

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ракитова О, Овсянко А. // Международная энергетика. – 2007. – № 3. – С. 18-19.
2. Железная Т.А., Морозова А.В. // Пром. теплотехника. – 2008. – Т. 30, № 3. – С. 60-67.
3. Miscanthus: For Energy and Fibre. By Michael B. Jones, Mary Walsh. Contributor Michael B. Jones, Mary Walsh. Published by Earthscan, 2001. – 192 p.
4. Daiyong Ye, Daniel Montané, Xavier Farriol // Carbohydrate Polymers. – V. 62. – 2005. – P. 258-266.
5. T. de Vrije, G.G. Haas and et al. // ЖНЕ. – 27 (2002). – P. 1381-1390.
6. Masahiro Kurakake // Applied Biochemistry and Biotechnology. – 90 (2001). – P. 251-259.
7. Hannah K. Murnen et al. // Biotechnol. Prog. – 2007, 23 – P. 846-850.
8. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. – М.: Экология, 1991. – 320 с.
9. П.М. 2518 РФ, МКИ⁵ 6 В 01 J 3/04. Качающийся автоклав с электрообогревом для проведения гетерогенных процессов.
10. Севодина Г.И. Исследование гетерогенных процессов в качающихся автоклавах: Автореф. канд. дис. Бийск, 1998. – 20 с.
11. Толстова С.В., К.А. Калунянц, А.И. Садова // Ферментная и спиртовая промышленность. – 1984. – №7. – С. 16-17.
12. Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю., Золотухин В.Н. // Ползуновский вестник. – № 3, 2008. – С. 322-327.
13. Коренман, И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений – М.: Химия, 1970. – 334 с.
14. Сакович Г.В., Ильясов С.Г., Василишин М.С., Будаева В.В., Егоров В.Ю. // Ползуновский вестник. – № 3, 2008 – С. 259-266.
15. Митрофанов Р.Ю., Будаева В.В. // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Мат. IV Всерос. конф., Барнаул, 21-23 апреля 2009 г.: в 2 кн. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2009. – Кн. 1. – С. 17–19.
16. Усманов Х.У., Разиков Л.Х. Световая и электронная микроскопия структурных превращений хлопка. – Т.: Издательство Фан УзССР, 1974. – 300 с.
17. Л.А. Алешина, В.С. Глазкова и др. // Химия растительного сырья. – 2001. – № 1. – С. 5-36.
18. Жбанков Р.Г. Инфракрасные спектры и структура целлюлозы. – Минск: Наука и техника, 1972. – 254 с.
19. Лендвил П., Морваи Ш. Химия и технологии целлюлозного производства – М.: Издательство Лесная промышленность. – 1978. – С. 448-451.
20. Золотухин В.Н., Василишин М.С., Будаева В.В. // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Мат. III Всерос. конф. – Барнаул: Изд-во АГУ, 2007.– Кн. 3. – С. 42–46.
21. Золотухин В.Н., Будаева В.В., Бычин Н.В. // Химия XXI век: новые технологии, новые продукты: доклады X Междунар. науч.-практ. конф. – Кемерово: КузГТУ, 2007. – С. 47-49.
22. Бурцева Е.А., Гора А.А., Будаева В.В. // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы IV Всерос. конф., Барнаул, 21-23 апреля 2009 года – Барнаул: Изд-во АГУ, 2009. – Кн. 1. –С.148–151.

**НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ГУМИНОПОДОБНОЙ КИСЛОТЫ ПРЕПАРАТА МУМИЁ**

Е. А. Гуров

Впервые в настоящей работе проведен сравнительный анализ данных по элементному составу (малоисследованный вариант энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии) с современными основными физико-химическими методами (ЯМР С¹³, ИК-спектроскопия).

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время исследователей в области химии гуминовых веществ (природное сырьё) привлекают возможности спектроскопии ЯМР С¹³ для количественного анализа и изучения строения таких сложных макромолекул как гуминовые и гуминоподобные

кислоты. Анализ комплексом физико-химических методов обнаруживает наличие одинаковых структурных фрагментов в молекулах гуминовых кислот (ГК) и гуминоподобных кислот (ГПК) независимо от условий их формирования [1].

