждает выдвинутое ранее [5] предположение, что продукты терморапада ГК – кетоны, альдегиды, лактоны, сложные эфиры могут реагировать с водой до разложения с образованием новых карбоксильных и гидроксильных групп. Кроме того, в образование новых активных кислых групп вносят свой вклад и расщепляющиеся в процессе термолиза торфа эфирные и сложноэфирные связи, существующие между другими его компонентами.

Выводы

1. В результате предварительной термообработки торфа в среде азота выход ГК снижается.

2. Элементный состав ГК в процессе термолиза торфа претерпевает такие же изменения, как и в процессе метаморфизма.

3. По мере увеличения температуры предварительной термообработки торфа содержание функциональных кислых групп в составе ГК возрастает, что является следствием взаимодействия продуктов термораспада с водой разложения.

Литература

1. Чухарева Н.В., Тарновская Л.И., Маслов С.Г. Влияние температуры и среды нагрева торфа на свойства гуминовых кислот // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Мат. Всерос. семинара 28–29 марта 2002 г. Барнаул, 2002. С. 191–194.
2. Лиштван И.И., Король Н.Т. Основные свойства торфа и методы их определения. Минск, 1975. 320 с.
3. Чухарева Н.В., Шишмина Л.В., Маслов Гидролиз гуминовых кислот // Гуминовые вещества в биосфере: Тез. докл. II междунар. конф. М., 2003. С. 71–72.
4. Белькевич И.П., Гайдук К.А. О выделении газообразных веществ при термическом разложении гуминовых кислот // Химия и генезис торфа и сапропелей. Минск, 1962. С. 160–167.
5. Тарновская Л.И., Маслов С.Г. Изменение химического состава гуминовых кислот в процессе термолиза торфа // ХТТ. 1994. №4–5. С. 33–39.

ЧАСТЬ II. СОСТАВ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ, В ТОМ ЧИСЛЕ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ АНАБАЗИНОВЫХ АЛКАЛОИДОВ С 3-(1-ГИДРОКСИЦИКЛОГЕКСИЛ)-2-ПРОПИНОНИТРИЛОМ

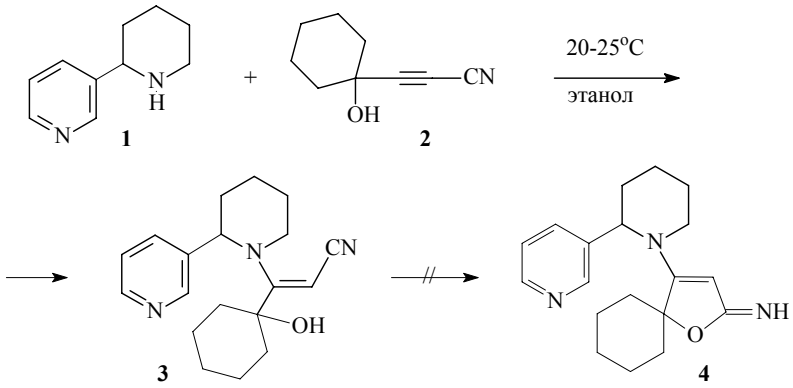
Л.В. Андриянкова, А.Г. Малькина, Л.П. Никитина, Р.Т. Тлегенов, Б.А. Трофимов

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, 1, Иркутск, 1664033 (Россия)
E-mail: andr@irioch.irk.ru

Изучено взаимодействие природного алкалоида – анабазина **1**, выделенного из широко распространенного в Средней Азии растения *Anabasis aphylla*, с 3-(1-гидроксициклогексил)-2-пропинонитрилом **2** – доступным представителем цианацетиленовых спиртов, химия которых сейчас интенсивно развивается [1–3]. Анабазин [2-(3-пиридино)пиперидин] **1**, содержащий в своей структуре одновременно пиридиновый и пиперидиновый фрагменты, способен реагировать с функциональным ацетиленом **2** по разным направлениям.

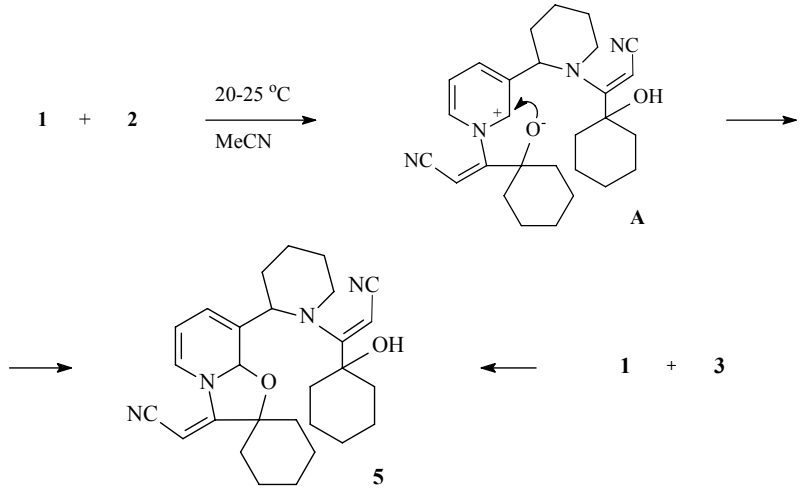
При эквимольном соотношении реагентов в этаноле взаимодействие анабазина **1** и ацетилена **2** протекает в мягких условиях (без катализатора, 20–25 ºС, 4 ч) хемо-, регио- и стереоселективно с участием только пиперидинового цикла и приводит к образованию *N*-аддукта – 3-(1-гидроксициклогексил)-3-[2-(3-пиридил)пиперидино]-2-пропенонитрила **3** (52%), имеющего *Z*-конфигурацию. Аддукт **3** не циклизуется в

условиях реакции в иминодигидрофуран **4**, как это наблюдалось в случае самого пиперидина [1].



1 **2** **3** **4**

При замене этанола на ацетонитрил и при двукратном избытке ацетилена **2** (20–25 ºС, 20 ч) в реакцию вступает и пиридиновый фрагмент анабазина **1**, что сопровождается аннелированием, приводящем к стереоселективному образованию диаддукта – (Z)-3-{2-[3-[(Z)-цианометилиден]-2-спироциклогексил-8*a*H-[1,3]-оксазоло[3,2-a]пиридино-8(2H)-ил]-пиперидино}-3-(1-гидроксициклогексил)-2-пропенонитрила **5** (22%). Этот же аддукт с выходом 68% получен при взаимодействии ацетилена **2** и моноаддукта **3**.



Аннелирование протекает через цвиттерионный интермедиат **А**. Успешная атака тройной связи ацетилена **2** пиридиновым нуклеофильным центром анабазина **1** в биомиметических условиях обусловлена сильным электроноакцепторным эффектом нитрильной группы. Известно, что пиридин в этих условиях не реагирует с 1-этинилциклогексанолом, аналогом ацетилена **2**, не содержащим нитрильного заместителя.

Функционализированные производные анабазина **3**, **5** – кристаллические вещества, растворимые в большинстве органических растворителей. Их структура доказана методами ЯМР ^{1}H, ^{13}C, ИК и УФ-спектроскопии.

Таким образом, разработан метод получения новых функционализированных производных анабазина – полусинтетических алкалоидов, представляющих интерес как потенциальные физиологически активные вещества.

Литература

1. Trofimov B.A., Mal'kina A.G. // Heterocycles. 1999. **51**, C. 2485.
2. Trofimov B.A., Andriyankova L.V., Zhivet'ev S.A., Mal'kina A.G., Voronov V.K. // Tetrahedron Lett. 2002. **43.** C. 1093.
3. Trofimov B.A., Andriyankova L.V., Shaikhudinova S.I., Kasantseva T.I., Mal'kina A.G., Afonin A.V. // Synthesis. 2002. C. 853.

ИЗУЧЕНИЕ ПИЩЕВОЙ И БИОЛОГИЧЕСКОЙ ЦЕННОСТИ ПЛОДОВ КАЛИНЫ *VIBURNUM OPULUS L.*

В.М. Леонтьев, А.А. Береговая

ГОУ ВПО «Красноярский государственный торгово-экономический институт», ул. Л. Прушинской, 2, Красноярск (Россия) E-mail: medovuha@rambler.ru

Ресурсы калины обыкновенной (*Viburnum opulus L.*, сем. Жимолостные – *Caprifoliaceae*) в Сибири значительны для ее широкого применения в различных отраслях промышленности, поэтому изучению пищевой и биологической ценности плодов уделяется особое внимание.

Плоды калины обыкновенной – это источник витаминов, минеральных и других биологически активных веществ.

Изучение пищевой и биологической ценности плодов калины проводили на 10 образцах, собранных в разных районах Томской области, Красноярского и Алтайского краев. В работе использовали свежезамороженный материал.

Содержание массовой доли сухих веществ определяли рефрактометрическим методом. Количественное определение витамина С проводили по методике определения в окрашенных вытяжках, в основе которой лежит реакция Тильманса. Липофильный комплекс оценивали методом экстрагирования н-гексаном. Содержание водорастворимых сахаров определяли антроновым методом. Для определения органических кислот и дубильных веществ использовали титриметрический метод.

Результаты физико-химических методов исследования приведены в таблицах 1 и 2.

Из таблиц 1, 2 видно, что химический состав плодов калины неодинаков, что объясняется различными климатическими условиями, влиянием среды обитания и другими факторами.

Наибольшей С-витаминной активностью характеризуются плоды калины, произрастающие в северных регионах Красноярского края и Томской области.

Кислоты и сахара участвуют в формировании органолептических показателей плодов. Кислотность свежезамороженных плодов калины в среднем составляет 2,9%. Плоды калины, произрастающие в Алтайском крае, накапливают больше органических кислот, чем в Томской области и Красноярском крае.

Общим содержанием сахаров и их соотношением обусловлен вкус плодов калины. Установлено, что в более прохладных условиях (Томская область и северные регионы Красноярского края) накапливается больше водорастворимых сахаров, чем в более теплых.

Масло плодов калины представляет собой ярко-оранжевую жидкость с характерным запахом. Выход масла составил от 6 до 10% в зависимости от места произрастания плодов. Показатель преломления – 1,471–1,474. Кислотное число масла плодов калины изменяется от 4,7 до 6,8 мг КОН/г.

Плоды калины содержат до 8% таннинов, причем в более теплых регионах их количество больше.

Таблица 1. Содержание влаги и сухого вещества в плодах калины *Viburnum opulus L.*

Содержание, %	Место произрастания		
	Томская область	Красноярский край	Алтайский край
Влажность	85,89±0,23	86,04±0,51	85,44±0,17
Сухие вещества	13,60±0,08	13,17±0,88	14,00±0,08

Таблица 2. Химический состав плодов калины *Viburnum opulus L.*

Содержание, % на сухую массу	Место произрастания		
	Томская область	Красноярский край	Алтайский край
Витамин С*	82,54±0,28	110,48±18,63	79,54±0,27
Липиды	7,97±0,50	6,94±0,72	9,72±0,64
Сахара общие	66,57±2,52	62,77±3,63	57,15±3,60
Зольные элементы	4,32±0,01	4,30±0,70	4,05±0,07
Кислотность	2,97±0,03	2,83±0,15	3,10±0,01
Таннины	7,11±0,03	6,00±0,64	7,88±0,03

*мг% на сухую массу.

Содержание минеральных компонентов в плодах калины в среднем составляет 4,2%.

Таким образом, изучена пищевая и биологическая ценность плодов калины обыкновенной. Наиболее ценными в пищевом и биологическом отношении являются плоды калины, произрастающие в северных регионах Красноярского края и Томской области, так как они содержат больше биологически активных веществ.

ЭКСТРАКТ ГУСТОЙ ИЗ ЖОМА ЧЕРНОПЛОДНОЙ РЯБИНЫ

В.В. Будаева, А.А. Лобанова, А.С. Саратиков, А.Н. Зайцев

Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322 (Россия)
E-mail: cherry@yourline.ru

Яркие и своеобразные по вкусовым качествам, богатые по химическому составу, недорогие в связи с нетрудоемким выращиванием, легким сбором и длительным сроком хранения в свежем виде, плоды

черноплодной рябины (аронии) по-прежнему привлекают внимание как пищевиков, так и фармакологов и фармацевтов [1].

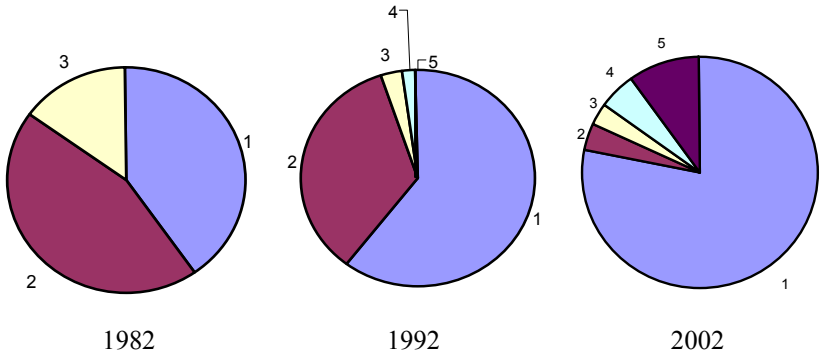
Результаты анализа динамики использования плодов аронии по годам (рис.) показывают, что большая часть урожая направлена на получение сока.

При этом отходы отжима сока – жом с влажностью 20…40% — не подлежат дальнейшей переработке и по-прежнему тоннами идут на выброс. Кроме того, несмотря на рост ассортимента биологически активных добавок к пище (БАД), общая часть урожая, направленная на их производство, необоснованно мала.

Мы разработали технологию получения комплекса веществ из жома аронии, получившего название «экстракт густой из жома черноплодной рябины» (ЭГЖЧ), определили его состав и срок годности, провели токсиколого-гигиеническую оценку ЭГЖЧ, исследовали фармакологические свойства по программе перспективного препарата.

Сырьем служили отжимки (выжимки) плодов аронии после удаления сока, подсушенные до влажности 10…13%. Выбор экстрагента — 60%-го водного этилового спирта – был ориентирован на максимальное извлечение водоспирторастворимых, в том числе и красящих, веществ.

Технологическая схема получения ЭГЖЧ состоит из следующих стадий: подготовка экстрагента, трехступенчатая экстракция, концентрирование экстракта жидкого до достижения массовой доли сухих веществ не менее 70%, вакуумирование экстракта густого, фасовка ЭГЖЧ, сушка отработанного жома.



Динамика использования плодов аронии на перерабатывающих предприятиях г. Бийска, в %: 1 – сок натуральный, 2 – вино, спиртованные соки, ликероводочные изделия; 3 – фармацевтические препараты, 4 – БАД, 5 – мороженые плоды

Условия проведения экстракции: соотношение экстрагент:сырье составляет от 1,5 : 1 до 2,5 : 1; время трех экстракций: 24, 12 и 12 ч соответственно; температура – без дополнительного нагрева. Экстракты с первых двух ступеней направляют на концентрирование, экстракт третьей ступени используют в качестве экстрагента для новой порции сырья.

Концентрирование экстракта проводят при температуре в аппарате не более 60 ºС и остаточном давлении 120…150 мм рт. ст. Повышение температуры на 2…3 ºС приводит к снижению содержания красящих веществ в готовом продукте на 5…10%, кроме того, снижаются органолептические свойства продукта, связанные с карамелизацией и частичным разложением сахаров.

Отогнанный спирт корректируют и вновь используют в качестве экстрагента на вторую и третью ступень экстракции. Отработанный жом подсушивают и выгружают.

Все применяемое оборудование герметично; транспортировку водного спирта и жидких компонентов осуществляют герметичными центробежными насосами, загрузка и выгрузка жома механизированы. Управление технологическим процессом осуществляют дистанционно.

Вся технология базируется на простом и стандартном оборудовании. Исключение составляет экстрактор, представляющий аппарат с коническим днищем, снабженный ленточной мешалкой и водяной рубашкой для подвода тепла. Конструкция экстрактора позволяет провести сушку жома после удаления сока, экстракцию и сушку отработанного жома с целью снижения потерь спирта. Сушку в экстракторе проводят при температуре 55…60 ºС и остаточном давлении 120…150 мм рт.ст.

Экологическая защита технологии получения ЭГЖЧ основана на исключении потерь спирта в воду, поскольку система водооборота вакуумных насосов замкнута, и в воздух, поскольку использование в качестве хладоагента теплообменников рассола с температурой минус 1…0 ºС позволяет сконденсировать спирт без потерь.

Отработанный жом используют для получения пектина [2]. Не исключается возможность использования жома для получения урсоловой кислоты, а также в качестве подложки для выращивания мицелия, рассады и т.д.

Выход готового продукта ЭГЖЧ по описанной технологии составляет 25…32% и в первую очередь зависит от качества жома. На жом черноплодной рябины оформлена нормативная документация.

ЭГЖЧ представляет собой густую непрозрачную массу, имеющую консистенцию меда, почти черного цвета, с запахом и вкусом, характерными для черноплодной рябины. ЭГЖЧ умеренно растворяется в воде и спирте, смешивается с сахарным сиропом, эмульгированным пищевым белком, полимерной композицией жевательной резинки, окрашивая эти продукты, в зависимости от кислотности, от розового до фиолетового цвета.

Состав ЭГЖЧ приведен в таблицах 1 и 2.

Определение содержания дубильных веществ, титруемой кислотности и золы проводили по стандартам на продукты переработки плодов и овощей. Определение концентраций флавонолов и антоцианов проводили по разработанной нами методике [3].

Таблица 1. Состав экстракта густого из жома черноплодной рябины

№	Показатели	Массовая доля, %
1*	Сахара:	
	Фруктоза	14,4±0,3
	Глюкоза	15,5±0,3
	Сахароза	8,2±0,2
2	Титруемая кислотность, в пересчете на яблочную кислоту,	(3,5…3,8)±0,1
*	в том числе яблочная кислота	1,9±0,1
3	Дубильные вещества в пересчете на танин	(4,0…6,5)±0,1
4	Флавонолы в пересчете на рутин	(0,75…1,39)±0,07
5	Антоцианы в пересчете на цианидин	(5,0…9,0)±0,4
6*	Зола, растворимая в соляной кислоте	(10,0…15,0)±0,2
7*	Витамины:	
	Аскорбиновая кислота	185
	Рибофлавин	0,92
	Тиамин	0,01

Таблица 2. Элементный состав экстракта густого из жома черноплодной рябины

Макроэлементы*, мг/100 г				Микроэлементы*, мг/1000 г					
Na	K	Ca	Mg	Fe	Zn	Cu	Mn	Ni	Cr
8,1	1314,0	15,1	129,2	17,7	1,0	10,6	5,3	1,2	1,6

*Результаты, полученные при экспертизе ЭГЖЧ в Институте питания РАМН (г. Москва) по методикам института и стандартам.

Спектр поглощения комплексов ЭГЖЧ с хлористым алюминием в диапазоне 300…700 нм имеет три максимума: 318, 410 и 577 нм. Используя калибровочные графики (зависимость оптической плотности от концентрации комплексов индивидуальных танина, рутина и цианидина с $AlCl_3$ при длине волны максимального поглощения 320, 415 и 577 нм соответственно), определили содержание катехинов в пересчете на танин, флавонолов – на рутин и антоцианов – на цианидин с относительной погрешностью измерения 5,3; 4,2 и 5,7% соответственно. Данная методика использовалась для технологического контроля, особенно на стадии концентрировании экстракта жидкого, а также для стандартизации и определения срока годности готового продукта.

Токсиколого-гигиеническая оценка ЭГЖЧ, проведенная в лаборатории пищевых добавок Института питания РАМН (г. Москва), включала в себя токсикологический эксперимент на крысах Вистар с использованием биохимических, физиологических и морфологических методов изучения общей токсичности и репродуктивной функции, а также методов оценки гонадотоксичности и мутагенной активности пищевых добавок.

В результате 3-месячного исследования обнаружили, что ЭГЖЧ в дозе 500 мг/кг не оказывает влияния на общее состояние и поведение животных, динамику массы тела, относительную массу внутренних органов, гематологические показатели, функциональное состояние печени, белковый и липидный обмен, не отмечено изменений гистологической структуры внутренних органов. ЭГЖЧ не вызывает существенных изменений функционального состояния сперматозоидов и яичников, а также детородной функции экспериментальных животных. ЭГЖЧ не оказывает мутагенного действия на соматические клетки экспериментальных животных. На основании полученных результатов на ЭГЖЧ оформлена и согласована нормативная документация.

Фармакологические свойства по программе перспективного препарата ЭГЖЧ исследовали на животных на кафедре фармакологии СМУ (Томск).

Установили, что ЭГЖЧ в условиях эксперимента не оказывает существенного влияния на проницаемость капилляров, агрегацию тромбоцитов и эритроцитов, но обладает выраженным противоотечным (при каррагениновом отеке и экссудативном плеврите), умеренным обезболивающим и антипролиферативным действием. Отмечено, что на уровне рутина ЭГЖЧ значительно уступает именно по проницаемо-

сти капилляров исследованному ранее экстракту густому из шрота облепихи, полученному по описанной в данном материале технологии, но не содержащему антоцианов.

Установили, что ЭГЖЧ обладает низкой острой токсичностью, при введении внутрь не вызывает гибели мышей и крыс в максимально допустимой по объему введения дозе 10000 мг/кг. В хроническом эксперименте на собаках, получавших ЭГЖЧ в течение 3 месяцев, не выявили отрицательного влияния препарата на общее состояние, динамику массы тела, гемограмму, сердечно-сосудистую и центральную нервную системы, функциональное состояние печени и почек. На основании данных патоморфологического исследования внутренних органов подопытных животных установили, что ЭГЖЧ является нетоксичным препаратом. Использованные в опытах дозы ЭГЖЧ превышают рекомендуемые для человека (на 1 кг массы) при введении крысам в 7…70 раз, при введении собакам – в 10 раз. ЭГЖЧ обладает сенсибилизирующими свойствами и не проявляет иммунотоксических свойств.

Органолептические свойства ЭГЖЧ и его состав обеспечивают широкие возможности использования ЭГЖЧ в качестве вкусовой добавки в алкогольные и безалкогольные напитки, в частности сиропы и безалкогольные бальзамы, кондитерские изделия, мороженое, йогурты, жевательную резинку. Высокое содержание антоцианов 5,0…9,0% позволяет использовать ЭГЖЧ в качестве стабильного натурального красителя.

Технология получения продукта внедрена на опытно-промышленном заводе НПО «Алтай» и рекомендована к внедрению в совхозе «Заречный» Майминского района Республики Алтай.

Литература

1. Шнайдман Л.О. Производство витаминов. М., 1978. С. 385–386.
2. Лобанова А.А., Сысолятин С.В., Махова Е.А., Будаева В.В. Биологически активные добавки к пище из плодово-ягодных жомов и шротов // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Мат. Всерос. семинара, Барнаул, 28–29 марта 2002 г. Барнаул, 2002. С. 186–188
3. Лобанова А.А., Будаева В.В., Сакович Г.В. Исследование биологически активных флавоноидов в экстрактах из растительного сырья // Химия растительного сырья. 2004. №1. С. 47–52.

СОДЕРЖАНИЕ ПЕОНИФЛОРИНА В КОРНЯХ И КАЛЛУСНОЙ ТКАНИ *PAEONIA ANOMALA* L.

А.А. Зарипова[1], Р.М. Баширова[2], Р.К. Байбурина[1], И.Ф. Шаяхметов[2]

[1]Ботанический сад-институт Уфимского НЦ РАН, Полярная, 8, Уфа (Россия) E-mail: botsad@ufacom.ru

[2]Башкирский государственный университет, Уфа (Россия)

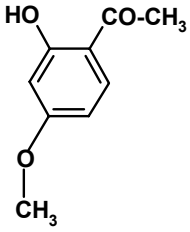
Пион уклоняющийся *Paeonia anomala* L. (*syn. P. sibirica* Pallas) – ценное лекарственное растение семейства пиониевых *Paeoniaceae*. В Государственный реестр лекарственных средств включены как корневища и корни, так и трава *P. anomala* [Гос. реестр, 2000]. В научной медицине используют 40%-ную спиртовую настойку из равных по массе сухих надземных и подземных частей пиона уклоняющегося (*Tinctura Paeoniae*) как седативное средство при неврастении, вегетососудистой дистонии. Растение широко применяется в народной медицине под названием «марьин корень» в качестве противовоспалительного, протистоцидного, бактерицидного средства при желудочно-кишечных заболеваниях, в составе гепатопротекторных и противоопухолевых сборов. *P. anomala* входит в состав пищевой добавки «Нейростабил», рекомендуемой при нарушениях функциональной активности желудка и печени, нервных и простудных заболеваниях.

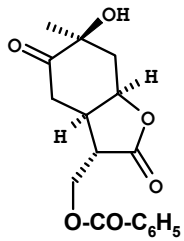
Пионы официнальны в Японии и Китае, где наиболее популярны *P. suffruticosa* Andr., *P. lactiflora* Pall., *P. veitchii, P. obovata* Maxim. Наряду с корнями используют и другие органы растения, в частности семена и цветки. Так, Болгария и Турция экспортируют цветки *P. officinalis* L. и *P. mascula*, входящие в состав отхаркивающих и противоэпилептических чаев, под названием «цветки бенедектинской розы».

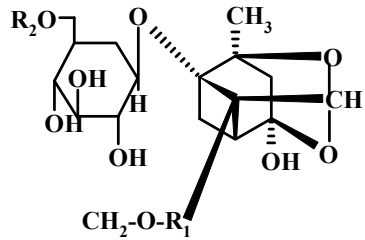
В пионе уклоняющемся обнаружены свободные салициловая и бензойная кислоты, эфирные масла, метилсалицилат, дубильные вещества, пионофлуоресцин, глюкозид салицин, углевод амилоид. Корни богаты сахарами (10%), органическими кислотами.

Лечебные эффекты корня пиона связаны с наличием в нем 1,10–1,59% эфирного масла, содержащего более 30 компонентов. Считают, что ведущую роль в фармакологической активности экстрактов *Paeonia* играет монотерпеновый гликозид – пеонифлорин, содержание которого

колеблется от 0,05 до 6,01%. В Японии подлинность сырья оценивается по наличию пеонифлорина и его бензоил- и оксипроизводных, рассматриваемых как перспективное средство профилактики старческого слабоумия. В модельных экспериментах показано, что внутрижелудочное введение экстракта корня пиона снижает токсические эффекты четыреххлористого углерода.







R_1=R_2=бензоил

Пеонол Пеонилактон-С Бензоилпеонифлорин

В желудочно-кишечном тракте пеонифлорин оказывает ингибирующее действие на патогенную микрофлору.

Пентагаллоилглюкозид из корней пиона обладает антивирусной и противоопухолевой активностью.

Основным препятствием для расширения производства препаратов на основе пиона уклоняющегося является дефицит сырья. Вид занесен в книгу «Редкие и исчезающие виды флоры СССР» (1981), в «Красную книгу СССР» (1984) и «Красную книгу Республики Башкортостан» (2001). По данным полевых исследований А.А. Мулдашева с соавторами, *P. anomala* L. на территории Башкортостана обнаружен в трех районах. Этот редчайший для республики вид в Красной книге Башкортостана отнесен к I категории, т.е. к виду, находящемуся под угрозой исчезновения.

Для сохранения лекарственной сырьевой базы необходимо введение Paeonia в культуру, в том числе с использованием биотехнологических методов. Имеется опыт культивирования in vitro *P. anomala* L., *P. albiflora* Pall., *P. mlokosewitschii* Lom. и *P. tenuifolia* L.

В качестве объекта для культивирования *in vitro* нами использован вид *Paeonia anomala* L., интродуцированный в Уфимский ботанический сад-институт РАН из Татышлинского района республики Башкортостан. Стерилизацию питательных сред, растительного материала про-

водили по стандартным методикам. Эксплантами для индукции каллуса служили молодые листья, основание листа, стебель, изолированные из подземных почек возобновления.

В работе использовали агаровую среду Мурасиге и Скуга с содержанием сахарозы 3%. В состав среды вносили фитогормоны в различных количествах и сочетаниях: кинетин; 6-бензиламинопурин (БАП); 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота (2,4-Д); α-нафтилуксусная кислота (НУК). Пробирки с эксплантами культивировали в темноте и на свету (5000 лк) при температуре 25 °С при относительной влажности воздуха 70%.

Учитывая, что при введении растений в культуру *in vitro* может происходить изменение содержания вторичных метаболитов, нами проведено сравнение химического состава сырья дикорастущих растений *P. anomala*, интродуцированных и полученных методом клонального микроразмножения.

Для изучения содержания вторичных метаболитов использованы следующие образцы:

1) контроль – корни дикорастущего генеративного растения,

2) корни интродуцированного молодого генеративного растения,

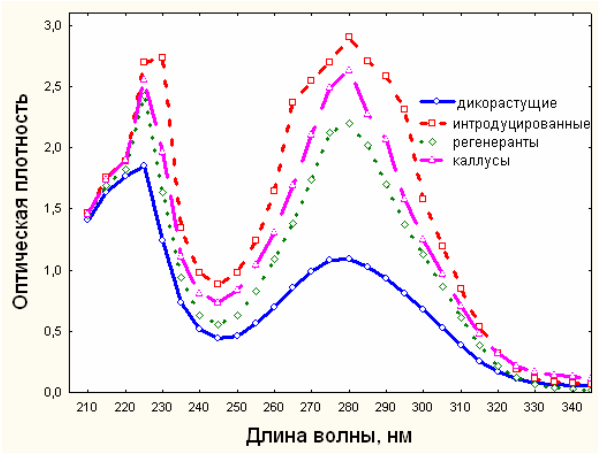
3) корни растения-регенеранта прегенеративного периода развития,

4) каллусная ткань почки возобновления (3 месяца субкультивирования).

Сравнивали содержание фенольных соединений, а именно катехинов и галлатов. Образцы тканей растений растирали и экстрагировали гидрофобные вещества хлороформом, производные пеонифлорина и фенольные соединения метанолом и этанолом в течение суток. Содержание пеонифлорина оценивали на основании прямого спектрофотометрирования метанольных экстрактов при длине волны 231,7 нм (ε 1% 1 см = 265.4).

Содержание флавоноидов определяли по цветным комплексным соединениям с хлористым алюминием. Содержание катехинов в сравниваемых образцах оценивали по реакции с ванилином при $\lambda = 500$ нм. Интегральную характеристику полученных экстрактов проводили путем сравнения спектров поглощения на спектрофотометре СФ-121 в диапазоне волн 300–460 нм.

Кривые светопоглощения метанольных экстрактов имели два четко выраженных пика при $\lambda = 232$ нм и $\lambda = 275$ нм, характерных для пеонифлорина (рис.), причем в корнях растений, полученных из природных местообитаний, содержание этого терпенового гликозида было меньше, чем в других вариантах.



Спектры поглощения экстрактов *P. anomala L.* в метаноле

В корнях молодых интродуцированных растений содержание неонифлорина было на 80% выше, чем в контрольных дикорастущих растениях. В каллусной культуре содержание этого гликозида было выше, чем в корнях дикорастущих растений, на 44% и на 26% ниже, чем в корнях растений-регенерантов.

Сравнение полученных спектров в области, соответствующей поглощению фенольных соединений, показывает наиболее высокое содержание фенольных соединений в каллусной ткани и корнях молодых растений. Судя по максимуму светопоглощения это могут быть фенольные кислоты. Наименьшее содержание низкомолекулярных фенольных соединений отмечено в корнях взрослого дикорастущего растения, где визуально отмечается высокое содержание флобафенов. Очевидно, что с возрастом растения накапливают более конденсированные фенольные соединения. Как известно, в китайской медицине используют корни диаметром 4–6 см, в которых сформировались морфологические структуры, накапливающие флобафены.

Высокое содержание фенольных соединений отмечено в молодых корнях и каллусной ткани. Очевидно, это связано с тем, что именно данные образцы тканей характеризуются самой высокой удельной поверхностью, где сосредоточено максимальное количество фенольных соединений. Способность более активно синтезировать таннинновые производные пентагаллоилглюкозы в культуре ткани, чем в интактном

растении, отмечена также у представителя кизиловых – *Cornus officinalis*. Соответственно, экстракты поверхностной части корня *P. suffruticosa* ингибируют эластазную активность более эффективно, нежели экстракты целостного корня.

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о том, что каллусная культура *Paeonia anomala* L. является перспективным продуцентом монотерпеновых гликозидов и фенольных соединений. Экстракты, полученные из растений-регенерантов и каллусной культуры, превосходят по содержанию биологически активных веществ экстракты корневищ дикорастущих растений.

ИЗУЧЕНИЕ ПИГМЕНТОВ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ ЛЕПЕСТКОВ ЦВЕТОВ CARTHAMUS TINCTORIUS L.

Н.В. Рудометова, Е.В. Красникова

ГУ ВНИИ пищевых ароматизаторов, кислот и красителей, Литейный проспект, 55, Санкт-Петербург, 191104 (Россия)
E-mail: vniipakk@peterlink.ru

Современной пищевой промышленности для придания привлекательного внешнего вида и сохранения естественного цвета продуктов питания необходим огромный спектр пищевых красителей. Для окрашивания пищевых продуктов используют натуральные и синтетические красители. Во многих европейских странах за последние 10–15 лет выявилась тенденция к предпочтительному использованию натуральных красителей, что вызвано рядом причин. Природные красители, присутствующие во фруктах, овощах, зелени и других продуктах, в качестве пигментов являются неотъемлемой частью рациона питания человека, и большинство из них обладает биологически активными свойствами.

За рубежом активно проводятся исследования по получению желтого и красного красителей из лепестков цветов сафлора (*Carthamus tinctorius L.*). В России в настоящее время такие исследования не проводятся. Эту культуру выращивают в Индии, Китае и Египте для получения растительного масла из семян растения. По литературным дан-

ным, из высушенных лепестков цветов сафлора выделены два желтых пигмента и красный пигмент картамин. Многочисленные исследования зарубежных ученых показали, что эти пигменты могут быть использованы для окрашивания различных продуктов питания и косметической продукции. Кроме того, картамин применяется в китайской медицине, как средство снижающее кровяное давление и обладающее анальгезирующим действием.

Цель данной работы – изучение способов выделения и идентификации индивидуальных пигментов из лепестков цветов сафлора. Образцы для исследования предоставлены Институтом растениеводства им. Н.И. Вавилова.

Способ разделения пигментов основан на их различной растворимости в воде. Строение пигментов было изучено Курода и Онодера. Структурные формулы представлены на рисунке 1. Известно, что желтый пигмент представляет собой смесь двух веществ: гидроксисафлора (А) и сафлорового желтого (В). Эти вещества относятся к классу флавоноидов. Желтые пигменты хорошо растворимы в воде, практически не растворимы в спирте и эфире. Картамин (бихалконовый гликозид) слабо растворим в воде, эфире, этаноле, но хорошо растворяется в ацетоне. В водном растворе картамин легко окисляется под действием растворенного в воде кислорода, повышенной температуры, света, pH, ионов железа и других факторов. Нестабильность этого пигмента усложняет задачу по его выделению.

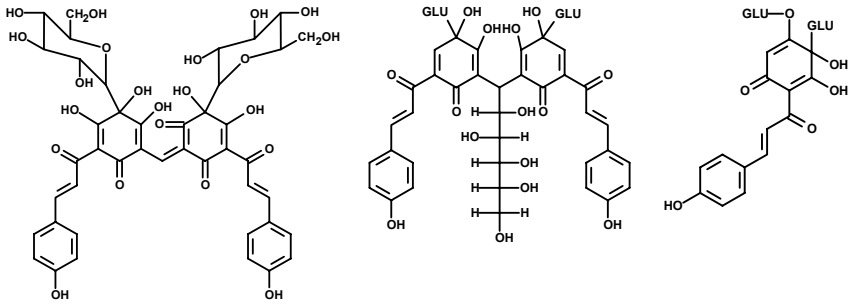


Рис. 1. Структурные формулы исследуемых пигментов: слева – картамин, желтый пигмент представлен в центре гидроксисафлором А и справа – сафлоровым желтым В

Описанная в ряде литературных источников методика выделения картамина включает в себя экстракцию картамина из лепестков содовым раствором с последующим отделением раствора и подкислением до pH=4–5, добавление в полученный раствор сорбента (целлюлозы). Смесь центрифугируют для отделения раствора и сорбент промывают дистиллированной водой для удаления остатков желтого пигмента, затем добавляют элюент, в качестве которого используют ацетон, осуществляют десорбцию картамина и смесь повторно центрифугируют. Для определения количества картамина и его идентификации проводят спектрофотометрическое исследование ацетонового раствора при длинах волн 360–550 нм. В видимой области спектра картамин имеет два максимума оптической плотности. Первый, небольшой, при длине волны 370 нм, а второй – при 515–535 нм. Максимум светопоглощения сафлорового желтого наблюдается при длинах волн 400–405 нм. Эта методика выделения картамина имеет ряд недостатков: во-первых, ацетон не полностью десорбирует картамин с целлюлозы, во-вторых, спектр выделяемого пигмента показывает наличие посторонних примесей.

Для усовершенствования методики выделения картамина проведена серия опытов. На первом этапе эксперимента подбирали элюент, который бы полностью десорбировал картамин с целлюлозы. В результате исследования разработан способ и выбрана система элюентов, позволяющая существенно увеличить обратимость сорбции картамина целлюлозой.

На втором этапе исследований определено влияние замораживания растворов на чистоту картамина и его выход. Известно, что замораживание растительных объектов, содержащих красящие вещества, позволяет увеличивать выход пигментов. Лепестки сафлора замораживали при температуре –24 °С в 0,5%-ном растворе углекислого натрия и в дистиллированной воде (2) в течение 24 ч, после чего размораживали при комнатной температуре и выделяли картамин по описанной методике в нашей модификации. Чистоту выделенного пигмента оценивали спектрофотометрическим методом путем сравнения отношения оптических плотностей при характеристических длинах волн (370 и 525 нм). Для раствора образца аутентичного картамина, по литературным данным, это отношение равно 3,1–3,3. Основные характеристики растворов, полученных по стандартной и модифицированным методикам представлены в таблице.

Спектральные характеристики картамина в растворах различных элюентов

Способ выделения картамина, №	Количество картамина в растворах при длинах волн, усл. ед. оптической плотности				Коэффициент чистоты картамина в растворах	
	элюент 1		элюент 2		элюент 1	элюент 2
	370 нм	525 нм	370 нм	535 нм		
1	0,28	0,59	0,29	0,61	2,10	2,1
2	0,27	0,7	0,31	0,85	2,59	2,74
3	0,34	0,74	0,26	0,66	2,17	2,54

Анализ экспериментальных данных показал, что, по-видимому, при замораживании лепестков сафлора в растворе карбоната натрия происходит разрушение красного пигмента вследствие чего уменьшается его выход, а чистота полученного картамина ухудшается. Картамин, выделенный из лепестков сафлора, замороженных в дистиллированной воде, имеет больший коэффициент чистоты и на 10% увеличенный выход по сравнению со стандартной методикой.

На количество желтого пигмента предварительное замораживание лепестков сафлора не оказывает существенного влияния.

Таким образом, предложена система элюентов, позволяющая увеличить десорбцию картамина с целлюлозы. Применение предварительного замораживания лепестков сафлора в воде приводит к получению картамина более высокой степени чистоты и повышению его выхода по сравнению с известной методикой.

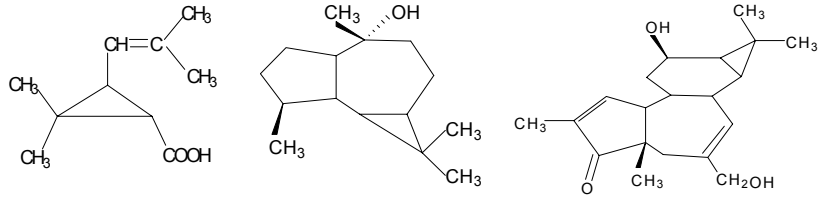
СИНТЕТИЧЕСКИЕ И ПОЛУСИНТЕТИЧЕСКИЕ ИЗОПРЕНОИДЫ С ЦИКЛОПРОПАНОВЫМ ФРАГМЕНТОМ

В.В. Племенков, Р.В. Аширов

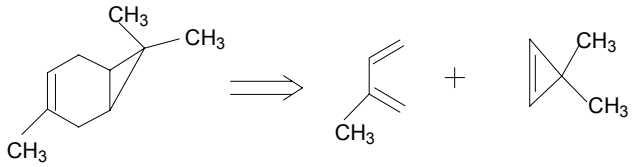
Казанский государственный медицинский университет, ул. Бутлерова, 49, Казань, 420012 (Россия) E-mail: plem-mu@mi.ru

Природные изопреноиды – наиболее многочисленный и структурно разнообразный класс вторичных метаболитов, нередко представленный соединениями с гем-диметилциклопропановым фрагментом.

