

Из таблицы видно, что степень проклейки бумаги, обработанной крахмалом и NaKMЦ, возрастает с увеличением концентрации адгезива. Степень проклейки 1,2 мм соответствует максимальному привесу крахмала. Это можно объяснить образованием на поверхности бумажного полотна равномерной пленки, которая гидрофобизирует бумагу и предотвращает проникновение чернил в толщу бумажного листа. В случае с NaKMЦ степень проклейки возрастает до 2,0 мм, что, вероятно, объясняется образованием более плотной пленки на поверхности бумаги за счет увеличения количества адсорбированной на целлюлозных волокнах Na-соли KMЦ.

Анализируя полученные зависимости, можно отметить целесообразность использования NaKMЦ для поверхностной проклейки бумаги. NaKMЦ обладает улучшенными пленкообразующими свойствами и более эффективно влияет на свойства бумаги, чем крахмал, так как выше показатели разрывной длины и степени проклейки. Лучшие результаты получены при использовании 2,5–3,0%-ных растворов NaKMЦ. Такая обработка поверхности позволяет повысить прочность бумаги на 36%, степень проклейки – в 2,5 раза. Весь этот комплекс свойств бумаги с поверхностной проклейкой должен обеспечить лучшее закрепление краски при печати, что является основным условием при получении высококачественной бумаги для печати.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фляте Д.М. Свойства бумаги. – М.: Лесн. пром-сть, 1970. – 456 с.
2. Энгельгардт Г., Гранич К., Риттер К. Проклейка бумаги. – М.: Лесн. пром-сть, 1975.–224 с.
3. Лосев П.П., Новиков Н.Е., Фляте Д.М. Обработка бумаги и картона в клеильном прессе. – М.: ЦБТИ лесной и бумажной пром-сти, 1960.– 35 с.
4. Петров А.П. Поверхностная проклейка бумаги и картона.– М.: Лесн. пром-сть, 1968.– 80 с.
5. Елецкая В.К., Филатова Г.С., Якушкина Ю.В. Офсетная бумага с поверхностной проклейкой // Новое в технологии бумаги: Сб. тр. ЦНИИБ.– М.: Лесн. пром-сть, 1973.–№ 8.– С.10–16.

УДК.547/914/3

А.И. Ламоткин, доцент; Т.В. Чернышева, науч. сотрудник;
С.А. Ламоткин, ст. преподаватель; Ж.В. Бондаренко, ассистент

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ N-ПРОИЗВОДНЫХ НА ОСНОВЕ АДДУКТОВ МОНОТЕРПЕНОИДОВ

Amides of terpene-maleic adducts α -terpinen have been synthesized. Using various physical and chemical methods the properties have been determined. The received connections show biological activity.

Получение и исследование новых органических соединений на основе природного доступного сырья, обладающих высокой биологической активностью к защищаемым объектам, является важной задачей и вызывает несомненный интерес к такого рода исследованиям. Следует заметить, что производство биологически активных веществ (БАВ), в частности антисептиков для древесины на основе моно- и дитерпеноидов, в нашей республике отсутствует или они производятся в очень незначительных количествах. В то же время в Республике Беларусь имеется хорошая сырьевая база для полу-

чения БАВ на основе монотерпеноидов. Скипидар, который производится на ОАО «Лесохимик» в г. Борисове, используется как дешевый органический растворитель для лакокрасочных материалов и практически не перерабатывается на вторичные продукты.

Известно, что многие терпеноиды и особенно азотсодержащие соединения, полученные на основе как дитерпеноидов, так и монотерпеноидов, обладают высокой биологической активностью. Они широко применяются в медицине, ветеринарии, сельском хозяйстве, лесной и деревообрабатывающей промышленности [1–3]. В настоящее время продолжают работы по поиску новых БАВ. На кафедре химической переработки древесины были синтезированы N-замещенные имидазы, а именно N-оксиэтилимида терпеномалеинового аддукта α -фелландрена и α -терпинена. Эти соединения обладают фунгицидным действием в отношении дереворазрушающих грибов *Pleorotus ostreatus* и *Coniophora puteana*. N-оксиэтилимида терпеномалеинового аддукта α -терпинена проявил также среднюю противовирусную активность в отношении вируса простого I типа и респираторно-синцитиального вируса [4].