По данным литературы [2,3], одним из четких показателей качества мумие служит

содержание в нем, одного из основных действующих компонентов - гуминоподобной кислоты и микроэлементов. Цель данной работы применение оригинального авторского подхода к анализу элементного и фрагментного состава гуминоподобной кислоты из препаратов мумиё.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходным сырьем для получения ГПК служили:

- I - Мумиё алтайское очищенное; таблетки; 0,2; № 20; ЗАО «Эвалар» (г. Барнаул);
- II - Мумиё Брагшун алтайское; капсулы; 0,24; №30; ООО «Юнифарм» (г. Барнаул);
- III - Мумиё Дабур (Шиладжит); капсулы; 0,2; №10; «Дабур Лтд.» (Индия)
- IV- Мумиё-сырец, порода; 100,0; Алтайский край
- V- Мумиё-субстанция, порошок, 10,0; НПФ «Сибдальмумие» (г.Новокузнецк)

Для получения спектров ЯМР C^{13} 50мг образца ГК растворяли в 0,5 мл 0,5М растворе NaOH/D₂O и помещали в ампулу с внешним диаметром 5мм. Спектры были получены на спектрометре DRX-500 фирмы Bruker. Для исключения ядерного эффекта Оверхаузера запись ЯМР C^{13} спектров проводилась с подавлением протонов в режиме INVGATE. Спектры снимали с задержкой в 1 секунду между импульсами. Обработку спектров проводили с использованием программного обеспечения WINNMR фирмы Bruker

Для определения элементного состава использован метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, позволяющий определять широкий диапазон элементов без деструкции образца. Анализ осуществлён с помощью сканирующего электронного микроскопа JED-2300 (Jeol). Пробо-подготовка и исследование проводились по стандартной методике, предлагаемой фирмой производителем.

ИК - спектры изучаемых образцов регистрировались на спектрометре Tensor 27 фирмы Bruker в диапазоне от 4000-400см⁻¹ с программным обеспечением OPUS 3.0. Для регистрации спектров прессовались таблетки из смеси предварительно измельченной в агатовой ступке навески образца массой 2мг и 150мг бромида калия. Так как длительность измельчения образца сильно влияет на интенсивность полос поглощения спектров, таблетки готовили в одинаковых условиях.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В продолжение работы [4] изучали элементный анализ без деструкции образцов I - V и изменение параметров спектра ЯМР C^{13} до и после очистки на сефадексе LH-20 и образцов I - III.

Для всех изученных нами образцов I - V мумиё характерно наличие элементов: кремния, кальция, магния, калия, хлора и серы (таблица 1). Интересно, что в образце IV наблюдается наличие натрия и железа, в остальных образцах их нет. Замечено большее количественное содержание элементов в образце IV. Это можно объяснить тем, что данный образец является горной породой, и ни каких технологических обработок он не проходил.

В образце III найдено наименьшее количество кальция, калия, алюминия, серы и полное отсутствие фосфора. В нем видим наибольшее содержание кислорода. При этом содержание углерода меньше, чем у других. Одной из видимых причин таких отличий от остальных образцов является регион добычи мумиё. Образец III собран в Индии, а остальные образцы на Алтае.

Однако для более четкой и ясной картины по элементному составу образцов следует применить и другой метод определения элементов (нейтронно-активационного захвата)

Таблица 1

Элемент (%)	Образцы				
	I	II	III	IV	V
C	52,62	50,93	45,36	41,6	48,8
O	35,13	36,44	48,01	40,65	38,62
Na	0	0	0	0,32	0
Mg	1,18	0	1,51	1,01	1,43
Al	0	0,72	0,09	1,48	0,19
Si	0,66	0,25	1,18	3,86	0,11
P	0,24	0,23	0	0,33	0,09
S	0,62	0,63	0,28	0,49	0,78
Cl	0,88	0,79	1,27	1,07	1,03
K	6,37	7,12	1,74	7,45	7,11
Ca	2,31	1,75	0,56	1,01	1,83
Fe	0	0	0	0,34	0

Качественный анализ изученных спектров ЯМР C^{13} ГПК показал, что состав исследуемой фракции, как и фрагментный состав ГК, представлен алифатическими и ароматическими фрагментами, а также разнообраз-

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГУМИНОПОДОБНОЙ КИСЛОТЫ ПРЕПАРАТА МУМИЁ

ным набором функциональных групп – карбо-
нильных, карбоксильных, фенольных, слож-
ноэфирных, спиртовых, и метоксильных[5].

Интегрирование спектра ЯМР C^{13} (см.
рисунок 1 и рисунок 2) в определенных ин-
тервалах позволяет различить и дать количе-
ственную оценку соотношениям следующих
фрагментов макромолекулы ГПК: алифатиче-
ский (алифатический) углерод (0–65 м.д.)-1, поли-
сахаридный углерод (65–90 м.д.)-2, аромати-
ческий углерод (90–160 м.д.)-3, карбоксиль-
ный углерод (160–200 м.д.)-4.

