

DOI 10.58351/2949-2041.2026.35.6.039
УДК 544.2+543.9

Иванов Антон Рубенович, к.х.н., доцент
Санкт-Петербургский Государственный Университет
Ivanov Anton Rubenovich, PhD, Associate Professor
Petersburg State University of Industrial Technologies and Design

**МОДИФИКАЦИЯ ЭФИРНОГО МАСЛА CITRUS SINENSIS
ХИРАЛЬНО ПОДГОТОВЛЕННЫМИ СОРБЕНТАМИ
MODIFICATION OF ESSENTIAL OIL CITRUS SINENSIS
BY CHIRAL PREPARED SORBENTS**

Аннотация. Работа посвящена поиску основных принципов создания методом темплатного синтеза твердых хирально-селективных силикатных сорбентов, предназначенных для получения энантиомерно чистых лекарств. В качестве модельных объектов использованы семена и растения цитрусовых – апельсинов *Citrus sinensis* и эфирные масла того же происхождения. Обнаружена особая роль компонента эфирных масел этих растений, β -(-)-пинена, присутствующего в натуральном апельсиновом масле, для регуляции всхожести семян и роста побегов апельсина. Сделана попытка связать изменение биологической активности модифицированных эфирных масел с их химическими свойствами и адсорбционной активностью силикатных сорбентов, использованных при модификации. На основании результатов проделанных экспериментов в перспективе представляется реальным осуществление твердофазной хирально-селективной экстракции оптически активных веществ из их смеси с помощью силикатных сорбентов с оптически активными пустотами (нанопорами). Также проверена возможность использования поля постоянного магнита для оптимизации условий получения этих сорбентов.

Abstract. The results of investigation of chiral selective adsorption lab modeling were obtained. The research of possibility of chiral silica sorbents synthesis by precipitation and application of the obtained objects for obtain of enantiomeric clean medicines were the aims: essential oil *Citrus sinensis* optical activity shifting was observed. The positive conclusion based on biological tasting and adsorption researches about realization of new methods with constant magnet and chiral compounds as template was made. The role of β -pinene which is a component of essential oil was shown. This substance stimulates the growth of young *Citrus sinensis*, but reduces germination of seeds.

Ключевые слова: Оптическая активность, силикатный сорбент, магнитное поле, темплатный синтез, эфирное масло, адсорбция, биологическое тестирование.

Keywords: Optical activity, silica sorbent, magnetic field, template synthesis, essential oil, adsorption, biological test.

Для цитирования: Иванов А.Р. Модификация эфирного масла *Citrus sinensis* с помощью хиральных сорбентов...

For citation: Ivanov A.R. Modification of essential oil *Citrus sinensis* by chiral prepared sorbents...

ВВЕДЕНИЕ

Новейшие направления – нанофармакология и наномедицина. используют достижения нанотехнологии для получения энантиомерно чистых лекарств [1-3]. Исследования, проведенные авторами [4-7] в течение последних более чем десяти лет, продолжают работы по применению материалов с упорядоченными мезопорами в качестве сорбентов для получения биологически активных препаратов. В то же время изучается влияние электромагнитного поля на характеристики мезопористых материалов [8,9].

Цель настоящего исследования заключалась в изучении возможности создания силикатных хирально селективных наноструктур методом темплатного синтеза с применением поля постоянного магнита.



Основные требования к проведению экспериментов:

- в качестве изучаемого материала в качестве сорбента выбран силикагель, получаемый в результате осаждения силикатов из водно-спиртовых растворов с электронно-микроскопическим, рентгеноструктурным контролем состояния образцов, а также с измерением величины их удельной поверхности;
- объекты исследования – эфирные масла, основные компоненты которых – это терпеновые углеводороды (с общей формулой $C_{10}H_{16}$), их кислородсодержащие производные (терпеноиды), а также спирты, эфиры и некоторые другие органические соединения с относительной молекулярной массой, меньшей 136 [10-13]. Исходными препаратами эфирных масел служат готовые аптечные формы (ГОСТ 31791-2017);
- для темплатного синтеза в качестве матричного оптически активного соединения (хирального агента) выбрана фармакопейная (ГОСТ 4815-76) L-аскорбиновая кислота, {Y-Лактон-2,3-дегидро-L-гулоновой кислоты, $[\alpha]_D^{25} = +24,0^\circ$ (i-PrOH)} [14] CAS#:50-81-7;
- способом контроля состояния образцов смесей жидких веществ являлась поляриметрия, с привлечением хроматомасс-спектрометрии и стандартных методов определения плотности и йодного числа органических веществ;
- в качестве объектов для биологического тестирования предложены семена и растения того же происхождения, что и соответствующие эфирные масла.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Синтез силикатных сорбентов проводили в тefлоновых сосудах осаждением гелей поликремниевой кислоты из водных коллоидных растворов Na_2SiO_3 (жидкое стекло марки А, ГОСТ 13078-81). Остальные реактивы были не хуже квалификации ч.д.а. Коагуляция достигалась высаливанием в результате смешивания с равным объемом этанола (70% раствор в H_2O). Коагуляцию в магнитном поле осуществляли под действием постоянного магнита. Магнитный поток был измерен в динамических условиях с помощью измерителя ИМП-05 с последующим пересчетом на статические условия опыта. Постоянным магнитом было создано поле, по крайней мере, в 100 раз превышающее фоновое. Оптически активное матричное вещество вводили в коллоидную систему в виде 0,25% растворов в C_2H_5OH из расчета около 25 мкг хирального агента на 1 г раствора жидкого стекла. Последующую обработку осадка проводили 5% раствором HCl в течение 30-40 мин, с промыванием дистиллированной водой до $pH \sim 8$, затем равным с ней объемом этанола, и последующим прогревом в токе N_2 (30 мл/мин) при $t = 150^\circ C$, 3 ч. Такая обработка, на наш взгляд, должна была привести к удалению большей части хирального агента из силикатного сорбента. Для проведения опытов после растирания в фаянсовой ступке отсеивали фракцию с размером зерна менее 0,16 мм ввиду ее наибольшего содержания в порошках. Обработку эфирных масел полученными сорбентами осуществляли в стеклянных бюксах в течение 1,5 сут. Этим достигали установления адсорбционного равновесия. Масса силикагеля, взятого для опыта, составляла 1 г. Объем эфирного масла был равен 7 мл.

Контроль оптической активности жидких образцов осуществляли при температуре $+20^\circ C$ на поляриметре POLAX-2L. Погрешность, рассчитанная для трех параллельных измерений с коэффициентом Стьюдента $t = 4.303$, не превышала 0,5 %. Хроматомасс-спектрометрические исследования эфирных масел проводили на приборе LKB-2091 (Швеция), хроматографическая колонка DB-5, температурная программа $50^\circ - 250^\circ C$, $3^\circ/\text{мин}$. Рентгеноструктурный анализ твердых сорбентов выполнен на приборе ДРОН 3.0 (излучение $FeK\alpha$). Электронно-микроскопические исследования образцов были выполнены на сканирующем микроскопе "Zeiss Merlin". Удельные поверхности твердых силикатных образцов были измерены методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) на приборе «SorbiMS» (№3799) по адсорбции азота с погрешностью не более 2%.

Плотность эфирных масел определяли по ГОСТ ISO 279. Йодное число эфирных масел определяли по ГОСТ 5475-69 (метод Кауфмана).



Биологическое тестирование проводили на семенах *Citrus limon*, *Citrus sinensis*, *Citrus reticulata*. Семена из свежих плодов цитрусовых делили на три группы, по 30 штук в каждой. Посадку семян производили в специальную удобренную почву (ООО «Фаско»), находившуюся в негерметично закрытых стеклянных сосудах объемом около 1,5 литра, в количестве 250 г. Один из сосудов использовали как контрольный образец, то есть поливали семена обычной водой из-под крана, предварительно отстоявшейся в стеклянной посуде одни сутки. Полив осуществляли каждый день один раз в сутки. В воду перед поливом других образцов добавляли модифицированные эфирные масла, а так же исходные масла, произведенные ООО «Синам» и (-)-β-пинен, в количестве, из расчета 5 мл масла на 200 мл воды. Продолжительность одного опыта 65 суток, повторяемость 3 параллели.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительно были проведены опыты для выбора объекта биологического тестирования модифицированных масел. Масло *Citrus sinensis* в сочетании с соответствующими семенами растений оказались наиболее подходящими объектами, т.к. наблюдалась его более высокая химическая устойчивость (меньшее йодное число) в сочетании с благоприятным влиянием на растительный материал (высокая всхожесть семян) (Таблица 1).

