

Жанат Т., Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды университеті, химия факультеті, ФӨТ-41 тобының 4 курс студенті.

(Ғылыми жетекші — х.г.к., қауымдастырылған профессор Мұқышева Г.К.)

***ECHINOPS RITRO* L. ӨСІМДІГІНЕН ХИНОЛИНДІ ЭХИНОПСИН АЛКАЛОИДЫНЫҢ БӨЛІНУ ТЕХНОЛОГИЯСЫН ӘЗІРЛЕУ**

Табиғи қосылыстардың ішіндегі маңызды үлкен топтардың бірі – алкалоидтар класы. Алкалоидтар және олардың туындылары медицинаға, ауыл шаруашылығына қажетті жаңа физиологиялық белсенді заттарды синтездеуге негізгі бастапқы өнімдер бола алады. Алкалоидтар түрлі өсімдік құрамынан, атап айтқанда укорғасын, тегеурінгүл, адыраспан, мүйізкөкнәр, маралоты, кеуел, итсигек, аққурай, қылша қатарынан (*Ranunculaceae* Juss., *Peganaceae* Tiegh., *Capparaceae*, *Leguminosae*, *Asteraceae*, *Ephedraceae* Dumort. және т.б. тұқымдастардан) бөліп алынған. Бұл қосылыстар тобы бағытты синтездерге қажетті нысан ретінде, сонымен қатар полифункционалды циклді жүйелерді химиялық түрлендіру, олардың реакциялық қабілеттілігін және стереохимиясын зерттеуде химиктердің назарын аударатын, кең спектрлі физиологиялық белсенді заттарды құрайды.

Қазақстан өсімдік әлемінің бай қорының табиғи және егіп өсірілген өсімдіктердің аз бөлігі медицинада қолданылады және қазіргі кезде олардың химиялық құрамын зерттеу маңызды мәселеге айналып отыр. Қазіргі уақытта өсімдіктер құрамын ауқымды химиялық зерттеу жұмыстарының арқасында жаңа дәрілік субстанцияларын алу дамуда.

Бұған қарамастан өсімдіктер құрамын химиялық зерттеу жұмыстарын, өсімдіктен бөлініп алынған заттарға бағытталған химиялық трансформация жүргізу жолымен биологиялық белсенді туындылар алу ғылыми және практикалық тұрғыдан өте маңызды және өзекті мәселелер болып қала береді. Осыған орай тиімді дәрілік препараттар ретінде алкалоидтардың түрлі өкілдері биологиялық белсенділіктің кең спектрін қамтитындығынан қызығушылық туғызуда. Олардың реакциялық қабілеттілігінің жоғарылығы әр түрлі қосылыстар алудың қайнар көзі ретінде қалыптасты. Дегенмен, құрамында түрлі құрылыстарға жататын алкалоидтары бар кәдімгі аққурай (*Echinops ritro* L.) өсімдігінен бөлініп алынған молекулаларды жан-жақты зерттеу жүйелі жүргізілмеген. Сондықтан аққурай өсімдігінің алкалоидтары негізінде жаңа биологиялық белсенді қосылыстарды іздестіру - жұмыстың тақырыбын өзекті етеді.

Эхинопсин кәдімгі аққурайдан бөлініп алынған және ол 1901 жылы Гресгофпен химиялық зерттелген. Алкалоид, кәдімгі аққурай өсімдігі сияқты фармакологиялық тұрғыдан аз зерттелген Эхинопсин [1-метил-1,4-дигидрохинолин-4 (1H)-он] хинолинді алкалоидтарға жатады [1, 6.472-476].