Целью настоящей работы является синтез новых азотсодержащих соединений, а именно N-замещенных амидов на основе аддуктов монотерпеноидов, обладающих биологической активностью.

Исходным веществом для синтеза N-замещенных амидов был выбран терпеномалеиновый аддукт (ТМА), ранее синтезированный на кафедре. Существует множество методов синтеза амидов и их замещенных производных. Мы воспользовались одним из самых простых методов получения их из ангидридов кислот [5]. В качестве амидирующих агентов в данном методе обычно служат аммиак, амины, мочевины. Из ациклических ангидридов образуются амиды, тогда как циклические ангидриды дают имидазы, кислые амиды или диамидазы, в зависимости от условий эксперимента и реагента.

В качестве амидирующего агента нами были выбраны вторичные амины, которые при взаимодействии с циклическими ангидридами дают кислые амиды. Данная реакция ацилирования аминов относится к реакциям бимолекулярного нуклеофильного замещения S_N2 и осуществляется путем нуклеофильной атаки аминогруппы по карбонильной группе, обладающей частичным положительным зарядом вследствие поляризации связи $C=O$.

Реакции нуклеофильного замещения, будучи ионными, протекают обычно в растворах и в значительной мере зависят от характера растворителя. Апротонные полярные растворители за счет неподеленных электронных пар гетероатомов хорошо сольватируют катионы, этим самым ускоряя реакции нуклеофильного замещения в сотни тысяч раз. Поэтому в данной реакции мы использовали такие апротонные растворители, как диметилформамид и диоксан.

Среди вторичных аминов были выбраны диэтиламин, диэтанолламин, пиперидин, морфолин. В работе использовали синтезированный и выделенный ранее из смеси моноаддуктов терпеномалеиновый аддукт α -терпинена. Вторичные амины предварительно сушили над прокаленным сульфатом калия, затем перегоняли под вакуумом. Физико-химические показатели использованных веществ соответствовали литературным данным.

Навеску 4,68 г (0,02 моля) терпеномалеинового аддукта α -терпинена растворяли в 30 мл диметилформамида и помещали в трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой. При температуре в колбе $40^\circ C$ по каплям прибавляли соответствующий вторичный амин в количестве 0,02 моля. Реакционную смесь выдерживали при температуре кипения растворителя в течение 4 ч.

После отгонки растворителя в колбе оставался продукт, представляющий собой густую вязкую массу темного цвета, не застывающую на воздухе. Очистку синтезированных соединений проводили методом адсорбционной колоночной хроматографии на окиси алюминия. Полученные соединения хорошо растворимы в полярных растворителях. Таким образом были получены следующие N-замещенные амиды: N-морфолинмоноамид, N-пиперидинмоноамид, N,N-диэтилмоноамид, N,N-диэтанол-моноамид терпеномалеинового аддукта α -терпинена. Их структурные формулы представлены на рисунке. Характеристика полученных соединений приведена в табл. 1.

Идентификация полученных соединений, кроме элементного анализа, проводилась с помощью ИК- и ЯМР-спектроскопии.

В ИК-спектре полученного соединения имеется интенсивная полоса поглощения в области 1640 см^{-1} , характерная для замещенных или незамещенных амидов кислот, так называемая «амидная» полоса, характеризующая валентные колебания C=O-группы в амидах. Вторая полоса поглощения в области 1730 см^{-1} характеризует валентные колебания C=O связи карбоксильной группы. Полосы поглощения в области 2860 см^{-1} и 2960 см^{-1} присущи валентным колебаниям связи C-H в циклических терпеновых углеводородах.

Чистоту и структуру образующихся соединений контролировали с помощью спектроскопии ЯМР. Спектры ЯМР ^{13}C и ^1H записывали на спектрометре BS-567A с рабочей частотой 25 и 100 МГц соответственно. В спектре ЯМР ^1H присутствует, как правило, значительное количество сигналов, что затрудняет установление структуры. В спектрах ЯМР ^{13}C , помимо сигналов ТМА α -терпинена, следует отметить два сигнала с $\delta=164,5$ и $\delta=175,0$ м. д., которые соответствуют атому углерода, связанному с азотом амидирующего агента, и углероду карбоксильной группы. Как видим, данные спектроскопии ЯМР ^{13}C однозначно указывают на образование кислых амидов.