Субстанции такой структуры, найденные среди монотерпенов, сесквитерпенов и дитерпенов, в ряде случаев проявляют существенную биологическую активность: хризантемовая кислота (инсектицид), ледол (антибактериальный агент), форбол (цитотоксин) и др.



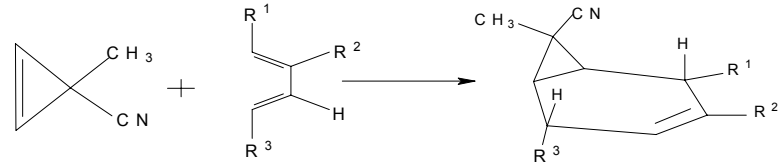
Эти данные позволяют ожидать проявления определенных практически полезных свойств соединениями подобной структуры, полученными синтетическим путем. Ретросинтетическим анализом широко распространенного в природе монотерпена, 3-карена, была показана возможность использования для достижения этой цели реакции Дильса-Альдера с С**5**-циклопропенами в качестве диенофилов.



Выявленный этим способом 3,3-диметилциклопропен в таком качестве обычно инертен (реагирует только с высокоактивными диеновыми системами), тогда как предложенный нами 3-циано-3-метилциклопропен (ЦМЦ) проявил высокую активность в реакции Дильса-Альдера с широким кругом диенов. Оба эти соединения можно рассматривать как синтетические геми-терпены, которые при взаимодействии с диенами изо-**С5**-кратного состава приведут к новым изопреноидам. Нами были проведены реакции ЦМЦ с серией диеновых терпенов (мирценом, аллооцименом, 2-терпиненом) и родственными им соединениями (метиловыми эфирами муконовой, сорбиновой и кумоловой кислот).

Во всех случаях с хорошими выходами были выделены аддукты Дильс-Альдеровской конденсации, структуры которых были установлены по данным ИК и ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии и РСА.

Аддукты ЦМЦ с ациклическими диенами приводят к изопреноидам 3-каренового ряда (I-V) различного характера замещения, с эндоположением цианогруппы в циклопропановом фрагменте.



I. $R^1 = R^2 = H$, $R^3 = CH_3$

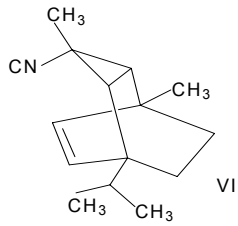
II. $R^1 = R^2 = CH_3$, $R^3 = CH{=}C(CH_3)_2$

III. $R^1 = R^3 = H$, $R^2 = CH_2\text{--}CH{=}C(CH_3)_2$

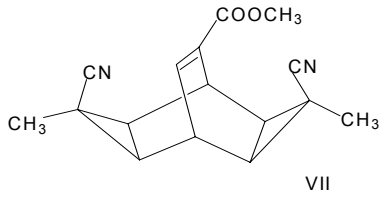
IV. $R^2 = H$, $R^1 = CH_3$, $R^3 = COOCH_3$

V. $R^2 = H$, $R^1 = R^3 = COOCH_3$

α-терпинен и метилат кумоловой кислоты почти количественно образуют изопреноиды полициклической структуры (VI-VII) – сесквитерпеноиды – в обоих случаях. Первый из них также характеризуется конфигурацией с эндо-положением цианогруппы, тогда как аддукт VII является результатом двухэтапной реакции диена с двумя молекулами ЦМЦ.



VI

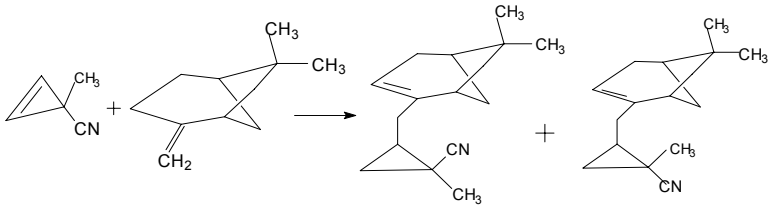


VII

Образование последнего соединения сесквитерпеновой структуры еще интересно и тем, что из неизопреноидного исходного диена мы приходим в конечном счете к изопреноидной структуре за счет процесса декарбоксилирования аддукта первого этапа.

Другая возможность формирования изопреноидных соединений была обнаружена при исследовании реакции ЦМЦ с аллооцименом, в ходе которой был выделен аддукт с двойным содержанием диенофильной компоненты, согласно данным МС и ЯМР. Так как присоединение второй молекулы ЦМЦ к соединению II возможно только по схеме Альдер-еновой реакции, мы провели реакцию данного циклопропена с β-пиненом (для

которого известна высокая активность в реакции Альдер-еновой конденсации) и получили с высоким выходом ожидаемый продукт.



Таким образом, показано, что 3-циано-3-метилциклопропен является перспективным и характерным пренилирующим реагентом для синтеза изопреноидов с циклопропановым фрагментом.

Литература

1. Латыпова М.М., Племенков В.В., Калинина В.Н., Болесов И.Г. // ЖОрХ. 1984. Т. 20. Вып. 3. С. 542–548.
2. Руль С.В., Племенков В.В., Губайдуллин А.Т., Литвинов И.А., Катаева О.Н., Апполонова С.А. // ЖОрХ. 1999. Т. 35. Вып. 8. С. 1151–1156.
3. Аширов Р.В., Племенков В.В. // ЖОрХ. В печати.

ГЛИКОЗИДЫ *RHODIOLA ROSEA L.* ВЫДЕЛЕНИЕ, АНАЛИЗ СОСТАВА, ВСТРЕЧНЫЙ СИНТЕЗ

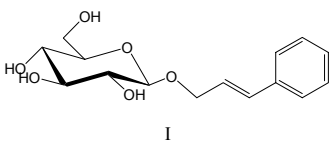
С.А. Патов[1], В.В. Пунегов[2], А.В. Кучин[1]

[1]Институт химии Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская, 48, Сыктывкар (Россия) E-mail: patov-sa@chemi.komisc.ru

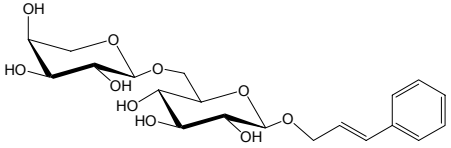
[2]Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, ул. Коммунистическая, 28, Сыктывкар (Россия)

Rhodiola rosea L. (золотой корень) является одним из традиционных источников адаптогенных средств. Родиола розовая с давних пор применяется как в народной, так и в традиционной медицине и внесена в реестр лекарственных растений многих стран мира.

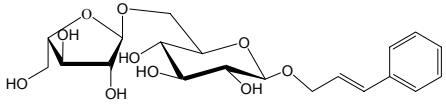
В настоящей работе выполнен анализ состава гликозидов *Rhodiola rosea L.*, выделенных экстракцией 70%-ным этанолом из корневищ растения: розина (I), розавина (II), розарина (III) и салидрозида (IV).



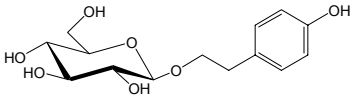
I



II



III

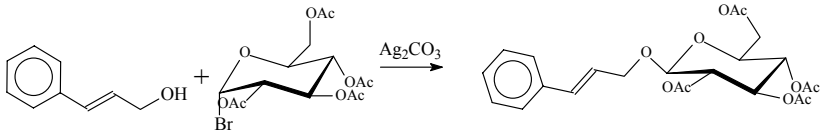


IV

Проведены исследования, направленные на разработку способа препаративного получения салидрозида (IV) и розавина (II) из экстракта растительного сырья методом колоночной хроматографии низкого давления. Установлено, что гликозиды II и IV в препаративно чистом виде, пригодном для калибровки аналитической аппаратуры, удается получить хроматографией на колонке, заполненной сорбентом «Диасорб» 130 С16Т, градиентным элюированием этиловым спиртом различной концентрации 7–14%.

Учитывая, что циннамилгликозиды являются хематаксонометрическими маркерами вида *Rhodiola rosea* L., представлялось целесообразным выполнить их частичный встречный синтез. Полусинтетические циннамилгликозиды необходимы для калибровки аналитической аппаратуры при анализе растительного сырья. Кроме того, они могут быть использованы в будущем для частичного замещения нативных гликозидов родиолы синтетической формой, в фармацевтических препаратах.

Синтез гликозидов проводили по следующей схеме:



Последующий гидролиз ацетатных групп приводил к целевому продукту. Структуры полученных соединений охарактеризованы физико-химическими методами (ВЭЖХ, ИК, ЯМР), что позволило установить идентичность полусинтетических гликозидов с нативными гликозидами *Rhodiola rosea* .

Выполнен цикл исследований, позволивший сделать следующие выводы:

1. Разработан способ получения нативных гликозидов с помощью обращеннофазовой хроматографии низкого давления.

2. Проанализирован химический состав и структура выделенных гликозидов.

3. Проведен частичный встречный синтез циннамилгликозидов родиолы розовой.

Таким образом, результаты работы могут стать основой для получения гликозидов коричного спирта медицинского назначения.

СИНТЕЗ ЛУПИНИНИЛ ФЛАВОНОИДОВ

Р.Т. Тлегенов

Каракалпакский государственный университет им. Бердаха, ул. Университетская, 1, Нукус, 742012 (Узбекистан)
E-mail: compounds@intal.uz

Лекарственные растения и получаемые из них растительные вещества издавна используются для лечения, а также с целью профилактики практически всех заболеваний человека.

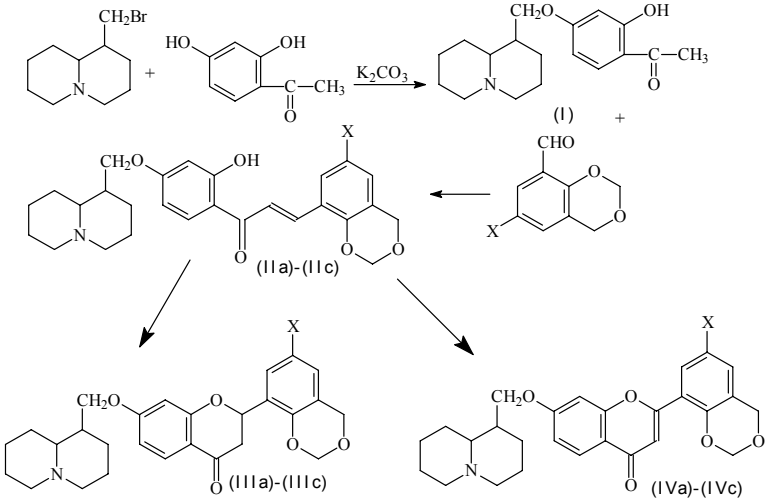
Интерес к природным алкалоидам, содержащим в молекуле фрагмент хинолизидина, обусловлен их высокий биологической активностью [1]. Лупинин – один из главных алкалоидов *Anabasis aphylla* и некоторых видов *Lupinus*, которые обладают различной биологической активностью [2, 3].

Флавоноидные соединения – один из самых распространенных классов природных соединений, обладающих широким спектром биологического действия.

Принимая во внимание ценные биологические свойства природных и синтетических производных алкалоидов и флавоноидов, можно было предположить, что сочетание в одной молекуле флавоноидного и лупининового ядер позволит получить модифицированные производные флавоноидов с новыми интересными биологическими свойствами.

С целью получения новых биологически активных веществ нами проведена реакция 2-гидрокси-4-лупинилоксиацетофенона с 6-замещенными 8-формил-1,3-бензодиоксанами.

Исходный 2-гидрокси-4-лупинилоксиацетофенон I был получен действием бромистого лупинина на резацетофенон в присутствии свежепрокаленного поташа в сухом толуоле. Халконы (IIa)-(IIc) были получены при конденсации I с 8-формил-6x-1,3-бензодиоксанами в условиях [4].



(a) X=Cl; (в) X=NO_2; (c) X=COOH

Полученные нами 2'-гидрокси-4'-лупинилоксихалконов (IIa)–(IIc) при кипячении в ледяной уксусной кислоте изомеризовали в соответствующие флаваноны (IIIa)–(IIIc).

В ходе окисления халконов (IIa)–(IIc) с ДМСО в присутствии каталитических количеств йода они легко превращаются в флавоны (IVa)–(IVc).

Состав и строение синтезированных соединений (I)–(IV) доказаны данными элементного анализа и спектрами ^{1}H-ЯМР.

В спектрах ^{1}H-ЯМР соединений (IIa)-(IIc) протон 2'-ОН-группы находится в области (в ДМСО-d_6) 12,4–13,4 м.д. Протоны карбоксильной группы проявляются в виде уширенного синглета в более слабом поле (12,2–12,8 м.д.). Метилендиоксигруппа обнаруживаются в виде синглетов при 5,3–5,4 (2-CH_2) и 4,9-5,0 м.д. (4-CH_2). Ароматические протоны 5-Н и 7-Н 1,3-бензодиоксанового цикла обнаруживаются в виде дублетов с КССВ 2,0 Гц в области 7,0–8,0 м.д.

Спектры ПМР флаванонов (IIIa)–(IIIc) (в ДМСО-d_6) имеют характеристические сигналы, химические сдвиги которых лежат в области 4,2–4,9 и 2,9–3,4 м.д.

В спектрах ПМР соединений (II–IV) протоны хинолизидиновой системы проявляются в области 1,0–2,1 м.д. (14 Н,м,CH_2) и 4,0–4,1 м.д. (2Н, м. OCH_2), 2,69 (2Н.д.H_{2e} и H_{10e})=10,6 Гц.

Таким образом, введение в состав молекулы флаваноидов хинолизидинового фрагмента позволяет получать новые оригинальные соединения со специфическими фрагментами.

Литература

1. Садыков А.С., Асланов Х.А., Кушмурадов Ю.К. Алкалоиды хинолизидинового ряда // Химия, стереохимия, биогенез. М., 1975. 292 с.
2. Тлегенов Р.Т., Далимов Д.Н., Хаитбаев Х.Х., Абдувахабов А.А, Утениязов К.У. // Химия природных соединений. 1990. С. 513.
3. Абдувахабов А.А., Тлегенов Р.Т., Хаибаев Х.Х., Вайзбург Г.И. и др. // Химия природных соединений. 1990. С. 75.

СИНТЕЗ N-(β-БУТИРИОРОДАНИЛ) АНАБАЗИНА И ЛУПИНИНА

Р.Т. Тлегенов

Каракалпакский государственный университет им. Бердаха, ул. Университетская, 1, Нукус, 742012 (Узбекистан)
E-mail: compounds@intal.uz

Анабазин и лупинин, главные алкалоиды растения *Anabasis aphylla* (сем. chenopodiaceae), необходимые для синтезов, получались нами из технического анабазин сульфата, представляющего смесь

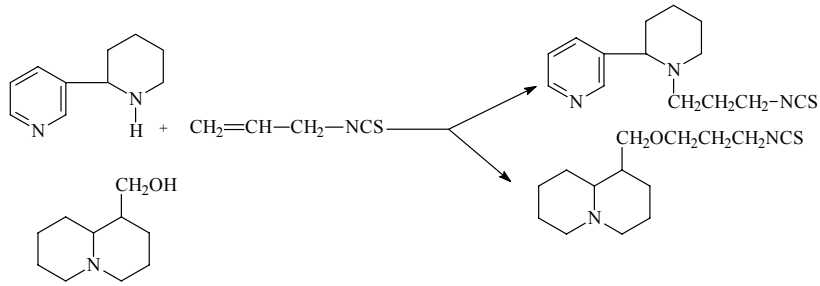
сульфатов шести алкалоидов, широко применяемого в сельском хозяйстве в качестве инсектицида.

Низкокипящая фракция этой смеси состоит из анабазина и лупинина. Для разделения последних был использован метод нитрозирования, позволяющий получить хроматографически чистые анабазин и лупинин [1–3].

По своим фармакологическим свойствам алкалоид анабазин относится к ганглионарным ядам и является типичным Н-холиномиметиком [1].

Работами ряда исследователей показано, что при замещении водорода при атоме азота пиперидинового кольца анабазина на алкильные радикалы происходит снижение токсичности и появление новой биологической активности.

С этой точки зрения представляется интересным синтез N-алкил–замещенных производных анабазина и лупинина:



Синтез вышеуказанных соединений осуществляли разными количествами аллилроданида в присутствии катализатора (20%, NaOH, KOH) и растворителей при нагревании и без нагревании. Хорошие выходы были получены при кипячении анабазина и лупинина с избытком аллилроданида в ТГФ в присутствии 40%-ного KOH.

Выход целевых продуктов – 47–72%.

Индивидуальность синтезированных соединений контролировали тонкослойной хроматографией по силуфоле в системе хлороформ – этанол (2 : 1). Конечные продукты очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле L 100\250. Строение полученных соединений доказано данными элементного анализа и ПМР-спектроскопии.

В ПМР спектрах производного анабазина в области 8,35; 7,16 и 7,57 м.д. расположены сигналы α, β, и γ-протонов пиридинового цикла. Сигна-

лы протонов пиперидинового цикла расположены в области 3,05–3,20 м.д. резонируют протоны $H_{2\alpha}$ $H_{6\alpha}$; сигналы $H_{6\alpha}$ расположены при 2,12 м.д.

В случае лупининового производного сигналы содержатся в области 3,1–3,6 м.д., относящиеся к протонам $–CH_2N$ фрагмента. Широкий дублет (J=10,6 Гц) при 2,7–2,9 м.д. относится, к экваториальным протонам при C_{2e-} и C_{10e-} хинолизидиновой системы.

Остальные протоны $–CH_2–$ хинолизидинового кольца расположены при 1,2–2,0 м.д. Положения других сигналов зависят от конкретного типа заместителя и подтверждают структуры синтезированных соединений.

Таким образом, введение в состав молекулы алкилроданила хинолизидинового и пиперидинового фрагментов позволяет получать новые оригинальные соединения, обладающие различной биологической активностью.

Литература

1. Садыков А.С. Химия алкалоидов *Anabasis aphylla*. Ташкент, 1956. 223 с.
2. Орехов А.П. Химия алкалоидов растений СССР. М., 1965. С. 46.
3. Садыков А.С., Асланов Х.А., Кушмурадов Ю.К. Алкалоиды хинолизидинового ряда // Химия, стереохимия, биогенез. М., 1975. 292 с.

НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НИТРАТОВ α-ТЕРПИНЕОЛА И ИЗОБОРНЕОЛА

О.В. Бахвалов

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н.Ворожцова СО РАН, пр. акад. Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 (Россия) E-mail: bakhval@nioch.nsc.ru

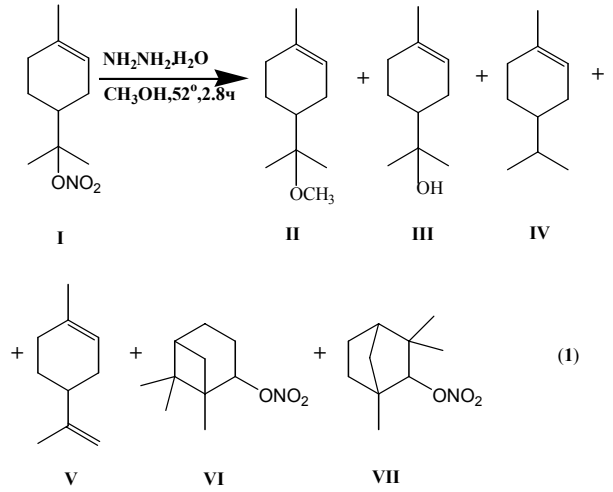
Ранее [1–2] нами было показано, что из основных компонентов сульфатного очищенного скипидара (ТУ 13-4000177-90-85) – α-, β-пиненов и 3-карена легко получается технический нитрат α-терпинеола (НαТ) **I**. Также легко мы синтезировали из промышленного камфена (ГОСТ 15039-76) нитрат изоборнеола **Ia** [3]. Доступность перечисленных терпенов и технологичность превращения их в нитраты стимулировали поиск путей превращения последних в полезные продукты. Особенно актуальна эта задача для неустойчивого соединения **I.** Устойчивый нитрат **Ia** потенциально может использоваться без какой-

либо химической обработки, тем не менее расширение области применения доступного нового соединения всегда желательно.

Трансформацию продукта, содержащего 70–80% соединения **I**, осуществляли действием гидразингидрата (ГГ) в спиртах. Выбор рациональных условий проведения балансового опыта провели на основе серии экспериментов, представленных в таблице 1.

Ввиду дороговизны Pd-катализатора и непростого его отделения от реакционной смеси в дальнейшем использовали более технологичные некаталитические условия с применением метанола, обеспечивающего более высокий выход основных продуктов.

В балансовом опыте, проведенном по схеме (**1**) с использованием 70%-ного НαТ, выделены колоночной хроматографией на силикагеле соединения **II–VII.**



I **II** **III** **IV** **V** **VI** **VII** (**1**)

Выходы от теоретического в расчете на 100%-ный **I** составили для **II** – 26%, **III** –10%, **IV** – 29%, **V** – 14%, **VI** (борнилнитрат) – 17%, **VII** (α-фенхилнитрат) – 3%. Соединение **I** в продуктах отсутствует, а нитраты **VI** и **VII** переходят, по крайней мере частично, из исходной в конечную смесь.

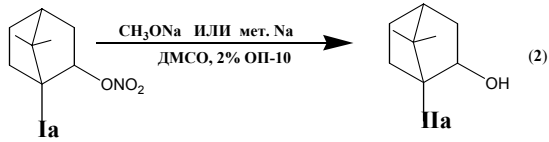
Таким образом, в результате восстановительного воздействия на технический НαТ получаются продукты либо с уже известными областями применения (αТ и его эфир, дипентен), либо подобные используемым и, следовательно, перспективные (нитраты).

Таблица 1. Условия и результаты воздействия ГГ на технический НαТ

Растворитель	Мол. отношение ГГ : НαТ	Температура, ºС	Выдержка, ч	Содержание, % мас.*		
				αТ**	НαТ	эфира αТ
с 10% Pd/C						
Этанол	1.5	30	1.5	50	16	отс.
Метанол	1.5	30	1.5	34	отс.	34
без катализатора						
Этанол	4.0	60	2.5	40	отс	следы
Метанол	3.0	60	2.5	14	отс	38

* В смеси органических продуктов реакции.
** α-Терпинеол.

90–95%-ный нитрат **Ia** подвергали действию восстанавливающих агентов по схеме (**2**). Таблица 2 содержит данные по вариантам этого процесса (с использованием (CH_3ONa – верхняя строка, с использованием натрия – нижняя строка).



(2)

Основное преимущество предлагаемых способов синтеза изоборнеола перед промышленным процессом (ср.: [4]) – мягкие условия реакции (температура 35–60 вместо 130–160ºС, отсутствие давления, продолжительность процесса 1 ч вместо 3–8 ч).

Структура соединений, обсуждавшихся в работе, установлена спектральными методами и элементным анализом, однородность определялась методом ГЖХ. Впервые записаны спектры нитратов **VI** и **VII**, а также спектры ЯМР ^{13}C соединений **II** и **IV**.

Таблица 2. Условия и результаты превращения изоборнилнитрата в изоборнеол

Мол. отношение восстановитель : нитрат	Загрузка ДМСО, мл на 1 г нитрата	Температура, ºС	Выдержка, мин	СОВ* в очищенном продукте	Выход очищенного продукта, %**
8–10	9–10	58	50	94	67
6–7	8–8.5	35	60	91	60

*Содержание основного вещества в продукте, очищенном возгонкой.
**100%-ного изоборнеола в расчете на 100%-ный изо-борнилнитрат.

Автор благодарит к.х.н. Д.В. Корчагину за помощь в расшифровке спектров ЯМР.

Литература

1. Бахвалов О.В., Корчагина Д.В., Гатилов Ю.В. и др. // ЖОрХ. 2000. Т. 36. Вып. 11. С. 1648–1653.
2. Бахвалов О.В., Багрянская И.Ю., Гатилов Ю.В. и др. // ЖОрХ. 2002. Т. 38. Вып. 4. С. 532–535.
3. Бахвалов О.В., Корчагина Д.В., Ионе К.Г. и др. // ЖОрХ. 1996. Т. 32. Вып. 9. С. 1358–1362.
4. Рудаков Г.А. Химия и технология камфоры. М., 1976. С. 93–97.

ЦИКЛОМАГНИРОВАНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КАМФОРЫ

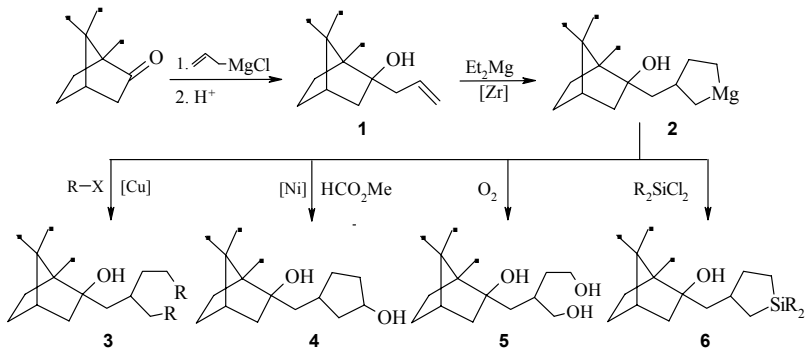
В.А. Дьяконов, А.Г. Ибрагимов

Институт нефтехимии и катализа РАН, пр. Октября, 141, Уфа, 450075 (Россия) E-mail: ink@anrb.ru

В представленном сообщении приводятся результаты исследования авторов по синтетическим трансформациям рацемической камфоры с использованием новой реакции цикломагнирования с помощью Et_2Mg в присутствии цирконийсодержащего катализатора Cp_2ZrCl_2. В качестве ключевого соединения выбрали аллиловый спирт (**1**), синтезированный реакцией камфоры с аллилмагнийхлоридом.

Установлено, что непредельный спирт (**1**) вступает в реакцию цикломагнирования [1] с избытком Et_2Mg в среде диэтилового эфира в присутствии 10 мол.% катализатора Cp_2ZrCl_2 с образованием магнезациклопентана **2**, содержащего норборнановый заместитель.

Наличие в магнезациклопентане (**2**) высокоактивных Mg–C связей открывает путь к селективному синтезу производных камфоры, а именно, моно- (**3**), ди- (**4**) и триолов (**5**), стабильных силациклопентанов (**6**), представляющих интерес в качестве компонентов душистых веществ.



R = alkyl, allyl, Ar;[Zr] = Cp_2ZrCl_2; [Cu] = CuCl, CuJ; [Ni] = $Ni(acac)_2$

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 05-03-97905, НШ-2189.2003.3) и Фонда содействия отечественной науке.

Литература

1. Джемилев У.М., Султанов Р.М., Гаймалдинов Р.Г., Толстиков Г.А. // Изв АН СССР. Сер. хим. 1991. С. 1388.

ТВЕРДОФАЗНЫЙ МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ЛАППАКОНИТИНА

В.И. Бульон[1], Н.А. Панкрушина[2]

[1]Новосибирский государственный педагогический университет, Вилюйская, 28, Новосибирск, 630126 (Россия)

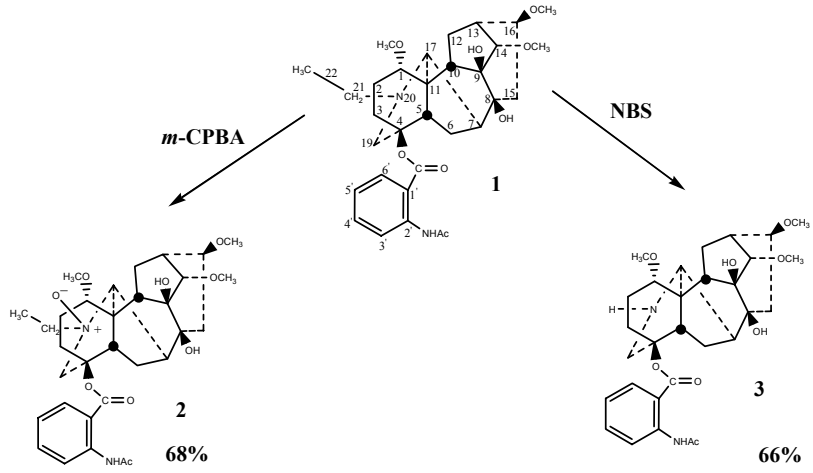
[2]Новосибирский институт органической химии СО РАН им. Н.Н. Ворожцова, пр. академика Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 (Россия) E-Mail pankrush@nioch.nsc.ru

Дитерпеновые алкалоиды аконитанового типа являются весьма ценными природными соединениями, поскольку, с одной стороны, обладают высокой биологической активностью, а с другой стороны, мо-

гут быть выделены из растений, широко распространенных на территории Алтая и Сибири.

Один из наиболее доступных дитерпеновых алкалоидов – лаппаконитин (1) проявляет выраженную антиаритмическую активность. Бромистоводородная соль лаппаконитина – аллапинин – является фармакопейным препаратом антиаритмического действия [1]. Между тем, как показали исследования, выраженные антиаритмические свойства проявляют, как правило, дитерпеновые алкалоиды, обладающие достаточно высокой токсичностью [2]. В связи с этим возникает необходимость получения новых соединений, обладающих высокой специфической физиологической активностью, но меньшей токсичностью, а также развития новых подходов к их синтезу.

В настоящее время твердофазная химия – быстро развивающаяся область науки. Реакции в твердом состоянии (когда два твердых соединения реагируют в отсутствии растворителя) имеют немало преимуществ: простота в исполнении, экологическая чистота, дешевизна. Кроме того, зачастую подобные процессы отличаются селективностью и более высокими выходами, чем реакции в растворителе.



Мы изучали твердофазные реакции природного алкалоида лаппаконитина (1) с окислительным реагентом в отсутствии растворителя в условиях механактивации. В качестве окислителя использовали *м*-хлорнадбензойную кислоту (*m*-CPBA) и N-бромсукцинимид (NBS). Твер-

дые реагенты смешивались в мольном соотношении лаппаконитин : окислитель 1 : 1,2 и подвергались механактивации в мельнице Spexs, время и температура варьировались. Продукты реакции – N-оксид лаппаконитина (2) и N-деэтиллаппаконитин (3) – были выделены препаративной тонкослойной хроматографией и охарактеризованы сравнением с заведомыми образцами [3] ($T_{пл}$, ЯМР ^{1}H, ^{13}C).

Литература

1. Машковский М.Д. Лекарственные средства: В 2-х томах. Харьков, 1998. 380 с.
2. Джахангиров Ф.Н., Султанходжаев М.Н., Ташходжаев Б., Салимов Б.Т. // Хим. природ. соединений. 1997. №2. С. 254.
3. Панкрушина Н.А, Никитина И.А., Анферова Н.В., Осадчий С.А. и др. Исследование алкалоидов флоры Сибири и Алтая. Сообщение 10. Синтез производных лаппаконитина, замещенных по гетероциклическому атому N (20) // Известия Академии наук. Серия химическая. 2003. №11. С. 2354.

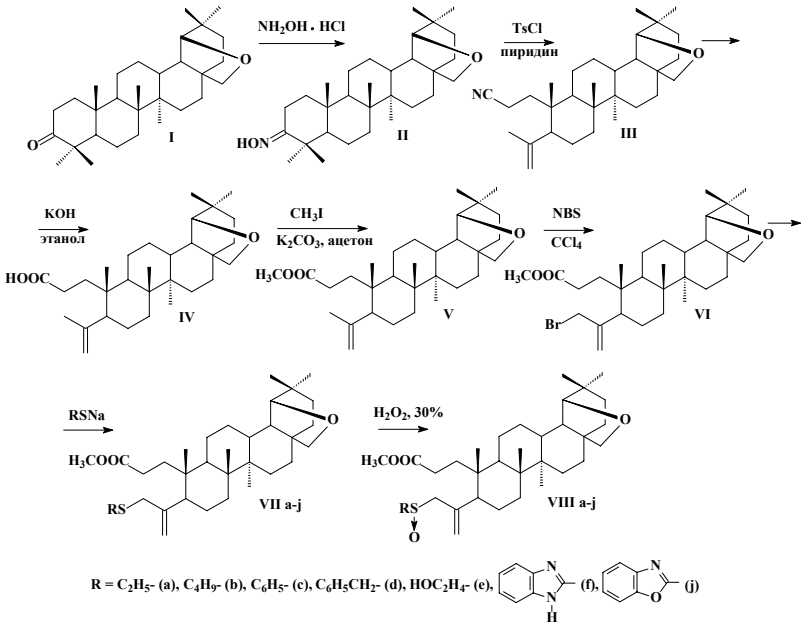
СИНТЕЗ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ 3,4-*СЕКО*-19β,28-ЭПОКСИОЛЕАН-4(23)-ЕН-3-ОВОЙ КИСЛОТЫ

Л.Н. Шелепенькина[1], Е.Н. Решетова[2], И.А. Толмачева[1], А.Г. Толстиков[1]

[1]Институт технической химии УрО РАН, ул. Ленина, 13, Пермь, 614600 (Россия) E-mail: cheminst@mpm.ru

[2]Пермский государственный университет, ул. Букирева, 15, Пермь, 614990 (Россия)

Щелочной гидролиз олеананового *секо*-нитрила (**III**) [*Čollect. Czech. Chem. Commun.*, 27 (1962) 377] приводит к образованию 3,4-*секо*-19β,28-эпоксиолеан-4(23)-ен-3-овой кислоты (**IV**), которая была использована нами в качестве ключевого интермедиата в синтезе новых серосодержащих производных (**VII a-j**, **VIII a-j**). В результате тиилирования метилового эфира 24-бромзамещенной *секо*-кислоты (**VI**) натриевыми солями меркаптанов получены тиопроизводные *секо*-кислоты (**VII a-j**), которые под действием 30%-ной перекиси водорода окислены в соответствующие сульфинилпроизводные (**VIII a-j**).



Работа поддержана грантами программы Президиума РАН «Направленный синтез веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе», Целевой программы междисциплинарных проектов, выполняемых в содружестве с учеными УрО и СО РАН, и грантом РФФИ (№ 04-03-32063).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЛИТИЙДИБОРНИЛКУПРАТНОГО КОМПЛЕКСА В СИНТЕЗЕ ДУШИСТЫХ ВЕЩЕСТВ

Е.В. Вишнякова, Д.А. Пономарев

Санкт-Петербургская государственная лесотехническая академия, Институтский пер., 5, Санкт-Петербург, 194021 (Россия) E-mail: juniper@mailbox.alkor.ru

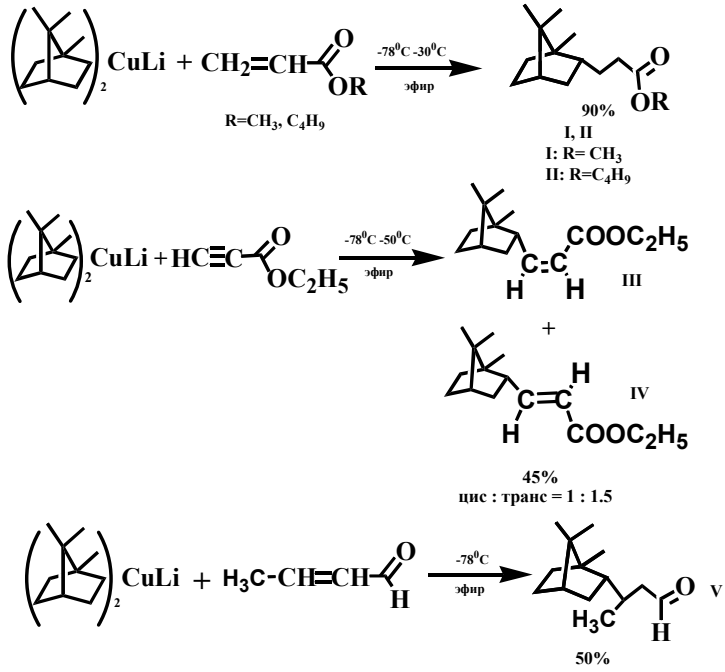
В настоящее время душистые вещества входят в состав всех средств бытовой химии. На сегодняшний день в каталогах фирм-

производителей представлен широкий выбор синтетических отдушек, производимых в том числе из терпенов [1].

В продолжение исследований по изомеризации борнилхлорида под действием кислот Льюиса мы решили изучить возможность синтеза новых душистых веществ на основе хлоридов бициклических монотерпенов.

В разработке данного метода мы исходили из известных закономерностей между химическим строением и запахом [2]. Наибольшее влияние на запах оказывает взаимное расположение алкильного или терпенового заместителя и карбонильного кислорода. Ценный запах имеют вещества, молекулы которых содержат кислород в третьем положении от объемного алкильного радикала.

Синтез искомых соединений был осуществлен через промежуточное литийорганическое соединение [3], а затем литийдиалкилкупратный комплекс. Несмотря на широкое применение купратных реагентов в органическом синтезе, получение их из циклоалкил- и бициклоалкилхлоридов в литературе не описано.



Нам удалось получить и использовать в реакции сопряженного присоединения диалкилкупратный реагент на основе борниллития.

После дегустации запахов для каждого из веществ получены следующие характеристики: (I) – хвойный запах; (II) – карамельный запах со сливочным оттенком; (III) – жирный запах с сохранением хвойной ноты в сердцевине; (IV) – запах свежей зелени; (V) – пряный запах с кориандровым оттенком.

Литература

1. Войткевич С.А. 865 душистых веществ для парфюмерии и бытовой химии. М., 1994.
2. Хейфиц Л.А. Синтез терпенил- и алкилфенолов и получение из них душистых веществ: Дис. … докт. хим. наук. М., 1986.
3. Erikson G.W., Fly J.L. 2-Bornillitium. Preparation, charakterization and use in synthesis // J. Org. Chem. 1987. V. 52. P. 462–464.

ТЕХНОЛОГИЧНЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПРЕПАРАТОВ ДЛЯ РАСТЕНИЕВОДСТВА ИЗ ПИХТЫ

В.А. Ралдугин

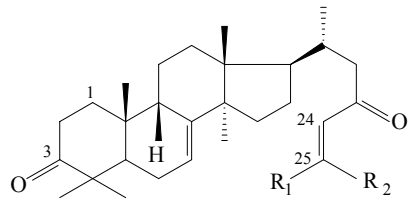
Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 (Россия) E-mail: raldugin@nioch.nsc.ru

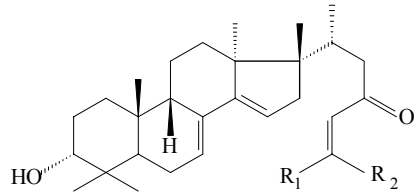
Пихты – лесообразующие хвойные деревья, распространенные преимущественно в горных районах северного полушария, где они образуют темнохвойные леса. В настоящее время в роде пихта (*Abies* Mill.) выделено 56 ботанических видов, семь представителей которых имеют природные ареалы на территории Российской Федерации, причем абсолютно доминирующим среди них является пихта сибирская (*Abies sibirica* Ledeb.). Последняя хорошо известна как источник получения целебной пихтовой живицы, концентрирующейся в коре дерева, а также пихтового эфирного масла, извлекаемого из пихтовой лапки перегретым водяным паром.

Эфирный экстракт пихтовой хвои содержит два основных типа соединений – монотерпеновые составляющие пихтового масла и тритер-

пеноиды. Содержание дитерпеновых кислот в кислой части этого экстракта крайне незначительно; преобладающими компонентами в сумме кислот являются тритерпеновые кислоты. Химическое строение первых известных тритерпеновых кислот хвои пихты сибирской выражается формулами **1** и **2**, причем *транс*-изомер (**1**, фирмановая кислота) описан также японскими исследователями как компонент семян японского вида *Abies firma* Mast.