Таблица 1

Результаты химического и биологического тестирования исходных эфирных масел лимона (*Citrus limon*), апельсина (*Citrus sinensis*) и мандарина (*Citrus reticulata*)

Эфирное масло	Лимон	Апельсин	Мандарин
Йодное число, г/100г	5,0	<1,0	<1,0
Всхожесть семян, %	89%	100%	98%

Активность по отношению к йоду изученных в этих исследованиях масел, можно объяснить способностью их компонентов вступать в реакции присоединения. Согласно хроматомасс-спектрометрическим исследованиям во всех использованных автором эфирных маслах содержатся следующие ненасыщенные соединения: из класса терпеновых углеводов – лимонен, (содержание до 97 %) α-пинен, β-пинен, сабинен, мирцен, 3-карен. В апельсиновом масле обнаружен ненасыщенный терпеноид линалол. В эфирных маслах апельсина и лимона имеется ацетат 3-гексен-1-ола.

Рентгеноструктурные характеристики силикатных сорбентов в зависимости от получения под действием магнитного поля или без него не изменялись – все образцы являются аморфными. Электронно-микроскопические фото их поверхностей приведены на рисунках 1-4.

По данным хроматомасс-спектрометрии наибольшей сорбции на силикатных сорбентах подвергался лимонен. D- (+)-лимонен, (R-лимонен $[\alpha]_D^{25} = +87,0^\circ$, 1-метил-4-изопропенил-циклогексен-1) CAS#:5989-27-5 [14] согласно литературным данным [10-12] является преобладающим оптически активным компонентом эфирного масла *Citrus sinensis* и благодаря аддитивности вращающей способности эта смесь органических веществ проявляет положительное вращение. Одним из отрицательно вращающих компонентов этого масла является 2-метил-6,6-диметилбицикло [3.1.1] гептан (нопинен, (-)-β-пинен, $[\alpha]_D^{25} = -24,0^\circ$). CAS#:127-91-3 [14]. В отличие от лимонена он не должен задерживаться оптически активными пустотами, созданными с помощью положительно вращающей L-аскорбиновой кислоты. Следовательно, обработанные таким образом эфирные масла

должны быть обогащены этим компонентом. Логично связать изменение их биологической активности с этой тенденцией. Для проверки выдвинутого предположения были проведены модельные эксперименты с (-)-β-пиненом.

В таблице 2 приведены результаты измерений вращающей способности масел *Citrus sinensis* до и после модификации хирально подготовленными сорбентами, а так же результаты



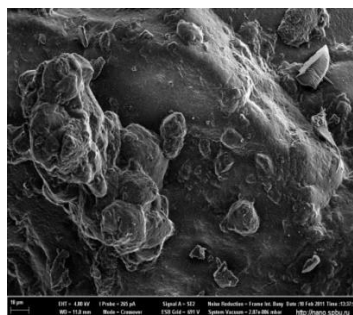


Рис. 4 Фотография поверхности силикатного сорбента, с удельной поверхностью $14,4 \pm 0,1$ $\text{м}^2/\text{г}$, синтезированного при воздействии постоянного магнита в отсутствии раствора L-аскорбиновой кислоты, полученная при помощи сканирующего электронного микроскопа (увеличение в 5000 раз).