На них представлены параметры ЯМР
 C^{13} только образцов I - III. Цифры на рисунках
1 и 2 соответствуют фрагментам макромоле-
кулы (см. выше). Отметим, что после хрома-
тографической очистки: у образцов I и II со-
держание алифатического углерода умень-
шилось, а у образца III наоборот увеличи-
лось. Содержание полисахаридного углерода
у всех трех образцов осталось практически
без изменений. В образце III видим резкое
уменьшение (в 3 раза) содержание аромати-
ческого углерода. В образцах I,II тоже замет-
но уменьшение. Так же видна динамика роста
карбоксильного углерода у всех трех об-
разцов, особенно выделяется на этом фоне
образец III, у него рост этого фрагмента в 2
раза. Интересно, что доля карбоксильного
углерода после очистки составляет половину
к остальному содержанию суммы всех угле-
родов. Закономерность изменений после
очистки: карбоксильный >полисахарид-
ный>алифатический>ароматический углерод

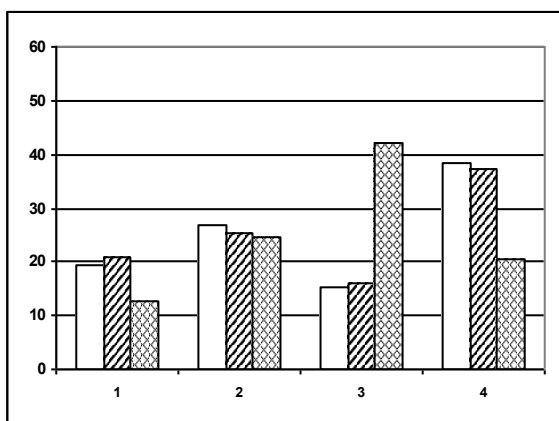


Рисунок 1. Параметры ЯМР C^{13} спектров ис-
ходных образцов ГПК (ось ординат - про-
центное соотношение; ось абсцисс: не за-
штрихованный столбец – I, штрих косая ли-
ния- II, штрих ромбом- III)

ИК-спектры образцов высокомолекуляр-
ных фракций ГПК, полученных после хрома-
тографии экстрактов на сефадексе LH -20 из

образцов I-III представлены на рисунке 3. Как
видно из спектральных характеристик все
изученные образцы имеют структурно-схожие
характеристики молекулы, которые зависят
от их фрагментно-группового состава [6]. Так
в ИК-спектрах ГПК регистрируются интен-
сивные полосы поглощения при $3500-3400\text{ см}^{-1}$,
отнесенные к гидроксильным группам. Поло-
сы при $2930-2850\text{ см}^{-1}$ и 1460 см^{-1} – относятся
к алифатическим фрагментам структуры. Зо-
на $1740-1720\text{ см}^{-1}$ - CO альдегидов, кетонов,
карбоновых кислот. Полоса $1590-1580\text{ см}^{-1}$ -
замещенная карбоксильная группа ($-\text{COO}^-$).
Области: $1512-1510\text{ см}^{-1}$ - ароматические лиг-
ниноподобные структуры (лигноцеллюлоза).
Полоса при 1170 см^{-1} – полисахаридный
фрагмент молекулы, $900 - 730\text{ см}^{-1}$ –CH -
ароматич, $550-450\text{ см}^{-1}$ связь ($-\text{Si-O-Si}$).

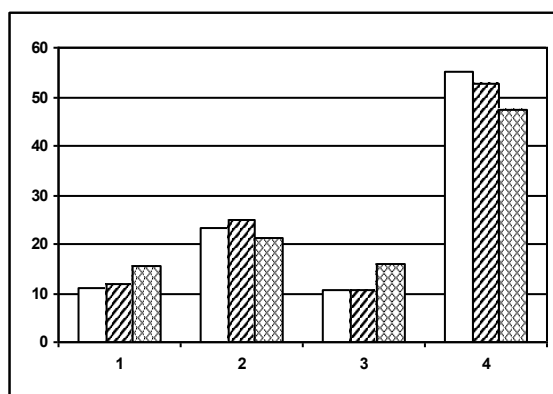


Рисунок 2. Параметры ЯМР C^{13} спектров ГПК
после хроматографии на сефадексе LH-20
(ось ординат - процентное соотношение; ось
абсцисс: не заштрихованный столбец – I,
штрих косая линия- II, штрих ромбом- III)