Следует особо отметить, что тритерпеновые кислоты характерны только для пихты и их нет в других, достаточно распространенных хвойных древесных породах (сосна, ель, лиственница), принадлежащих к тому же самому ботаническому семейству (*Pinaceae*).





1. $R_1 = COOH$; $R_2 = CH_3$ **2**. $R_1 = CH_3$; $R_2 = COOH$

3. $R_1 = COOH$; $R_2 = CH_3$ **4**. $R_1 = CH_3$; $R_2 = COOH$

Основными компонентами смеси тритерпеновых кислот хвои пихты сибирской являются соединения **3** и **4** с модифицированным ланостановым углеродным скелетом. Вообще же тритерпеновые кислоты хвои пихты сибирской представляют собой довольно сложную смесь подобных пар геометрических изомеров, различающихся между собой стереохимией боковой цепи молекулы, строением тетрациклического углеродного остова и заместителем при атоме С-3 (обычно кето- или гидроксильная группы). Изомеры типа **2** и **4** реально существуют в виде циклических таутомерных (лактольных) форм.

Для получения природной смеси тритерпеновых кислот из хвои (древесной зелени) пихты первоначально был разработан вполне технологичный способ ее выделения с использованием смеси этилацетата и петролейного эфира в качестве экстрагента с последующим выделением кислой части экстракта. Получаемый продукт в форме разбавленной водной эмульсии эффективно подавлял развитие вертициллезного вилта хлопчатника [1]. Позже были запатентованы эффективные спо-

собы получения этого же продукта (природная сумма тритерпеновых кислот древесной зелени пихты) [2] и сухих натриевых солей этих кислот [3] с использованием на стадии экстракции одного *трет*-бутилметилового эфира. Этот достаточно доступный экстрагент обеспечивает полное и селективное извлечение суммы тритерпеновых кислот из хвои (древесной зелени), а контроль качества целевого продукта легко осуществим методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Для суммы тритерпеновых кислот пихты обнаружены полезные свойства при ее воздействии на важные сельскохояйственные культуры. Ее препарат в виде водной эмульсии или сухих натриевых солей прошел все необходимые государственные испытания и с 1995 г. зарегистрирован в качестве регулятора роста растений [4]. Все последующие годы (1996–2004) он успешно проходил перерегистрацию. Препарат оказывает положительное комплексное воздействие на растения: увеличивает урожайность на 10–30%, снижает бактериальную и грибковую заболеваемость растений в 2–4 раза, повышает морозостойкость и засухоустойчивость растений, ускоряет созревание плодов.

До 2002 г. препарат на основе тритерпеновых кислот пихтовой древесной зелени имел товарное название СИЛК [4–5], в 2002 г. он был переименован в НОВОСИЛ [6–8]. Это было связано, в частности, с появлением двух новых российских патентов на способ получения суммы тритерпеновых кислот пихты [9, 10]. По патенту [9] смесь этих кислот экстрагируют *трет*-бутилметиловым эфиром из пихтовой древесной зелени после ее обработки в течение 13–15 ч острым водяным паром с целью выделения пихтового масла. В этом описании, однако, существенно завышен выход суммы тритерпеновых кислот из промежуточного эфирного экстракта и нет данных о влиянии длительного воздействия острого пара на проявление целевым продуктом биологической активности.

Во втором патенте [10] в качестве экстрагента используется изопропанол или ацетон. Цельный экстракт автор не разделяет на кислую и нейтральную части, как это описано в патентах [2, 9], а всю сумму его компонентов просто называет «смесью тритерпеновых кислот». Сравнение хроматограмм ВЭЖХ из патентных описаний [2, 10] невозможно, поскольку на первой из них не приведена начальная часть хроматограммы с пиками растворимых в изопропаноле полярных компонентов экстракта неизвестной химической природы.

Литература

1. Патент №2025976 (Россия). Чекуров В.М., Колотыгин А.И., Ралдугин В.А., Шевцов С.А. и др. 1991.
2. Патент №2108803 (Россия). Ралдугин В.А., Друганов А.Г., Климов В.П., Шубин А.Н., Чекуров В.М. 1997.
3. Патент №2108107 (Россия). Ралдугин В.А., Друганов А.Г., Климов В.П., Шубин А.Н., Чекуров В.М. 1997.
4. Защита и карантин растений. 1995. №5. С 26–47.
5. Список пестицидов и агрохимикатов, разрешенных к применению на территории Российской Федерации (Приложение к журналу «Защита и карантин растений»), М., 2001. С. 251– 257.
6. Там же, 2002. С. 283– 285.
7. Там же, 2003. С. 314–317.
8. Там же, 2004. С. 322–326.
9. Патент №2151139 (Россия). / ОАО «ЭЛХА». 1999.
10. Патент №2179393 (Россия). / Локтев В.Ф. 2000.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ АЛКАЛОИДОВ АНАБАЗИСА И ТАБАКА

А.Д. Кагарлицкий, Л.А. Кричевский, Л.А. Мусина, П.Б. Сидойкин, З.М. Астафьева

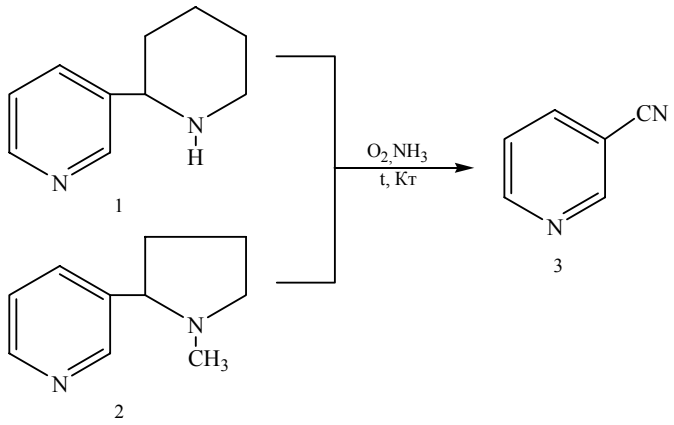
Институт фитохимии МОН РК, ул. Газалиева, 4, Караганда (Республика Казахстан) E-mail: alkaloid@phyto.kz

Алкалоидоносные растения широко распространены по территории Казахстана и могут служить сырьевой базой для получения лекарственных средств и фитопрепаратов самого различного назначения.

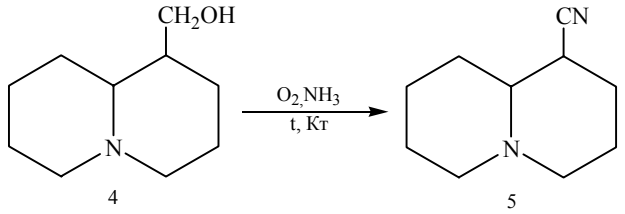
Мажорные алкалоиды ежовника (*Anabasis aphylla*) – анабазин (1), лупинин (4) и никотин (табака) (2) не находят сколько-нибудь значительного применения из-за своей токсичности в отношении теплокровных животных и человека. По этой же причине на табачных фабриках скапливаются многотоннажные отходы с содержанием никотина до 3% и выше, и вопрос об их утилизации весьма актуален.

Ранее нами была показана возможность каталитического превращения анабазина и никотина в процессе окислительного аммонолиза в

нитрил никотиновой кислоты – полупродукт синтеза витамина РР с выходом 60–70% [1, 2]:



Аналогичная трансформация второго по содержанию алкалоида ежовника – лупинина в присутствии оксидных ванадий-титановых катализаторов приводит к нитрилу лупининовой кислоты (5) с выходом 70–77%:

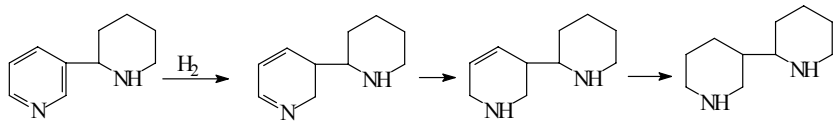


Нитрил является ключевым продуктом в синтезе различных производных этой кислоты, обладающих выраженной физиологической активностью, в первую очередь анальгетической [3].

С целью получения новых физиологически активных веществ на основе пиридиновых алкалоидов нами исследовано их электрокаталитическое гидрирование в присутствии скелетного никеля, промотированного металлами V-й подгруппы Периодической системы.

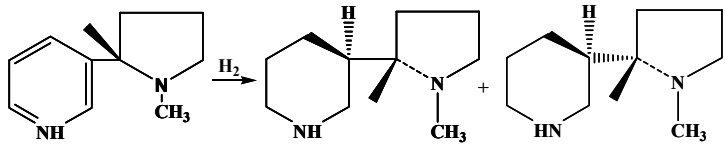
В этих условиях электрокаталитическое восстановление анабазина и никотина протекает ступенчато, через образование дигидро-, тетра-

гидро- и, наконец, гексагидропроизводного, подобно тому, как это происходит при гидрировании пиридина [4]:



1 6

При этом из анабазина (1) был получен *l*-α,β′-дипиперидил (6), а из никотина (2) 3-пиперидино-2′-N-метилпирролидин – гексагидроникотин (7), представляющий собой смесь двух диастереоизомеров 2'S,3R- (8) и 2'S,3S- (9) , которые могут быть разделены на колонке с обращенной фазой [5]:

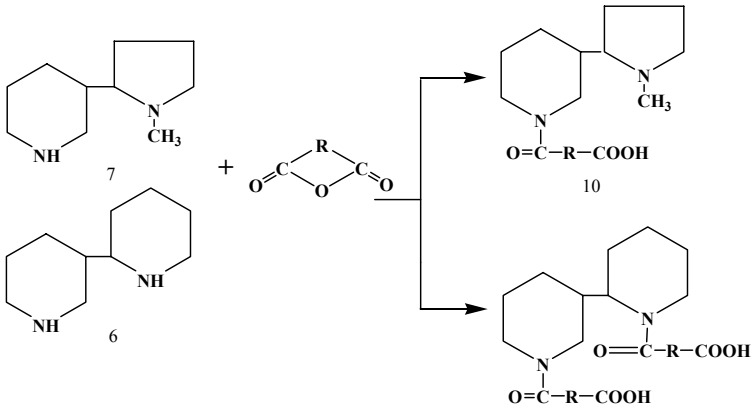


2 8 9

Установлено, что на содержание стереоизомеров в продуктах гидрирования влияют тип применяемого катализатора и условия проведения восстановления. Так, если при каталитическом гидрировании это соотношение составляет 3 : 1 [6], при электрокалитическом восстановлении на скелетном никеле – 5,1 : 1, то при гидрировании на промотированном ванадием скелетном никелевом контакте – 26 : 1.

Выход гексагидроникотина в процессе электрокаталитического восстановления 67–72%, а *l*-α,β′-дипиперидила – 83–88%, что значительно выше существующих к настоящему времени методов синтеза этих соединений [7, 8]. Оба конечных продукта (6) и (7) гидрирования пиридиновых алкалоидов в несколько раз менее токсичны по сранению с исходными алкалоидами.

Взаимодействием соединений (7) и (6) с ангидридами дикарбоновых кислот синтезированы диамидокислоты (10) и амидодикислоты (11):



где R= CH=CH (а),CH_2CH_2 (б),о-C_6H_4 (в).

Синтезированные с выходом 60–70% диамидокислоты (11 а-в) представляют собой кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде. Амидокислоты (10 а-в) – вязкие неперегоняющиеся масла [9]. Их строение подтверждено методами ИК, ПМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Все диамидодикислоты обладают анальгетической активностью, которая в наибольшей степени выражена у соединения (11б) – *l*-α,β′-дипиперидилдиамида бис-янтарной кислоты, для которого она сопоставима с таковой для анальгина и диклофенака натрия, причем через 90 мин этот эффект возрастает на 55–68% по сравнению с препаратами контроля.

Таким образом, каталитическая трансформация алкалоидов анабазиса и табака открывает новые возможности в синтезе физиологически активных веществ на основе природных соединений.

Литература

1. Искакова М.К., Кагарлицкий А.Д., Турмухамбетов А.Ж. // Прикладные аспекты совершенствования химических технологий и материалов. Бийск, 1998. Ч. 1. С. 31–35.
2. Искакова М.К. Дис. … канд. хим. наук. Караганда, 1999. 96 с.
3. Садыков А.С., Асланов Х.А., Кушмурадов Ю.К. Алкалоиды хинолизидинового ряда. М., 1975. С. 9–27.
4. Кирилюс И.В. Электрокаталитическое гидрирование. Алма-Ата, 1981. 133 с.

5. Shinagaki M., Matsushita H., Kaneko H. // Heterocycles 1985. V. 23. № 9. P. 2351–2356.
6. Заявка 61-286377 (Япония.) 1986.
7. Hubert-Brierre Y., Herlem D., Khuong-Huu F. // Tetrahedron. 1975. V. 31. №24. P. 3049–3055.
8. А.с. №407901 (СССР) // БИ. 1974. №14.
9. Астафьева З.М., Кагарлицкий А.Д., Кричевский Л.А. // Химия, технология и медицинские аспекты природных соединений: Мат. междунар. науч. конф. 8–11 окт. 2003 г. Алматы, 2003. С. 188.

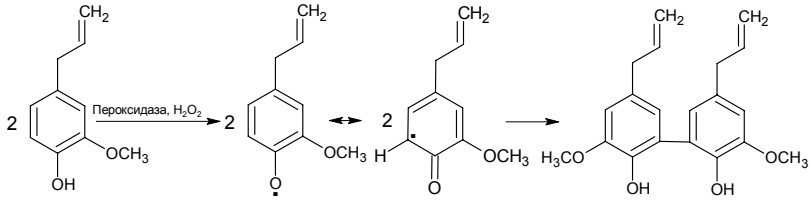
РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО СОЧЕТАНИЯ В ПРОЦЕССАХ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ЭВГЕНОЛА

Ю.Н. Куприянович, **С.А. Медведева, А.В. Рохин**

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033 (Россия) E-mail: jkupr@irk.ru

Эвгенол (3-метокси-4-оксиаллилбезол) – вещество, выделяемое из некоторых масел, в частности из гвоздичного масла и корицы. Эвгенол находит широкое применение в парфюмерии в качестве ароматизатора, в стоматологии – как местный антисептик и анальгетик, а также для получения изоэвгенола в производстве ванилина. Производные эвгенола и других метоксифенолов используются в качестве стабилизаторов и антиоксидантов для пластиков и резины. Электросинтезированные полимерные пленки на основе эвгенола и электроды, химически модифицированные такими пленками, могут применяться для селективного определения некоторых веществ, таких как пероксид водорода и монооксид азота [1]. Полимерные продукты на основе различных фенольных веществ можно получать и каталитически. Катализаторами могут служить соли переходных металлов или ферменты класса оксидоредуктаз. Нами исследованы реакции ферментативного окисления эвгенола в присутствии пероксидазы. В работе была использована пероксидаза хрена – это растительный энзим, катализирующий окислительное сочетание фенольных соединений с использованием перекиси водорода. Реакция является трехэтапным циклическим процессом в ходе которого фермент окисляется перекисью, а затем восстанавливается при двухэлектронном переносе на восстанавливающий субстрат (эвгенол). В

разных буферных системах при pH 6,0 и 7,0 были получены полимерные продукты и определены их физико-химические характеристики. В ходе реакции, которую проводили bulk-способом, т.е. при однократном введении мономера, образовывалось светло-желтое аморфное вещество, выходы продукта составляли от 79 до 85%. Bulk-эвгенол нерастворим в воде и растворим в большинстве органических растворителей, обладает пленкообразующими свойствами, имеет достаточно низкую температуру плавления. Молекулярные массы, определенные методом гель-фильтрации, составили от 4000 до 4200 Да. По данным ЯМР ^{1}H и ^{13}C, было рассчитано количество основных функциональных групп и связей в молекулах полимеров, а также оценена степень замещения ароматического кольца [2]. Показано, что в ходе реакции образуются преимущественно арил-арильные связи. Количество атомов углерода замещенных по положению C_5, составляет 0,7 на одну мономерную единицу, а количество связей C_5–C_{ap}, приходящихся на мономерный блок, – 0,2–0,25.



В ходе реакции происходит частичная деструкция аллильной цепи, и примерно 20% атомов C_1 оказываются доступны для протекания реакции сочетания по этому положению. Возможно, в процессах димеризации участвует двойная связь аллильной цепи, однако это требует дальнейшего подтверждения.

Литература

1. Ciszewski A., Milczarek G. Preparation and general properties of chemically modified electrodes based on electrosynthesized thin polymeric films derived from eugenol // Elektroanalysis. 2001. V. 13. №10. P. 860–867.
2. Калабин Г.А., Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. М., 2000. 408 с.

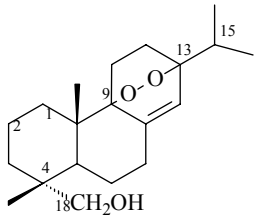
НОВЫЙ ДИТЕРПЕНОВЫЙ СПИРТ ИЗ ПОЧЕК СОСНЫ СИБИРСКОЙ *(PINUS SIBIRICA DU TOUR)*

Е.А. Хамидуллина, С.А. Медведева

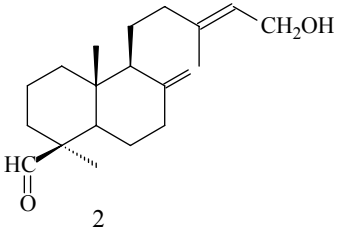
Институт химии им. Е.А.Фаворского СО РАН,
ул. Фаворского, 1, Иркутск (Россия) E-mail: zoya@irk.ru

Сосна сибирская, или сибирский кедр, *Pinus sibirica Du Tour* – это долголетнее древесное растение, принадлежащее к числу важнейших полезных растений флоры Сибири. Издавна известны целебные свойства кедровых хвои и почек, в то время как химический состав последних изучен недостаточно. Мы изучали нейтральные терпеноиды из хлороформрастворимой порции экстракта почек сосны сибирской.

Хлороформрастворимая порция этанольного экстракта почек сосны сибирской, полученная с выходом 11% от а.с.с., содержала 25,1% нейтральных веществ, 10,5% сильных и 64,3% слабых кислот, выделенных последовательной обработкой хлороформного экстракта насыщенным водным раствором $NaHCO_3$ и 1% водным раствором NaOH. Нейтральные компоненты многократно хроматографировали на SiO_2 растворителями с увеличивающейся полярностью. При элюции смесью гексана с ацетоном выделили новый дитерпеновый спирт абиетанового ряда (**1**) и изоагатолаль (**2**) – лабдановый дитерпеноид. Полярную фракцию, элюируемую метанолом, ацетилировали в мягких условиях, из продуктов реакции колоночной хроматографией с последующей перекристаллизацией выделили тетрацетат глюкозида β-ситостерина (**3**). Установление структуры нового соединения, так же как и идентификацию известных метаболитов, провели спектральными методами, включая 2D ЯМР спектроскопию и масс-спектрометрию.



1



2

Соединение **1**, по данным ^{13}C ЯМР спектров (с использованием методики APT), содержало 20 углеродных атомов, из которых 4 метильных, 8 метиленовых, 3 метиновых группы и 5 атомов углерода, не связанных с протонами. Из метильных групп – 2 четвертичные (δ 17,53 и 17,20 м.д. и 1,14 и 0,91 м.д. (3H каждый, с) в ^{13}C и ^{1}H ЯМР спектрах соответственно) и 2 третичные, входящие в состав изопропильной группы (δ 18,14 и 18,68 м.д. и 0,972 и 0,966 м.д. (3H каждый, д, J=6,9.Гц) в соответствующих ЯМР-спектрах). Сигнал протона изопропильной группы (δ 1,85 м.д., секстет, J=7,0 Гц) выявили по наличию кросс-пика этого сигнала с сигналами соответствующих метильных групп в двумерном, гомокорреляционном ^{1}H-^{1}H COSY спектре.

Два сигнала в слабом поле в ^{13}C ЯМР-спектре отнесли к углеродным атомам тризамещенной двойной связи (δ 144,27 (C) и 126,70 (CH) м.д.). Сигнал олефинового протона этой двойной связи виде триплета с J=2,3 Гц лежит в ^{1}H ЯМР-спектре при δ 6,12 м.д.

В соединении **1** три углеродных атома связаны с кислородом, два из них четвертичные (δ 82,33 м.д. и 79,75 м.д.), а один принадлежит первичной гидроксильной группе (δ 71,73 м.д.). Сигналы протонов этой группы видны в ^{1}H ЯМР-спектре в виде двух однопротонных дублетов, связанных по типу AB-системы (J=11,0 Гц) при δ 3,37 и 3,10 м.д.

Молекулярная масса соединения **1** (M^+ 320) согласуется с данными ^{13}C и ^{1}H ЯМР-спектров и соответствует брутто-формуле $C_{20}H_{32}O_3$. Помимо пика молекулярного иона, в масс-спектре в области высоких массовых чисел присутствует характеристичный фрагментарный ион M-32 (m/z 288), соответствующий потере молекулярного кислорода. Эти данные в совокупности с наличием в ^{13}C ЯМР-спектре двух слабопольных четвертичных C-атомов указали на наличие в молекуле эндопероксидной группы. Местоположение и относительную конфигурацию этой группы установили путем сравнения имеющихся спектральных данных с литературными.

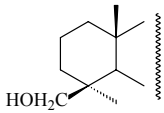
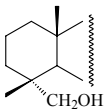
Ранее из *Elodea Canadensis* были выделены две диастереомерные дитерпеновые кислоты, идентифицированные как 9α, 13α- эндопероксид абието-8(14)-ен-18-овой кислоты и ее (9β, 13β) изомер [1]. Из обесхвоенных побегов сосны сибирской другие авторы выделили один изомер этой пары – 9α, 13α- эндопероксид абието-8(14)-ен-18-овой кислоты (в виде метилового эфира) [2]. Используя спектральную информацию, приведенную в этих работах, а также сопоставляя с данными по другим типам дитерпеноидов [3], мы предположили, что соединение **1** имеет угле-

родный скелет абиетана с эндопероксидной группой при С-9 и С-13 и первичной спиртовой функцией при С-4. Возможность сравнения ^{13}C ХС С-атомов двух изомеров по конфигурации эндопероксидной группы позволила установить относительную стереохимию рассматриваемой группы в выделенном нами соединении как 9α, 13α.

Стереохимию кольца А определили исходя из значений ХС С-атомов этого кольца (табл.). Анализ литературных данных показал, что сигнал экваториальной гидроксильной группы (при С-4), так же, как и сигнал геминальной к ней метильной, находится в более слабом поле, чем сигналы углеродных атомов рассматриваемых групп в случае их обратной ориентации. Локализацию первичной спиртовой группы в соединении **1** определили из значений ХС гидроксиметильного атома (δ 71,73 м.д.), четвертичной метильной группы (С-19 δ 17,53 м.д.) и чувствительного к изменению конфигурации при С-4 С-5 атома (δ 38,45 м.д.) как экваториальную относительно плоскости циклогексанового кольца т.е. при С-18.

Таким образом, структура соединения **1** установлена как 9α, 13α-эндопероксид абието-8(14)-ен-18-ол. Все названные соединения (**1**–**3**) выделены из почек сосны сибирской впервые.

Сравнение ^{13}C ХС атомов кольца А с разной конфигурацией гидроксиметильной группы

С	*Аксиальная* CH_2OH 	*Экваториальная* CH_2OH 	Эндопероксид (**1**)
3	35,3	34,8	35,75
4	38,7	38,0	38,74
5	51,4	42,5	38,45
18	26,8	71,8	71,73
19	65,3	17,4	17,53
20	25,7	25,8	17,20

Литература

1. Monaco P., Parrilli M., Previtera L. // Tetrahedron Letters. 1987. V. 28. P. 4609.
2. Гришко В.В., Шевцов С.А., Деменкова Л.И., Ралдугин В.А., Ляндрес Г.В. // Сибирский химический журнал. 1991. Вып. 2. С. 94.
3. Atta-ur-Rahman. Vigar Uddin Ahmad 13C-NMR of Natural Products. V. 2. Diterpenes. Plenum Press, New York, 1992. 795 p.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПОРФИРИНОВ, ИММОБИЛИЗОВАННЫХ НА ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ СИНТЕТИЧЕСКОГО И ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ[1]

Н.Н. Глаголев, А.Б. Соловьева, С.З. Роговина

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 E-mail: berlin@chph.ras.ru

Порфирины и их аналоги являются активными и биологически совместимыми фотосенсибилизаторами (ПФС), генерирующими при освещении синглетный кислород, который активно окисляет субстрат опухолевых тканей. ПФС успешно используются при фотодинамической терапии – эффективном методе лечения онкологических заболеваний. Для создания удобных в применении для этих целей препаратов, а также различных бактерицидных средств порфириновые фотосенсибилизаторы иммобилизуют на полимерных носителях (пленках, гелях, пенах).

Обычно иммобилизацию порфиринов на полимерный носитель осуществляют либо путем совместного растворения полимера и порфирина и последующего отлива пленки, либо путем пропитки готовой пленки раствором порфирина. При этом может происходить химическое взаимодействие между порфирином и полимерным носителем. В качестве полимерного носителя в зависимости от целей применения могут использоваться как синтетические полимеры, так и полимеры природного происхождения. Каталитическая активность порфиринов, иммобилизованных на полимерных носителях в результате образования химических связей, в общем случае определяется как собственной электронной структурой порфирина, так и надмолекулярной структурой исходного полимера и типом образующейся порфирин-полимерной связи.

Среди природных полимеров, используемых в качестве полимерных носителей, особый интерес представляет хитозан – природный полисахарид, обладающий наряду с другими ценными свойствами бактерицидностью, биосовместимостью и биогидрадируемостью. Все это обу-

[1] Работа выполнена при поддержке МНТЦ (проект № 2280).

словливает широкое применение хитозана и его производных в медицине, где он используется в виде пленок и гелей с иммобилизованными на них различными биологически активными (ферменты, белки) или лекарственными (гормоны, антибиотики) веществами. Именно в таком виде эти материалы применяются, в частности, при лечении ран. Иммобилизация на хитозане соединений подобного типа получила в последние годы большое развитие, однако работы по иммобилизации порфиринов в литературе практически отсутствуют, хотя это направление является перспективным, но пока еще мало изученным способом модификации такого уникального полисахарида, каким является хитозан.

В данной работе изучена каталитическая активность порфириновых сенсибилизаторов, иммобилизованных на различных полимерных носителях, в процессе генерации синглетного кислорода ($^1O_2$) в реакции фотоокисления триптофана.

Фотоокисление триптофана проводили в водных растворах полимеров с иммобилизованными ПФС кислородом воздуха без дополнительного пропускания кислорода. Пленки готовили смешением растворов полимеров с растворами порфиринов и последующим их высушиванием на подложке из целлофана.

Освещение образцов проводили в кварцевой кювете светом ртутной лампы ДРШ-1000 с водяным фильтром и соответствующими стеклянными светофильтрами: ЖС-11 (λ=420–1000 нм), ЖС-12 (λ=440–1000 нм) и ОС-14 (λ=580–1000 нм). Интенсивность падающего света определяли на измерителе мощностью ИМО-2.

Кинетику процесса контролировали по изменению концентрации триптофана, которую измеряли по уменьшению оптической плотности полосы поглощения триптофана λ= 280 нм. Электронные спектры поглощения снимали на спектрофотометре Genesys^{TM}-2.

Квантовые выходы реакции фотоокисления триптофана ($\Phi_{ТФ}$) в присутствии ПФС вычисляли как отношение числа окисленных в начальный момент времени молекул триптофана к числу квантов света, поглощенных ПФС за это время. Квантовый выход генерации $^1O_2$ (Φ_{Δ}) вычисляли по формуле:

$$\Phi_{\Delta}=\Phi_{ТФ}(k_1+k_2C_{ТФ})/k_2C_{ТФ},$$

где $k_1=5\cdot10^5$ сек$^{-1}$ – константа скорости дезактивации синглетного кислорода в отсутствии ТФ; $k_2=2{,}5\cdot10^8$л/моль*сек – константа скорости реакции синглетного кислорода с ТФ.

Квантовый выход разложения ПФС $\Phi_{ПФС}$ определяли как отношение числа окисленных молекул ПФС к числу квантов света, поглощенных ПФС за это время.

Фотоокисление триптофана изучали с использованием порфириновых фотосенсибилизаторов: димегина (ДМГ), тетра(-п-сульфометоксифенил)порфирина (ТСМФП) и фотодитизона (ФДТ); в качестве полимерных носителей для их иммобилизации были выбраны водорастворимые полимеры: поливиниловый спирт (ПВС), поливинилпирролидон (ПВП), поливинилкапролактон (ПВКЛ), четвертичная полимерная соль полидиметилдиаллиламмоной хлорида (ЧПС), полиаллиламин (ПАА), натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) и хитозан (растворим в 2% растворе уксусной кислоты).

При использовании полимерных пленок с иммобилизованными ПФС они предварительно помещались в воду до начала реакции; при этом пленки растворялись полностью или частично, а порфирин переходил в водную фазу. Оказалось, что время выхода ПФС из полимерной пленки в воду невелико, и эффективность иммобилизованных ПФС определяется только их сенсибилизирующей способностью.

Измерение кинетических параметров процесса показало, что введение в реакционную систему растворов вышеуказанных полимеров, концентрации которых соответствуют концентрациям растворов, образующихся при растворении полимерных носителей с ПФС, практически не влияет на скорость окисления и (Φ_Δ). При этом, как и в отсутствии полимеров, наблюдается экстремальная зависимость скорости реакции от концентрации ПФС. Среднее значение Φ_Δ для ДМГ оказалось равным 0,104; для ФДТ – 0,068. Исключение составлял лишь хитозан, который снижал Φ_Δ у ДМГ в 3–3,5 раза и у ФДТ в 12–13 раз, хотя ввиду высокой биологической активности его использование для иммобилизации порфиринов представляло особый интерес. Тем не менее оказалось, что в отличие от других исследованных полимеров хитозан резко ухудшает фотосенсибилизирующие свойства порфиринов. Так, $К^{эфф}_{ТФ}$ реакции окисления триптофана ДМГ в его присутствии снижается примерно в 10 раз. По-видимому, в результате взаимодействия аминогруппы хитозана и макроцикла порфирина происходит образова-

ние комплекса, что подтверждается анализом электронных спектров, согласно которым имеет место снижение интенсивности, характерной для порфиринов полосы Соре, ее уширение и появление плеча 370 нм.

При изучении фотоокисления триптофана, сенсибилизированного тетрасульфометоксифенилпорфиринатом Na (ТСМФП) в присутствии хитозана при различных соотношениях хитозан : ТСМФП, было обнаружено, что снижение фотосенсибилизирующих свойств ТСМФП и, следовательно, образование комплекса происходит при соотношениях хитозан : ТСМФП, равных или превышающих величину 6 : 1.

В то же время было показано, что производное хитозана – сульфат хитозана, в котором большинство аминогрупп замещено на сульфогруппы, и карбоксиметилхитин, не имеющий свободных аминогрупп, а также карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), элементарное звено которой построено аналогично элементарному звену хитозана, но аминогруппы отсутствуют, – с порфиринами не взаимодействуют и поэтому не ухудшают их фотосенсибилизирующие свойства.

Исследование системы полиаллиламин (ПАА) (линейный полимер, имеющий аминогруппу в каждом звене) – ДМГ позволило сделать вывод, что ПАА так же как, и хитозан, активно взаимодействует с ДМГ, резко снижая его фотосенсибилизирующие свойства. При этом происходит изменение структуры электронных спектров ДМГ: интенсивность полосы 370 нм становится выше интенсивности полосы Соре 394 нм. Таким образом, наличие аминогруппы в полимерной цепи потенциально ухудшает возможность использования таких полимеров для иммобилизации порфиринов и требует применения некоторых приемов, позволяющих устранить их взаимодействие с порфиринами.

В частности, для ослабления связи между ДМГ и хитозаном, порфирин вводился в хитозан в виде комплекса с плюроником F127 (сополимером полиоксиэтилена и полиоксипропилена). При солюбилизации ДМГ молекулами плюроника его взаимодействие с полимерной матрицей становится менее прочным, и ДМГ легко переходит в воду. Таким образом, плюроник конкурирует с хитозаном в процессе образования комплекса. Полученная пленка растворяется в воде полностью, а Φ_Δ при этом понижается примерно на 60%.

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА И ТОКСИКО-ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЕКСАНОВОГО И ЭТАНОЛЬНОГО ЭКСТРАКТОВ БЕРЕСТЫ

С.А. Кузнецова

Институт химии и химической технологии СО РАН, ул. К. Маркса, 42, Красноярск, 660049 (Россия) E-mail: ksa@icct.ru

Имеются сведения о том, что экстрактивные вещества внешней коры березы имеют перспективы использования при разработке новых лечебных препаратов [1–2]. О биологической активности бетулина, содержащегося в бересте, известно давно. Еще в прошлом веке были замечены антисептические свойства бетулина, его использовали для стерилизации пластырей и бинтов. Однако технологии выделения и очистки бетулина являются достаточно трудоемкими и энергозатратными, что существенно удорожает его стоимость. Технически гораздо проще и дешевле получать бетулин-содержащие экстракты бересты с использованием традиционных методов экстракции такими растворителями, как этанол и гексан.

1. Изучение состава тритерпеноидов в экстрактах бересты

Изучен состав тритерпеновых соединений, содержащихся в гексановом и этанольном экстрактах бересты березы повислой (*Betula pendula Roth*), произрастающей в Красноярском крае. С использованием методов тонкослойной хроматографии, хромато-масс-спектрометрии, ЯМР-H^1- и ИК-спектроскопии установлено, что основными тритерпеноидами гексанового экстракта бересты являются бетулин и лупеол. Хромато-масс-спектры гексанового и этанольного экстрактов бересты приведены на рисунках 1 и 2.

Исследования проводилась на приборе Hewlett Packard с колонкой HP-5 длиной 30 м, диаметром 0,25 мм с 5% phenyl methyl siloxane (неполярная фаза). Гексановый экстракт бересты после удаления растворителя представляет собой порошок белого цвета, его выход составляет 15% от массы а.с. бересты. Спиртовый экстракт имеет бежевый цвет, его выход – 34% от массы а.с. бересты.

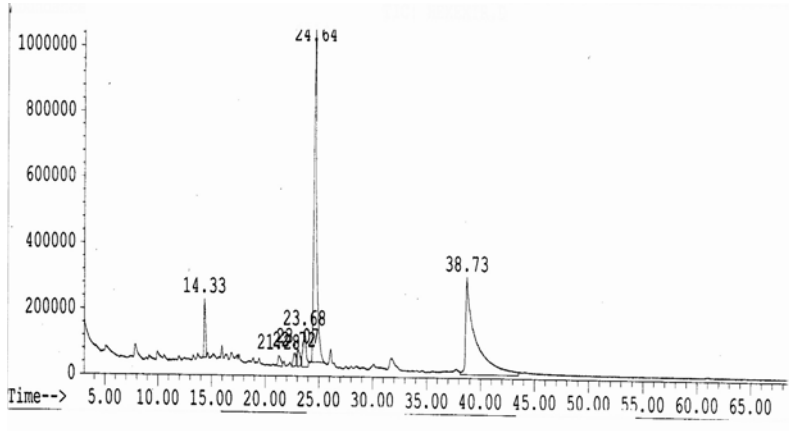


Рис. 1. Хромато-масс-спектр гексанового экстракта бересты

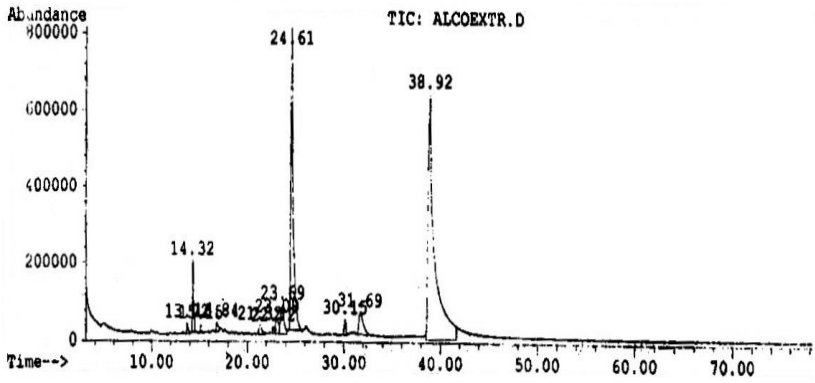


Рис. 2. Хромато-масс-спектр этанольного экстракта бересты

2. Изучение токсико-фармакологических свойств экстрактов бересты

Токсичность экстрактов бересты. Острая токсичность гексанового экстракта бересты (ГЭБ) была исследована в опытах на белых беспородных мышах обоего пола. Экстракт вводили в дозах от 1000 до 7000 мг/кг внутрижелудочно в виде 10% крахмальной взвеси.

При внутрижелудочном введении ГЭБ в дозах от 3000 до 6000 мг/кг у животных наблюдалось только незначительное угнетение цен-

тральной нервной системы (ЦНС). Однако при введении ГЭБ в дозе 7000 мг/кг наблюдалась гибель части животных, причем в картине острого отравления преобладали симптомы угнетения ЦНС, нарушения дыхания, снижения двигательной активности.

На основании проведенного токсикологического исследования сделан вывод о том, что гексановый экстракт бересты не является ядовитым и, согласно международной токсикологической классификации, он относится к 4 классу малотоксичных веществ: среднесмертельная доза ($ЛД_{50}$) составляет более 7000 мг/кг.

Антиоксидантная активность этанольного и гексанового экстрактов бересты. Антиоксидантные свойства растительных экстрактов устанавливаются по способности их ингибировать патологическое перекисное окисление липидов: восстанавливать активность компонентов защитной системы клетки и снижать содержание продуктов перекисного окисления липидов (ПОЛ) [3].

Для исследования антиоксидантной активности этанольного экстракта in vitro использовали эритроциты, которые содержат основные компоненты ферментативной и неферментативной антиоксидантной системы. Состояние плазматической мембраны эритроцита адекватно отражает процессы, происходящие в мембранах клеток других тканей и органов, что позволяет использовать эритроциты в качестве естественной модели для исследования функциональных свойств любых тканей [4]. Пробы эритроцитов были разделены на две аликвоты: опытная и контрольная. Опытные аликвоты, в отличие от контрольной, содержали этанольный экстракт бересты в количестве 50 мкг/мл. Активацию ПОЛ вызывали введением в реакционные смеси, содержащие эритроциты и инкубационную среду аскорбата Fe^{2+} и $FeSO_4$ в концентрациях 0,1 и 1 ммоль соответственно. Об уровне антиоксидантной активности судили по содержанию диеновых конъюгатов (ДК) и активности ферментов супероксидисмутазы (СОД) и каталазы в опытных и контрольных пробах через 30, 60, 90 и 120 мин от начала инкубации в термостате при 37 °С. В опытных пробах, содержащих ЭЭБ по сравнению с контрольными, обнаружено снижение концентрации ДК и активности СОД и каталазы. Уменьшение внутриклеточного количества ДК на фоне снижения активности как СОД, так и каталазы в опытной пробе можно объяснить антиоксидантными свойствами этанольного экстракта бересты [3].

Для исследования антиоксидантной активности гексанового экстракта и бетулина *in vitro* были проведены исследования состояния глутатионзависимой антиоксидантной системы эритроцитов крови: активность глутатионпероксидазы (ГП), глутатион-S-трансферазы (GST) и содержание восстановленного глутатиона (GSH). В опытные пробы добавляли гексановый экстракт бересты в концентрации 50 мкг/мл.

Полученные данные показывают, что ГЭБ и бетулин благотворно влияют на состояние глутатионового звена антиокислительной системы эритроцитов.

В экспериментах *in vivo*, проводимых на белых крысах в условиях плавательного стресса и облучения видеотерминалом персонального компьютера, получены дополнительные подтверждения о том, что гексановый и этанольный экстракты бересты, благодаря содержанию в своем составе тритерпеноидов, проявляют аналогичную бетулину антиоксидантную активность.