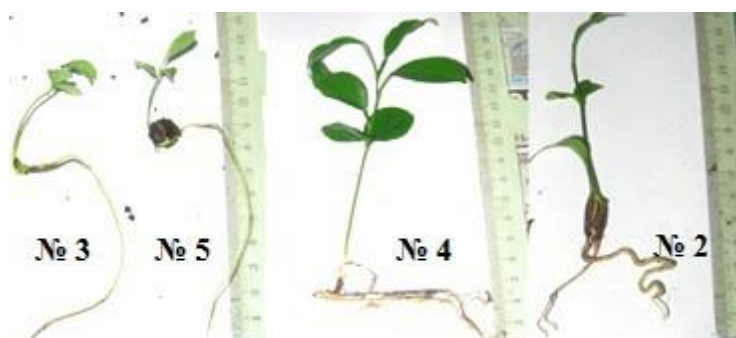


Рис. 5. Фото экземпляров растений *Citrus sinensis*, выращенных в присутствии эфирных масел и (-)-β-пинена, см. таблицу 2, №№ 2,3,4,5 соответственно.

Таблица 2

Изменение угла вращения эфирного масла *Citrus sinensis* после обработки хирально подготовленными сорбентами темплатным синтезом с матричной структурой L-аскорбиновой кислоты и их биологическая активность в сравнении с активностью (-)-β-пинена

№	Условия получения силикатного сорбента		Удельная поверхность, образца сорбента, Si, м ² /г	Угол вращения плоско поляризованного света в жидком образце α _i , градусы	Всхожесть семян А, %	Средняя длина растений с корневой частью L, см
	Присутствие L-аскорбиновой кислоты	Магнитное поле				
Исходный образец масла				+80,0	100	18,3
1	-	-	21,8±0,6	+80,0	100	19,5
2	+	-	10,9±0,2	+78,0	60	7,0
3	-	+	14,4±0,1	+80,0	100	17,5
4	+	+	11,6±0,2	+77,0	33	28,0
5	(-)-β-пинен			-24,0	79	14,5

Зависимости показателей роста растений *Citrus sinensis* от вращающей способности влиявших на них (-)-β-пинена и эфирных масел №№ 2,3,4 (таблица 2) были статистически обработаны с помощью ресурса [15]. Наилучшие коэффициенты корреляции показали кубические аппроксимации; в случае всхожести семян А, %, зависимость имеет убывающий характер, а для средней длины растений с корневой частью L, см – возрастающий (таблица 3).

Таблица 3

Кубические аппроксимации зависимостей роста растений *Citrus sinensis* от вращающей способности влиявших на них (-)-β-пинена и эфирных масел, модифицированных хиральноселективной адсорбцией и (Таблица 2).

Показатель	Уравнение регрессии с с величиной угла вращения, α, град (x)	Коэффициент корреляции
Всхожесть семян А, % (y1)	$y_1 = -0,0250x^3 + 3,547x^2 - 71,920x - 4036,435$	0,9999
Средняя длина растений с корневой частью L, см (y2)	$y_2 = 0,8612x^3 - 11,490x^2 + 208,001x + 12815,287$	0,9999

По оценкам автора на основании полученных данных методом поляриметрии и хроматомасс-спектрометрии (см. выше) при обработке эфирных масел синтезированными сорбентами было адсорбировано из них 0,8478 (образец №4) – 1,484 (образец №2) мкМоль вещества на 1 г сорбента в пересчете на лимонен. Это соответствует 0,716 – 1,18 % покрытия удельной поверхности сорбентов, если принять приблизительные размеры молекул, рассчитанные на основании данных [16]. Автор также попытался оценить действие магнитного поля на хиральный темплатный синтез с учетом изменения удельной поверхности силикатного образца по формуле:

$$K = \left[\frac{(a_3 - a_4)S_3}{S_4} \right] \div \left[\frac{(a_1 - a_2)S_1}{S_2} \right],$$

где, K – безразмерный коэффициент влияния магнитного поля на процесс темплатирования;

α_i, – углы вращения образцов масла под соответствующим номером (Таблица 2), градусы,

S_i, – удельные поверхности образцов под соответствующим номером, м²/г (Таблица 2).