Полученные соединения испытывались на биологическую активность по отношению к дереворазрушающим грибам. Для определения токсичности данных соединений (защитных средств) был использован метод «агаровой сетки». Этот метод разработан в МБИ НАН Беларуси позволяет в достаточно короткие сроки сравнить эффективность действия различных защитных средств путем измерения скорости роста колоний *Aspergillus niger* в течение 7 суток.

Таблица 1
Характеристика N-замещенных амидов терпеномалеинового аддукта α -терпинена

Структурная формула соединения	Элементный состав						Кислотное число, мг КОН/г	Плотность d_n^{20} , г/см ³
	Вычислено, %			Найдено, %				
	С	Н	N	С	Н	N		
N-морфолин-моноамид ТМА	67,98	8,41	4,36	66,83	8,16	3,98	160	1,2271
N-пиперидин-моноамид ТМА	71,47	9,09	4,38	69,73	8,25	4,02	150	1,2138
N,N-диэтил-моноамид ТМА	70,35	9,44	4,56	69,58	9,75	4,55	165	1,2416
N,N-диэтил-моноамид ТМА	63,72	8,55	4,13	64,09	8,93	4,52	170	1,2574

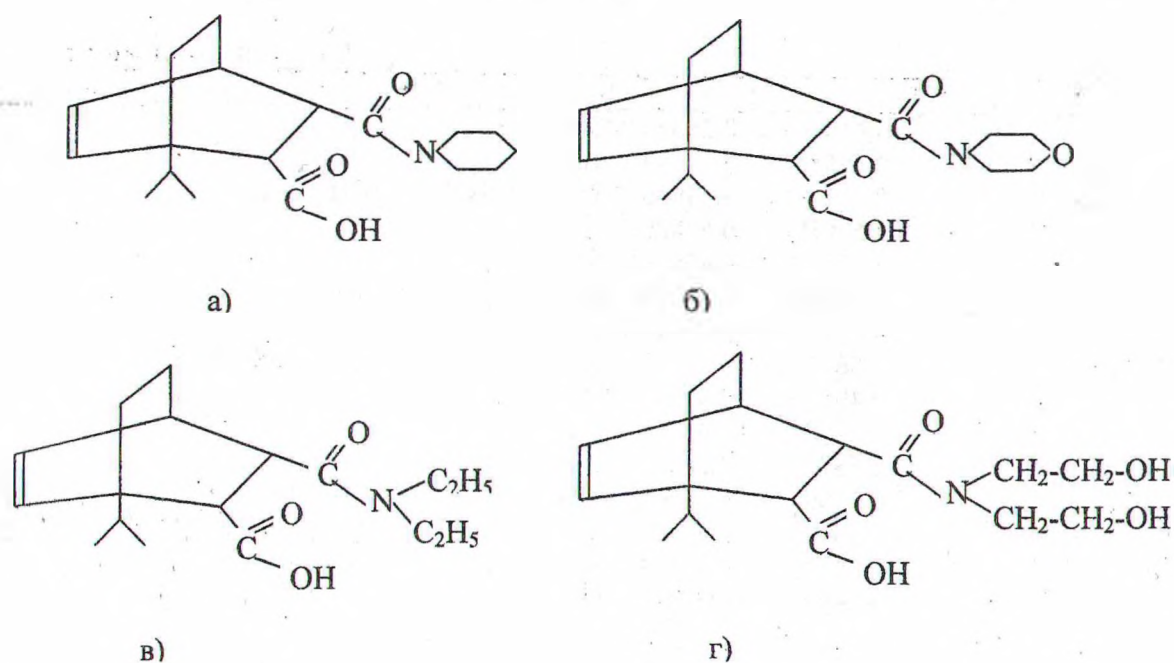


Рис. Структурные формулы соединений: а) N-пиперидинмоноамид; б) N-морфолинмоноамид; в) N,N-диэтилмоноамид; г) N,N-диэтанолмоноамид

Образцы древесины пропитывались защитными средствами Ф1–Ф5 в концентрации 1, 3 и 5%: N-морфолинмоноамид ТМА – Ф1; N-пиперидин-моноамид ТМА – Ф2; N,N-диэтилмоноамид ТМА – Ф3; N,N-диэтанолмоноамид ТМА – Ф4; ТМА – Ф5.