Исследование этанольного экстракта в качестве фитоадаптогена. В агрохимии и ветеринарной практике используются препараты, относящиеся к 1–3 классу токсичности и оказывающие токсичное действие на организм. Для профилактики и коррекции токсичных воздействий, вызванных применением ксенобиотиков широко применяются лекарственные препараты растительного происхождения – фитоадаптогены. В работе приведены результаты изучения коррекции нарушений перекисного окисления липидов, вызванных абиктином, при использовании в качестве фитоадаптогена этанольного экстракта бересты.

Исследование проведены на 50 беспородных крысах массой 150 г. Моделирование интоксикации осуществлялось путем введения абиктина подкожно в дозах 0,3 и 1 мг/кг. В качестве адаптогена использовали этанольный экстракт бересты, вводимый внутрижелудочно через зонд. Исследование продуктов перекисного окисления липидов в суспензии клеток костного мозга с тиобарбитуровой кислотой (ТБК) проводили путем анализа содержания ТБК-активных продуктов. В проведенных экспериментах абиктин индуцировал перекисное окисление липидов (ПОЛ) с проявлением зависимостей «доза – эффект» и «время – эффект».

Установлено, что изолированное действие этанольного экстракта бересты березы не вызывало выраженной индукции ПОЛ. При совместном введении ЭЭБ и абиктина этанольный экстракт проявлял защитное действие от цитотоксического влияния ксенобиотика, снижая ко-

личество ТБК-активных продуктов в клетках к 7 суткам на 20%, а к 14 – на 30% по сравнению с изолированным действием абиктина.

Влияние гексанового экстракта бересты на проницаемость сосудов кожи. Изучение влияния гексанового экстракта бересты на проницаемость сосудов кожи проводили на мышах. Критерием сосудистой проницаемости служило время выхода метиленового синего в очаг воспаления, вызываемого нанесением на депилированную поверхность кожи 0,05 мл ксилола.

На основании проведенных исследований выявлено, что ГЭБ снижает проницаемость сосудов аналогично применяемому в медицинской практике сосудоукрепляющему препарату дигидрокверцетину. При этом у гексанового экстракта бересты обнаружено дозозависимое влияние на проницаемость сосудов. При его введении в количестве 400 мг/кг наблюдаемый капилляроукрепляющий эффект выше, чем при введении 200 мг/кг.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы «Университеты России» (проект УР 05.01.098) и Интеграционной программы СО РАН (проект № 33).

Литература

1. Василенко Ю.К., Семенченко В.Ф., Фролова Л.М. и др. Фармакологические свойства тритерпеноидов коры березы // Экспериментальная и клиническая фармакология. 1993. Т. 56. №4. С. 53–55.
2. Hisashi Matsuda, Atsushi Ishikado, Norihisa Nishida Hepatoprotective, superxoxide scavenging, and antioxidative activities of aromatic constituents from the bark of Betula platyphylla var. japonica // Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters. 1998. V. 8. P. 2939–2944.
3. Abuja P., Tatzber F. Monitoring oxidative stress and lipid peroxidation // Clinical laboratory Int. 2001. V. 7. P. 18–19.
4. Верболович В.П., Подгорный Ю.К., Подгорная Л.М. Значение антиокислительных ферментов в регуляции перекисного окисления липидов в мембранах эритроцитов человека // Биологические науки. 1989. №1. С. 27–32.
5. Шаварда А.В., Чемесова И.И., Беленовская Л.М. и др. Антиоксидантная активность видов флоры Алтая // Растительные ресурсы. 1998. Т. 34. Вып. 2. С. 1–7.

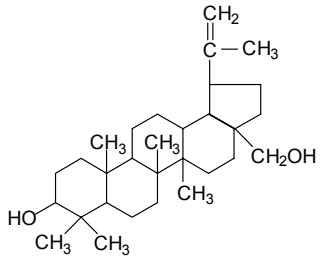
ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ВЫДЕЛЕНИЯ БЕТУЛИНА ИЗ БЕРЕСТЫ И ТЕСТИРОВАНИЕ ЕГО ТОКСИКО-ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

С.А. Кузнецова, А.Г. Михайлов, Г.П. Скворцова, О.Ф. Веселова

Институт химии и химической технологии СО РАН, ул. К. Маркса, 42, Красноярск, 660049 (Россия) E-mail: ksa@icct.ru

1. Ударно-акустическая интенсификация экстракции бетулина из бересты

Внешний слой коры березы (береста) содержит до 35–40 % вес. индивидуального тритерпеноида – бетулина, структурная формула которого приведена ниже



Бетулин представляет собой белый кристаллический порошок, температура его плавления в зависимости от чистоты – 251–261 °С. Это биологически активное вещество. Бетулин имеет широкие перспективы применения в фармацевтической, парфюмерно-косметической и пищевой отраслях промышленности [1–2]. Низкая растворимость бетулина в воде и во многих органических растворителях затрудняет его выделение методами экстракции из бересты. Для повышения выхода бетулина используют щелочную обработку бересты и ее активацию перегретым водяным паром в условиях «взрывного» автогидролиза. Несмотря на высокую эффективность последнего метода, его применение усложняет технологию и повышает энергоемкость процесса получения бетулина.

В работе изучено влияние ударно-акустического воздействия (УАВ) на процесс обработки бересты смесью вода–этанол–щелочь. Обнаружено, что УАВ в течение 5 мин при температуре 70 °С интенсифицирует гидролиз бересты, которая превращается в гомогенную массу коричневого цвета, а также ускоряет переход бетулина в раствор, способствуя повышению его выхода. Таким образом, одновременное

проведение ударно-акустической активации бересты, ее щелочного гидролиза и экстракции бетулина позволяет сократить число стадий процесса, уменьшить его продолжительность и отказаться от использования перегретого водяного пара. Выход бетулина достигает 43% от массы а.с. бересты при продолжительности ударно-акустической обработки 5 мин. Продолжительность извлечения бетулина традиционными методами составляет десятки часов.

2. Изучение токсико-фармакологических свойств бетулина

Токсикологическое исследование. Известно, что физиологическая активность веществ определяется их дозой, величина которой зависит от степени токсичности этого вещества. Поэтому первым этапом в исследовании свойств биологически активных веществ является определение их острой и хронической токсичности.

Острая токсичность бетулина была исследована в опытах на белых беспородных мышах. Бетулин вводили через зонд в желудок в дозах от 3000 до 9000 мг/кг в виде 15% крахмальной взвеси. Токсичность оценивали по клиническим симптомам отравления, физиологическим тестам и выживаемости животных в течение 2-х недель.

При внутрижелудочном введении бетулина в дозах от 3000 до 7500 мг/кг его действие было выражено только в незначительном угнетении центральной нервной системы (ЦНС). Гибель части животных наблюдалась при введении бетулина в дозе 7500 мг/кг, причем в картине острого отравления бетулином преобладали симптомы угнетения ЦНС, нарушения дыхания, снижения двигательной активности.

На основании проведенного токсикологического исследования сделан вывод о том, что бетулин не является ядовитым и согласно международной токсикологической классификации он относится к 4 классу малотоксичных веществ: среднесмертельная доза ($ЛД_{50}$) бетулина составляет более 9000 мг/кг.

Влияние бетулина на проницаемость сосудов кожи. Повышение проницаемости стенки кровеносных сосудов, в том числе капилляров, является одним из патогенетических этапов вирусных, бактериальных, аллергических, аутоиммунных, эндокринных и других заболеваний. Вещества растительного происхождения, обладающие капилляроукрепляющими свойствами и при этом не являющиеся токсичными для организма, используются при лечении многих заболеваний.

Изучение влияния бетулина на проницаемость сосудов кожи проводили на мышах. Критерием сосудистой проницаемости служило время выхода 1% водного метиленового синего в очаг воспаления, вызываемого нанесением на депилированную поверхность кожи 0,05 мл ксилола. Опытным мышам за 1 ч до внутрибрюшного введения 0,25 мл 1% раствора метиленового синего внутрижелудочно вводили 1% спиртовый раствор бетулина в дозах 200 и 400 мг/кг.

Контрольной группе мышей в желудок вводили 96% этиловый спирт. Регистрировали время выделения метиленового синего в очаге воспаления. Эталоном сравнения служил дигидрокверцетин (ДКВ), капилляроукрепляющий эффект у которого уже установлен. ДКВ вводили в дозах 100 и 300 мг/кг. Данные о биологической активности бетулина и ДКВ на проницаемость сосудов кожи мышей приведены в таблице 1.

Статистическую обработку результатов проводили методами вариационной статистики с использованием t-критерия Стьюдента. Различия считали значимыми, если вероятность случайности не превышала 5% ($p < 0,05$ по отношению к контролю).

На основании проведенных исследований установлено, что бетулин снижает проницаемость сосудов аналогично дигидрокверцетину. При этом обнаружено дозозависимое влияние бетулина на проницаемость сосудов. При введении дозы 400 мг/кг капилляроукрепляющий эффект был в 1,7 раза выше, чем для дозы 200 мг/кг.

Изучение гастрозащитных свойств бетулина на модели индометациновой язвы. В экспериментах использовали 4 группы мышей по 10 особей в каждой. Бетулин вводили в виде 1,5% крахмальной взвеси внутрижелудочно, однократно утром в течение 7 дней подряд в дозе 600 мг/кг. Контрольной группе вводили воду по 0,2 мл/100 г веса. Язвообразование индуцировали путем внутрижелудочного введения индометацина в дозе 20 мг/кг. Через сутки подсчитывали количество язвенных поражений во всех группах, рассчитывали индекс Паулса по формуле: ИП = АВ/100, где А – среднее количество язв на одно животное, В – количество животных с язвами в группе. Противоязвенную активность (ПА) определяли как отношение ИП контрольной группы к ИП опытных.

Как следует из полученных данных (табл. 2), бетулин и ДКВ проявляют высокий гастрозащитный эффект.

Таблица 1. Влияние бетулина и дигидрокверцетина на проницаемость сосудов кожи

Препарат	Доза, мг/кг	Время выхода метиленовой сини, с	Капилляроукрепляющий эффект, % от контроля
Контроль	–	14,7±1,5	100
Бетулин	200	21,7±3,8	147,6
	400	36,3±4,0	246,9
Дигидрокверцетин	100	21,5±2,6	133,9
	300	25,4±2,8	177,7

Таблица 2. Гастрозащитные свойства бетулина и дигидрокверцетина на модели индометациновой язвы желудка

Группы	Доза, мг/кг	Количество всех поражений	Количество язв на 1 животное	ИП	ПА
Контроль		28	3,5	0,28	-
Бетулин	600	6	0,75	0,03	9,3
ДКВ	300	12	1,5	0,09	3,1

Различия считали значимыми, если вероятность случайности не превышала 5% ($p < 0,05$ по отношению к контролю).

Результаты проведенного исследования свидетельствуют о том, что бетулин проявляет высокий гастрозащитный эффект.

Изучение гепатопротекторных свойств бетулина на модели лекарственного гепатита. Модель парацетамолового гепатита воспроизводили у 18 мышей путем введения в желудок в течение 2 дней водного парацетамола в дозе 1 г/кг массы тела (0,2 мл/100г). Гепатопротекторное действие бетулина изучали при его введении через зонд в желудок в виде 1,5% крахмальной взвеси в дозе 600 мг/кг за час до введения парацетамола. В сыворотке крови животных определяли активность аланинаминотрансферазы (АЛТ), аспартатаминотрансферазы (АСТ), щелочной фосфотазы (ЩФ), уровень общего билирубина (БИЛ).

Парацетамол, вводимый в дозировке 1 г/кг массы тела, является гепатотропным ядом и вызывает лавинообразное перекисное окисление липидов бислоя клеточных мембран гепатоцитов. Вследствие этого происходит высвобождение микросомальных и гиалоплазменных ферментов клеток печени, что обусловливает высокие значения активности АЛТ, АСТ, ЩФ и уровня БИЛ.

Анализ полученных результатов свидетельствуют о проявлении бетулином гепатопротекторной активности, которая выражалась в

снижении показателей цитолиза крови (АЛТ, АСТ), снижении активности щелочной фосфатазы и содержания общего билирубина (показатели холестаза).

Работа выполнена при финансовой поддержке программы «Университеты России» (проект УР 05.01.098) и Интеграционной программы СО РАН (проект №33.

Литература

1. Похило Н.Д., Уварова Н.И. Изопреноиды различных видов betula // Химия природных соединений. 1988. №3. С. 325–341.
2. Василенко Ю.К., Семенченко В.Ф., Фролова Л.М. Фармакологические свойства тритерпеноидов коры березы // Экспериментальная и клиническая фармакология. 1993. Т. 56. №4. С. 53–55.

ИЗУЧЕНИЕ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ ЭКСТРАКТА ИЗ ЛИСТЬЕВ И ЛУКВИЦЫ ЭНДЕМИЧНОГО ВИДА ТУРЦИИ *MUSCARI BOURGAEI* BAKER IN J.

Р. Мамедов, Н. Учар, А. Макасчы

Университет г. Муглы, (Турция) E-mail: rmammad@yahoo.com

Введение

Растительный мир подарил человечеству огромное богатство – лекарственные растения, содержащие в своем составе уникальные комплексы биологически активных веществ (БАВ) [1–2]. Луковицы, корневища и клубнелуковицы растительной группы геофитов тоже являются источником биологически активных веществ. Среди них гадючий лук (*Muscari* Mill.), с точки зрения богатства БАВ, занимает особое место. Он обладает антиокислительными свойствами. Антиокислители могут иметь синтетическое или естественное происхождение. Использование синтетических антиокислителей ограничено в некоторых странах из-за возможных нежелательных эффектов на человеческое здоровье [3–5]. Следовательно, исследования естественного антиокислителя получают все большую важность.

Среди видов *Muscari* Mill. широко изучены органические составы *M. comosum* Mill. и *M. armenacum* L. and Miller. В этом исследовании изолированы типы гликозидов [6] гомоизофлавонов 3-бензил, 4-кроманон [7–9]. Изучена антиокислительная активность типа гомоизофлавонов, которые изолированы из листьев вида *M. armenacum* L. and Miller [10]. В другом исследовании в виде *M. armenacum* L. and Miller найден и изолирован новый тип алколоида (из группы пиролизидина), который успешно уменьшает действие ферментов реакции заболевания рака [11]. Но эти растения (виды *Muscari* Mill.), особенно эндемичные виды, в Турции изучены мало.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Muscari bourgaei Baker in J. – эндемичный вид в Турции. Он совсем не изучен, кроме таксономических особенностей, поэтому мы исследовали его антиокислительные особенности. Этот вид включен в следующую систематическую категорию [12].

Семейство. LİLİACEAE (ЛИЛЕЙНЫЕ). **Род.** *Muscari* Mill. (Гадючий лук).

Вид. *Muscari bourgaei* Baker Материалы (листья и луковицы) были собраны на территории горы Сандраса (Mugla – Турция), на опушках леса *Pinus nigra* (1750 м над у.м.) в мае 2003–2004 гг. Высушенные на воздухе листья и клубни послужили основанием к прекрасному порошку. Антиокислительные исследованиия *Muscari bourgaei* Baker in J. сделаны в лаборатории биохимии Университета Мугла (Турция).

Приготовление экстрактов. Экстракты получены из листьев и луковиц *Muscari bourgaei* Baker in J. Материал (листья и луковицы), измельчив на мелкие фракции, высушили на воздухе. 10 г луковиц и листьев *Muscari bourgaei* Baker in J были извлечены с четырьмя различными растворителями (петролейный эфир, ацетон, метанол и вода). Пудру (10 г) из К-МВВ [К-МВВ – корни (луковицы) *Muscari bourgaei* Baker in J.] и Л-МВВ (Л-МВВ – листья *Muscari bourgaei* Baker in J.) растворили в петролейном эфире (100 мл) и получили экстракт. Смесь нагревали 24 ч в аппарате Сокслета, пока она не стала бесцветной. В следующем опыте на каждые 10 г порошка добавляли по 200 мл ацетона и метанола. Смесь взбалтывали на водной бане в течение 24 ч, при температуре 25 ºС. Экстракты отфильтровали и удалили органические растворители в вакууме на ротационном испарителе (Heidolph Laborota 4010, Германия). Затем 10 г порошка К-МВВ и Л-МВВ смешали с

500 мл кипящей воды в течение 15 минут. Извлечение отфильтровали и высушили на ротационном испарителе при температуре около 70 ºС [13]. Сухие порошки К-МВВ всегда содержали воду. Для вычисления содержания воды 5 г К-МВВ поместили на испарительную печку и высушивали в течение 3 ч при температуре 105 ºС. Было установлено, что извлечения содержали 40% воды. Выход в различных растворителях для К-МВВ и Л-МВВ представлен в таблице 1. Для листьев (3,72, 2,14%) и клубней (1,93%) самый высокий выход был получен с метанолом и водой. Результаты показывают, что листья дают самый высокий выход.

Определение антиокислительной деятельности. Антиокислительные действия извлечений от различных частей (К-МВВ и Л-МВВ) были определены методом тиоцианита (Thiocyanat) [14]. На 1 мл БАД К-МВВ и Л-МВВ добавили 2,5 мл эмульсии линолевой кислоты (включая линолевую кислоту на 155 µл, 175 µл реактив Tween – 20 (polyoxyethylenesorbitan monolaurate) и буфера фосфат калия (0,04 М, pH 7,0)), смешали с 1,5 мл буфера фосфат калия (0,04 М, pH 7,0). Смесь (5 мл) выдержали при температуре 37 ºС в течение 110 ч. К 0,1 мл этого раствора добавили 4,7 мл этанола (75%), 0,1 мл хлорида железа (3,5%) и 0,1 мл тиоцианида аммония (30%). После этого смесь в течение 3 мин взбалтывали. Потом измерили спектральную поглощательную способность в области 500 нм. Запрещение пероксида липида было рассчитано по следуюшему уравнению: Запрещение % = 100–[(A^1/A^o) · 100]. Результаты показали, что при этом методе пероксиды окисляли ионы железа в течение всего кислотного окисления. Ионы железа образуют комплекс с SCN^-, который имеет максимальную спектральную поглощательную способность в области 500 нм. Поэтому более низкая спектральная поглощательная способность указывает на высокую антиокислительную деятельность.

Таблица 1. Выход экстрактов К-МВВ и Л- МВВ в различных растворителях

Растворитель	Выход, %	
	Л-МВВ	К-МВВ
Петролейный эфир	1,34	0,40
Ацетон	1,85	0,64
Метанол	3,72	0,46
Вода	2,14	1,93

Относительно устойчивый радикал DPPH широко использовался в оценке радикальной очистительной деятельности некоторых естественных источников. В этом методе устойчивый радикальный DPPH в спирте был уменьшен до редукционного радикала DPPH-H в присутствии отдающего водород антиокислителя. Мы тоже воспользовались этим методом.

Определение полных фенологических составов. Концентрации фенологических составов во всех экстрактах *Muscari bourgaei* Baker in J. были определены с реактивом Folin-Ciocalteu (FCR), согласно методу Slinkard и Singleton [15]. На 1 мл раствора экстракта добавляли 46 мл дистилированной воды и 1 мл реактива FCR. Через 3 мин в смесь добавили 3 мл карбоната натрия (2%). Массу периодически встряхивали в течение 2 ч. Спектральную поглощательную способность определяли при 760 нм. Концентрации фенологических составов были рассчитаны по уравнению, полученному по стандартному графику, для пирокатехина. Спектральная поглощательная способность = 0,002248 пирокатехин (μг) + 0,0024. R^2: 0,999.

При антиокислительном исследовании важно определить эффект полного фенолигического состава экстракта различных частей *Muscari bourgaei* Baker in J. Фенологическое положение экстрактов К-МВВ и Л-МВ в петролейном эфире, ацетоне, метаноле и водных (1 мг) представлено в таблице 2. Кроме этого, количество полных фенологических составов экстракта Л-МВВ в ацетоне было в 10 раз больше, чем в метаноле.

Таблица 2. Фенологический состав (РЕ*) экстрактов К-МВВ и Л-МВВ в различных растворителях

Растворитель	μг РЕ* /мл	
	Л-МВВ	К-МВВ
Петролейный эфир	9,41±0,35	19,26±0,64
Ацетон	24,57±0,14	19,06±0,32
Метанол	2,36±0,08	6,25±0,82
Вода	3,12±0,21	15,14±0,0,09

* Эквивалент пирокатехина.

Уменьшение силы. Уменьшение силы экстрактов *Muscari bourgaei* Baker in J определено методом Ояизу [16]. Раствор экстракта в метаноле и воде в различных количествах (0,2–1 мл) смешали с 2,5 мл буфера фосфата (0,2 М, pH 6,6) и 2,5 мл цианида железа (1%). Смесь

выдержали при температуре 50 ºС в течение 20 мин. После добавления 2,5 мл реактива 10% трихлористой кислоты (ТСА) ее центрифугировали (3000 об.) в течение 10 мин. Затем раствор (2,5 мл) смешали с дистиллированной водой (2,5 мл) и 0,5 мл хлоридом железа (0,1%). После этого была изучена спектральная поглощательная способность при 700 нм.

Результаты настоящего исследования показывают, что экстракты корней и листьев *Muscari bourgaei* Baker in J. обладают высокой антиокислительной деятельностью и могут быть перспективным источником естественного антиокислителя.

Выводы

1. В приготовлении экстракта из листьев и клубней (1,93%) с разными растворителями самый высокий выход был получен с метанолом и водой. Результаты показывают, что листья дают высокий выход (3,72, 2,14%), в отличие от корней (1,93%).

2. Количество полных фенолических составов в экстракте Л-МВВ с ацетоном в 10 раз больше, чем с метанолом.

3. Экстракты корней и листьев *Muscari bourgaei* Baker in J. обладают высокой антиокислительной способностью и могут быть перспективным источником естественного антиокислителя.

Литература

1. Иванова, Н.В., Попова, О.В., Бабкин В.А. Изучение влияния различных факторов на выход и некоторые характеристики пектиновых веществ коры лиственницы // Химия растительного сырья. 2003. №4. С. 43–46.
2. Федорова, Т.Е., Дудкин, Д.В., Рохин, А.В., Першина, Л.А., Бабкин В.А. Анализ химического состава гуминоподобных веществ лузги подсолнечника, подвергнутой окислительному аммонолизу при механохимическом воздействии, методом количественной спектроскопии ЯМР ^{1}H и ^{13}C // Химия растительного сырья. 2003. №4. С. 25–29.
3. Branen, A.L. Toxicology and biochemistry of butylated hydroxy-anisole and butylated hydroxytoluene // Journal of American Oil Chemists Society. 1975. V. 52. P. 59–63.
4. Chen, Q., Shi, H., & Ho, C.T. Efects of rosemary extracts and major constituents on lipid oxidation and soybean lipoxygenase activity // Journal of American Oil Chemists Society. 1992. V. 69. P. 999–1002.
5. Kahl, R., & Kappus, H. Antioxidantien BHA and BHT im Vergleich mit dem natürlichen Antioxidans Vitamin E. // Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung. 1993. V. 196. P. 329–338.

6. Parrilli M., Lanzetta R., Adinolfi M., Mangoni L. Glycosides from *Muscari comosum* – III The structure of further authentic aglycones // Tetrahedron. 1980. V. 36. №24. P. 3591–3596.
7. Adinolfi M., Barone G., Belardin M., Lanzetta R., Laonigro R., Parrilli M. 3-Benzyl-4-chromanones from *Muscari comosum* // Phytochemistry. V. 23. №9. P. 2091–2093
8. Adinolfi M., Barone G., Belardini M., Lanzetta R., Laonigro G., Parilli M. Homoisoflavanones from *Muscari comosum* bulbs // Phytochemistry. 1984. V. 24. №10. P. 2423–2426
9. Adinolfi M., Barone G., Belardin M., Lanzetta R., Laonigro G., Mangoni L., Parilli M. Three 3-benzyl-4-chromanones from *Muscari comosum* // Phytochemistry. 1985. V. 24. №3. P. 624–626.
10. Juranek I., Suchy V., Stara D., Masterova I., Grancaiova Z. Antioxidative activity of homoisoflavonoids from *Muscari racemosum* and *Dracena cinnabari* // Die Pharmazie. 1993. V. 48. №4. P. 310–311.
11. Asano N., Kuroi H., İkeda K., Kizu H., Kameda Y., Kato A., Adachi I., Alison A., Robert N., George W. New polyhydroxylated pyrrolizidine alkaloids from *Muscari armeniacum*: structural determination and biological activity // Phytother. Res. 2002. V. 16. P. 467–473
12. Davis P.H. Flora of Turkey and The East Aegeon Islands. 1984. Edinburgh Univ. Press, Edinburgh, 8. 743 p.
13. Duh P.D. and Yen G.C. Antioxidative activity of three herbal water extracts // *Food Chem.* 1997. 60. P. 639–645.
14. Mitsuda H., Yuasumoto K., Iwami K. Antioxidation action of indolecompounds during the autoxidation of lineloic acid // Eiyo to Shokuryo. 1996. V. 19. P. 210–214.
15. Silinkard K., & Singleton V.L. Total phenol analyses: Automation and comparison with manual methods // American Journal of Enology and Viticulture. 1977. V. 28. P. 49–55.
16 Oyaizu M. Studies on products of browning reactions: antioxidative activities of browning reaction prepared from glucosamine // Japanese Journal of Nutrition. 1986. V. 44. P. 307–315.

ФИТОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА БУБЕНЧИКА ЛИЛИЕЛИСТНОГО

И.З. Салихова[1], Р.М. Баширова[2]

[1]Ботанический сад-институт УНЦ РАН

[2]Башкирский государственный университет, Уфа (Россия)
E-mail: botsad@ufacom.ru

Одним из наиболее популярных пищевых растений коренного населения Урала в течение многих веков был бубенчик лилиелистный *Adenophora lilifolia* (L.) A.DC. Крупное утолщенное корневище бубенчика использовали для варки каш, муку из него использовали в качестве добавки в тесто; надземную часть (молодые побеги и листья) – для приготовления салатов и в качестве противоанемического средства.

В народной медицине бубенчики применяют в качестве отхаркивающего средства при бронхите, а также при абсцессе легких. Отвар корней *A. lilifolia* используют при болезнях желудочно-кишечного тракта, лихорадке. Показано также, что водные вытяжки из *A. triphylla* подавляют развитие опухолей желудка. Отвар корней бубенчика широколистного *A. latifolia* применяют в китайской медицине как тонизирующее и общеукрепляющее средство при функциональных расстройствах центральной нервной системы.

В тибетской медицине надземная часть *A. lilifolia* входила в состав комплексных препаратов, назначаемых при эпилепсии и атеросклерозе. В монгольской медицине цветки и листья бубенчика применяли при цинге, заболеваниях периферической нервной системы, параличах и парезах, цветки – при нарушении кровообращения и болезнях крови; молодые листья – для лечения опухолей, абсцессов, ран от ушибов. Это растение входило также в состав сбора, применяющегося при артритах и подагре.

Такая полифункциональность растения побудила нас изучить его аминокислотный состав. Химический анализ *A. lilifolia* (табл.) показал наличие в нем 14 аминокислот, 9 из них незаменимые – лизин, метионин, гистидин, аргинин, треонин, валин, изолейцин, лейцин, фенилаланин.

Фитохимическая характеристика подземных органов и листьев *Adenophora lilifolia*

Аминокислоты, %	Корневища молодых растений	Корневища растений среднего возраста	Листья
Лизин*	0,34±0,067	0,35±0,043	0,82±0,044
Метионин*	0,06±0,009	0,04±0,011	0,40±0,012
Цистеин	0,82±0,020	0,49±0,016	0,29±0,015
Гистидин*	0,10±0,025	0,09±0,017	0,30±0,020
Аргинин*	0,64±0,039	0,63±0,020	1,12±0,030
Треонин*	0,24±0,023	0,23±0,013	0,65±0,018
Серин	0,37±0,023	0,38±0,016	0,79±0,021
Пролин	1,74±0,059	1,56±0,087	2,28±0,049
Глицин	0,71±0,023	0,67±0,018	1,18±0,008
Валин*	0,97±0,070	0,99±0,094	1,13±0,035
Изолейцин*	0,23±0,042	0,23±0,044	0,12±0,014
Лейцин*	0,23±0,050	0,19±0,034	0,55±0,032
Тирозин	0,11±0,011	0,10±0,009	0,40±0,007
Фенилаланин*	0,43±0,031	0,41±0,018	0,85±0,020
Содержание метаболитов и минеральных веществ			
Сухое вещество, %	95,31±0,316	94,98±0,329	93,77±0,090
Протеин, %	9,11±0,474	8,71±0,419	15,11±0,239
Клетчатка, %	7,78±0,190	7,58±0,165	16,88±0,371
Зольный элемент, %	2,05±0,346	2,21±0,340	8,24±0,091
Жир, %	0,70±0,243	1,06±0,200	3,23±0,074
Сахар, г/кг	2,45±0,683	2,29±0,680	5,29±0,048
Высокомолекулярные углеводы, %	67,50±0,408	69,21±0,486	10,66±0,143
Ca, %	0,09±0,003	0,08±0,002	1,45±0,015
P, %	0,54±0,003	0,54±0,002	0,34±0,003
K, %	0,80±0,011	0,79±0,009	0,34±0,050
Na, %	0,12±0,002	0,12±0,001	0,33±0,004
Zn, мг/кг	15,26±4,458	20,61±4,977	83,02±2,624
Fe, мг/кг	734,50±38,114	663,14±42,135	234,43±28,157
Cu, мг/кг	5,54±0,122	5,44±0,131	6,98±0,48
Mn, мг/кг	27,10±3,869	21,40±2,749	517,3±9,38
I, мг/кг	0,18±0,004	0,18±0,003	0,25±0,003

* незаменимые аминокислоты.

Количество аминокислот в листьях в основном выше, чем в подземных органах растения. Возрастных различий по аминокислотному составу мы не обнаружили, с возрастом в растениях почти в два раза снижается лишь содержание цистеина.

Содержание протеина, клетчатки, зольных элементов, сахаров также выше в листьях. В корнях обнаружено 67,5–69,2% полисахаридов, дающих отрицательную реакцию на крахмал. Количественное содержание таких макро-микроэлементов, как кальций, натрий, цинк, медь, марганец и йод, выше в листьях.

Подземные органы, особенно молодых растений, богаты железом, содержание которого достигает 734,50 мг/кг. Таким образом, примерно 20 г сушеных корневищ достаточно для обеспечения суточной потребности организма взрослого человека в железе.

Полученные результаты свидетельствуют о целесообразности возрождения традиций использования бубенчика в пищу в качестве противоанемического средства, а также о необходимости его введения в культуру, так как природные запасы данного вида в республике невелики.

УРСАНОВЫЕ ТРИТЕРПЕНОИДЫ В РАЗЛИЧНЫХ ОРГАНАХ ТАТАРНИКА КОЛЮЧЕГО *ONOPORDUM ACANTHIUM L.*

А.З. Халилова, Э.Р. Шакурова, И.Р. Нуриев, В.Р. Ахметова, Л.М. Халилов, У.М. Джемилев

Институт нефтехимии и катализа РАН, пр. Октября, 141, Уфа, 450075 (Россия) E-mail: ink@anrb.ru

Южно-Уральский регион является неисчерпаемым источником различных видов растений. При таком богатстве растений имеется много малоизученных трав, одним из них является татарник колючий *Onopordum acanthium L.* Татарник колючий – двулетнее высокое травянистое растение сем. *Asteraceae.* Встречается в южных районах Башкирии (Куюргазинский, Хайбуллинский, Туймазинский), растет на пустырях, у дорог, в степях, по берегам рек, иногда образуя заросли.

В народной медицине татарник применяется при лечении злокачественных опухолей [1], для усиления сердечных сокращений [2], при болезнях мочевыделительной системы и некоторых заболеваниях кожи [3].

В различных органах татарника обнаружены алкалоиды, кумарины, флавоноиды, сапонины, дубильные вещества, тритерпеноиды и стероиды [4].

Ранее нами впервые были выделены и идентифицированы тараксастерилацетат и тараксастерол [5, 6]. С целью изучения путей биохимической трансформации тритерпеноидов в растениях татарника колючего нами определен их количественный состав в различных органах растения.

Воздушно-сухие органы татарника колючего измельчают и 3-кратно экстрагируют хлороформом, затем растворитель отгоняют на ротационном испарителе. Полученную сумму экстрактивных веществ хроматографируют на силикагеле марки КСК при соотношении сумма : носитель 1 : 30. Колонку элюируют смесью гексан : этилацетат в различных соотношениях. При промывании колонки (20 : 1) с экстрактом из листьев вначале элюируются длинноцепочечные алканы. Наличие парафинов или воскоподобных веществ в растениях и густой опушенности листьев – все эти признаки служат приспособлением для снижения испарения влаги большими листьями татарника, который растет в относительно жарких районах республики Башкортостан.

При соотношении элюентов 1 : 10 из колонки элюируется тритерпеноидный спирт тараксастерол. Отнесение соединения к тараксастеролу осуществлялось по спектрам ЯМР ^{1}H и ЯМР ^{13}C. Следует отметить, что наряду с тараксастеролом в спектрах обнаружены тритерпеноидные спирты: ψ-тараксастерол, лупеол, α-амирин. Данные спирты находятся в смеси друг с другом в следующем соотношении: тараксастерол : ψ-тараксастерол : лупеол : амирин = 60 : 20 : 10 : 5. Смесь также содержит до 5% неидентифицированных примесей.

В последующей фракции в индивидуальном виде выделяется тараксастерол с общим выходом 1% относительно к воздушно-сухой массе растительного сырья.

При элюировании колонки с экстрактом цветоложа соотношением растворителей 1 : 20 обнаружены длинноцепочечные углеводороды парафинового ряда, а при 1 : 15 – смесь тритерпеноидных ацетатов. Затем наблюдается тараксастерилацетат в индивидуальном виде (чистота выше 99%).

Тритерпеноидные ацетаты находятся в соотношении тараксастерил-ацетат : ψ–тараксастерилацетат : лупеолацетат : ацетат α-амирина 5 : 50 : 30 : 15.

При дальнейшем элюировании тем же составом из колонки выходят кристаллы тараксастерилацетата.

В таблице приведены данные о количественном составе тараксастерола и его ацетата в различных органах растения татарника колючего.

Содержание тараксастерола и его ацетата в различных органах татарника колючего *Onopordum acanthium L.*

№	Органы растений	Содержание тараксастерола, %	Содержание тараксастерилацетата, %
1.	Цветочная корзинка	–	0,30
2.	Оберточные листья	–	0,13
3.	Хохолки цветка	–	0,70
4.	Цветоложе	0,14	2,80
5.	Листья	1,20	0,08
6.	Стебель	0,12	0,05
7.	Корень		0,10

Из таблицы видно, что тараксастерол обнаружен в наибольшем количестве в листьях растения и значительно в меньшем количестве – в стебле и цветоложе, практически отсутствует в других органах татарника, наибольшее его количество содержится в вегетативных органах.

Тараксастерилацетат наблюдается во всех исследованных органах. Наибольшее его содержание – в генеративных органах (в цветоложе и хохолке цветка), что свидетельствует о возможном его участии в биохимических процессах развития и размножения растения.

Литература

1. Кортиков В.Н., Кортиков А.В. Секреты целебных трав: В 2-х т. Минск, 1995. Т. 1. 1995. 560 с.
2. Ахмедов Р.Б. Одолень – трава. Уфа, 2001. 432 с.
3. Носаль М.А. и Носаль И.М. Лекарственные растения и способы их применения в народе. Киев, 1959. 255 с.
4. Растительные ресурсы СССР. Цветковые растения, их химический состав, использование. Сем. Asteraceae, СПб., 1993.
5. Халилов Л.М., Халилова А.З., Шакурова Э.Р., Нуриев И.Ф. и др. Спектры ЯМР ^{1}H и ^{13}C биологически активных соединений. XII Тараксастерол и его ацетат из надземной части татарника колючего *Onopordum acanthium L.* // Химия природных соедиенений. 2003. №3. С. 223–225.
6. Халилова А.З., Литвинов И.А., Губайдуллин А.Т., Шакурова Э.Р. и др. // Химия природных соединений. 2004. №3. С. 215–217.

АНТОЦИАНЫ ПЛОДОВ РАСТЕНИЙ БОТАНИЧЕСКОГО САДА БЕЛГУ: РАСТЕНИЯ СЕМЕЙСТВ *BERBERIDACEAE* И *CAPRIFOLIACEAE*

В.Н. Сорокопудов, В.И. Дейнека, В.А. Хлебников, С.В. Кольцов, Л.А. Дейнека

Белгородский государственный университет, ул. Победы, 85, Белгород, 308015 (Россия) E-mail: sorokopudov@bsu.edu.ru

Из растений семейства *Berberidaceae* широко распространен в культуре в Белгородской области *Berberis vulgaris*, реже в культуре встречается *Magonia aquifolia*. Оба растения являются источниками биологически активных соединений, в основном алкалоидов; при этом препараты, приготовленные на основе экстрактов магонии, в настоящее время используют для лечения ряда заболеваний, включая экзему. Плоды барбариса используют для приготовления варенья; магония также представляет интерес как обильно плодоносящая ягодная культура с интенсивной окраской, свидетельствующей о накоплении большого количества антоцианов.

Антоциановый комплекс обоих растений принципиально различен. В плодах магонии антоцианы представлены комбинацией 3-глюкозидов и 3-рутинозидов антоцианов цианидинового (цианидина – 32,6±25,2%, и пеонидина – 6,8±3,2%,) и дельфинидинового (дельфинидина – 32,6±11,2%, петунидина – 10,7±5,2% и мальвидина – 9,0±3,2%) рядов; в плодах различных видов барбарисов основной антоциан – 3-глюкозид пеларгонидина (табл. 1).

Только в некоторых образцах исследованных растений барбариса, произрастающих в Ботаническом саду БелГУ, доминирующим оказался 3-глюкозид дельфинидина; при этом ягоды отличались особо интенсивной окраской с заметным добавлением пурпурных тонов. По суммарному содержанию антоцианов плоды магонии сопоставимы с плодами смородины черной (200÷360 мг на 100 г плодов в пересчете на цианидина 3-глюкозид).

По жирно-кислотному составу масла семян магонии и барбарисов близки друг к другу. Их триацилглицеролы образованы радикалами трех ненасыщенных жирных кислот: α-линоленовой, линолевой, олеиновой при несколько большей ненасыщенности масла семян магонии (табл. 2).

Индекс – число радикалов соответсвующей кислоты в молекуле триглицерида.

Таблица 1. Антоциановый состав плодов некоторых видов барбарисов (урожай 2004 г.)

Плоды растения	Доля 3-глюкозидов антоцианидинов по площади пиков, %							m*, г на 100 г
	Dp	Cy	Pt	Pn	Pn	Mv	Остаток	
B. vulgaris (415)	Сл.	8,8	Сл.	91,0	Сл.	Сл.	0,2	11÷30
B. vulgaris (414)	Сл.	4,6	Сл.	95,0	Сл.	Сл.	0,4	
B. vulgaris (412)	Сл.	20,1	Сл.	76,1	3.6	Сл.	0,2	
B. vulgaris (406)	Сл.	15,1	Сл.	84,7	Сл.	Сл.	0,2	
B. vulgaris (9)	31,9	14,1	7,5	32,1	3,6	10,7	0,1	97,2
B. koreana	Сл.	4,7	Сл.	95.1	Сл.	Сл.	0,2	19,6
B. thunbergii	Сл.	6,3	Сл.	93.3	Сл.	Сл.	0,4	30,8
B. ottawensis	1,1	14,3	2,2	77,6	2,5	2,3	–	15,6

* Содержание антоцианов в пересчете на Cy-3-Glu; Dp – дельфинидин, Cy – цианидин, Pt – петунидин, Pg – пеларгонидин, Pn – пеонидин, Mv – мальвидин.