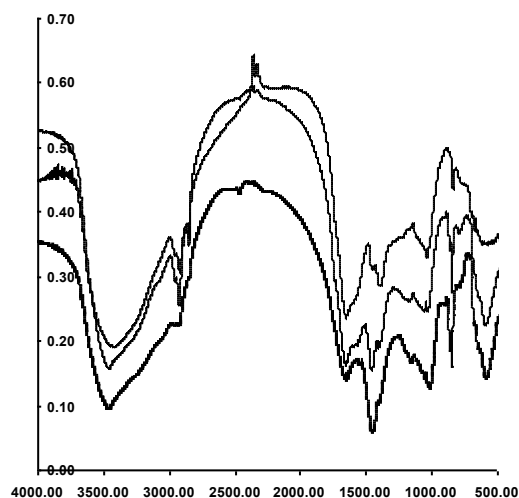


Рисунок 3. ИК-спектры образцов ГПК, полу-
ченных после хроматографии на сефадексе
LH -20 (номер образца идет сверху вниз)

Интересно, что недавно мумиё (Индия) исследовано методом масс-спектрометрии в работе [7].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые для элементного анализа мумиё предложен, использовать новый малоисследованный метод энерго-дисперсионной рентгеновской спектроскопии.

Экспериментально отмечены совокупные изменения ЯМР C^{13} и ИК для исследуемых образцов, в том числе и после хроматографии на сефадексе LH-20. Для образца из Индии отмечено резкое уменьшение ароматического и резкого увеличения карбоксильного углерода.

Выражаю свою благодарность д. фарм. н., проф. Кузнецову П.В. за оказанную помощь в интерпретации экспериментальных данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сухих, А.С. Эпоксिमодифицированные полисахаридные гели в химии гуминовых, гуминоподобных веществ и препаратов на их основе: Дис. ...к.фарм.н. – Кемерово, 2007. - 159с.
2. Колесников М.П. // Успехи биологической химии. Т.41. – 2001. – с.301-332
3. Agarwal SP., Khanna R., Karmarkar R., Anwer MK., Khar RK // Phytother Res. 21, 401–405 (2007).
4. Гуров Е А., Кузнецов П.В., Бондарь В.С., Пузырь А.П. // Ползуновский вестник. - 2008.- №3. С.273-275.
5. Калябин Г.А., Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф. Количественная спектрометрия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. М.: Химия, 2000. - 408с.
6. Преч Э., Бюлбманн Ф., Аффольтер. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. - М.: Мир; Бином, 2006. – 438 с.
7. Kononikhin A., Vladimirov G., Kunenkov E., Perminova I., Popov I., Garmash A., Nikolaev E. In: From Molecular Understanding to Innovative Applications of Humic Substances; Proceedings of the 14th International Meeting of the International Humic Substances Society, 2008, Russia, Moscow, pp. 103-104.

ПОЛИМЕРНЫЕ АДсорбенты АФФИННОГО ТИПА В ИССЛЕДОВАНИИ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ. ХХVII. К ФЕНОМЕНУ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ФИТОПРЕПАРАТОВ КОПЕЕЧНИКА ЗАБЫТОГО НА СЕФАДЕКСЕ LH-20 И ЕГО ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОМ АНАЛОГЕ

П.В. Кузнецов, Ю.С. Федорова.

В настоящей работе впервые проведено сравнение сефадекса LH-20 и его химически модифицированного аналога при хроматографии фитопрепаратов копеечника забытого. Показано, что полное элюирование активных веществ фитопрепаратов достигается только с применением в качестве элюента насыщенного раствора буры (рН 9,2; элюент Кузнецова-Халахина). Отмечено, что биологически активные вещества ключевой фракции (олигомерные танины) в этих условиях резко меняют результаты реакций с раствором $FeCl_3$ (красновато-желтое окрашивание), не дают положительной желатиновой пробы. Аналогичные результаты зафиксированы при применении эпоксиазадсорбента с п-нитроанилиновым лигандом-модификатором.

ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что сегодня фитопрепараты (ФП) различных видов копеечника (*Hedysarum*) исследуются во всем мире, прежде всего из-за уникального состава биоло-

гически активных веществ (БАВ) этого вида (их более 40 типов) [1].

Кроме официального в России препарата копеечника альпийского (*H. alpinum*; трава, ГФХ), содержащего ксантон мангиферин с выраженным антивирусным действием [2] (ФП «Алпизарин»), с конца 60-х годов активно