Эхинопсин алкалоидын бөліп алу. Ұсақталған 400 г шикізат 10% Na₂CO₃ ерітіндісімен өңделді, кептірілді және этанолмен (96%) шикізатқа қатысты: экстрагент 1:6 қатынаста 80°C температурада экстрагенттің бес рет ауысуымен әр 1-1.5 сағат сайын экстракцияланды. Нәтижесінде 39 г экстрактивті заттар қосындысы алынды. Алынған экстрактивті заттарды Al₂O₃ бағанында элюент ретінде CHCl₃ және полярлықтың градиентті ұлғаюымен CHCl₃-EtOH қоспасын пайдалана отырып хроматографияланды. Бағананы CHCl₃-EtOH 18:1 қоспасымен элюирлеу кезінде 0.7% шығыммен (ауадағы өсімдік шикізатына шаққанда) 2,8 г эхинопсин алкалоиды бар фракциялар бөлініп алынды.

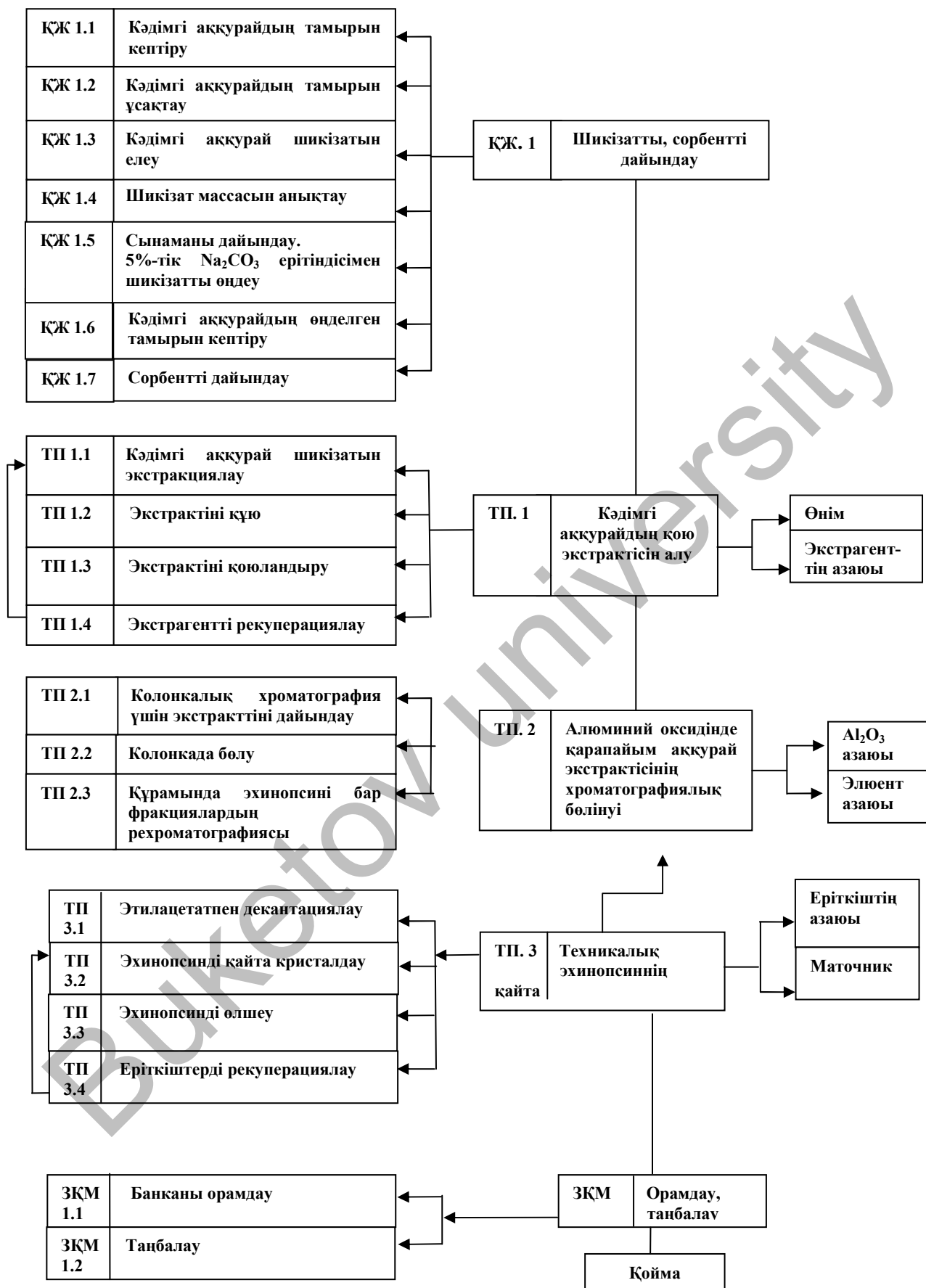
Эхинопсин [1-метил-1,4-дигидрохинолин-4 (1H)-он] – ашық сары түсті кристалдар, 150-153°C температурада балқиды. ИК-спектр (KBr, ν, см⁻¹): 3417, 3059, 1625, 1609, 1576, 1493, 1476, 1420, 1303, 1182, 969, 797. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): 3.72 (3H, с, N-CH₃), 6.63 (1H, д, J=8.2, H-3), 7.24 (1H, ддд, J=8.0, 7.8, 1.1, H-6), 7.39 (1H, дд, J=8.1, 1.1, H-8), 7.46 (1H, д, J=7.8, H-2), 7.59 (1H, ддд, J=8.1, 7.8, 1.5, H-7), 7.72 (1H, дд, J=8.0, 1.5, H-5).

Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ, м.д.): 178.1 (с, C-4), 143.5 (д, C-2), 140.47 (с, C-8a), 132.03 (д, C-7), 126.9 (с, C-4a), 126.75 (д, C-6), 123.57 (д, C-5), 115.14 (д, C-8), 109.88 (д, C-3), 40.44 (к, CH₃).

Масс-спектр (m/z, қарқындылығы): 159 [M⁺] (100), 131,1 (76,3%), 130,1 (64,0%), 116,1 (16,4%), 89,1 (12,8%), 77,1 (16%), 63 (16,4%), 51 (11,5%).

Элементтік талдау: табылғаны %: N 8.61; C 75.03; H 5.75; есептелгені %: N 8.81; C 75.45; H 5.70.

Эхинопсин алкалоидын *Echinops ritro* L. өсімдігінен хроматография әдісімен бөліп алу жолының лабораториялық технологиялық процесі 20 операциядан қосылатын 5 технологиялық кезеңнен тұрады (Сурет-1).



Сурет 1- *Echinops ritro L.* өсімдігінен эхинопсинді алудың технологиялық сызбасы

Технологиялық процестің сатылары:

ТП 1- Кәдімгі аққурайдың қою экстрактысын алу

ТП 1.1 Экстрагирлеу

Салмағы 0.4 кг шикізатты дәке қапшығына салып экстрагент 3.0 кг құрайды.

Операцияны 25 минут ішінде 75.0°C - ге тең температураға дейін қыздыру кезінде жүргізеді.

Экстракция 8 сағатқа созылады және алты рет орындалады, және әрбір келесі құю алдыңғы ағызуға (слив) тең.

Экстракциядан кейін сұйық экстрактыны сыйымдылығы 20 л шыны ыдыстарға құяды.

Сұйық экстракт 1.2 ТП түседі.

ТП 1.2 Экстрактіні құю

Алынған сығындыны шыны ыдыстарға құйып, 1.3 ТП жібереді.

ТП 1.3 Кәдімгі аққурайдың экстрактісін қоюландыру

Бұл операция вакуумды қондырғыны қолданумен ротационды буландырғышта жүргізіледі.

Сұйық сығындыны буландырғыш колбаға береді, онда 45 - 55°C дейін булану температурасына дейін қызады -0,6-0,75 кгс/см². Буландырғыш колбада экстрагентті алып тастағаннан кейін қою сығынды қалады.