Таблица 2. Триглицеридный и жирно-кислотный состав (моль %) семян плодов

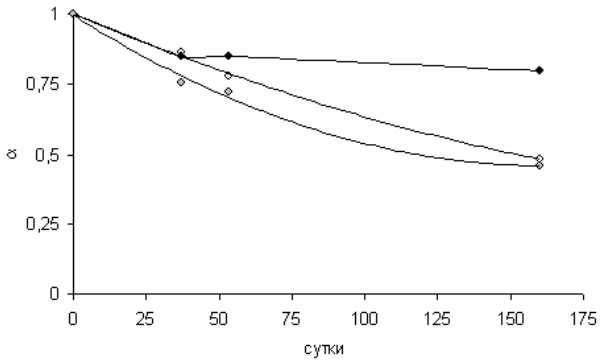
Состав	Семена плодов		Состав	Семена плодов	
	барбариса	магонии		барбариса	магония
Триглицериды					
$Лн_3$	10,1	16,3	ЛнОП	1,6	4,6
$Лн_2Л$	16,1	15,5	ЛнОС	Сл.	1,1
$Лн_2О$	7,0	11,0	$ЛнП_2$	Сл.	0,1
$Лн_2П$	4,6	5,5	ЛнПС	Сл.	0,6
$Лн_2С$	Сл.	0,1	$Л_3$	8,0	0,4
$ЛнЛ_2$	13,7	8,3	$Л_2О$	6,4	3,8
ЛнЛО	9,4	12,2	$Л_2П$	6,5	1,1
ЛнЛП	6,6	5,0	$Л_2С$	1,0	1,1
ЛнЛС	Сл	0,3	$ЛО_2$	2,7	0,9
$ЛнО_2$	3,1	7,5	ЛОП	3,2	1,1
Кислоты					
α-линолевая (Лн)	41,4	52,3	пальмитиновая (П)	7,2	6,4
линолевая (Л)	38,6	19,8	стеариновая (С)	0,6	1,3
олеиновая (О)	12,2	20,2			

Плоды бузины черной (*Sambucus nigrum)* считаются рекордсменами по содержанию антоцианов. Это подтверждается исследованиями плодов, выращенных в Белгородском ботаническом саду: в плодах

урожая не очень благоприятного для растений 2004 г. содержание антоцианов (основные компоненты: цианидина 3-самбубиозид и цианидина 3-гликозид) в пересчете на Cy-3-Glu составило 380÷540 мг на 100 г плодов, что заметно ниже, чем в плодах урожая 2003 г. (около 800 мг на 100 г плодов). Высоко содержание антоцианов и в другом виде бузины – *S. canadensis*: (400÷780 мг), причем антоциановый состав в данном случае существенно отличается более высокой долей антоцианов, ацилированных *пара*-кумаровой кислотой (более 80% против 10% для бузины черной). Основа антоциановых компонент в обоих случаях одинакова: 3-самбубиозид, 3-глюкозид и 3-глюкозид-5-самбубиозид цианидина. Рассеченнолистная форма одного из растений бузины, для которой не известно происхождение, на основании высокого содержания ацилированных антоцианов отнесена нами к разновидности бузины канадской.

Высокая степень ацилирования особенно радикалами кислот, склонных к образованию внутримолекулярных ассоциатов, обычно приводит к большей устойчивости антоцианов. Действительно, в минеральной воде «Майская хрустальная», подкрашенной экстрактами плодов черной смородины, аронии черноплодной и бузины черной, сохранность антоцианов оказалась существенно выше в последнем случае (рис.).

Таким образом, флора Белгородской области является прекрасным источником природных пигментов – антоцианов, исследованию биологической активности которых в последнее время уделяется особое внимание.



Устойчивость окраски минеральной воды «Майская хрустальная» экстрактами плодов растений при хранении: ◎ – черная смородина, ○ – арония черноплодная, ● – бузина черная.

СОПОСТАВЛЕНИЕ АНТОЦИАНОВОГО СОСТАВА ПЛОДОВ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ СМОРОДИН

В.Н. Сорокопудов, В.И. Дейнека, Л.А. Дейнека, Е.И. Шапошник

Белгородский государственный университет, ул. Победы, 85, Белгород, 308015 (Россия) E-mail: sorokopudov@bsu.edu.ru

Значение химических соединений, экстрагируемых из растительных материалов в хемосистематике растений, общеизвестно. Антоцианы – важнейшие из флавоноидов, отвечающие за окраску плодов и в ряде случаев осенних листьев, также могут представлять большой интерес в поиске генетических связей растений, если учесть, что чистые линии видов или сортов могут быть труднодоступными.

Среди смородин хорошо исследован антоциановый состав *Ribes nigrum* L. Обычно выделяют четыре основных антоциана: 3-рутинозиды и 3-глюкозиды дельфинидина и цианидина с преобладанием первых веществ в указанных парах. Сопоставление антоцианов плодов этого растения с антоцианами крыжовника (*Grossularia reclinata var. vulgare* (L.) Mill. – смесь сортов) и йошты (табл. 1) показывает, что гибрид наследует признаки обеих материнских форм. Если в плодах крыжовника окраска обусловлена 3-рутинозидом и 3-глюкозидом практически исключительно цианидина, то в окраске плодов йошты заметно усиливается роль дельфинидиновых производных, причем соотношение антоциановых компонентов промежуточное между *R. nigrum* и *Gr. reclinata*.

В плодах смородины золотистой относительно велика доля 3-глюкозидного производного цианидина а доля дельфинидиновых компонент в ряде образцов сводится к минорным компонетам. Смородина американская по соотношению глюкозидных и рутинозидных гликозидов в плодах ближе к черной смородине.

Таблица 1. Антоциановый состав плодов смородин (урожай 2004 г.)

Растение	Доля антоцианов по площади пиков, %				Содержание антоцианов, г на 100 г	
	Dp_Glu	Dp_Rut	Cy_Glu	Cy_Rut	плодов	кожуры*
R. nigrum	13,4±4,6	53,0±5,0	5,0±1,1	28,6±12,6	0,16±0,05	0,86±0,12
G. reclinata	0	0	66,5	33,5	–	–
Йошта	8,2	19,0	13,2	59,6	–	0,17±0,05
R. americanum	4,9±1,6	11,3±2,0	17,7±3,8	66,0±3,5	0,47±0,14	4,7±1,7
R. aureum	2,4±1,8	1,4±0,7	42,2±3,8	52,0±4,0	–	–

Антоцианы смородин, по недавним исследованиям, важны для целого ряда важнейших функций организма человека, включая зрительный аппарат. По этой причине они рассматриваются как важнейшие природные источники биологически активных веществ для создания БАД (биологически активных добавок). Однако, как важнейшие природные антиоксиданты, антоцианы сами могут разрушаться при обработке исходного материала. Так, простая сушка черники (одной из наиболее богатых антоцианами ягод) приводит к потерям до 80% антоцианов. Однако проведенные нами исследования показали, что сушка кожуры плодов при комнатных условиях вне доступа прямого солнечного света позволяет подготовить материал для дальнейшей промышленной переработки с потерями (по антоцианам), не превышающими 10%. При этом содержание антоцианов в высушенной до воздушно-сухого состояния кожуре плодов смородины американской оказалось наибольшим (табл. 1). Найдено также, что при экстракции удобно использовать не испаряющуюся при сушке лимонную кислоту (по сравнению с соляной, муравьиной и уксусной кислотами), что позволяет снизить потери пигментов до 5%. Нами была исследована возможность использования экстракта плодов черной смородины для окраски минеральных вод с целью замены синтетических пигментов. При этом были получены хорошие результаты – несмотря на то, что антоцианы обладают особой устойчивостью в сильнокислых средах и не столь стабильны при средних pH (4–8), стабильность окраски вод оказалась достаточно высокой (сохранность – более 50% в течение полугода хранения при доступе прямого солнечного света и в негерметичных условиях).

Если черной смородине посвящено относительно большое число публикаций в научной литературе, то работ, посвященных красной и другим видам смородин, немного. Вероятно, это связано с более сложных составом антоцианов и определенными трудностями в их разделении и анализе. Однако практически все трудности отпадают при использовании разработанного нами метода анализа относительного удерживания. Антоциановый состав плодов оказался более разнообразным по гликозидным радикалам, находящимся в 3-положении (практически исключительно) цианидина. Многообразие гликозидов обусловлено добавлением в положение 2 глюкозидного фрагмента молекул глюкозы (Cy-3-2^{G}Rut) или ксилозы (Cy-3-2^{X}Rut), кроме того, в ряде случае заметны 3-самбубиозидное (Cy-3-Sam) и 3-софорозидное (Cy-3-Sopho) производные (табл. 2).

Сложность исследования антоцианового комплекса связана, во-первых, с тем, что при созревании (в отличие от плодов черной смородины) изменяется количественное соотношение между индивидуальными компонентами. Например, для любительских сортов красной смородины, собранных в традиционный для Белгорода срок (июль), характерно заметное преобладание Cy-3-2^{X}Rut, в то же время в плодах, оставленных на растении плоть до заморозков, доля Cy-3-2^{G}Rut заметно возросла. Во-вторых, существенной проблемой является чистота соответствующих видов смородин, плоды которых были исследованы. Так, для двух образцов *Ribes athropurpureum*, выращенных в Новосибирской области, основные антоцианы были образованы с участием глюкозы – Cy-3-2^{G}Glu и даже 3-софоросид, то в образцах ягод, полученных из ВНИИСПК (г. Орел), превалировали гликозиды с участием ксилозы.

По абсолютному содержанию антоцианов плоды красной смородины заметно уступают черной смородине – от 15 до 30 мг в 100 г плодов (в пересчете на цианидина 3-глюкозид), впрочем, в гибридных сортах красной смородины, выращенной в ВНИИСПК, найдено более 100 мг антоцианов.

Таким образом, плоды смородин являются важными источниками антоцианов для промышленного получения природных красителей для медицинской и пищевой промышленности, а исследование наследования антоцианового состава пигментов может иметь важное значение для целенаправленного получения сортов с заданными свойствами.

Таблица 2. Антоциановый состав плодов некоторых видов смородин (урожай 2004 г.)

Вид смородины	Доля гликозидов по площади пиков на хроматограмме, %					
	3-гликозидов цианидина					Не идентифицированы
	Sopho	2^{G}Rut	Sam	2^{X}Rut	Rut	
*R. rubrum**	1,3	10,4	4,3	68,5	13,0	2.5
*R. rubrum***	1,3	25,6	2,5	59,7	10,3	0,6
R. athropurpureum (Б-15)	10.7	74,4	3,5	8,0	2,5	0,9
R. athropurpureum (Б-17)	11,3	75,0	4,0	8,3	1,3	0,1
*R. athropurpureum****	Сл.	<0.1	12.7	64.2	21.6	1.5
R. petreum	1.8	33.6	7.1	42.1	14.5	0.9
R. Meyerii	Сл.	Сл.	6,5	84,6	8,7	0,2
R. alpinum (А-1)	Сл.	1,0	16,5	76,7	5,7	0,1
R. alpinum (А-2)	Сл.	1,2	2,8	44,1	51,6	0,3

* Сбор в июле. ** Сбор в октябре. *** Плоды из ВНИИСПК (г. Орел).

ОПТИМИЗАЦИЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ЛИМОННОГО ЭФИРНОГО МАСЛА

В.Н. Антонов, Н.А. Осмоловская, И.Н. Коюпченко, В.Н. Паршикова, Р.А. Степень

Красноярский государственный торгово-экономический институт, ул. Л. Прушинской, 2, Красноярск, 660075 (Россия)
E-mail: pvn@kgtei.kts.ru

Важнейшая задача любого производства – реализация режимов, обеспечивающих выработку максимального количества товарного продукта нужного качества [1]. При получении лимонного эфирного масла дополнительным условием переработки выжимов лимонов было еще и сохранение потребительских свойств образующихся при этом отходов. В соответствии с такой постановкой задачами оптимизации являются выход масла, содержание в нем лимонена и качество отходов. Цель настоящей работы – выявление оптимальных условий получения качественного эфирного масла.

Экспериментальные данные по влиянию температуры на динамику выделения и выход эфирного лимонного масла представлены в таблице.

Анализ полученных данных указывает на сложный характер протекающих процессов. Они включают выделение свободных терпеноидов, находящихся на поверхности; их выделение из объема частиц; распад сложных структур; окисление отдельных веществ, их полимеризацию и т.д. [2, 3].

При обработке результатов исследований в качестве оптимизируемого параметра в случае лабораторной отгонки служит выход эфирного масла (y), изменяемых показателей – продолжительность отгонки (x_1), степень измельчения сырья (x_2) и продолжительность ферментации (x_3) – предварительной кислотно-пероксидной обработки. Изменение продолжительности последней серьезно отражается на величине выхода. Так, при длительности обработки в течение 1 ч – при атмосферных условиях выделяется 1,73%, 3 ч – 3,03%, 5 ч – 3,13% и 7 ч – 2,65%.

Влияние температуры отгонки на выход эфирного лимонного масла

Продолжительность отгонки, ч, показатели	100 ºС		110 ºС		120 ºС		130 ºС	
	мл	%	мл	%	мл	%	мл	%
0,1	0,38	18,8	0,66	23,3	1,16	33,0	1,32	32,4
0,3	0,72	35,6	1,14	40,3	1,77	50,3	1,90	56,5
0,5	0,91	45,0	1,45	51,2	2,16	61,5	2,31	68,8
1,0	1,10	54,5	1,71	60,3	2,62	74,4	2,69	80,2
3,0	1,59	78,7	2,43	85,9	3,23	91,8	3,19	94,6
5,0	2,02	100,0	2,83	100,0	3,52	100,0	3,36	100,0
Масса эфирного масла*, г	1,72		2,41		3,00		2,86	
Масса сырья, г	119,1		108,3		102,4		105,5	
Выход масла, % от абс. сухого сырья	1,44		2,22		2,93		2,71	
Доля от максимального,%	49,1		75,8		100,0		92,5	

*Плотность эфирного масла 0,8519 г/см^3.

При обработке полученных данных применена модель полнофакторного эксперимента с числом переменных 3. Уравнение регрессии, найденное при их обработке данных в пакете Statistica 6.0, имеет вид:

$$y = 0{,}06x_1 + 0{,}009x_2 + 0{,}26x_3 + 1{,}47.$$

Проверка основных параметров уравнения по критерию Фишера указывает на их адекватность. Наиболее значим коэффициент переменной x_3, что подтверждает представление о важности кислотно-пероксидной обработки при получении из выжимов лимонов эфирного масла. Минимальное влияние на его выход оказывает измельчение сырья.

При использовании крупнолабораторной установки, позволяющей моделировать отгонку в пилотном режиме, в качестве критериев оптимизации взяты выход эфирного масла и содержание в нем лимонена, от которого во многом зависит его качество. При проведении исследований изучали влияние размера частиц (x_1), температуры реакционной среды (x_2), продолжительности отгонки (x_3) и кислотно-пероксидной обработки (x_4). Они выбраны как варьируемые переменные при разработке планов оптимизации. Для решения этой задачи использован план полнофакторного эксперимента 2^4.

При математической обработке результатов анализа для выхода масла (y_1) и вклада в него лимонена (y_2) получены следующие регрессионные уравнения:

$$y_1 = -0{,}028x_1 - 0{,}01x_2 - 0{,}03x_3 + 0{,}06x_4 + 4{,}29.$$

$$y_2 = -0{,}18x_1 - 0{,}6x_2 - 026\ x_3 + 0{,}025x_4 + 142{,}6.$$

Проверка параметров уравнений указывает на их адекватность. На выход масла, как при отгонке на лабораторной установке, наибольшее влияние оказывает продолжительность ферментации. Вдвое меньше коэффициент у параметра, характеризующего длительность отгонки. Значимость измельчения сырья здесь в отличие от предыдущей серии, примерно одинакова с продолжительностью отгонки. Анализ t-статистики значения коэффициента при переменной x_2 указывает на неясную связь между температурой отгонки и выбранными критериями оптимизации. Вероятно, в этом случае имеет место более сложная зависимость, что согласуется с предложением о невозможности описания процесса отгонки эфирного масла посредством линейной зависимости.

Наиболее неблагоприятным фактором для качества масла является температура процесса. Существенное влияние на него оказывает и продолжительность отгонки. По воздействию к ней приближается, судя по значению коэффициента, и степень измельчения выжимов. Влияние ферментации сырья при использовании крупнолабораторной установки менее значимо. Анализ данных показывает, что найденные значения критериев оптимизации не в полной мере соответствуют поставленной задаче. Очевидно, что с увеличением продолжительности обработки повышается выход масла. Временной интервал при этом колеблется в пределах 3–5 ч. Продолжительность ферментации слабо влияет и на содержание лимонена.

В связи с недостаточно ясным характером воздействия температуры и большой значимостью продолжительности предварительной обработке выжимов на выход лимонного масла для этих двух параметров (x_2 и x_4) проведен ортогональный центральный композиционный эксперимент (ОЦКЭ) с целью описания поверхности функции отклика в окрестности экспериментального значения y_1 . При обработке экспериментальных данных в пакете Statistica 6.0 найдены коэффициенты полинома, учитывающего их двойное взаимодействие. После исключения

статистически незначимых коэффициентов полином представляет уравнение:

$$y_1^1 = 0{,}4616x_2 - 0{,}2928x_4 + 0{,}0029x_4 - 0{,}002x_2^2 - 23{,}6191.$$

При исследовании функции на экстремум установлено, что оптимальными параметрами процесса являются температура отгонки – 120 ºС и продолжительность обработки 3 ч. Максимальный выход масла, предсказываемый этой моделью, – 3,05%.

Наиболее значимыми факторами при оценке динамики лимонена являются температура выделения масла и его продолжительность. Для оценки их двойного взаимодействия (x_2 и x_3) посредством методики (ОЦКЭ) найдена математическая модель, имеющая вид:

$$y_2^1 = -2390{,}6x_2 + 2495{,}7x_3 - 0{,}002x_2x_3 + 10{,}0x_2^2 - 249{,}6x_3^2 - 137305{,}3.$$

Полученная функция исследована на экстремум. Оптимальными параметрами процесса, обеспечивающими максимальное содержание лимонена в масле, служат температура отгонки 120 ºС и ее продолжительность 5 ч.

Максимальный выход лимонного эфирного масла и высокое содержание в нем лимонена приходится на 3–5-часовой промежуток. Для производственных условий, когда длительный процесс отгонки нецелесообразен по финансовым соображениям, такое значение параметра можно принять за оптимальное. Для аппаратов Клевенджера, отгонка масла в которых осуществляется при атмосферном давлении, оптимальным служит 7-часовой процесс.

Значение коэффициентов при переменной x_1 указывает на существенную связь между измельчением сырья и критериями оптимизации, однако их величина при максимумах колеблется в интервале 1–5 мм. Отсюда следует, что в производственных условиях для получения эфирного масла из выжимов лимонов при выбранной технологической схеме не требуется строгого контроля за измельчением сырья. Достаточно, если его размеры не будут превышать установленных пределов.

Очевидно также, что при повышении температуры до 120 ºС и выше происходит снижение выхода эфирного масла и содержания в нем лимонена. Кроме того, при этих условиях наблюдается серьезное ухудшение его органолептических свойств: запах, цвета, вкуса. Поэто-

му можно считать, что оптимум температуры отгонки находится в интервале 110–115 ºС.

Таким образом, оптимальными параметрами выделения эфирного масла из выжимов лимонов считаются: размер частиц – 1–5 мм, температура отгонки – 110–115 ºС, продолжительность отгонки – 3–5 ч, длительность ферментации (кислотно-пероксидной обработки) – 3–5 ч.

Литература

1. Орлов А.И. Эконометрика. М., 2002. 576 с.
2. Репях С.М., Степень Р.А. Биохимия терпеноидов. Красноярск, 1996. 140 с.
3. Пасешниченко В.А. Биосинтез и биологическая активность растительных терпеноидов и стероидов // Итоги науки и техники. Биол. химия. 1987. Т. 25. 194 с.

МЕЖПОПУЛЯЦИОННАЯ ИЗМЕНЧИВОСТЬ ПРИЗНАКОВ В ПЛОДАХ КАЛИНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ И ЖИМОЛОСТИ ГОЛУБОЙ КРАСНОЯРСКОГО КРАЯ

Н.Ю. Теплюк, О.М. Евтухова

Красноярский государственный торгово-экономический институт, ул. Л. Прушинской, 2, Красноярск, 660075 (Россия)
E-mail: orbit22@yandex.ru

В настоящее время изучение и использование природных растительных ресурсов является актуальным. В этой связи особое внимание уделяется всестороннему изучению и последующему применению в хозяйственной деятельности ягодных растений, имеющих пищевое значение. Не являются исключением калина обыкновенная (*Viburnum opulus L.*) и жимолость голубая (*Lonicera caerulea L.*), издавна употребляемые человеком в пищу.

Однако рациональное использование плодов калины обыкновенной и жимолости голубой невозможно без ясных знаний их эколого-биологических особенностей, в частности оценке межпопуляционной изменчивости химического состава плодов.

В Сибири жимолость голубая и калина обыкновенная относятся к группе обычных широко распространенных видов. Популяции этих

видов, произрастающие в разнообразных природно-климатических условиях, обладают высоким полиморфизмом.

Цель работы – изучение межпопуляционной изменчивости химических признаков калины обыкновенной и жимолости голубой, для выявления их максимальных и минимальных значений, расчета средних значений, в зависимости от района произрастания.

Объектом исследования послужили для калины обыкновенной – четыре природные популяции из разных зон Средней Сибири. Первая популяция находится на южной границе ареала калины в регионе – в окрестностях пос. Танзыбей Ермаковского района Красноярского края (предгорье Саян) (№1); вторая – в окрестностях г. Минусинска (южная лесостепь) (№2); третья – в окрестностях г. Красноярск (северная лесостепь) (№3); четвертая – в окрестностях г. Лесосибирска (южная тайга) (№4). Танзыбейская, минусинская, лесосибирская популяции представлены выборками, содержащими не менее 30 особей; красноярская – 14 особями. Для жимолости голубой – ст. Минино (лесостепь) (№5), пос. Верхняя Бирюса (горная тайга) (№6), пос. Козулька (южная подтайга) (№7), пос. Таежный (южная тайга) (№8). Каждая популяция представлена выборкой, содержащей не менее 30 особей.

Материалом для решения поставленной задачи послужили свежие плоды, собранные в фазу их созревания, когда плоды достигли максимального развития и приобрели интенсивную окраску: для калины – конец сентября–начало октября; для жимолости – конец июня–начало июля.

Были измерены следующие химические признаки: фруктоза, органические кислоты и пектиновые вещества.

Фруктозу определяли методом Мак-Рери и Слаттери, основанном на способности кетосахаров давать окраску с резорцином в кислой среде. Для органических кислот использовали объемный метод с применением трилона Б. Определение пектиновых веществ основано на реакции галактуроной кислоты с карбазолом. Обработка полученных данных производилась методом вариационной статистики.

По температуре и влажности воздуха были использованы данные Гидрометеоцентра г. Красноярска за 2003 г. (табл. 1).

Результаты химических анализов представлены в таблице 2.

Таблица 1. Таблица основных климатических характеристик пунктов сбора калины и жимолости (2003 г.)

Популяции и климатические данные	№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7	№8
Температура воздуха, ºС	2,5	2,8	1,3	–1,1	–1,0	0,6	1,3	–1,3
Относительная влажность, %	69	67	68	72	75	67	70	72

Таблица 2. Химический состав плодов калины и жимолости

Место произрастания	Содержание, %		
	фруктоза	органические кислоты	пектины
Калина			
Танзыбей	0,85	1,82	0,51
Минусинск	0,95	1,12	1,23
Красноярск	0,61	1,65	0,50
Лесосибирск	0,58	1,27	0,59
Жимолость			
В. Бирюса	0,29	1,99	0,49
Козулька	0,52	2,10	0,55
Минино	0,56	2,57	0,44
Таежный	0,71	2,85	0,47

Для калины обыкновенной установлено, что увеличение среднегодовой суммы осадков и относительной влажности воздуха во всех популяциях приводит к увеличению органических кислот. Так, количественное содержание органических кислот для танзыбейской, минусинской, красноярской и лесосибирской популяций колеблется в пределах 1,57–1,94; 1,04–1,32; 1,51–1,66 и 1,14–1,41% на сырую массу. Наименьшее количество органических кислот по среднему значению содержат плоды из минусинской популяции – 1,12%, наибольшее – танзыбейской – 1,82% на сырую массу.

С улучшением теплообеспеченности, по направлению с севера на юг, во всех популяциях калины наблюдается рост в содержании фруктозы. Количественное содержание фруктозы для танзыбейской, минусинской, красноярской и лесосибирской популяций колеблется в пределах 0,57–1,12; 0,22–1,44; 0,35–0,93 и 0,25–1,34% на сырую массу. Наибольшее среднее значение фруктозы содержат плоды из минусинской популяции, наименьшее – лесосибирской, соответственно 0,95 и 0,58% на сырую массу.

Уменьшение относительной влажности воздуха приводит к увеличению содержания в плодах калины пектиновых веществ до 1,23% в минусинской популяции. для танзыбейской, красноярской и лесосибирской популяции содержание пектиновых веществ практически одинаковое и колеблется в пределах от 0,5 до 0,59 %.

Для жимолости голубой наибольшим средним значением кислотности обладают представители мининской (2,57%) и таежинской (2,9%) популяций, наименьшим – бирюсинской популяции (1,99%). Исходя из полученных данных следует, что в плодах жимолости голубой с продвижением на север увеличивается общая кислотность. Очевидно, это

связано прежде всего с климатическими условиями. В то же время для жимолости установлена следующая зависимость: при пасмурной, богатой осадками погоде во время созревания в плодах возрастает содержание кислоты.

Нами установлено, что по количеству фруктозы наибольшими значениями выделяется таежинская популяция. Очевидно, низкая температура января и большая увлажненность способствуют накоплению фруктозы. А минимальное значение данного признака характерно для бирюсинской популяции. В условиях южной подтайги и лесостепи количество фруктозы примерно одинаково. Данные различия являются статистически достоверными.

Количество протопектинов в козульской и мининской популяциях оказалось приблизительно одинаковым, хотя по количеству пектина данные популяции различаются. Так, наибольшее количество пектина содержат представители козульской популяции (0,36% от сырой массы), а наименьшее – представители мининской и бирюсинской популяций (0,25 и 0,26% от сырой массы соответственно).

Таким образом, результаты исследований указывают на прямую взаимосвязь погодных условий и химического состава плодов калины и жимолости, из разных природных популяций Красноярского края, что представляет собой интерес для решения задач селекции и интродукции, а также для использования и переработки ягод калины и жимолости в потребительских целях для пищевой промышленности и предприятий общественного питания.

Кроме этого, проведенные исследования показывают, что плоды калины обыкновенной и жимолости голубой могут служить ценным источником биологически активных веществ, полезных для человека.

Так, установлено, что пектиновые вещества растений являются стабилизаторами аскорбиновой кислоты и хорошим противоядием в отношении тяжелых металлов, способных к выведению радиоактивных элементов. Таким образом, является целесообразным использование плодов калины обыкновенной и жимолости голубой в рационах питания людей, проживающих в экологически неблагополучных районах.

НОВОЕ ВЕЩЕСТВО ИЗ КОРНЕЙ ЛОПУХА

Р.С. Боев, В.Н. Буркова, Г.А. Терентьева

Институт химии нефти СО РАН, пр. Академический, 3, Томск, 634055 (Россия) E-mail: BRS-0@yandex.ru

ООО « Биолит», Томск (Россия)

Введение

На территории России распространены два вида: лопух большой (*Arctium lappa l*) и лопух войлочный (*Arctium tomentosum Mill*). В работе [1] доказано противоопухолевое действие спиртового и дихлорметанового экстрактов корней лопуха при экспериментальных злокачественных опухолях на животных. Как противоопухолевое средство корни лопуха рекомендованы в работе [2] для профилактики злокачественных новообразований. Нами установлено, что концентрированный сок корней лопуха обладает не только цитостатической (останавливает рост и деление опухолевых клеток), но и апоптозиндуцирующей (генетически программируемая гибель клеток) активностью [3].

Ни одно из идентифицированных соединений выделенных из корня лопуха не обладает апоптозиндуцирующей и цитостатической активностью.

Цель работы – выделить вещество, обладающее указанными активностями, установить его структуру.

Экспериментальная часть

Для исследования использовали выделенный холодным отжимом сок свежих весенних корней лопуха второго года вегетации, разделение по видам не проводилось. Сок корней представляет собой светло-коричневую жидкость со сладковатым специфичным вкусом и запахом. Сок не подлежит длительному хранению, из-за высокого содержания углеводов, уже через час начинается процесс брожения. Для увеличения длительности хранения и концентрации биологически активных веществ, сок концентрировали при пониженном давлении до содержания экстрактивных веществ около 70%, при температуре не выше 50 ºС.

Обнаружено, что в концентрированном соке в течение 10–20 дней выпадает значительное количество кристаллов.

Выделение кристаллов из концентрированного сока проводили промывкой вязкой массы холодной водой (0–5 ºС), твердый осадок отфильтровывали. После двукратной перекристаллизации из воды получали 3,6–7,5% бесцветных ромбических кристаллов в пересчете на безводный сок. Найдено (%): С – 35,20; Н – 6,48; N – 22,60, $C_4H_8N_2O_3$ (элементный CHN-анализатор НР-185). Вычислено (%): С – 36,36; Н – 6,06; N – 21,21.

ИК-спектры сняты в таблетках с KBr на спектрометре Bruker Vector 22. ЯМР-спектры записаны на спектрометре Bruker DRX 500, рабочая частота прибора – 500 МГц, внешний стандарт – ГМДС, растворитель – дейтерированная вода.

Величины углов оптического вращения измерены на поляриметре «Polamat A» при λ=578 нм для водных растворов.

Тестирование антибластического (противоопухолевого) действия проведено на суспензионных культурах опухолевых клетках карциномы Эрлиха ($2{,}5\cdot10^5$ клеток/мл) по включению ^{3}Н-тимидина с последующим анализом на бета-счетчике Mark-III, а также в реакции бластной трансформации лимфоцитов человека, стимулированных фитогемагглютинином (ФГА) после воздействия аспарагина в диапазоне концентраций от $0{,}04\cdot10^{-3}$ до $75\cdot10^{-3}$ М. Оценка влияния аспарагина на пролиферативную активность лимфоцитов в индуцированном ФГА тесте проведена в соответствии с методическими рекомендациями фармкомитета Минздрава РФ. Параллельно с аспарагином, выделенным из корней лопуха, проведено исследование биологической активности синтетического L-аспарагина (произ. Япония, парт. 20010626).

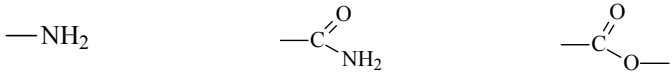
Обсуждение результатов

Выделенное из концентрированного сока корней лопуха кристаллическое соединение не растворимо в органических растворителях (углеводороды, спирты, ацетон, диметилсульфоксид), растворимо в воде, в растворах кислот и щелочей.

Вещество плавится при температуре выше 200 °С с разложением, точную температуру плавления установить не удалось. Выявленные физические свойства характерны для аминокислот и их производных. Нингидриновая реакция на аминокислоту дала положительный результат. При нагревании водного раствора выделенных кристаллов со щелочью выделяется аммиак, что характерно для амидов [4]. Молекулярная формула, рассчитанная по данным элементного анализа, соответст-

вует формуле аспарагина. Аспарагин – это моноамид аспарагиновой кислоты.

В ИК-спектре имеются полосы поглощения, подтверждающие наличие в структуре исследуемого соединения функциональных групп:



В области валентных колебаний N-H в первичных аминах наблюдаются полосы 3455 и 3382 $см^{-1}$. Амидная группа проявляется в спектре полосой валентных колебаний NH при 3111 $см^{-1}$ и деформационных колебаний NH при 1644 $см^{-1}$(полоса Амид II), характерных для первичных амидов, вторая область проявления этих колебаний находится в области меньших частот, при 1429 $см^{-1}$ (полоса Амид III). Валентные колебания карбонильной группы (C=O) амидов обнаружены при 1682 $см^{-1}$ (полоса Амид I). Область 1500–1700 $см^{-1}$ содержит ряд интенсивных полос, отнесенных, как указано выше, к полосам Амид I, II, III, полоса 1578 $см^{-1}$ соответствует валентным колебаниям C=O в ионизированном карбоксиле аминокислоты, что указывает на цвиттер-ионную структуру аспарагина [5].

В ПМР-спектре соединения (рис. 1) проявляются резонансные сигналы протонов аминогруппы при 7,85 м.д., протонов амидной группы при 7,60 м.д. и 6,86 м.д. Дублет дублетов с химсдвигом 4,0 м.д. (J_1=4 Гц, J_2=8 Гц) относится к метиновому протону. Его мультиплетность свидетельствует о неэквивалентности соседних метиленовых протонов. Расчет части спектра, относящейся к метиленовым протонам, дал следующие параметры: сигнал одного из метиленовых протонов имеет химсдвиг 2,94 м.д. (J_1=4 Гц), второго – 2,84 м.д. (J_2=8 Гц), абсолютное значение константы спин-спинового взаимодействия между метиленовыми протонами составляет 17 Гц.

В результате исследований антибластического действия установлено, что выделенные из корней лопуха кристаллы аспарагина оказывают угнетающее влияние на индуцированную ФГА пролиферативную активность лимфоцитов (рис. 2). Обращает на себя внимание также появление клеток с явлениями некробиоза, что в совокупности может служить подтверждением его антибластического действия на клетки.

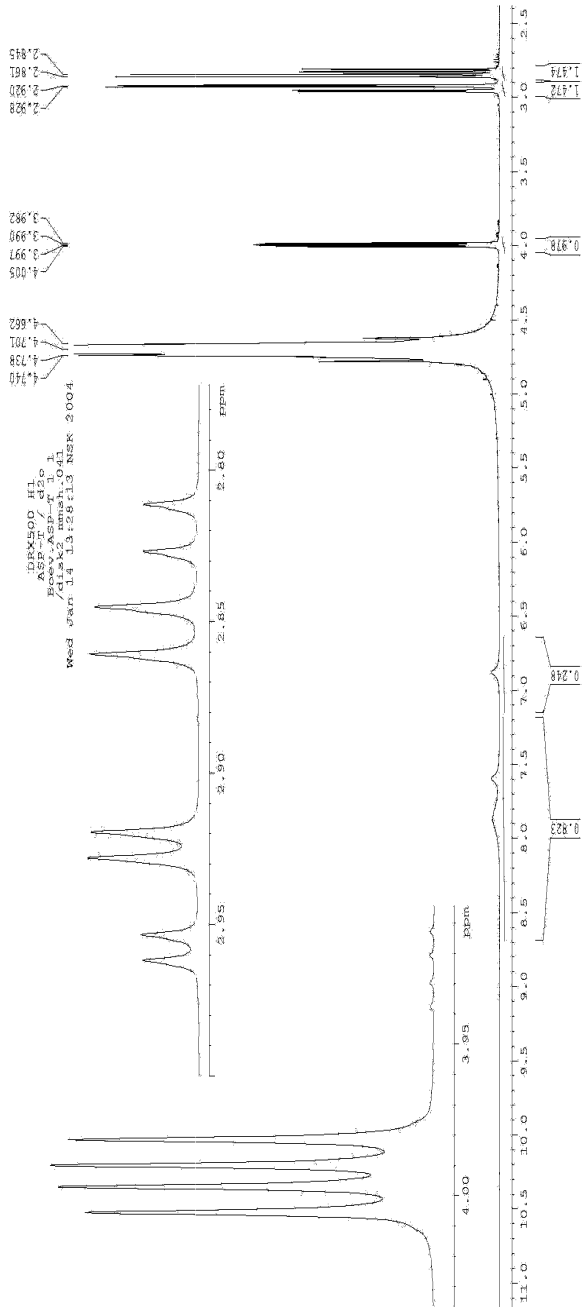


Рис. 1. ПМР - спектр аспарагина, выделенного из сока корней лопуха

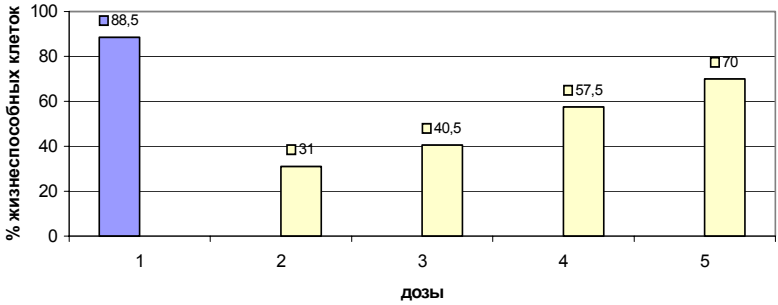


Рис. 2. Влияние аспарагина из корней лопуха на ФГА-индуцированную пролиферацию лимфоцитов доноров (цитостатический эффект). 1 – контроль (клетки+ФГА); 2 – $75 \cdot 10^{-3}$ М аспарагин; 3 – $7{,}5 \cdot 10^{-3}$ М аспарагин; 4 – $0{,}75 \cdot 10^{-3}$ М аспарагин; 5 – $0{,}075 \cdot 10^{-3}$ М аспарагин

Тестирование апоптозиндуцирующего действия аспарагина, выделенного из корней лопуха, проведено на опухолевых клетках карциномы Эрлиха по методу Orlov S. N., Dam T. V. [6].

Полученные данные показывают, что аспарагин, выделенный из корней лопуха, обладает дозозависимым апоптозиндуцирующим влиянием на опухолевые клетки, наиболее выраженным при концентрации порядка $4 \cdot 10^{-3}$ М (индукция апоптоза до 87%) от контроля (опухолевые клетки без воздействия), при концентрации $0{,}4 \cdot 10^{-3}$ М индукция апоптоза составляет 5,4%.

Существенно заметить, что синтетический препарат не проявил ни цитостатической ни апоптозиндуцирующей активностей. При этом ИК- и ПМР-спектры L-аспарагина (Япония) практически идентичны спектрам аспарагина из корней лопуха, но изотопный состав углерода образцов различен: $\delta^{13}C$ аспарагин (корень лопуха) –24,7±0,3‰, $\delta^{13}C$ аспарагин (Япония) –26,4±0,3‰, углы оптического вращения образцов составляют аспарагин (Япония) $\alpha_{578}^{19} = -6{,}15$ (с 1,3 H_2O), аспарагин (корень лопуха) $\alpha_{578}^{19} = -7{,}69$ (с 1,3 H_2O).

Выводы

Впервые выделен и идентифицирован аспарагин из весенних корней лопуха второго года вегетации, доказана его апоптозиндуцирующая и цитостатическая активность. Исследованы спектральнаые характеристики и изотопный состав природного L-аспарагина, выделенного из корней лопуха.

Литература

1. Foldeak S., Dombradi G.A. Tumogrowth inhibiting substances of plant origin. 1. Isolation of the active principle of Arctium lappa // Acta phys. et chem. 1964. №10. P. 93–94.
2. Su-Mi Kim; Jong-Sang Kim. Induction of anticarcinogenic by some Korean vegetable extracts. Abstr. Annu. Meet. Prof. Res. Sci. «Exp. Biol.» New Orleans, La, Apr. 6-9, 1997. FASEB Journal. 1997. №3. P. 369.
3. Боев Р.С., Плотников В.М.. Апоптозиндуцирующая и цитостатическая активность концентрированного сока корня лопуха // Актуальные вопросы разработки и применения иммунобиологических и фармацевтических препаратов: Мат. конф. Томск, 2004. 276 с.
4. Губен-Вейль. Методы органической химии. Методы анализа. М., 1967. 528 с.
5. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., 1967.
6. Orlov S. N., Dam T. V., Trembly J. et al. // Biochem. Biophys.Res.Commun. 1996. V. 221. P. 708–715.

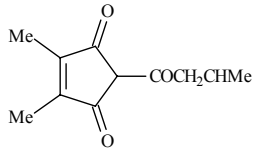
РОСТРЕГУЛИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ МОНО- И ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ ПЯТИЧЛЕННЫХ β,β'-ТРИКЕТОНОВ – АНАЛОГОВ УНИКАЛЬНОЙ ГРУППЫ ВТОРИЧНЫХ МЕТАБОЛИТОВ ВЫСШИХ РАСТЕНИЙ – НА ПРОРОСТКИ CUCUMIS SATIVUS L. И FAGOPIRUM ESCULENTUM MOECH.