Анализ полученных результатов показал, что наибольшим защитным эффектом обладают эти вещества в концентрации 5%. Дальнейшее испытание токсичности защитных средств при данной концентрации проводили по ГОСТ 16712-95. Сущность метода испытания токсичности заключается в выдерживании в течение 2 месяцев на чистых культурах дереворазрушающего гриба *Coniophora puteana* образцов древесины, содержащих защитные средства, и учете потери массы древесины в сравнении с контрольным образцом. Результаты исследований приведены в табл. 2.

Таблица 2

Потеря массы образцов сосны, пропитанных защитными средствами Ф1–Ф5 при воздействии дереворазрушающего гриба *Coniophora puteana*

Защитное средство	№ образца	m_n , г	m_k , г	D, %	D_{cp} , %	D_{95}	Кратность эффекта
1	2	3	4	5	6	7	8
Ф-1	1	0,55395	0,53650	3,15			
	2	0,60950	0,60325	1,03			
	3	0,34905	0,33965	2,69	2,25	0,11	+3,50
	4	0,65850	0,63875	2,99			
	5	0,40775	0,40203	1,40			
Ф-2		0,68840	0,68165	0,98			
		0,39335	0,38880	1,16			
		0,71230	0,70310	1,29	2,47	0,12	+3,19
		0,43880	0,41340	5,79			
		0,49865	0,48310	3,12			

Окончание таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8
		0,41995	0,38675	7,91			
		0,80585	0,70195	12,89			
Ф-3		0,73145	0,64615	11,66	10,10	0,51	-1,28
		0,64080	0,57820	9,77			
		0,48560	0,44545	8,27			
		0,59845	0,59815	0,05			
		0,47195	0,47010	0,39			
Ф-4		0,56655	0,54735	3,39	1,14	0,06	+6,91
		0,49575	0,48925	1,31			
		0,61585	0,61255	0,54			
		0,68705	0,64845	5,6			
		0,65095	0,64405	1,06			
Ф-5		0,70105	0,69825	3,99	3,47	0,17	+2,27
		0,50330	0,49115	4,40			
		0,45085	0,44045	2,31			

Примечание. m_n – масса пропитанного образца до испытания, г; m_k – масса пропитанного образца после испытания, г; D – потеря массы опытных образцов, %.

Анализ экспериментальных данных показал, что N-замещенные амиды в концентрации растворителя 5%, кроме N,N-диэтилмоноамида ТМА, обладают определенным защитным эффектом в отношении этого вида грибов и по своей фунгицидной активности в несколько раз превышают исходный ТМА.

Таким образом, нами получены на основе аддуктов монотерпеноидов новые соединения – N-замещенные моноамиды терпеномалеинового аддукта. Исследование биологической активности показало, что они обладают определенным защитным действием в отношении дереворазрушающих грибов и могут быть рекомендованы в качестве компонентов антисептических составов для защиты древесины.

ЛИТЕРАТУРА

1. Трофимов А. Н., Шавырин С. В. Лесохимия – кладовая уникальных продуктов // Гидролизная и лесохимическая промышленность. – 1992. – № 2. – С. 22–25.
2. Костенич Н. А., Яговдик Н. З. Изучение фунгистатического действия некоторых терпеноидов // Терпеновые соединения. Медико-биологические аспекты изучения и перспективы использования в народном хозяйстве. – Минск, 1979. – С. 65–68.
3. Патент 5547984 США, МКИ А 01 N 78/18, С 07 С 233/01. N-ацетонилзамещенные амиды / Sharma Asbor R., Rohm and Haas Co. – № 467378; Заявл. 06.06.95; Оpubл. 02.08.96.
4. Ламоткин А. И., Проневич А. Н. Получение и свойства N-оксиэтилимидов терпеномалеинового аддукта α -терпинена // Вести АН БССР. Сер. хим. наук. – 1995. – № 3. – С. 72–75.
5. Бюлер К., Пирсон Д. Органические синтезы. Часть II. – М.: Мир, 1973. – С. 389–390.
6. Гончаров И. А., Малама А. А. Рост микроорганизмов на агаровой сетке, нанесенной на полимерные материалы // Известия АНБ. Сер. биол. наук. – 1986. – № 6. – С. 112–113.