ТП 1.4 Экстрагентті рекуперациялау

Буландырғыш колбада буланып, бу түріндегі этанол вакуум әсерінен тоназытқышқа түседі, онда конденсацияланып, қабылдау колбасына ағады. Рекуперат 1.1 ТП өндіріс цикліне қайта оралады.

ТП 2 - Алюминий оксидінде кәдімгі аққурай экстрактісінің хроматографиялық бөлінуі

ТП 2.1 Колонналық хроматография үшін тазартылған экстрактін дайындау

ТП 1.2 сатысында алынған буландырғыш колбада массасы 0.039 кг қою сығындыны, техникалық таразыларда өлшейді. Буландырғыш колбадан сығынды буландырғыш фарфор ыдысына құйылады, колбаның қабырғасында қалған сығындыны аз мөлшерде спиртпен (0.02 кг) жуады. Шаюды буландырғыш тостағанға қою сығындымен бірге біріктіріп, жеткілікті сұйық консистенциялы біртекті масса алынғанға дейін мұқият араластырады. Ерітілген сығындыға алюминий оксиді 1:3 (0.117 кг) қатынасында қосады және біркелкі массаға жеткенге дейін мұқият араластырады. Алюминий оксидімен араласқан қоюлатылған сығынды спиртті сору желдеткішінің астында тез буландыру үшін жұқа қабатпен тегіс бетке (тот баспайтын болаттан жасалған табаға немесе шыныға) орналастырады. Алюминий тотығы бар құрғақ сығындыны ұсақтайды және өлшейді, салмағы 0.156 кг құрайды, оны 2.2 ТП береді.

ТП 2.2 Колонналық хроматография

$d= 0.08$ м, $l=1.3$ м колонка қолданылады. Колонка балластты заттарды жуып, хлороформды элюирлейді. Хлороформ қоспасымен элюирлеу кезінде: этанол (10:0.5) құрамында эхинопсин бар фракцияларды жинайды. Еріткіш ротационды буландырғышта буланады. Құрамында эхинопсин бар жиналған фракцияларды біріктіреді және 2.3 ТП жібереді.

ТП 2.3 Декантация

Құрамында балластты заттары бар эхинопсиннің біріккен фракциялары этилацетатпен өңделеді (маркасы х.ч.д). Балласты заттар ерігеннен кейін еріткішті декантациялайды және қабылдағышта 3.1 ТП келіп түсетін 3.1 грамм таза эхинопсин қалады.

ТП 3. Техникалық эхинопсинді қайта кристалдау

ТП 3.1 Еріту және сүзу

ТП 3.2 Кристаллизация

ТП 3.3 Тазартылған эхинопсинді кептіру

Алынған эхинопсиннің тазалығы мен нақтылы дәлелділігі жоғарыда аталып өтілген ЖЭСХ әдісімен анықталды. Тазартылған эхинопсиннің тазалығы 97.0% кем болмауы керек.

Сонымен эхинопсин алкалоидын өсімдік құрамынан бөліп алудың оңтайлы технологиялық сызбанұсқасы жасалынды. Осы технологияны қолдану арқылы тазалығы 97.0% эхинопсин алкалоиды бөлініп алынады.

Қолданылған әдебиеттер:

1. Ахтаева Н.З., Мамурова А.Т., Л. Киекбаева и др. Сравнительно морфологические признаки растений *Echinops albicaulis*, *Echinops transiliensis* // Вестник КазНУ. Серия биологическая. - 2013. - №3/2(59). - С. 472-476.

Калкенова А.Т., Карагандинский университет им. Е.А. Букетова, Центр Нанотехнологий и функциональных наноматериалов, гр. ФПК-406, студент
Абдигалиева А.М., Карагандинский университет им. Е.А. Букетова, Центр Нанотехнологий и функциональных наноматериалов, гр. ФПК-306, студент
Галымжан А.Н. Карагандинский университет им. Е.А. Букетова, Центр Нанотехнологий и функциональных наноматериалов, ТФК-208, студент
(Научный руководитель - к.ф.-м.н., доцент, профессор кафедры радиофизики и электроники Аймуханов А.К.)