Е.А. Демина, О.П. Шестак, Е.В. Лобанова, Л.А. Лапшина, А.В. Реунов, М.М. Анисимов, В.Л. Новиков

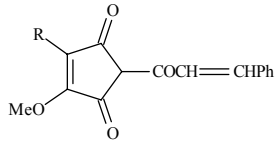
Тихоокеанский институт биоорганической химии ДВО РАН, пр. 100 лет Владивостоку, 159, Владивосток, 690022 (Россия)
E-mail: anisimov@piboc.dvo.ru

Среди вторичных метаболитов высших растений довольно часто встречаются карбоциклические шестичленные *β,β′*-трикетоны, тогда как карбоциклические пятичленные *β,β′*-трикетоны уникальны по своей структуре и малочисленности не только среди метаболитов растений, но и вообще в мире всех природных соединений. Пока известно лишь три их представителя, выделенных из эфирных масел тропических растений: калитрон (**1**) (*Calythrix tetragona* Labill., сем. Myrtaceae), луцидон (**2**) (*Lindera lucida* Boerl., сем. Lauraceae) и линдерон (**3**) (*Lindera*

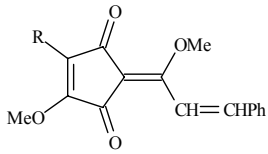
pipericarpa Boerl. сем. Lauraceae), а также два производных трикетона **2** и **3 –** метиллуцидон (**4)** и метиллиндерон (**5)**.



(**1**)

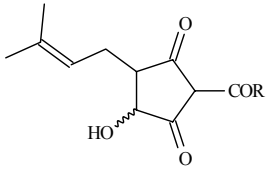


R = H (**2**), R = OMe (**3**)

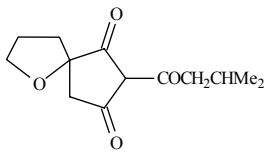


R = H **(4**), R = OMe (5)

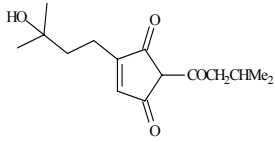
Близки к ним по строению гумулиновые кислоты A (**6)**, B (**7)**, C (**8)** и D (**9)**, дегидрогумулиновая кислота (**10)**, трициклодегидроизогумулон (**11)** и когумулиновые кислоты A (**12)** и B (**13)**.



«S» – R = CH_2CHMe_2 **(6),**
«R» – R = CH_2CHMe_2 **(7)**
«S» – R = $CHMe_2$ **(12)**,
«R» – R = $CHMe_2$ (**13)**

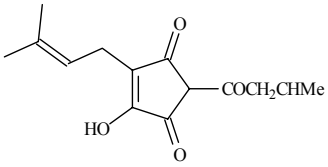


(**8**)

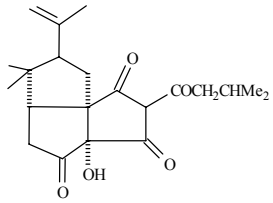


(**9**)

О биологическом действии трикетонов **1–3** известно очень мало. Содержащие линдерон (**3)** препараты *L. pipericarpa* используются как антисептические средства.



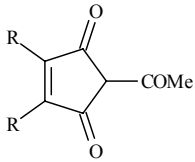
(**10)**



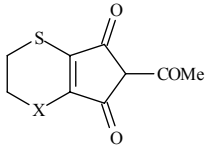
(**11)**

Также недавно было показано, что метиллиндерон (**5)** эффективно ингибирует фермент химазу – химотрипсиноподобную серинпротеазу человека. Слабая изученность биологической активности таких уникальных полифункциональных продуктов биогенеза высших растений,

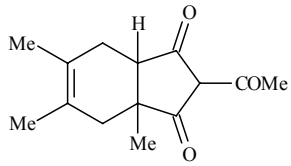
как **1**–**3**, делает интересным исследование биологического действия близких им по структуре синтетических циклопентановых *β,β′*-трикетонов **14**–**16** и их полициклических аналогов **17**–**31**.



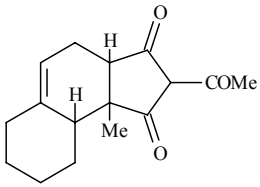
R = H **(14)**, R = SMe (**15**)
R = $S(CH_2)_2OH$ **(16)**



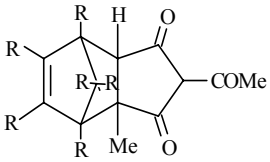
X = NH **(17)**, X = O(**18**)
X = S (**19**)



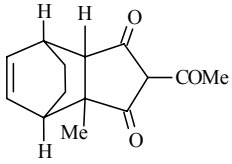
(**20**)



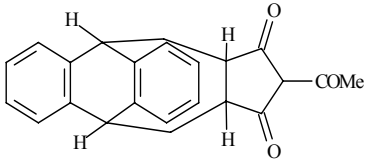
(**21**)



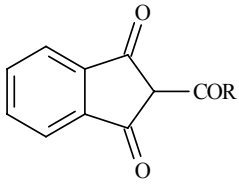
R = H **(22)**
R = Cl **(23)**



(**24**)



(**25**)



R = H (**26**), R = i-Pr (**29**)
R = Me (**27**), R = t-Bu (**30**)
R = Et (**28**), R = OMe (**31**)

Ранее нами было показано, что некоторые *β,β'*-трикетоны типа **14** и **20** и их производные проявляют высокую антимикробную активность, оказывают цитотоксическое действие на эмбрионы морского ежа *Strongylocentrotus intermedius* и в отношении клеток карциномы Эрлиха. Обнаружено также, что ряд моноциклических трикетонов типа **14** проявляет рострегулирующее действие на проростки *Cucumis sativus* L. [1]

В продолжение исследований биологической активности трикетонов, родственных природным **1**–**3** и артефактам **6**–**13**, было изучено фиторегулирующее действие соединений **14**–**31** на проростки огурца *Cucumis sativus* L. сорта Каскад и гречихи *Fagopirum esculentum* Moech. сорта Изумруд. Для оценки действия испытуемых веществ использовали технику проращивания семян в рулоне фильтровальной бумаги [1].

Анализ результатов исследования показывает, что в низких концентрациях (0,001–1,0 мкг/мл) большинство изученных трикетонов проявляет слабое стимулирующее действие на рост главного корня проростков *Cucumis sativus* L. (табл. 1).

Наиболее активными ростстимуляторами являются соединения **16** и **20**. В концентрации 100.0 мкг/мл все соединения (за исключением **16**) действуют на рост главного корня проростков как ингибиторы. Самыми активными среди них являются соединения **18**, **30**, **19**, **22**, **14** и особенно **27**.

Подобным образом действуют изученные вещества и на рост главного корня проростков *Fagopirum esculentum* Moech. (табл. 2). В низких концентрациях (0,001–1,0 мкг/мл) лишь соединения **27**, **18, 14** и **20** проявляют достаточно выраженное ростстимулирующее действие. Проростки *Fagopirum esculentum* Moech. оказались более чувствительными к действию высоких концентраций трикетонов (от 10,0 мкг/мл и выше), чем проростки *Cucumis sativus* L. В дозе 100,0 мкг/мл соединения **27**, **14** и **30** подавляли рост главного корня проростков на 71, 84 и 90% соответственно. Наиболее активным из изученных оказалось соединение **30**, которое в концентрации 10,0 мкг/мл ингибировало рост главного корня проростков на 72% , а в концентрации 1,0 мкг/мл продемонстрировало тенденцию к ростингибированию.

Таблица 1. Влияние трикетонов на рост главного корня проростков *Cucumis sativus* L.

Соединение	Концентрация, мкг/мл						
	контроль	0.001	0.01	0.1	1.0	10.0	100.0
	длина главного корня, % к контролю						
14	100±3.4	96±3.9	101±3.5	102±2.8	106±2.4	102±1.5	41±1.5
15	100±1.0	100±5.2	101±5.3	104±7.6	92±4.7	104±3.6	81±5.2
16	100±3.8	117±1.0	113±0.7	109±1.7	109±1.3	114±1.3	112±0.3
17	100±2.2	95±1.8	104±2.6	99±3.2	102±1.5	98±2.9	81±1.2
18	100±0.7	106±2.1	98±3.3	103±1.5	105±3.2	97±2.5	58±0.9
19	100±1.5	100±1.2	96±2.2	100±3.3	98±0.9	84±0.7	51±1.5
20	100±1.2	103±2.3	111±2.3	115±2.3	119±1.9	111±1.2	96±0.3
21	100±2.9	99±2.7	98±2.2	97±1.2	102±2.3	89±3.8	66±1.5
22	100±0.9	96±0.3	97±2.2	106±2.3	106±1.9	96±2.0	45±2.0
23	100±4.2	99±0.3	98±2.2	97±2.1	96±2.9	92±3.8	90±1.8
24	100±1.2	108±3.5	106±2.3	100±2.9	103±1.7	97±1.8	81±1.5
25	100±1.0	103±2.3	95±2.4	98±1.0	93±1.8	93±1.8	71±1.5
26	100±1.2	105±1.0	100±1.2	100±1.2	102±2.6	96±3.6	74±2.3
27	100±3.2	106±0.1	105±0.7	103±2.6	102±2.1	81±0.6	31±1.3
28	100±1.9	93±4.7	96±1.5	96±2.5	95±1.2	72±1.5	60±0.7
30	100±1.5	95±0.7	93±2.9	101±2.6	97±1.0	91±4.3	56±5.2
31	100±2.0	100±2.0	96±2.6	101±2.7	104±2.6	101±2.7	97±1.8

Таблица 2. Влияние трикетонов на рост главного корня проростков *Fagopirum* esculentum Moech.

Соединение	Концентрация, мкг/мл						
	контроль	0,001	0,01	0,1	1,0	10,0	100,0
	длина главного корня, % к контролю						
14	100±6,1	100±7,1	108±3,2	120±4,4	103±3,5	91±2,9	16±0,9
15	100±0,5	96±4,5	109±1,0	100±0,5	98±1,0	80±2,5	37±4,5
18	100±1,2	104±3,3	114±4,7	115±3,5	120±1,9	96±0,6	52±1,3
19	100±1,5	100±2,0	107±0,5	97±1,0	99±1,0	89±4,5	52±0,5
20	100±6,0	121±5,0	119±3,3	119±3,8	124±4,4	111±1,2	78±1,5
23	100±3,2	104±0,9	104±3,6	103±0,9	102±5,9	96±5,4	89±1,5
27	100±3,5	109±5,5	105±1,0	111±0,1	111±0,5	83±3,5	29±3,5
28	100±0,9	102±1,9	99±3,8	97±2,3	98±1,5	81±1,2	50±3,5
29	100±2,3	104±0,7	103±2,6	98±1,5	104±0,9	69±2,3	76±2,2
30	100±2,0	103±3,0	103±1,8	103±3,8	92±0,9	28±1,2	10±1,2
31	100±4,9	101±0,7	96±4,8	99±2,9	97±2,2	96±5,5	88±1,0

Электронно-микроскопические исследования показали, что под действием соединений **14**, **15**, **18**, **19**, **21** и **22** в концентрации 150,0 мкг/мл в меристематических клетках корневого чехлика проростков *Cucumis sativus* L. отмечалась повышенная белоксинтезирующая активность (ядра с крупными ядрышками, большое количество рибосом). При этом в клетках в различной степени стимулировались литические процессы: формировались вакуоли, содержащие осмиофильный материал либо подвергавшиеся автолизу мембраны, а иногда обнаруживались пластиды с чашевидными инвагинациями.

Результаты исследований показывают, что некоторые из изученных соединений представляют значительный интерес для практического использования в растениеводстве в качестве регуляторов роста сельскохозяйственных растений.

Литература

1. Новиков В.Л., Шестак О.П., Логачев В.В., Анисимов М.М. Влияние некоторых синтетических аналогов природных (циклопентеновых) *β,β'*-трикетонов на рост корня проростков (на примере *Cucumis sativus* L.) // Растительные ресурсы. 2003. Вып. 4. С. 87–94.

ВЛИЯНИЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ НА РОСТ КОРНЯ ПРОРОСТКОВ *CUCUMIS SATIVUS L.*

М.М. Анисимов, В.В. Логачев, Е.А. Демина, Н.А. Командрова, С.В. Томшич

Тихоокеанский институт биоорганической химии ДВО РАН, пр. 100 лет Владивостоку, 159, Владивосток, 690022 (Россия)
E-mail: anisimov@piboc.dvo.ru

Полисахариды растений, как важный класс биополимеров с широким спектром биологического действия, постоянно привлекают внимание ученых. У исследованных представителей этих соединений выявлена противоопухолевая, иммуностимулирующая, гипогликемическая,

антикомплементарная, противовоспалительная, антикоагулянтная и другие виды активностей [1–4].

Цель настоящей работы – изучение влияния полисахаридов некоторых растений на рост корня проростков *Cucumis sativus* L.

Исследуемые полисахариды были выделены из растений, произрастающих в Приморском крае и Амурской области: *Ampelopsis japonica* Thunb. **(1)**, *Angelica dahurica* Fisch. ex Hoffm. **(2)**, *Glehnia littoralis* F. Schmidt **(3)**, *Heracleum moellendorffii* Hance, **(4)**, *Saposhnikovia divaricata* Turez **(5)**, *Fagopyrum species* **(6).**

Полисахариды выделяли отдельно из корней и надземной части растений последовательной экстракцией водой, растворами оксалата аммония и щелочи при нагревании. При этом были получены полисахариды водной экстракции – **а**, полисахариды оксалатной экстракции – **б**, полисахариды щелочной экстракции – **в**.

В качестве биологического теста использовали семена *Cucumis sativus* L. сорта Каскад. Для оценки биологического действия испытуемых веществ использовали технику проращивания семян в рулоне фильтровальной бумаги [5]. Сухие семена раскладывали на полосы фильтровальной бумаги размером 12×42 см, предварительно смоченной испытуемым раствором, свертывали в рулоны, помещали в стаканы с небольшим количеством испытуемого раствора (150 мл) и оставляли на трое суток в термостате при 27 ºС. После инкубирования у проростков измеряли длину главного корня.

Все выделенные полисахариды имеют практически одинаковый качественный моносахаридный состав и содержат остатки арабинозы, галактозы, глюкозы, уроновых кислот, реже рамнозы и маннозы и обладают биологической активностью [6].

Результаты испытаний оценивали как среднее арифметическое четырех повторных опытов (по 25 семян в каждом). Достоверность результатов определяли с помощью t-критерия Стьюдента, а для их статистической обработки использовали компьютерную программу Origin 7.0.

Семена и проростки огурца используются в качестве биологического теста при исследовании свойств аллелохимических соединений [7]. Результаты экспериментов показали (табл.), что полисахариды в различных концентрациях обладают слабой фиторегулирующей активностью.

Ответная реакция проростков *Cucumis sativus* L. сорта Каскад на действие растительных полисахаридов

Растение	Орган	Экстракция	Концентрация вещества, мкг/мл				
			0	1	10	100	500
			средняя длина корня, % к контролю				
Ampelopsis japonica Thunb **(1)**	корни	**а**	100,0±1,9	93,3±7,6	96,3±5,7	100,0±2,3	103,1±1,9
		б	100,0±1,2	102,0±7,9	96,1±5,4	97,1±5,7	100,0±2,1
		в	100,0±1,2	102,3±1,3	98,7±4,4	102,7±7,3	89,8±5,8
Angelica dahurica (liisch. ex Hoffm) **(2)**	корни	**а**	100,0±2,1	114,7±1,3	115,3±3,0	116,2±1,9	115,4±4,1
		б	100,0±2,1	108,7±4,6	108,9±6,8	110,5±3,8	119,8±5,9
		в	100,0±2,1	105,9±6,4	100,6±7,4	114,5±3,6	110,7±5,9
	стебли	**а**	100,0±4,8	93,6±5,3	99,8±3,3	99,5±4,9	100,9±4,2
		б	100,0±4,8	91,8±5,2	94,1±9,0	98,1±6,9	107,0±6,3
Glehnia littoralis F. Schmidt **(3)**	корни	**а**	100,0±6,7	101,0±6,6	107,1±6,9	108,4±3,5	106,8±7,6
		б	100,0±8,1	100,7±9,1	98,0±5,1	103,7±6,8	103,0±9,8
		в	100,0±7,0	96,8±4,4	95,4±5,5	98,4±3,9	99,7±0,6
Heracleum moellendorffii Hance **(4)**	корни	**а**	100,0±0,8	98,6±7,0	97,7±2,4	98,2±6,5	97,4±1,8
		б	100,0±8,2	102,4±4,8	95,3±6,5	92,6±4,5	–
		в	100,0±0,8	100,8±4,2	99,6±3,5	100,3±4,8	96,4±5,9
	стебли	**а**	100,0±1,0	96,5±6,5	95,0±1,0	103,7±1,4	92,7±2,3
		б	100,0±0,9	102,0±4,9	60,0±3,0	52,0±4,3	–
		в	100,0±0,9	93,7±1,9	95,0±0,0	92,0±3,0	87,0±2,5
Saposhnicovia divaricata (Turez) **(5)**	корни	**а**	100,0±3,5	101,3±4,6	93,4±4,6	100,8±7,4	97,1±4,9
		б	100,0±4,8	108,0±3,6	102,1±1,2	107,9±4,1	103,3±0,9
		в	100,0±8,2	104,4±9,1	105,8±5,2	99,2±5,9	101,0±3,1
	листья и стебли	**а**	100,0±2,5	97,7±4,6	101,9±0,9	100,4±3,7	87,4±7,6
		б	100,0±3,7	106,8±4,8	98,8±2,1	96,7±5,5	99,9±3,8
		в	100,0±2,9	100,0±7,2	94,1±2,6	97,6±2,8	101,6±2,7
Fagopyrum **(6)**	солома	**а**	100,0±2,3	95±3,0	97±0,7	101±2,3	100±4,4
	шелуха	**а**	100,0±0,3	99±1,5	95±2,3	98±1,5	96±4,2
		б	100,0±0,9	103±2,5	100±1,5	97±0,9	98±1,7
		в	100,0±1,5	109±1,5	104±2,4	104±2,2	106±1,9

Полисахариды по их действию на рост главного корня *Cucumis sativus* можно разделить на три группы. К первой группе относятся полисахариды, стимулирующие рост корня. Это полисахариды водной, оксалатной и щелочной экстракций из корней *Angelica dahurica* **(2)**, водной экстракции из корней *Glehnia littoralis* F. Schmidt **(3)** и щелочной экстракцией из шелухи гречихи **(6).**

Вторая группа полисахаридов ингибирует рост корней. К ней относятся полисахариды щелочной экстракцией из корней *Ampelopsis japonica*

Thunb **(1)** оксалатной экстракцией из корней и водной, оксалатной и щелочной экстракцией из стеблей *Heracleum moellendorffii* Hance **(4**) и водной экстракцией из листьев и стеблей *Saposhnicovia divaricata* (Turez) **(5).**

К третьей группе относятся все остальные полисахариды, которые не оказывают существенного влияния на рост главного корня огурца (**1 –** корни **а, б; .2 –** стебли **а, б; 3 –** корни **б, в; 4 –** корни **а, в; 5 –** корни **а, б, в** и листья и стебли **б, в; 6 –** солома **а** и **шелуха а, б.**)

Заслуживает внимание растение *Angelica dahurica* **(2),** из корней которого полисахариды, независимо от способа выделения, проявляют стимулирующее действие на рост главного корня проростков *Cucumis sativus.*

Таким образом, на основании полученных данных можно предположить, что ростстимулирующее и ростингибирующее действие исследованных полисахаридов имеет специфический характер, который, скорее всего, определяется тонкой структурой полисахаридов и не зависит от способа их выделения.

Литература

1. Оводов Ю.С. Полисахариды цветковых растений: структура и физиологическая активность // Биоорган. химия. 1998. Т. 24. №7. С. 483–501.
2. Franz G. Polysaccharides in Pharmacy: Current Applications and Future Concepts // Planta Med. 1989. V. 55. P. 493–497.
3. Srivastava R., Kulshreshtha D. K. Review article number 48 bioactive polysaccharides from plants // Phytochemistry, 1989. V. 28. №.11. P. 2877–2883.
4. Wagner H. Search for plant derived natural products with immunostimulatory activity // Pure and Appl. Chem. 1990. V. 62, №7. P. 1217–1222.
5. Анисимов М.М., Логачев В.В., Сильченко А.С., Авилов С.А. Влияние тритерпеновых гликозидов голотурии *Cucumaria japonica* на рост корня проростков *Cucumis sativus* L. // Изв. АН. Сер. биол. 2004. №4. С. 505–512.
6. Томшич С.В., Командрова Н.А., Калмыкова Е.Н., Прокофьева Н.Г. и др. Биологически активные полисахариды из лекарственных растений Дальнего Востока // Химия природных соединений. 1997. №2. С. 197–201.
7. Lehman M.E., Blum U. Influence of pretreatment stresses on inhibitory effects of ferulic acid, an allelopathic phenolic acid // J. Chem. Ecol. 1999. V. 25. P. 1517–1529.

СОДЕРЖАНИЕ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДНЫХ И СПИРТОВЫХ ИЗВЛЕЧЕНИЯХ ИЗ ЛИСТЬЕВ РАСТЕНИЙ СЕМЕЙСТВА ГРУШАНКОВЫХ

Е.А. Вичкуткина, В.М. Брюханов, Я.Ф. Зверев, В.В. Лампатов, Т.Н. Пензина, Я.С. Арбузова

Алтайский государственный медицинский университет, пр. Ленина, 40, Барнаул (Россия) E-mail: rector@agmu.ru

Зимолюбка зонтичная (*Chimophyla umbellater L.*), ортилия однобокая (*Orthilia secunda L.*) и грушанка круглолистная (*Pyrola rotundifolia L.*) – представители семейства Грушанковых (*Pyrolaceae*), изучение которых на кафедрах фармакологии и фармакогнозии Алтайского медицинского университета позволило выявить у них наличие диуретической, противовоспалительной и противомикробной активности [3]. Недавно в нашей лаборатории обнаружены выраженные антиоксидантные свойства водных и спиртовых извлечений из указанных растений [1]. Существуют сведения, согласно которым антиоксидантная активность в значительной степени обусловлена наличием в растениях таких фенольных соединений, как простые фенолы, флавоноиды, свободные органические кислоты, производные оксикоричных кислот [4].

Цель данного исследования – изучение количественного содержания фенольных соединений в водных и спиртовых извлечениях из листьев зимолюбки зонтичной, ортилии однобокой, грушанки круглолистной.

Для фитохимического исследования из листьев указанных растений получали отвары в соотношении 1 : 10, а также настойки на 70% и 40% спирте в соотношении 1 : 5 по методикам ГФ IX издания.

Анализ проводили на высокоэффективном жидкостном хроматографе Милихром А-02 (ЗАО Институт хроматографии «ЭкоНова», г. Новосибирск), с последующей компьютерной обработкой результатов исследования, используя программу «МультиХром» для «Windows». Хроматографическая колонка Prontosil 120-5C18 AQ, 2.0×75 мм, партия сорбента 00/B0343. Подвижная фаза: А – 0,1% водный раствор трихлоруксусной кислоты (ТХУК); В – смесь ацетонитрила и 0,1% ТХУК в соотношении 7 : 3 соответственно. Скорость подачи элюента 100 мкл/мин, объем пробы – 2 мкл, температура колонки 35 ºС. Условия хроматографирования отдельных групп биологически активных веществ (БАВ) приведены в таблице 1.

Таблица 1. Условия хроматографирования фенольных соединений

БАВ	Анализируемая проба	Градиент	Объем элюирования, мкл	λ (длина волны), нм
Арбутин, аскорбиновая кислота	Отвары, настойки	5–15% элюэнта В	1500	280
Сумма фенольных соединений, бензойная и салициловая кислоты	Отвары, настойки	15–55% элюэнта В	2500	280
Сумма флаваноидов и оксикоричных кислот, кверцетин	Отвары, настойки	15–55% элюэнта В	2500	360
Сумма оксикоричных кислот, кофейная и феруловая кислоты	Этилацетатное извлечение из отваров и настоек	15–55% элюэнта В	2500	360
Рутин	Водная фракция отваров и настоек	15–55 % элюэнта В	2500	360

Флавоноиды и оксикоричные кислоты являются БАВ, близкими по химическим свойствам. Обе группы веществ оптически активны при длине волны (λ) 360 нм, что затрудняет определение суммы флавоноидов при указанной длине волны. Для объективной оценки количественного содержания суммы флавоноидов и суммы производных коричной кислоты мы модифицировали методику количественного экстракционно-спектрофотометрического определения суммарного содержания гидроксикоричных кислот в присутствии флавоноидов, предложенную В.М. Косман и И.Г. Зенкевич (2001), адаптировав ее для метода ВЭЖХ. Оксикоричные кислоты экстрагировали этилацетатом из водных растворов при pH 2,0±0,1 [2]. Водную фракцию использовали для определения рутина. Этилацетатное извлечение помещали в микропробирки и выдерживали до полного испарения этилацетата, сухой остаток растворяли в равном количестве ацетонитрила. В полученной пробе определяли суммарное содержание производных коричной кислоты. В процессе удаления спирта из настоек флавоноиды, нерастворимые в воде (кверцетин и другие агликоны), выпадают в осадок и не обнаруживаются на хроматограммах водного и этилацетатного извлечения. В связи с этим кверцетин, а также суммарное содержание флавоноидов и гидроксикоричных кислот определяли в отварах и настойках до экстракции. В этилацетатную фракцию частично

переходят флаваноиды (около 12%), а часть производных коричной кислоты остается в водном слое (около 6%) [2]. Для избежания ошибок, связанных с неполной экстракцией веществ, с частичными потерями веществ в процессе осуществления методики, параллельно экстрагировали серию разведений многокомпонентного стандарта, содержащего рутин, кофейную и феруловую кислоту в воде и 70% этаноле. Водное извлечение использовали для построения градуировочных графиков рутина, этилацетатное – для кофейной и феруловой кислот.

Качественный анализ проводили путем сопоставления параметров удерживания пиков, полученных на хроматограммах анализируемых проб с параметрами удерживания пиков, полученных при элюировании стандартных растворов анализируемых веществ. Для дополнительной идентификации стандартные растворы добавляли в анализируемые пробы и наблюдали увеличение высот предполагаемых пиков определяемых веществ. Кроме того, сравнивали спектры поглощения в УФ-области стандарта и обнаруженного вещества в анализируемой пробе, записанные при остановленном потоке во время выхода вещества из колонки.

Для количественного определения использовали метод градуировки по внешнему стандарту. Для этого готовили серии разведений стандартных образцов определяемых веществ в элюенте В и строили градуировочные графики по результатам хроматографирования в соответствующих условиях (см. табл. 1). Суммарное содержание фенольных соединений определяли, используя градуировочный график арбутина, для определения суммы флавоноидов и оксикоричных кислот использовали градуировочный график рутина. Сумму флавоноидов вычисляли как разность между суммарным содержанием флавоноидов и оксикоричных кислот и суммой оксикоричных кислот, обнаруженной в этилацетатной фракции, в пересчете на рутин. Результаты количественного определения фенольных соединений представлены в таблице 2.

Из полученных данных следует, что содержание арбутина выше в водных извлечениях всех трех исследуемых растений, что объясняется гидрофильными свойствами данного соединения. Наибольшее количество арбутина найдено в отваре грушанки. Аскорбиновая кислота в значительной степени разрушается при тепловой обработке, поэтому в отварах ее количество существенно ниже, чем в настойках. При этом наибольшее содержание аскорбиновой кислоты обнаружено в настойке ортилии.

Таблица 2. Содержание фенольных соединений в отварах и настойках из растений семейства Грушанковых

Определяемые вещества	Отвар зимолюбки	Отвар ортилии	Отвар грушанки	Настойка зимолюбки на 70% этаноле	Настойка ортилии на 70% этаноле	Настойка грушанки на 40% этаноле
Арбутин, мг%	15,67	64,81	90,89	0,80	3,30	1,38
Аскорбиновая кислота, мг%	0,71	1,09	2,07	133,12	290,02	81,36
Бензойная кислота, мг%	7,15	1,27	1,08	23,92	7,94	2,53
Салициловая кислота, мг%	1,05	9,34	4,61	6,95	43,45	8,41
Рутин, мг%	14,40	5,89	35,73	25,81	10,38	20,31
Кверцетин, мг%	0,16	0,18	0,18	2,61	2,57	1,07
Кофейная кислота, мг%	–	–	7,90	–	–	–
Феруловая кислота, мг%	14,43	5,69	19,76	9,73	3,60	5,43
Сумма фенольных соединений в пересчете на арбутин, %	1,209	1,421	1,092	4,016	4,169	0,368
Сумма флавоноидов в пересчете на рутин, %	0,023	0,036	0,071	0,298	0,234	0,081
Сумма оксикоричных кислот в пересчете на рутин, %	0,074	0,069	0,055	0,098	0,016	0,017

Фенолокислоты способны возгоняться при нагревании растворов, что объясняет низкое содержание бензойной и салициловой кислот в отварах в сравнении с настойками. Содержание кверцетина значительно выше в настойках. Слудует отметить, что при равном количестве кверцетина в отварах всех трех растений, его количество в настойке грушанки ниже, чем в настойках зимолюбки и ортилии. Рутин лучше извлекается в настойки, но исключением является отвар грушанки, содержащий большее количество рутина, чем настойка грушанки. По нашему предположению, такое явление объясняется особенностями химического состава грушанки, т.е. наличием соединений в присутствии которых при экстракции в водно-спиртовые смеси происходит

окисление некоторых веществ фенольной природы. Подобная закономерность наблюдается также при сравнении содержания суммы фенольных соединений и суммы флавоноидов в отварах и настойках грушанки с содержанием перечисленных групп веществ в отварах и настойках зимолюбки и ортилии (см. табл. 2). Кофейная кислота обнаружена только в отваре грушанки. Отсутствие кофейной кислоты, а также невысокое содержание феруловой кислоты в настойке грушанки также объясняется возможным окислением данных соединений в процессе экстракции. Максимальное содержание суммы оксикоричных кислот найдено в настойке зимолюбки, а наименьшее количество производных коричной кислоты характерно для настоек ортилии и грушанки.

Таким образом, в результате проведенных исследований изучено количественное содержание фенольных соединений в водных и спиртовых извлечениях из листьев растений семейства Грушанковых, при этом установлено, что наибольшее содержание БАВ характерно для настоек из листьев зимолюбки зонтичной и ортилии однобокой, а также отваров из листьев грушанки круглолистной.

Литература

1. Арбузова Я.С., Брюханов В.М., Зверев Я.Ф., Пензина Т.Н. Об антиоксидантной активности отваров зимолюбки зонтичной / // Лекарственные растения в фармакологии и фармации: Тез. докл. науч. конф., посвящ. 50-летию Алт. гос. медицинского университета. Барнаул, 2004. С. 11–16.
2. Косман В.М., Зенкевич И.Г. Количественное экстракционно-спектрофотометрическое определение суммарного содержания гидроксикоричных кислот в присутствии флавоноидов в экстрактивных веществах некоторых лекарственных растений // Растительные ресурсы. 2001. №4. С. 123–129.
3. Пензина Т.Н. Фармакологическая активность некоторых растений семейства Грушанковых: Автореф. дис. … канд. фарм. наук. Барнаул, 1999.
4. Шкарина Е.И., Максимова Т.В., Никулина И.Н. и др. О влиянии биологически активных веществ на антиоксидантную активность фитопрепаратов // Химико-фармацевтический журнал. 2001. №6. С. 40–47.

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ *ALOCASIA MACRORRHIZA*

Е.А. Антипова[1], Т.В. Гербер[1], Е.А. Лейтес[2]

[1]Алтайский государственный медицинский университет, пр. Ленина, 40, Барнаул (Россия) E-mail: rector@agmu.ru

[2] Алтайский государственный университет, пр-т Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия) E-mail: leites-elena@yandex.ru

Алоказия крупнокорневая (*Alocasia makrorrhiza* (L.) G. Don [1]) в последнее время широко применяется в народной медицине для лечения онкологических заболеваний. Ее наружное применение изучено во Всесоюзном институте лекарственных растений. Отмечено положительное обезболивающее действие 40% спиртовой настойки алоказии крупнокорневой, при суставных болях, остеохондрозе, миозитах и улучшение подвижности суставов.

В некоторых странах корневище растения используется с пищевой целью, так как в нем содержатся жиры, углеводы, органические кислоты, витамины. Это растение входит также в пищевой рацион некоторых животных [2]. Помимо полезных и питательных веществ в растении содержатся цианиды [3], а если оно произрастает неподалеку от промышленных зон, также некоторые тяжелые металлы [4].

Химический состав растения практически не изучен. Известно, что сок листьев, черешков, корней алоказии очень ядовит, вызывает ожоги. При отравлении наблюдается тошнота, рвота, судороги, раздражение слизистых оболочек [5, 6]. В обращении с ней надо быть очень осторожным.

Из редких источников [3, 5–8] известно, что *Alocasia makrorrhiza* содержит ртуть и цианистые соединения, чем, вероятно, и объясняются ядовитые свойства растения. Следует отметить, что *Alocasia makrorrhiza* – одно из немногих растений в составе которого имеется ртуть, не накопленная в результате антропогенного воздействия. В литературе нет сведений о количественном содержании ртути в алоказии.

Цель данной работы – восполнение пробелов в области изучения качественного и количественного химического состава алоказии и в первую

очередь определение содержания ртути, а также установление показателей влажности, общей золы, экстрактивных веществ и т.д.

Для исследований использовали листья и черешки (надземную часть) алоказии, выращенной в г. Барнауле, Павловске, Белокурихе. Проводили анализ свежего и сухого сырья. Сухое сырье получали согласно [9]. Пробоподготовку высушенной надземной части алоказии проводили согласно [10]. Объем полученного в результате пробоподготовки деструктата доводили в мерной колбе до 100,0 мл дистиллированной водой. Далее проводили качественное и количественное определение.

Экстракт надземной части *Alocasia makrorrhiza* для качественного анализа получали настаиванием в течение месяца 1 листа средних размеров в 0,5 л 40% (или 70%) раствора спирта (по аналогии с приготавливаемыми в народной медицине настойками).

Количественные показатели сырья: влажность, общую золу, золу, нерастворимую в 10% хлороводородной кислоте, экстрактивные вещества устанавливали по методикам Государственной фармакопеи [11, 12]. Результаты определения, рассчитанные согласно [13], представлены в таблице 1.

Из таблицы видно, что показатели, независимо от места произрастания, отличаются незначительно. Влажность находится в пределах 6,45–8,38%, общая зола – 10,34–12,75%, зола, нерастворимая в 10% хлороводородной кислоте – 0,44–0,53%, водорастворимые экстрактивные вещества – 28,71–31,72%.

Качественный анализ проводили классическими методами [14, 15], используя сероводородный метод анализа, метод хроматографии на бумаге и метод экстракции. В надземной части алоказии с использованием систематического качественного анализа обнаружены ионы ртути (II), мышьяка (V), железа (II), калия, аммония, а также ионы нитрата, сульфата, бромида.

Таблица 1. Показатели качества сырья (в % на абсолютно сухое сырье)

Место выращивания образцов	Показатели			
	влажность	общая зола	зола, нерастворимая в 10% HCl	водорастворимые экстрактивные вещества
Барнаул	6,45±0,09	10,34±0,04	0,44±0,02	30,54±0,21
Белокуриха	8,38±0,01	11,50±0,06	0,53±0,03	28,71±0,12
Павловск	7,33±0,04	12,75±0,02	0,30±0,01	31,72±0,32

В хроматографическом анализе в качестве носителя использовали фильтровальную бумагу. Хроматограммы помещали в камеру с ацетоном на 1 ч, после чего высушивали. По рассчитанным коэффициентам R_f определяли ионы с помощью традиционных качественных реакций. Положительный результат получен при идентификации хроматограмм на содержание ртути (II). Методом экстракции обнаружены ионы железа и ртути.

Количественное содержание железа определяли фотометрическим методом с образованием комплекса с сульфосалициловой кислотой и потенциометрическим титрованием с ЭДТА. Содержание железа в деструктате составило 0,62±0,05 г/кг, в экстракте – 0,40±0,03 г/кг.

Количественное определение ртути проводили методами инверсионной вольтамперометрии, амперометрического титрования и спектрофотометрии. Содержание ртути в 40% экстракте, определенное спектрофотометрическим методом по известной методике с дитизоном, составило 6±2 мг/кг. Методом амперометрического титрования найдено содержание ртути в 40% экстракте – 14±1 мг/кг, в 70% экстракте – 7±1 мг/кг.

Методом инверсионной вольтамперометрии, отличающимся высокой чувствительностью определений и хорошо зарекомендовавшим себя в области анализа объектов окружающей среды, проводили определение содержания ртути в деструктате и экстракте на полярографах марки ПУ-1 и Техноаналит (Томск). Содержание ртути составило 4,0±0,2 мг/кг.

Содержание ртути в деструктате может отличаться от содержания в 40 или 70% экстракте из-за разной пробоподготовки. Содержание ртути в экстрактах, определенное методами спектрофотометрии и амперометрии, составляет 6–14 мг/кг, а методом инверсионной вольтамперометрии – 4,0±0,2 мг/кг. Имеющееся некоторое расхождение в результатах объяснимо с точки зрения чувствительности методов, поскольку содержание ртути в пробе близко к нижней границе определяемых содержаний, за исключением метода инверсионной вольтамперометрии.

Для сравнения результатов, полученных в данной работе, в таблице 2 приведены литературные данные о содержании ртути и железа в растительных объектах, также приведено значение предельно допустимой концентрации ртути для овощей и фруктов, поскольку сведения о нормах содержания микроэлементов в растениях отсутствуют.

Таблица 2. Сравнительное содержание ртути и железа в растительных объектах.

Объект исследования	Содержание железа, мг/кг	Содержание ртути, мг/кг	Литература
Кедровое масло		0,008	[16]
Листья березы	102,1	0,026	[17]
Трава тысячелистника		0,012	[18]
Цветки пижмы	66,1		[19]
ПДК для овощей и фруктов		0,02	[10]

Авторы работ [16–19] рассматривают наличие ртути, как токсичного элемента, в растительном сырье как результат антропогенного воздействия на природу. Как видно из приведенных данных, только листья березы немного превышают уровень ПДК. Содержание же ртути в надземной части алоказии значительно (в 200 раз) превышает значение ПДК для овощей и фруктов и намного выше, чем в кедровом масле, листьях березы и траве тысячелистника, которые используются в официальной медицине. Очевидно, что данное растение обладает повышенной способностью аккумулировать ртуть, поэтому может быть достаточно ядовитым, с лечебной целью должно применяться с большой осторожностью.

Литература

1. Сааков С.Г. Оранжерейные и комнатные растения и уход за ними. Л., 1983. 134 с.
2. Hsiu-Hui Su, Ling-Ling Lee. Food Habits of Formosan Rock Macaques (Macaca cyclopic) in Jentse, NortheasternTaiwan, Assessed by Fecal Analysis and Behavioral Observation // International Journal of Primatology. 2001. V. 22. №3. P. 359–377.
3. D. A. Jones. Why are so many food plants cyanogenic? // Phytochemistry. 1998. V. 47. №2. P. 155–162.
4. MD. Abul Kashem, Bal Ram Singh. Heavy metal contamination of soil and vegetation in the vicinity of industries in Bangladesh // Water, air and soil pollution. 1999. V. 115. P. 347–361.
5. Корепанов С.В. Растения в профилактике и лечении рака. 3-е изд. Новосибирск, 1998. С. 47–48.
6. Гортинский Г.Б., Яковлев Г.П., Целебные растения в комнате. М., 1993. С. 158–160.
7. Быховец А.И. Комнатные растения от А до Я. М., 1999. С. 723–724.
8. Быховец С.Л. Энциклопедия комнатных растений. М., 2000. 150 с.
9. Правила сбора и сушки лекарственных растений. М., 1985. 321 с.