По результату этого расчета K=0,93, т.е. эффект, с учетом изменения величины удельной поверхности образцов сорбентов от действия магнитного поля при темплатировании, практически отсутствует.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Осуществлен темплатный синтез силикатных хирально селективных сорбентов с матричной структурой L-аскорбиновой кислоты, обладающей положительным вращением.
2. Проведена твердофазная хирально-селективная экстракция оптически активных веществ из их смеси с помощью полученных силикатных сорбентов с оптически активными пустотами (нанопорами). Наибольшей сорбции подвергался главный компонент масла *Citrus sinensis* – положительно вращающий терпен лимонен.
3. Использование в процессе темплатного синтеза сорбентов источников постоянного магнитного поля в не приводило к усилению их адсорбционной активности.
4. Обработка полученными хирально-селективными сорбентами эфирных масел *Citrus sinensis* приводила к изменению биологической активности последних по отношению к растениям данного вида: адсорбция положительно вращающих компонентов из эфирного масла и, следовательно, обогащение их отрицательно вращающими компонентами, подавляло всхожесть семян, но усиливало рост растений. Что было продемонстрировано в модельных экспериментах с (-)-β-пиненом.

Список литературы:

1. Ahmadian E., Cucciarini M., Eftekhari A. Nanopharmacology and nanotoxicology: clinical application and methods. Bentham Science Publishers. 2023. 274 p. URL: https://www.benthamscience.com/ebook_volume/3511 (date of reference: 10.02.2026).
2. Visakh P.M. Nanomaterials and nanotechnology in medicine. John Wiley & Sons Ltd. 2023. 556. p.



3. Kesharwani P., Touraine S., Grish K. Theory and application of nanomedicine, which is not an integral part of the body. London, UK: Academic Press, 2023. URL: <https://www.sciencedirect.com/book/9780128204665/theory-and-applications-of-nonparenteral-nanomedicines> (date of reference: 1.02.2024).
4. University of Oxford. Science Daily [Electronic resource]: Nanopore technology provides a breakthrough in protein variant detection. URL: https://www.sciencedaily.com/news/matter_energy/nanotechnology/ (date of reference: 10.02.2026).
5. Martin-Banyandres P., Wei-Xuan L., Stephanie S., Romero-Ruiz M., Garcia-Magnez S., Qing Y., Bailey H. Enzyme-less nanopore detection of post-translational modifications within long polypeptides // Nature Nanotechnology. 2023, Vol. 18. N11. P. 1335-1350.
6. Wang, H. Detection of nanopores using supercharged polypeptide molecular carriers. // J. Am. Chem. Soc. 2023. N.145. P. 6371-6382.
7. Yu L. Unidirectional transport of full-size proteins in a single file through nanopores. // Nat. Biotechnology. 2023. N. 8. P. 1130-1139.
8. Крупнова Т.Г., Ракова О.В. Действие внешних силовых полей на неорганические дисперсные системы (обзор) // Исследования в области естественных наук. 2014. N 2 [Электронный ресурс]. URL: <https://science.snauka.ru/2014/02/6613> (дата обращения: 17.07.2023).
9. Иванов А.Р., Прилепский Э.Б. Темплатный синтез сорбента с оптически активными пустотами в поле постоянного магнита. // Известия Санкт-Петербургского технологического института (технического университета). 2024. N 68 (94). С. 23-32.
10. Николаевский В.В., Еременко А.Е., Иванов И.К. Биологическая активность эфирных масел. М.: Медицина, 1987. 144 с.
11. Исидоров В.А. Летучие выделения растений. СПб.: Алга-Фонд, 1994. 178 с.
12. Пигулевский Г.В. Химия терпенов. Л.: ЛГУ, 1949. 260 с.
13. Майо П. Де. Терпеноиды. Пер. с франц. И.А. Цеймах. М., Инностр.Литер., 1963, 195 с.
14. Досон Р., Эллиот Д. Справочник биохимика пер. с англ. под ред. В.Л. Друца., О.Н. Королевой, М.: 1991. 544 с.
15. Аппроксимация функции одной переменной. Электронный ресурс URL: <https://planetcalc.ru/5992/> (дата обращения: 11.01.2025)
16. KNT grup. Адсорбтивы. Электронный ресурс URL: <https://www.kntgroup.ru/ru/information/adsorptive> (дата обращения: 11.01.2025)