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРНОГО ОГРАНИЧЕНИЯ НА ГЕНЕРАЦИЮ И ТРАНСПОРТ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА ФТАЛОЦИАНИНОВ

Эффекты квантового ограничения сильно проявляются на фотоэлектрических процессах в системах пониженной размерности. Среди них можно выделить одномерные органические наноструктуры: наностержни, наноленты, нанотрубки, наночастицы и т.д., состоящие из небольшого числа функциональных молекул [1]. Для определения степени влияния размерного ограничения на генерацию и транспорт заряда необходимо установить корреляцию между фотоэлектрическими свойствами и структурными особенностями полупроводниковой пленки. Эти исследования важны при разработке чувствительных элементов органической электроники, сенсорики и фотовольтаики. В связи с вышеизложенным в настоящей работе приведены результаты исследования влияния структурных особенностей молекулярных кластеров фталоцианинов на эффективность генерации, разделение и транспорта зарядов. Возможность управления структурными особенностями полупроводниковой пленки будет перспективна для получения солнечных элементов нового поколения.

Для получения пленок были использованы порошки фталоцианина H_2Pc и его металлокомплексы $CoPc$, $ZnPc$, $CuPc$ особой чистоты (Sigma Aldrich, >99%). Получение твердых пленок на поверхности подложек осуществлялось методом термического испарения в вакууме на напылительной установке CY-1700x-sps-2 (Zhengzhou CY Scientific Instruments Co., Ltd). Получение нанолент осуществлялось методом физического градиентно-температурного осаждения из паровой фазы (TG-PVD). Толщина пленок составила 110 ~ 120 нм. Топография поверхности образцов исследовалась с помощью атомно-силового микроскопа JSPM-5400 (АСМ, JEOL). Для обработки изображений, полученных на АСМ, использовалась специальная модульная программа анализа данных сканирующей зондовой микроскопии (Win SPMII Data-Processing Software). Регистрация спектров поглощения исследуемых образцов осуществлялась на спектрометре AvaSpec-ULS2048CL-EVO (Avantes). В качестве зондирующего излучения использовался комбинированный дейтериево-галогеновый источник света AvaLight-DHc (Avantes) с рабочим диапазоном 200-2500 нм. Для проведения фото электрофизических измерений пленки осаждались на поверхности стеклянных подложек с покрытием ITO (Biotain Hong Kong Co., толщина ITO – 105 нм, $R < 15 \text{ Ом/см}^2$, прозрачность 81 – 83,5%). Измерения спектров импеданса проводились при помощи потенциостата-гальваностата P45X в режиме импеданса на установке, подробно описанной в работе [2]. ВАХ фоточувствительных ячеек определяли прибором Sol3A Class AAA Solar Simulators (Newport) with PVIV-1A I-V Test Station.

Снимок морфологии поверхности твердой пленки и нанолент фталоцианина и его металлокомплексов приведены в масштабе 2 мкм на 2 мкм на рисунке 1 (а). Анализ снимков атомно-силового микроскопа показывает, что поверхность пленок, полученных при термическом напылении в вакууме представляет собой неоднородную зернистую структуру. Средний размер зерен варьируется в пределах 40-50 нм (± 2 нм). Шероховатость пленок составляет 17-20 нм (± 2 нм).

АСМ изображения нанолент фталоцианина в масштабе 2 мкм на 2 мкм, полученных методом TG-PVD представлены на рисунке 1 (b). Из рисунка видно, что поверхность пленки состоит из множества наноразмерных лент, покрывающих всю поверхность подложки. Средний размер поперечного сечения лент составляет ~ 5-7 нм. В таблице 1 приведены сравнительные характеристики вакуумно-осажденных пленок и нанолент фталоцианинов, полученных методом TG-PVD.