10. Методические указания по обнаружению и определению содержания общей ртути в пищевых продуктах методом беспламенной атомной адсорбции. М., 1990. С. 10.
11. Государственная фармакопея СССР. XI изд. М., 1987. Вып. 1. 334 с.
12. Государственная фармакопея СССР. XI изд. М., 1990. Вып. 2. 398 с.
13. Кузнецова М.А. Лекарственное растительное сырье и препараты. М., 1987. 190 с.
14. Алексеев В.Н. Курс качественного химического полумикроанализа. М., 1973. 584 с.
15. Крешков А.П. Основы аналитической химии. М., 1976. Т. I. 472 с.
16. Карташов В.А., Чернова Л.В., Павлова Е.А. К вопросу о стандартизации кедровых орехов и кедрового масла // Актуальные проблемы теории и практики фармации. Барнаул, 2000. С. 77–80.
17. Гравель И.В. Содержание тяжелых металлов в листьях березы, заготавливаемых в Алтайском крае // Актуальные проблемы теории и практики фармации. Барнаул, 2000. С. 166–168.
18. Гравель И.В., Петров Н.В., Яковлев Г.П. Содержание ртути в лекарственном растительном сырье и водных извлечениях из него // Раститительные ресурсы. СПб., 1995. Т. 39. Вып. 1. С. 71–75.
19. Попов А.И., Танцерева И.Г., Чистохин Ю.Г., Шерстобаева Е.В. Об элементном составе сырья и водных извлечений пижмы обыкновенной, произрастающей в Кузбассе // Актуальные проблемы теории и практики фармации. Барнаул, 2000. С. 172.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТИОКСИДАНТА-ТОКОФЕРОЛА В РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЛАХ МЕТОДОМ МИКРОКАЛОРИМЕТРИИ

Н.В. Сизова, Н.Ю. Андреева

Институт химии нефти СО РАН, пр. Академический, 3, Томск, 634021 (Россия) E-mail: sizovaNV@mail.ru

Введение

Известно, что растительные масла окисляются по радикальному механизму, что приводит к окислительной порче масел. И если в организме перекисное окисление липидов играет важную роль для метоболизма, то потребление масла, в котором накоплены токсичные продукты окисления – кислоты, кетоны, крайне нежелательно [1]. Природа

предусмотрительно дополнила ненасыщенные жирные кислоты растительных масел веществами, которые выполняют роль биоантиоксидантов: токоферолы, каротиноиды, фосфолипиды. Содержание токоферола в растительных маслах сильно колеблется в пределах от 3–7 мг% (оливковое, кокосовое масла) до 100–170 мг% (хлопковое, соевое) [2].

Из семи природных соединений, объединенных в группу витамина Е, особенно активен как антиоксидант α-токоферол [3]. В работах [3–5] на модельных реакциях радикального окисления определена константа скорости ингибирования α-токоферола $k_7 = 2{,}0 \cdot 10^5$ л/моль·с [3]. Авторы [2, 4] выделяют в растительных маслах сильные и слабые ингибиторы, константа скорости ингибирования, которая на порядок ниже константы скорости ингибирования α-токоферола относится к δ-токоферолу. В общем случае кинетическая кривая позволяет рассчитать содержание ингибиторов, которое в разных маслах колеблется в пределах $0{,}04 \cdot 10^{-3}$–$3{,}3 \cdot 10^{-3}$ моль/л и соответствует количеству токоферолов.

В настоящей работе впервые применен метод микрокалориметрии для определения ингибитора-токоферола в натуральных растительных маслах.

Объекты исследования

Для пищевых растительных масел холодного прессования измеряли количество антиоксидантов (токоферолов). Список изученных масел перечислен в таблице, рядом с названием масла приведена фирма-производитель масла. Для некоторых масел (рапсового, рыжикового, подсолнечного) удалось определить разницу в содержании токоферолов в нерафинированных и дезодорированных маслах.

Результаты и обсуждение

Измерения проведены на микрокалориметре МКДП-2, сделанном в ИХН СО РАН. Микрокалориметрия относится к кинетическим методам и применима для расчета констант скорости ингибирования пространственно-экранированных фенолов и определения антиоксидантной (АО) активности природной смеси сложного состава.

Для натуральных масел определяемая константа скорости ингибирования относится к принципиальной стадии взаимодействия пероксирадикала с токоферолом (реакция II):

$$RH + RO_2^{\bullet} \xrightarrow{k_2} ROOH + R^{\bullet} \qquad (I)$$

$$InH + RO_2^{\bullet} \xrightarrow{k_7} ROOH + In^{\bullet} \qquad (II)$$

Период индукции окисления кумола прямо пропорционален количеству ингибитора-токоферола в растительном масле. Измеряя период индукции модельной реакции окисления кумола, количество ингибитора-токоферола вычисляем по формуле:

$$\left[InH\right]_0 = \frac{w_i \cdot \tau_0}{f},$$

где f – коэффициент ингибирования; $[InH]_0$ – концентрация ингибитора токоферола; w_i – начальная скорость инициирования; τ_0 – время действия ингибитора с учетом распада инициатора.

В таблице приведены результаты измерений, из которых видно, что количества токоферолов, определенные в работе, хорошо согласуются с литературными данными. Определенную константу k_7 мы относим к альфа-токоферолу, изменение размерности константы мы объясняем влиянием компонетов – синергистов (фосфолипидов, каротиноидов).

Ингибирующая активность растительных масел, измеренная на модельной реакции окисление кумола (кислород, t=60 ºС, скорость инициирования w_i=6,8 10^{-8} л/(моль с)).

Ингибитор	$[InH]_0 \cdot 10^3$ моль/кг	[ТФ], мг %	[ТФ], мг % лит. дан.	$k_7 \cdot 10^{-4}$, л/моль с
1	2	3	4	5
Рапсовое масло, нерафинированное ПКП «Провансаль», Томск	2,05	88	–	2,5
Рапсовое масло, дезодорированное ПКП «Провансаль», Томск	1,73	75	–	2,1
Сурепное масло, нерафинированное	1,52	66	–	6,8
Рыжиковое масло, нерафинированное ПКП «Провансаль», Томск	2,73	117	105 *	6,2
Рыжиковое масло, дезодорированное ПКП «Провансаль», Томск	1,90	82	91 *	1,4
Кедровое масло (ООО «Дары	1,00	43	50–55 [6]	1,2

природы», Томск)				

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5
Кедровое масло (КХТИ, Красноярск)	1,19	51	50–55 [6]	1,6
Кедровое масло (ООО «Лаборатория Рузаева», Томск)	1,44	62	50–55 [6]	1,2; 2,8
Кедровое масло (ПКП «Лазурин», Новосибирск)	1,28	55	50–55 [6]	1,7; 4,6
Масло грецкого ореха (ООО «Лаборатория Рузаева», Томск)	1,13	49	–	1,3; 3,0
Подсолнечное масло, нерафинированное (Ростов-на-Дону)	1,25	54	51–75 [2, 3, 7]	1,3; 5,9
Подсолнечное масло (CO_2-экстракт семян подсолнечника)	1,75	75	–	1,8; 4,0
Подсолнечное масло «Губинское» (Томск)	1,51	65	51–75 [2, 3, 7]	0,2;4,4
Подсолнечное масло «Злато» (Краснодарский край)	1,37	59	51–75 [2, 3, 7]	1,5; 4,7
Подсолнечное масло «Алтай»	1,70	71	51–75 [2, 3, 7]	2,0
Подсолнечное масло «Полдень» (ПКП «Провансаль», Томск)	2,00	87	51–75 [2, 3, 7]	2,4
Масло зародышей пшеницы (Москва)	2,33	101	200–300 [3, 7]	1,4; 2,5
Масло зародышей пшеницы (ООО «СибТар», Новосибирск)	6,57	283	200–300 [3, 7]	2,4; 3,4
Миндальное масло	1,15	49	21–41 [8]	–
Масло абрикосовое косточковое (ООО «НПП «Дары природы», Томск)	1,80	78	21–41 [8]	2,4; 4,7
Масло абрикосовое косточковое («Биаск», Москва)	1,84	79	21–41 [8]	1,3; 3,7
Масло персиковое (из семян, Санкт-Петербург)	2,39	103	–	2,2; 4,2
Масло соевое «Идеал», Аргентина	3,14	136	75–170 [3, 7]	1,3; 3,7

*Состав установлен методом газовой капиллярной хроматографии по ГОСТ 30418. Измерения проведены на приборе MEGA 5600 фирмы «Karlo Erba» с использованием кварцевой колонки длиной 25 м, заполненной Silar-10C при t=175 ºС [Отчет Московского государственного университета пищевых производств. М., 2003 г.].

Литература

1. Бурлакова Е.Б., Храпова Н.Г. Перекисное окисление липидов мембран и природные антиоксиднаты // Успехи химии. 1985, Т. LIV. Вып. 9. С. 1540–1558.
2. Витамины / Под ред. М.И. Смирнова. М, 1974. С. 126.
3. Харитонова А.А., Козлова З.Г., Цепалов В.Ф., Гладышев Г.П. Кинетический анализ свойств антиоксидантов в сложных композициях с помощью модельной цепной реакции // Кинетика и катализ. 1979. Т. XX. Вып. №3. С. 593–599.
4. Анализ ингибиторов в липофильных лекарственных композициях. Возможности кинетического метода / Р.А. Иванова, Н.С. Пименова, Э.И. Козлов, В.Ф. Цепалов // Аналитический контроль в производстве витаминов: Сборник трудов // Под ред. Э.И. Козлова. М., 1982. С. 70–80.
5. А.с. 761902. Способ количественного определения ингибитора-токоферола в подсолнечном масле / Радченко Л.М., Цепалов В.Ф., и др. / БИ. 1980. №33.
6. Ефремов А.А. Перспективы малотоннажной переработки кедровых орехов в продукты пищевого и технического значения // Химия растительного сырья. 1998. №3. С. 83–86.
7. Калинин Ф.Л., Лобов В.П., Жидков В.А. Справочник по биохимии. Киев, 1971. 1013 с.
8. Рихтер А.А., Нилов Г.И., Кривенцов В.И. Содержание токоферолов и ненасыщенных жирных кислот в масле семян видов миндаля и персика // Растительные ресурсы. 1977. Т. 13. Вып. 4. С. 675–679.

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА МЕСТНОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

С.Н. Кравченко, М.А. Постолова, Г.С. Драпкина, И.К. Куприна

Кемеровский технологический институт пищевой промышленности, бульвар Строителей, 47, Кемерово, 650056 (Россия) E-mail: k-sn@yandex.ru

Развитие в последние годы теории адекватного питания, а также неблагоприятные условия, в которых пребывает значительная часть населения РФ (проживание в условиях вредных, стрессовых, физических, химических и радиационных воздействий, несбалансированность и недостаток питания) и выдвинули специфические требования к расширению ассортимента пищевых продуктов.

В России, как и в других странах, отмечается устойчивая тенденция повышения интереса к потреблению пищевых продуктов и лечебно-профилактических препаратов из экологически безопасного местного растительного сырья.

Такие продукты питания оказывают гораздо больший эффект людям, проживающим на соответствующей территории, повышают устойчивость организма к экстремальным ситуациям, нормализуют умственную и физическую работоспособность. Это может привести в скором времени к пересмотру всей национальной стратегии концепции индустрии питания, особенно в сфере последствий вступления нашей страны в ВТО.

В Кузбассе и по всей Западной Сибири достаточно сырья, содержащего в своем составе сбалансированный комплекс белков, витаминов, минеральных веществ и обладающего лечебно-профилактическими свойствами. Из всего разнообразия сырья растительного происхождения большие перспективы имеют такие виды, как арония черноплодная, черника и ранетка, поскольку они содержат широкий спектр биологически активных веществ и относятся к числу наиболее ценных растений.

В связи с этим нами был изучен химический, витаминный и минеральный состав вышеназванного сырья. Данные представлены в таблице.

Химический, витаминный и минеральный состав плодов аронии черноплодной, черники и ранетки

Показатели	Содержание, масс.%		
	арония черноплодная	черника	ранетка
Сухие вещества	19,5	14,7	14
Азотистые вещества	1,6	1,1	0,4
Монодисахариды	11,5	7,0	10,3
Клетчатка	1,9	2,2	0,65
Пектиновые вещества	1,1	0,5	1,0
Дубильные вещества	0,9	0,7	0,4
Зола	1,2	0,4	0,35
Органические кислоты (в пересчете на яблочную)	1,3	1,2	1,4
Аскорбиновая кислота (С)	29,8	47,0	16,0
β-каротин	1,9	1,2	0,03
Тиамин (B_1)	0,04	0,04	0,01
Рибофлавин (B_2)	0,02	0,08	0,03
Калий	70,5	50,2	233,0
Кальций	60,0	13,5	15,0
Железо	2,8	6,1	0,61
Фосфор	13,0	14,0	13,0

Приведенные данные свидетельствуют о высокой биологической ценности исследованного растительного сырья и являются основанием для использования этого сырья в производстве пищевых продуктов, в частности быстрорастворимых напитков, которые позволят компенсировать недостаток биологически активных веществ в организме человека, а также дадут возможность для создания широкой группы новых продуктов питания для различных слоев населения.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОРЫ ЛИСТВЕННИЦЫ, ПОРАЖЕННОЙ ГРИБАМИ *FOMITOPSIS OFFICINALIS (VILL.: FR.) BOND. ET SING*

У.С. Ооржак, В.М. Ушанова

Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия)
E-mail: pavlov@sibstu.kts.ru

Один из путей рационального использования природных ресурсов – их комплексная переработка, в том числе и вторичных материалов, содержащих ценные компоненты. К таким отходам относится древесная кора. Известны различные способы утилизации древесной коры: сжигание, компостирование, глубинная химическая переработка. Ввиду того, что древесная кора содержит ценные экстрактивные вещества, химическая переработка отдельных ее компонентов представляется наиболее рациональным направлением ее утилизации, позволяющей расширить ассортимент товарной продукции.

Неисчерпаемым источником для получения различных продуктов является кора лиственницы. Экстракцией коры лиственницы растворителями различной полярности из нее можно извлекать воск, антиоксидантный комплекс, таннины, пектин, антоцианидиновые красители [1].

Экстрагированный из коры воск по химическому составу представляет собой смесь эфиров алифатических кислот, насыщенных длинноцепочечных спиртов C_{20}-C_{22} и β-ситостерина, обладает биоцидными и выраженными гидрофобными свойствами. Он может быть применен в качестве поверхностных покрытий для защиты древесины и древесных материалов от вредного воздействия влаги, бактерий и грибов.

Разработан способ выделения из коры лиственницы фитокомплекса Пикнолар [3]. При исследовании флавоноидных соединений фитокомплекса установлено, что они представлены мономерными, димерными, олигомерными и полимерными продуктами, которые находятся в биохимической взаимосвязи друг с другом. На основании токсико-фармакологических исследований было выявлено, что антиоксидантный обладает выраженной капилляроукрепляющей активностью, превосходящей активность дигидрокверцетина в 1,2–1,4 раза; высоким гастро- и гепатозащитным эффектом при остром и профилактическом введении. Появление на фармацевтическом рынке нового дешевого антиоксидантного фитопрепарата создаст предпосылки вытеснения дорогостоящих синтетических и природных аналогов зарубежного производства.

Кора лиственницы содержит от 1,5 до 12,0% пектиновых веществ. Пектиновые вещества, обладая хорошими желирующими свойствами, традиционно используются в производстве фруктовых, молочных, десертных продуктов, в фармацевтике и косметической промышленности. В настоящее время Россия испытывает недостаток в этом продукте, поэтому кору лиственницы можно рассматривать как объект для промышленного производства пектинов.

Антоцианидиновые соединения относятся к многочисленной группе природных красителей, так называемым флавоноидам, объединенным общим структурным составом C_6-C_3O-C_6. Антоцианидины обладают биологической активностью, проявляют противовоспалительные свойства, повышают защитные силы организма. В настоящее время их получают из ягод, плодов, овощей и широко используют в пищевой промышленности в качестве красителей [4].

Разработаны способы получения антоцианидинового красителя из коры лиственницы. Высокий выход антоцианидинов 20–22% из коры лиственницы обусловлен тем, что основную долю дубильных веществ составляют катехины [5]. Установлено, что краситель из коры лиственницы в основном состоит из цианидинхлорида и дельфинидинхлорида [6].

Рассмотренные выше примеры показывают различные направления использования коры лиственницы. Широкое распространение лиственницы в Сибирском регионе стимулирует разработку новых методов получения разнообразных химических продуктов из древесной коры.

Наиболее перспективный способ переработки растительного сырья – экстрагирование сжиженными газами. Среди сжиженных газов, используемых при переработке растительного сырья, в качестве экстра-

гента часто применяют сжиженный диоксид углерода. Достоинством углекислотных экстрактов кроме их невысокой стоимости является и то, что в них биологически активные вещества находятся практически в нативном виде и естественных пропорциях. Бактерицидные, фитонцидные и антиокислительные свойства углекислотных экстрактов увеличены из-за того, что в этих экстрактах растворитель полностью отсутствует, и компоненты находятся в максимально концентрированном виде [7].

Нами получен биологически активный продукт, представляющий собой углекислотный экстракт из коры лиственницы сибирской, древесина которой была поражена дереворазрушающим грибом *Fomitopsis officinalis (Vill.) Bond. et Sing.*

Цель работы – получение углекислотных экстрактов из коры лиственницы и изучение их химического состава. Объектом исследований служила кора лиственницы (лесорастительная зона в интервале 95–93º в.д. и 50–53 º с.ш., Тыва).

Общее количество экстрактивных веществ, извлекаемых диоксидом углерода, определяли весовым методом, физико-химические показатели – по [8, 9]. Общее количество липидов в экстракте определяли по общепринятым методам [10]. Исследование качественного состава летучих компонентов и жирных кислот проводили на газовом хроматографе с масс-селективным детектором (хромато-масс-спектрометре) GCD Plus «Hewlett Packard, США» [11].

Углекислотный экстракт из коры лиственницы имеет приятный древесно-смолистый запах, пастообразную консистенцию, красно-коричневый цвет. Выход экстрактивных веществ составил 1,22%.

Летучие компоненты из углекислотных экстрактов были получены методом гидродистилляции. Содержание их в экстракте составляет 7,21%. Основной частью летучих компонентов являются монотерпеновые соединения – 50,94%. В этой фракции количественно преобладает α-пинен (15,07%), β-фелландрен (12,99%) и β-пинен (11,89%). На долю кислородсодержащих соединений приходится 28,81%. В составе кислородсодержащих соединений в значительных количествах обнаружен борнилацетат (19,58%). В сесквитерпеновых углеводородах основную массу составляют кариофиллен (5,90%) и α-кариофиллен (3,82%).

В углекислотном экстракте количество общих липидов – 68%. Анализ липидов показал, что в углекислотных экстрактах присутствуют жирные кислоты ряда C_{10}–C_{24}. Основную массу кислот составляют непредельные кислоты (60,0%), в которых преобладают олеиновая

(22,66%), линолевая (16,07%) и линоленовая (13,45%) кислоты. Содержание в экстракте полиненасыщенных жирных кислот придает ему высокую биологическую активность. В составе предельных кислот основная доля приходится на пальмитиновую кислоту (10,35%).

Таким образом, экстрагирование коры лиственницы, пораженной трутовыми грибами, сжиженным диоксидом углерода позволяет получить экстракт, который содержит биологически активные компоненты. Использование сжиженных газов в качестве экстрагентов открывает широкие возможности в области переработки отходов древесного сырья и создания новых видов продукции.

Литература

1. Бабкин В.А., Остроухова Л.А., Дьячкова С.Г. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 1997. №5. С. 105–115.
2. Патент РФ № 2188031 // БИ. 2002. №24.
3. Патент РФ № 2202575 // БИ. 2003. №35.
4. Танчев С.С. Антоцианидины в плодах и овощах. М., 1980. 304 с.
5. Кузнецов Б.Н., Кузнецова С.А., Тарабанько В.Е. Новые методы получения химических продуктов из биомассы дерева сибирских пород // Российский химический журнал. 2004. Т. XLVIII. №3. С. 4–20.
6. Левданский В.А., Полежаева Н.И., Макиевская А.И., Кузнецов Б.Н. // Химия в интересах устойчивого развития. 2000. Т. 8. №6. С. 823–827.
7. Касьянов В.И., Банашев В.М., Рослякова Е.В. CO_2-экстракты лекарственных растений // Пищевая технология. 2003. №6. С. 86.
8. Государственная фармакопея СССР. XI изд-е. Вып. 1. Общие методы анализа. М., 1987. 389 с.
9. ГОСТ 14618.0-12-78. Масла эфирные, вещества душистые и полупродукты их синтеза. Правила приемки, отбора проб и методы органолептических исследований.
10. Кейтс М. Техника липидологии. М., 1975. 322 с.
11. Christie W.W. Gas chromatography and Lipids. A practical quide. The Oily Press, Ayr. Scotland, 1989.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ СЕМЯН ГРЕЧИХИ, ЛЬНА И РАПСА

И.А. Туева, С.Е. Дмитрук, Г.И. Калинкина, Е.Н. Сальникова

Сибирский государственный медицинский университет, Московский тракт, 2, Томск, 634050 (Россия)
E-mail: borkol@seversk.tomsknet.ru

Достаточно широкий ассортимент лекарственных средств растительного происхождения не уменьшает интерес исследователей к поиску новых источников биологически активных веществ (БАВ). В числе многочисленных вариантов указанного поиска важное место занимает утилизация растительных отходов, которые составляют огромные количества при переработке лекарственного растительного сырья, сельскохозяйственной продукции, в деревообрабатывающей, лесной и пищевой промышленности. Накапливающиеся отходы, как правило, с одной стороны, создают экологические проблемы, с другой – являются полноценными источниками многих групп БАВ, тем самым могут служить сырьевой базой для получения лекарственных средств и биологически активных добавок (БАД).

С указанной точки зрения для исследователей представляют интерес такие известные в России сельскохозяйственные культуры, как гречиха посевная, рапс масличный и лен обыкновенный. После их переработки с целью получения крупы и жирных масел количество отходов составляет сотни тонн, которые, несмотря на богатый комплекс БАВ, реже используются как корм для животных, а чаще просто сжигаются или уничтожаются другим путем.

Плоды гречихи, льна и рапса, используемые в основном в качестве пищевой крупы или источника жирных масел, характеризуются сочетанием в своем составе белков, крахмала, сахарозы, клетчатки, жира, ценных аминокислот, минеральных солей, витаминов и микроэлементов. При этом химический состав околоплодника гречихи, составляющего 25% от семян и являющегося отходом производства крупы, практически не изучен. О возможной ценности жмыха плодов льна и рапса,

как источника биологически активных веществ, можно судить только по известному составу плодов данных культур.

С целью оценки перспективности использования околоплодника гречихи, а также жмыха льна и рапса нами проведен их химический анализ на содержание наиболее значимых групп БАВ.

Сапонины. Для обнаружения сапонинов в исследуемых объектах использовали две известные реакции: пенообразования и реакцию с раствором ацетата свинца. Водное извлечение при интенсивном встряхивании практически не образовывало пену; добавление растворов натрия гидроксида и кислоты хлористоводородной также не приводило к образованию устойчивой пены, что свидетельствует об отсутствии сапонинов в извлечении. Данное заключение подтверждает отсутствие осадка в реакции с раствором ацетата свинца.

Фенольные соединения. Общепринятыми реакциями спиртового извлечения объектов исследования с растворами солей железа (железоаммонийными квасцами и железа хлоридом) было получено слабое темно-зеленое окрашивание, свидетельствующее о присутствии в извлечении фенольных соединений в небольших количествах. Данная реакция обычно описывается для обнаружения дубильных веществ в растительном сырье, но, поскольку она является общей и для других фенольных соединений, заключение о присутствии последних, как правило, бывает недостоверным.

Дубильные вещества. Нами проведена реакция водного извлечения из околоплодника и жмыха с раствором желатина. При этом не наблюдали образование осадка или белой мути. Отрицательный результат получен и с раствором соли кодеина. На основании этого сделали заключение об отсутствии в околоплоднике гречихи, а также в жмыхе льна и рапса дубильных веществ.

Кумарины. Для выявления кумаринов использовали известные в фитохимии реакции диазотирования и лактонную пробу. Появление мути указывало на возможное присутствие кумаринов в сырье.

Флавоноиды. Присутствие данной группы соединений было выявлено с помощью известных специфичных реакций на флавоноиды: цианидиновая проба с цинком в присутствии концентрированной кислоты хлористоводородной показала розовое окрашивание испытуемых спиртовых экстрактов, а реакция с раствором алюминия хлорида – желтое окрашивание.

Аминокислоты. Данную группу веществ обнаруживали в водном и водно-спиртовом извлечениях с помощью нингидриновой реакции. При этом развивалось слабое красно-синее окрашивание.

Для установления качественного аминокислотного состава спиртовое извлечение из сырья хроматографировали на бумаге марки «ЛМ» в системе н-бутанол – кислота уксусная – вода (7 : 2 : 2). Аминокислоты на хроматограмме обнаруживали 0,2%-ным спиртовым раствором нингидрина и нагреванием в сушильном шкафу при 105 ºС. Аминокислоты проявлялись в виде красно-фиолетовых пятен (13–15 веществ). По окраске пятен в сравнении с достоверными образцами в околоплоднике гречихи обнаружили аргинин, аланин, пролин, валин, аспарагиновую, глутаминовую кислоты, фенилаланин; в жмыхе льна – лизин, серин, цистеин, аспарагиновую, глутаминовую кислоты; в жмыхе рапса – лизин, серин, цистеин, валин, лейцин, аспарагиновую и глутаминовую кислоты.

Таким образом, на основании проведенных качественных реакций с определенной степенью достоверности можно заключить, что в околоплоднике гречихи, жмыхе льна и рапса присутствуют фенольные соединения, представленные флавоноидами и кумаринами, аминокислоты, полисахариды, каротиноиды. Сапонины, антрагликозиды, дубильные вещества, алкалоиды отсутствуют или содержатся в следовых количествах, не определяемых общепринятыми реакциями.

Далее представляло интерес количественное определение фенольных соединений и флавоноидов в исследуемом сырье. Кроме того, методиками количественного анализа проведено определение полисахаридов и каротиноидов.

Определение суммы фенольных соединений проводили перманганатометрическим методом, предлагаемым Государственной фармакопеей XI издания для определения дубильных веществ в растительном сырье. Однако известно, что калия перманганат окисляет все фенольные соединения, а также другие природные вещества. Поэтому при использовании данной методики в результате получают сумму всех окисляемых веществ данного сырья. Как показано в таблице, содержание их в исследуемых объектах составляет 1,16–2,87%.

Определение флавоноидов. Количественное определение флавоноидов гречихи проводили спектрофотометрическим методом по ГСО рутина, поскольку качественными реакциями и дальнейшими хроматографическими исследованиями доказали его присутствие во всех исследуемых объектах. Нами на основе фармакопейной методики разра-

ботаны оптимальные условия извлечения флавоноидов из сырья и их дальнейшего спектрофотометрического определения в полученном экстракте. Содержание флавоноидов в околоплоднике гречихи, по данным таблицы, составляет 0,32%.

Определение полисахаридов. Содержание полисахаридов в сырье определяли путем последовательного фракционного выделения водорастворимых полисахаридов водой (20°С), пектиновых веществ кипящей подкисленной водой и гемицеллюлоз А и В 10% водным раствором натрия гидроксида. Полисахариды осаждали из сгущенных извлечений двукратным объемом 96% этанола или 50% раствором кислоты уксусной (гемицеллюлоза А). Осадки центрифугировали, высушивали и взвешивали.

Определение каротиноидов. Для извлечения каротиноидов из сырья проводили его омыление, а затем обработку гексаном. Выделение каротиноидов проводили методом колоночной хроматографии на оксиде алюминия. Элюат, собранный в мерную колбу объемом 50 мл, имел слабую желто-оранжевую окраску, что свидетельствует о присутствии каротиноидов в исследуемом сырье в следовых количествах. Последующее колориметрирование раствора при длине волны 440 нм подтвердило, что содержание каротиноидов в исследуемых объектах незначительно.

Результаты определения БАВ в околоплоднике гречихи, жмыхе льна и рапса

№ п/п	БАВ	Содержание, % от массы абс.-сух.сырья		
		гречиха	лен	рапс
1.	Фенольные соединения, в том числе:	1,16 ± 0,08	2,87 ±0,11	1,18 ±0,09
	флавоноиды	0,32 ± 0,02	+	+
	кумарины	+	+	+
2.	Полисахариды, в том числе:	13,74 ± 0,70	8,77 ±0,32	4,98 ±0,24
	водорастворимые	1,88 ± 0,03	–	–
	пектиновые вещества	1,13 ± 0,02	–	–
	гемицеллюлоза А	7,74 ± 0,25	–	–
	гемицеллюлоза В	2,99 ± 0,15	–	–
3.	Каротиноиды, мг%	0,11 ± 0,00	0,13± 0,00	0,16 ±0,00
4.	Аминокислоты	4,16± 0,20	5,26 ±0,15	7,10 ±0,17

Примечание: «–» – определение не проводилось.

Результаты определения биологически активных веществ в отходах переработки гречихи, льна и рапса показывают, что наиболее значимыми из них являются полисахариды и фенольные соединения. Дальнейшей задачей нашего исследования являлось более детальное изучение фенольных соединений на примере одного из объектов – околоплодника гречихи.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ФИТОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ВИДОВ РОДА *POLYGONUM L.*

Е.А. Лукша, В.В. Панов, Г.И. Калинкина, В.Н. Буркова

Сибирский государственный медицинский университет,
Московский тракт, 2, Томск, 634050 (Россия)
E-mail: borkol@seversk.tomsknet.ru
ООО «Биолит»

На территории России произрастает свыше 60 видов рода *Polygonum L.* – горец. В медицинской практике из данного рода применяются 4 вида: горец змеиный, как вяжущее средство; горец перечный, горец почечуйный и горец птичий (спорыш) – в качестве кровоостанавливающих средств. Кроме того, трава горца птичьего широко используется в составе урологических сборов в качестве диуретического и улучшающего коллоидную структуру мочи компонента.

Во «Флоре СССР» описан близкий к *Polygonum aviculare* топотун бурораструбовый *Polygonum calcatum Lindm*. (горец топотун), который применяется в странах Восточной Азии в качестве средства, стимулирующего мужскую половую функцию при бесплодии и половых расстройствах. В экспериментах на животных выявлено стимулирующее воздействие экстракта горца топотуна на половое поведение животных. Исследование показателей семенной жидкости самцов в конце опыта показало достоверное увеличение под влиянием препарата числа подвижных сперматозоидов и клеток сперматогенеза. Полученные результаты представляют практический интерес для рекомендации топотуна бурораструбового в качестве сырья для получения препаратов – регуляторов потенции. Учитывая ограниченность сырьевой базы данного вида

горца территорией Дальнего Востока, возникла необходимость интродукции данного вида на территорию Алтайского края, где ООО «Биолит» имеет базу по выращиванию лекарственного растительного сырья.

Оригинальный фармакологический эффект горца топотуна предполагает химический состав данного вида, отличный от других видов горцев.

Для выявления различий в химическом составе нами проведено сравнительное исследование надземной части горца птичьего дикорастущего и горца топотуна, интродуцированного в Алтайском крае с Дальнего Востока. Для анализа получали водные и спиртовые (40%) извлечения из надземной части растений.

Общепринятыми методиками в обоих видах установлено наличие комплекса биологически активных веществ (БАВ) фенольной природы: дубильных веществ, флавоноидов, фенолкарбоновых кислот, кумаринов.

Наибольший интерес для сравнительного анализа и оценки фармакологических свойств представляют флавоноиды. Результаты количественного определения показывают, что все исследуемые образцы содержат от 0,5 до 1,3 % флавоноидов в пересчете на авикулярин.

Различия в качественном составе данной группы БАВ определяли методом хроматографии на бумаге и в тонком слое сорбента. Результаты показали идентичность качественного состава водного и спиртового экстрактов горца топотуна, произрастающего на Дальнем Востоке и культивируемого в Алтайском крае. Оба образца содержат одинаковое количество пятен на хроматогаммах (не менее 9) с одинаковыми значениями Rf , с одинаковой окраской в УФ – свете и после обработки различными реактивами. Методом двумерной хроматографии на бумаге установлено наличие не менее 8 веществ флавоноидной природы, представленных гликозидами и агликонами. Аналогичные извлечения из горца птичьего дают совершенно иную хроматографическую картину, в частности, флавоноиды данного вида представлены в основном О-гликозидами флавонов и флавонолов и практически отсутствуют их агликоны.

Таким образом, нами предварительно выявлены различия в химическом составе двух видов горцев, проявляющих различные фармакологические свойства. Дальнейшие детальные исследования фенольных соединений горца птичьего и горца топотуна позволят выявить действующие вещества последнего, обусловливающие его оригинальные свойства.

ФЕНОЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТИМЬЯНА МАРШАЛЛОВ (THYMUS MARSCHALLIANUS WILL.), ПРОИЗРАСТАЮЩЕГО НА ТЕРРИТОРИИ СИБИРИ

В.Н. Тихонов

Сибирский государственный медицинский университет,
Московский тракт, 2, Томск, 634050 (Россия)
E-mail: tiviktor@yandex.ru

Трава чабреца в официнальной медицине широко применяется в качестве отхаркивающего и антисептического средства при заболеваниях верхних дыхательных путей и в качестве сырья для производства многих фитопрепаратов [1]. Производящим растением данного вида сырья является тимьян ползучий (*Thymus serpyllum L.*) – весьма полиморфным вид с евроазиатским ареалом.

Традиционные места сбора тимьяна ползучего (включая «мелкие виды», составляющие этот сборный вид) сосредоточены в европейской части России, которые в настоящее время сильно истощены. В последние годы фирмы-заготовители дикорастущего лекарственного растительного сырья обращают особое внимание на растительные ресурсы Сибирского региона, как район, имеющий большие запасы с минимальным антропогенным воздействием на растения. На территории Сибири произрастает 18 видов тимьяна, наиболее широко распространенными из которых являются 6 видов. Один из видов рода *Thymus L.* – тимьян Маршаллов (*Thymus Marschallianus Will.*) в основном произрастает в Европейской части России, часть ареала которого заходит в южные районы Западной Сибири. Заготовка лекарственного растительного сырья данного вида ведется наравне с официнальным видом – тимьяном ползучим, хотя статус использования этого вида в качестве источника сырья до конца не определен.

Согласно Государственной Фармакопеи XI издания, качество травы чабреца оценивается по содержанию экстрактивных веществ [2]. Данный показатель не позволяет объективно судить о терапевтической ценности сырья. Терапевтическая ценность тимьянов традиционно определяется наличием эфирного масла и его главными компонентами – фенольными соединениями тимолом и карвакролом. Однако основными лекарственными средствами тимьяна ползучего (чабреца) являются настои и жидкий экстракт, терапевтическую эффективность которых опре-

деляют не только компоненты эфирного масла, но и другие фенольные соединения, например, флавоноиды, фенолкарбоновые кислоты, кумарины [3]. В связи с этим вопрос о расширении сырьевой базы тимьяна засчет использования других видов должен решаться не только по содержанию эфирного масла, но и комплекса фенольных соединений.

С целью изучения возможности практического использования тимьяна Маршаллов, произрастающего на территории Сибири, нами проведено исследование содержания и качественного состава фенольных соединений (флавоноидов и фенолкарбоновых кислот) данного вида.

Сбор материала производили в разных местах естественного произрастания тимьяна Маршаллов: в Алтайском крае и Новосибирской области в фазу цветения растения.

Качественный состав фенольного комплекса исследовали с помощью хроматографии на бумаге и в тонком слое сорбентов. Предварительную идентификацию компонентов проводили по поведению в УФ-свете до и после проявления соответствующими реактивами, в сравнении с известными веществами, в различных системах растворителей. Вещества, содержащиеся в растении в больших количествах, выделяли с помощью препаративной хроматографии, а также методом градиентной хроматографии на колонках с полиамидом. Идентификацию индивидуальных соединений проводили с помощью УФ-спектроскопии в сравнении с известными веществами.

Анализ данных качественного состава фенольного комплекса показал, что в исследованных образцах тимьяна Маршаллов обнаружено не менее 20 веществ флавоноидной природы, которые в основном находятся в гликозидированной форме. После кислотного гидролиза было обнаружено, что основная часть веществ является гликозидами 3-х флавоновых агликонов – лютеолина, апигенина и скутелляреина. Четыре вещества были выделены в индивидуальном состоянии, которые по физико-химическим свойствам и спектральным характеристикам были идентифицированы как апигенин, лютеолин, цинарозид (7-O-β-D-глюкопиранозид лютеолина) и космосиин (7-O-β-D-глюкопиранозид апигенина).

Состав фенолкарбоновых кислот представлен не менее 15 веществами. Основными из них являются две гидроксикоричные кислоты: розмариновая и кофейная, которые были выделены и идентифицированы по хроматографическому поведению и спектральным данным в сравнении с известными образцами.

Количественное определение флавоноидов и фенолкарбоновых кислот в образцах, собранных в различных географических районах юга Западной Сибири, проводили хроматоспектрофотометрическим методом с

предварительным разделением методом хроматографии на бумаге Filtrak (FN-5) [4]. В качестве системы для хроматографирования использовали 15% кислоту уксусную. Хроматограммы высушивали и зоны, соответствующие флавоноидам, элюировали горячим 96% этанолом, а фенолокислоты – горячим 50% этанолом. Содержание флавоноидов и фенолкарбоновых кислот определяли спектрофотометрически: флавоноиды – в пересчете на лютеолин-7-глюкозид (цинарозид), а сумму фенолокислот – на кофейную кислоту. Данные представлены в таблице.

Содержание фенольных соединений в надземной части *Thymus Marschallianus Will.*

№	Место сбора	Содержание, % на воздушно-сухую массу (M+m)	
		флавоноидов	фенолокислот
1	Алтайский край, Завьяловский район, окр. с. Завьялово	1,15±0,02	2,77±0,10
2	Алтайский край, Михайловский р-н, окр. с. Михайловка (суходольный луг)	0,82±0,03	1,69±0,07
3	Алтайский край, Михайловский р-н, окр. с. Михайловка (подножье сосняка)	1,18±0,04	2,30±0,02
4	Алтайский край, Михайловский р-н, окр. с. Михайловка	0,98±0,02	2,45±0,09
5	Алтайский край, Курьинский р-н, окр. п. Колывань, пойма оз. Белое	1,04±0,04	3,02±0,17
6	Алтайский край, Павловский р-н, окр. Павловска	1,28±0,06	3,19±0,12
7	Алтайский край, Кулундинский р-н, окр. п. Кулунда, пойма оз. Шекулдук	0,95±0,05	1,79±0,09
8	Алтайский край, Кулундинский р-н, окр. п. Кулунда, пойма оз. Шекулдук	0,96±0,07	2,28±0,06
9	Алтайский край, Тюменцевский р-н, окр. с. Шарчино	1,26±0,08	3,52±0,02
10	Алтайский край, Волчихинский район, окр. с. Волчиха	1,13±0,07	1,99±0,05
11	Алтайский край, Усть-Пристаньский р-н, окр. с. Усть-Пристань	1,55±0,04	3,53±0,15
12	Новосибирская обл., Краснозерский р-н, между с. Веселовское – Лотошное	0,81±0,06	2,46±0,11
13	Новосибирская обл., Краснозерский р-н, окр. с. Бабушкино	0,63±0,04	1,76±0,07
14	Новосибирская обл., Краснозерский р-н, окр. п. Краснозерка	0,56±0,05	1,75±0,08

Анализ результатов определения фенольных соединений в образцах тимьяна Маршаллов показал, что содержание флавоноидов находится в пределах от 0,56 до 1,28%; фенолкарбоновых кислот от 1,69 до 3,52%. Содержание флавоноидов и фенолокислот в сырье официального вида тимьяна ползучего, собранного в Херсонской области (Украина), составляет 0,74 и 1,82% соответственно.

Таким образом, достаточно высокое содержание фенольных соединений в образцах сырья тимьяна Маршаллов, собранных в разных районах юга Западной Сибири, свидетельствует о том, что данная группа биологически активных веществ может играть существенную роль в фармакологических свойствах тимьяна и, следовательно, может быть использована для его стандартизации. Кроме того, по содержанию флавоноидов и фенолкарбоновых кислот тимьян Маршаллов, произрастающий в Сибири, не уступает официальному виду тимьяну ползучему. Полученные данные дают основание рекомендовать данный вид тимьяна для более детального химического и фармакологического исследования с целью внедрения его в медицинскую практику.

Литература

1. Государственный реестр лекарственных средств Российской Федерации (электронная версия официального издания МЗ и СР РФ «Клифар»). М., 2005.
2. Государственная фармакопея СССР. XI изд. М., 1990. Вып. 2. 398 с.
3. Растительные ресурсы СССР: Цветковые растения, их химический состав, применение; Семейства *Hippuridaceae – Lobeliaceae*. СПб., 1991. С. 100–109.
4. Зыкова Н.А., Муравьев И.А., Бандюкова В.А. Разработка методики количественного определения флавоноидов и фенолокислот в жидком экстракте чабреца // Новые лекарственные препараты из растений Сибири и Дальнего Востока: Тез. докл. конф. Томск, 1989. Вып. 2. С. 69.

КСИЛИТОЛ ИЗ РАСТЕНИЯ *BUPLEURUM AUREUM* L (FISCH)

А.М. Мингажева[1], Р.М. Баширова[2], И.В. Галяутдинов[3], Т.В. Тюмкина[3], Л.М. Халилов[3], Р.Ф. Хуснаризанова[4], В.Н. Одиноков[3]

[1]Республиканский детский эколого-биологический центр МО РБ

[2]Башкирский государственный университет, Уфа (Россия)

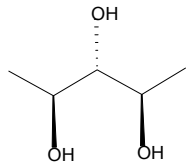
[3]Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа (Россия)

[4]Институт экологии, Уфа (Россия)

По данным Всемирной организации здравоохранения, представители рода володушка *Bupleurum* являются наиболее популярными гепатопротекторами. На их основе изготавливают такие препараты, как драконья желчь, сайко, чай-ху и т.д., известны уже в течение 2000 лет [1]. *Bupleurum lancifolium* использовали еще в древней Месопотамии. *Bupleurum* содержащие препараты широко применяются в японской традиционной медицине [2]. Биологически активные вещества володушек – основа желчегонных средств, эффективных при лечении гепатитов, ангиохолитов, холециститов [4]. Известны препараты на основе *Bupleurum* – Premixx-^{R}, *Bupleurum*-Root, метаболайн, амфит. Растение введено в фармакопею Кореи, Китая, Японии [5]. В России официальны володушка многожильчатая *B. multinerve* и золотистая *B. aureum* [6].

Российские ученые связывают фармакологическую активность представителей рода *Bupleurum* с действием флавоноидов, содержащихся в различных органах растения, в то время как японские ученые в качестве действующего начала рассматривают так называемые сайкосапонины. Самарскими учеными в 1970-х гг. разработан препарат пекворин на основе *B. rotundifolium*, нормализующий желчеотделительную функцию печени и рекомендованный при нарушениях проницаемости сосудов – различных кровоизлияниях, капилляротоксикозах, нефритах, гепатитах и т.д. [7]. Флавоноиды володушек препятствуют повреждению гепатоцитов. Ротундиозиды плодов *B. rotundifolium* тормозят развитие аденокарциномы желудка, оказывают противовоспалительное действие [8–10].

В процессе изучения химического состава различных популяций *B. aureum* мы обнаружили, что в процессе экстракции сайкосапонинов из различных органов володушки при охлаждении экстрактов отмечается выпадение кристаллов вещества, которое мы идентифицировали как сахароспирт ксилитол. Содержание его в траве володушки составляло 1,2%.



Ксилитол

Идентификация полученного экстракта проводилось на основе температуры плавления, а также ^{1}H и ^{13}C-ЯМР спектроскопии. Так, наличие в спектре ^{13}C ЯМР только трех сигналов с δ_c=64.18 м.д. (триплет), 73,64 м.д. (дублет), 74,14 м.д. (дублет) свидетельствует о симметричной структуре выделенного продукта с гидроксизамещенными углеродными атомами. Сравнение установленной температуры плавления (95–97˚С) с соответствующими литературными данными пентитолов и гекситолов позволило однозначно отнести данный продукт к ксилитолу. Симметричная и ациклическая структура спирта подтверждается также картиной спин-спиновых взаимодействий протонов и интегральной интенсивностью сигналов в спектре ЯМР ^{1}H.

Факт обнаружения ксилитола, являющегося основным сахароспиртом володушки имеет большое практическое значение. Сахароспирты известны, как криопротектанты, особенно высокой активностью обладают стереоизометрические пентитолы (ксилитол, рибитол, d- или l-арабитол).

Согласно литературным данным, ксилитол является ингибитором роста патогенных микроорганизмов, в первую очередь грамположительных [11–18]. Исследования влияния экстракта володушки и чистого ксилитола на развитие свежевыделенных патогенных стафилококков *Streptococcus aureus,* выделенных из фекалий больных людей, показали наличие антибактериальной активности у экстрактов володушки золотистой. При внесении в состав питательной среды экстракта володушки происходит подавление роста колоний *St. aureus*. Гибель 50% стафилококков отмечается при дозе 480 мкг/мл ксилитола.

Как известно из литературных данных, ксилитол ингибирует гликолиз и рост *Streptococcus mutans* [19]. 5% ксилитол ингибирует продукцию гликокаликса у *St. mutans,* препятствуя тем самым его колонизации *St. mutan.*

Полученные результаты свидетельствуют о целесообразности пересмотра фармстатьи на сырье володушки. Согласно российским стандартам, качество сырья оценивается по содержанию в нем флавоноидов. Наличие ксилитола во всех частях растения позволяет пересмотреть методику заготовки сырья володушки. Очевидно, что целесообразно заготавливать цветоносы большей длины, как сырье, содержащее многоатомный спирт и полисахариды.

Очевидно, что фармакологические эффекты володушки связаны с наличием в ней всего комплекса веществ:

– флавоноидов – антиоксидантов, обладающих Р-витаминной активностью;

– сайкосапонинов – стимуляторов основного фактора противовирусной защиты – интерферона и стабилизаторов коллоидного состояния желчных кислот;

– ксилитола, ингибирующего гноеродную микрофлору;

– полисахаридов, стимулирующих иммунную систему.

Комбинация этих веществ и обусловливает противовирусную, антибактериальную и гепатопротекторную активность растения.

Литература

1. Sanchez-Contreras S., Diaz-Lanza A.M., Bartolome C., Bernabe M. Minor sulfated saikosaponins from the aerial parts of *Bupleurum rigidum* L. // Phytochemistry. 2000. №54. P. 783–789.
2. Mori K., Kido T., Daikuhara H. et al. Effect of Hochu-ekki-to (TJ-41), a Japanese herbal medicine, on the survival of mice infected with influenza virus // Antiviral Research. 1999. №44. P. 103–111.
3. Yen M.H., Lin C.C., Chuang C.H., Liu S.Y. Evaluation of root quality of *Bupleurum* species by TLC scanner and the liver protective effects of ‘xiao-chai-hu-tang’ prepared using three different *Bupleurum* species // Etnopharmacology. 1991. V. 34. P. 155–165.
4. Минаева В.Г. К интенсификации применения флавоноидосодержащих растений как источников фитопрепаратов // Вторая республиканская конференция по медицинской ботанике: Тез. докл. Киев, 1988. С. 274.
5. Pharmacopoeia of the peoples Republic of China. - Guangzhou. Guangdong science and technology Press. 1992.
6. Временная фармакопейная статья. ВФС 42-580-76. Сырье володушки *Bupleurum*.

7. Кривенчук П.Е., Пасечник И.А., Тихонов А.И. и др. Полифенольные и тритерпеновые соединения нового желчегонного препарата пекворина // Материалы III Всероссийского съезда фармакологов. Свердловск, 1975. С. 301–302.
8. Bermejo P, Abad MJ, Diaz Am et al. Antiviral activity of seven iridoids, three saikosaponins and one phenylpropanoid glycoside extracted from *Bupleurum rigidum* and *Scrophularia scorodonia* // Planta Med. 2002, Feb. Vol. 68(2). P. 106–110.
9. Fumihiro N., Fujioka T., Yoshida K., Fujii H., Nagao T., Okabe H., Mihashi K. Antiproliferative constituents from *Umbelliferae* plants VI. New ursane-type saikosaponin analogs from the fruits of *Bupleurum rotundifolium* // Chem Pharm Bull (Tokyo). 2003. Vol. 51. №4. P. 365–372.
10. Navarro P., Giner R.M., Recio M.C. In vitro anti-inflammatory activity of saponins from *Bupleurum rotundifolium* // Life Sci. 2001. Vol. 68. №10. P. 1199–1206.
11. Miyasawa H., Iwami Y., Mayanagi H. et al. Xylitol inhibition of anaerobic acid production by *Streptococcus mutants* at various pH levels // Oral Microbiology Immunology. 2003. V. 8. P. 15–219.
12. Gerhring F., Makinen KK., Larmas M. et al. Turku sugar studies. IV. An intermediate report on the differentiation of polysaccharide-forming streptococci (*S. mutans*) // Acta Odontal Scand. 1974. V. 32. P. 435–444.
13. Isotupa K.P., Gunn S. Effect of polyol gums on dental plaque in orthodontic patients // Orthod Dentofacial Orthop. 1995. V. 107. P. 497–504.
14. Loesche WJ. The effect of sugar alcohols on plaque and saliva level of *Streptococcus mutans* // Swed Dent J. 1984. V. 8. P. 125–135.
15. Soderling E., Trahan L., Tammiala-Salolen T. et all. Effects of xylitol, xylitol-sorbitol and placebo chewing gums on the plaque of habitual xylitol consumers // Oral Sci. 1997. V. 105. P. 170–177.
16. Takahashi N., Yamada T. Glucose and lactate metabolism by *Actinomyces naeslund* // Crit . Rev Oral Biol Med. 1999. V. 10. P. 487–503.
17. Wennerholm K., Emilson CG. Effect of sorbitol- and xylitol-containing chewing gum on salivary microflora, saliva, and oral sugar clearance // Scand J Dent Res. 1989. V. 97. P. 257–262.
18. Wennerholm K., Arends J., Birkhed D. et all. Effect of xylitol and sorbitol in chewing gums on mutans streptococci, plaque pH and mineral loss of enamel // Caries Res. 1994. V. 28. P. 48–54.
19. Miyasawa H., Iwami Y., Mayanagi H. et al. Xylitol inhibition of anaerobic acid production by *Streptococcus mutants* at various pH levels // Oral Microbiology Immunology. 2003. V. 8. P. 15–219.

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА КОРЫ ДЕРЕВЬЕВ ХВОЙНЫХ ПОРОД

Г.П. Григорюк[1], Е.П. Кулагин[2], И.В. Масленникова[2]

[1]ФГУП «Центральный научно-исследовательский и проектный институт лесохимической промышленности», Московское шоссе, 85, Н. Новгород, 603079 (Россия)

[2]Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет, ул. Ильинская, 65, Н. Новгород, 603000 (Россия) E-mail: irinamaslen@yandex.ru

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к биологически активным веществам из растительного сырья, увеличивается их потребление в целях оздоровления людей и животных. Расширяется ассортимент биологически активных добавок, ведутся поиски нового сырья для их получения.

Перспективным источником БАВ является кора деревьев хвойных пород, которая является неиспользуемой частью биомассы дерева при переработке древесины. Комплексная переработка коры экстрактивным путем позволяет извлечь дубильные вещества (от 6 до 15%), пектиновые вещества (до 3%), липиды (от 1,5 до 3%). Остатком после экстракции являются целлюлоза и лигнин. Эти вещества находят широкое применение в различных отраслях производств (пищевой промышленности, медицине, фармакологии, косметологии, кожевенном производстве).

Нами изучается процесс выделения пектиновых веществ. Пектин был получен из сосновой коры кислотным гидролизом. Изучено влияние технологических параметров (характера гидролизующего агента, его концентрации, гидромодуля, температуры, степени измельчения материала, продолжительности процесса гидролиз–экстрагирование) на выход и качественные показатели пектина.

Исследования показали, что с возрастанием концентрации гидролизующего агента уменьшается выход пектина, вследствие разрушения пектиновой молекулы в среде с высоким значением pH. Использование в качестве гидролизующего агента органической кислоты сопровождается выделением большого количества балластных веществ, чем при использовании минеральной кислоты. Это объясняется недостаточно

полным прохождением процесса гидролиза в случае более слабой органической кислоты.

Повышение температуры процесса увеличивает выход пектина и его содержания в полученном порошке, так как увеличение температуры процесса гидролиза позволяет полнее выделить полисахариды из растительного материала. Однако при повышении температуры в кислой среде происходят нежелательные процессы деполимеризации пектиновой молекулы. С возрастанием температуры процесса уменьшается время извлечения полисахаридов из коры, т.е. возрастает скорость процессов гидролиза протопектиновых веществ и их экстракция из растительного сырья.

В результате нашей работы выявлено, что повышение температуры гидролиз–экстрагирования уменьшает степень этерификации пектина. Возрастает содержание свободных и нейтрализованных карбоксильных групп, следовательно, возрастает ионообменная способность пектина. Также нами установлено, что концентрация гидролизующего агента не влияет на степень этерификации пектиновых веществ.

Пектин, получаемый из коры деревьев хвойных пород, обладает необходимыми характеристиками, отвечает требованиям, предъявляемым к пектинам медико-биологического назначения и может найти применение по данному направлению.

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ СПЕЦИФИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ТОРФА

И.В. Федько, М.В. Гостищева

Сибирский государственный медицинский университет,
Московский тракт, 2, Томск, 634050 (Россия)
E-mail: borkol@seversk.tomsknet.ru

В настоящее время все большее внимание стало уделяться природным источникам биологически активных веществ. И это не удивительно потому, что лекарственные средства природного происхождения способны во много раз повысить результативность медицинской помощи, так как они вибрируют в том же диапазоне частот, что и человеческое тело, в от-

личие от искусственно создаваемых химиопрепаратов. К таким природным источникам относится и торф. Западная Сибирь считается самым огромным источником торфообразования, площади торфяных болот достигают 42% от территории всей России (32 млн га).

Общие торфяные ресурсы Томской области представлены 1340 торфяными месторождениями. Площадь месторождений в границах промышленной залежи торфа составляет 7,72 млн га, а запасы торфа – 29,34 млрд тонн.

В торфе наиболее выражено присутствие молекул гуминовых кислот, находящихся на разных стадиях химической зрелости и имеющих разную молекулярную структуру. Гуминовые кислоты являются основными веществами, определяющими свойства торфяных систем.

Цель нашей работы – выделение гуминового комплекса по методу Н.Н. Бамбалова и изучение его биологической активности.

Материалом нашего исследования служил торф месторождения Темное Томской области. Торф данного месторождения представляет собой плотную темно-бурую массу с характерным болотным запахом, со степенью разложения 35%, содержанием золы 8,3%.

В качестве фармакологических тестов для определения биологической активности нами была определена антигрибковая активность и влияние гуминового комплекса на процессы репаративной регенерации кожи.

Определение антигрибковой активности полученного комплекса проводили в условиях *in vitro* методом двухкратных серийных разведений в жидкой питательной среде Сабуро. В качестве тест-микроорганизмов использовались штаммы *Trichophiton rubrum* – 248/700, *Trichophiton mentagrophytes* var intergitale ВКПГ – 268, *Microsporium canis* ВКПГ – 326/316, полученные в отделе микологии центрального кожно-венерологического института Министерства здравоохранения России (г. Москва) и во Всероссийском центре по глубоким микозам и микогенным аллергиям (Санкт-Петербург).

За критерий антигрибковой активности принимали фунгистический титр, который оценивали в весовых единицах (микрограммах на 1 миллилитр питательной среды). За фунгистический титр принимали предельную концентрацию препарата в среде, при которой отсутствует видимый рост культуры в условиях оптимальной температуры и заданной микробной нагрузкой. Изучение антигрибковой активности показало следующие результаты (табл.)

Антигрибковая активность гуминового комплекса торфа, мкг/ мл

Препарат	Тест-микроорганизм		
	Trichoophyton rubrum	*Trichoophyton mentagrophytes*	*Microsporium canis*
Гуминовый комплекс	1/31,2	1/31,2	1/15,6
Препарат сравнения – нитрофунгин	1/15,6-31,2	1/15,6-31,2	1/7,8-15,6

Результаты анализа показали, что гуминовый комплекс торфа месторождения Темное обладает достаточно высокой антигрибковой активностью по отношению возбудителей дерматофитий и микроспорий относительно препарата сравнения нитрофунгина, имеющего ряд побочных эффектов и недостатков при использовании.

На фоне выраженного антигрибкового действия нами было проверено влияние гуминового комплекса на процессы репаративной регенерации кожи, так как грибковые заболевания часто сопровождаются поражениями и ранами на коже и их ускоренное заживление имеет огромное значение для успешной терапии данной патологии.

Эксперимент проводился на 18 мышах на модели полнослойных линейных ран. Исследовали 5% раствор гумата натрия, препаратом сравнения служила 10% синтомициновая эмульсия. Результаты показали, что гуминовый комплекс подобно синтомициновой эмульсии статистически достоверно уменьшает площадь ран на 7 и 15-й день.

Таким образом, вышеизложенный материал позволяет сделать вывод, что гуминовые комплексы торфа обладают достаточной биологической активностью и его использование как природного источника для производства новых лекарственных препаратов возможно. Кроме того торф является дешевым сырьем, а это на сегодняшний день имеет немалое значение, так как фармацевтический рынок переполнен зарубежными, дорогостоящими препаратами, недоступными для социальных групп населения, страдающими грибковыми заболеваниями.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЭКСТРАКТОВ ЛАБАЗНИКА ВЯЗОЛИСТНОГО *FILIPENDULA ULMARIA* L. MAXIM

С.С. Кравцова, К.А. Дычко, В.В. Хасанов, Г.Л. Рыжова

Томский государственный университет, пр. Ленина, 36, Томск, 634050 (Россия) E-mail: serga01net@yahoo.com

Изучение фармакологических свойств растительного сырья, сопровождаемое исследованием его химического состава – основной этап поиска и разработки новых эффективных препаратов растительного происхождения. Весьма сложный их состав затрудняет изучение растительных объектов. Наиболее подходящим методом анализа является хромато-масс-спектрометрия (ГХ/МС). В настоящей работе авторы изучали химический состав спиртовой вытяжки из корней и листьев лабазника вязолистного. Сравнение компонентов экстрактов до и после гидролиза дает более полную информацию о составе.

Настойку частей лабазника вязолистного получали методом мацерации в соотношении 1 : 10 (извлекатель – 40%-ный этанол) в соответствии с требованиями ГФ XI.

Спиртовые экстракты частей лабазника подвергали выпариванию для удаления спирта. От полученного образца отбирали часть, которую подвергали гидролизу (HCl, 30 мин, 100 ºС). Полученные растворы охлаждали и вместе с образцами без гидролиза оставляли на сутки в холодильнике при 4 ºС, выпавшие осадки отделяли, а фильтраты экстрагировали хлороформом, после чего водная фаза высушивалась под вакуумом и сухой остаток обрабатывался этилацетатом. Вытяжки хлороформом и этилацетатом объединяли перед анализом ГХ/МС. Кислотный гидролиз приводит к разрушению гликозидов и высвобождению агликонов, из которых летучие, могут быть проанализированы ГХ/МС. Таким образом, получали по два образца из каждой части растительного сырья – вытяжки из нативного спиртового экстракта (образец I) и вытяжки из подвергнутого гидролизу спиртового экстракта (образец II).

Условия анализа ГХ/МС. Анализ проводили на приборе Agilent HP 6890 Plus, снабженном масс-спектральным детектором MSD 5973N (США). Условия хроматографического разделения: колонка капиллярная DB-5ms (5% дифенил и 95% диметилполисилоксан, толщина фазы 0,25 мкм) размером 30 м × 0,25 мм, программирование температуры от

70 до 290 °С со скоростью 15 °С/мин. Газ-носитель – гелий, 1 см³/мин (постоянный расход). Проба 1 мкл без деления потока (лайнер HP 5062-3587 splitless), испаритель 280 °С.

Идентификация соединений осуществлялась вручную, сравнением масс-спектров соединений с библиотечными (Wiley275 и NIST98) масс-спектрами. Степень совпадения масс-спектров указана в таблице. Для идентифицированных соединений приведены также рассчитанные индексы удерживания по Ковачу. Количественные данные по содержанию компонентов получены исходя из площадей пиков на хроматограмме по полному ионному току, приведены в нормировочных процентах от суммы площадей всех зарегистрированных пиков, без учета коэффициентов чувствительности.

Состав вытяжек из спиртовых экстрактов *Filipendula ulmaria* по данным хромато-масс-спектрометрии (ГХ/МС)

№	Ковач*	Соединение	Листья			Корни		
			I**	II**	***	I**	II**	***
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	984	1-метокси-4-метилбензол	0,23	–	96	–	–	–
2	1008	Бензиловый спирт	0,71	0,91	96	–	–	–
3	1018	Салициловый альдегид	0,19	–	97	–	–	–
4	1077	2-метоксифенол	0,15	–	93	0,38	0,23	98
5	1118	Фенетиловый спирт	0,94	0,38	95			
6	1151	1,2-диметоксибензол (вератрол)	0,84	1,82	98	0,58	0,27	96
7	1178	Бензойная кислота	0,28	–	93			
8	1205	метиловый эфир 2-гидроксибензойной кислоты (метилсалицилат)	–	1,51	97	1,49	0,54	99
9	1213	Пирокатехин (1,2-диоксибензол)	0,18	1,82	94	–	–	–
10	1223	4-винилфенол	1,30	6,96	87	–	–	–
11	1235	5-оксиметилфурфурол	0,21	10,5	93	–	–	–
12	1261	Анисовый альдегид	2,16	0,61	97	–	–	–
13	1290	п-метоксибензиловый спирт	5,88	–	98	–	–	–
14	1324	4-винил-2-метоксифенол	0,12	1,55	90	–	–	–
15	1423	1,2,3-тригидроксибензол (пирогаллол)	–	0,34	88	–	–	–

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8	9
16	1445	4-метоксибензойная кислота	1,21	1,85	96	–	–	–
17	1463	4-гидрокси-3-метоксибензальдегид	0,05	–	95	–	–	–
18	1559	5,6,7,7a-тетрагидро-4,4,7a-триметил-2-бензофуранон	1,03	0,37	96	–	–	–
19	1567	Додекановая кислота	0,16	–	95	–	–	–
20	1603	N,N-диэтил-3-метилбензамид	1,04	0,67	96	–	–	–
21	1632	3-гидрокси-бетта-дамаскон	0,15	0,49	78	–	–	–
22	1764	Тетрадекановая кислота	0,31	0,15	98	–	–	–
23	1788	Бензилбензоат	0,28	0,13	90	–	–	–
24	1796	5,6,7,7a-тетрагидро-6-гидрокси-4,4,7a-триметил-бензофуранон-2 (лолиолид)	3,01	2,77	98	–	–	–
25	1843	6,10,14-триметилпентадеканон-2	0,31	–	97	–	–	–
26	1857	пентадекановая кислота	0,05	–	95	–	–	–
27	1884	1-нонадецен	–	0,67	98	0,38	–	98
28	1969	Гексадекановая (пальмитиновая) кислота	5,44	5,28	99	0,55	0,02	99
29	1979	Этиловый эфир гексадекановой кислоты	0,08	–	95	–	–	–
30	2016	1,2,3,4,4a,9,10,10a-октагидро-1,4-диметил-7-изопропилфенантрен	–	–	–	0,28	–	97
31	2064	Гептадекановая (маргариновая) кислота	0,05	–	95	–	–	–
32	2088	1-октадеканол	0,36	0,41	99	0,11	–	90
33	2147	9,12-октадекадиеновая кислота	0,93	2,11	96	–	–	–
34	2163	Октадекановая (стеариновая) кислота	0,83	0,77	99	–	–	–
35	2379	Дегидроабиетиновая кислота	–	–	–	1,81	–	99
36	2485	1,2,3,4,4a,9,10,10a-октагидро-1,4-диметил-7-изопропилфенантрен-карбоновая кислота	–	–	–	1,00	–	98

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8	9
37	3117	28-нор-17-бета-гопан (ММ=394)	0,48	–	83	–	–	–
38	3208	17-α-Н-21-β-гопан (ММ=398)	–	–	–	0,29	–	99
39	3309	Бета-метилхолестерин	–	–	–	0,18	–	99
40	3339	Урс-20-ен-16-ол (ММ=426)	–	–	–	0,15	–	99
41	3355	Стероид (ММ=426)	–	–	–	0,18	–	–
42	3447	гамма-ситостерол (ММ=414)	0,99	–	99	2,52	–	99
43	3460	Стероид (ММ=410)	0,50	–	–	–	–	–
44	3514	Бетта-амирин	2,15	–	98	–	–	–
45	3600	Альфа-амирин (урс-12-ен-3-ол, ММ=426)	1,48	–	99	–	–	–
46	3655	Стероид (ММ=410)	–	–	–	0,80	–	–
47	3867	Стероид (ММ=452)	–	–	–	0,53	–	–

Примечание. I – образцы без гидролиза; II – образцы после гидролиза; * – индексы удерживания Ковача; ** – содержание относительно суммы всех пиков, % (прочерк – содержание менее 0,005% или отсутствие); *** – степень совпадения с библиотечным масс-спектром, %.

Результаты ГХ/МС анализа образцов приведены в таблице. Общей тенденцией является обнаружение во всех образцах оксипроизводных ароматических соединений. При этом в негидролизованных образцах идентифицируется больше эфиров (простых алкилароматических, а также сложных эфиров бензойных кислот), в то время как в гидролизованных образцах по большей части присутствуют свободные оксисоединения. Относительно повышенное содержание оксипроизводных бензола (метилсалицилат, пирокатехин, 4-винилфенол) в образцах гидролизованных экстрактов можно объяснить тем, что указанные соединения, по-видимому, являются агликоновой частью гликозидов, освобожденной в результате гидролиза. Некоторые соединения (винилфенол, винилметоксифенол, пирогаллол) представляют собой продукты термической деструкции в испарителе хроматографа таких соединений, как галловая, кумариновая (циннамовая) кислоты и их производные. Термическое декарбоксилирование свободных ароматических кислот в условиях испарителя (290 ^{o}C) является весьма вероятным событием.

Следует отметить, что в негидролизованном экстракте из корней надежно идентифицируется всего около 15 соединений, главные из

которых оксипроизводные бензола (в том числе ароматические карбоновые кислоты), стероиды и дегидроабиетиновая кислота. Очевидно, что водно-спиртовые смеси обладают экстрагирующей способностью к широкому классу соединений (полярные и неполярные). Значительно меньшее количество соединений удалось идентифицировать в образцах из гидролизованного экстракта. Можно отметить полное отсутствие в них стероидов и жирных карбоновых кислот. Содержание метилсалицилата (метилового эфира оксибензойной кислоты) в образцах из листьев достигает максимальных значений после гидролиза, что может свидетельствовать о том, что он содержится там преимущественно в форме гликозидов. В гидролизованных образцах из корней его содержание ниже, чем в исходных экстрактах, но все еще значительно. Очевидно также, что ряд гликозидов имеет более сложное строение, нежели производное бензола или терпена (вероятно, флавоноиды). Потеря остатка углевода привела к потере ее растворимости. Это подтверждается образованием осадка в результате гидролиза. С учетом характера проявляемой экстрактами фармакологической активности следует предположить, что ответственны за это не только флавоноиды, но и салицилаты, высшие карбоновые кислоты, спирты и стероиды.

ОСНОВНЫЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА БИОМАССЫ ЛИМОННИКА КИТАЙСКОГО

И.В. Кротова

Красноярский государственный торгово-экономический институт, ул. Л. Прушинской, 2, Красноярск, 660075 (Россия)
E-mail: nauka@mail.kgtei.kts.ru

Лимонник китайский *Schizandra chinensis Bail.* – одно из интереснейших и одновременно малоизученных растений флоры Сибири и Дальнего Востока. Его плоды издавна применяют в народной медицине как стимулирующее и тонизирующее средство при физическом и умственном переутомлении. Основное фармакологическое действие лимонника заключается в стимуляции дыхательного центра и повышении реактивности центральной нервной системы, регуляции биологических

функций кровеносной системы, сердца и уменьшении недостаточности кровообращения.

В Красноярском государственном торгово-экономическом институте проводятся исследования по установлению химического состава и природы действующих начал плодов лимонника китайского. В качестве исходного сырья использовались плоды урожая 2002 г., а также свежесрезанные стебли растения.

Химический состав свежих и высушенных плодов лимонника китайского представлен следующими данными (табл. 1).

Плоды лимонника обладают своеобразным характерным вкусом. Кислотность плодов высокая. Содержание в них органических, плодовых кислот (лимонной и яблочной) превышает 12,5%. Кроме указанных, в плодах лимонника также обнаружены янтарная (около 3,5% от общего содержания нелетучих кислот) и винная (0,3%) кислоты. Высокое содержание органических кислот и сахаров (более 9% от веса высушенных плодов) открывает большие перспективы по использованию плодов лимонника, в частности его сока, для технической переработки.

Установлено, что в плодах лимонника присутствует значительное количество минеральных веществ. В частности, высушенные плоды содержат четыре макро- (калий, кальций, магний, фосфор) и 11 микроэлементов (железо, марганец, медь, цинк и др.), столь необходимых для нормальной жизнедеятельности организма человека. Причем 1 г высушенных плодов содержит суточную потребность организма взрослого человека в селене и половину суточной потребности – в йоде.

Таблица 1. Химический состав плодов лимонника (в вес. %)

Определяемый показатель	Зрелые плоды без семян	Высушенные плоды с семенами
Влага	81,3	4,4
Зольность	0,4	1,6
Клетчатка	2,7	5,4
Крахмал	1,0	3,8
Сахара	1,2	9,5
Водорастворимые вещества	не определялись	8,7
Органические кислоты	12,8	не определялись
Танниды и красители	0,15	0,25
Эфирное масло	0,3	1,6
Жирное масло	–	40,3

Существенно в плодах лимонника и содержание витаминов; установлено высокое содержание аскорбиновой кислоты (витамина С) – 580 мг/100 г, при суточной дозе для взрослого человека 50–100 мг; Р-активных веществ (сумма катехинов и флавоноидов в пересчете на рутин) – 46,03 мг/100 г, при суточной дозе – 35–50 мг. Наличие Р-активных веществ в сочетании с аскорбиновой кислотой обусловливает высокую капилляроукрепляющую способность плодов лимонника китайского.

Содержание веществ группы витамина А в пересчете на витамин А составляет около 0,2% от веса высушенных плодов. Именно с наличием веществ группы витамина А связана способность лимонника воздействовать на зрительные функции глаза, в частности на повышение остроты зрения и улучшение ночного зрения. Витамин Е (токоферолы), обнаруженный в высушенных плодах в количестве 0,03 весовых %, обеспечивает устойчивое состояние нервной и эндокринной систем, нормализует процессы обмена веществ в скелетных и сердечной мышцах, печени, способствует укреплению иммунной системы.

Эфирному маслу лимонника, выделенному из высушенных плодов в количестве 1,6%, свойственен исключительно приятный аромат и характерный жгучий, горький вкус. Это обусловлено наличием в составе последнего сложных эфиров: борнилацетата (9,2%) и метоксицимола (около 2%). Кроме того, в составе эфирного масла идентифицированы пять углеводородов сесквитерпенового ряда (их суммарное содержание – более 60%), а также алифатические (4%), моно- (около 13,5%) и бициклические (7,6%) терпены. Наличие терпенов в эфирном масле лимонника в том числе определяет биологическую ценность последнего. Эфирное масло лимонника высоко ценится в парфюмерии за изысканный тонкий аромат.

Существенно содержание в высушенных плодах лимонника жирного масла (более 40%) золотисто-желтого цвета, не слишком вязкого (плотность при 20 °С – 0,958 г/мл), с характерным смолистым запахом и вкусом, вызванным наличием в составе масла 8,7% смоляных кислот. Последнее обстоятельство делает невозможным применение нерафинированного масла для целей питания, но не исключает его применение в парфюмерной и лакокрасочной промышленности. Результаты анализов показали, что масло лимонника относится к высыхающим маслам, так как в его составе преобладают глицериды жидких жирных кислот (90,9%), из них 31,1% олеиновой, 25,2% α-линолевой и 34,6% β-линолевой кислот. Твердые жирные кислоты представлены стеарино-

вой и пальмитиновой кислотами с общим содержанием 3,7%. Следует отметить, что наличие α- и β-линолевой кислот придает жирному маслу лимонника способность подавлять развитие злокачественных опухолей, что бесспорно привлекает внимание медиков с позиций профилактики раковых заболеваний.

Установлено, что биологическая активность плодов лимонника китайского обусловлена наличием в неомыляемой части жирного масла схизандрина (16% от веса неомыляемой части), схизандрола (5,7%), γ-схизандрина (2,5%) и еще четырех веществ, близких по составу и строению. Эти вещества, относящиеся к классу лигнанов, метаболизируясь в тканях, ускоряют обмен веществ, повышают рефлекторную возбудимость спинного мозга и оказывают стимулирующее действие на сердечную деятельность и дыхание.

Отсутствие существенных побочных эффектов и кумулятивных свойств позволяет отнести препараты лимонника к ценнейшим стимулирующим средствам. Такие препараты могут найти применение не только у больных, но и у здоровых людей. В последнем случае большой интерес представляет способность препаратов лимонника ускорять процессы восстановления после утомления.

Ядовитых веществ – алкалоидов и глюкозидов – в плодах лимонника китайского не обнаружено. Последнее обстоятельство в сочетании с богатым витаминно-минеральным комплексом и физиологически активными веществами типа лигнанов превращает плоды лимонника в ценнейшее сырье для производства продуктов питания лечебно-профилактического свойства.

Однако нерегулярность плодоношения (раз в два года) и трудоемкость сбора плодов, а также существенная доля биомассы лианы *Schizandra chinensis Bail.* в отходах лесозаготовок делает актуальным исследование химического состава стеблей лимонника китайского с целью установления содержания в последних различных классов биологически активных веществ.

Полученные результаты исследования химического состава стеблей лимонника китайского приведены в таблице 2. Как следует из приведенных в таблице данных, в неошкуренных стеблях растения содержание золы составляет 3,0 %вес. По данным атомно-абсорбционного анализа установлено, что элементный состав золы исследуемого растительного сырья представлен следующими макро- и микроэлементами (в мг/кг): Ca – 230,80; Mg – 24,0; Na – 142,30; K – 104,70; Fe – 41,80; Mn – 1,47; Zn – 1,07; Cu – 0,28; Pb – 0,21; Ni – 0,42; Al – 0,17; Ba – 3,20.

Таблица 2. Химический состав стеблей лимонника китайского

Определяемый компонент	Содержание, % вес.
Влажность	4,8
Зольность	3,0
Целлюлоза	23,9
Лигнин	42,9
Экстрактивные вещества, в том числе:	27,6
Диэтиловым эфиром	14,0
Этилацетатом	1,1
Изопропанолом	1,4
Водой	11,1
Эфирные масла	2,4

Основными химическими компонентами, входящими в состав стеблей лимонника китайского, являются целлюлоза (23,9 %вес.), лигнин (42,9 %вес.) и экстрактивные вещества (27,6 %вес.). Высокое содержание последних заставило обратиться к вопросу о их качественном составе.

Известно, что большинство экстрактивных веществ относятся к биологически активным. Методами ИК- и УФ-спектроскопии были определены классы органических соединений, входящих в состав экстрактивных веществ.

Показано, что в состав веществ, извлекаемых диэтиловым эфиром, входят смолистые вещества (11,6% вес.) и эфирное масло (2,4% вес). Эфирное масло стеблей лимонника китайского представляет собой прозрачную жидкость золотисто-желтого цвета с приятным запахом и своеобразным жгучим, горьким вкусом. Как выяснилось, количественное содержание эфирного масла в стеблях на треть превосходит его содержание в высушенных плодах лимонника китайского.

Методом хромато-масс-спектрометрии установлено, что терпеновая фракция эфирного масла содержит 29 моно- и сесквитерпеновых соединений, из которых удалось идентифицировать 23, составляющих около 98% от веса цельного масла. Показано, что доминирующими компонентами являются сесквитерпеновые углеводороды (их доля в терпеновой фракции составляет более 70% вес.), а именно: иланген (6,8% вес.), хамигрен (18,1% вес.), сесквикарен (14,1% вес.), хамигреналь (24,0% вес.), кариофиллен (2,1% вес.), гумулен (1,7% вес.), α-селинен (0,9% вес), леден (1,2% вес.), аллоаромаденрен (0,6% вес.). Кроме того, присутствуют алифатические (3,7% вес.) и моноциклические терпены (11,2% вес.). Также в составе эфирного масла обнаруже-

ны эфиры: борнилацетат (7,4% вес.) и метоксицимол (около 3% вес.), придающие исключительно приятный аромат и своеобразный горький вкус. Наличие терпенов в эфирном масле стеблей лимонника китайского в том числе определяет биологическую ценность последнего.

В эфирном масле стеблей лимонника китайского присутствует заметное количество органических кислот (0,7% вес.) и фенольных соединений (3,1% вес.). Основными жирными кислотами являются миристиновая, пальмитиновая и стеариновая. Главными компонентами фракции фенолов эфирного масла стеблей лимонника китайского являются 3,4-ксиленол, *п*-крезол, тимол и гваякол.

Установлено, что в состав веществ, экстрагируемых из стеблей лимонника китайского этилацетатом, входят флавоноиды (цинарозид, кверцимеритин и гликозид мотеомина); фенолкарбоновые кислоты (в частности, галловая) и кверцетин, относящийся к классу флавонов и определяющий характерную красно-коричневую окраску коры. Изопропанолом из анализируемого сырья извлекались моно- и олигосахара, катехины и фенолы. Фенольные соединения, суммарное содержание которых в стеблях лимонника китайского составляет около 10% вес., по-видимому, определяют ее противовоспалительное, обезболивающее и бактерицидное действие, а также являются прекрасными антиоксидантами.

В связи с тем, что активными веществами лимонника являются лигнаны – схизандрин и его производные, представляло бесспорный интерес выяснить, содержатся ли данные вещества в стеблях изучаемого растения. Из спиртового экстракта стеблей лимонника удалось выделить 10 индивидуальных соединений, поглощающих в ультрафиолете (в области 280–285 нм). Предполагается, что лигнаны, выделенные в количестве 1,7% от веса стеблей, высушенных до воздушно-сухого состояния, представляют собой схизандрин и родственные ему соединения. Однако для окончательного решения вопроса химического строения исследуемых веществ необходима их идентификация по ИК-спектрам.

В водных экстрактах обнаружены сахароподобные смолы и высшие конденсированные дубильные вещества. Дубильные вещества, содержание которых составляет 7,3% вес., обладают противоопухолевой активностью, а также увеличивают эластичность стенок кровеносных сосудов.

Таким образом, стебли лимонника китайского, как и плоды, могут служить прекрасным сырьем для получения парафармацевтиков – минорных компонентов пищи, обладающих профилактическим эффектом в отношении развития злокачественных новообразований, проявляющих антиоксидантный и антимикробный эффекты.

Научное издание

НОВЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

МАТЕРИАЛЫ
II ВСЕРОССИЙСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ

КНИГА I

Редактор: Н.Я. Тырышкина

Подготовка оригинал-макета: В.И. Маркин

Изд. лиц. ЛР 020261 от 14.01.1997 г.

Подписано в печать 12.04.2005. Формат 60 × 84/16. Бумага типографская. Печать офсетная. Усл. печ. л. 21,6. Тираж 200 экз. Заказ 130

Типография Алтайского государственного университета:
656049, г. Барнаул, ул. Димитрова, 66